

**Mikroporöse organische Polymere auf Basis tetraedrischer
Monomere der Gruppe IV**

Andrea Christina Uptmoor, M.Sc.

Dissertation

Heidelberg, 2018

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Andrea Christina Uptmoor, M.Sc.
aus Mannheim

Mai 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2018

Mikroporöse organische Polymere auf Basis tetraedrischer Monomere der Gruppe IV

Gutachter: Prof. Dr. Uwe H. F. Bunz

Prof. Dr. Michael Mastalerz

Remember to look up at the stars and not down at your feet.

-Stephen Hawking

Teile dieser Arbeit sind bereits oder werden demnächst in Fachzeitschriften veröffentlicht:

„Reverse-Engineering of CMPs: Defect Structures of Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane Networks”

A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwäbel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, *54*, 14673-14676. DOI: 10.1002/anie.201506905

„Sequenzanalyse” konjugierter, mikroporöser Polymere (CMPs): Defektstrukturen eines Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannan-Netzwerks”

A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwäbel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14885-14888. DOI: 10.1002/ange.201506905

“Optical Properties and Sequence Information of Tin-Centered Conjugated Microporous Polymers”

A. C. Uptmoor, R. Ilyas, S. M. Elbert, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1674-1680. DOI: 10.1002/chem.201704572.

“Tetrahedral Tetrakis(*p*-ethynylphenyl)-Group IV-Compounds in Microporous Polymers: Effect of Tetrel on Porosity”

A. C. Uptmoor, F. L. Geyer, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz
ChemPlusChem **2018**, Accepted manuscript.

Poster:

„Reverse-Engineering of CMPs: Defect Structures of Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane Networks”

A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwäbel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz
 π -System Figuration, German-Japanese Workshop, Heidelberg, 13.-14.11.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Klassifizierung und Charakterisierung poröser organischer Polymere	3
2.2	Mikroporöse organische Polymere durch C-C-Kupplung	5
2.2.1	Die Yamamoto-Kupplung zur Synthese mikroporöser organischer Polymere ...	5
2.2.2	Die Sonogashira-Kupplung in der CMP-Synthese	6
2.2.3	Optische Eigenschaften mikroporöser organischer Polymere	9
2.2.4	Postmodifikation mikroporöser organischer Polymere	12
2.3	„Sequenzanalyse“ Zinn-zentrierter mikroporöser Polymere	14
2.4	Lithium-Schwefel-Batterien	17
3	Zielsetzung	21
4	Ergebnisse und Diskussion.....	23
4.1	Schaubilder und Nomenklatur der Polymere	23
4.2	Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung	23
4.2.1	Monomersynthese	24
4.2.2	Polymersynthese und -charakterisierung.....	27
4.3	Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion	35
4.3.1	Synthese des Monomers und einer Modellverbindung	36
4.3.2	Polymersynthese und -charakterisierung.....	38
4.3.3	Basenscreening unter PPE-Bedingungen.....	48
4.4	Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere....	56
4.4.1	Synthese der Monomere und des organischen Linkers	57
4.4.2	Polymersynthese und -charakterisierung.....	60

4.5	Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms.....	69
4.5.1	Synthese der Monomere.....	70
4.5.2	Polymersynthese und -charakterisierung	74
4.6	Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere	80
4.6.1	Synthese und Charakterisierung einer Modellverbindung	81
4.6.2	Polymersynthese, -charakterisierung und Postmodifikation.....	82
4.7	Schwefelhaltige organische Polymere für Lithium-Schwefel-Batterien	91
5	Zusammenfassung und Ausblick	96
5.1	Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung.....	96
5.2	Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion	98
5.3	Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere ...	99
5.4	Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms.....	101
5.5	Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere	102
5.6	Schwefelhaltige organische Polymere für Lithium-Schwefel-Batterien	103
5.7	Ausblick	104
6	Experimenteller Teil/Experimental Section	106
6.1	General Remarks	106
6.2	Synthesis.....	110
6.2.1	Synthesis of Monomers, Model Compounds and Linkers.....	110
6.2.2	Porous Polymers <i>via</i> Yamamoto Coupling	127
6.2.3	Screening Conditions for the Synthesis of Tin-Centered Porous Polymers ...	128
6.2.4	Base Screening for the Synthesis of Tin-Centered Microporous Polymers ...	134
6.2.5	Synthesis of Tin-Centred Microporous Polymers with Prolonged Linkers.....	136
6.2.6	Synthesis of Group IV Microporous Polymers	138

6.2.7	Mixed Microporous Polymers with Varying Amount of Silicon- and Tin-Centered Monomers.....	144
6.2.8	Sulfur-Containing Polymers	147
6.2.9	Digestion of the Polymers.....	149
7	Literaturverzeichnis.....	151
8	Anhang.....	157
8.1	NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen	157
8.2	Kristallstrukturdaten	168
8.3	TGA-Daten.....	169
8.4	Gassorptionsdaten	177
8.5	SEM-Aufnahmen	192
8.6	IR-Spektren der Polymere	201
8.7	GC-MS-Spektren der Spaltprodukte	213
8.8	Festkörper-Absorptionsspektren	224
8.9	Lebensdauer angeregter Zustände der Polymere	226
	Danksagung.....	231
	Eidesstattliche Versicherung	233

Verzeichnis der Abkürzungen und Konventionen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
abs	Absorption
a.u.	willkürliche Einheiten („ <i>arbitrary units</i> “)
BPB	Bis(phenylethynyl)benzol
bs	breites Signal
BET	Brunauer Emmett Teller
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
calc.	berechnet („ <i>calculated</i> “)
cc	Kubikzentimeter („ <i>cubic centimeter</i> “)
CMP	Konjugiertes mikroporöses Polymer („ <i>conjugated microporous polymer</i> “)
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
COF	Kovalentes organisches Gerüst („ <i>covalent organic framework</i> “)
dec.	Zersetzung („ <i>decomposition</i> “)
d	Dublett
DART	Direkte Analyse in Echtzeit („ <i>Direct analysis in real time</i> “)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPA	Diisopropylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester (Ethylacetat)
em	Emission
EOF	Element-organisches Gerüst („ <i>element organic framework</i> “)
eq	Äquivalent(e) („ <i>equivalents</i> “)
ESI	Elektrospray-Ionisation („ <i>electrospray ionization</i> “)
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und Mitarbeiter („ <i>et alii</i> “)
etc.	und so weiter („ <i>et cetera</i> “)
g	Gramm

Abkürzungsverzeichnis

GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GP	allgemeine Arbeitsvorschrift („ <i>general procedure</i> “)
h	Stunde(n) („ <i>hour(s)</i> “)
HCMP	Homogekuppelte konjugierte mikroporöse Polymere („ <i>homocoupled conjugated microporous polymers</i> “)
HR-MS	hochaufgelöste Massenspektrometrie („ <i>high resolution mass spectrometry</i> “)
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
ITO	Indium-Zinnoxid
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kg	Kilogramm
L	Liter
LiHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital („ <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> “)
m	Multipllett
M	molar
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation („ <i>matrix-assisted laser desorption/ionization</i> “)
Me	Methyl
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute(n) („ <i>minute(s)</i> “)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MOF	Metall-organisches Gerüst („ <i>metal organic framework</i> “)
m.p.	Schmelzpunkt („ <i>melting point</i> “)
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse zu Ladung
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
neat	ohne Zusatz von Lösungsmitteln
nm	Nanometer

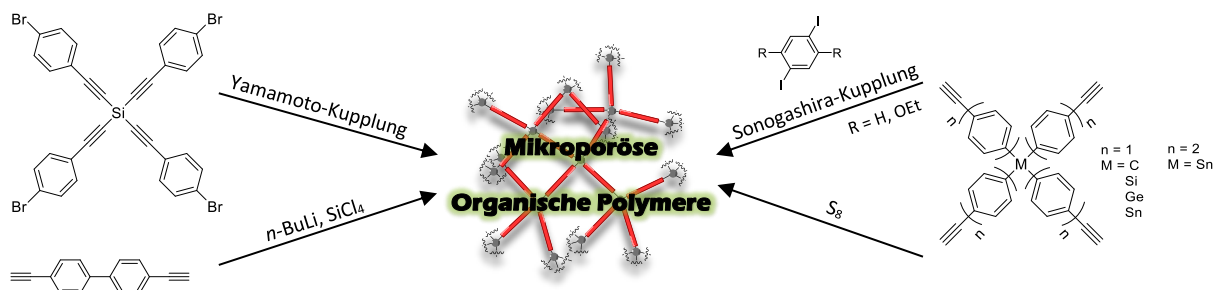
Abkürzungsverzeichnis

NMR	Kernspinresonanzspektroskopie („ <i>nuclear magnetic resonance</i> “)
PAF	Poröses aromatisches Gerüst („ <i>porous aromatic framework</i> “)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
PIM	Polymer intrinsischer Mikroporosität („ <i>polymer of intrinsic microporosity</i> “)
PPE	Poly(<i>para</i> -phenylen)ethinylen
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl
q	Quartett
QSDFE	Dichtefunktionaltheorie zur Berechnung von Porengrößen („ <i>Quenched solid density functional theory</i> “)
RT/rt	Raumtemperatur („ <i>room temperature</i> “)
s	Singulett
SEM	Rastelelektronenmikroskopie („ <i>Scanning Electron Microscopy</i> “)
t	Triplet
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
UV	ultraviolett
V	Volt
vgl	vergleiche
Vis	sichtbar („ <i>visible</i> “)
W	Watt
wt%	Gewichtsprozent
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
μL	Mikroliter
v	Wellenzahl

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polymere auf Basis tetrahedraler Monomere der Gruppe IV dargestellt und auf ihre optischen Eigenschaften und Porositäten untersucht, welche durch Wahl der Monomere, Reaktionsbedingungen und mittels Postmodifikation gezielt gesteuert werden können.

Zunächst wurde ein tetraedrisches, Silicium-zentriertes Monomer mit endständigen Bromiden für die Yamamoto-Homokupplung synthetisiert (Schema 1, links). Nach Hydrodesilylierung des Polymers wurden die organischen Fragmente des unlöslichen Netzwerks identifiziert und mit jenen eines formal strukturell identischen Materials verglichen, welches auf alternativem Syntheseweg generiert wurde.



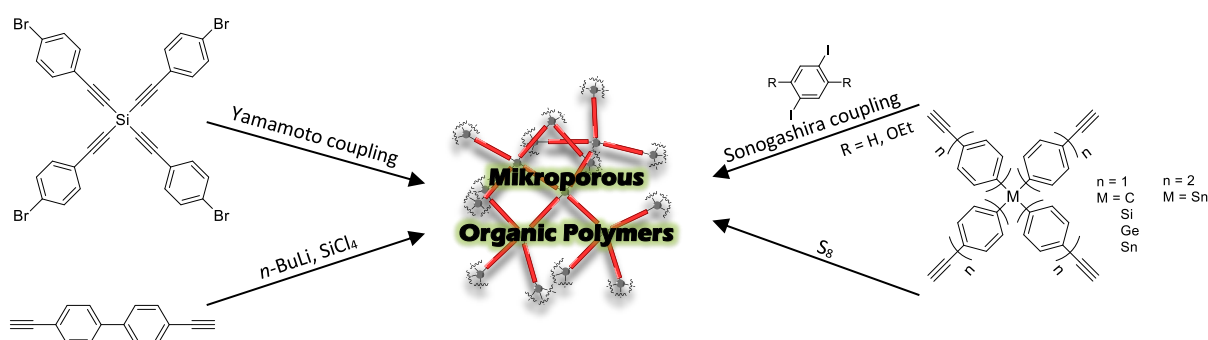
Schema 1: In dieser Arbeit verwendete Bausteine zur Darstellung von porösen organischen Polymeren.

Im Zuge einer Reaktionsoptimierung von Sonogashira-Hagihara-Kupplungen wurde Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannan mit 1,4-Diiodbenzol polymerisiert (Schema 1, rechts). Bei Variation der Reaktionsbedingungen unterschieden sich Fluoreszenzfarbe und Porosität formal identisch aufgebauter Netzwerke. Durch Aufschluss der Materialien mit Chloressigsäure unter Hydrodestannylierung wurden die verbindenden organischen Linker analysiert und die Vollständigkeit der Polymerisation überprüft. Des Weiteren wurde der Einfluss des Zentralatoms ($M = C, Si, Ge, Sn$) auf die Eigenschaften der Netzwerke untersucht. Unabhängig von den verwendeten Bedingungen ergaben C-zentrierte Materialien die höchsten BET-Oberflächen, während sie für Zinn am niedrigsten waren. Die absolute Größenordnung der Oberflächen ist jedoch abhängig vom gewählten Syntheseprotokoll. Darüber hinaus wurden Postmodifikationen an Polymeren vorgenommen, die *via* AA'-Polymerisation aus verschiedenen Anteilen an Silicium- und Zinn-zentriertem Monomer dargestellt wurden. Mittels Chloressigsäure wurden selektiv die Einheiten zwischen den Zinnzentralatomen herausgelöst, wodurch Porosität und Emissionsfarbe gesteuert wurden. Schließlich wurden schwefelhaltige Polymere aus Tetrakis(4-ethynylphenyl)silan für die Anwendung als Kathodenmaterialien in Lithium-Schwefel-Batterien getestet. Die Netzwerke zeigten moderate Aktivitäten mit Kapazitäten bis zu 750 mAh/g.

Short Summary

In this thesis, porous organic polymers were synthesized on the basis of tetrahedral monomers of the group IV. Their optical properties and porosities were investigated and specifically tuned by the choice of monomers, reaction conditions or by postmodification.

First, a tetrahedral, silicon-centered monomer with terminal bromides was employed for the Yamamoto homocoupling (Scheme 1, left). The alkyne functionalities at the central atom allow for the cleavage of the silicon-carbon-bond, after which the organic fragments of the insoluble network were identified. The results were compared to a formally structural identical material that was synthesized *via* an alternative synthesis route.



Scheme 1: Monomers utilized for the synthesis and characterization of porous organic polymers in this thesis.

Furthermore, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane was employed in a screening under Sonogashira-Hagihara conditions (Scheme 1, right). Fluorescence and porosity of the formally identical networks were dependent on the chosen reaction conditions. The materials were cleaved at the tin-carbon bonds with chloroacetic acid to analyze the organic linkers and examine the completeness of the polymerization.

In addition, networks were screened for the influence of the central atom in the tetrahedral monomer. The elements of group IV ($M = \text{C, Si, Ge, Sn}$) were used as central units. Irrespectively of the applied conditions, the carbon-centered materials revealed the highest BET surface areas whereas the tin-centered ones yielded the lowest. Nevertheless, the absolute dimension of the surface area is related to the chosen synthesis protocol.

Moreover, postmodification of porous polymers derived from AA'-polymerization of varying amounts of silicon- and tin-centered monomers was realized. They were selectively cleaved at the tin-carbon bonds to release fractions of the linkers and to tune porosity and emission color.

Finally, sulfur containing polymers were synthesized from tetrakis(4-ethynylphenyl)silane for implementation as cathode material in lithium sulfur batteries. The networks showed moderate activities with capacities up to 750 mAh/g.

1 Einleitung

Poröse Materialien sind Feststoffe, die eine innere Oberfläche besitzen und in zugänglichen Hohlräumen Gase oder andere Moleküle einlagern können. Bereits im antiken Ägypten wurden Holzkohle und Tonminerale für medizinische Zwecke und zur Filtration von Trinkwasser eingesetzt.^[1] Eine erste industrielle Anwendung von Holzkohle war Ende des 18. Jahrhunderts die Klärung von Rohrzucker.^[2] Diese gab den Anstoß zur Entwicklung großtechnischer Herstellungsmethoden für Aktivkohle aus pflanzlichen, tierischen und mineralischen Komponenten. Bereits in den 1850er Jahren wurde dessen Fähigkeit zur Entfernung von Gerüchen aus der Luft beschrieben, was die Erfindung von Luftfiltern und Atemmasken zur Folge hatte.^[3-4]

Seit der Entwicklung der synthetischen Chemie sind poröse Materialien aus dem täglichen Leben kaum mehr wegzudenken. Schaumstoffe werden beispielsweise zur Schall- und Wärmedämmung in Gebäuden eingesetzt, Silicagele dienen als Trocknungsmittel und anorganische Zeolithe sind als Ionentauscher zur Wasserenthärtung, für die Herstellung von Waschmitteln und in der Katalyse der chemischen Industrie, etwa beim Cracken von Erdöl, unabdingbar.^[5-9]

Seit Ende der 1990er Jahre werden zunehmend organische Moleküle und Polymere für Anwendungen wie Gasspeicherung, -trennung, als selektive Membranen und zur molekularen Katalyse untersucht. Die etablierten Methoden zur Trennung und Reinigung von Basischemikalien in der chemischen Industrie haben einen enormen Energiebedarf, den es im Zuge der wachsenden Weltbevölkerung zu minimieren gilt.^[10-11] So entwickelte sich unter anderem die Klasse der metallorganischen Gerüstverbindungen („*metal organic frameworks*“, MOF), welche aus einem Metallatom oder -cluster mit organischen Linkermolekülen bestehen.^[12] In den kristallinen porösen Netzwerken können durch Wahl der verbindenden organischen Einheiten die Eigenschaften wie die Größe der Oberfläche und Poren für die vorgesehene Anwendung maßgeschneidert werden.^[13] Nachteile der Stoffklasse sind jedoch die Labilität gegenüber wässrigem Milieu, Säuren und Basen sowie die thermische Instabilität. Aufgrund dessen orientiert sich die Forschung der letzten Jahre auch in die Richtung rein organischer poröser Polymere. Jene bestehen ausschließlich aus kovalent miteinander verknüpften Einheiten auf Basis von Kohlenwasserstoffen (und weniger Heteroatome) und sind dadurch chemisch und thermisch deutlich stabiler.^[14] Sie versprechen vielseitige Anwendungsmöglichkeiten und werden aktuell als Gasspeicher für CO₂ und in der Katalyse erprobt.^[15-16]

2 Kenntnisstand

2.1 Klassifizierung und Charakterisierung poröser organischer Polymere

Innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte haben poröse organische Polymere ein gesteigertes Interesse erfahren, da sie aufgrund ihres Aufbaus aus kovalent verbundenen Einheiten thermisch sowie chemisch stabil sind und Potential für Anwendungen auf den Gebieten der Gasspeicherung, -separation und in der Katalyse besitzen.^[15,17-20] Unterschieden wird nach IUPAC (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) zwischen makro- (Porengröße > 50 nm), meso- (2-50 nm) und mikroporösen (< 2 nm) Materialien.^[21] Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Beschreibung organischer mikroporöser Polymere, welche unter anderem die Klassen der kovalent- und element-organischen Gerüste (engl. *Covalent/Element Organic Framework*, COF bzw. EOF),^[22-25] Polymere intrinsischer Mikroporosität (engl. *Polymer of Intrinsic Microporosity*, PIM),^[17,26-27] porösen aromatischen Gerüste (engl. *Porous Aromatic Framework*, PAF)^[28-29] und der konjugierten mikroporösen Polymere (engl. *Conjugated Microporous Polymer*, CMP)^[30-32] umfasst.

Ungeachtet der Vielzahl an möglichen Unterteilungen weisen die Vertreter aller genannten Gruppierungen einige Gemeinsamkeiten auf. Sie werden aus Verbindungen vergleichsweise leichter Elemente wie Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und wenigen weiteren Heteroatomen aufgebaut. Die Monomere sind meist relativ rigide, unnachgiebige Moleküle, häufig aromatischer Natur, die als aktive Gruppen Alken- oder Alkinfunktionalitäten tragen, aber auch Hydroxy-, Aldehyd- oder Amingruppen besitzen können. Für die Polymerisationen kommt eine Fülle möglicher Reaktionstypen in Frage. Für die kristallinen COFs werden beispielsweise reversible Reaktionsmechanismen gewählt, um das thermodynamisch stabilste Produkt defektfrei und mit einheitlichen Porengrößen zu bilden.^[33] In dieser Arbeit wurden amorphe poröse Polymere untersucht, welche durch C-C-Kupplungsreaktionen generiert werden. Die erhaltenen Materialien sind meist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich, wodurch die analytischen Methoden, mit deren Hilfe sie charakterisiert werden, teilweise andere sind als jene für kleine, lösliche Moleküle. Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie kann nicht zur Verifikation der Bildung des gewünschten Moleküls/Materials herangezogen werden. Festkörper-NMR-Spektroskopie liefert für Protonen nur sehr breite Signale, die schwerlich zuzuordnen sind, während ¹³C-NMR-Spektren immerhin zwischen Aryl-, Alkyl-, Alken- und Alkin-Kohlenstoffatomen unterscheiden lassen. Die

Elementaranalyse ergibt in den meisten Fällen Werte, die um mehrere Prozentpunkte neben den berechneten liegen (*vide infra*), denn zum einen können die gebildeten Poren andere Moleküle wie Lösungsmittel und Katalysatorreste einlagern, zum anderen sind Nebenreaktionen denkbar, die zur Veränderung der Zusammensetzung führen, was die Aussagekraft der erhaltenen Werte verringert. Auch die Molekularmasse oder der Polymerisationsgrad der dargestellten Polymere kann aufgrund der Unlöslichkeit nicht mit gängigen Methoden (ESI, MALDI, DART) oder Gel-Permeations-Chromatographie ermittelt werden.

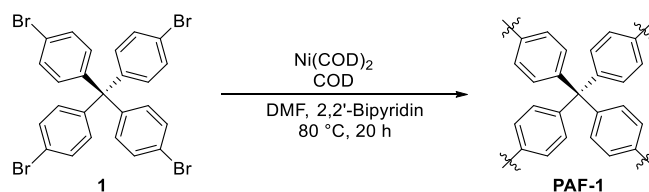
Um die Materialien dennoch zu untersuchen, stehen andere Analysemethoden zur Verfügung. Infrarot-Spektroskopie zeigt durch charakteristische Schwingungsbanden die An- bzw. Abwesenheit funktioneller Gruppen im Netzwerk an. Die thermische Stabilität der Materialien bzw. deren Zersetzungstemperatur wird durch Thermogravimetrie bestimmt. Optische Eigenschaften wie Absorption können über den Umweg als Remission im Festkörper aufgenommen werden; auch Fluoreszenzspektren und die Fluoreszenzlebensdauer werden im Festkörper oder in Suspension mit fein verteilten Polymerpartikeln aufgenommen. Zusätzlich zeigen SEM-Aufnahmen (engl. *Scanning Electron Microscopy*) Unterschiede in der oberflächlichen Morphologie verschiedener Netzwerke auf, sofern diese sich im Größenbereich von bis zu wenigen Mikrometern bewegen. Die wichtigste und interessanteste Eigenschaft der Substanzklasse, die Porosität, wird in Gassorptionsexperimenten untersucht. In dieser Arbeit wird dabei die Stickstoffsorption eine zentrale Rolle bei der Charakterisierung der Materialien spielen. Aus jener werden die Oberflächen und Porengrößenverteilungen berechnet, welche Informationen zur Eignung des Materials zur Einlagerung von Gastmolekülen und anderen Anwendungen liefern oder Hinweise auf Defektstrukturen geben.

2.2 Mikroporöse organische Polymere durch C-C-Kupplung

Poröse organische Polymere können aus verschiedensten Monomeren mit einer Vielzahl unterschiedlicher Funktionalitäten und Reaktionstypen dargestellt werden. Für eine Übersicht über mögliche Reaktionstypen und Struktur motive sei an dieser Stelle auf zusammenfassende Literatur verwiesen.^[17,31,33-34] Im folgenden Kapitel wird sich auf die Synthese und Eigenschaften konjugierter mikroporöser Polymere (CMP) mittels Yamamoto- und Sonogashira-Kupplung beschränkt, da diese die zentralen Reaktionen zur Polymerisation in dieser Arbeit darstellen.

2.2.1 Die Yamamoto-Kupplung zur Synthese mikroporöser organischer Polymere

Die Yamamoto-Kupplung ist eine Nickel-katalysierte C-C-Homokupplungsreaktion zwischen zwei Halogeniden^[35] und eine mildere Variante der Kupfer-katalysierten Homokupplung nach Ullmann.^[36] Neben der Darstellung kleiner Moleküle findet auch diese Kupplungsreaktion breite Anwendung in der Polymersynthese, darunter ebenso zur Synthese poröser organischer Polymere.^[37]



Schema 2: Synthese von **PAF-1** mittels Yamamoto-Kupplung. COD: 1,5-Cyclooctadien. DMF: Dimethylformamid.

Den wohl bekanntesten Vertreter poröser organischer Polymere durch Yamamoto-Kupplung stellt **PAF-1** (engl. *Porous Aromatic Framework*) dar, welches 2009 von Zhu und Mitarbeitern durch Kreuzkupplung von Tetrakis(4-bromophenyl)methan mittels $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und Bipyridin aus DMF synthetisiert wurde (Schema 2).^[28] Dieses amorphe Netzwerk weist nicht nur eine sehr hohe BET-Oberfläche von $5640 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, sondern besitzt höchstwahrscheinlich keine nennenswerten Defektstrukturen, da seine Elementaranalyse nur minimal vom berechneten Wert abweicht (berechnet C 94.94, H 5.06, gefunden C 94.73, H 5.27), was für poröse organische Polymere sehr ungewöhnlich ist. Auch die IR- und Festkörper-NMR-Spektren decken sich mit der Feststellung, denn es wurden keine Signale für unreaktierte Bromide detektiert. Die genannten Eigenschaften

sind auf die hohe Rigidität und Symmetrie im Zentralbaustein zurückzuführen, die zu einer diamantähnlichen Struktur des Polymers führen.^[14,38]

Potentielle Anwendungen des Netzwerks **PAF-1** liegen in der Gasspeicherung (Wasserstoff und CO₂), für die es mit den zu dieser Zeit besten MOFs und COFs vergleichbare Werte lieferte. Aufgrund dieser Entdeckung wurde eine Vielzahl von Derivaten des **PAF-1** dargestellt und charakterisiert. Ähnlich den zuvor beschriebenen CMPs wurden entweder Monomere modifiziert oder postsynthetisch Veränderungen am Polymer vorgenommen, um bestimmte Eigenschaften in den Vordergrund zu rücken.^[39-41] Das Netzwerk wurde beispielsweise mit Chlorsulfonsäure versetzt, um postsynthetisch Sulfonate einzuführen.^[42] Dies führte zwar zu einer Erniedrigung der BET-Oberfläche auf 1254 m²/g, steigerte jedoch die Aufnahme-Kapazität für CO₂ enorm, was durch eine starke Wechselwirkung der Sulfonate mit dem Gas erklärt wird. Darüber hinaus wurde eine hohe Adsorptionsselektivität gegenüber CO₂ und Stickstoff festgestellt.

Auch der Einfluss des Zentralatoms auf die Adsorptionseigenschaften wurde untersucht, indem poröse Polymere mit Silicium und Germanium im Zentrum dargestellt und auf ihre Eignung als Wasserstoff-, CO₂- und Methanspeicher getestet wurden.^[43] Dabei wurden wiederum kleinere Oberflächen als für **PAF-1** gefunden (2932 m²/g für Si, 2246 m²/g für Ge), jedoch wurde für das Germanium-zentrierte Derivat eine besonders intensive Wechselwirkung mit Methan festgestellt.

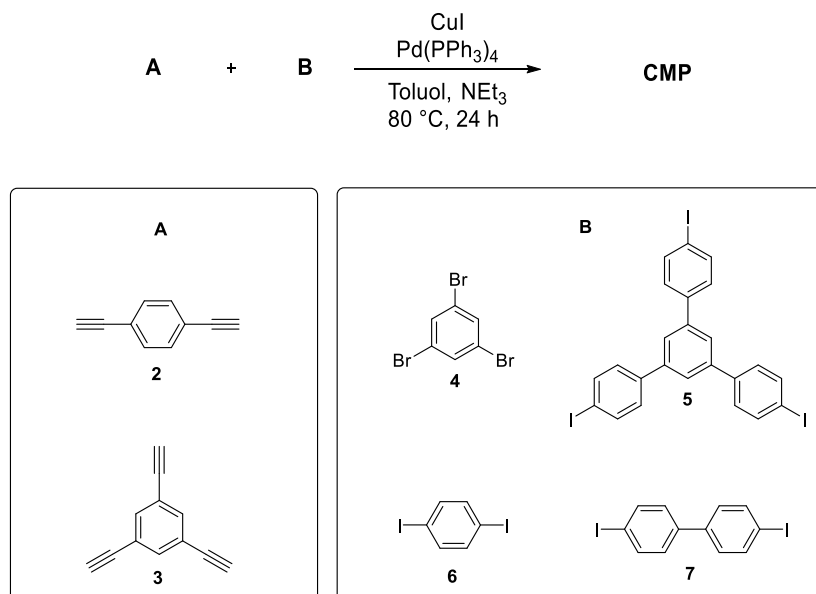
Die genannten Beispiele unterstreichen die zahlreichen Synthesemöglichkeiten für poröse organische Polymeren *via* Yamamoto-Kupplung und ihr Potential für die Gasspeicherung und -separation.

2.2.2 Die Sonogashira-Kupplung in der CMP-Synthese

Die Palladium- und Kupfer-katalysierte Kreuzkupplung zwischen Arylhalogeniden und endständigen Alkinen wurde von Sonogashira und Hagihara entwickelt und 1975 veröffentlicht.^[44] Sie ist eine Erweiterung der Arbeiten von Heck und Cassar, die wenige Monate zuvor eine ähnliche Kupplung unter härteren Bedingungen vorstellten.^[45-46] Durch die Erhöhung der Reaktivität mittels Zugabe von Kupfer(I)iodid neben der palladiumhaltigen Spezies konnten Iodide meist schon bei Raumtemperatur umgesetzt werden, während Bromide erhöhte Temperaturen oder aktivere Katalysatorsysteme benötigen. Die Gegenwart von Kupfer(I)iodid resultiert jedoch gleichzeitig in der Notwendigkeit, sauerstofffrei zu arbeiten, denn Homokupplungen im Rahmen der Hay/Glaser-Kupplung der endständigen Alkine finden sonst in beträchtlichem Maße statt.^{[47-}

^{49]} Die Sonogashira-Reaktion findet aufgrund hoher Ausbeuten und ihrer Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen sowohl für die Darstellung kleiner Moleküle als auch in der Polymersynthese breite Anwendung. Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurde die Kupplung ständig weiterentwickelt und es wurden bis dato eine Vielzahl an Kombinationen möglicher Lösungsmittel, Basen und Katalysatorsysteme entdeckt.^[50-52] Bei Polymerisationen wird die Sonogashira-Hagihara-Kupplung häufig für die Darstellung von porösen organischen Polymeren und innerhalb dieser Substanzklasse insbesondere für den Aufbau konjugierter mikroporöser Polymere (CMP) eingesetzt.^[34] Durch die Wahl geeigneter Monomere und Dekoration mit Funktionalitäten werden durchgängig konjugierte Netzwerke erhalten, deren Oberflächen und Porengrößen einstellbar sind. Dies führt zu vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten in der Gasspeicherung und -separation, als Chemosensoren und in der Photokatalyse.^[30,53-57]

Unter den Forschern auf dem Gebiet konjugierter mikroporöser Polymere gilt die Gruppe um Cooper als Vorreiter. Im Jahre 2007 synthetisierte sie erstmals aus 1,4-Bisethinylbenzol **2** und 1,3,5-Triethinylbenzol **3** mit verschiedenen Halogeniden **4-7** poröse organische Polymere mittels Sonogashira-Reaktion (Schema 3).^[58] Die Monomere wurden in Toluol und Triethylamin gelöst und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kupfer(I)iodid als Katalysatoren verwendet. Die Netzwerke werden unter kinetischer Kontrolle gebildet und besitzen deshalb keine Fernordnung, was zur Porosität und Oberflächen zwischen 520 m²/g und 840 m²/g führt.



Schema 3: Sonogashira-Hagihara-Reaktionsbedingungen und verwendete Monomere zur Synthese von CMPs nach Cooper.

Bereits bei der Charakterisierung der synthetisierten Reihe fiel auf, dass durch die Länge der verbindenden Einheiten die Oberfläche und die Größe der Poren beeinflusst werden können: je länger der Linker, desto größer die Poren und desto kleiner die resultierende BET-Oberfläche, da der Raum für Verdrillungen der einzelnen Stränge ansteigt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen entwickelte sich das Themengebiet rasch weiter, verschiedene Aromaten (Biphenyle, Pyridine, etc.) wurden eingesetzt, Funktionalitäten (Amine, Carboxylgruppen, etc.) an den Benzolringen eingeführt oder abweichende Reaktionsbedingungen getestet, um die Porosität zu steuern oder die Materialien für bestimmte Anwendungen zugänglich zu machen.^[31,53,56,59-60]

Nicht nur bi- und trifunktionelle Monomere wurden dabei zur Polymerisation verwendet, auch tetraedrische Monomere fanden rasch Einzug in die Synthese, denn basierend auf den Arbeiten von Kaskel und Mitarbeitern, die EOFs auf Grundlage tetrahedralear Bausteine mit Oberflächen von über 1000 m²/g darstellten, wurde eine ineffiziente Packung der Monomere auch für CMPs vermutet, die zu erhöhten Oberflächen führen könnte.^[23] Cooper und Mitarbeiter stellten daraufhin eine Reihe von mikroporösen Poly(arylenethinyl)-Netzwerken aus Tetrakis(4-iodophenyl)methan **8** und Tetrakis(4-bromophenyl)silan **9** mit 1,4-Bisethinylbenzol und 1,3,5-Triethinylbenzol als Comonomer dar (Abbildung 1).^[61] Die Reaktionsbedingungen wurden leicht modifiziert: Statt Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid als Katalysator und Diisopropylamin als Base verwendet (anstatt von Triethylamin). Die Autoren begründen dies in einer effizienteren Kupplung ohne genauere Angaben zu machen. Für die Netzwerke wurden Oberflächen von bis zu 1213 m²/g bestimmt, was verglichen mit denen aus bis- und trifunktionellen Monomeren eine Steigerung um 44% bedeutet.

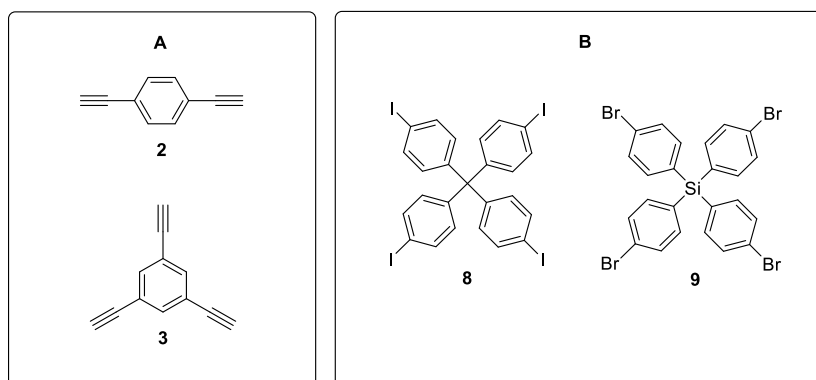


Abbildung 1: Von Cooper und Mitarbeitern verwendete tetrahedrale Halogenide zur Synthese von mikroporösen Poly(arylenethinyl)-Netzwerken.

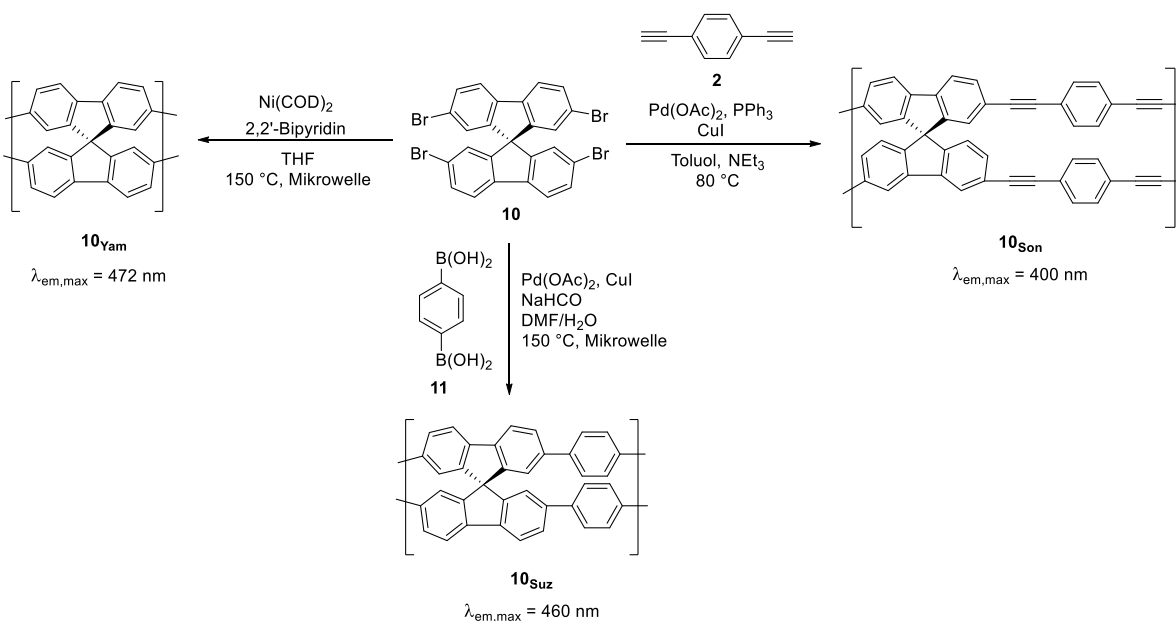
Die Bezeichnung „*Conjugated* Microporous Polymer“ ist in diesem Fall umstritten, denn formal wird die Konjugation bei tetrahedralen Bausteinen dieser Art durch das Zentralatom unterbrochen. Dennoch ist, unter anderem auch im Hinblick auf die Fluoreszenzeigenschaften mancher Netzwerke, nicht mit endgültiger Sicherheit geklärt, ob die Konjugation teilweise über das Zentrum ausgedehnt besteht (*vide infra*).

Aufbauend auf den Arbeiten von Cooper wurden viele weitere CMPs, insbesondere auf Grundlage des Methanbausteins **1** oder seines korrespondierenden Tetraalkins, synthetisiert und charakterisiert. Dabei spielten die Templatsynthese,^[62-65] Einführung bestimmter Funktionalitäten^[66-72] oder Postmodifikation^[73-75] der erhaltenen Materialien oft eine Rolle bei der Anwendungsfindung (*vide infra*).

2.2.3 Optische Eigenschaften mikroporöser organischer Polymere

Zu Beginn der Entdeckung poröser organischer Polymere wurde den optischen Eigenschaften der erhaltenen Netzwerke relativ wenig Aufmerksamkeit zuteil, da der Fokus hauptsächlich auf der Kontrollierbarkeit der Oberflächen und Porengrößen lag.^[76] Entweder wurde nicht auf die Farbe der Polymere eingegangen oder sie wurden als gelbe, orangefarbene oder braune Pulver beschrieben, die nicht fluoreszierten.^[60-61,72,77-78] Durch gezielte Veränderungen der Reaktionsbedingungen bei der Synthese oder die Wahl der Monomere wurden in den letzten Jahren jedoch zunehmend fluoreszente poröse Polymere gewonnen, charakterisiert und in Anwendungen wie der Sensorik erprobt.^[79-82]

Bei der Darstellung fluoreszenter organischer Polymere ist es von großer Wichtigkeit, dass die Reaktionen möglichst vollständig und ohne Nebenreaktionen bei gleichzeitig minimaler Katalysatorladung ablaufen, denn sowohl Defektstrukturen als auch zurückbleibende Metallionen können die Fluoreszenzintensität enorm mindern.^[76] Gängige geeignete Kupplungsmethoden stellen die Sonogashira-Hagihara-, Suzuki- und Yamamoto-Kupplung dar. So wurden beispielsweise von Thomas und Mitarbeitern eine ganze Reihe fluoreszenter CMPs auf Basis von Spirobifluoren, welches bereits für Materialien in der organischen Elektronik und für mikroporöse Polymere bekannt ist,^[83-85] dargestellt (Schema 4).^[38,59]

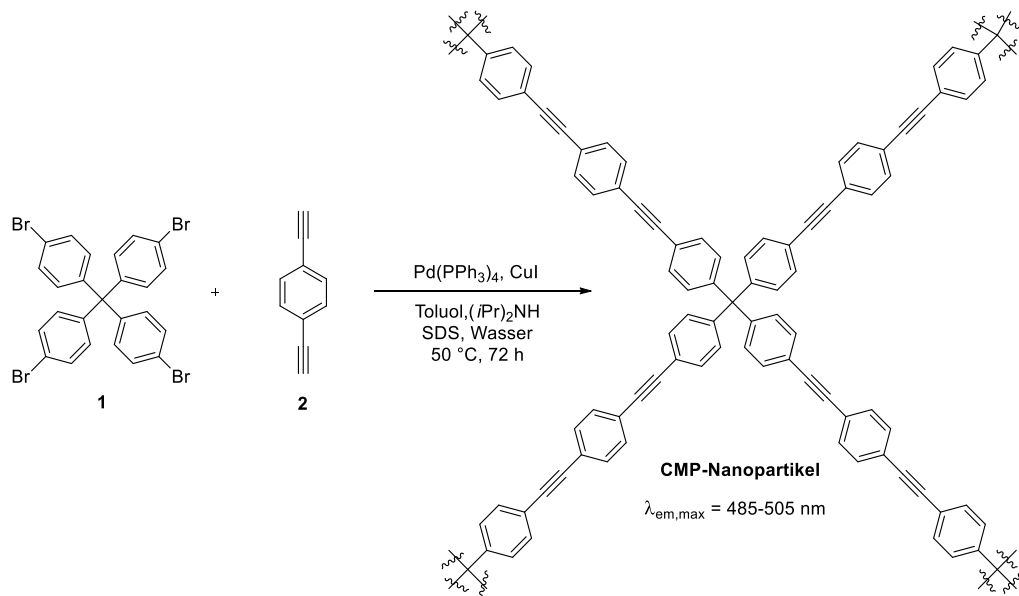


Schema 4: Darstellung fluoreszenter CMPs auf Basis von Spirobifluoren.

Zum einen wurde 2,2',7,7'-Tetrabrom-9,9'-spirobifluoren **10** in einer Yamamoto-Homopolymerisation mit Ni(COD)_2 umgesetzt. Das erhaltene Material **10_{yam}** weist eine BET-Oberfläche von $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ auf und fluoresziert im Festkörper blau. Gegenüber dem Monomer besitzt es ein aufgrund des erweiterten π -Systems rotverschobenes Emissionsmaximum bei $\lambda_{\text{em,max}} = 472 \text{ nm}$ (Monomer: $\lambda_{\text{em,max}} = 415 \text{ nm}$). Auch andere, in Kupplungsreaktionen mit 1,4-Phenyldiboronsäure **11** und 1,4-Diethynylbenzol **2** generierte Polymere, weisen Emissionsmaxima in einem ähnlichen Bereich von $\lambda_{\text{em,max}} = 400\text{-}460 \text{ nm}$ auf (Schema 4, rechts und unten). Den Autoren gelang es, die Emissionsfarbe der Polymere gezielt zu steuern, indem sie bei der Yamamoto-Kupplung von **10** Dibromderivate in unterschiedlichen Konzentrationen hinzufügten. Bei steigendem Anteil von 1,4-Dibrombenzol trat beispielsweise ein immer größer werdender Blauverschiebung der Emissionsmaxima ein, welcher mit zunehmender Störung des π -Systems durch Herausdrehen der zusätzlichen aromatischen Ringe aus der Konjugationsebene begründet wurde.^[38] Auch andere Forschungsgruppen konnten durch Wahl der Monomere oder Zufügen von Comonomeren fluoreszente poröse Polymere mit einstellbarer Fluoreszenzfarbe generieren,^[86-87] welche für verschiedene Anwendungen der Photokatalyse^[88] und der Chemosensorik erprobt wurden.^[81,89-90]

Eine weitere Möglichkeit, um die Fluoreszenzeigenschaften der Materialien zu verbessern, ist die Modifikation der Morphologie der Netzwerke schon während der Synthese.^[79,82] Die Arbeitsgruppe um Scherf untersuchte die Polymerisation von Tetrakis(4-bromphenyl)methan **12** mit 1,4-Diethynylbenzol **2** unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen,^[61] führte die Reaktion jedoch

in wässriger Lösung von Natriumdodecylsulfat (SDS) und unter Behandlung mit Ultraschallwellen durch, um eine Miniemulsion mit dem Material in Form von Nanopartikeln in einem Größenbereich von 30 - 60 nm zu erhalten (Schema 5).

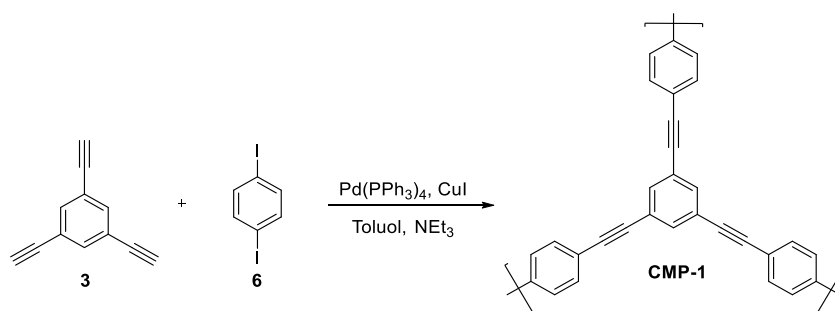


Schema 5: Synthese von fluoreszentem CMP in Form von Nanopartikeln. SDS: Natriumdodecylsulfat.

Dispersionen der Nanopartikel in Wasser zeigten eine intensiv grüne Fluoreszenz im Bereich von $\lambda_{\text{em,max}} = 485\text{-}505 \text{ nm}$. Theoretisch bestehen die Polymere aus Bis(phenylethynyl)benzol-Einheiten, deren Konjugation durch das tetrahedrale Kohlenstoffatom unterbrochen wird. Der Unterschied zur Emission von Bis(phenylethynyl)benzol, welche im blauen Bereich von $\lambda_{\text{em,max}} = 311 \text{ nm}$ mit Schultern um $\lambda = 360 \text{ nm}$ liegt, kann verschiedene Gründe haben.^[91-92] Zum einen vermuten die Autoren π -Aggregationen, die zu Excimer-Bildung führen könnten,^[93-95] zum anderen könnten Defektstrukturen in der Art wie von Bunz *et al.* für Poly(*para*-phenylen)ethinylene beschrieben, Ursache für die grüne Emission sein. Auch die räumliche Orientierung innerhalb der Polymerstrukturen ist schwer vorherzusagen und könnte eine Rolle spielen. Die Fluoreszenzfarbe und -intensität mikroporöser organischer Polymere ist somit von vielen Parametern abhängig und bietet großes Potential für weiterführende Forschung.

2.2.4 Postmodifikation mikroporöser organischer Polymere

Manche mikroporösen organischen Polymere werden nach ihrer Synthese an bestimmten, im Monomer bereits vordefinierten Stellen, postfunktionalisiert, um sie für spezifische Anwendungen zu optimieren. So soll beispielsweise die Kapazität in der CO₂-Speicherung,^[96-102] die Selektivität zur Bindung bestimmter Stoffe (Metallionen, Farbstoffe etc.)^[103-104] oder die (photo-)katalytische Aktivität^[105-107] der Materialien erhöht werden. Die Modifikation findet unter anderem durch Thiol-In- oder Thiol-En-Chemie an internen Alkinen bzw. Alkenen im Polymer statt^[105,108-109], durch den Einbau von Metallionen^[106,110] oder wird durch reaktive Stickstofffunktionalitäten realisiert.^[99-100,102,104,110-112] Am Beispiel des in der Arbeitsgruppe von Cooper dargestellten **CMP-1** soll eine Reihe möglicher, von verschiedenen Arbeitsgruppen realisierter Methoden aufgezeigt werden.



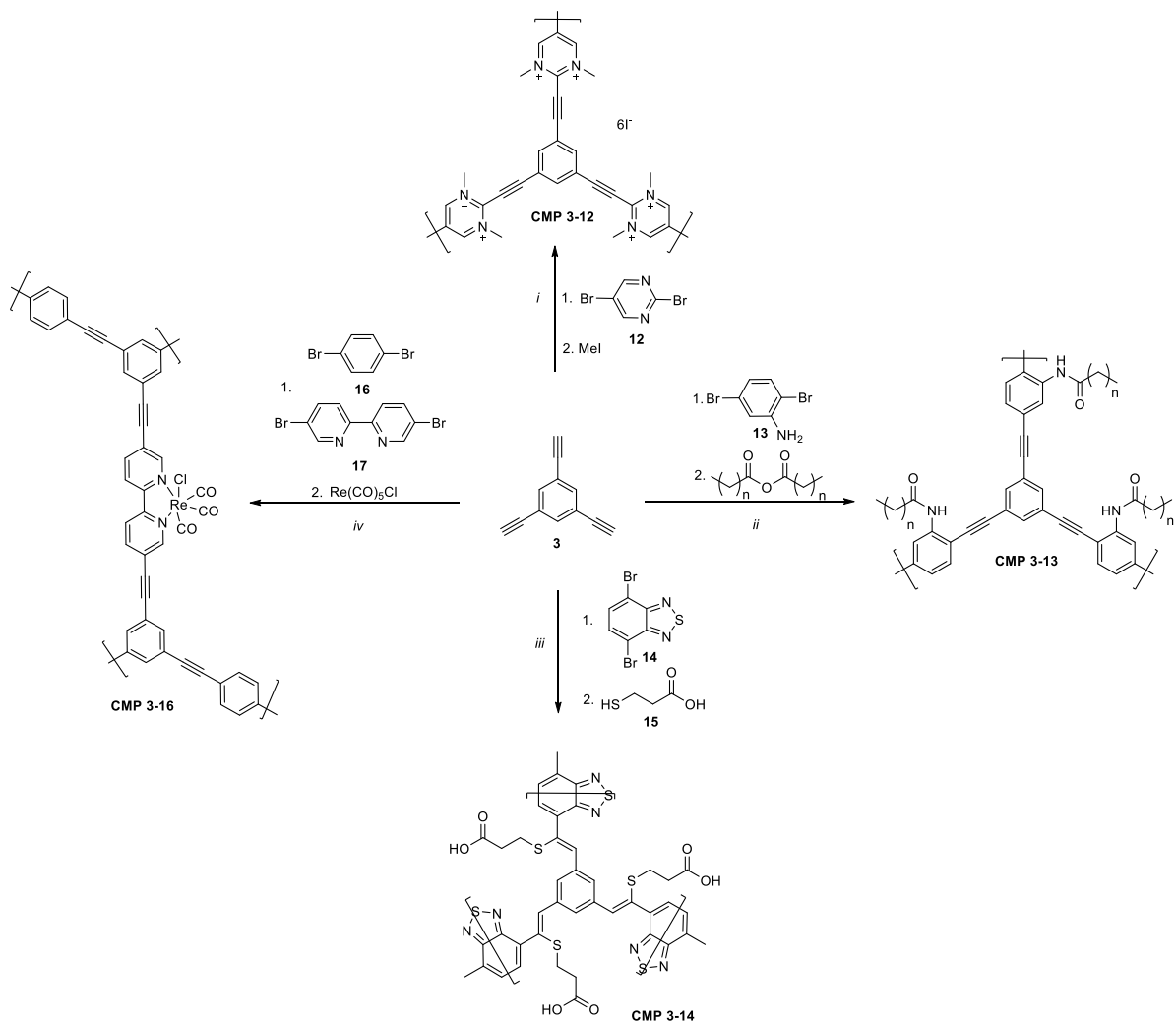
Schema 6: Syntheschema zu dem von Cooper und Mitarbeitern dargestellten **CMP-1**.

Ursprünglich wurde das unsubstituierte Polymer durch eine Sonogashira-Hagihara-Reaktion von 1,3,5-Triethynylbenzol **3** mit 1,4-Diodobenzol **6** mit einer BET-Oberfläche von 834 m²/g erhalten (Schema 6).^[58] Eine Variante der Postmodifikation wurde kürzlich von Song und Mitarbeitern durch Derivatisierung als ionisches Polymer vorgestellt (Schema 7, oben).^[104] Statt 1,4-Dibrombenzol wurde 2,5-Dibrompyrimidin **12** als Comonomer zur Sonogashira-Reaktion verwendet. Anschließend wurde das Polymer an den Stickstoffatomen methyliert und als Adsorbens für die anionischen Farbstoffe Kongorot und Methylorange aus wässriger Lösung getestet, worin es eine vergleichsweise hohe Aktivität gegenüber anderen porösen Materialien zeigte.

Eine weitere Möglichkeit zur post-synthetischen Funktionalisierung wurde durch die Einführung von Amingruppen realisiert (Schema 7, rechts).^[111] Das aus 1,3,5-Triethynylbenzol und 2,5-Dibromanilin **13** dargestellte **CMP 3-13** wurde per Umsatz mit Anhydriden, die unterschiedlich lange Alkylreste trugen, modifiziert und die Entwicklung der resultierenden BET-Oberflächen untersucht. Mit steigender Kettenlänge der Alkyfunktionalitäten wurde eine konsequente

Abnahme der Oberfläche von $n = 0$ ($316 \text{ m}^2/\text{g}$) nach $n = 8$ ($37 \text{ m}^2/\text{g}$) detektiert, was durch zunehmende Einlagerung der Alkylreste in die Poren erklärt wurde.

Die Gruppe um Vilela verwendete 4,7-Dibrombenzo-[1,2,5]thiadiazol **14** als Comonomer und funktionalisierte das isolierte **CMP 3-14** mittels Thiol-In-Chemie (Schema 7, unten).^[105] Durch Behandlung mit 3-Mercaptopropionsäure **15** und AIBN bei 90°C wurden schwefel- und carboxylhaltige Reste eingeführt, um Hydrophilität herbeizuführen. Das Material wurde mit Furansäure in Wasser dispergiert, die Reaktionsmischung mit UV-Licht bestrahlt und Sauerstoff eingeleitet, um die photokatalytische Aktivität des Polymers *via* Generierung von Singulett-Sauerstoff und Umsatz der Säure zu 5-Hydroxy-2(5H)-furanon zu erproben. Gegenüber des unmodifizierten CMPs zeigte **CMP 3-14** eine Aktivität von über 90% nach 22 h (unmodifiziert: 50%).



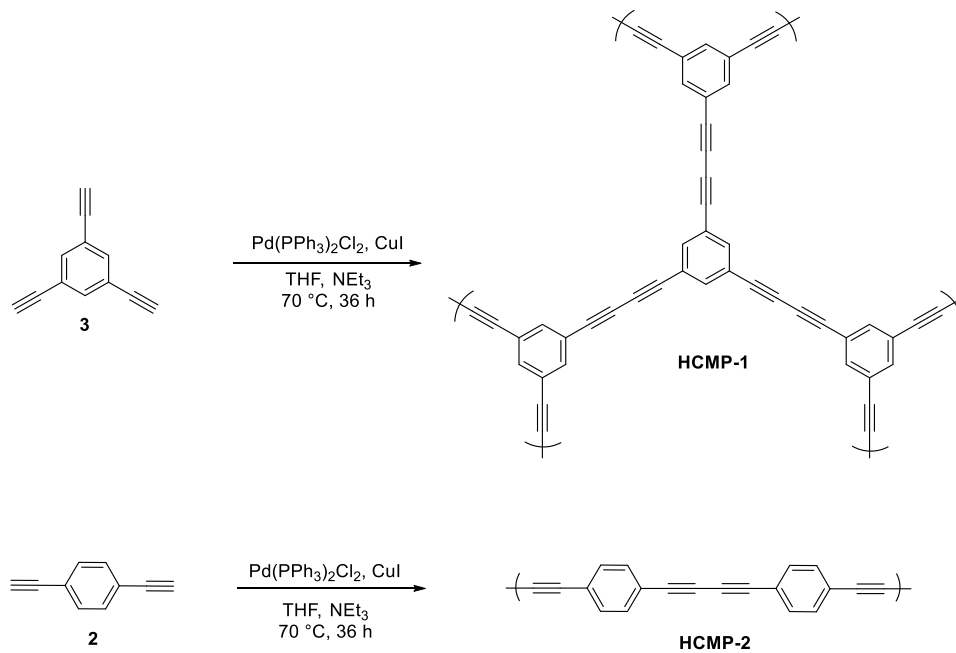
Schema 7: Möglichkeiten zur Postfunktionalisierung von CMPs aus 1,3,5-Triethynylbenzol **3** mit Dibromarylen. *i)* **1.** $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PPh_3 , CuI , DMF , NEt_3 , $90\text{--}120^\circ\text{C}$, 84 h , **2.** MeI , CH_3CN , 80°C , 36 h . *ii)* **1.** $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , DMF , NEt_3 , 100°C , 24 h , **2.** 30°C , 24 h . $n = 0\text{--}4$, 8 . *iii)* **1.** $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , NEt_3 , 80°C , über Nacht, **2.** AIBN, DMF , 90°C , 20 h . *iv)* **1.** $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI , DMF , NEt_3 , 90°C , 72 h , **2.** Toluol, Rückfluss, 12 h .

Auch Metallionen konnten in CMPs eingebaut werden (Schema 7, links).^[110] Der Einsatz von 5,5-Dibrom-2,2'-bipyridin **17** als Comonomer ermöglichte die Koordination von Rhenium-Ionen, während gleichzeitige Variation des Anteils von 1,4-Dibrombenzol **16** die Höhe der BET-Oberfläche steuern ließ. Nach Beladung mit dem Rheniumkemplox sank die Oberfläche der jeweiligen Polymere um etwa 100 m²/g bis zu 300 m²/g, was sich wiederum darauf zurückführen ließ, dass Rhenium und die Liganden die Poren zum Teil ausfüllen. Die metallhaltigen CMPs wurden als heterogene Katalysatoren zur reduktiven Aminierung eingesetzt.

Die genannten Beispiele verdeutlichen, dass die Postmodifikation ein nützliches Werkzeug ist, um poröse organische Polymere für eine bestimmte Anwendung zu optimieren bzw. zugänglich zu machen.

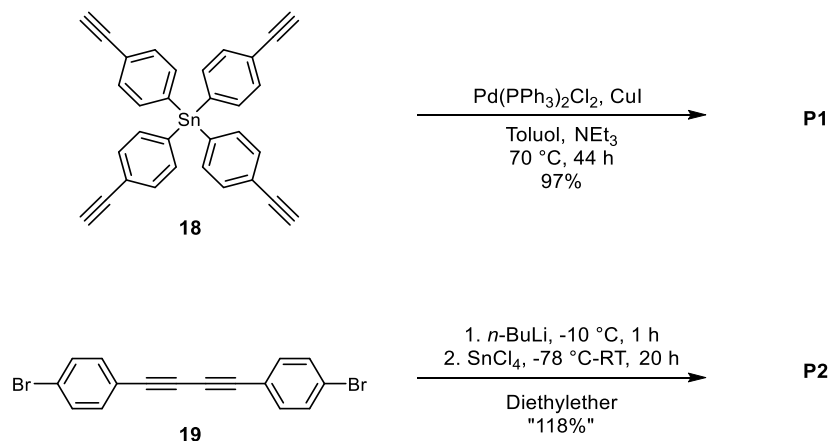
2.3 „Sequenzanalyse“ Zinn-zentrierter mikroporöser Polymere

Die Aufklärung der inneren Struktur von konjugierten, mikroporösen Polymeren ist aufgrund ihrer Unlöslichkeit eine Herausforderung. Die Konstitution von Defekten und eingelagerten Molekülen ist unbekannt. Durch die Homokupplung von Alkinen unter Sonogashira-Bedingungen, die unter anderem von Cooper und Mitarbeitern zur Synthese von konjugierten, porösen Polyphenylenbutadiinylen verwendet wurden, entstehen Defektstrukturen, etwa durch die Bildung von Eninen.^[113] Deutlich wurde dieser Trend unter anderem durch die Synthese des Netzwerkes **HCMP-2** aus 1,4-Diethinylbenzol, welches theoretisch linear und nicht porös sein sollte (Schema 8). Gefunden wurde jedoch eine Oberfläche von 827 m²/g. Die Autoren postulierten auf Grundlage von ¹³C-Festkörper-NMR-Spektroskopie die Bildung von 1,3-disubstituierten Eninen, konnten dies allerdings aufgrund der Unlöslichkeit der Substanz nicht weiter verifizieren.



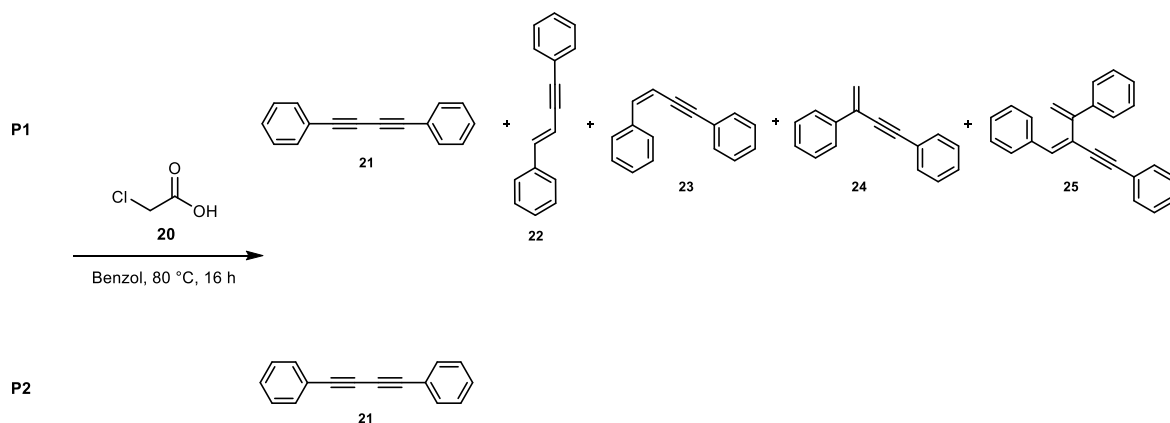
Schema 8: Synthese von Coopers HCMPs (engl. *Homocoupled Conjugated Microporous Polymers*).

Daher wurde der Einbau speziell zum Aufschluss geeigneter Elemente in die Netzwerke Ziel der vorangegangenen Masterarbeit, wodurch die organischen Einheiten herausgelöst und die innere Struktur geklärt werden sollte.^[114-115] In der Literatur wurde von der Gruppe um Srivastava beschrieben, dass vierfach substituierte aromatische Zinnverbindungen mit Iodessigsäure an der Zinn-Kohlenstoffbindung gespalten und die organischen Substituenten isoliert werden können. Je nach verwendeten Äquivalenten können einer bis alle vier Reste durch Iodacetationen am Zinn-Zentralatom ersetzt werden. Die Arylreste gehen protoniert aus der Reaktion hervor.^[116] Das Verfahren wurde für die Verdauung der Netzwerke weiterentwickelt, optimiert und eine quantitative Spaltung mit 20 Äquivalenten an Chloressigsäure ermöglicht. Nach Synthese des Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannans wurde die Verbindung in einer Homokupplung analog zu Cooper zu **P1** umgesetzt (Schema 9). Parallel hierzu wurde, ähnlich zu den EOFs der Gruppe um Kaskel,^[23] aus 1,4-Bis(4-bromphenyl)butadiin ein weiteres, strukturell theoretisch identisches Netzwerk **P2** mittels Lithiierung und anschließender Zugabe von Zinn(IV)chlorid dargestellt. In diesem ist die Diinfunktion bereits vorgebildet und nimmt an der Polymerisation nicht teil. Die Materialien unterschieden sich nicht nur in ihrer Farbe, ihren IR- und NMR-Spektren, sondern insbesondere auch in ihrer Porosität. Das durch Homokupplung generierte **P1** wies eine BET-Oberfläche von $747\text{ m}^2/\text{g}$ auf, während die von **P2** lediglich $385\text{ m}^2/\text{g}$ betrug; ein deutlicher Hinweis auf unterschiedliche "innere" Strukturen.



Schema 9: Synthese von Zinn-zentrierten CMPs unter Verwendung von Synthesebedingungen nach Cooper (oben) und abgewandeltem Protokoll nach Kaskel (unten).

Die sich anschließende Spaltung der Polymere mit Chloressigsäure ergab Aufschluss über die in den Netzwerken befindlichen organischen, die Zentralatome verknüpfenden Einheiten (Schema 10). Nach Reaktion mit der Säure konnte die erhaltene Lösung nasschemisch aufgearbeitet und mit den gängigen Analytikmethoden untersucht werden. Hierbei wurde mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Analysen eine ganze Reihe an Defektstrukturen in **P1** detektiert und identifiziert. Das Netzwerk bestand neben **21** aus zahlreichen dimeren und trimeren Einheiten. Im Vergleich dazu wurde für **P2** ausschließlich Verbindung **21** gefunden.



Schema 10: Spaltung der Polymere **P1** und **P2** in ihre organischen Einheiten.

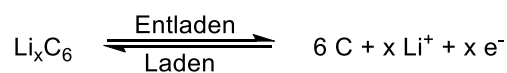
Mit den erhaltenen Resultaten konnten die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Netzwerke begründet werden und die Defektbildung bei der Polymerisation von Alkinen unter den gewählten Bedingungen wurde verifiziert. Dies motiviert zu weiterer Forschung, um auch andere Reaktionstypen auf ihre Defektfreiheit zu untersuchen. Daraufhin können die Reaktionsbedingungen optimiert werden, sodass keine Defektbildung mehr auftritt und Materialien mit verbesserten Eigenschaften resultieren.

2.4 Lithium-Schwefel-Batterien

Batterien bestehen aus mehreren, in Serie geschalteten galvanischen Zellen, in denen chemische Energie in elektrische Gleichspannungsenergie umgewandelt wird.^[117] Die zwei chemischen Teilreaktionen, die für die Energielieferung verantwortlich sind, sind miteinander gekoppelt, aber räumlich voneinander getrennt. Die Teilreaktion mit dem vergleichsweise niedrigeren Redoxpotential findet an der negativen Elektrode statt; es werden unter Oxidation Elektronen abgegeben, welche an der positiven Elektrode durch Reduktion aufgenommen werden. Durch einen äußeren Verbraucherstromkreis fließen die Elektronen von der negativen zur positiven Elektrode. Innerhalb der Zelle werden die Elektroden durch einen Elektrolyten verbunden, der ionenleitend ist. Die Speicherfähigkeit der sogenannten Aktivmassen (= Speicher der Energie) wird durch die Zahl freigesetzter bzw. aufgenommener Elektronen pro Masse/Volumen bestimmt. Für die spezifische Energie gilt:

$$E_{spez} = \frac{\text{Kapazität} \times \text{Zellspannung}}{[m(\text{Anode}) + m(\text{Kathode})]}$$

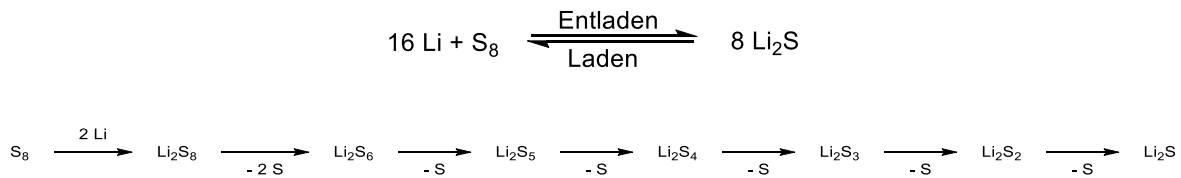
Für eine Batterie mit idealer Leistung sind demnach kleine Massen der Aktivmaterialien, hohe Kapazitäten (entnehmbare Ladung) und Zellspannungen, welche durch große spezifische Ladung und weit auseinander liegende Redoxpotentiale zweier Materialien erreicht werden können, erstrebenswert.^[118] Die heute am weitesten verbreitete Batterie für elektronische Geräte basiert auf der Wanderung von Lithium-Ionen. Bei der Aufladung wandern die Ionen von einer reversiblen Li-Ionenquelle (Metalloxide) zur negativen Elektrode, die meist aus Graphit besteht. Beim Entladen wandern sie wieder zurück. Dabei kann pro sechs Kohlenstoffatomen ein Lithiumion aufgenommen werden (Schema 11).^[117]



Schema 11: Reversible Reaktionen, die beim Laden und Entladen einer kommerziellen Lithium-Ionenbatterie eintreten.

Seit ihrer Entdeckung in den 1960er Jahren wird an einem weiteren aussichtsreichen Typ von Batterien geforscht, die die bislang erreichten Werte bei weitem übersteigen könnten.^[119-120] Die Lithium-Schwefel-Batterie arbeitet mit wenig reinem Lithiummetall als Anode, welches sowohl als Elektrode als auch als Lithiumionenquelle dienen kann. Statt Metalloxid wird Schwefel eingesetzt, welcher deutlich leichter, günstiger und ungiftig ist, und darüber hinaus in der Natur in großen

Mengen vorkommt. Pro Schwefelatom können zwei Lithiumionen gebunden werden: Beim Entladen der Batterie reagiert Schwefel mit Lithium in einer Zwei-Elektronen-Reduktion und bildet Oligosulfid-Intermediate, die im Verlauf des Entladeprozesses Lithiumsulfid generieren (Schema 12). Die Rückreaktion, die Zersetzung von Lithiumsulfid zurück in die Elemente, geschieht beim Aufladen der Batterie durch Anlegen einer externen Spannung.



Schema 12: Reversible Reaktion von Lithium mit Schwefel in einer Lithium-Schwefel-Batterie (oben). Mechanismus während des Entladens (unten).

Die Reduktion des Schwefels verläuft stufenweise, weshalb das typische Entladeprofil einer Lithium-Schwefel-Batterie in drei Segmente eingeteilt werden kann (Abbildung 2, rechts).^[121-122] Im ersten Viertel des galvanostatischen Entladeprozesses wird das zyklische Schwefel-Molekül S_8 mit Lithium schrittweise zu Li_2S_4 umgesetzt, woraus ein Plateau bei etwa 2.35 V entsteht. Das nächste Viertel, das ein weiteres Plateau bei 2.0 V beinhaltet, wird der Reaktion von Li_2S_4 zu Li_2S_2 zugeordnet. Im Verlauf des dritten Segments reagiert Li_2S_2 zu Li_2S .^[123] Theoretisch kann eine spezifische Energie von bis zu 2600 Wh/kg erreicht werden, in der Praxis rechnet man jedoch aufgrund von Verlusten durch Wärmeentwicklung, Bauweise und Einfluss anderer Bestandteile (Art des Elektrolyts, Bindemittels, Separators etc.) mit einem realistischen Wert von 500 Wh/kg.^[122,124] Dies wäre ausreichend, um ein elektrisch betriebenes Fahrzeug etwa 500 km weit zu fahren,^[125] wodurch die Batterie deutlich über der bisher leistungsfähigsten kommerziellen Variante liegt (386 Wh/kg für LiCoO_2/C).^[122]

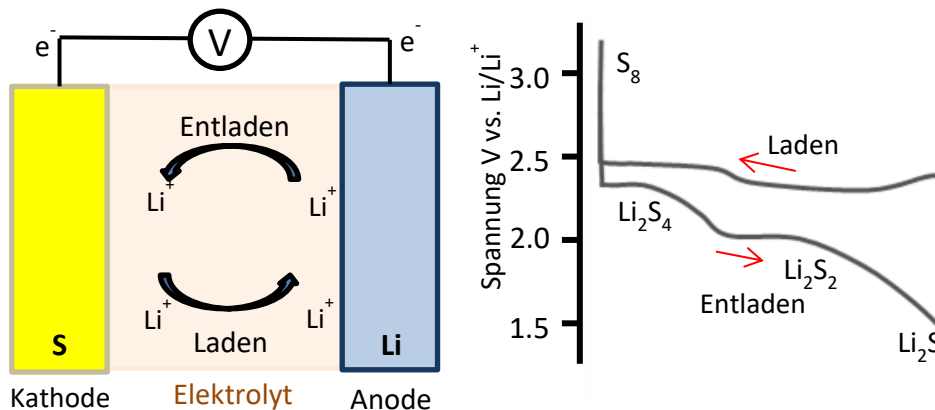


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Lithium-Schwefel-Batterie (links) und typisches Lade- und Entladeprofil (rechts).

Dennoch stößt die Forschung auf einige Probleme bei der Realisierbarkeit von Lithium-Schwefel-Batterien: Zum einen ist Schwefel ein Nichtleiter und kann daher nicht direkt als Kathodenmaterial eingesetzt werden; es werden meist Kombinationen mit Graphit gewählt.^[122,126-127] Zum anderen sind die während des Entladeprozesses entstehenden Polysulfide sehr reaktiv und können mit dem Lithiummetall eine chemische Reaktion eingehen, die zu unlöslichem und elektrochemisch inaktivem Li_2S führt, das sich als isolierende Schicht auf der Li-Anode absetzt und so die Aktivität der Batterie mindert.^[128-129] Weiterhin reagiert die Li-Anode aufgrund ihrer gegenüber dem LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) der häufig verwendeten Elektrolyten hohen Fermi Energie mit diesem. Es wird eine feste Elektrolyt-Interphase auf der Anode gebildet, die einen deutlichen, irreversiblen Kapazitätsverlust zur Folge hat.^[130-131] Darüber hinaus dehnt sich Schwefel bei der Aufnahme der Lithiumionen um bis zu 79% aus, wodurch der Kontakt mit den umliegenden leitenden Substraten verloren gehen kann und die Kapazität rasch schwindet.^[120] All jene Herausforderungen haben dazu geführt, dass bisher nur wenige Li-S-Batterien mehrere hundert Lade- und Entlade-Zyklen mit annehmbaren, geringen Energieverlusten durchlaufen.^[125,132] Die Forschung auf diesem Gebiet geht nun auch in die Richtung, (poröse) organische Polymere als Kathodenmaterialien oder zum Abfangen der Polysulfide einzusetzen.^[133-134]

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung mikroporöser organischer Polymere aus tetrahedralen Monomeren der Gruppe IV.

Der Fokus lag zunächst auf der Darstellung spaltbarer, mikroporöser Polymere durch Yamamoto-Kupplung. Dafür sollten die Zinn- und Silicium-zentrierten Monomere **26** und **27** mit endständigen Bromiden synthetisiert werden, die zur Homokupplung geeignet sind (Abbildung 3, links). Durch die direkte Anknüpfung von Alkinfunktionalitäten an das Zentralatom soll die Spaltbarkeit der Bindung gewährleistet und diese auf siliciumhaltige Netzwerke ausgedehnt werden. Die Eigenschaften der Netzwerke und die Ergebnisse des Aufschlusses sollten mit isomeren Materialien, die auf einem alternativen Syntheseweg dargestellt werden, verglichen und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermittelt werden.

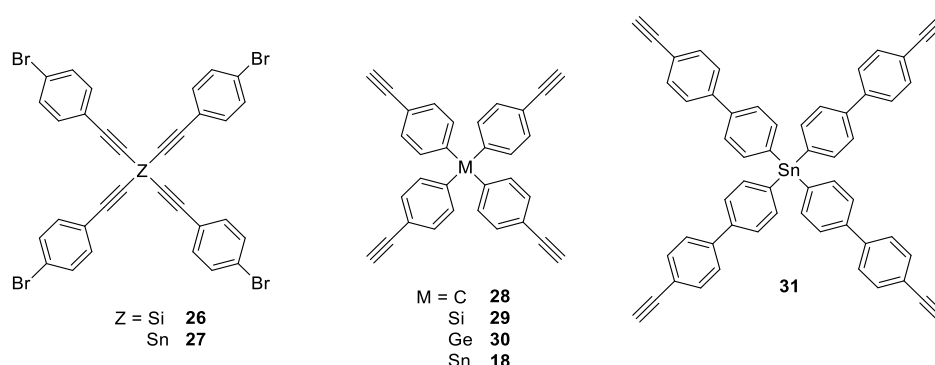


Abbildung 3: Strukturen der verwendeten Monomere für die Synthesen der mikroporösen organischen Polymere dieser Arbeit.

Des Weiteren sollte Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannan **18** (Abbildung 3, Mitte) einer Reaktionsoptimierung der Sonogashira-Hagihara-Kupplung mit 1,4-Diodbenzol zu entsprechenden mikroporösen Polymeren unterzogen werden. Variiert werden sowohl Katalysatorsystem und -ladung, Lösungsmittel, Base als auch Reaktionszeit und -temperatur. Besonderes Interesse galt der Untersuchung optischer Eigenschaften und der per Gassorption zu bestimmenden Oberflächen. Nach Hydrodestannylierung mit Chloressigsäure sollten die organischen Einheiten der unlöslichen Netzwerke identifiziert werden, um Defektstrukturen aufzudecken und die Vollständigkeit der Polymerisationsreaktion zu überprüfen. Daneben sollte der Einfluss einer Verlängerung des π -Systems um je einen Phenylring im Monomer auf die Netzwerkeigenschaften untersucht werden (Abbildung 3, rechts). Der Aufschluss dieser Polymere sollte auch den Anteil unreaktierter Einheiten detektierbar machen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Zentralatoms auf die Polymereigenschaften waren nicht nur Zinn-zentrierte Polymere darzustellen, sondern auch Derivate mit Kohlenstoff-, Silicium- und Germaniumzentrum. Es wurden drei verschiedene Polymer-Syntheseprotokolle angewendet. Deren Einfluss auf die Eigenschaften wie Fluoreszenz und Porosität der Netzwerke war zu rationalisieren und Trends innerhalb und zwischen den einzelnen Polymererien aufzudecken.

Darüber hinaus sollten unter Verwendung von sowohl Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan als auch Tetrakis(4-ethinylphenyl)silan in verschiedenen Verhältnissen Netzwerke durch AA'-Polymerisation erhalten und Postmodifikationen am Gerüst vorgenommen werden. Mit Hilfe von Chloressigsäure sollten selektiv die Zinn-Kohlenstoffbindungen gelöst werden. Die veränderten Gerüststrukturen waren auf ihre modifizierte Porosität und Fluoreszenzeigenschaften zu untersuchen.

Poröse organische Polymere haben eine Vielzahl an möglichen Anwendungen, darunter auch als Materialien für Energieträger wie Batterien. Aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität sollte das Silicium-zentrierte Monomer **29** zur Darstellung von schwefelhaltigen Polymeren verwendet werden, welche als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien erprobt werden sollten.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Schaubilder und Nomenklatur der Polymere

Im Rahmen dieser Arbeit werden dreidimensionale mikroporöse organische Polymere auf der Grundlage tetrahedraler Monomere der Gruppe IV synthetisiert und charakterisiert. Die zweidimensional abgebildeten Strukturen entsprechen demnach nicht der Wirklichkeit, sie sind idealisierte Strukturen, die keine unreaktierten Endgruppen oder Defektstrukturen berücksichtigen und dienen lediglich zur Visualisierung der aufbauenden Einheiten der Materialien.

Sämtliche Polymere werden durch die Nummern der Monomere, aus denen sie synthetisiert wurden, getrennt durch einen Bindestrich, benannt. Auf die Bezeichnung CMP („*conjugated microporous polymer*“) wird in dieser Arbeit verzichtet, da die Konjugation über das Zentralatom hinweg formal unterbrochen und in der Literatur umstritten ist, inwiefern sie dennoch über das Zentrum hinweg besteht. Die Polymere in Kapitel 4.2 (Yamamoto-Homokupplung) werden zusätzlich mit voranstehenden Buchstaben PP für „Poröses Polymer“ gekennzeichnet, um eine Abgrenzung zu den jeweiligen Monomeren zu geben.

Werden mehrere Reaktionsbedingungen zur Darstellung eines formal strukturgleichen Netzwerks verwendet, so wird ein tiefgestellter Buchstabe bzw. eine tiefgestellte Zahl hinzugefügt. Werden verschiedene Äquivalente eines Reaktionspartners eingesetzt, so wird eine tiefgestellte Zahl hinter der Nummer des Monomers angegeben, welche den prozentualen Anteil dessen angibt.

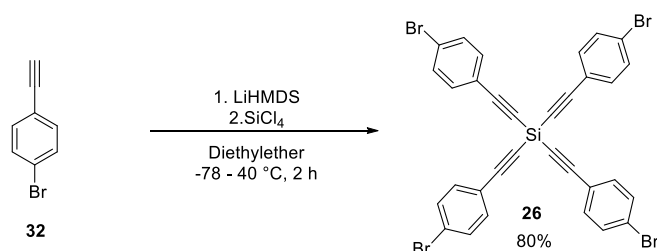
4.2 Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung

Die Yamamoto-Kupplung stellt eine verbreitete Methode dar, um poröse organische Polymere zu synthetisieren (vgl. Kapitel 2.2.1). Diese können aufgrund ihrer Unlöslichkeit jedoch nicht durch die gängigen Analytikmethoden auf ihre innere Struktur untersucht werden (vgl. Kapitel 2.1). Im folgenden Kapitel sollen auf der Grundlage der Arbeiten von Ben *et al.*, der mit **PAF-1** eines der porösen organischen Polymere mit der höchsten Oberfläche generierte ($5600 \text{ m}^2/\text{g}$),^[28] Silicium- und Zinn-zentrierte Materialien dargestellt und charakterisiert werden. Dabei liegt die Motivation in der Überprüfung der Defektfreiheit der Netzwerke, um Aussagen bezüglich der Effizienz der Reaktion machen zu können. Für die Darstellung der Polymere wurden tetrahedrale Monomere

ausgewählt, die am Silicium- bzw. Zinnzentralatom direkt mit Alkinen verknüpft sind. Dies bietet die Möglichkeit, nicht nur die zinnhaltigen Netzwerke mit Chloressigsäure zu spalten (vgl. Kapitel 2.3), sondern auch die Silicium-zentrierten Materialien durch geeignete Reagenzien wieder in ihre organischen Bestandteile zu zerlegen. Jedoch kann diese Art der Substitution am Zentralatom auch zu einer Instabilität der Monomere führen, was während der Durchführung der Polymerisationen und Aufarbeitung zu beachten ist.^[135-137] Zum Vergleich wurden daher formal strukturgleiche Polymere auf alternativem Syntheseweg dargestellt und charakterisiert.

4.2.1 Monomersynthese

Während Tetrakis(phenylethynyl)silan, die entsprechende Zinnverbindung und in *para*-Position methylierte Derivate literaturbekannt und untersucht sind,^[138-140] werden die bromierten Verbindungen lediglich in einer Publikation von Hartmann *et al.* aus dem Jahr 1965 erwähnt, jedoch die Synthese lückenhaft beschrieben und die Verbindung nicht vollständig charakterisiert.^[141]

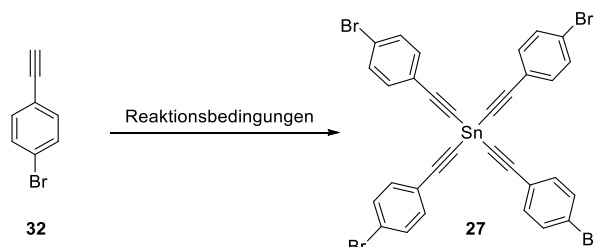


Schema 13: Darstellung der Silicium-zentrierten Verbindung **26**.

Bei der Darstellung aus 1-Brom-4-ethynylbenzol **32** liegt die Problematik der Synthese in der selektiven Lithiierung des Alkin-Protons unter Toleranz des *para*-ständigen Bromids. Dazu wurde Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (LiHMDS) bei -78 °C verwendet und die lithiierte Spezies *in situ* mit Silicium(IV)chlorid umgesetzt (Schema 13). Nach Erwärmen auf 40 °C wurde zwei Stunden gerührt und nach der Aufarbeitung in Toluol umkristallisiert, um Verbindung **26** in einer Ausbeute von 80% zu erhalten.

Daneben wurde die Synthese des Zinnderivats **27** angestrebt (Schema 14, Tabelle 1). Bei einem ersten Experiment analog zur Darstellung von **26** wurde jedoch lediglich Edukt **32** reisoliert (Tabelle 1, Eintrag 3). Auch bei Variation der Reaktionstemperaturen zwischen -78 °C und Raumtemperatur war die Umsetzung nicht erfolgreich (Tabelle 1, Einträge 1-2). Eine alternative Literaturvorschrift von Konshin und Mitarbeitern sieht zur Synthese von

Tetrakis(phenylethynyl)stannan ausgehend von Phenylacetylen die Verwendung von Zink(II)chlorid und Diethylamin in Gegenwart von Zinn(IV)chlorid vor (Tabelle 1, Eintrag 4). Die Autoren vermuten die Bildung eines reaktiven Zinnelektrophils durch die Interaktion von Zink(II)- und Zinn(IV)chlorid mit der Base. Das Elektrophil soll am Alkin angreifen und durch Eliminierung eines Protons das Alkinylstannan bilden.^[139]



Schema 14: Darstellung des zinnhaltigen Derivats **27**.

Tabelle 1: Erprobte Bedingungen zur Synthese von **27**.

Nr	Lithierungs-Reagenz	Zinn(IV)chlorid	Temperatur	Ausbeute in %
1	LiHMDS, -78 °C	SnCl ₄	-78 °C	-
2	LiHMDS, -78 °C	SnCl ₄	-78 °C - rt	-
3	LiHMDS, -78 °C	SnCl ₄ , 1 M in Heptan	-78 °C - 40 °C	-
4	ZnCl ₂ , Et ₂ NH	SnCl ₄	50 °C - rt	Spuren
5	<i>n</i> -BuLi, -10 °C	SnCl ₄ , 1 M in Heptan	-10 °C - 40 °C	67

Diese Reaktionsbedingungen wurden auf 1-Brom-4-ethynylbenzol **32** als Edukt übertragen, führten jedoch lediglich zur Bildung von Spuren des gewünschten Produkts, und auch die originale Synthese an Phenylacetylen konnte nicht erfolgreich nachvollzogen werden. Die Synthese des gewünschten Produkts gelang schließlich durch Lithierung von **32** mit *n*-Butyllithium bei -10 °C und darauffolgender Zugabe einer einmolaren Lösung von Zinn(IV)chlorid in Heptan (Tabelle 1, Eintrag 5). Verbindung **27** wurde nach Umkristallisieren in Toluol mit einer Ausbeute von 67% isoliert.

Insbesondere die direkte Anknüpfung von vier Alkinfunktionalitäten an Silicium- und Zinnzentren wie bei Tetraethynylsilan, -stannan und ihren verbrückten Derivaten kann unter mechanischem Einfluss zur schnellen und explosionsartigen Zersetzung führen.^[136-137] Außerdem sind die Verbindungen oft instabil gegenüber Basen und Säuren.^[135-136] Die in dieser Arbeit dargestellten Derivate zeigten kein explosives Verhalten, wurden aber in einigen Experimenten bezüglich ihrer

Stabilität gegenüber Lösungsmitteln, Basen und Säuren untersucht, um die Bedingungen für die sich anknüpfende Yamamoto-Polymerisation und Aufarbeitung auszuloten (Tabelle 2).

Zunächst wurde die Stabilität der Verbindungen in den Lösungsmitteln THF, DMF und 1,4-Dioxan bei 60 °C über Nacht ermittelt (Tabelle 2, Einträge 1, 3, 5). Wie sich herausstellte, ist das Zinnmonomer **27** instabil in allen getesteten Lösungsmitteln, das Siliciummonomer **26** hingegen in THF und gegenüber 2,2'-Bipyridin stabil (Tabelle 2, Eintrag 2).

Tabelle 2: Getestete Medien zur Ermittlung der Stabilität der Monomere **26** und **27**.

Nr	Lösungsmittel (Base, Temperatur, Zeit)	Siliciummonomer 26	Zinnmonomer 27
1	THF, 60 °C, 20 h	stabil	instabil
2	THF, Bipyridin, 60 °C, 20 h	stabil	instabil
3	DMF, 60 °C, 20 h	instabil	instabil
4	DMF, NEt ₃ , RT, 20 h	Zersetzung zu 32	[a]
5	1,4-Dioxan, 60 °C, 20 h	instabil	instabil
6	Wasser, RT, 8 h	stabil	[a]
7	Konz. HCl, RT, 8 h	stabil	instabil

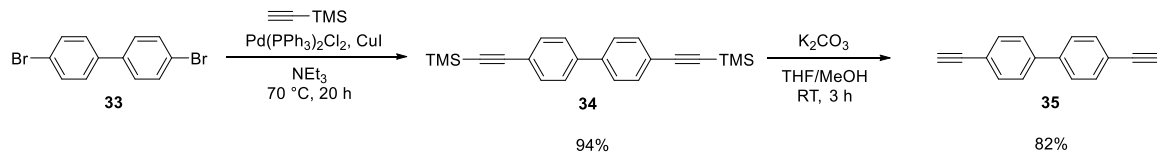
[a]: nicht untersucht

In DMF und Dioxan trat Zersetzung von **26** zu nicht weiter definierten Verbindungen ein, was per ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt wurde. Daneben wurde in einem weiteren Experiment die Möglichkeit zur selektiven Spaltung des Monomers **26** an den Silicium-Kohlenstoffbindungen durch DMF und Triethylamin bei Raumtemperatur entdeckt (Tabelle 2, Eintrag 4), welche auch für die Verdauung des Netzwerks erprobt wird (s. Kapitel 4.2.2.2).

Im Zuge der Yamamoto-Polymerisation, die nach vergleichbaren Bedingungen zum Protokoll der Darstellung von **PAF-1** erfolgen sollte,^[28] wird die Reaktionsmischung mit konzentrierter Salzsäure versetzt, um den Nickelkatalysator zu entfernen. Aufgrund dessen wurde die Stabilität der Monomere gegenüber der Säure und Wasser erprobt (Tabelle 2, Einträge 6-7). Die Siliciumverbindung **26** liegt auch nach mehrstündigem Rühren noch unverändert vor, während sich **27** in Gegenwart konzentrierter Säure zersetzte. In der folgenden Polymersynthese wird sich aufgrund dieser Ergebnisse auf das Silicium-zentrierte **26** als Monomer beschränkt.

Neben der Homokupplungsreaktion von **26** nach Yamamoto sollte eine weitere Möglichkeit zur Synthese eines formal identisch aufgebauten Netzwerks erprobt werden. Hierfür wurde Verbindung **35** dargestellt (Schema 15), welche ähnlich den von Kaskel und Mitarbeitern

beschriebenen Monomeren für EOFs zweifach lithiiert und *in situ* mit Silicium(IV)chlorid zu Polymeren umgesetzt werden sollte.^[23]

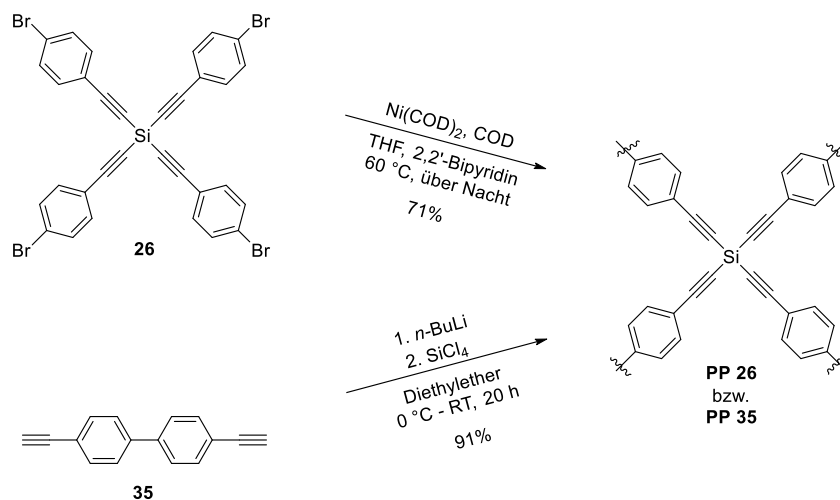


Schema 15: Reaktionsschema zum Bisalkin **35**.

Zunächst wurde nach einer bekannten Literaturvorschrift 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl **33** in einer doppelten Sonogashira-Reaktion zu Verbindung **34** umgesetzt.^[142] Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Produkt in 94% Ausbeute erhalten. Die sich anschließende Entschützung wurde in einem Gemisch von THF und Methanol mit Kaliumcarbonat durchgeführt.^[142] Der Feststoff wurde nach Umkristallisieren in Methanol mit einer guten Ausbeute von 82% isoliert.

4.2.2 Polymersynthese und -charakterisierung

Die Stabilitätsuntersuchungen an Monomer **26** ergaben, dass THF zur Darstellung eines Silicium-zentrierten Polymers am besten geeignet und die Verbindung auch in Kombination mit 2,2'-Bipyridin stabil ist. Die Synthese des Netzwerks erfolgte in Anlehnung an das von Zhu und Mitarbeitern für **PAF-1** entwickelte Protokoll (Schema 16).^[28] Die Katalysatorlösung wurde in der Glovebox durch Lösen von Ni(COD)₂, *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien und 2,2'-Bipyridin in THF hergestellt und eine Stunde bei 60 °C gerührt, bevor Verbindung **26** zugegeben wurde.



Schema 16: Darstellung isomerer, Silicium-zentrierter Netzwerke durch zwei unterschiedliche Syntheserouten.

Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und daraufhin mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser, Chloroform und THF wurde das Polymer **PP 26** im Vakuum getrocknet und als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 71% erhalten.

Um ein weiteres, formal strukturgleiches Material zu generieren, wurde Verbindung **35** zunächst mit *n*-Butyllithium an beiden Alkinprotonen lithiiert und *in situ* mit Silicium(IV)chlorid umgesetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser beendet und die Mischung filtriert. Das beigefarbene Pulver wurde nach Waschen mit Dichlormethan im Vakuum getrocknet.

4.2.2.1 Eigenschaften der dargestellten Netzwerke

Die Materialien unterscheiden sich nicht nur im Festkörper unter Tageslicht in ihrer Farbe, sondern auch deutlich unter UV-Licht (Abbildung 4, $\lambda = 365$ nm). Das unter Yamamoto-Bedingungen

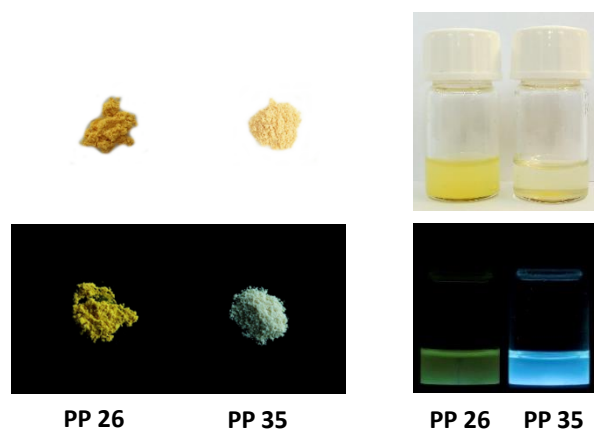


Abbildung 4: Habitus des Yamamoto-Polymers **PP 26** und des mittels Lithiierung dargestellten **PP 35** unter Tageslicht (oben) und unter UV-Licht ($\lambda = 365$ nm, unten), im Festkörper (links) und in Suspension aus THF ($c = 1$ mg/mL, rechts).

dargestellte **PP 26** fluoresziert intensiv gelb, während das Vergleichspolymer **PP 35** blassblau emittiert. Die Suspensionen in THF sind unter Tageslicht (blass-)gelb, unter UV-Licht fluoresziert **PP 26** nur schwach gelb-grün. Im Gegensatz dazu zeigt **PP 35** blaue Emission. Es wurden Emissionsspektren der Monomere (Bisalkin **35** und Siliciummonomer **26**) sowie der Polymere im Festkörper und in Lösung bzw. Suspension aufgenommen (Abbildung 5, Tabelle 3). Das Monomer **26** besitzt im Festkörper ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{em,max} = 437$ nm (Suspension $\lambda_{em,max} = 424$ nm).

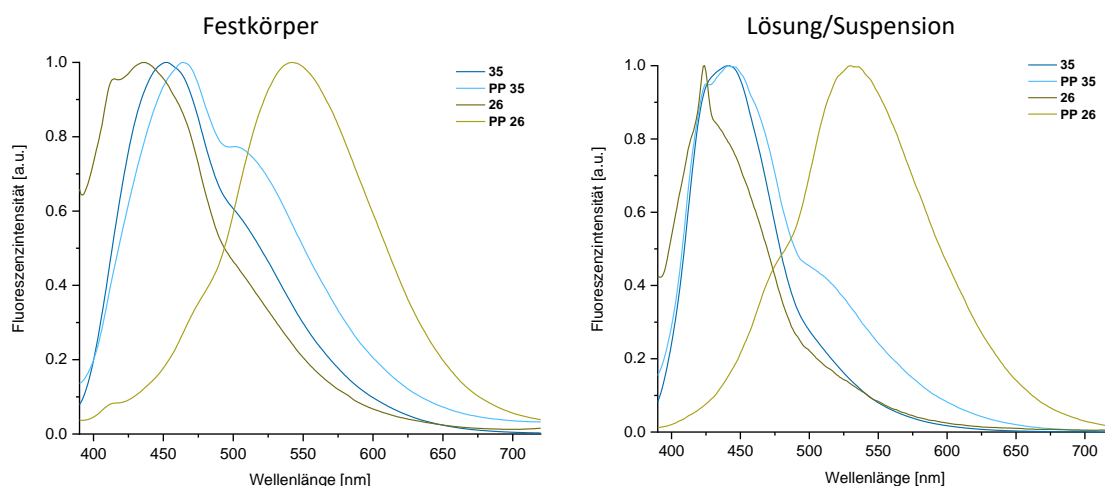


Abbildung 5: Emissionsspektren der Monomere **26** und **35**, verglichen mit denen der Polymere **PP 26** und **PP 35**, aufgenommen im Festkörper (links) und in Lösung bzw. Suspension (THF, $c = 1 \text{ mg/mL}$, rechts).

Tabelle 3: Emissionsmaxima der Monomere und Polymere im Festkörper und in Suspension.

Nr	$\lambda_{em,max}$ Festkörper [nm]	$\lambda_{em,max}$ Lösung/Suspension [nm]
26	437	424
PP 26	542	530
35	453	442
PP 35	464	441

Das unter Yamamoto-Bedingungen synthetisierte Polymer **PP 26** weist ein Fluoreszenzmaximum im bathochrom verschobenen Bereich auf ($\lambda_{em,max} = 542 \text{ nm}$ im Festkörper und $\lambda_{em,max} = 530 \text{ nm}$ in Suspension). Das Vergleichspolymer **PP 35** fluoresziert wiederum im blauen Spektralbereich mit Maxima von $\lambda_{em,max} = 464 \text{ nm}$ ($\lambda_{em,max} = 441 \text{ nm}$ in Suspension) und unterscheidet sich damit nur wenig vom verwendeten Monomer **35**. Die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der Materialien könnten ein Hinweis auf eingelagerte Katalysatorreste, Lösungsmittel oder Base aus der Synthese sein. Jedoch ist auch die Bildung von Defekten während der Polymerisation denkbar.

Beim Vergleich der IR-Spektren der beiden Polymere ist erkennbar, dass sie nahezu identische Schwingungsbanden aufweisen, obwohl sie auf zwei unterschiedlichen Syntheserouten mit anderen Monomeren synthetisiert wurden (Abbildung 6). Insbesondere beim Vergleichspolymer **PP 35** tritt die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung bei 2200 cm^{-1} im Vergleich zum Monomer deutlich hervor und die C-H -Alkinschwingung bei 3300 cm^{-1} verschwindet, wodurch die Kupplung an das Silicium-Atom verifiziert wird.

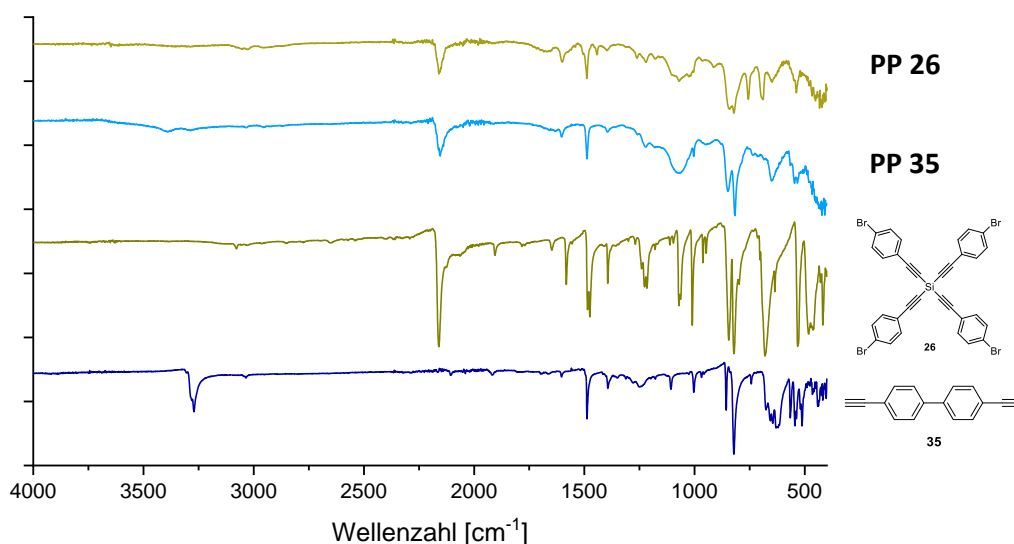


Abbildung 6: IR-Spektren der Monomere und Polymere.

Die thermogravimetrische Analyse der Materialien lieferte ähnliche Zersetzungstemperaturen von etwa 380 °C für die beiden Polymere, was ebenfalls einen vergleichbaren strukturellen Aufbau unterstützt.

Im Gegensatz hierzu stehen die Elementaranalysen, die unterschiedliche Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff in den Materialien detektierten (Tabelle 4). Für das Yamamoto-Polymer **PP 26** liegt der Wert für Kohlenstoff etwa 14% unter dem berechneten, während er für das Vergleichspolymer sogar um ca. 25% abweicht. Die Wasserstoffanteile beider Materialien liegen mehr als 1% über dem berechneten. Des Weiteren wurde für das Yamamoto-Polymer ein geringer Stickstoffgehalt gefunden, der eingelagerte Basenreste oder Nebenreaktionen mit dieser vermuten lässt.

Tabelle 4: Elementaranalysen der synthetisierten Polymere gegenüber dem berechneten Wert.

Element	C [%]	H [%]	N [%]
PP 26	75.23	5.08	0.65
PP 35	64.91	4.53	-
berechnet	89.68	3.76	-

Die Materialien wurden überdies Gassorptionsexperimenten mit Stickstoff bei 77 K unterzogen (Abbildung 7). Für das Yamamoto-Polymer **PP 26** wurde eine Oberfläche von 31 m²/g bestimmt, mit Porengrößen von 2.35 nm und 4.52 nm. Das Material ist demnach nicht mikro-, sondern

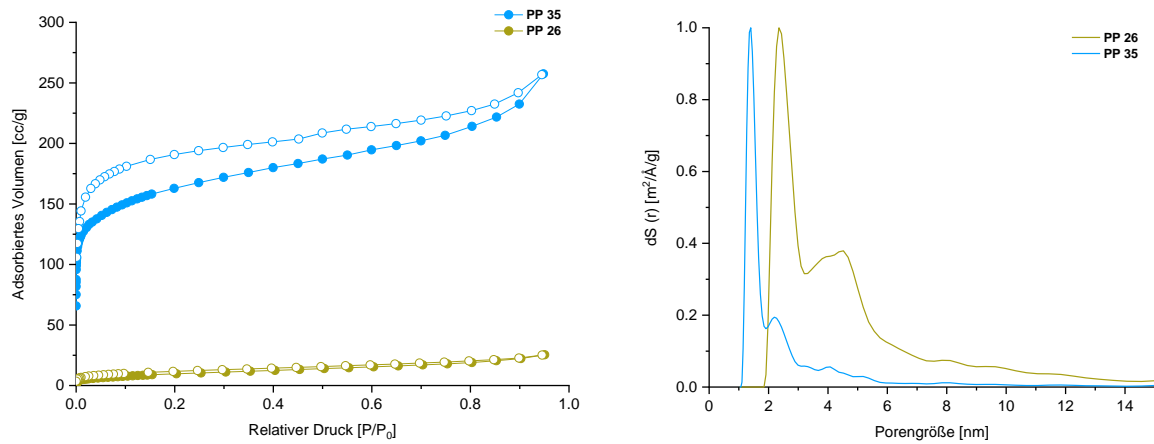
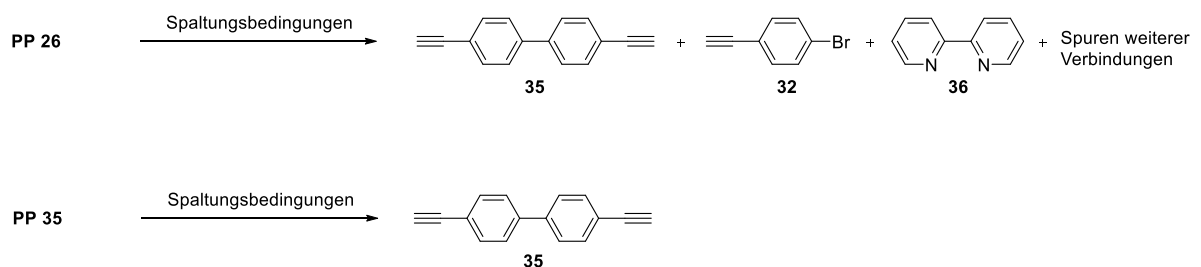


Abbildung 7: Stickstoffisothermen und Porengrößenverteilungen der beiden Polymere.

mesoporös. Das Vergleichspolymer **PP 35** weist eine deutlich höhere Oberfläche von $404 \text{ m}^2/\text{g}$ auf und besitzt Poren in der Größenordnung von 1.40 nm und 2.19 nm , die für ein mikroporöses Polymer mit niedrigem mesoporösen Anteil sprechen. Die konstitutionell theoretisch identischen Polymere lieferten somit völlig unterschiedliche Werte.

4.2.2.2 Spaltung der Polymere

Auf Grundlage der optischen Eigenschaften, der Elementaranalysen und erhaltenen Oberflächen kann nicht von identischen inneren Strukturen der beiden Polymere ausgegangen werden. Die Einführung der Alkinfunktionalität direkt am Silicium-Zentralatom sollte die Spaltbarkeit der Silicium-Kohlenstoffbindungen ermöglichen. Zur Spaltung wurde zum einen Triethylamin in DMF erprobt, denn dies führte in einem Stabilitätstest des Monomers selektiv zur Hydrodesilylierung. Außerdem wurde Kaliumcarbonat, welches klassischerweise zur Entschützung von TMS-geschützten Alkinen verwendet wird, getestet (Schema 17, Tabelle 5).



Schema 17: Spaltprodukte aus dem Aufschluss der Polymere.

Tabelle 5: Erprobte Reaktionsbedingungen für die Hydrodesilylierung der Silicium-Kohlenstoffbindungen in den Netzwerken.

Nr	Reagenz	Lösungsmittel	Reaktionstemperatur, -zeit	Spaltbarkeit
1	NEt ₃	DMF	RT, 3 d	✓
2	K ₂ CO ₃	THF/MeOH (1:1)	RT, 3 d	✓

Das Yamamoto-Polymer und das Vergleichsmaterial wurden jeweils in den Lösungsmitteln mit dem Reagenz suspendiert und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach hatten sich Lösungen gebildet, welche keine sichtbaren Spuren von Polymer-Feststoffpartikeln mehr enthielten. Die Lösungen wurden GC-MS-Analysen unterzogen. Sowohl die Reaktion mit Triethylamin als auch die Spaltung durch Kaliumcarbonat lieferten die gleichen Signale (vgl. Anhang). Daraus ist zu entnehmen, dass das Yamamoto-Polymer neben der erwarteten organischen Einheit **35** mit 76.6% eine Vielzahl weiterer Verbindungen enthält (Abbildung 8, oben). Detektiert wurden Moleküle mit Anteilen von jeweils 0.8-7.1%, wobei diese Angaben auch von der Ionisierungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Verbindungen abhängen und deshalb nicht exakt sind (Tabelle 6).

Identifiziert wurden unreaktierte 1-Brom-4-ethinylbenzol-Einheiten **32** und Spuren von 2,2'-Bipyridin **36**, was den Stickstoffgehalt der Elementaranalyse erklärt. Der intensivste Peak nach dem für **35** liegt bei einer Retentionszeit von 11.73 min mit einem Anteil von etwa 7% und hat ein Masse zu Ladungsverhältnis von m/z 207. Bei der Durchsuchung einer Datenbank für vergleichbare Spektren wurde dieses Signal Verbindung **39** zugeordnet, welches aus zwei Phenylacetylen-Molekülen gebildet worden sein könnte (Tabelle 6, Eintrag 5). Zudem wurden weitere Dimere gefunden (Tabelle 6, Einträge 3 und 6), die aus Nebenreaktionen durch Zersetzung des Monomers in der Reaktionsmischung entstanden sein könnten. Im Vergleich hierzu wurde für das Netzwerk aus alternativer Syntheseroute ausschließlich Verbindung **36** detektiert (Abbildung 8, unten). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass das Polymer nahezu defektfrei gebildet wurde.

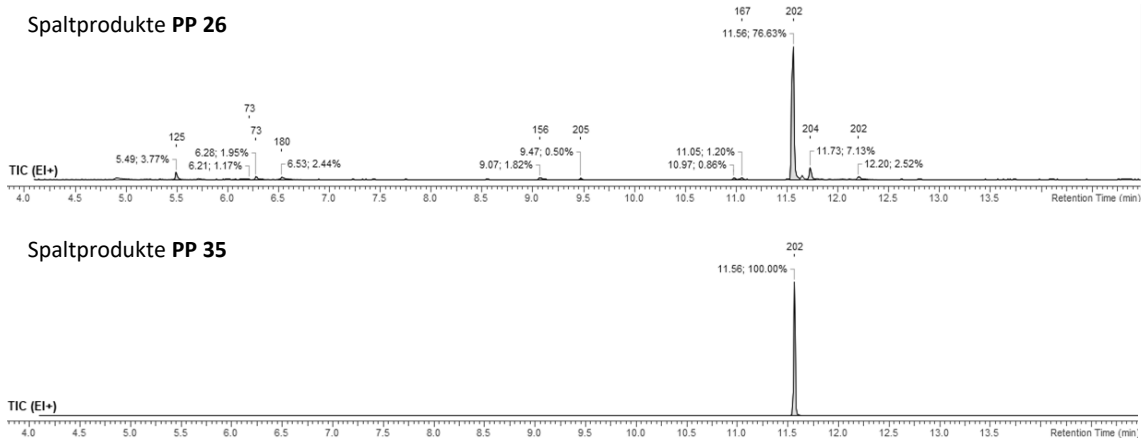


Abbildung 8: GC-MS-Spektren der Spallösungen aus DMF/ NEt_3 des Yamamoto-Polymers **PP 26** und des Vergleichsmaterials **PP 35**. Für Spektren der Spaltung mittels Kaliumcarbonat siehe Anhang.

Tabelle 6: Identifizierte Moleküle in den Spallösungen des Yamamoto-Polymers **PP 26**.

Nr	Retentionszeit [min]	Masse zu Ladungsverhältnis, m/z	Anteil im Spektrum in %**	Zugeordnetes Molekül
1	6.53	206.9	2.44	32
2	9.07	206.8	1.82	36
3	10.98	206.9	0.86	37
4	11.56	202.0	76.63	35
5	11.73	206.9	7.13	38
6	12.20	206.9	2.52	39

*laut National Institute of Standards and Technology (NIST) MS Datenbank.** Summe ergibt nicht 100%, da die übrigen Signale keinen passenden Molekülen zugeordnet werden konnten.

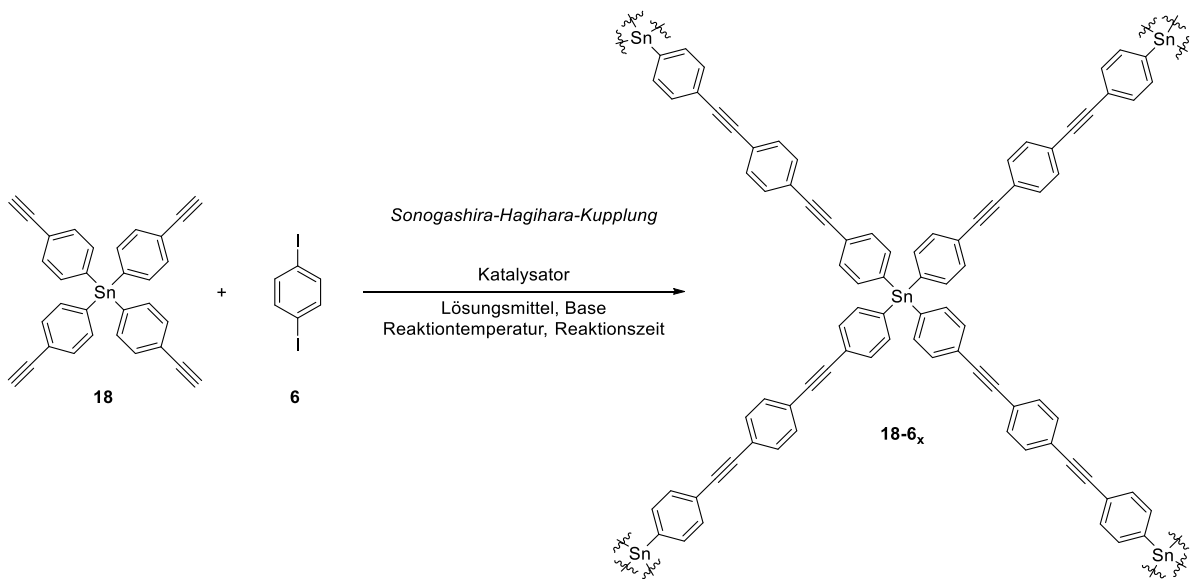
Die Vielzahl an Verbindungen im GC-MS-Spektrum des Yamamoto-Polymers **PP 26** weist auf Defekte und Nebenreaktionen hin, die die Abweichungen der optischen Eigenschaften und der Elementaranalysen erklären und für die geringe Oberfläche des Netzwerks verantwortlich sind. Zum einen wurde 2,2'-Bipyridin **36** gefunden, welches trotz gründlichen Waschens mit Dichlormethan im Netzwerk verblieben ist. Dies könnte vermutlich in den Poren eingelagert

worden sein, womit die geringe Oberfläche zu erklären wäre. Darüber hinaus zersetzt sich wahrscheinlich ein Teil der Monomere bereits während der Polymerisation. Die Instabilität muss in Zusammenhang mit dem Katalysatorsystem stehen, da Lösungsmittel- und Basenstabilität in Vorversuchen untersucht wurden. Die Zersetzung könnte nach der Dehalogenierung durch den Nickelkatalysator stattfinden und die resultierenden Phenylacetylene Reaktionen zu zyklischen Verbindungen eingehen, die mit der Zyklisierungschemie von Acetylenen nach Reppe vergleichbar sind.^[143] Um genauere Aussagen treffen zu können, könnten weitere Studien bezüglich des Reaktionsmechanismus und der Zersetzung durchgeführt werden.

Die entwickelte Methode zur „Verdauung“ von porösen Polymeren aus tetrahedralen Verbindungen mit Silicium-Zentralatomen stellt eine Erweiterung der etablierten Spaltung von Zinn-Kohlenstoffbindungen dar. Sie ermöglicht die Einsicht in die molekulare Struktur unlöslicher poröser Polymere, welche durch Yamamoto-Reaktion gebildet wurden, und deckt die Anwesenheit von Defekten auf. Sie ist auf Silicium-Kohlenstoff-Dreifachbindungen beschränkt, aber durch Modifikation der Monomere könnten beispielsweise auch andere Reaktionstypen wie die Suzuki-Kupplung auf ihre Defektfreiheit untersucht werden.

4.3 Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

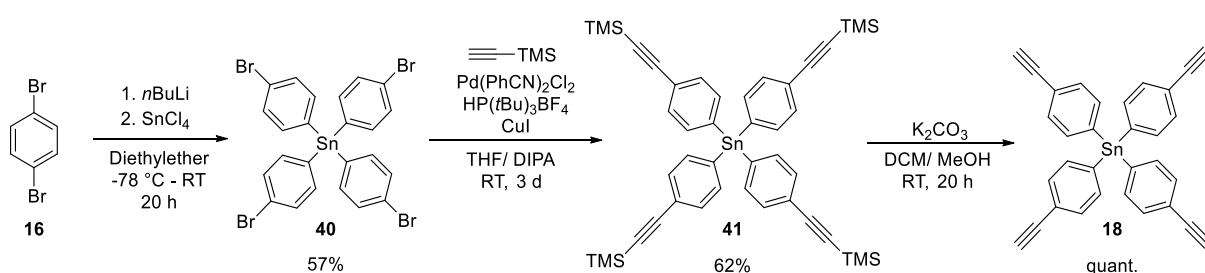
Die Spaltung der Zentralatom-Kohlenstoffbindungen in organischen, tetrahedral aufgebauten Molekülen und Netzwerken ermöglicht die Untersuchung der inneren Struktur von mikroporösen Polymeren mit konventionellen analytischen Methoden und kann Defekte aufzeigen, wie bereits für die Alkin-Alkin-Homokupplung unter Sonogashira-Bedingungen (vgl. Kapitel 2.4) und die Yamamoto-Kupplung (vgl. Kapitel 4.2) berichtet.^[115] Eine für Defektbildungen wenig anfällige Reaktion ist die Sonogashira-Hagihara-Kupplung zwischen (Aryl-)Alkinen und -Halogeniden (vgl. Kapitel 2.2.2).^[44,144] Im Folgenden wurde eine Reihe von Reaktionsbedingungen am Beispiel der Reaktion von Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan mit 1,4-Diodbenzol erprobt und der Einfluss dieser auf Eigenschaften (Fluoreszenz und BET-Oberflächen) untersucht (Schema 18). Zusätzlich wurden die erhaltenen Materialien durch Chloressigsäure aufgelöst und die Fragmente analysiert, wodurch beispielsweise die Vollständigkeit der Reaktion anhand von mono-reagierten Endgruppen überprüft und Defektstrukturen entdeckt werden können.



Schema 18: Gewählte Edukte für die Synthese Zinn-zentrierter, mikroporöser Polymere durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung.

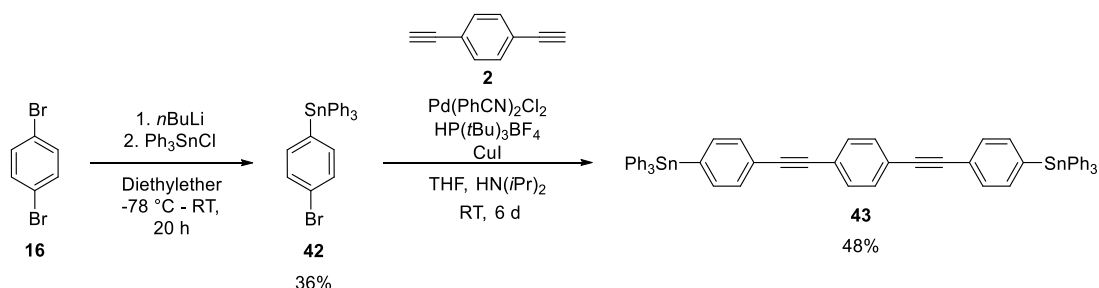
4.3.1 Synthese des Monomers und einer Modellverbindung

Die Synthese des benötigten Zinn-Monomers wurde gemäß der vorangegangenen Masterarbeit und Publikation durchgeführt (Schema 18).^[114-115] Ausgehend von 1,4-Dibrombenzol **16** wurde durch einfache Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Zugabe von Zinn(IV)chlorid Tetrakis(4-bromophenyl)stannan **40** in einer Ausbeute von 57% erhalten. Eine Sonogashira-Reaktion des Bromids mit TMS-Acetylen unter Verwendung eines Katalysatorsystems nach Fu *et al.* führte zu Verbindung **41**,^[51] die durch quantitative Entschützung mit Kaliumcarbonat zum freien Tetraalkin **18** umgesetzt wurde.



Schema 19: Synthese des tetrahedralen Monomers **18** für die Zinn-zentrierten mikroporösen Polymere.

Neben dem Monomer **18** wurde Modellverbindung **43** synthetisiert, die bereits den organischen Linker Bis(phenylethynyl)benzol (BPB, Abbildung 10) enthält, der die Zinnzentren in den geplanten Netzwerken verbindet (Schema 19). Hierbei wurde zum Erhalt von **42** ähnlich zur Monomersynthese 1,4-Dibrombenzol zunächst einfach lithiiert und mit Triphenylzinnchlorid *in situ* umgesetzt. Eine zweifache Sonogashira-Kupplung von Verbindung **42** an 1,4-Diethynylbenzol bildet die Bisphenylethynylbenzoleinheit mit den beiden zinnhaltigen Resten am Ende.



Schema 20: Syntheseroute zu Modellverbindung **43**.

Verbindung **43** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung und darauffolgender Kristallisation aus einem DCM/Ethanol-Gemisch als blassgelbe Substanz mit 46% Ausbeute erhalten. Unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) fluoresziert sie sowohl im Festkörper als auch in Lösung intensiv blau (Abbildung 9).

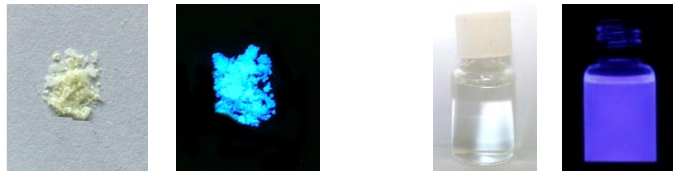


Abbildung 9: Modellverbindung **43** im Festkörper (links) und in Lösung (rechts, THF) unter Tageslicht und UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Es wurde die Fluoreszenz im Festkörper untersucht, eine Feinstruktur ist lediglich für Monomer **18** schwach ausgeprägt (Abbildung 11, links, blaue Kurve). Das Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{\text{em,max}} = 461 \text{ nm}$, das für den Linker **44** bei $\lambda_{\text{em,max}} = 463 \text{ nm}$ (rote Kurve), während die Modellverbindung **43** im leicht blauverschobenen Bereich emittiert (schwarze Kurve, $\lambda_{\text{em,max}} = 452 \text{ nm}$).

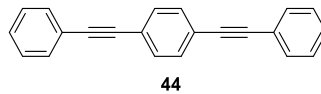


Abbildung 10: Struktur der verbindenden organischen Einheiten zwischen den Zinnzentren der geplanten Polymere.

Die Emissionsspektren in THF liefern gut ausgeprägte vibronische Feinstrukturen der Verbindungen **18**, **43** und **44**. Das Monomer **18** emittiert bei $\lambda_{\text{em,max}} = 433 \text{ nm}$ und zeigt zusätzlich eine dazu blauverschobene Schulter bei $\lambda = 418 \text{ nm}$ (Abbildung 11, rechts, blaue Kurve). Der

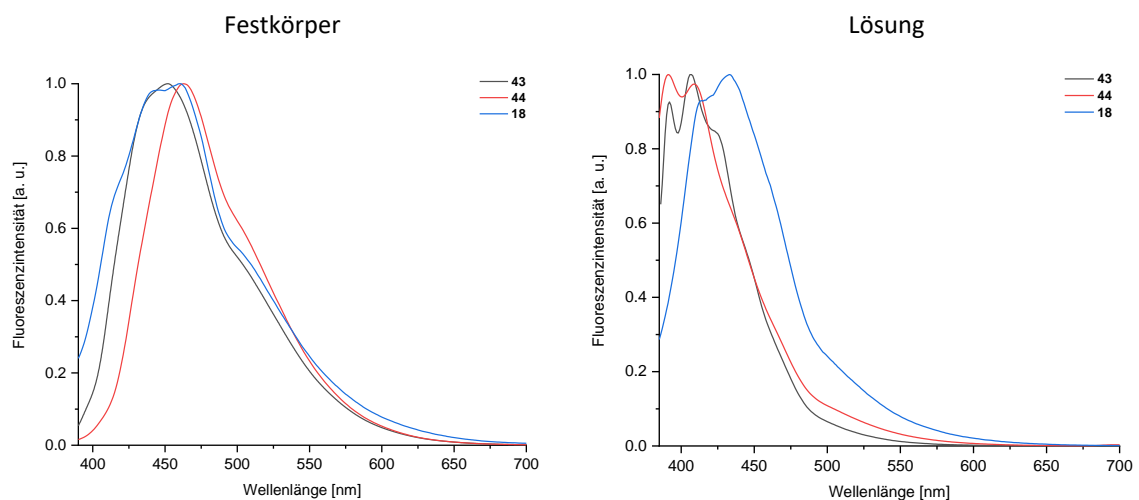


Abbildung 11: Emissionsspektren des Monomers **18**, des erwarteten Linkers **44** und der Modellverbindung **43** im Festkörper (links) und in Lösung (THF, rechts).

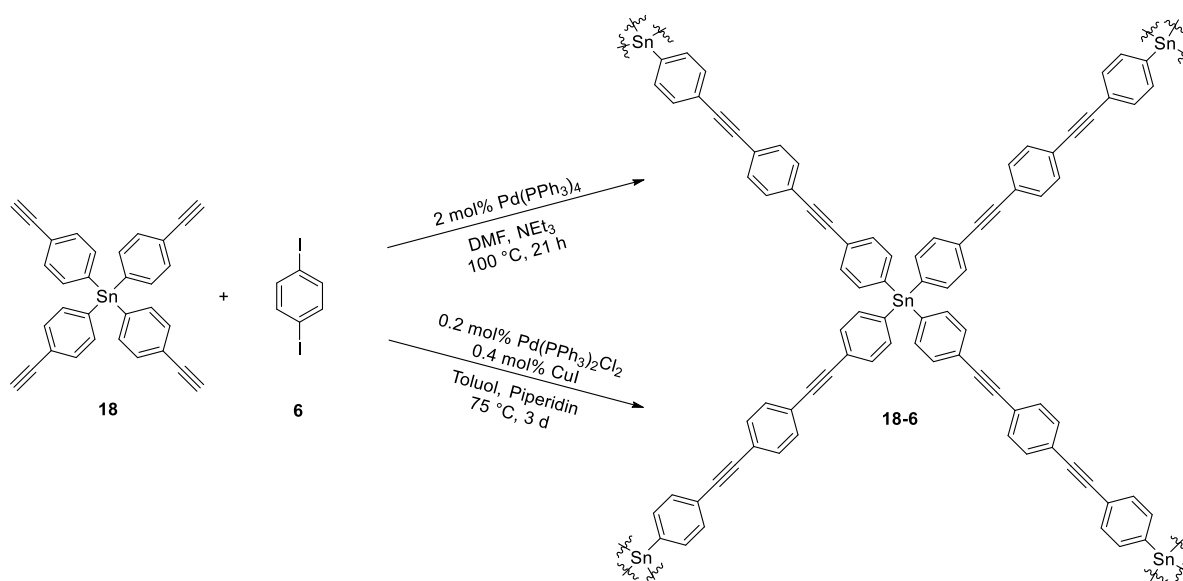
Linker **44** besitzt ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{em,max} = 391$ nm (rote Kurve), weist jedoch einen weiteren Peak bei $\lambda_{em,max} = 409$ nm und eine Schulter im Bereich von $\lambda = 375$ nm auf. Die Modellverbindung hat Maxima bei zu **44** vergleichbaren Wellenlängen von $\lambda_{em,max} = 407$ nm und $\lambda_{em,max} = 392$ nm und eine leicht rotverschobene Schulter um $\lambda = 430$ nm (schwarze Kurve, vgl. auch Tabelle 7).

Tabelle 7: Emissionsmaxima des Monomers, des für die Polymere erwarteten Linkers und der Modellverbindung **43** im Festkörper und in Lösung (THF).

Verbindung	$\lambda_{em,max}$ Festkörper [nm]	$\lambda_{em,max}$ Lösung [nm]
Monomer 18	461	433, Schulter 418
Linker 44	463	409, 391, Schulter 375
Modellverbindung 43	452	407, 392, Schulter 430

4.3.2 Polymersynthese und -charakterisierung

Zur Synthese der mikroporösen Polymere dienten das dargestellte Monomer Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannan **18** und kommerziell erhältliches 1,4-Diiodbenzol **6** (Schema 21), welches vor der Umsetzung säulenchromatographisch gereinigt wurde. Begonnen wurde das Screening mit zwei verschiedenen, literaturbekannten Syntheseprotokollen, die jeweils mehrfach modifiziert wurden (Tabelle 8).



Schema 21: Reaktionsschema zum durchgeführten Screening zur Synthese von mikroporösen Zinn-zentrierten Polymeren. Ausgangsbedingungen: Bedingungen nach Thomas (oben), PPE-Bedingungen nach Bunz (unten).

Ein Protokoll beruht auf den Arbeiten von Thomas und Mitarbeitern, welche besonderes Augenmerk auf die äußere Erscheinung der erhaltenen Materialien legten und durch die gewählten Reaktionsbedingungen mit verschiedenen Monomeren poröse, blassgelbe und fluoreszierende Pulver erhielten, während die in der Literatur bislang dargestellten Vertreter häufig als braun und nicht-fluoreszent beschrieben wurden (*vide supra*, Kapitel 2.2.3).^[145] Die Synthese erfolgte in DMF als Lösungsmittel und Triethylamin als Base unter Verwendung von zwei Molprozent Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator (Schema 21, oben, Tabelle 8, Eintrag 1), ohne den Zusatz von Kupfer(I)iodid. Dadurch sollte die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Sauerstoff herabgesetzt und die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt werden, wenngleich der genaue Mechanismus dieser Variante der Sonogashira-Reaktion noch nicht geklärt ist.^[50]

Ein zweiter Ansatz geht von den Synthesebedingungen für Poly(*para*-phenylen)ethynylene (PPEs) aus, die in der Gruppe von Bunz schon lange verwendet werden, um gelb-orangefarbene, hochfluoreszente lineare Polymere zu generieren (Schema 21, unten).^[146] Diese Bedingungen fanden bis dato noch keine Verwendung zur Synthese mikroporöser Polymere (Tabelle 8, Eintrag 8).^[146] Deren Darstellung erfolgte in Toluol mit Piperidin als Base, als Katalysatoren dienten 0.2 mol% Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und 0.4 mol% Kupfer(I)iodid.

Zusätzlich wurden modifizierte Varianten der beiden Protokolle durchgeführt, in denen Lösungsmittel, Basen und Katalysatorladungen verändert wurden, um generelle Trends bezüglich der Steuerbarkeit von Emission und Porosität zu ermitteln (Tabelle 8). Überdies sollte der Aufschluss der Polymere Einsicht in die innere Struktur gewähren und Unterschiede aufzeigen.

Zum einen wurde die Katalysatorladung der Bedingungen nach Thomas von 2 mol% auf 0.2 mol% herabgesetzt (Tabelle 8, Eintrag 2), zum anderen wurde das Lösungsmittel von DMF nach Toluol gewechselt (Tabelle 8, Einträge 3 und 4). Daraufhin wurde der Katalysator von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zu Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid gewechselt (Tabelle 8, Eintrag 5) und die Base getauscht (Piperidin anstatt Triethylamin, Tabelle 8, Eintrag 6). Unter diesen Bedingungen wurden wiederum verschiedene Katalysatorladungen erprobt (Tabelle 8, Eintrag 7). Die PPE-Bedingungen unterscheiden sich hiervon in der Zugabe von 0.4 mol% Kupfer(I)iodid und der ausgedehnten Reaktionszeit von einem auf drei Tage bei gleichzeitiger Temperaturenniedrigung von 100 °C auf 75 °C (Tabelle 8, Eintrag 8). Diese wurden ebenso durch Änderung von Katalysatorladung und Lösungsmittel (Tabelle 8, Einträge 9-11) variiert.

Die Polymer-Reaktionsmischungen wurden nach der Reaktion in gelartiger Konsistenz erhalten, der Feststoff durch Filtration gesammelt, gründlich mit Methanol gewaschen, in einem Mörser zu Pulvern homogenisiert und mit Methanol über Nacht einer Soxhlet-Extraktion unterzogen, bevor sie im Vakuum getrocknet wurden. Die erhaltenen Ausbeuten lagen zwischen 93% und 112%, was auf verbliebene Palladium- oder Kupferreste, eingelagertes Lösungsmittel/eingelagerte Base, nicht reagierte Endgruppen oder andersartige Defektstrukturen hindeutet (*vide infra*).

Tabelle 8: Erprobte Synthesebedingungen für die Sonogashira-Reaktion von Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan **18** mit 1,4-Diiodbenzol **6** und ermittelte Eigenschaften der resultierenden mikroporösen Polymere.

Nr	Abkürzung Polymer	Katalysator	Lösungs- mittel	Base	Reaktions- zeit und -temperatur	Ausbeute %	$\lambda_{em,max}$ [nm]	Festkörper Suspension in THF	$\lambda_{em,max}$ [nm]	BET- Oberfläche [m ² /g]	Verhältnis Linker 44 zu 45
1	18-6a	Pd(PPh ₃) ₄ , 2 mol%	DMF	NEt ₃	21 h, 100 °C	97	524	522	426	426	ausschließlich Linker 44
2	18-6b	Pd(PPh ₃) ₄ , 0.2 mol%	DMF	NEt ₃	21 h, 100 °C	103	524	520	32	32	6:1
3	18-6c	Pd(PPh ₃) ₄ , 2 mol%	Toluol/DMF 1:1	NEt ₃	21 h, 100 °C	112	532	478, 522	7	7	384:1
4	18-6d	Pd(PPh ₃) ₄ , 2 mol%	Toluol	NEt ₃	21 h, 100 °C	93	539	533	10	10	62:1
5	18-6e	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 2 mol%	Toluol	NEt ₃	21 h, 100 °C	97	541	540	753	753	4:1
6	18-6f	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 2 mol%	Toluol	Piperidin	21 h, 100 °C	101	529	477, 518	116	116	6:1
7	18-6g	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 0.2 mol%	Toluol	Piperidin	3 d, 75 °C	102	477, 512	469, 510	27	27	9:1
8	18-6h	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 0.2 mol% CuI, 0.4 mol%	Toluol	Piperidin	3 d, 75 °C	97	470, 503	462, 503	25	25	11:1
9	18-6i	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 0.1 mol% CuI, 0.4 mol%	Toluol	Piperidin	3 d, 75 °C	99	473, 511	461, 503	6	6	11:1
10	18-6j	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 0.2 mol% CuI, 0.4 mol%	THF	Piperidin	3 d, 75 °C	106	522	466, 509	2	2	10:1
11	18-6k	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ , 0.2 mol% CuI, 0.4 mol%	DMF	Piperidin	3 d, 75 °C	100	471, 522	464, 511	6	6	9:1

4.3.2.1 Eigenschaften der dargestellten Netzwerke

Die Farben der erhaltenen Pulver unter Tageslicht reichen von blassgelb zu dunkelorange (Abbildung 12). Unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) fluoreszieren sie im Festkörper gelb, orange oder grünlich. Auch die Suspensionen in THF ($c = 1 \text{ mg/ml}$) weisen unter Tageslicht entweder eine gelbe oder eine orangene Farbe auf. Unter UV-Licht fluoreszieren die Suspensionen der nach PPE- und leicht modifizierten Bedingungen dargestellten Materialien vorwiegend bläulich, während die nach Thomas *et al.* synthetisierten Vertreter nicht die gleiche Fluoreszenzfarbe zeigen - sie reichen von blau über grünlich bis hin zu gelb.

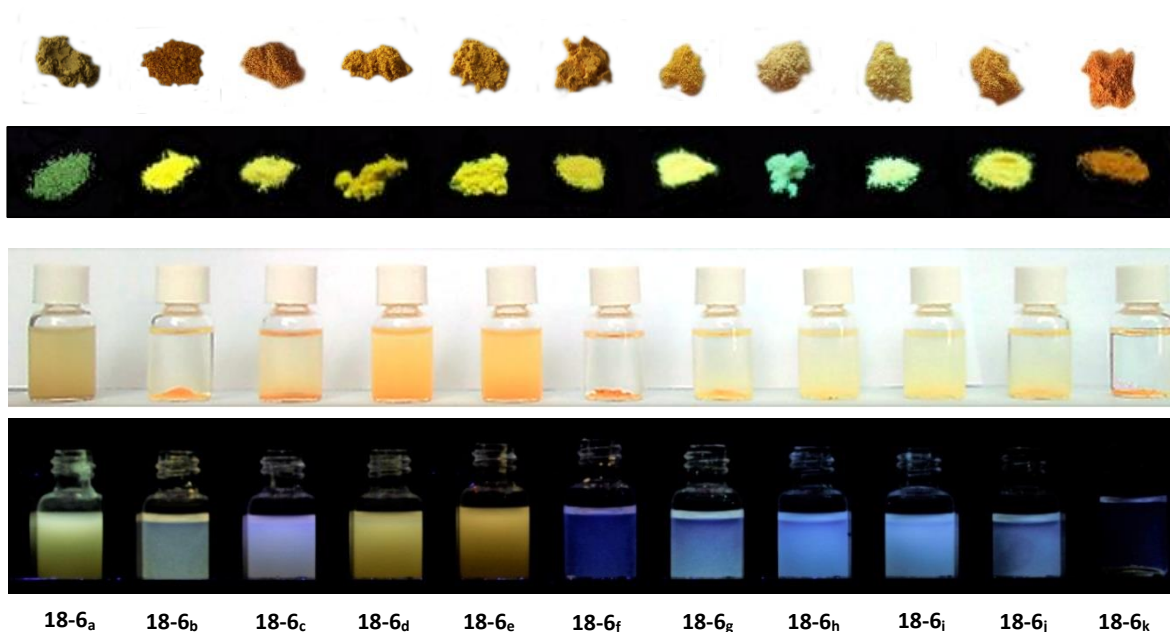


Abbildung 12: Habitus der dargestellten, Zinn-zentrierten mikroporösen Polymere im Festkörper (Reihe 1 und 2) und in Suspension mit THF, jeweils unter Tageslicht und UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Abbildung reproduziert aus [181] mit Genehmigung des Wiley-VCH-Verlags.

Die aufgenommenen Emissionsspektren der Materialien lassen sich, abhängig von der verwendeten Base, in zwei Gruppen einteilen (Abbildung 13). Die Polymere, die aus Triethylamin mit hohem Katalysatoranteil (2 mol%) dargestellt wurden, zeigen rotverschobene Emissionsmaxima verglichen mit solchen, die in Piperidin als Base synthetisiert wurden. Die Elementaranalysen ergaben für die meisten mit Piperidin synthetisierten Polymere Spuren von Stickstoff (0.10% - 0.73%), was auf eine mögliche Buchwald-Hartwig-Aminierung mit dem sekundären Amin hindeutet, welche zu der blauverschobenen Emission der resultierenden Netzwerke geführt haben könnte.^[147-148] Das gewählte Katalysatorsystem und das Lösungsmittel spielen hier scheinbar eine untergeordnete Rolle. Für die Netzwerke **18-6_{a-e}** unterscheiden sich die Emissionsmaxima nicht erwähnenswert voneinander, sie liegen zwischen $\lambda_{\text{em,max}} = 524 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{em,max}} = 541 \text{ nm}$ (Abbildung 13, oben, siehe auch Tabelle 8). Hier zeigen sich zusätzlich Schultern

im hypsochromen Bereich, die in Suspension stärker ausgebildet sind als im Festkörper. Bei den Polymeren **18-6_{f-k}** werden diese Schultern zu ausgeprägten Peaks, wodurch sich zwei Emissionsmaxima für diese Gruppe ergeben, welche im Festkörper zwischen $\lambda_{em,max} = 503$ nm und $\lambda_{em,max} = 529$ nm (Suspension: $\lambda_{em,max} = 503$ -518 nm) und zwischen $\lambda_{em,max} = 471$ nm und $\lambda_{em,max} = 480$ nm (Suspension: $\lambda_{em,max} = 461$ -477 nm) liegen (Abbildung 13, unten). Vergleicht man die erhaltenen Spektren mit dem der dargestellten Modellverbindung **43** (Abbildung 13, schwarz gestrichelte Linie), so ist die Fluoreszenz aller Polymere ihr gegenüber rotverschoben. Diese Beobachtung wurde auch von Scherf und Mitarbeitern für die Nanopartikel aus Tetrakis(4-bromphenyl)methan und 1,4-Diethinylbenzol berichtet (*vide supra*, Kapitel 2.2.3).^[79]

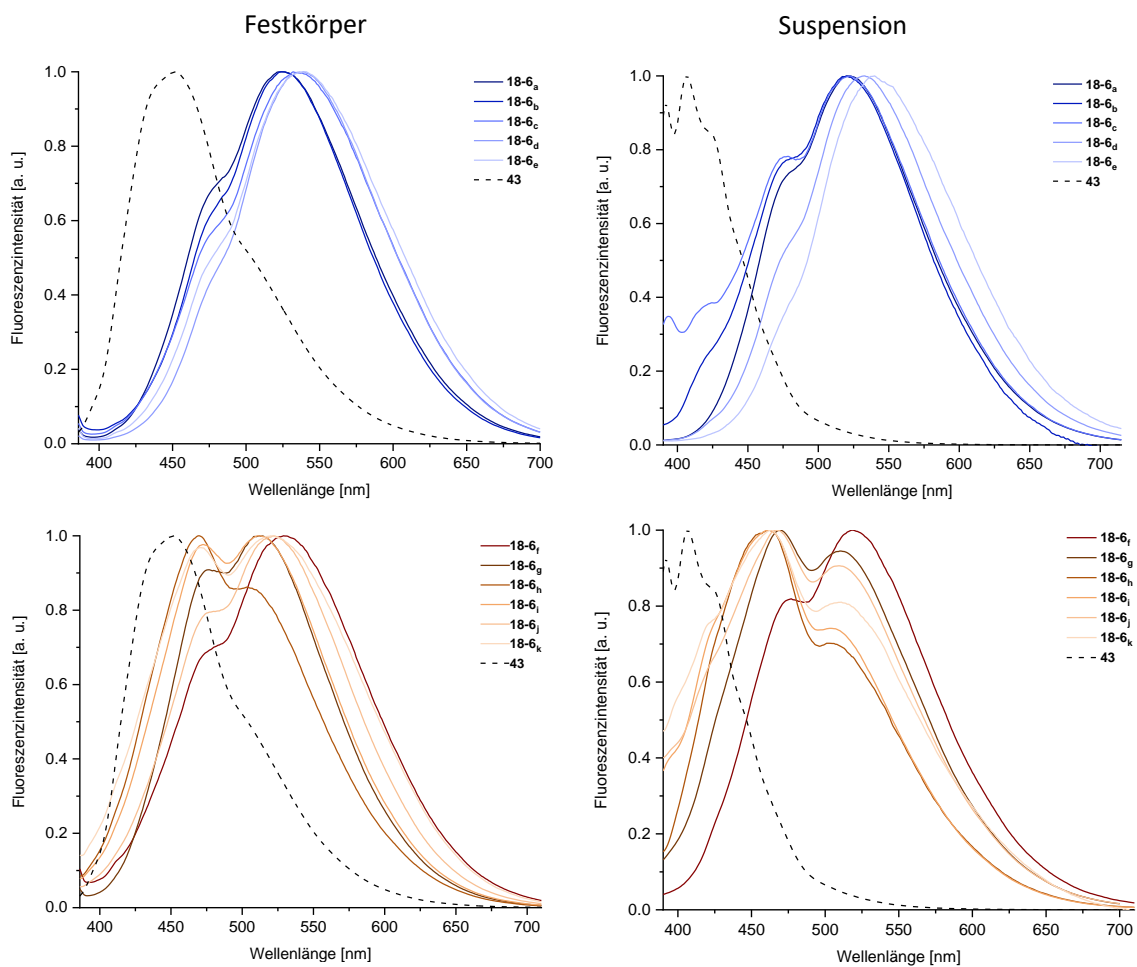


Abbildung 13: Emissionsspektren der Polymere **18-6_{a-k}** im Festkörper (links) und in Suspension (rechts), verglichen mit der Modellverbindung **43** (schwarz gestrichelte Linie).

Diese Verschiebung ist dadurch zu erklären, dass die räumliche Orientierung der optisch aktiven Bis(phenylethynyl)benzol-Einheiten eines relativ kleinen Moleküls wie der Modellverbindung **43** deutlich von der in einem Netzwerk abweicht. Die Chromophore können sich in dem Polymer aus dreidimensionalen Monomeren unterschiedlich gegeneinander ausrichten, liegen in verschiedenen Abständen zueinander und über das Zinnzentrum könnte eine 3D-Konjugation

stattfinden. Ähnliche Untersuchungen auf diesem Gebiet weisen zudem auf die Existenz von gekoppelten excitonischen Zuständen und verschiedenen Zerfallswegen aufgrund von Änderungen in der Packung, Orientierung und den Abständen zwischen den optisch aktiven Bestandteilen der Materialien hin.^[149-150] Die Kurven der Fluoreszenz-Lebensdauer der Polymere, aufgenommen am Emissionsmaximum, nehmen einen multiexponentiellen Verlauf (s. Anhang); eine weitere Bestätigung für unterschiedliche Orientierungen der organischen Linker im Netzwerk. Die Lebensdauer ist abhängig vom Emissionsmaximum, sie ist länger für das rotverschobene Maximum, was auf zusätzliche Effekte wie Excimerbildung oder Defekte hindeutet, die die optischen Eigenschaften der Polymere beeinflussen.

Sämtliche Elementaranalysen der Substanzen weichen für Kohlenstoff um mehrere Prozentpunkte von den berechneten ab (Wasserstoff: Abweichung 0.1-1.1%). Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop mit energiedisperser Röntgenanalyse (kurz: REM-EDS) in Kooperation mit dem geologischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg detektierten Spuren von Palladium, Phosphor und Iod, die jedoch aufgrund der Inhomogenität der Proben nicht exakt quantifiziert werden konnten. Da die Materialien weder mit Königswasser (konzentrierte Salz- und Salpetersäure, v/v 3:1), Peroxomonoschwefelsäure (Wasserstoffperoxid und konzentrierte Schwefelsäure) noch mit einer Mischung aus Salpeter- und Perchlorsäure aufgeschlossen und in Lösung gebracht werden konnten, war eine weiterführende Elementaranalyse beispielsweise *via* AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) nicht möglich.

Die IR-Spektren der Polymere **18-6_{a-k}** weisen Banden in ähnlicher Größenordnung und Intensität auf (vgl. Anhang). Die charakteristische C-H-Alkin-Streckschwingung bei 3300 cm^{-1} tritt im Vergleich zum Zinn-zentrierten Monomer **18** nur noch sehr schwach in Erscheinung, weshalb unreaktierte Endgruppen nur einen kleinen Teil ausmachen sollten (s. auch folgendes Kapitel 4.1.2.2). Die thermogravimetrische Analyse ergab thermische Stabilitäten von 380 °C bis zu 450 °C für die dargestellten Polymere, während das Monomer **18** ab 180 °C schmilzt (vgl. Anhang).

Die Porosität wurde durch Stickstoff-Sorptionsmessungen bei 77 Kelvin nach dreistündiger Evakuierung bei 80 °C bestimmt. Die Berechnung der Oberflächen erfolgte nach dem Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET). Nur wenige der dargestellten Polymere weisen eine ausgeprägte Oberfläche auf - die meisten der Reihe sind unter den gewählten Bedingungen nicht porös (Tabelle 8). Die höchsten Oberflächen wurden für das **18-6_a** und **18-6_e** bestimmt ($426\text{ m}^2/\text{g}$ und $753\text{ m}^2/\text{g}$, Tabelle 8, Eintrag 1 und 5). Das Netzwerk **18-6_a** wurde nach dem Protokoll von Thomas *et al.* dargestellt, während **18-6_e** einen anderen Katalysator und Toluol statt DMF als

Lösungsmittel vorsieht. Beide wurden mit einer Katalysatorladung von 2 mol% und Triethylamin als Base synthetisiert. Die Isotherme von **18-6_e** weist in ihrem Verlauf eine kleine Hysterese auf, ein Hinweis auf einen geringen mesoporösen Anteil in dem sonst mikroporösen Netzwerk (Abbildung 14, links).^[60,151] Bestätigt wird diese Annahme durch die berechnete Porengrößenverteilung, welche vorwiegend Poren von 1.56 nm Größe und ein weniger intensives

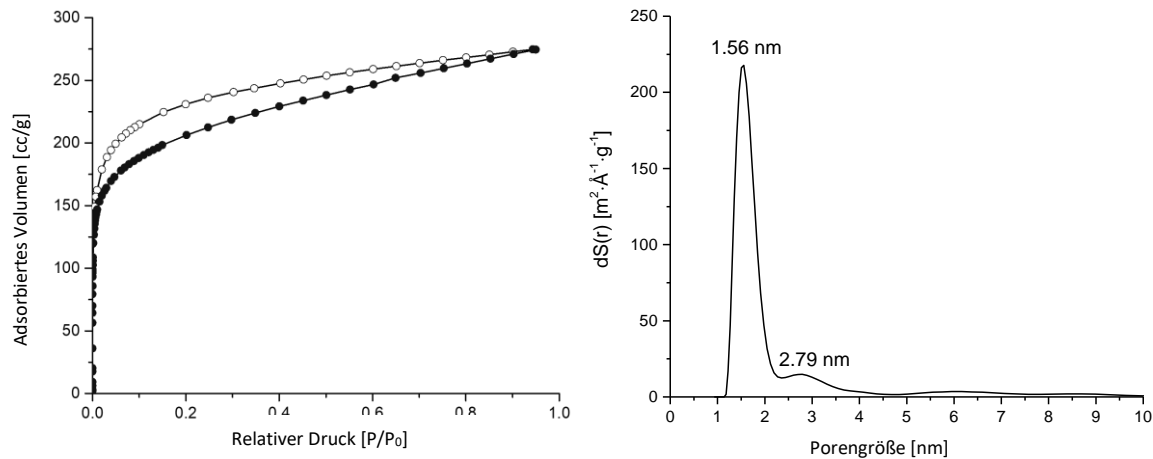


Abbildung 14: Stickstoffisotherme (links, gefüllte Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption, gemessen bei 77 K) und Porengrößenverteilung (berechnet mittels QSDFT: N₂ on carbon, cylindr./sphere pores, adsorption branch) von **18-6_e**, das den höchsten Wert des Screenings (753 m²/g) lieferte. Die übrigen Oberflächen wurden per 12-Punkt-Messung bestimmt und werden hier nicht gezeigt.

Signal bei 2.79 nm zeigt, das den kleinen Anteil an Mesoporen widerspiegelt (Abbildung 14, rechts). Die einzige weitere nennenswerte Oberfläche ist die von **18-6_f** mit 116 m²/g, das sich von **18-6_e** in der gewählten Base für die Synthese unterscheidet. Die übrigen Oberflächen wurden per 12-Punkt-Messung bestimmt, welche keine Porengrößen liefert und weshalb eine ausführliche Diskussion aller Porengrößen nicht möglich ist.

Im Allgemeinen ist keine kontinuierliche Entwicklung bezüglich der Porosität innerhalb der beiden gewählten Syntheseprotokolle erkennbar. Jedoch lässt sich für die Polymere nach dem Vorbild von Thomas *et al.* ein starker Lösungsmittelleffekt feststellen. Nur Netzwerke, die in DMF dargestellt wurden, sind porös (Tabelle 8, Einträge 1-4). Sobald als Lösungsmittel Toluol gewählt wurde, ist das erhaltene Material nicht porös. Reduktion der Katalysatorladung auf 0.2 mol% bzw. 0.1 mol% resultiert ebenfalls in nichtporösen Netzwerken, unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels (Tabelle 8, Einträge, 2, 7-11). Für 1,3,5-Triethinylbenzol als Monomer wurde bereits von einer Abhängigkeit zwischen Lösungsmittel und erhaltener BET-Oberfläche berichtet.^[60] Dabei wurde ebenfalls gefunden, dass DMF höhere Oberflächen als Toluol liefert. Auch das Katalysatorsystem spielt eine Rolle, denn das analog zu **18-6_e** dargestellte Netzwerk **18-6_d** unterscheidet sich lediglich in der Wahl des Katalysators (Pd(PPh₃)₄ für **18-6_d**, Pd(PPh₃)₂Cl₂

für **18-6_e**, Tabelle 8, Einträge 4+5). Möglich ist auch, dass durch manche Reaktionsbedingungen die Morphologie der Netzwerke modifiziert wird und somit beispielsweise die entstandenen Poren für Stickstoffsorption zu klein sind - oder durch andere, kleine Moleküle blockiert werden (z. B. Triphenylphosphin). Wie bereits beschrieben, weisen die mit Piperidin als Base dargestellten Polymere Spuren von Stickstoff auf, die von einer Nebenreaktion herrühren könnten, welche wiederum zu Verbindungen führen könnte, die die Poren verschließen oder ins Netzwerk eingebaut werden und dadurch zur Nicht-Porosität führen. Um die Strukturen der Polymere zu untersuchen und eventuelle Unterschiede aufzudecken, wurden exemplarisch von **18-6_e**, **18-6_f**

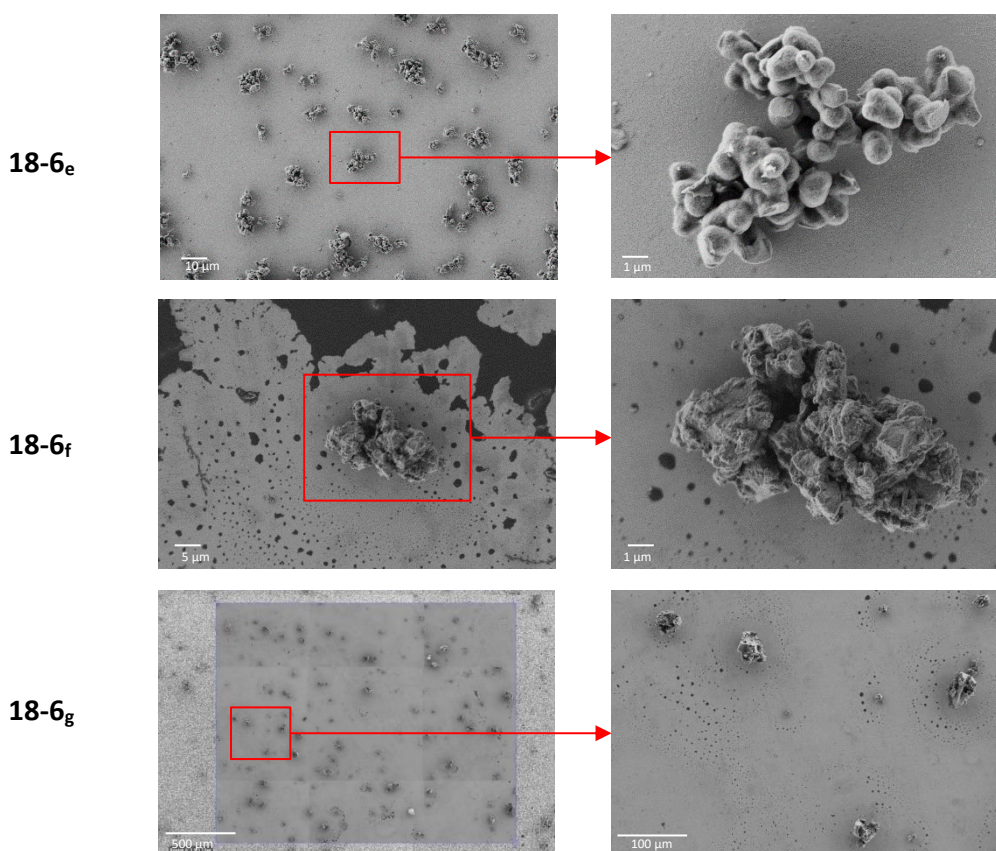


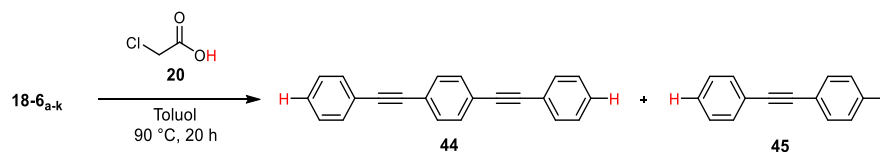
Abbildung 15: SEM-Aufnahmen der Polymere **18-6_e** (oben), **18-6_f** (Mitte) und **18-6_g** (unten).

und **18-6_g** Bilder mit dem Sekundärelektronenmikroskop (kurz: SEM) aufgenommen (Abbildung 15). Feine Partikel der Polymere wurden in Toluol suspendiert und wenige Mikroliter fassende Tropfen auf ITO-Folie aufgebracht. Die Aufnahmen wurden von Frau Dr. Irene Wacker am Bioquant der Universität Heidelberg gemacht und zeigen deutliche Unterschiede zwischen den drei Proben: Während **18-6_e**, welches die höchste Oberfläche besitzt, sphärische und gleichmäßig große Konglomerate formt, bestehen die Proben von **18-6_f** und **18-6_g** aus scharfkantigen Partikeln, die in Größe und Form variieren (Abbildung 15). Die Morphologie könnte abhängig von den Reaktionsbedingungen sein und zu den unterschiedlich hohen Oberflächen geführt haben.

Um weitere Aussagen bezüglich der Struktur der organischen Einheiten zwischen den Zinnzentren treffen zu können und um eine Korrelation zwischen Porosität und Konstitution herzustellen, wurden alle dargestellten Netzwerke mit Hilfe von Chloressigsäure aufgeschlossen und die Produkte analysiert.

4.3.2.2 Spaltung der Netzwerke und Analyse der Fragmente

In der vorangegangenen Masterarbeit wurde die Spaltung aller Zinn-Kohlenstoffbindungen in mittels Alkin-Alkin-Homokupplung dargestellten, Zinn-zentrierten Netzwerken durch Chloressigsäure mit anschließender nasschemischer Analyse entwickelt (vgl. Kapitel 2.3). Die Reaktion gibt unter Hydrodestannylierung die protonierten verbindenden organischen Linker frei, ohne dass die Säure dabei weitere Nebenreaktionen mit ihnen eingeht.^[114-115] Die in diesem Kapitel unter Sonogashira-Hagihara-Bedingungen dargestellten Polymere **18-6_{a-k}** waren ebenso für die Spaltung geeignet. Jedes der dargestellten Materialien wurde in Toluol suspendiert und mit einem Überschuss von 20 Äquivalenten an Chloressigsäure über Nacht bei 90 °C gerührt (Schema 22).



Schema 22: Spaltung der Polymere mittels Chloressigsäure und detektierte organische Fragmente.

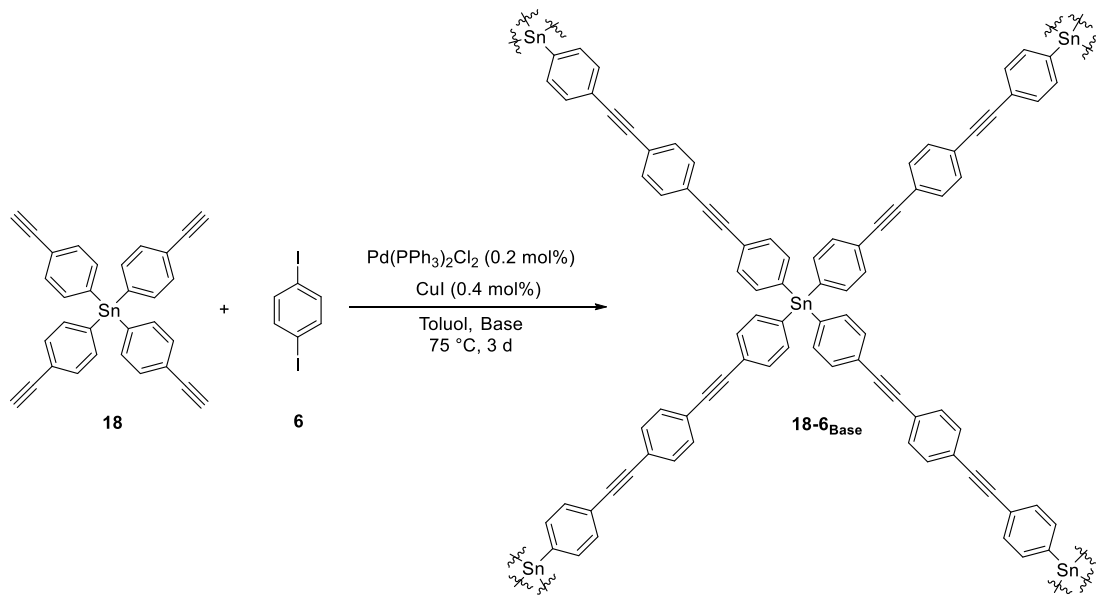
Nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat und Waschen mit Wasser bzw. nach Rühren über Kaliumcarbonat wurden GC-MS-Analysen der erhaltenen Lösungen durchgeführt. Die Spektren zeigen den erwarteten Linker **44** und das einfach-reagierte Monoalkin **45** (vgl. Anhang). Die Polymerisation ist demnach nicht vollständig abgelaufen. In einigen Fällen konnten zudem Spuren von unreaktierten Einheiten an Phenylacetylen detektiert werden, die jedoch verschwindend gering waren. Aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung kann nicht ausgeschlossen werden, dass sie in jeder Spallösung auftraten und sich im Zuge der Aufarbeitung verflüchtigten. Der Anteil unreaktierter Einheiten kann deshalb nicht genauer ermittelt werden. Die aufgenommenen IR-Spektren der Polymere zeigten, wie bereits erwähnt, jedoch nur sehr schwache Alkin-C-H-Schwingungen im Bereich von 3300 cm⁻¹, was die Annahme unterstützt, dass nur noch ein sehr kleiner Anteil an unreaktierten Alkin-Enden im Netzwerk vorliegt. Mittels GC-MS-Analyse wurden auch die Verhältnisse der beiden gefundenen Linker **44** und **45** zueinander

bestimmt (s. Tabelle 8). Die Resultate zeigen, dass die verwendeten Reaktionsbedingungen einen Einfluss auf den Umsatz der Reaktion haben. Im Allgemeinen lieferten die PPE-Bedingungen und deren Modifikationen mit 0.2 mol% Katalysator ein Verhältnis von 10:1 von **44** und **45** zueinander (Tabelle 8, Einträge 7-11), während die Polymere, die nach Thomas *et al.* mit 2 mol% Katalysator dargestellt wurden, häufig nur oder überwiegend Linker **44** beinhalten (Tabelle 8, Einträge 1, 3+4).

Abgesehen von den beiden diskutierten Verbindungen wurden keine weiteren organischen Moleküle mittels GC-MS-Analyse oder in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach säulenchromatographischer Aufarbeitung gefunden. Im Vergleich zu den schon länger bekannten PPEs ist dies überraschend, da solche in der Synthese mit Katalysatorladungen ab 2 mol% zur Bildung von Butadiin-Defekten neigen.^[152-153] Deren Entstehung war allerdings nicht nachzuweisen. Außerdem wurden auch keine stickstoffhaltigen Moleküle detektiert, die aus einer Nebenreaktion mit Piperidin herrühren und für den Einbau von Stickstoff in das Netzwerk sprechen könnten (*vide supra*). Die Spaltung durch Chloressigsäure konnte demnach nicht alle Fragen bezüglich der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen in den synthetisierten Netzwerken beantworten - sie kann jedoch die Bildung von Defekten ausschließen, indem sie die Natur der organischen Einheiten offenbart und somit eine bislang einzigartige Einsicht in die Struktur völlig unlöslicher Materialien gibt.

4.3.3 Basenscreening unter PPE-Bedingungen

Die optischen Eigenschaften und Oberflächen der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Polymere suggerieren, dass die Wahl der Base für Eigenschaften wie die Fluoreszenzfarbe ausschlaggebend sein könnte. Daher wurden weitere Experimente durchgeführt, um den Einfluss der Base bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen zu untersuchen (Schema 23). Hierfür wurden die Bedingungen nach Bunz, die auch zur Synthese von **18-6_g** dienten, ausgewählt. Diese lieferten das Polymer als blassgelbes Pulver unter Verwendung von 0.2 mol% Bistriphenylphosphin-palladium(II)dichlorid und 0.4 mol% Kupfer(I)iodid als Katalysatoren, Toluol als Lösungsmittel und Piperidin als Base. In Suspension mit THF wies dieses Netzwerk unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) eine blaue Emissionsfarbe auf und war nicht porös. Die Motivation lag nun auch darin, durch die Wahl der Base Emissionsfarbe und ebenso Porosität zu steuern, um Materialien mit hohen Oberflächen zu generieren. Anschließend sollte wiederum eine Sequenzanalyse per Umsetzung mit Chloressigsäure durchgeführt werden, welche die verbindenden organischen Einheiten freigibt. Dadurch können Aussagen bezüglich eines Zusammenhangs zwischen Umsatz und resultierenden Eigenschaften gemacht werden.



Schema 23: Reaktionsgleichung für das angestrebte Basenscreening.

Neben Piperidin wurden fünf weitere Basen getestet werden: Pyridin als aromatische Base, Pyrrolidin als zweites, sekundäres zyklisches Amin, Diisopropylamin als sekundäres, offenkettiges Amin, Triethylamin und Diisopropylethylamin als tertiäre Amine (Abbildung 16).

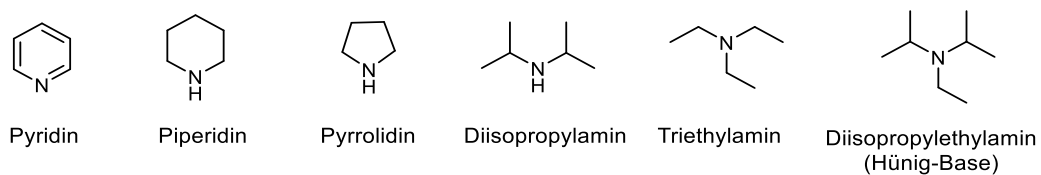


Abbildung 16: Strukturen der getesteten Basen.

Nach dreitägigem Rühren der jeweiligen Reaktionsmischung wurde diese filtriert, der gesammelte Feststoff in einem Mörser homogenisiert und gewaschen. Im Fall von Pyridin konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die Edukte Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannan **18** und 1,4-Diodbenzol **6** wurden nach Ende der Reaktionszeit unverändert durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachgewiesen. Die anderen Rohprodukte wurden einer Soxhlet-Extraktion aus Methanol über Nacht unterzogen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten lagen zwischen 63% für das aus Diisopropylethylamin synthetisierte Polymer und „104%“ für das Polymer mit Triethylamin als Base. Diese Zahlen geben erste Hinweise auf unterschiedlich hohe Umsätze bei der Reaktion.

4.3.3.1 Eigenschaften der dargestellten Netzwerke

Die Polymere sind im Festkörper blassgelb (**18-6_{Pip}**) bis hin zu braun (Abbildung 1, oben, **18-6_{Pyr}**). In THF bilden sie alle gelbliche Suspensionen. Im Festkörper unter UV-Licht fluoreszieren die dargestellten Polymere bis auf das aus Pyrrolidin synthetisierte Material intensiv gelb. In Suspension mit THF ($c = 1 \text{ mg/mL}$) weisen die Proben unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) unterschiedliche Emissionsfarben auf. Die zyklischen sekundären Amine Piperidin und Pyrrolidin führten zu blau fluoreszierenden Suspensionen, während das Polymer aus azyklischem sekundärem Diisopropylamin in Suspension im grünen Bereich emittiert und die Verwendung tertiärer Amine gelbliche Emission der Netzwerke hervorruft (Abbildung 17, unten).

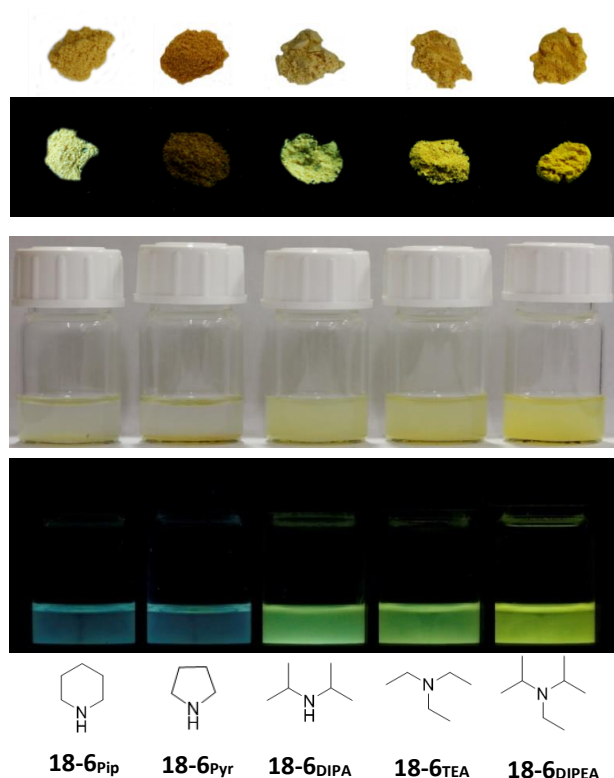


Abbildung 17: Habitus der dargestellten Polymere bei Tageslicht und unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) im Festkörper und in Suspension mit THF ($c = 1 \text{ mg/mL}$).

Emissionsspektren im Festkörper und in Suspension wurden aufgenommen (Abbildung 18), die zugehörigen Emissionsmaxima sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Spektren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: in die der Polymere aus zyklischen Aminen **18-6_{Pip}** und **18-6_{Pyr}** (Abbildung 18, oben) und die derer aus azyklischen Aminen **18-6_{DIPA}**, **18-6_{TEA}** und **18-6_{DIPEA}** (Abbildung 18, unten).

Im Festkörper weisen die Polymere der ersten Gruppe Emissionsmaxima von $\lambda_{\text{em,max}} = 512 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{em,max}} = 533 \text{ nm}$ auf. Ein zweiter, zum Maximum etwas blauverschobener Peak ist für **18-6_{Pip}** bei $\lambda = 471 \text{ nm}$ deutlich ausgeprägt (Abbildung 18, links oben, blaue Kurve). Diese liegt nahe dem Emissionsmaximum des erwarteten Linkers **44** (Abbildung 18, links oben, schwarz gestrichelte

Kurve, $\lambda_{em,max} = 463$ nm). Die Intensität dieses Signals ist bei **18-6_{Pyr}** sehr gering, es ist nur noch als schwache Schulter zu erkennen. Die Polymere, bei denen azyklische Basen zur Synthese verwendet wurden, besitzen im Festkörper Emissionsmaxima zwischen $\lambda_{em,max} = 519$ nm und $\lambda_{em,max} = 536$ nm (Abbildung 18, links unten). Die Kurvenverläufe ähneln sich untereinander sehr, sind jedoch deutlich rotverschoben im Vergleich zum erwarteten Linker **44**. Sie beinhalten aber ebenfalls die mäßig ausgeprägte, blauverschobene Schulter um $\lambda = 470$ nm.

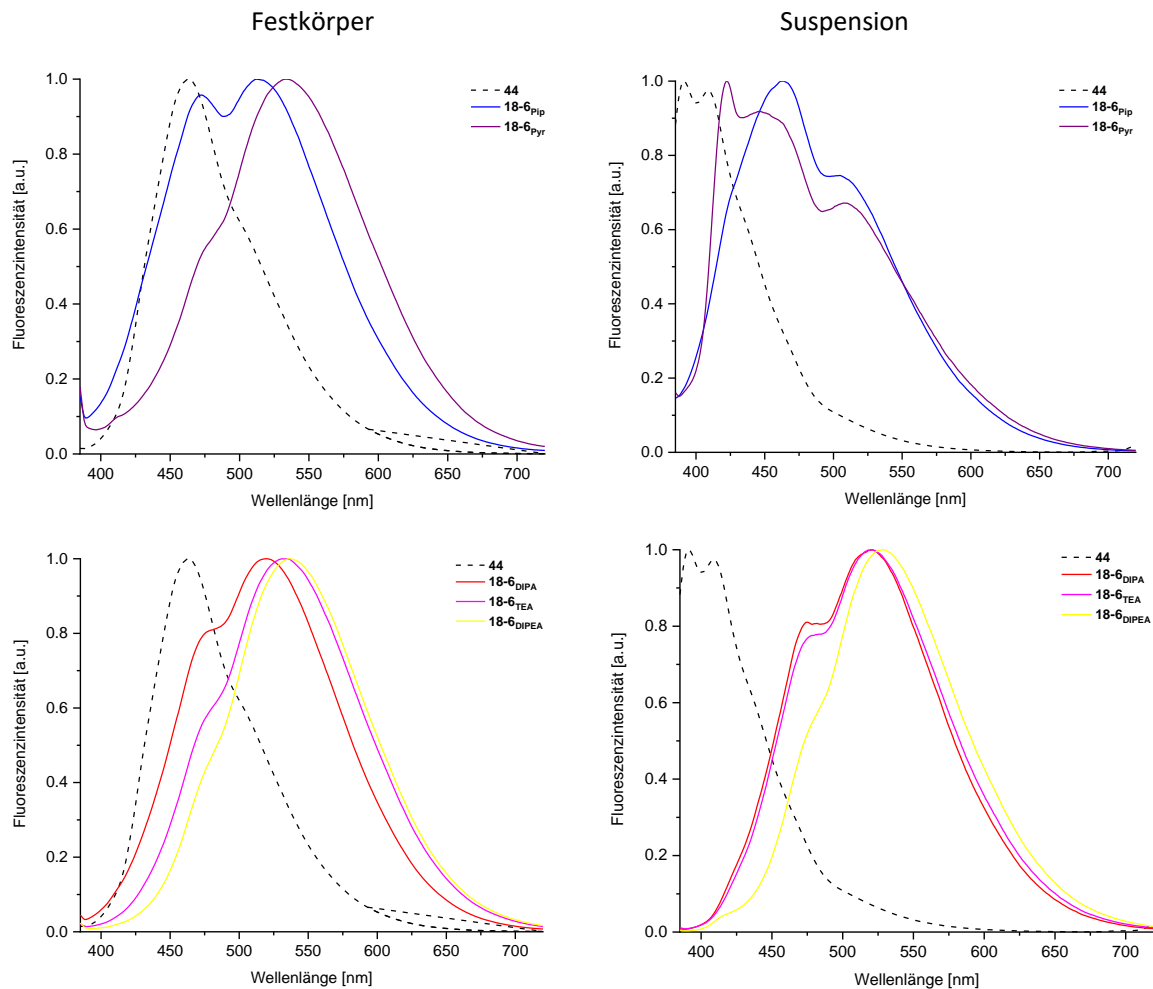


Abbildung 18: Emissionsspektren im Festkörper (links) und in Suspension mit THF (rechts, $c = 1$ mg/mL).

In Suspension mit THF zeigen die Spektren von **18-6_{Pip}** und **18-6_{Pyr}** einen ebenso von den übrigen Polymeren abweichenden Verlauf mit zahlreichen Schultern und Emissionsmaxima bei $\lambda_{em,max} = 464$ nm bzw. $\lambda_{em,max} = 422$ nm, entsprechend der sichtbaren blauen Emissionsfarbe (Abbildung 18, rechts oben, Tabelle 9). Der Linker **44** emittiert hierzu blauverschoben (Abbildung 18, rechts oben, schwarz gestrichelte Kurve). Für die Polymere aus Basen mit offenkettigen Alkylresten ergaben sich wiederum untereinander ähnliche Spektren mit Maxima im grün-gelben Bereich von $\lambda_{em,max} = 520$ bis von $\lambda_{em,max} = 528$ nm (Abbildung 18, rechts unten). Es

wurde auch die blauverschobene Schulter erneut beobachtet. Verglichen mit dem Emissionsspektrum des Linkers ist die Fluoreszenz deutlich rotverschoben.

Tabelle 9: Emissionsmaxima im Festkörper und in Suspension in Abhängigkeit der verwendeten Base und berechnete BET-Oberflächen.

Nr	$\lambda_{\max,em}$ [nm] Festkörper	$\lambda_{\max,em}$ [nm] Suspension	Zersetzungs- temperatur [°C]	BET- Oberfläche [m ² /g]	Porengrößen [nm]
44	463	409, 391	-	-	-
18-6_{Pip}	512	464	450	15	3.93
18-6_{Pyr}	533	422	450	7	3.94
18-6_{DIPA}	519	521	350	338	1.73
18-6_{TEA}	534	520	350	463	1.56
18-6_{DIPEA}	536	528	350	468	1.50

Die thermogravimetrische Analyse der synthetisierten Materialien ergab eine höhere Stabilität für die aus den zyklischen Basen hergestellten Vertreter - diese sind bis ca. 450 °C stabil, während sich die übrigen Polymere ab 350 °C zersetzen. Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen für **18-6_{Pip}** und **18-6_{Pyr}** im Vergleich mit dem des Monomers **18** keine Alkin-C-H-Streckschwingung im Bereich von 3300 cm⁻¹ mehr, ein Hinweis auf nahezu vollständige Umsetzung der Alkineinheiten. Dies könnte eine Erklärung für die enorme thermische Stabilität sein, da die übrigen Netzwerke aus azyklischen Basen noch eine schwache Bande in diesem Bereich aufweisen und damit auf einen höheren Anteil unreaktierter terminaler Alkine hindeuten (vgl. Anhang).

Die BET-Oberflächen wurden durch Gassorptionsexperimente mit Stickstoff bei 77 K ermittelt (Abbildung 19, links). Für die Polymere **18-6_{Pip}** und **18-6_{Pyr}** aus den zyklischen Basen Piperidin und Pyrrolidin ergaben sich Werte von 15 m²/g bzw. 7 m²/g, sie sind somit kaum porös. Im Gegensatz hierzu wurden für die Polymere **18-6_{DIPA}**, **18-6_{TEA}** und **18-6_{DIPEA}** Oberflächen von 338 m²/g, 463 m²/g und 468 m²/g ermittelt. Die Porengrößenverteilungen lassen sich ebenfalls in zwei Gruppen einteilen (Abbildung 19, rechts). Für die Polymere aus azyklischen Basen wurden Mikroporen von 1.73 nm, 1.56 nm und 1.50 nm berechnet. Die Porengrößen der anderen beiden Polymere beliefen sich auf 3.93 nm bzw. 3.94 nm (vgl. auch Tabelle 9). Deren Werte sind jedoch aufgrund der sehr niedrigen Oberfläche nicht unbedingt verlässlich.

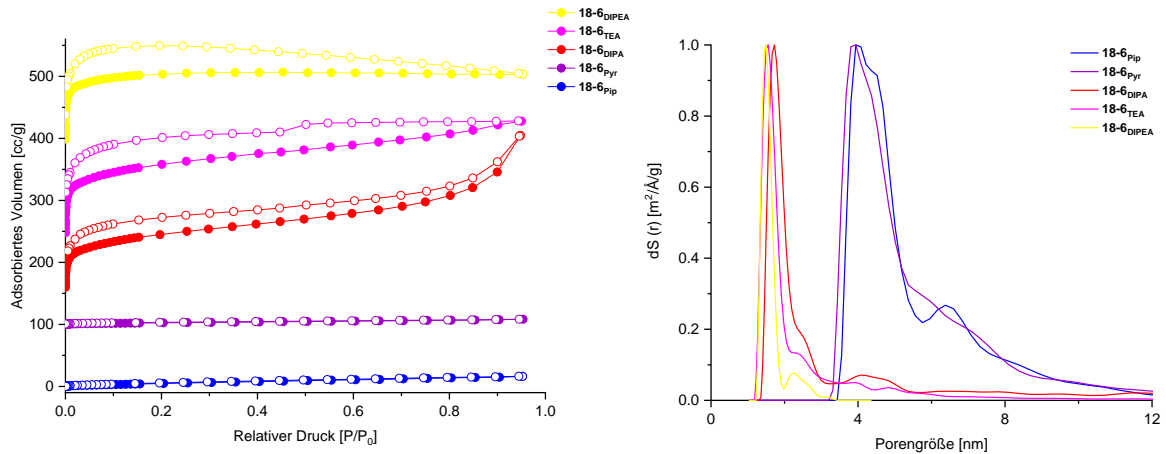


Abbildung 19: Stickstoffisothermen der Polymere (links) und zugehörige Porengrößenverteilungen (rechts).

Aufgrund der ermittelten Eigenschaften ist ein Einfluss der Natur der Base auf den Reaktionsmechanismus bzw. die Höhe des Umsatzes der Polymerisation zu vermuten. Basen ähnlicher Struktur (beispielsweise Piperidin/Pyrrolidin sowie Triethylamin/Diisopropylethylamin) führen nicht nur zu vergleichbaren optischen Eigenschaften der Polymere, sondern sie lassen sich auch anhand der ermittelten BET-Oberflächen in Gruppen einteilen. Die nachfolgende Spaltung mittels Chloressigsäure sollte Erklärungen für die Abhängigkeiten liefern.

4.3.3.2 Spaltung mit Chloressigsäure

Innerhalb des Basenscreenings wurden ebenfalls Spaltungsreaktion durchgeführt und die Produkte nasschemisch analysiert. Durch den Aufschluss mit der Säure **20** sollten die enthaltenen Linker identifiziert und eine mögliche Erklärung für die Eigenschaften gefunden werden (Schema 24).



Schema 24: Spaltung der Polymere mittels Chloressigsäure.

Tabelle 10: Durch GC-MS-Analyse bestimmte Verhältnisse von Linker **44** zu einfach reagiertem Fragment **45**.

Nr	Polymer	Verhältnis Linker 44:45
1	18-6_{Pip}	11:1
2	18-6_{Pyr}	9:1
3	18-6_{DIPA}	5:1
4	18-6_{TEA}	5:1
5	18-6_{DIPEA}	5:1

Die Spaltung erfolgte hierbei analog der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Vorschrift. GC-MS-Analysen und NMR-Spektroskopie lieferten wie erwartet Signale für den erwarteten Linker **44** und monoreagierte Verbindung **45**. Es wurden, analog zu den Experimenten im vorangegangenen Kapitel, keine weiteren Moleküle gefunden, die einen Hinweis auf Nebenreaktionen oder Defekte geben. Mit Hilfe der GC-MS-Spektren wurden die Verhältnisse von monoreasierter Verbindung **45** und des Linkers **44** zueinander bestimmt (Tabelle 10). Dies ergab für die Netzwerke aus Piperidin und Pyrrolidin höhere Anteile von **44** gegenüber **45** als für die übrigen Polymere.

Vergleicht man die Verhältnisse der Linker zueinander mit der sichtbaren Fluoreszenzfarbe in Suspension, so ergibt sich für hohe Anteile an **44** eine blaue Emission, während für geringere Verhältnisse um 5:1 (**44:45**) die Emission im grünen oder gelben Bereich liegt. Diese Aussage lässt sich auch auf die Polymere aus dem Screening in Kapitel 4.3.2 übertragen. Aus den Werten kann geschlossen werden, dass mit Piperidin und Pyrrolidin höhere Umsätze bei der Kupplung erreicht werden als mit den offenkettigen, alkyischen Basen. Diese Feststellung wird auch durch die erhöhte thermische Stabilität und das Fehlen von C-H-Alkin-Schwingungen in den

aufgenommenen IR-Spektren unterstützt und deutet darauf hin, dass der Umsatz bei der Polymerisation maßgeblich zur erhaltenen Emissionsfarbe beiträgt. Ebenso wurde unter den gewählten Bedingungen auch ein Einfluss auf die Porosität entdeckt. Ab einem Verhältnis von 9:1 oder höher wurden Materialien erhalten, die Oberflächen unter $25 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Lagen höhere Anteile von einfach reagiertem **45** im Polymer vor, wurden hingegen Oberflächen zwischen $338 \text{ m}^2/\text{g}$ und $468 \text{ m}^2/\text{g}$ bestimmt. Dies gilt überdies auch für die nach PPE-Protokoll dargestellten Netzwerke in Kaptiel 4.3.2.

Die gemessenen Emissionsmaxima (in Suspension) aller Zinn-zentrierten Polymere dieses Kapitels stehen in einem Zusammenhang mit den berechneten BET-Oberflächen der Materialien (Abbildung 20). Liegt die Emission im blauen Bereich, so ergeben sich niedrige Oberflächen unter $25 \text{ m}^2/\text{g}$. Fluoreszieren die Polymere in einem niederenergetischen Wellenlängenbereich von $\lambda_{\text{em,max}} = 520 \text{ nm}$ - 540 nm , so wurden überwiegend höhere Oberflächen von 100 - $750 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden.

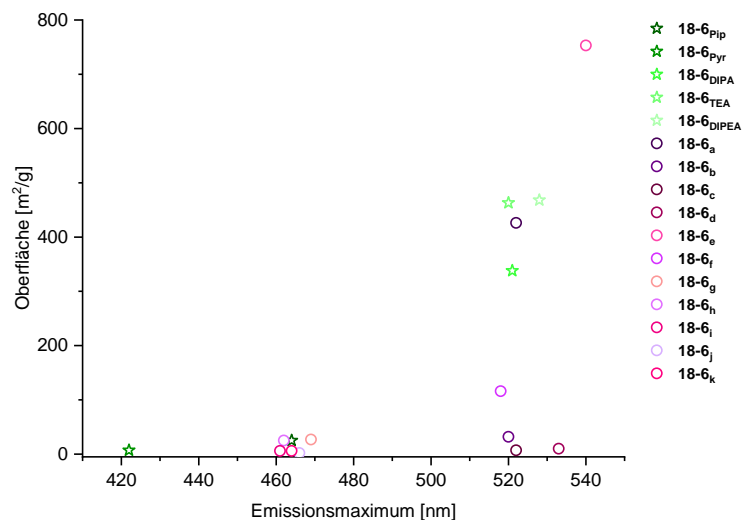


Abbildung 20: Abhängigkeit zwischen Emissionsmaximum der Polymere in Suspension und berechneter Oberfläche.

Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass ein höherer Umsatz während der Polymerisation zu einer dichteren „Packung“ der Stränge zueinander führt und dadurch Materialien mit blauer Emissionsfarbe und niedrigen Oberflächen entstehen. Ist der Umsatz geringer, so ist auch der Vernetzungsgrad kleiner, es resultieren Polymere mit „aufgelockerter“ innerer Struktur, deren Emissionsmaxima im grün-gelben Bereich liegen und deren Oberflächen deutlich höher sind. Dadurch sind die Eigenschaften solcher Polymere steuerbar, indem geeignete Reaktionsbedingungen gewählt werden.

4.4 Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere

Die dargestellten zinnhaltigen, mikroporösen Polymere enthalten einfache Bis(phenylethynyl)benzol-Einheiten als verbindende Elemente zwischen den Zinnzentren. Die gezielte Synthese von MOFs und organischen, mikroporösen Polymeren mit definierter Länge der Bausteine und die Auswirkungen der Variation der Linkerlänge auf die Eigenschaften der Netzwerke wurden bereits von einigen Arbeitsgruppen untersucht.^[53-54,154] Unter anderem stellte die Arbeitsgruppe um Cooper Poly(arylenethinyl)-Netzwerke auf Basis von 1,4-Diethynylbenzol und 1,3,5-Triethynylbenzol dar und stellte fest, dass die Oberflächen mit zunehmender Länge der verbindenden Glieder kleiner wird, da sich die Flexibilität im Netzwerk erhöht.^[58] Im Folgenden sollte das Zinn enthaltende Monomer **18** um je eine Phenyleinheit verlängert werden, um Verbindung **31** zu generieren und diese mit 1,4-Diethoxy-2,5-diiodbenzol in Sonogashira-Kupplungen umzusetzen (Abbildung 21). Die Substitution sollte die Löslichkeit der verbindenden organischen Einheit gewährleisten. Es sollten verschiedene, literaturbekannte Syntheseverfahren getestet und resultierende Eigenschaften verglichen werden. Durch die Verlängerung der Reste und die Spaltbarkeit der Zinn-Kohlenstoffbindungen sollte jeweils der Anteil unreaktiver Endgruppen im Polymer bestimmt werden und ein Zusammenhang zu den Eigenschaften hergestellt werden. Bei der Verwendung des kürzeren Monomers **18** konnte dies aufgrund der Flüchtigkeit von Phenylacetylen nicht erfolgen.

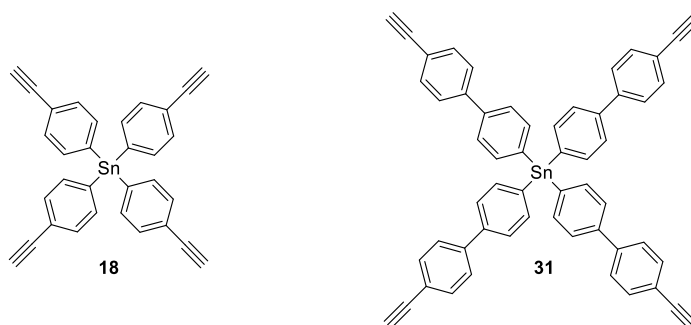
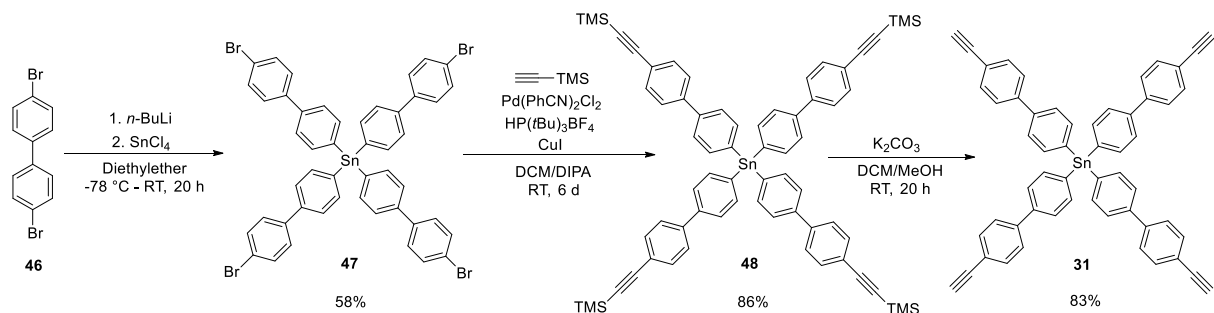


Abbildung 21: Struktur des Monomers **18** und der um je einen Phenylring verlängerten Verbindung **31**.

4.4.1 Synthese der Monomere und des organischen Linkers

Für die Synthese des um je einen Phenylring verlängerten Monomers **31** wurde eine Syntheseroute ähnlich der in Kap. 4.1.1 beschriebenen entwickelt (Schema 25). Ausgehend von 4,4'-Dibrom-1,1'-biphenyl **46** wurde mit *n*-Butyllithium einfach lithiiert und *in situ* mit Zinn(IV)chlorid zum Bromid **47** umgesetzt. Anschließend wurde eine Sonogashira-Reaktion in Anlehnung an die Bedingungen nach Fu *et al.*^[51] durchgeführt, um die TMS-geschützte Verbindung **48** zu generieren, die durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat entschützt wurde.



Schema 25: Syntheseroute zum tetraedrischen, um je einen Phenylring verlängerten Monomer **31**.

Die erhaltenen farblosen Feststoffe **47**, **48** und **31** sind im Vergleich zum kürzeren Monomer **18** deutlich schlechter in organischen Lösungsmitteln löslich und sind nicht kristallin, sondern amorphe Pulver.

Die Verlängerung der Reste um einen Phenylring haben zur Folge, dass das Monomer intensiv blau fluoresziert (Abbildung 22). Das Emissionsmaximum liegt bei $\lambda_{em,max} = 422$ nm in Lösung mit THF (Schwarze Kurve) und bei $\lambda_{em,max} = 426$ nm im Festkörper (rote Kurve).

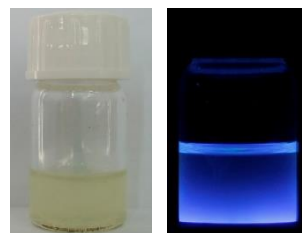
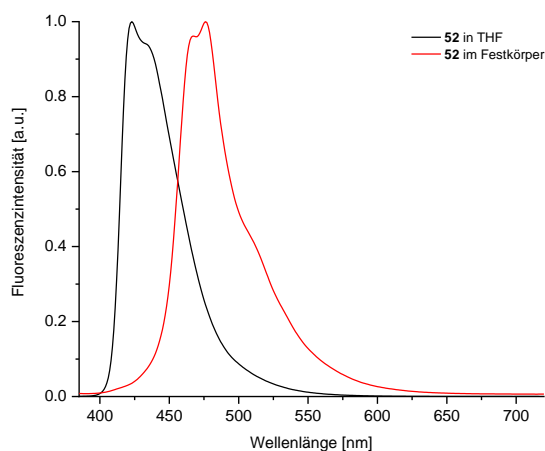
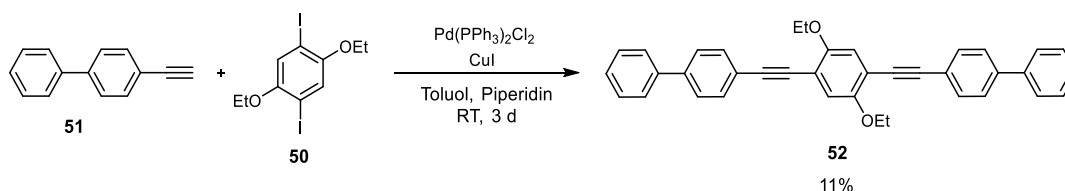


Abbildung 22: Links: Emissionsspektrum im Festkörper und in Lösung (THF) des Monomers **31**. Rechts: Verbindung **31** in Lösung unter Tageslicht und unter UV-Licht (THF, $\lambda = 365$ nm).

Um die Eigenschaften des organischen Linkers zwischen den Zinnzentren der geplanten Netzwerke im Vorfeld zu untersuchen, wurde Verbindung **52** dargestellt. Dazu wurde **51** in einem dreifachen Überschuss mit **50** in einer Sonogashira-Kupplung mit Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)dichlorid und Kupfer(I)iodid als Katalysatoren umgesetzt (Schema 26).



Schema 26: Synthese des Linkers **52**, der sich zwischen den Zinnzentren der geplanten Netzwerke befindet.

Die Verbindung wurde in geringer Ausbeute von 11% erhalten, da sie aufgrund ihrer niederen Löslichkeit nur sehr schlecht säulenchromatographisch aufzureinigen war. Durch Kristallisation in einem DCM/Methanol-Gemisch wurde ein geeigneter Kristall zur Röntgenstrukturanalyse als Konstitutionsbeweis erhalten (Abbildung 23). Aufgrund ihrer Molekularmasse von 518 g/mol wurde die Tauglichkeit von **52** zur GC-MS-Analyse getestet. Die Verbindung konnte trotz einer Ausdehnung der Retentionszeit von 30 min auf 60 min nicht detektiert werden. Dieser Fakt und die schlechte Löslichkeit der Verbindung könnten zu Schwierigkeiten bei der nasschemischen Analyse der Spaltprodukte der Polymere führen.

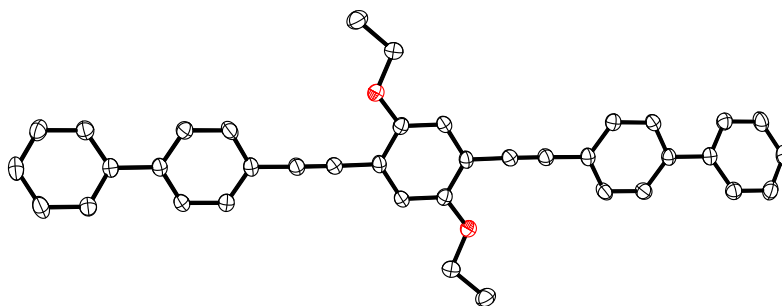


Abbildung 23: Erhaltene Kristallstruktur von Verbindung **52**.

Die Verbindung fluoresziert im Festkörper und in Lösung intensiv blau (Abbildung 24, rechts). Die Emissionsspektren nehmen im Festkörper und Suspension einen ähnlichen Kurvenverlauf, mit Maxima von $\lambda_{em,max} = 423$ nm in Lösung und etwas rot verschobener Fluoreszenz bei $\lambda_{em,max} = 476$ nm im Feststoff (Abbildung 24, links). Damit ist die Wellenlänge des Emissionsmaximums des Linkers um etwa 50 nm rotverschoben zu der des Monomers **31**.

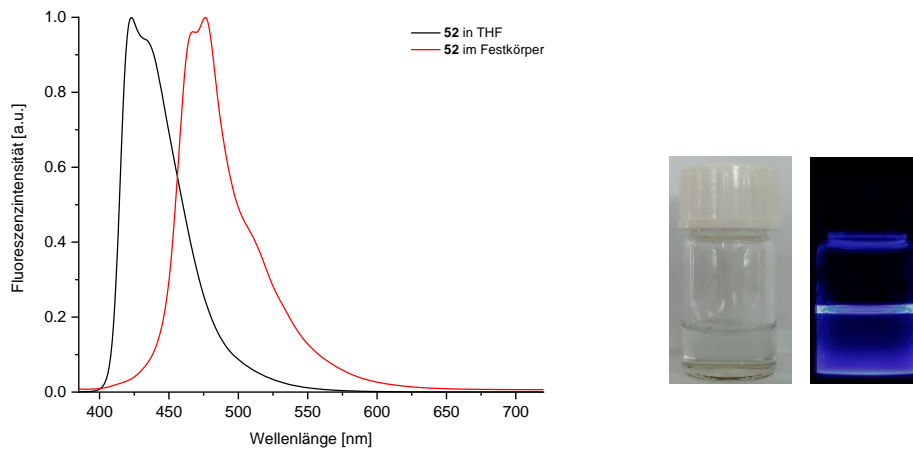
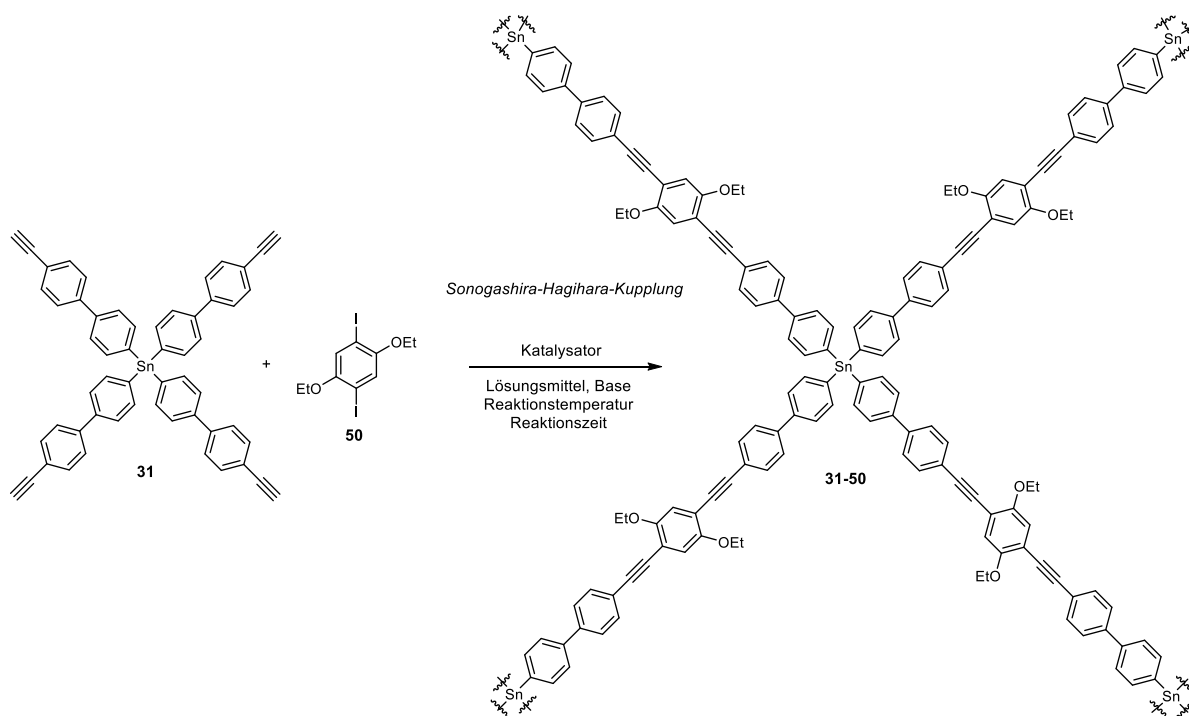


Abbildung 24: Links: Emissionsspektren im Festkörper (schwarz) und Lösung (THF, rot). Rechts: Verbindung **52** in Lösung (THF) unter Tageslicht und unter UV-Licht ($\lambda = 365$ nm).

4.4.2 Polymersynthese und -charakterisierung

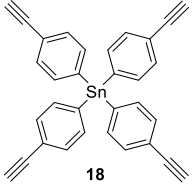
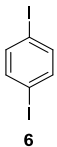
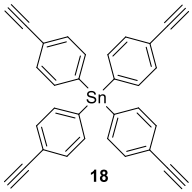
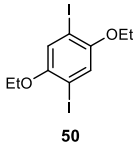
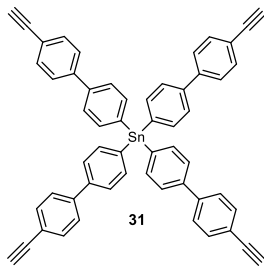
Die Polymere **31-50** wurden durch Sonogashira-Hagihara-Kupplung von **31** mit **50** dargestellt (Schema 27). Im vorangegangenen Kapitel wurde gezeigt, dass die Synthesebedingungen einen enormen Einfluss auf den Umsatz und die resultierenden Eigenschaften haben. Nun wurden verschiedene Syntheseprotokolle getestet, um die Auswirkungen derer auf die Eigenschaften von **31-50** zu untersuchen (Tabelle 11).



Schema 27: Syntheschema zu den geplanten porösen Polymeren mit verlängertem organischen Linker.

Zum Vergleich der Porosität und Emission wurde nicht nur das nach Thomas *et al.* dargestellte **18-6_a** (Tabelle 11, Eintrag 1, vgl. Kapitel 4.3.1) herangezogen, sondern auch ein weiteres Polymer mit 1,4-Diethoxy-2,5-diiodbenzol und dem verkürzten Zinn-Baustein **18**, dargestellt (Tabelle 11, Eintrag 2).^[145] Dadurch sollte der Einfluss von Ethoxysubstituenten auf die Polymereigenschaften ermittelt werden. Für die Polymere mit verlängertem Linker wurde neben den Bedingungen nach Thomas (Tabelle 11, Eintrag 3) auch ein Protokoll von Cooper verwendet, welches eine höhere Katalysatorladung, Toluol als Lösungsmittel und eine etwas niedrigere Temperatur vorsieht (Tabelle 11, Eintrag 4).^[58] Darüber hinaus wurden die in Kapitel 4.3 zu den höchsten Oberflächen führende Synthesevorschrift und die Bedingungen zur Darstellung von Poly(*para*-phenylen)ethynylen (PPEs) nach Bunz erprobt (Tabelle, 11, Einträge 5 und 6).^[146]

Tabelle 11: Durchgeführte Reaktionen zur Synthese von mikroporösen Polymeren mit verlängerten Linkern und Vergleichsmaterialien.

Nr	Abkürzung Polymer	Monomer 1	Monomer 2	Synthesebedingungen	Ausbeute in %
1	18-6_a			Pd(PPh ₃) ₄ , 2 mol% DMF, NEt ₃ , 100 °C, 21 h	97
2	18-50			Pd(PPh ₃) ₄ , 2 mol%, DMF, NEt ₃ , 100°C, 21 h	91
3	31-50_a		50	Pd(PPh ₃) ₄ , 2 mol% DMF, NEt ₃ , 100 °C, 21 h	80
4	31-50_b	31	50	Pd(PPh ₃) ₄ 8 mol%, CuI 16 mol% Toluol, NEt ₃ , 80°C, 24 h	76
5	31-50_c	31	50	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ 2 mol% Toluol, NEt ₃ , 100 °C, 21 h	80
6	31-50_d	31	50	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ 0.2 mol%, CuI 0.4 mol%, Toluol, Piperidin, 75 °C, 3d	70

Die Reaktionsmischungen wurden analog zu den im vorangegangenen Kapitel synthetisierten Materialien aufgearbeitet. Die Ausbeuten der Polymere aus verlängertem Monomer **31-50** lagen zwischen 70% für **31-50_d** und 80% für **31-50_a** und **31-50_c**, also deutlich unter denen der im

vorherigen Kapitel besprochenen Polymere. Dies ist vermutlich durch die geringere Löslichkeit des Monomers zu erklären.

4.4.2.1 Eigenschaften den dargestellten Netzwerke

Während das aus dem verkürzten Monomer **18** und 1,4-Diiodobenzol **6** dargestellte Material **18-6_a** eine grünliche Farbe unter Tageslicht aufwies, wechselte die Farbe durch Einführung der Ethoxyreste zu orange (Abbildung 24, **18-50**). Die Fluoreszenzfarbe der Suspensionen wurde durch die Ethoxygruppen von blau nach orange verschoben. Die Verwendung von **31** unter identischen Bedingungen führte zur Verschiebung der Fluoreszenzfarbe ins Gelbliche (Abbildung 24, **31-50_a**). Interessant stellte sich die Änderung von DMF zu Toluol als Lösungsmittel und höherer Katalysatorladung dar. Hier wechselte die Emission in Suspension zu tiefblau, während die Festkörperfluoreszenz relativ schwach ausfällt (Abbildung 24, **31-50_b**, Cooper-Bedingungen). Die Reaktionsbedingungen, die im vorangegangenen Kapitel die höchste Oberfläche (753 m²/g) und gelbe Emission in Suspension lieferte, ergaben mit dem verlängerten Monomer eine blaue

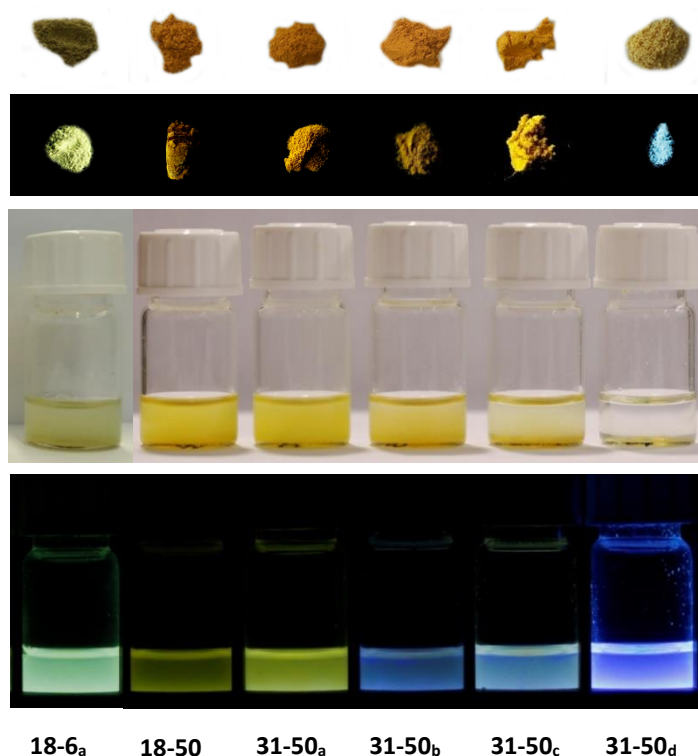


Abbildung 24: Habitus der dargestellten Polymere unter Tageslicht und unter UV-Licht ($\lambda = 365$ nm), im Festkörper und in Suspension mit THF ($c = 1$ mg/mL).

Fluoreszenz in Suspension und eine intensiv gelbe Emissionsfarbe im Festkörper (Abbildung 24, **31-50_c**). Das Syntheseprotokoll nach Bunz resultierte in einem blassgelben Material, das im

Festkörper bläulich emittierte und auch in Suspension intensiv blau fluoreszierte (Abbildung 24, 31-50_d).

Es wurden Emissionsspektren der Polymere im Festkörper und in Suspension aufgenommen, welche anhand ihrer Verläufe in zwei Gruppen eingeteilt werden können (Abbildung 25, oben und unten). Das mit dem verkürzten Monomer **18** dargestellte Polymer **18-6_a** weist im Festkörper ein Emissionsmaximum von $\lambda_{em,max} = 524$ nm auf (Abbildung 25, links oben). Die Substitution des 1,4-Diiodbenzols mit zwei Ethoxygruppen führte zu einer leichten Rotverschiebung auf

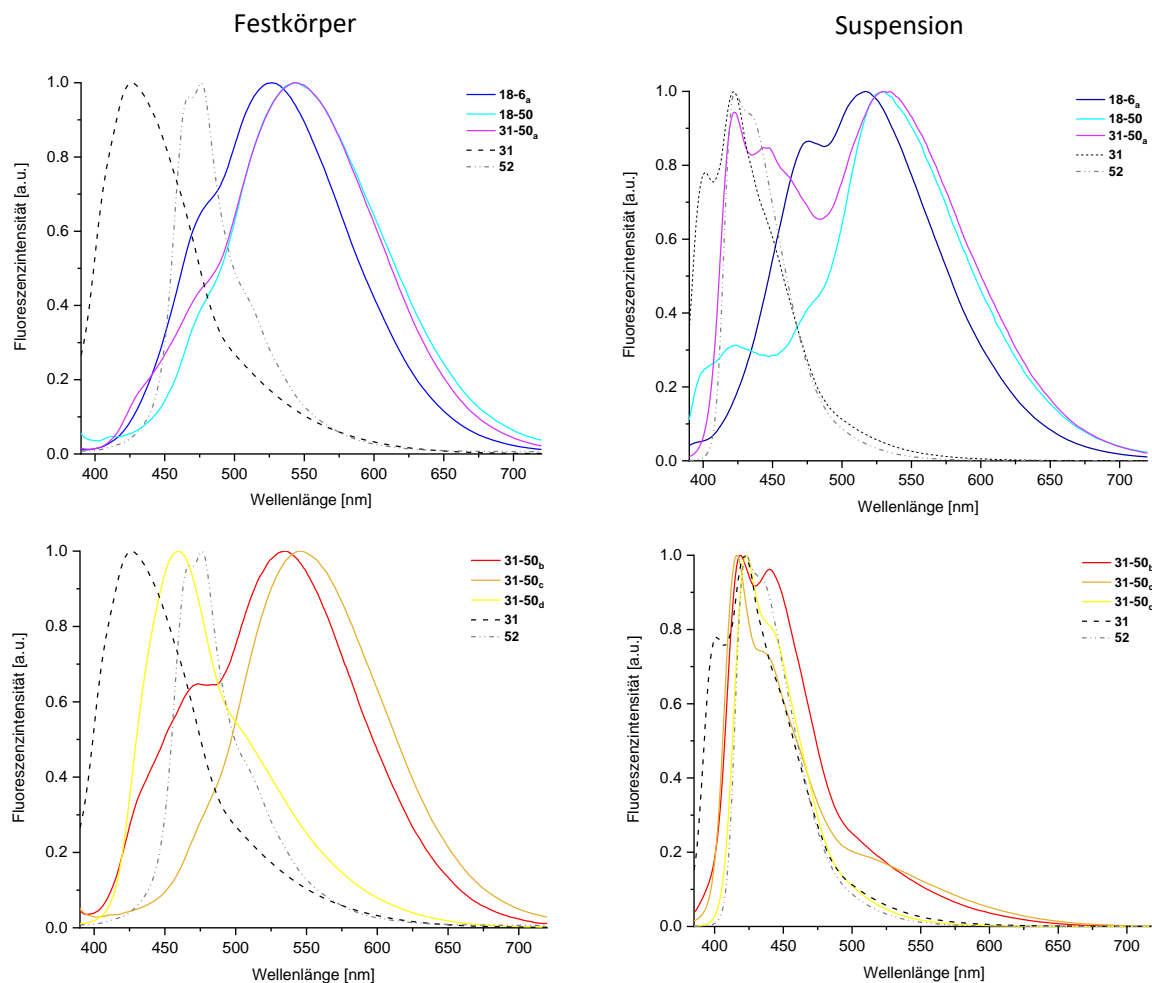


Abbildung 25: Emissionsspektren der dargestellten Materialien im Festkörper (links) und in Suspension mit THF (rechts, $c = 1$ mg/mL) im Vergleich zum verwendeten Monomer **31** und dem erwarteten organischen Linker **52** zwischen den Zinnzentren.

$\lambda_{em,max} = 543$ nm für **18-50**. Das Polymer **31-50_a** lieferte ein Spektrum, das diesem sehr ähnelt und das gleiche Maximum aufweist. In Suspension besitzt das Polymer **18-6_a** mit unsubstituierten Bis(phenylethynyl)benzol-Linkern ein Emissionsmaximum von $\lambda_{em,max} = 522$ nm, die Einführung von Ethoxygruppen führt wiederum zu einer Rotverschiebung auf $\lambda_{em,max} = 530$ nm (Abbildung 25, rechts oben). Die Verwendung des Monomers **31** lieferte für das Polymer **31-50_a** ein Spektrum mit

einem nochmals rotverschobenen Emissionsmaximum bei $\lambda_{em,max} = 544$ nm und einem weiteren, intensiven hypsochrom verschobenen Signal, das große Ähnlichkeit mit dem Emissionsmaximum des Monomers und Linkers bei $\lambda_{em,max} = 476$ nm besitzt (s. auch Tabelle 12).

Tabelle 12: Emissionsmaxima im Festkörper und Suspension, ermittelte BET-Oberflächen und Porengrößen der dargestellten Polymere. *BET-Oberfläche mittels 12-Punkt-Messung ermittelt, keine Porengrößenverteilung möglich.

Polymer	$\lambda_{em,max}$ Festkörper [nm]	$\lambda_{em,max}$ Suspension [nm]	Zersetzungs- temperatur [°C]	BET- Oberfläche [m ² /g]	Porengröße [nm]
Monomer 31	426	422	225	-	-
Linker 52	476	423	200	-	-
18-6_a	524	522	400	426	-*
18-50	543	530	350	475	1.61
31-50_a	544	529	380	55	2.12 (4.08)
31-50_b	535	419	300	176	2.52 (4.52)
31-50_c	546	416	350	52	1.56 (2.70)
31-50_d	459	423	300	157	1.27 (2.43)

Die übrigen Polymere aus dem verlängerten Monomer **31** und der ethoxysubstituierten Verbindung **50** weisen im Festkörper ähnliche Emissionsspektren auf wie die eben besprochenen, mit Ausnahme des aus PPE-Bedingungen dargestellten Materials **31-50_a** (Abbildung 25, links unten). Dieses hat ein Emissionsmaximum von $\lambda_{em,max} = 459$ nm im Festkörper und das Spektrum ähnelt dem des Linkers **52**. In Suspension wiederum ähneln sich alle Polymerspektren sehr und stimmen gut mit denen des Monomers und Linkers überein (Abbildung 25, rechts unten). Die Emissionsmaxima liegen in einem Bereich von $\lambda_{em,max} = 416$ nm für **31-50_c** und $\lambda_{em,max} = 423$ nm für **31-50_d** (s. auch Tabelle 12). Da die Reaktionsbedingungen nicht systematisch variiert wurden, sondern sich zueinander in mehr als einem Parameter unterscheiden, konnten keine genauen Abhängigkeiten der Bedingungen zu den Emissionseigenschaften bestimmt werden. Die Gründe für das abweichende Emissionsspektrum von **31-50_a** in Suspension gegenüber den anderen Polymeren sowie jenes von **31-50_d** im Festkörper gegenüber den übrigen können nur vermutet werden. Zum einen wurde **31-50_a** in DMF synthetisiert, wohingegen alle anderen Polymere mit verlängertem Monomer aus Toluol dargestellt wurden. Zum anderen wurde für Polymer **31-50_d** als einziges Piperidin als Base bei der Polymerisation verwendet, während die übrigen mit

Triethylamin synthetisiert wurden. Dies könnte zu den beobachteten Unterschieden geführt haben.

Für die im vorangegangenen Kapitel synthetisierten Zinn-zentrierten mikroporösen Polymere galt für eine blaue Fluoreszenzfarbe ein höherer Umsatz bei der Polymerisation. Gleichzeitig führte der hohe Polymerisationsgrad zu niedrigeren BET-Oberflächen, da die innere „Packung“ der Polymerstränge dichter zu sein schien. Ein hoher Anteil monoreagierter Einheiten hatte hingegen gelbe Emission und höhere Oberflächen zur Folge.

Die IR-Spektren können durch das Anzeigen der Alkin-C-H-Streckschwingung bei 3300 cm^{-1} einen Eindruck davon vermitteln, ob noch unreaktierte terminale Alkine in den Materialien vorhanden sind und einen ersten Hinweis auf Umsatzhöhe geben. Für die Polymere **31-50_{a-d}** wurden bei 3300 cm^{-1} keine Banden mehr gefunden (Spektrum s. Anhang), weshalb zumindest von einem hohem Umsatz zu monoreagierten Einheiten auszugehen ist.

Sämtliche Materialien wurden der Gassorptionsanalyse mit Stickstoff bei 77 Kelvin unterzogen, um zunächst den Einfluss der Ethoxysubstituenten und fortan den der zusätzlichen Phenylringe auf die Oberfläche zu untersuchen und Zusammenhänge zur Emission herzustellen (Abbildung 26).

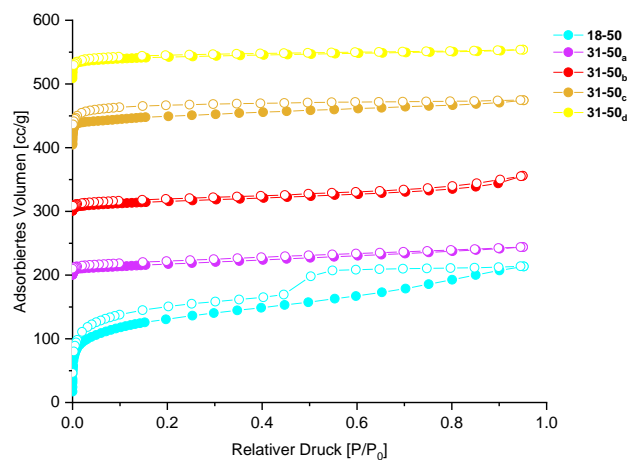


Abbildung 26: Stickstoffisothermen der Polymere **18-50** und **31-50_{a-d}**.

Eine Einführung von Ethoxyfunktionalitäten bei verkürztem Monomer allein reicht nicht aus, um die Oberfläche des Netzwerkes zu beeinflussen. Sie liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie die der unsubstituierten Polymere ($426\text{ m}^2/\text{g}$ für **18-6_a** und $475\text{ m}^2/\text{g}$ für funktionalisiertes **18-50**). Ganz ähnliche Ergebnisse wurden schon in der vorangegangenen Masterarbeit erhalten, in der Methoxy- anstatt Ethoxysubstituenten verwendet wurden und die Unterschiede bezüglich der Porosität noch geringer ausfielen.^[114] Doch durch Verlängerung des Monomers um je einen Phenylring und damit des resultierenden organischen Linkers um zwei Phenyleinheiten wurden deutliche Unterschiede in den Oberflächen der Netzwerke in Abhängigkeit von den

Synthesebedingungen erhalten. Die Oberflächen lagen in einer Größenordnung von 52-176 m²/g und damit deutlich unter denen für die aus verkürztem Monomer **18**. Dies ist nicht überraschend, da die Verlängerung der Linker zu einer erhöhten Flexibilität im Netzwerk führt. Die Polymere **31-50_a** und **31-50_c** ergaben Oberflächen von 55 m²/g bzw. 52 m²/g. Die Porengrößen berechneten

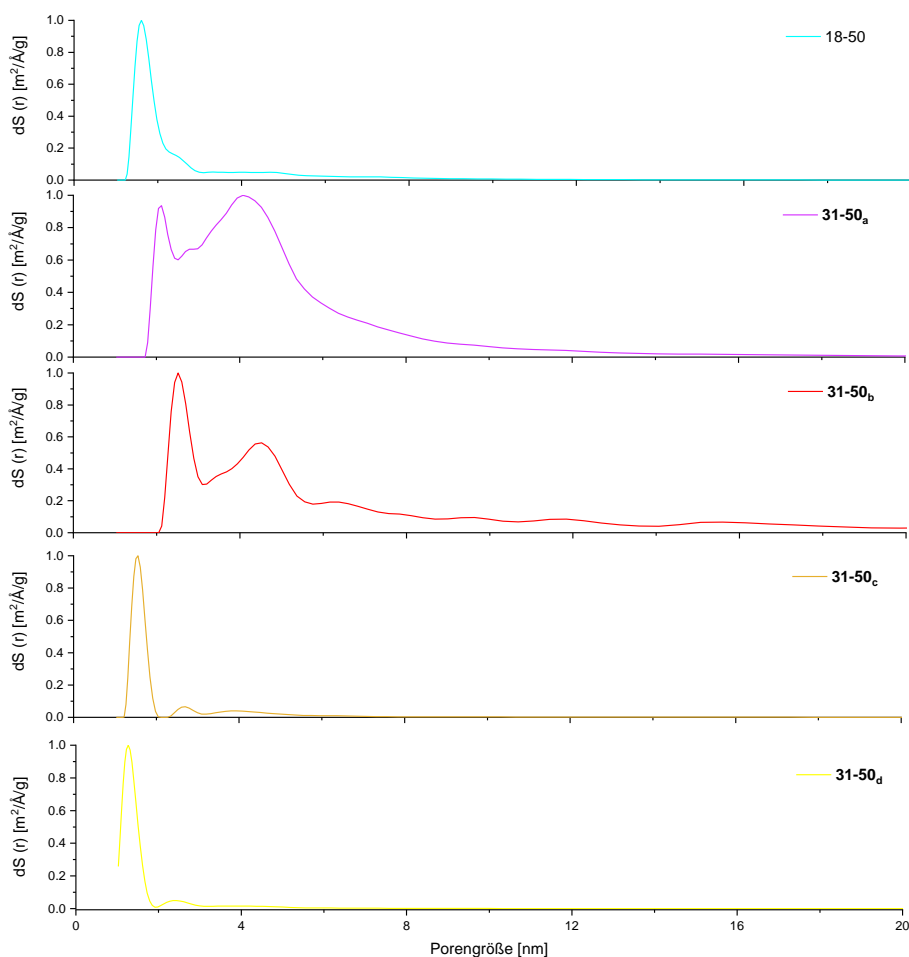


Abbildung 27: Porengrößenverteilungen der Polymere.

sich zu 2.12 nm und einem weiteren intensiven Signal um 4.08 nm (Abbildung 26 und 27, lila Kurven, s. auch Tabelle 12). Damit ist das Material nicht mikro-, sondern mesoporös. Für **31-50_c** wurden Porengrößen von 1.56 nm im mikroporösen und 2.70 nm im mesoporösen Bereich gefunden (Abbildung 26 und 27, orangefarbene Kurven). Die Netzwerke **31-50_b** und **31-50_d** lieferten höhere Oberflächen von 176 m²/g bzw. 157 m²/g. Für **31-50_b** wurden Poren von 2.52 nm und 4.52 nm Größe ermittelt und für **31-50_d** wurden Werte von 1.27 nm und 2.43 nm errechnet. Demnach sind die Polymere **31-50_a** und **31-50_b** mesoporös, wohingegen **31-50_c** und **31-50_d** mikroporös mit geringem mesoporösen Anteil sind. Es ist kein Trend in Bezug auf die Reaktionsbedingungen ersichtlich.

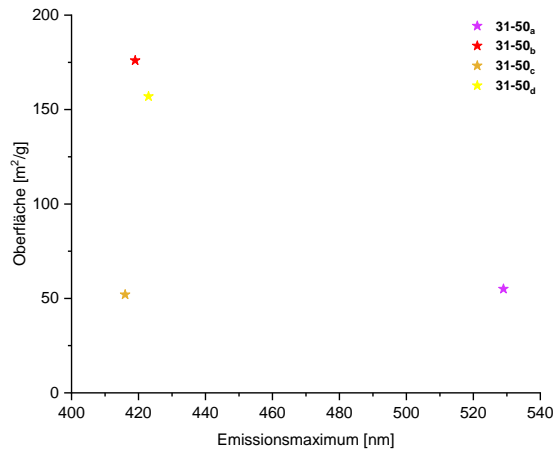
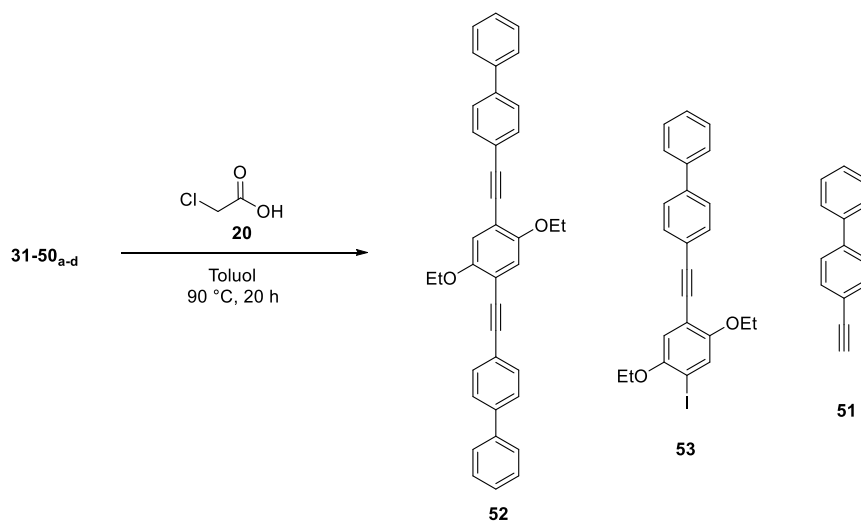


Abbildung 28: Abhängigkeit der Emissionsmaxima der Polymere in Suspension mit THF von der berechneten Oberfläche.

Des Weiteren konnte keine Abhängigkeit des Emissionsmaximums der Polymere in Suspension von den berechneten BET-Oberflächen gefunden werden. Auch die Variation der Porengrößen von 1.27 nm bis hin zu 4.08 nm gibt Rätsel auf. Daraufhin sollten trotz der Unlöslichkeit des organischen Linkers **52** und der dadurch eingeschränkten Möglichkeiten zur Isolierung und Quantifizierung der Spaltprodukte Experimente zur Sequenzanalyse durchgeführt werden.

4.4.2.2 Spaltung mit Chloressigsäure

Der Aufschluss der Polymere durch Chloressigsäure sollte unter anderem die unreaktierten Einheiten detektierbar machen (Schema 28), denn 4-Ethynylbiphenyl **51** ist im Gegensatz zu seinem kürzeren Homologen Phenylacetylen nicht flüchtig.



Schema 28: Mögliche Spaltprodukte nach der Reaktion von **31-50_{a-d}** mit Chloressigsäure.

Darüber hinaus könnten die monoreagierte Einheit **53** und niedermolekulare Defektstrukturen gefunden werden. Der Linker **52** selbst war in den Vorversuchen nicht mittels GC-MS-Analyse zu detektieren, wodurch eine grobe Aussage über die Verhältnisse der einzelnen Spaltprodukte zueinander nicht möglich ist.

In einem ersten Experiment wurde **31-50_c** analog zu den vorangegangenen Spaltexperimenten mit Chloressigsäure umgesetzt. Die erhaltene Lösung wurde einer GC-MS-Analyse unterzogen, um in der Polymerisation nicht umgesetzte terminale Alkineinheiten **51**, die monoreagierte Verbindung **53** und eventuell auftretende, niedermolekulare Defekte zu detektieren. Neben Verbindung **53** wurden jedoch keine weiteren Moleküle gefunden, die auf Nebenprodukte oder Defekte hinweisen. Auch unreaktierte 4-Ethynylbiphenyl-Verbindungen wurden nicht detektiert.

Durch ¹H-NMR-Spektroskopie konnten die Verbindungen **52** und **53** identifiziert, jedoch keine weiteren Moleküle sicher zugeordnet werden. Alkinprotonen waren nicht auszumachen. Da die Spaltlösung intensiv blau fluoreszierte, wurde ein Emissionsspektrum der blau emittierenden Rohsubstanz in THF aufgenommen. Dieses ist im Vergleich zum organischen Linker und Monomer leicht rotverschoben. Dies deutet auf die Anwesenheit fluoreszenter Verbindungen, abgesehen von **52**, hin.

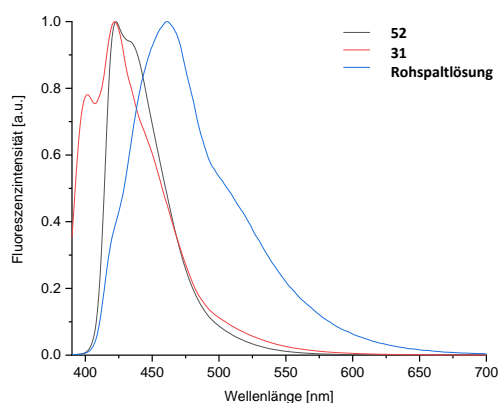


Abbildung 29: Vergleich der Emission von Monomer und Linker mit der des Rohspaltprodukts, gemessen in THF.

Aufgrund der Probleme bzgl. Löslichkeit und Aufarbeitung der Spaltlösungen zur Detektion und Quantifizierung insbesondere des Spaltprodukts **52** wurde auf weitere Experimente dieser Art verzichtet. Um präzisere Aussagen bezüglich der organischen Strukturen treffen zu können, wäre die Einführung löslichkeitsverbessernder Substituenten am Diiodbenzol ratsam. Nach erfolgter Spaltung könnte dann auch eine Detektion der verbindenden organischen Einheiten *via* UPLC-MS erfolgen, wodurch auch schwerere Moleküle detektiert und die Verhältnisse der Spaltprodukte zueinander ermittelt werden könnten.

4.5 Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms

In der Literatur um organische, mikroporöse Polymere aus tetraedrischen Monomeren kursiert eine Vielzahl an Syntheseprotokollen, vor allem für Sonogashira-Hagihara-Reaktionen, was eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Materialien erschwert.^[55-56,58,151,155] Darüber hinaus wurden für amorphe Netzwerke bislang häufig Tetraphenylmethanderivate verwendet,^[156-158] wohingegen die anderen Elemente der Gruppe IV seltener als Zentralatom dienen.^[61,159] Die Monomersynthesen für Silicium und Zinn-zentrierte Verbindungen dieses Typus' wurden kürzlich im Arbeitskreis Bunz entwickelt. Das entsprechende Germaniumderivat wurde von Bräse und Mitarbeitern dargestellt.^[115,159-161] Das Zentralatom in solchen, vierfach substituierten Molekülen hat durch seine Größe einen Einfluss auf verschiedene Parameter der Verbindung (Abweichung vom Tetraederwinkel, „Armlänge“ der Reste, *vide infra*), was sich ebenfalls auf aus ihnen dargestellte Materialien übertragen sollte.

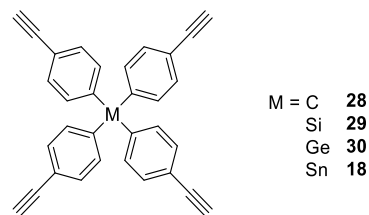
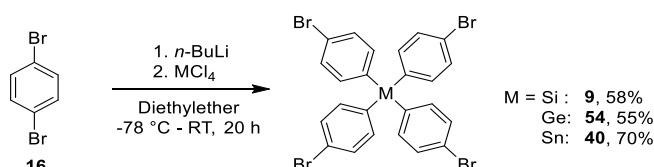


Abbildung 30: Tetrakis(4-ethynylphenyl)verbindungen mit Zentralatomen der Gruppe IV.

Im Folgenden sollte der Einfluss des Zentralatoms in Tetrakis(4-ethynylphenyl)-Verbindungen der Gruppe IV auf die Eigenschaften von porösen organischen Polymeren, insbesondere auf die resultierenden Fluoreszenzeigenschaften, Oberflächen und Porengrößen, untersucht werden (Abbildung 30). Dazu wurden die Derivate mit Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn im Zentrum dargestellt und mit 1,4-Diod- bzw. Dibrombenzol in Sonogashira-Hagihara-Kupplungen umgesetzt. Drei verschiedene Syntheseprotokolle wurden angewendet, um von den gewählten Bedingungen unabhängige, generelle Trends auszumachen und die Eigenschaften der Materialien miteinander zu vergleichen.

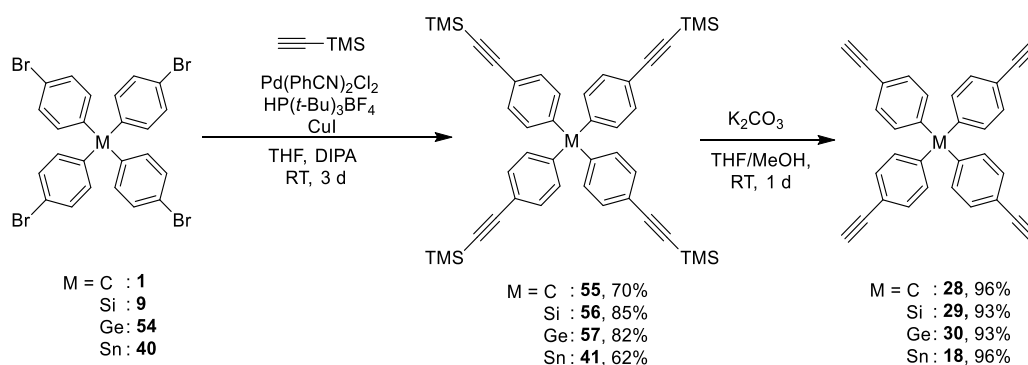
4.5.1 Synthese der Monomere

Die tetrahedralen Phenylalkin-Verbindungen der Gruppe IV sind aus ihren Bromiden einfach darzustellen. Sie wurden für die Silicium, Germanium und Zinn enthaltenden Monomere aus 1,4-Dibrombenzol **16** mittels einfacher Lithiierung und den entsprechenden Tetrachloriden synthetisiert (Schema 29).^[161-162]



Schema 29: Synthese der Tetrabromide mit Silicium-, Germanium- und Zinnzentrum.

Die Moleküle wurden nach der nasschemischen Aufarbeitung durch Umkristallisation in Ethylacetat isoliert. Die Kohlenstoff-zentrierte Verbindung **1** wurde durch Bromierung von Tetraphenylmethan generiert, konnte gegen Ende der Arbeit jedoch auch kommerziell erworben werden.^[163] Die TMS-geschützten Verbindungen wurden durch Sonogashira-Kupplung mit TMS-Acetylen nach einem an *Fu et al.* angelehnten Syntheseprotokoll dargestellt und anschließend mit Kaliumcarbonat entschützt (Schema 30).^[51]



Schema 30: Synthese der Tetraalkine aus den entsprechenden Bromiden.

Von den Alkinen **29**, **30** und **18** wurden im Arbeitskreis Bunz und in der vorangegangenen Masterarbeit Kristallstrukturen erhalten, die Struktur des Methanderivates war bereits literaturbekannt (Abbildung 31).^[115,135,160,163] Die Verbindungen kristallisieren im tetragonalen System. Innerhalb der Gruppe IV steigt von Kohlenstoff zu Zinn die Größe des Atoms und damit auch die Armlänge der dargestellten Verbindungen um etwa 8% von **28** zu **18** (Tabelle 13). Sie kristallisieren in der Raumgruppe $\bar{I}4$ und die Zellparameter verändern sich nicht proportional zur Größe des Zentralatoms (Tabelle 13). Während die Zellachsen *a* und *b* mit dem Zentralatom

ansteigen, verkürzt sich Achse c durch eine zunehmende Veränderung der Zentralatomgeometrie von tetraedrisch in Richtung $\bar{I}4$. Die Raumgruppe ist auch für die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) verantwortlich, die innerhalb der Gruppe durch Zunahme der sterischen Freiheit ansteigt. All diese Parameter können zu Unterschieden bezüglich der Oberfläche und Porengrößen in organischen Netzwerken führen.

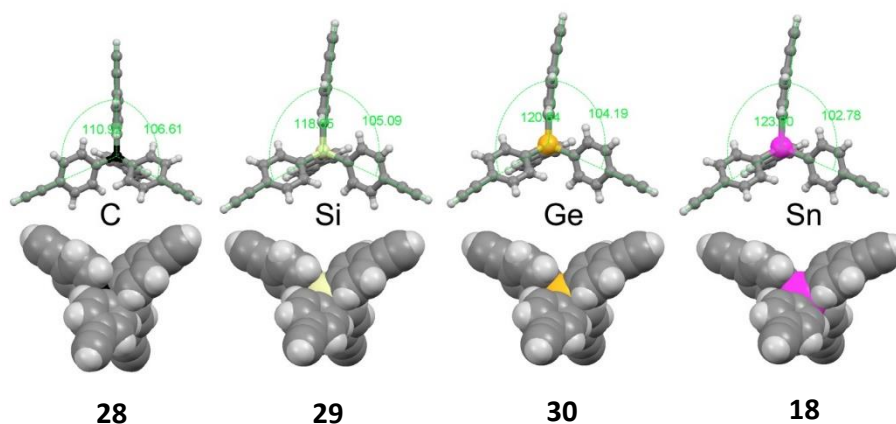


Abbildung 31: Kristallstrukturen der Tetraalkine mit eingezeichneten Winkeln. Reproduziert aus [182], mit freundlicher Genehmigung des Wiley-VCH-Verlags.

Tabelle 13: Eigenschaften der Kristallstrukturen der Tetraalkine.^[135]

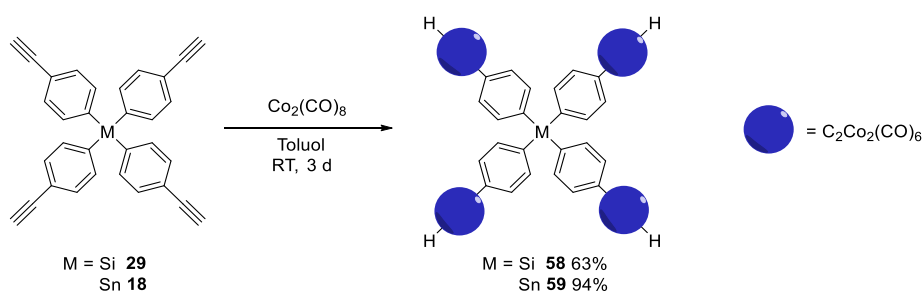
Alkin	28	29	30	18
C_{sp^2} - M_{sp^3} -Länge [Å]	1.55	1.88	1.95	2.14
Armlänge [Å]	6.99	7.31	7.36	7.54
Winkel	$4 \times 110.9^\circ$ $2 \times 106.6^\circ$	$4 \times 105.1^\circ$ $2 \times 118.7^\circ$	$4 \times 104.2^\circ$ $2 \times 120.8^\circ$	$4 \times 102.8^\circ$ $2 \times 123.9^\circ$
Alkin-Alkin-Abstand [Å]	2.76	2.86	2.87	2.89
Zellachsen $a \times b \times c$ [Å]	$12.92 \times 12.92 \times$ 7.24	$13.49 \times 13.49 \times$ 6.70	$13.60 \times 13.60 \times$ 6.58	$13.94 \times 13.94 \times$ 6.46
Zellvolumen	1208	1219	1217	1255

4.5.1.1 Exkurs: Cobaltkomplexe der Si- und Sn-Monomere

Die Pyrolyse von metallorganischen Komplexen ist seit geraumer Zeit eine einfache Methode zur Generierung von röhrenförmigen oder sphärischen Nanostrukturen in kohlenstoffreichen Verbindungen und Materialien.^[164-165] Cobalthaltige Nanopartikel könnten aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften beispielsweise als Katalysatoren in der medizinischen Chemie oder als Nanoelektroden dienen.^[166] Müllen und Mitarbeiter berichteten bereits von der einfachen

Darstellung eines Cobaltkomplexes aus Tetrakis(4-ethinylphenyl)methan und untersuchten dessen Morphologie nach verschiedenen Pyrolyseverfahren.^[164] Auch die übrigen Derivate der Gruppe IV, die Silicium, Germanium und Zinn als Zentralatom tragen, sollten zur Komplexbildung geeignet sein. Im Folgenden werden die Synthese der Komplexe von Silicium und Zinn vorgestellt und Änderungen der Morphologie durch Pyrolyse mit Hilfe vom Sekundärelektronen-Mikroskopie (kurz: SEM) analysiert.

Die dunkelroten Cobaltkomplexe von **29** und **18** wurden mit Dicobaltoctacarbonyl in Toluol bei Raumtemperatur dargestellt (Schema 31). Die Metall-Carbonyl-Einheiten wurden per IR-Spektroskopie durch die Anwesenheit dreier für Cobalt-Organ-Cluster typischen, intensiven Schwingungsbanden bei 2000 cm^{-1} , 2050 cm^{-1} und 2095 cm^{-1} ebenso wie mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durch das Fehlen des Alkin-Prottons und Erscheinen eines neuen Signals bei 6.39 ppm verifiziert (s. Anhang für Spektren).^[164]



Schema 31: Darstellung der Cobaltkomplexe **58** und **59**.

Sowohl die Alkine als auch die synthetisierten Cobaltkomplexe wurden anschließend pyrolysiert und SEM-Aufnahmen des Rückstandes gemacht. Ein erstes Experiment zur thermischen Zersetzung wurde mit einem Heißluftfön durchgeführt, der Temperaturen von bis zu $650\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht. Nach etwa einer Minute begannen sich die Alkine **18** und **29** trotz Stickstoffatmosphäre unkontrolliert unter Funken- und Rauchbildung zu zersetzen. Aufgrund mangelnder Temperaturkontrolle und Sicherheit derartiger Experimente wurden die Verbindungen daraufhin im Gerät für thermogravimetrische Analysen gezielt um $10\text{ }^\circ\text{C}$ pro Minute von $35\text{ }^\circ\text{C}$ auf $650\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und diese Temperatur eine Stunde gehalten. In der Literatur wurde diese Temperatur als ausreichend für die thermische Zersetzung beschrieben.^[164] Nach der Pyrolyse wurde der schwarze Rückstand in Toluol suspendiert und zur Untersuchung per SEM auf ITO-Folie aufgetragen. Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Soh Kushida am Bioquant der Universität Heidelberg gemacht (Abbildung 32). Die Bilder der Alkine **18** und **29** vor der Pyrolyse

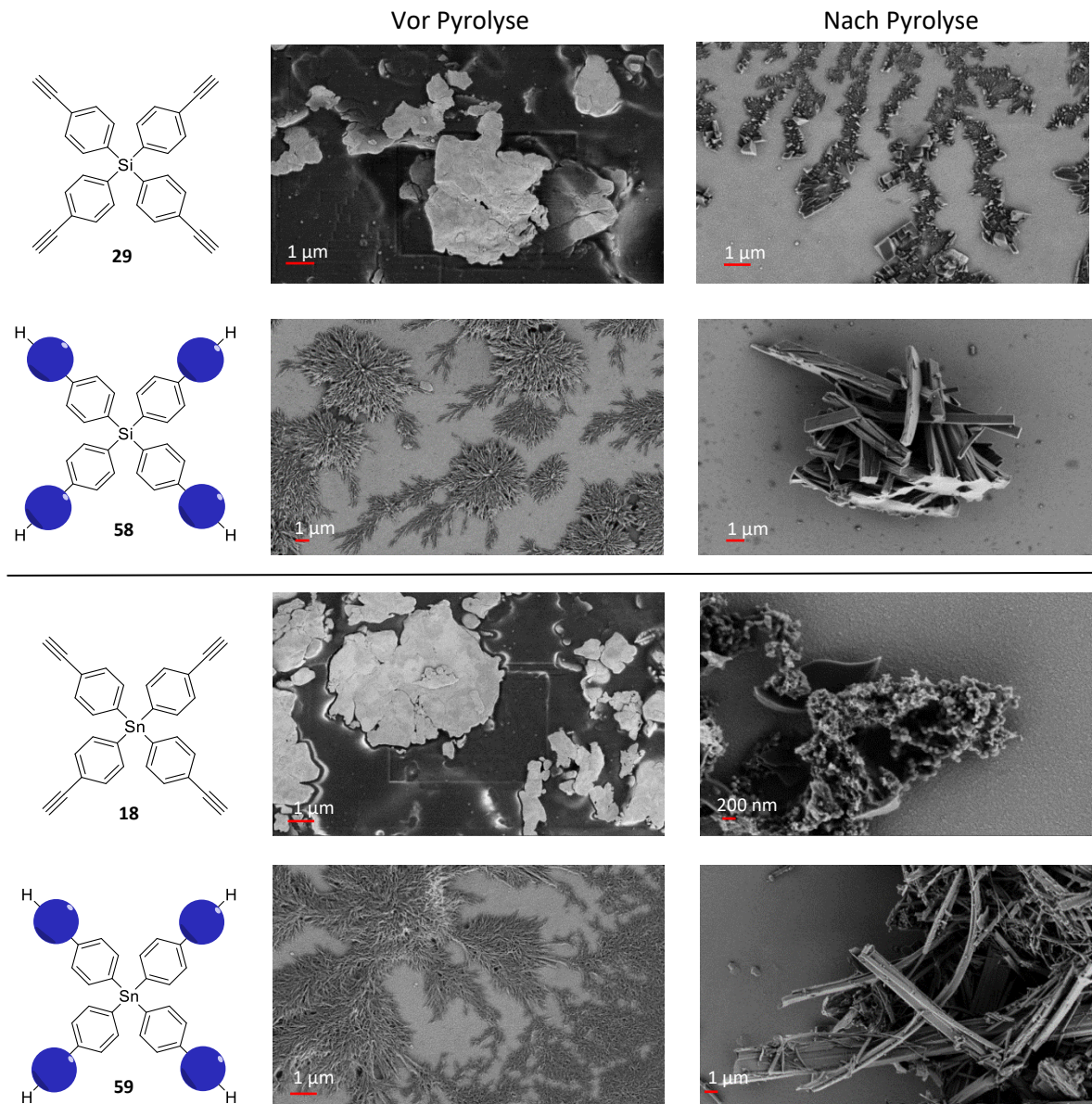


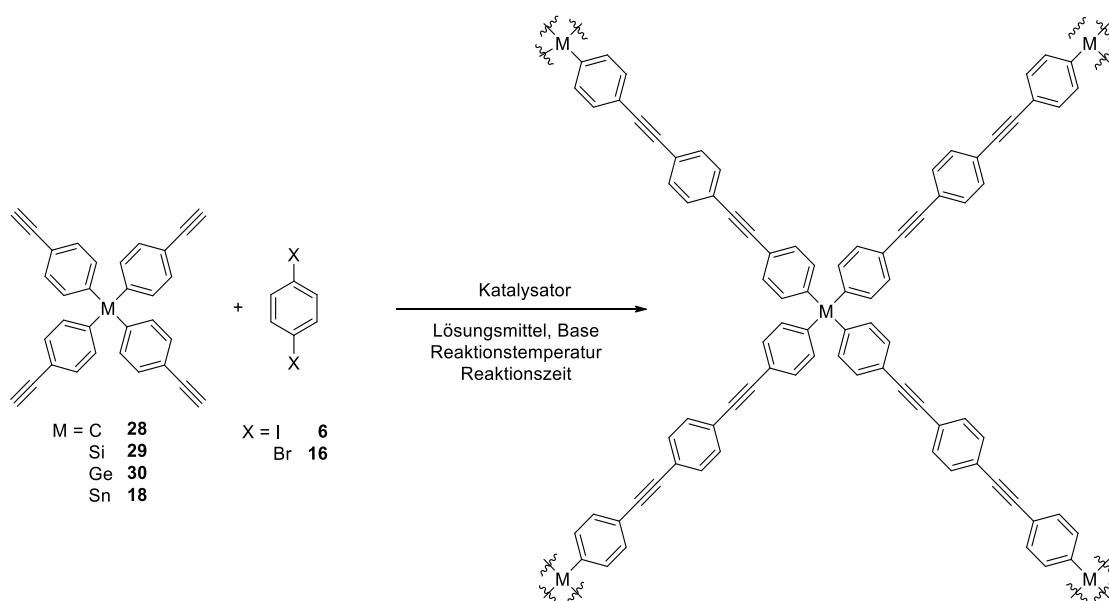
Abbildung 32: SEM-Aufnahmen der Alkine und deren Cobaltkomplexe vor (links) und nach (rechts) Pyrolyse.

sehen sich sehr ähnlich, wohingegen ihre pyrolysierten Rückstände sich stark voneinander unterscheiden. Für das Silicium-zentrierte Alkin **29** bilden sich quaderförmige Strukturen, die sich moränenartig auf der ITO-Folie verteilt haben. Die zinnhaltige Verbindung **18** bildet stattdessen eher fluffige Formationen mit kleinen, sphärischen Partikeln. Die jeweiligen Cobaltkomplexe breiten sich vor thermischer Behandlung sternförmig auf der ITO-Folie aus, danach sind sie kompakt und formen ungeordnete, gedrängte Anhäufungen astartiger Strukturen mit Durchmessern von kleiner einem Mikrometer. Dem in der Literatur bereits beschriebenen Kohlenstoffderivat gleichen diese Aufnahmen, wonach diese röhrenförmigen Gebilde Cobalt enthaltende Kohlenstoff-Nanoröhrchen sind.^[164] Damit konnte der konzeptionelle Nachweis erbracht werden, dass auch die silicium- und zinnhaltigen Tetraalkine zur Komplexierung mit

Cobaltoctacarbonyl, zur Pyrolyse und damit verbundener Bildung von Nanostrukturen in der Lage sind.

4.5.2 Polymersynthese und -charakterisierung

Aus den dargestellten Tetra(4-ethinylphenyl)verbindungen mit Kohlenstoff, Silicium, Germanium bzw. Zinn als Zentralatom wurden drei Serien von mikroporösen Polymeren dargestellt (Schema 32, Tabelle 14). Die Reaktionsbedingungen hierfür unterscheiden sich sowohl in der Wahl des Katalysators, des Lösungsmittels, der Base, der Reaktionstemperatur und -zeit als auch in der Wahl des Dihalogenids: Zwei der Reihen wurden mit 1,4-Diiodbenzol **6** dargestellt, während die dritte 1,4-Dibrombenzol **16** vorsieht. Dadurch sollen etwaige Trends auch unabhängig vom Dihalogenid erörtert werden.



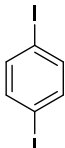
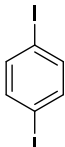
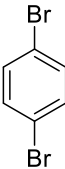
Schema 32: Geplante Sonogashira-Kupplung der Tetraalkyne der Gruppe IV.

Die erste Reihe wurde nach der Vorschrift, die beim Screening in Kapitel 4.3 die höchsten Oberflächen lieferte, synthetisiert (Tabelle 14, Eintrag 1). Als Katalysator dienten 2 mol% Bistriphenylphosphinpalladium(II)dichlorid, Toluol wurde als Lösungsmittel und Triethylamin als Base verwendet. Die zweite Serie wurde nach dem Protokoll von Thomas dargestellt, welches im Screening für zinnhaltige mikroporöse Polymere ebenfalls vergleichsweise hohe Oberflächen ergab, verwendet (Tabelle 14, Eintrag 2). Darüber hinaus wurde eine bereits zur Monomersynthese verwendete, leicht modifizierte Vorschrift nach Fu *et al.* für eine dritte Reihe ausgewählt (Tabelle 14, Eintrag 3).^[51] Tris(*tert*-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat wurde mit

einem Überschuss an Base als Ligand eingesetzt, anstatt dem von den Autoren verwendeten, bereits an Luft entzündlichen Tris(*tert*-butyl)phosphoniums. Das Lösungsmittel wurde aufgrund von verbesserter Löslichkeit der Monomere von Dioxan zu Tetrahydrofuran gewechselt.

Alle Polymere wurden nach der Synthese identisch aufgereinigt: Nach Filtration und Zerkleinern des Rückstandes in einem Mörser wurden die Pulver mit einer Soxhlet-Extraktion aus Methanol über Nacht gereinigt und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 14: Gewählte Reaktionsbedingungen für die drei Polymer-Serien.

	Dihalogenid	Katalysator	Lösungs- mittel	Base	Reaktionstemperatur und -zeit
Serie 1	 6	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ 2 mol%	Toluol	NEt ₃	100 °C, 21 h
Serie 2	 6	Pd(PPh ₃) ₄ 2 mol%	DMF	NEt ₃	100 °C, 21 h
Serie 3	 16	Pd(PhCN) ₂ Cl ₂ 2 mol% HP(<i>t</i> Bu) ₃ BF ₄ 4 mol% CuI 4 mol%	THF	DIPA	40 °C, 3 d

Die für die ersten beiden Reihen erhaltenen Ausbeuten von teilweise über 100% deuten ähnlich zu den vorangegangenen Kapiteln auf unreaktierte Endgruppen oder Restspuren von Katalysator hin. Für die Netzwerke nach Fu *et al.* ergaben sich hingegen Ausbeuten zwischen 73% und 83% Prozent, die wiederum auf eine eher unvollständige Reaktion schließen lassen.

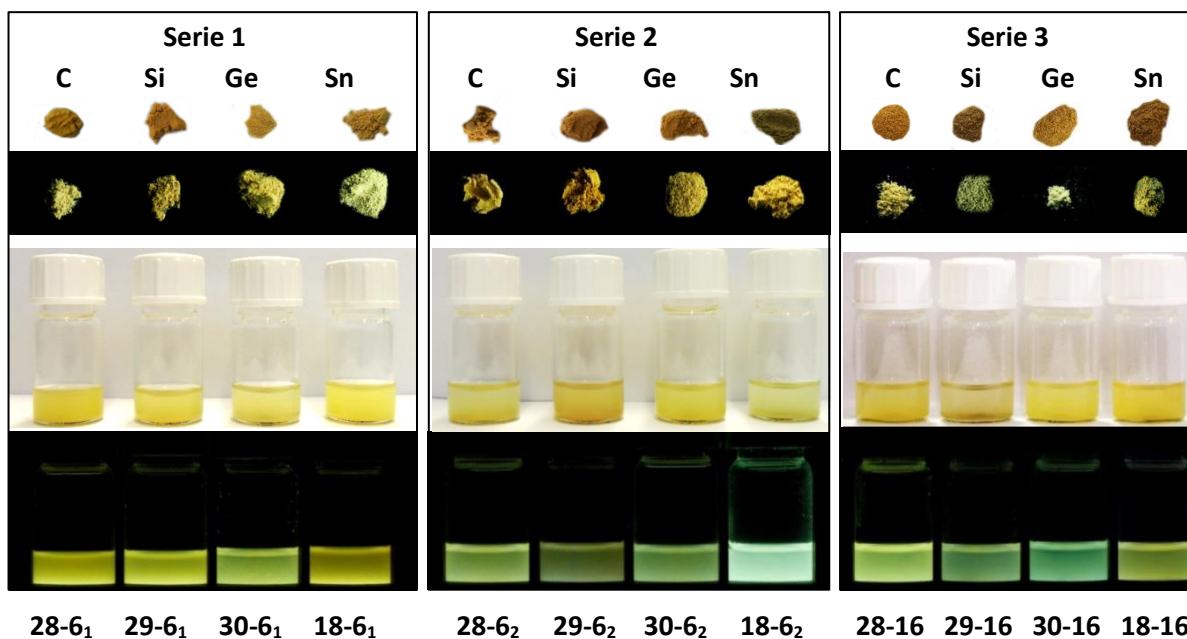


Abbildung 32: Habitus der dargestellten Polymere, im Festkörper und in Suspension, unter Tageslicht und unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Die dargestellten Materialien wurden als gelbe bis orangefarbene Pulver erhalten, die gelbe Suspensionen in THF ergeben (Abbildung 32). Sie fluoreszieren allesamt sowohl im Festkörper als auch in Suspension unter UV-Licht ($\lambda = 365 \text{ nm}$). Während die vier Polymere der ersten Reihe intensiv gelb emittieren, erscheinen die übrigen der Serien 2 und 3 eher grünlich. (Abbildung 32, unten).

Die optischen Eigenschaften aller Polymere wurden untersucht. Insgesamt ähneln sich die Kurvenverläufe der aufgenommenen Emissionsspektren innerhalb einer Serie - die Emissionsmaxima liegen nur wenige Nanometer auseinander (Abbildung 33, Tabelle 15). Zwischen den einzelnen Serien gibt es hingegen einige Unterschiede. Die Emissionsmaxima für die Derivate des jeweiligen Elements verschieben sich von Reihe 1 zu Reihe 3 stets zu kürzeren Wellenlängen, was sowohl für die Fluoreszenz im Festkörper als auch für die in Suspension gilt. Darüber hinaus zeigen die Kurven der Serien 2 und 3 deutlich ausgeprägte, zum Maximum hypsochrom verschobene Schultern, während diese bei Reihe 1 nur schwach ausgeprägt sind.

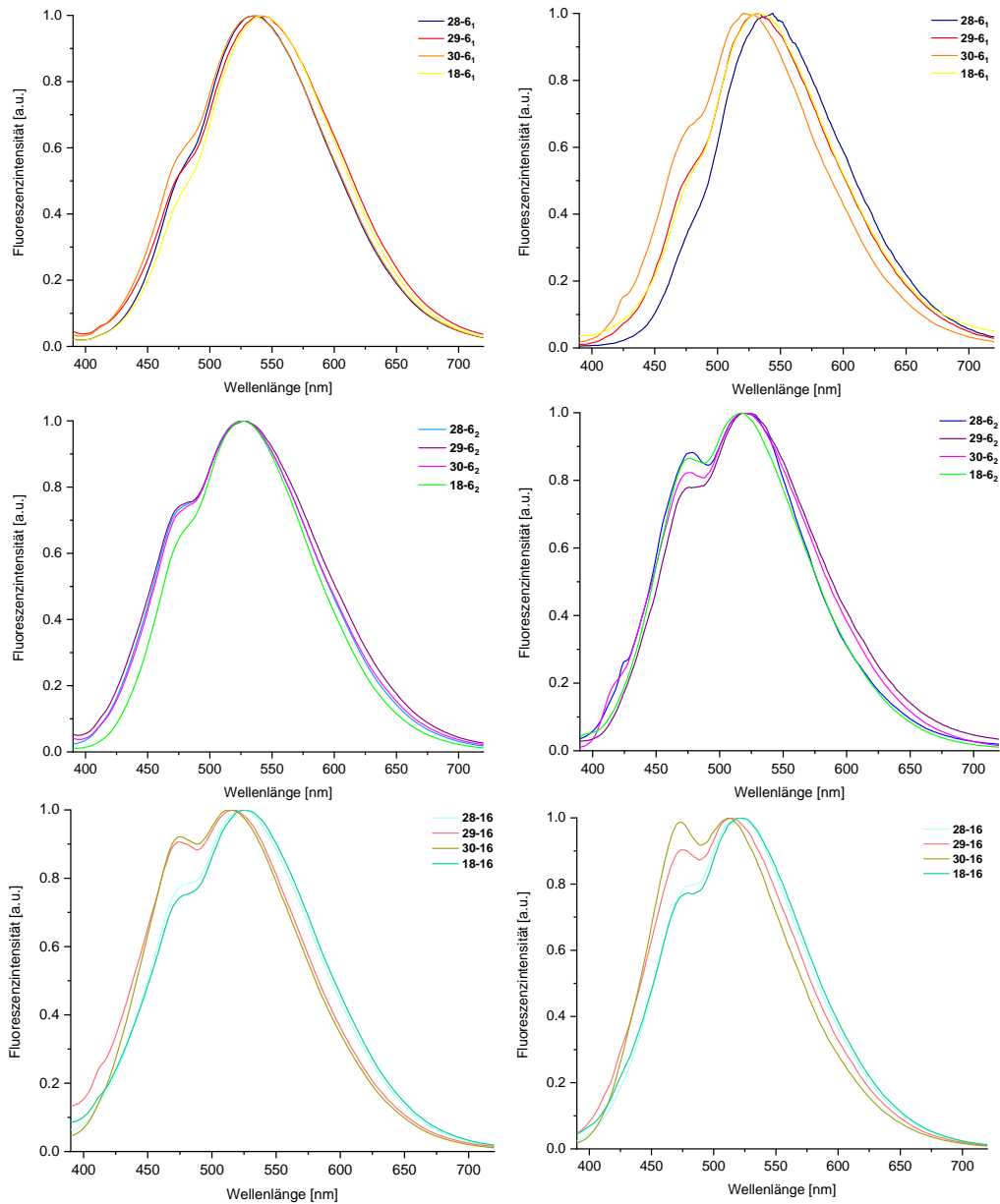


Abbildung 33: Emissionsspektren der drei Polymereserien im Festkörper (links) und in Suspension mit THF (rechts, $c = 1 \text{ mg/mL}$).

Tabelle 15: Emissionsmaxima der dargestellten Polymer-Serien im Festkörper (ss) und in Suspension (sus, THF, $c = 1 \text{ mg/mL}$).

Serie	$\lambda_{em,max,ss}$	$\lambda_{em,max,sus}$	Serie	$\lambda_{em,max,ss}$	$\lambda_{em,max,sus}$	Serie	$\lambda_{em,max,ss}$	$\lambda_{em,max,sus}$
1	[nm]	[nm]	2	[nm]	[nm]	3	[nm]	[nm]
28-6₁	537	544	28-6₂	527	520	28-16	524	518
29-6₁	540	531	29-6₂	529	519	29-16	517	514
30-6₁	535	521	30-6₂	528	517	30-16	515	513
18-6₁	543	532	18-6₂	527	517	18-16	525	520

Die aufgenommenen IR-Spektren sind für alle drei Serien vergleichbar, die Bande der C-H-Alkin-Streckschwingung bei 3300 cm^{-1} weist nur eine sehr geringe Intensität auf, wodurch hohe Umsetzungsraten der Alkine geschlussfolgert werden (s. Anhang für IR-Spektren). Da Emissionen im Vergleich zu Infrarotspektroskopie sehr viel sensitiver auf die chemische Umgebung der Fluorophore reagiert, können kleinere strukturelle Unterschiede zwischen den Polymeren zu unterschiedlichen Emissionsspektren führen, wenngleich die IR-Spektren ähnlich aussehen (vgl. auch Kapitel 4.2).^[150,167]

Um den Einfluss des Zentralatoms auf die Eigenschaften der erhaltenen Netzwerke weiter zu untersuchen, wurden mittels Gassorptionsexperimenten die BET-Oberflächen für Stickstoffsorption bei 77 K bestimmt (Abbildung 34, Tabelle 16). Die erhaltenen Oberflächen reichen von $555\text{ m}^2/\text{g}$ für das zinnhaltige **18-6₁** bis hin zu $1595\text{ m}^2/\text{g}$ für das Kohlenstoff-zentrierte **28-6₂**. In allen drei Serien sind die Werte für die Kohlenstoff im Zentrum tragenden Netzwerke die höchsten, wohingegen die Zinn enthaltenden Polymere die niedrigsten Oberflächen aufweisen. Die Oberflächen für silicium- und germaniumhaltige Polymere liegen dazwischen. Dieser Trend wurde in allen drei Serien festgestellt, unabhängig davon, welcher Katalysator, welche Base, welches Lösungsmittel oder Dihalogenid eingesetzt wurde. Demnach ist ein solches Verhalten mit den unterschiedlichen Eigenschaften der Monomere zu begründen. Die zunehmende Abweichung vom idealen Tetraederwinkel und damit gewonnene Flexibilität mit zunehmender Ordnungszahl und der ansteigende metallische Charakter von Kohlenstoff zu Zinn führen zur beobachteten Tendenz.

Sämtliche Stickstoff-Isothermen der Polymere nehmen einen ähnlichen Verlauf mit geringfügigen Hysteresen, die für die Existenz eines kleinen Anteils an Mesoporen im ansonsten hauptsächlich mikroporösen Material sprechen (Abbildung 34). Berechnet wurden die Porengrößenverteilungen der Netzwerke mit Hilfe von QS-DFT (quenched solid state density functional theory) und es wurden jeweils Mikroporen bestätigt, deren Durchmesser von 1.36 nm für **18-16** bis zu 1.73 nm für **28-6₂** reicht und wiederum innerhalb einer Serie von Kohlenstoff zu Zinn abnimmt (Tabelle 16). Daneben existieren geringe Anteile von Mesoporen mit Größen von 2.99 nm bis 4.08 nm (s. Anhang für detaillierte Ansicht der Porengrößenverteilungen).

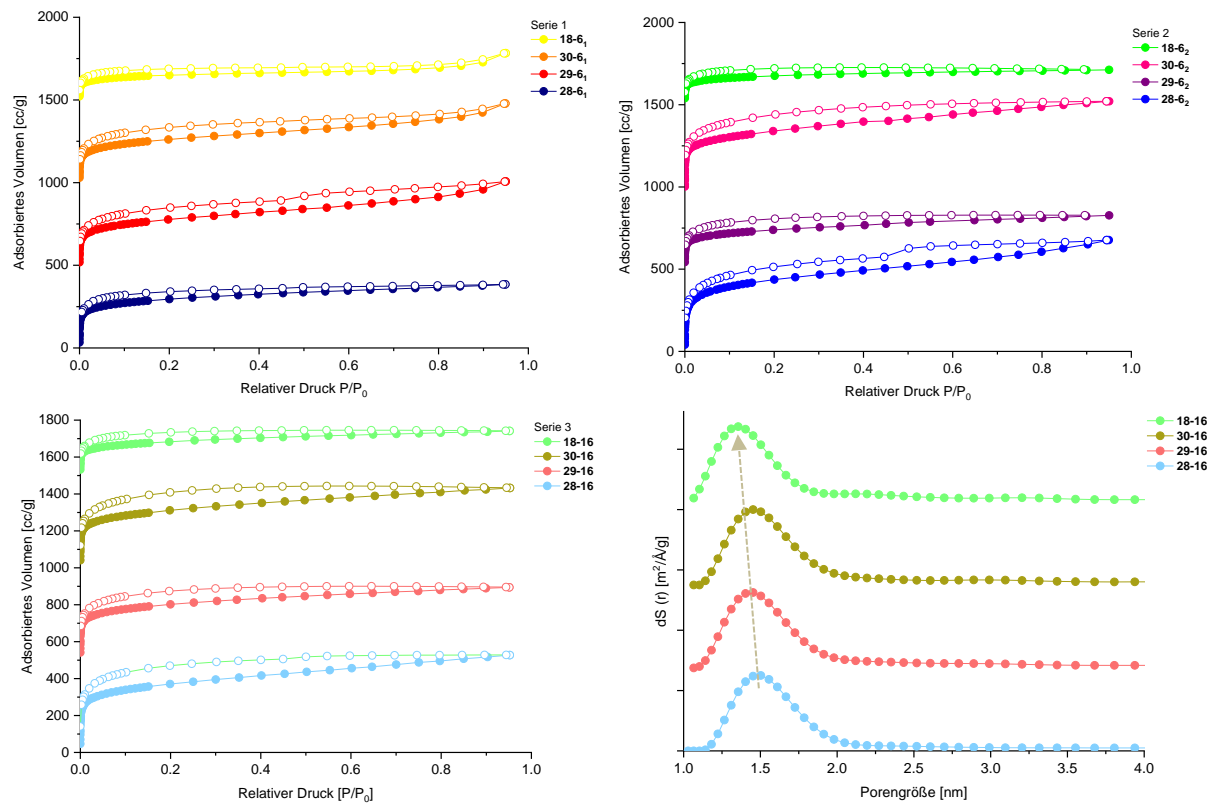


Abbildung 34: Stickstoff-Isothermen der drei Polymer-Serien und exemplarische Porengrößenverteilung der Serie 3.

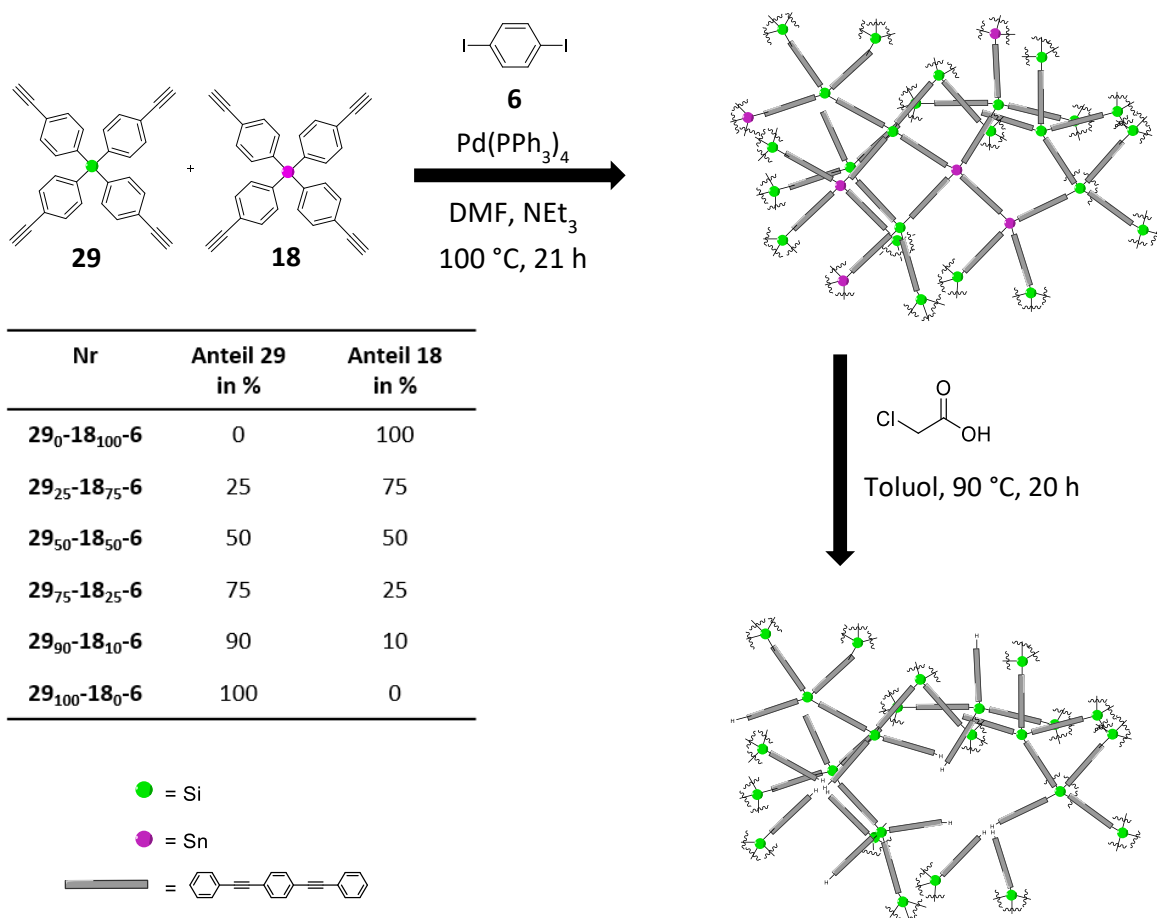
Tabelle 16: Ermittelte BET-Oberflächen und Durchmesser der Mikroporen der drei untersuchten Polymer-Serien der Gruppe IV.

Serie 1	Oberfläche [m ² /g]	Porengröße [nm]	Serie 2	Oberfläche [m ² /g]	Porengröße [nm]	Serie 3	Oberfläche [m ² /g]	Porengröße [nm]
28-6₁	1086	1.56	28-6₂	1595	1.73	28-16	1354	1.50
29-6₁	1000	1.66	29-6₂	1214	1.50	29-16	1105	1.45
30-6₁	945	1.61	30-6₂	1307	1.61	30-16	1132	1.45
18-6₁	555	1.56	18-6₂	649	1.45	18-16	667	1.36

Die Unterschiede bezüglich der Emission, Oberflächen und Porengrößen zwischen den einzelnen Serien sind offenkundig auf die Bedingungen bei der Synthese zurückzuführen – denn theoretisch sollten alle drei Materialien eines Zentralatoms jeweils strukturell identische Netzwerke liefern. Die unlöslichen, amorphen Feststoffe mit Kohlenstoff, Silicium und Germanium können zwar nicht durch Chloressigsäure in ihre organischen Bestandteile zerlegt werden, jedoch wurde bezüglich der Oberflächen und Porengrößen eine von den Reaktionsbedingungen unabhängige Tendenz der Polymere innerhalb der Gruppe festgestellt, die aus den Eigenschaften der Zentralatome und Monomere resultiert.

4.6 Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere

Mikroporöse organische Polymere mit Zinnzentren können mit Hilfe von Chloressigsäure in ihre organischen Bestandteile zerlegt werden (vgl. Kapitel 4.3). Die übrigen, aus leichteren Homologen bestehenden Netzwerke, gehen keine Reaktion mit dem Reagenz ein, was die Möglichkeit der Postmodifikation durch die Synthese „gemischter“ Polymere eröffnet. Dabei sollten das Zinnzentrierte Tetraalkin **18** und ein leichteres Homologon für AA'-Polymerisationen verwendet werden (Schema 33). Da das Kohlenstofftetraalkin durch die anfängliche Bromierung von Tetraphenylmethan umständlicher zu synthetisieren war (vgl. Kapitel 4.3.1) und das Germaniumderivat deutlich teurer in der Synthese ist (SiCl_4 : 100 g für 27€, GeCl_4 : 5 g für 130 €), wurde das Siliciumtetraalkin **29** als zweites Monomer ausgewählt. Das Zinnderivat **18** und Verbindung **29** wurden in unterschiedlichen Verhältnissen zueinander mit 1,4-Diodbenzol in Sonogashira-Hagihara-Kupplungen zu porösen Polymeren umgesetzt. Die Eigenschaften wurden untersucht, insbesondere die resultierenden Fluoreszenzen und Oberflächen/Porengrößen aus der Kombination der beiden Monomere.

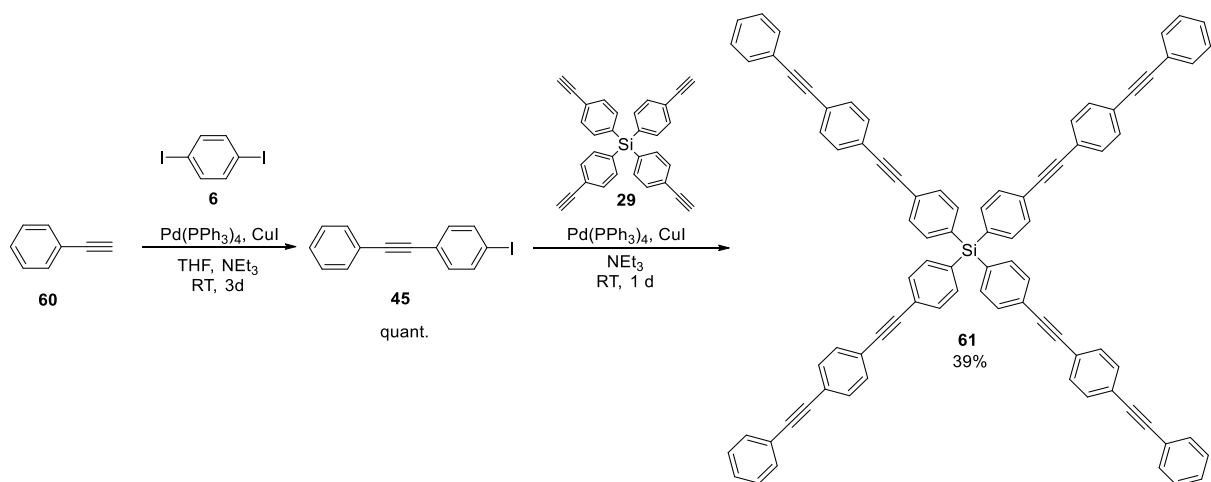


Schema 33: Schematische Darstellung der Synthese von porösen Netzwerken durch AA'-Polymerisation und anschließende Postmodifikation des Gerüsts.

Daraufhin wurden die Polymere mit Chloressigsäure versetzt, wodurch selektiv Zinn-Kohlenstoffbindungen gespalten wurden und das Netzwerk „ausgedünnt“ wurde. Das Herauslösen ganzer Abschnitte in porösen organischen Polymeren ist eine neuartige Methode, die zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht zur Postmodifikation der Materialklasse genutzt wurde. Untersucht wurde anschließend, ob und in welchem Ausmaß die Eigenschaften, insbesondere die resultierenden Fluoreszenzeigenschaften und Oberflächen, vor und nach Postmodifikation bei Variation der Monomerverhältnisse steuerbar sind.

4.6.1 Synthese und Charakterisierung einer Modellverbindung

Neben den beiden Monomeren **29** und **18**, deren Darstellung bereits beschrieben wurde (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.5.1), wurde die Synthese einer tetrahedralen, Silicium-zentrierten Verbindung **61** mit vier Bis(phenylethynyl)benzol-Einheiten angestrebt (Schema 35). Sie sollte als Modellverbindung zum Vergleich der optischen Eigenschaften mit den postmodifizierten Netzwerken herangezogen werden. Die Syntheseroute sieht zunächst die Darstellung von 1-Iodo-4-(phenylethynyl)benzol **45** vor, welche aus Phenylacetylen und 1,4-Diiodbenzol unter Sonogashira-Bedingungen durchgeführt wurde. Verbindung **61** wurde anschließend durch Kupplung von **45** an **29** generiert und mit einer Ausbeute von 39% erhalten.



Schema 34: Syntheseroute zu einer Silicium-zentrierten Modellverbindung **61** mit vier Bis(phenylethynyl)benzol-Einheiten.

Die Verbindung fluoresziert sowohl im Festkörper als auch in Lösung blau. Ihre Emissionsmaxima liegen im Festkörper bei $\lambda_{\text{em,max}} = 455 \text{ nm}$ und in Suspension bei $\lambda_{\text{em,max}} = 428 \text{ nm}$ (Abbildung 35).

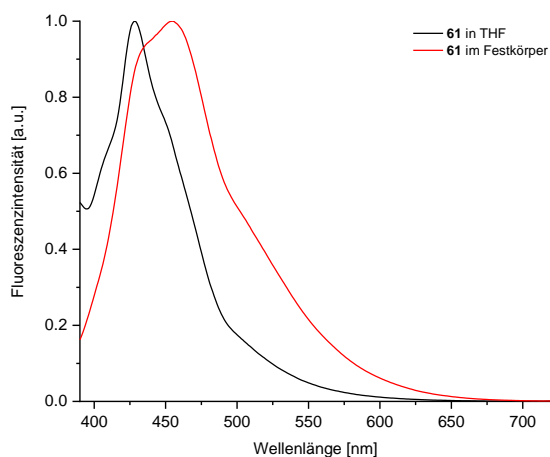
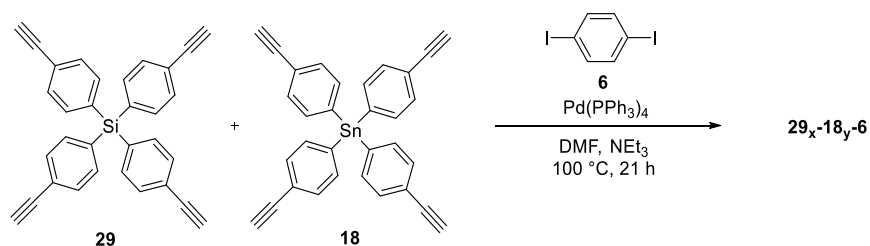


Abbildung 35: Emissionsspektren der Modellverbindung **61** im Festkörper (schwarz) und in Lösung (rot, THF).

4.6.2 Polymersynthese, -charakterisierung und Postmodifikation

Die tetraedrischen Monomere **29** und **18** wurden entsprechend Kapitel 4.3.1 und 4.5.1 dargestellt und in Sonogashira-Kupplungen mit 1,4-Diiodbenzol **6** umgesetzt (Schema 35). Für die Reaktionen wurde das Protokoll nach Thomas *et al.* verwendet, welches ebenfalls für die Polymerreihe der Gruppe IV erprobt wurde (vgl. Kap. 4.5.2) und dabei die höchsten Oberflächen lieferte.



Schema 35: Synthesebedingungen für die Darstellung von gemischten mikroporösen Polymeren und anschließende Postmodifikation.

Tabelle 17: Dargestellte Polymere mit Verhältnissen der eingesetzten Monomere zueinander.

Nr	Anteil 29 in %	Anteil 18 in %
29₀-18₁₀₀-6	0	100
29₂₅-18₇₅-6	25	75
29₅₀-18₅₀-6	50	50
29₇₅-18₂₅-6	75	25
29₉₀-18₁₀-6	90	10
29₁₀₀-18₀-6	100	0

Es wurden verschiedene Monomerverhältnisse von **29** und **18** eingesetzt, welche Tabelle 17 zu entnehmen sind. Nach Filtration und Pulverisieren in einem Mörser wurden die Rohprodukte durch Soxhlet-Extraktion aus Methanol gereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet. Zur Postmodifikation wurden die Polymere in Toluol suspendiert und entsprechend den vorigen Spaltexperimenten mit Chloressigsäure über Nacht bei 90 °C gerührt. Die Reaktionsmischungen wurden filtriert, die Rückstände mit Wasser, Methanol und Dichlormethan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

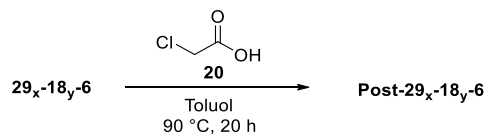


Abbildung 36: Postmodifikation der Polymere mit Chloressigsäure.

Die aus Mischungen von Si- und Sn-Monomer dargestellten mikroporösen Polymere sind im Festkörper unter Tageslicht dunkelgelb bis orangefarben (Abbildung 37, links). Unter UV-Licht fluoreszieren sie im Gegensatz zu den aus reinen Sn- oder Si-Monomeren synthetisierten Derivaten nur sehr schwach. Die Suspensionen aus THF sind unter Tageslicht gelblich, fluoreszieren ähnlich intensiv in grün-gelb.

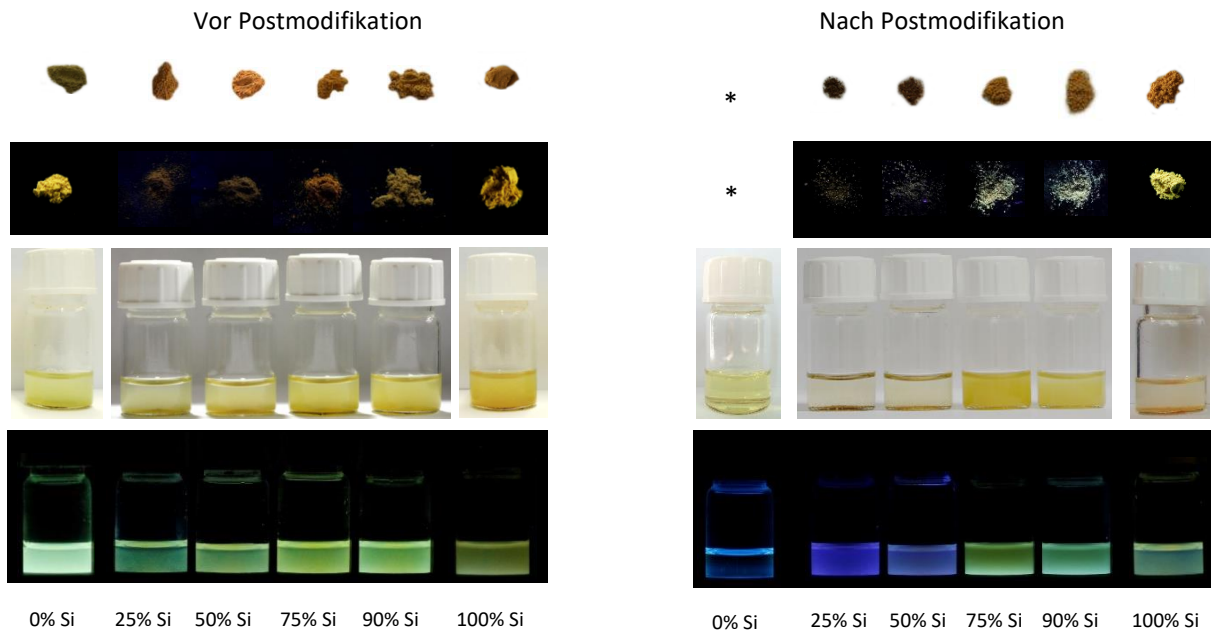


Abbildung 37: Habitus der „gemischten“ mikroporösen Polymere vor (links) und nach (rechts) Postmodifikation mit Chloressigsäure. *Nach Zersetzung des Polymers mit 0% Si-Monomer ist kein unlöslicher Feststoff mehr entstanden, sondern lediglich Verbindung **44**.

Nach der Postmodifikation mit Chloressigsäure wurde für das reine Zinn-zentrierte Polymer ausschließlich der erwartete, lösliche Linker 1,4-Bis(phenylethynyl)benzol **44** isoliert (Abbildung 37, rechte Bildhälfte, 1.von links). Für alle übrigen Polymere wurden unlösliche, gelbe oder braune Pulver erhalten. Die Ausbeuten nach der Postmodifikation betragen 23 wt% bzw. 41 wt% für die Polymere **29₂₅-18₇₅-6** und **29₅₀-18₅₀-6**, während für höhere Anteile an Siliciummonomer **29** noch 74 wt% (**29₇₅-18₂₅-6**) bzw. 76 wt% (**29₉₀-18₁₀-6**) übrig blieben. Diese Werte entsprechen den Erwartungen, denn je weniger Zinnmonomer in den Polymeren vorhanden war, desto niedriger auch der Anteil an spaltbarem Material. Die Polymere mit einem geringen Anteil an **29** ($\leq 50\%$) wiesen nach Postmodifikation im Festkörper eine sehr schwache Fluoreszenz auf, während sie in Suspension mit THF intensiv blau emittieren. Höhere prozentuale Anteile an **29** ($\geq 75\%$) zeigten keine so großen Unterschiede bzgl. ihrer Emissionseigenschaften in Suspension nach der Behandlung mit Chloressigsäure. Sie fluoreszierten weiterhin gelb-grün (Abbildung 37, rechts).

Die Fluoreszenzspektren sind in Abbildung 38 gezeigt und zugehörige Maxima in Tabelle 19 jeweils im Vergleich zum postmodifizierten Polymer aufgelistet. Die Emissionsspektren der Polymere im Festkörper vor Postmodifikation nehmen einen ähnlichen Verlauf mit Maxima zwischen $\lambda_{em,max} = 525 \text{ nm}$ und $\lambda_{em,max} = 535 \text{ nm}$ (Abbildung 38, oben links und Tabelle 19).

Tabelle 18: Eingesetzte Monomerverhältnisse der Zinn- und Siliciumtetraalkane in den dargestellten Polymeren. Emissionsmaxima im Festkörper und in Suspension sowie ermittelte BET-Oberflächen vor und nach der Postmodifikation durch Chloressigsäure.

[a]: Bestimmt mittels QSDFT aus BET-Oberflächen.

Nr	vor	nach Postmod.	vor Postmod.	nach	vor Postmod.	nach Postmod.	vor Postmod.	nach Postmod.
	Postmod.	$\lambda_{em,max}$ Festkörper [nm]	$\lambda_{em,max}$ Suspension [nm]	Postmod.	BET Oberfläche [m ² /g]	Mikroporen ^[a] [nm]		
29₀-18₁₀₀-6	532	-	535	-	649	-	1.45	-
29₂₅-18₇₅-6	528	531	519	416	933	8	1.40	1.50
29₅₀-18₅₀-6	525	534	524	416	828	15	1.45	1.79
29₇₅-18₂₅-6	536	536	525	529	1269	557	1.56	1.36
29₉₀-18₁₀-6	528	524	519	522	1459	780	1.56	1.36
29₁₀₀-18₀-6	535	535	529	529	1214	1214	1.50	1.50

Im höherenergetischen Spektralbereich zeigen sich mäßig ausgeprägte Schultern. Diese werden in Suspension intensiver, wenngleich die Maxima in einem vergleichbaren Bereich ($\lambda_{em,max} = 519 \text{ nm}$ bis $\lambda_{em,max} = 538 \text{ nm}$) bleiben. Die Emissionsspektren zeigen keinen Trend innerhalb der synthetisierten Reihe. Nach Postmodifikation sind die Emissionsmaxima für die mit geringem Anteil an Siliciummonomer dargestellten Netzwerke ($\leq 50\%$, **29₂₅-18₇₅-6** und **29₅₀-18₅₀-6**) zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Beide postmodifizierten Polymere haben ein Emissionsmaximum bei $\lambda_{em,max} = 416 \text{ nm}$ mit Schultern im rotverschobenen Bereich, welche für **29₅₀-18₅₀-6** ausgeprägter sind. Der Verlauf der Spektren ähnelt der Emission der dargestellten Modellverbindung sehr (Abbildung 38, rechts unten, hellblaue Kurve).

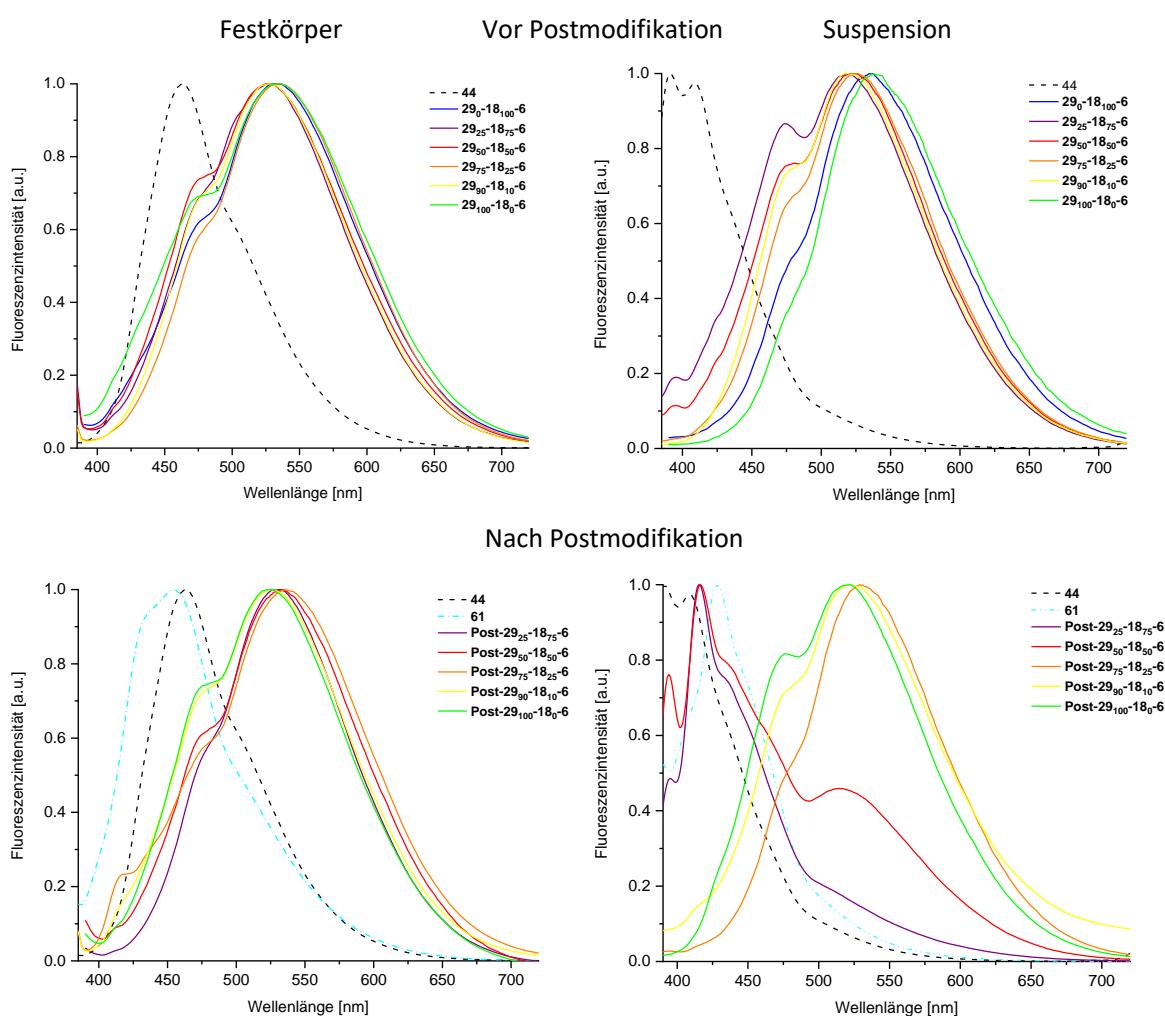


Abbildung 38: Emissionsspektren ($\lambda_{exc} = 376 \text{ nm}$) der dargestellten Polymere im Festkörper (links) und in Suspension (rechts, THF, $c = 1 \text{ mg/mL}$), vor (oben) und nach (unten) erfolgter Postmodifikation durch Chloressigsäure im Vergleich mit der Modellverbindung **61** und dem Linker **44**.

Dies bestätigt die Annahme, dass viele „freie“ Bisphenylethynylbenzol-Einheiten vorliegen, die nur noch an Siliciumatome gebunden sind. Außerdem liegen die Polymerstränge vor der Postmodifikation dicht beieinander und es treten Wechselwirkungen zwischen ihnen auf, die zu einer Rotverschiebung der Fluoreszenz führen können (vgl. auch Kapitel 4.3 und 4.5). Durch die

Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindungen von Polymeren mit hohem Anteil an Zinnmonomer vergrößern sich die Abstände der einzelnen Ketten zueinander, wodurch keine Wechselwirkungen zwischen diesen mehr stattfinden und die Emission zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Auch die Schulter, die im Spektrum für **29₅₀-18₅₀-6** noch deutlicher zu erkennen ist (Abbildung 38, rechts unten, rote Kurve), könnte für einen höheren Anteil an verbliebenen Wechselwirkungen, verglichen mit **29₂₅-18₇₅-6**, sprechen. Darüber hinaus könnte die Konjugationslänge der Stränge eine Rolle spielen, jedoch wird diese formal durch das Zentralatom unterbrochen. Bisher gibt es keine ausreichenden Forschungen im Bezug darauf, ob die Konjugation trotzdem teilweise über das Zentralatom hinweg besteht und dadurch ebenfalls einen Beitrag zu den optischen Eigenschaften leistet. Die Fluoreszenz der übrigen Polymere liegt gegenüber den unmodifizierten Netzwerken um wenige Nanometer im bathochromen Bereich. Das Herauslösen eines geringen Anteils an organischen Einheiten hat demnach keinen großen Einfluss auf die Emission, denn die innere Struktur wird nicht maßgeblich beeinflusst.

Um Informationen über die Morphologie des Materials vor und nach der Postmodifikation zu erhalten, wurden exemplarisch für das aus 50% Zinnmonomer dargestellte Polymer **29₅₀-18₅₀-6** SEM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 39). Dazu wurde das Material jeweils in Toluol suspendiert und kleine Tröpfchen auf ITO-Folie aufgebracht. Die Bilder wurden freundlicherweise von Frau Dr. Irene Wacker am Bioquant der Universität Heidelberg aufgenommen. Beide Materialien bestehen

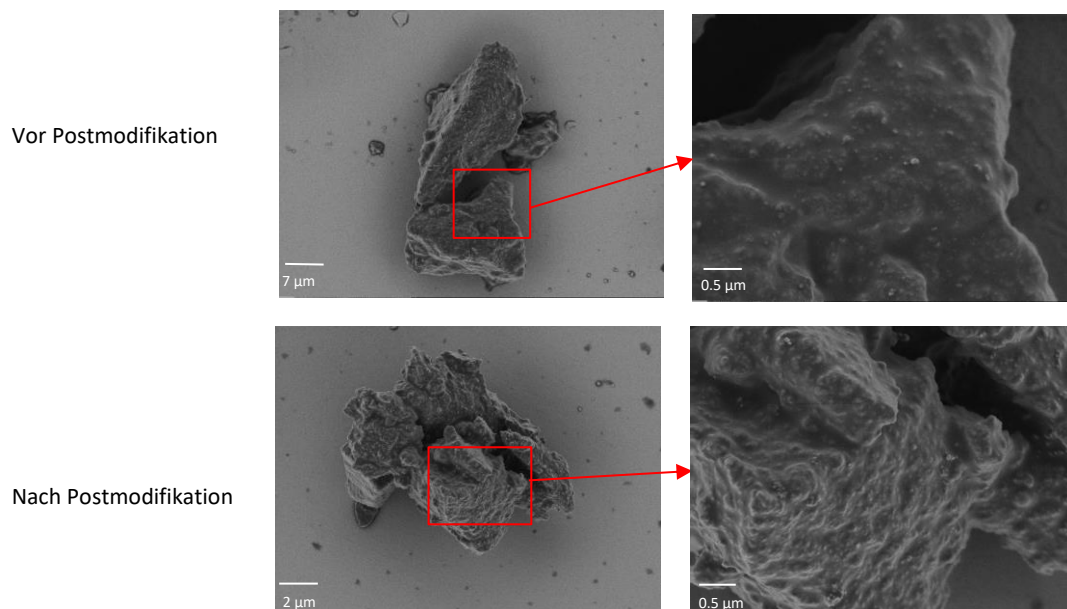


Abbildung 39: SEM-Aufnahmen des 50% Zinnmonomer **18** enthaltenden Polymers **29₅₀-18₅₀-6** vor (oben) und nach (unten) Postmodifikation.

aus grobkörnigen, kantigen Partikeln mit unebener Oberfläche. Es sind keine sichtbaren Unterschiede in der Morphologie vor und nach der Postmodifikation zu erkennen.

Die BET-Oberflächen der Materialien wurden durch Stickstoffsorption bei 77 K bestimmt (Abbildung 40). Vor der Postmodifikation liegen die Werte der Polymere in einem Bereich von 426 m²/g bis 1400 m²/g (Tabelle 19). Die kleinste Oberfläche wurde für das Polymer mit ausschließlich Zinn-zentriertem Monomer ermittelt, während das mit 90% Anteil an Siliciummonomer die größte Oberfläche von 1400 m²/g besitzt.

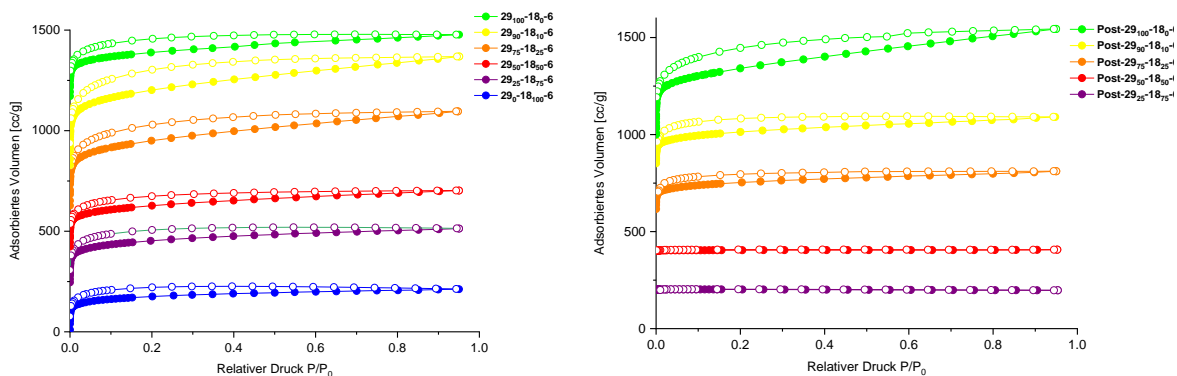


Abbildung 40: Stickstoffisothermen vor (links) und nach (rechts) Postmodifikation der Polymere durch Chloressigsäure. Nach Postmodifikation ist für **Post-29₀-18₁₀₀-6** kein verwertbares Material mehr übrig.

Im Großen und Ganzen steigt die Oberfläche mit zunehmendem Siliciumgehalt, wenn man davon ausgeht, dass durch verschiedene Parameter (Geräte-, Wägefehler etc.) eine Fehlertoleranz von 10% für die ermittelten Oberflächen vorliegt. Dies entspricht den Erwartungen, denn das Silicium-zentrierte Monomer führt im Gegensatz zu seinem schwereren Homologen **18** generell zu höheren BET-Oberflächen in Netzwerken mit 1,4-Diodbenzol (vgl. Kapitel 4.5).

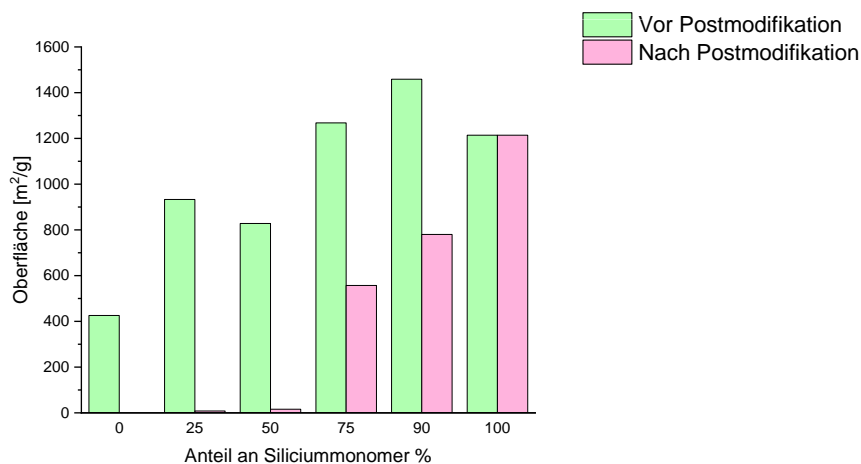


Abbildung 41: Direkter Vergleich der ermittelten Oberflächen in Abhängigkeit des Siliciumanteils, vor (grün) und nach (rosa) Postmodifikation mit Chloressigsäure.

Nach der Postmodifikation mit Chloressigsäure wurden wiederum Gassorptionsexperimente durchgeführt. Das reine Siliciumpolymer diente dabei als Kontrolle, der erhaltene Wert von $1214 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde nach Behandlung mit der Säure reproduziert. Für alle übrigen Polymere wurde ein deutlicher Trend in Richtung kleinerer Oberflächen festgestellt (Abbildung 41). Die 25% und 50% Siliciummonomer enthaltenden Materialien **Post-29₂₅-18₇₅-6** bzw. **Post-29₅₀-18₅₀-6** sind nicht mehr hochporös ($8 \text{ m}^2/\text{g}$ bzw. $15 \text{ m}^2/\text{g}$), ihre Oberflächen sind um 99% bzw. 98% gesunken. Dies stimmt mit den Erwartungen überein, denn ein Großteil an Linkern wurde herausgelöst und dadurch die inneren Strukturen zerstört.

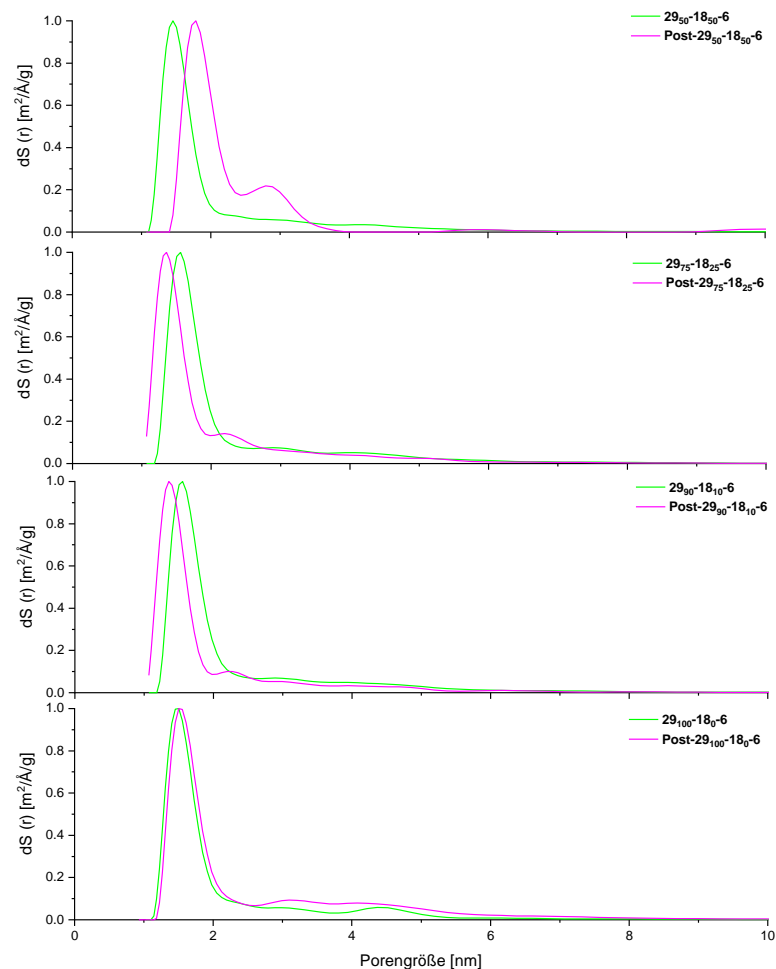


Abbildung 42: Porengrößenverteilungen der Polymere vor und nach Postmodifikation mit Chloressigsäure.

Die Netzwerke mit höherem Anteil an Siliciummonomer ($\geq 75\%$, **Post-29₇₅-18₂₅-6** und **Post-29₉₀-18₁₀-6**) hingegen sind auch nach der Reaktion mit der Säure sehr porös. **Post-29₇₅-18₂₅-6** zeigte eine Oberfläche von $557 \text{ m}^2/\text{g}$ (ursprünglich $1269 \text{ m}^2/\text{g}$), was einer prozentualen Abnahme von 56% entspricht. Des Weiteren verringerte sich die Oberfläche von **29₉₀-18₁₀-6** von $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $780 \text{ m}^2/\text{g}$, was eine Erniedrigung um 44% bedeutet. Dies bestätigt die Annahme, dass durch Wahl der Monomerverhältnisse die Größenordnungen der Oberflächen vor und nach Postmodifikation steuerbar sind.

Die zugehörigen Porengrößenverteilungen wurden mittels QSDFT berechnet und sind in Abbildung 42 gezeigt. Die Porengrößen der unmodifizierten Materialien nehmen mit zunehmendem Anteil an Siliciummonomer zu, denn kleinere Zentralatome in tetrahedralen Monomeren dieser Art führen generell zu größeren Poren (Tabelle 18, vgl. auch Kapitel 4.5). Bei Postmodifikation mit Chloressigsäure werden die Zinnatome und organischen Einheiten benachbarter Zinnzentren herausgelöst, wodurch die Porengrößen zunehmen sollten. Für das Vergleichsmaterial aus 100% Si-Monomer **29₁₀₀-18₀-6** wurden, wie erwartet, keine signifikanten Änderungen der Porengrößen festgestellt. Bei zunehmendem Gehalt an Zinnmonomer im Netzwerk treten jedoch Mesoporen im Bereich von 2-4 nm auf, deren Anteil von **29₉₀-18₁₀-6** zu **29₅₀-18₅₀-6** stetig zunimmt (die berechneten Porengrößen von **29₂₅-18₇₅-6** sind kaum zur Auswertung heranzuziehen, da das Netzwerk nach der Postmodifikation eine so niedrige Oberfläche von 8 m²/g aufweist, dass es keine verlässlichen Werte bezüglich der Porengröße liefert). Die Postmodifikation führt also wie erwartet zur Vergrößerung der Poren und Verringerung der Oberflächen.

Insgesamt betrachtet konnten durch die Postmodifikation mit Chloressigsäure gezielt Änderungen der Eigenschaften der „gemischten“ Polymere herbeigeführt werden. Festzuhalten ist, dass mit einem Anteil von 50% oder mehr Zinnmonomer **18** die Veränderungen am deutlichsten in Erscheinung treten. Es wurden ein deutlicher Blauverschiebung der Emission und der Verlust der Porosität beobachtet. Die Fluoreszenzfarbe von Polymeren mit niedrigerem Anteil an Zinntetraalkin ($\leq 50\%$) blieb ähnlich, während die BET-Oberflächen um etwa die Hälfte abnahmen.

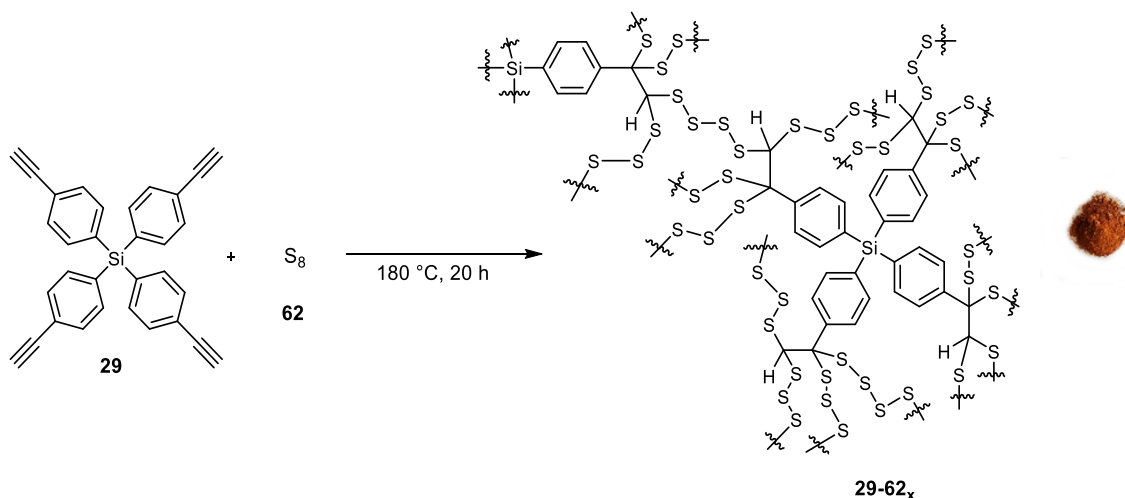
4.7 Schwefelhaltige organische Polymere für Lithium-Schwefel-Batterien

Lithium-Schwefel-Batterien haben durch die theoretisch erreichbare Kapazität von über 2000 Ah/kg und die Nutzung von kostengünstigem, ungiftigem und häufig vorkommendem Schwefel ein enormes Potential für die immer größere Mengen an Energie benötigende, globale Gesellschaft. Schwefel ist hierbei Bestandteil der Kathode, kann jedoch aufgrund seiner schlechten leitenden Eigenschaften nicht ohne geeignete Materialien zur Einbettung verwendet werden (vgl. auch Kapitel 2.4). Deshalb werden verschiedene Materialien, auch kohlenstoffhaltige, organische Polymere mit Schwefel als Kathodenmaterial getestet.

Howdle *et al.* berichteten von der chemischen Reaktion zwischen aromatischen Alkenen und elementarem Schwefel, die zu netzwerkartigen Strukturen führte, welche zur Speicherung von Quecksilber dienen.^[168] Ähnliche, durch UV-Licht aktivierte Polymerisationen sind bekannt zwischen Alkinen und Thiolen.^[169-171] In diesem Kapitel soll Tetrakis(4-ethinylphenyl)silan mit elementarem Schwefel umgesetzt werden und die erhaltenen Netzwerke auf ihre Eignung als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien untersucht werden. Das Monomer **29** wurde ausgewählt, da dieses einfacher dargestellt werden kann als das Kohlenstoffanalogon und nach diesem die höchste thermische Stabilität (bis ca. 220 °C) der in dieser Arbeit behandelten Gruppe IV-Tetraalkine aufweist. Elementarer Schwefel schmilzt bereits bei 120 °C, besteht jedoch bis zu einer Temperatur von 159 °C lediglich aus Cyclooctaschwefel und anderen, größeren und kleineren Ringen, die keine Reaktion mit dem Monomer eingehen würden. Erst ab 160 °C, dem sogenannten λ -Übergang, werden die Ringe aufgebrochen und der Schwefel liegt in langen Ketten vor.^[172-173] Aufgrund dessen wurde eine Reaktionstemperatur von 180 °C gewählt. Der elementare Schwefel **62** wurde vorgelegt, auf 180 °C erhitzt und 15 Minuten bei erreichter Temperatur gehalten, bevor Verbindung **29** zugegeben wurde. Die Reaktionsmischung konnte aufgrund der hohen Viskosität des flüssigen Schwefels nicht optimal gerührt werden, weshalb von einer ungleichen Verteilung des Schwefels im Netzwerk auszugehen ist. Nach Filtration wurde das Rohprodukt in einem Mörser homogenisiert und durch eine Soxhlet-Extraktion aus Toluol gereinigt, um überschüssigen Schwefel zu entfernen.

Die Reaktion wurde mit verschiedenen Anteilen an Schwefel in Bezug auf die Gesamtmasse des resultierenden Polymers durchgeführt (Tabelle 19). Alle erhaltenen Pulver haben eine orange-rote

Farbe, sind unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln und weder im Festkörper noch in Suspension fluoreszent (Schema 37).



Schema 36: Reaktion von Tetrakis(4-ethinylphenyl)silan mit elementarem Schwefel und beispielhafte Darstellung des Habitus.

Tabelle 19: Liste der verwendeten Mengen an Schwefel für die Polymere, erhaltene Ausbeuten, Elementaranalysen und ermittelte, tatsächliche Schwefelgehalte im resultierenden Material.

Nr	Polymer	Theoretischer Anteil an Schwefel im Polymer [wt%]	Elementaranalyse		Von BAM* ermittelter Schwefelanteil [%]	Ausbeute [%]
			C	H		
1	29-62₅₀	50	78.22	4.92	3.9	33
2	29-62₆₀	60	64.55	4.48	6.0	33
3	29-62₇₀	70	77.70	4.70	4.6	15
4	29-62₉₀	90	74.67	4.56	8.0	11
5	29-62₉₇	97	72.58	4.50	6.1	3

*BAM = Bundesamt für Materialforschung und -prüfung.

Sie sind bis zu einer Temperatur zwischen 300-400 °C stabil. Die Materialien sind nicht porös, es wurden Oberflächen von maximal 5 m²/g bestimmt. Die Ausbeuten nach der Soxhlet-Extraktion sind mit steigendem Anteil an zur Synthese verwendetem Schwefel immer geringer (Tabelle 19). Eine Erklärung könnte sein, dass der Einbau an Schwefelketten in das Monomer bereits bei 50 wt% oder 60 wt% (oder weniger) seinen Höhepunkt erreicht hat. Das aus dem bei der Soxhlet-Extraktion verwendeten Toluol reisierte Material besteht jedenfalls nicht aus organischer

Substanz, was mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse der Überreste überprüft wurde. Um den tatsächlich aufgenommenen Anteil an Schwefel zu ermitteln, wurden die Polymere mit Laser-induzierter Plasmaspektroskopie in Kooperation mit dem Bundesamt für Materialforschung und -prüfung in Berlin auf ihren Schwefelgehalt untersucht.

Dabei stellte sich heraus, dass die Substanzen nur einen sehr geringen Teil an Schwefel beinhalten, der zudem nicht linear mit der verwendeten Menge an Schwefel ansteigt (Tabelle 20). Die Elementaranalysen von Kohlenstoff und Wasserstoff liefern bei steigendem Schwefelgehalt niedrigere Werte. Das Polymer **29-62₆₀** mit 60 wt% Schwefel zeigt besonders niedrige Werte, obwohl der ermittelte Schwefelgehalt nicht in gleichem Maße ansteigt. Da die Durchmischung aufgrund der hohen Viskosität von flüssigem Schwefel bei der Synthese nicht optimal war, könnte auch dies zu den verschiedenen Werten geführt haben. Die genaue Zusammensetzung und innere Struktur der Polymere ist folglich nur schwer vorauszusagen, da auch der Silicium-Anteil nicht bestimmbar war.

In Kooperation mit Dr. Reinhard Berger aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Xinliang Feng in Dresden wurde die Eignung der dargestellten Materialien in Lithium-Schwefel-Batterien erprobt. Hierfür wurden Elektroden aus ihnen konstruiert. Auf Aluminium-Folie wurden nacheinander eine Mischung von N-Methyl-2-pyrrolidon mit den Polymeren, Acetylen-Ruß und Polyvinylidendifluorid in einem Gewichtsverhältnis von 7:2:1 aufgetragen. Die beschichteten Folien wurden getrocknet (das aus 90 Gewichtsprozent bestehende Material **29-62₉₀** konnte nicht getestet werden, da die hergestellte Elektrode bei einer zu hohen Temperatur getrocknet (80 °C statt 50 °C) und dadurch unbrauchbar wurde) und in runde Teilstücke gestanzt. Als Elektrolyt wurde 1 M LiCF₃SO₃ in 1,3-Dioxolan/1,2-Dimethoxyethan (v/v 1:1) verwendet. Lithiumfolie diente als Gegenelektrode, abgetrennt durch einen mikroporösen Separator. Die Zellen wurden bei verschiedenen Stromdichten galvanostatisch geladen und entladen, woraus die für Lithium-Schwefel-Batterien typischen Kurvenverläufe mit zwei Plateaus aufgezeichnet wurden (Abbildung 43, linke Seite, vgl. auch Kapitel 2.5). Besonders gut sichtbar sind diese für die Probe **29-62₇₀**. Die Entwicklung der Kapazität und Coulomb-Effizienz mit zunehmender Anzahl der Zyklen wurde ebenfalls untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Kapazitäten für **29-62₅₀** und **29-62₆₀** anfangs zwischen 300 mAh/g und 400 mAh/g lagen, jedoch verhältnismäßig schnell mit steigender Zahl der Ladezyklen abnahm, während die Effizienz vergleichsweise hoch blieb. Die Batterien mit 70 wt% und 97 wt% Schwefelgehalt (**29-62₇₀** bzw. **29-62₉₇**) starteten bei noch höheren Kapazitäten zwischen 600 mAh/g und 700 mAh/g.

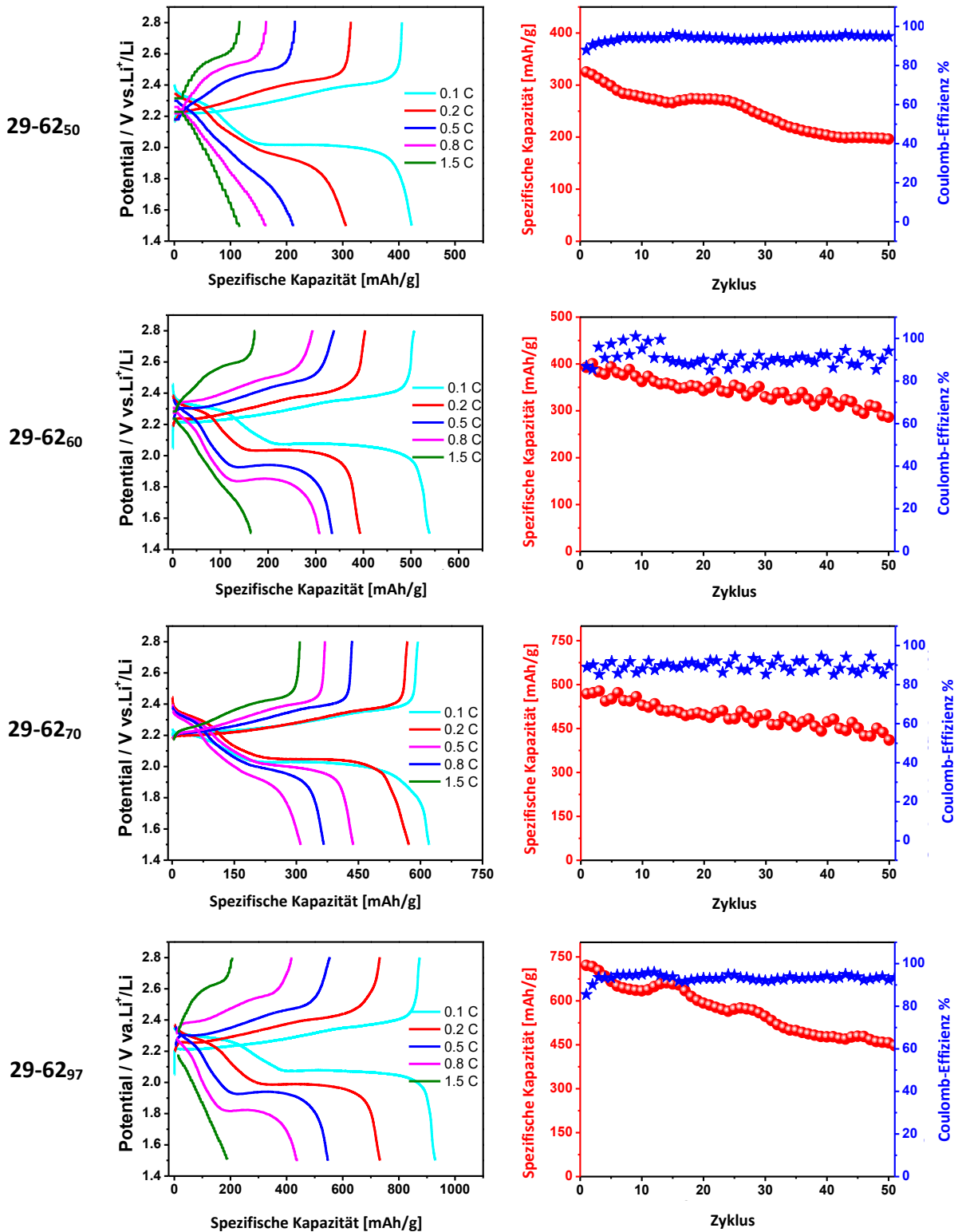


Abbildung 43: Links: Galvanostatische Profile für Ladung und Entladung bei verschiedenen Stromdichten. Rechts: Entwicklung der Kapazität und Effizienz mit steigender Zahl der Ladezyklen.

Die Kapazität für **29-62₇₀** nahm langsamer ab als für die vorherigen beiden und endete nach 50 Lade- und Entlade-Zyklen bei etwa 450 mAh/g, ein Verlust von etwa 25%. Bei **29-62₉₇** nimmt

die Kapazität ebenfalls bis auf 450 mAh/g ab, jedoch nicht stetig, sondern etappenweise. Die Effizienzen aller vier getesteten Materialien liegen bei moderaten 90% bis 95%. Aus den Messdaten resultiert eine potentielle Eignung der Polymere für den Einbau als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien, jedoch haben vergleichbare Batterien aus Gemischen von mikroporösen Kohlenstoffpulvern und Schwefel eine Kapazität bis zu 1000 mAh/g. Nach 1000 Zyklen hatte diese um etwa die Hälfte abgenommen, die Coulomb-Effizienz betrug durchgängig mehr als 98%.^[174-175] Die Materialien müssten deshalb in Bezug auf ihre Leistung optimiert werden. Bei der Synthese könnte beispielsweise ein höherer Anteil an Schwefelketten realisiert werden, indem für bessere Durchmischung der Reaktionspartner gesorgt wird. Auch der Aufbau der Batterien muss überprüft und optimiert werden, damit eine Ursache für die Abnahme der Kapazität gefunden werden kann und daraufhin Verbesserungen vorgenommen werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

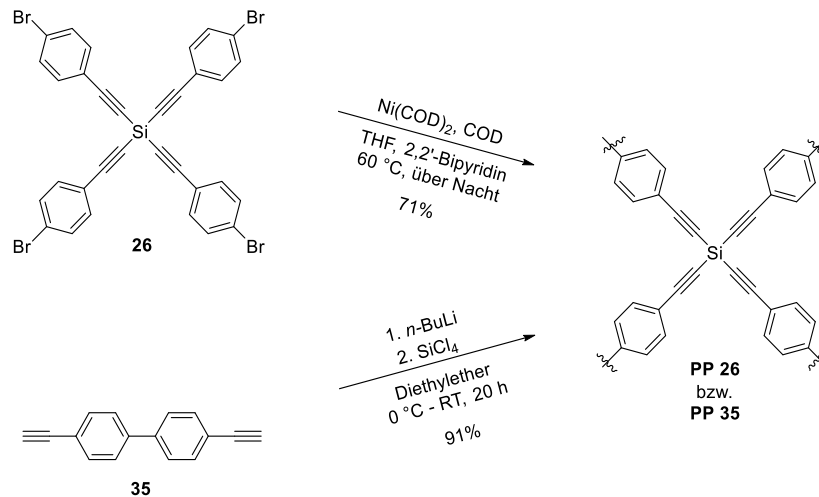
Mikroporöse organische Polymere sind attraktiv aufgrund der einfachen synthetischen Zugänglichkeit, ihrer chemischen und thermischen Robustheit, der Vielzahl an einführbaren funktionellen Gruppen und damit maßgeschneiderten Eigenschaften. Sie haben großes Potential für Anwendungen als Gasspeicher, in der Gasselektion, (Photo-)Katalyse und Chemosensorik, sind jedoch bisher nicht kommerzialisiert. Vielmehr bedarf es noch einiger Forschung, um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen dieser unlöslichen Materialien zu ergründen. Diese Arbeit sollte hierzu ihren Beitrag leisten, indem unter anderem die Synthese von spaltbaren Polymeren realisiert wurde. Dadurch wird eine Einsicht in die molekulare Struktur ermöglicht. Die Detektion von Defektstrukturen hilft bei der Aufklärung von Nebenreaktionen und die Synthesen können optimiert werden, um Materialien mit verbesserten Eigenschaften zu generieren. Darüber hinaus wurde systematisch die Verlängerung des π -Systems und der Einfluss der Zentralatome der tetrahedralen Monomere auf die optischen Eigenschaften und Porosität untersucht sowie Postmodifikationen der Gerüststruktur an „gemischten“ Netzwerken vorgenommen. Als Letztes wurden schwefelhaltige Polymere dargestellt, welche als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien dienen.

5.1 Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung

Die Yamamoto-Homokupplung von Arylhalogeniden hat schon seit einigen Jahren durch die Synthese von **PAF-1** und zahlreichen Derivaten Einzug in das Gebiet der mikroporösen organischen Polymere gefunden (vgl. Kapitel 2.2.1).^[28] Im Rahmen dieser Arbeit sollten Silicium- und Zinn-zentrierte tetrahedrale Verbindungen für die Yamamoto-Kupplung erprobt werden. Durch Kopplung der Alkinfunktionalität direkt an das Zentralatom sollte die Spaltbarkeit von Zinn- auf Silicium-zentrierte Netzwerke erweitert werden, um Einsicht in die innere Struktur zu erlangen und Defektstrukturen aufzudecken.

Ausgehend von 4-Ethynyl-1-brombenzol wurde zunächst die Darstellung der Monomere mit Alkinfunktionalität direkt am Zentralatom und endständigem Bromid realisiert. Die Verbindungen wurden anschließend einigen Stabilitätstests unterzogen, um die Bedingungen für die Polymerisation auszuloten. Dabei wurde herausgefunden, dass das Zinnderivat instabil gegenüber vielen Lösungsmitteln, Basen und Säuren ist. Deshalb wurde die Polymerisation auf das Silicium-zentrierte **26** beschränkt. Die Yamamoto-Kupplung wurde mittels $\text{Ni}(\text{COD})_2$ als Katalysator und

2,2'-Bipyridin als Base - angelehnt an das Syntheseprotokoll von **PAF-1** - durchgeführt (Schema 38). Zum Vergleich wurde ein formal strukturgleiches Polymer aus 4,4'-Diethinyl-1,1'-biphenyl **35** durch Lithiierung und Verwendung des entsprechenden Tetrachlorids dargestellt.



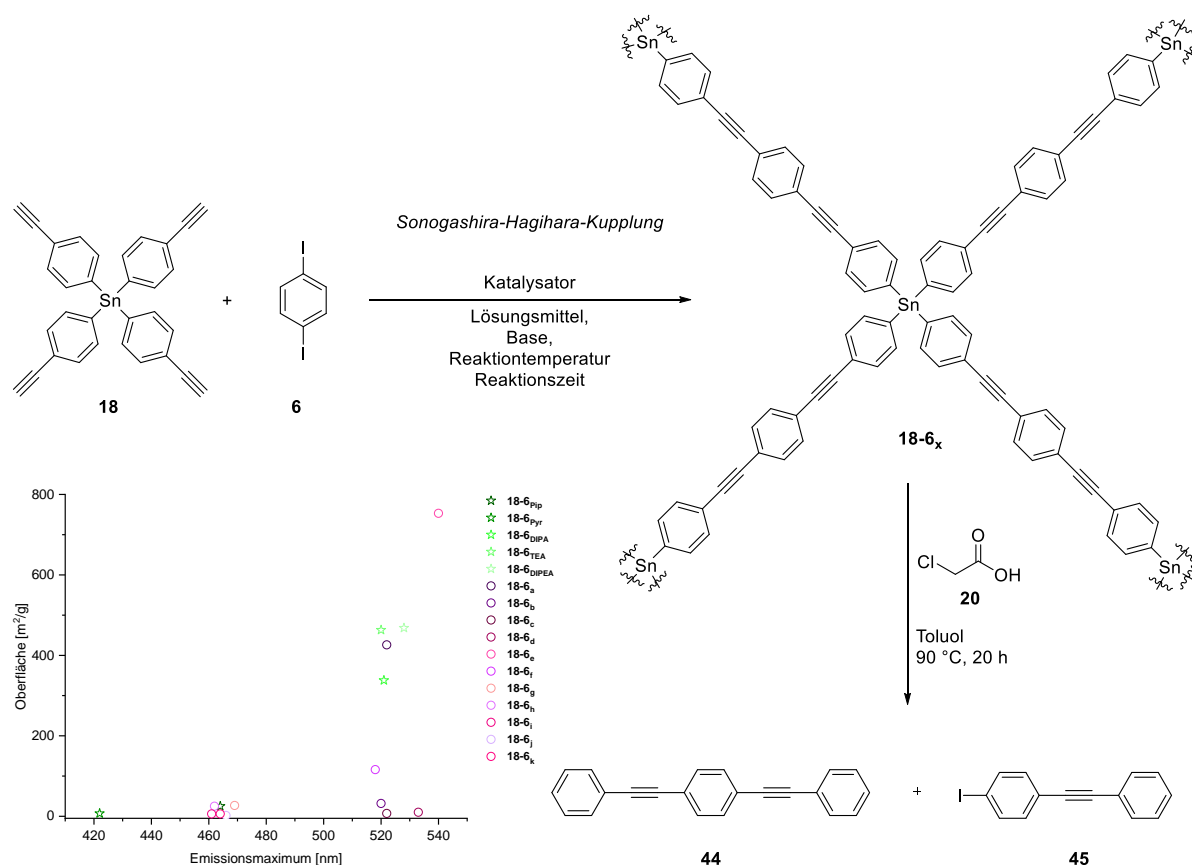
Schema 37: Syntheschema zu porösen organischen Polymeren durch Yamamoto-Kupplung und Vergleichspolymer mittels Lithiierung von **35** und Zugabe des entsprechenden Tetrachlorids.

Das durch Yamamoto-Reaktion dargestellte Polymer **PP 26** zeigte nicht nur eine andere Emissionsfarbe in THF als das Vergleichsmaterial, sondern auch die Werte der Elementaranalysen unterschieden sich deutlich voneinander. Darüber hinaus wurde für **PP 26** eine Oberfläche von 31 m²/g bestimmt, während das mittels Lithiierung synthetisierte Polymer **PP 35** eine Oberfläche von 404 m²/g aufwies. All dies waren Hinweise auf unterschiedliche innere Strukturen, die von Defekten durch Nebenreaktionen oder eingelagerten Molekülen herrühren können. Beide Polymere waren sowohl mit Hilfe von Triethylamin als auch durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat in ihre organischen Einheiten spaltbar. Die GC-MS-Analysen zeigten, dass das Yamamoto-Polymer **PP 26** neben dem erwarteten Linker noch Reste an unreaktierten Einheiten und 2,2'-Bipyridin enthält. Des Weiteren wurden zahlreiche andere Moleküle detektiert, deren Identität jedoch nicht zweifelsfrei bewiesen werden konnte. Das Vergleichsmaterial **PP 35** lieferte nach der Spaltung ausschließlich die erwartete Verbindung **35**, wodurch nachgewiesen wurde, dass dieser Syntheseweg zu defektfreien Netzwerken führt, wohingegen die Yamamoto-Kupplung mit diesem Monomer anfällig für Nebenreaktionen ist. Die gezeigte Methode ermöglicht es nun, neben Zinn-zentrierten Polymeren auch Silicium-zentrierte Polymere auf ihre innere Struktur zu untersuchen und so die Verbesserung von Materialien durch optimierte Synthesebedingungen voranzutreiben. Durch gezielte Funktionalisierung des Monomers könnten auch andere Reaktionstypen auf ihre Defektfreiheit untersucht werden.

5.2 Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

Tetrakis(4-ethinylphenyl)-stannan **18** und 1,4-Diodbenzol **6** wurden polymerisiert und die Reaktionsbedingungen systematisch variiert, um den Einfluss auf optische Eigenschaften und Porosität zu ermitteln (Schema 38). Durch die sich anschließende Spaltung sollte die innere Struktur aufgeklärt werden, um die Eigenschaften in Beziehung zum inneren Aufbau zu setzen.

Sowohl Lösungsmittel, Katalysatorsystem als auch die Wahl der Base sind für die Emissionsfarbe und Höhe der BET-Oberflächen entscheidend. Polymerisationen mit zyklischen Basen wie Piperidin und Pyrrolidin ergaben Netzwerke, welche blau emittieren, aber niedrige Oberflächen (unter 30 m²/g) aufweisen. Offenkettige Basen hingegen lieferten Polymere mit grün-gelber Emission und hohen Oberflächen (100-750 m²/g).



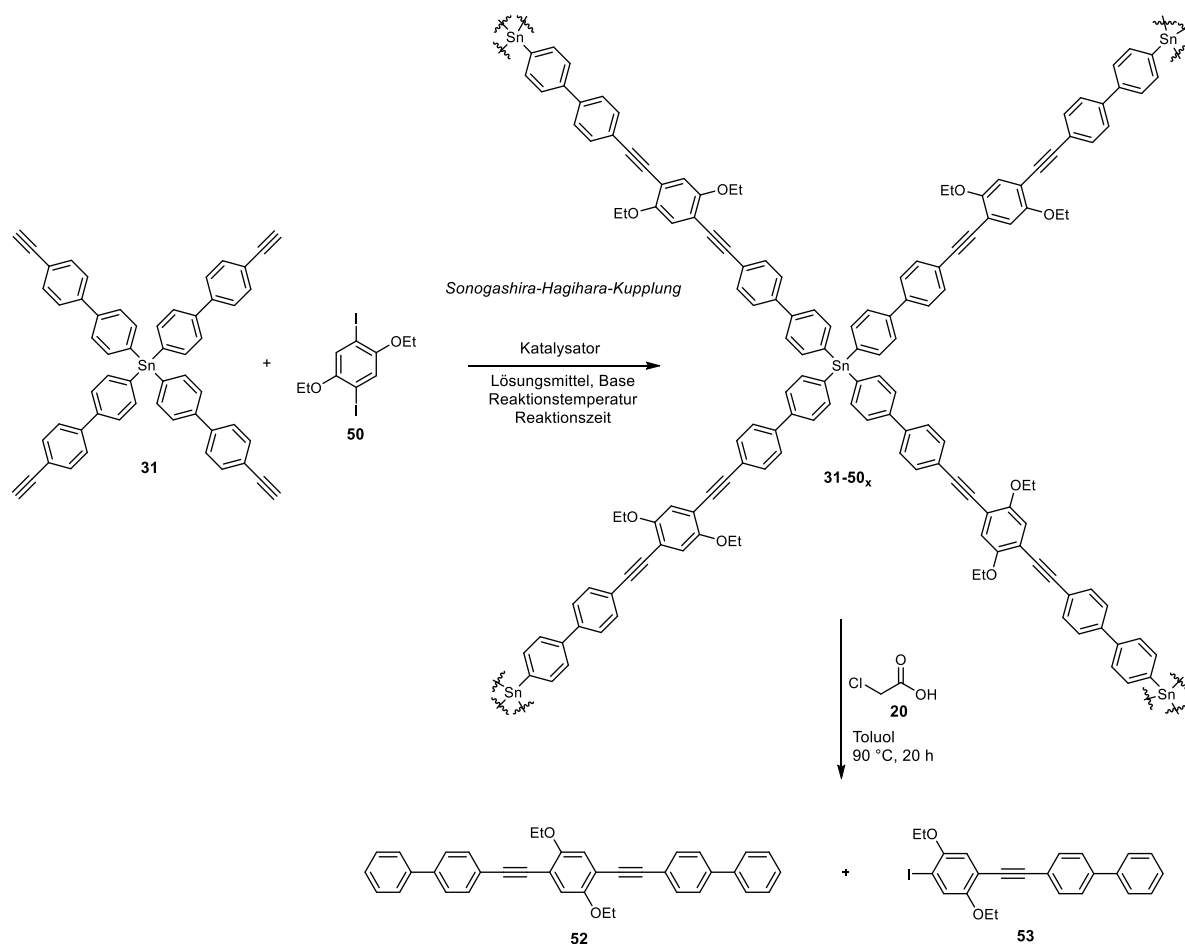
Schema 38: Syntheschema zu Zinn-zentrierten mikroporösen organischen Polymeren aus Tetrakis(4-ethinylphenyl)stannan, anschließende Spaltung und Zusammenhang zwischen Emissionsfarbe und erhaltenen Oberflächen.

Die Polymere wurden durch Chloroessigsäure gespalten. Neben dem erwarteten Linker **44** wurden per NMR-Spektroskopie und GC-MS-Analysen lediglich monoreagierte Einheiten **45** gefunden. Es

konnte eine Verbindung zwischen den Verhältnissen der beiden Moleküle **44** und **45** zueinander und den erhaltenen Eigenschaften der Materialien hergestellt werden. Je höher der Umsatz und damit der Anteil an **44**, desto niedriger die Oberflächen und Emissionsmaxima der Polymere. Dies ist wahrscheinlich auf die dichtere „Packung“ der einzelnen Stränge zueinander zurückzuführen. War der Umsatz geringer, so wurde eine Rotverschiebung der Emission mit gleichzeitiger Zunahme der Oberflächen registriert. Demzufolge gab die Spaltbarkeit mit Hilfe von Chloressigsäure eine einzigartige Einsicht in die innere Struktur der Netzwerke und konnte Zusammenhänge zwischen molekularem Aufbau und resultierenden Eigenschaften aufzeigen.

5.3 Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere

Die Kontrolle der Porosität in mikroporösen organischen Polymeren wird durch die Wahl der Monomere gesteuert. Entscheidend sind hierbei sowohl die Länge der verbindenden Einheiten als auch die tragenden Funktionalitäten. Das Tetraalkin **18** wurde an jedem seiner vier Reste um eine Phenyleinheit verlängert, um den Einfluss des ausgedehnten π -Systems auf optische Eigenschaften und Porosität zu untersuchen. Weiterhin lag die Motivation darin, den Anteil unreaktiver 4-Ethynylbiphenyl-Einheiten nach Aufschluss der Polymere zu detektieren, was bei dem verkürzten Monomer aufgrund der Flüchtigkeit von Phenylacetylen nicht möglich war. Zusätzlich wurden am Reaktionspartner 1,4-Diodbenzol zwei Ethoxyreste eingeführt, um die Löslichkeit des entstehenden Linkers bei der sich anschließenden Spaltung zu erhöhen. Verschiedene literaturbekannte Syntheseprotokolle wurden erprobt (Schema 39). Die Emission der Netzwerke in Suspension reicht von blau bis hin zu intensiv gelb, abhängig von den verwendeten Reaktionsbedingungen. Die BET-Oberflächen fallen durch die Verlängerung des Linkers deutlich niedriger aus (50-180 m²/g), was den Erwartungen entspricht, denn Interpenetration der einzelnen flexibleren Stränge ist möglich.

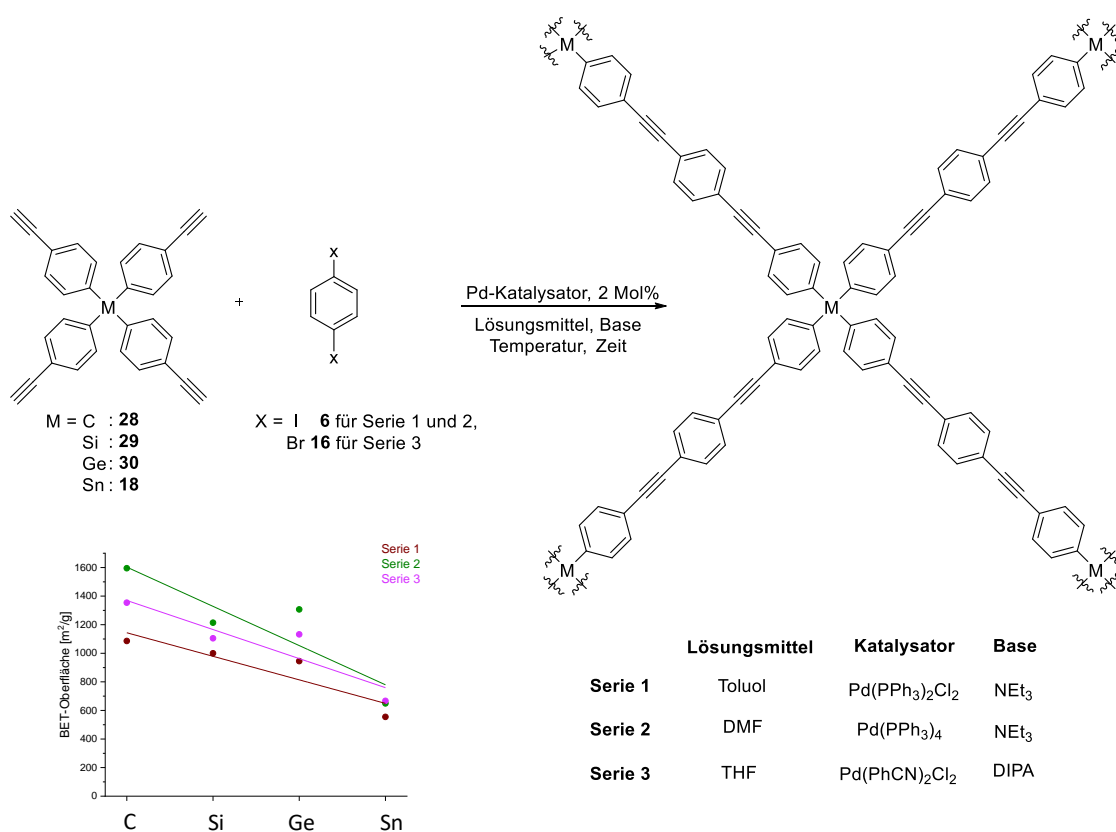


Schema 39: Syntheschema zu Zinn-zentrierten mikroporösen organischen Polymeren mit verlängertem π -System.

Nach Spaltung eines der Materialien mittels Chloressigsäure wurden der erwartete organische Linker **52** und monoreagierte Einheiten **53** durch GC-MS-Analyse bzw. NMR-Spektroskopie identifiziert, darüber hinaus jedoch keine weiteren Moleküle in signifikanter Menge detektiert, auch kein unreaktiertes 4-Ethynylbiphenyl. Der organische Linker **52**, der auch separat dargestellt wurde, ist trotz der Substitution mit Ethoxygruppen nur mäßig löslich und mittels GC-MS nicht detektierbar, eine genauere Quantifizierung der Spaltprodukte war aufgrund dessen nicht möglich. Die Einführung von Löslichkeitsvermittelnden Gruppen wie Swallowtail- oder Estergruppen am Diiodbenzol könnte dieses Problem beheben und die Analyse per UPLC-MS statt GC-MS würde auch schwerere Moleküle detektierbar machen.

5.4 Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms

Des Weiteren wurde der Einfluss des Zentralatoms auf die Eigenschaften in porösen organischen Polymeren untersucht, indem neben dem Zinn-zentrierten **18** auch Kohlenstoff-, Silicium- und Germaniumderivate des Tetraalkins dargestellt und als Monomere verwendet wurden. Es wurden drei verschiedene Syntheseprotokolle mit 1,4-Diodbenzol **6** bzw. 1,4-Dibrombenzol **16** als zweites Monomer gewählt, die sich in Lösungsmittel, Base und Katalysatorsystem unterscheiden (Schema 40).



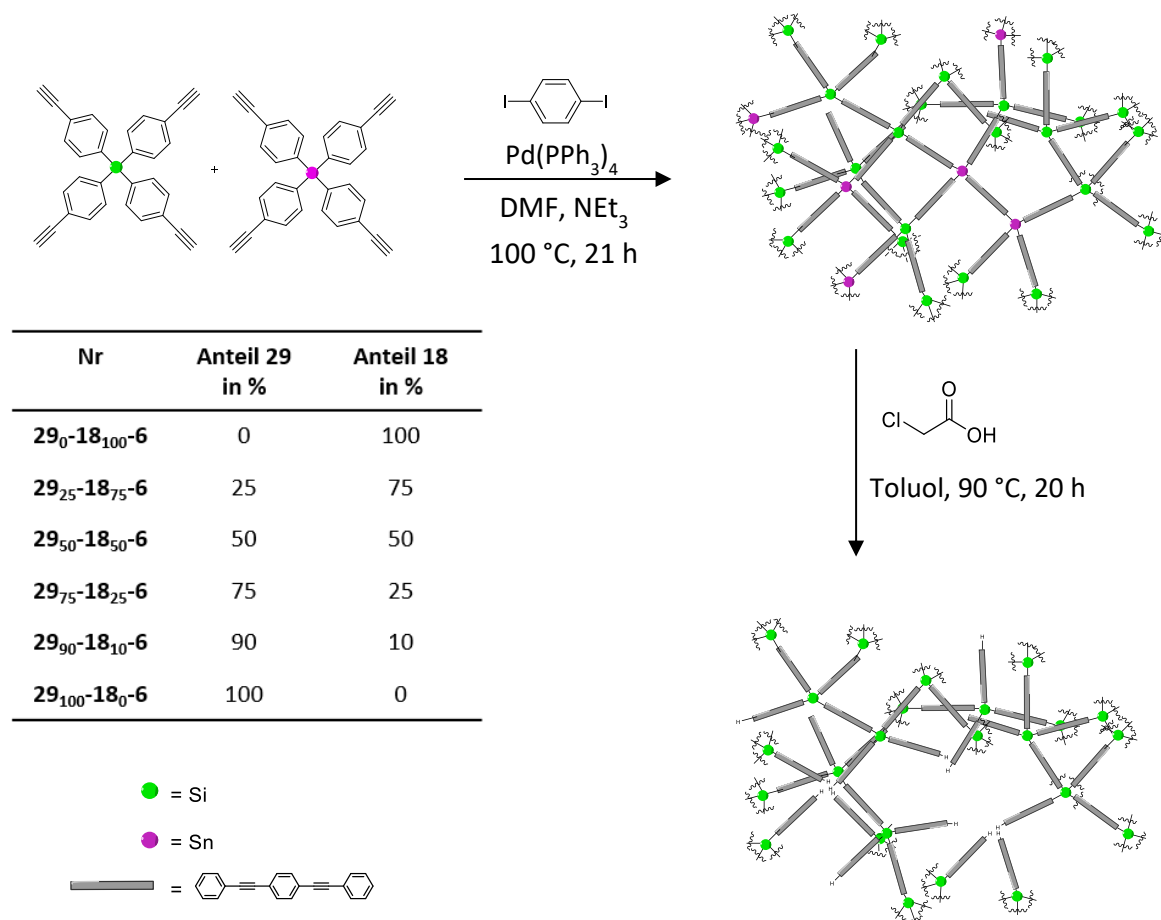
Schema 40: Syntheschema zu porösen organischen Polymeren aus den Tetraalkinen der Gruppe IV und Übersicht zu den ermittelten Oberflächen.

Für die Emissionsfarben der Netzwerke im Festkörper und in Suspension wurde kein Trend beobachtet, wohingegen die Porositäten deutliche Tendenzen aufwiesen. Es wurden BET-Oberflächen zwischen 555 m²/g und 1595 m²/g ermittelt. Unabhängig der gewählten Synthesebedingungen lieferte das Kohlenstoff-zentrierte **28-6** bzw. **28-16** innerhalb einer Serie die höchste Oberfläche, während die für das Zinn-zentrierte Material am kleinsten war. Die Porengrößen nahmen von Kohlenstoff zu Zinn hin ab. Daraus kann geschlossen werden, dass die Größe des Zentralatoms in tetrahedralen Monomeren ebenfalls eine signifikante Rolle für die Porosität spielt. Größere Zentralatome führen demnach zu niedrigeren Oberflächen und

geringeren Porengrößen. Die absolute Größenordnung der Oberflächen ist jedoch vom verwendeten Syntheseprotokoll abhängig und unterstützt damit die vorangegangenen Ergebnisse.

5.5 Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere

Poröse organische Polymere können beispielsweise durch in den Monomeren vordefinierte funktionelle Gruppen nach ihrer Darstellung postmodifiziert werden, um für bestimmte Anwendungen optimiert zu werden (vgl. Kapitel 2.2.4). Von der Postmodifikation der inneren Struktur durch Herauslösen ganzer Abschnitte eines Netzwerks wurde zum Zeitpunkt dieser Arbeit bislang nicht berichtet. Da die zur Spaltung der Zinn-Kohlenstoffbindungen eingesetzte Chloressigsäure keine Element-Kohlenstoffbindungen der leichteren Homologe von **18** angreift, war sie geeignet, um zur Postmodifikation von „gemischten“ Polymeren eingesetzt zu werden. Zunächst wurden verschiedene Verhältnisse an Silicium- und Zinntetraalkin **29** und **18** mit 1,4-



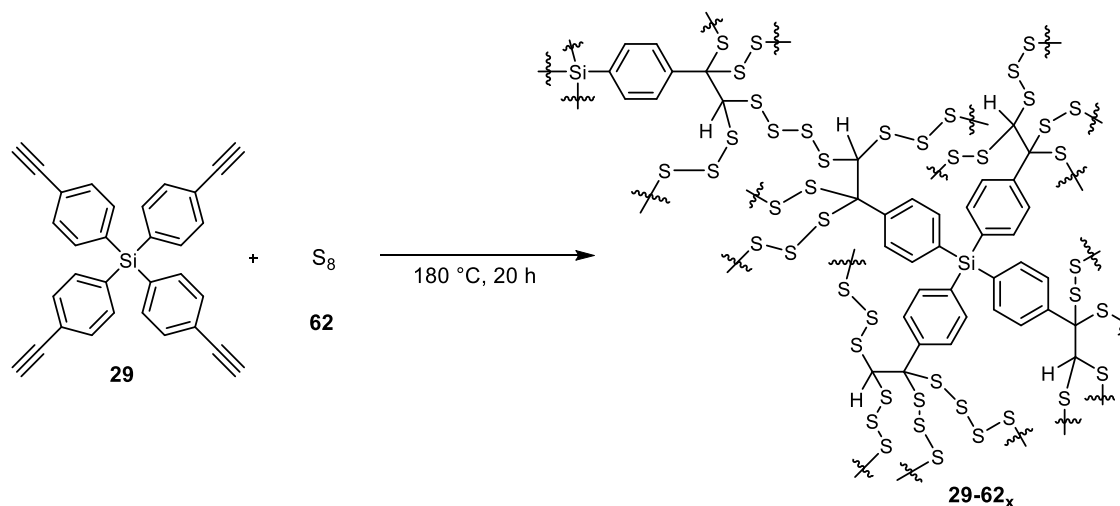
Schema 41: Syntheschema zu den „gemischten“ mikroporösen organischen Polymeren aus **29** und **18** und Postmodifikation mittels Chloressigsäure.

Diiodbenzol **6** mittels Sonogashira-Hagihara-Kupplung polymerisiert. Hierzu dienten die Synthesebedingungen, die bei der Untersuchung des Einflusses der Zentralatome zu den höchsten Oberflächen führten (Schema 41).

Die Oberflächen wurden vom reinen Zinn-zentrierten Polymer hin zu größeren Anteilen an Siliciummonomer immer größer, was dem zuvor beobachteten Trend bezüglich der Zentralatome entspricht. Anschließend wurden die Polymere durch Chloressigsäure gespalten. Dabei wurden die Netzwerke hydrodestannyliert und die benachbarte Zinnzentren verbindenden organischen Einheiten herausgelöst, wodurch sich die Poren im Netzwerk vergrößern sollten. Die nach der Reaktion erhaltenen pulverigen Rückstände wurden erneut analytischen Untersuchungen unterzogen. Die Reaktion mit der Säure führte zum Verlust der Porosität für Materialien mit mehr als 50% Zinnmonomer. Für einen geringeren Zinnanteil wurde eine Abnahme der Oberfläche auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes beobachtet. Ebenso war für die Netzwerke nach der Postmodifikation eine Zunahme von Poren im mesoporösen Bereich festzustellen. Die Fluoreszenzeigenschaften von Polymeren mit niedrigem Anteil an **18** blieben ähnlich verglichen mit denen vor der Modifikation. Polymere mit 50% an Zinnmonomer **18** oder mehr wiesen nach der Postmodifikation eine blaue Fluoreszenz in Suspension auf (ursprünglich gelb), welche ähnlich einer synthetisierten Modellverbindung waren und auf verminderte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strängen hinwies, da durch das Herauslösen einer großen Anzahl an organischen Einheiten ihr Abstand zueinander vergrößert wird.

5.6 Schwefelhaltige organische Polymere für Lithium-Schwefel-Batterien

Die Forschung auf dem Gebiet der Lithium-Schwefel-Batterien erfährt aufgrund der gesteigerten Kapazität und der Aussicht auf kostengünstige Herstellung durch Verwendung von Schwefel großes Interesse. Da Schwefel durch seine Eigenschaft als Nichtleiter nicht alleine als Kathodenmaterial dienen kann, sind unter anderem schwefelhaltige, organische Polymere Gegenstand aktueller Untersuchungen.^[122,133,176] Deshalb wurde Tetrakis(4-ethinylphenyl)silan mit elementarem Schwefel polymerisiert (Schema 42) und als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien erprobt.



Schema 42: Reaktionsschema zur Darstellung von schwefelhaltigen, organischen Polymeren.

Zur Synthese wurden unterschiedlich hohe Anteile an Schwefel eingesetzt (50 wt%, 60 wt%, 70 wt%, 90 wt%, 97 wt%). In Kooperation mit dem Bundesamt für Materialforschung wurde der tatsächliche Schwefelgehalt mit nur wenigen Prozent in den Polymeren bestimmt. Die Netzwerke waren weder fluoreszent noch porös.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Xinliang Feng in Dresden wurden die Materialien als Kathodenmaterial in Lithium-Schwefel-Batterien getestet. Es wurden jeweils 50 Lade- und Entladezyklen durchgeführt. Die Batterien hatten nach Durchlaufen dieser Zyklen eine verbliebene Kapazität von rund 70% des Ausgangswertes, während die Coulomb-Effizienz beständig bei 90-95% lag. Die Materialien weisen demnach eine Eignung für solche Anwendungen auf, ihre Synthese muss jedoch noch weiter optimiert werden. Beispielsweise muss die Durchmischung der Reaktanden trotz hoher Viskosität des flüssigen Schwefels gewährleistet sein. Darüber hinaus müssen die Zyklusstabilitäten der Batterien verbessert werden, damit der Kapazitätsverlust minimiert wird.

5.7 Ausblick

Die vorliegende Arbeit bietet einen Einblick in die Möglichkeiten zur gezielten Steuerung der Eigenschaften in porösen organischen Polymeren aus tetrahedralen Monomeren der Gruppe IV.

Die durch Yamamoto- und Sonogashira-Hagihara-Kupplung dargestellten, porösen Polymere können durch geeignete Spaltreagenzien in ihre organischen Bestandteile zerlegt werden. Jeder andere beliebige Reaktionstypus kann durch geeignete Funktionalisierung der Silicium- bzw.

Zinnmonomere oder Wahl der Reaktionspartner auf seine Vollständigkeit und Defektfreiheit untersucht werden. Dies ist wichtig, um Informationen über mögliche Nebenreaktionen zu erhalten. Nachfolgend können die Synthesebedingungen für organische, mikroporöse Polymere optimiert, intensivere Fluoreszenz und höhere Oberflächen generiert werden.

Bezüglich der Yamamoto-Polymerisation konnten die Strukturen der Defekte im Zuge dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden, eine genauere Betrachtung des Reaktionsmechanismus unter Berücksichtigung des verwendeten Monomers könnte dies ermöglichen. Zudem wären weitere Experimente zur Optimierung der Reaktionsbedingungen denkbar, um die Defektbildung zu minimieren. Des Weiteren eröffnet die Spaltung von Silicium-zentrierten Polymeren dieser Art die Möglichkeit, unter Voraussetzung der Monomerstabilität auch andere Kupplungsreaktionen (z. B. die Suzuki-Kupplung) zu untersuchen.

Darüber hinaus könnte der Einfluss anderer Substitutionen am 1,4-Diiodbenzol auf die Porosität und Fluoreszenz der Netzwerke Gegenstand weiterer Experimente werden, denn im Arbeitskreis Buzn liegen eine Reihe von aromatischen 1,4-Diiodverbindungen mit langkettigen Resten wie Dodecyloxy oder Swallowtail vor, die einfach in die Synthese integriert werden könnten. Dadurch wäre zudem die Löslichkeit der verbindenden Einheiten garantiert (Abbildung 44).

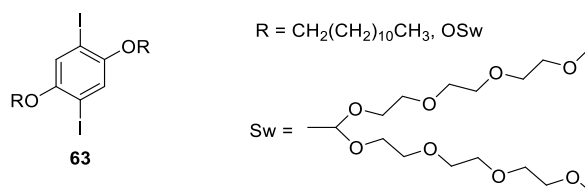


Abbildung 44: Diiodokomponenten mit löslichkeitsvermittelnden Gruppen.

Des Weiteren können im Rahmen der Postmodifikation von AA'-Polymeren auch andere Comonomere mit Tetrakis(4-ethinylphenylstannan) eingesetzt werden, deren Gerüst mit Hilfe von Chloressigsäure „ausgedünnt“ wird und durch Wahl der jeweiligen Monomerverhältnisse die Steuerung von Fluoreszenzeigenschaften und Porosität zulässt.

Im Zuge der Forschung auf dem Gebiet der schwefelhaltigen Polymere wären Optimierungen zur Synthese der Netzwerke angebracht. Der Schwefelanteil von nur wenigen Prozent könnte durch die Synthese in einem hochsiedenden Lösungsmittel verbessert werden, denn das Rühren der Reaktionsmischung war durch die Viskosität des flüssigen Schwefels erschwert und könnte zu niedrigem Umsatz geführt haben. Darüber hinaus müssen die Zyklusstabilitäten der Batterien verbessert werden, um den Kapazitätsverlust bei häufigem Laden und Entladen zu minimieren.

6 Experimenteller Teil/Experimental Section

6.1 General Remarks

Unless otherwise described, all reactions were carried out under common laboratory conditions in air. Reactions requiring exclusion of oxygen and/or moisture were carried out in heat-gun dried glassware under a dry nitrogen atmosphere.

Chemicals and Solvents

All chemicals were either obtained from commercial suppliers (Acros, Sigma-Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, TCI or Fluorochem), from the chemical store of the University of Heidelberg or were kindly donated by Prof. G. Helmchen. Chemicals were used as received. Absolute solvents like dichloromethane, diethyl ether, THF, methanol and toluene were dried employing a MBraun MB SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were obtained from Deutero GmbH or Sigma-Aldrich.

Chromatography

Column chromatography was performed using silica gel (MN Kieselgel 60, particle size: 0.040-0.063 mm) from Macherey, Nagel & Co. KG. For thin-layer chromatography Polygram Sil G/UV 254 or Polygram Alox N/UV 254 plates from Macherey, Nagel & Co. KG were used. Substances were made visible by exposure to ultraviolet light ($\lambda = 254$ nm and 365 nm).

Gas Phase Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

GC-MS analyses were conducted on a combined setup from Agilent consisting of a 7890A Network GC System SSL apparatus for gas phase chromatography coupled with a 5975C VL MSD apparatus for mass spectrometry.

Melting Points (m.p.)

Determination of melting points was carried out in open glass capillaries with a melting point apparatus MEL-TEMP (Electrothermal) and are reported uncorrected.

Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric analyses were performed on a METTLER Toledo TGA/DSC1 device.

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra

^1H , ^{119}Sn and ^{13}C NMR spectra were recorded at room temperature on the following instruments: Bruker DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz),

Bruker Avance III 500 (500 MHz) or Bruker Avance III 600 (600 MHz). Chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) and coupling constants J in Hertz (Hz). Calibration was achieved by referencing internally to the residual solvent peak. The following abbreviations describe the observed multiplicities: (s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet, bs = broad signal). ^1H NMR spectra assignments are reported as follows: (multiplicity, coupling constant(s) in Hz, number of protons).

Infrared (IR) Spectroscopy

IR spectra were recorded on a Jasco FT/IR-4100 spectrometer. Substances were applied as solids. The positions of the peaks are reported in wavenumbers ν in cm^{-1} . The intensities of the peaks are indicated using the following abbreviations: s = strong, m = medium, w = weak.

High Resolution Mass Spectrometry (HR-MS)

High resolution mass spectra were recorded by the University of Heidelberg Mass Spectrometry Facility under the direction of Dr. J. Gross. The following instruments were used: Vacuum Generators ZAB-2F (EI), Finnigan MAT TSQ 700 (ESI) and Bruker ApexQe hybrid 9.4 T (DART, MALDI).

Gas sorption analysis

Porosities of the polymers were characterized by nitrogen 83-point or 12-point BET analyses at 77.35 K with an autosorb computer controlled surface analyzer (AUTOSORB-iQ, Quantachrome). The sample was degassed at 80 °C (3 h) before analyzed. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area was calculated assuming a value of 0.162 nm^2 for the cross sectional area of the nitrogen molecules in the pressure range $P/P_0 = 0.01\text{-}0.1$. Pore size distributions were calculated using the QSDFT model.

Elemental Analysis

Elemental analyses were provided by the Microanalytical Laboratory of the University of Heidelberg using a Vario MICRO cube machine.

Crystal Structure Analysis

Crystal structure analysis was accomplished on a Bruker Smart CCD or a Bruker APEX diffractometer with Mo K_α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) under the direction of Dr. F. Rominger. Intensities were corrected for Lorentz and polarization effects, an empirical absorption correction was applied using SADABS based on the Laue symmetry of the reciprocal space. All structures were

solved by direct methods and refined against F^2 with a Full-matrix least-squares algorithm using the SHELXL software package.

Photographs

Photographs were taken either under daylight or under UV-light illumination ($\lambda = 365$ nm) using a Canon EOS 7D camera equipped with a Canon EF-S 66 mm objective or a Kodak M580.

UV-Vis and Fluorescence Spectroscopy

Absorption spectra were recorded on a Jasco UV-VIS V-660 or V-670 Spectrophotometer. Fluorescence spectra were recorded on a Jasco FP-6500 Spectrofluorometer. Excitation slit widths were set to 3 nm for the recording of spectra. UV-Vis solid state spectra were recorded using a spectrometer equipped with an integration sphere (Photon Technology International Quantummaster 40, LabSphere®; diameter 6", coated with Spectrafect®). The bandwidths of the monochromator were set to 3 nm (incident light and reflected light). As a white standard magnesium sulfate was used (reflected light).

Fluorescence Lifetimes

Fluorescence lifetimes were determined using a Horiba Jobin Yvon FluoroCube equipped with a Horiba Pulsed Diode light source (excitation wavelength: 376 nm) and a Horiba Single Photon counting controller.

Preparation of Li-S-batteries

The working electrode was prepared by coating a *N*-methyl-2-pyrrolidone-based slurry containing the polysulfur, acetylene black and polyvinylidene difluoride in a weight ratio of 7:2:1 on aluminium foil using a doctor-blade technique. The coated foils were dried and punched into circular pieces ($d = 11$ mm). Cell assembly was carried out in an argon-filled glove box with the contents of oxygen and water below 0.1 ppm. The electrolyte used was 1 M LiCF_3SO_3 in a solvent mixture of 1,3-dioxolane/1,2-dimethoxyethane (1:1 v/v). A lithium foil was used as the counter electrode and separated by a Celgard 2400 microporous film. The cyclic voltammetry was obtained at a scan rate of 0.1 mV s^{-1} on a CHI 660E electrochemical workstation (Chenhua Co., Ltd., Shanghai, China). The cells were galvanostatically charged/discharged at different current densities and the cycling tests were collected at 0.2 C on a LAND electrochemical instrument (CT2001A).

SEM Images

For SEM images, ITO-coated PET squares with drop-cast samples (suspensions of the polymers in toluene) were mounted on aluminum stubs using conductive carbon pads. An additional contact between ITO surface and stub was created with silver paint. Polymer particles were imaged with an Everhard Thornley secondary electron detector in a FESEM (Zeiss Ultra55) set to 1.5 keV primary electron energy. A 20 micron aperture was used to limit beam current on the non-conductive samples. To assess particle sizes large mosaics were recorded in an automated way using the Atlas 5 platform (Carl Zeiss). Representative screenshots at different positions illustrate the wide size distribution in some of the samples.

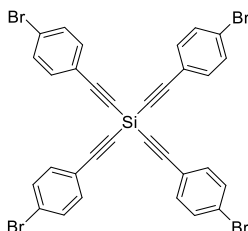
Software

Microsoft Word 2013 was used to write this thesis, formulas were drawn using ChemDraw Ultra 16 by Perkin Elmer, and graphs were produced with OriginPro 2018 G by OriginLab Corp. NMR data were processed, analyzed and integrated using Bruker Topspin 3.2. GC-MS data were processed and analyzed using ACD Spectrus Processor (Advanced Chemistry Development, Inc.). Nomenclature of all compounds in the experimental section was determined using ChemDraw Ultra 16.

6.2 Synthesis

6.2.1 Synthesis of Monomers, Model Compounds and Linkers

Tetrakis(4-bromophenyl)ethynyl)silane 26

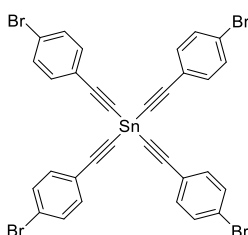


Under a nitrogen atmosphere, 4-bromophenylacetylene (2.13 g, 11.8 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether (200 mL) and the solution was cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lithium bis(trimethylsilyl)amide (11.8 mL, 1.00 M in THF, 11.8 mmol, 1.0 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h before adding silicon(IV) chloride (500 mg, 2.94 mmol, 0.25 eq). The reaction was warmed to room temperature and stirred overnight. It was quenched with 1 M aqueous HCl solution (100 mL) and extracted with DCM (4 x 200 mL). The combined organic phases were dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from toluene to yield the title compound as colorless needles (1.76 g, 2.35 mmol, 80%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.45-7.50 (m, 16H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 134.0, 131.8, 124.4, 120.8, 105.9, 86.7 ppm. **M. p.:** $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ dec.. **IR (neat):** ν = 3078 (w), 2160 (s), 1906 (w), 1647 (w), 1582 (m), 1486 (s), 1475 (s), 1384 (m), 1241 (w), 1227 (m), 1216 (m), 1179 (w), 1071 (s), 1011 (s), 961 (w), 947 (w), 845 (s), 822 (s), 703 (w), 681 (s), 636 (m), 533 (s), 483 (s), 462 (s) cm^{-1} .

Elemental analysis (%): calc. C 51.37, H 2.16, Si 3.75, Br 42.72, found C 51.10, H 2.42.

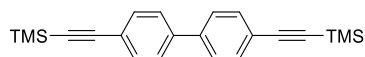
Tetrakis(4-bromophenyl)ethynyl)stannane 27



Under a nitrogen atmosphere, 4-bromophenylacetylene (1.00 g, 5.52 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether (150 mL). The solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (2.21 mL, 2.50 M in hexane, 5.52 mmol, 1.0 eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 20 min before warming to room temperature and addition of tin(IV) chloride (1.38 mL, 1.00 M in heptane, 1.38 mmol, 0.25 eq). The reaction mixture was stirred at 40 °C overnight and quenched with water (150 mL). It was extracted with DCM (3 x 150 mL), the combined organic phases were dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was recrystallized from toluene to yield the title compound as colorless solid (775 mg, 925 μ mol, 67%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.43-7.49 (m, 16H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3):** δ = 133.9, 131.8, 124.1, 120.9, 108.9, 86.2 ppm. **M. p.:** 200 °C dec.. **IR (neat):** ν = 3080 (w), 2160 (s), 1905 (w), 1647 (w), 1582 (m), 1486 (s), 1475 (s), 1394 (m), 1227 (m), 1216 (m), 1179 (w), 1071 (s), 1011 (s), 961 (w), 846 (s), 822 (s), 703 (w), 681 (s), 636 (m), 533 (s), 482 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 45.82, H 1.92, Sn 14.15, found C 45.66, H 2.26.

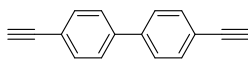
4,4'-bis(trimethylsilyl)ethynyl-1,1'-biphenyl **34**



Under a nitrogen atmosphere, 4,4'-dibromobiphenyl (2.00 g, 6.41 mmol, 1.0 eq) was dissolved in degassed triethylamine (50 mL). To the solution, trimethylsilyl acetylene (1.51 g, 2.19 mL, 15.4 mmol, 2.4 eq), copper(I) iodide (244 mg, 1.28 mmol, 20 mol%) and triphenylphosphinepalladium(II)dichloride (450 mg, 641 μ mol, 10 mol%) were added. The reaction mixture was stirred at 70 °C for 20 h. It was quenched with water (150 mL) and extracted with DCM (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (PE/DCM 20:1) to obtain compound **34** as a colorless solid (2.09 g, 6.03 mmol, 94%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[142]

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.52 (s, 8H), 0.27 (s, 18H) ppm.

4,4'-diethynyl-1,1'-biphenyl 35

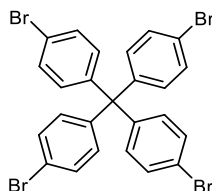
Under a nitrogen atmosphere, compound **34** (2.00 g, 5.77 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF and methanol (2:1 v/v, 300 mL). Then, potassium carbonate (7.97 g, 57.7 mmol, 10 eq) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h and quenched by the addition of water (100 mL). It was extracted with DCM (3 x 100 mL) and the combined organic layers were dried over sodium sulfate. The solvent was evaporated and the crude product was recrystallized from methanol to yield compound **35** as an off-white solid (935 mg, 4.61 mmol, 80%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[142]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.56 (d, J = 1.55 Hz, 8H), 3.14 (s, 2H) ppm.

General Procedure (GP) 1 for the synthesis of tetra(4-bromophenyl)-compounds via lithiation.

1,4-Dibromobenzene was dissolved in diethyl ether. The solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (1.0 eq, 2.50 M in hexane) was added dropwise. The mixture was stirred for 30 min at this temperature. Then, MCl₄ (0.25 eq, M = Si, Ge, Sn) was added dropwise. The mixture was stirred overnight and allowed to warm to room temperature during this time. Water was added to quench the reaction and it was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over magnesium sulfate, the solvent evaporated and the remaining, off-white solid was recrystallized from ethyl acetate.

Tetrakis(4-bromophenyl)methane 1

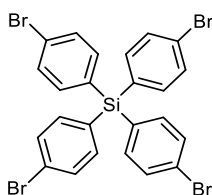
Tetraphenylmethane (2.50 g, 7.80 mmol, 1.0 eq) was filled into a round bottom flask and pure bromine (8.64 g, 2.77 mL, 54.1 mmol, 6.9 eq) was added dropwise *via* a dropping funnel over 30 min. The resulting mixture was stirred for 5 h before transferred into -78 °C cold ethanol

(50 mL). The mixture was filtered and washed with aqueous sodium bisulfite solution (100 mL). The resulting light brown solid was dried *in vacuo* (4.18 g, 7.56 mmol, 97%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[163,177]

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 7.39 (d, *J* = 8.60 Hz, 8H), 7.00 (d, *J* = 8.60 Hz, 8H) ppm.

Tetrakis(4-bromophenyl)silane 9

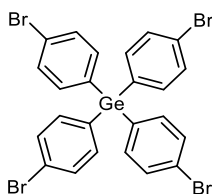


Synthesis according to **GP1**. AU167. 1,4-Dibromobenzene (10.0 g, 42.4 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether (300 ml). The solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (26.5 mL, 2.50 M in hexane, 42.4 mmol, 1.0 eq) was added dropwise. After stirring at 0 °C for 30 min silicon(IV) tetrachloride (1.22 mL, 10.6 mmol, 0.25 eq) was added. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After purification the compound was obtained as colorless crystals (3.92 g, 6.04 mmol, 57%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[160]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.53 (d, *J* = 8.16 Hz, 8H), 7.34 (d, *J* = 8.16 Hz, 8H) ppm.

Tetrakis(4-bromophenyl)germane 54



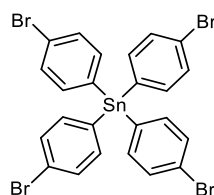
Synthesis according to **GP1**. AU171. 1,4-Dibromobenzene (3.00 g, 12.7 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether (50 mL). The solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (7.95 mL, 1.60 M, 12.7 mmol, 1.0 eq) was added dropwise over a period of 30 min. After stirring for 30 min germanium(IV) chloride (682 mg, 3.18 mmol, 0.25 eq) was added. The reaction mixture was

allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After purification the title compound was obtained as colorless crystals (1.20 g, 1.73 mmol, 54%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[161]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.54 (d, J = 8.23 Hz, 8H), 7.31 (d, J = 8.23 Hz, 8H) ppm.

Tetrakis(4-bromophenyl)stannane 40

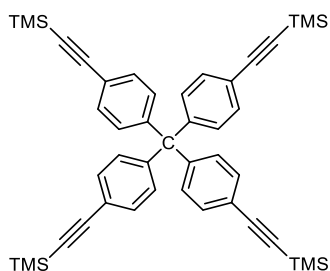


Synthesis according to **GP1**. AU340. 1,4-Dibromobenzene (8.01 g, 33.9 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether (300 mL). The solution was cooled to -10 °C and *n*-butyllithium (13.6 mL, 2.50 M in hexane, 33.9 mmol, 1.0 eq) was added dropwise. After stirring for 30 min, the reaction mixture was cooled to -78 °C and tin(IV) chloride (991 μ L, 8.48 mmol, 0.25 eq) was added. It was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. After purification the title compound was obtained as colorless needles (3.59 g, 4.83 mmol, 57%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[115]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.55 (d, J = 7.97 Hz, 4H), 7.37 (d, J = 7.97 Hz, 4H) ppm.

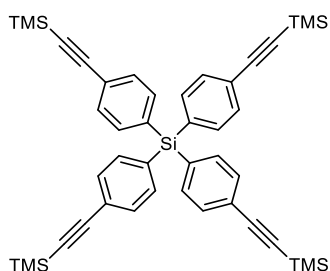
GP2 for the Sonogashira coupling of group IV-tetra(4-bromophenyl)-compounds with trimethylsilylacetylene. The respective group IV-arylbromide was dissolved in a degassed 1:1 mixture of tetrahydrofuran/diisopropylamine. Copper(I) iodide (10 mol%), trimethylsilylacetylene (10 eq), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (20 mol%), and bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (10 mol%) were added in this order. The mixture was stirred at room temperature for 3 d and then quenched by addition of water. The aqueous phase was extracted with DCM. The combined organic layers were dried over magnesium sulfate, filtered and the solvent evaporated. The remaining, dark brown solid was dissolved in a 2:1 mixture PE/DCM and filtered through a plug of silica. After removal of the solvent, the remaining off-white solid was recrystallized from ethyl acetate to yield the crystalline trimethylsilyl-protected tetraalkyne.

Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)methane 55

Synthesis according to **GP2**. Tetrakis(4-bromophenyl)methane (700 mg, 1.10 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of DCM (40 mL) and diisopropylamine (20 mL). Copper(I) iodide (21.0 mg, 110 μ mol, 10 mol%), trimethylsilylacetylene (1.52 mL, 11.0 mmol, 10 eq), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (63.9 mg, 220 μ mol, 20 mol%) and bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (30.9 mg, 110 μ mol, 10 mol%) were added and the mixture was stirred at room temperature for 3 d. After purification the title compound was obtained as colorless crystals (542 mg, 768 μ mol, 70%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[178]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.33 (d, *J* = 8.60 Hz, 8H), 7.04 (d, *J* = 8.60 Hz; 8H), 0.23 (s, 36H) ppm.

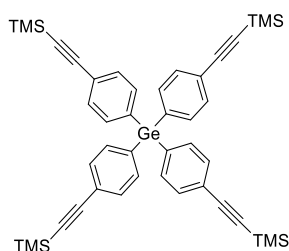
Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)silane 56

Synthesis according to **GP2**. Tetrakis(4-bromophenyl)silane (2.50 g, 3.83 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF (150 mL) and diisopropylamine (150 mL). Copper(I) iodide (73.0 mg, 383 μ mol, 10 mol%), trimethylsilylacetylene (5.31 mL, 38.3 mmol, 10 eq), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (222 mg, 767 μ mol, 20 mol%) and bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (147 mg, 383 μ mol, 10 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. After purification the title compound was obtained as colorless crystals (1.98 g, 2.73 mmol, 71%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[160]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.39-7.46 (m, 16H), 0.25 (s, 36H) ppm.

Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)germane 57

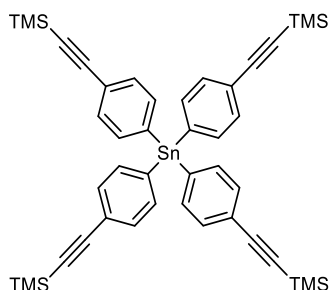


Synthesis according to **GP2**. Tetrakis(4-bromophenyl)germane (1.00 g, 1.44 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF (30 mL) and diisopropylamine (30 mL). Copper(I) iodide (27.3 mg, 144 μ mol, 10 mol%), trimethylsilyl acetylene (2.00 mL, 14.4 mmol, 10 eq), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (83.3 mg, 287 μ mol, 20 mol%) and bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (55.1 mg, 144 μ mol, 10 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. After purification the title compound was obtained as colorless crystals (770 mg, 1.01 mmol, 70%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[159]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.45 (d, *J* = 8.31 Hz, 8H), 7.37 (d, *J* = 8.31 Hz, 8H), 0.25 (s, 36H) ppm.

Tetrakis(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)stannane 41



Synthesis according to **GP2**. Tetrakis(4-bromophenyl)stannane (2.50 g, 3.37 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF (150 mL) and diisopropylamine (150 mL). Copper(I) iodide (64.1 mg, 337 μ mol, 10 mol%), trimethylsilyl acetylene (4.66 mL, 33.7 mmol, 10 eq), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (195 mg, 673 μ mol, 20 mol%) and

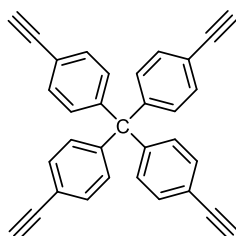
bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (129 mg, 337 μmol , 10 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. After purification the title compound was obtained as colorless crystals (1.68 g, 2.07 mmol, 62%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[115]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.43-7.49 (m, 16H), 0.25 (s, 36H) ppm.

GP3 for the desilylation of trimethylsilyl-protected tetraalkynes. The respective trimethylsilyl-protected tetraalkyne was dissolved in a 1:1 mixture of THF/methanol. K_2CO_3 (20 eq) was added and the suspension was stirred at room temperature. The reaction was quenched by the addition of water and the aqueous phase extracted with DCM. The combined organic layers were dried over magnesium sulfate, the solvent evaporated and the residual off-white solid recrystallized from hexane and ethyl acetate to yield the respective terminal alkynes.

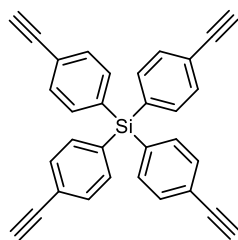
Tetrakis(4-ethynylphenyl)methane 28



Synthesis according to **GP3**. Compound **55** (540 mg, 766 μmol , 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF (50 mL) and methanol (30 mL). Potassium carbonate (2.12 g, 15.3 mmol, 20 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. After purification the title compound was obtained as a colorless solid (319 mg, 766 μmol , quant.).

The analytical data is in accordance with literature data.^[178]

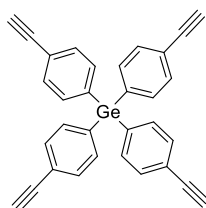
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.39 (d, J = 8.74 Hz, 8H), 7.12 (d, J = 8.74 Hz, 8H), 3.06 (s, 4H) ppm.

Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane 29

Synthesis according to **GP3**. Compound **56** (1.80 g, 2.50 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF (100 mL) and methanol (100 mL). Potassium carbonate (3.45 g, 25.0 mmol, 10 eq) was added and the mixture was stirred at room temperature for 2.5 h. After purification the compound was obtained as a colorless solid (1.06 g, 2.45 mmol, 98%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[160]

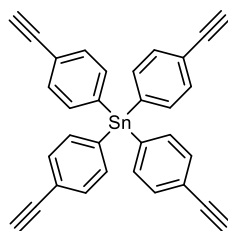
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.44-7.52 (m, 16H), 3.14 (s, 4H) ppm.

Tetrakis(4-ethynylphenyl)germane 30

Synthesis according to **GP3**. Compound **57** (770 mg, 1.01 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF (70 mL) and methanol (70 mL). Potassium carbonate (2.78 g, 20.1 mmol, 20 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. After purification the title compound was obtained as a colorless solid (464 mg, 978 μ mol, 97%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[159]

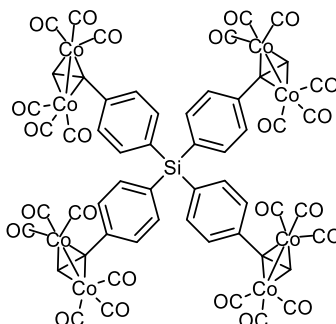
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.51 (d, J = 8.01 Hz, 8H), 7.43 (d, J = 8.01 Hz, 8H), 3.13 (s, 4H) ppm.

Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane 18

Synthesis according to **GP3**. Compound **41** (1.50 g, 1.85 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of DCM (100 mL) and methanol (100 mL). Potassium carbonate (2.55 g, 18.5 mmol, 10 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. After purification the title compound was obtained as a colorless solid (966 mg, 1.85 mmol, quant.).

The analytical data is in accordance with literature data.^[115]

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 7.48-7.55 (m, 16H), 3.12 (s, 4H) ppm.

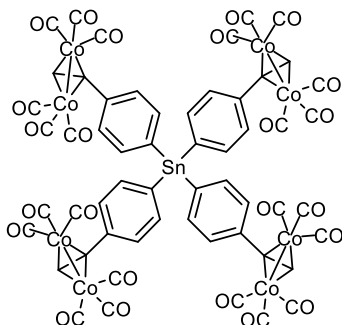
Cobalt Complex 58 of Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane **29** (50.0 mg, 116 μ mol, 1.0 eq) was dissolved in degassed toluene (10 mL). Dicobalt octacarbonyl (319 mg, 934 μ mol, 8.0 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. The solvent was evaporated under reduced pressure, the residue was dissolved in a mixture of petroleum ether and DCM (5:1, 20 mL) and filtered over a plug of silica. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting dark red solid was dried *in vacuo* (114 mg, 72.4 μ mol, 63%).

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.55 (bs, 16H), 6.39 (s, 4H) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz):** δ = 199.5, 139.5, 136.9, 133.7, 129.9, 90.0, 73.1 ppm. **TGA:** 100 °C dec.. **IR (neat):** ν = 2928 (w), 2852 (w), 2092 (s), 2050 (s), 2001 (s), 1818 (w), 1671 (w), 1590 (m), 1534 (m), 1476 (w), 1386 (m),

1304 (w), 1254 (w), 1191 (m), 1155 (m), 1100 (m), 1017 (w), 874 (w), 826 (m), 773 (w), 723 (w), 682 (s), 638 (w), 569 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%)**: calc. C 42.67, H 1.28, found C 43.27, H 1.90.

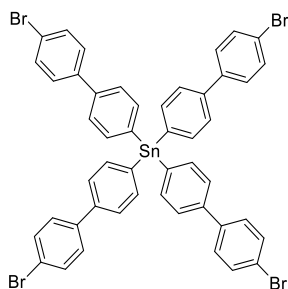
Cobalt Complex 59 of Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane



Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane **18** (50.0 mg, 95.6 μmol , 1.0 eq) was dissolved in degassed toluene (20.0 mL). Dicobalt octacarbonyl (264 mg, 772 μmol , 8.0 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure, the residue was dissolved in a mixture of petroleum ether and DCM (5:1, 20 mL) and filtered through a plug of silica. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting dark red solid was dried *in vacuo* (152 mg, 90.8 μmol , 95%)

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ = 7.58 (bs, 16H), 6.38 (s, 4H) ppm. **¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz)**: δ = 199.5, 138.9, 137.7, 130.5, 125.0, 89.8, 72.9 ppm. **TGA**: 100 °C dec.. **IR (neat)**: ν = 2924 (w), 2852 (w), 2091 (s), 2049 (s), 1999 (s), 1846 (m), 1585 (m), 1472 (w), 1384 (m), 1255 (w), 1190 (w), 1153 (w), 1096 (w), 1069 (w), 1013 (m), 874 (m), 844 (w), 819 (m), 809 (m), 775 (w), 715 (w), 683 (w), 654 (s), 635 (w), 567 (s) cm^{-1} .

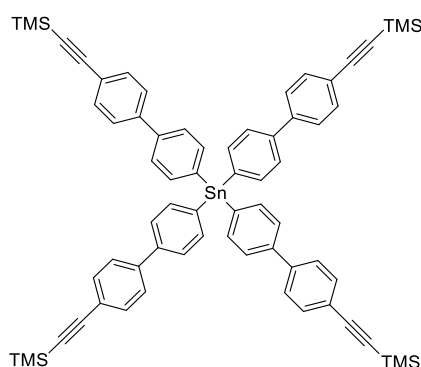
Tetrakis(4'-bromo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane 47



Under a nitrogen atmosphere, 4,4'-dibromobiphenyl (5.99 g, 19.2 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry diethyl ether (300 mL). The solution was cooled to -10 °C and *n*-butyllithium (1.23 g, 7.68 mL, 2.50 M in hexane, 19.2 mmol, 1.0 eq) was added over 20 min. After stirring for additional 30 min at -10 °C, the reaction mixture was cooled to -78 °C and tin(IV) chloride (1.25 g, 561 μ L, 4.80 mmol, 0.25 eq) was added slowly. The reaction mixture was stirred for 30 min at -78 °C before warming up to room temperature and stirring overnight. It was quenched with 1.0 M aqueous hydrochloric acid solution and extracted with DCM (3 x 200 mL). The combined organic phases were dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from ethyl acetate to yield the title compound as colorless crystals (2.91 g, 2.78 mmol, 58%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.43-7.44 (m, 8H), 7.62-7.63 (m, 8H), 7.57-7.58 (m, 8H), 7.47-7.48 (m, 8H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3):** δ = 141.1, 139.9, 137.9, 136.9, 132.1, 128.9, 127.4, 122.0 ppm. **M. p.:** 215-217 °C. **IR (neat):** ν = 3045 (w), 3015 (w), 1894 (w), 1590 (w), 1540 (w), 1475 (s), 1378 (m), 1344 (w), 1253 (w), 1195 (w), 1100 (w), 1072 (s), 1000 (s), 758 (m), 722 (w), 665 (w), 638 (w), 626 (w), 545 (m), 491 (s), 448(s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 55.06, H 3.08, found C 55.30, H 3.45.

Tetrakis(4'-((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane **48**

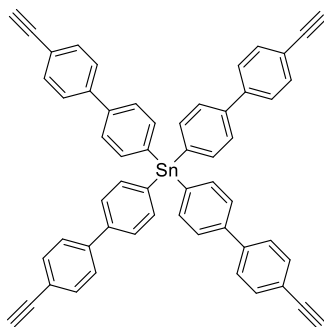


Under a nitrogen atmosphere, compound **47** (500 mg, 478 μ mol, 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of DCM (75.0 mL) and diisopropylamine (1.00 mL). Then, copper(I) iodide (7.28 mg, 38.2 μ mol, 8 mol%), trimethylsilylacetylene (225 mg, 318 μ L, 2.29 mmol, 4.8 eq), tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (33.3 mg, 115 μ mol, 24 mol%) and bis(benzonitrile) palladium(II)chloride (22.0 mg, 57.3 μ mol, 12 mol%) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 7 d. It was quenched with water (50 mL) and extracted with DCM (3 x 200 mL). The combined organic phases were dried over sodium sulfate and the solvent was

evaporated before the crude product was dissolved in PE/DCM 2:1 (25 mL) and filtered over a pad of silica. The solvent was removed under reduced pressure to yield the title compound as a colorless solid (461 mg, 413 μmol , 86%).

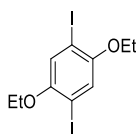
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, J = 8.03 Hz, 8H), 7.65 (d, J = 8.03 Hz, 8H), 7.55 (d, J = 3.60 Hz, 16H), 0.26 (s, 36H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3):** δ = 141.4, 140.9, 137.8, 137.1, 132.6, 127.4, 127.0, 122.5, 105.0, 95.3, 0.1 ppm. **M. p.:** 251 $^\circ\text{C}$ dec.. **IR (neat):** ν = 2958 (w), 2155 (m), 1589 (w), 1510 (w), 1485 (m), 1384 (m), 1261 (m), 1249 (s), 1224 (m), 1194 (w), 1079 (m), 1002 (s), 861 (s), 839 (s), 809 (s), 757 (s), 699 (m), 647 (s), 633 (m), 607 (w), 514 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 73.16, H 6.14, found C 73.37, H 6.56.

Tetrakis(4'-ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane 31



Under a nitrogen atmosphere, compound **48** (400 mg, 358 μmol , 1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of DCM (200 mL) and methanol (100 mL). Potassium carbonate (990 mg, 7.17 mmol, 20 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature overnight. It was quenched with water (75 mL) and extracted with DCM (3 x 150 mL). The combined organic phases were dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under reduced pressure to yield the title compound as a pale yellow solid (245 mg, 297 μmol , 83%).

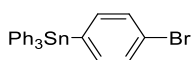
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (d, J = 8.13 Hz, 8H), 7.66 (d, J = 8.13 Hz, 8H), 7.56 (s, 16H), 3.14 (s, 4H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3):** δ = 141.4, 137.9, 137.1, 136.8, 132.8, 127.5, 127.2, 121.4, 83.6, 78.1 ppm. **M. p.:** 224 $^\circ\text{C}$ dec.. **IR (neat):** ν = 3276 (m), 2921 (w), 2103 (w), 1908 (w), 1591 (w), 1477 (s), 1380 (m), 1259 (s), 1095 (m), 1072 (s), 1015 (m), 1000 (s), 845 (m), 804 (s), 758 (m), 659 (m), 619 (m), 560 (m), 545 (m), 527 (m), 506 (s), 448 (s) cm^{-1} .

1,4-Diethoxy-2,5-diiodobenzene 50

Under a nitrogen atmosphere, 1,4-diethoxybenzene (2.00 g, 12.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a mixture of acetic acid (20.0 mL) and chloroform (5.00 mL). Then, iodine (3.05 g, 12.0 mmol, 1.0 eq), sulfuric acid conc. (1.00 mL), water (1.00 mL) and potassium iodate (2.57 g, 12.0 mmol, 1.0 eq) were added and the reaction mixture was stirred at 120 °C overnight. It was quenched by pouring into ice-cold water (200 mL) and extracted with chloroform (3 x 200 mL). The combined organic phases were dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure. The residue was resolved in chloroform and washed with aqueous sodium pyrosulfite solution (3 x 150 mL). The organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent evaporated under reduced pressure. The crude product was recrystallized from ethanol to yield the title compound as colorless crystals (2.01 g, 4.80 mmol, 40%).

The analytical data is in accordance with literature data.^[179]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.19 (s, 2H), 4.01 (q, J = 7.03 Hz, 4H), 1.44 (t, J = 7.03 Hz, 6H) ppm.

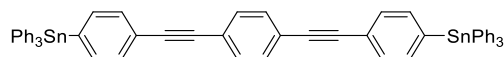
(4-Bromophenyl)triphenylstannane 42

Under a nitrogen atmosphere, 1-bromo-4-iodobenzene (4.15 g, 14.7 mmol, 1.1 eq) was dissolved in dry diethyl ether (200 mL). The solution was cooled to -78 °C and *n*-butyllithium (2.50 M in hexane, 5.86 mL, 14.7 mmol, 1.1 eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred for 45 min before chlorotriphenylstannane (5.00 g, 13.0 mmol, 1.0 eq) was added. After 1 h at -78 °C the mixture was warmed to room temperature and stirred overnight. It was quenched with water (200 mL) and extracted with DCM (3 x 200 mL). The combined organic phases were dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was recrystallized from ethyl acetate to yield the title compound as colorless needles (2.38 g, 4.71 mmol, 36%).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.56-7.63 (m, 4 H), 7.36-7.40 (m, 15 H) ppm. **¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃):** δ = 138.8, 138.1, 137.4, 137.3, 136.9, 136.3, 131.9, 130.6, 129.5, 129.3, 128.9, 128.8 ppm.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = -129.3$ ppm. **M. p.:** 204-207 °C. **HR/MS (EI(+)):** calculated: 505.9692, found 505.9626. **IR (neat):** $\nu = 3065$ (w), 1874 (w), 1819 (w), 1769 (w), 1568 (w), 1480 (s), 1424 (s), 1374 (m), 1324 (w), 1251 (m), 1179 (m), 1069 (s), 996 (s), 906 (m), 806 (m), 728 (s), 689 (s), 662 (m), 445 (s) cm^{-1} .

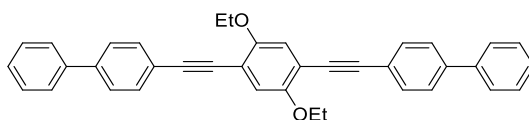
1,4-bis((4-(triphenylstannyl)phenyl)ethynyl)benzene 43



Under a nitrogen atmosphere, compound **42** (441 mg, 872 μmol , 2.20 eq) was dissolved in a degassed mixture THF (20 mL) and diisopropylamine (20 mL). Then, 4-bromophenyl)triphenyl stannane (441 mg, 872 μmol , 2.2 eq), copper(I) iodide (3.02 mg, 15.9 μmol , 4 mol%), 1,4-diethynylbenzene (50.0 mg, 396 μmol , 1.0 eq), tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (13.8 mg, 47.6 μmol , 12 mol%) and bis(benzonitrile)palladium(II)chloride (9.12 mg, 23.8 μmol , 6 mol%) were added to the solution. The mixture was stirred at room temperature for 6 d. It was quenched with water (40 mL) and extracted with dichloromethane (2 x 200 mL). The combined organic phases were dried over sodium sulfate and the solvent was evaporated. The crude product was purified *via* a short column chromatography (PE/DCM 2:1). Compound **43** was obtained as a colorless powder (186 mg, 191 μmol , 48%).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.49$ -7.61 (m, 15 H), 7.38-7.40 (m, 27 H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.1$, 137.4, 137.4, 136.3, 129.3, 128.9, 128.8, 128.7, 124.0, 123.2, 91.2, 90.4 ppm. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = -129.5$ ppm. **M. p.:** 210 °C dec.. **IR:** $\nu = 3060$ (m), 3037 (w), 3018 (w), 2986 (w), 2960 (w), 1964 (w), 1884 (w), 1926 (w), 1770 (w), 1649 (w), 1577 (w), 1508 (w), 1479 (m), 1426 (s), 1379 (w), 1333 (w), 1303 (w), 1259 (m), 1180 (w), 1151 (w), 1094 (m), 1073 (s), 1060 (m), 1023 (m), 996 (m), 977 (w), 910 (w), 854 (w), 799 (m), 728 (s), 696 (s), 658 (s), 619 (w), 527(w), 475 (w), 455 (s), 443 (s) cm^{-1} .

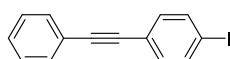
4,4''-((2,5-Diethoxy-1,4-phenylene)bis(ethyne-2,1-diyl))di-1,1'-biphenyl 52



Under a nitrogen atmosphere, 4-ethynyl-1,1'-biphenyl (255 mg, 1.44 mmol, 1.0 eq) and 1,4-diethoxy-2,5-diiodobenzene (200 mg, 472 μmol , 0.33 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (4.80 mL) and piperidine (4.20 mL). Then, bis(triphenylphosphine)-palladium(II) dichloride (40.2 mg, 57.2 μmol , 4 mol%) and copper(I) iodide (21.8 mg, 115 μmol , 8 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. The reaction mixture was diluted with DCM (10 mL) and water (20 mL). It was extracted with DCM (3 x 100 mL) and the combined organic phases were dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was subjected to column chromatography on silica (PE/EE 9:2). The title compound was obtained as bright yellow solid (26.0 mg, 50.3 μmol , 11 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.58-7.64 (m, 12H), 7.43-7.48 (m, 4H), 7.347.39 (m, 2H), 7.06 (s, 2H), 4.14 (q, J = 7.02 Hz, 4H), 1.51 (t, J = 7.02 Hz, 6H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3):** δ = 153.7, 141.1, 140.5, 132.2, 129.0, 127.8, 127.2, 122.5, 117.4, 114.3, 95.0, 86.8, 77.4, 65.5, 15.1 ppm. **M. p.:** 200 °C dec. **HRMS (EI+):** m/z ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$)⁺: calc. 518.2240, found 518.2221. **IR (neat):** ν = 2977 (w), 2918 (w), 2874 (w), 1947 (w), 1596 (w), 1520 (m), 1496 (m), 1483 (m), 1469 (m), 1447 (w), 1415 (s), 1392 (s), 1305 (w), 1279 (m), 1216 (s), 1191 (s), 1159 (m), 1112 (m), 1076 (w), 1045 (s), 1007 (m), 945 (m), 858 (m), 838 (s), 828 (s), 782 (w), 760 (s), 715 (s), 694 (s), 618 (w), 555 (s), 538 (m), 512 (s), 486 (m), 472 (m) cm^{-1} . **See appendix for crystal structure.**

1-iodo-4-(phenylethynyl)benzene 45

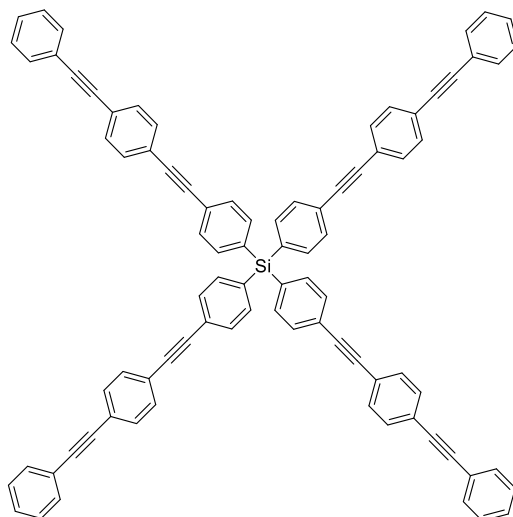


Under a nitrogen atmosphere, 1,4-diiodobenzene (3.88 g, 11.8 mmol, 3.0 eq) was dissolved in degassed triethylamine (40 mL) and THF (10 mL). Copper(I) iodide (31.3 mg, 164 μmol , 4 mol%) and Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (90.5 mg, 78.3 μmol , 2 mol%) were added to the solution. Then, Phenylacetylene (400 mg, 3.92 mmol, 1.0 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d. It was quenched with water (30 mL) and extracted with ethyl acetate (2 x 150 mL). The combined organic layers were dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under reduced pressure. The crude product was subjected to column chromatography (silica gel, PE) to obtain compound **45** as colorless crystals (1.19 g, 3.92 mmol, quant.).

The analytical data is in accordance with literature data.^[180]

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (d, J = 8.38 Hz, 2H), 7.51-7.54 (m, 2H), 7.34-7.37 (m, 3H), 7.25 (d, J = 8.38 Hz, 2H) ppm.

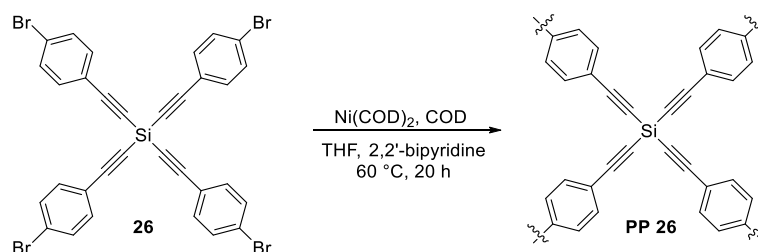
Tetrakis(4-((4-(phenylethynyl)phenyl)ethynyl)phenyl)silane 61



Under a nitrogen atmosphere, compound **45** (176 mg, 578 μ mol, 5.0 eq) and tetrakis(4-ethynylphenyl)silane **29** (50.0 mg, 116 μ mol, 1.0 eq) were dissolved in degassed triethylamine (3.0 mL). Copper(I) iodide (1.32 mg, 6.93 μ mol, 6 mol%) and tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (5.34 mg, 4.62 μ mol, 4 mol%) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature overnight. It was diluted with DCM (5.0 mL) and the organic phase was washed with water (2 x 50 mL) and dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under reduced pressure and the crude product was washed with petroleum ether (100 mL) to yield the title compound as a beige powder (51.0 mg, 45.1 μ mol, 39%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.52-7.57 (m, 10H), 7.35-7.37 (m, 3H) ppm. **¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ = 136.4, 133.9, 131.8, 131.8, 131.7, 131.2, 128.7, 128.6, 125.0, 123.6, 123.2, 123.0, 91.6, 91.2, 90.7, 89.2 ppm. **M. p.:** 140-142 °C dec.. **HRMS (DART):** m/z (C₈₈H₅₂Si)⁺: calc. 1136.3838, found 1136.3833. **IR (neat):** ν = 3062 (w), 3058 (w), 3033 (w), 3018 (w), 3962 (w), 2210 (w), 1730 (w), 1662 (w), 1592 (m), 1571 (w), 1535 (m), 1511 (s), 1486 (w), 1441 (m), 1403 (w), 1383 (m), 1305 (m), 1222 (w), 1212 (w), 1190 (m), 1132 (w), 1096 (s), 1069 (m), 1018 (m), 999 (w), 912 (m), 832 (s), 821 (s), 752 (s), 741 (s), 721 (m), 687 (s), 662 (s), 642 (m), 628 (w), 566 (s), 537 (m), 478 (s) cm⁻¹.

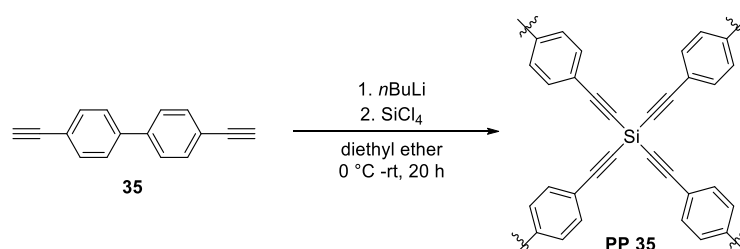
6.2.2 Porous Polymers *via* Yamamoto Coupling



Silicon-centered polymer PP 26: In the glovebox, Ni(COD)₂ (287 mg, 1.04 mmol, 5.21 eq), COD (115 mg, 1.06 mmol, 5.30 eq) and 2,2'-bipyridine (163 mg, 1.04 mmol, 5.21 eq) were dissolved in THF (25 mL). The mixture was stirred for 1 h at 60 °C before adding tetrakis((4-bromophenyl)ethynyl)silane **26** (150 mg, 200 μmol, 1.0 eq). The reaction mixture was stirred overnight at 60 °C. It was quenched by addition of conc. HCl (30 mL) and the crude product was collected by filtration. It was washed with chloroform (200 mL), THF (200 mL) and water (200 mL), pestled in a mortar and dried *in vacuo* to yield the title compound as yellow powder (61.0 mg, 71%).

TGA: dec. > 380 °C. **IR (neat):** $\nu = 3406$ (w), 3025 (w), 2160 (s), 2152 (s), 1662 (m), 1601 (m), 1559 (w), 1488 (s), 1442 (m), 1395 (w), 1261 (w), 1220 (m), 1072 (m), 1026 (m), 911 (w), 820 (s), 755 (s), 689 (s), 648 (m), 593 (w), 539 (m) cm⁻¹. **Elemental analysis (%):** calculated C 89.68, H 3.76, Si 6.55, found C 75.94 H 5.08, N 0.65. **BET surface area (N₂):** 32 m²/g.

For comparison, there was another, formally identical polymer synthesized by lithiation:

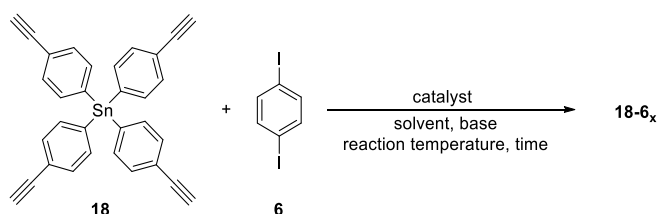


Silicon-centered polymer PP 35. Under a nitrogen atmosphere, 4,4'-dibromo-1,1'-biphenyl (200 mg, 989 μmol, 1.0 eq) was dissolved in diethyl ether (60 mL). The solution was cooled to 0 °C and *n*-butyllithium (127 mg, 791 μL, 2.5 M in hexane, 1.98 mmol, 2.0 eq) was added dropwise. After stirring for 30 min silicon(IV)chloride (84 mg, 57.0 μL, 494 μmol, 0.5 eq) was added and the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. It was quenched by the addition of water (50 mL) and the crude product was collected by filtration. It

was washed with dichloromethane (200 mL) and water (200 mL), pestled in a mortar and dried in vacuo to yield a colorless solid (192 mg, 91%).

TGA: dec. > 380 °C. **IR (neat):** $\nu = 3385$ (w), 2157 (s), 2153 (s), 11636 (m), 1603 (m), 1488 (s), 1395 (m), 1222 (m), 1077 (s), 1004 (w), 949 (w), 848 (s), 817 (s), 735 (w), 713 (w), 671 (w), 649 (s), 564 (w), 544 (m), 531 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calculated C 89.68, H 3.76, Si 6.55, found C 64.91 H 4.53. **BET surface area (N₂):** 404 m^2/g .

6.2.3 Screening Conditions for the Synthesis of Tin-Centered Microporous Polymers



All polymers in this chapter were tested for their nitrogen content in order to detect side products.

Polymer 18-6_a

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (99.0 mg, 189 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diodobenzene (125 mg, 379 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of DMF (900 μL) and NEt_3 (600 μL). Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (4.38 mg, 3.79 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The precipitate was filtered and washed with methanol. After pestling in a mortar, the crude product was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was obtained as dark brown powder (124 mg, 97%).

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** $\nu = 3285$ (w), 3053 (w), 2960 (w), 1913 (w), 1674 (w), 1584 (m), 1536 (w), 1508 (m), 1438 (m), 1387 (w), 1306 (w), 1259 (m), 1188 (w), 1090 (m), 1065 (m), 1012 (s), 861 (w), 831 (m), 809 (s), 754 (m), 735 (m), 712 (m), 689 (m), 658 (m), 638 (w), 591 (w), 521 (s), 466 (w), 456 (w), 425 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 71.94, H 4.29. **BET surface area (N₂):** 426 m^2/g .

Polymer 18-6_b

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (150 mg, 287 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (189 mg, 573 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of DMF (1.36 mL) and NEt_3 (910 μL). Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (663 μg , 574 nmol, 0.2 mol%) was added after preparation of a stock solution of 6.63 mg catalyst in 5.00 mL degassed NEt_3 and adding 500 μL of it to the reaction mixture. After stirring for 21 h at 100 °C the crude product was collected *via* filtration, washed with methanol and pestled in a mortar. Soxhlet extraction with methanol overnight yielded the product as a dark yellow powder (198 mg, "103%").

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** $\nu = 3289$ (w), 3061 (w), 3007 (w), 2958 (w), 2363 (m), 2341 (w), 1582 (m), 1536 (w), 1507 (m), 1494 (m), 1388 (m), 1305 (w), 1258 (w), 1189 (w), 1099 (w), 1064 (m), 1013 (m), 1006 (m), 948 (w), 831 (m), 811 (s), 712 (m), 657 (m), 637 (w), 590 (w), 533 (s), 523 (s), 514 (s), 462 (m), 449 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 69.79, H 3.70. **BET surface area (N_2):** 32 m^2/g .

Polymer 18-6_c

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (139 mg, 265 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (175 mg, 530 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a mixture of degassed toluene/DMF (1.25 mL, 1:1 v:v) and NEt_3 (830 μL). Then, tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (6.13 mg, 5.30 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After collection of the crude product *via* filtration, washing with methanol and pestling in a mortar it was further purified *via* Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a dark orange powder (200 mg, "112%").

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** $\nu = 3060$ (w), 3010 (w), 2960 (w), 1655 (w), 1583 (m), 1536 (w), 1508 (m), 1439 (w), 1387 (m), 1306 (w), 1258 (m), 1189 (w), 1099 (m), 1064 (m), 1012 (s), 830 (s), 810 (s), 759 (w), 712 (m), 658 (m), 642 (w), 589 (w), 522 (s), 457 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 68.22, H 4.73. **BET surface area (N_2):** 7 m^2/g .

Polymer 18-6_d

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (99.0 mg, 189 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (125 mg, 379 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (900 μL) and NEt_3 (600 μL). Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (4.38 mg, 3.79 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a dark brown powder (119 mg, 93%).

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3285 (w), 3059 (w), 2959 (w), 1909 (w), 1658 (w), 1584 (m), 1536 (w), 1508 (m), 1438 (w), 1388 (m), 1306 (w), 1259 (m), 1190 (w), 1100 (m), 1065 (m), 1013 (m), 949 (w), 832 (s), 812 (s), 754 (w), 719 (m), 693 (m), 659 (m), 638 (m), 592 (w), 524 (s), 466 (w), 456 (w), 426 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 72.88, H 4.26. **BET surface area (N₂):** 10 m^2/g .

Polymer 18-6_e

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (200 mg, 382 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (252 mg, 764 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (1.80 mL) and NEt_3 (1.20 mL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (5.37 mg, 7.64 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a bright yellow powder (248 mg, 97%).

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3291 (w), 3060 (w), 3012 (w), 1908 (w), 1657 (w), 1585 (m), 1536 (w), 1509 (m), 1495 (m), 1389 (m), 1307 (m), 1257 (w), 1190 (m), 1098 (w), 1065 (m), 1014 (m), 1007 (m), 949 (w), 832 (s), 813 (s), 756 (w), 713 (m), 568 (m), 638 (m), 611 (w), 593 (w), 534 (s), 524 (s), 464 (w), 451 (w), 402 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 65.07, H 4.73. **BET surface area (N₂):** 753 m^2/g .

Polymer 18-6_f

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (200 mg, 382 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (252 mg, 764 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (1.30 mL) and piperidine (1.12 mL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (5.37 mg, 7.64 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as dark yellow powder (258 mg, "101%").

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3059 (w), 1905 (w), 1792 (w), 1631 (m), 1582 (w), 1536 (m), 1502 (m), 1389 (m), 1301 (m), 1257 (w), 1190 (w), 1099 (w), 1062 (m), 1005 (m), 948 (w), 829 (s), 807 (s), 750 (w), 715 (w), 696 (w), 659 (m), 639 (m), 598 (w), 518 (s), 461 (m), 453 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 71.06, H 3.80. **BET surface area (N₂):** 116 m^2/g .

Polymer 18-6_g

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (150 mg, 287 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (189 mg, 537 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (950 μL) and piperidine (340 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (402 μg , 574 nmol, 0.2 mol%) was added by preparation of a stock solution of 5.00 mL degassed piperidine, 4.02 mg palladium catalyst and adding 500 μL *via* syringe into the reaction vessel. The reaction mixture was stirred at 75 °C for 3 d. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a yellow powder (195 mg, "102%").

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3298 (w), 3059 (w), 3010 (w), 2961 (w), 1907 (w), 1629 (w), 1582 (m), 1536 (w), 1508 (m), 1387 (m), 1305 (w), 1258 (m), 1185 (w), 1095 (m), 1064 (s), 1006 (s), 948 (w), 831 (s), 810 (s), 712 (m), 657 (m), 637 (w), 593 (w), 521 (s), 459 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 70.87, H 3.73, N 0.23. **BET surface area (N₂):** 27 m^2/g .

Polymer 18-6_h

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (200 mg, 382 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (252 mg, 764 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (1.30 mL) and piperidine (620 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (537 μg , 764 μmol , 0.2 mol%) and copper(I) iodide (291 μg , 1.53 μmol , 0.4 mol%) were added by preparation of a stock solution of 5.00 mL degassed piperidine, 5.37 mg palladium catalyst and 2.91 mg copper(I) iodide and adding 500 μL *via* syringe into the reaction vessel. The reaction mixture was stirred at 75 °C for 3 d. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling, it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a pale yellow powder (250 mg, 97%).

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3289 (w), 3059 (w), 2932 (w), 2853 (w), 1911 (w), 1700 (w), 1665 (w), 1629 (w), 1583 (m), 1535 (w), 1508 (m), 1495 (m), 1441 (w), 1387 (m), 1305 (m), 1258 (w), 1207 (w), 1187 (w), 1099 (w), 1064 (m), 1013 (m), 1006 (m), 948 (w), 831 (s), 811 (s), 754 (m), 712 (m), 688 (w), 658 (m), 637 (w), 592 (w), 522 (s), 466 (m), 455 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 71.81, H 3.97, N 0.55. **BET surface area (N₂):** 25 m^2/g .

Polymer 18-6_i

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (150 mg, 287 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (189 mg, 537 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (950 μL) and piperidine (340 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (201 μg , 287 nmol, 0.1 mol%) and copper(I) iodide (218 μg , 1.15 μmol , 0.4 mol%) were added by preparation of a stock solution of 5.00 mL degassed piperidine and 2.01 mg palladium catalyst, 2.18 mg copper(I) iodide and adding 500 μL *via* syringe into the reaction vessel. The reaction mixture was stirred at 75 °C for 3 d. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a pale yellow powder (191 mg, 99%).

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3302 (w), 3286 (w), 3059 (w), 3006 (w), 2961 (w), 2931 (w), 1907 (w), 1629 (w), 1583 (m), 1536 (w), 1508 (m), 1387 (m), 1305 (m), 1259 (m), 1186 (m), 1098 (w), 1064 (m), 1006 (m), 944 (w), 831 (s), 810 (s), 759 (w), 712 (m), 657 (m), 637 (m), 593 (w), 522 (s), 465 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 70.83, H 4.05, N 0.10. **BET surface area (N₂):** 6 m^2/g .

Polymer 18-6_j

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (150 mg, 287 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (189 mg, 537 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of THF (960 μL) and piperidine (340 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (402 μg , 574 nmol, 0.2 mol%) and copper(I) iodide (218 μg , 1.13 μmol , 0.4 mol%) were added by preparing a stock solution of 5.00 mL degassed piperidine, 4.02 mg palladium catalyst and 2.18 mg copper(I) iodide and adding 500 μL *via* syringe into the reaction vessel. The reaction mixture was stirred at 75 °C for 3 d. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction with methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a yellow powder (204 mg, "106%").

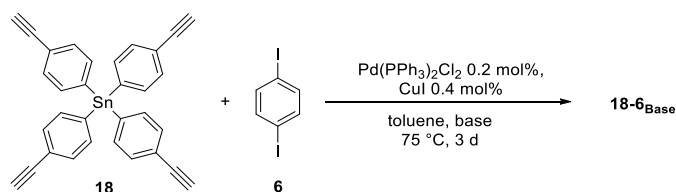
TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3290 (w), 3056 (w), 2960 (w), 1903 (w), 1629 (w), 1583 (m), 1536 (w), 1508 (m), 1442 (w), 1387 (m), 1305 (w), 1258 (m), 1186 (w), 1064 (s), 1006 (s), 863 (w), 831 (s), 809 (s), 712 (m), 658 (m), 637 (m), 592 (w), 522 (s), 466 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 72.23, H 4.18, N 0.23. **BET surface area (N₂):** 2 m^2/g .

Polymer 18-6_k

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (150 mg, 287 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (189 mg, 537 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of DMF (960 μL) and piperidine (340 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (402 μg , 574 nmol, 0.2 mol%) and copper(I) iodide (218 μg , 1.13 μmol , 0.4 mol%) were added by preparation of a stock solution of 5.00 mL degassed piperidine, 4.02 mg palladium catalyst and 2.18 mg CuI and adding 500 μL *via* syringe into the reaction vessel. The reaction mixture was stirred at 75 °C for 3 d. The crude product was collected *via* filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction from methanol overnight. The polymer was obtained as a yellow powder (193 mg, 100%).

TGA: dec. > 370 °C. **IR (neat):** ν = 3060 (w), 2956 (w), 1905 (w), 1632 (w), 1583 (m), 1508 (m), 1495 (w), 1387 (m), 1305 (w), 1258 (m), 1188 (w), 1092 (w), 1064 (m), 1013 (s), 1006 (s), 949 (w), 831 (s), 810 (s), 754 (w), 712 (m), 689 (w), 657 (m), 638 (w), 592 (w), 532 (s), 522 (s), 464 (m), 454 (m) cm^{-1} . **Elemental Analysis (%):** calculated C 78.72, H 3.60, found C 68.98, H 4.14, N 0.73. **BET surface area (N₂):** 6 m^2/g .

6.2.4 Base Screening for the Synthesis of Tin-Centered Microporous Polymers



GP4 for base screening: Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (100 mg, 191 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diodobenzene (126 mg, 382 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (1.27 mL) and base (560 μL). A stock solution of 2.68 mg bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride and 1.46 mg copper(I) iodide in the corresponding base (5.00 mL) was prepared and 500 μL of it was added to the reaction mixture. It was stirred at 75 $^\circ\text{C}$ for 3 d and the crude product collected by filtration. After pestling in a mortar, it was purified by Soxhlet extraction from methanol overnight and dried *in vacuo* to yield the respective polymer. All polymers were tested for their nitrogen content in order to detect side products.

Polymer 18-6_{Pip}

Synthesis according to **GP4** utilizing *piperidine* as a base. The polymer was obtained as yellow powder (128 mg, quant.).

TGA: dec. > 370 $^\circ\text{C}$. **IR (neat):** $\nu = 3289$ (w), 3061 (w), 3012 (w), 1655 (w), 1584 (m), 1534 (w), 1509 (m), 1442 (w), 1388 (m), 1305 (m), 1258 (w), 1187 (w), 1103 (w), 1065 (m), 1005 (m), 832 (s), 811 (s), 753 (m), 710 (w), 658 (m), 594 (w), 524 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 71.81, H 3.97, N 0.55. **BET surface area (N₂):** 25 m^2/g .

Polymer 18-6_{Pyr}

Synthesis according to **GP4** utilizing pyrrolidine as a base. The polymer was obtained as a pale yellow powder (112 mg, 88%).

TGA: dec. > 380 $^\circ\text{C}$. **IR (neat):** $\nu = 3289$ (w), 3061 (w), 3012 (w), 1655 (w), 1584 (m), 1537 (w), 1509 (m), 1442 (w), 1388 (m), 1305 (w), 1258 (m), 1187 (w), 1103 (w), 1065 (m), 1005 (m), 832 (s), 811 (s), 753 (m), 710 (w), 658 (m), 594 (w), 524 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 69.96, H 4.18, N 0.00. **BET surface area (N₂):** 7 m^2/g .

Polymer 18-6_{DIPA}

Synthesis according to **GP4** utilizing *diisopropylamine* as a base. The polymer was obtained as a pale yellow powder (122 mg, 95%).

TGA: dec. > 300 °C. **IR (neat):** ν = 3293 (w), 3057 (w), 3012 (w), 2958 (w), 1585 (m), 1537 (w), 1510 (m), 1389 (m), 1306 (m), 1259 (s), 1187 (w), 1088 (s), 1066(s), 1006 (s), 860 (w), 833 (s), 811 (s), 711 (w), 658 (m), 538 (m), 590 (w), 535 (s), 524 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 66.59, H 4.29, N 0.00. **BET surface area (N₂):** 338 m^2/g .

Polymer 18-6_{TEA}

Synthesis according to **GP4** utilizing *triethylamine* as a base. The polymer was obtained as a pale yellow powder (133 mg, "104%").

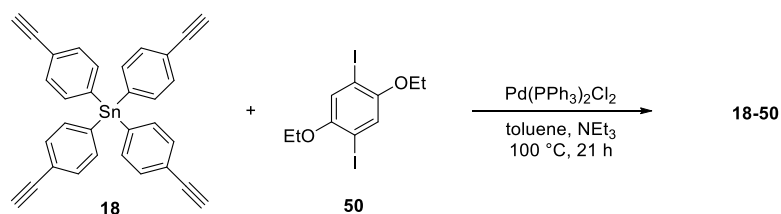
TGA: dec. > 400 °C. **IR (neat):** ν = 3289 (w), 3057 (w), 3012 (w), 2962 (w), 1655 (w), 1584 (m), 1537 (w), 1509 (m), 1389 (m), 1306 (m), 1259 (m), 1188 (w), 1092 (w), 1065 (m), 1014 (s), 1006 (s), 833 (s), 811 (s), 712 (m), 657 (m), 638 (w), 524 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 67.97, H 4.19, N 0.00. **BET surface area (N₂):** 463 m^2/g .

Polymer 18-6_{DIPEA}

Synthesis according to **GP4** utilizing *diisopropylethylamine* as a base. The polymer was obtained as pale yellow powder (81.0 mg, 63%).

TGA: dec. > 320 °C. **IR (neat):** ν = 3289 (w), 3057 (w), 3012 (w), 2966 (w), 1655 (w), 1585 (m), 1537 (w), 1510 (m), 1389 (m), 1306 (m), 1259 (m), 1187 (w), 1092 (w), 1065 (m), 1014 (s), 1006 (s), 947 (w), 833 (s), 811 (s), 712 (m), 657 (m), 638 (m), 534 (s), 523 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, found C 68.67, H 4.17, N 0.00. **BET surface area (N₂):** 468 m^2/g .

6.2.5 Synthesis of Tin-Centred Microporous Polymers with Prolonged Linkers

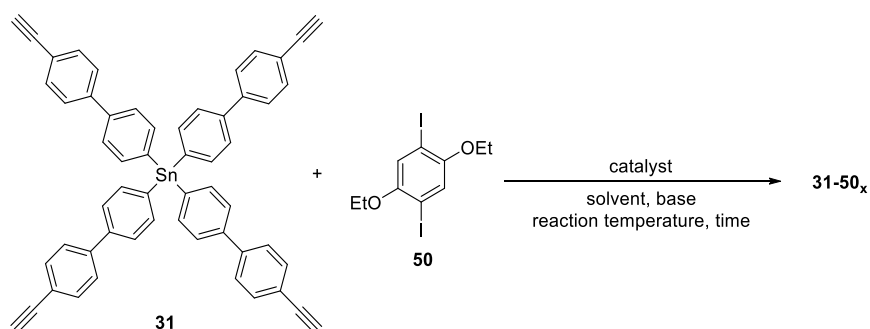


Polymer 18-50

To check the influence of solely the ethoxy groups and to compare properties, polymer **18-50** was synthesized. Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (100 mg, 191 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diethoxy-2,5-diiodobenzene (160 mg, 382 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (900 μL) and triethylamine (600 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (2.68 mg, 3.82 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 $^\circ\text{C}$ for 21 h. The crude product was collected by filtration, pestled in a mortar and purified by Soxhlet extraction from methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as an orange powder (148 mg, 91%).

TGA: dec. > 290 $^\circ\text{C}$. **IR (neat):** $\nu = 2976$ (m), 1584 (m), 1537 (w), 1489 (m), 1470 (m), 1403 (w), 1381 (s), 1358 (w), 1260 (m), 1203 (s), 1111 (m), 1087 (m), 1042 (s), 1014 (s), 925 (w), 861 (w), 813 (s), 694 (w), 638 (w), 530 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 73.69, H 4.76, found C 65.15, H 5.20.

BET surface area (N₂): 475 m^2/g .



Polymer 31-50_a

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4'-ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane (99.0 mg, 120 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diethoxy-2,5-diiodobenzene (100 mg, 239 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of DMF (600 μL) and triethylamine (400 μL).

Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (2.76 mg, 2.39 μmol , 2 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The crude product was collected by filtration, pestled in a mortar and purified by Soxhlet extraction from methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as an orange powder (111 mg, 80%).

TGA: dec. > 330 °C. **IR (neat):** ν = 2978 (w), 2932 (w), 2871 (w) 1486 (m), 1457 (w), 1380 (m), 1263 (w), 1198 (s), 1108 (m), 1084 (w), 1042 (s), 1002 (s), 846 (m), 806 (s), 765 (w), 719 (w), 556 (w), 510 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 79.24, H 4.90, found C 74.28, H 5.34. **BET surface area (N₂):** 55 m^2/g .

Polymer 31-50_b

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4'-ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane (198 mg, 239 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diethoxy-2,5-diiodobenzene (200 mg, 478 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (2.00 mL) and triethylamine (1.00 mL). Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (22.1 mg, 19.1 μmol , 8 mol%) and copper(I) iodide (7.29 mg, 38.3 μmol , 16 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at 80 °C overnight. The crude product was collected by filtration, pestled in a mortar and purified by Soxhlet extraction from methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as a yellow powder (210 mg, 76%).

TGA: dec. > 300 °C. **IR (neat):** ν = 2977 (w), 2871 (w), 1507 (w), 1486 (m), 1472 (m), 1381 (m), 1259 (w), 1206 (m), 1108 (w), 1042 (s), 1002 (s), 925 (m), 848 (w), 806 (s), 722 (m), 697 (w), 556 (w), 507 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calculated C 79.24, H 4.90, found C 62.87, H 4.61. **BET surface area (N₂):** 51 m^2/g .

Polymer 31-50_c

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4'-ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane (100 mg, 121 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diethoxy-2,5-diiodobenzene (101 mg, 242 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (600 μL) and triethylamine (400 μL). Bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (1.70 mg, 2.42 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The crude product was collected by filtration,

washed with methanol, pestled in a mortar and purified by Soxhlet extraction from methanol overnight. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as an orange powder (111 mg, 80%)

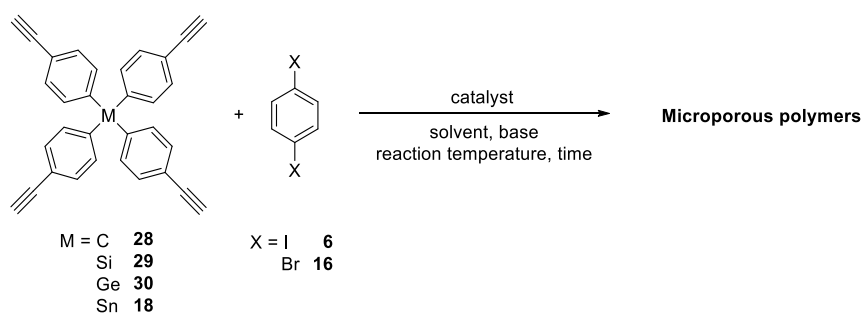
TGA: dec. > 310 °C. **IR (neat):** ν = 2973 (s), 1507 (w), 1486 (m), 1411 (w), 1381 (m), 1358 (w), 1260 (m), 1207 (m), 1077 (m), 1043 (s), 1001 (s), 929 (w), 848 (m), 804 (s), 728 (w), 556 (w), 507 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calculated C 79.24, H 4.90, found C 68.92, H 5.19. **BET surface area (N_2):** 176 m^2/g .

Polymer 31-50_d

Under a nitrogen atmosphere, tetrakis(4'-ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)stannane (100 mg, 121 μmol , 1.0 eq) and 1,4-diethoxy-2,5-diodobenzene (101 mg, 242 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of toluene (400 μL) and piperidine (300 μL). A stock solution of bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (17.0 mg, 2.42 μmol , 2 mol%) and copper(I) iodide (9.00 mg, 4.84 μmol , 4 mol%) in degassed piperidine (5.00 mL) was prepared and 500 μL of it were added to the reaction mixture. It was stirred at 75 °C for 3 d. The crude product was collected *via* filtration, washed with methanol, pestled in a mortar and purified by Soxhlet extraction from methanol. The polymer was dried *in vacuo* and obtained as an orange powder (97.0 mg, 70%).

TGA: dec. > 270 °C. **IR (neat):** ν = 2961 (w), 2927 (w), 1476 (m), 1379 (m), 1360 (w), 1259 (m), 1210 (m), 1073 (s), 1035 (s), 1000 (s), 925 (w), 847 (m), 802 (s), 724 (m), 507 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 79.24, H 4.90, found C 62.49, H 4.73. **BET surface area (N_2):** 156 m^2/g .

6.2.6 Synthesis of Group IV Microporous Polymers



GP5 for group IV series 1: Under a nitrogen atmosphere, the respective tetrahedral monomer (1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of toluene and triethylamine. Then, 1,4-

diiodobenzene (2.0 eq) and bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (2 mol%) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C overnight and the crude product was collected by filtration. The solid was washed with methanol, pestled in a mortar and subjected to Soxhlet extraction from methanol overnight. The resulting powder was dried *in vacuo*.

Polymer 28-6₁

Synthesis according to **GP5**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (100 mg, 240 μmol) was dissolved in a degassed mixture of toluene (1.13 mL) and triethylamine (750 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (158 mg, 480 μmol) and bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (3.37 mg, 4.80 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as an orange powder (127 mg, 94%).

TGA: dec. > 340 °C. **IR (neat):** ν = 3301 (w), 3031 (w), 2958 (w), 1601 (w), 1548 (w), 1513 (m), 1403 (w), 1312 (w), 1261 (m), 1191 (w), 1096 (m), 1018 (m), 1007 (m), 913 (w), 817 (s), 719 (m), 541 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 95.72, H 4.28, found C 79.25, H 4.64. **BET surface area (N₂):** 1086 m^2/g .

Polymer 29-6₁

Synthesis according to **GP5**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (100 mg, 231 μmol) was dissolved in a degassed mixture of toluene (1.10 mL) and triethylamine (730 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (153 mg, 462 μmol) and bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (3.25 mg, 4.62 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as an orange powder (131 mg, 98%).

TGA: dec. > 400 °C. **IR (neat):** ν = 3301 (w), 3065 (w), 3019 (w), 2962 (w), 1593 (m), 1637 (w), 1511 (m), 1389 (m), 1308 (w), 1260 (m), 1195 (w), 1141 (w), 1098 (s), 1018 (m), 1006 (m), 819 (s), 720 (w), 687 (s), 644 (w), 599 (w), 546 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 91.00, H 4.17, Si 4.84, found C 77.01, H 4.53. **BET surface area (N₂):** 1000 m^2/g .

Polymer 30-6₁

Synthesis according to **GP5**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)germane (100 mg, 210 μmol) was dissolved in a degassed mixture of toluene (980 μL) and triethylamine (660 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (138 mg, 419 μmol) and bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (2.94 mg, 4.19 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as a light orange powder (141 mg, "108"%).

TGA: dec. > 450 °C. **IR (neat):** ν = 3293 (w), 3069 (w), 3019 (w), 2962 (w), 1640 (w), 1591 (m), 1510 (m), 1390 (m), 1308 (w), 1260 (m), 1191 (w), 1061 (m), 1017 (m), 1006 (m), 817 (s), 718 (m), 667 (m), 640 (w), 538 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 84.52, H 3.87, Ge 11.62, found C 72.65, H 4.22. **BET surface area (N₂):** 945 m^2/g .

Polymer 18-6₁

Synthesis according to **GP5**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)germane (100 mg, 191 μmol) was dissolved in a degassed mixture of toluene (900 μL) and triethylamine (600 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (126 mg, 382 μmol) and bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride (2.68 mg, 3.82 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as light orange powder (148 mg, "116"%).

TGA: dec. > 300 °C. **IR (neat):** ν = 3293 (w), 3057 (w), 2958 (w), 1585 (w), 1537 (w), 1508 (m), 1389 (m), 1305 (w), 1260 (s), 1195 (w), 1066 (s), 1014 (s), 860 (w), 811 (s), 711 (w), 659 (w), 590 (w), 524 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.82, H 3.60, Sn 17.68, found C 65.82, H 4.53. **BET surface area (N₂):** 555 m^2/g .

GP6 for CMPs group IV series 2: Under a nitrogen atmosphere, the respective tetrahedral monomer (1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of DMF and triethylamine. Then, 1,4-diiodobenzene (2.0 eq) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (2 mol%) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C overnight and the crude product collected by filtration. The solid was washed with methanol, pestled in a mortar and subjected to Soxhlet extraction from methanol overnight. The resulting powder was dried *in vacuo*.

Polymer 28-6₂

Synthesis according to **GP6**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (100 mg, 240 μmol) was dissolved in a degassed mixture of DMF (1.13 mL) and triethylamine (750 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (158 mg, 480 μmol) and tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (5.55 mg, 4.80 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as an orange powder (141 mg, "104%").

TGA: dec. > 400 °C. **IR (neat):** ν = 3031 (w), 2954 (w), 1597 (w), 1511 (m), 1403 (w), 1308 (w), 1260 (m), 1195 (w), 1100 (m), 1017 (m), 917 (w), 816 (s), 745 (m), 718 (m), 541 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 95.72, H 4.28, found C 86.38, H 4.69. **BET surface area (N₂):** 1595 m^2/g .

Polymer 29-6₂

Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (100 mg, 231 μmol) was dissolved in a degassed mixture of DMF (1.10 mL) and triethylamine (730 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (153 mg, 462 μmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (5.34 mg, 4.62 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as an orange powder (142 mg, "106%").

TGA: dec. > 400 °C. **IR (neat):** ν = 3065 (w), 3023 (w), 2958 (w), 1591 (m), 1535 (w), 1510 (m), 1385 (m), 1305 (w), 1260 (m), 1190 (m), 1095 (s), 1017 (m), 818 (s), 754 (m), 720 (m), 683 (s), 643 (m), 602 (m), 537 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 91.00, H 4.17, Si 4.84, found C 80.35, H 4.75. **BET surface area (N₂):** 1213 m^2/g .

Polymer 30-6₂

Synthesis according to **GP6**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)germane (100 mg, 210 μmol) was dissolved in a degassed mixture of DMF (1.00 mL) and triethylamine (660 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (138 mg, 419 μmol) and tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0) (4.84 mg, 4.19 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as a light orange powder (132 mg, "101%").

TGA: dec. > 450 °C. **IR (neat):** ν = 3066 (w), 3016 (w), 1590 (m), 1537 (w), 1510 (m), 1442 (w), 1389 (m), 1305 (w), 1259 (w), 1187 (w), 1080 (m), 1017 (m), 951 (w), 817 (s), 718 (m), 667 (m), 640 (w),

530 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%)**: calc. C 84.52, H 3.87, Ge 11.62, found C 78.00, H 4.89. **BET surface area (N_2)**: 1307 m^2/g .

Polymer 18-6₂

Synthesis according to **GP6**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (100 mg, 191 μmol) was dissolved in a degassed mixture of DMF (900 μL) and triethylamine (600 μL). Then, 1,4-diiodobenzene (126 mg, 382 μmol) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (4.42 mg, 3.82 μmol) were added. The reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as a yellow-greenish powder (113 mg, 88%).

TGA: dec. > 350 °C. **IR (neat)**: ν = 3060 (w), 2961 (w), 1584 (m), 1537 (w), 1508 (m), 1439 (w), 1387 (m), 1306 (w), 1259 (m), 1186 (w), 1095 (m), 1065 (m), 1013 (s), 811 (s), 754 (m), 690 (m), 659 (m), 523 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%)**: calc. C 78.72, H 3.60, Sn 17.68, found C 73.91, H 4.29. **BET surface area (N_2)**: 649 m^2/g .

GP7 for CMPs group IV series 3: Under a nitrogen atmosphere, the respective tetrahedral monomer (1.0 eq) was dissolved in a degassed mixture of THF and diisopropylamine. 1,4-Dibromobenzene (2.0 eq), copper(I) iodide (4 mol%), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (4 mol%) and bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (2 mol%) were added and the reaction mixture was stirred at 40 °C for 3 d. The crude product was collected by filtration, pestled in a mortar and purified by Soxhlet extraction from methanol overnight. The resulting powder was dried *in vacuo*.

Polymer 28-16

Synthesis according to **GP7**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (80.0 mg, 192 μmol) and 1,4-dibromobenzene (90.6 mg, 384 μmol) were dissolved in a degassed mixture of THF (743 μL) and diisopropylamine (130 μL). Then, copper(I) iodide (1.46 mg, 7.68 μmol), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (2.23 mg, 7.68 μmol) and bis(benzonitrile)dichloropalladium(II) (1.47 mg, 3.84 μmol) were added and the reaction mixture was stirred at 40 °C for 3 d. After purification the polymer was obtained as a yellow powder (90.0 mg, 83%).

TGA: dec. > 400 °C. **IR (neat):** ν = 3297 (w), 3034 (w), 1598 (w), 1548 (w), 1512 (m), 1498 (m), 1404 (m), 1308 (w), 1259 (w), 1191 (w), 1103 (w), 1018 (m), 921 (w), 832 (s), 817 (s), 745 (w), 718 (m), 647 (w), 609 (w), 575 (w), 563 (w), 543 (m), 538 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 95.72, H 4.28, found C 90.51, H 4.75. **BET surface area (N₂):** 1354 m^2/g .

Polymer 29-16

Synthesis according to **GP7**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (80.0 mg, 185 μmol) and 1,4-dibromobenzene (87.3 mg, 370 μmol) were dissolved in a degassed mixture of THF (716 μL) and diisopropylamine (126 μL). Then, copper(I) iodide (1.41 mg, 7.40 μmol), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (2.15 mg, 7.40 μmol) and bisbenzotriledichloropalladium(II) (1.42 mg, 3.70 μmol) were added and the reaction mixture was stirred at 40 °C for 3 d. After purification the polymer was obtained as an orange powder (78.0 mg, 73%).

TGA: dec. > 500 °C. **IR (neat):** ν = 3293 (w), 3065 (w), 3019 (w), 1592 (m), 1535 (w), 1511 (m), 1383 (m), 1305 (w), 1254 (w), 1191 (w), 1097 (s), 1017 (m), 952 (w), 832 (s), 820 (s), 790 (w), 752 (w), 741 (w), 721 (w), 686 (s), 656 (w), 643 (m), 596 (m), 543 (s), 517 (m) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 91.00, H 4.17, Si 4.84, found C 86.90, H 4.56. **BET surface area (N₂):** 1105 m^2/g .

Polymer 30-16

Synthesis according to **GP7**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)germane (80.0 mg, 168 μmol) and 1,4-dibromobenzene (79.1 mg, 335 μmol) were dissolved in a degassed mixture of THF (650 μL) and diisopropylamine (114 μL). Then, copper(I) iodide (1.28 mg, 6.71 μmol), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (1.95 mg, 6.71 μmol) and bisbenzotriledichloropalladium(II) (1.29 mg, 3.35 μmol) were added and the reaction mixture was stirred at 40 °C for 3 d. After purification the polymer was obtained as yellow powder (82.0 mg, 78%).

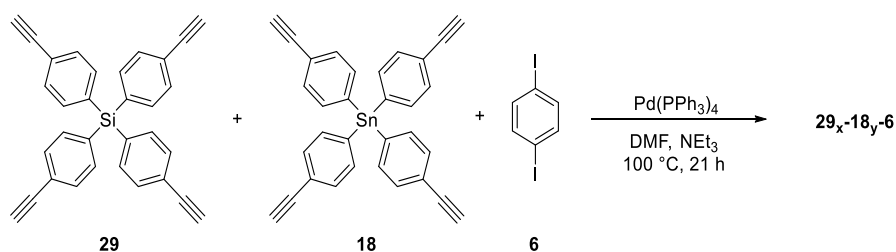
TGA: dec. > 450 °C. **IR (neat):** ν = 3293 (w), 3068 (w), 3011 (w), 1590 (m), 1540 (w), 1510 (m), 1390 (m), 1306 (m), 1259 (w), 1189 (m), 1081 (s), 1016 (m), 952 (w), 832 (s), 817 (s), 719 (m), 667 (s), 639 (m), 616 (w), 609 (w), 567 (w), 535 (s), 530 (s), 526 (s), 507 (m), 504 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 84.52, H 3.87, Ge 11.62, found C 80.72, H 4.29. **BET surface area (N₂):** 1132 m^2/g .

Polymer 18-16

Synthesis according to **GP7**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)methane (80.0 mg, 153 μmol) and 1,4-dibromobenzene (72.1 mg, 306 μmol) were dissolved in a degassed mixture of THF (592 μL) and diisopropylamine (104 μL). Then, copper(I) iodide (1.16 mg, 6.12 μmol), tris(*tert*-butyl)phosphonium tetrafluoroborate (1.77 mg, 6.12 μmol) and bisbenzonitriledichloropalladium(II) (1.17 mg, 3.06 μmol) were added and the reaction mixture was stirred at 40 °C for 3 d. After purification the polymer was obtained as an orange powder (77 mg, 75 %).

TGA: dec. > 380 °C. **IR (neat):** ν = 3289 (w), 3058 (w), 2361 (w), 1584 (m), 1537 (w), 1508 (m), 1491 (w), 1388 (m), 1306 (m), 1255 (w), 1187 (w), 1065 (m), 1013 (m), 948 (w), 832 (s), 812 (s), 754 (m), 719 (m), 712 (w), 668 (w), 658 (m), 637 (w), 626 (w), 616 (w), 605 (w), 596 (w), 534 (s), 528 (s), 522 (s), 500 (w), 498 (w) cm^{-1} . **Elemental analysis (%):** calc. C 78.72, H 3.60, Sn 17.68, found C 74.63, H 3.99. **BET surface area (N₂):** 567 m^2/g .

6.2.7 Mixed Microporous Polymers with Varying Amount of Silicon- and Tin-Centered Monomers



GP8 for mixed CMPs. Under a nitrogen atmosphere, varying amounts of tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane and tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (in total 1.0 eq) and 1,4-diiodobenzene (200 mg, 606 μmol , 2.0 eq) were dissolved in a degassed mixture of DMF (1.40 mL) and triethylamine (930 μL). Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (7.04 mg, 6.08 μmol , 2 mol%) was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. The crude product was collected by filtration and washed with methanol. After pestling in a mortar, it was purified by soxhlet extraction from methanol overnight and dried *in vacuo*.

GP9 for the postmodification of the mixed polymers with chloroacetic acid. The respective polymer (1.0 eq) was suspended in toluene and chloroacetic acid (20 eq) was added. The reaction

mixture was stirred at 90 °C for 20 h. The solid was collected by filtration and the residue was washed with methanol. The solids were dried *in vacuo*.

Polymer 29₂₅-18₇₅-6

Synthesis according to **GP8**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (119 mg, 227 μmol, 0.75 eq), tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (32.8 mg, 76.8 μmol, 0.25 eq) and 1,4-diiodobenzene were dissolved in a degassed mixture of DMF (1.40 mL) and triethylamine (930 μL). The catalyst was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as a dark yellow powder (199 mg, "101%").

TGA: dec. > 410 °C. **IR (neat):** ν = 3057 (w), 1670 (w), 1586 (m), 1533 (w), 1509 (m), 1442 (w), 1388 (m), 1306 (w), 1260 (w), 1189 (w), 1099 (m), 1065 (m), 1014(m), 951 (w), 834 (s), 813 (s), 754 (m), 720 (m), 673 (m), 583 (m), 523 (s) cm⁻¹. **Elemental analysis (%):** calc. C 81.87, H 3.74, Si 3.60, Sn 10.79, found C 75.94, H 4.35. **BET surface area (N₂):** 933 m²/g.

Postmodification of **29₂₅-18₇₅-6** according to **GP9**. The material was obtained as brown powder (23 wt%). **IR (neat):** ν = 3053 (w), 3023 (w), 1668 (m), 1661 (m), 1592 (s), 1543 (w), 1510 (m), 1402 (w), 1387 (w), 1349 (w), 1307 (w), 1256 (w), 1231 (m), 1190 (w), 1176 (w), 1099 (s), 1069 (m), 1016 (m), 999 (w), 930 (w), 914 (w), 833 (s), 821 (s), 793 (m), 754 (s), 742 (m), 661 (m), 560 (w) cm⁻¹. **BET surface area (N₂):** 8 m²/g.

Polymer 29₅₀-18₅₀-6

Synthesis according to **GP8**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (79.3 mg, 152 μmol, 0.50 eq), tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (65.6 mg, 152 μmol, 0.50 eq) and 1,4-diiodobenzene were dissolved in a degassed mixture of DMF (1.40 mL) and triethylamine (930 μL). The catalyst was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as an orange powder (175 mg, 92%).

TGA: dec. > 345 °C. **IR (neat):** ν = 3059 (w), 2958 (w), 1673 (w), 1589 (m), 1535 (w), 1510 (m), 1442 (w), 1388 (m), 1306 (w), 1260 (m), 1190 (w), 1098 (s), 1069 (m), 1014 (s), 951 (w), 814 (s), 752 (m), 720 (m), 687 (m), 579 (m), 526 (s) cm⁻¹. **Elemental analysis (%):** calc. C 84.91, H 3.89, Si 5.60, Sn 5.60, found C 79.29, H 4.40. **BET surface area (N₂):** 828 m²/g

Postmodification of **29₅₀-18₅₀-6** according to **GP9**. The material was obtained as a brown powder (41 wt%). **TGA**: dec. > 150 °C. **IR (neat)**: ν = 3057 (w), 3012 (w), 1683 (m), 1669 (m), 1593 (m), 1510 (m), 1495 (w), 1490 (w), 1442 (w), 1387 (m), 1306 (w), 1257 (w), 1212 (w), 1189 (w), 1177 (w), 1142 (w), 1098 (s), 1017 (m), 1006 (m), 820 (s) 754 (s), 741 (m), 720 (m), 687 (s), 660 (m), 651 (m) 522 (s) cm^{-1} . **BET surface area (N₂)**: 16 m^2/g .

Polymer 29₇₅-18₂₅-6

Synthesis according to **GP8**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (39.7 mg, 75.8 μmol , 0.25 eq), tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (98.4 mg, 227 μmol , 0.75 eq) and 1,4-diiodobenzene were dissolved in a degassed mixture of DMF (1.40 mL) and triethylamine (930 μL). The catalyst was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as orange powder (189 mg, "104%").

TGA: dec. > 390 °C. **IR (neat)**: ν = 3061 (w), 3023 (w), 1673 (w), 1592 (m), 1535 (w), 1510 (m), 1438 (w), 1388 (m), 1306 (w), 1259 (w), 1191 (w), 1098 (s), 1017 (m), 955 (w), 818 (s), 753 (w), 720 (m), 687 (s), 644 (m), 579 (w), 542 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%)**: calculated C 87.96, H 4.03, Si 6.01, Sn 2.00 found C 77.63, H 5.25. **BET surface area (N₂)**: 1269 m^2/g .

Postmodification of **29₇₅-18₂₅-6** according to **GP9**. The material was obtained as a yellow powder (74 wt%). **TGA**: dec. > 380 °C. **IR (neat)**: ν = 3057 (w), 3018 (w), 2359 (w), 1670 (w), 1593 (m), 1540 (w), 1510 (m), 1434 (w), 1187 (m), 1305 (w), 1263 (w), 1190 (w), 1098 (s), 1017 (m), 967 (w), 820 (s), 754 (s), 721 (m), 687 (s), 603 (w), 583 (w), 542 (s), 525 (s) cm^{-1} . **BET surface area (N₂)**: 557 m^2/g .

Polymer 29₉₀-18₁₀-6

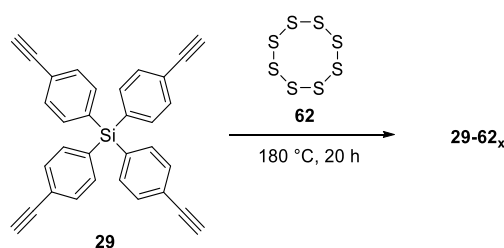
Synthesis according to **GP8**. Tetrakis(4-ethynylphenyl)stannane (15.9 mg, 30.3 μmol , 0.10 eq), tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (118 mg, 273 μmol , 0.90 eq) and 1,4-diiodobenzene were dissolved in a degassed mixture of DMF (1.40 mL) and triethylamine (930 μL). The catalyst was added and the reaction mixture was stirred at 100 °C for 21 h. After purification the polymer was obtained as a dark yellow powder (183 mg, "103%").

TGA: dec. > 380 °C. **IR (neat)**: ν = 3061 (w), 3017 (w), 1673 (w), 1592 (m), 1534 (w), 1510 (m), 1434 (w), 1387 (m), 1306 (w), 1260 (w), 1191 (w), 1098 (s), 1018 (m), 955 (w), 830 (s), 818 (s), 753 (m),

720 (w), 687 (s), 643 (w), 598 (w), 589 (w), 583 (w), 537 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis (%)**: calculated C 89.78, H 4.11, Si 5.50, Sn 0.61, found C 84.65, H 4.74. **BET surface area (N_2)**: 1459 m^2/g .

Postmodification of **29₉₀-18₁₀-6** according to **GP9**. The material was obtained as a yellow powder (76 wt%). **TGA**: dec. > 380 °C. **IR (neat)**: ν = 3060 (w), 3018 (w), 2357 (w), 1670 (w), 1592 (m), 1534 (w), 1508 (m), 1438 (w), 1387 (m), 1308 (w), 1256 (w), 1190 (w), 1097 (s), 1017 (m), 955 (w), 819 (s), 753 (m), 728 (m), 687 (s), 643 (m), 603 (w), 585 (w), 541 (s) cm^{-1} . **BET surface area (N_2)**: 780 m^2/g .

6.2.8 Sulfur-Containing Polymers



GP10 for sulfur-containing CMPs. Under a nitrogen atmosphere, the respective amount of sulfur is placed into a Schlenk flask and heated up to 180 °C for 15 min. Then, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane is added and the reaction mixture is stirred at 180 °C overnight. It is filtered and washed with toluene. After pestling in a mortar, the crude product is subjected to soxhlet extraction from toluene overnight to remove remaining sulfur. Polymers were dried *in vacuo* to obtain orange-red powders.

Polymer 29-62₅₀

Synthesis according to **GP9**. Sulfur (200 mg, 780 μmol , 1.69 eq) was placed in a Schlenk flask and heated up to 180 °C for 15 min. Then, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (200 mg, 462 μmol , 1.0 eq) was added and the mixture was stirred at 180 °C overnight. After purification the polymer was obtained as dark red powder (131 mg, 33%).

TGA: decomposition > 350 °C. **IR (neat)**: ν = 3012 (w), 2358 (m), 2335 (w), 1385 (w), 1259 (w), 1175 (w), 1101 (s), 1017 (m), 817 (s), 669 (m), 571 (m), 536 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis**: found C 78.22, H 4.92. **Sulfur content determined by BAMF**: 3.9%.

Polymer 29-62₆₀

Synthesis according to **GP9**. Sulfur (240 mg, 936 μmol , 2.53 eq) was placed in a Schlenk flask and heated up to 180 °C for 15 min. Then, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (160 mg, 370 μmol , 1.0 eq) was added and the mixture was stirred at 180 °C overnight. After purification the polymer was obtained as a dark red powder (130 mg, 33%).

TGA: dec. > 300 °C. **IR (neat):** ν = 2358 (m), 2340 (w), 1684 (m), 1594 (m), 1388 (w), 1175 (m), 1101 (s), 1048 (m), 1017 (m), 880 (w), 814 (s), 669 (m), 527 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis:** found C 64.55, H 4.48. **Sulfur content determined by BAMF:** 6.0%.

Polymer 29-62₇₀

Synthesis according to **GP9**. Sulfur (280 mg, 1.09 mmol, 3.94 eq) was placed in a Schlenk flask and heated up to 180 °C for 15 min. Then, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (120 mg, 277 μmol , 1.0 eq) was added and the mixture was stirred at 180 °C overnight. After purification the polymer was obtained as dark red powder (61.0 mg, 15%).

TGA: dec. > 350 °C. **IR (neat):** ν = 2360 (m), 2341 (w), 1684 (w), 1387 (w), 1260 (w), 1195 (w), 1101 (s), 1017 (m), 816 (s), 723 (w), 669 (w), 548 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis:** found C 77.70, H 4.70. **Sulfur content determined by BAMF:** 4.6%.

Polymer 29-62₉₀

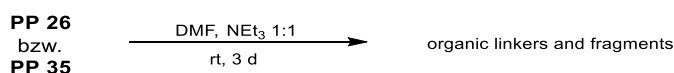
Synthesis according to **GP9**. Sulfur (360 mg, 1.40 mmol, 15.1 eq) was placed in a Schlenk flask and heated up to 180 °C for 15 min. Then, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (40.0 mg, 92.5 μmol ,) was added and the mixture was stirred at 180 °C overnight. After purification the polymer was obtained as a dark red powder (45.5 mg, 11%).

TGA: dec. > 300 °C. **IR (neat):** ν = 2361 (m), 2340 (w), 1389 (w), 1255 (w), 1187 (w), 1101 (s), 1017 (m), 959 (w), 818 (s), 669 (w), 539 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis:** found C 74.67, H 4.56. **Sulfur content determined by BAMF:** 8.0%.

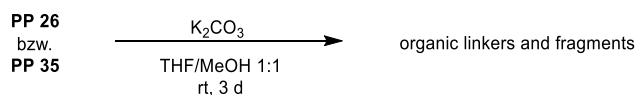
Polymer 29-62₉₇

Synthesis according to **GP9**. Sulfur (3.00 g, 11.7 mmol) was placed in a Schlenk flask and heated up to 180 °C for 15 min. Then, tetrakis(4-ethynylphenyl)silane (100 mg, 231 μmol) was added and the mixture was stirred at 180 °C overnight. After purification the polymer was obtained as dark red powder (90.0 mg, 3%).

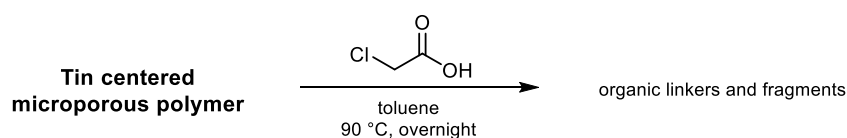
TGA: dec. > 290 °C. **IR (neat):** $\nu = 2360$ (m), 2339 (w), 1385 (w), 1256 (w), 1187 (w), 1101 (s), 1017 (m), 959 (w), 818 (s), 669 (w), 539 (s) cm^{-1} . **Elemental analysis:** found C 72.58, H 4.50. **Sulfur content determined by BAMF:** 6.1%.

6.2.9 Digestion of the Polymers

GP12 for the cleavage reaction of the silicon-centred polymers with triethylamine. The respective polymer (10 mg) was suspended in a mixture of DMF and triethylamine (v/v 1:1, 3 mL) and stirred at rt for 3 d. The resulting solution was washed with water (5.0 mL) and extracted with ethyl acetate (5.0 mL). The organic layer was subjected to GC-MS-analysis.



GP13 for the cleavage reaction of the silicon-centred polymers with potassium carbonate. The respective polymer (10 mg) was suspended in a mixture of THF and MeOH (v/v 1:1, 3 mL) and potassium carbonate (50 mg) was added. The reaction mixture was stirred at rt for 3 d. It was quenched with water (5.0 mL) and extracted with ethyl acetate. The organic layer was subjected to GC-MS-analysis.



GP11 for the cleavage reaction of the tin-centred polymers with chloroacetic acid. The respective polymer (1.0 eq) was suspended in toluene and chloroacetic acid (20 eq) was added. The reaction

mixture was stirred at 90 °C overnight. After filtration the filtrate was extracted with DCM. The combined organic phases were washed thoroughly with water and were dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated and the residue was subjected to further analysis instruments (GC-MS, NMR spectroscopy).

7 Literaturverzeichnis

- [1] R. K. Wildner, *Die Geschichte der Aktivkohle*, Akademische Verlagsgemeinschaft, München, **2014**.
- [2] J. T. Lowitz, *Crell's Chemische Annalen* **1786**, *1*, 679.
- [3] E. Robens, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 763-768.
- [4] J. Stenhouse, *Das Polytechnische Journal* **1854**, *Band 133*, 28-31.
- [5] F. Schüth, *Chemie Ingenieur Technik* **2010**, *82*, 769-777.
- [6] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 117-127.
- [7] H. G. Hauthal, *Chemie in unserer Zeit* **1992**, *26*, 292-303.
- [8] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, in *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**, pp. 171-181.
- [9] J. M. Thomas, R. K. Leary, *Angewandte Chemie* **2014**, *126*, 12214-12215.
- [10] S. Kitagawa, *Angewandte Chemie* **2015**, *127*, 10834-10835.
- [11] J. R. Holst, A. Trewin, A. I. Cooper, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 915.
- [12] S. Bauer, N. Stock, *Chemie in unserer Zeit* **2008**, *42*, 12-19.
- [13] B. B. S. Kaskel, J. Caro, M. Fröba, C. Göbbert, N. Klein, M. Hartmann, S. Henninger, S. Löbbecke, E. Schieferstein, R. Staudt, A. Lieb, *Vol. Positionspapier*, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie, **2014**, p. 32.
- [14] A. Trewin, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1533-1535.
- [15] P. Kaur, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 819-835.
- [16] Y. Zhang, S. N. Riduan, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2083-2094.
- [17] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 675-683.
- [18] X. Zou, H. Ren, G. Zhu, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3925-3936.
- [19] Z. Xiang, R. Mercado, J. M. Huck, H. Wang, Z. Guo, W. Wang, D. Cao, M. Haranczyk, B. Smit, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 13301-13307.
- [20] M. G. Rabbani, H. M. El-Kaderi, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1511-1517.
- [21] K. S. W. Sing, in *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 54, **1982**, p. 2201.
- [22] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [23] M. Rose, W. Bohlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chemical Communications* **2008**, 2462-2464.
- [24] M. Rose, N. Klein, W. Bohlmann, B. Bohringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3918-3923.
- [25] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4570-4571.
- [26] P. M. Budd, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, *Journal of Membrane Science* **2008**, *325*, 851-860.
- [27] N. Du, G. P. Robertson, I. Pinnau, M. D. Guiver, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6023-6030.
- [28] T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 9621-9624.
- [29] B. Li, Y. Zhang, R. Krishna, K. Yao, Y. Han, Z. Wu, D. Ma, Z. Shi, T. Pham, B. Space, J. Liu, P. K. Thallapally, J. Liu, M. Chrzanowski, S. Ma, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8654-8660.
- [30] A. I. Cooper, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1291-1295.
- [31] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 8012-8031.
- [32] Q. Liu, Z. Tang, M. Wu, Z. Zhou, *Polymer International* **2014**, *63*, 381-392.
- [33] R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 530-563.

- [34] U. H. F. Bunz, K. Seehafer, F. L. Geyer, M. Bender, I. Braun, E. Smarsly, J. Freudenberg, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35*, 1466-1496.
- [35] T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *428*, 223-237.
- [36] F. Ullmann, J. Bielecki, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1901**, *34*, 2174-2185.
- [37] T. Yamamoto, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 583-606.
- [38] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426-4429.
- [39] C. Pei, T. Ben, S. Qiu, *Materials Horizons* **2015**, *2*, 11-21.
- [40] T. Ben, S. Qiu, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17-26.
- [41] H. Ren, T. Ben, F. Sun, M. Guo, X. Jing, H. Ma, K. Cai, S. Qiu, G. Zhu, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 10348-10353.
- [42] W. Lu, D. Yuan, J. Sculley, D. Zhao, R. Krishna, H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18126-18129.
- [43] T. Ben, C. Pei, D. Zhang, J. Xu, F. Deng, X. Jing, S. Qiu, *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3991-3999.
- [44] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467-4470.
- [45] L. Cassar, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *93*, 253-257.
- [46] H. A. Dieck, F. R. Heck, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *93*, 259-263.
- [47] G. Evano, N. Blanchard, M. Toumi, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 3054-3131.
- [48] A. S. Hay, *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27*, 3320-3321.
- [49] C. Glaser, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1869**, *2*, 422-424.
- [50] R. Chinchilla, C. Najera, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 5084-5121.
- [51] T. Hundertmark, A. F. Littke, S. L. Buchwald, G. C. Fu, *Organic Letters* **2000**, *2*, 1729-1731.
- [52] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 874-922.
- [53] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 7710-7720.
- [54] C. Weder, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 448-450.
- [55] X. Zhuang, D. Gehrig, N. Forler, H. Liang, M. Wagner, M. R. Hansen, F. Laquai, F. Zhang, X. Feng, *Advanced Materials* **2015**, *27*, 3789-3796.
- [56] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809-8816.
- [57] R. Dawson, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chemical Science* **2011**, *2*, 1173-1177.
- [58] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8574-8578.
- [59] J. Weber, A. Thomas, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 6334-6335.
- [60] R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8524-8530.
- [61] E. Stockel, X. Wu, A. Trewin, C. D. Wood, R. Clowes, N. L. Campbell, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chemical Communications* **2009**, 212-214.
- [62] N. Kang, J. H. Park, M. Jin, N. Park, S. M. Lee, H. J. Kim, J. M. Kim, S. U. Son, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 19115-19118.
- [63] H. Lee, J. Choi, Y. Myung, S. M. Lee, H. J. Kim, Y.-J. Ko, M. Yang, S. U. Son, *ACS Omega* **2017**, *2*, 7658-7665.
- [64] J. Jin, B. Kim, N. Park, S. Kang, J. H. Park, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 14885-14888.
- [65] C. W. Kang, J. Choi, J. H. Ko, S.-K. Kim, Y.-J. Ko, S. M. Lee, H. J. Kim, J. P. Kim, S. U. Son, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 5696-5700.
- [66] N. Kang, J. H. Park, J. Choi, J. Jin, J. Chun, I. G. Jung, J. Jeong, J. G. Park, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 6626-6630.

- [67] Q. Ma, Y. Qi, J. Li, W. Wang, X. Sun, *Applied Organometallic Chemistry* **2018**, *32*, e3935.
- [68] H. C. Cho, H. S. Lee, J. Chun, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 917-919.
- [69] Z.-Z. Yang, Y. Zhao, H. Zhang, B. Yu, Z. Ma, G. Ji, Z. Liu, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 13910-13913.
- [70] W. Zhao, S. Han, X. Zhuang, F. Zhang, Y. Mai, X. Feng, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 23352-23359.
- [71] C. M. Thompson, G. T. McCandless, S. N. Wijenayake, O. Alfarawati, M. Jahangiri, A. Kokash, Z. Tran, R. A. Smaldone, *Macromolecules* **2014**, *47*, 8645-8652.
- [72] B. Kim, N. Park, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 7363-7367.
- [73] H. S. Lee, J. Choi, J. Jin, J. Chun, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 94-96.
- [74] B. Lim, J. Jin, J. Yoo, S. Y. Han, K. Kim, S. Kang, N. Park, S. M. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 7723-7726.
- [75] N. Kobayashi, M. Kijima, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4289-4296.
- [76] A. Patra, U. Scherf, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 10074-10080.
- [77] H. Ma, H. Ren, X. Zou, S. Meng, F. Sun, G. Zhu, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 144-152.
- [78] Z. Xiang, D. Cao, W. Wang, W. Yang, B. Han, J. Lu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5974-5980.
- [79] A. Patra, J.-M. Koenen, U. Scherf, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 9612-9614.
- [80] Y. Xu, L. Chen, Z. Guo, A. Nagai, D. Jiang, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17622-17625.
- [81] T.-M. Geng, D.-K. Li, Z.-M. Zhu, W.-Y. Zhang, S.-N. Ye, H. Zhu, Z.-Q. Wang, *Analytica Chimica Acta* **2018**, *1011*, 77-85.
- [82] Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 1591-1593.
- [83] J. Weber, Q. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1871-1876.
- [84] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880-2885.
- [85] R. Pudzich, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, in *Emissive Materials Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 83-142.
- [86] B. Bonillo, R. S. Sprick, A. I. Cooper, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 3469-3480.
- [87] J.-X. Jiang, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chemical Science* **2011**, *2*, 1777-1781.
- [88] R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwiijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 3265-3270.
- [89] Z. Li, H. Li, H. Xia, X. Ding, X. Luo, X. Liu, Y. Mu, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 17355-17362.
- [90] J. Wei, X. Zhang, Y. Zhao, R. Li, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 2232-2238.
- [91] M. Levitus, K. Schmieder, H. Ricks, K. D. Shimizu, U. H. F. Bunz, M. A. Garcia-Garibay, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4259-4265.
- [92] H. Dong, H. Li, E. Wang, H. Nakashima, K. Torimitsu, W. Hu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 19690-19693.
- [93] H. Li, D. R. Powell, T. K. Firman, R. West, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1093-1098.
- [94] Y. Kim, J. Bouffard, S. E. Kooi, T. M. Swager, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 13726-13731.
- [95] U. H. F. Bunz, J. M. Imhof, R. K. Bly, C. G. Bangcuyo, L. Rozanski, D. A. Vanden Bout, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5892-5896.
- [96] N. Du, H. B. Park, G. P. Robertson, M. M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles, M. D. Guiver, *Nature Materials* **2011**, *10*, 372.
- [97] J. Chen, H. Li, M. Zhong, Q. Yang, *Chemistry – An Asian Journal* **2017**, *12*, 2291-2298.
- [98] P. Puthiaraj, Y.-R. Lee, W.-S. Ahn, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *319*, 65-74.

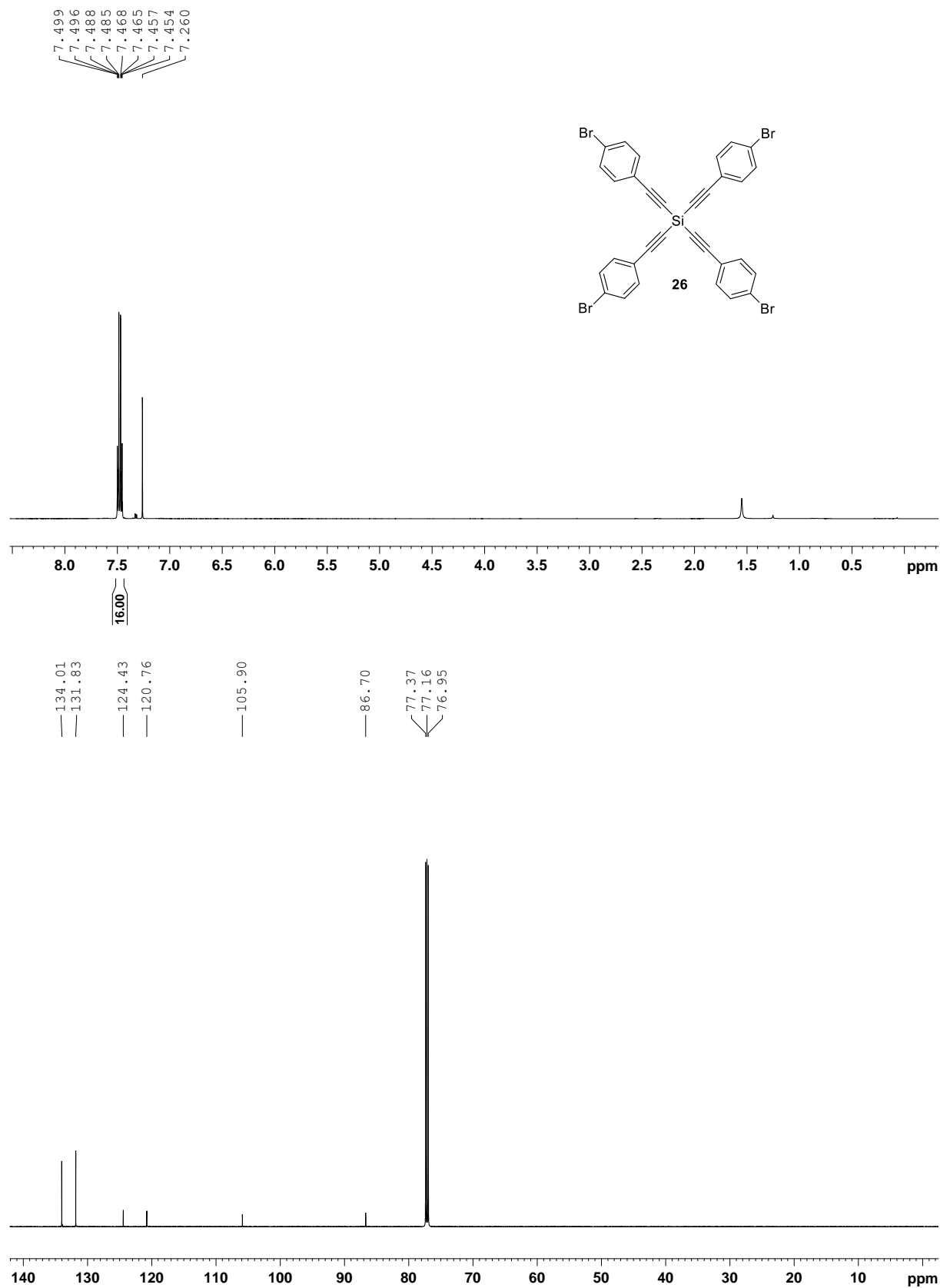
- [99] D. Wang, W. Yang, S. Feng, H. Liu, *RSC Advances* **2016**, *6*, 13749-13756.
- [100] V. Guillermin, L. J. Weselinski, M. Alkordi, M. I. H. Mohideen, Y. Belmabkhout, A. J. Cairns, M. Eddaoudi, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1937-1940.
- [101] Y. Li, L. Yang, X. Zhu, J. Hu, H. Liu, *International Journal of Coal Science & Technology* **2017**, *4*, 50-59.
- [102] T. Islamoglu, M. Gulam Rabbani, H. M. El-Kaderi, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 10259-10266.
- [103] Y. He, Q. Liu, J. Hu, C. Zhao, C. Peng, Q. Yang, H. Wang, H. Liu, *Separation and Purification Technology* **2017**, *180*, 142-148.
- [104] Y. C. Yuchuan Liu, Chenghui Zhang, Jianfeng Du, Shun Wang, Yang Bai, Zhiqiang Liang, Xiaowei Song, *Chemistry- A European Journal* **2018**.
- [105] H. Urakami, K. Zhang, F. Vilela, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 2353-2355.
- [106] P. Puthiaraj, W.-S. Ahn, *Molecular Catalysis* **2017**, *437*, 73-79.
- [107] E. Verde-Sesto, E. Merino, E. Rangel-Rangel, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4*, 1078-1084.
- [108] B. Kiskan, J. Weber, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 37-40.
- [109] D. N. Bunck, W. R. Dichtel, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 2457-2459.
- [110] J. X. Jiang, C. Wang, A. Laybourn, T. Hasell, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Xiao, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1072-1075.
- [111] T. Ratvijitvech, R. Dawson, A. Laybourn, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Polymer* **2014**, *55*, 321-325.
- [112] P. A. Kerneghan, S. D. Halperin, D. L. Bryce, K. E. Maly, *Canadian Journal of Chemistry* **2011**, *89*, 577-582.
- [113] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chemical Communications* **2008**, 486-488.
- [114] A. C. Uptmoor, Master Thesis thesis, Ruprecht-Karls-University (Heidelberg), **2014**.
- [115] A. C. Uptmoor, J. Freudenberg, S. T. Schwäbel, F. Paulus, F. Rominger, F. Hinkel, U. H. F. Bunz, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 14673-14676.
- [116] A. K. S. Chauhan, S. Mishra, R. Shma, R. C. Srivastava, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1999**, *29*, 255-264.
- [117] P. Bieker, M. Winter, *Chemie in unserer Zeit* **2016**, *50*, 26-33.
- [118] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chemie in unserer Zeit* **1999**, *33*, 320-332.
- [119] J. U. Danuta Herbert, **1962**, p. 3.
- [120] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 13186-13200.
- [121] S.-I. Tobishima, H. Yamamoto, M. Matsuda, *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 1019-1029.
- [122] S. Evers, L. F. Nazar, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 1135-1143.
- [123] K. Kumaresan, Y. Mikhaylik, R. E. White, *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, A576-A582.
- [124] D. Peramunage, S. Licht, *Science* **1993**, *261*, 1029-1032.
- [125] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, J.-M. Tarascon, *Nature Materials* **2011**, *11*, 19.
- [126] X. Ji, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Nature Materials* **2009**, *8*, 500.
- [127] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 691-714.
- [128] H. Yamin, A. Gorenstein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, *135*, 1045-1048.
- [129] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, H. D. Abruña, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 25132-25137.
- [130] E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenstein, Y. Lavi, *Journal of The Electrochemical Society* **1989**, *136*, 1621-1625.
- [131] K. Xu, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4303-4418.

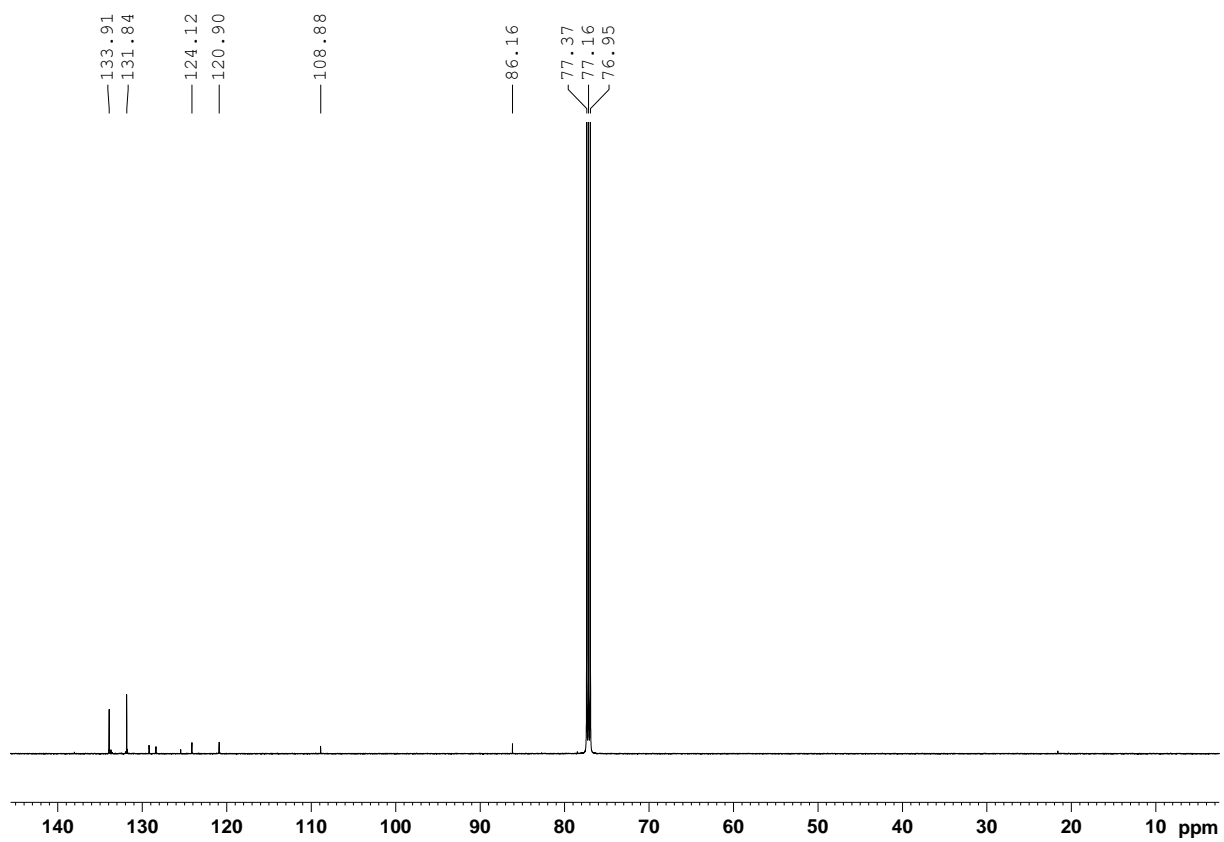
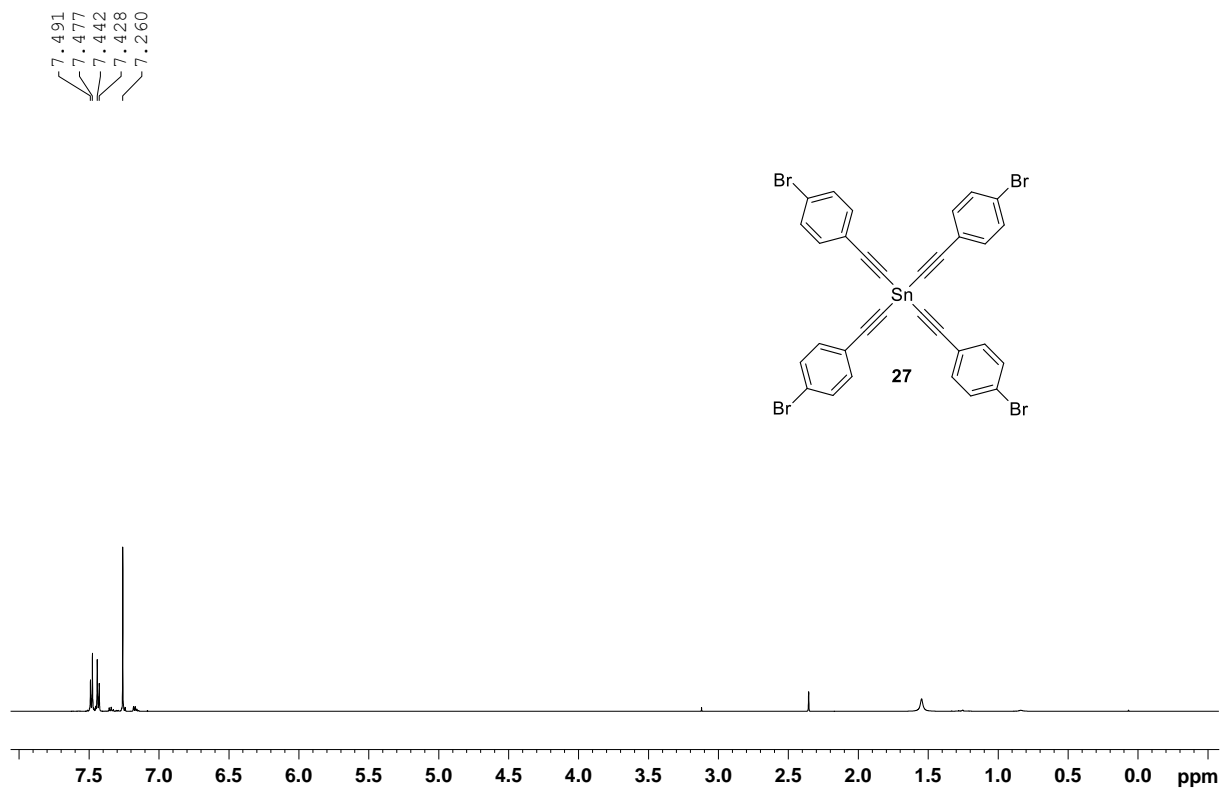
- [132] P. Bieker, M. Winter, *Chemie in unserer Zeit* **2016**, *50*, 172-186.
- [133] Z. Cheng, H. Pan, H. Zhong, Z. Xiao, X. Li, R. Wang, *Advanced Functional Materials*, *0*, 1707597.
- [134] F. Xu, S. Yang, G. Jiang, Q. Ye, B. Wei, H. Wang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, *9*, 37731-37738.
- [135] F. L. Geyer, Inaugural Dissertation thesis, Ruprecht-Karls-University (Heidelberg), **2016**.
- [136] A. Ullrich, Master Thesis thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2017**.
- [137] W. Davidsohn, M. C. Henry, *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *5*, 29-34.
- [138] A. Schwarzer, I. C. Schilling, W. Seichter, E. Weber, *Silicon* **2009**, *1*, 3-12.
- [139] A. S. Levashov, A. A. Andreev, V. V. Konshin, *Tetrahedron Letters* **2015**, *56*, 1870-1872.
- [140] A. S. Levashov, D. S. Buryi, O. V. Goncharova, V. V. Konshin, V. V. Dotsenko, A. A. Andreev, *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 2910-2918.
- [141] H. Hartmann, M. K. el A'ssar, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 304-304.
- [142] Q. Sun, L. Cai, H. Ma, C. Yuan, W. Xu, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7023-7030.
- [143] R. Walter, S. Otto, K. Karl, T. Tim, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1948**, *560*, 1-92.
- [144] K. Sonogashira, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *653*, 46-49.
- [145] M. Trunk, A. Herrmann, H. Bildirir, A. Yassin, J. Schmidt, A. Thomas, *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22*, 7179-7183.
- [146] F. Markl, I. Braun, E. Smarsly, U. Lemmer, N. Mechau, G. Hernandez-Sosa, U. H. F. Bunz, *ACS Macro Letters* **2014**, *3*, 788-790.
- [147] A. S. Guram, S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 7901-7902.
- [148] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 5969-5970.
- [149] R. Haldar, A. Mazel, R. Joseph, M. Adams, I. A. Howard, B. S. Richards, M. Tsotsalas, E. Redel, S. Diring, F. Odobel, C. Wöll, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 14316-14322.
- [150] Z. Hu, T. Adachi, R. Haws, B. Shuang, R. J. Ono, C. W. Bielawski, C. F. Landes, P. J. Rossy, D. A. Vanden Bout, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 16023-16031.
- [151] J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531-8538.
- [152] U. H. F. Bunz, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1605-1644.
- [153] A. Satrijo, S. E. Kooi, T. M. Swager, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8833-8841.
- [154] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortés, A. P. Côté, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268-272.
- [155] J. Liu, J. M. Tobin, Z. Xu, F. Vilela, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 7251-7255.
- [156] Y. Zhu, H. Yang, Y. Jin, W. Zhang, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3718-3723.
- [157] R. K. Totten, M. H. Weston, J. K. Park, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1454-1459.
- [158] D. Yuan, W. Lu, D. Zhao, H.-C. Zhou, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3723-3725.
- [159] L. Monnereau, T. Muller, M. Lang, S. Brase, *Chemical Communications* **2016**, *52*, 571-574.
- [160] F. L. Geyer, F. Rominger, M. Vogtland, U. H. F. Bunz, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 3539-3544.
- [161] J. B. Lambert, Z. Liu, C. Liu, *Organometallics* **2008**, *27*, 1464-1469.
- [162] J.-H. Fournier, X. Wang, J. D. Wuest, *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81*, 376-380.
- [163] P. Li, Y. He, H. D. Arman, R. Krishna, H. Wang, L. Weng, B. Chen, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 13081-13084.
- [164] B. El Hamaoui, L. Zhi, J. Wu, U. Kolb, K. Müllen, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2957-2960.
- [165] P. I. Dosa, C. Erben, V. S. Iyer, K. P. C. Vollhardt, I. M. Wasser, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 10430-10431.
- [166] V. P. Dravid, J. J. Host, M. H. Teng, B. E. J. Hwang, D. L. Johnson, T. O. Mason, J. R. Weertman, *Nature* **1995**, *374*, 602.
- [167] N. B. Shustova, A. F. Cozzolino, S. Reineke, M. Baldo, M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13326-13329.

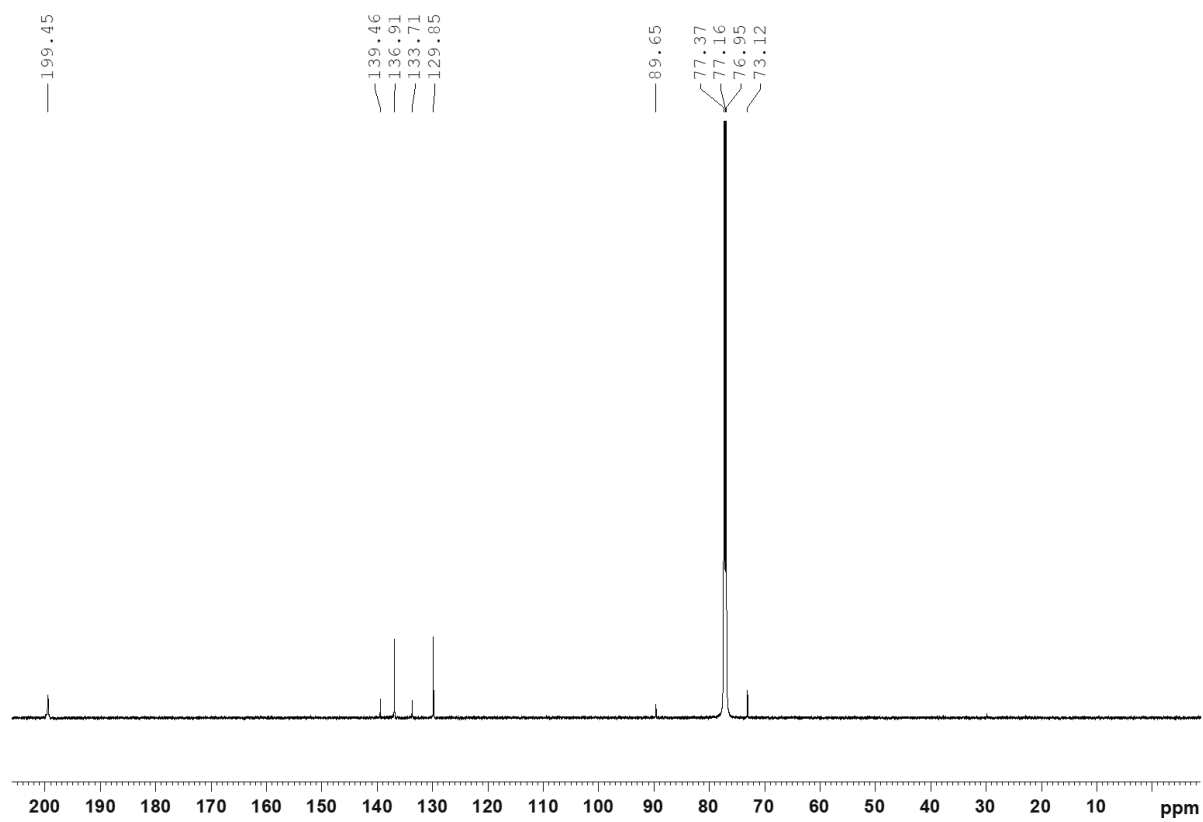
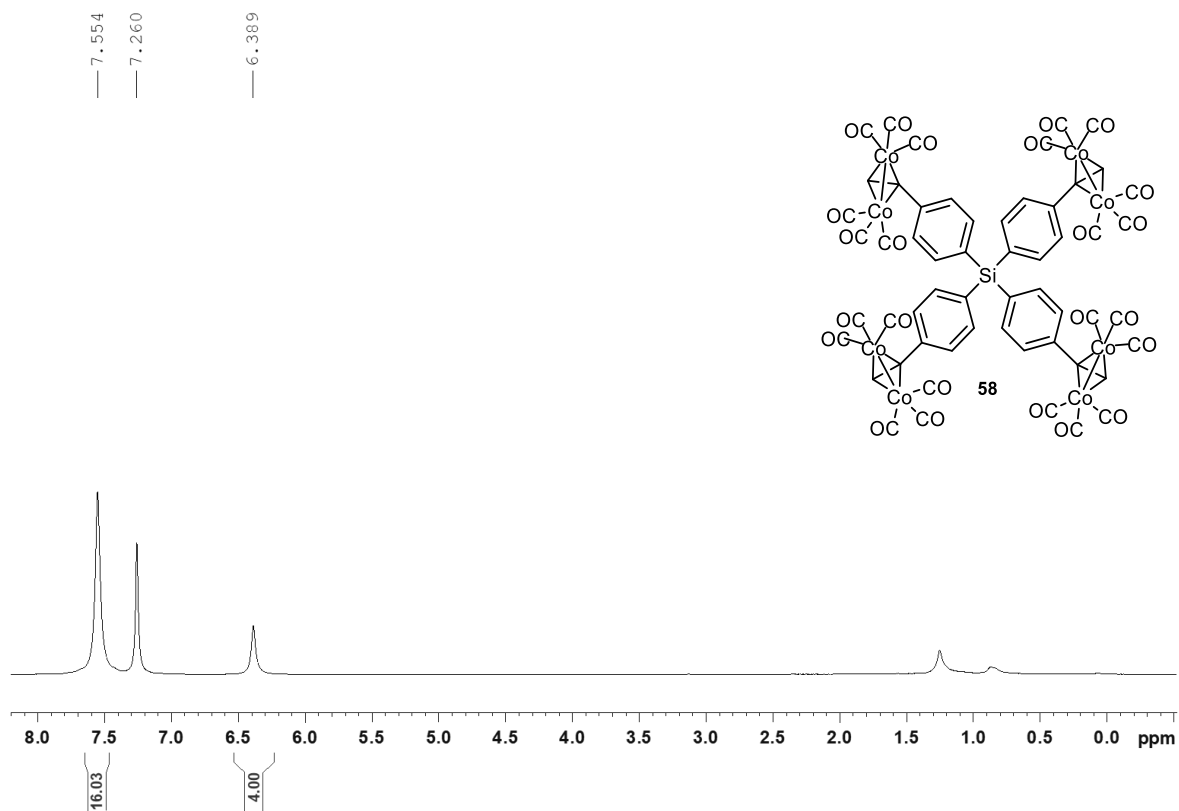
- [168] T. Hasell, D. J. Parker, H. A. Jones, T. McAllister, S. M. Howdle, *Chemical Communications* **2016**, 52, 5383-5386.
- [169] Z. Liu, J. Ou, H. Lin, H. Wang, Z. Liu, J. Dong, H. Zou, *Analytical Chemistry* **2014**, 86, 12334-12340.
- [170] A. B. Lowe, C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 4745-4750.
- [171] D. Konkolewicz, A. Gray-Weale, S. Perrier, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 18075-18077.
- [172] M. Thackray, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1970**, 15, 495-497.
- [173] R. Steudel, H.-J. Mäusle, *Chemie in unserer Zeit* **1980**, 14, 73-81.
- [174] A. Rosenman, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, F. F. Chesneau, *Advanced Energy Materials* **2015**, 5, 1500212.
- [175] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, A. Garsuch, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, 161, A657-A662.
- [176] W. Weng, S. Yuan, N. Azimi, Z. Jiang, Y. Liu, Y. Ren, A. Abouimrane, Z. Zhang, *RSC Advances* **2014**, 4, 27518-27521.
- [177] M. C. C. Ng, J. B. Harper, A. P. J. Stampfl, G. J. Kearley, S. Rols, J. A. Stride, *Chemistry - A European Journal* **2012**, 18, 13018-13024.
- [178] L. Qin, G.-j. Xu, C. Yao, Y.-h. Xu, *Chemical Communications* **2016**, 52, 12602-12605.
- [179] P. Data, M. Lapkowski, R. Motyka, J. Suwinski, *Electrochimica Acta* **2012**, 83, 271-282.
- [180] K. Semba, T. Fujihara, T. Xu, J. Terao, Y. Tsuji, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2012**, 354, 1542-1550.
- [181] A. C. Uptmoor, R. Ilyas, S. M. Elbert, I. Wacker, R. R. Schröder, M. Mastalerz, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *Chemistry - A European Journal* **2018**, 24, 1674-1680.
- [182] A. C. Uptmoor, F. L. Geyer, F. Rominger, J. Freudenberg, U. H. F. Bunz, *ChemSusChem* **2018**, accepted article.

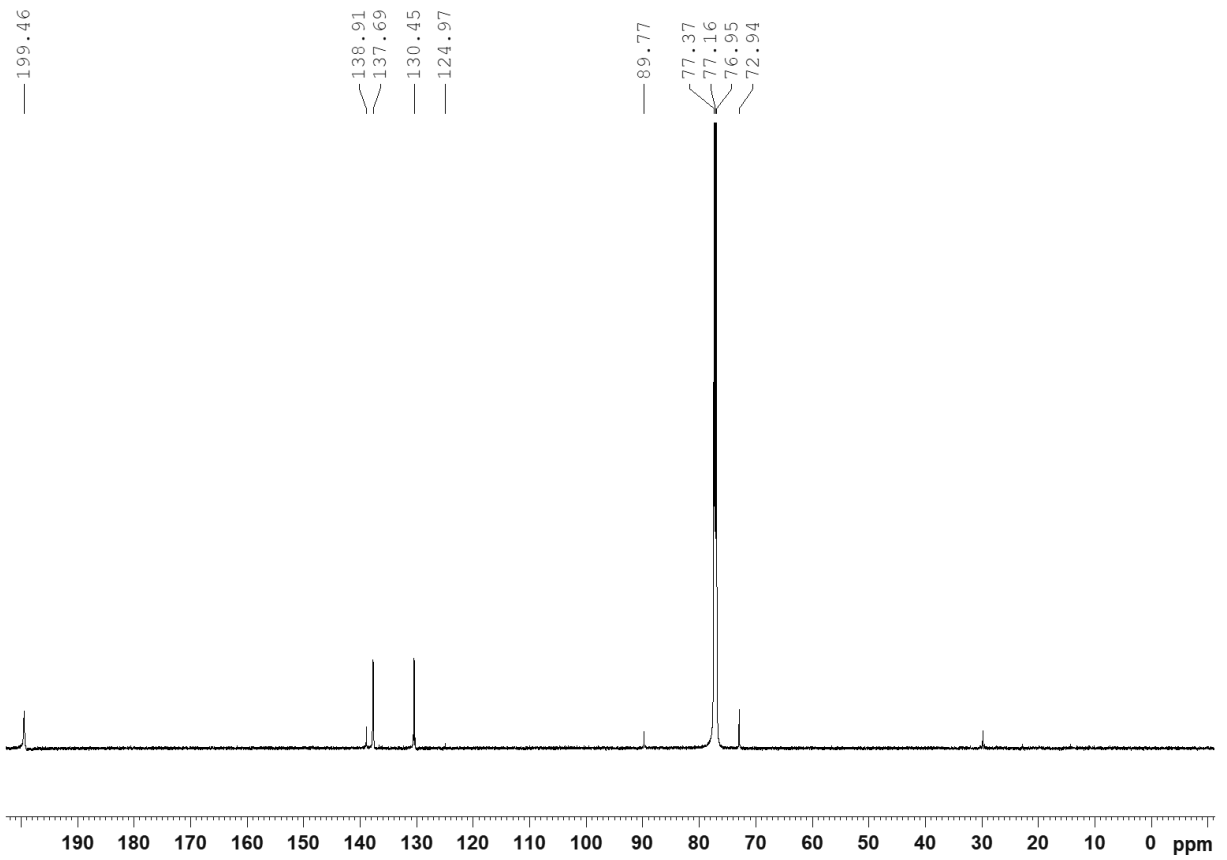
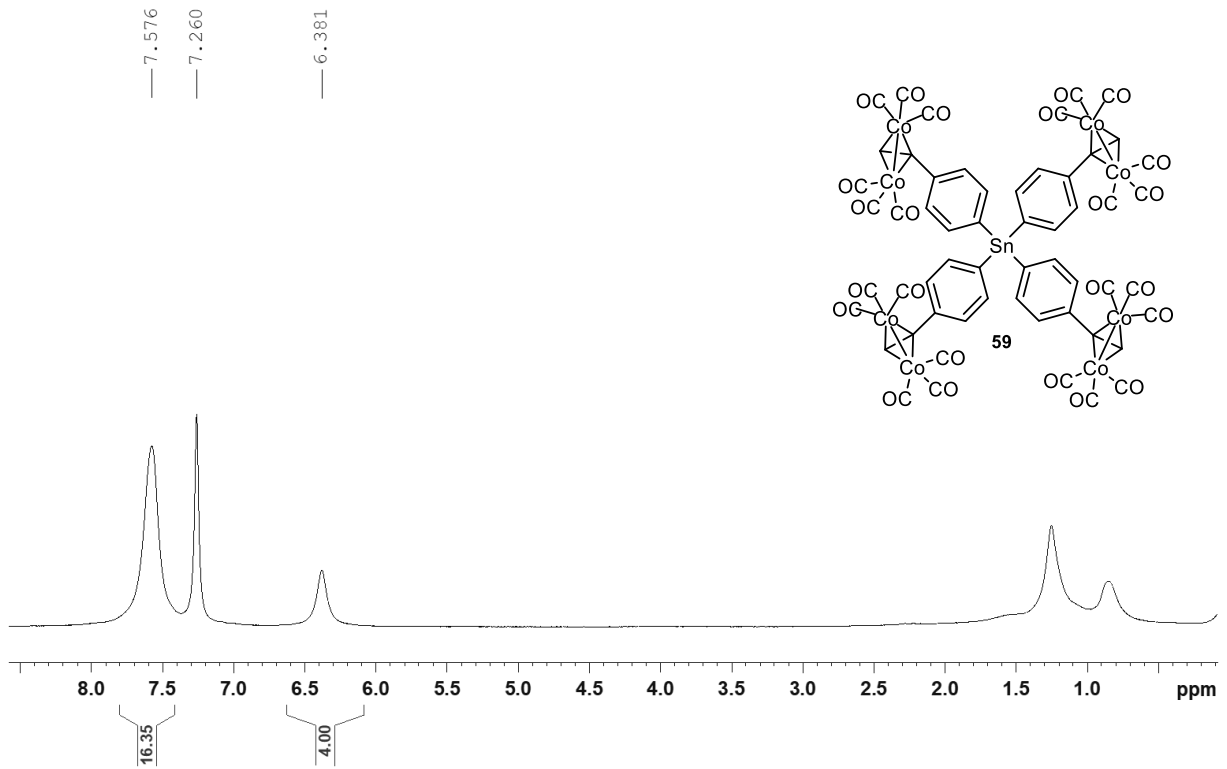
8 Anhang

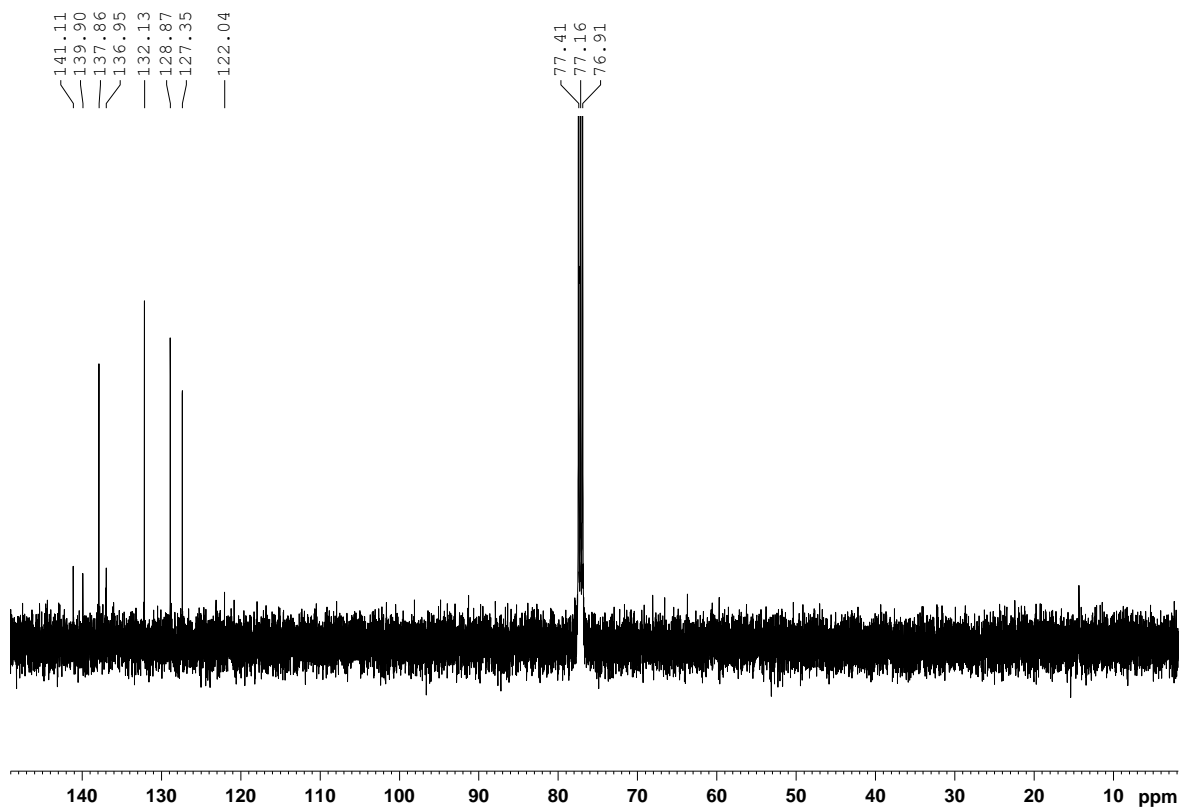
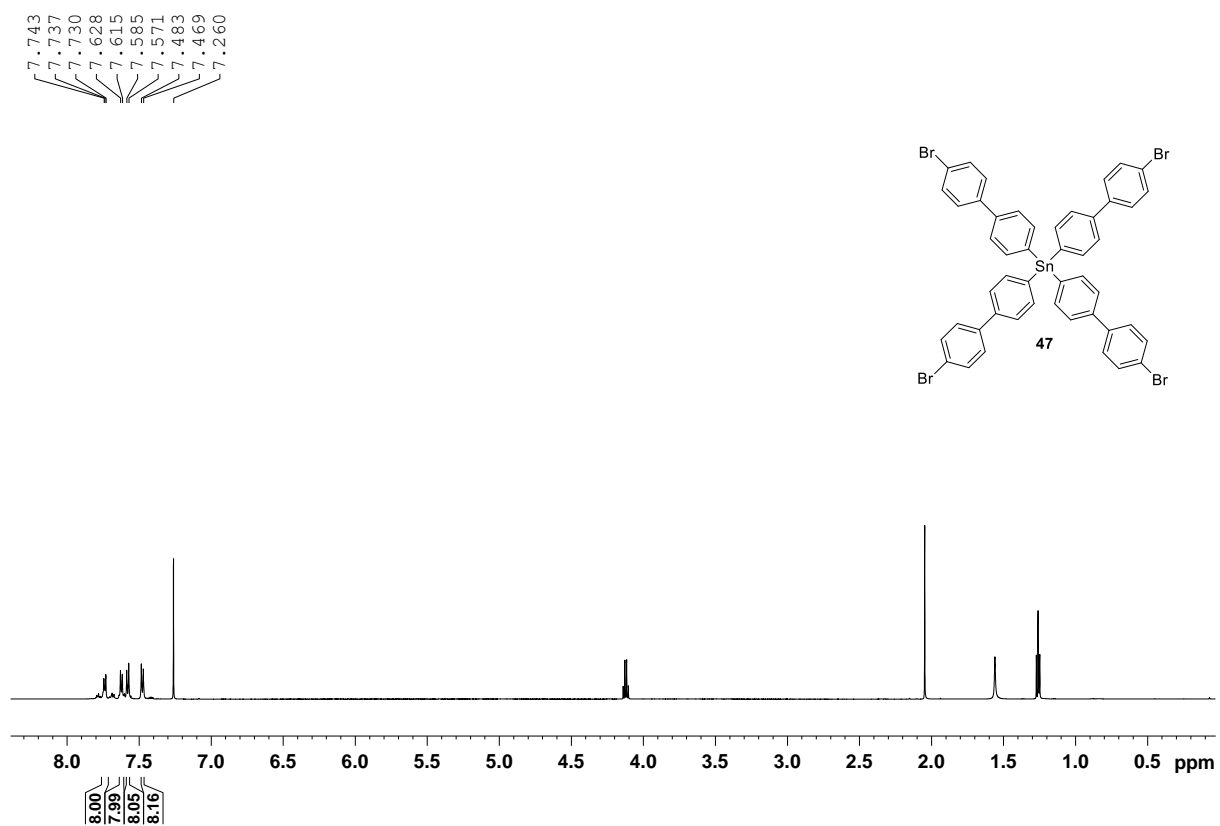
8.1 NMR-Spektren ausgewählter Verbindungen

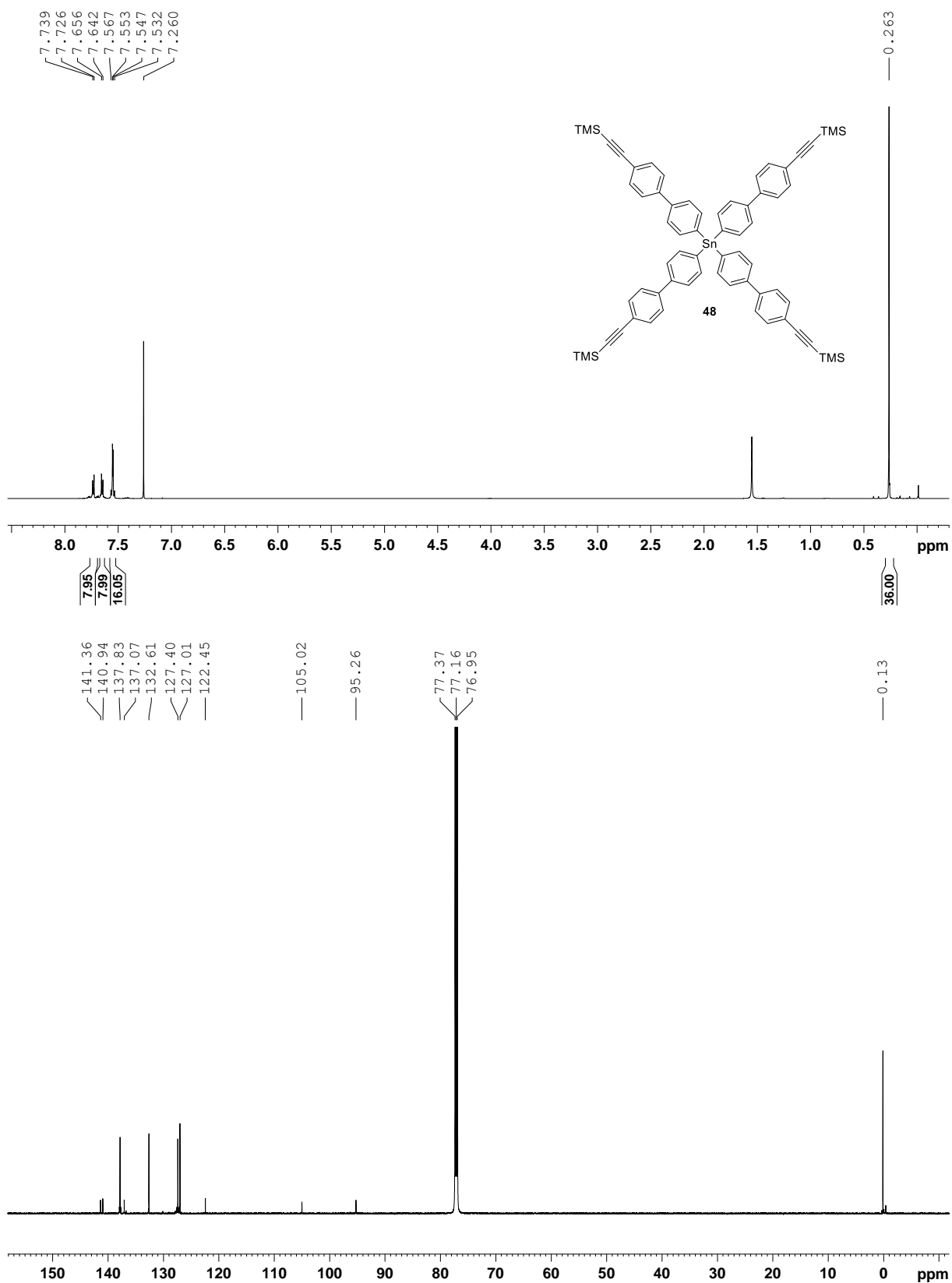


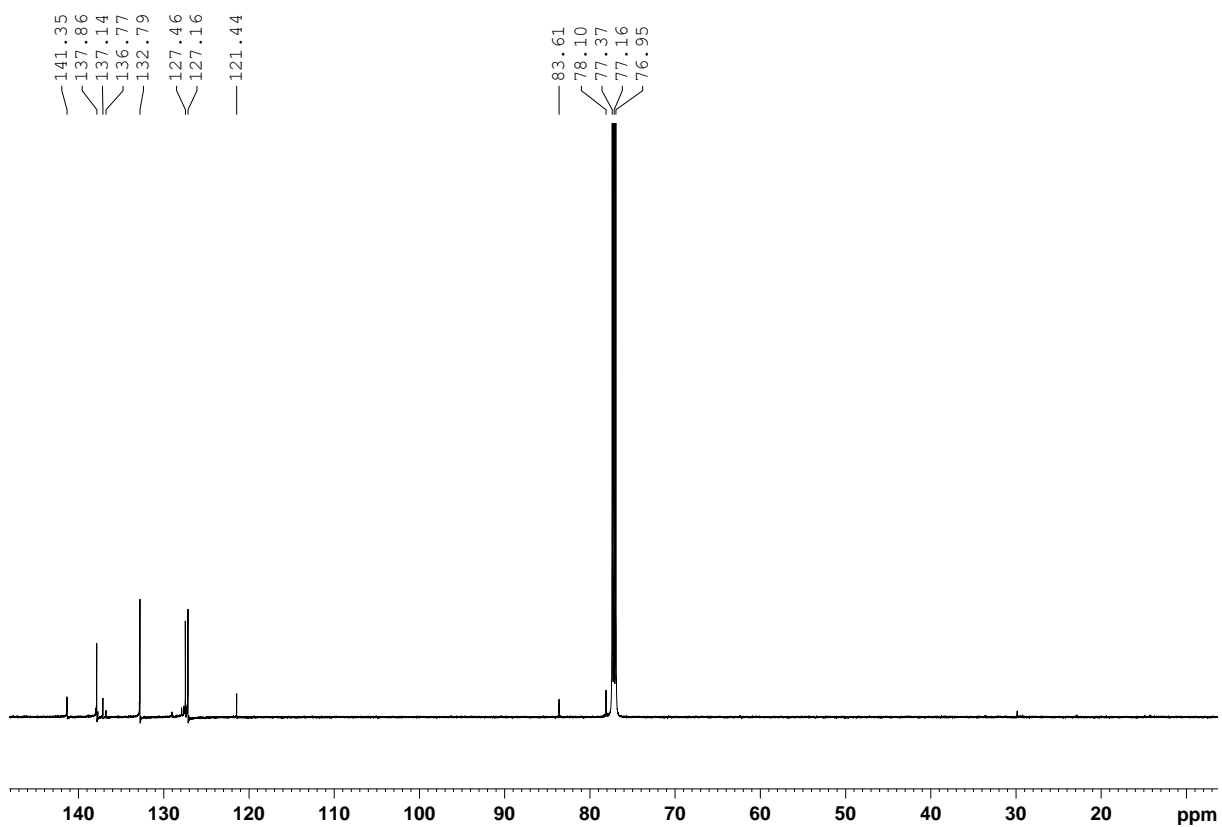
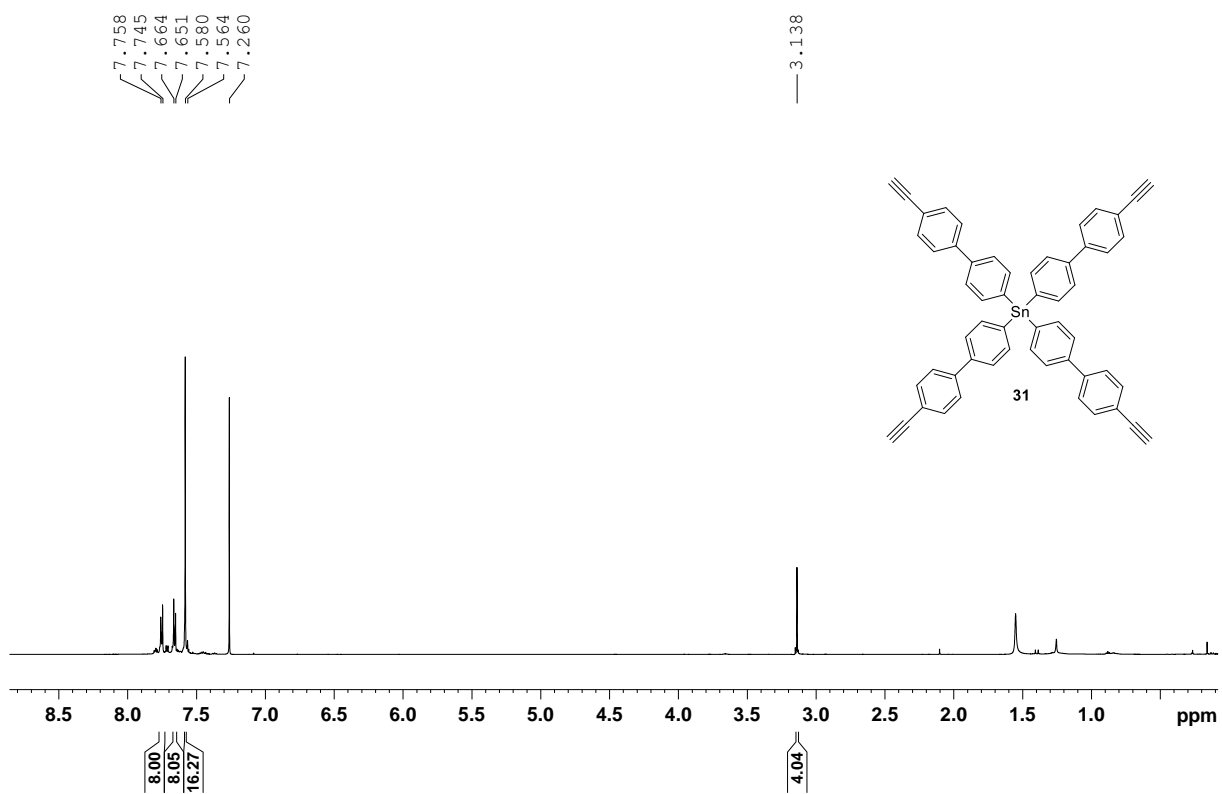


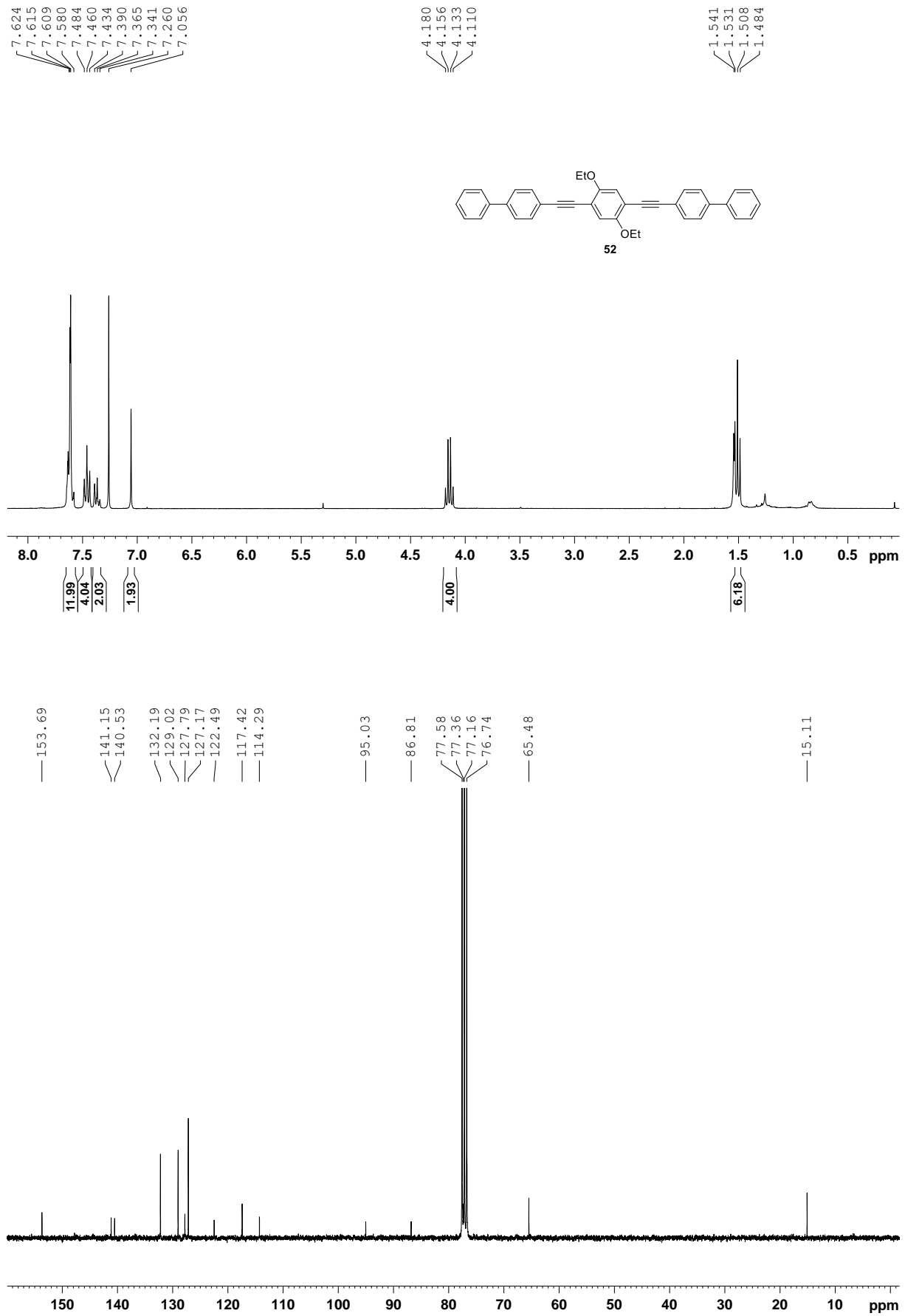


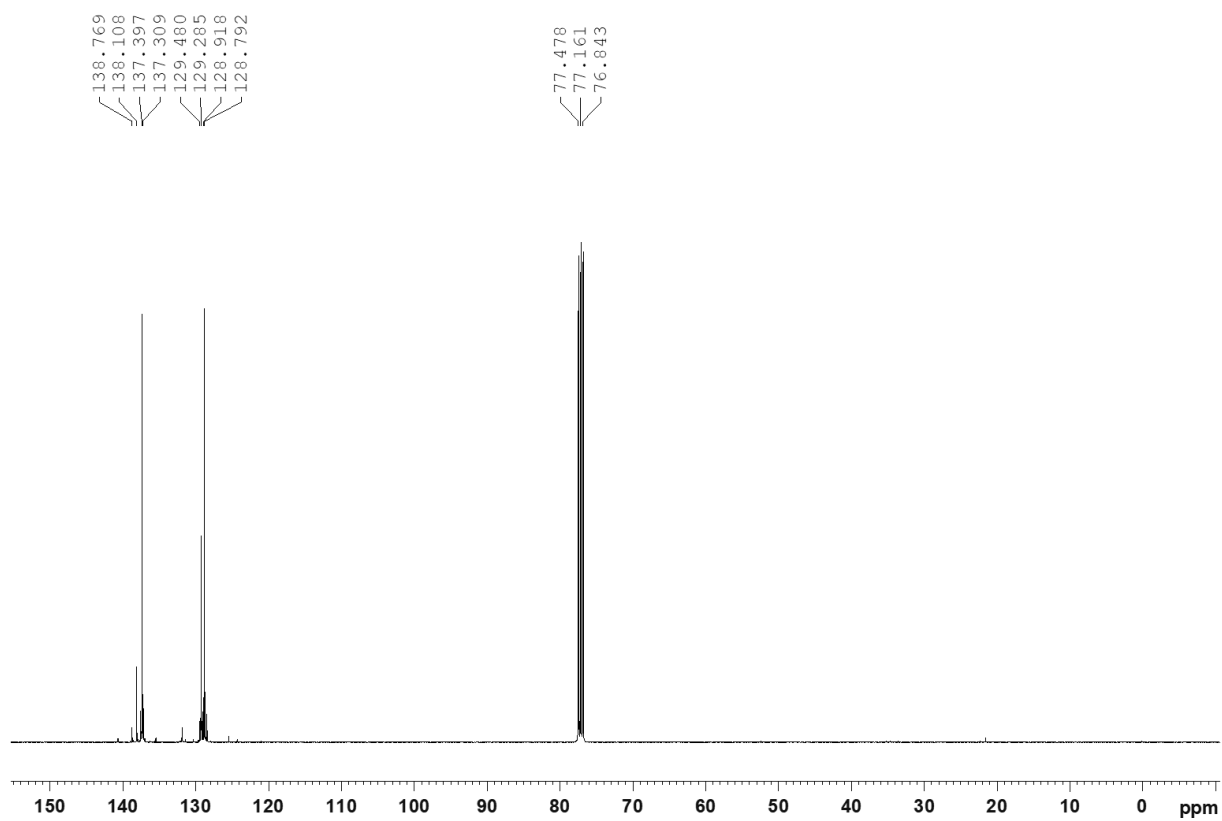
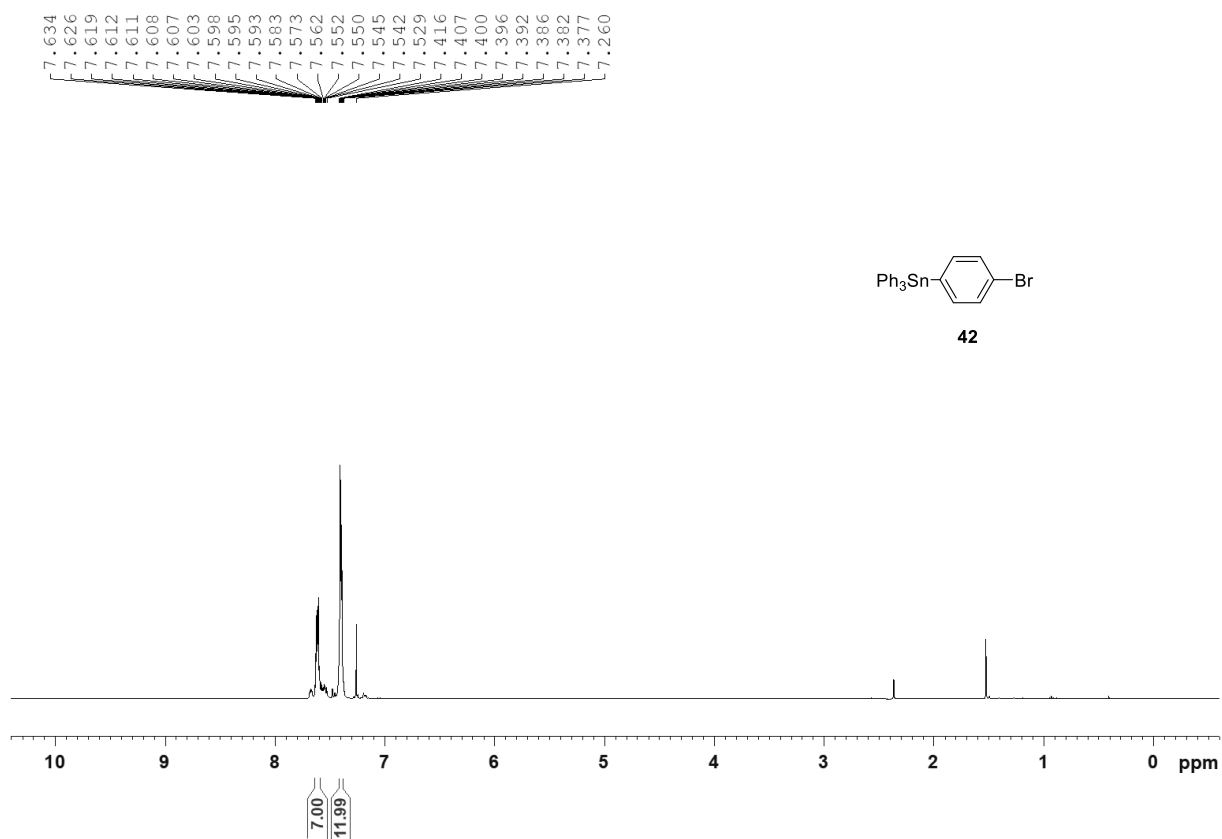


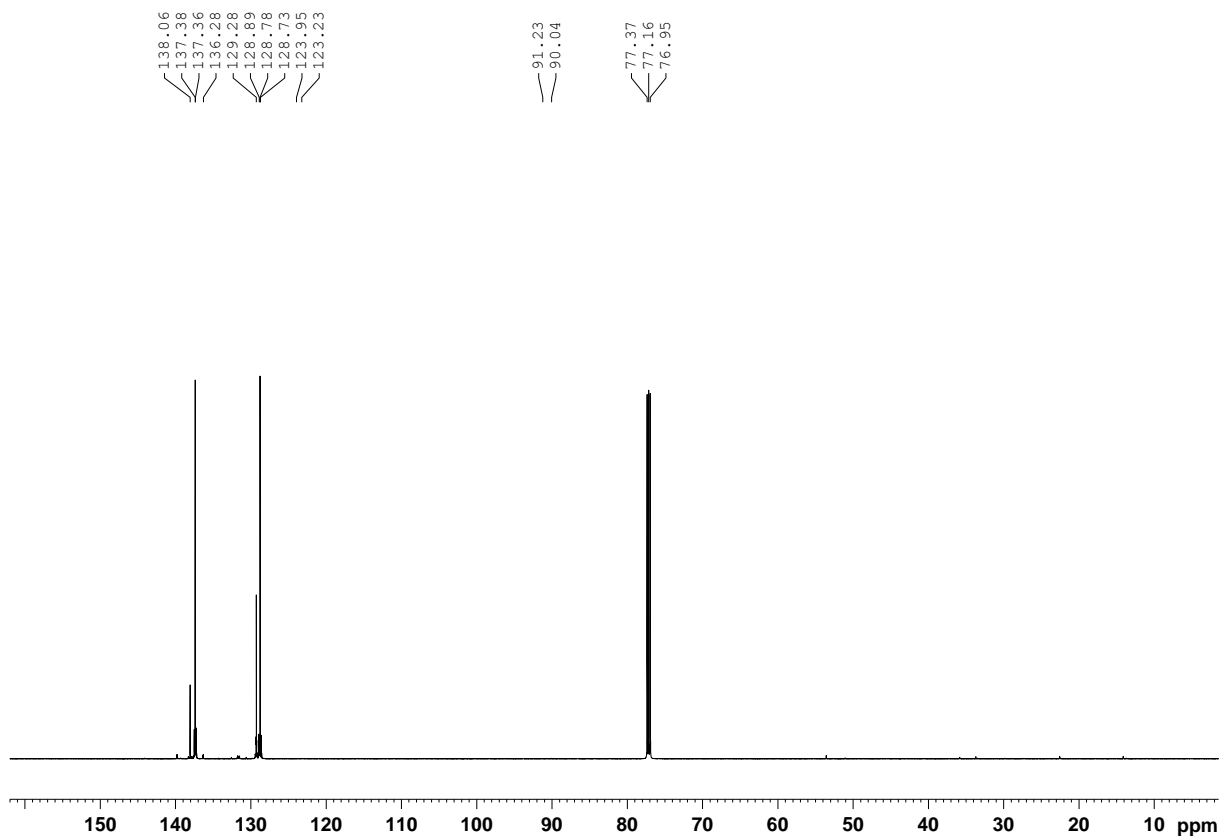
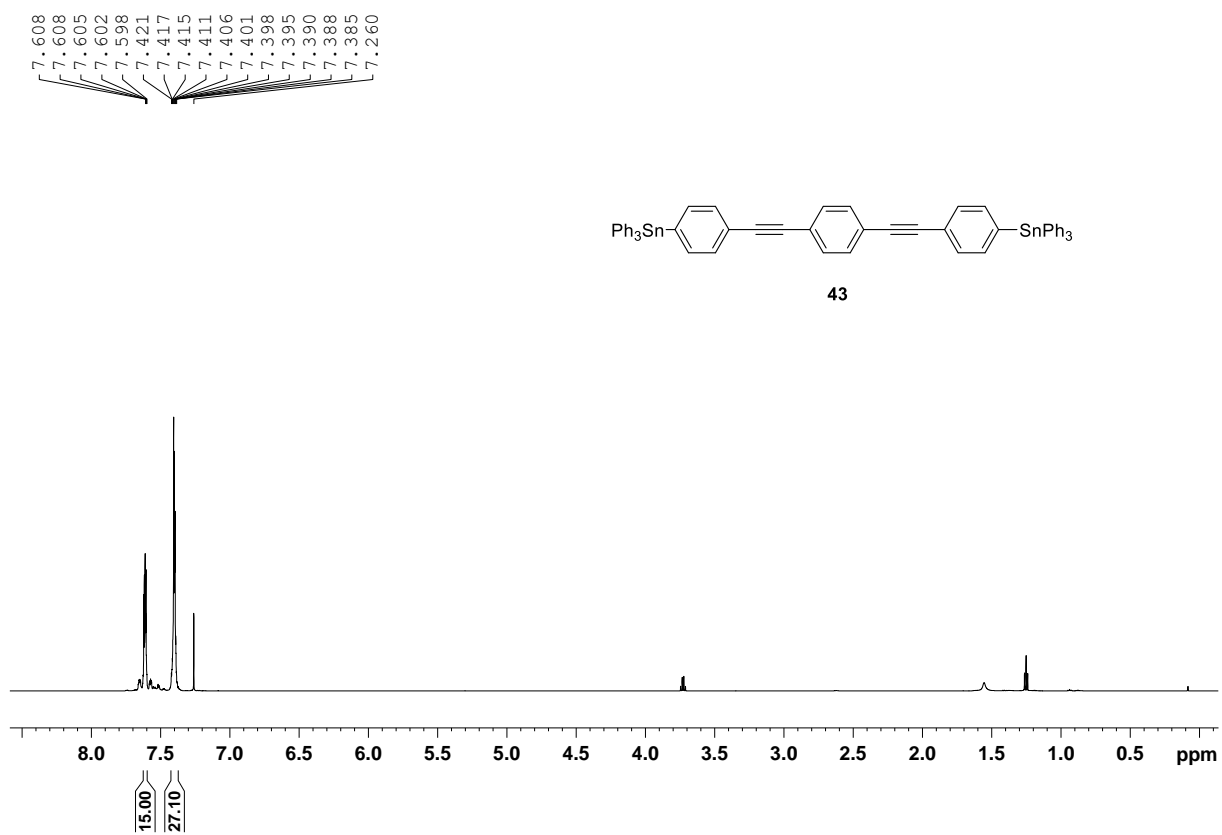


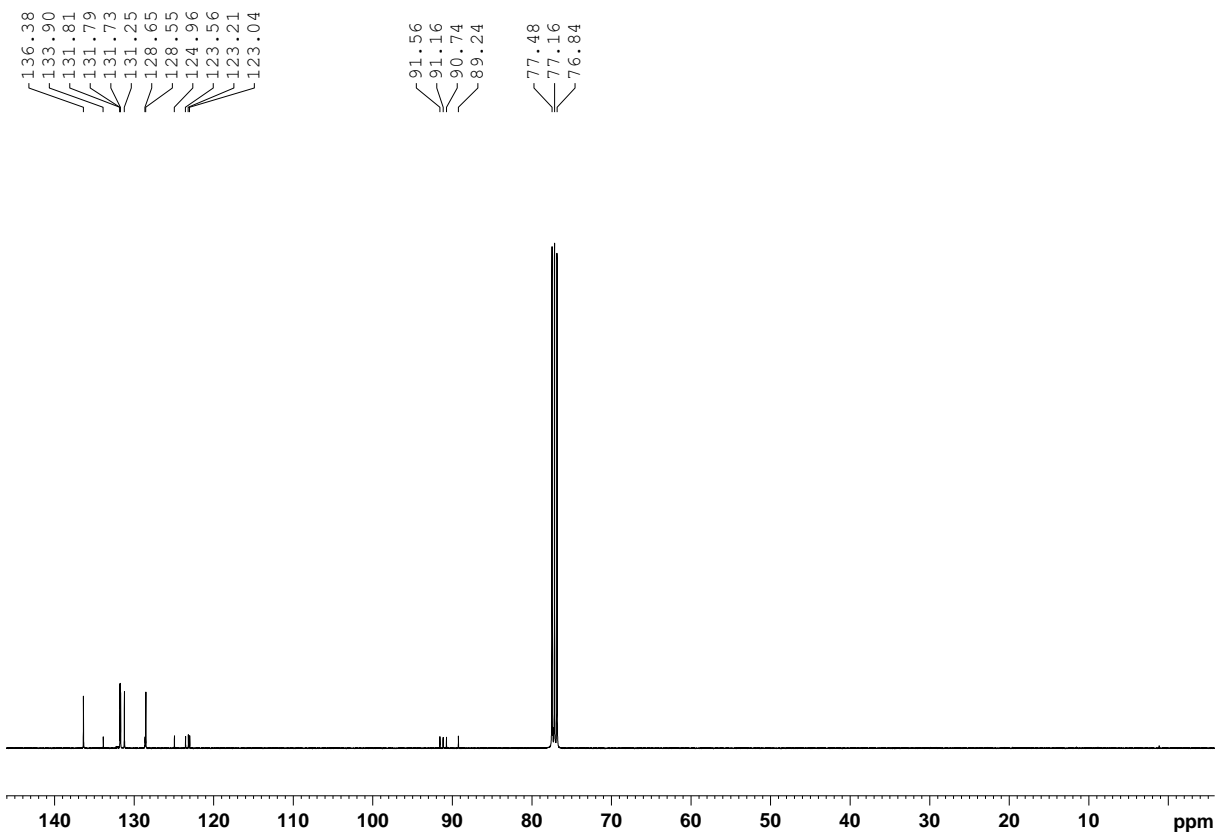
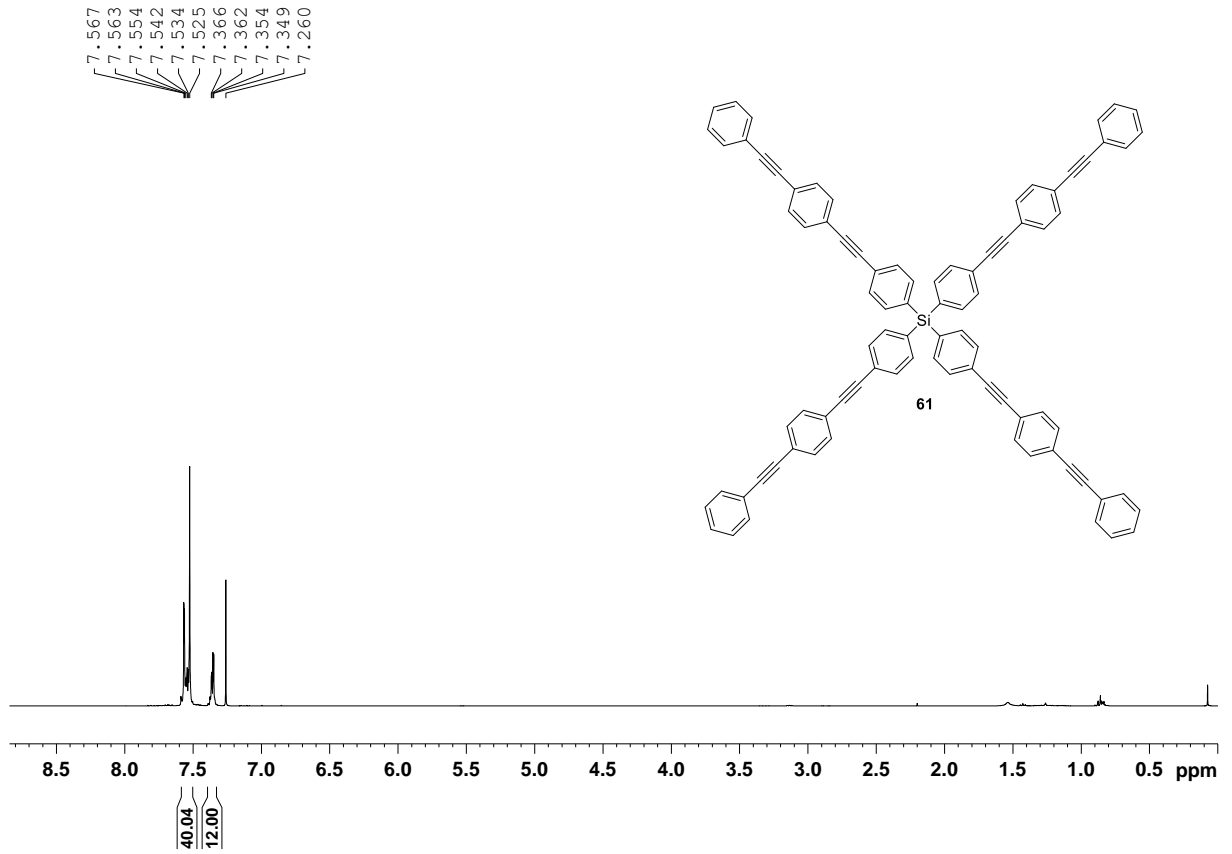






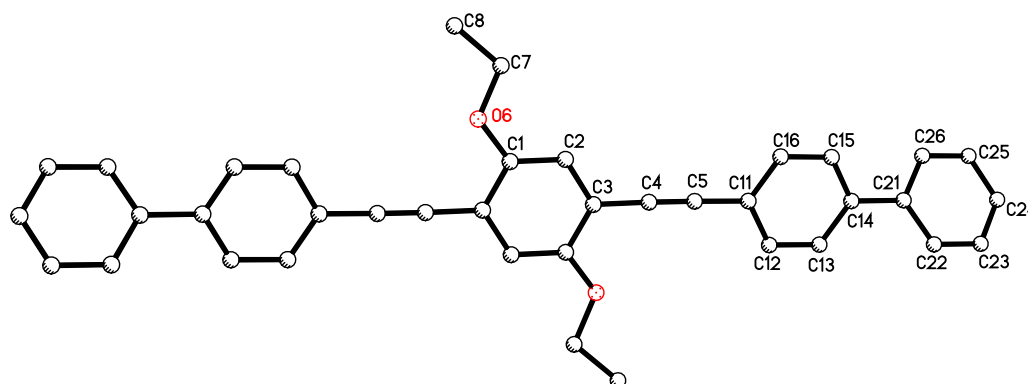






8.2 Kristallstrukturdaten

4,4''-((2,5-Diethoxy-1,4-phenylen)bis(ethin-2,1-diyl)di-1,1'-biphenyl **52**



Summenformel	C ₃₈ H ₃₀ O ₂	
Molmasse	518.62	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 25.607(4) Å	α = 90 °
	b = 5.6480(9) Å	β = 101.522(3) °
	c = 19.628(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2781.6(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.238 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.075 mm ⁻¹	
Kristallform	lath	
Kristallgröße	0.750 x 0.100 x 0.030 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.623 bis 28.308 °	
Indexgrenzen	-34 ≤ h ≤ 33, -7 ≤ k ≤ 7, -26 ≤ l ≤ 26	
Gemessene Reflexe	15832	
Unabhängige Reflexe	3466 (R(int) = 0.0484)	
Beobachtete Reflexe	2522 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.86	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3466 / 0 / 182	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.053, wR2 = 0.125	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max/min Restelektronendichte	0.26 und -0.19 eÅ ⁻³	

8.3 TGA-Daten

Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung

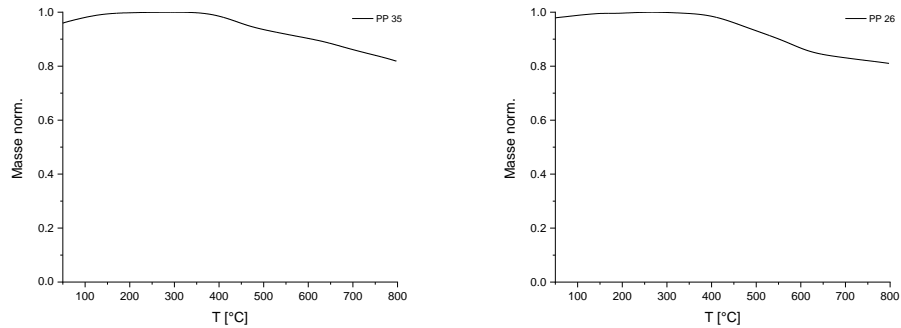


Abbildung 45: Thermogravimetrische Analyse von PP 35 und PP 26.

Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

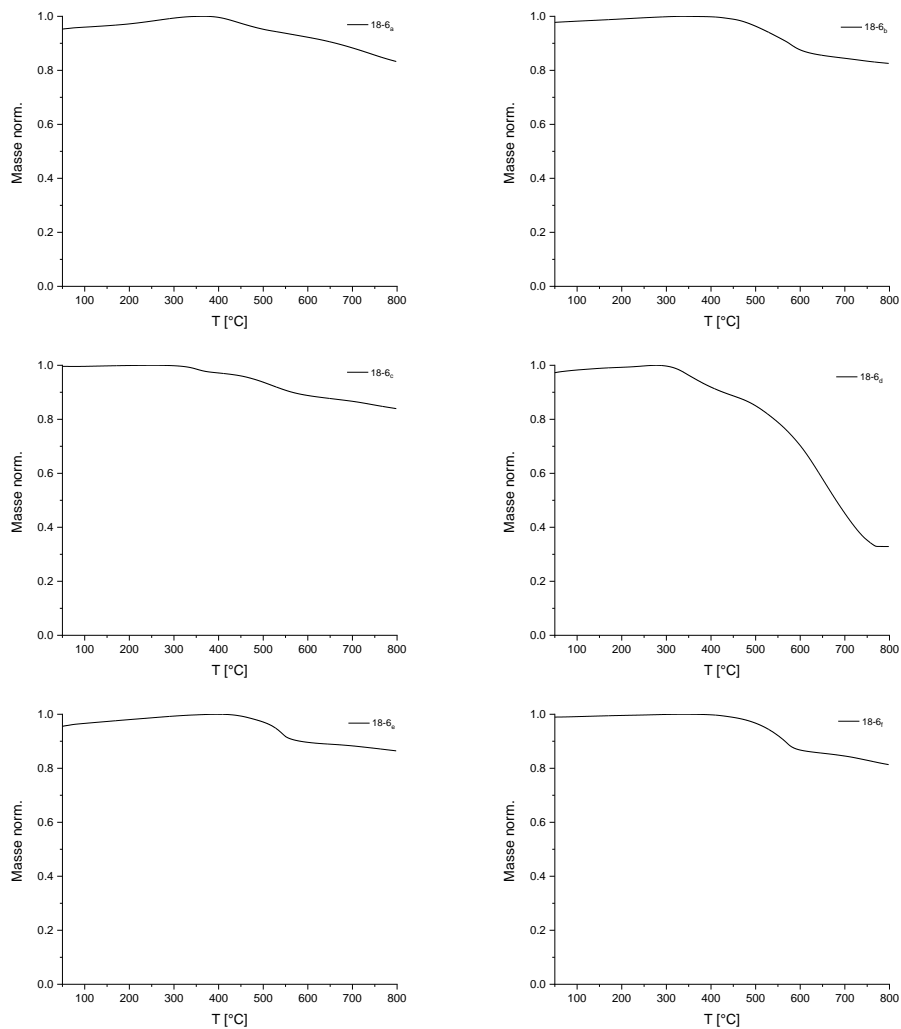


Abbildung 46: Thermogravimetrische Analyse der Polymere 18-6_{a-e}.

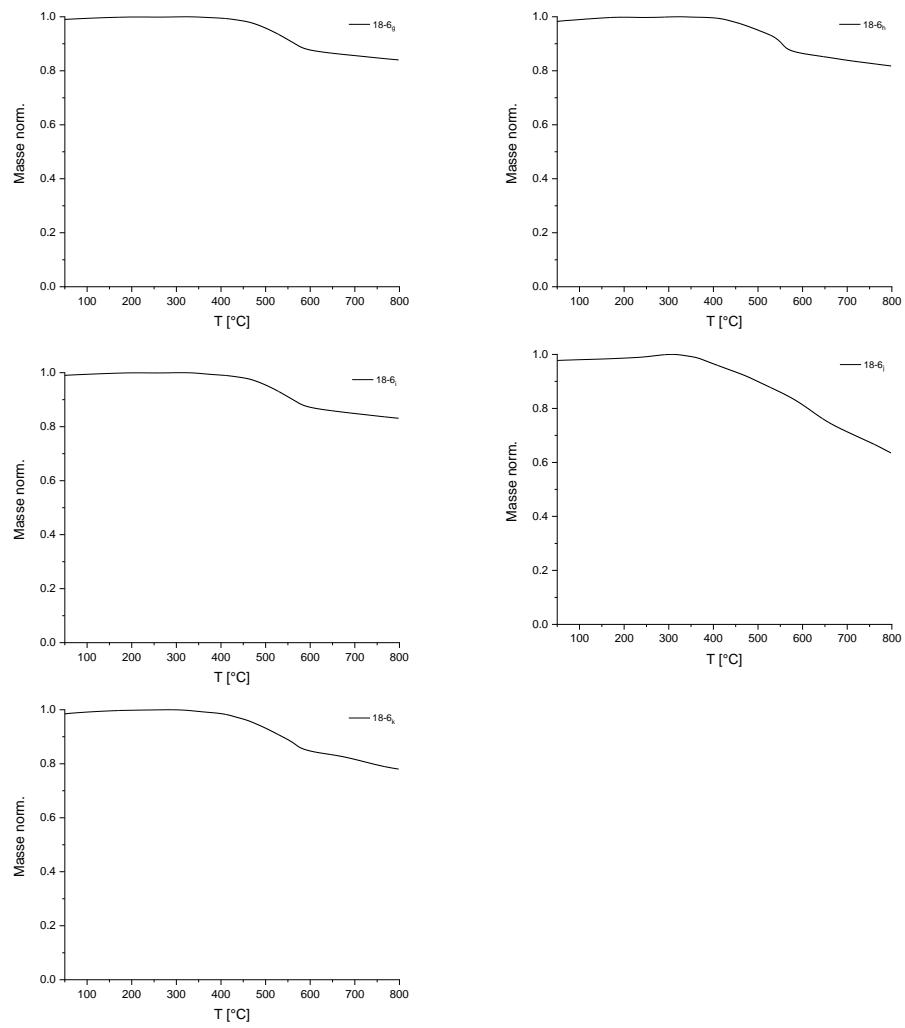


Abbildung 47: Thermogravimetrische Analyse der Polymere 18-6_{f-k}.

Basenscreening unter PPE Bedingungen

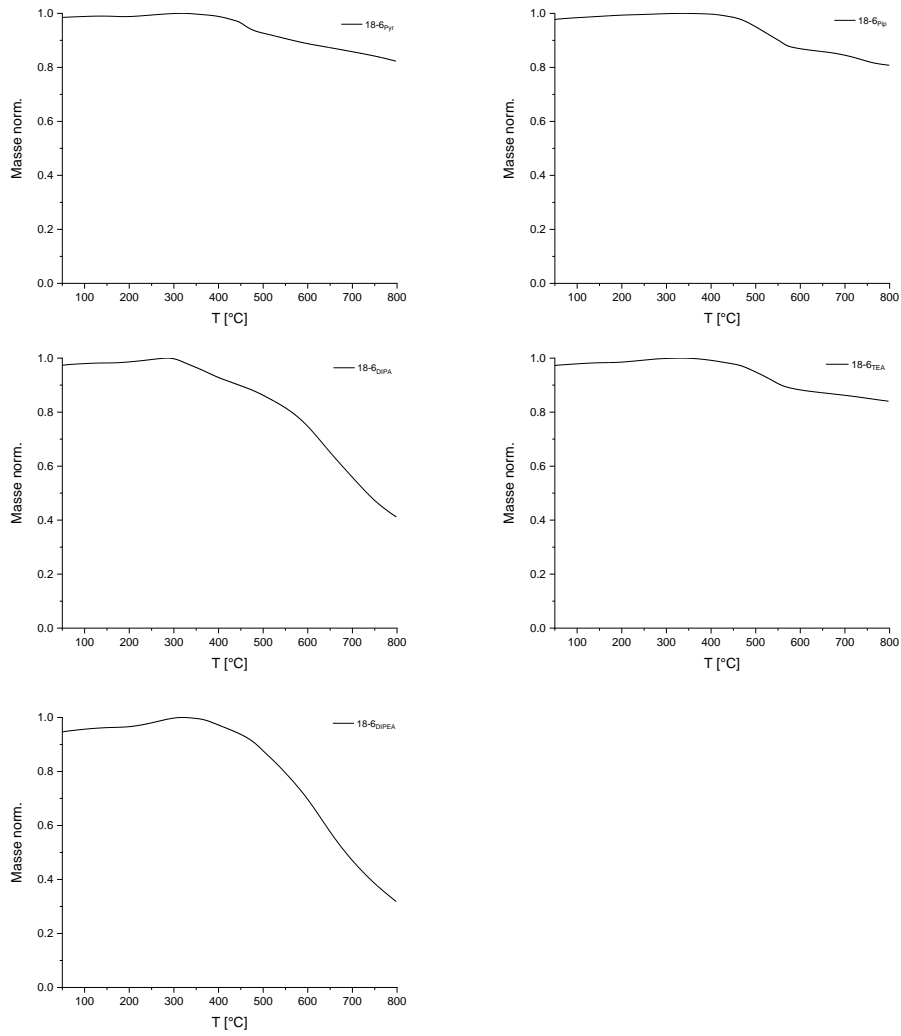


Abbildung 48: Thermogravimetrische Analyse der Polymere 18-6_{Base}.

Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere

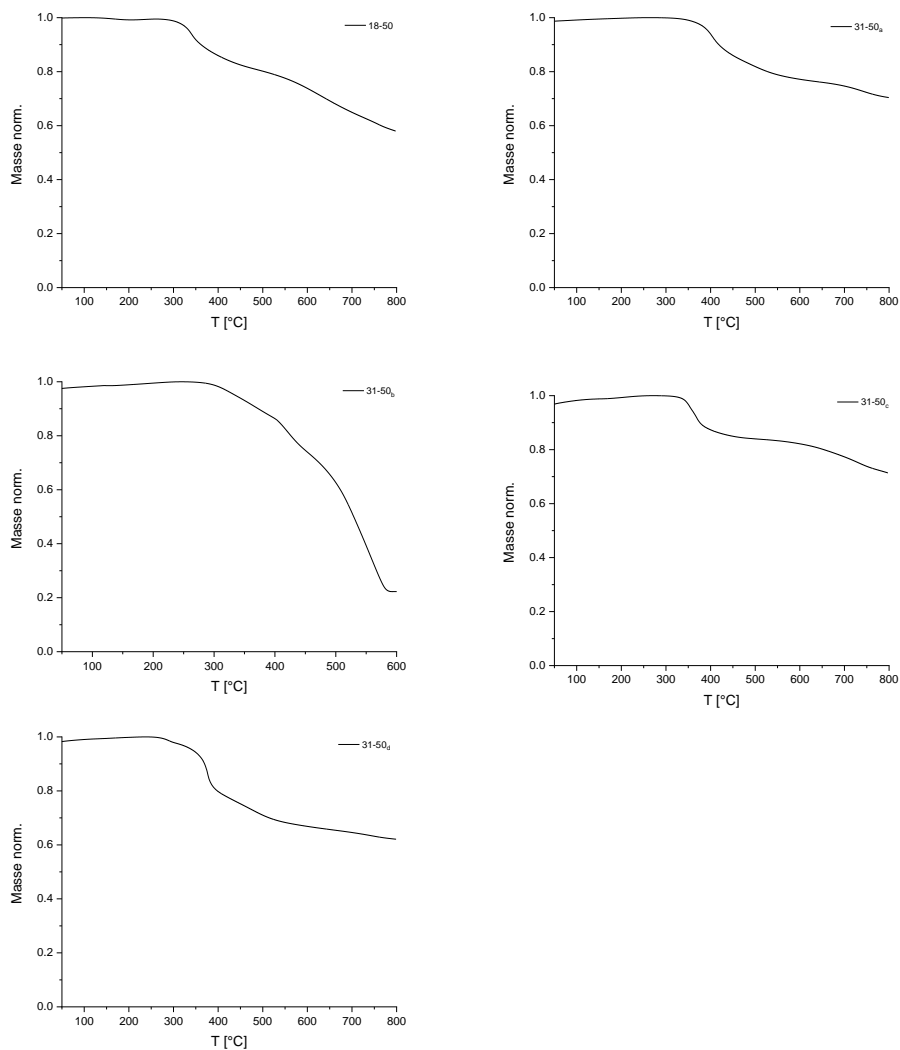


Abbildung 49: Thermogravimetrische Analyse der Polymere 18-50 und 31-50_x.

Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms

Exkurs: Cobaltkomplexe

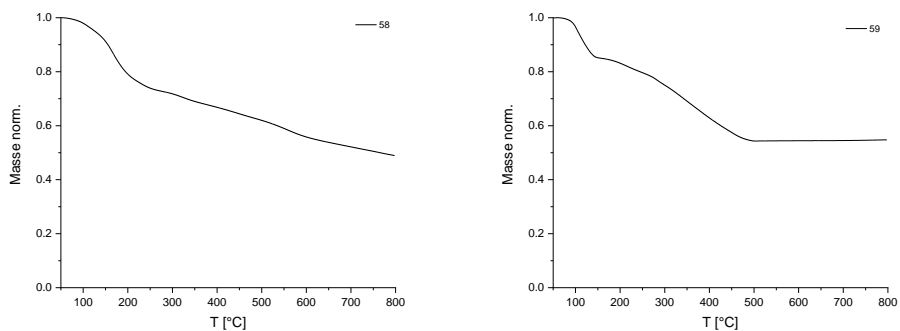


Abbildung 50: Thermogravimetrische Analyse der Cobaltkomplexe 58 und 59.

Polymer-Serie 1

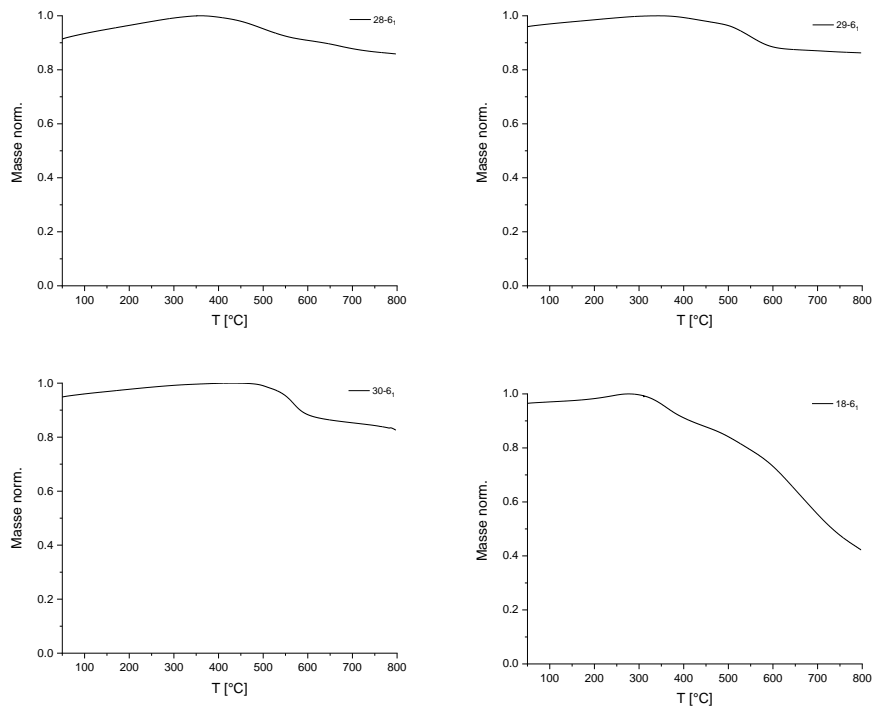


Abbildung 51: Thermogravimetrische Analyse der Polymer-Serie 1.

Polymer-Serie 2

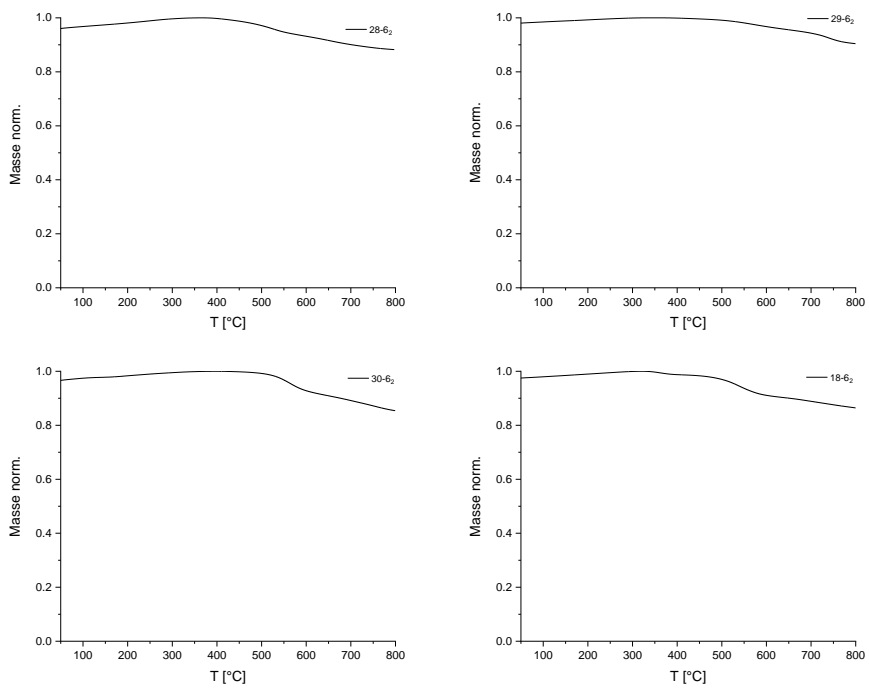


Abbildung 52: Thermogravimetrische Analyse der Polymer-Serie 2.

Polymer-Serie 3

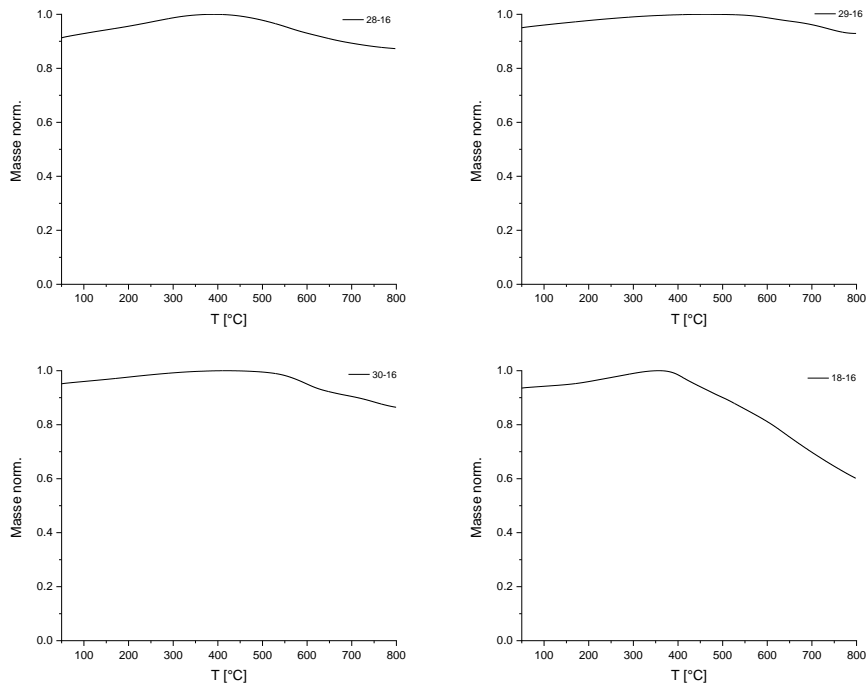


Abbildung 53: Thermogravimetrische Analyse der Polymer-Serie 3.

Postmodifikation gemischter mikroporöser Polymere

Vor Postmodifikation:

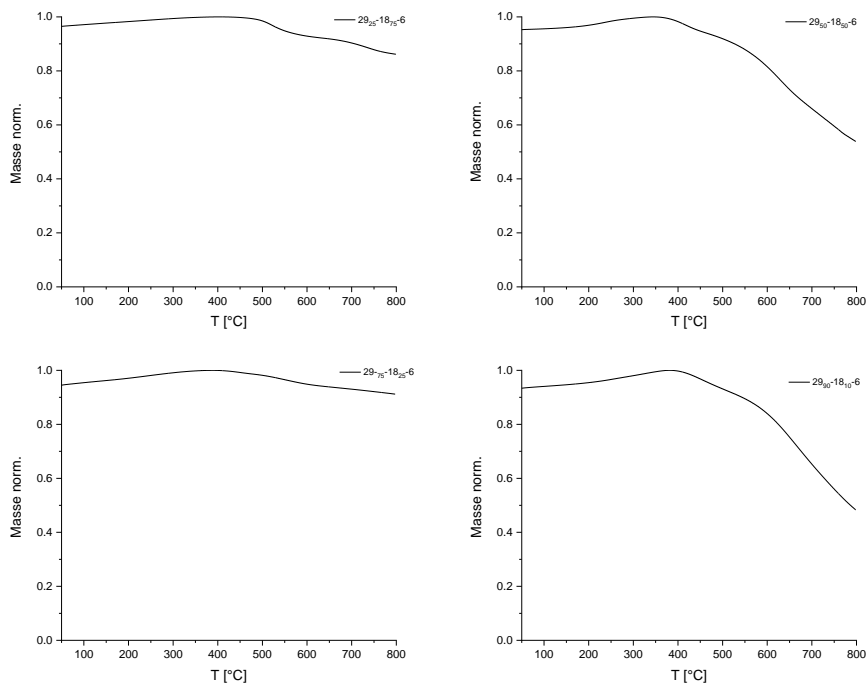


Abbildung 54: Thermogravimetrische Analyse der „gemischten“ Polymere vor Postmodifikation.

Nach Postmodifikation

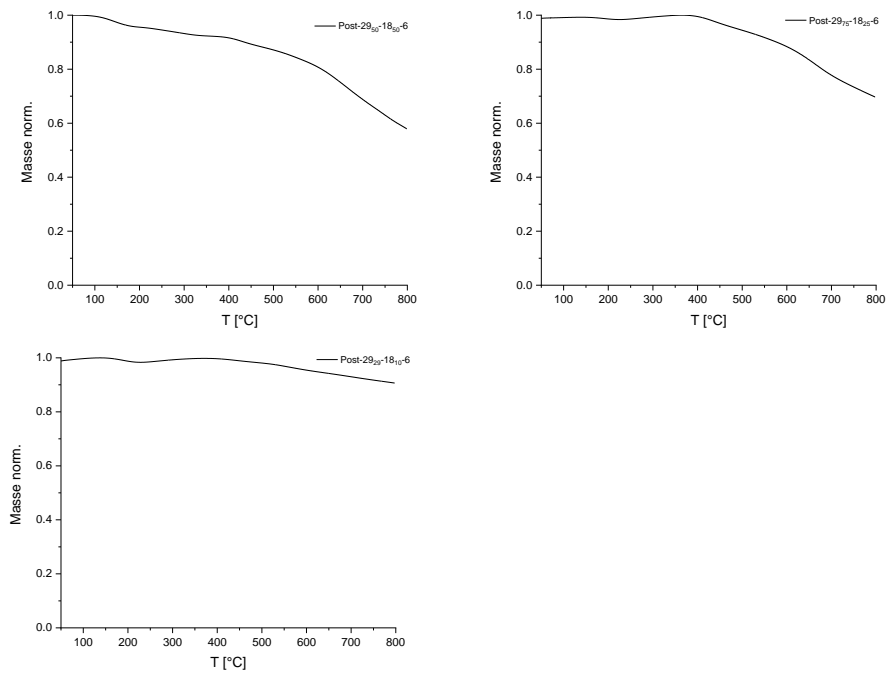
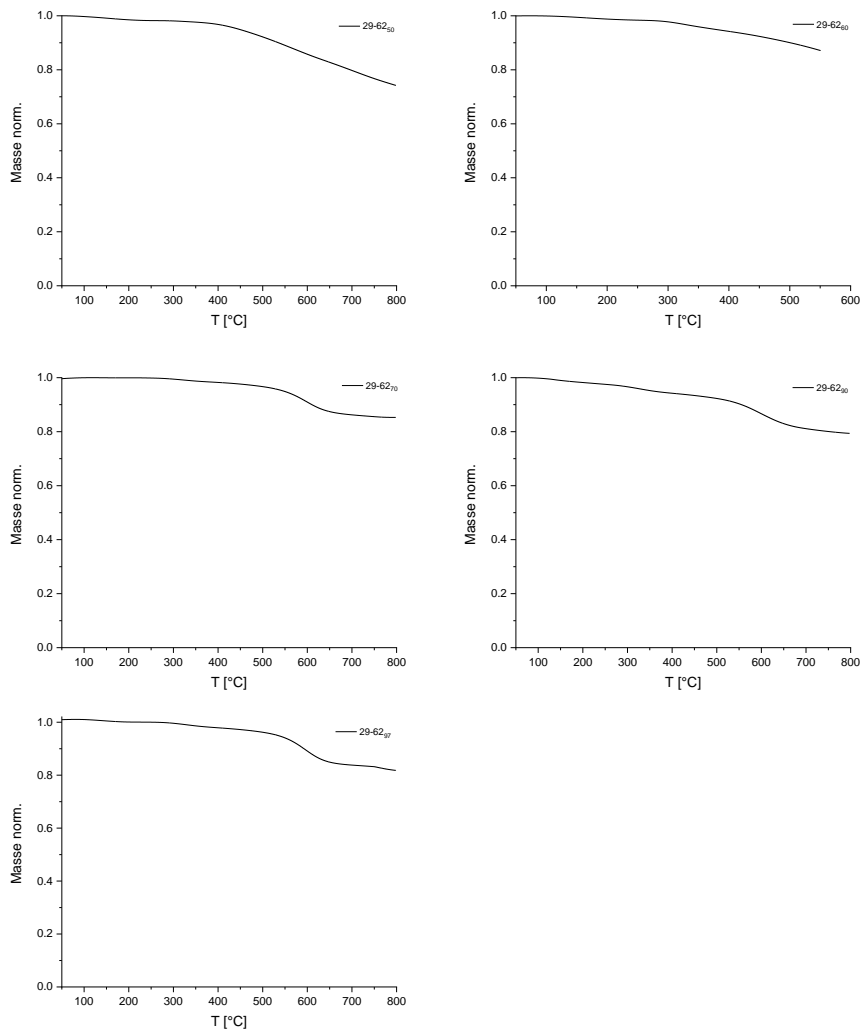


Abbildung 55: Thermogravimetrische Analyse der „gemischten“ Polymere nach Postmodifikation.

Schwefelhaltige organische Polymere für Lithium-Schwefel-Batterien**Abbildung 56:** Thermogravimetrische Daten der Schwefelpolymere.

8.4 Gassorptionsdaten

Es werden die Daten von Polymeren mit Oberflächen größer als 30 m²/g gezeigt.

Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung

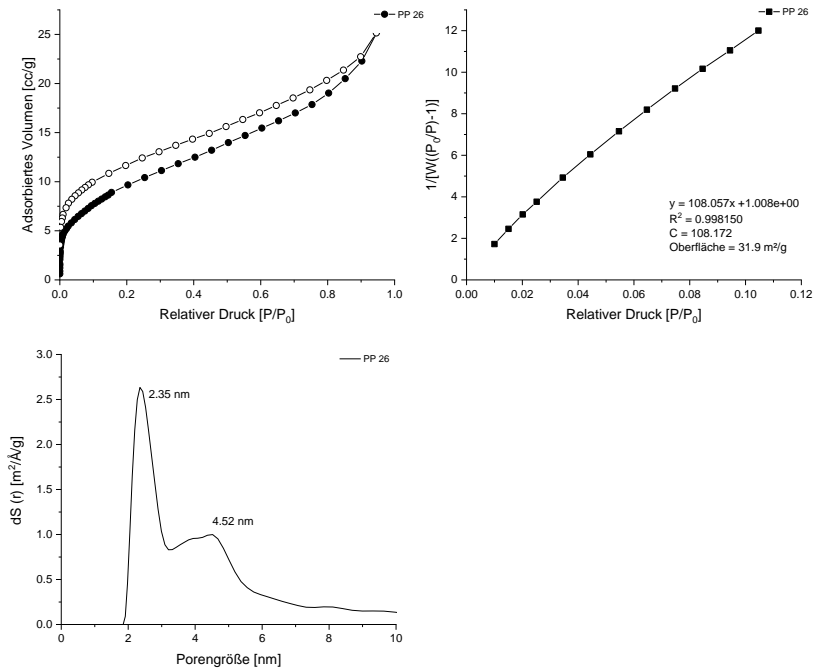


Abbildung 57: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer PP 26.

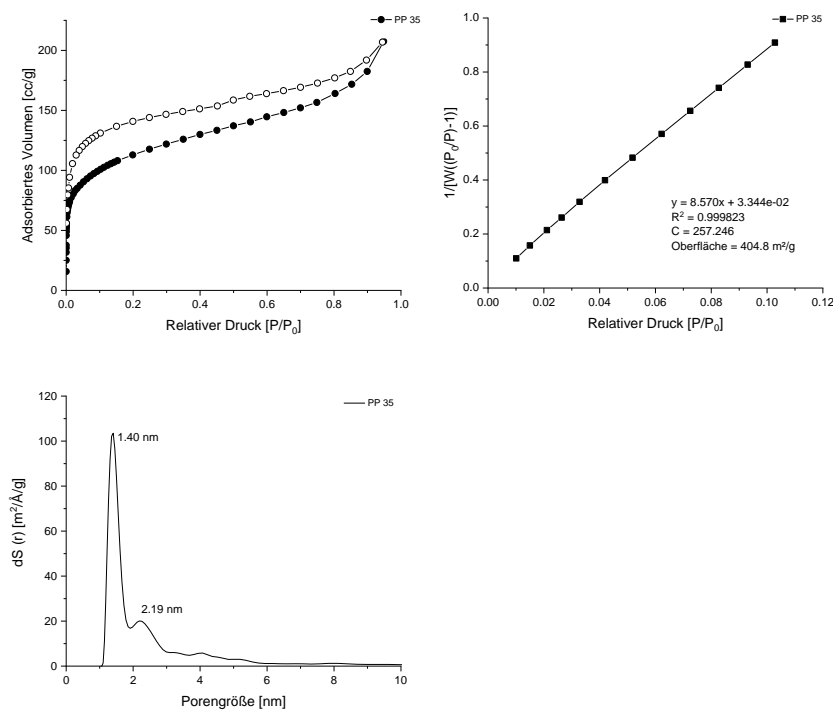


Abbildung 58: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer PP 35.

Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

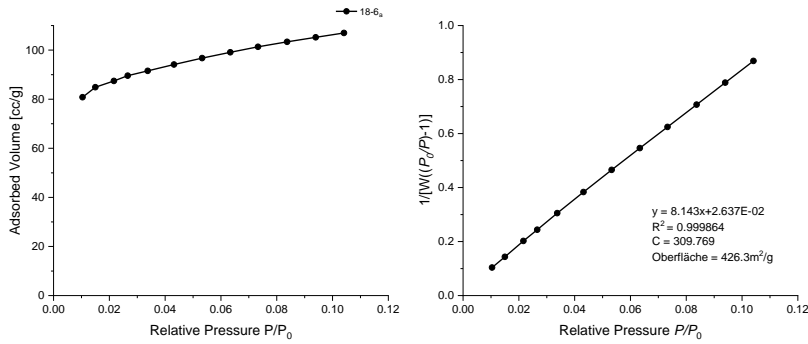


Abbildung 59: 12-Punkt-Isotherme und BET-Plot für Polymer 18-6a.

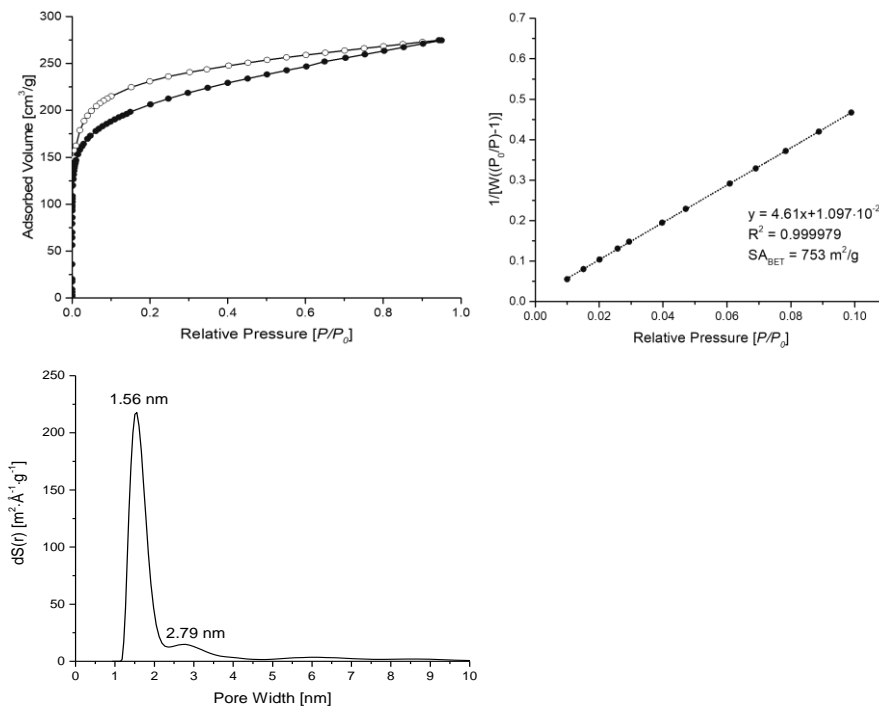


Abbildung 60: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-6e.

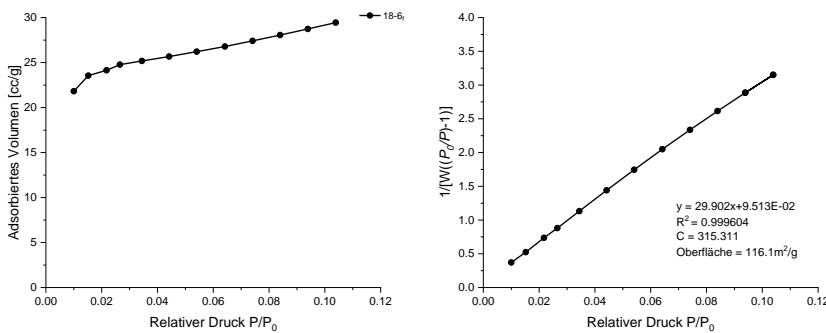
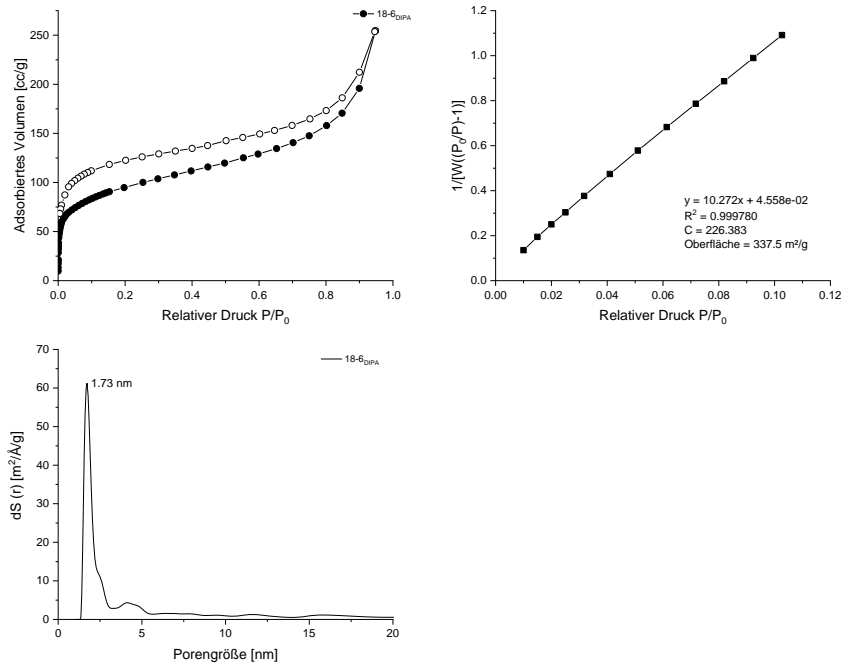
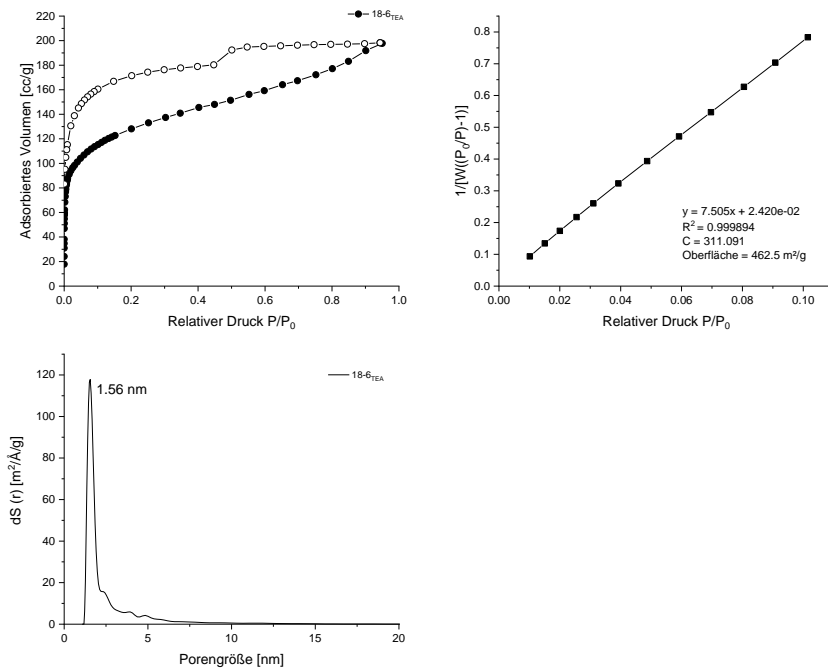


Abbildung 61: 12-Punkt-Isotherme und BET-Plot für Polymer 18-6f.

Basenscreening unter PPE-Bedingungen

Abbildung 62: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-6_{DIPA}.Abbildung 63: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-6_{TEA}.

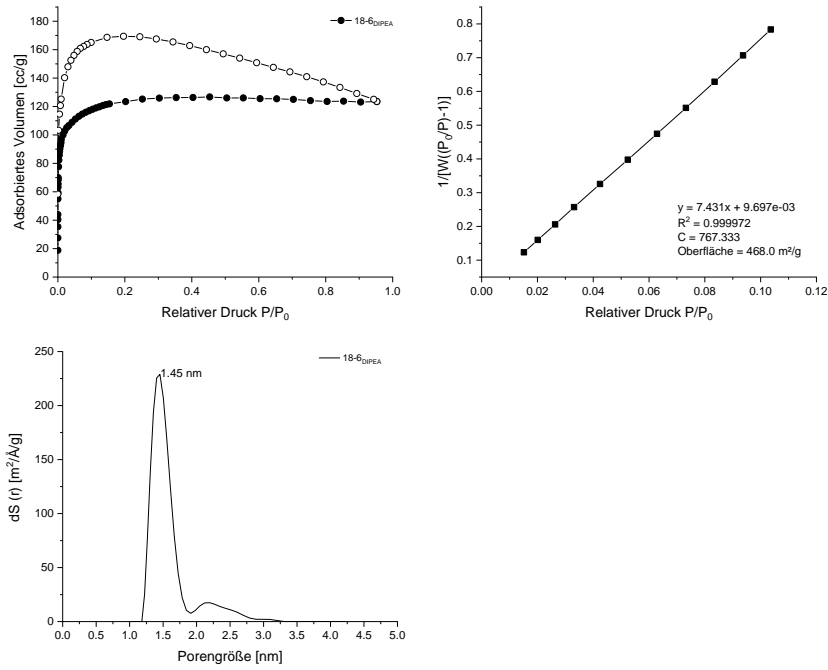


Abbildung 64: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-6DIPEA.

Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere

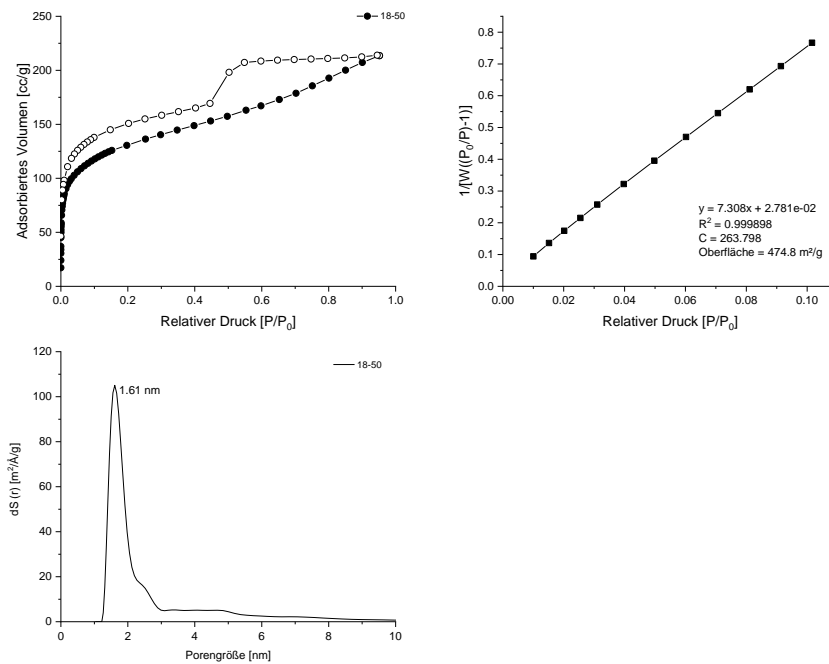


Abbildung 65: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-50.

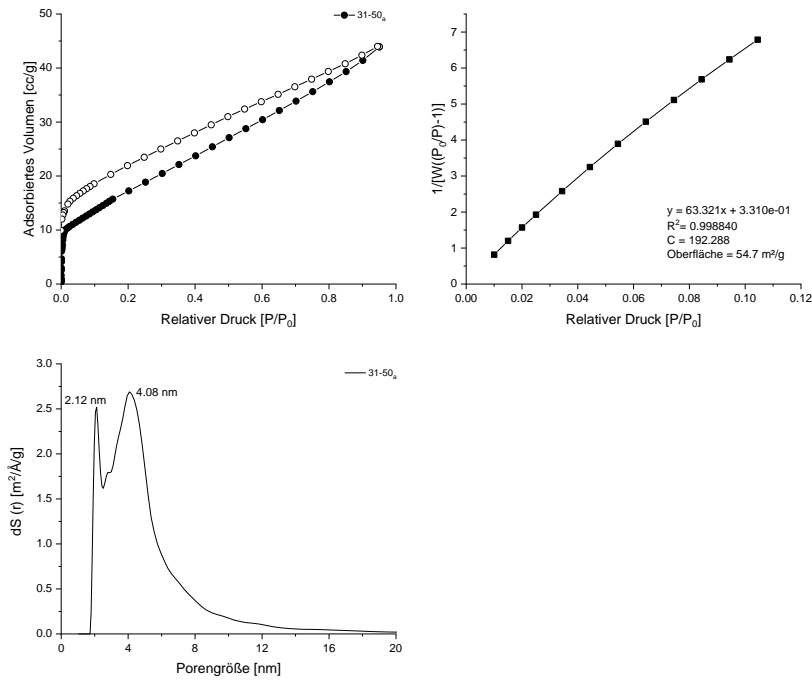


Abbildung 66: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 31-50_a.

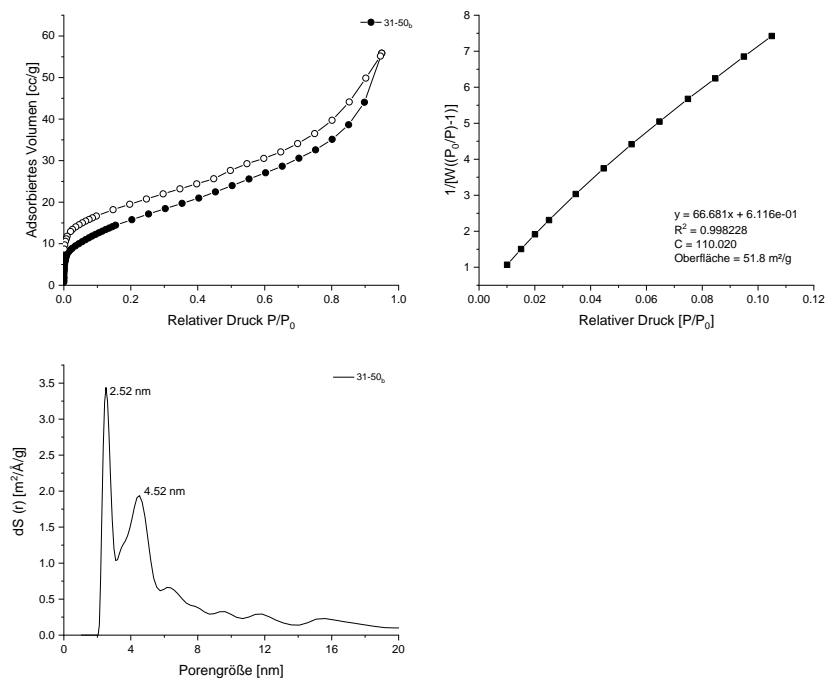


Abbildung 67: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 31-50_b.

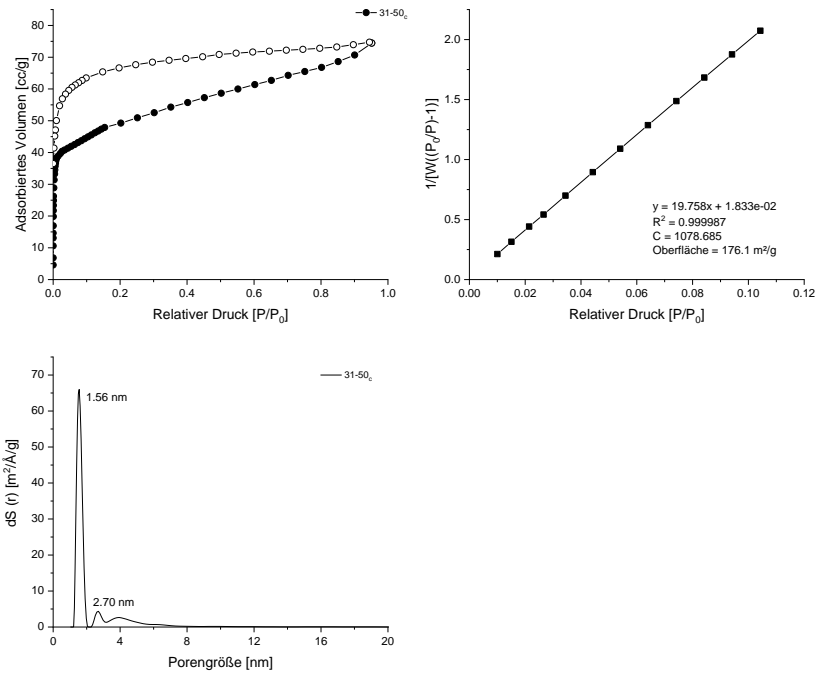


Abbildung 68: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 31-50_c.

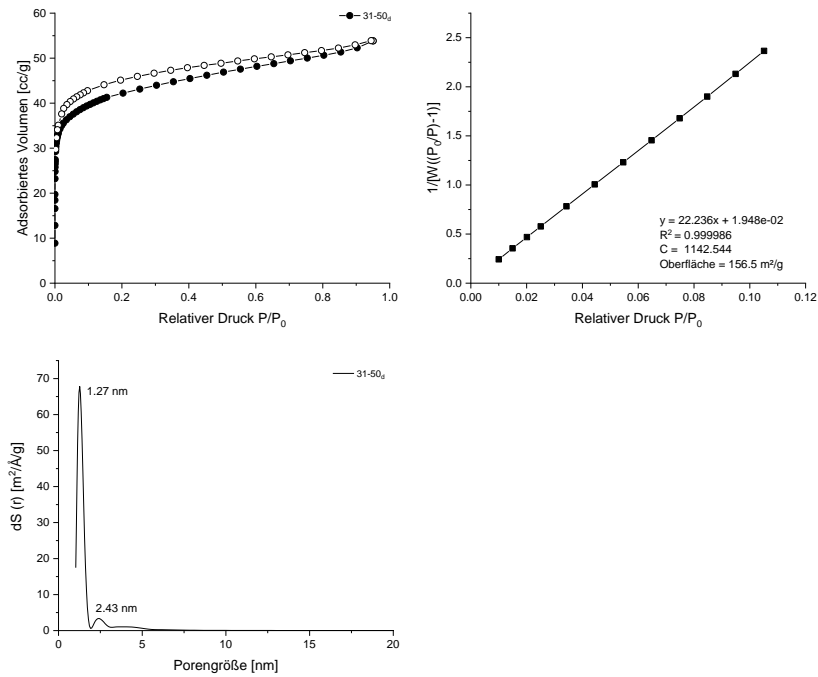
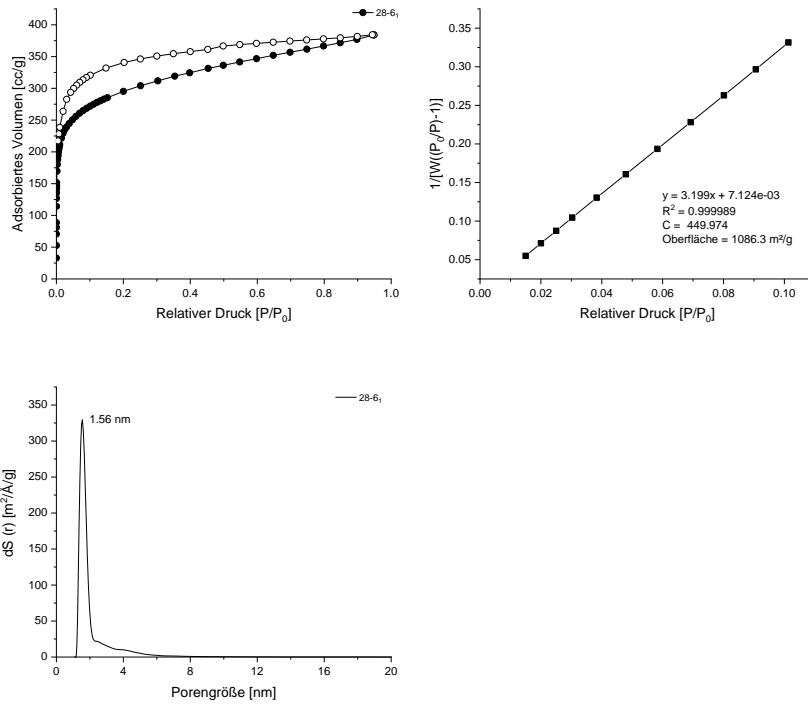
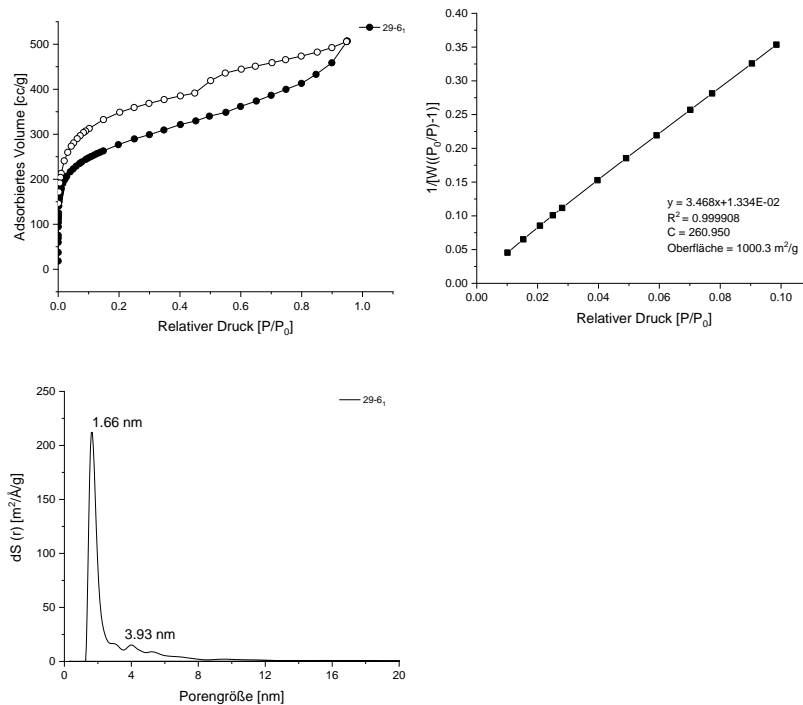


Abbildung 69: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 31-50_d.

Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms

Abbildung 70: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 28-6₁.Abbildung 71: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 29-6₁.

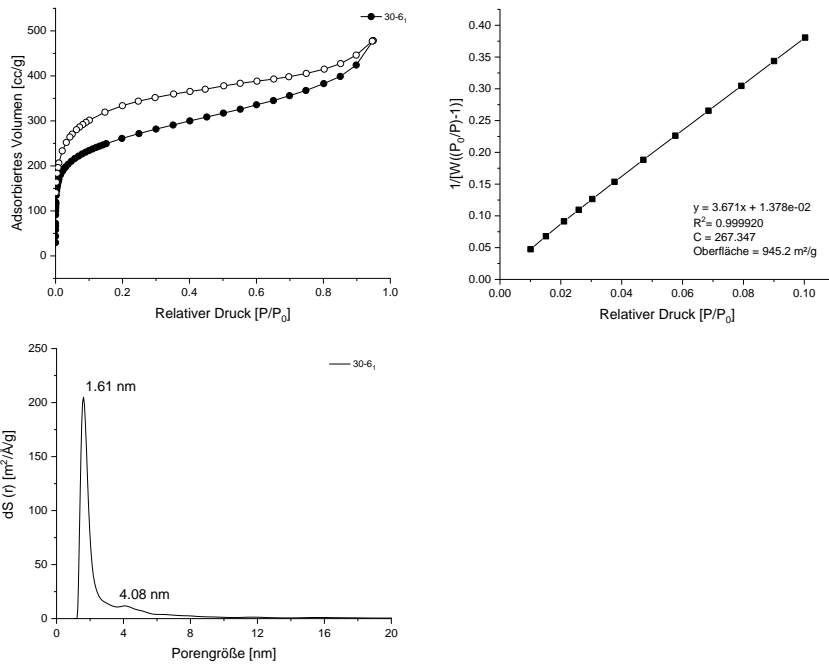


Abbildung 72: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 30-6₁.

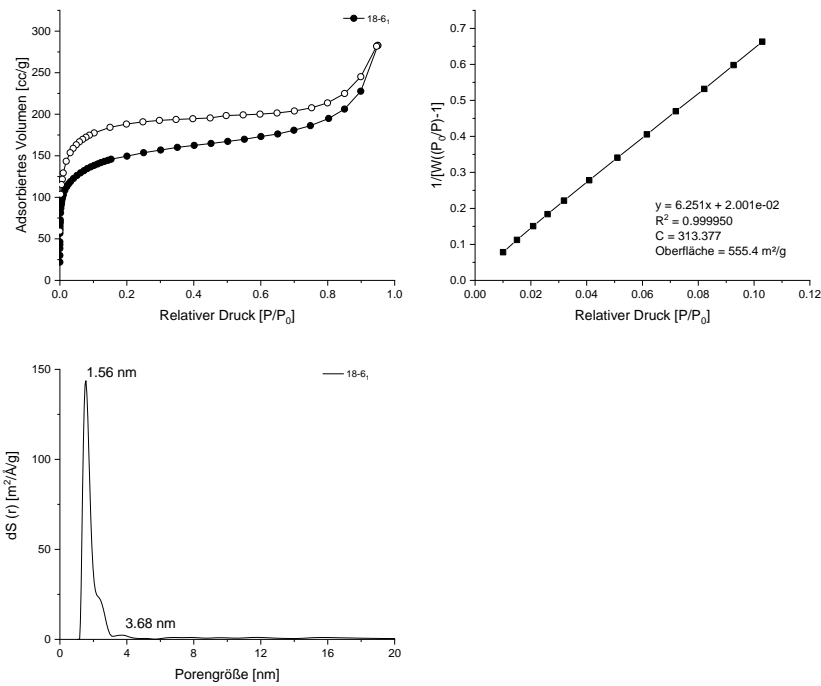


Abbildung 73: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-6₁.

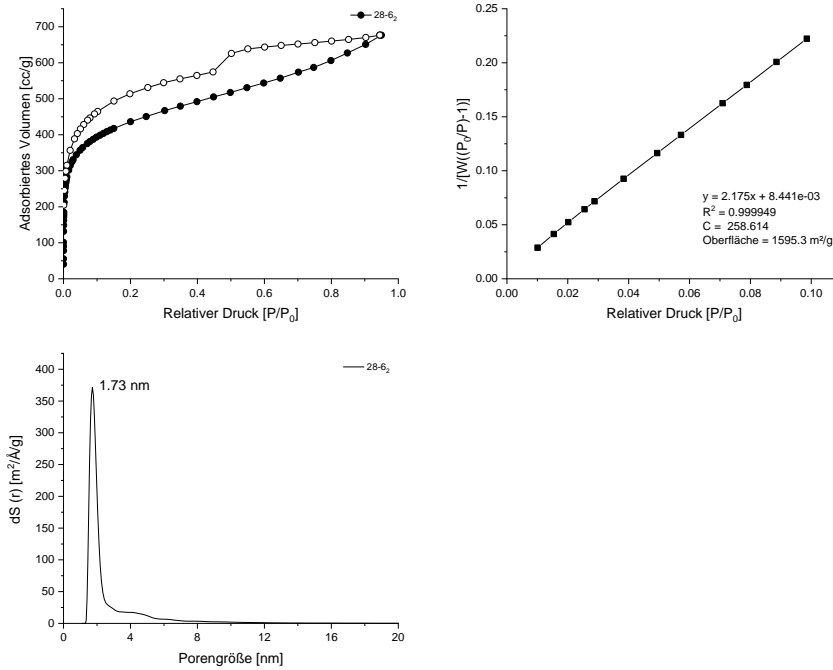


Abbildung 74: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 28-6₂.

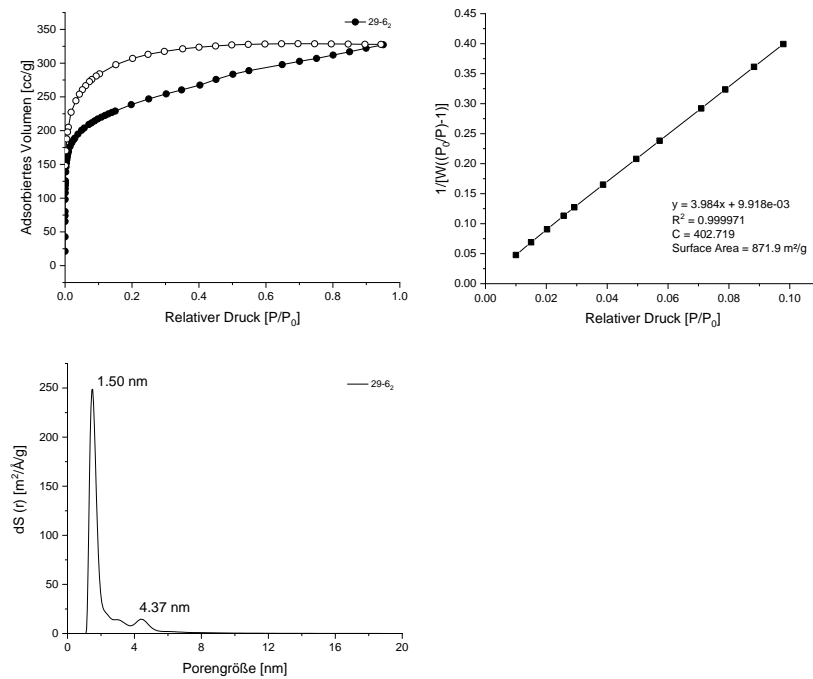


Abbildung 75: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 29-6₂.

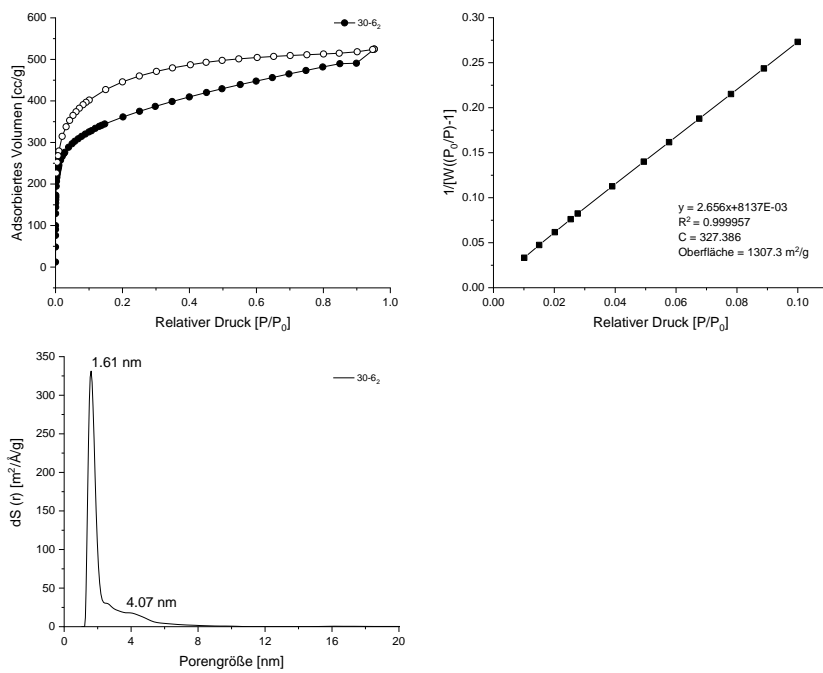


Abbildung 76: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 30-6₂.

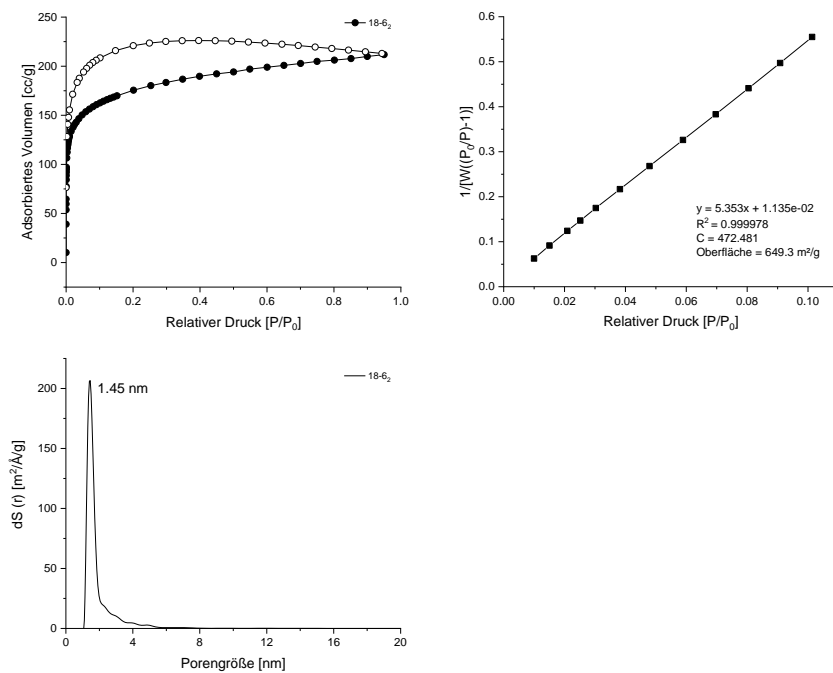


Abbildung 77: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-6₂.

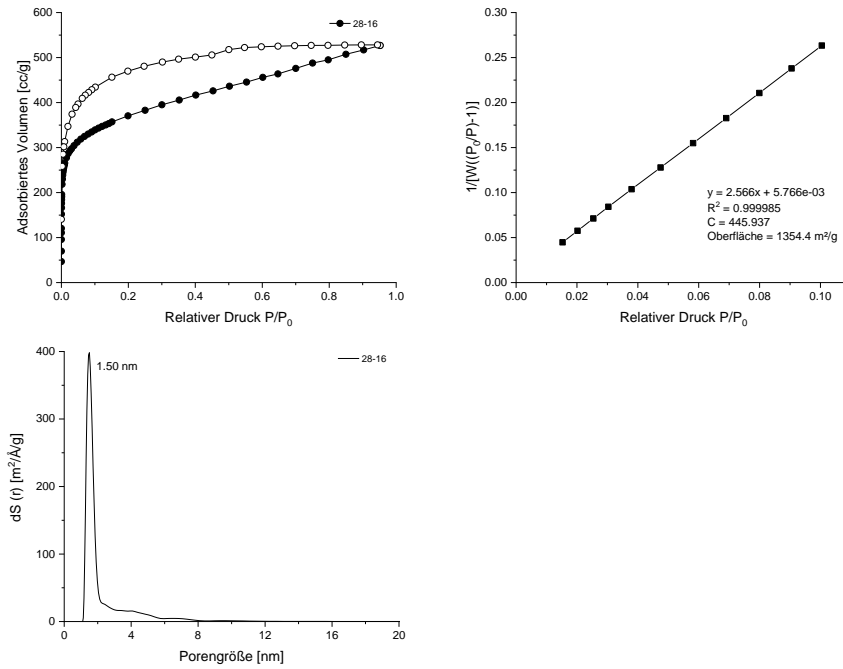


Abbildung 78: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 28-16.

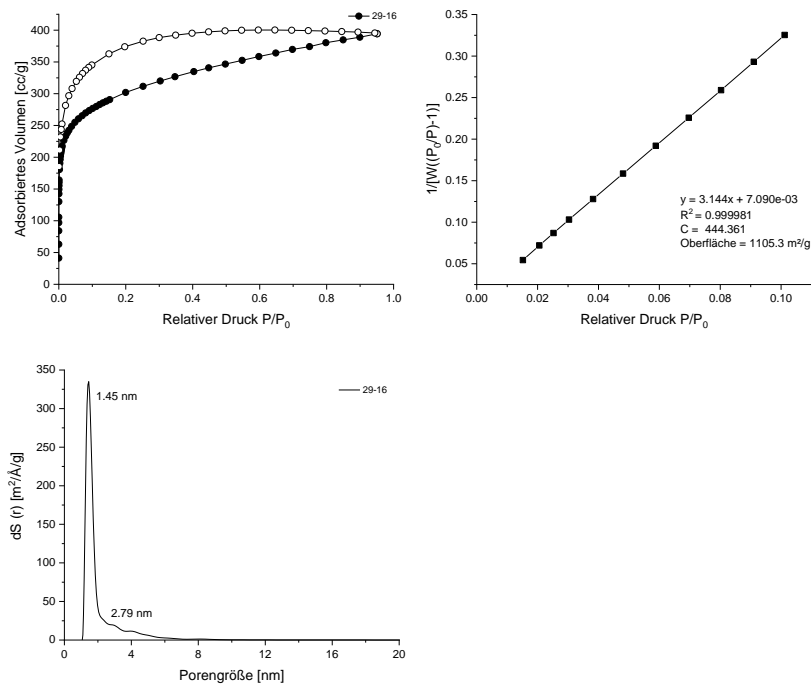


Abbildung 79: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 29-16.

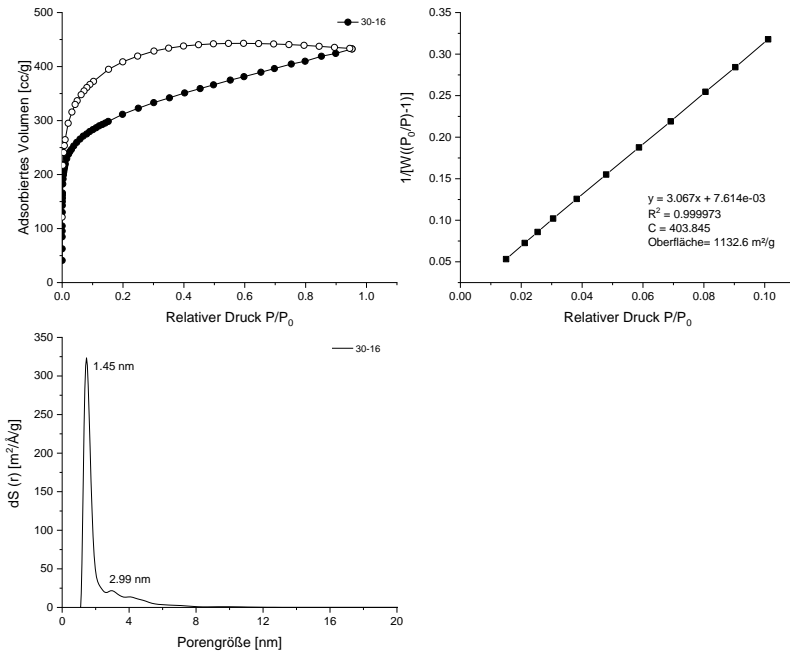


Abbildung 80: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 30-16.

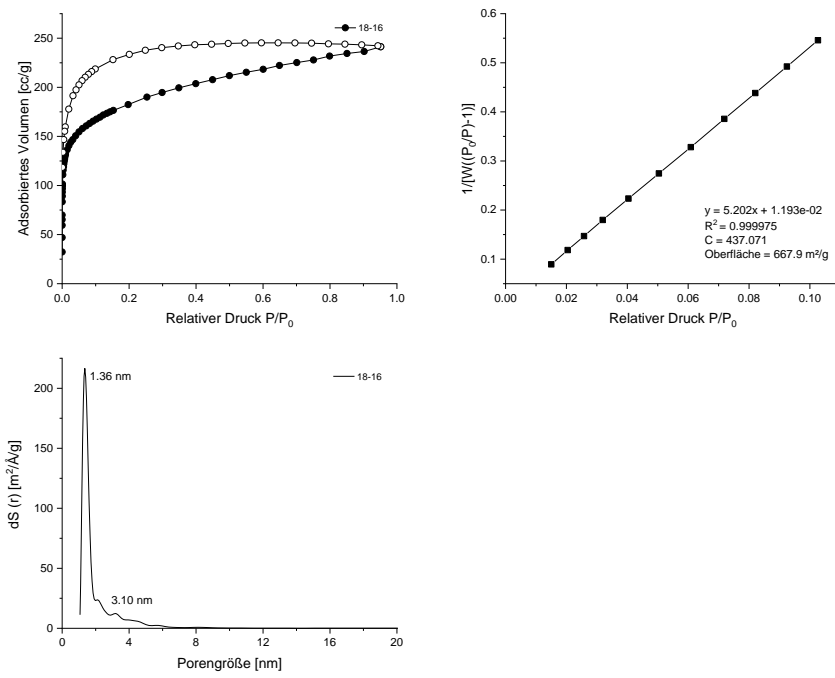


Abbildung 81: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 18-16.

Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere

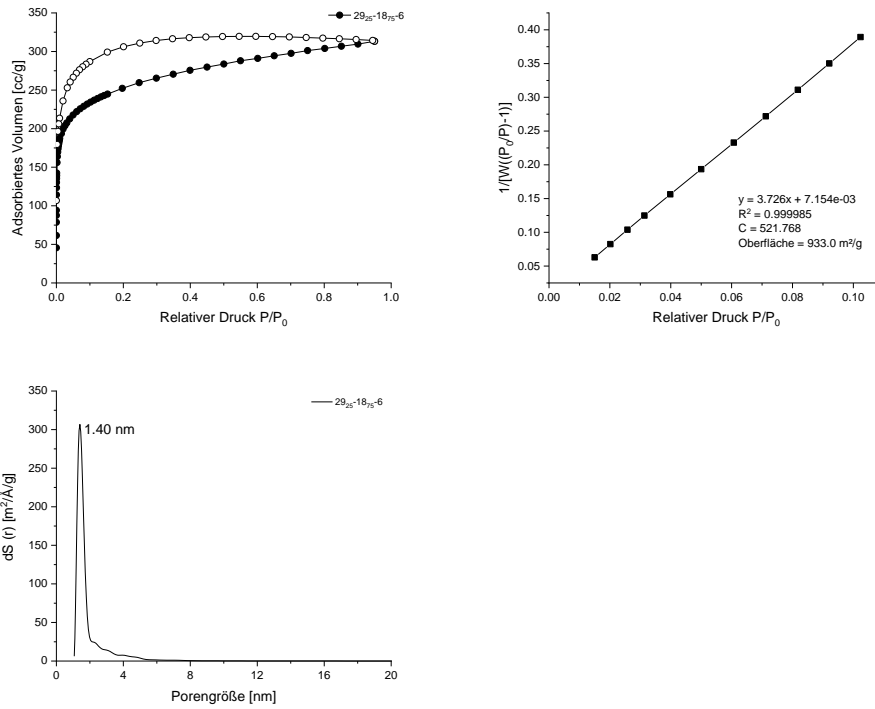


Abbildung 82: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 29₂₅-18₇₅-6.

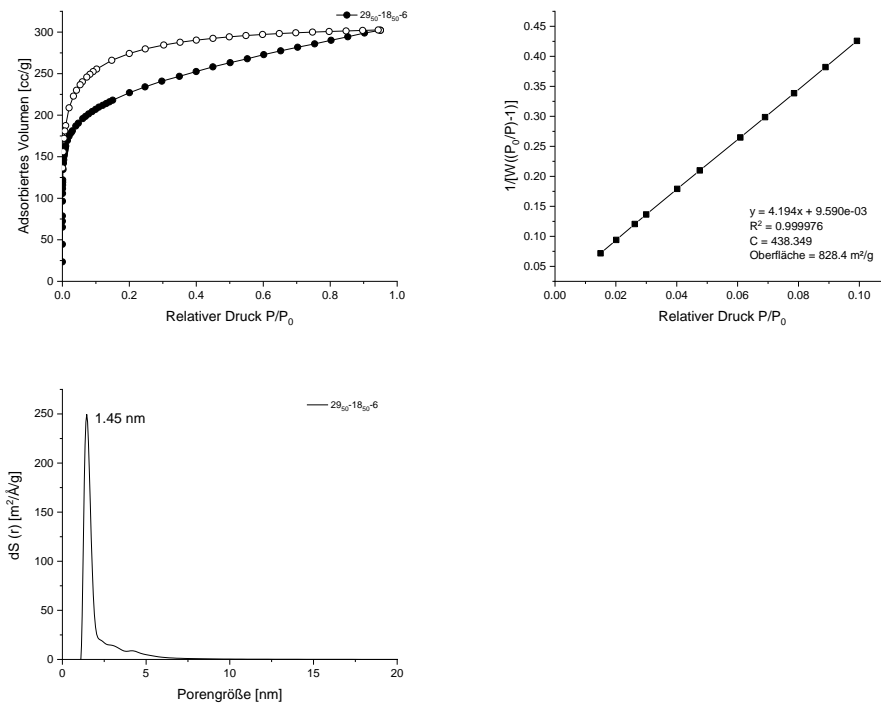


Abbildung 83: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 29₅₀-18₅₀-6.

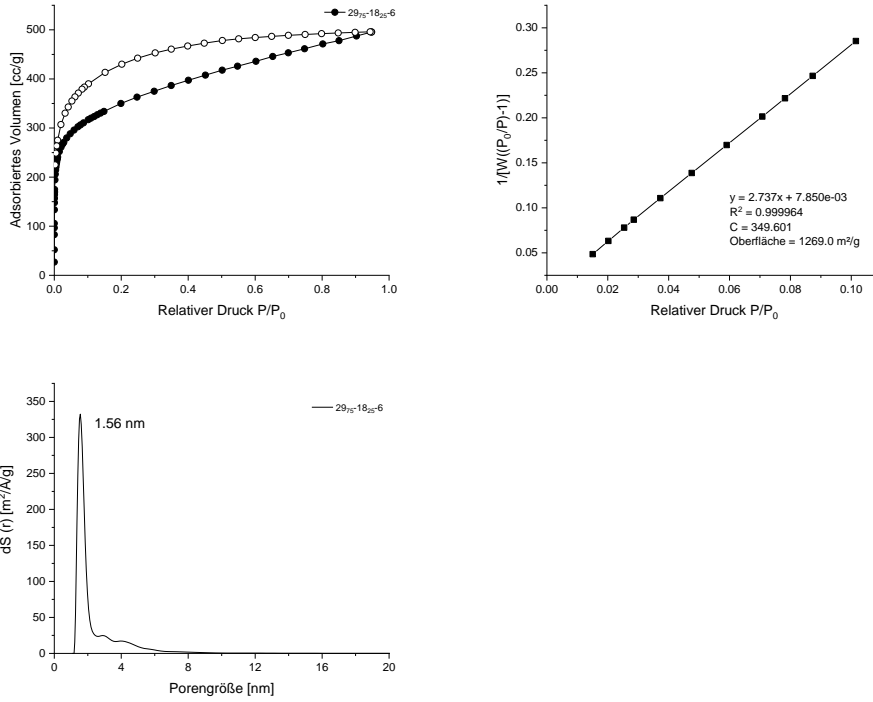


Abbildung 84: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 2975-1825-6.

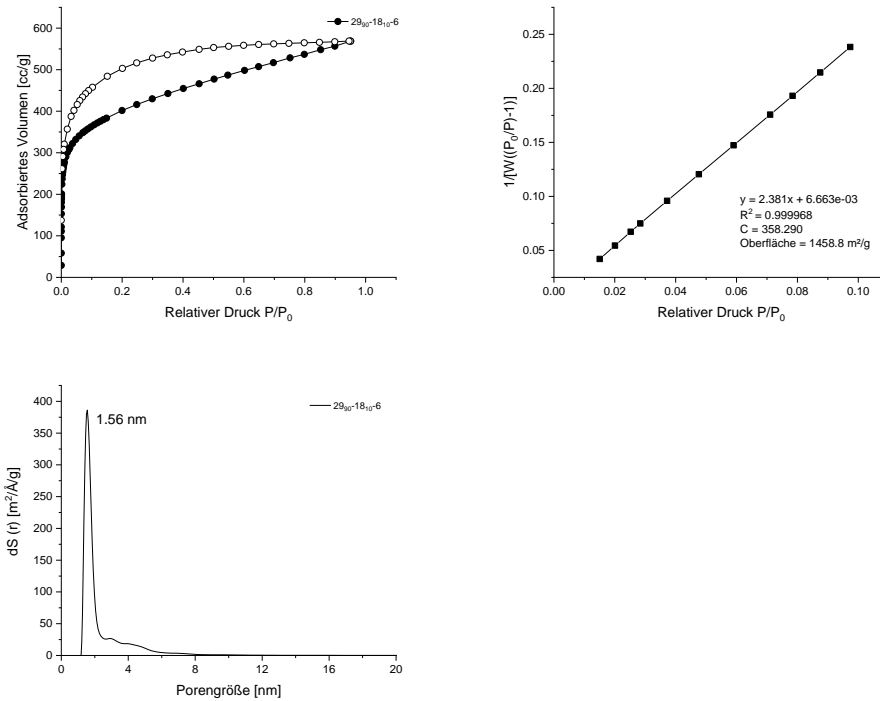


Abbildung 85: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Polymer 2990-1810-6.

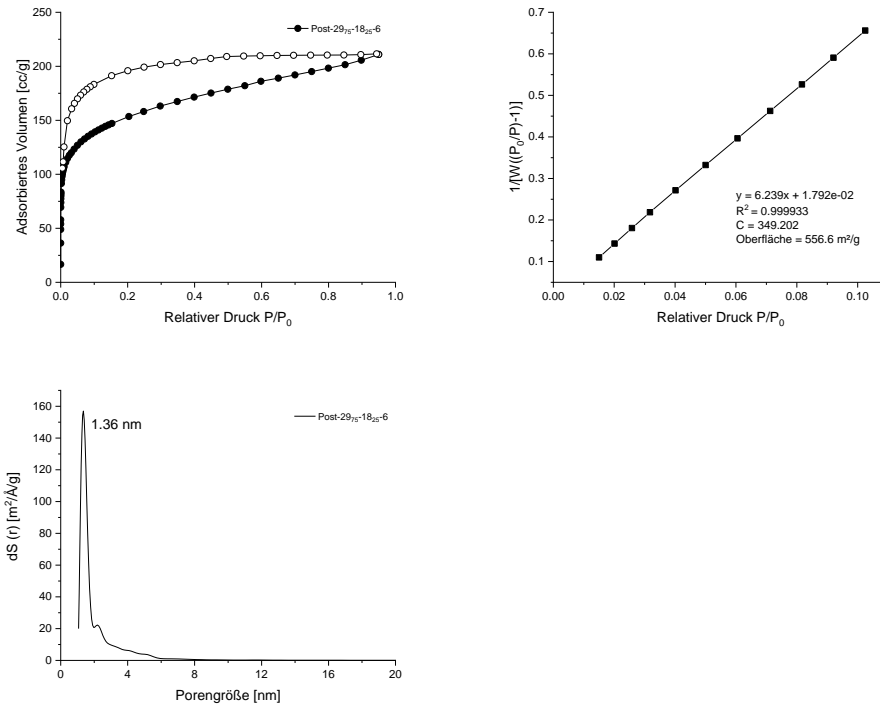


Abbildung 86: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Post-29₇₅-18₂₅-6.

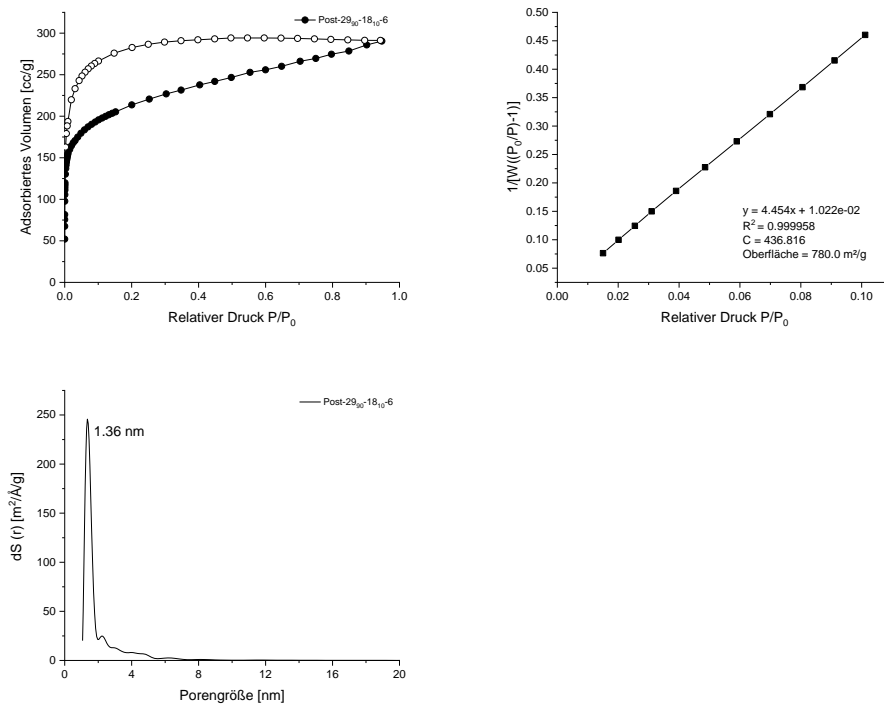


Abbildung 87: Stickstoffisotherme, BET-Plot und Porengrößenverteilung für Post-29₉₀-18₁₀-6.

8.5 SEM-Aufnahmen

Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

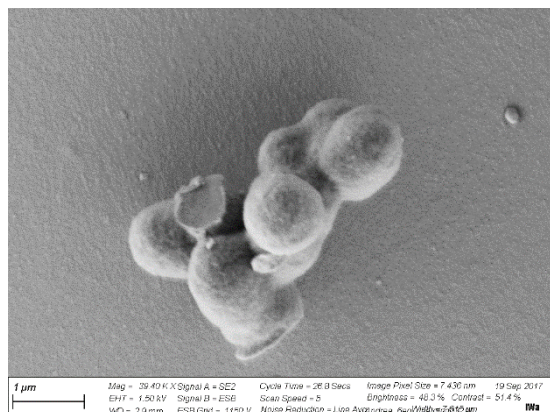
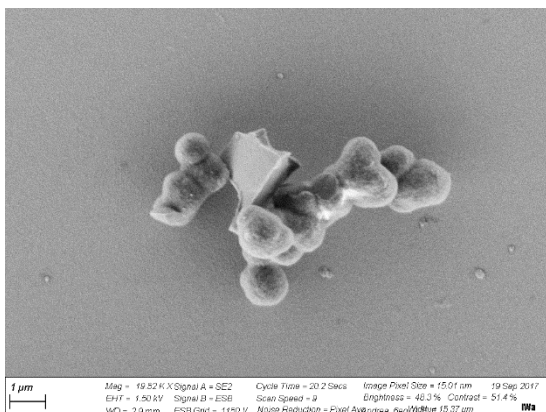
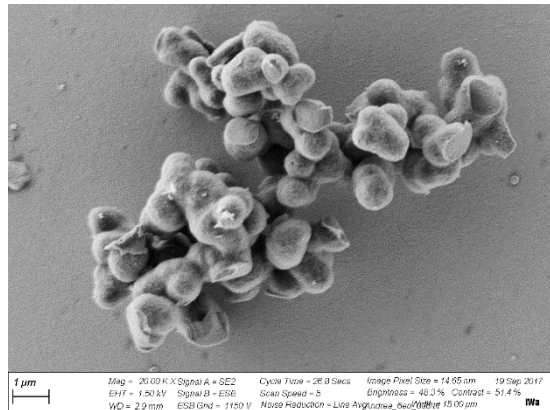
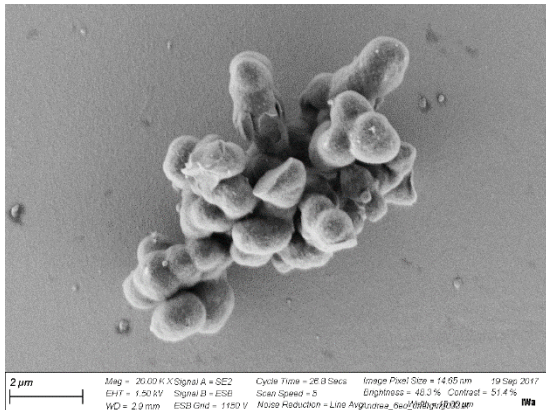
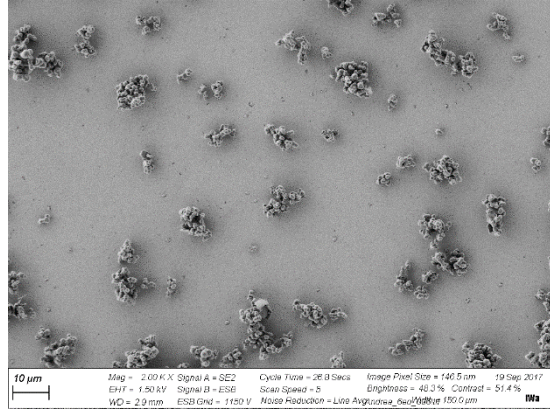
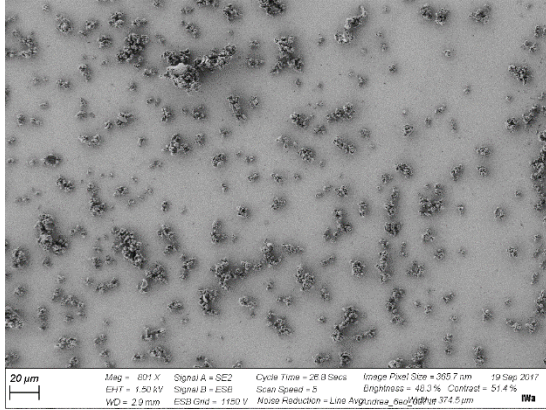


Abbildung 88: SEM-Aufnahmen von Polymer 6e.

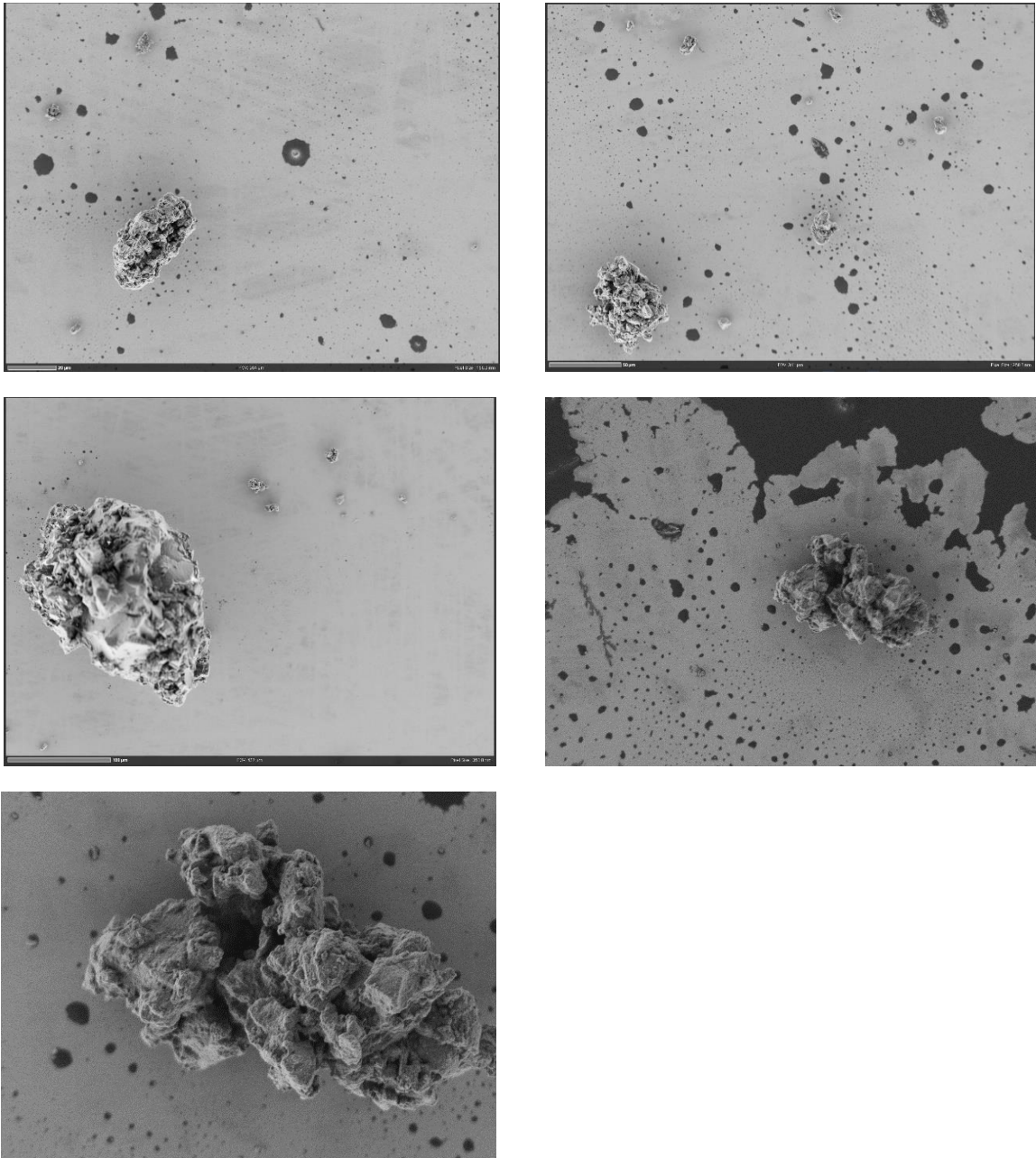


Abbildung 89: SEM-Aufnahmen von Polymer 6f.

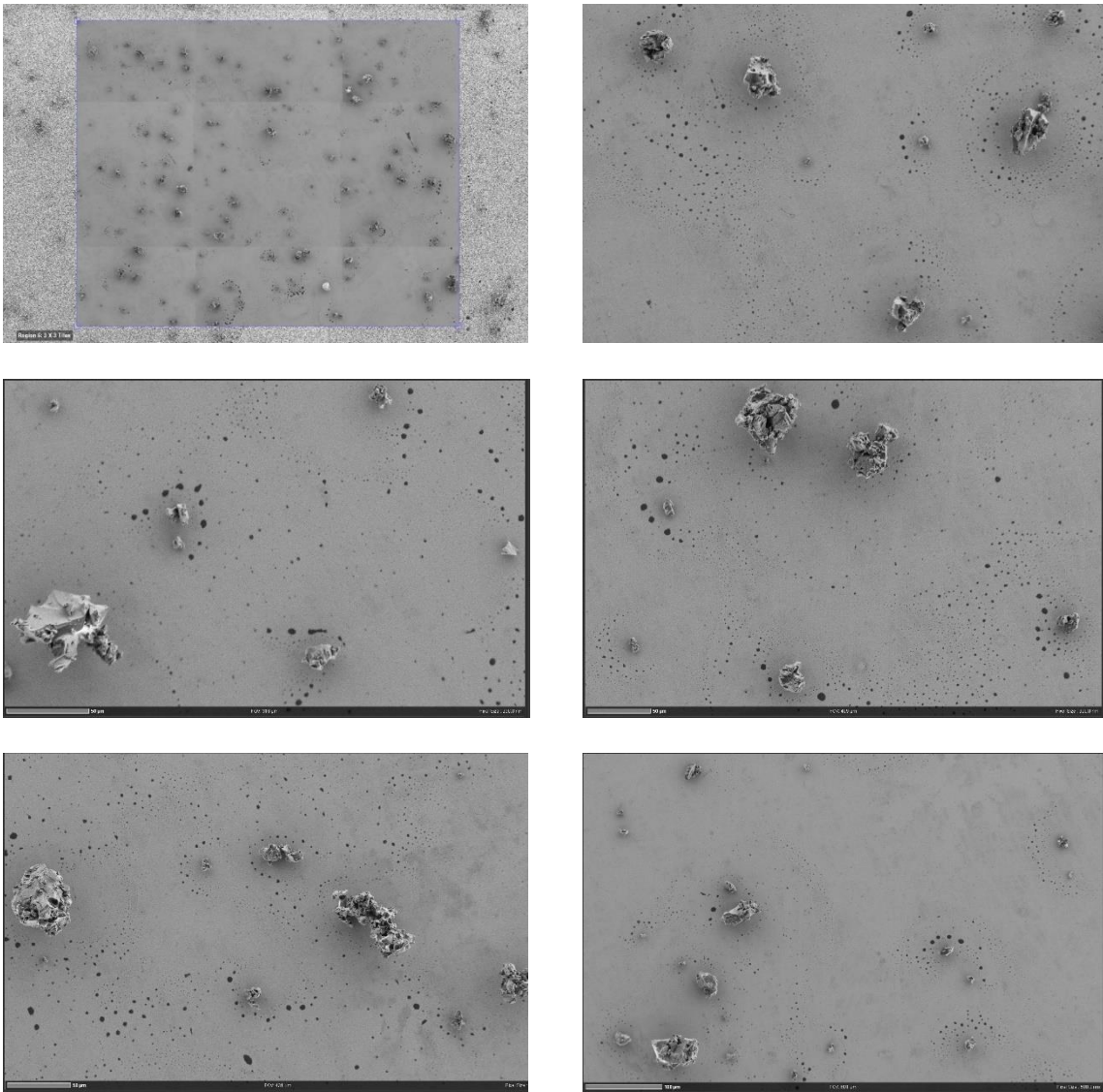
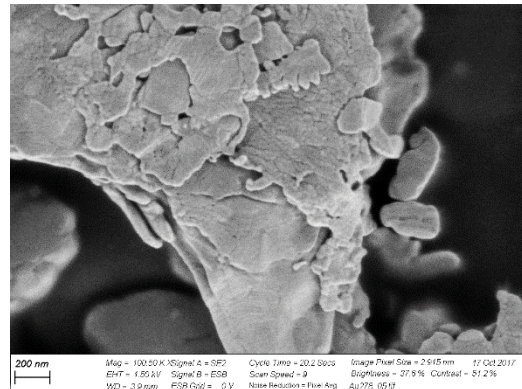
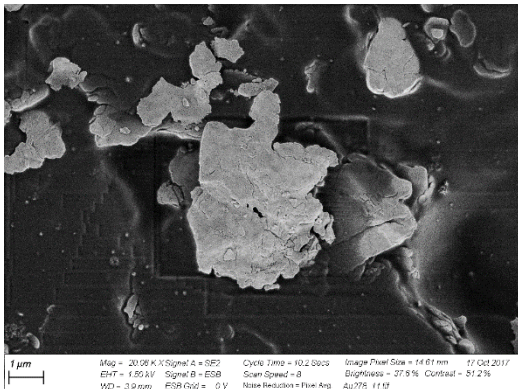


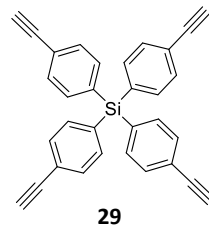
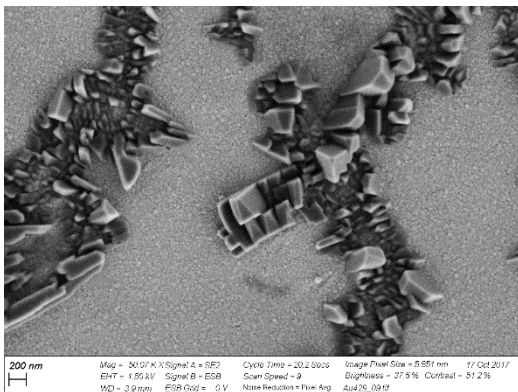
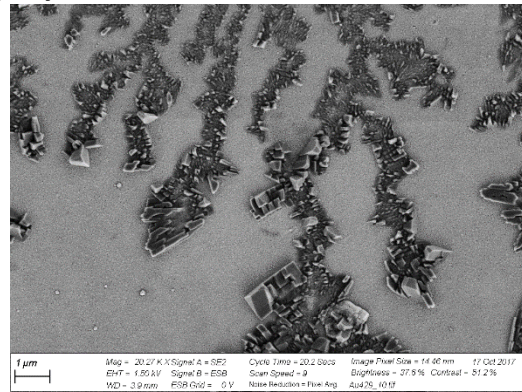
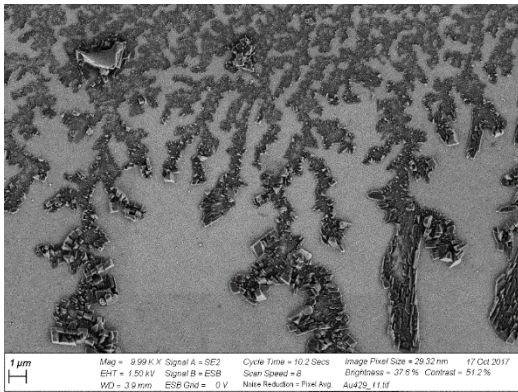
Abbildung 90: SEM-Aufnahmen von Polymer 6g.

Silicium- und Zinntetraalkin **29** und **18**, deren Cobaltkomplexe und Pyrolyse

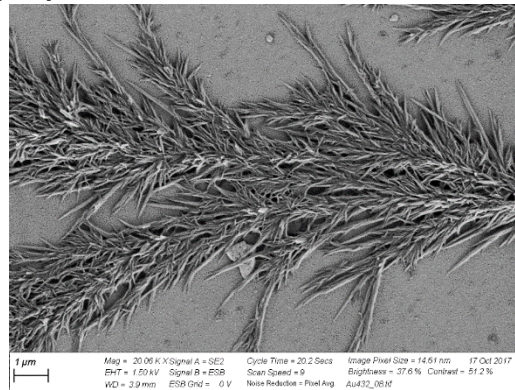
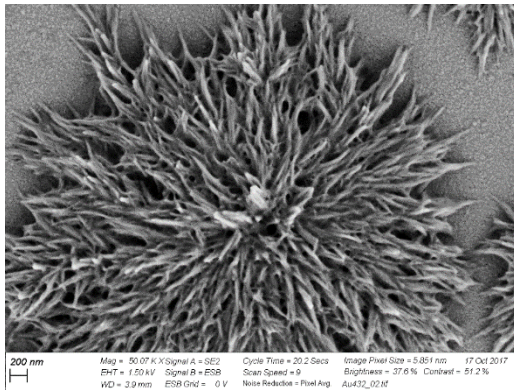
Vor Pyrolyse



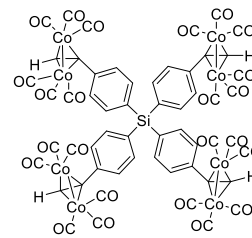
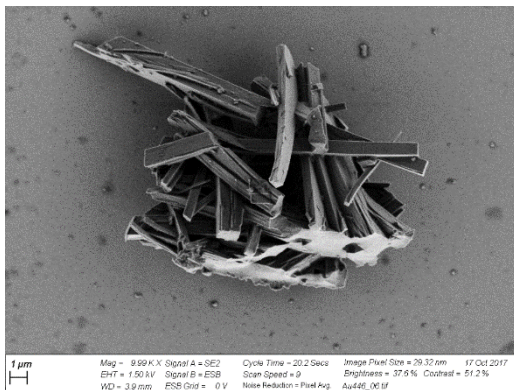
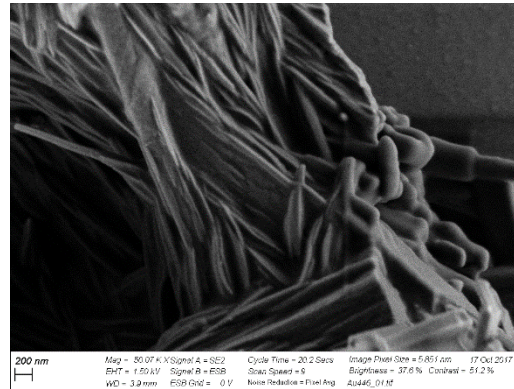
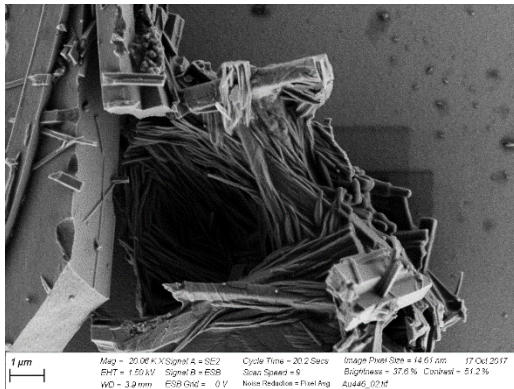
Nach Pyrolyse

Abbildung 91: SEM-Aufnahmen von Verbindung **29** vor und nach Pyrolyse.

Vor Pyrolyse



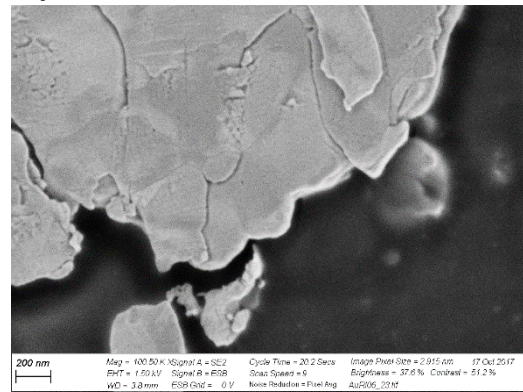
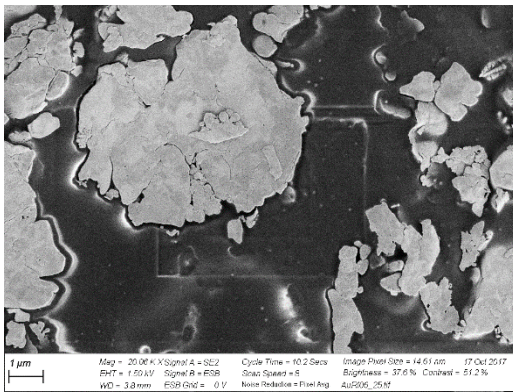
Nach Pyrolyse



58

Abbildung 92: SEM-Aufnahmen von Cobaltkomplex 58 vor und nach Pyrolyse.

Vor Pyrolyse



Nach Pyrolyse

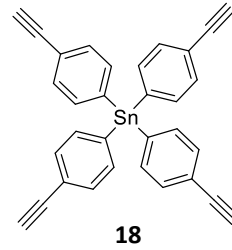
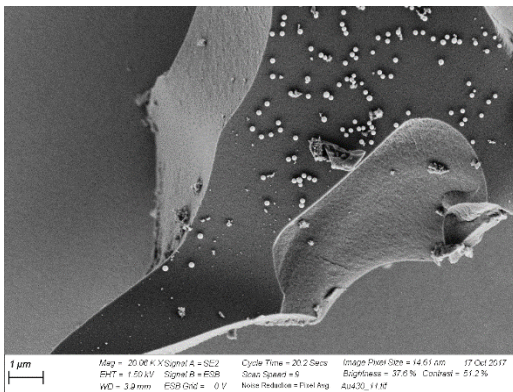
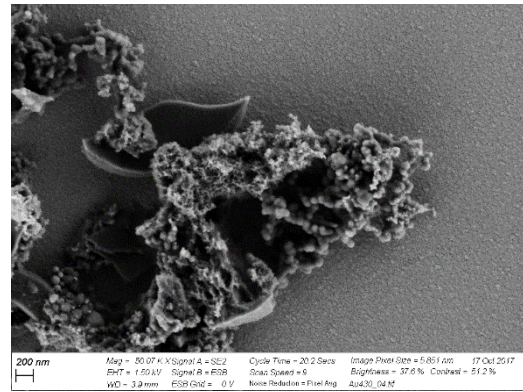
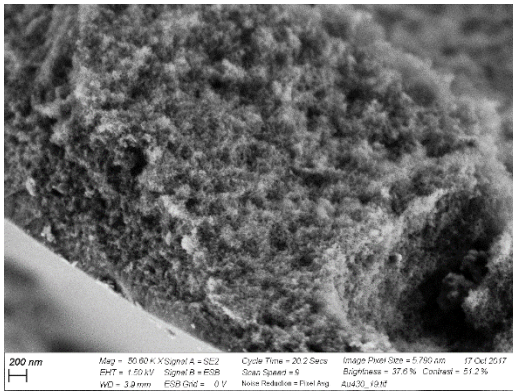
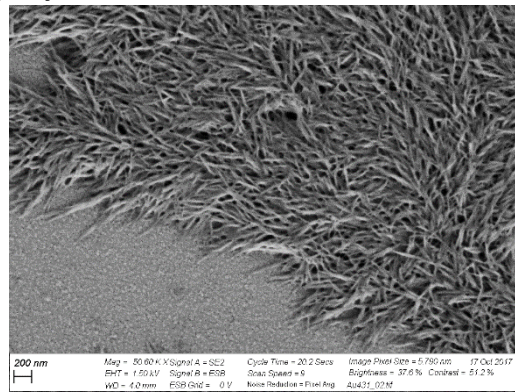
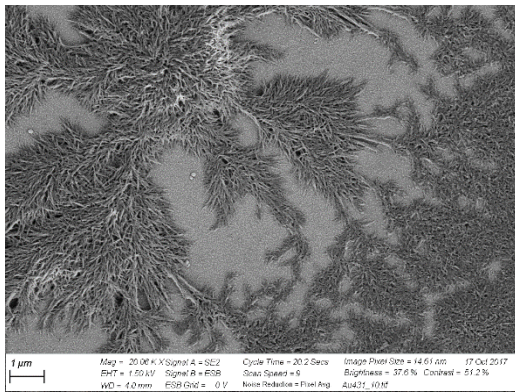
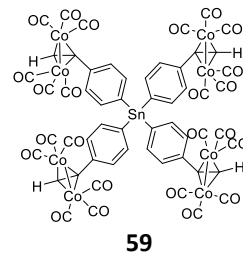
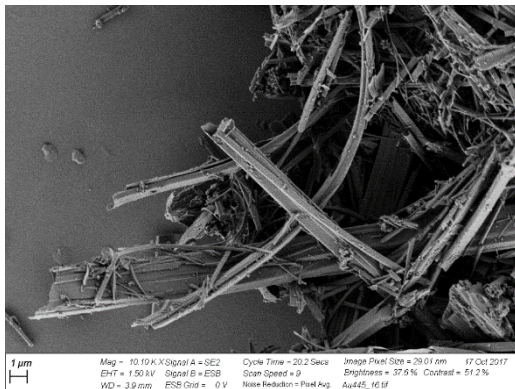
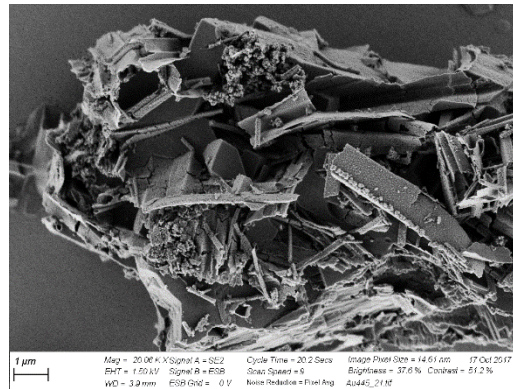
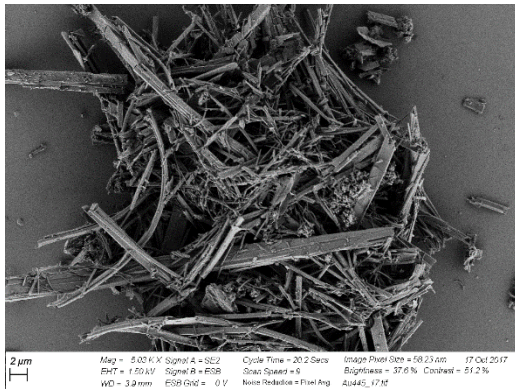


Abbildung 93: SEM-Aufnahmen von Verbindung 18 vor und nach Pyrolyse.

Vor Pyrolyse



Nach Pyrolyse



59

Abbildung 94: SEM-Aufnahmen von Cobaltkomplex 59 vor und nach Pyrolyse.

Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere

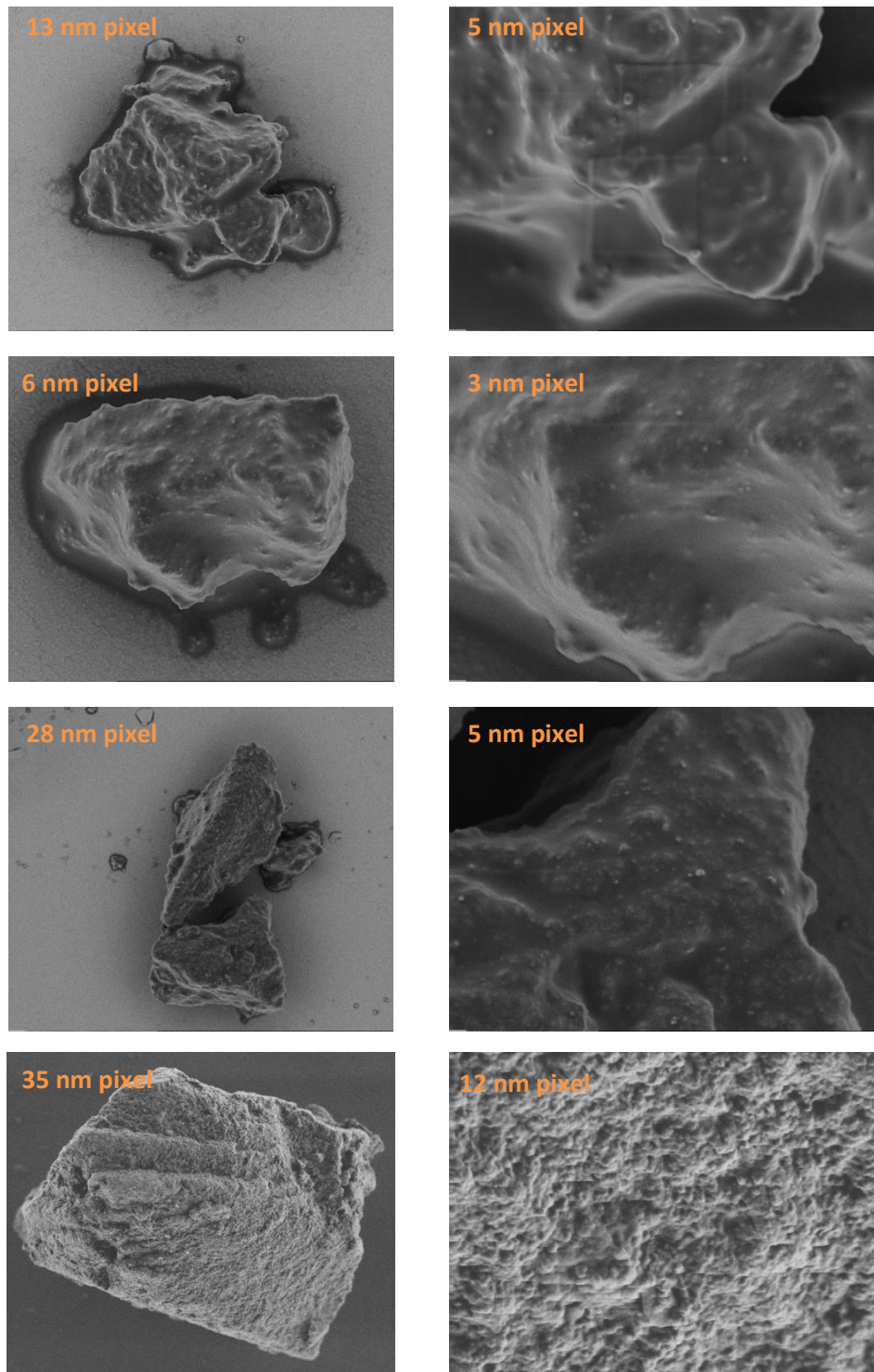


Abbildung 95: SEM-Aufnahmen von Polymer 29₅₀-18₅₀-6 vor Postmodifikation.

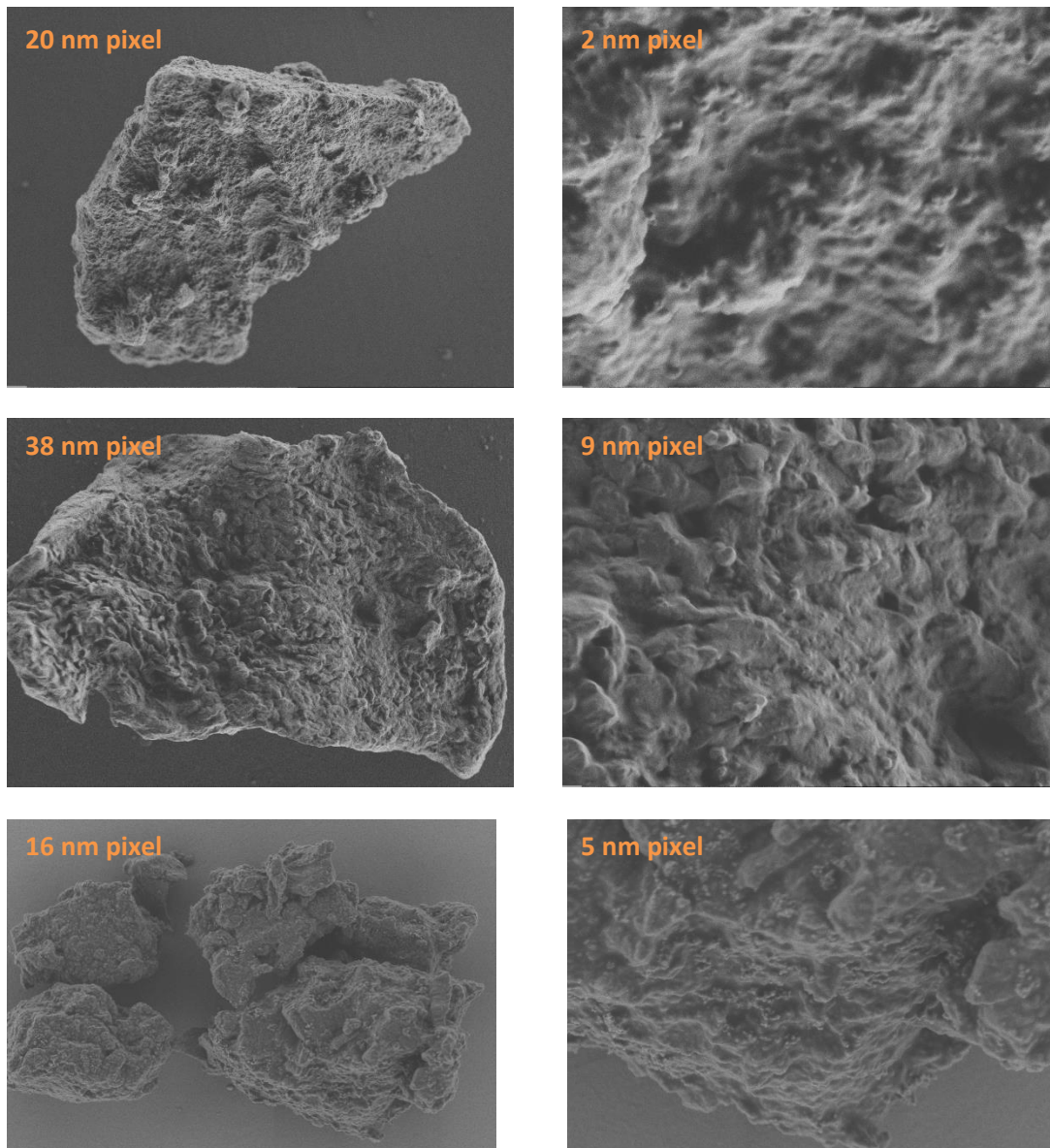


Abbildung 96: SEM-Aufnahmen von **Post-29₅₀-18₅₀-6** nach Postmodifikation.

8.6 IR-Spektren der Polymere

Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung

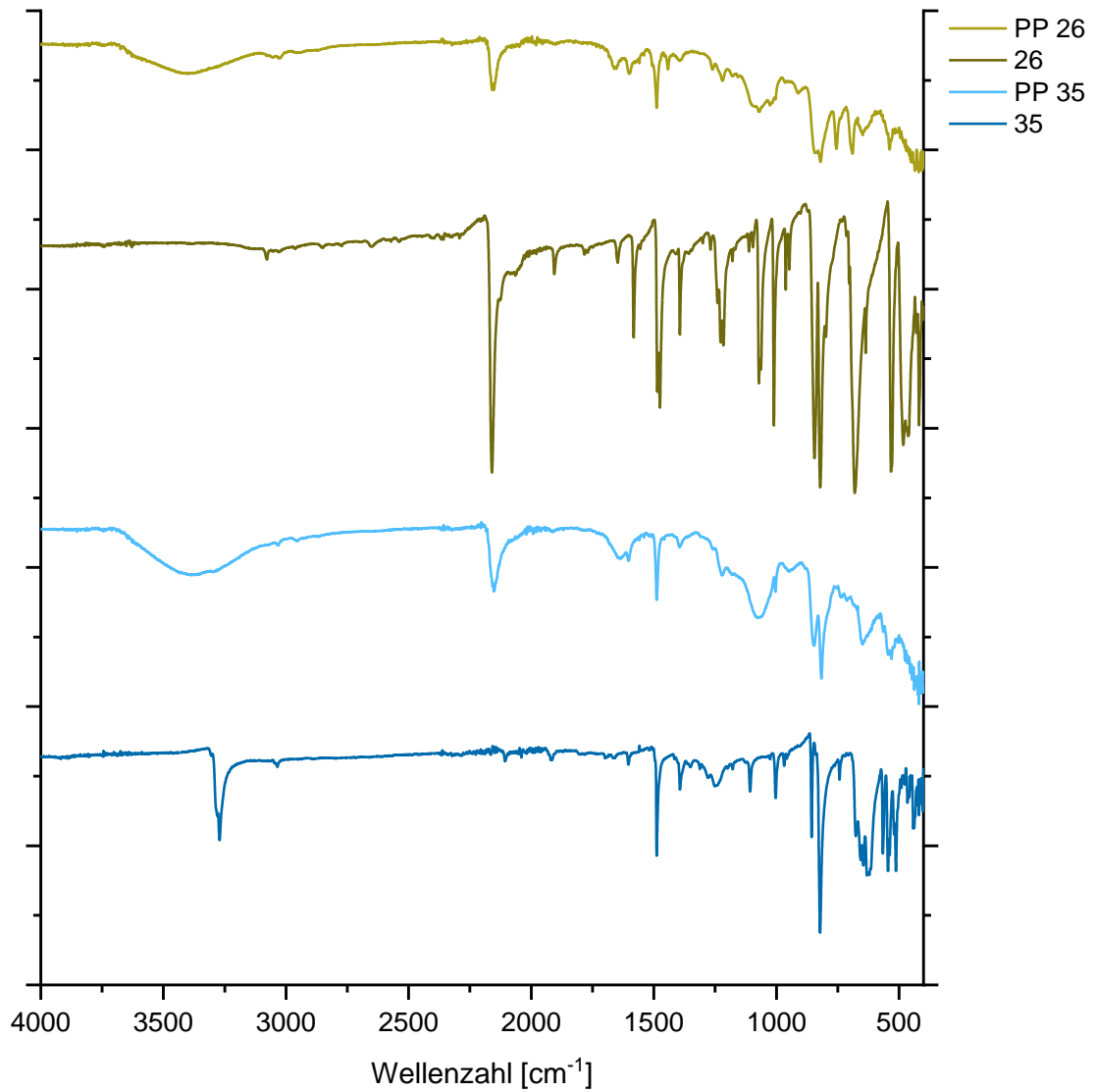


Abbildung 97: IR-Spektren der Polymere PP 26 und PP 35 im Vergleich zu denen der Monomere.

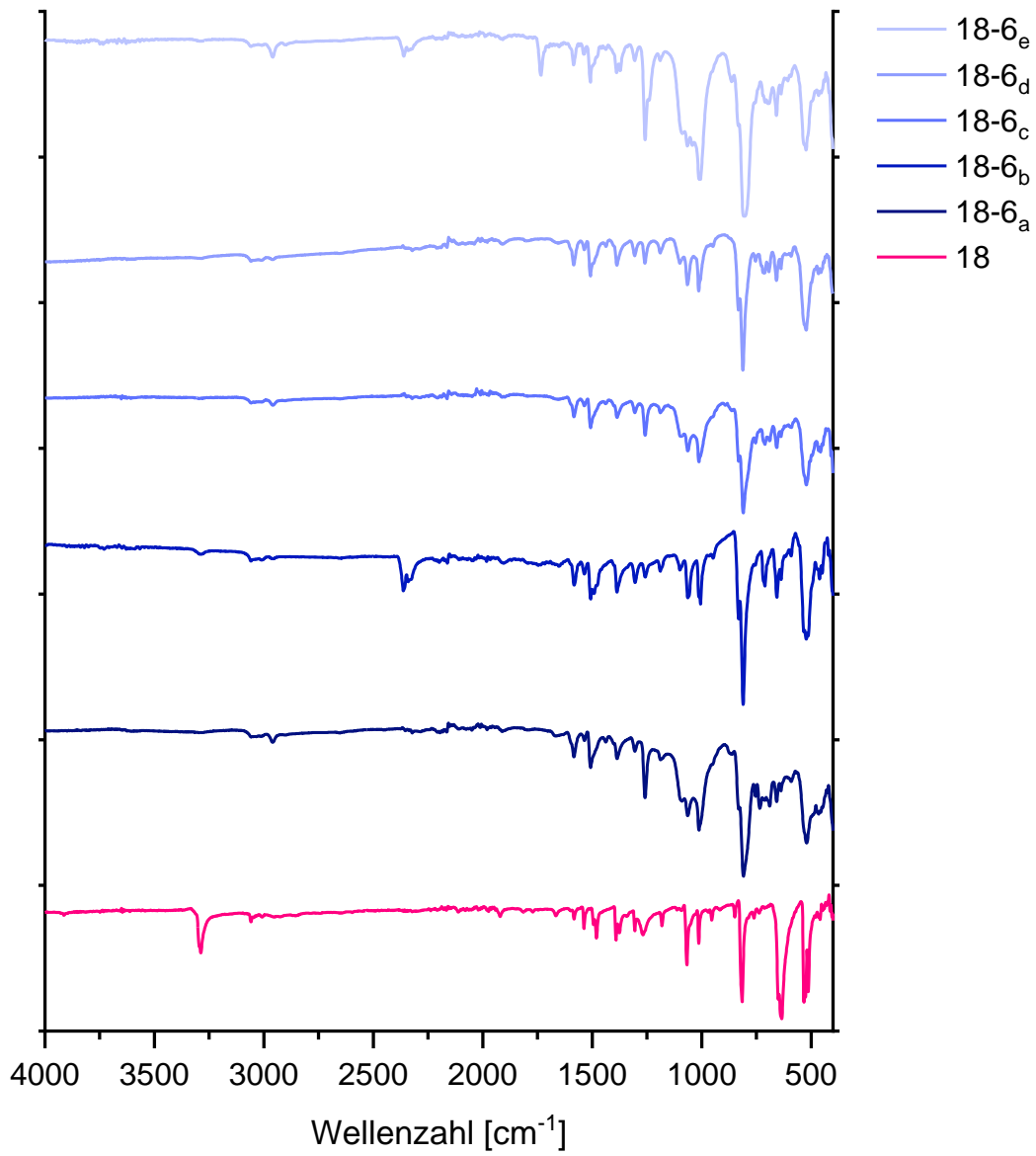
Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

Abbildung 98: IR-Spektren der Polymere **18-6_{a-e}** im Vergleich mit dem des Monomers **18**.

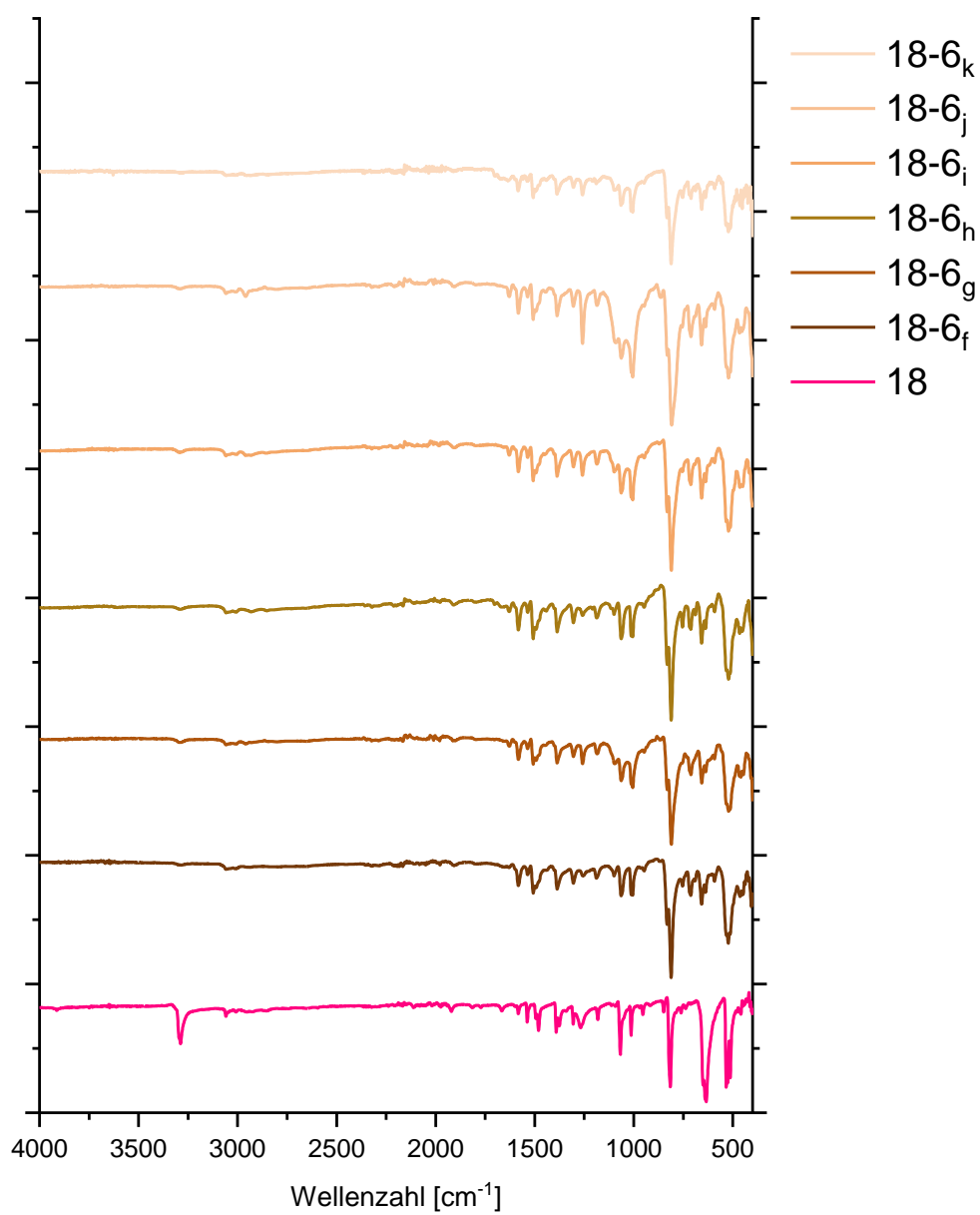
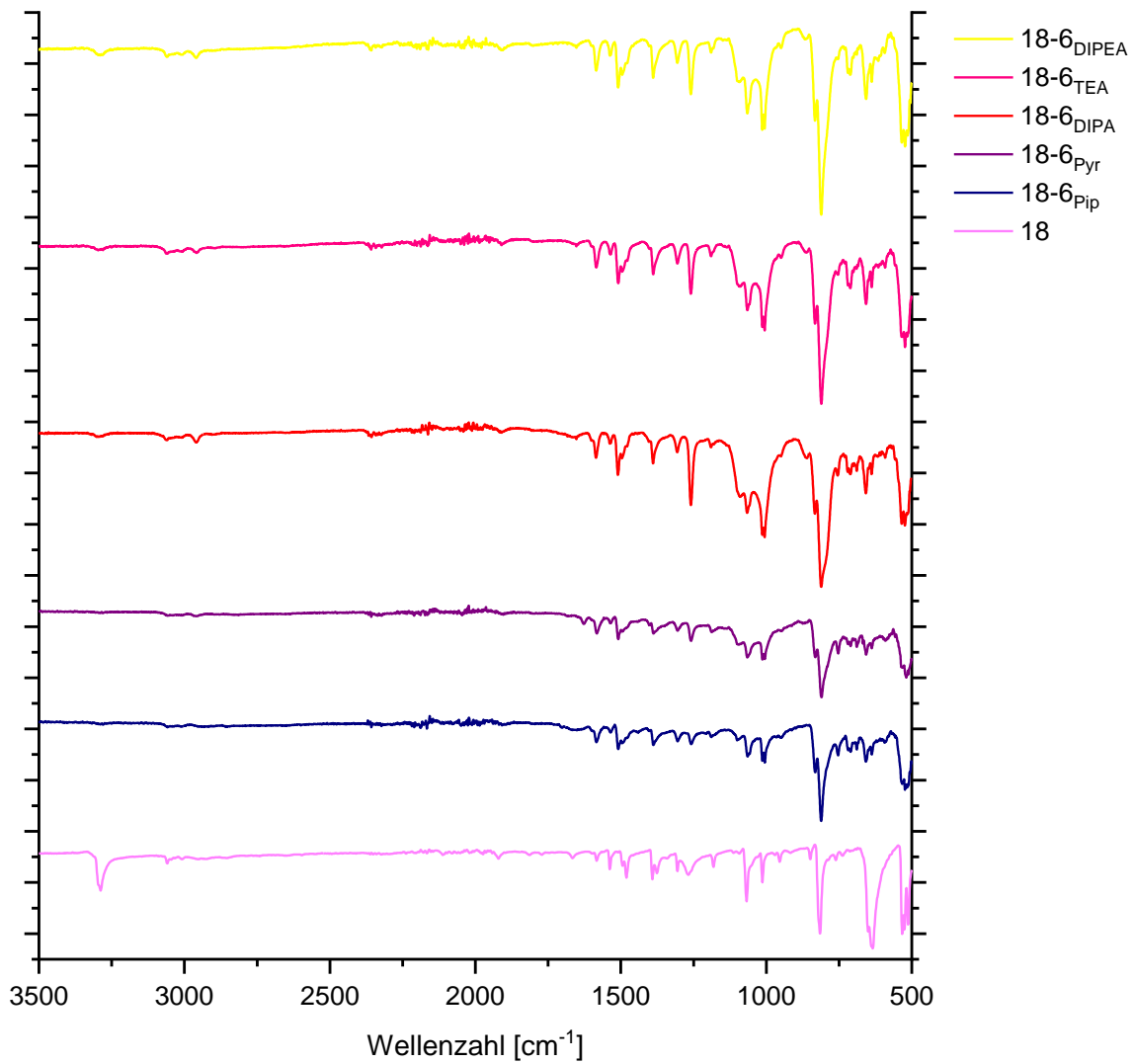


Abbildung 99: IR-Spektren der Polymere **18-6_{a-e}** im Vergleich mit dem des Monomers **18**.

Basenscreening unter PPE-Bedingungen**Abbildung 100:** IR-Spektren der Polymere des Basenscreenings.

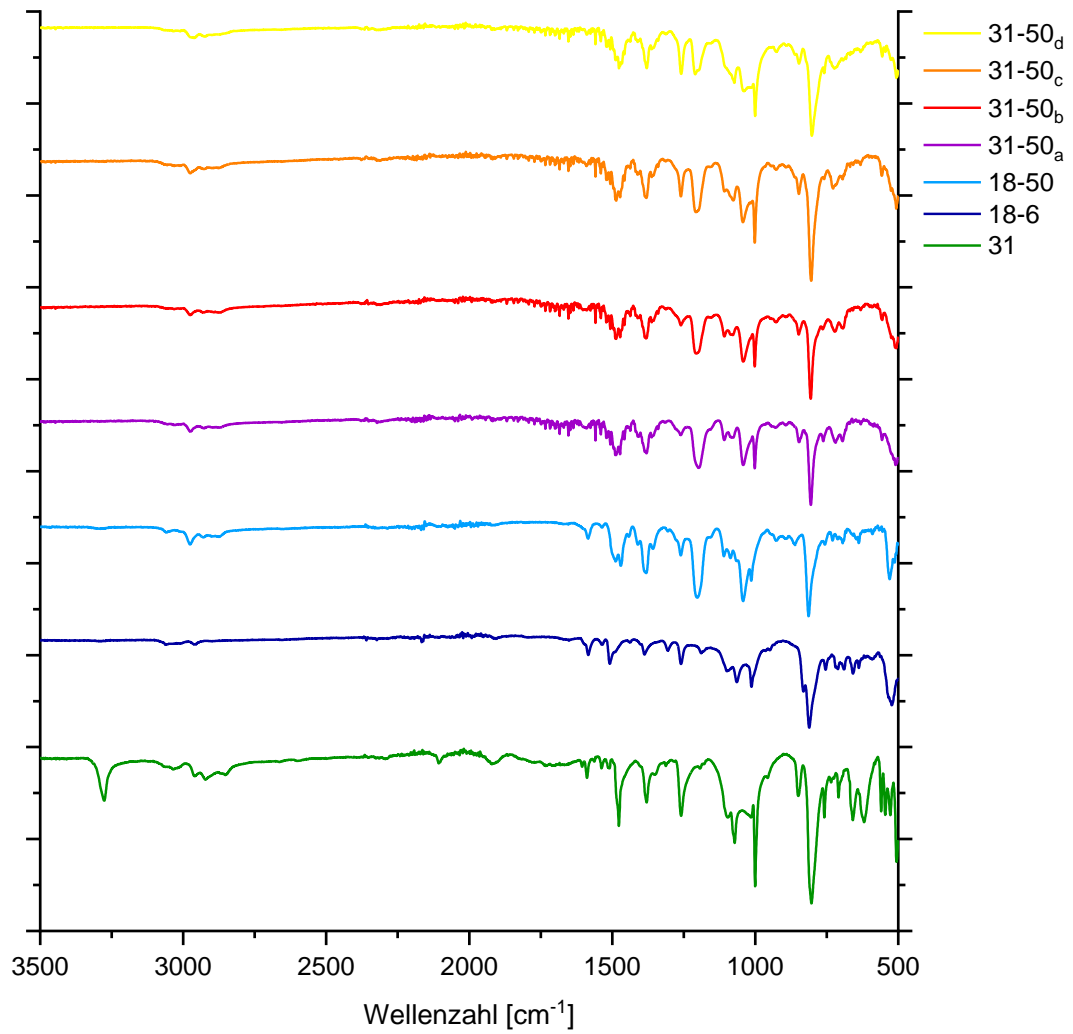
Verlängerung des Monomers für Zinn-zetrierte mikroporöse Polymere

Abbildung 101: IR-Spektren der Polymere **31-50_{a-d}** im Vergleich mit dem des Monomers und denen der Polymere **18-6** und **18-50**.

Cobaltkomplexe

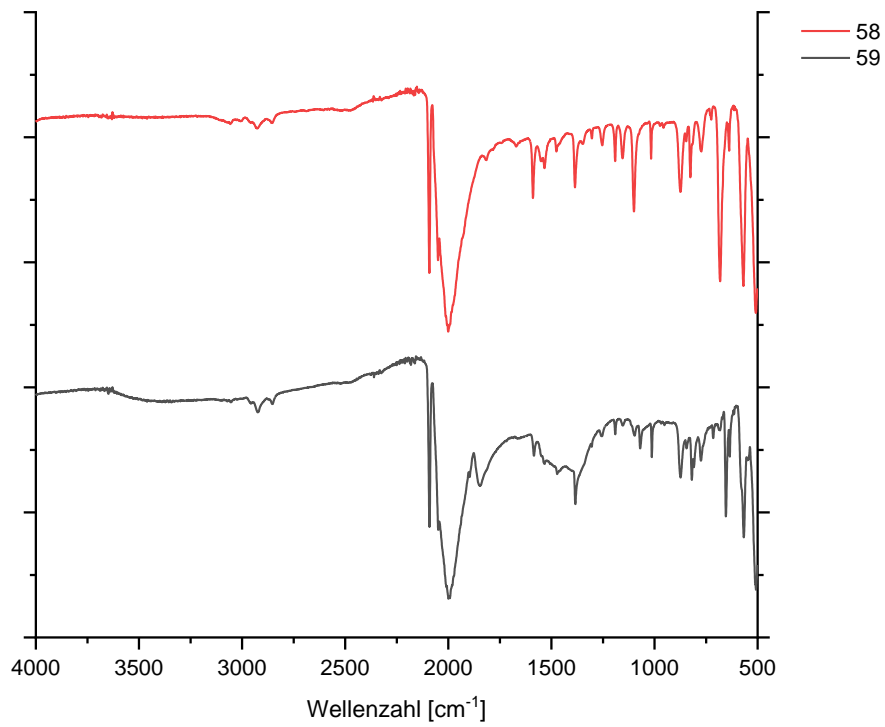
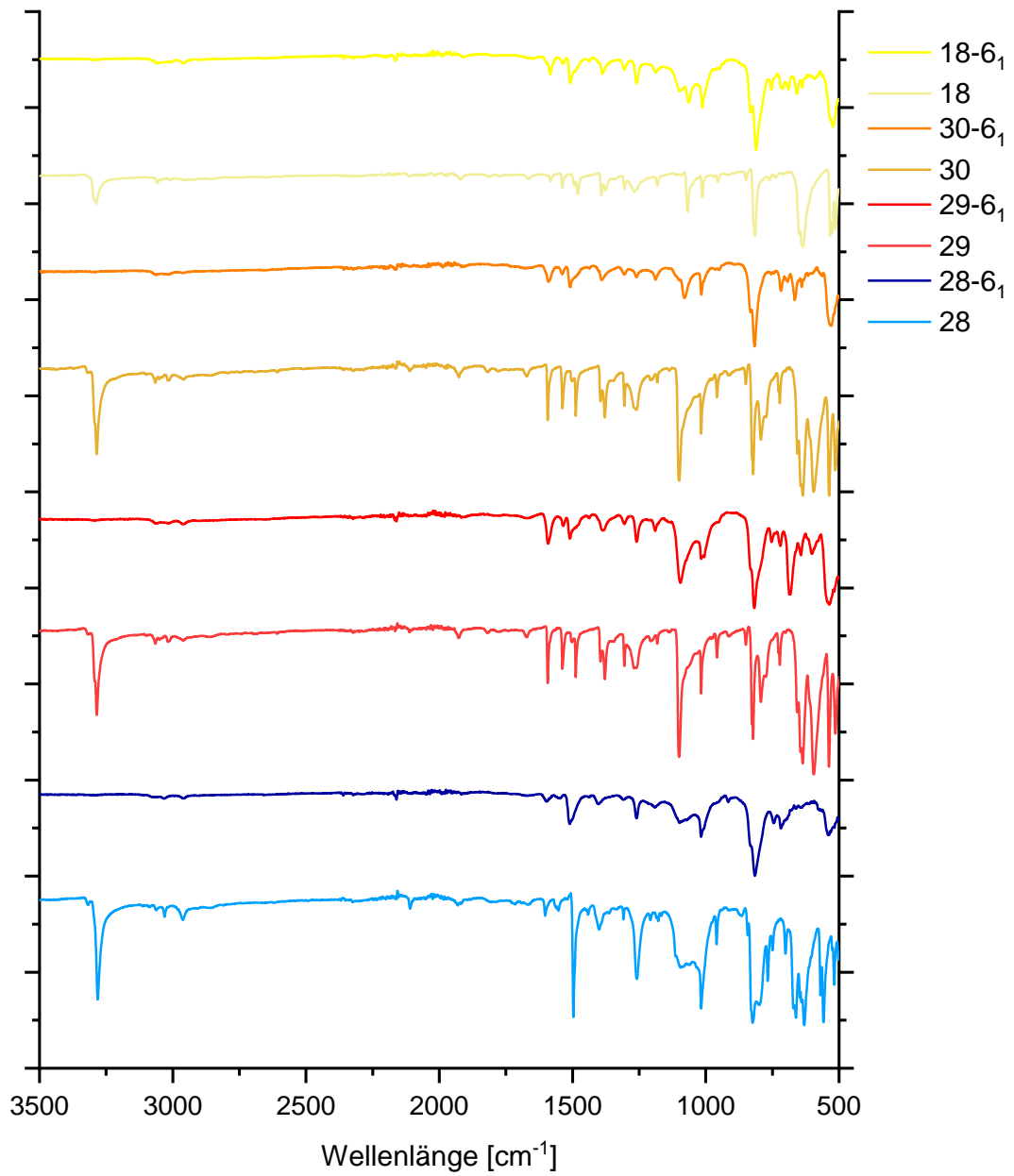


Abbildung 102: IR-Spektren der Cobaltkomplexe **58** und **59**.

Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms**Abbildung 103:** IR-Spektren der Polymerserie 1 im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren.

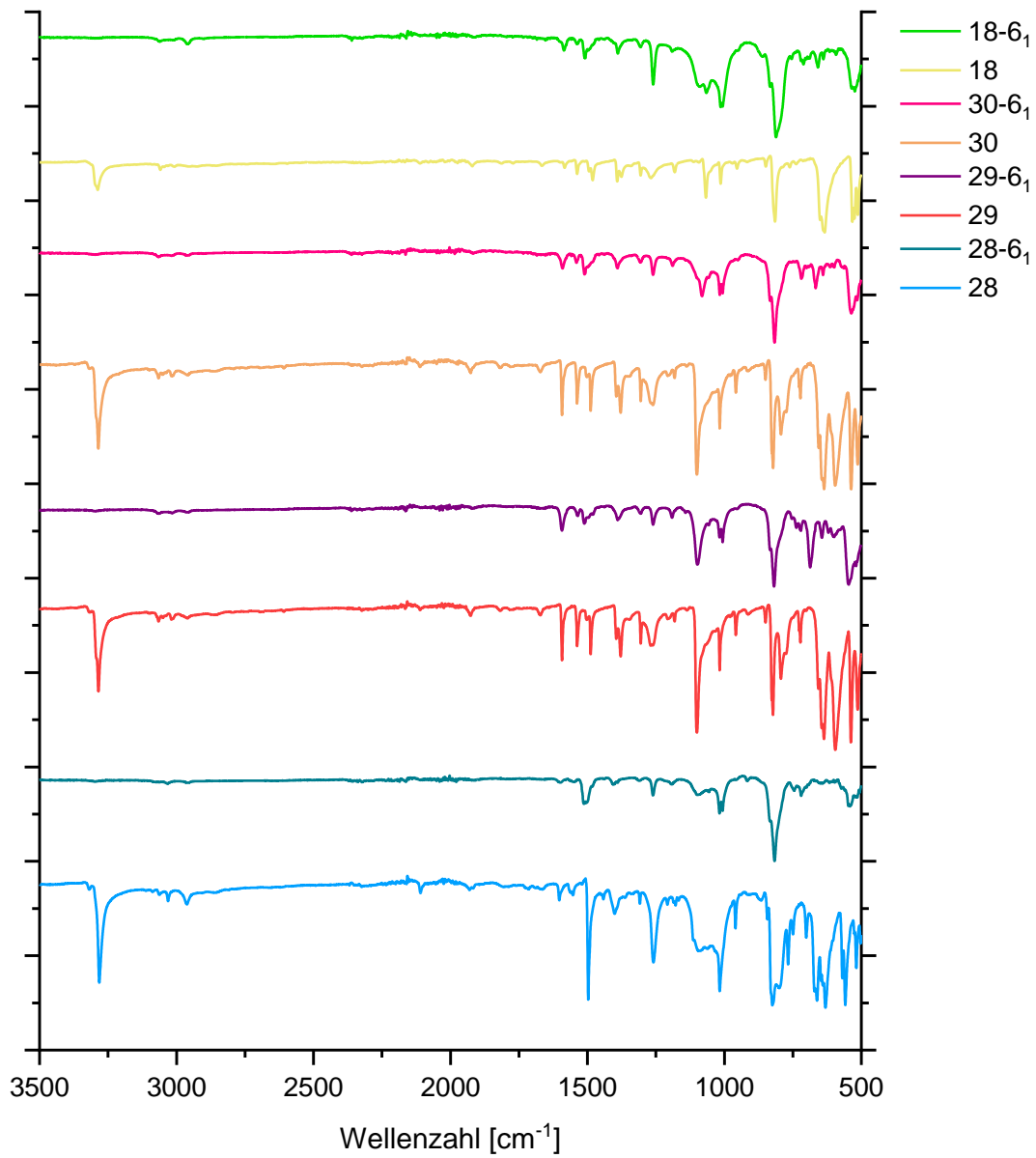


Abbildung 104: IR-Spektren der Polymerserie 2 im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren.

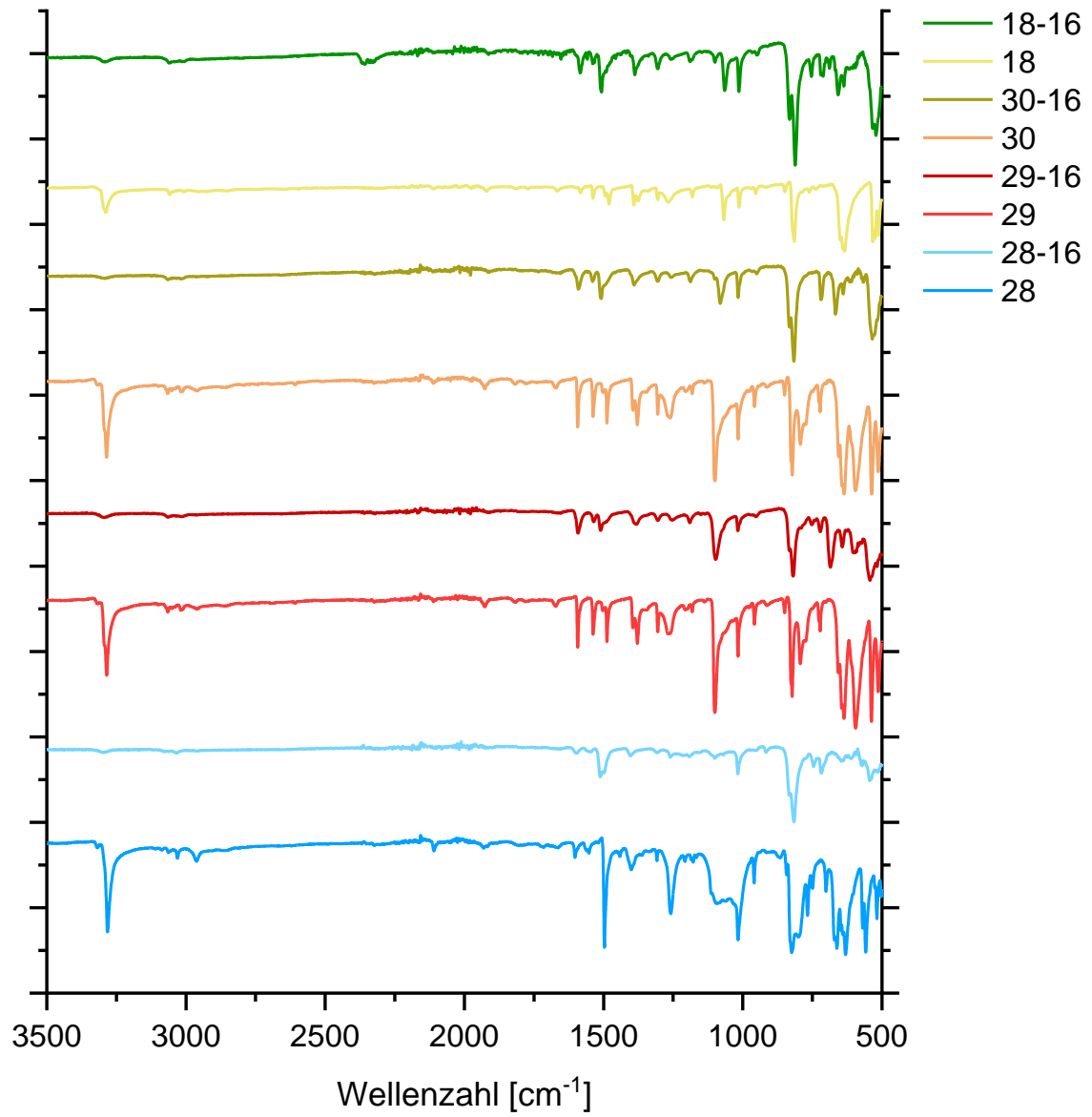
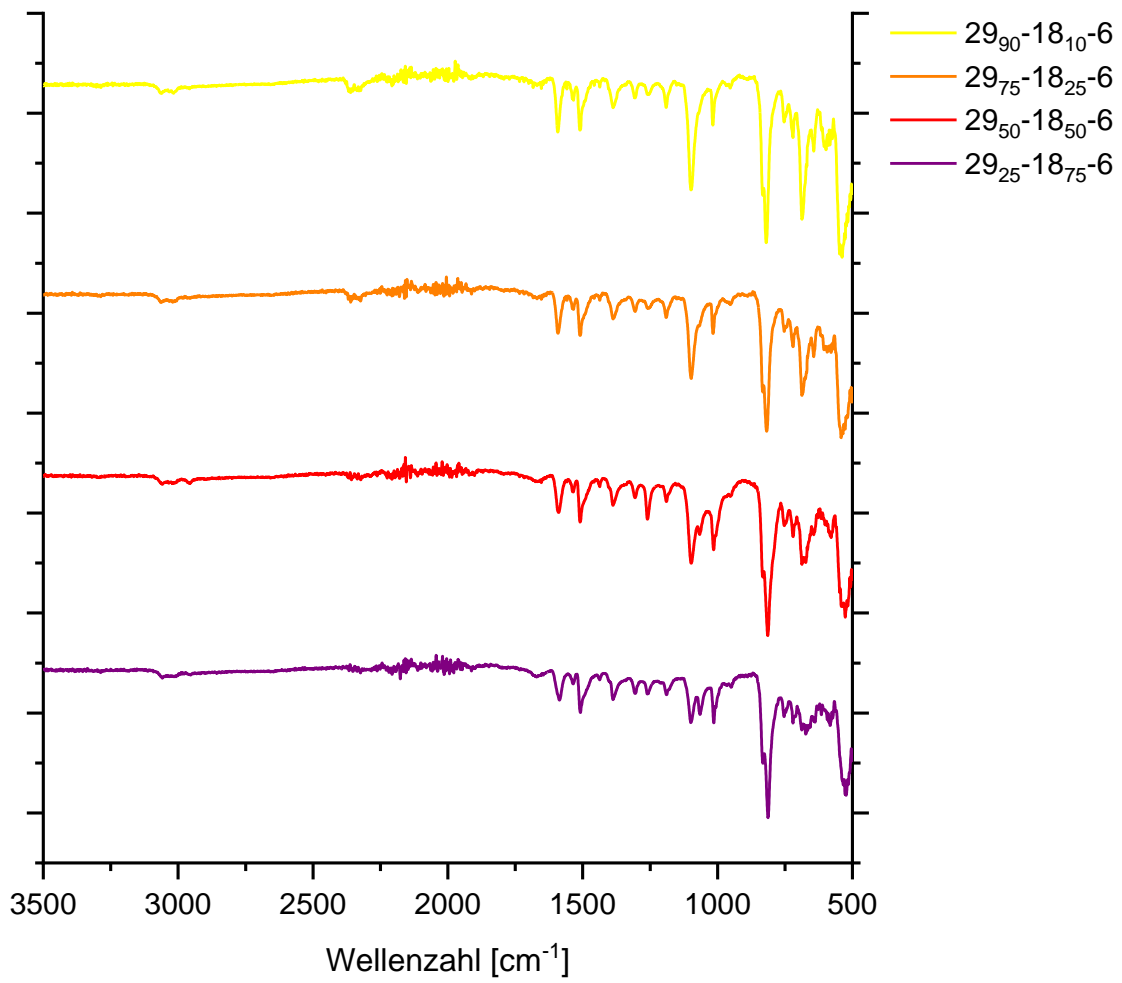


Abbildung 105: IR-Spektren der Polymerserie 3 im Vergleich zu den jeweiligen Monomeren.

Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere**Abbildung 106:** IR-Spektren der „gemischten“ Polymere vor Postmodifikation.

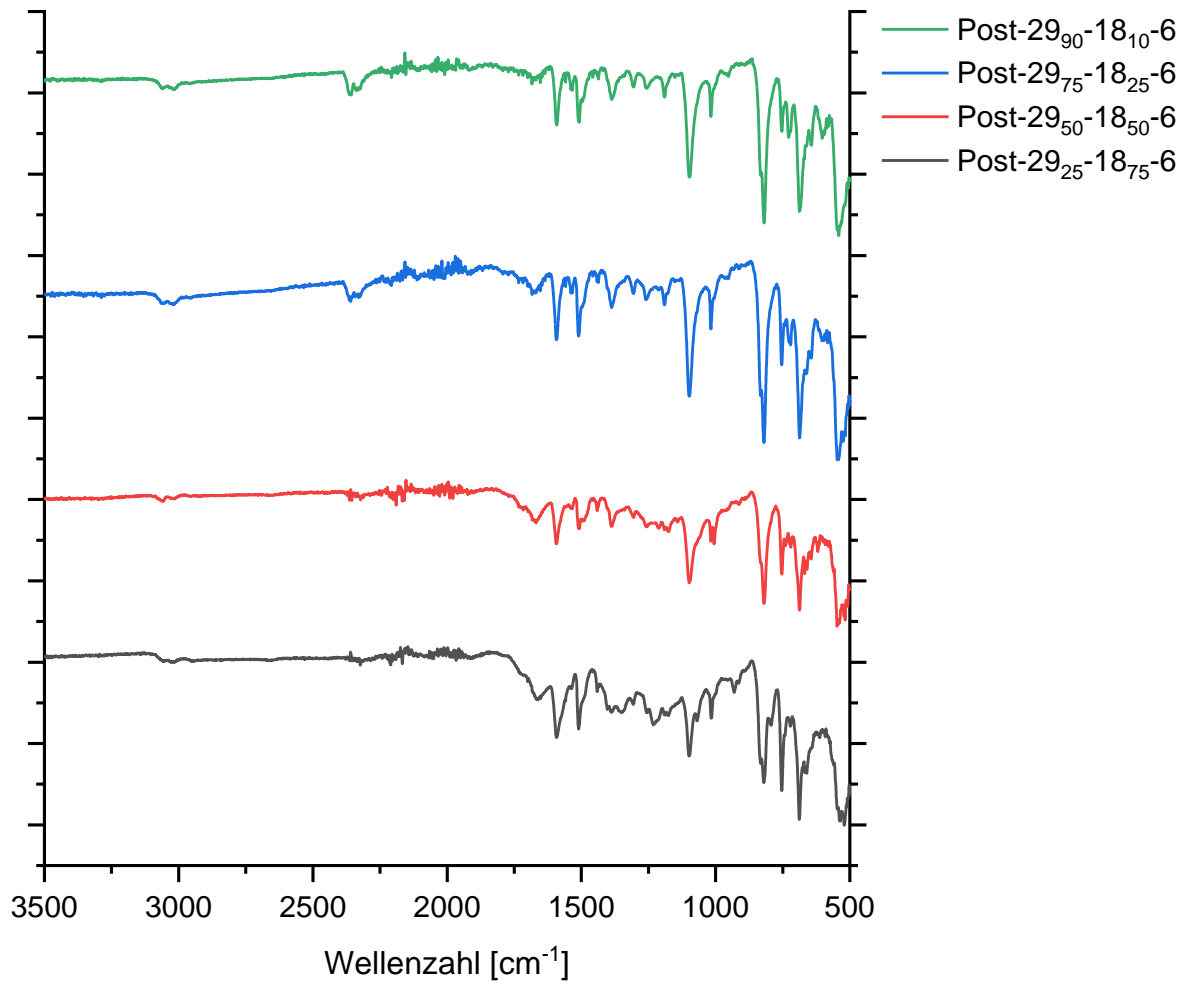
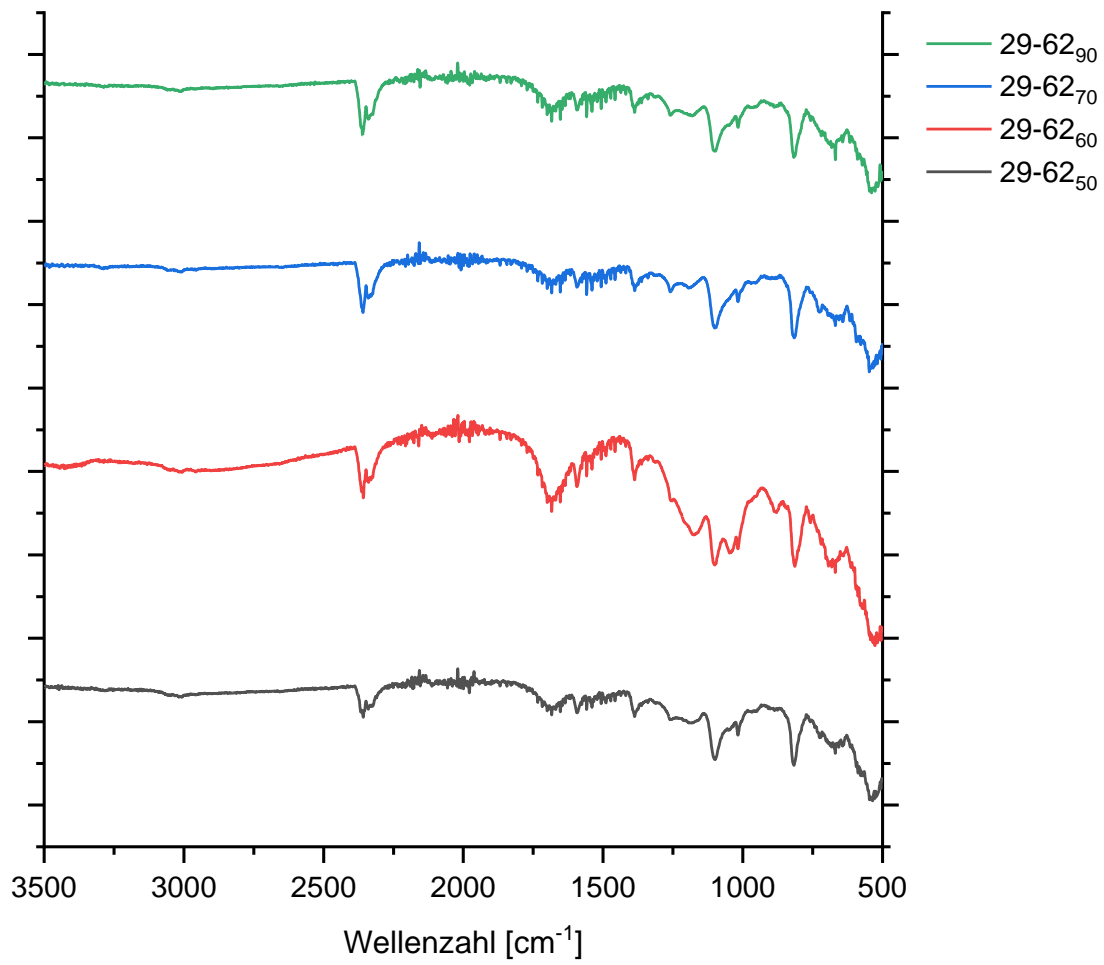


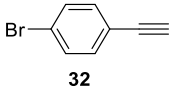
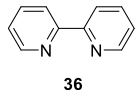
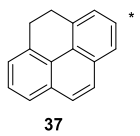
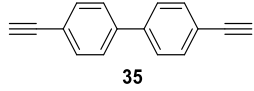
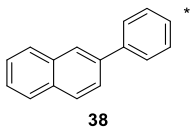
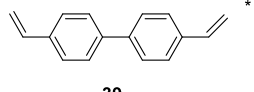
Abbildung 107: IR-Spektren der „gemischten“ Polymere nach Postmodifikation.

Schwefelhaltige organische Polymere für Lithium-Schwefel-Batterien**Abbildung 108:** IR-Spektren der Schwefelpolymere.

8.7 GC-MS-Spektren der Spaltprodukte

Spaltung des Yamamoto-Polymers **PP 26** und des Vergleichspolymers **PP 35**

Tabelle 20: Mittels NIST-Datenbank identifizierte Moleküle im Rahmen der Strukturaufklärung des Yamamoto-Polymers **PP 26**.

Nr	Retentionszeit [min]	Masse zu Ladungsverhältnis, m/z	Anteil im Spektrum in %**	Zugeordnetes Molekül
1	6.53	206.9	2.44	 32
2	9.07	206.8	1.82	 36
3	10.98	206.9	0.86	 37
4	11.56	202.0	76.63	 35
5	11.73	206.9	7.13	 38
6	12.20	206.9	2.52	 39

*laut National Institute of Standards and Technology (NIST) MS Datenbank.** Summe ergibt nicht 100%, da die übrigen Signale keinen passenden Molekülen zugeordnet werden konnten.

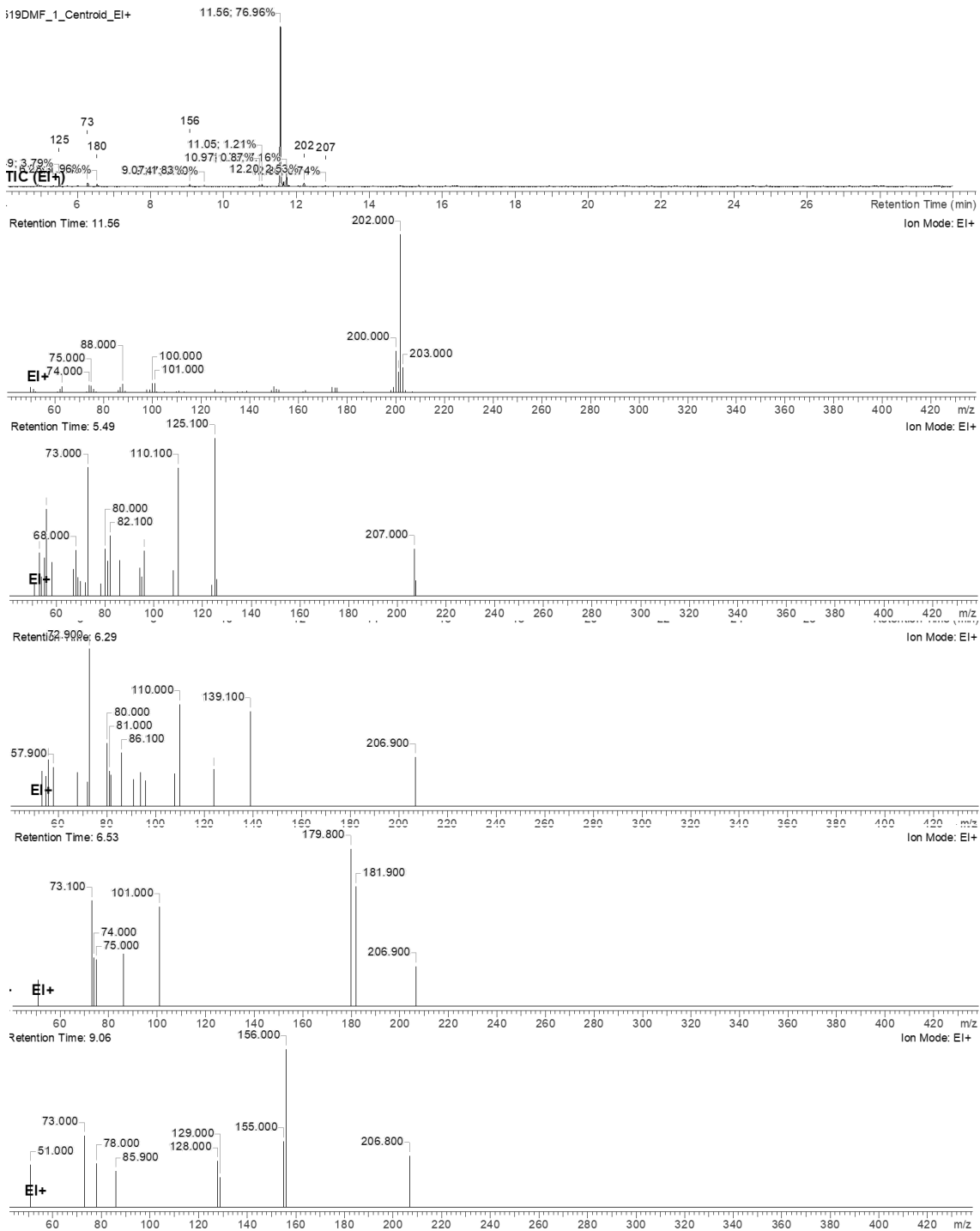
1. Spalt-Reagenzien: DMF, NEt_3 

Abbildung 109: GC-MS-Spektrum und Massespuren der löslichen Spaltprodukte von PP 26.

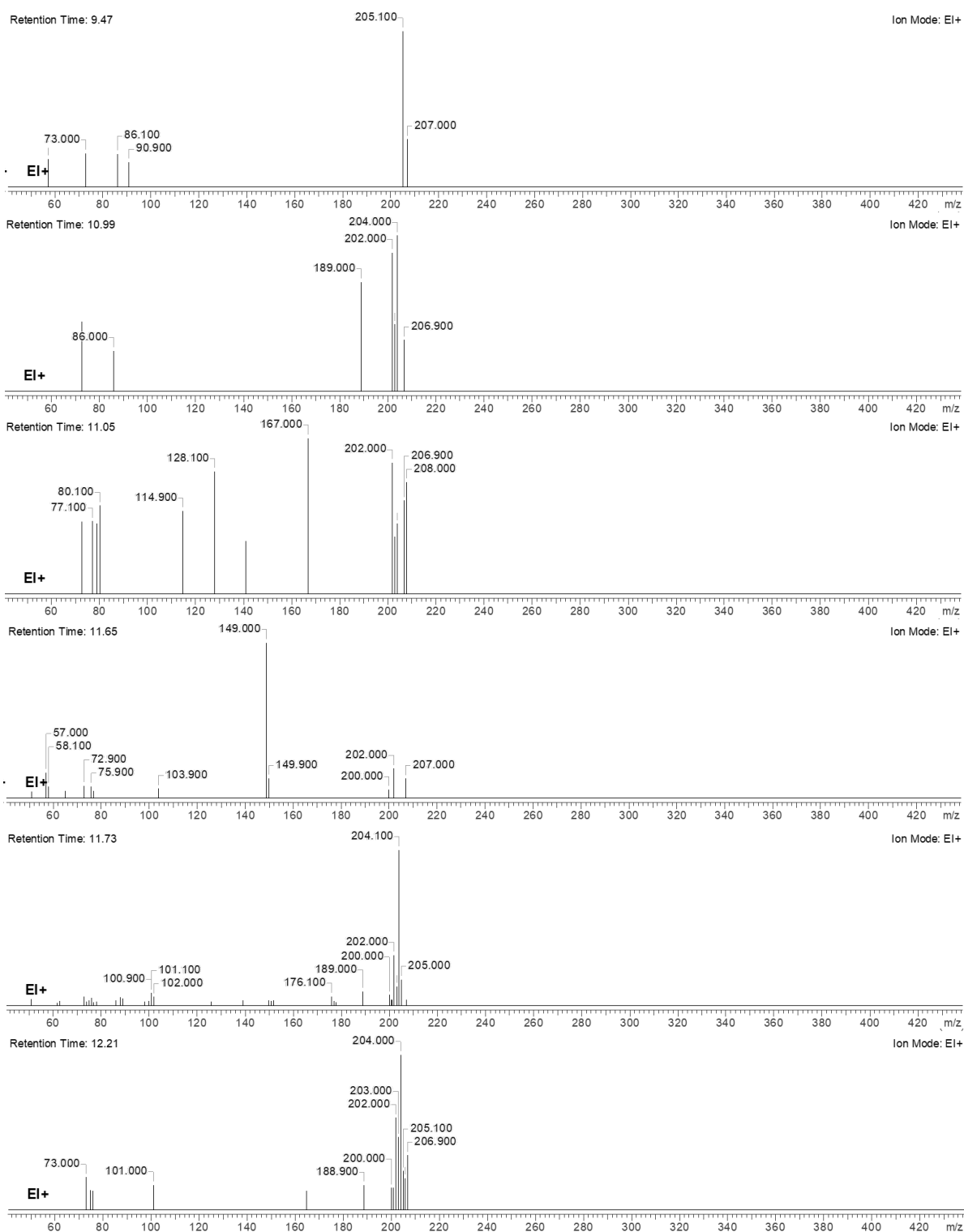


Abbildung 110: Fortführung der Massespuren des GC-MS-Spektrums der löslichen Spaltprodukte von PP 26.

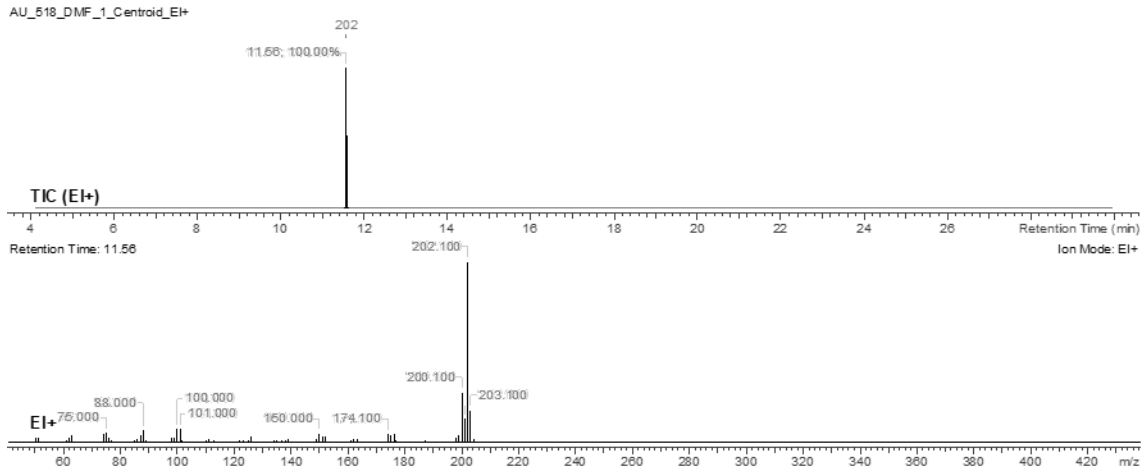


Abbildung 111: GC-MS-Spektrum der löslichen Spaltprodukte von PP 35.

2. Spaltreagenzien: K_2CO_3 in THF/MeOH

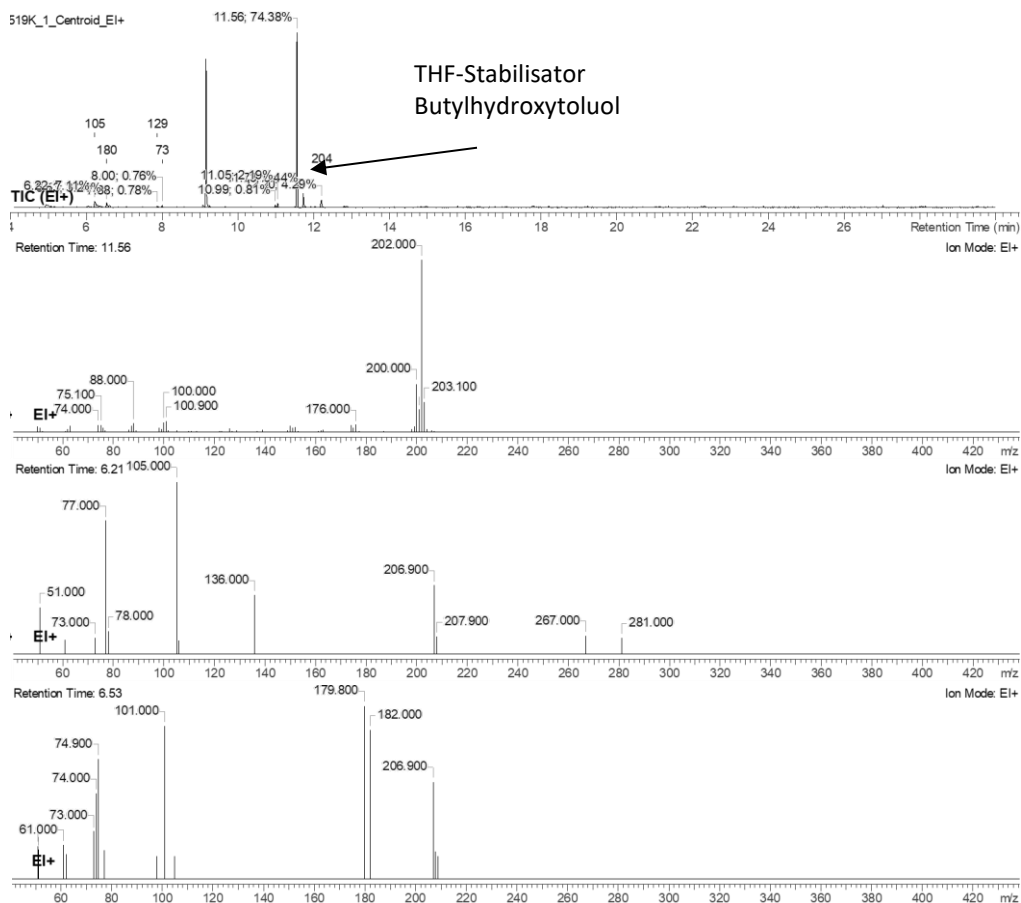


Abbildung 112: GC-MS-Spektrum der löslichen Spaltprodukte von PP 26.

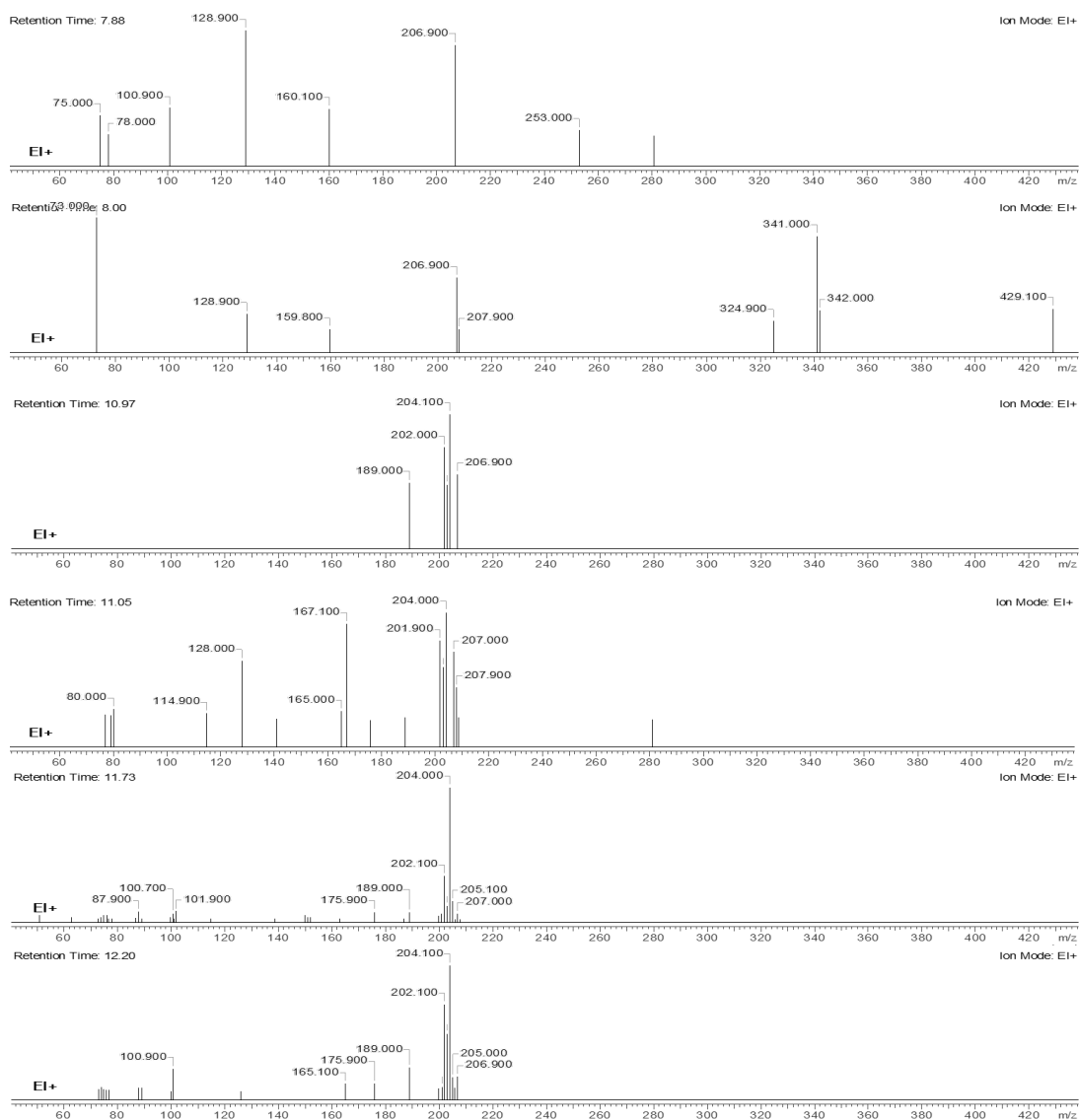


Abbildung 113: Fortführung der Massespuren des GC-MS-Spektrums der löslichen Spaltprodukte von PP 26.

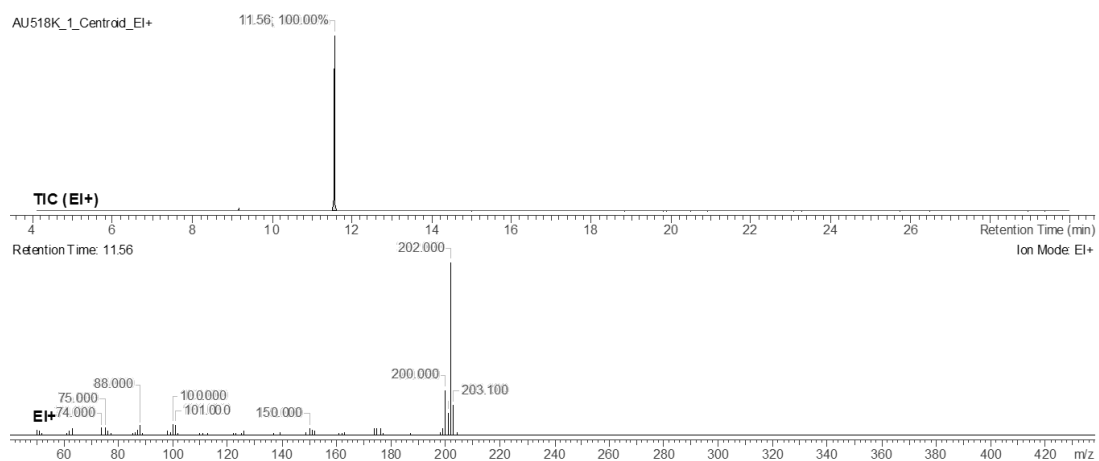
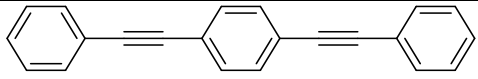
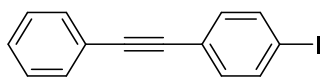
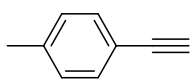
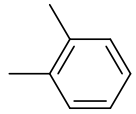
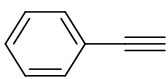
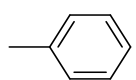
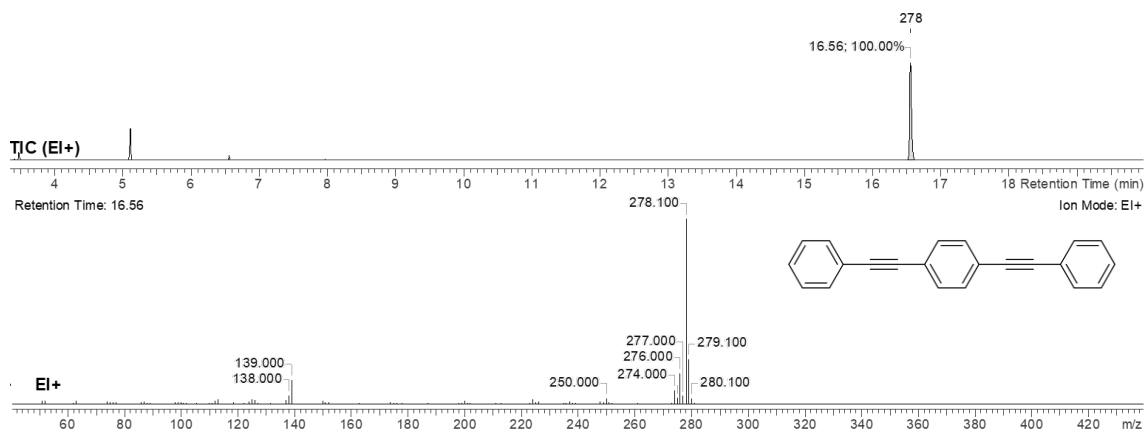


Abbildung 114: GC-MS-Spektrum der löslichen Spaltprodukte von PP 35.

Spaltung Zinn-zentrierter Polymere mit Chloressigsäure, vgl. Kapitel 4.2.2.2

Tabelle 21: Zusammenfassung der detektierten Verbindungen.

Nr	Retentionszeit [min]	Masse zu Ladungsverhältnis m/z	Zugeordnetes Molekül
1	16.57	278.1	 Spaltprodukt
2	12.95	303.9	 Spaltprodukt
3	9.10	196.0	Schliffett
4	6.56	355.0	Schliffett
5	5.11	281.0	Schliffett
6	5.08	116.0	 Lösungsmittel
7	4.10	106.1	 Lösungsmittel
8	3.97	102.0	 Spaltprodukt
9	2.83	91.2	 Lösungsmittel

**Abbildung 115:** GC-MS-Spektrum nach Spaltung von **18-6_a**.

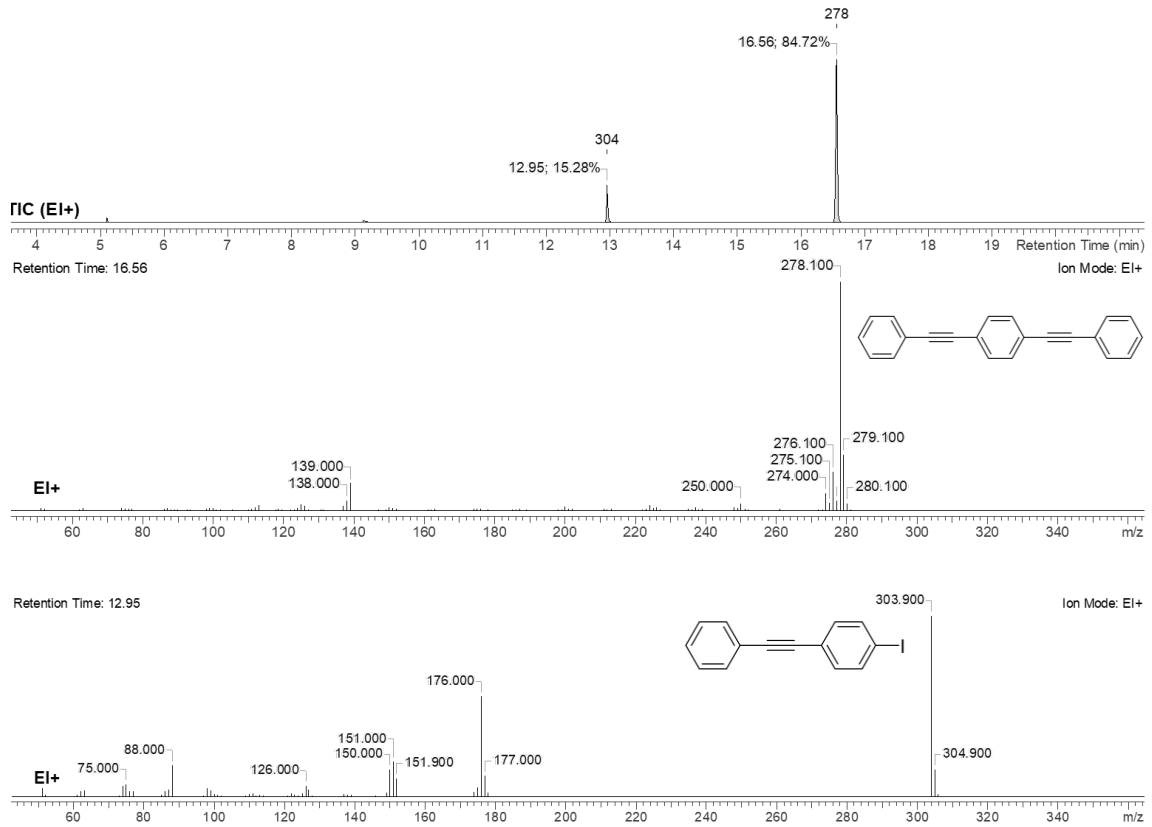


Abbildung 116: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6b.

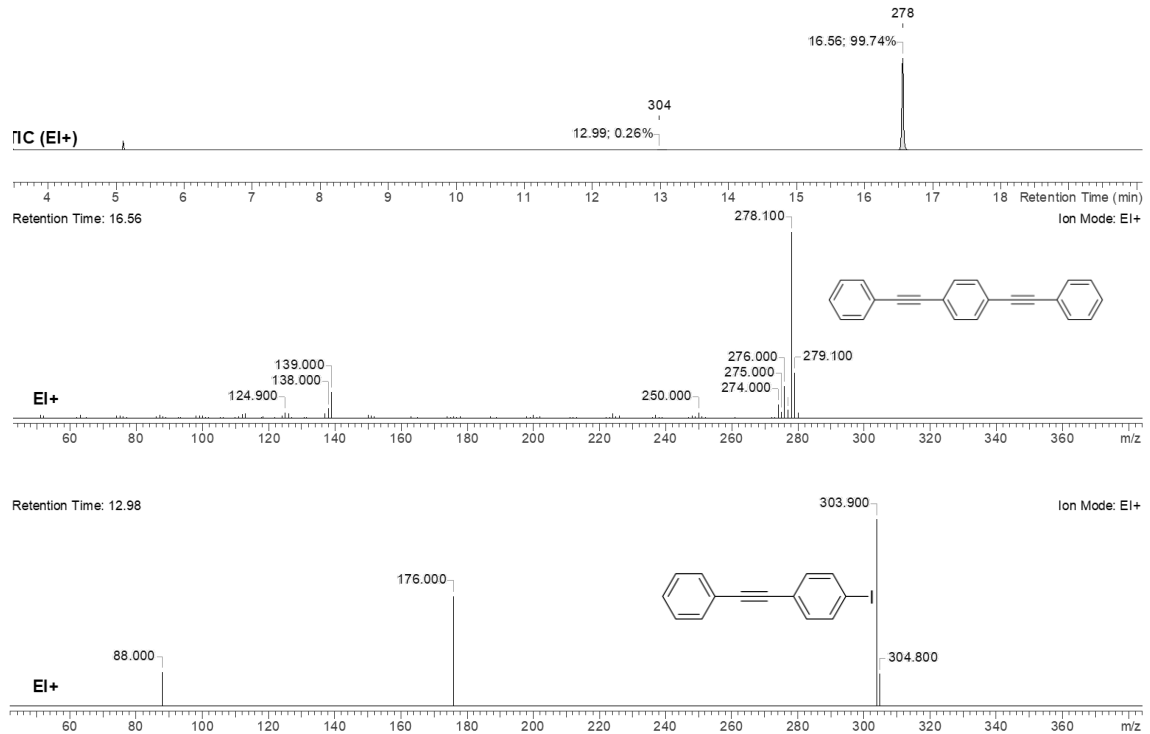
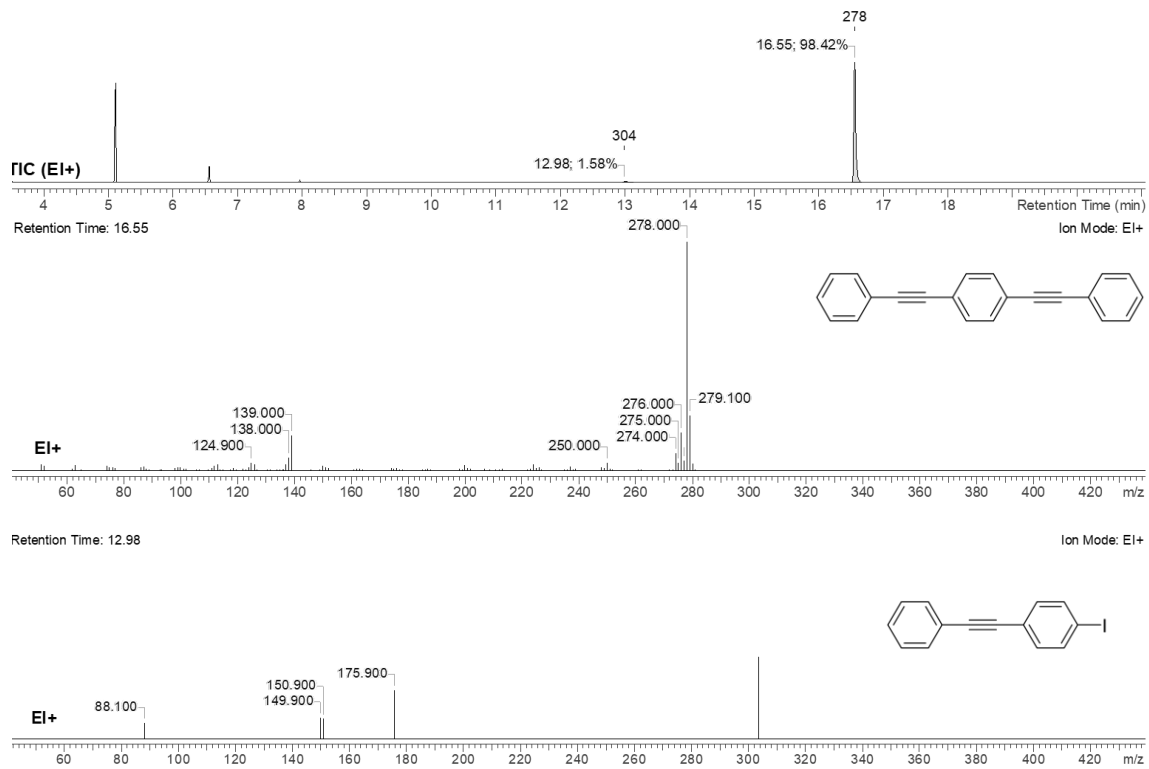
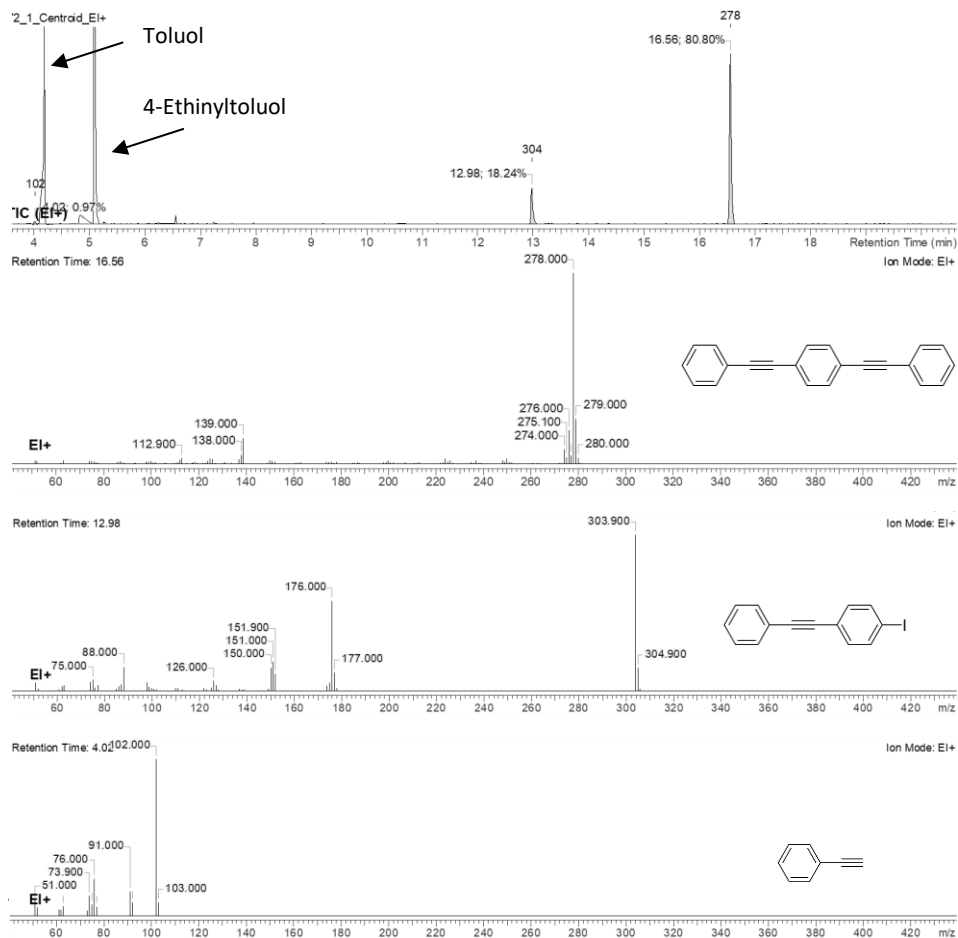
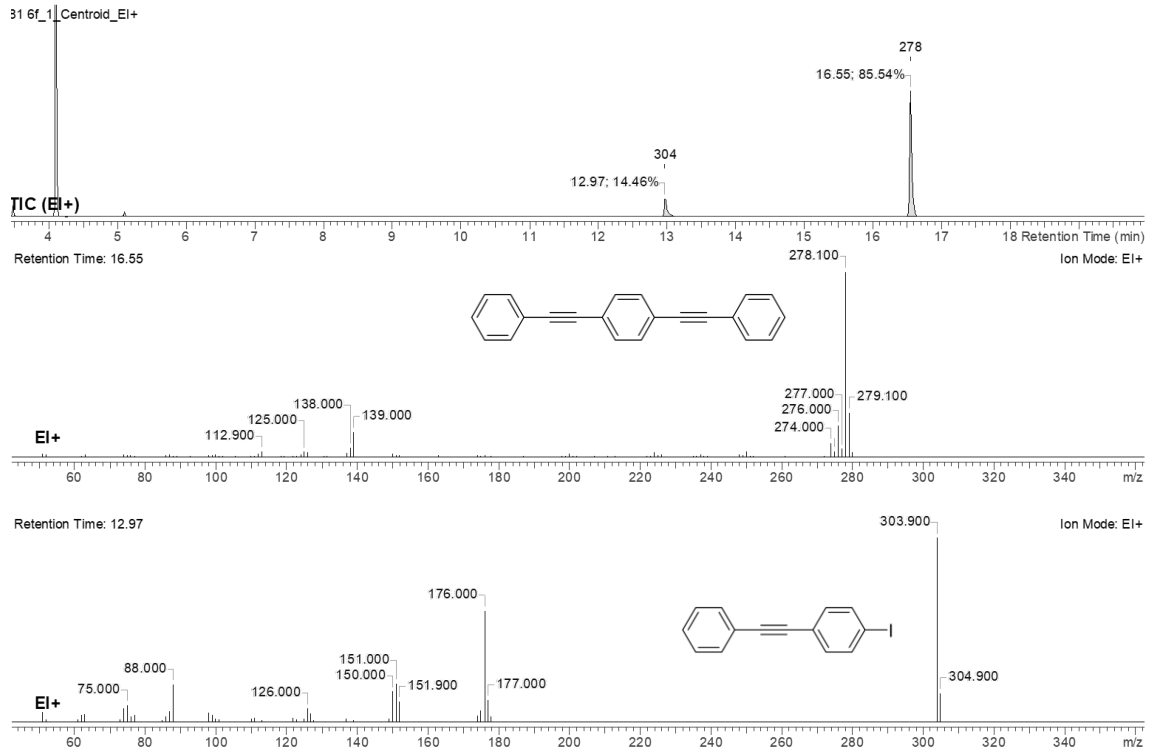
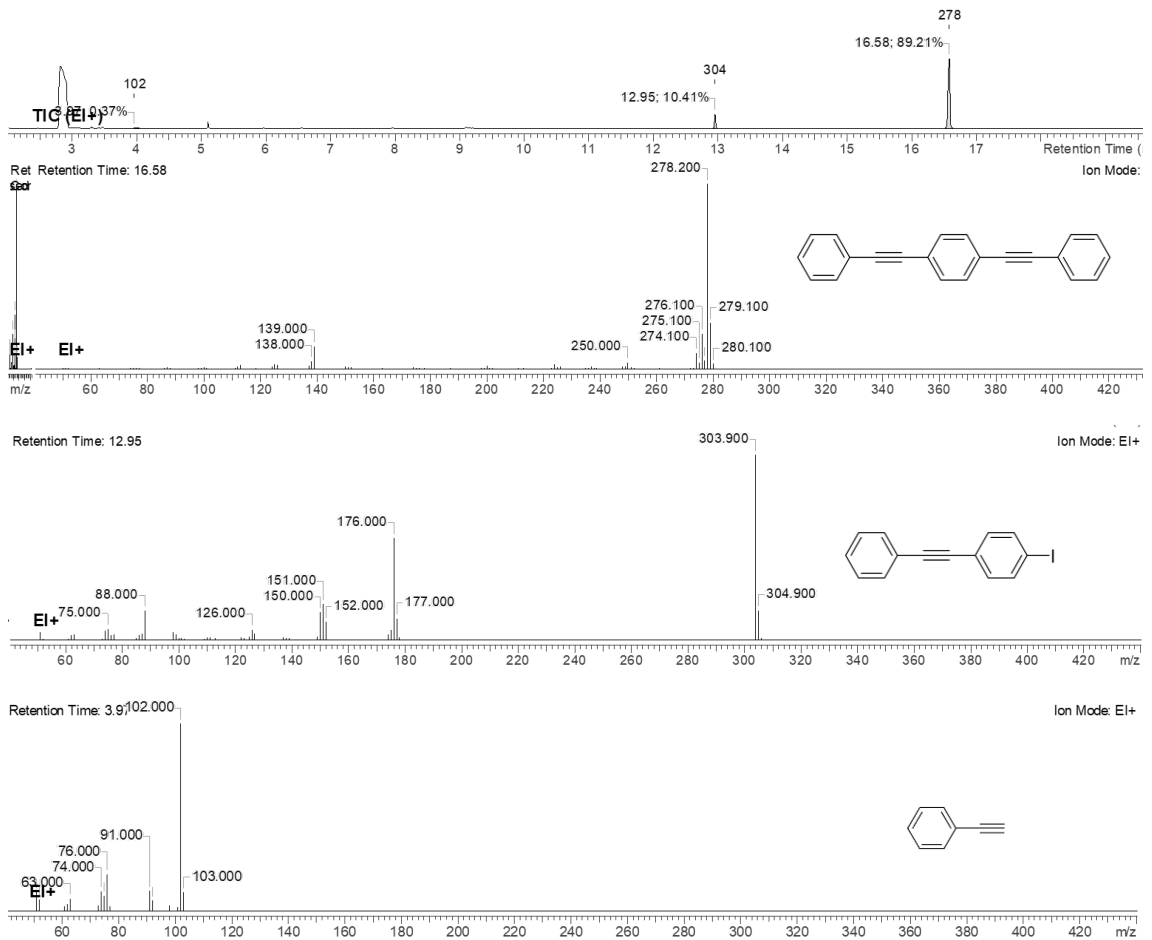
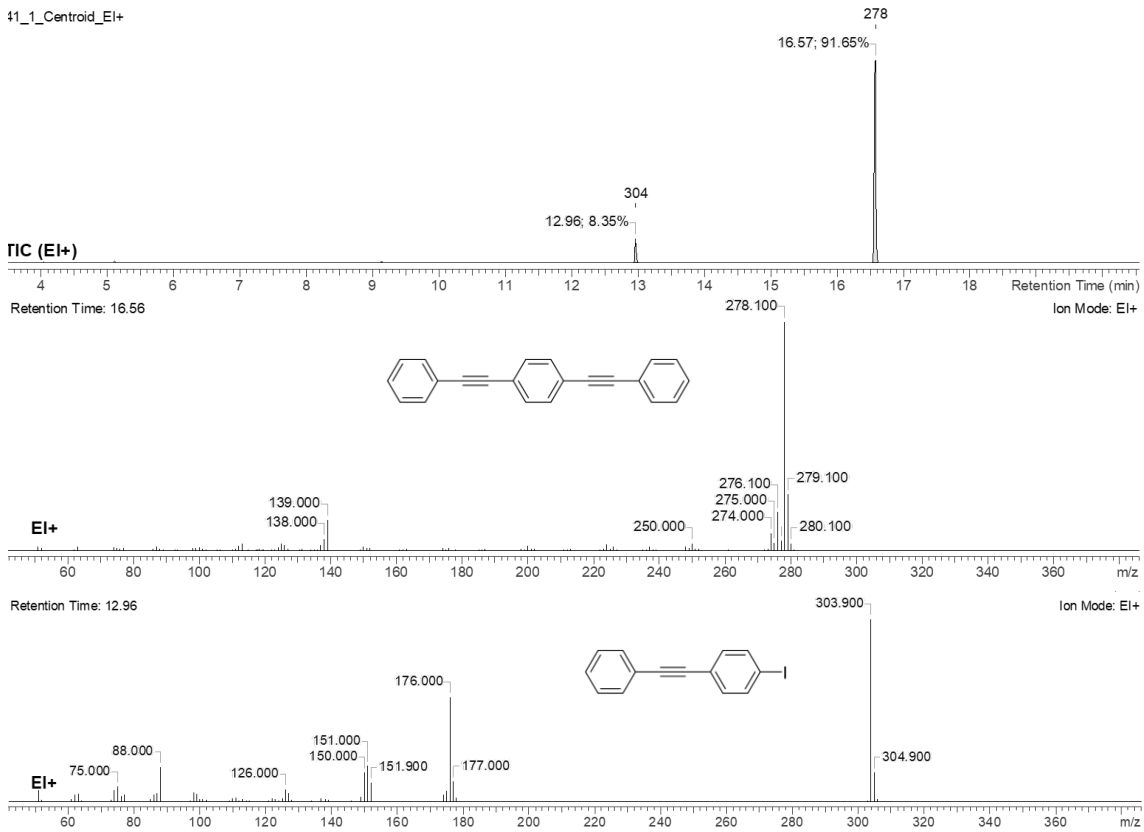
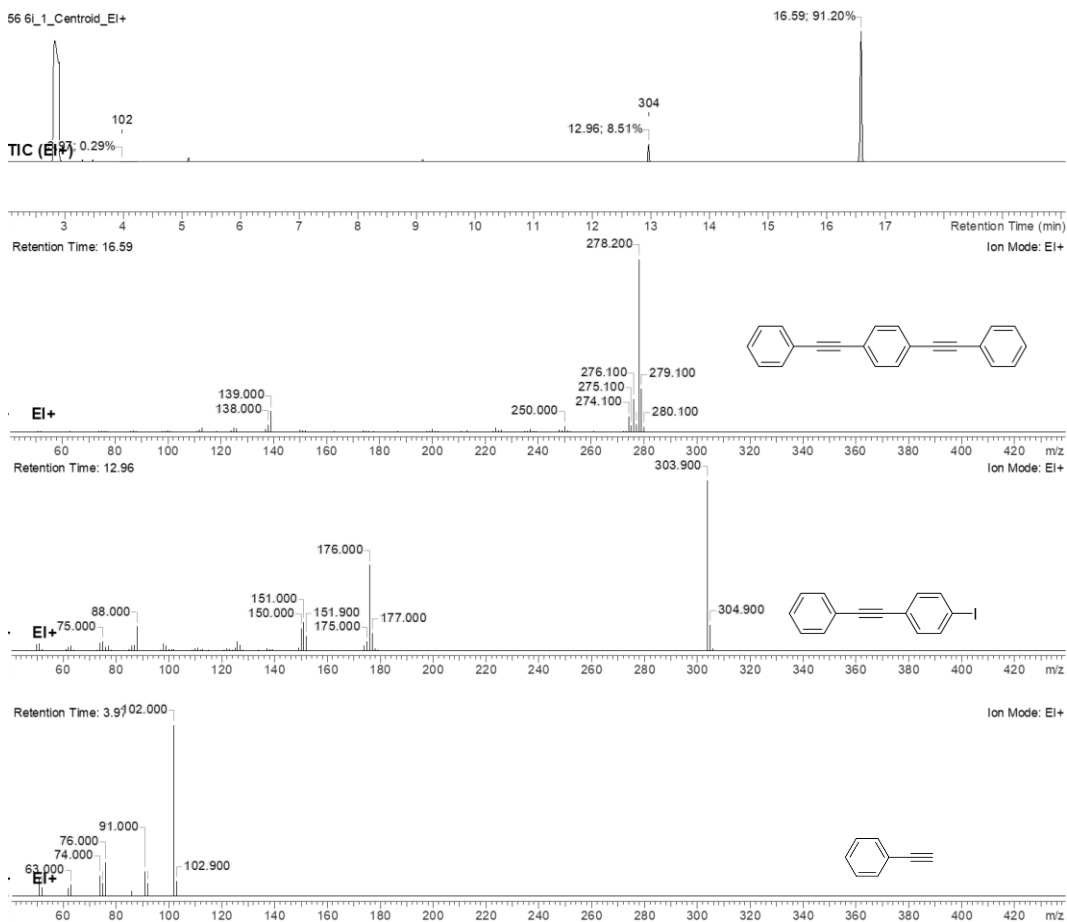


Abbildung 117: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6c.

Abbildung 118: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6_d.Abbildung 119: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6_e.

Abbildung 120: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6_f.Abbildung 121: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6_g.

Abbildung 122: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6_n.Abbildung 123: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6_n.

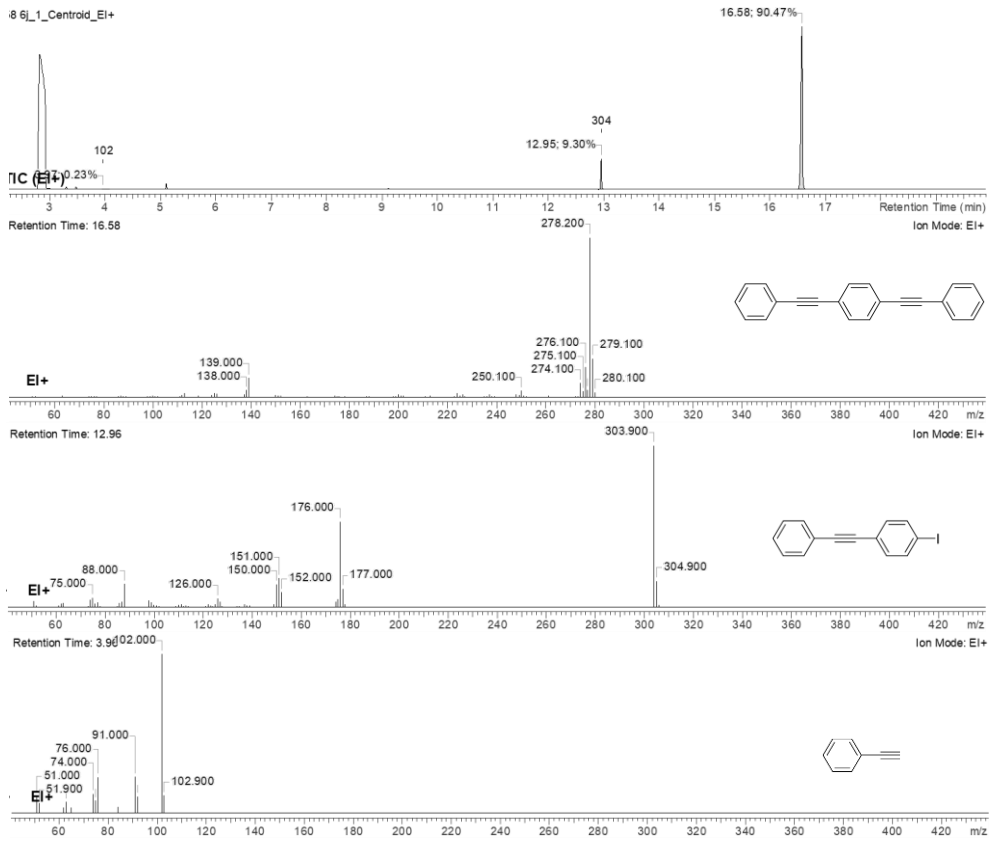


Abbildung 124: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6j.

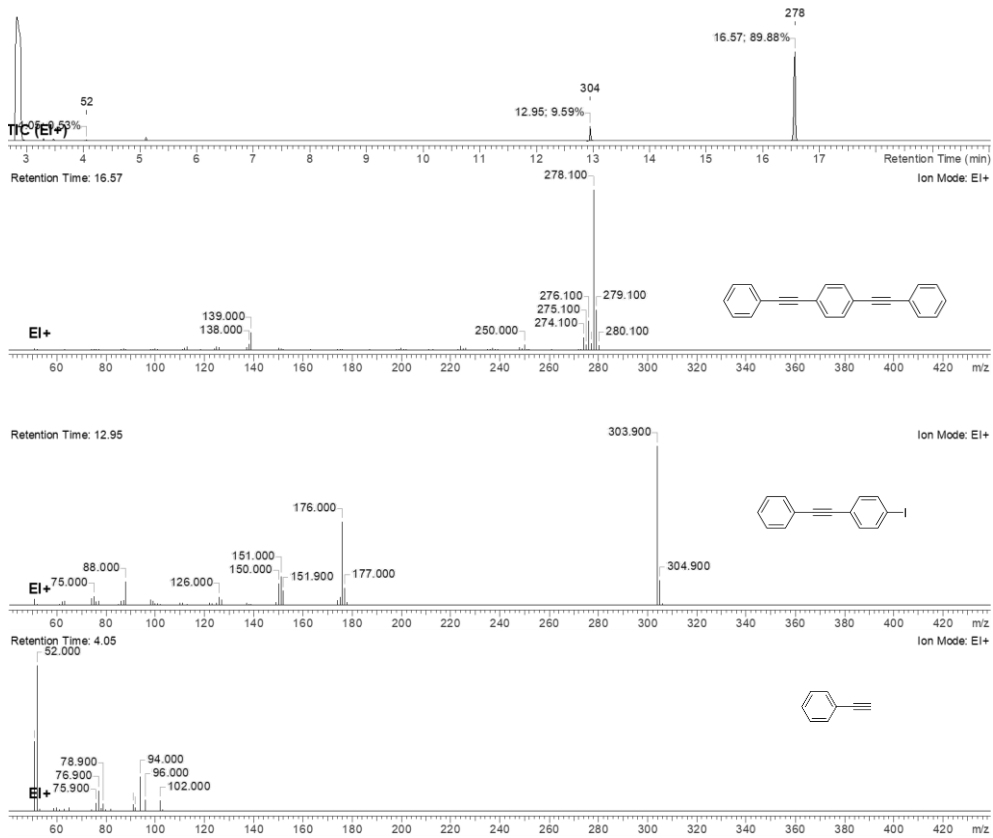


Abbildung 125: GC-MS-Spektrum nach Spaltung von 18-6k.

8.8 Festkörper-Absorptionsspektren

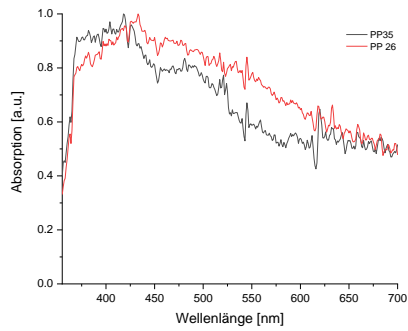


Abbildung 126: Festkörper-Absorptionsspektren von Yamamoto-Polymer **PP 26** und Vergleichsmaterial **PP 35**.

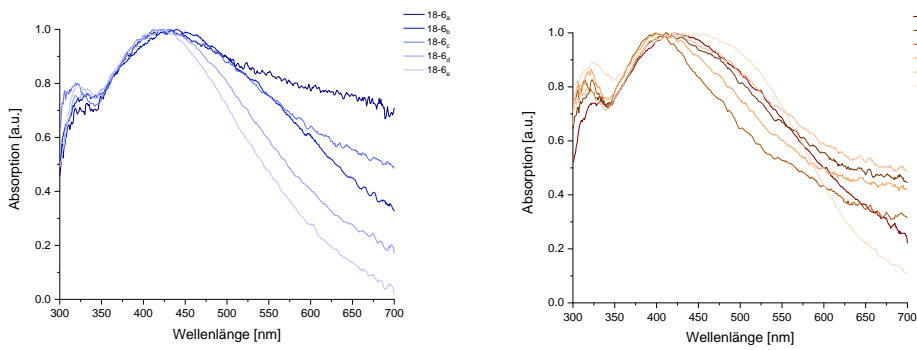


Abbildung 127: Festkörper-Absorptionsspektren der Polymere **18-6_{a-k}**.

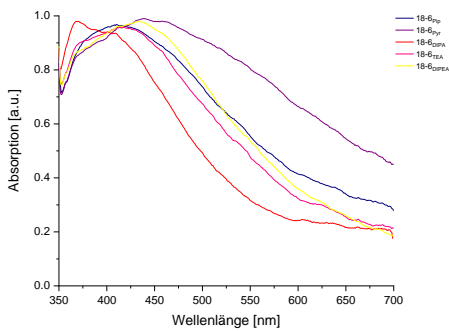


Abbildung 128: Festkörper-Absorptionsspektren der Polymere des Basenscreenings.

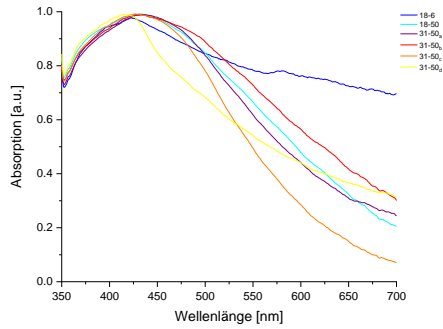


Abbildung 129: Festkörper-Absorptionsspektren der Polymere **31-50_{a-d}** und **18-6** und **18-50** zum Vergleich.

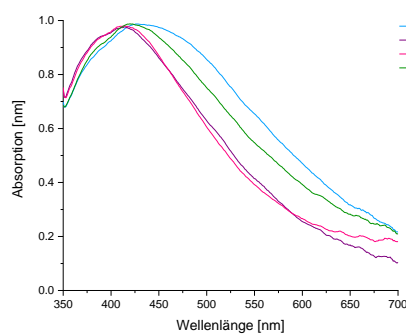
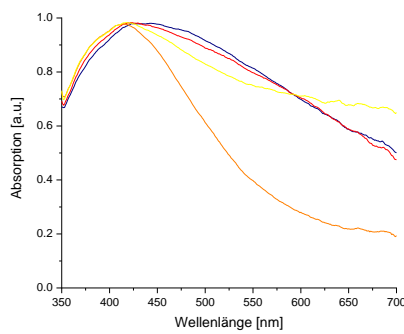


Abbildung 130: Festkörper-Absorptionsspektren der Polymerserien 1 und 2.

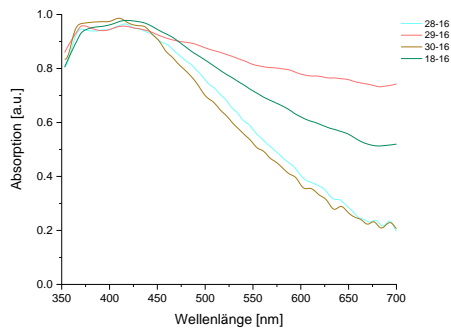


Abbildung 131: Festkörper-Absorptionsspektren der Polymerserie 3.

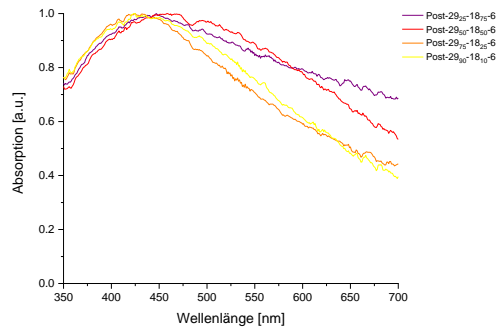
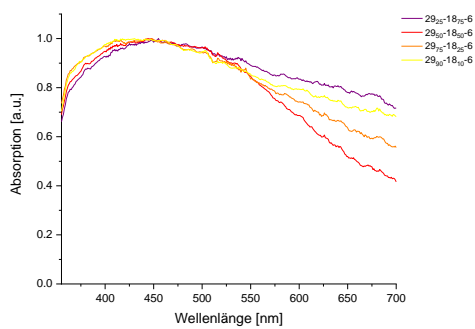


Abbildung 132: Festkörper-Absorption der „gemischten“ Polymere vor (links) und nach (rechts) Postmodifikation.

8.9 Lebensdauer angeregter Zustände der Polymere

Poröse Polymere durch Yamamoto-Kupplung

Tabelle 22: Fluoreszenzlebensdauer für das Yamamoto-Polymer **PP 26** und das Vergleichsmaterial **PP 35** im Festkörper und in Suspension.

Nr	Festkörper	Suspension (THF, 1mg/mL)
PP 26	t ₁ = 0.51 ns (51.3%)	t ₁ = 0.51 ns (48.6%)
	t ₂ = 0.08 ns (27.0%)	t ₂ = 0.08 ns (25.5%)
	t ₃ = 1.96 ns (21.7%)	t ₃ = 1.92 ns (25.9%)
PP 35	t ₁ = 0.54 ns (53.6%)	t ₁ = 0.53 ns (45.2%)
	t ₂ = 0.08 ns (25.7%)	t ₂ = 0.08 ns (19.1%)
	t ₃ = 2.06 ns (20.7%)	t ₃ = 1.66 ns (35.7%)

Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere durch Sonogashira-Reaktion

Tabelle 23: Fluoreszenzlebensdauer der Polymere 18-6_{a-k} und der Modellverbindung 43 in Suspension.

Nr	Katalysator	Lösungsmittel	Base	Reaktionszeit und -temperatur	Lifetime Suspension (THF, c = 1 mg/mL)
43		<i>Modellverbindung</i>			t ₁ = 0.20 ns (8.0%) t ₂ = 0.39 ns (80.4%) t ₃ = 0.78 ns (11.6%)
18-6 _a	Pd(PPh ₃) ₄ (2 mol%)	DMF	NEt ₃	21 h, 100 °C	t ₁ = 1.70 ns (9.5%) t ₂ = 6.80 ns (90.5%)
18-6 _b	Pd(PPh ₃) ₄ (0.2 mol%)	DMF	NEt ₃	21 h, 100 °C	t ₁ = 0.65 ns (41.2%) t ₂ = 1.31 ns (44.2%) t ₃ = 2.61 ns (14.6%)
18-6 _c	Pd(PPh ₃) ₄ (2 mol%)	Toluene/DMF 1:1	NEt ₃	21 h, 100 °C	t ₁ = 0.28 ns (95.8%) t ₂ = 1.11 ns (4.2%)
18-6 _d	Pd(PPh ₃) ₄ (2 mol%)	Toluene	NEt ₃	21 h, 100 °C	t ₁ = 0.37 ns (50.0%) t ₂ = 0.74 ns (25.3%) t ₃ = 1.49 ns (24.7%)
18-6 _e	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (2 mol%)	Toluene	NEt ₃	21 h, 100 °C	t ₁ = 0.25 ns (41.4%) t ₂ = 0.50 ns (41.7%) t ₃ = 0.99 ns (16.9%)
18-6 _f	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (2 mol%)	Toluene	Piperidine	21 h, 100 °C	t ₁ = 0.43 ns (43.4%) t ₂ = 0.86 ns (27.1%) t ₃ = 1.72 ns (29.5%)
18-6 _g	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (0.2 mol%), no CuI	Toluene	Piperidine	3 d, 75 °C	t ₁ = 0.28 ns (42.5%) t ₂ = 0.56 ns (34.1%) t ₃ = 1.12 ns (23.4%)
18-6 _h	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (0.2 mol%), CuI (0.4 mol%)	Toluene	Piperidine	3 d, 75 °C	t ₁ = 3.60 ns (100%)
18-6 _i	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (0.1 mol%), CuI (0.4 mol%)	Toluene	Piperidine	3 d, 75 °C	t ₁ = 0.15 ns (54.6%) t ₂ = 0.31 ns (4.3%) t ₃ = 0.62 ns (41.1%)
18-6 _j	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (0.2 mol%), CuI (0.4 mol%)	THF	Piperidine	3 d, 75 °C	t ₁ = 0.27 ns (51.0%) t ₂ = 0.54 ns (29.6%) t ₃ = 1.09 ns (19.4%)
18-6 _k	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂ (0.2 mol%), CuI (0.4 mol%)	DMF	Piperidine	3 d, 75 °C	t ₁ = 0.18 ns (41.4%) t ₂ = 0.35 ns (45.6%) t ₃ = 0.71 ns (13.0%)

Verlängerung des Monomers für Zinn-zentrierte mikroporöse Polymere

Tabelle 24: Fluoreszenzlebensdauer der Polymere **31-50_{a-d}** und **18-50** im Festkörper und in Suspension.

Nr	Festkörper	Suspension (THF, 1 mg/mL)
18-50	t ₁ = 0.35 ns (38.4%)	t ₁ = 0.33 ns (37.7%)
	t ₂ = 0.06 ns (53.1%)	t ₂ = 0.05 ns (44.9%)
	t ₃ = 1.72 ns (8.5%)	t ₃ = 1.42 ns (17.4%)
31-50_a	t ₁ = 0.43ns (51.6%)	t ₁ = 0.37 ns (45.5%)
	t ₂ = 0.05 ns (29.6%)	t ₂ = 0.06 ns (33.3%)
	t ₃ = 1.80 ns (18.8%)	t ₃ = 1.14 ns (21.2%)
31-50_b	t ₁ = 0.38 ns (43.3%)	t ₁ = 0.41 ns (23.4%)
	t ₂ = 0.06 ns (43.6%)	t ₂ = 1.01 ns (76.6%)
	t ₃ = 1.83 ns (13.1%)	
31-50_c	t ₁ = 0.41 ns (48.9%)	t ₁ = 0.22 ns (7.8%)
	t ₂ = 0.07 ns (34.9%)	t ₂ = 1.04 ns (92.2%)
	t ₃ = 1.55 ns (16.2%)	
31-50_d	t ₁ = 0.09 ns (38.9%)	t ₁ = 0.37 ns (16.0%)
	t ₂ = 0.36 ns (50.6%)	t ₂ = 0.88 ns (84.0%)
	t ₃ = 1.22 ns (10.5%)	

Mikroporöse Polymere aus den Tetraalkinen der Gruppe IV: Einfluss des Zentralatoms

Tabelle 25: Fluoreszenzlebensdauer der Polymerserie 1 im Festkörper und in Suspension.

Serie 1	28-6 ₁	29-6 ₁	30-6 ₁	18-6 ₁
Festkörper	t ₁ = 0.41 ns (40.2%)	t ₁ = 0.35 ns (46.5%)	t ₁ = 0.42 ns (48.2%)	t ₁ = 0.48 ns (48.4%)
	t ₂ = 0.07 ns (52.9%)	t ₂ = 0.04 ns (38.0%)	t ₂ = 0.08 ns (35.8%)	t ₂ = 0.8 ns (29.1%)
	t ₃ = 1.60 ns (6.9%)	t ₃ = 1.42 ns (15.5%)	t ₃ = 1.63 ns (16.0%)	t ₃ = 1.85 ns (22.5%)
Suspension (THF, 1 mg/mL)	t ₁ = 0.45 ns (50.9%)	t ₁ = 0.45 ns (46.8%)	t ₁ = 0.45 ns (47.5%)	t ₁ = 0.43 ns (48.2%)
	t ₂ = 0.09 ns (28.0%)	t ₂ = 0.08 ns (28.3%)	t ₂ = 0.06 ns (27.3%)	t ₂ = 0.06 ns (30.0%)
	t ₃ = 1.58 ns (21.1%)	t ₃ = 1.61 ns (24.9%)	t ₃ = 1.70 ns (25.2%)	t ₃ = 1.58 ns (21.8%)

Tabelle 26: Fluoreszenzlebensdauer der Polymerserie 2 im Festkörper und in Suspension.

Serie 2	28-6 ₂	29-6 ₂	30-6 ₂	18-6 ₂
Festkörper	t ₁ = 0.48 ns (52.2%)	t ₁ = 0.36 ns (48.1%)	t ₁ = 0.35 ns (46.5%)	t ₁ = 0.58 ns (52.0%)
	t ₂ = 0.08 ns (27.6%)	t ₂ = 0.04 ns (36.1%)	t ₂ = 0.05 ns (35.5%)	t ₂ = 0.9 ns (15.2%)
	t ₃ = 1.89 ns (20.2%)	t ₃ = 1.51 ns (15.8%)	t ₃ = 1.22 ns (18.0%)	t ₃ = 2.15 ns (29.8%)
Suspension (THF, 1mg/mL)	t ₁ = 0.50 ns (46.5%)	t ₁ = 0.37 ns (44.2%)	t ₁ = 0.38 ns (44.4%)	t ₁ = 0.54 ns (46.8%)
	t ₂ = 0.07 ns (23.6%)	t ₂ = 0.05 ns (34.9%)	t ₂ = 0.04 ns (32.3%)	t ₂ = 0.08 ns (18.2%)
	t ₃ = 1.90 ns (29.9%)	t ₃ = 1.46 ns (20.9%)	t ₃ = 1.47 ns (23.3%)	t ₃ = 1.90 ns (35.0%)

Tabelle 27: Fluoreszenzlebensdauer der Polymerserie 3 im Festkörper und in Suspension.

Serie 3	28-16	29-16	30-16	18-16
Festkörper	t ₁ = 0.09 ns (28.6%)	t ₁ = 0.08 ns (34.7%)	t ₁ = 0.08 ns (30.0%)	t ₁ = 0.09 ns (33.6%)
	t ₂ = 0.43 ns (55.8%)	t ₂ = 0.40 ns (51.3%)	t ₂ = 0.38 ns (52.8%)	t ₂ = 0.38 ns (51.5%)
	t ₃ = 1.43 ns (15.6%)	t ₃ = 1.48 ns (14.0%)	t ₃ = 1.29 ns (17.2%)	t ₃ = 1.30 ns (14.9%)
Suspension (THF, 1mg/mL)	t ₁ = 0.54 ns (49.7%)	t ₁ = 0.49 ns (49.0%)	t ₁ = 0.47 ns (48.2%)	t ₁ = 0.45 ns (49.0%)
	t ₂ = 0.11 ns (21.0%)	t ₂ = 0.09 ns (25.4%)	t ₂ = 0.09 ns (26.9%)	t ₂ = 0.09 ns (23.7%)
	t ₃ = 1.81 ns (29.3%)	t ₃ = 1.65 ns (25.6%)	t ₃ = 1.69 ns (24.9%)	t ₃ = 1.44 ns (27.3%)

Postmodifikation „gemischter“ mikroporöser Polymere

Tabelle 28: Fluoreszenzlebensdauer der „gemischten“ Polymere vor und nach Postmodifikation mit Chloressigsäure.

Nr	Vor Postmodifikation		Nach Postmodifikation	
	Festkörper	Suspension (THF, 1 mg/mL)	Festkörper	Suspension (THF, 1 mg/mL)
29₂₅-18₇₅-6	t ₁ = 0.08 ns (40.7%)	t ₁ = 0.44 ns (47.5%)	*	t ₁ = 0.38 ns (39.4%)
	t ₂ = 0.38 ns (46.8%)	t ₂ = 0.08 ns (30.1%)		t ₂ = 1.09 ns (60.6%)
	t ₃ = 1.56 ns (12.5%)	t ₃ = 1.67 ns (22.4%)		
29₅₀-18₅₀-6	t ₁ = 0.07 ns (41.4%)	t ₁ = 0.43 ns (45.6%)	*	t ₁ = 0.43 ns (68.7%)
	t ₂ = 0.37 ns (45.9%)	t ₂ = 0.09 ns (32.3%)		t ₂ = 1.10 ns (31.3%)
	t ₃ = 1.46 ns (12.7%)	t ₃ = 1.56 ns (22.1%)		
29₇₅-18₂₅-6	t ₁ = 0.09 ns (30.6%)	t ₁ = 0.48 ns (46.7%)	t ₁ = 0.44 ns (47.6%)	t ₁ = 0.48 ns (48.0%)
	t ₂ = 0.44 ns (51.0%)	t ₂ = 0.09 ns (27.3%)	t ₂ = 0.08 ns (31.0%)	t ₂ = 0.10 ns (26.7%)
	t ₃ = 1.60 ns (18.4%)	t ₃ = 1.75 ns (26.0%)	t ₃ = 1.84 ns (21.4%)	t ₃ = 1.69 ns (25.3%)
29₉₀-18₁₀-6	t ₁ = 0.43 ns (50.7%)	t ₁ = 0.48 ns (46.9%)	t ₁ = 0.47 ns (47.2%)	t ₁ = 0.47 ns (47.2%)
	t ₂ = 0.09 ns (30.4%)	t ₂ = 0.09 ns (27.4%)	t ₂ = 0.09 ns (31.6%)	t ₂ = 0.10 ns (27.0%)
	t ₃ = 1.52 ns (18.9%)	t ₃ = 1.78 ns (25.7%)	t ₃ = 1.78 ns (21.2%)	t ₃ = 1.75 ns (25.8%)

* keine ausreichende Substanzmenge für Messungen vorhanden.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Uwe Bunz möchte ich allen voran meinen Dank ausdrücken. Er hat mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen und während der letzten Jahre stets mit neuen Ideen und Anregungen begleitet. Vielen Dank für das entgegengebrachte Vertrauen, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und Ratschläge.

Prof. Dr. Michael Mastalerz danke ich für das Übernehmen des Korreferats.

Mein Dank gilt in besonderem Maße Dr. Jan Freudenberg, nicht nur für die vielen synthetischen Ratschläge und für sein stets offenes Ohr in wissenschaftlichen Belangen, sondern vielmehr auch für die stetige Ermutigung in schwierigeren Phasen und seine Freundschaft. Vielen Dank!

Darüber hinaus möchte ich meinen Laborkollegen Emanuel „Emma“ Smarsly, Markus „Karl“ Bender, Maximilian „Schnulf“ Bojanowski, Allan Bastos, Kai „Vaddi“ Seehafer, Benhua „Cui“ Wang, Nicolas Daub und Soh Kushida für die einmalige Atmosphäre in Labor 2.10 danken, auch wenn es das ein oder andere Musik-Gate zu beklagen gab. Insbesondere Markus Bender danke ich für die vielen Erheiterungen im Laboralltag schon seit der Masterarbeit. Emanuel Smarsly danke ich für die musikalische Weiterbildung, nicht nur im Bereich der Ballermann-Hits, und für viele interessante Gesprächsthemen während der Laborarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei Hilmar Reiß bedanken, der zumindest ein halber 2.10er ist. Vielen Dank für unser einzigartiges freundschaftliches Verhältnis, die unzähligen Stunden guter Unterhaltung, witziger Dialoge und für die unbeschwerte Zeit. Du fehlst mir jetzt schon.

Manuela Casutt danke ich für die weibliche Verstärkung während der Mittags- und Kaffeepausen und das gemeinsame Augenrollen, wenn das Niveau der Gespräche mal wieder einen bedenklichen Tiefstand erreichte.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die ungezwungene Atmosphäre während der Arbeit, für lustige Pausen und Feierabende. Sven Elbert, quasi ein Teilzeitmitglied der Arbeitsgruppe Bunz, danke ich für viele Gassorptions-Messungen und wissenschaftliche Diskussionen, aber auch für seine Freundschaft und die gelegentlichen Lauftreffs. Bianca Pokrandt und Hannah Olschowksi danke ich für die Mittagspausen an Freitagen, die ich sehr genossen habe.

Meinen Praktikanten bzw. Bachelorkandidaten Daniel Vogler, Kathleen Fuchs und Ruben Ilyas danke ich für ihre produktive Unterstützung im Labor.

Ich danke Soh Kushida, Dr. Irene Wacker und Prof. Dr. Rasmus Schröder für die Aufnahme zahlreicher SEM-Bilder. Der Gruppe um Prof. Xinliang Feng danke ich für das Konstruieren der Lithium-Schwefel-Batterien.

Ich danke meinen Korrekturlesern Maximilian Bojanowski, Hilmar Reiß, Jan Freudenberg, Timo Sprauer und Ursula Uptmoor für die Zeit, die sie darin investiert haben.

Allen Mitarbeitern des Organisch-Chemischen Instituts danke ich für die Durchführung von analytischen Messungen. Genannt seien der NMR-Service, die Abteilungen für Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse sowie die Angestellten der Elementaranalyse. Auch den Mitarbeitern der Feinmechanik, Elektrowerkstatt und den Schlossern danke ich.

Kerstin Brödner danke ich für die Bestellung von Chemikalien, Instandsetzung und Wartung von Geräten und für alle weiteren Tätigkeiten, die sie unentbehrlich für das Funktionieren der täglichen Arbeit machen.

Kerstin Windisch möchte ich für die Erledigung aller verwaltungstechnischen Angelegenheiten danken; auf sie ist jederzeit Verlass, wenn es um Termine und Fristen geht. Holger Lambert danke ich für die Wartung der Computer und Software.

Bianca Pokrandt danke ich für ihre langjährige Freundschaft seit dem zweiten Semester. Auch wenn längere Pausen zwischen unseren Treffen lagen, verloren wir uns trotzdem nie aus den Augen.

Meinen außeruniversitären Freunden, vorrangig der Gruppe um „Haßloch Hart“, möchte ich für die zahlreichen unbeschwerten Abend- und Wochenendaktivitäten danken. Ihr habt den perfekten Ausgleich zu langen Arbeitstagen geliefert.

Timo Sprauer danke ich für die gemeinsame glückliche Zeit. Vielen Dank auch für das Aushalten meiner Launen und die tägliche großartige Unterstützung in jeglicher Hinsicht. 😊

Der größte Dank gilt meinen Eltern, die immer hinter mir stehen und dadurch einen immensen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Danke für viele ermutigende Worte und den unerschütterlichen Glauben an meine Fähigkeiten. Ohne euch wäre ich nicht so weit gekommen.

Eidesstattliche Versicherung

gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich- Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „*Mikroporöse organische Polymere auf Basis tetraedrischer Monomere der Gruppe IV*“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärung bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre
und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den

Ort, Datum

Unterschrift

