

**Neuartige, hochporöse organische Gerüstverbindungen
sowie Fasermaterialien für Anwendungen in adsorptiven
Prozessen und Katalyse**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt

**der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden**

von

Dipl.-Chem. Marcus Rose

geboren am 27.12.1983 in Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)

eingereicht am 09.03.2011

Die Dissertation wurde in der Zeit von 08/2007 bis 11/2010
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Kaskel (TU Dresden)
Prof. Dr. Arne Thomas (TU Berlin)

Datum der Verteidigung: 17.05.2011

Danksagung

Besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Stefan Kaskel, für die Bereitstellung des interessanten und vielseitigen Themas sowie für die Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen während der gesamten Zeit, die ich in seinem Arbeitskreis tätig sein durfte.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die stets angenehme Atmosphäre danken. Es war immer eine Freude, hier zu arbeiten und zu leben. Besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Dr. Irena Senkovska und Dr. Emanuel Kockrick für viele konstruktive Gespräche und Diskussionen im Bereich der Adsorption und darüber hinaus, sowie für die Messungen der Hochdruckadsorptionsisothermen, Dr. Christian Schrage für seine stete Freundlichkeit, Messungen der Kleinwinkelröntgenstreuung, UV/VIS-Spektren und dynamischer Lichtstreuung sowie dem Korrekturlesen der Dissertation, Philipp Wollmann, meinem Kommilitonen, Mitbewohner, Kollegen und langjährigen Freund für die permanente Hilfsbereitschaft und zahlreiche Messungen am IR-Spektrometer, Nicole Klein für Butanadsorptionsmessungen, Julia Fritsch für katalytische Untersuchungen, sowie der guten Seele unseres Labors, Heidi Fröde, für die Unterstützung bei projektbezogenen Laborarbeiten.

Weiterhin möchte ich mich bei Hannelore Dallmann (Thermoanalysen), Ellen Kern (REM/EDX), Dr. Winfried Böhlmann (Universität Leipzig, FK-NMR) sowie bei Dr. Silvia Paasch (TU Dresden, Bioanalytische Chemie, FK-NMR) für die analytischen Untersuchungen bedanken.

Prof. Dr. Gleb Yushin, Yair Korenblit und dem gesamten Arbeitskreis am Georgia Institute of Technology in Atlanta/Georgia gilt mein Dank für die Gastfreundschaft und den wissenschaftlichen Austausch während meines Forschungsaufenthaltes, auch wenn die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt wurden.

Allen Kooperationspartnern, besonders Dr. Bertram Böhringer (Blücher GmbH), Dr. Roland Fischer (Norafin Industries) sowie Andreas Notzon, Maja Heitbaum und Prof. Dr. Frank Glorius (WWU Münster) danke ich für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit über die Jahre.

Jan Brückner, Christine Huth und Franziska Drache danke ich für ihren Einsatz als studentische Hilfskräfte, die damit ebenfalls zu der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Auch den Glasfeen Patricia Ahlers und Tanja Bibrach sowie allen anderen helfenden Händen gebührt Dank für ihre Hilfsbereitschaft und ihr allzeit offenes Ohr.

Nicht zuletzt möchte ich mich natürlich bei meiner Familie und meinen Freunden für die vielfältige Unterstützung bedanken, ganz besonders aber bei meiner lieben Frau Katrin sowie unserer ungeborenen Tochter, die immer für mich da sind.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS		III
1	EINLEITUNG & MOTIVATION	1
2	STAND DER FORSCHUNG	5
	2.1 Poröse Materialien im Überblick	5
	2.1.1 Makro- und hierarchisch poröse Materialien.....	6
	2.1.2 Meso- und hierarchisch poröse Materialien	7
	2.1.3 Mikroporöse Materialien.....	8
	2.2 Organische Gerüstverbindungen	13
	2.2.1 Ungeordnete poröse Polymere	13
	2.2.2 Geordnete organische Gerüstverbindungen	16
	2.2.3 Ungeordnete organische Gerüstverbindungen	21
	2.3 Poröse Kohlenstoffmaterialien aus Carbiden	28
	2.4 Poröse Nanofasern über Elektrospinnen	31
	2.4.1 Elektrospinnen allgemein.....	31
	2.4.2 Poröse Fasern und Kompositfasern über Elektrospinnen	33
3	METHODEN & EXPERIMENTELLES	35
	3.1 Adsorption zur Charakterisierung poröser Materialien	35
	3.1.1 Allgemeines und Definitionen.....	35
	3.1.2 Spezifisches Porenvolumen.....	38
	3.1.3 Spezifische Oberfläche.....	39
	3.1.4 Porengrößenverteilung	42
	3.1.5 Wasserdampfadsorption	43
	3.1.6 Adsorption an porösen Polymeren	45
	3.2 Experimentelle Vorschriften	47
	3.2.1 Verwendete Chemikalien, Lösungsmittel und Gase.....	47
	3.2.2 Poly(4,4'-biphenyl)stannan (EOF-3).....	49
	3.2.3 Substituierte Polysilane (EOF-10 bis -14).....	49
	3.2.4 Polymethan und -silane (EOF-6 bis -9) über Suzuki-Kupplung	50
	3.2.5 Imidazoliumhaltige EOFs (-15, -16) über Suzuki-Kupplung	51
	3.2.6 Organische Gerüstverbindungen über Acetyl-Kondensation (OFC-1 bis -4).....	51
	3.2.7 Polymer-MOF-Kompositfasern über Elektrospinnen	54
	3.2.8 CDC-Fasern über Elektrospinnen	56
	3.3 Verwendete Geräte und Einstellungen	57
4	ERGEBNISSE & DISKUSSION	61
	4.1 Katalytisch aktive, zinnorganische Gerüstverbindung	61
	4.1.1 Synthese, Struktur und allgemeine Eigenschaften	61
	4.1.2 Physisorptionseigenschaften	65
	4.1.3 Katalytische Eigenschaften	68
	4.2 Alkylfunktionalisierte silizumorganische Gerüstverbindungen	70

4.2.1	Synthese, Struktur und allgemeine Eigenschaften	70
4.2.2	Physisorptionseigenschaften	73
4.3	Elementorganische Gerüstverbindungen über <i>Suzuki</i>-Kupplung.....	77
4.3.1	Synthese und Einfluss des Katalysators	77
4.3.2	Allgemeine Eigenschaften und Struktur.....	79
4.3.3	Physisorptionseigenschaften	82
4.4	Katalytisch aktive Gerüstverbindung mit Imidazolium-Linker.....	90
4.4.1	Herstellung und allgemeine Charakterisierung	90
4.4.2	Physisorptionseigenschaften	94
4.4.3	Charakterisierung der katalytischen Aktivität	95
4.5	Organische Gerüstverbindungen über Acetyl-Cyclotrimersierung	98
4.5.1	Synthese, Struktur und allgemeine Eigenschaften	98
4.5.2	Physisorptionseigenschaften	109
4.5.3	Simulation eines Strukturmodells	115
4.5.4	Chemische Funktionalisierung von OFC-1	117
4.5.5	Verarbeitung zu Formkörpern, Kugeln und funktionalisierten Textilien	122
4.5.6	Photokatalytische Zersetzung von Methylrot	125
4.6	Polymer-MOF-Kompositfasern über Elektrospinnen.....	127
4.7	CDC-Fasern über Elektrospinnen	134
5	ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK.....	141
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	145

Abkürzungsverzeichnis

BET	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
BJH	<i>Barrett, Joyner, Halenda</i>
CDC	Carbide-Derived Carbon
CMK	Carbon Mesostructured by KAIST
CMP	Conjugated Microporous Polymer
COF	Covalent Organic Framework
CP	Cross Polarization
CTF	Covalent Triazine-based Framework
DAB	1,4-Diacetylbenzol
DBBP	4,4'-Dibromobiphenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
EOF	Element Organic Framework
ESP	Elektrospinnen
FK	Festkörper
FT	Fourier-Transformation
GAI	Generalized Adsorption Isotherm
GC	Gaschromatographie
HCP	Hypercrosslinked Polymer
HIPE	High Internal Phase Emulsion
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KIT/KAIST	Korea Advanced Institute of Science and Technology
MAS	Magic Angle Spinning
MCM	Mobile Composition of Matter
MIL	Matériau Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

MP	Multi Point
NL	Non-Local
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OFC	Organic Framework <i>via</i> Cyclotrimerization
OM	Ordered Mesoporous
PAF	Porous Aromatic Framework
PAN	Polyacrylnitril
PCS	Polycarbosilan
PFG	Porenfüllungsgrad
PIM	Polymer of Intrinsic Microporosity
PMO	Periodic Mesoporous Organosilica
PP	Polyphenylen/Polypropylen
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QS	Quenched Solid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SBA	Santa Barbara Amorphous material
SNW	<i>Schiff</i> base Network
SP	Single Point
STP	Standard Temperature and Pressure (dt. Normalbedingungen)
TBPS	Tetrakis(4-bromophenyl)silan
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TSS	4-Toluolsulfonsäure
UMCM	University of Michigan Crystalline Material
UV/VIS	Ultraviolett/Visuell
VOC	Volatile Organic Compound
ZIF	Zeolitic Imidazolate Frameworks

1 Einleitung & Motivation

Poröse Materialien sind seit Anbeginn der zivilisierten Menschheit bekannt.^[1] Heutzutage sind sie für eine Vielzahl industrieller, aber auch alltäglicher Prozesse essentiell und daraus nicht mehr wegzudenken. Die Anwendungsgebiete reichen dabei von einfachen, auf Aktivkohle basierenden Wasserfiltern in Heimaquarien, über Zeolithe in selbstkühlenden Bierfässern bis hin zu weltweit genutzten, großtechnischen Verfahren in der Abtrennung von Schadstoffen aus Luft und Wasser. Außerdem werden poröse Materialien als Katalysatoren in Prozessen eingesetzt, welche eine Grundlage der Konsumgüterproduktion der heutigen Gesellschaft bilden.

In Zeiten kontinuierlichen Bevölkerungswachstums und der damit zusammenhängenden industriellen Entwicklung ist es essentiell, die Qualität der uns umgebenden Medien wie Luft und Wasser zu verbessern, da deren Verschmutzung ein weltweites Problem darstellt. Dabei ist die Zahl der möglichen Komponenten, die diese Beeinträchtigungen hervorrufen, nahezu unüberschaubar. Hochtöxische flüchtige organische Verbindungen (VOCs – volatile organic compounds) stellen zusammen mit weniger flüchtigen organischen Substanzen eine nicht zu unterschätzende Gefahr dar.^[2] Um diese meist unpolaren Verbindungen aus Luft und Wasser zu entfernen, werden vornehmlich adsorptive Verfahren an Aktivkohlen eingesetzt, z.B. in Wasser- und Abgasfiltern oder Gasmasken für den individuellen Schutz. Der Vorteil der Aktivkohlen liegt in der hydrophoben inneren Oberfläche, welche attraktive Wechselwirkungen zu unpolaren Molekülen wie den VOCs ermöglicht. Außerdem lassen sich mit ihnen Abwasser, Trinkwasser und sogar flüssige Lebensmittel von unerwünschten Komponenten über adsorptive Prozesse befreien bzw. können Gerüche adsorptiv gebunden werden (Staubsaugerbeutel, Filter in Küchenabzugshauben).

Neben den seit langem bekannten Aktivkohlen, die eine bedeutende Klasse mikroporöser Materialien bilden, wurde in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl neuer hochporöser Verbindungen entdeckt.^[3] Besonderes Interesse gilt aktuell der Entwicklung neuer Adsorbentien auf Polymerbasis, die sich neben einer hohen Stabilität auch durch eine große strukturelle und funktionelle Vielfalt aufgrund des modularen Aufbaus aus multifunktionellen organischen Einheiten (Linker) und verknüpfenden Atomen (Knoten bzw. Konnektoren) auszeichnen.^[4-6] Prominentester Vertreter dieser neuartigen Verbindungen ist das kürzlich vorgestellte, nur aus organischen Einheiten bestehende, PAF-1 (PAF – porous aromatic framework).^[7] Mit einer spezifischen Oberfläche von $7100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (*Langmuir*) ist es einer der aktuellen Rekordhalter im gesamten Gebiet poröser Materialien. Herkömmliche Aktivkohlen

erreichen lediglich spezifische Oberflächen von 500 bis max. 3000 m²g⁻¹. Hinzu kommt, dass poröse Polymere o.g. Art neben ihrer homogenen Oberflächenchemie signifikant hydrophobere Oberflächen aufweisen, was zu einer deutlich effizienteren Adsorptionsleistung und höheren Kapazität für unpolare organische Komponenten führt.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit werden verschiedene Ansätze verfolgt, um neuartige, modular aufgebaute organische Gerüstverbindungen herzustellen. Das Konzept zur Synthese elementorganischer Gerüstverbindungen wird genutzt,^[8] um organische Linker durch partiell alkylsubstituierte Knoten auf Silanbasis zu vernetzen. Durch die aliphatische Funktionalisierung der Netzwerke soll die Polarität signifikant gesenkt werden, um die Wechselwirkungen mit unpolaren Verbindungen zu erhöhen. Weiterhin steht die Herstellung und Charakterisierung vergleichbarer Gerüstverbindungen über die palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung im Vordergrund, bei der die Linker über die C-C-Verknüpfungsreaktion direkt gebildet und polare Gruppen an den Konnektoren vermieden werden. Ein anderer Ansatz zur Synthese unpolarer Adsorbentien ist die Herstellung von Polyphenylenen über die Cyclotrimerisierung multifunktionaler Acetylverbindungen. Diese porösen, unpolaren Polymere sollen durch postsynthetische Funktionalisierung anwendungsspezifisch modifiziert werden. Außerdem steht die Entwicklung verschiedener Verarbeitungsmöglichkeiten zu Monolithen und textilen Adsorbentien im Fokus.

Das modulare Konzept durch Variation von Linker, Konnektor und Verknüpfungsreaktion zum Aufbau organischer Gerüstverbindungen eröffnet zahlreiche neue Wege in adsorptiven Anwendungen aber auch in der Katalyse. Viele chemische Prozesse sind ohne Katalysatoren mit großer Kontaktfläche oft nur unter sehr hohem ökologischen und ökonomischen Aufwand möglich. In vielen Verfahren werden z.B. Zeolithe, die neben Aktivkohlen die zweite große Klasse mikroporöser Materialien bilden, als heterogene Katalysatoren im Tonnenmaßstab eingesetzt. Viele großtechnische Prozesse verlaufen jedoch homogen katalysiert. Diese Verfahrensweise ist mit Nachteilen verbunden. So sind z.B. aufwendige Trennprozesse notwendig, um den molekularen Katalysator nach der Reaktion zu separieren. Durch Immobilisierung solcher molekularen, katalytisch aktiven Spezies können heterogene Katalysatoren hergestellt werden. Diese lassen sich wiederum einfacher abtrennen, wodurch eine kontinuierliche und effektivere Prozessführung ermöglicht wird.

Im Bereich der Oleochemie werden viele Ver- bzw. Umesterungsreaktionen homogen katalysiert durchgeführt. Gerade dieser Zweig stellt die Basis für eine Vielzahl von Produkten in den Bereichen der Nahrungsmittelherstellung, Kosmetik und Pharmazie sowie Grundchemikaliensynthese dar. In diesen Prozessen kommen häufig molekulare *Brönsted*-

und *Lewis*-Säuren als aktive Spezies zum Einsatz, unter anderem Zinnorganyle, die in Abhängigkeit der Substituenten eine hohe Toxizität aufweisen. Durch Anwendung des bereits erwähnten Konzepts zur Herstellung elementorganischer Gerüstverbindungen wird ein hochvernetztes, poröses zinnorganisches Polymer mit katalytisch aktiven Zentren und großem Potential als heterogener Katalysator für die o.g. Prozesse entwickelt.

Auch andere molekulare Spezies, wie z.B. imidazoliumbasierte Verbindungen, sind für die homogene Katalyse von Interesse.^[9] Sie ermöglichen die Herstellung *N*-heterocyclischer Carbene durch Deprotonierung, die dann als Liganden an Übergangsmetallionen die Aktivität und Selektivität katalytischer Prozesse steuern, aber auch metallfrei in organokatalytischen Prozessen eingesetzt werden können. Die Möglichkeit, poröse hochvernetzte Polymere aus multifunktionellen organischen Linkern durch *Suzuki*-Kupplung herzustellen, eröffnet neue Möglichkeiten, diese Imidazoliumeinheiten als entsprechende Linker in offenporige Polymernetzwerke zu integrieren. Diese unlöslichen Verbindungen können dann entsprechend als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden, was die eingangs erwähnten Vorteile gegenüber homogenen Katalysatoren mit sich bringt.

Ein Problem vieler poröser Materialien ist, dass sie in Form feiner Pulver anfallen, was in Abhängigkeit des Anwendungsgebietes zu Problemen führen kann. Die Verarbeitung dieser Pulver, z.B. für die Verwendung in einem Katalysatorbett, kann durch Aggregation oder Pelletierung realisiert werden, wobei allerdings ein Binder notwendig ist, der wiederum teilweise das Porensystem blockieren kann. Speziell für Filteranwendungen ist eine gute Zugänglichkeit des Porensystems durch eine feine Verteilung der adsorptiven Komponente notwendig. Dafür bieten sich Kompositmaterialien aus porösen Pulvern und Fasermaterialien an. Es wurden Ansätze vorgestellt, um poröse metallorganische Gerüstverbindungen auf Zellstofffasern wachsen zu lassen.^[10] Alternativ erscheint die Herstellung von Fasermaterialien mit intrinsischer Porosität von Vorteil. Aktivkohlefasern und daraus produzierte Vliese sind bereits kommerziell verfügbar. Beide Ansätze werden im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen. Über die Methode des elektrostatischen Spinnens können Vliese extrem feiner Fasern nahezu aller Polymere hergestellt werden.^[11] Auch die Produktion von Kompositfasern ist bekannt. Bislang gibt es allerdings sehr wenige Arbeiten zur Herstellung poröser Fasermaterialien über diese Methode.^[11] Die Verarbeitung verschiedener metallorganischer Gerüstverbindungen als Modellsubstanzen über Elektrosponnen zu porösen Kompositfasern wird untersucht. Außerdem erfolgt die Verarbeitung polymerer Precursorverbindungen über Elektrosponnen zu feinen Fasern, die danach zu porösen Kohlenstofffasern mit außerordentlichen Adsorptionseigenschaften umgesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit (Abbildung 1.1) beschäftigt sich mit der Herstellung und eingehenden Charakterisierung neuartiger, hochporöser, organischer Gerüstverbindungen. Dabei steht als potentiell Anwendungsbereich vor allem die adsorptive Abtrennung unpolarer Komponenten aus Gasen im Vordergrund. Es werden auch mögliche Anwendungen in der heterogenen Katalyse betrachtet. Des Weiteren wird das Elektrosponnen als potentielle Methode zur Herstellung textilbasierter Materialien mit adsorptiven Eigenschaften eingesetzt, um poröse Verbindungen zu immobilisieren sowie Fasern mit intrinsischer Porosität herzustellen.

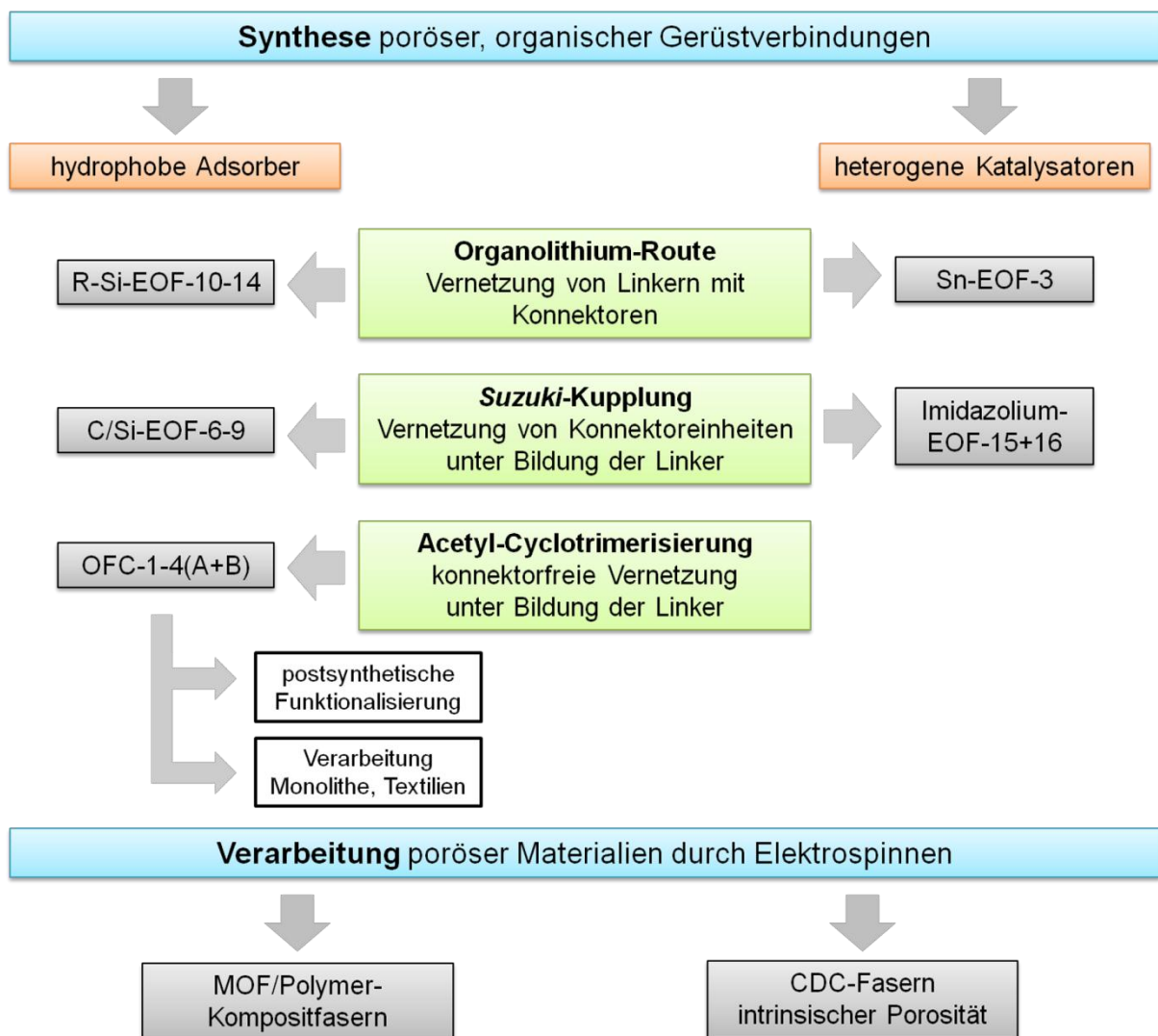


Abbildung 1.1 Überblick über den Inhalt der Dissertation.

2 Stand der Forschung

2.1 Poröse Materialien im Überblick

Poröse Materialien können anhand verschiedener Eigenschaften klassifiziert werden.^[3] Eine sehr grundlegende Einteilung erfolgt nach „offener“ und „geschlossener“ Porosität. „Offene“ Poren sind von außen zugänglich und bilden eine Grundvoraussetzung für adsorptive Prozesse, bei denen ein Stoffaustausch erfolgt. Im Gegensatz dazu ermöglichen Materialien mit „geschlossenen“ Poren eine gute thermische Isolation aufgrund unterbundenen Stoffaustauschs. Eine weitere Möglichkeit ist die Unterscheidung struktureller und textueller Porosität. Texturporosität ergibt sich aus der Packung von Partikeln und den dazwischen verbleibenden Hohlräumen. Durch mechanische Einwirkung ist sie meist leicht veränderbar und kann durch Prozesse, wie z.B. Sintern anorganischer Partikel, in strukturelle Porosität überführt werden. Diese zeichnet sich durch Hohlräume in einem kontinuierlichen Festkörper aus und ist aufgrund von Zusammensetzung, Bindungen, Struktur etc. definiert. Im Bereich der Strukturporosität werden poröse Materialien gemäß den Regularien der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) nach ihrer Porengröße klassifiziert und in drei Gruppen aufgeteilt: makro-, meso- und mikroporöse Materialien (Tabelle 2.1).^[12] Nach Rouquérol et al. kann eine weitere Unterteilung der Mikroporen in Super- und Ultramikroporen erfolgen.^[13] Alternativ ist in Anlehnung an die Definition des Begriffs „Nanopartikel“ die Bezeichnung aller Poren mit einem Durchmesser bis 100 nm als Nanoporen möglich. Allerdings wird dieser Begriff meist für Materialien mit einer sehr breiten und nicht anderweitig klassifizierbaren Porengrößenverteilung verwendet.

In porösen Materialien sind Mikroporen hauptsächlich für eine hohe spezifische Oberfläche verantwortlich. Aufgrund ihrer Größe auf der molekularen Skala bestimmen sie maßgeblich die Größen- und Formselektivität sowie überhaupt die Kapazität bei adsorptiven Prozessen.

Tabelle 2.1 Klassifikation konventioneller, poröser Materialien nach deren Porengröße.

Art	makroporös	mesoporös	mikroporös	
			super-	ultra-
Porendurchmesser	>50 nm	2-50 nm	0.7-2 nm	<0.7 nm
Beispiele	Schäume (Polymer, Metall), PolyHIPEs	geordnete Keramiken (Oxide, Carbide, etc.) und Kohlenstoff- materialien	Zeolithe, Aktivkohle	

Materialien mit größeren Mesoporen zeichnen sich ebenfalls durch hohe spezifische Oberflächen aus und bieten zusätzlich Raum für die Einlagerung von Gastspezies auf makromolekularer Ebene oder in Form anorganischer Nanopartikel. Weiterhin ermöglichen sie durch ihre Größe einen schnelleren Stofftransport molekularer Verbindungen als in Mikroporen. Die auf der Größenskala nach oben unbegrenzt großen Makroporen stellen eine in den meisten Fällen vernachlässigbar kleine spezifische Oberfläche zur Verfügung. Durch eine prinzipiell unbegrenzt mögliche Steigerung des Makroporenvolumens entstehen Stoffe mit sehr geringer Dichte. Bei adsorptiven Prozessen liegt der klare Vorteil in der Begünstigung der Kinetik des Stofftransports durch diese Art von Transportporen.

2.1.1 Makro- und hierarchisch poröse Materialien

Zur Klasse der makroporösen Materialien gehört eine Vielzahl von Verbindungen aus unterschiedlichsten Bereichen. Da ihre Porengröße nach oben nicht begrenzt ist, können auch Poren im sichtbaren Bereich enthalten sein, die durch mechanische Verfahren eingebracht werden können. Unter anderem gibt es eine Vielzahl makroporöser Verbindungen aus dem Bereich der anorganischen Chemie in Form von Keramiken, Sintermetallen und Metallschäumen verschiedenster Zusammensetzungen.^[14] Diese können über verschiedene Methoden, wie z.B. Templatierung oder überkritische Trocknung kolloidaler Systeme, hergestellt werden. Auch synthetische Polymer- und Biopolymerschäume existieren in unzähligen Varianten.^[15] Bekannte Materialien sind z.B. die über Aufschäumung mit Gasen hergestellten Polyurethane, die in der Bauindustrie als Montageschäume eingesetzt werden. Geordnete, makroporöse Materialien können durch Templatierung (Nanocasting^[16]) geordneter makroskopischer Packungen von Polymerlatices (kolloidale Kristalle) oder monodispersen Kieselgelkugeln hergestellt werden.^[17] Wissenschaftlich interessant und anwendungstechnisch aufgrund des außergewöhnlich hohen Porenvolumens und der offenen Porosität von großem Interesse sind die PolyHIPEs (HIPE - high internal phase emulsion).^[18] Diese Klasse hochporöser Polymere wird über die Polymerisation inverser Monomeremulsionen hergestellt, die einen sehr hohen Anteil von 74-99 Vol.-% einer inerten, tropfenbildenden Phase enthalten. Durch die postsynthetische Entfernung dieser Templatphase wird das gebildete Porensystem zugänglich. Die so entstehenden Poren weisen typischerweise Durchmesser von 1-100 μm auf, wobei die spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit des Materials und der Synthesebedingungen $3\text{-}550\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ betragen. Das große, freie Volumen und die Porengröße sind die wichtigsten Eigenschaften eines effizienten Transportporensystems. Allerdings verfügen die PolyHIPEs nicht über die notwendige

Kapazität für adsorptive Prozesse aufgrund mangelnder Mikroporosität. Dieses Problem wurde von Schwab et al. umgangen, indem PolyHIPE-Monolithe als Träger für hochporöse metallorganische Gerüstverbindungen (s. Kapitel 2.1.3) verwendet wurden.^[19] Es konnten Kompositmaterialien hergestellt werden, die durch MOF-Kristallite in den Makroporen eine totale spezifische Oberfläche von $570 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ statt lediglich $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ der reinen PolyHIPE-Verbindung aufweisen. Eine alternative Möglichkeit, PolyHIPEs mit intrinsischer Mikroporosität auszustatten, wurde ebenfalls von Schwab et al. 2009 und Pulko et al. 2010 vorgestellt.^[20-21] Dazu werden die unporösen Porenwände eines PolyHIPE-Monolithen in einem geeigneten Lösungsmittel gequollen und anschließend chemisch vernetzt, so dass ein permanentes Mikroporensystem erzeugt wird (s. Kapitel 2.2.1). Auf diesem Weg konnten Polymermonolithe mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hergestellt werden. Potentielle Anwendungen der PolyHIPEs sind in vielen Gebieten denkbar.^[18] Der Einsatz als Katalysatorträger oder als Katalysator durch eine funktionalisierte innere Oberfläche scheint ebenso möglich, wie die Anwendung als poröse Membran in Filtrationsprozessen oder monolithische Kerne von GC- oder HPLC-Säulen. Aufgrund der makroporösen, monolithischen Struktur und der Biokompatibilität in Abhängigkeit vom verwendeten Material sind auch Biologie und Medizin an diesen Materialien interessiert, da sie geeignete Träger für Zellkulturen darstellen und somit als Substrat zur Gewebezüchtung geeignet sind.

2.1.2 Meso- und hierarchisch poröse Materialien

Typische Vertreter mesoporöser Materialien sind geordnete keramische und kohlenstoffbasierte Verbindungen, die über Nanocastingprozesse von Endo- bzw. Exotemplaten hergestellt werden. Den Ausgangspunkt bildet das 1992 von der Firma Mobil vorgestellte mesoporöse Kieselgel MCM-41 (MCM - Mobil Composition of Matter).^[22] Das Material besitzt hexagonal geordnete Porenkanäle, die von amorphem Siliziumdioxid in den Porenwänden umschlossen sind. Zur Herstellung wird ein Flüssigkristall aus Tensidmolekülen als Endotemplat verwendet, um das eine Silicavorstufe, wie z.B. Tetraethoxysilan, durch Hydrolyse abgeschieden wird. Das Templat kann anschließend extraktiv oder durch Calcinierung entfernt werden. In Abhängigkeit der Stoffkonzentrationen in der Emulsion bilden sich verschiedene Phasen aus, so z.B. eine hexagonale Phase, die als Templat für MCM-41 dient, eine kubische Phase als Templat für MCM-48^[23] oder sogar lamellare Phasen. Werden statt der Tenside Blockcopolymere wie z.B. Pluronic P123 eingesetzt, entstehen im Endprodukt aufgrund der Überlappung der Polymerketten Mikroporen als Stege zwischen den geordneten Mesoporen. Auf diesem Weg wurden die

MCM-Analoga SBA-15^[24] (hexagonal, SBA - Santa Barbara Amorphous material) und KIT-6^[25] (kubisch, KIT - Korea Advanced Institute of Science and Technology) hergestellt. SBA-15 weist Porengrößen von 4.6-30 nm und spezifische Oberflächen von mehreren hundert Quadratmetern pro Gramm auf. Diese geordneten, mesoporösen Oxide dienen vielfach als Exotemplate zur Herstellung inverser Replika auf Kohlenstoffbasis. Dazu wurde z.B. Saccharose in SBA-15 infiltriert, und anschließend durch Pyrolyse zu Kohlenstoff umgesetzt. Durch Entfernung der Silicamatrix mit NaOH- oder HF-Lösung resultiert das inverse Replika CMK-3 (CMK - Carbon Mesostuctured by KAIST), das eine signifikant höhere spezifische Oberfläche von $1520 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aufweist.^[26] Unter Verwendung anderer Vorstufen wie z.B. Polycarbosilanen (PCS) und analoger Umwandlung durch Pyrolyse konnten Replikastrukturen aus Siliziumcarbid^[27-28] hergestellt werden, welche wiederum durch selektive Extraktion der Siliziumatome durch Chlorierung in Kohlenstoffmaterialien mit extrem hohen spezifischen Oberflächen und hierarchischen Porensystemen überführt wurden (s. Kapitel 2.3).^[29] Eine weitere Klasse mesoporöser Verbindungen, die eine Kombination aus anorganischer und organischer Komponente darstellen, sind die periodisch mesoporösen Organosilicamaterialien (PMO - Periodic Mesoporous Organosilica).^[30-31] Diese Kompositmaterialien werden analog den o.g. mesoskalig geordneten Silicaverbindungen endotemplatgestützt hergestellt. Der Unterschied besteht in der Silicavorstufe, wobei statt einer rein anorganischen Verbindung multifunktionelle organische Moleküle eingesetzt werden, die durch Hydrolyse ihrer reaktiven Endgruppen vernetzt werden.

Deutlich länger bekannt sind die durch anodische Oxidation hergestellten Aluminiumoxide, die geordnete Mesoporen aufweisen und aufgrund ihrer Herstellung auf Aluminiumschichten nach Ablösen als poröse Membran vorliegen. Ungeordnete mesoporöse Verbindungen sind hauptsächlich über Sol-Gel-Prozesse hergestellte Kieselgele, die in Abhängigkeit vom Trocknungsprozess als Xero- oder Aerogel vorliegen.^[3] Aber auch Polymere, wie z.B. Resorcinol-Formaldehyd-Kondensate zeigen ein ähnliches Verhalten und können durch Pyrolyse zusätzlich in mesoporöse Kohlenstoffgele überführt werden.^[32]

2.1.3 Mikroporöse Materialien

Die bekanntesten, nahezu ausschließlich mikroporösen Materialien sind Aktivkohlen und Zeolithe. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit einer großen strukturellen Vielfalt. SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder bilden die Grundbausteine, aus denen modular verschiedenste Strukturen aufgebaut sind. Erstmals wurde 1756 ein Zeolith als natürlich vorkommendes Mineral entdeckt. Mittlerweile gibt es eine Vielzahl synthetisch hergestellter Verbindungen, die sich

auf 194 verschiedene Strukturtypen aufteilen (Stand: September 2010).^[33] Eine viel größere Zahl an verschiedenen Verbindungen ist bekannt, da für jeden Strukturtyp die Zusammensetzung in Form des Si/Al-Verhältnisses sowie der benötigten Gegenionen variiert werden kann. Auch eine teilweise Substitution durch andere Elemente ist möglich. Werden in einem ladungsneutralen reinen Siliziumdioxidgerüst die Siliziumatome alternierend durch Phosphor- und Aluminiumatome ersetzt, resultiert die neue Klasse der sog. AlPO₄-Materialien. Diese siliziumfreien Verbindungen bilden teilweise bekannte Zeolithstrukturen, teilweise aber auch zusätzliche Strukturtypen. Die Jahresproduktion von Zeolithen liegt weltweit im Megatonnenbereich, da der Bedarf für industrielle Anwendungen speziell in der Raffineriekatalyse, aber auch als Ionenaustauscher in Waschmitteln und einer Vielzahl weiterer Anwendungen sehr hoch ist.

Die zweite Klasse mikroporöser Materialien, die bereits erwähnten Aktivkohlen, gehören zu den am längsten genutzten porösen Materialien überhaupt und werden heutzutage ebenfalls im Megatonnenmaßstab pro Jahr produziert.^[34] Sie werden aus Naturstoffen oder synthetischen Polymeren durch Carbonisierung, d.h. Pyrolyse unter Luftausschluss, sowie anschließende thermische oder chemische Aktivierung hergestellt und weisen spezifische Oberflächen von bis zu 3000 m²g⁻¹ auf. Je nach Art und Grad der Aktivierung können neben den Mikroporen auch Meso- und Makroporen vorhanden sein.^[3] Die Oberflächenchemie dieser Materialien ist sehr vielfältig. Je nach Behandlung ist es möglich, nahezu jede in der organischen Chemie bekannte Oxofunktionalität auf der inneren Oberfläche zu erzeugen. Dadurch kann die Polarität und damit die Attraktivität der Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffoberfläche und Adsorbatspezies selektiv gesteuert werden. Unter reduktiven Bedingungen bilden sich typischerweise bevorzugt hydrophobe Eigenschaften aus, während oxidative Bedingungen zu stark hydrophilen Materialien führen. Hydrophobe Oberflächen sind vor allem für die Adsorption unpolarer organischer Komponenten geeignet. Weiterhin ist es wichtig, dass für viele adsorptive Prozesse, vor allem an Luft, die Kapazität des Adsorbers so lange wie möglich selektiv zur Verfügung steht und nicht frühzeitig durch die Aufnahme von Wasser aus Luftfeuchtigkeit blockiert und somit deaktiviert wird. Beide genannten Punkte werden von Aktivkohlen teilweise erfüllt, aber aufgrund der schon erwähnten inhomogenen Oberflächenchemie ist ein klares Steigerungspotential in Richtung einer stärker hydrophoben und besser definierten Oberfläche vorhanden.

Metallorganische Gerüstverbindungen

Mit der Entdeckung poröser metallorganischer Gerüstverbindungen (MOFs - metal-organic frameworks) Ende des letzten Jahrtausends begann eine neue Ära auf dem Gebiet poröser Materialien.^[35-38] Diese Koordinationspolymere sind anorganisch-organische Hybridmaterialien, die nach einem modularen Konzept aufgebaut sind. Multifunktionelle, organische Moleküle (Linker) mit koordinativen Endgruppen werden über Metallionen bzw. Metall(oxo)cluster (Konnektoren) zu zwei- bis dreidimensionalen Netzwerken verbunden. Durch Variation in Linkergröße und -funktionalität, sowie Art des Konnektors und dessen Koordinationssymmetrie kann eine nahezu unerschöpfliche Vielfalt an Geometrien und Netzwerktopologien realisiert werden. Als Linker werden hierzu hauptsächlich Carboxylate und aromatische Amine eingesetzt, jedoch werden auch zunehmend andere funktionelle Gruppen wie Phosphonate und Sulfonate in Betracht gezogen, um dadurch Eigenschaften wie die Stabilität zu erhöhen.^[39]

Ein großer Teil der MOFs zeigt eine hohe strukturelle Fernordnung. Diese exakt definierten Netzwerke weisen ebenso exakt definierte Porensysteme und dadurch teilweise die höchsten je publizierten spezifischen Oberflächen auf. In den letzten Jahren entwickelte sich besonders die Klasse der MOFs, die auf dem Zn_4O -Cluster als Konnektor basieren, zum Rekordhalter in Bezug auf die Porosität. So konnte ausgehend von MOF-5^[40] über MOF-177^[41] zu UMCM-1^[42] und -2^[43] die Porosität kontinuierlich erhöht werden, indem lediglich der verwendete Linker hinsichtlich seiner Größe variiert und schließlich sogar mehrere Linker im Gemisch eingesetzt wurden. Jüngst wurde MOF-210 in dieser Reihe publiziert, der die bisher höchste spezifische BET-Oberfläche von $6240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist.^[44] Besonders diese Verbindungen und ein sehr großer Teil aller MOF-Materialien überhaupt zeigen eine sehr stark ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit, so dass meist schon Luftfeuchtigkeit ausreicht, um die Struktur vollständig zu zersetzen. Diese Erscheinung basiert auf der höheren Affinität und der Zugänglichkeit mancher Konnektoren für Wassermoleküle im Gegensatz zur Affinität zum eingesetzten Linker. Wenige Klassen wie die ZIF-^[45] und MIL-Materialien^[46-47] (ZIF - zeolitic imidazolate frameworks, MIL - Matérial Institute Lavoisier) weisen eine so hohe chemische Stabilität auf, dass sie teilweise tagelang in Wasser gekocht werden können, ohne sich dabei zu zersetzen. Im Fall der ZIFs ist die Stabilität auf die Abschirmung der Metallzentren durch aliphatische Substituenten zurückzuführen. Dafür besitzen diese Materialien wiederum eine stark hydrophobe innere Oberfläche. Im Gegensatz zu den ZIFs besitzt z.B. MIL-101 koordinativ zugängliche Metallzentren, zeigt aber trotzdem eine überdurchschnittlich hohe Stabilität in Wasser.^[47]

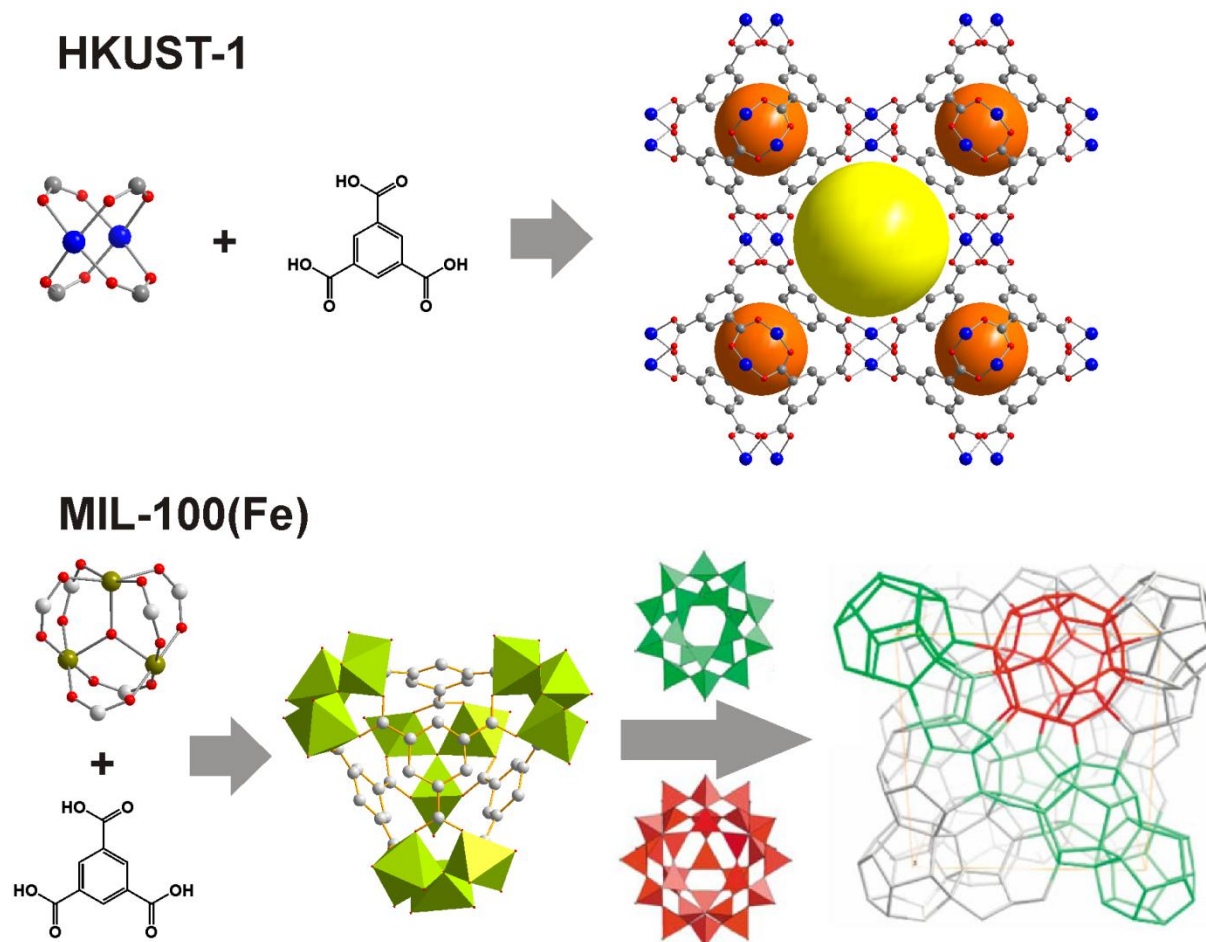


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau von HKUST-1 und MIL-100(Fe) (Atome: grau – C, rot – O, blau – Cu, grün – Fe; orange und gelbe Kugeln – Poren verschiedener Größe in HKUST-1).^[48]

Neben der geringen Wasserstabilität können die MOFs in Abhängigkeit der eingesetzten Metallspezies, wie z.B. dem chromhaltigen MIL-101, eine hohe Toxizität aufweisen.^[47] Das stellt ein besonderes Problem in Hinblick auf Anwendungen dar, in denen die MOF-Partikel exponiert vorliegen, wie z.B. in funktionellen Textilien. Außerdem erschwert es die Entsorgung bzw. das Recycling MOF-haltiger Produkte.

Die in dieser Arbeit eingesetzten MOFs HKUST-1 und MIL-100(Fe), ein Kupfer- und ein Eisentrimmesat, sind toxisch weniger bedenklich und zumindest gegenüber Luftfeuchte hydrolytisch stabil.^[49] Im HKUST-1^[50-51] werden zwei Kupferionen verbrückend von vier Carboxylatgruppen quadratisch planar koordiniert (Abbildung 2.1). Das Strukturmotiv wird auch als „Schaufelrad“ bezeichnet. Dabei besitzt jedes Metallion eine freie Koordinationsstelle in axialer Richtung, die durch Entfernung des Lösungsmittels bei höheren Temperaturen zugänglich wird. In Abhängigkeit der koordinierenden Spezies zeigt HKUST-1 Variationen seiner blauen Färbung. Die trifunktionellen 1,3,5-Benzoltricarboxylatlinker verbinden diese Konnektoren zu einem dreidimensionalen Netzwerk, das zwei verschieden

große Poren mit Durchmessern von 9 und 6 Å aufweist. HKUST-1 besitzt demnach ausschließlich Mikroporen und erreicht spezifische Oberflächen von bis zu 1400 m²g⁻¹.

Im Gegensatz dazu besteht MIL-100(Fe)^[48] aus einem Fe₃O-Cluster als Konnektor, wobei je zwei Eisenionen verbrückend von je zwei Carboxylatgruppen koordiniert sind, so dass ein verzerrt oktaedrischer Knoten vorliegt (Abbildung 2.1). Als Linker dient auch hier 1,3,5-Benzoltricarboxylat. Vier Konnektoren und sechs Linker bilden sogenannte Supertetraeder mit Mikroporen von 6.5 Å Durchmesser, die sich wiederum über Eckenverknüpfung zu zwei verschiedenen großen Polyedern mit Mesoporen von 25 und 29 Å im Durchmesser zusammenlagern, die schließlich die Elementarzelle bilden.^[52] Für MIL-100(Fe) werden in der Literatur spezifische Oberflächen bis zu 2800 m²g⁻¹ nach *Langmuir* angegeben.^[48]

Aufgrund ihrer extrem hohen spezifischen Oberflächen und sehr guten Adsorptionseigenschaften übertreffen die MOFs andere mikroporöse Adsorbentien wie Zeolithe und Aktivkohlen teilweise in ihrer Leistung. Ein allgemeiner Überblick über die potentiellen Anwendungen von MOFs in der Gasreinigung, -trennung, -speicherung und heterogenen Katalyse wurde von Czaja et al. 2009 publiziert.^[53] Seit wenigen Jahren werden einige MOF-Materialien wie z.B. Eisentrimmesat (F300), Aluminiumterephthalat (A100, MIL-53), Kupfertrimmesat (C300, HKUST-1) und Zinkmethyylimidazolot (Z1200, ZIF-8) bereits von der *BASF* großtechnisch hergestellt und sind kommerziell unter dem Produktnamen *Basolite* verfügbar.^[54]

2.2 Organische Gerüstverbindungen

Zeitlich etwa fünf Jahre nach Entdeckung der MOFs gab es einen Aufschwung in der Entwicklung metallfreier organischer Gerüstverbindungen. Dieser wurde auf der Suche nach hydrolysestabilen Netzwerken durch die Kombination des modularen Prinzips der MOFs mit synthetischen Methoden der organischen Chemie und der seit Jahrzehnten bekannten mikroporösen, hochvernetzten Polymere initiiert. Dieser Forschungszweig hat in den letzten Jahren, parallel zu der hier vorliegenden Arbeit, zur Entwicklung einer Vielzahl neuer Materialien geführt. Die rein organischen Gerüstverbindungen weisen meist eine deutlich höhere Stabilität als die meisten MOFs auf, da die Netzwerke über weniger polare, kovalente Bindungen zwischen den molekularen Bausteinen ausgebildet werden. Die Arbeiten dazu sind in einigen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[4-6, 55] Die meisten Verbindungen dieser Art lassen sich klassifizieren und sind im Folgenden nach den Synthesemethoden und den daraus resultierenden Eigenschaften in Bezug auf Struktur und Porosität eingeteilt (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2 Klassifizierung poröser organischer Gerüstverbindungen.

	Gerüstverbindungen		Polymere	
Konzept	modulares Konzept der MOFs		steife Monomere	Vernetzung
Struktur	geordnete	ungeordnete	ungeordnet	
Porosität	exakt definierbar	steuerbar	schlecht steuerbar	
Beispiele	COFs, CTFs	CMPs, EOFs	PIMs	HCPs

2.2.1 Ungeordnete poröse Polymere

„*Hypercrosslinked Polymers*“ (HCPs)

Poröse Polymere aus der klassischen Polymerchemie sind die ersten Materialien, die auf diesem Gebiet bekannt wurden. Hochvernetzte Polymerketten, die eine gewisse Porosität aufweisen, wurden bereits 1969 patentiert.^[56] Die als *Davankov*-Harze bekannten, hochvernetzten Polystyrene werden seit den 1990er Jahren kommerziell hergestellt und als Ionenaustauscher sowie Adsorptionsmittel eingesetzt.^[57] Die Synthese hochvernetzter Polymere geht von teilweise vorvernetzten Polymeren aus, die in einem geeigneten Lösungsmittel aufgequollen werden (Abbildung 2.2). Dabei lagern sich Lösungsmittelmoleküle in Abhängigkeit der vorliegenden Wechselwirkungen zwischen den flexiblen Ketten ein. Im zweiten Schritt werden die gequollenen Ketten durch geeignete

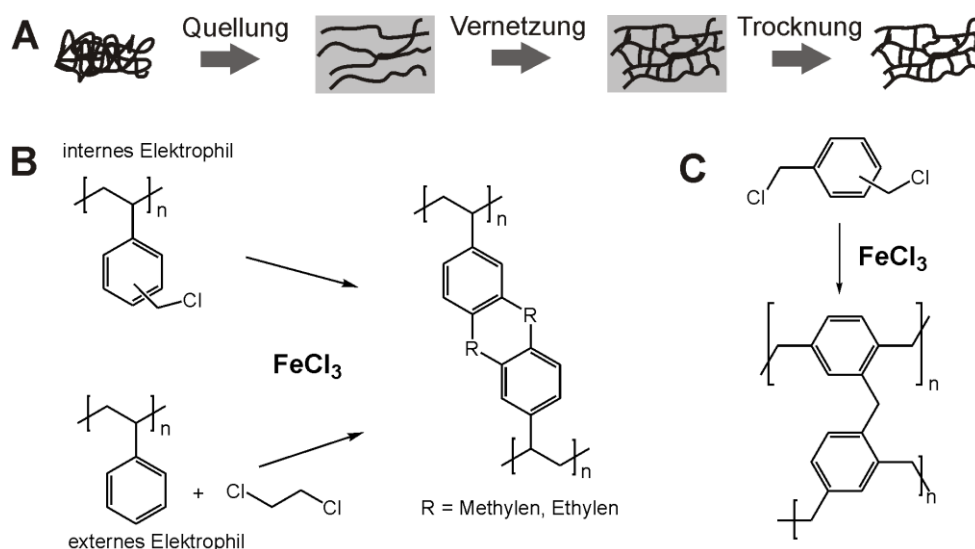


Abbildung 2.2 A) Syntheschema der HCPs, B) Vernetzung von Polymerketten durch *Friedel-Crafts*-Alkylierung mit internem und externem Elektrophil, C) Vernetzung von Monomeren durch *Friedel-Crafts*-Alkylierung.

Reaktionen, wie z.B. *Friedel-Crafts*-Alkylierung, vernetzt. Dazu können in Abhängigkeit des Polymers interne Elektrophile wie Chlormethylengruppen oder externe Elektrophile wie 1,2-Dichlorethan verwendet werden. Wird das Lösungsmittel anschließend entfernt, bleiben die verbrückten Ketten starr voneinander getrennt, und der vormals vom Lösungsmittel eingenommene Raum ist als Porenraum zugänglich. Ist der Vernetzungsgrad hoch genug, wird dadurch ein Kollabieren des Netzwerks verhindert.

Im Fall der *Davankov*-Harze werden spezifische Oberflächen bis zu $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erreicht, mit Porengrößen, die im Grenzbereich von Mikro- und Mesoporen liegen. In den letzten Jahren wurden auch andere HCPs, wie z.B. hochvernetzte Polyaniline, vorgestellt.^[58] Im Gegensatz zu Polymeren, die postsynthetisch vernetzt werden, besteht die Möglichkeit, analoge mikroporöse Polymere durch den Einsatz multifunktionaler Monomere herzustellen (Abbildung 2.2). So wurden z.B. Bis(chloromethyl)-Monomere durch *Friedel-Crafts*-Alkylierung untereinander vernetzt.^[59] Diese Verbindungen weisen neben den hohen spezifischen Oberflächen sehr hohe Kapazitäten für verschiedene Gase auf, die unabhängig voneinander von den Gruppen um Cooper et al.^[59-60] und Fréchet et al.^[58, 61] entdeckt wurden. Hohe Wasserstoffspeicherkapazitäten von 1.9 Gew.-% bei 1 bar und bis zu 3.68 Gew.-% bei 15 bar und $-196 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie hohe Kapazitäten von $5.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Methan bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 36 bar werden genannt.^[59, 62] Nachteil dieser Materialien sind die sehr breiten Porengrößenverteilungen, die z.B. zu schlechten Größenselektivitäten bei adsorptiven Prozessen führen.

„Polymers of Intrinsic Microporosity“ (PIMs)

Eine sehr interessante Klasse stellen die Polymere intrinsischer Mikroporosität dar, die von den Gruppen um McKeown und Budd entwickelt wurden.^[63-67] Synthetische Grundlage ist eine Kondensationsreaktion meist bifunktionaler, aromatischer, hydroxygruppenhaltiger Monomere mit fluor- oder chlorfunktionalisierten aromatischen Monomeren unter Bildung von Dioxanringen und Abspaltung der entsprechenden Halogenwasserstoffverbindungen (Abbildung 2.3). Die entstehenden Polymere liegen, im Gegensatz zu den o.g. HCPs, nicht hochvernetzt, sondern meist als eindimensionale Ketten vor. Die Porosität entsteht bei den PIMs durch eine ineffektive Packung der Polymerketten im Raum, die aus der Starrheit gewinkelter Monomereinheiten hervorgeht. Eine dichte Packung wird dadurch verhindert, und freier intermolekularer Porenraum bleibt zugänglich. Mittlerweile wurde eine Vielzahl von Verbindungen vorgestellt, die aus einfachen aromatischen Linkern bestehen.^[63] Allerdings wird das Gebiet von komplex aufgebauten Linkereinheiten, basierend auf Spirobisindan-,^[68-70] Binaphthyl-,^[63] Porphyrin-^[71-73] oder Phthalocyaninderivaten,^[72-74] dominiert. Die höchste spezifische Oberfläche dieser Materialklasse von $1760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ wurde allerdings mit einem triptycenbasierten Polymer erreicht.^[75-76]

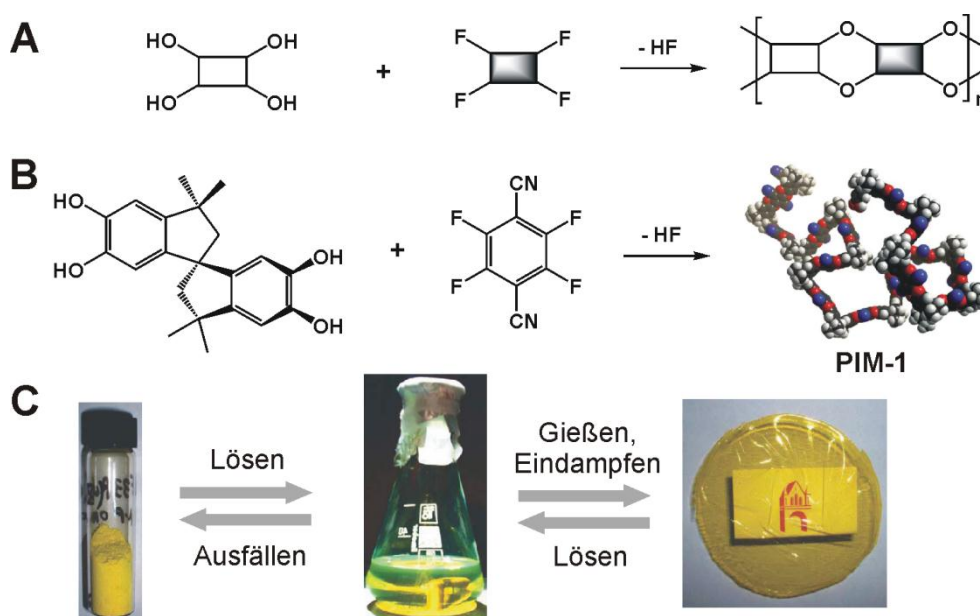


Abbildung 2.3 A) Syntheschema der PIMs, B) Synthese des spirobisindanbasierten PIM-1, C) Herstellung mikroporöser Membranen aus PIM-Pulver.^[64]

Die einzigartige Eigenschaft der PIMs ist die Kombination aus hoher Mikroporosität und Löslichkeit der nichtverzweigten Polymere. Selbst nach Entfernung des Lösungsmittels bleibt die Porosität erhalten, da sich die Ketten nicht effektiv im Raum packen können. Dadurch ergeben sich vielfältige Möglichkeiten für die Verarbeitung, die andere poröse Polymere nicht aufweisen. So wird zum Beispiel die Herstellung sehr dünner, mikroporöser Membranen durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer entsprechenden Polymerlösung beschrieben (Abbildung 2.3).^[68] Diese wurden eingehend in Hinblick auf ihre adsorptiven Eigenschaften für Anwendungen in Gastrennprozessen, wie z.B. von Kohlendioxid und Methan, untersucht.^[77-80]

Auch für Anwendungen in der Gasspeicherung scheinen diese Materialien geeignet.^[81-83] Die Eingangs vorgestellte triptycenbasierte Verbindung speichert 1.83 Gew.-% Wasserstoff bei 1 bar und bis zu 3.4 Gew.-% bei 18 bar und -196 °C, und stellt damit die höchste bisher für die PIMs veröffentlichte Kapazität dar.^[76] Weiterhin wurde die Flüssigphasenadsorption von Phenolen und organischen Farbstoffen aus wässrigen Lösungen untersucht.^[66, 84] Auch dabei zeigten die Materialien vielversprechende Ergebnisse, die besonders für die Wasserreinigung von Bedeutung sind.

2.2.2 Geordnete organische Gerüstverbindungen

„Covalent Organic Frameworks“ (COFs)

Geordnete, rein kovalent gebundene, organische Gerüstverbindungen wurden erstmals 2005 von der Gruppe um Omar Yaghi vorgestellt.^[85] Diese Materialien zeichnen sich durch das modulare Baukastenprinzip analog den MOFs aus, über das eine Vielfalt an Strukturen zugänglich ist.^[86] Der Unterschied liegt in der Art der Konnektoren. Statt koordinativen Bindungen zu Metallspezies liegen in den COFs ausschließlich kovalente Bindungen vor, um die Linker über Heteroatomcluster untereinander zu verknüpfen. Die Konnektoren werden durch die Kondensationsreaktion dreier Boronsäuregruppen zu Boroxinringen (B_3O_3 , A) oder einer Boronsäuregruppe mit einem 1,2-hydroxyfunktionalisierten Aromaten zu C_2O_2B -Ring (B) gebildet (Abbildung 2.4). Es wurde aber auch bereits von Materialien berichtet, die über Borosilikatkonnektoren (COF-202, C) sowie die Bildung von Imingruppen aus Amino- und Aldehydgruppen (COF-300, D) durch Kondensationsreaktionen aufgebaut werden.^[87-88]

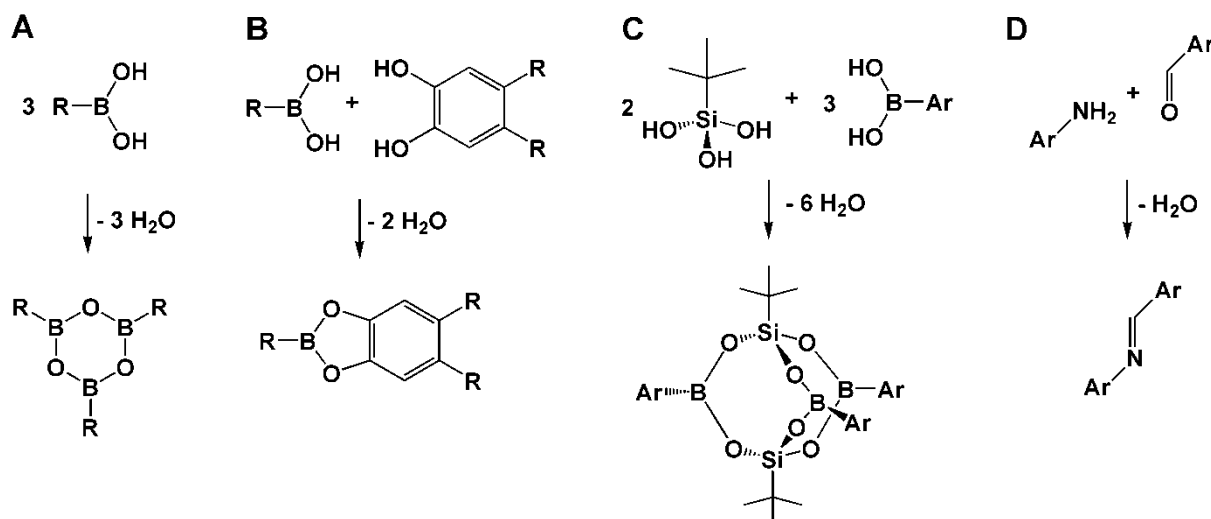


Abbildung 2.4 Reaktionswege zur Herstellung kovalenter, organischer Gerüstverbindungen (R – aromatischer Rest): A) Kondensation dreier Boronsäuregruppen, B) Kondensation einer Boronsäure und eines Dialkohols, C) Kondensation dreier Boronsäuregruppen mit zwei Kieselsäurederivaten zu Borosilikatkonkret und D) Kondensation von Amino- und Aldehydgruppe zum Imin.

COFs werden typischerweise solvothermal in inerten Lösungsmitteln hergestellt. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Synthese in der Mikrowelle bei gleichwertigem Produkt wesentlich schneller und bei geringerer Temperatur möglich ist. So kann z.B. COF-5 statt bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 72 h ^[85] bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ in lediglich 20 min synthetisiert werden.^[89-90] Diese Materialien sind die ersten, die ein ausschließlich kovalent verknüpftes, poröses Netzwerk bilden und trotzdem eine hohe Fernordnung aufweisen. Der Grund dafür liegt in der thermodynamisch kontrollierten, reversiblen Kondensationsreaktion, die eine Rekristallisation unter solvothermalen Bedingungen und damit die Erhöhung der Ordnung begünstigt. Allerdings können die Netzwerke umgekehrt durch zusätzliche Wasseraufnahme zersetzt werden, was sich in einer sehr geringen hydrolytischen Stabilität äußert.

Durch die hohe Fernordnung wird wiederum ein exakt definiertes Porensystem erhalten, was in sehr hohen spezifischen Oberflächen resultiert. Die ersten Verbindungen COF-1 und -5, die lediglich ein zweidimensionales Netzwerk bilden und aus gestapelten Schichten aufgebaut sind (Abbildung 2.5), zeigen spezifische Oberflächen von 711 und $1590 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, wobei COF-5 neben Mikroporen auch kleine Mesoporen mit einer Größe von etwa 2.7 nm aufweist.^[85] Mittlerweile sind mehrere vergleichbare Netzwerke mit größeren Linkern bekannt, wie z.B. COF-8 und -10, die ebenfalls kleine Mesoporen ausbilden.^[91] Erste dreidimensionale Netzwerke, die unter Verwendung tetraedrischer Linker hergestellt werden konnten, stellten neue Rekorde auf.^[92] So besitzt COF-103 (Abbildung 2.5) eine spezifische BET-Oberfläche von $4210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und ein totales Porenvolumen von $1.66 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Der Aufbau ausschließlich aus

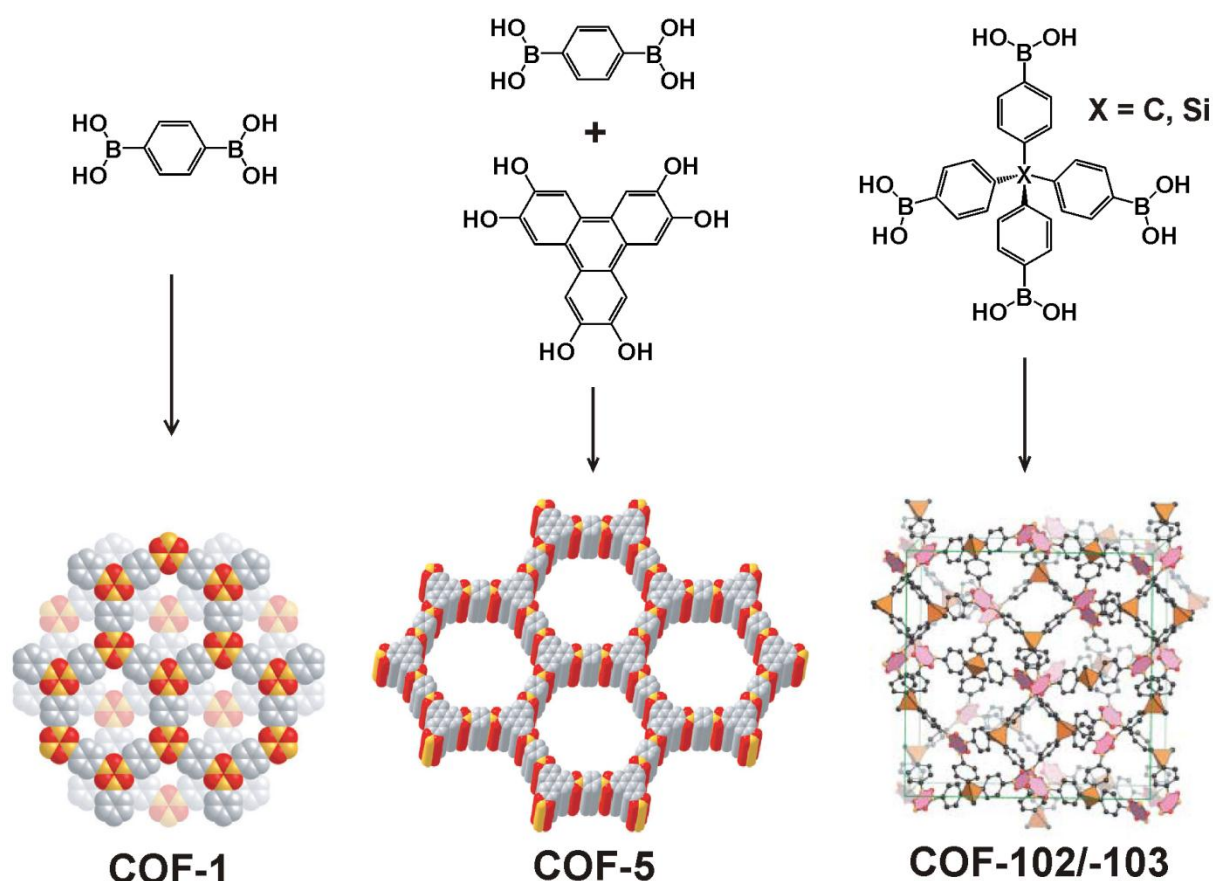


Abbildung 2.5 Schematische Darstellung von COF-1 und -5 (grau – C, rot – O, gelb – B), sowie von COF-102/-103 (schwarz – C, rot – O, gelb – B, orange Tetraeder – C/Si).^[85, 92]

leichten Elementen (C, H, B, O) in Kombination mit dem großen freien Volumen resultiert in Materialien mit sehr geringen Dichten von $0.38 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für COF-103 und lediglich $0.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für das ähnlich aufgebaute COF-108. Dieses Material besitzt die geringste Dichte aller jemals publizierten kristallinen Verbindungen.^[92] Andererseits bedeutet diese Eigenschaft einen großen Nachteil besonders bei adsorptiven Prozessen, bei denen spezifische Oberflächen, Porenvolumina und Kapazitäten immer relativ zur Masse der Verbindung angegeben werden. Meist zeigen dann Materialien mit sehr geringen Dichten eine sehr schlechte Leistung in Bezug auf das eingesetzte Probenvolumen.

Trotzdem wurden die bereits genannten COFs und viele weitere für ihre Eigenschaften in der Gasspeicherung untersucht. Vor allem die Speicherung von Wasserstoff für mobile Anwendungen stand im Vordergrund der Arbeiten. Die höchste *Gibbs-Excess*-Kapazität der bisher synthetisierten Materialien zeigt COF-102 mit 6.7 Gew.-% bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 40 bar.^[93] Die experimentellen Werte werden durch eine Vielzahl theoretischer Arbeiten gestützt, und es werden signifikant höhere Werte, z.B. für COF-105, prognostiziert, das bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 80 bar bis zu 10 Gew.-% Wasserstoff speichern soll.^[94-95] Von Tilford et al. wurden

Untersuchungen zur Kontrolle und dem Einfluss der Porengröße auf die Wasserstoffadsorption durchgeführt. Durch aliphatische Substituenten an den Linkern, die im Netzwerk direkt in die Poren zeigen, konnte die Porengröße in den isostrukturellen Verbindungen selektiv zwischen 11 und 18 Å eingestellt werden.^[96-97] Mit abnehmendem Porendurchmesser sinkt auch die adsorbierte Menge Stickstoff und Wasserstoff. Wird allerdings die Zahl der adsorbierten Wasserstoffmoleküle pro Pore betrachtet, steigt die Zahl indirekt proportional zur Porengröße, d.h. die Substituenten stellen zusätzliche Adsorptionsplätze in den Poren zur Verfügung. Neben Wasserstoff wurden auch für andere Gase wie Methan, Kohlendioxid und Ammoniak sehr hohe Kapazitäten in verschiedenen COF-Materialien gemessen, die bekannte poröse Materialien meist deutlich übertreffen.^[93, 98] Durch Kondensation von Pyrenboronsäuren bzw. Kondensation dieser mit hydroxyfunktionalisierten Triphenylen stellten Wan et al. halbleitende bzw. elektrisch leitende COFs her. Die verwendeten Linker weisen an sich große konjugierte π -Elektronensysteme auf, die in der exakt übereinander gepackten, zweidimensionalen Schichtstruktur überlappen.^[99-100] Diese interessanten elektronischen Eigenschaften in Kombination mit der Porosität der Materialien stellen völlig neue Optionen für Anwendungen in Photovoltaik und Optoelektronik dar. Ähnliche Eigenschaften sind in einer COF-Verbindung zu finden, die die makrocyclische Verbindung Phthalocyanin als Linker enthält.^[101] Für dieses Material ist auch eine Anwendung als heterogener Katalysator denkbar, da in dem Linker katalytisch aktive Metalle bevorzugt koordiniert werden können und durch das Porensystem frei zugänglich sind.

„Covalent Triazine-based Frameworks“ (CTFs)

Die kovalenten Gerüstverbindungen, basierend auf Triazinringkonnektoren wurden erstmals 2008 durch die Gruppe um Arne Thomas vorgestellt.^[102] Diese Materialien werden aus multifunktionellen Nitrilverbindungen in einer Ionothermalsynthese hergestellt.^[103-104] Dazu wird die Ausgangsverbindung mit der Lewis-Säure Zinkchlorid als Pulvergemisch in einer Quarzglasampulle erhitzt. Die Cyclotrimerisierungsreaktion erfolgt in der ZnCl_2 -Schmelze ab etwa 400 °C und ist unter diesen Bedingungen reversibel (Abbildung 2.6). Dadurch werden Materialien mit einer Fernordnung erhalten, die über Röntgenbeugungsmethoden erfolgreich charakterisiert werden konnten. Im Fall des aus 1,4-Dicyanobenzol synthetisierten CTF-1 wurde gezeigt, dass die spezifische Oberfläche durch Erhöhung des Monomer/ ZnCl_2 -Verhältnisses von 1:1 auf 1:10, von 791 auf 1123 m^2g^{-1} erhöht werden kann, allerdings unter Verlust der Kristallinität.^[102] Auf diesem Weg wurden auch andere Linker, wie z.B. das

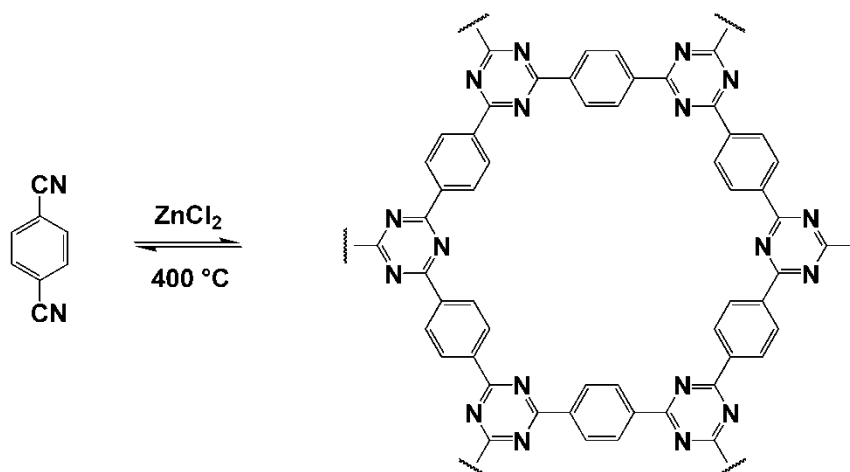


Abbildung 2.6 Syntheschema von CTF-1 aus 1,4-Dicyanobenzol.

4,4'-disubstituierte Biphenyl, zu amorphen Netzwerken umgesetzt, die sehr hohe spezifische Oberflächen von $2475 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $2.44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ totales Porenvolumen aufweisen.^[105] In den amorphen Materialien wurde ein niedrigerer Stickstoffgehalt nachgewiesen als theoretisch zu erwarten wäre. Es wird angenommen, dass durch Abspaltung eines Teils der funktionellen Gruppen ein geweitetes Porensystem entsteht, das teilweise auch größere Mesoporen und dadurch eine geringere Fernordnung aufweist.^[105-106] Ein ähnlicher Effekt tritt bei höheren Synthesetemperaturen auf. Außerdem haben Kuhn et al. gezeigt, dass sich durch Variation der genannten Parameter, Größe und Anteil der Mesoporen selektiv steuern lassen.^[105]

Wie am Beispiel von CTF-1 gezeigt wurde, kann analog den COF-Synthesen die Reaktionszeit durch den Einsatz einer Mikrowelle von über einem Tag auf weniger als eine Stunde gesenkt werden.^[107] Diese Variante stellt neben dem deutlich gesteigerten Durchsatz und aufgrund der Energieersparnis eine ökologisch und ökonomisch effizientere Methode dar. Seit der Entdeckung wurde eine Vielzahl von Linkermolekülen eingesetzt, die zwei- aber auch dreidimensionale^[108] Netzwerke bilden. Eine ähnliche Möglichkeit der Vernetzung stellt die Bildung von Heptazineinheiten als Konnektoren dar.^[109] Dazu werden bifunktionelle Linker mit einer Nitrilgruppe und einem Aminofunktionalisiertem Triazinring umgesetzt. Die resultierenden geordneten Materialien weisen kristallographisch ein Mikro- und Mesoporensystem auf, zeigen aber nahezu keine Zugänglichkeit für Stickstoffmoleküle in Adsorptionversuchen.

Von den geordneten, porösen Materialien gehören die CTFs zu den stabilsten Verbindungen, von denen bisher berichtet wurde. Die thermische Stabilität bis ca. 400 °C ist gegeben, da die Reaktion erst bei dieser Temperatur reversibel ist. Aufgrund des aromatischen Charakters der gebildeten Triazinringe sind diese auch chemisch sehr stabil. Außerdem wird von einer hohen

mechanischen Stabilität der gebildeten Monolithe berichtet. Mittlerweile wurden auch verschiedene Eigenschaften dieser Materialien für spezifische Anwendungen untersucht. Das Material mit der höchsten spezifischen Oberfläche basiert auf dem Biphenyllinker und weist eine Wasserstoffspeicherkapazität von 1.55 Gew.-% bei -196 °C und 1 bar auf, was in der Größenordnung anderer poröser Materialien wie Zeolithe, Aktivkohlen und MOFs liegt.^[102] Die Flüssigphasenadsorption verschiedener Farbstoffe aus wässrigen Systemen wurde ebenfalls untersucht.^[110] Dabei wurden vor allem Adsorptionskinetik und Wiederverwendbarkeit der Adsorber als äußerst effizient beschrieben. Chan-Taw et al. untersuchten das amorphe, mikro- und mesoporöse CTF-1 als Katalysatorträger für Palladium in der Oxidation von Glycerin in der Flüssigphase.^[111] Die Autoren berichten über eine signifikant höhere Aktivität und Selektivität des Pd/CTF-Katalysators im Gegensatz zu einem kommerziell erhältlichen Pd/Aktivkohle-Katalysator in Kombination mit einer geringeren Deaktivierung. Die Vorteile des Materials liegen dabei wahrscheinlich auf den Stickstofffunktionalitäten im CTF, die die Pd-Spezies zusätzlich stabilisieren.

2.2.3 Ungeordnete organische Gerüstverbindungen

Neben den bisher vorgestellten geordneten, organischen Gerüstverbindungen wurde eine Vielzahl ungeordneter Materialien publiziert, die zwar im Prinzip keine Fernordnung aufweisen, sich aber dennoch durch Eigenschaften wie das modulare Baukastenprinzip auszeichnen. Dieses gestattet eine gewisse Kontrolle über das Porensystem durch Auswahl verschiedener Linker- und Konnektorgrößen sowie –geometrien. Die umfangreichste dieser Gruppen sind die als „conjugated microporous polymers“ (CMPs) bezeichneten Materialien.

„Conjugated Microporous Polymers“ (CMPs)

Ausgangspunkt für die Entwicklung der CMPs waren hochvernetzte konjugierte Polyarylethylene die über *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung aus multifunktionellen Arylhalogenid- und Arylethynylmonomeren hergestellt wurden.^[112-114] Jiang et al. nutzten das vorhandene Konzept und setzten Linker verschiedener Größe und Funktionalität ein, und stellten erstmals 2007 die konjugierten, mikroporösen Poly(arylenethylen)-Netzwerke vor (Abbildung 2.7).^[115] Diese Materialien sind röntgenamorph, da die palladiumkatalysierte Verknüpfungsreaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht reversibel ist, und somit keine thermodynamisch kontrollierte Rekristallisation und damit Ausbildung einer Fernordnung erfolgen kann. Eine Kontrolle des Porensystems in Bezug auf spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Porengrößenverteilung ist dennoch möglich.^[116]

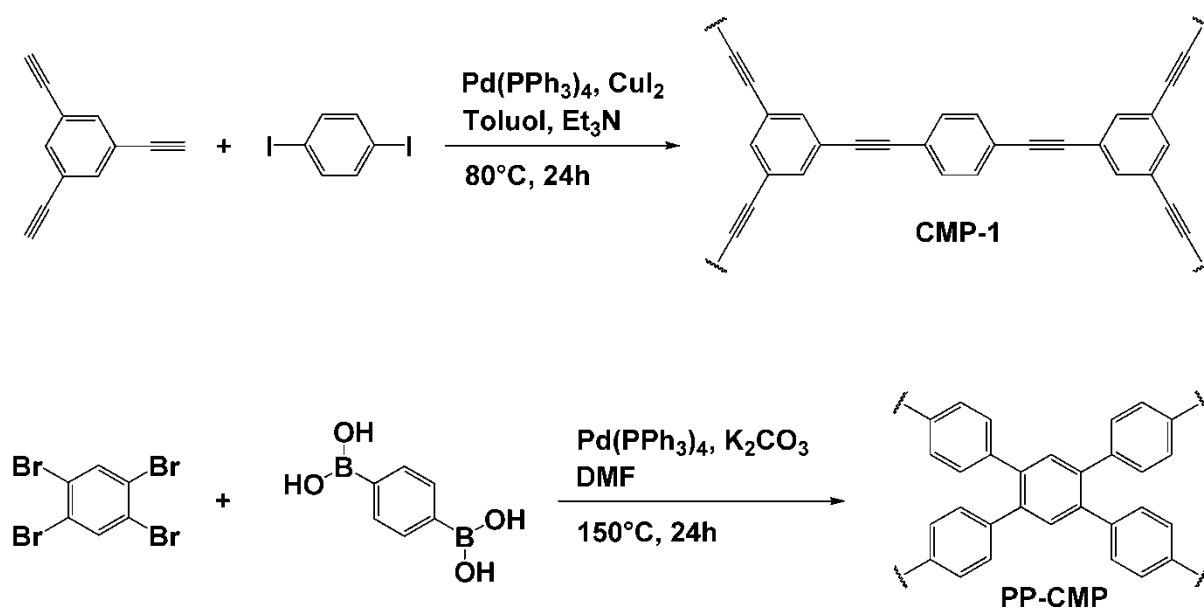


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung der Synthese von CMP-1^[115] über *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung und von PP-CMP^[117] über *Suzuki*-Kupplung.

Allerdings zeigt sich ein anderes Verhalten als in den bereits vorgestellten kristallinen Materialien. Die Vergrößerung eines linearen Linkers führt im Fall der CMPs eher zur Abnahme der spezifischen Oberfläche, da durch eine höhere Flexibilität im Netzwerk eine dichtere Packung möglich ist. Mit einem höheren Vernetzungsgrad durch andere Linkergeometrien kann dieser Effekt aber vermieden werden. So wurden für Materialien über diese Syntheseroute höchste spezifische BET-Oberflächen von bis zu $1213 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ durch Kombination linearer mit trigonalen bzw. tetraedrischen Linkern publiziert.^[118-120] Es sollte angemerkt werden, dass die eingesetzten trigonalen und tetraedrischen Linker im Zentrum jeweils ein sp^3 -hybridisiertes Stickstoff-, Kohlenstoff- bzw. Siliziumatom, oder sogar einen siloxanbasierten Konnektor aufweisen, wodurch die Konjugation des π -Elektronensystems über das gesamte Netzwerk nicht länger gegeben ist. Der Begriff der CMPs wird aufgrund der gebildeten konjugierten Linker trotzdem verwendet.

Konjugierte, mikroporöse Polymere dieser Art wurden außerdem mit Linkern hergestellt, die weitere reaktive Gruppen am aromatischen Ring aufweisen, um diese postsynthetisch zu funktionalisieren.^[121] Dieses Vorgehen ist besonders für die Entwicklung heterogener Organokatalysatoren von Interesse. Weiterhin wurde eine Arbeit zur Herstellung von Palladiumnanopartikeln in CMPs vorgestellt, die ebenfalls in heterogen katalysierten Prozessen eingesetzt werden können.^[122] Die Verbindung mit der höchsten spezifischen Oberfläche von $1631 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ in dieser Materialklasse wurde kürzlich unter Verwendung des großen, starren Spiro-Bipropylendioxythiophenlinkers synthetisiert.^[123]

Neben der *Sonogashira-Hagihara*-Kreuzkupplung zur Herstellung poröser Polymernetzwerke, bietet sich die ebenfalls palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung zur Synthese derartiger Materialien an. Polyphenylene und andere Dendrimere werden über diese Methode bereits seit zwanzig Jahren hergestellt, wurden aber nicht in Hinblick auf ihre Porosität untersucht.^[124-126] Weber et al. setzten erstmals tetraedrische Spirobifluorenlinker ein, mit denen über beide Kreuzkupplungsreaktionen poröse Polymere mit spezifischen Oberflächen von bis zu $510 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erhalten wurden.^[127] Für optoelektronische Anwendungen geeignet zeigen sich über *Suzuki*-Kupplung hergestellte, hochvernetzte Polyphenylene, die eine spezifische Oberfläche von etwa $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und eine sehr kleine Bandlücke aufweisen (Abbildung 2.7).^[117] Dagegen ist ein Polymer für katalytische Anwendungen von großem Interesse, das einen tetrafunktionellen Porphyrinlinker mit koordiniertem Eisenion enthält. Es weist Mikro- und Mesoporen mit einer spezifischen Oberfläche von $1270 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf und zeigt sehr hohe Umsätze und ausgezeichnete Selektivitäten in der Oxidation organischer Sulfidverbindungen.^[128]

Polymere über weitere Synthesemethoden

Im Gegensatz zu den Kupplungsreaktionen, bei denen der Linker während der Synthese gebildet wird, werden bei den elementorganischen Gerüstverbindungen (EOFs – element organic frameworks) die vollständigen Linker durch Reaktion mit dem Konnektor verknüpft (Abbildung 2.8, A).^[8] Zunächst werden dazu multifunktionelle Arylbromide durch einen Brom-Lithium-Austausch zu starken Nukleophilen umgesetzt, die dann mit verschiedenen elektronenarmen Akzeptorspezies reagieren können. So wurden im Rahmen der dieser Arbeit vorausgehenden Diplomarbeit die als EOF-1 und -2 bezeichneten Poly(1,4-phenylen)- und Poly(4,4'-biphenyl)silane mit maximalen spezifischen Oberflächen von $1046 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hergestellt und eingehend charakterisiert.^[129]

Kupplungsreaktionen, die stickstoffhaltige reaktive Gruppen einbeziehen, wurden zur Herstellung poröser Gerüstverbindungen auf Basis von Polyamiden, -imiden, -iminen und -aminen genutzt (Abbildung 2.8, B-D).^[130-134] Die Polyimide von Farha et al. weisen spezifische Oberflächen von $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf und wurden in der Adsorption von CO_2/CH_4 -Gemischen untersucht, um das Trennverhalten des Gasgemisches zu charakterisieren.^[131] Es wird auf eine bessere Trennleistung aufmerksam gemacht, die die Polymere gegenüber den meisten MOF-Materialien aufweisen. Weber et al. verwendeten den bereits erwähnten Spirobifluorenlinker, um poröse Polyimide mit einer spezifischen Oberfläche von $982 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und einer Wasserstoffspeicherkapazität von 1.15 Gew.-% bei 1 bar und $-196 \text{ }^\circ\text{C}$

herzustellen.^[133] Im Unterschied dazu resultiert aus demselben Linker ein nahezu unporöses Polyamid, das nach der Entfernung von Lösungsmittelresten im kollabierten Zustand durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen fixiert bleibt. Ein Porensystem ist trotzdem vorhanden, da die Verbindung immerhin 0.52 Gew.-% Wasserstoff unter o.g. Bedingungen adsorbiert. Die Zugänglichkeit für Stickstoffmoleküle ist aufgrund der geringen Porengröße nicht gegeben. Die höchste spezifische Oberfläche von $1377 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ im Bereich der stickstoffbasierten Polymere erreicht ein Polyimin (SNW – *Schiff* base network) von Schwab et al.^[130] Es zeigt außerdem den höchsten Stickstoffgehalt von 40 Gew.-%, der bis dahin in einem mikroporösen Material gefunden wurde, und der sich sehr gut für die koordinative Stabilisierung von Metallspezies eignen sollte. Das Material zeichnet sich weiterhin dadurch aus, dass es ohne Katalysator hergestellt werden kann und auf kostengünstigen Edukten wie Melamin basiert.

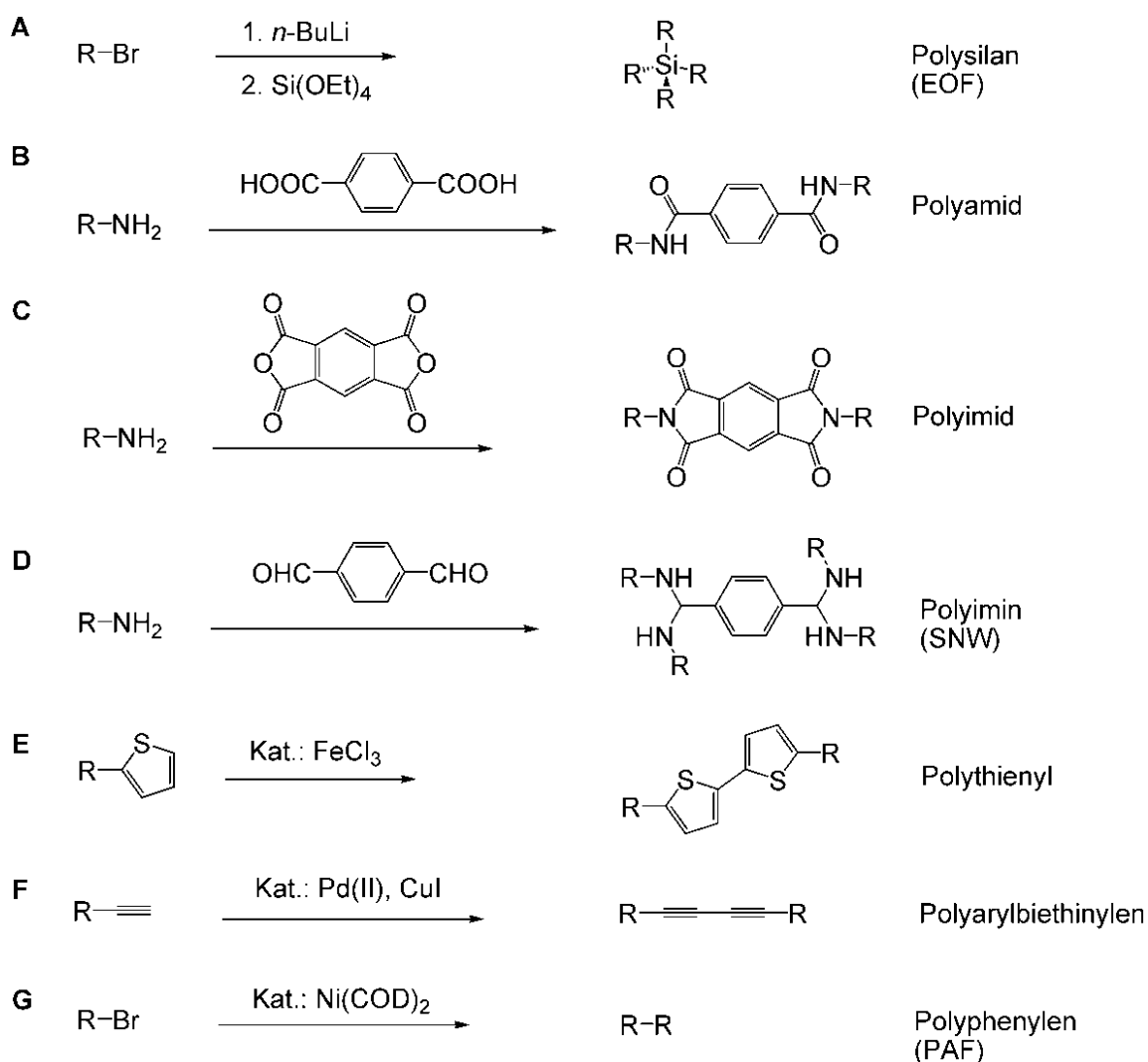


Abbildung 2.8 Reaktionen zur Synthese poröser Polymere (R – multifunktionseller, aromatischer Linkerrest).

Aus dem bereits erwähnten Spirobifluoren- und dem Porphyrinlinker wurden jeweils hochporöse Verbindungen mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1522 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hergestellt, indem die Linker mit Thiophenylgruppen funktionalisiert und *Lewis*-säurekatalysiert, oxidativ polymerisiert wurden (Abbildung 2.8, E).^[135-136] Für die Polyporphyrine werden hohe Wasserstoffspeicherkapazitäten von 5 Gew.-% bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 65 bar angegeben.

Weitere Homokupplungsreaktionen wurden ebenfalls zur Herstellung poröser, organischer Gerüstverbindungen verwendet (Abbildung 2.8, F-G). So berichteten Jiang et al. von amorphen Netzwerkverbindungen mit spezifischen Oberflächen von $800\text{-}900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ über die Pd/CuI-katalysierte, oxidative Kupplung multifunktionaler, terminaler Alkine.^[137] Eins der Materialien mit der höchsten spezifischen Oberfläche überhaupt stellten kürzlich Ben et al. vor.^[7, 138] Die als PAF-1 (PAF – porous aromatic framework) bezeichnete Verbindung wurde aus Tetrakis(4-bromophenyl)methan über die *Yamamoto*-Variante^[139] der *Ullmann*-Kupplung hergestellt.^[7, 138] Dabei wird statt einer Kupferspezies ein Nickelkatalysator eingesetzt und unter wesentlich milderen Reaktionsbedingungen gearbeitet. Die Verbindung zeigt sehr schwach ausgeprägte, breite Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm, wozu eine diamantoide Struktur vorgeschlagen wurde, in der die C-C-Bindungen zwischen den tetraedrischen Knoten durch Biphenyleinheiten ersetzt sind. Durch diese eher untypisch hohe Fernordnung für eine polymere Verbindung besitzt das Material auch eine zugängliche spezifische BET-Oberfläche von $5640 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, die in der Größenordnung der MOFs mit den höchsten Oberflächen liegt (s. Kap. 2.1.3). Der Unterschied zu diesen ist aber die überaus hohe thermische und vor allem chemische Stabilität des Materials, das ausschließlich aus Biphenyleinheiten aufgebaut ist, die kovalent über sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome verknüpft sind. PAF-1 zeigt außerdem eine zu den genannten MOFs vergleichbare Wasserstoffspeicherkapazität von 7 Gew.-% bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 48 bar.

Cyclotrimerisierungsreaktionen zur Vernetzung

Neben der Kondensationsreaktion dreier Boronsäuren zu Boroxinringen im Fall der COFs und der Cyclotrimerisierung von Nitrilverbindungen zu Triazinringen im Fall der CTFs (s. Kap. 2.2.2) gibt es eine Reihe weiterer Reaktionen, über die poröse Netzwerke mit 1,3,5-substituierten, aromatischen Benzolringen als Konnektoren parallel zu dieser Arbeit hergestellt wurden (Abbildung 2.9). Bereits 2004 nutzten Peng et al. die katalytische Cyclotrimerisierung dreier Alkynylgruppen zur Herstellung von Polyphenylenen, die aus 1,4- und 1,3,5-substituierten Phenylenringen (Linker und gebildete Konnektoren) bestehen.^[140] Es wurden allerdings keine Aussagen zur Porosität der Materialien gemacht. Dieses Konzept wurde von Yuan et al. aufgegriffen und die Bildung poröser, polymerer Gerüstverbindungen untersucht.^[141-142] Es wurden bi-, tri- sowie tetrafunktionelle Linker eingesetzt, unter anderem der mehrfach erwähnte Spirobifluorenlanker, und Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1246 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ erhalten. Es wird eine Wasserstoffspeicherkapazität von bis zu 3 Gew.-% bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 60 bar angegeben. Alle vorgestellten Verbindungen weisen keine Fernordnung auf.

Eine weitere bekannte Methode der organischen Synthesechemie ist die Bildung von 1,3,5-substituierten Benzolringen durch die Kondensationsreaktion dreier Acetylgruppen unter Abspaltung äquivalenter Mengen Wassermoleküle.^[143-145] Diese Reaktion verläuft säurekatalysiert. In Abhängigkeit der eingesetzten Acetylkomponente kann die Reaktion z.B. mit Kaliumpyrosulfat und katalytischen Mengen Schwefelsäure oder alternativ mit *Lewis*-Säuren wie FeCl_3 , AlCl_3 , TiCl_4 oder $\text{TiCl}_3(\text{OTf})$ in Lösung durchgeführt werden. Auch *in situ*

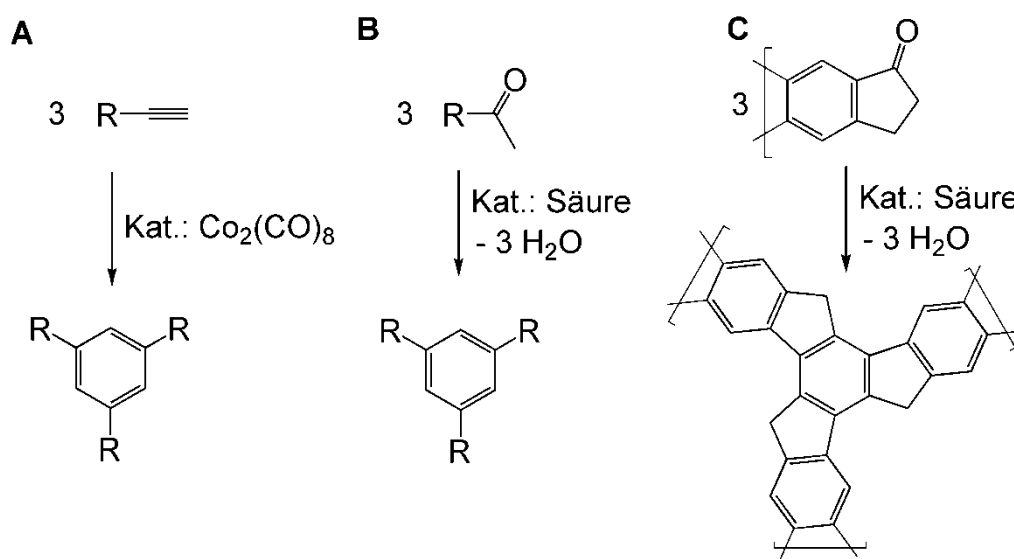


Abbildung 2.9 Cyclotrimerisierungsreaktionen zur Herstellung konjugierter Polymere mit trigonalen Knoten (R – multifunktionaler, aromatischer Linkerrest).

produzierter Chlorwasserstoff aus der wasserfreien Reaktion von SiCl_4 mit Ethanol wurde zur Herstellung konjugierter Dendrimere in einer mehrstufigen Reaktion eingesetzt.^[146] Shin et al. nutzten diesen Weg erstmals zur Herstellung eines Polymers aus Diacetylpyridin in den Poren des geordneten, mesoporösen SBA-15. Das polymere Produkt bildete aber lediglich eine Zwischenstufe, um durch folgende Carbonisierung ein stickstoffhaltiges CMK-3-analoges Material herzustellen.^[147] Anstatt Acetylgruppen haben Sprick et al. bifunktionelle Diketo-*s*-indacenmonomere eingesetzt, und diese mit verschiedenen *Brönsted*- und *Lewis*-Säuren in Lösung zu mikroporösen Polymeren mit maximalen spezifischen Oberflächen von $1650 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ umzusetzen.^[148] In allen Fällen resultieren amorphe Materialien. Besonders diese Art der Kondensationsreaktion mit Abspaltung von Wassermolekülen unter Bildung aromatischer Benzolringe ist eine nicht reversible Reaktion unter den gegebenen Bedingungen. Die Bildung einer Fernordnung erscheint daher nahezu unmöglich. Andererseits entstehen Materialien, die im Vergleich zu anderen (metall-)organischen Gerüstverbindungen eine sehr hohe chemische Stabilität aufweisen.

2.3 Poröse Kohlenstoffmaterialien aus Carbiden

Neben der Herstellung poröser Aktivkohlen aus organischen Vorstufen durch Carbonisierung und Aktivierung ist auch eine Herstellung aus anorganischen Vorstufen möglich. Dazu werden die Metallatome selektiv aus ihren entsprechenden Carbidverbindungen durch Ätzprozesse entfernt, wodurch eine hochporöse Kohlenstoffverbindung entsteht. Diese CDC-Materialien^[149] (CDC – carbid-derived carbon) wurden erstmals in den 1920er Jahren als Nebenprodukte bei der Herstellung hochreiner Metallchloride aus ihren Carbidverbindungen gefunden.^[150] Die Chlorierung bei hohen Temperaturen ist auch die am häufigsten eingesetzte Herstellungsmethode, wobei aber auch andere Halogene oder Halogenverbindungen für den Ätzprozess verwendet werden können. Eine Vielzahl von bi- und ternären Haupt- und Nebengruppenelementcarbiden wurden auf diesem Weg schon zu hochporösen Kohlenstoffverbindungen umgesetzt,^[150-151] wie in Gleichung (1) exemplarisch für die Siliziumspezies gezeigt ist.



CDC-Materialien erreichen typischerweise spezifische Oberflächen von bis zu $2300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, wobei hauptsächlich Mikro- aber auch Mesoporen vorliegen können.^[151] Im Vergleich zu konventionellen Aktivkohlen zeigen diese Materialien schmalere und besser einstellbare Porengrößenverteilungen sowie eine deutlich homogenere Zusammensetzung und definiertere Oberflächenchemie. Durch Variation der Chlorierungs- und Nachbehandlungsparameter lassen sich diese Eigenschaften selektiv steuern.^[152-153] Über templatgestützte Syntheserouten, analog zu Verbindungen wie CMK-3 (s. Kapitel 2.1.2), stellten Krawiec et al. erstmals CDC-Materialien mit einem bimodalen Porensystem aus Mikro- und geordneten Mesoporen vor (OM-CDC – ordered mesoporous CDC).^[29] Die Ordnung der Mesoporen hängt dabei vom Templat ab, wobei aus SBA-15 hexagonal geordnete Kanäle^[29] und aus KIT-6 ein kubisches Porensystem^[154] resultieren. Die Mesoporen dienen der Verbesserung der Transportkinetik für den Stofftransport in die CDC-Partikel, damit die hohe Kapazität der Mikroporen effektiv genutzt werden kann. Diese Materialien erreichen spezifische Oberflächen von bis zu $2800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, und besitzen damit aufgrund des hierarchischen Aufbaus aus geordneten Mesoporen und mikroporösen Porenwänden deutlich höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina als ausschließlich mikroporöse CDCs.

CDC-Materialien werden für verschiedene Anwendungen diskutiert, in denen hohe spezifische Oberflächen und Porenvolumina wichtig sind. In der Wasserstoffspeicherung

zeigen einige dieser Verbindungen vielversprechende Eigenschaften als Adsorbentien,^[150, 155-157] wobei höchste Kapazitäten von 4.3 Gew.-% bei -196 °C und 35 bar in einem mikroporösen CDC aus Mo₂C^[158] und 4.8 Gew.-% bei -196 °C und 40 bar in einem mikro-/mesoporösen CDC aus SiC^[159] erreicht werden. Auch die Adsorptionscharakteristika anderer Gase wie Methan, Butan,^[159] Schwefelwasserstoff,^[160] sowie die Adsorption von Proteinen^[161] für Anwendungen in der Blutreinigung werden beschrieben. Sehr großes Interesse von Seiten der Forschung aber auch der industriellen Anwendung besteht an der Herstellung und Charakterisierung von CDC-Elektroden zur Speicherung elektrischer Energie in Superkondensatoren.^[162-163] Im Gegensatz zu den vielen verschiedenen Arten von Kohlenstoffmaterialien wie Aktivkohlen, CMKs, Kohlenstoffnanoröhren und anderen,^[164-168] zeichnen sich die CDC-Materialien besonders durch die gut steuerbare Porengröße und –verteilung aus. Die selektive Kontrolle dieser Parameter ermöglicht die Herstellung maßgeschneiderter Elektrodenmaterialien, die durch optimale Wechselwirkung mit den Elektrolytionen maximale Kapazitäten erzielen.^[169-171] Zusätzlich zur hohen Kapazität zeigen die geordneten, mesoporösen CDCs aufgrund ihres Transportporensystems stark verbesserte kinetische Eigenschaften in Bezug auf den Ionentransport, die sich in deutlich höheren Kapazitäten bei größeren Stromdichten und einem erweiterten Frequenzbereich äußern.^[154, 172]

Herstellung der Carbide

Ein großer Vorteil der Herstellung von Kohlenstoff aus Carbiden ergibt sich aus der Konservierung der entsprechenden Form. Die meisten Arbeiten konzentrieren sich allerdings auf die Umsetzung pulvriger keramischer Edukte und deren weitere Verarbeitung. Die Herstellung der entsprechenden Carbide erfolgt aus anorganischen Vorstufen wie z.B. Siliziumoxid und Kohlenstoff nach dem *Acheson*-Verfahren. Alternativ können auch metallorganische, teilweise polymere Vorstufen durch Pyrolyse in die entsprechenden Carbide überführt werden. So wurde 1994 die Herstellung von Polycarbosilanen in einem Patent von Sartori et al. beschrieben.^[173] Diese Verbindungen sind mittlerweile kommerziell erhältlich und besitzen den Vorteil guter Löslichkeit. Diese Eigenschaft eröffnet völlig neue Möglichkeiten der Verarbeitung. So werden diese Verbindungen als Precursoren für die Herstellung der OM-CDCs verwendet. Dazu wird die Polycarbosilanlösung in die Mesoporen der silikatischen Vorstufe imprägniert und schließlich durch Pyrolyse unter Inergasatmosphäre zu Siliziumcarbid umgesetzt. 2005 zeigten Eick et al. erste Ergebnisse zum Elektrospinnen von Polymerlösungen, denen gelöstes Polycarbosilan zugesetzt wurde.^[174-175] Durch Pyrolyse konnten kohlenstoffhaltige SiC-Fasern hergestellt werden.

Allerdings war es bisher nicht möglich, Fasern über Elektrospinnen zu erzeugen, die ausschließlich aus Polycarbosilan bestehen. Ein zum Elektrospinnen geeignetes Polymer musste in jedem Fall zugesetzt werden, da das kommerziell verfügbare Polycarbosilan nur sehr geringe molare Massen aufweist (bis $3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Deshalb waren auch die Lösungen nicht spinnbar, sondern es wurden ausschließlich Tröpfchen erhalten.

2.4 Poröse Nanofasern über Elektrosponnen

2.4.1 Elektrosponnen allgemein

Elektrostatisches Spinnen, im Folgenden kurz als Elektrosponnen (ESP) bezeichnet, ist eine Methode, um kontinuierliche, sehr feine Fasern mit einem Durchmesser bis in den unteren Nanometerbereich bzw. direkt daraus Vliese herzustellen. In ihrem Übersichtsartikel geben Greiner und Wendorff einen umfangreichen Einblick in die Entwicklung, Methodik und Vielseitigkeit dieses Verfahrens.^[11] Das Prinzip ist seit dem 18. Jahrhundert bekannt, als die Bildung von Tropfen aus Flüssigkeiten in elektrischen Feldern beobachtet wurde. Seit Beginn des 20. Jahrhunderts wird das Verfahren zum elektrostatischen Sprühen von Flüssigkeiten oder sehr feinen Pulvern verwendet, wodurch eine optimale Verteilung der Tröpfchen bzw. Partikel erreicht wird. Dieses Verfahren eignet sich für Lackierprozesse, um sehr dünne, homogene Schichten zu erhalten, und wird bis heute im industriellen Maßstab eingesetzt. 1929 wurde erstmals die Herstellung von Kunstseidefasern über diesen Prozess beschrieben. Ein großes Interesse entwickelte sich erst in den letzten 20 Jahren mit der Kommerzialisierung von Filtrationsanwendungen, in denen Vliesstoffe eingesetzt werden. Seitdem ist ein nahezu exponentieller Anstieg in der Zahl der Publikationen zu beobachten, die sich mit der Herstellung neuer, hochfunktioneller Fasermaterialien und deren Anwendungen beschäftigt (Abbildung 2.10).

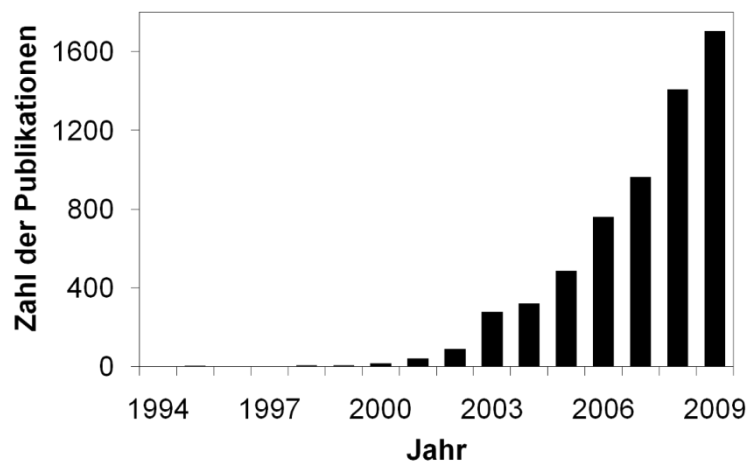


Abbildung 2.10 Zahl der Publikationen und Patente pro Jahr von 1994-2009 mit dem Stichwort „electrospinning“ (Quelle: SciFinder Scholar).

Beim Elektrosponnen werden Polymerlösungen oder –schmelzen in einem starken elektrischen Feld im kV-Bereich polarisiert. Der Tropfen an der Spitze der Elektrode wird konisch deformiert, und schließlich bildet sich ein Strahl in Richtung der Gegenelektrode, der sich in Abhängigkeit vom Abstand der Elektroden verjüngt und aufteilt. Dabei verdampft das Lösungsmittel bzw. erstarrt die Schmelze, wodurch auf der Gegenelektrode feine Fasern abgeschieden werden. Im Labormaßstab besteht ein Aufbau typischerweise aus einer Spritze als Vorrat für die Spinnlösung mit Metallkanüle als Elektrode und einer Metallplatte als Gegenelektrode im Abstand von etwa 10-25 cm (Abbildung 2.11, A). Das Spinnen erfolgt aus dem Tropfen an der Spitze der Kanüle in Richtung der Gegenelektrode, wobei diese je nach Versuch mit verschiedenen Substraten bedeckt werden kann. Neben der vertikalen Prozessführung von oben nach unten ist es prinzipiell auch möglich, von unten nach oben oder horizontal zu arbeiten.

Im Gegensatz zu dieser diskontinuierlichen Methode in Bezug auf das mit Fasern zu belegende Substrat, ermöglicht eine Anlage, wie sie im industriellen Maßstab eingesetzt wird, eine kontinuierliche Belegung der Substrate mit den ESP-Fasern. Dabei rotiert eine Metallwalze in der Polymerlösung, die gleichzeitig als Elektrode fungiert, so dass die Oberfläche zu jeder Zeit frisch und homogen benetzt ist (Abbildung 2.11, B). Direkt darüber (10-100 cm) und parallel angeordnet wird über eine zweite Metallwalze als Gegenelektrode das Substrat transportiert, so dass dieses kontinuierlich mit ESP-Fasern belegt wird. Mittlerweile sind solche Anlagen mit Arbeitsbreiten von bis zu 1,60 m, z.B. von der Fa. Elmarco, kommerziell verfügbar.^[176] In beiden Methoden wird die Polymerlösung mit Gleichstrom im Milli- und Microamperebereich und Hochspannung von 10-100 kV polarisiert. Die Gegenelektrode ist entsprechend geerdet.

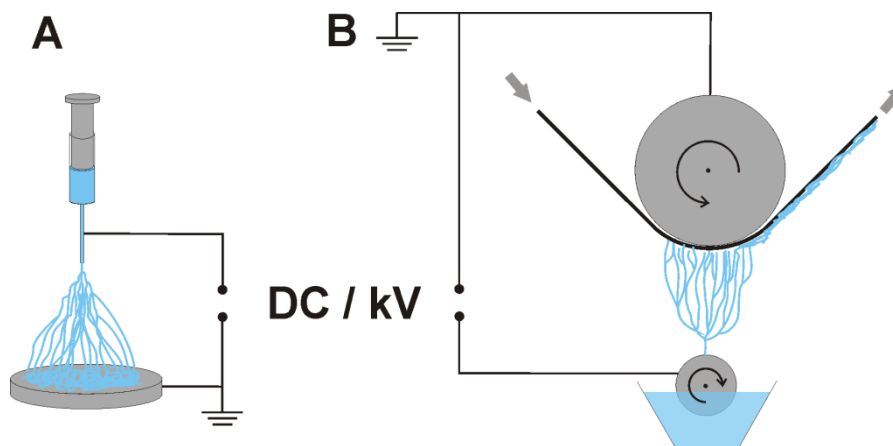


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung eines Laborsetups (A) und einer industriellen Anlage (B) zum Elektrosponnen aus Polymerlösungen.

Eine Vielzahl von Parametern bestimmt die Bildung, Größe und Abscheidung der Fasern.^[11] So können z.B. die Konzentration, Viskosität, Oberflächenspannung und elektrische Leitfähigkeit der Polymerlösung, Feldstärke, Elektrodenabstand und -geometrie, Eigenschaften des Substrates etc. variiert werden. Das Elektrosponnen nahezu aller, in irgendeiner Form löslicher Polymere zu Fasern mit Durchmessern im Nano- und Micrometerbereich wurde bereits vorgestellt.^[11] Die kleinsten bisher hergestellten Fasern bestehen aus Polyamid und weisen einen Faserdurchmesser von bis zu 1 nm auf.^[177] Mittlerweile konzentrieren sich die Arbeiten überwiegend auf hochfunktionelle Fasern für bestimmte Anwendungsfelder, wie z.B. Vliese aus Nanofasern in funktionellen Textilien mit geringerer Winddurchlässigkeit und dadurch besserer Wärmeisolation trotz geringerer Masse und Dicke der Vliese. In Filteranwendungen kann durch ein engmaschigeres Netz feinerer Fasern eine effektivere Partikelabscheidung in der Gas- und Flüssigkeitsfiltration erreicht werden. Die Immobilisierung homo- und heterogener Katalysatoren auf Nanofasern wird für Anwendungen in der Katalyse erforscht, speziell um eine sehr feine Verteilung der katalytischen Spezies unter minimalem Druckverlust in einem Durchflussreaktor zu ermöglichen. Hauptsächlich anorganische Nanofasern werden zur mechanischen Verstärkung synthetischer Materialien für technisch anspruchsvolle Anwendungen eingesetzt. Elektrosponnen wird aber auch für eine Reihe medizinischer Applikationen in Betracht gezogen. So sollen feine Fasernetzwerke biokompatibler Polymere zur Zell- und Gewebezüchtung geeignet sein, sowie in der Wundheilung, gezielter Medikamentenabgabe, Tumorthherapie durch lokal begrenzte Chemotherapie etc. eingesetzt werden.

2.4.2 Poröse Fasern und Kompositfasern über Elektrosponnen

Studien über die Porosität elektrosponnener Fasern beziehen sich überwiegend auf den Porenraum, der zwischen den Fasern im Netzwerk gebildet wird.^[11] Die spezifische Oberfläche besteht in diesen Fällen ausschließlich aus externer Faseroberfläche und steigt mit abnehmendem Faserdurchmesser an. So werden typischerweise $500\text{-}10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für Faserdurchmesser von 10-500 nm angegeben.^[11] Durch Veränderung der Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der Fasern kann die Porosität erhöht werden. Eine Möglichkeit, dies umzusetzen, ist das Elektrosponnen von Lösungsgemischen nicht mischbarer Polymere, die bei der Bildung der Fasern durch Entmischung zwei getrennte Phasen bilden. Durch ein geeignetes Lösungsmittel kann eine Phase selektiv herausgelöst werden, so dass ein Makroporensystem entsteht. Alternativ können Lösungsmittel eingesetzt werden, die nicht vollständig verdampfen und zur Abscheidung stark gequollener Fasern führen. Nach

Entfernung des Lösungsmittels bleibt dann ein Porensystem zurück. Auch das Elektrosponnen in flüssigen Stickstoff führt zur Phasenseparation von Polymer und Lösungsmittel, wodurch ebenfalls ein Porensystem entsteht.^[178] Für den Einsatz elektrogesponnener Fasern in adsorptiven Prozessen sind höhere spezifische Oberflächen notwendig, als mit den genannten Prozessen erreicht werden können. Dieses Ziel kann nur durch einen hohen Anteil intrinsischer Mikroporen auf molekularer Ebene in den Fasern realisiert werden. Eine Möglichkeit dazu bietet die Umsetzung polymerer Fasern zu Aktivkohlefasern durch Carbonisierung und Aktivierung, wodurch spezifische Oberflächen von mehreren tausend Quadratmetern pro Gramm erhalten werden.^[179-182] Alternativ zur Einführung intrinsischer Mikroporosität in elektrogesponnene Fasern durch chemische Umsetzung können auch feinpartikuläre poröse Materialien in entsprechende Kompositfasern durch Elektrosponnen eingebracht werden. Dabei fungiert das Polymer als Binder und Formgeber. In den letzten Jahrzehnten erschienen zahlreiche Publikationen über die Immobilisierung unporöser Feststoffe, wie z.B. Salze,^[183] organische und anorganische Partikel^[184] sowie Kohlenstoffnanoröhren^[185] in elektrogesponnenen Kompositfasern. Diese Zusätze dienen vor allem der Verbesserung von Eigenschaften wie mechanischer Stärke, elektrischer Leitfähigkeit oder katalytischer Aktivität. Bis heute gibt es nur wenige Arbeiten, die sich mit der Herstellung von Kompositfasern mit porösen Materialien beschäftigen. Dabei wurden ausschließlich silikatische Verbindungen wie Zeolithe und das mesoporöse SBA-15 verarbeitet.^[186-189]

3 Methoden & Experimentelles

3.1 Adsorption zur Charakterisierung poröser Materialien

3.1.1 Allgemeines und Definitionen

Adsorption bezeichnet die Anlagerung von Molekülen aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an die interne oder externe Oberfläche eines Festkörpers, die mit der Erhöhung der Dichte der adsorbierten Phase einhergeht. Im Gegensatz dazu beschreibt Absorption die Aufnahme eines Stoffes in das freie Volumen eines anderen. Der umgekehrte Prozess zu beiden Erscheinungen ist als Desorption bekannt. Die zu adsorbierende Phase wird nach der IUPAC-Definition^[12] als Adsorptiv und im adsorbierten Zustand als Adsorbat bezeichnet, während der adsorbierende Feststoff Adsorbens bzw. Adsorber genannt wird.

Je nach Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Physisorption beschreibt die Anlagerung eines Stoffes an eine Oberfläche ausschließlich durch physikalische Kräfte wie z.B. *Van-der-Waals*-Kräfte. Ein typisches Beispiel dafür ist die Adsorption von Inertgasen wie Stickstoff oder Argon. Im Gegensatz dazu werden bei der Chemisorption chemische Bindungen zwischen Adsorbens und Adsorbat ausgebildet, die deutlich stärker sind. Dazu gehören vor allem kovalente und koordinative Bindungen, wie sie z.B. bei Wasserstoff an Palladiumoberflächen auftreten, der auf der Oberfläche nach der Dissoziation chemisch gebunden vorliegt. Einen Sonderfall stellen Wasserstoffbrückenbindungen^[49] dar, bei deren Bildung zwar keine chemische Bindung durch eine Stoffumwandlung gebildet wird, aber deren Energie von etwa $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ziemlich genau auf der allgemein anerkannten Grenze liegen. Demnach wird jeder Adsorptionsprozess als Physisorption bezeichnet, bei dem die Enthalpie kleiner $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ist, entsprechend wird Chemisorption durch höhere Werte charakterisiert. Ein weiteres Charakteristikum der Chemisorption ist, dass durch die spezifischen Interaktionen mit der Oberfläche ausschließlich einzelne Schichten (Monolagen) ausgebildet werden können, während bei der Physisorption auch Mehrschichtadsorption (Multilagen) beobachtet werden kann. Physisorption ist in jedem Fall ein exothermer Prozess. Die Adsorption von Gasen eignet sich besonders zur Charakterisierung der internen Oberfläche poröser Materialien. Als porös werden im Allgemeinen Feststoffe bezeichnet, die Hohlräume und Kanäle enthalten, die tiefer als weit sind (zur allgemeinen Klassifizierung poröser Materialien s. Kap. 2.1). Dabei wird zwischen folgenden Porenarten unterschieden^[13]: geschlossene, blinde, durchgängige, untereinander verbundene Poren sowie

Oberflächenrauheit, die streng genommen keine Porenart darstellt, trotzdem aber zur Vergrößerung der Oberfläche beiträgt. Je nach Beschaffenheit wird auch zwischen Schlitz- und Zylinderporen differenziert, wobei erstere planare (z.B. graphitische Schichten in Aktivkohle) und zweitere konkav gewölbte Oberflächen (z.B. Mesoporen in Silicamaterialien wie SBA-15) aufweisen.

Zur Charakterisierung poröser Materialien wird typischerweise die Stickstoffphysisorption bei der Kondensationstemperatur des Gases von -196 °C gemessen. Diese Methode ist besonders als Routineverfahren geeignet, da gasförmiger Stickstoff für die Messung sowie flüssiger Stickstoff zum Erzeugen der tiefen Temperatur ökonomisch und ökologisch am günstigsten sind. Besonders für Mikroporenanalytik wird auch die Adsorption anderer Gase wie Argon bei -186 °C oder Kohlendioxid bei 0 °C verwendet. Die Charakterisierung über Physisorptionsprozesse erfolgt zerstörungsfrei und ist vollständig reversibel. Vor der Messung wird die Probe unter Vakuum oder Inertgasstrom und meist bei höherer Temperatur entgast, da die exakte Masse des Adsorbens bekannt sein muss, um spezifische Resultate zu erhalten. Die Adsorptionsmessungen werden an Geräten zur Routineanalytik volumetrisch durchgeführt. Zu der evakuierten, auf Messtemperatur abgekühlten Probe werden definierte Mengen des Adsorptivs zudosiert und nach Einstellung des Gleichgewichts der Druck in der Messzelle ermittelt. Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis der vorgegebene Zieldruck erreicht ist, und das totale zudosierte Volumen bei dem angestrebten Relativdruck bekannt ist. Zur Darstellung der Isothermen wird typischerweise das spezifische Volumen des Adsorbats bei Normalbedingungen (0 °C , $1.013\text{ bar} = \text{STP}$ – standard temperature and pressure) als Funktion des Relativdrucks p/p_0 aufgetragen, wobei p den Druck in der Zelle und p_0 den Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs bei gegebener Temperatur beschreibt. In Abhängigkeit der Charakteristika des Adsorbens ergeben sich grundlegend verschiedene Adsorptionseigenschaften, die sich schon in der Erscheinung der Adsorptionsisothermen widerspiegeln (Abbildung 3.1).

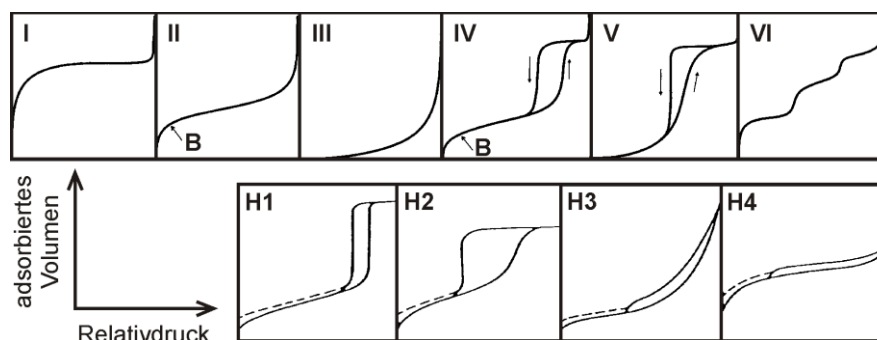


Abbildung 3.1 Isothermen- (I-VI) und Hysteresetypen (H1-H4) nach der IUPAC-Klassifizierung.^[12]

Definitionsgemäß unterscheidet IUPAC sechs Arten von Isothermen, die durch ihre verschiedenen Formen differenziert werden.^[12] Die Typ-I-Isotherme indiziert Mikroporen, die bei geringem Relativdruck vollständig gefüllt werden und mit weiter steigendem Druck keine weitere Adsorption aufweisen. Aufgrund der Lage und Form der Isotherme in der logarithmischen Auftragung können Rückschlüsse auf Porengröße und -verteilung gezogen werden. Der Anstieg des darauf folgenden Plateaus deutet auf die Adsorption an der externen Oberfläche hin und lässt Schlussfolgerungen über die Partikelgröße zu. Die Typ-II-Isotherme zeigt im Bereich geringen Relativdrucks einen konkaven Verlauf zur Abszisse, der die Ausbildung einer einzelnen Schicht (Monolage) des Adsorbats beschreibt. Am Punkt B ist diese Monolage vollständig ausgebildet. Ist dieser Punkt eindeutig identifizierbar, kann daraus die Kapazität der monomolekularen Bedeckung und entsprechend die spezifische Oberfläche ermittelt werden. Durch weitere Adsorption unter Ausbildung von Multischichten geht die Isotherme in einen nahezu linearen Anstieg über. Nähert sich der Druck dem Sättigungsdampfdruck an, erfolgt die Kondensation des Adsorptivs, was sich in einem konvexen Verlauf der Isotherme äußert. Die Typ-II-Isotherme ist besonders für unporöse oder makroporöse Materialien bezeichnend, an deren Oberfläche sich ungehindert Mono- und Multilagenausbildung ausbilden können. Die über den gesamten Druckbereich konvex zur Abszisse ausgebildete Typ-III-Isotherme weist auf besonders schwache Wechselwirkungen, z.B. durch starke Unterschiede in der Polarität zwischen Adsorbens und Adsorbat hin, so dass nahezu keine Adsorption stattfindet. Die Typ-IV-Isotherme ähnelt im Bereich kleinen Relativdrucks stark der Typ-II-Isotherme, da es auch hier zur Ausbildung einer Mono- und danach einer Multilage kommt. Anstatt des linearen Anstiegs ist bei höherem Relativdruck oftmals ein sprunghafter Anstieg in der Menge des Adsorbats zu beobachten, der auf die Kapillarkondensation in Mesoporen zurückzuführen ist. Je nach Porengröße wachsen die Adsorbatschichten, bis die Pore schließlich gefüllt ist und sich ein Meniskus ausgebildet hat. Die Oberflächenspannung des kondensierten Adsorbats muss bei der Desorption überwunden werden. Aus diesem Grund weisen Typ-IV-Isothermen immer eine Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsast auf. Über den Relativdruck, bei dem die Desorption aus den Mesoporen erfolgt, kann über die *Kelvin*-Gleichung deren Porengröße berechnet werden. Isothermen dieses Typs sind für alle mesoporösen Materialien bezeichnend. Typ-V-Isothermen stellen in Bezug auf ihre Form eine Mischung aus Typ III und Typ IV dar. Bei geringem Relativdruck sind sie konvex geformt, was auch hier auf schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat hinweist. Mit steigendem Relativdruck erfolgt die Adsorption bzw. Kondensation aufgrund starker Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen und

führt zur Ausbildung der Typ-IV-artigen Hysterese. Isothermen dieser Art sind typisch für die Physisorption von z.B. Wasserdampf an mikro- und mesoporösen Aktivkohlen. Dabei führen schwache Wechselwirkungen zwischen polaren Wassermolekülen und unpolare Aktivkohleoberfläche, aber sehr starke Wechselwirkung unter den Wassermolekülen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zur Ausbildung dieser Art von Isothermen. Die Stufenform der Typ-VI-Isothermen ist auf die zeitlich aufeinanderfolgende Adsorption einzelner Schichten auf sehr gleichmäßigen Oberflächen zurückzuführen.

Neben den verschiedenen Isothermenformen wird auch zwischen vier verschiedenen Hysteresetypen unterschieden (Abbildung 3.1). Die Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsast tritt im Bereich der Multischichtenadsorption auf und ist überwiegend auf Kapillarkondensation in Mesoporen bzw. geometrische Faktoren, wie z.B. Flaschenhalsporen, bei denen der Poreneingang signifikant kleiner ist als die Pore an sich, zurückzuführen. Die H1-Hysterese mit einem sehr steilen Anstieg des Ad- und Desorptionsasts im Bereich der Hysterese resultiert aus Materialien, die eine schmale Größenverteilung gleichmäßiger Poren aufweisen, wie z.B. geordnete, mesoporöse Silikate. Die H2-Hysterese tritt dagegen eher bei Materialien mit einer komplexen Porenstruktur unterschiedlicher Form und Größe, wie z.B. anorganischen, oxidischen Gelen auf. Flache Partikel mit einer hohen, externen Oberfläche oder Adsorbentien mit schlitzförmigen Poren zeigen meist eine Hysterese vom Typ H3. Analoges gilt für die H4-Hysterese mit dem Unterschied, dass sie ausschließlich bei mikroporösen Materialien auftritt.

3.1.2 Spezifisches Porenvolumen

Das spezifische Porenvolumen eines porösen Materials bezeichnet das Volumen des freien Raumes bezogen auf die Masse des Adsorbers. Wird es über adsorptive Methoden bestimmt, bezieht sich der Wert ausschließlich auf das zugängliche Volumen. Geschlossene Poren werden dabei nicht berücksichtigt. Das Porenvolumen kann über verschiedene Methoden ermittelt werden. Nach der einfachsten Methode nach *Gurvich* wird die adsorbierte Menge des Gases in das entsprechende Volumen der kondensierten Phase umgerechnet, was bei vollständiger Füllung der Poren dem tatsächlichen Porenvolumen entsprechen sollte. In Abhängigkeit des Punkts in der Isotherme, an dem die adsorbierte Menge bestimmt wurde, kann zwischen verschiedenen Volumina differenziert werden. So kann man näherungsweise annehmen, dass bei einem Relativdruck von 0.2 in der Stickstoffphysisorption ausschließlich die Mikroporen vollständig gefüllt sind. Wird zur Bestimmung ein Wert bei hohem

Relativdruck verwendet, erhält man das totale Porenvolumen, das die in Poren aller Größen sowie evtl. an externer Oberfläche adsorbierte Gasmengen berücksichtigt.

Eine exaktere Methode zur Bestimmung des Mikroporenvolumens stellt die Methode der statistischen Schichtdicke dar, im Folgenden auch als *t-Plot*-Methode bezeichnet (*t* - thickness). Diese erstmals 1965 von *Lippens* und *deBoer* vorgestellte empirische Methode basiert auf der Theorie der statistischen Schichtdicke bei der Ausbildung von Multilagen in adsorptiven Prozessen.^[190] Die Theorie besagt, dass sich in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks die statistische Schichtdicke *t* aus der effektiven Dicke der Monolage *d'* und dem Bedeckungsgrad (n/n_m , *n* – Kapazität, *n_m* – Kapazität der Monolage) berechnen lässt (Gleichung 2).

$$t = \frac{n}{n_m} d' \quad (2)$$

Sind die Parameter bekannt, wie im Fall von Stickstoff bei -196 °C (*d'* = 0.354 nm), kann das adsorbierte Volumen aus der gemessenen Isotherme gegen die Schichtdicke anstelle des Relativdruck aufgetragen werden, da eine direkte Beziehung zwischen beiden Größen über den Bedeckungsgrad besteht. Wird der lineare Bereich dieser Isotherme mit einer Geraden extrapoliert, gibt der Wert des Schnittpunkts dieser Geraden mit der Ordinate das adsorbierte Volumen gefüllter Poren an, woraus das spezifische Mikroporenvolumen der Verbindung berechnet werden kann.

3.1.3 Spezifische Oberfläche

Nach der o.g. *t-Plot*-Methode kann neben dem Porenvolumen auch die spezifische Oberfläche bestimmt sowie zwischen einer internen Porenoberfläche und externen Partikeloberfläche differenziert werden, die den Anstieg der Isotherme im linearen Bereich bedingt. Exaktere Bestimmungen der scheinbaren spezifischen Oberfläche sind über die *Langmuir*- und über die *Brunauer-Emmett-Teller*-Theorie (BET) möglich.

Die *Langmuir*-Theorie wurde erstmals 1916 veröffentlicht.^[191-192] Es wird davon ausgegangen, dass eine definierte Anzahl von Adsorptionsplätzen (*N^s*) für die gleiche Anzahl an Molekülen zur Verfügung steht, wobei alle Adsorptionsplätze identisch und unabhängig voneinander sind. Unter der Annahme, dass lediglich eine Monolage ausgebildet wird, ergibt sich aus der Menge der belegten Plätze (*N^a*) der Bedeckungsgrad der Oberfläche (*θ*) nach Gleichung 3.

$$\theta = \frac{N^a}{N^s} \quad (3)$$

Die Adsorptionsrate ist abhängig vom Druck und vom Anteil der freien Plätze auf der Oberfläche ($1-\theta$). Im Unterschied dazu ist die Desorptionsrate abhängig vom Bedeckungsgrad und von der Aktivierungsenergie. Bei definiertem Bedeckungsgrad und Druck wird das Gleichgewicht erreicht, wenn Ad- und Desorptionsrate identisch sind. Existieren keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen, ist die Wahrscheinlichkeit der Desorption unabhängig vom Bedeckungsgrad der Oberfläche. Aus den genannten Näherungen wurde die *Langmuir*-Gleichung hergeleitet (Gleichung 4), die den Bedeckungsgrad als Verhältnis der adsorbierten Gasmenge (n) und der Kapazität einer Monolage (n_m) beim Gleichgewichtsdruck (p) bzw. unter Einbeziehung des Adsorptionskoeffizienten (b) beschreibt, der exponentiell vom positiven Wert der Adsorptionsenergie abhängt. Um eine Isotherme zu beschreiben wird die Gleichung in ihrer linearen Form angegeben (Gleichung 5).

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (4)$$

$$\frac{p}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{p}{n_m} \quad (5)$$

Aufgrund der angenommenen Näherungen ist die *Langmuir*-Theorie weniger geeignet, um spezifische Oberflächen zu bestimmen. Besonders die Ausbildung ausschließlich von Monolagen ist in der Praxis nicht zu finden, da sich bei ausreichend Platz über einer Oberfläche immer Multilagen ausbilden. Das *Langmuir*-Modell führt in diesem Fall immer zu einer signifikanten Überschätzung der tatsächlichen Oberfläche. Auch die Beschreibung der Adsorption in Mikroporen ist fehlerhaft, da auch hier keine ideale Monolage ausgebildet wird, sondern vielmehr ein Füllen der Poren ohne die Ausbildung definierter Schichten auftritt.

Die Beschreibung spezifischer Oberflächen nach der BET-Theorie wurde erstmals 1938 vorgestellt.^[193] Sie stellt eine Erweiterung der *Langmuir*-Theorie dar und kann aufgrund verschiedener vereinfachender Annahmen auch die Adsorption in Form multimolekularer Schichten beschreiben. Dieses realitätsnähere Modell beschreibt insbesondere Isothermen, die dem Typ II der IUPAC-Klassifikation entsprechen. Die BET-Theorie nimmt an, dass parallel zur Ausbildung einer Monolage mit steigendem Druck weitere Schichten adsorbiert werden, wobei jedes adsorbierte Molekül als neuer Platz für die Ausbildung der nächsten Schicht zur Verfügung steht. Dabei sind im Gleichgewicht bei dem Druck p unterhalb des Sättigungsdampfdrucks p_0 in jeder Schicht unterschiedlich viele Plätze besetzt. Analog zur *Langmuir*-Theorie wird davon ausgegangen, dass keine Interaktionen zwischen den Adsorbatmolekülen stattfinden und die Ad- und Desorptionskonstante sowie die

Adsorptionsenergie der ersten Schicht unabhängig von der Zahl der adsorbierten Moleküle sind. Die BET-Theorie beruht außerdem auf der Annahme, dass die Adsorptionsenergie aller weiteren Schichten auf der ersten konstant ist und der Kondensationsenergie des Adsorptivs entspricht. Diese ist geringer als die Energie, mit der die erste Schicht auf der Adsorberoberfläche gebunden ist. Weiterhin wird angenommen, dass mit Erreichen des Sättigungsdampfdrucks ($p/p_0=1$) die Zahl der adsorbierten Schichten und damit die Dicke der Multilage unbegrenzt ist. Aus den genannten Annahmen wurde die BET-Gleichung hergeleitet (Gleichung 6), in der neben der adsorbierten Gasmenge (n), der Kapazität einer Monolage (n_m) und des Relativdrucks (p/p_0) die Adsorptionskonstante (C) eingeführt wird, die exponentiell von der Adsorptionsenergie der ersten Schicht und der Art des Adsorptivs abhängig ist. Zur Auswertung der Isotherme wird auch hier die lineare Form der Gleichung verwendet (Gleichung 7).

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0} + C \frac{p}{p_0}\right)} \quad (6)$$

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (7)$$

Die Gültigkeit der Gleichung ist durch eine Vielzahl an Parametern auf bestimmte Bereiche einer Isotherme eingeschränkt. Zur Auswertung einer Isotherme, können die Stoffmengen n und n_m durch die entsprechenden Volumina V und V_m ersetzt werden. Die gemessene Isotherme wird in der BET-Form, d.h. $p/(n(p_0 - p))$ gegen p/p_0 aufgetragen und der lineare Bereich der Isotherme ausgewählt. Für Materialien, die eine ungehinderte Multischichtenadsorption aufweisen, wie z.B. mesoporöse oder unporöse Materialien mit einer hohen externen Oberfläche wird dazu der Relativdruckbereich von 0.05 bis 0.3 verwendet. Der Anstieg der Geraden bzw. der Schnittpunkt mit der Ordinate dient der Berechnung der spezifischen Oberfläche bei bekannter Konstante C und daraus resultierender Kapazität der Monolage.

Für mikroporöse Materialien wie Zeolithe und MOFs, die aufgrund ihrer geringen Porengröße statt einer definierten Multischichtenadsorption einen Porenfüllungsmechanismus aufweisen, wurde die Gültigkeit des BET-Modells durch theoretische Untersuchungen belegt.^[194-195] Allerdings führt der o.g. klassische BET-Bereich zu einer Unterschätzung der spezifischen Oberfläche, denn es ist nicht möglich, in diesem Bereich eine lineare Extrapolation durchzuführen.^[196] Außerdem tritt bei mikroporösen Materialien die Erscheinung auf, dass die extrapolierte Gerade die Ordinate im negativen Bereich schneidet, so dass sich aus der BET-

Gleichung für die Adsorptionskonstante C ein negativer Wert ergeben würde. Um diese Kriterien für mikroporöse Materialien zu erfüllen, sollte ein Bereich gewählt werden, der bei geringerem Relativdruck liegt, in dem die gemessenen Punkte auf einer Geraden liegen, die die Ordinate im positiven Bereich schneiden. Alternativ ist die Auswertung nach der Einpunkt-BET-Methode (SP-BET – single point BET) möglich. Dabei wird lediglich ein Punkt der Isotherme aus dem BET-Bereich entsprechend der BET-Methode aufgetragen, wobei die Gerade von diesem Punkt durch den Koordinatenursprung extrapoliert wird. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt dann analog der oben beschriebenen Methode aus dem Anstieg der Geraden. Durch die zusätzliche Näherung entfällt der Ordinatenabschnitt in der BET-Gleichung, wodurch die resultierende spezifische Oberfläche ungenauer wird. Allerdings können über diesen Weg erhaltene Werte gut zum Vergleich verschiedener Materialien eingesetzt werden.

3.1.4 Porengrößenverteilung

Die Porengrößenverteilung poröser Verbindungen kann anhand der gemessenen Adsorptionsisothermen unter Anwendung verschiedener Methoden bestimmt werden.^[197-198] Klassische Verfahren basieren auf makroskopischen, thermodynamischen Konzepten, die bestimmte Porenfüllungsmechanismen annehmen. So wurde auf dem Phänomen der Kondensation des Adsorbats in Mesoporen die auf der *Kelvin*-Gleichung basierende und nach *Barrett, Joyner* und *Halenda* benannte BJH-Methode entwickelt. Diese eignet sich allerdings nicht zur Beschreibung kleiner Meso- und Mikroporen, da nicht von der Kondensation des Adsorbats in den schmalen Poren ausgegangen werden kann. Vielmehr wird für diese Porensysteme ein Porenfüllungsmechanismus angenommen, der über klassische empirische und semiempirische Modelle wie z.B. nach *Dubinin/Radushkevich*, *Horvath/Kawazoe* und *Saito/Foley* beschrieben werden kann. Diese Theorien besitzen wiederum keine Gültigkeit für mesoporöse Systeme. Bei realen Materialien liegen oft hierarchische Porensysteme vor, für die dann mindestens zwei verschiedene Modelle zur Beschreibung eingesetzt werden müssen, die aber jeweils auf unterschiedlichen Annahmen beruhen. Zusätzlich nehmen diese thermodynamischen, makroskopischen Modelle an, dass das Adsorbat vergleichbare thermophysikalische Eigenschaften wie das kondensierte Adsorptiv außerhalb eines Porensystems aufweist.

Neuere Methoden, basierend auf mikroskopischen Modellen und beschrieben durch statistische Mechanik, sind die Dichtefunktionaltheorie (DFT – density functional theory) sowie molekulare Simulationen nach der *Monte-Carlo*-Methode (MC). Diese Modelle

beinhalten außerdem realistischere Beschreibungen der thermodynamischen Eigenschaften des Adsorbats unter Berücksichtigung der flüssig-flüssig- sowie flüssig-fest-Wechselwirkungen und verbinden makroskopische und molekulare Eigenschaften desselben. Über die genannten Methoden werden Dichteprofile des Adsorbats auf der Oberfläche und in Poren unter Gleichgewichtsbedingungen berechnet. Daraus können wiederum verschiedene Eigenschaften wie die Physisorptionsisothermen, Adsorptionseenthalpie sowie Neutronen- und RöntgenstreuKurven modelliert werden. Der Zusammenhang zwischen den über o.g. Methoden berechneten und der experimentell ermittelten Isotherme eines porösen Materials wird über die GAI-Gleichung (GAI – generalized adsorption isotherm, Gleichung 8) beschrieben, wobei $N(p/p_0)$ den experimentell ermittelten Isothermendaten, W der Porengröße, $N(p/p_0, W)$ einer einzelnen Pore der Größe W und $f(W)$ der Porengrößenverteilungsfunktion entspricht.

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N\left(\frac{p}{p_0}, W\right) f(W) dW \quad (8)$$

Die GAI-Gleichung basiert auf der Annahme, dass eine experimentell ermittelte Isotherme aus vielen Isothermen „einzelner Poren“ multipliziert mit den relativen Verteilungen des gesamten Porengrößenbereichs besteht. Die Zusammenstellung der theoretisch berechneten Einzelisothermen (Kernel) wird für Parameter wie stoffliche Zusammensetzung, Porengeometrie, Analysegas und –temperatur über die o.g. Methoden ermittelt. Es existieren hauptsächlich Modelle für Silikate und Kohlenstoffmaterialien und die Adsorption von Stickstoff bzw. Argon bei -196 °C bzw. bei -186 °C . Zur Bestimmung der Porengrößenverteilungen über die DFT-Methode mit der im Meßprogramm integrierten Funktion wird die gemessene Isotherme mit einem Kernel aus theoretischen Isothermen abgeglichen. Typischerweise können mit diesen Modellen Porengrößenbereiche von 0.35-40 nm, in Ausnahmefällen bis 100 nm analysiert werden und decken damit den gesamten Mikro- und Mesoporenbereich ab.

3.1.5 Wasserdampfadsorption

Die Adsorption von Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen zur Charakterisierung poröser Materialien stellt eine ergänzende Methode zur Adsorption anderer Gase, wie z.B. Stickstoff, dar. Die Bestimmung von Eigenschaften wie spezifischer Oberfläche und Porenvolumen sind prinzipiell möglich. Allerdings unterliegen sie signifikanten

Restriktionen, da die Wechselwirkungen der stark polaren Wassermoleküle untereinander und mit der Oberfläche des Adsorbers zu verschiedenen Effekten führen, die bekannte Modelle für Inertgase nicht beschreiben. Die Adsorption von Wasserdampf hängt von Faktoren wie der Affinität der Wassermoleküle zur Adsorbensoberfläche, der Temperatur, der Wasserdampfkonzentration (Relativdruck bzw. relative Feuchtigkeit) sowie von der absolut zugänglichen Oberfläche ab. Besonders die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens kann aufgrund von Polaritätsunterschieden stark variieren. So werden Wassermoleküle bevorzugt an polaren Oberflächen, wie z.B. in Silikaten, unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den Hydroxygruppen auf der Oberfläche adsorbiert. Im Fall eines solchen ausschließlich mikroporösen Materials resultiert eine Typ-I-Isotherme analog zur Isotherme aus der Stickstoffadsorption. Größere Poren in Kombination mit einer polaren Oberfläche führen zu einer Verschiebung des Adsorptionsassts zu höherem Relativdruck, wie es für MOFs unterschiedlicher Porosität gezeigt wurde, die koordinativ zugängliche, polare Metallzentren aufweisen.^[49] Im Unterschied zu polaren Adsorbentien zeigen mikroporöse Materialien mit unpolaren Oberflächen, wie z.B. Aktivkohlen, ein deutlich unterschiedliches Adsorptionsverhalten. Aufgrund sehr schwacher Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit der inneren Oberfläche werden erste Moleküle an Oberflächendefekten adsorbiert, die eine höhere Polarität aufweisen (Abbildung 3.2, A). Anstatt Monolagen auszubilden, dienen diese Moleküle als Keime für weitere Adsorption über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 3.2, B). Die so entstandenen Wassercluster wachsen, bis sie sich schließlich in der Mitte der Pore vereinigen (Abbildung 3.2, C). Der an den unpolaren Teil der Oberfläche angrenzende Porenraum wird dabei nicht von Wassermolekülen besetzt. Demzufolge kann das ermittelte totale Porenvolumen aus der Wasserdampfphysisorption geringer als das aus der Adsorption von Inertgasen wie Stickstoff ermittelte sein.

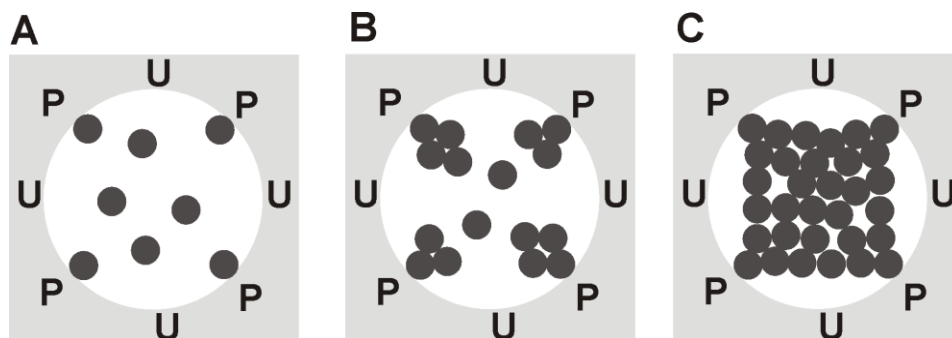


Abbildung 3.2 Schematische Darstellung der Adsorption von Wassermolekülen (dunkelgrau) an den polaren (P) und unpolaren (U) Stellen einer Porenwand (hellgrau).^[49]

Die oben beschriebene Erscheinung der unvollständigen Porenfüllung wird als „Bridging“-Effekt bezeichnet, da sich Wassermolekülbrücken über den unpolaren Bereichen der Oberfläche ausbilden.^[49, 199] Dieser kann zur quantitativen Beschreibung des Porenfüllungsgrades (PFG) nach Gleichung 9 genutzt werden, wobei immer der Relativdruck mit angegeben werden sollte, bei dem die Porenvolumina (V) bestimmt wurden. Der Porenfüllungsgrad kann für Materialien mit vergleichbarer Porengeometrie zur qualitativen Charakterisierung der Polarität der Oberfläche eingesetzt werden. Ein hoher PFG resultiert aus polaren Oberflächen, während geringe Werte auf eine stark unpolare innere Oberfläche hinweisen.

$$PFG = \frac{V_{total(H_2O)}}{V_{total(N_2)}} \cdot 100\% \quad (9)$$

Die Charakterisierung durch Wasserdampfphysisorption hat weiterhin den Vorteil, dass auch Poren erfasst werden, die für Gase wie Stickstoff aufgrund ihrer Größe nicht zugänglich sind. So beträgt der kinetische Durchmesser von Stickstoff 3.64 Å, während Wassermoleküle lediglich 2.65 Å groß sind.

3.1.6 Adsorption an porösen Polymeren

Poröse Polymere, wie sie in Kapitel 2.2 eingeführt wurden, weisen Besonderheiten in ihrem Adsorptionsverhalten gegenüber konventionellen porösen Materialien auf.^[200] So liefern z.B. Stickstoff- und Argonadsorption einer Verbindung verschiedene Ergebnisse bei der Berechnung des Porenvolumens. Die aus der Stickstoffadsorption ermittelten Werte sind meist höher, was auf stärkere Wechselwirkungen der Stickstoffmoleküle mit der Polymermatrix aufgrund ihres Quadrupolmoments zurückgeführt wird.

Weiterhin zeigt ein Großteil der Verbindungen bei Physisorptionsprozessen eine ausgeprägte Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsisotherme, ähnlich dem Typ H4, bei dem die Hysterese erst bei sehr geringem Relativdruck schließt. Dieses Phänomen tritt ausschließlich bei ungeordneten Polymeren auf, die eine gewisse Flexibilität des Netzwerks zeigen sollten. Wenn das vorhandene freie Volumen einer solchen Verbindung vollständig mit dem Adsorbat gefüllt ist, der Druck aber weiter steigt, wird angenommen, dass das Adsorbat mit seinem flüssigkeitsähnlichen Zustand zu einer Quellung der Verbindung führt. Dadurch steigt die Gesamtmenge des Adsorbats mit steigendem Druck weiter an, und Porenraum, der aufgrund zu hoher Flexibilität im kollabierten Zustand vorliegt, wird geöffnet. Diese Theorie wurde

mithilfe der Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS – small ange x-ray scattering) belegt.^[133, 135] Diese Methode wird zur Charakterisierung amorpher, poröser Verbindungen eingesetzt, da aufgrund von Unterschieden im Streuverhalten verschiedener Materialien Aussagen zum Porensystem erhalten werden können. Alternativ kann auch zwischen zwei verschiedenen strukturellen Zuständen einer Verbindung differenziert werden, da sich das Streuverhalten mit der Struktur und damit der Elektronendichteverteilung verändert. So wurde für poröse Polyimide und –amide,^[133] sowie Polythienyle^[135] gezeigt, dass die Verbindungen bei 1 atm Helium eine wesentlich stärkere Streuung aufweisen als im Vakuum.

Aufgrund dieser Flexibilität poröser Polymere ist die Anwendbarkeit von herkömmlichen Modellen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche sowie der Porengrößenverteilung kritisch zu betrachten. Besonders Veränderung bzw. Vergrößerung der inneren Oberfläche durch die Möglichkeit des Aufquellens stellt ein Problem dar und wirft die Frage nach der Auswertung über die BET-Methode und den Bereich ihrer Gültigkeit auf. Auch die Methoden zur Bestimmung der Porengrößenverteilung, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie, sind nur beschränkt anwendbar. Diese Modelle gehen von festen Porensystemen aus, die eine definierte Porengeometrie aufweisen. Die porösen Polymere zeigen dagegen flexible Porenstrukturen, die in Form und Größe auch variabel sind. Die Entwicklung neuer Modelle zur Charakterisierung dieser speziellen Porensysteme ist deshalb essentiell für die Weiterentwicklung der Materialklasse der organischen Gerüstverbindungen bzw. porösen Polymere.

3.2 Experimentelle Vorschriften

3.2.1 Verwendete Chemikalien, Lösungsmittel und Gase

Chemikalien

Name	Formel	Reinheit	Anbieter
1,4-Benzoldiboronsäure	$C_6H_8O_4B_2$	96 %	Alfa-Aesar
1,3,5-Benzoltricarbonsäure	$C_9H_6O_3$	98 %	Alfa-Aesar
1,2-Bis[bis(pentafluorophenyl)-phosphino]ethan	$C_{26}H_4F_{20}P_2$	n.a.	Sigma-Aldrich
1,2-Bis(bisphenylphosphino)ethan	$C_{26}H_{24}P_2$	n.a.	Sigma-Aldrich
1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen	$C_{22}H_{36}FeP_2$	97 %	Sigma-Aldrich
[1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichloropalladium(II)	$C_{34}H_{28}FeP_2 \cdot PdCl_2$	n.a.	Sigma-Aldrich
Bortrichlorid	BCl_3	99.9 %	Sigma-Aldrich
Brom	Br_2	>99 %	Fluka
4-Bromacetophenon	C_8H_7OBr	n.a.	Merck
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M in <i>n</i> -Hexan)	C_4H_9Li	n.a.	Sigma-Aldrich
1,3-Diacetylbenzol	$C_{10}H_{10}O_2$	99 %	Acros Organics
1,4-Diacetylbenzol	$C_{10}H_{10}O_2$	99 %	Acros Organics
4,4'-Diacetylbiphenyl	$C_{16}H_{14}O_2$	98 %	Sigma-Aldrich
1,1'-Diacetylferrocen	$C_{14}H_{14}O_2Fe$	97 %	Acros Organics
1,4-Dibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	99 %	Acros Organics
4,4'-Dibrombiphenyl	$C_{12}H_8Br_2$	99 %	Acros Organics
Dichlordimethylsilan	$C_2H_6SiCl_2$	>99.5 %	Fluka
1,2-Dichlorethan	$C_2H_4Cl_2$	reinst	AppliChem
Diethoxydimethylsilan	$C_6H_{16}O_2Si$	97 %	Alfa Aesar
Dimethoxymethan	$C_3H_8O_2$	98 %	Merck
Eisen (Pulver)	Fe	p.a.	Merck
Eisen(III)chlorid	$FeCl_3$	97 %	Grüssing
Flusssäure (38-40 %)	HF_{aq}	38-40 %	Merck
Hydrazinmonohydrat (64-65 %)	$N_2H_4 \cdot H_2O$	98 %	Sigma-Aldrich
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	99.5 %	Grüssing
Kaliumdisulfat	$K_2S_2O_7$	p.a.	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	85 %	Grüssing
Kupfer(II)nitrat (Trihydrat)	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	p.a.	Sigma-Aldrich
Methansulfonsäure	CH_3SO_3H	99 %	Sigma-Aldrich
Methylrot	$C_{15}H_{15}O_2N_3$	n.a.	Sigma-Aldrich
Natriumhydroxid	NaOH	99 %	Grüssing
Palladium(II)acetat	$C_4H_6O_4Pd$	47.5% Pd	Acros Organics
Polyacrylnitril ($M_w=150000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(C_3H_3N)_n$	n.a.	Polysciences
Polycarbomethylsilan ($M_w=800, 1400, 3500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(C_2H_6Si)_n$	n.a.	Sigma-Aldrich
Polystyrol ($M_w=250000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(C_8H_8)_n$	n.a.	Sigma-Aldrich
Polyvinylpyrrolidon ($M_w=1300000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$(C_6H_9ON)_n$	n.a.	Sigma-Aldrich
Salpetersäure (65 %)	HNO_3	65 %	Merck
Salzsäure (37 %)	HCl	37 %	Merck
Schwefelsäure (98 %)	H_2SO_4	98 %	Merck
Silikonöl		n.a.	Grüssing

METHODEN & EXPERIMENTELLES

Siliziumtetrachlorid	SiCl ₄	99 %	Sigma Aldrich
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)	C ₇₂ H ₆₀ P ₄ Pd	99 %	Sigma-Aldrich
Tetraphenylmethan	C ₂₅ H ₂₀	96 %	Alfa Aesar
4-Toluolsulfonsäure (Monohydrat)	C ₇ H ₈ O ₃ S·H ₂ O	97.5 %	Acros Organics
Triethoxyethylsilan	C ₈ H ₂₀ O ₃ Si	96 %	Sigma-Aldrich
Triethoxymethylsilan	C ₇ H ₁₈ O ₃ Si	99 %	Sigma-Aldrich
Triethoxyphenylsilan	C ₁₂ H ₂₀ O ₃ Si	98 %	Sigma-Aldrich
Triisopropylborat	C ₉ H ₂₁ O ₃ B	>98 %	Acros Organics
Triphenylphosphin	C ₁₈ H ₁₅ P	99 %	Sigma-Aldrich
Zink (Pulver)	Zn	purum	Fluka
Zinntetrachlorid	SnCl ₄	98 %	Fisher Scientific

Lösungsmittel

Name	Formel	Reinheit	Anbieter
Aceton	C ₃ H ₆ O	99 %	Biesterfeld
Diethylether	C ₄ H ₁₀ O	rein	Biesterfeld
1,2-Dimethoxyethan	C ₄ H ₁₀ O ₂	p.a.	Merck
Dimethylformamid (DMF)	C ₃ H ₇ ON	HPLC grade	VWR
Dioxan	C ₄ H ₈ O ₂	p.a.	Merck
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	96/99 %	Berkel
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	p.a.	Berkel
Tetrahydrofuran (THF)	C ₄ H ₈ O	rein	Biesterfeld
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	HPLC grade	VWR
Toluol	C ₇ H ₈	99 %	Biesterfeld

Für Linkersynthesen unter Inertgasbedingungen wird reines THF bzw. Diethylether mit Kalium durch Kochen unter Rückfluss getrocknet. Der Zusatz von Benzophenon zeigt durch intensive Blaufärbung die Abwesenheit von Wassermolekülen an, wonach das Lösungsmittel unter Argonatmosphäre destilliert wird. Alternativ wurde trockenes THF (stabilisatorfrei) aus der Trocknungsanlage MB SPS-800 der Fa. M. Braun verwendet.

Gase

Name	Formel	Reinheit	Anbieter
Argon 4.6	Ar	99.996 %	Air Liquide
Argon 5.0	Ar	99.999 %	Air Liquide
<i>n</i> -Butan 3.6	C ₄ H ₁₀	99.96 %	Air Liquide
Chlor 2.5	Cl ₂	99.5 %	Air Liquide
Helium 5.0	He	99.999 %	Air Liquide
Stickstoff 5.0	N ₂	99.999 %	Air Liquide
Methan 2.5	CH ₄	99.5 %	GasCom
Wasserstoff 5.0	H ₂	99.999 %	Air Liquide
Formiergas	H ₂ /N ₂	8%/92%	Air Liquide

3.2.2 *Poly(4,4'-biphenylen)stannan (EOF-3)*

3.2.2.1 *Synthese von EOF-3*

0.78 g (2.5 mmol) 4,4'-Dibromobiphenyl werden im Reaktionsgefäß unter Argonatmosphäre und in 50 ml trockenem THF gelöst. Das Gemisch wird in einem Eiswasserbad mit Gefriersalzmischung auf -10 °C gekühlt und tropfenweise mit 2.0 ml (5.0 mmol, 2.5 M Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach 30 min Rühren bei -10 °C werden 0.14 ml (1.25 mmol, 0.326 g) Zinntetrachlorid tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird so lange gerührt, bis es sich auf Raumtemperatur erwärmt hat. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und je dreimal mit THF, Wasser und Ethanol gewaschen. Das Produkt wird im Trockenschrank an Luft bei 80 °C getrocknet und liegt schließlich als weißes Pulver vor.

3.2.2.2 *Katalytische Testreaktion*

50 mg EOF-3 werden im Vakuum bei 80 °C über Nacht entgast. Nach dem Abkühlen wird mit Argon gespült und 17 ml *n*-Heptan zugegeben (inkl. Oktan und Hexadekan als internem Standard). Anschließend werden 425 mg (4.0 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd und 794 mg (8.0 mmol) Trimethylsilylcyanid zugegeben. Das Gemisch wird bei 40 °C gerührt und die Reaktion über GC-MS-Analyse verfolgt.

Für den Filtrationstest wird ein Teil des Gemischs nach 6 h über einen Spritzenfilter vom Katalysator getrennt und in einem *Schlenk*-Kolben unter Argon bei 40 °C weitergerührt. Der weitere Reaktionsverlauf wird ebenfalls über GC-MS-Analyse verfolgt.

3.2.3 *Substituierte Polysilane (EOF-10 bis -14)*

Die Linkerverbindung Tetrakis(4-bromophenyl)silan wird nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert, aufgearbeitet und NMR-rein in der Polymersynthese eingesetzt.^[201] In Tabelle 3.1 sind die Mengen aller eingesetzten Chemikalien aufgeführt. Das Arylbromid wird im Reaktionsgefäß unter Argonatmosphäre und in 50 ml trockenem THF gelöst. Das Gemisch wird in einem Eiswasserbad mit Gefriersalzmischung auf -10 °C gekühlt und tropfenweise mit *n*-Butyllithium versetzt. Nach 10 min Rühren bei -10 °C wird der flüssige Siliziumprecursor tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird so lange gerührt, bis es sich auf Raumtemperatur erwärmt hat. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und je dreimal mit THF, Wasser und Ethanol gewaschen. Das Produkt wird im Trockenschrank an Luft bei 80 °C getrocknet und liegt schließlich als weißes Pulver vor.

Tabelle 3.1 Eingesetzte Mengen der Reaktanden für die Synthese von EOF-10 bis EOF-14.

		EOF-10	EOF-11	EOF-12	EOF-13	EOF-14
Arylbromid		TBPS	DBBP	DBBP	DBBP	DBBP
	n / mmol	0.767	2.500	2.500	2.500	2.500
	m / mg	500	780	780	780	780
<i>n</i> -BuLi	n / mmol	3.067	5.000	5.000	5.000	5.000
	V / ml	1.23	2.00	2.00	2.00	2.00
Silan		Me ₂ SiCl ₂	Me ₂ Si(OEt) ₂ +Si(OEt) ₄	MeSi(OEt) ₃	EtSi(OEt) ₃	PhSi(OEt) ₃
	n / mmol	1.534	1.250+0.625	1.667	1.667	1.667
	V / ml	0.19	0.21+0.14	0.33	0.36	0.40

3.2.4 Polymethan und -silane (EOF-6 bis -9) über Suzuki-Kupplung

Die eingesetzten Linkermoleküle Tetrakis(4-bromophenyl)methan, Tetrakis(4-bromophenyl)silan, (Silantetrayl-tetra-4,1-phenylen)tetrakisboronsäure und Tris(4-bromophenyl)-1,3,5-benzol werden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert, aufgearbeitet und NMR-rein in der Polymersynthese eingesetzt.^[143, 201-203]

In der optimierten Synthese werden die in Tabelle 3.2 aufgeführten Mengen des Arylbromids, der Arylboronsäure, des Palladiumkatalysators und des zusätzlichen Phosphinliganden unter Argonatmosphäre zu der entgasten Mischung aus 45 ml THF und 5 ml einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (2 M) gegeben. Unter stetigem Rühren wird die Lösung für 24 h unter statischer Argonatmosphäre unter Rückfluss gekocht. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und je dreimal mit THF, Wasser und Ethanol gewaschen. Das weiß-graue, pulverige Produkt wird schließlich im Trockenschrank an Luft bei 80 °C getrocknet.

Tabelle 3.2 Eingesetzte Mengen der Reaktanden und der Katalysatorspezies in der optimierten Synthesevorschrift. ^adippf=1,1'-Bis(diisopropylphosphino)ferrocen

		EOF-6	EOF-7	EOF-8	EOF-9
Arylbromid	n / mmol	0.250	0.250	0.590	0.390
	m / mg	160	163	180	212
Arylboronsäure	n / mmol	0.500	0.500	0.290	0.290
	m / mg	83	83	150	150
Pd(PPh ₃) ₄	n / mmol	0.010	0.010	0.012	0.012
	m / mg	12	12	14	14
dippf ^a	n / mmol	0.010	0.010	0.012	0.012
	m / mg	4	4	5	5

3.2.5 *Imidazoliumhaltige EOFs (-15, -16) über Suzuki-Kupplung*

3.2.5.1 *Synthese der Verbindungen*

Die eingesetzten Boronsäuren, (Methanteträyl-tetra-4,1-phenylen)tetrakisboronsäure und (Silanteträyl-tetra-4,1-phenylen)tetrakisboronsäure, werden nach literaturbekannter Vorschrift synthetisiert, aufgearbeitet und schließlich NMR-rein in der Polymersynthese eingesetzt.^[202] Der Imidazoliumlinker 1,3-Bis(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-imidazoliumtetrafluoroborat wurde von der Arbeitsgruppe um Prof. Glorius am Organisch-Chemischen Institut der WWU Münster synthetisiert, charakterisiert und NMR-rein für die Polymersynthese zur Verfügung gestellt.^[204]

Zu einer entgasten Mischung aus 45 ml THF und 5 ml einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (2 M) werden 0.21 mmol der jeweiligen Boronsäure, 220 mg (0.42 mmol) Imidazoliumlinker und 9.7 mg (0.0084 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium gegeben und durch stetiges Rühren unter statischer Argonatmosphäre vollständig gelöst. Das Gemisch wird für 24 h unter Rückfluss gekocht. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und je dreimal mit THF, Wasser und Ethanol gewaschen. Das weiß-graue, pulvrige Produkt wird schließlich im Trockenschrank an Luft bei 80 °C getrocknet.

3.2.5.2 *Katalytische Testreaktion*

16 mg EOF-16 werden in 1 ml trockenem THF suspendiert. Nach Zugabe von 5 µl (0.2 Äq.) DBU wird das Gemisch bei 70 °C für 15 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 38 µl (1 Äq.) Zimtaldehyd, 82 µl (2 Äq.) Trifluoracetophenon sowie 20 µl Mesitylen als interner Standard zugegeben und bei 70 °C für 15 h gerührt. Der Katalysator wird durch Filtration und Zentrifugation abgetrennt und die Lösung eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Pentan/MTBE 20:1) gereinigt.

3.2.6 *Organische Gerüstverbindungen über Acetyl-Kondensation (OFC-1 bis -4)*

3.2.6.1 *Syntheseroute A (Lösung)*

1.2 mmol der jeweiligen Diacetylverbindung wird in einem Gemisch aus 50 ml Ethanol und 10 ml Toluol unter Argonatmosphäre gelöst und im Eiswasserbad auf 0 °C gekühlt. Nach der tropfenweisen Zugabe von 11 ml (96 mmol) Siliziumtetrachlorid wird das Gemisch weitere 30 min gerührt und anschließend langsam erwärmt. Schließlich wird für 4 h unter Rückfluss gekocht, bis der schwarze Niederschlag durch Verdrängung des gelösten gasförmigen

Chlorwasserstoffs eine gelb-orange Färbung annimmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung zum Auflösen der entstandenen Kieselsäure versetzt und erneut mit Wasser neutral gewaschen. Letztendlich wird mit Ethanol gewaschen, um evtl. vorhandene Linkerückstände zu entfernen, und um das Wasser auszutauschen, da sich Ethanol bei der Entgasung bei geringerer Temperatur entfernen lässt. Das gelbe, feinpulvrige Produkt wird schließlich im Trockenschrank an Luft bei 80 °C getrocknet.

3.2.6.2 Syntheseroute B (Schmelze)

Ein Gemisch aus 1 Äq. der jeweiligen Diacetylverbindung mit 5 Äq. 4-Toluolsulfonsäuremonohydrat wird in einem verschlossenen Reaktionsgefäß (Reagenzglas mit Schraubverschluss oder Rollrandschnappdeckelglas in verschließbarer Laborglasflasche) für 24 h auf 120 °C erhitzt. Um den entstehenden Monolith aus dem Gefäß zu entfernen, muss aufgrund der hohen mechanischen Stabilität des polymeren Netzwerks das Glasgefäß zerstört werden. Anschließend wird die 4-Toluolsulfonsäure durch *Soxhlet*-Extraktion mit Ethanol für mindestens 24 h entfernt. Das Produkt wird bei 80 °C an Luft im Trockenschrank getrocknet und kann, je nach Verwendung, in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver zerkleinert werden.

Alternativ ist die Synthese auch in einem inerten Lösungsmittel wie zum Beispiel Toluol möglich, worin sich die Diacetylverbindungen lösen, die 4-Toluolsulfonsäure hingegen nicht (2.46 mmol Diacetylverbindung, 2.34 g (12.3 mmol) 4-Toluolsulfonsäuremonohydrat, 30 ml Lösungsmittel). Beim Erhitzen auf 120 °C schmilzt die Sulfonsäure und bildet unter starkem Rühren fein dispergierte, die Reaktion katalysierende, Tröpfchen, sodass schließlich ein feines Pulver ausfällt, das analog zur Synthese aus der Schmelze aufgearbeitet werden kann. Dieses Verfahren ist vor allem in der Herstellung von OFC-2B wichtig, da 4,4'-Diacetylbenzol einen Schmelzpunkt von 193 °C aufweist, der deutlich über der Zersetzungstemperatur von 4-Toluolsulfonsäure liegt.

3.2.6.3 Simulation eines Strukturmodells

Die idealisierte Dendrimerstruktur von OFC-1 wurde mit der Software *Materials Studio 4.4* der Fa. Accelrys simuliert.^[205] Die Geometrieoptimierung erfolgte mit der Kraftfeldmethode *Forcite*.

3.2.6.4 Funktionalisierung von OFC-1A

Nitrierung^[206]

Die Nitriersäure wird aus 2 ml konz. Salpetersäure und 2.2 ml konz. Schwefelsäure hergestellt, indem diese bei 0 °C vorsichtig gemischt werden. Die Lösung wird zu 0.162 g (1.29 mmol, unter der Annahme, dass das Polymer keine Acetylgruppen mehr enthält) des ebenfalls auf 0 °C gekühlten OFC-1A getropft und gerührt. Aufgrund der Entwicklung nitroser Gase sollte in einem Digestorium gearbeitet werden. Der entstehende schwarze Schlamm wird unter Kühlung weitere 2 h gerührt und danach durch langsame Zugabe zu Eiswasser verdünnt. Das pulvrige Polymer wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen, mit Ethanol wasserfrei gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen^[206]

85 mg des nitrierten OFC-1A werden mit 300 mg feinem Zinkpulver und 5 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt und 2 h unter Rückfluss gekocht. Im Anschluss wird das Polymer abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen, bis alles übrige Zinkpulver gelöst ist, mit Wasser neutral und mit Ethanol wasserfrei gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

Reduktion der Carbonylgruppen mit Wasserstoff

75 mg OFC-1A werden in einem Quarzglasschiffchen in einem Röhrenofen unter dynamischer Formiergasatmosphäre für 3 h bei 200 °C behandelt.

Reduktion der Carbonylgruppen nach Wolff-Kishner

0.162 g OFC-1A (1 mmol ausgehend von der molaren Masse von 1,4-Diacetylbenzol, um die maximal mögliche Menge Acetylgruppen zu berücksichtigen) werden mit 0.15 g (3 mmol) Hydrazinmonohydrat und 0.224 g (4 mmol) pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt und 2 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird langsam Aceton zugetropft, um überschüssiges Hydrazin umzusetzen. Das Polymer wird abgesaugt, mit Aceton, Wasser und Ethanol gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch Vernetzung

0.1 g OFC-1A wird für 2 h in 16 ml 1,2-Dichlorethan gerührt. Im Anschluss werden unter Argonatmosphäre 182 mg (1.1 mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid und 0.1 ml (1.25 mmol) Dimethoxymethan zugegeben und das Gemisch für 18 h auf 80 °C erhitzt. Das Polymer wird

abgesaugt, durch *Soxhlet*-Extraktion mit einem Gemisch aus Isopropanol und Wasser (30:70) gereinigt und schließlich über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

3.2.6.5 *Herstellung von OFC-1B-Kugeln*

0.4 g 1,4-Diacetylbenzol und 2.34 g 4-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden in 40 ml Silikonöl dispergiert und mit einem Rührfisch stark (1000 U/min) gerührt. Das Gemisch wird für 20 h auf 120 °C erwärmt und schließlich abfiltriert. Der Feststoff wird durch *Soxhlet*-Extraktion mit Toluol und anschließend mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

3.2.6.6 *Herstellung OFC-1B-funktionalisierter Textilien*

1 g 1,4-Diacetylbenzol und 5.85 g 4-Toluolsulfonsäuremonohydrat werden in 70 ml Ethanol (99 %) gelöst. Die entsprechenden Textilproben werden mit der Lösung benetzt, bis sie gesättigt sind und schließlich unter Vakuum getrocknet. Dieser Schritt wird so oft ausgeführt, bis das Textil keine Lösung mehr aufnimmt. Die imprägnierte und getrocknete Probe wird in einer Laborglasflasche für 20 h auf 120 °C erhitzt. Das resultierende Kompositivlies wird durch *Soxhlet*-Extraktion mit Ethanol gereinigt und im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

3.2.6.7 *Photokatalytische Zersetzung von Methylrot*

Es werden zwei Lösungen zu je 0.2 mg Methylrot in jeweils 20 ml Ethanol (99 %) hergestellt. In einer dieser Lösungen werden 3 mg OFC-1A dispergiert. Die zwei Lösungen werden mit einem Magnetrührer in einer UV-Box „UV Cube Inert“ der Fa. Hoenle AG gerührt und mit der geräteinternen UV-Quelle (200 W·cm⁻¹, LAMP FOZFR 100 D22 U150 E3S9) über die gesamte Reaktionszeit bestrahlt. In regelmäßigen Abständen wird ein Teil der Lösung entnommen, um durch Messung der UV/VIS-Absorptionsspektren den Reaktionsverlauf zu verfolgen.

3.2.7 *Polymer-MOF-Kompositfasern über Elektrospinnen*

3.2.7.1 *Synthese von HKUST-1 und MIL-100(Fe)*

HKUST-1^[51] wird hergestellt, indem die Lösungen von Cu(NO₃)₂·3H₂O (3.5 g, 14.5 mmol) in entionisiertem Wasser (75 ml) und 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (2.1 g 10.0 mmol) in Ethanol

(75 ml) gemischt und in einem Autoklav mit Tefloneinsatz für 20 h auf 100 °C erhitzt werden. Das blaue, pulverige Produkt wird abfiltriert und mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch (1:1) gewaschen.

Zur Synthese von MIL-100(Fe)^[48] werden Eisenpulver (1.11 g, 20 mmol), 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (2.75 g, 13 mmol), wässrige Fluorwasserstoffsäure (0.8 ml, 38-40 %), Salpetersäure (1.52 ml, 65 %) und entionisiertes Wasser (100 ml) in einem Tefloneinsatz (250 ml) gemischt. Dieser wird in einem Autoklav in 12 h auf 150 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 6 d gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, in Wasser dispergiert und für 3 h bei 80 °C gerührt. Das hellorange Pulver wird erneut abfiltriert und an Luft bei 80 °C getrocknet.

3.2.7.2 Elektrospinnen der Kompositfasern

Die zu verarbeitende Suspension wird hergestellt, indem das Polymer im entsprechenden Lösungsmittel vollständig gelöst wird. Anschließend wird das MOF-Pulver zugegeben und mindestens 30 min stark gerührt. Die homogene Suspension wird für den Spinnprozess mit einer Spritze aufgenommen. Die in Tabelle 3.3 zusammengefassten Systeme stellen die optimierten Zusammensetzungen für den Prozess dar.

Für den Elektrospinnprozess wird eine Laboranlage, wie in Abbildung 2.11 (A) dargestellt, allerdings in einer horizontalen Konfiguration, verwendet, bei dem die Spritze mit der Suspension auf einer Spritzenpumpe befestigt ist und an die Metallkanüle (d=0.8 mm) eine Hochspannung (10-20 kV, Gleichstrom) angelegt wird. In einer Entfernung von 10-15 cm dient eine runde Stahlplatte (d=14 cm) an einem Rotor als geerdete Gegenelektrode, auf die je nach Experiment Aluminiumfolie oder ein Textil als Substrat aufgeklebt werden kann. Bei allen Experimenten erweist sich eine Flussrate der Suspension von etwa 4 ml·h⁻¹ als am besten geeignet.

Tabelle 3.3 Zum Elektrospinnen eingesetzte, in der Zusammensetzung optimierte Suspensionen.

MOF	Polymer	Lösungsmittel	Masseanteil		
			MOF	Polymer	Lösungsmittel
HKUST-1	PS	THF	1	1.6	4.3
HKUST-1	PVP	EtOH	1	0.25	5.3
MIL-100(Fe)	PVP	EtOH	1	0.25	5.3
HKUST-1	PAN	DMF	1	0.25	4.7

3.2.8 CDC-Fasern über Elektrosinnen

3.2.8.1 Elektrosinnen der PCS-Fasern

Die polymere Vorstufe Polycarbomethylsilan ($M=800, 1400$ und $3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wird in THF gelöst und ohne weitere Additive oder andere Polymere zum Elektrosinnen verwendet. Die Verarbeitung erfolgt analog zu der in Kap. 3.2.7.2 beschriebenen Prozedur mit derselben Anlage. Folgende Parameter stellen die optimierten Bedingungen dar: Flussrate $4 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1}$, $d=10 \text{ cm}$, 10 kV , Aluminiumfolie als Substrat.

3.2.8.2 Synthese der CDC-Fasern

Die elektrogewonnenen PCS-Fasern werden vorsichtig vom Aluminiumsubstrat entfernt und in einem Quarzglasschiffchen in einen horizontalen Röhrenofen platziert. Um den Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu gewährleisten, wird das Rohr für 30 min vor Beginn der Aufheizung mit Argon gespült. Eine dynamische (Schutz-)gasatmosphäre wird während des gesamten Prozesses, bis zum Erreichen der Raumtemperatur am Ende, aufrechterhalten, um die Oxidation der Fasern zu unterbinden. Die Pyrolyse der PCS- zu SiC-Fasern findet unter Argonatmosphäre statt, während die Siliziumextraktion aus SiC- zu CDC-Fasern unter Chloratmosphäre erfolgt. Die detaillierten Temperaturprogramme mit Heizrate (dT/dt), Haltetemperatur (T) und Haltezeit (t) für den Pyrolyse- und Chlorierungsschritt sind in Tabelle 3.4 aufgelistet. Bei den Proben 1-4 wurden Pyrolyse und Chlorierung in zwei separaten Schritten durchgeführt, während bei Probe 5 die Chlorierung direkt nach der Pyrolyse angeschlossen wurde, ohne die Probe zwischendurch abzukühlen.

Tabelle 3.4 Parameter für die Synthese von CDC- aus PCS-Fasern (Heizrate, Temperatur, Dauer).

Probe		1	2	3	4	5
Pyrolyse						
dT/dt	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	150	150	30	30	150
T	$^{\circ}\text{C}$	150	150	150	150	300
t	h	5	5	10	10	5
dT/dt	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	30	30	30	30	30
T	$^{\circ}\text{C}$	700	700	-	-	700
dT/dt	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	110	110	-	-	110
T	$^{\circ}\text{C}$	800	800	800	800	900
t	h	2	2	2	2	3
Chlorierung						
dT/dt	$^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$	450	450	450	450	110
T	$^{\circ}\text{C}$	850	1000	850	1000	850
t	h	3	3	3	3	3
Δm	%	-80	-83	-81	-92	n.b.

3.3 Verwendete Geräte und Einstellungen

Stickstoffphysisorption

Stickstoffphysisorptionsisothermen, die bei einem Relativdruck ab 0.01 beginnen, wurden an dem Gerät Quadrasorb SI der Firma Quantachrome gemessen. Tiefdruckisothermen zur Analyse der Mikroporen (ab $p/p_0=1\cdot 10^{-7}$) wurden dagegen an dem Gerät Autosorb-1C gemessen, welches ebenfalls von der Firma Quantachrome stammt. Alle Messungen erfolgten bei einer Temperatur von -196 °C . Vor den Messungen wurden die Proben unter Vakuum für mindestens 6 h bei einer Temperatur von 120 °C (soweit nicht anders angegeben) entgast. Das adsorbierte Gasvolumen wurde in Bezug auf die Masse des Adsorbens und unter Normalbedingungen (STP – standard temperature and pressure, $T=0\text{ °C}$, $p=1\text{ atm}$) aufgetragen. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte nach der BET-Methode unter Verwendung mehrerer Messpunkte (mind. 3), je nach Angabe, im Relativdruckbereich von 0.05-0.3 (*multi point BET* - MPBET) oder unter Anwendung der Einpunktmethode bei $p/p_0=0.3$ (*single point BET* - SPBET). Das Porenvolumen nach *Gurvich* wurde für Mikroporen bei $p/p_0=0.2$ berechnet, während das totale Porenvolumen bei $p/p_0=0.99$ ermittelt wurde, wenn nicht anders angegeben. Nach der Methode der statistischen Schichtdicke (*t-Plot*-Methode, Relativdruckbereich je nach Angabe) erfolgte eine Unterscheidung der spezifischen Oberfläche in interne Poren- und externe Partikeloberfläche. Alle angegebenen Werte wurden aus dem Adsorptionsast der Isotherme ermittelt. Die Porengrößenverteilung der porösen Polymere wurde unter Anwendung des QSDFT-Gleichgewichtsmodells (Stickstoff bei -196 °C an Kohlenstoffmaterialien mit Schlitzporen) auf die Tiefdruckadsorptionsisotherme berechnet. Die Methode ist in die Auswertesoftware aller Geräte der Firma Quantachrome integriert.

Wasserdampfphysisorption

Die Wasserdampfphysisorptionsisothermen wurden bei 25 °C ($p_0=31.699\text{ mbar}$) an dem Gerät Hydrosorb 1000 der Firma Quantachrome gemessen. Vor den Messungen wurden die Proben unter Vakuum für mindestens 6 h bei einer Temperatur von 120 °C (soweit nicht anders angegeben) entgast.

Wasserstoffphysisorption

Wasserstoffphysisorptionsisothermen bei einer Temperatur von -196 °C und bis zu einem Druck von 1 bar wurden an dem Gerät Autosorb-1C der Firma Quantachrome gemessen. Die Messung der Wasserstoffaufnahme im Hochdruckbereich erfolgte nach der volumetrischen

Methode bei einer Temperatur von -196 °C und bis zu einem Druck von 100 bar an dem Gerät Belsorb-HP der Firma BEL. Zur Quantifizierung der *Gibbs-Excess*-Menge des adsorbierten Wasserstoffs wurde das totale Volumen der leeren Zelle durch eine Messung mit Helium bei 25 °C und -196 °C bestimmt. Unter der Annahme, dass Helium bei 25 °C nicht adsorbiert wird, konnte daraus das exakte Volumen und die „Heliumdichte“ (Gerüstichte) der Probe zur Korrektur der gemessenen Isotherme berechnet werden. Vor allen Messungen wurden die Proben unter Vakuum für mindestens 6 h bei einer Temperatur von 120 °C (soweit nicht anders angegeben) entgast.

n-Butanphysisorption

n-Butanphysisorptionsisothermen wurden bei einer Temperatur von 30 °C an der Mikrowaage TG/DSC 111/B111 der Firma Setaram gravimetrisch gemessen. Aufgrund der verwendeten Durchflussregler und des Gemisches aus *n*-Butan und Stickstoff betrug die maximal mögliche *n*-Butankonzentration 77 Vol.-%. Vor den Messungen wurden die Proben unter dynamischer Stickstoffatmosphäre für mindestens 6 h bei einer Temperatur von 120 °C entgast. Die Umrechnung der adsorbierten Menge an *n*-Butan in ein Porenvolumen erfolgte unter der Annahme, dass es im adsorbierten Zustand flüssig vorliegt, mit der Dichte am Siedepunkt von $0.6011\text{ g}\cdot\text{cm}^3$.

Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Untersuchung der Fernordnung der hergestellten Materialien wurde das Röntgenpulverdiffraktometer Stadi P der Firma Stoe verwendet. Die Diffraktogramme wurden nach dem *Debye-Scherrer*-Verfahren in Transmissionsgeometrie mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda=1.5405\text{ Å}$) gemessen.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Messung der Festkörper-NMR-Spektren der entgasten Proben (mind. 5 h, 120 °C , Vakuum) erfolgte am Institut für Experimentelle Physik II der Universität Leipzig. Die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren von EOF-3, -6 und OFC-1A wurden an dem Spektrometer MSL 500 der Firma Bruker unter Verwendung eines ZrO_2 -Rotors mit einem Durchmesser von 4 mm, mit einer Resonanzfrequenz von 125.766 MHz, einer Rotationsfrequenz von 12 kHz, einer Pulsdauer von $5.9\text{ }\mu\text{s}$ und einer Wiederholzeit von 5 s gemessen. Die CP-Mischzeit betrug 3 ms, wobei für EOF-3 und OFC-1A jeweils 1000 und für EOF-6 2048 Scans akkumuliert wurden. Als externer Standard wurde Adamantan mit einer chemischen

Verschiebung von 37.1 und 28 ppm mit angepassten *Hartmann-Hahn*-Bedingungen eingesetzt.

Am gleichen Spektrometer wurde auch das ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum von EOF-3 mit einer Resonanzfrequenz von 186.455 MHz, einer Rotationsfrequenz von 12 kHz, einer Pulsdauer von 5.9 μs und einer Wiederholzeit von 20 s gemessen. 3800 Scans wurden akkumuliert und die chemische Verschiebung mit einer wässrigen SnCl_2 -Lösung (12 M, $\delta=388.1$ ppm) als externem Standard ermittelt.

Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von OFC-1B und die ^1H -MAS-NMR-Spektren von OFC-1A und -1B wurden am Spektrometer Avance 400 der Firma Bruker mit den kernspezifischen Rotationsfrequenzen von 400.13 MHz (^1H) und 100.61 MHz (^{13}C) aufgenommen. Wie bei den anderen Messungen wurde ein 4 mm ZrO_2 -Rotor verwendet, der mit einer Frequenz von 10 kHz rotierte. Für die ^1H -Spektren wurden 16 Scans mit einer Wiederholzeit von jeweils 5 s und für das ^{13}C -Spektrum 1024 Scans mit einer Wiederholzeit von 4 s akkumuliert. Das ^{13}C -CP-MAS-Spektrum wurde mit einer Pulsdauer von 4 μs angeregt und die CP-Mischzeit betrug 3 ms. Als externe Standards wurden Tetramethylsilan und Adamantan eingesetzt.

Die FK-NMR-Charakterisierung des Imidazoliumlinkers und des Polymers EOF-15 wurden am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie der TU Dresden durchgeführt. Die Spektren wurden am Spektrometer Avance 300 der Firma Bruker mit den kernspezifischen Rotationsfrequenzen von 300.13 MHz (^1H) und 75.47 MHz (^{13}C) aufgenommen. Es wurde ein 4 mm Doppelresonanz-MAS-NMR-Probenkopf mit einer Rotationsfrequenz von 14 kHz verwendet. Für die ^{13}C -Spektren wurden 9000 (Polymer) bzw. 5000 (Linker) Scans mit einer Wiederholzeit von jeweils 2 s akkumuliert, während für das ^1H -Spektrum nur ein Scan aufgenommen wurde. Die ^{13}C -CP-MAS-Spektren wurden spinal ^1H entkoppelt und die CP-Kontaktzeit betrug 4 ms. Als externer Standard wurde Adamantan eingesetzt.

Infrarotspektroskopie

FT-IR-Spektren der polymeren Verbindungen wurden am FT-IR-Spektrometer Magna-IR 550 Series II der Firma Nicolet aufgenommen. Für die Messungen im Transmissionsmodus wurde ein kleiner Teil der zu untersuchenden Probe im Verhältnis 1:100 mit trockenem Kaliumbromid in einer Kugelmühle vermischt und zu einer Tablette verpresst. Im Unterschied dazu wurden die Proben für Messungen im Modus der diffusen Reflexion (DRIFTS – diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) direkt als Pulver auf den Probenträger gegeben. Bei dieser Methode wird die Absorption nach der *Kubelka-Munk*-Theorie angegeben. Durch den entfallenen Präparationsschritt mit KBr wird der Einfluss von

Luftfeuchtigkeit deutlich minimiert. Zusätzlich wurde das Spektrometer bei beiden Methoden intensiv mit Stickstoff gespült.

UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren der Pulverproben wurden an dem Festkörperspektrometer Cary 5000 der Firma Varian im Modus der diffusen Reflexion mit einem *Praying-Mantis*-Probenhalter der Firma Harrick Scientific Products gemessen. Die UV/VIS-Absorptionsspektren der Lösungen wurden an dem Spektrometer UV-1650PC der Firma Shimadzu in Quarzküvetten aufgenommen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)/ Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie wurden an dem Gerät DSM-982 Gemini der Firma Zeiss durchgeführt. Die Pulver- und Faserproben wurden mit selbstklebenden Kohleplättchen auf den Aluminiumprobenträgern fixiert und für die REM-Aufnahmen aufgrund schlechter Leitfähigkeit der Polymerpartikel und -fasern mit Gold besputtert.

Elementaranalyse

Die Quantifizierung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte als Verbrennungsanalyse an dem Gerät EA 3000 Euro Vector CHNSO Elementaranalysator der Firma Hekatech.

Differential-Thermoanalyse (DTA)/ Thermogravimetrie (TG)

Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde durch Differential-Thermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie an dem Gerät STA 409 der Firma Netzsch ermittelt. Dazu wurden die Proben unter oxidativer Atmosphäre (Luft) mit einer Heizrate von $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine Temperatur von 800 °C aufgeheizt.

Gaschromatographie

Der Verlauf der katalytischen Testreaktion an EOF-3 wurde mit Gaschromatographie an dem Gerät GCMS-QP5000 der Firma Shimadzu verfolgt. Das Gerät ist mit einer unpolaren BPX5-Säule (5 % Polysilphenylen-Siloxan) der Firma SGE ausgestattet.

4 Ergebnisse & Diskussion

4.1 Katalytisch aktive, zinnorganische Gerüstverbindung

4.1.1 Synthese, Struktur und allgemeine Eigenschaften

Die Synthese von Poly(4,4'-biphenyl)stannan (EOF-3)^[207] erfolgt analog zur Herstellung des Silanderivats EOF-2.^[8] Dibrombiphenyl wird mit Butyllithium durch Brom-Lithium-Austausch lithiiert. Anschließend erfolgt die Vernetzung der Linker über Zinnatome durch Zugabe von Zinnchlorid (Abbildung 4.1). Es bildet sich ein voluminöser, weißer Niederschlag, der durch Filtration abgetrennt wird. Diese Eintopfreaktion eignet sich hervorragend zur Herstellung anderer elementorganischer Gerüstverbindungen, die z.B. Antimon oder Bismut enthalten.^[207]

Die Unlöslichkeit des resultierenden Produkts in konventionellen Lösungsmitteln weist auf ein dreidimensional stark vernetztes Polymer hin. Es zeigt außerdem eine unerwartet hohe hydrolytische und thermische Stabilität, was sich unter anderem dadurch äußert, dass das Produkt bei der Aufarbeitung mit Wasser gewaschen werden kann. Die thermogravimetrische Analyse in Kombination mit einer Differenzthermoanalyse an Luft (Abbildung 4.2) zeigt eine beginnende Zersetzung ab 200 °C mit zwei Maxima im DTA-Signal bei 425 und 505 °C. Diese zweistufige Zersetzung kann auf nichtverknüpfende und verknüpfende Linker im Netzwerk zurückgeführt werden. Im Vergleich zu dem siliziumhaltigen EOF-2 mit einer Zersetzungstemperatur von 350 °C ist die thermische Stabilität deutlich geringer, aber ausreichend, um die Verbindung bei 80-120 °C und unter Vakuum vollständig zu entgasen. Bei der Verbrennung bleibt ein Rückstand von 42 Gew.-%. Ausgehend von der idealen Zusammensetzung ($\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2$) und unter der Annahme, dass ausschließlich SnO_2 entsteht, sollte ein Rückstand von 36 Gew.-% übrig bleiben. Der leichte Überschuss deutet auf einen höheren Anteil anorganischer Komponenten im Netzwerk hin, wie z.B. Sn-OH-Gruppen.

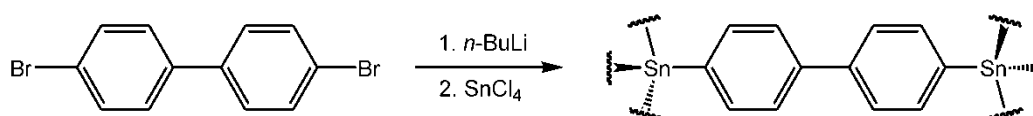


Abbildung 4.1 Synthese von Poly(4,4'-biphenyl)stannan (EOF-3).

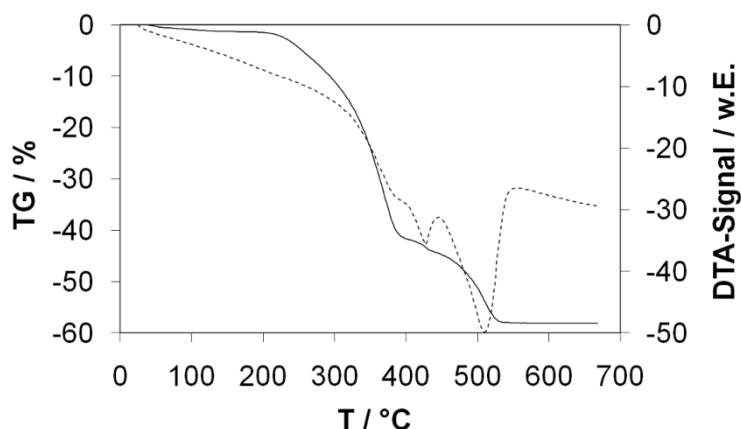


Abbildung 4.2 DTA/TG von Poly(4,4'-biphenyl)stannan.

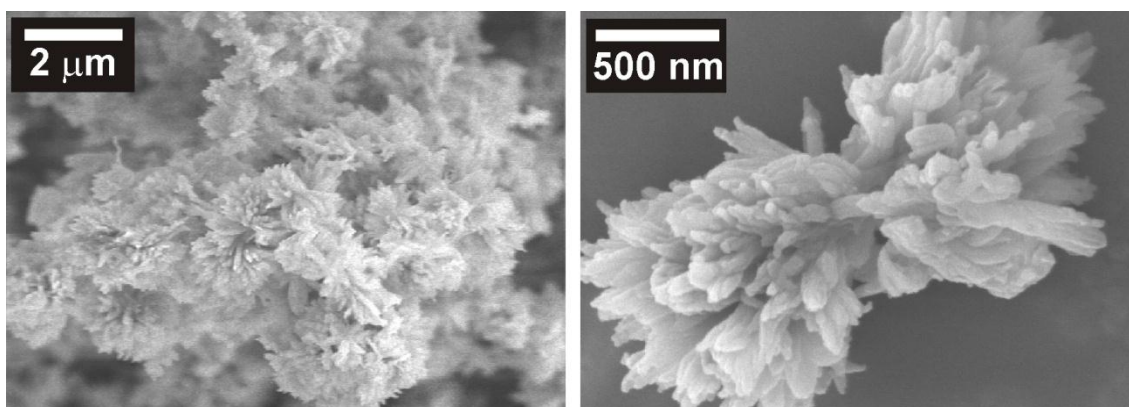


Abbildung 4.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Poly(4,4'-biphenyl)stannan.

Die Partikelmorphologie wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Es liegt ein Gemisch stark aggregierter, sternenförmiger Partikel vor (Abbildung 4.3). Die spezielle Form kann unter Umständen auf ein dendritisches Wachstum, wie es für die vorliegenden vernetzten Polymere angenommen wird, zurückgeführt werden. Einzelne solcher dendritischen Partikel zeigen eine Größe im Submikrometerbereich, während die Aggregate mehrere Mikro- bis Millimeter groß sind.

Die elementare Zusammensetzung wurde mittels Verbrennungsanalyse bestimmt. Der ermittelte Gehalt an Kohlenstoff liegt mit 58.4 Gew.-% unterhalb des theoretisch berechneten von 68.1 Gew.-%, während der Wasserstoffanteil mit 3.9 Gew.-% deutlich näher am theoretischen Wert von 3.8 Gew.-% liegt. Die theoretischen Werte wurden unter der Annahme berechnet, dass eine ideale Struktur vorliegt, in der jedes Zinnatom im dreidimensionalen Netzwerk von vier Biphenyllinkern substituiert ist ($\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_8)_2$). Aufgrund der schlechten Löslichkeit war es nicht möglich über andere quantitative Verfahren

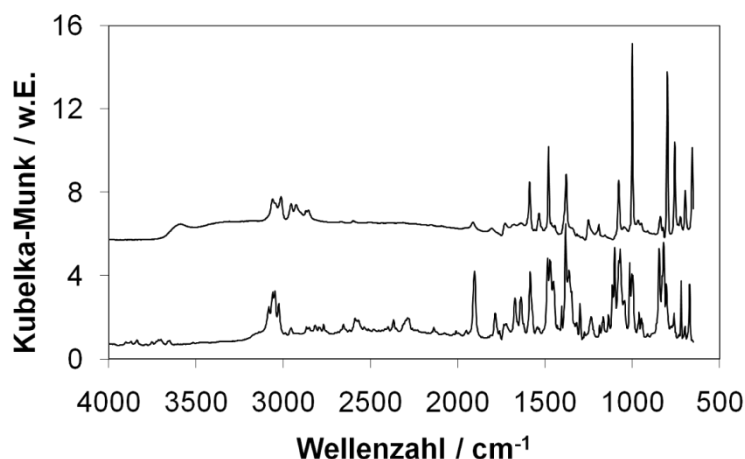


Abbildung 4.4 DRIFT-Spektren (Kubelka-Munk) von EOF-3 (oben, Offset: 5) und Dibrombiphenyl (unten).

verlässliche Aussagen zum Zinngehalt zu erhalten. Weiterhin ist anzunehmen, dass auch andere Elemente, wie z.B. Sauerstoff und Chlor, eingebaut sind, die über EDX-Analyse qualitativ nachgewiesen werden konnten.

Die strukturelle Charakterisierung von EOF-3 mit Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt eine ausschließlich amorphe Struktur (Diffraktogramm nicht abgebildet). Es kann davon ausgegangen werden, dass keine weitreichende Ordnung im Netzwerk vorhanden ist. Um genauere Aussagen zur Nahordnung zu erhalten, wurde das Produkt mit diffuser Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie (DRIFTS) und Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Der Vergleich der IR-Spektren von EOF-3 und dem Monomer 4,4'-Dibrombiphenyl (Abbildung 4.4) zeigt nur wenige Banden, die eindeutig zugeordnet werden können. Im Bereich 2910-2950 cm⁻¹ sind typische Banden für C-H-Valenzschwingungen zu finden, die auf eine aliphatische Substitution am Zinn hinweisen. Mögliche Substituenten sind z.B. Butylreste, welche aus nicht umgesetztem *n*-Butyllithium durch die Reaktion mit Zinnchlorid stammen können. Andererseits ist auch eine BuLi-induzierte Spaltung des Lösungsmittels Tetrahydrofuran denkbar, wie sie bei der Reaktionstemperatur von -10 °C auftreten kann.^[208] Die entstehenden aliphatischen Reste können ebenfalls in das Netzwerk integriert werden. Im Spektrum von EOF-3 ist außerdem eine sehr breite Bande bei 3550-3630 cm⁻¹ zu beobachten, welche auf Hydroxygruppen am Zinn hinweist, was wiederum den Sauerstoffgehalt erklärt. Sie können beim Reaktionsabbruch aus nicht umgesetzten Sn-Cl-Gruppen bei Kontakt mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit entstanden sein.

Im ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von EOF-3 (Abbildung 4.5) sind ausschließlich zwei starke Signale bei einer chemischen Verschiebung von 120-140 ppm auszumachen. Diese sind charakteristisch für Kohlenstoffatome aromatischer Systemen und sind auf die als Linker

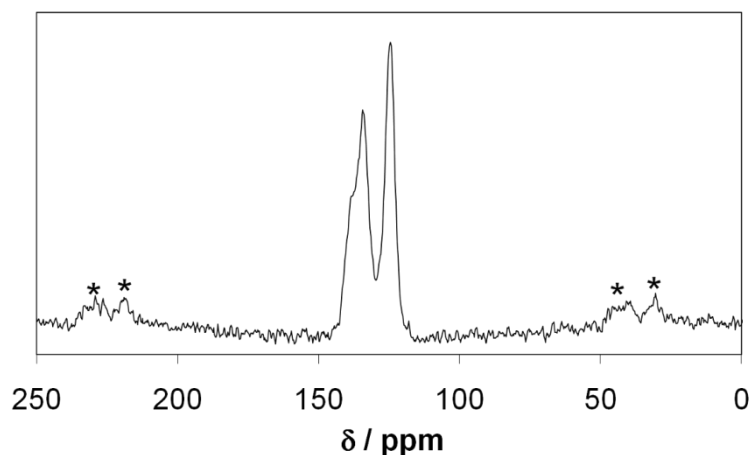


Abbildung 4.5 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von EOF-3 (* Rotationsseitenbanden).

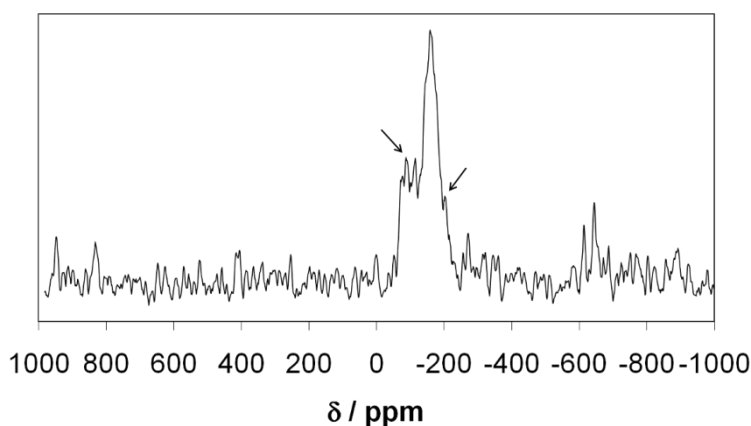


Abbildung 4.6 ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektrum von EOF-3 (\rightarrow Satelliten der Kupplung mit ^{117}Sn).

verwendeten Biphenyleinheiten zurückzuführen. Eine exakte Zuordnung der zwei Banden ist nicht möglich, da vier chemisch verschiedene Kohlenstoffatome vorliegen und sich somit jeweils zwei Signale überlagern. Im Spektrum sind keine Signale vorhanden, die auf aliphatische Reste in der Verbindung hinweisen. Diese sollten bei einer chemischen Verschiebung von 0-40 ppm zu sehen sein. Die über das IR-Spektrum nachgewiesenen Gruppen können in einer Menge vorliegen, die unterhalb der Nachweisgrenzen der FK-NMR-Spektroskopie liegt. Auch eine mögliche Überlappung mit den Rotationsseitenbanden lässt keine eindeutige Aussage zu.

Zusätzlich wurde die Gerüstverbindung mit ^{119}Sn -MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert, um genauere Aussagen zu Zinnspezies im Netzwerk zu erhalten. Im Spektrum ist ein starkes Signal bei einer chemischen Verschiebung von -160 ppm zu beobachten (Abbildung 4.6). Die in direkter Nachbarschaft auftretenden schwächeren Signale sind Artefakte einer Kupplung der Isotope ^{119}Sn mit ^{117}Sn . Diese Satelliten des starken Signals sind für die strukturelle

Charakterisierung nicht von Bedeutung. Die chemische Verschiebung des Hauptsignals zeigt das Vorhandensein einer Zinn-Phenyl-Spezies, was die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks aus Biphenyllinkern und Zinnatomkonnektoren bestätigt. Aliphatische Nebengruppen am Zinnatom würden im Spektrum bei einer chemischen Verschiebung zwischen 0 und -100 ppm erscheinen.^[209] Eine eindeutige Identifizierung ist nicht möglich, da dieser Bereich von den erwähnten Satelliten überlagert wird. Hydroxygruppen am Zinnatom sollten bei einer chemischen Verschiebung von -500 bis -700 ppm ein Signal zeigen.^[210-212] Das Spektrum von EOF-3 weist einen sehr schwachen Peak bei -640 ppm auf, der auf einen geringen Anteil Sn-OH-Gruppen hinweist. Allerdings ist aufgrund des starken Untergrundrauschens eine eindeutige Aussage nicht möglich.

4.1.2 Physisorptionseigenschaften

Die Porosität von EOF-3 wurde mittels Stickstoffphysisorption bei -196 °C charakterisiert. Analog zu EOF-2^[8] entspricht die gemessene Isotherme (Abbildung 4.7) nicht exakt den Isothermentypen nach der IUPAC-Klassifikation. Vielmehr liegt eine Kombination von Typ I und II vor. Der steile Anstieg bei geringem Relativdruck ist auf das Füllen von Mikroporen zurückzuführen. Der folgende, nahezu lineare Anstieg der Isotherme im Relativdruckbereich 0.1-0.9 entspricht einer Typ II Isotherme. Am Anfang des Anstiegs beginnt die Ausbildung einer multimolekularen Schicht auf der frei zugänglichen Oberfläche in Makroporen oder auf der externen Oberfläche sehr kleiner Partikel. Darauf weist auch der erneute Anstieg bei $p/p_0=0.9$ hin, der durch die Kondensation von Stickstoff in Makroporen bzw. im interpartikulären Volumen zustande kommt. Ein besonderes Artefakt dieser Isotherme, das aber auch schon bei anderen porösen Polymeren mit amorpher Struktur beobachtet wurde, ist die Hysterese der Desorptionskurve, die sich über den gesamten Relativdruckbereich erstreckt.^[133, 213] Sie wird auf ein Quellverhalten der flexiblen Netzwerke zurückgeführt, welches durch den Stickstoff im adsorbierten Zustand hervorgerufen wird (Kapitel 3.1.6). Dieser besitzt eine Dichte, die annähernd der Dichte flüssigen Stickstoffs entspricht. Durch den steigenden Druck und die Anlagerung immer größerer Mengen des Adsorbats wird ein Quelleffekt, ähnlich dem Quellen eines flexiblen porösen Netzwerks in Lösungsmitteln, hervorgerufen.

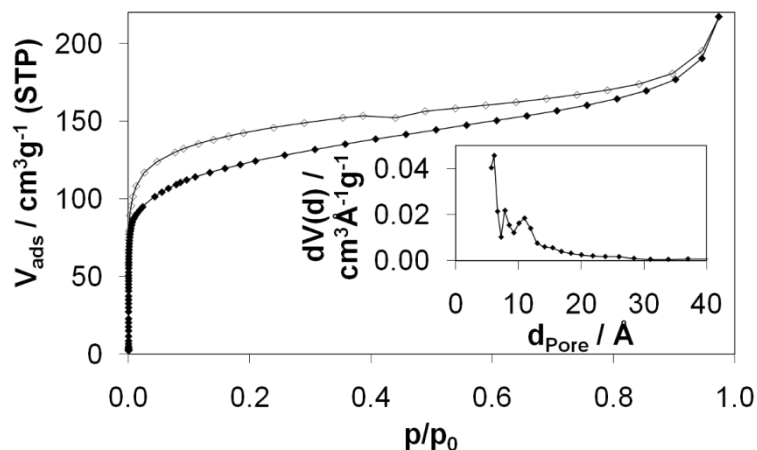


Abbildung 4.7 Stickstoffphysisorptionsisotherme (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) gemessen bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Porengrößenverteilung nach dem QSDFT-Modell (Inset) von EOF-3.

EOF-3 weist eine spezifische Oberfläche von $455\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ nach der BET-Theorie im Relativdruckbereich 0.05-0.1 auf. Nach der Methode der statistischen Schichtdicke (*t-Plot*) wurden im linearen Bereich bei $p/p_0=0.2-0.5$ eine Mikroporenoberfläche von $316\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und eine externe Oberfläche von $139\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ermittelt. Diese hohe externe Oberfläche ist auf die Partikel mit sehr kleinen Durchmessern zurückzuführen. Das Mikroporenvolumen nach *Gurvich* bei $p/p_0=0.2$ beträgt $0.19\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ und ist nur minimal höher als das nach der *t-Plot*-Methode ermittelte Mikroporenvolumen von $0.13\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Der höhere Wert setzt sich aber aus den gefüllten Mikroporen und dem zusätzlich in multimolekularen Schichten adsorbierten Stickstoff zusammen, so dass dieser eine Überschätzung des Mikroporenvolumens darstellt. Der Wert nach der *t-Plot*-Methode liefert somit eine realistischere Bestimmung des Mikroporenvolumens. Das totale Porenvolumen nach *Gurvich* beträgt $0.27\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ bei $p/p_0=0.9$, da bei diesem Relativdruck der an der externen Oberfläche kondensierte Stickstoff vernachlässigt und somit das gesamte Porenvolumen erfasst wird.

Die Porengrößenverteilung von EOF-3 (Abbildung 4.7, Inset) wurde nach dem QSDFT-Gleichgewichtsmodell aus der Stickstofftiefdruckadsorption ermittelt. Da bis jetzt noch kein Modell für poröse Polymere zur Verfügung steht, sondern ausschließlich Modelle für silikatische Materialien und Aktivkohlen, wurde das Aktivkohlemodell für Schlitzporen bei $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewählt. Dieses ist einem ungeordneten Polymer von der Oberflächenchemie am ähnlichsten und eignet sich zumindest zur qualitativen Abschätzung sowie für den Vergleich chemisch ähnlicher Materialien. Eine Quantifizierung ist in diesem Fall nicht möglich. EOF-3 weist ausschließlich Mikroporen von ungefähr 1 nm Durchmesser mit einer breiten Verteilung auf.

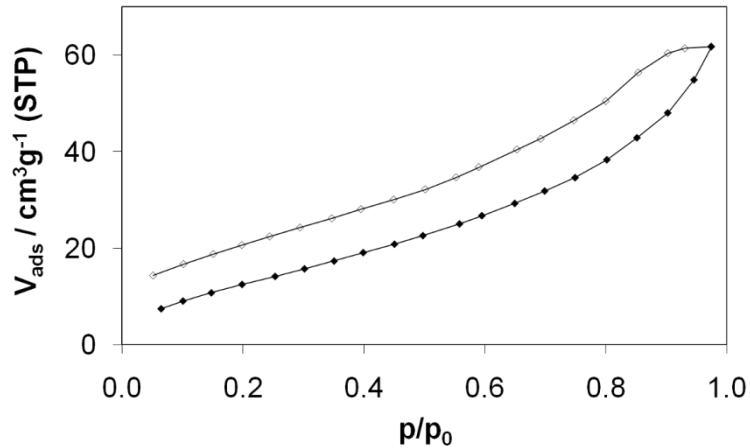


Abbildung 4.8 Wasserdampfphysisorptionsisotherme (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) von EOF-3 gemessen bei 25 °C.

Materialien mit einem großen Mikroporenanteil sind aufgrund spezifischer Wechselwirkungen mit der Porenoberfläche für die Wasserstoffspeicherung interessant. Die Kapazität von EOF-3 wurde bei -196 °C gemessen (Isotherme nicht abgebildet). Aufgrund der geringen Oberfläche adsorbiert das Material lediglich 0.53 Gew.-% Wasserstoff ($p=1$ bar). Im Fall von EOF-1 bis -3 ist dieser Wert direkt proportional zur spezifischen Oberfläche. So adsorbiert EOF-2 ($1046 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) immerhin 1.21 Gew.-% ($p=1$ bar)).^[8]

Die Polarität der Oberfläche wurde durch Wasserdampfadsorption untersucht. Die Messung wurde bei 25 °C durchgeführt. Die Isotherme zeigt einen kontinuierlichen Anstieg über den gesamten Relativdruckbereich und eine Hysterese, die aufgrund starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen typisch für die Wasserdampfadsorption ist (Abbildung 4.8). Bei $p/p_0=0.97$ werden $62 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ Wasserdampf adsorbiert, was einem Flüssigvolumen von $0.05 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ entspricht. Unter der Annahme, dass die Poren bei der Stickstoffphysisorption vollständig gefüllt waren (bei $p/p_0=0.97$), kann aus dem Verhältnis der Porenvolumina von Wasserdampf- und Stickstoffphysisorption ein Porenfüllungsgrad von 19 % berechnet werden. Dieses geringe Verhältnis weist auf eine stark unpolare innere Oberfläche hin, die hauptsächlich aus den organischen Linkermolekülen gebildet wird. Die Wassermoleküle werden bei geringem Relativdruck zuerst an polaren Zentren, wie z.B. Strukturdefekten in Form von Hydroxygruppen, adsorbiert, da durch Wasserstoffbrücken starke Wechselwirkungen gegeben sind. Weitere Moleküle lagern sich bevorzugt an den zuerst adsorbierten an, so dass sich Wassermolekülcluster ausbilden, die sukzessive wachsen. Aufgrund sehr schwacher Wechselwirkungen zwischen den polaren Adsorbatmolekülen und unpolaren Bereichen der inneren Oberfläche findet an diesen keine

Adsorption statt. Die Cluster vereinigen sich schließlich in der Pore, wobei der Raum über den unpolaren Linkern ungefüllt bleibt. Dieser „Bridging“-Effekt wurde in der Literatur schon für Wasserdampfadsorption an Aktivkohle und an metallorganischen Gerüstverbindungen beschrieben.^[49, 199]

4.1.3 Katalytische Eigenschaften

Das Netzwerk von EOF-3 kann durch freie Zentren an den Zinnatomen katalytisch aktive *Lewis*-Säurezentren oder aber durch Sn-OH-Gruppen *Brönsted*-Säurezentren aufweisen. Um eine Aktivität der Verbindung in der heterogenen Katalyse zu zeigen, wurde die Cyanosilylierung von Benzaldehyd als Testreaktion gewählt (Abbildung 4.9). Frühere Arbeiten mit metallorganischen Gerüstverbindungen als Katalysatoren zeigen gute Ergebnisse und stellen eine geeignete Referenz dar.^[51, 214]

Die Addition von Trimethylsilylcyanid an Benzaldehyd, katalysiert von EOF-3, zeigt einen nahezu vollständigen Umsatz nach 24 h (Abbildung 4.10). Die Produktausbeute liegt bei 95 %. Außerdem werden nahezu keine Nebenprodukte gebildet. Im Vergleich dazu zeigt das kupferhaltige HKUST-1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen aber höherer Temperatur (60 °C) eine Produktausbeute von lediglich 55 % nach 48 h.^[51] Eine signifikant bessere Aktivität zeigt dagegen das chromhaltige MIL-101, das unter identischen Reaktionsbedingungen nahezu 100 % Ausbeute nach nur 3 h Reaktionszeit aufweist.^[214]

Die Heterogenität des Katalysators wurde durch einen Filtrationstest nachgewiesen. Dazu wurde der Katalysator nach 6 h abfiltriert und die Reaktion unter gleichen Bedingungen weitergeführt (Abbildung 4.10). Es konnte kein weiterer Umsatz beobachtet werden. Weiterhin wurde am Beispiel des eingangs erwähnten bismuthaltigen EOF-5 die Wiederverwendbarkeit dieser Materialien gezeigt. Nach jeder Katalyse wurde der Katalysator abgetrennt und unter Vakuum bei 80 °C entgast, um im Anschluss erneut eingesetzt zu werden. Im Fall von EOF-5 wurde eine nahezu hundertprozentige Produktausbeute im ersten Zyklus nach 12 h erreicht. In zwei weiteren Zyklen dauerte der Umsatz 15 h, blieb danach

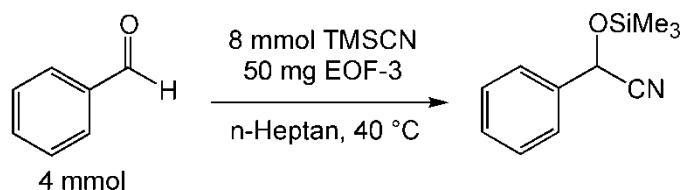


Abbildung 4.9 Cyanosilylierung von Benzaldehyd als katalytische Testreaktion.

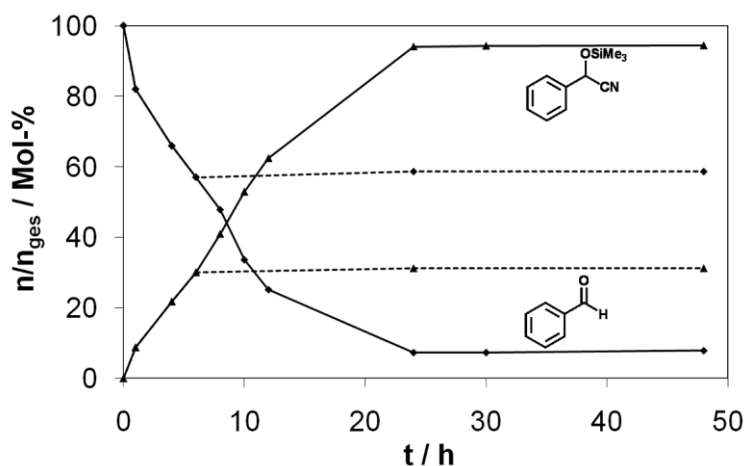


Abbildung 4.10 Edukt- und Produktkonzentration (Rauten und Dreiecke) der Cyanosilylierung von Benzaldehyd mit Heterogenitätstest (gestrichelte Linien).

aber konstant.^[207] Damit wurde eindeutig die Wiederverwendbarkeit dieser Katalysatormaterialien gezeigt.

Besonders das zinnhaltige EOF-3 könnte eine interessante Alternative als heterogener Katalysator in der oleochemischen Industrie darstellen. Bis heute werden für viele Ver- und Umesterungsreaktionen homogene und oft toxische Zinnkatalysatoren eingesetzt. Eine Substitution dieser durch einen vergleichsweise untoxischen heterogenen Katalysator wie EOF-3 würde manche Reaktionen nicht nur einfacher in der Durchführung machen, sondern auch die Toxizität aufgrund löslicher Zinnverbindungen als Gefahrenquelle beseitigen. Erste vielversprechende Versuche wurden in der Gruppe um Johan Martens an der KU Leuven bereits durchgeführt.

4.2 Alkylfunktionalisierte silizumorganische Gerüstverbindungen

4.2.1 Synthese, Struktur und allgemeine Eigenschaften

Aufbauend auf der Synthese von EOF-1 und -2,^[8] wurden durch Variation der siliziumbasierten Konnektorvorstufe eine Reihe alkyl- und arylsubstituierter Verbindungen hergestellt (Abbildung 4.11). Es wurden Untersuchungen zum Einfluss dieser Substituenten auf die Hydrophobizität der zugänglichen Oberfläche durchgeführt. EOF-10 wurde erhalten, indem das tetrafunktionelle Tetrakis(4-bromophenyl)silan über bifunktionelle Dimethylsilangruppen vernetzt wurde. Das idealerweise isostrukturelle EOF-11 mit einer Biphenyleinheit als Linker konnte durch Vernetzung von 4,4'-Dibrombiphenyl mit einem entsprechend stöchiometrischen Gemisch von Dimethyldiethoxysilan und Tetraethoxysilan hergestellt werden. Der Einsatz von einfach funktionalisierten Triethoxysilanen führt zu Gerüstverbindungen, in deren Poren nichtverknüpfende Methyl-, Ethyl- sowie Phenylgruppen die innere Oberfläche ergänzen, um dadurch die Polarität zu verringern.

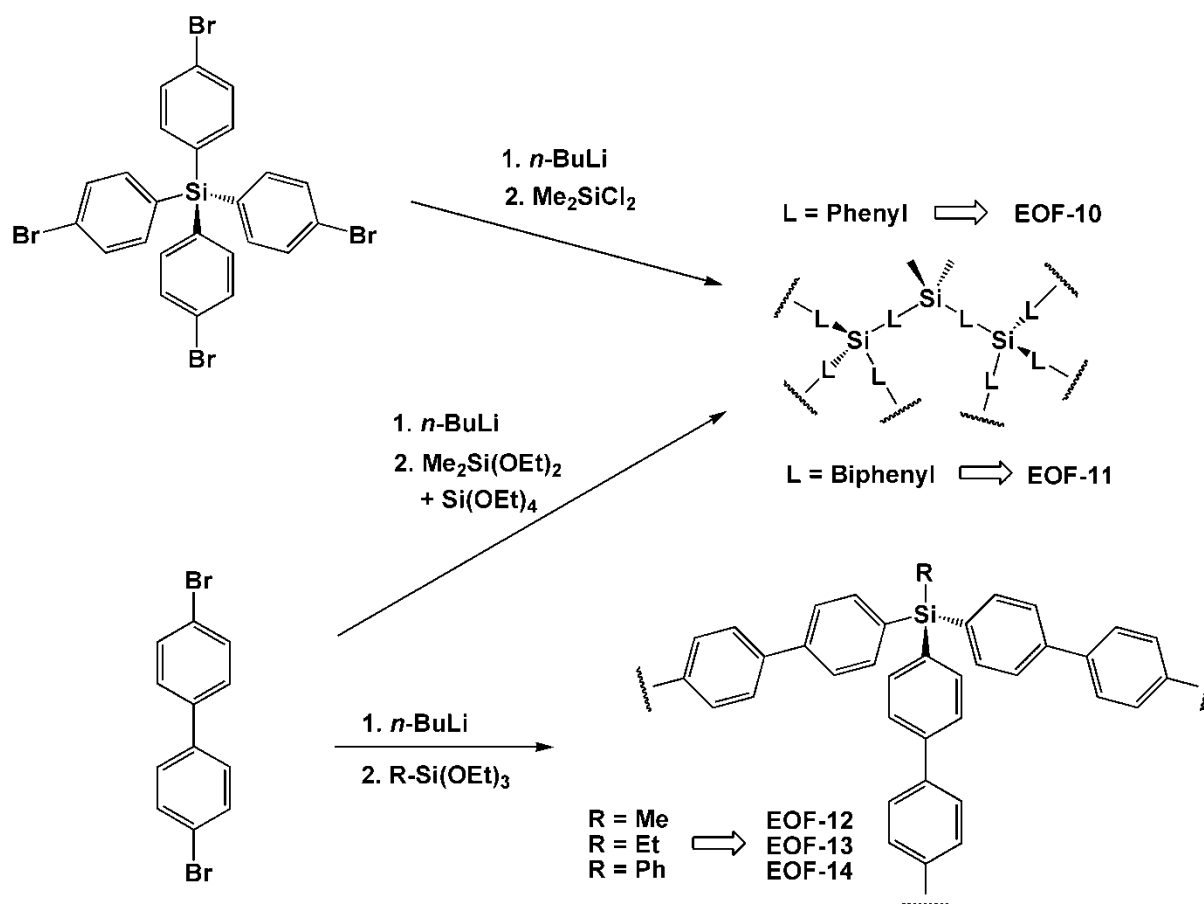


Abbildung 4.11 Syntheseschema zur Herstellung der aliphatisch und aromatisch substituierten EOFs 10-14.

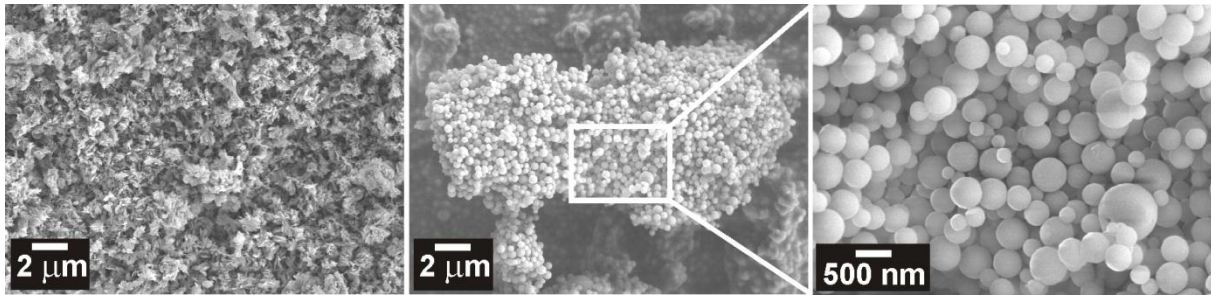


Abbildung 4.12 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von EOF-12: stark aggregierte, sternförmige Partikel des abgesaugten Polymers (links) und definierte Kugeln aus dem Filtrat, abgetrennt durch Zentrifugation (mittig und rechts).

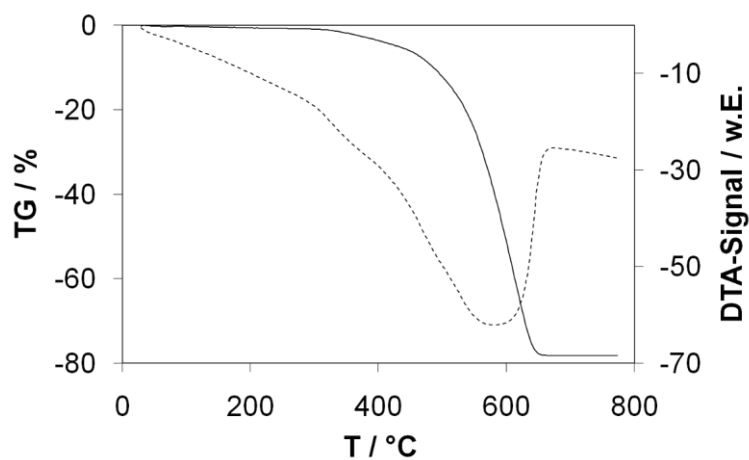


Abbildung 4.13 DTA/TG von EOF-12 an Luft.

Bei der Synthese fallen alle fünf Verbindungen als feiner, weißer Niederschlag aus. Wird dieser konventionell abgetrennt, d.h. über eine Porzellanfritte ($G4 = 10\text{-}16 \mu\text{m}$ Porendurchmesser) abgesaugt, resultieren in Bezug auf den eingesetzten Linker Ausbeuten von 20-40 %. Das Filtrat enthält eine weitere, sehr feine Fraktion schwach aggregierter Partikel, die teilweise über Zentrifugation abgetrennt werden kann. Insgesamt ergeben sich Ausbeuten von 40-80 %. Die beiden Fraktionen unterscheiden sich deutlich in der Morphologie der Partikel (Abbildung 4.12). Die erste Fraktion der aggregierten Teilchen ähnelt sehr stark den sternförmigen Partikeln des Sn-EOF-3 (Abbildung 4.3) und zeigt eine Partikelgröße von etwa $0.5\text{-}1 \mu\text{m}$. Die feinere Fraktion, die über Zentrifugation abgetrennt wird, besteht aus sehr feinen Kugeln mit Durchmessern von $100\text{-}500 \text{ nm}$. Die Ursache für diese unterschiedlichen Erscheinungsformen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Tabelle 4.1 Theoretische und experimentell ermittelte Zusammensetzung von EOF-12 (Gew.-%, ^aVerbrennungsanalyse, ^bTG-Rückstand SiO₂).

	C ^a	H ^a	Si ^b	Rest
theoretisch	84.08	5.57	10.35	-
experimentell	81.70	5.99	10.33	1.98

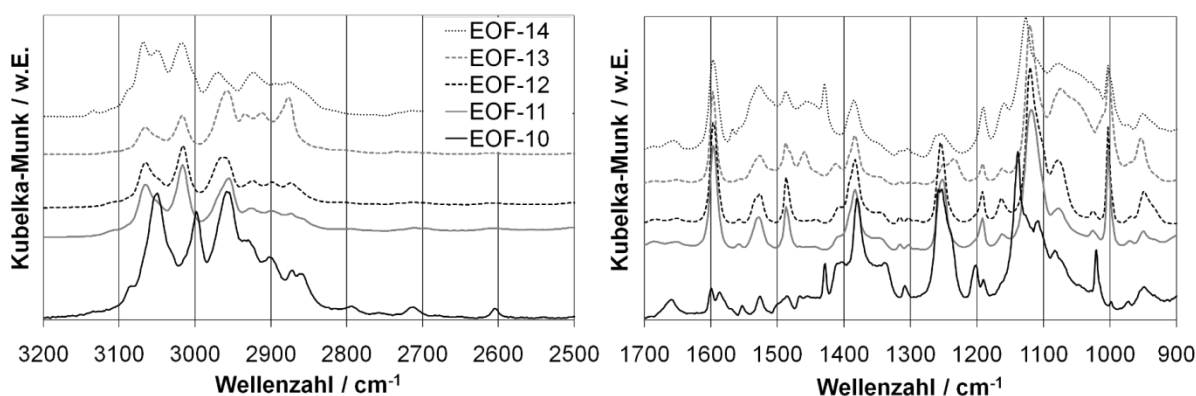


Abbildung 4.14 DRIFT-Spektren von EOF-10 bis EOF-14 (von unten nach oben).

Die EOFs sind thermisch an Luft bis etwa 300 °C stabil (Abbildung 4.13). Die Zersetzung ist bei 650 °C abgeschlossen. Im Fall von EOF-12, das exemplarisch für die vorgestellten Verbindungen untersucht wurde, wird eine Gesamtmasseabnahme von 78 % beobachtet. Unter der Annahme, dass das Polymer vollständig zu SiO₂ zersetzt wird, ergibt sich daraus ein Siliziumgehalt von 10.33 Gew.-% der bei einer idealen Zusammensetzung von (CH₃Si(C₆H₄)₃)_n ziemlich genau dem theoretischen Gehalt von 10.35 Gew.-% entspricht. Auch der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zeigt lediglich geringe Abweichungen von den theoretisch berechneten Werten (Tabelle 4.1). Die geringe Differenz von knapp 2 Gew.-% zur Gesamtzusammensetzung kann, wie z.B. im Fall von EOF-3, auf Sauerstoffreste durch Silanolgruppen zurückgeführt werden.

IR-spektroskopische Untersuchungen wurden zur näheren strukturellen Charakterisierung herangezogen (Abbildung 4.14). Die stärkste Bande im Wellenzahlbereich von 1116-1126 cm⁻¹ für EOF-11 bis -14 und bei 1138 cm⁻¹ für EOF-10 kann den Valenzschwingungen der Siliziumatome mit den aromatischen Biphenylen- bzw. Phyleneinheiten zugeordnet werden und indiziert die erfolgreiche Verknüpfung über eine direkte Si-C-Bindung.^[215-216] Alle Verbindungen weisen die aromatischen C-H-Valenzschwingungen bei 3000-3100 cm⁻¹ sowie die C=C-Valenzschwingungen der aromatischen Ringe bei 1596 cm⁻¹ auf. Letztere Bande ist im Spektrum von EOF-10 wesentlich schwächer ausgeprägt da hier statt

Biphenylen- lediglich Phyleneinheiten vorliegen. Das führt auch dazu, dass im Spektrum von EOF-10 die Bande bei 1002 cm^{-1} fehlt, die bei den anderen Verbindungen deutlich ausgeprägt ist und von der Absorption der Ring-Ring-Schwingung der Biphenyleinheit ausgeht.^[215] Weiterhin können die Phenylendgruppen in EOF-10 und -14 von den ausschließlich Biphenylgruppen enthaltenden anderen Verbindungen durch die Bande bei 1429 cm^{-1} unterschieden werden, die aufgrund der Schwingung der Phenylring-Si-Bindung zustande kommt.^[215-216] Diese Bande ist in den Spektren der Verbindungen mit konjugierter Biphenyleinheit (EOF-11-13) nicht zu finden. Die Spektren der aliphatisch substituierten Verbindungen EOF-10 bis -13 zeigen Banden bei 2960 und 2870 cm^{-1} , die den antisymmetrischen und symmetrischen C-H-Valenzschwingungen der Methylgruppen zugeordnet werden können. Die CH_2 -Einheit der Ethylgruppe zeigt C-H-Deformationsschwingungen bei 1457 cm^{-1} und ist somit auch eindeutig identifizierbar. Aliphatische Reste können allerdings auch im Spektrum von EOF-14 bei $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ausgemacht werden, was wie im Fall von EOF-2^[8] bzw. EOF-3 (Kapitel 4.1) auf Butylgruppen durch Nebenreaktion des Silizium-Precursors mit nicht umgesetztem Butyllithium zurückgeführt und auch für EOF-10 bis -13 nicht ausgeschlossen werden kann.

4.2.2 *Physisorptionseigenschaften*

Die Charakterisierung der Porosität von EOF-10 bis EOF-14 mittels Stickstoffphysisorption zeigt ein prinzipiell ähnliches Adsorptionsverhalten im Vergleich zu EOF-1 und -2, allerdings mit geringerer Porosität in Bezug auf das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche (Abbildung 4.15).^[8] Alle Isothermen stellen eine Kombination von Typ I und II nach der IUPAC-Klassifikation dar. Sie zeigen eine hohe Adsorption im Bereich geringen Relativdrucks. Zwischen $p/p_0=0.1\text{-}0.9$ erfolgt ein leichter Anstieg der Isothermen durch zusätzliche Adsorption, wahrscheinlich auf der externen Oberfläche sehr kleiner Partikel (Abbildung 4.12). Bei weiter steigendem Relativdruck über 0.9 erfolgt schließlich die Adsorption/Kondensation des Stickstoffs in dem, durch die kleinen Partikel gebildeten, interpartikulärem Volumen. Alle Isothermen zeigen die für amorphe, poröse Gerüstverbindungen typische Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsisothermen, die sich über den gesamten Relativdruckbereich erstreckt und auf das Quellverhalten aufgrund der Flexibilität des Netzwerks zurückzuführen ist.

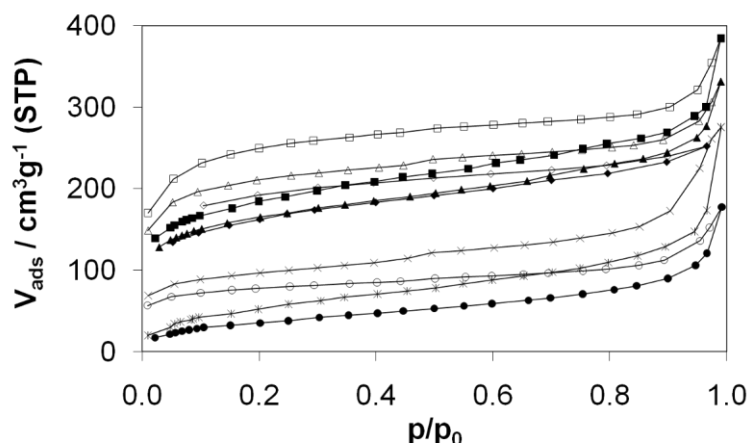


Abbildung 4.15 Stickstoffphysisorptionsisothermen (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) gemessen bei -196 °C von EOF-10 (Rauten), -11 (Dreiecke), -12 (Quadrate), -13 (Kreise) und -14 (Kreuze).

Tabelle 4.2 Ergebnisse der N_2 - und H_2O -Physisorptionsmessungen an EOF-10 – EOF-14.

EOF		10	11	12	13	14
$S_{\text{SP-BET}}(p/p_0=0.3)$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	533	537	602	128	189
$S_{\text{ext}}(t\text{-Plot})$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	143	160	169	100	144
$S_{\text{int}} = S_{\text{SP-BET}} - S_{\text{ext}}$	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	390	377	433	28	45
$V_{\text{mikro}}(p/p_0=0.2)$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.25	0.26	0.29	0.05	0.08
$V_{\text{total}}(\text{N}_2, p/p_0=0.97)$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.39	0.43	0.46	0.19	0.27
$V(\text{H}_2\text{O}, p/p_0=0.9)$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	<0.01	0.04	0.01	0.02	0.03
$V(\text{H}_2\text{O}, 0.9)/V_{\text{total}}(\text{N}_2)*100$	%	<3	9	2	11	11
$V(\text{H}_2\text{O}, p/p_0=0.97)$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.04	0.17	0.07	0.18	0.26
$V(\text{H}_2\text{O}, 0.97)/V_{\text{total}}(\text{N}_2)*100$	%	10	40	15	95	96

Die Ergebnisse der Auswertung der Isothermen aller fünf Verbindungen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. EOF-10 und -11, die sich theoretisch nur durch die Länge des verbrückenden Liganden (Phenyl bzw. Biphenyl) unterscheiden, zeigen nahezu gleiche spezifische Oberflächen und Porenvolumina. Die höchste spezifische Oberfläche weist das methylsubstituierte EOF-12 mit $602\text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ auf. Wird der Substituent vergrößert (Ethyl bzw. Phenyl), sinkt die spezifische Oberfläche deutlich ab. Allerdings ist dieser Effekt bei dem Ethylrest am stärksten, da dieser wahrscheinlich aufgrund seiner Flexibilität die Poren am effektivsten blockieren kann. Der sterisch anspruchsvollere und weniger flexible Phenylrest resultiert dagegen in einem stärker aufgeweitetem Netzwerk. Im Fall aller Verbindungen ist anzumerken, dass eine hohe externe Oberfläche aufgrund der kleinen Partikel von

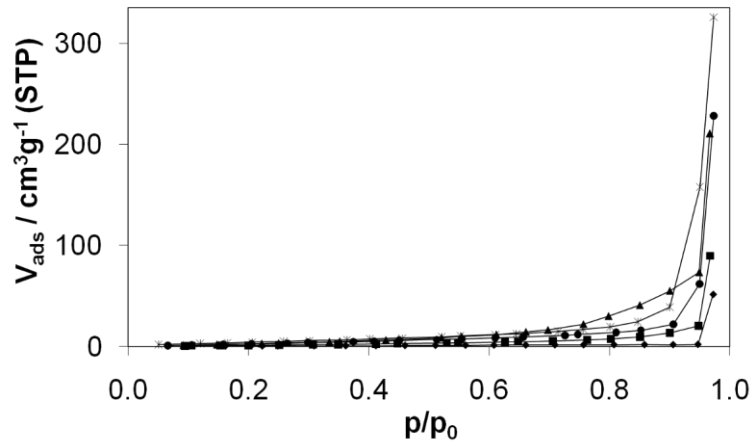


Abbildung 4.16 Wasserdampfadsorptionsisothermen gemessen bei 25 °C von EOF-10 (Rauten), -11 (Dreiecke), -12 (Quadrate), -13 (Kreise) und -14 (Kreuze).

100-170 m²g⁻¹ vorliegt. Im Vergleich mit der totalen Oberfläche können EOF-13 und -14 deshalb als nahezu unporös eingestuft werden, was durch die geringen Mikroporenvolumina von kleiner 0.08 cm³g⁻¹ verdeutlicht wird.

Die Charakterisierung der Polarität der inneren Oberfläche erfolgte durch Messung der Wasserdampfphysorption bei 25 °C (Abbildung 4.16). Die Isothermen aller fünf Verbindungen weisen die charakteristische Form der Typ-III-Isothermen nach der IUPAC-Klassifizierung auf. Im Bereich niedrigen Relativdrucks zeigen sie nahezu keine Adsorption von Wasserdampf. Ab $p/p_0=0.8$ ist ein leicht zunehmender Anstieg besonders bei den Isothermen von EOF-11 und -14 zu beobachten. Ein signifikanter Anstieg der Isothermen wird erst ab einem Relativdruck von 0.95 deutlich. Dieses Adsorptionsverhalten weist auf extrem schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorbat hin. Da stark polare Wassermoleküle das Adsorbat darstellen, liegt in allen Fällen eine stark unpolare, also hydrophobe Oberfläche vor. Wie bereits erwähnt, besitzen mikroporöse Aktivkohlen ebenfalls hydrophobe innere Oberflächen. Diese zeigen allerdings aufgrund der inhomogenen Oberflächenchemie mehr polare Zentren als die hier vorgestellten Polymere. So erfolgt die Adsorption von Wasserdampf im Relativdruckbereich 0.4-0.8. Außerdem wird bei den meisten Aktivkohlen nahezu das gesamte Porenvolumen gefüllt, wie aus dem Vergleich der totalen Porenvolumina aus der Wasserdampf- und Stickstoffadsorption hervorgeht. Die Polymere mit den zusätzlichen Substituenten zeigen in der Wasserdampfadsorption bei $p/p_0=0.9$ Porenfüllungsgrade von <3-11 % (Tabelle 4.2). Bei etwas höherem Relativdruck von 0.97 wird deutlich mehr Wasser adsorbiert, bzw. ist an diesem Punkt schon die beginnende Kondensation zu beobachten. Bei EOF-13 und -14, die hauptsächlich externe Oberfläche

aufweisen, ist der enorme Anstieg bei diesem Relativdruck auf die Adsorption der Wassermoleküle an der äußeren Oberfläche zurückzuführen, die die Zahl der adsorbierten Schichten nicht begrenzt. Besonders EOF-10 bis -12, die bei $p/p_0=0.9$ über 90 % freien Porenraum aufweisen, zeigen eine deutlich hydrophobere Oberfläche, selbst im Vergleich zu EOF-2. Dieses Material weist eine beginnende Wasserdampfadsorption bei $p/p_0=0.6-0.8$ auf, und hat bei einem Relativdruck von 0.9 nur ca. 70 % freies Volumen.^[8] Die substituierten EOFs, mit ihren signifikant hydrophoberen inneren Oberflächen, sollten deutlich stärkere Wechselwirkungen zu unpolaren Adsorptiven zeigen. Außerdem sind sie in adsorptiven Prozessen unter hoher relativer Feuchte einsetzbar, in denen alle anderen konventionellen Adsorbentien primär mit Wasser beladen würden, wodurch die Kapazität für die eigentlich zu adsorbierende Verbindung nicht länger zur Verfügung steht.

4.3 Elementorganische Gerüstverbindungen über *Suzuki-Kupplung*

4.3.1 *Synthese und Einfluss des Katalysators*

Im Gegensatz zur konventionellen Synthese elementorganischer Gerüstverbindungen, über die Verknüpfung von Linkern mit Konnektoren, ist alternativ die direkte Erzeugung von Netzwerken aus multifunktionellen Bausteinen unter Bildung der endgültigen Linkerstruktur denkbar. Dieses Vorgehen ist vor allem von Bedeutung, um Defekte am Konnektor zu vermeiden, die bei der Synthese entstehen und zu einer Erhöhung der Polarität der inneren Oberfläche beitragen. Die palladiumkatalysierte *Suzuki-Kupplung* ist durch ihre Vielseitigkeit eine geeignete Methode, um aromatische Einheiten über eine C-C-Bindung direkt zu verknüpfen. Für die elementorganischen Gerüstverbindungen wurde die Kombination aus tetra- mit bifunktionellen linearen Linkern verschiedener Länge, sowie mit einem trigonalen Molekül gewählt (Abbildung 4.17).^[217] Die daraus resultierenden Netzwerke sollten bei Ausbildung der idealen Struktur Porensysteme verschiedener Größe und Eigenschaften zeigen.

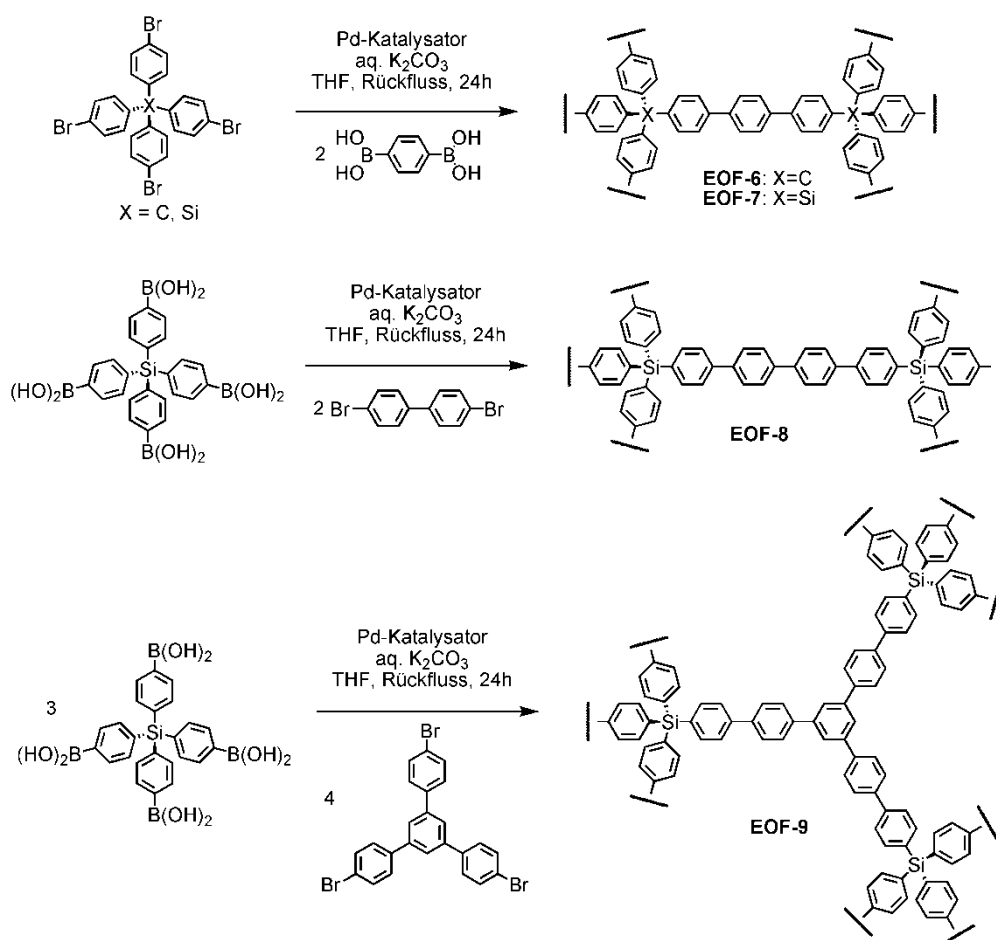


Abbildung 4.17 Synthese von EOF-6 bis EOF-9 über die palladiumkatalysierte *Suzuki-Kupplung*.

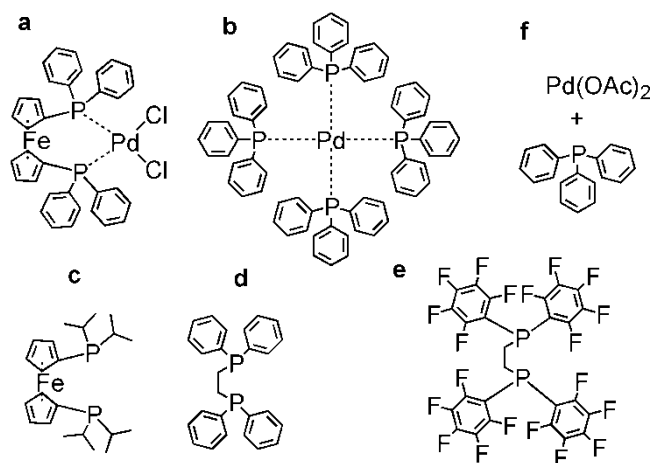


Abbildung 4.18 Palladiumkatalysatoren (a, b und f) und zusätzliche Phosphinliganden (c, d und e) für die *Suzuki*-Kupplungsreaktion.

Die Synthesebedingungen wurden anhand der Synthese von EOF-6 optimiert. Speziell der Einfluss des eingesetzten Katalysators und des Lösungsmittels wurde in Hinblick auf die spezifische Oberfläche der Produkte untersucht. Typische Palladium(0)- und Palladium(II)-Katalysatoren sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Besonders der verwendete Ligand am katalytisch aktiven Metallzentrum scheint eine wichtige Rolle bei der Bildung des organischen Gerüsts zu spielen. Die Aktivität des Katalysators hängt stark von dem Ligand, aber auch vom verwendeten Lösungsmittel ab, was sich daran zeigt, dass in manchen Fällen überhaupt kein polymeres Produkt entstanden ist (Tabelle 4.3). Im Fall von erfolgreichen Polymersynthesen gibt es starke Variationen in der Porosität, was sich in der Höhe der spezifischen Oberfläche zeigt. Ein Grund dafür könnte ein möglicher Templateffekt sein, hervorgerufen durch einen zusätzlichen, sterisch anspruchsvollen Linker am Palladium. Ebenfalls wichtig ist auch ein hoher Umsatz unter den gegebenen Bedingungen. Eine schnelle Deaktivierung der Katalysatorspezies führt nicht zu hochvernetzten Polymeren und demzufolge auch zu einer Reduktion der spezifischen Oberfläche. Es lassen sich allerdings keine allgemeinen Aussagen zu den resultierenden Eigenschaften aus den gewonnenen Daten ableiten, da vor allem die Bildungsmechanismen von organischen Gerüstverbindungen sehr komplex und noch nicht vollständig verstanden sind. Das optimale Katalysatorsystem, das zum Produkt mit der höchsten spezifischen Oberfläche führt, besteht aus dem Palladium(0)-Komplex (b) mit dem zusätzlichen Phosphinliganden (c) im Verhältnis 1:1. Die Synthesen der vier neuen Gerüstverbindungen EOF-6 bis -9 wurden unter den optimierten Bedingungen durchgeführt und für die Charakterisierung aufskaliert.

Tabelle 4.3 Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche (SP-BET bei $p/p_0=0.3$) von EOF-6 von verschiedenen Katalysatorsystemen und Lösungsmitteln.

Katalysator	Lösungsmittel	SSA / m^2g^{-1}
a	Tetrahydrofuran	835
a	Tetrahydrofuran	990
a	Diethylether	kein Polymer
b	Tetrahydrofuran	552
a+c	Tetrahydrofuran	kein Polymer
b+c	Tetrahydrofuran	1380
b+d	Tetrahydrofuran	827
b+e	Tetrahydrofuran	kein Polymer
a+c	Dioxan	1133
a+c	1,2-Dimethoxyethan	364
f	N,N-Dimethylformamid	46

4.3.2 Allgemeine Eigenschaften und Struktur

Die Gerüstverbindungen sind an Luft bis etwa 300 °C stabil. Abbildung 4.19 zeigt exemplarisch die Differenzthermoanalyse kombiniert mit einer thermogravimetrischen Analyse von EOF-6. Die Zersetzung im Temperaturbereich von 300-520 °C erfolgt in zwei Stufen mit Maxima im DTA-Signal bei 365 und 485 °C. Die erste Stufe kann auf die Oxidation nichtverbrückender organischer Reste zurückgeführt werden, welche den Porenraum durchdringen. In der zweiten Stufe werden dann die gerüstbildenden organischen Linker zersetzt. Theoretisch wäre eine vollständige Verbrennung zu erwarten, da das gesamte Netzwerk nur aus Kohlenwasserstoffeinheiten bestehen sollte. Allerdings bleibt bei Temperaturen über 520 °C ein Rückstand von 6 Gew.-%. Die Ursache dafür können nicht umgesetzte Boronsäuregruppen sein, welche zu Boroxid umgesetzt wurden. Andererseits ist es auch denkbar, dass Katalysatorreste im Netzwerk verblieben sind, was auch die hellgraue Farbe der Materialien erklären würde.

Durch energiedispersive Röntgenspektroskopie konnten neben Kohlenstoff noch Palladium (0.59 Gew.-%), Phosphor (0.51 Gew.-%) und Bor (3.15 Gew.-%) nachgewiesen werden, was den Verbleib von Katalysatorresten im Netzwerk beweist. Der Borgehalt deutet dagegen auf nicht umgesetzte Boronsäuregruppen hin, was zur Folge hat, dass ein gewisser Anteil der Linker keine verknüpfende Funktion aufweist.

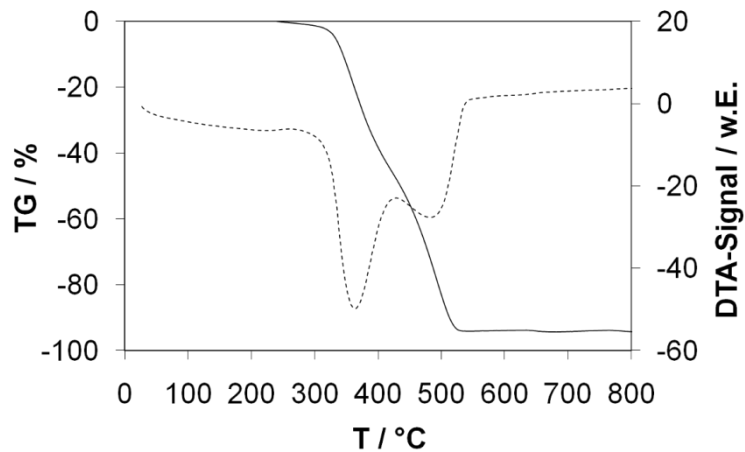


Abbildung 4.19 DTA/TG von EOF-6.

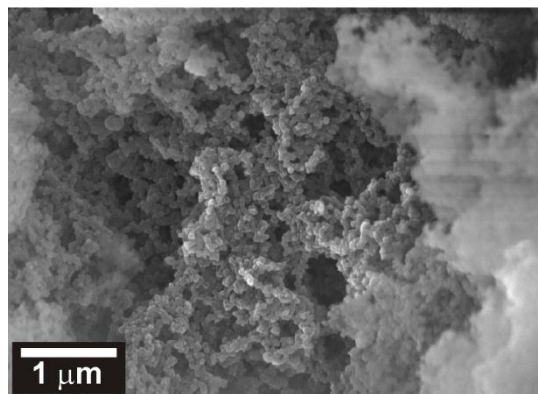


Abbildung 4.20 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von EOF-6.

Eine exakte Quantifizierung der Zusammensetzung erfolgte mittels Verbrennungsanalyse. Der Kohlenstoffgehalt von EOF-6 und -7 liegt mit 85.3 und 82.3 Gew.-% knapp 10 % unter den theoretisch berechneten Werten von 94.8 und 89.2 Gew.-%. Diese wurden unter der Annahme ermittelt, dass eine vollständige Verknüpfung erfolgte und damit die folgende ideale Zusammensetzung vorliegt: $C_{37}H_{24}$ (EOF-6) und $C_{36}H_{24}Si$ (EOF-7). Der Wasserstoffgehalt weicht mit 4.7 und 4.8 Gew.-% unwesentlich von den theoretischen Werten (5.2 und 5.0 Gew.-%) der beiden Netzwerkverbindungen ab. Die Diskrepanz weist in beiden Fällen auf den Gehalt anderer Elemente hin, die entweder aus nicht umgesetzten funktionellen Gruppen oder aus Resten des Katalysators stammen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen stark aggregierte Partikel mit einer wenig definierten Morphologie (Abbildung 4.20). Die Aggregatgröße liegt im Mikrometerbereich, während die einzelnen Partikel eine homogene Größenverteilung um ca. 100 nm zeigen. Die

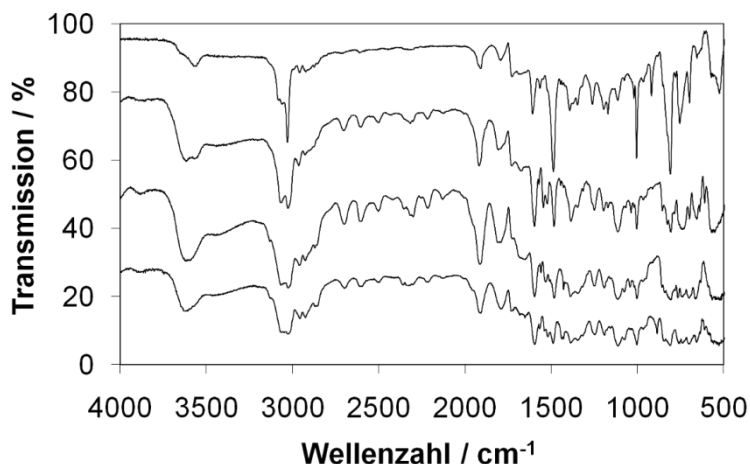


Abbildung 4.21 FTIR-Spektren von EOF-6 (oben) bis EOF-9 (unten).

Zusammensetzung aus leichten Elementen in Kombination mit der hohen Porosität führt dazu, dass eine stärkere Vergrößerung als die vorliegende nicht möglich ist.

Alle Gerüstverbindungen, die über die *Suzuki*-Kupplung hergestellt wurden, sind röntgenamorph und weisen keine Fernordnung im Netzwerk auf. Die in diesem Fall genutzte Verknüpfungsreaktion unterliegt einer stark kinetischen Kontrolle. Die palladiumkatalysierte Bildung der Bindung zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen deshalb nicht reversibel. Um geordnete Netzwerke herzustellen ist eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion notwendig, die ausreichend reversibel ist, um eine Kristallisation herbeizuführen.

Strukturelle Informationen zur Nahordnung in den Netzwerken wurden über FTIR-Spektroskopie (Abbildung 4.21) gewonnen. In allen vier Spektren ist eine breite Bande bei 3600 cm^{-1} zu erkennen, die auf freie Hydroxygruppen hinweist. Diese können am Konnektor aufgrund des Syntheseweges nicht auftreten, da bewusst die Bildung der Linker als Verknüpfungsreaktion gewählt wurde, um die Verwendung hoch reaktiver Konnektorvorstufen zu vermeiden. In diesem Fall weisen die Schwingungen der freien Hydroxygruppen eindeutig auf nicht umgesetzte Boronsäuregruppen hin, wie schon aus der EDX-Analyse vermutet wurde. C-H-Valenzschwingungen aromatischer ($3000\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$) und aliphatischer Gruppen ($2860\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$) sind deutlich zu erkennen. Letztere sind eindeutig auf die Isopropylreste des zusätzlich eingesetzten Katalysatorliganden zurückzuführen. Damit ist bewiesen, dass geringe Mengen des Katalysators im porösen Material verblieben sind. Es ist auch denkbar, dass es nicht möglich ist, diese durch Waschen zu entfernen, wenn die Porengänge im Verhältnis zu den Katalysatorliganden zu klein sind. Eine starke Bande bei 812 cm^{-1} in allen vier Spektren weist auf ein

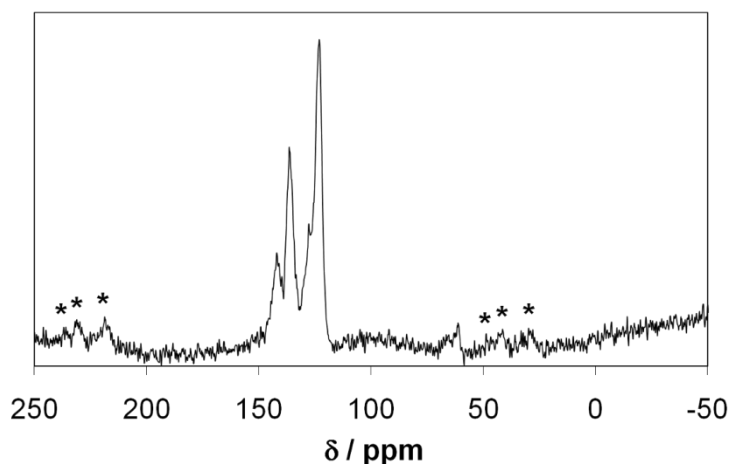


Abbildung 4.22 ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von EOF-6 (* Rotationsseitenbanden).

1,4-Substitutionsmuster an Phenylenringen hin, welche in jedem Netzwerk vorkommen. Zusätzlich ist im Spektrum von EOF-9 eine Bande bei 890 cm^{-1} auszumachen, die auf den 1,3,5-substituierten Phenylenrest im Zentrum des trigonalen Linkers zurückzuführen ist. Weitere strukturelle Aussagen ergeben sich aus dem ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von EOF-6 (Abbildung 4.22). Bei einer chemischen Verschiebung von 120-145 ppm sind mindestens drei Signale zu sehen, die auf die aromatischen Kohlenstoffatome hinweisen, welche in Form von Phenylengruppen das gesamte Netzwerk bilden. Ein wesentlich schwächeres Signal bei 60 ppm repräsentiert die aliphatischen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome, die im Fall von EOF-6 die Konnektoren zwischen den aromatischen Linkern darstellen. Die Abwesenheit weiterer Signale verifiziert das Fehlen anderer organischer Gruppen, zumindest unterhalb der Detektionsgrenze der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

4.3.3 Physisorptionseigenschaften

Die Verbindungen EOF-6 bis -9 können aufgrund der Form der Stickstoffphysisorptionsisothermen bei -196 °C als mikroporös klassifiziert werden (Abbildung 4.23). Wie die Gerüstverbindungen aus den vorherigen Kapiteln weisen auch diese Isothermen eine Mischung aus Typ I und II, entsprechend der IUPAC-Klassifizierung, auf. Nach der Adsorption in den Mikroporen bei geringem Relativdruck zeigen alle Isothermen einen kontinuierlichen Anstieg, der auf die Adsorption auf der externen Oberfläche sehr kleiner Partikel zurückzuführen ist. Alternativ kann der Anstieg mit dem dynamischen Verhalten der Netzwerke verbunden sein, was wiederum an der Hysterese zu erkennen ist, die auch bei sehr kleinem Relativdruck noch nicht schließt. Der stärkere Anstieg bei $p/p_0 > 0.9$ spricht eher für die hohe externe Oberfläche sehr kleiner Partikel, da in diesem

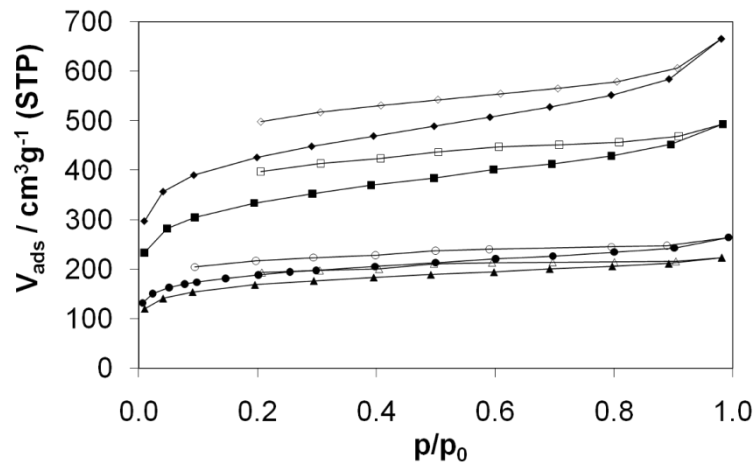


Abbildung 4.23 Stickstoffphysisorptionsisothermen von EOF-6 (Rauten), -7 (Quadrate), -8 (Dreiecke) und -9 (Kreise) gemessen bei -196 °C (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

Tabelle 4.4 Physisorptionsdaten von EOF-6 bis -9. Die fett gedruckten Werte zeigen einen Vergleich der Porenvolumina aus der Adsorption von Stickstoff, Wasserdampf und *n*-Butan.

		EOF-6	EOF-7	EOF-8	EOF-9
$S_{\text{SP-BET}}(p/p_0=0.3)$	m^2g^{-1}	1380	1083	540	602
$S_{\text{ext}}(t\text{-Plot})$	m^2g^{-1}	206	136	45	57
$V_{\text{mikro}}(t\text{-Plot})$	cm^3g^{-1}	0.63	0.51	0.26	0.30
$V_{\text{total}}(\textit{Gurvich}, p/p_0=0.9)$	cm^3g^{-1}	0.90	0.69	0.32	0.38
$V_{\text{H}_2\text{O}}(p/p_0=0.97)$	cm^3g^{-1}	0.42	0.13	0.09	0.12
$V_{\text{n-Butan}}(c=77\text{Vol.-%})$	cm^3g^{-1}	0.80	0.62	0.34	0.43
n-Butankapazität ($c=77\text{Vol.-%}$)	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.481	0.367	0.206	0.256
H_2 -Kapazität (1bar, -196 °C)	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	12.9	11.4	7.2	8.6

Bereich die Kondensation im interpartikulären Volumen stattfindet. Die Isothermen wurden nach der BET-Theorie, der Methode nach *Gurvich* und der Methode der statistischen Schichtdicke (*t-plot*) ausgewertet (Tabelle 4.4). Die Differenz der spezifischen Oberfläche der einzelnen Materialien kann auf verschiedene Größen der Linker zurückgeführt werden. Es zeigt sich, dass ein größerer Linker eine geringere spezifische Oberfläche ($S_{\text{EOF-7}} > S_{\text{EOF-8}}$) und eine höhere Vernetzung bei vergleichbarer Linkergröße wiederum eine höhere Oberfläche ($S_{\text{EOF-8}} < S_{\text{EOF-9}}$) zur Folge hat. Der Grund hierfür ist die höhere Flexibilität des Netzwerks bei längerem Linker bzw. geringerer Vernetzung, was eine stärkere Durchdringungsstruktur aber auch eine effektivere Packung ermöglicht, wodurch spezifische Oberfläche und Porenvolumen vermindert werden.

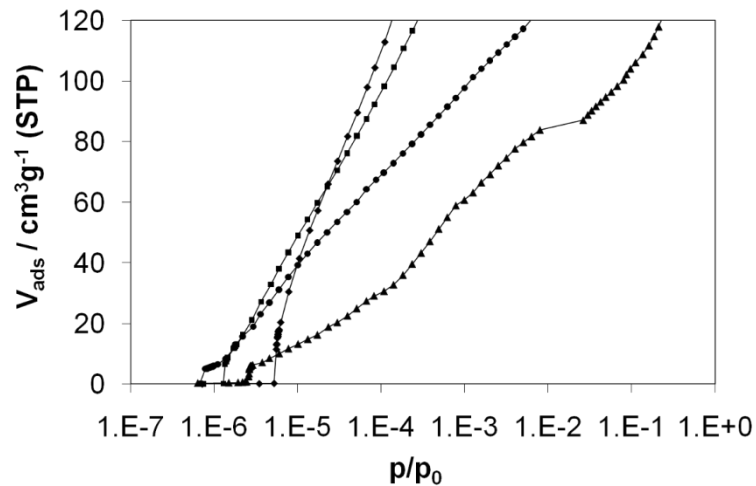


Abbildung 4.24 Tiefdruckbereich der Stickstoffphysorptionsisothermen von EOF-6 (Rauten), -7 (Quadrate), -8 (Dreiecke) und -9 (Kreise) gemessen bei -196 °C .

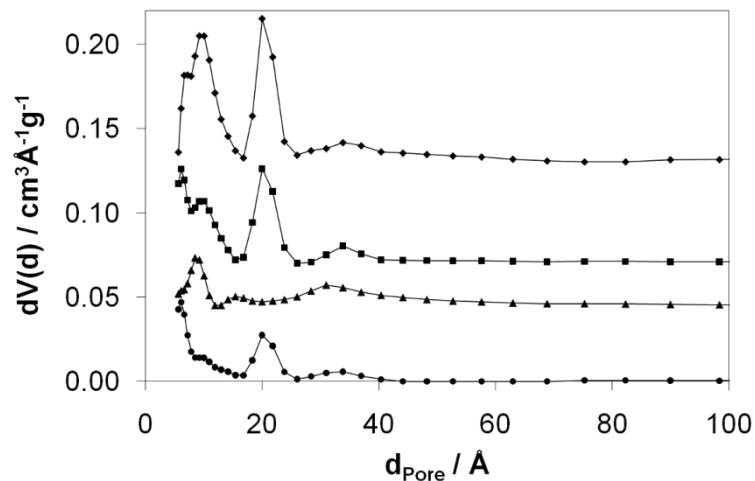


Abbildung 4.25 Porengrößenverteilung nach dem QSDFT-Modell von EOF-6 (oben, Offset: 0.13), EOF-7 (Offset: 0.07), EOF-8 (Offset: 0.045) und EOF-9 (unten, kein Offset).

Die Porengrößenverteilung kann qualitativ anhand der Lage und Form der Stickstoffadsorptionsisothermen im Bereich niedrigen Relativdrucks (Abbildung 4.24) bestimmt werden. Die kleinsten Poren zeigt EOF-9, da die Adsorption bei $p/p_0=7\cdot 10^{-7}$ beginnt, während die Adsorption an EOF-7 und -8 bei höherem Relativdruck folgen. Bei $p/p_0=5\cdot 10^{-6}$ fängt schließlich die Adsorption an EOF-6 an. Diese Isotherme weist im Vergleich zu den anderen außerdem den steilsten Anstieg auf (vergleichbar mit EOF-7), was wiederum auf eine engere Porengrößenverteilung schließen lässt als im Fall der anderen drei Verbindungen mit weniger steilen Anstiegen.

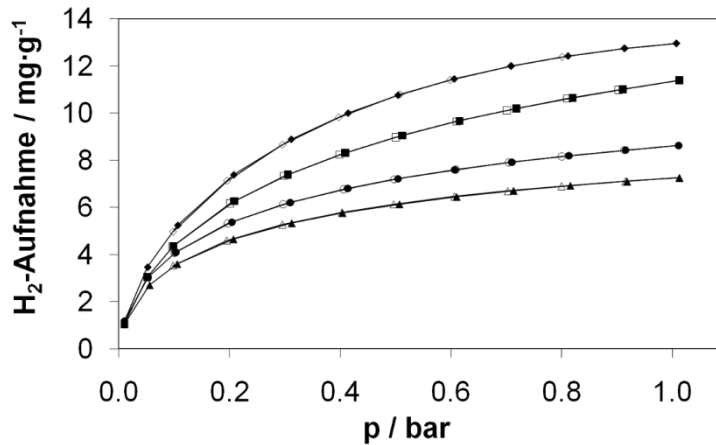


Abbildung 4.26 Wasserstoffphysisorptionsisothermen von EOF-6 (Rauten), -7 (Quadrate), -8 (Dreiecke) und -9 (Kreise) gemessen bei -196 °C (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

Eine Quantifizierung der Porengrößenverteilung mit gängigen Methoden wie der Dichtefunktionaltheorie ist auch bei diesen Materialien nur begrenzt möglich. Bisher existieren keine Modelle, die polymere Oberflächen und zusätzlich flexible Netzwerke beschreiben. Eine vergleichende Auswertung der Tiefdruckstickstoffadsorptionsisothermen wurde nach dem QSDFT-Modell durchgeführt (Abbildung 4.25). Dieses beschreibt ungeordnete Kohlenstoffoberflächen, welche einer aromatischen organischen Oberfläche am stärksten ähneln. Alle vier Verbindungen weisen eine breite Verteilung der Porengrößen über den gesamten Mikroporen- ($<2\text{ nm}$) und kleinen Mesoporenbereich ($2\text{--}4\text{ nm}$) auf. Ein deutliches Maximum in der Verteilung von EOF-6, -7 und -9 liegt bei 2 nm . EOF-8 unterscheidet sich signifikant, da hier kein deutliches Maximum auftritt. Der Grund hierfür kann aber nicht näher bestimmt werden. Die eindeutigste Information nach Auswertung der Isothermen unter Verwendung des QSDFT-Modells ist die Abwesenheit von Poren über 4 nm im Durchmesser.

In den letzten Jahren wurden einige Untersuchungen zu den Wasserstoffspeichereigenschaften poröser Polymere veröffentlicht (s. Kapitel 2.2). Aufgrund starker Wechselwirkungen der Wasserstoffmoleküle mit aromatischen Linkern scheinen rein organische Gerüstverbindungen sehr gut zur Speicherung von Wasserstoff geeignet zu sein. Für EOF-6 bis -9 wurde die Wasserstoffaufnahme bei -196 °C bis zu einem Druck von 1 bar gemessen (Abbildung 4.26). Eine direkte Abhängigkeit der Kapazität von der spezifischen Oberfläche ist offensichtlich. So zeigt EOF-6 mit $1380\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ eine Wasserstoffaufnahme von 1.28 Gew.-% . Polymere Adsorber, wie z.B. die HCPs, zeigen unter gleichen Bedingungen Kapazitäten bis zu 1.9 Gew.-% .^[62] Die metallorganische Gerüstverbindung HKUST-1 weist bei vergleichbar

hoher spezifischer Oberfläche eine Wasserstoffaufnahme von bis zu 2.18 Gew.-% auf.^[50] Im Fall solcher Materialien spielen dagegen Faktoren wie Poren definierter Größe und die direkte Wechselwirkung mit freien Metallzentren eine entscheidende Rolle. Die Leistung polymerer Adsorbentmaterialien in der Speicherung verschiedener Gase ist zu Konkurrenzmaterialien wie MOFs vergleichbar. Dennoch werden sie für dieses Anwendungsgebiet mehr oder weniger eine Randerscheinung bleiben, da sie sich durch einen entscheidenden Nachteil auszeichnen: Da poröse Polymere ausschließlich aus leichten Elementen aufgebaut sind, und dazu noch einen hohen Anteil an Porenraum besitzen, ist ihre Dichte sehr gering. Aus diesem Grund wird sich eine vermeintlich hohe gravimetrische Kapazität in einer sehr geringen volumetrischen Kapazität ausdrücken. Um im Bereich der Gasspeicherung erfolgreich zu sein, müssen sich diese leichten Verbindungen durch andere, speziellere Adsorptionseigenschaften auszeichnen.

Im idealen Fall einer vollständigen Vernetzung bestehen die Netzwerke ausschließlich aus aromatischen Phenylenringen, die über sp^3 -hybridisierte Kohlenstoff- (EOF-6) oder Siliziumatome (EOF-7 - 9) verknüpft sind. Eine solche Zusammensetzung sollte eine stark unpolare innere Oberfläche aufweisen. Boronsäuregruppen aus nicht umgesetzten Linkervorstufen bilden im Gegensatz dazu stark polare Gruppen. Eine qualitative Einschätzung der Polarität der inneren Oberfläche und ein Vergleich der vier Materialien wurden durch Messung der Wasserdampfphysorption bei 25 °C durchgeführt (Abbildung 4.27). Bis zu einem Relativdruck von 0.7, was einer relativen Feuchte von ca. 70 % entspricht, findet an allen vier Verbindungen nahezu keine Adsorption statt. Erst ab $p/p_0=0.7-0.8$ beginnt die Adsorption, die besonders an EOF-6 schnell erfolgt. Die zur Abszisse konvex gekrümmten Adsorptionsisothermen zeigen eine sehr schwache Wechselwirkung von Adsorbens (unpolares Polymer) und Adsorbat (polare Wassermoleküle). Weiterhin ist eine vollständige Desorption bei allen Verbindungen zu beobachten, was zusammen mit dem Waschprozess mit Wasser nach der Synthese auf eine sehr hohe Stabilität gegenüber Feuchte, aber auch gegen flüssiges Wasser hindeutet.

Die Hydrophobizität wurde über den Vergleich der adsorbierten Mengen an Wasserdampf und der daraus resultierenden Porenvolumina (bei $p/p_0=0.97$) mit den Porenvolumina aus der Stickstoffphysorption (bei $p/p_0=0.9$, totales Porenvolumen nach *Gurvich*) quantifiziert (Tabelle 4.4). Unter der Annahme, dass die Poren in der Stickstoffphysorption vollständig gefüllt sind, ergeben sich aus dem Verhältnis der beiden Werte Porenfüllungsgrade von 47, 19, 28 und 32 % für EOF-6 bis EOF-9. Mehr als 50 % des verfügbaren Porenvolumens aller Materialien wird während der Wasserdampfphysorption nicht gefüllt. Dieser Effekt ist auch

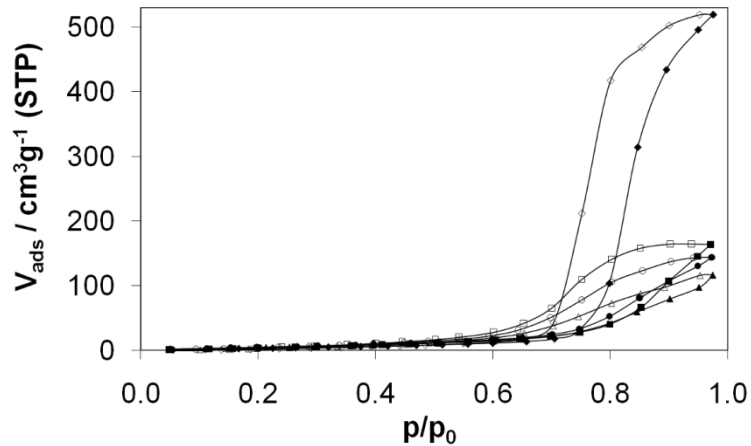


Abbildung 4.27 Wasserdampfphysisorptionsisothermen von EOF-6 (Rauten), -7 (Quadrate), -8 (Dreiecke) und -9 (Kreise) gemessen bei 25 °C (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

in diesem Fall auf den „Bridging“-Effekt zurückzuführen (s. Kapitel 3.1.5).^[49, 199] Aufgrund zahlreicher unbekannter Parameter wie exakter Porengröße, -verteilung und -geometrie, ist eine absolute Quantifizierung nicht möglich. Die erhaltenen Werte dienen vielmehr nur einer Abschätzung und dem Vergleich chemisch ähnlicher Materialien.

Bei allen vier Materialien wurden stark unpolare Oberflächen nachgewiesen. Diese wiederum sollten eine hohe Affinität in der Adsorption unpolarer Stoffe aufweisen. Dazu wurde die Physisorption von *n*-Butan bei 30 °C gravimetrisch gemessen (Abbildung 4.28). Zum Vergleich dienten die kommerziell erhältliche Aktivkohle *Sorbonorit* und die metallorganische Gerüstverbindung HKUST-1. Beide Verbindungen sind ausschließlich mikroporös und durch eine spezifische Oberfläche von ca. 1400 m²g⁻¹ direkt mit EOF-6 vergleichbar. Der Hauptunterschied dieser Materialien liegt in der Polarität der inneren Oberfläche. HKUST-1 zeigt eine hohe Affinität zu Wasser,^[49] da an den freien Metallzentren je ein Molekül koordinativ gebunden wird, was zwölf Molekülen pro Pore mit Metallzentren entspricht. Die Wasserdampfadsorption im Porenraum ist bei einem Relativdruck von 0.3 fast abgeschlossen, was auf starke Wechselwirkungen zwischen polarer Oberfläche und Adsorbat hinweist. Die Aktivkohle dagegen besitzt einen höheren Anteil unpolare Oberfläche, so dass sich aufgrund unattraktiver Wechselwirkungen die Wasserdampfadsorption bis zu einem Relativdruck von etwa 0.6 verschiebt. Damit ist *Sorbonorit* als leicht hydrophiler im Vergleich zu EOF-6 einzustufen.

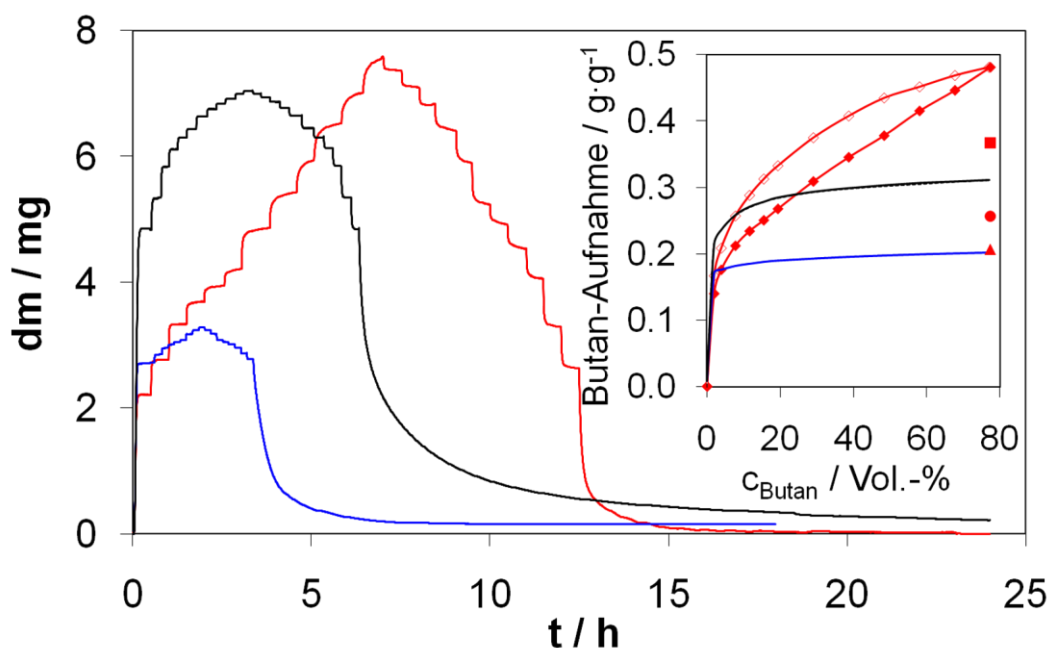


Abbildung 4.28 *n*-Butanphysisorption gemessen bei 30 °C: Adsorptionskinetik von EOF-6 (rot), Sorbonorit (schwarz) und HKUST-1 (blau). Das Inset zeigt die Kapazität von EOF-6 (rote Raute, gefüllt-Adsorption, leer-Desorption), -7 (rotes Quadrat), -8 (rotes Dreieck) und -9 (roter Kreis) im Vergleich zu Sorbonorit (schwarz) und HKUST-1 (blau).

Bei geringen *n*-Butankonzentrationen zeigen die Aktivkohle und HKUST-1 hohe Adsorptionsraten und -kapazitäten aufgrund kurzer Gleichgewichtseinstellungszeiten (Abbildung 4.28). Bei etwa 20 Vol.-% *n*-Butan wird bei beiden Materialien bereits ein Sättigungsplateau erreicht. Bei geringen Konzentrationen (<10 Vol.-%) ist die Kapazität von EOF-6 vergleichbar mit HKUST-1, während *Sorbonorit* deutlich mehr adsorbiert. Bei steigender *n*-Butankonzentration ist eine deutlich längere Equilibrierungszeit des Polymers zu beobachten, wobei auch die Kapazität nahezu linear ansteigt. Nicht einmal bei der höchsten, technisch bedingten *n*-Butankonzentration von 77 Vol.-% kann eine Sättigung beobachtet werden. Die starke Zunahme der adsorbierten Menge in Kombination mit der langsamen Kinetik und der deutlich ausgeprägten Hysterese von Ad- und Desorption ist ein eindeutiger Beweis für die starke Quellung des flexiblen Gerüsts aufgrund seiner amorphen Struktur im Vergleich zu rigiden Strukturen, wie dem HKUST-1 und aufgrund attraktiver Wechselwirkungen der stark unpolaren Porenwände und des Adsorbats *n*-Butan.

Die höchste gemessene *n*-Butankapazität von EOF-6 ist mit $0.48 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (32 Gew.-%) um einen Faktor von 1.5 größer als die Kapazität der moderat hydrophoben Aktivkohle *Sorbonorit* mit $0.31 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ und über 2.4 mal so hoch wie die Kapazität des hydrophilen HKUST-1 mit $0.20 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$. Zum direkten Vergleich sind in Abbildung 4.28 die Kapazitäten von EOF-7 bis -9

bei einer Konzentration von 77 Vol.-% aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass trotz deutlich geringerer spezifischer Oberflächen alle Polymere mindestens genau so viel (EOF-8) bzw. deutlich mehr (EOF-7, -9) *n*-Butan als HKUST-1 adsorbieren.

Der Vergleich der totalen Porenvolumen aus der Stickstoffadsorption bei einem Relativdruck von 0.9 mit der adsorbierten Menge *n*-Butan bei der höchsten Konzentration von 77 Vol.-% (Tabelle 4.4) liefert zusätzliche Indizien für die stark unpolare Oberfläche und die Flexibilität des Netzwerks. Die Umrechnung der adsorbierten Masse an *n*-Butan in ein Volumen erfolgte unter der Annahme, dass die Dichte des Gases im adsorbierten Zustand der Dichte der flüssigen Phase entspricht ($0.6011 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Daraus ergeben sich analog der Wasserdampfphysisorption Porenfüllungsgrade von 89 und 90 % für EOF-6 und -7, obwohl spezifische Oberfläche und Porenvolumen von EOF-6 ca. 30 % größer sind als von EOF-7. Der Unterschied kann auf die deutlich hydrophobere innere Oberfläche von EOF-7 zurückgeführt werden (s. Wasserdampfphysisorption), was durch attraktivere Wechselwirkungen mit dem *n*-Butan zu einer erhöhten Kapazität führt. EOF-8 und -9 zeigen dagegen Porenfüllungsgrade von 106 und 113 %. Diese erscheinen auf den ersten Blick unglaublich, können jedoch durch die Kombination flexibler, quellfähiger Netzwerke mit starken Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen erklärt werden. Durch den Einsatz größerer Linkereinheiten wie Quaterphenylen (EOF-8) und 1,3,5-Tris(4-biphenylen)benzol (EOF-9) im Gegensatz zu Terphenylen (EOF-6 und -7) in den amorphen Netzwerken ist eine deutlich höhere Flexibilität zu erwarten. Die extrem hohen Porenfüllungsgrade sind demzufolge auf ein starkes Aufquellen beim Adsorptionsprozess zurückzuführen.

Die große Kapazität der Gerüstverbindungen für *n*-Butan im Vergleich zu anderen bekannten porösen Verbindungen zeichnen sie als eine vielversprechende Klasse neuer, „weicher“ Adsorbentmaterialien aus. Dabei stehen potentielle Anwendungen in der Luftreinigung, speziell dem Entfernen von toxischen, flüchtigen organischen Lösungsmitteldämpfen (VOCs) im Fokus.

4.4 Katalytisch aktive Gerüstverbindung mit Imidazolium-Linker

4.4.1 Herstellung und allgemeine Charakterisierung

Aufbauend auf den Arbeiten zur Herstellung poröser organischer Gerüstverbindungen über die palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung, wurden zwei weitere Materialien (EOF-15 und -16) synthetisiert, in denen tetraedrische Linker über bifunktionelle, gewinkelte Imidazoliumeinheiten verknüpft sind. Imidazoliumbasierte Moleküle dieser Art besitzen herausragende Bedeutung als Vorstufe *N*-heterocyclischer Carbene, die durch Deprotonierung mit Basen hergestellt werden können.^[9] Diese Stoffklasse weist ein großes Potential in der homogenen Katalyse auf. Entsprechende Carbene werden als Liganden für Komplexe mit katalytisch aktiven Übergangsmetallionen eingesetzt. Ihr Elektronenreichtum und die vielfältigen, sterischen Variationsmöglichkeiten führen neben einer erhöhten und besser steuerbaren Reaktivität und Selektivität zu einer deutlich höheren Stabilität der genannten Komplexe. Neben der Übergangsmetallkatalyse gewinnt aber auch die metallfreie Organokatalyse unter Einsatz freier Carbene an immer größerer Bedeutung.^[218] Bis heute werden die meisten Arbeiten dazu im Bereich der homogenen Katalyse mit molekularen Spezies publiziert. Es existieren allerdings auch erste Arbeiten, die sich mit der Immobilisierung solcher Imidazoliumlinker zur Herstellung heterogener Katalysatoren beschäftigen. Dazu wurden die entsprechenden funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von unporösen sowie makroporösen Polymeren kovalent angebunden,^[219-220] mit Norbornengruppen funktionalisiert und polymerisiert,^[221] sowie chemisch mit der Oberfläche des mesoporösen Silikats SBA-15 verknüpft.^[222]

In der hier vorliegenden Arbeit wurde das Synthesekonzept der elementorganischen Gerüstverbindungen, die Verknüpfung multifunktionaler Linker über *Suzuki*-Kupplung, ausgenutzt, um bifunktionelle Imidazoliumlinker in porösen Polymeren zu immobilisieren und deren katalytische Aktivität in der heterogenen Katalyse zu charakterisieren.^[223]

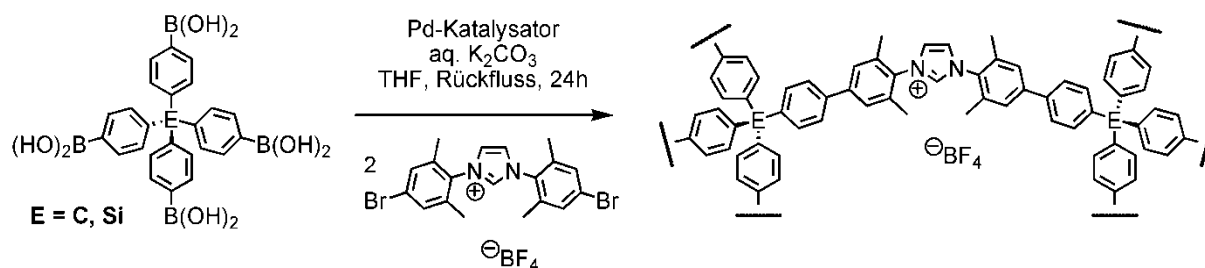


Abbildung 4.29 Syntheschema der imidazoliumbasierten Gerüstverbindung EOF-15 (E=Si) und -16 (E=C) über *Suzuki*-Kupplung.

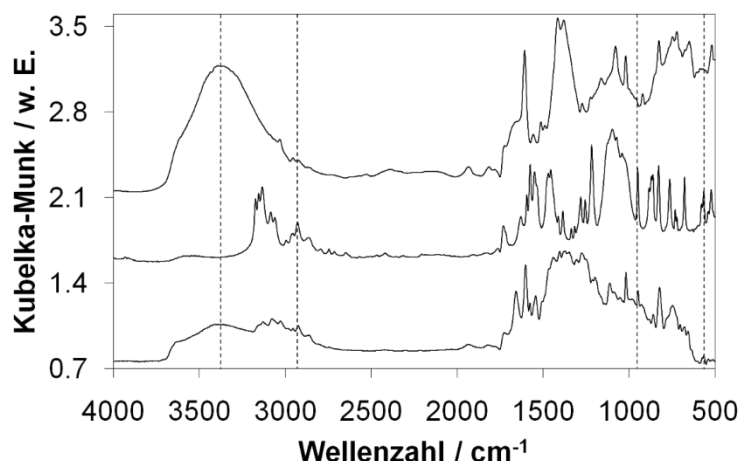


Abbildung 4.30 DRIFT-Spektren der Tetraphenylmethanboronsäure (oben, Offset: 1.6), des Imidazoliumlinkers (mittig, Offset: 0.8) und des darauf basierenden Polymeren EOF-16 (unten).

Die Verbindung 1,3-Bis(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-imidazoliumtetrafluoroborat wurde mit dem Silan- und dem Methanderivat einer tetrafunktionellen Phenylboronsäure umgesetzt, um ein hochvernetztes Polymer zu erhalten (Abbildung 4.29). Die verwendeten Syntheseparameter entsprechen den optimierten aus der Herstellung von EOF-6 (Kapitel 4.3.1). In Bezug auf den Imidazoliumlinker wurden Ausbeuten von ca. 55 % erzielt. Analog zu den bereits vorgestellten Polymeren über *Suzuki*-Kupplung liegen aufgrund des kinetisch kontrollierten Reaktionsmechanismus ausschließlich amorphe Materialien vor.

Der Einbau des Imidazoliumlinkers in das Netzwerk wird durch den Vergleich der IR-Spektren der beiden Monomere und des Polymeren deutlich (Abbildung 4.30). So ist im Spektrum des Polymeren die schwache breite Bande bei 3420 cm⁻¹ vorhanden, die aus den Hydroxygruppen der Boronsäureeinheiten resultiert. Sie taucht als sehr stark ausgeprägte Bande lediglich im Spektrum der Boronsäure, nicht aber in dem des Imidazoliumlinkers auf. Daraus wird geschlussfolgert, dass ein Teil der Boronsäuregruppen nicht umgesetzt wurde und als Endgruppe im Netzwerk vorliegt. Entgegengesetzt resultiert die Bande bei 2932 cm⁻¹ aus den C-H-Valenzschwingungen der aliphatischen Methylgruppen des Imidazoliumlinkers. Auch in diesem Fall indiziert diese Bande im Spektrum des Polymeren den erfolgreichen Einbau des Linkers. Die Bande bei 950 cm⁻¹ kann nicht exakt einer Schwingung zugeordnet werden, deutet aber ebenfalls auf den Einbau des Imidazoliumlinkers, da sie lediglich in dessen Spektrum und im Spektrum des Polymeren zu finden ist. Die Bande bei einer Wellenzahl von 567 cm⁻¹, die wahrscheinlich auf die C-Br-Valenzschwingungen zurückzuführen ist, liegt im Spektrum des Imidazoliumlinkers deutlich ausgeprägt vor. Im Spektrum des Polymeren ist sie allerdings stark abgeschwächt, was auf einen geringen Rest an

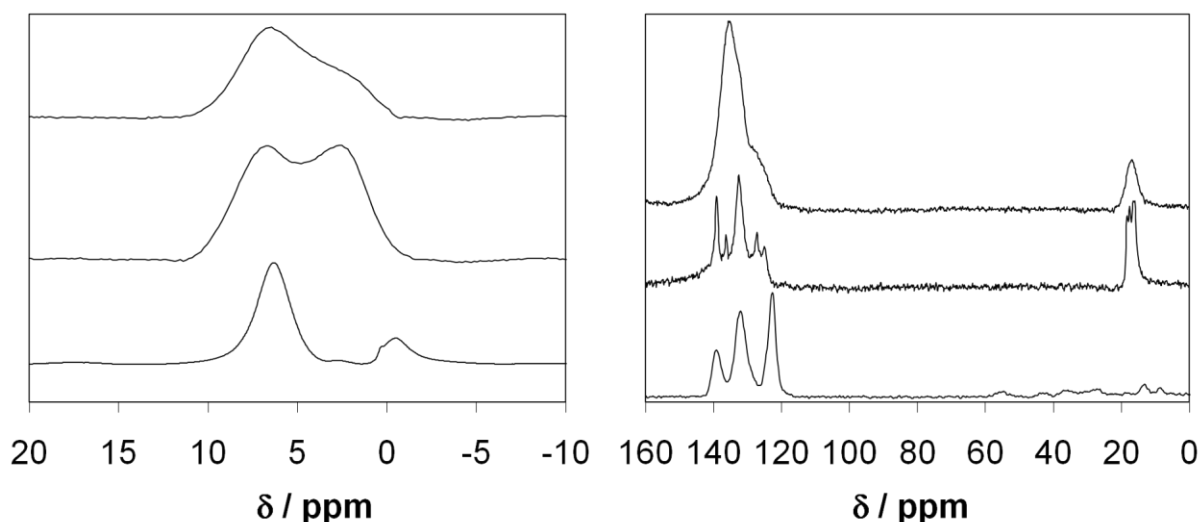


Abbildung 4.31 ^1H -MAS- (links) und ^{13}C -CP-MAS-NMR (rechts) von EOF-15 (oben), 1,3-Bis(4-bromo-2,6-dimethylphenyl)-imidazoliumtetrafluoroborat (mittig) und EOF-2^[129] als Referenz (unten).

Bromsubstituenten im Netzwerk schließen lässt. Für eine nähere Quantifizierung sind die oben genannten Banden aufgrund Überlagerung mit anderen nicht geeignet.

Der Vergleich der Festkörper-NMR-Spektren des Imidazoliumlinkers mit dem des Polymers EOF-15 und dem des imidazolium- und damit aliphatenfreien EOF-2^[129] zeigt eindeutig, dass der Imidazoliumlinker an der Netzwerkbildung von EOF-15 beteiligt ist (Abbildung 4.31). Im ^1H -MAS-NMR-Spektrum sind zwei sehr breite Signale zu erkennen. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.8 ppm überlagern die Signale aller Protonen aromatischer Reste. Das Signal der aliphatischen Methylgruppen bei 2.8 ppm ist im Spektrum des Polymers signifikant schwächer ausgeprägt als im Spektrum des Imidazoliumlinkers. Das ist auf die Erhöhung des Anteils aromatischer Ringe durch den zusätzlichen Boronsäurelinker zurückzuführen. Gleiches gilt für die entsprechenden Signale in den ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren. Hier zeigen Signale im Bereich 125-140 ppm die aromatischen und bei 16-19 ppm die aliphatischen Kohlenstoffatome an. Der Unterschied der Spektren liegt in der Aufspaltung des breiten aromatischen Signals in fünf Peaks leicht unterschiedlicher Lage, die auf die chemisch verschiedenen Kohlenstoffatome im Imidazoliumring und in den Phenylringen zurückgeführt werden kann. Die Aufspaltung im Spektrum des reinen Linkers deutet auf eine hohe Ordnung und dadurch eingefrorene Konformation der Moleküle im Festkörper hin, während das Polymer aus o.g. Gründen keinerlei Ordnung aufweist.

Die Untersuchung der Partikelmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigt wenig strukturierte, plättchenförmige Partikel (Abbildung 4.32). EOF-15 und -16 weisen eine sehr breite Partikelgrößenverteilung zwischen 100 nm und mehreren Mikrometern auf.

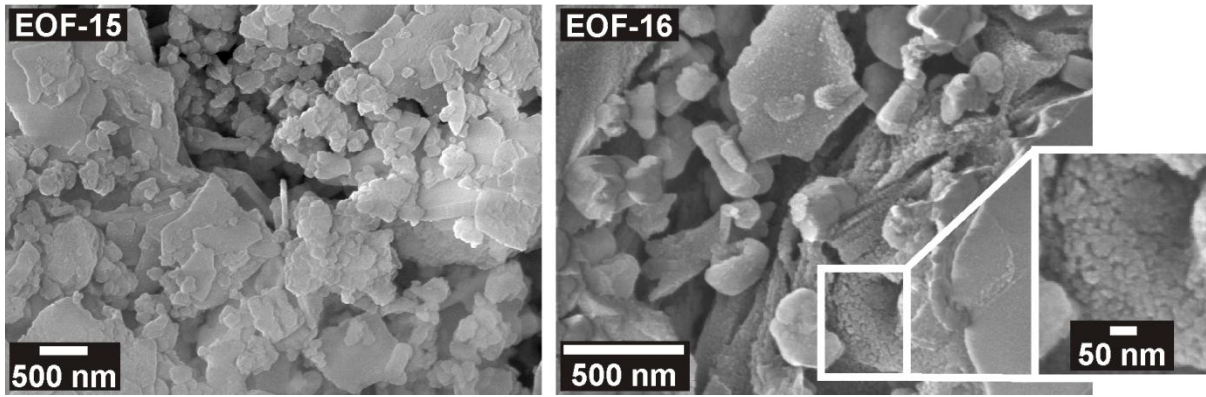


Abbildung 4.32 REM-Aufnahmen von EOF-15 und -16 zeigen Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich.

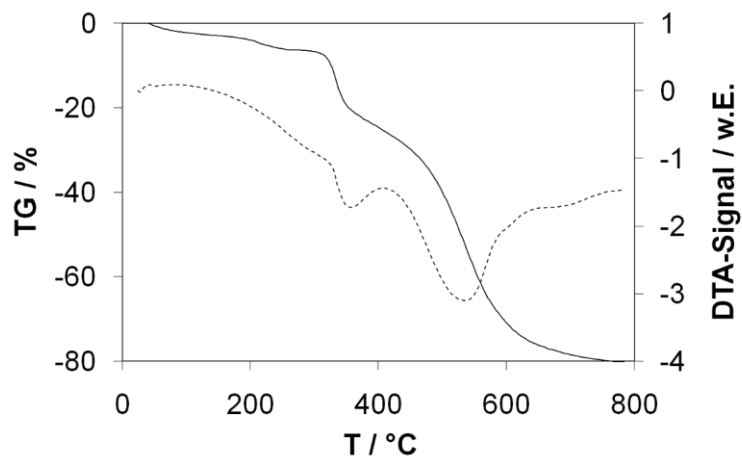


Abbildung 4.33 DTA/TG-Analyse (gestrichelte und durchgezogene Linie) von EOF-16 an Luft.

Allerdings ist in der Aufnahme von EOF-16 zu erkennen, dass die größeren Partikel aus Aggregaten von Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 10-50 nm bestehen.

Die thermische Stabilität von EOF-16 an Luft ist bis etwa 300 °C gegeben (Abbildung 4.33) und damit vergleichbar zu den bereits vorgestellten Gerüstverbindungen über *Suzuki*-Kupplung (Kapitel 4.3.2). Die Zersetzung erfolgt ebenfalls in zwei Stufen, die hier aber erst ab etwa 750 °C zur Massekonstanz führt. Außerdem wird, beginnend bei Raumtemperatur bis etwa 300 °C, eine zweistufige Masseabnahme von 6,5 Gew.-% beobachtet. Unter der Annahme, dass es sich dabei um flüchtige Bestandteile und nicht um Zersetzungsprodukte vom Netzwerk handelt, beträgt der Masseverlust 75 Gew.-%. Da nach der idealen theoretischen Zusammensetzung lediglich 6,7 Gew.-% Boroxid übrig bleiben sollten, kann

Tabelle 4.5 Theoretische und experimentell ermittelte Zusammensetzung von EOF-16 durch Verbrennungsanalyse (Gew.-%).

	C	H	N	Rest
theoretisch	76.05	6.27	6.45	-
experimentell	61.65	4.48	3.06	30.81

der tatsächlich beobachtete Rest von 25 Gew.-% nur durch Verunreinigungen erklärt werden. So kommen dafür z.B. Rückstände von Silbersalzen in Frage. Der Imidazoliumlinker liegt nach der Synthese als Chlorid vor. Das Anion wird anschließend durch Ausfällen von Silberchlorid mit Silbertetrafluoroborat ausgetauscht. Die quantitative Elementaranalytik der Elemente C, H und N (Tabelle 4.5) zeigt ebenfalls in allen Fällen signifikant zu niedrige Werte an, was zusätzlich für anorganische Verunreinigungen spricht.

4.4.2 Physisorptionseigenschaften

Beide Materialien zeigen die typischen Stickstoffphysisorptionsisothermen poröser Polymere (Abbildung 4.34). Nach der Adsorption bei geringem Relativdruck in Mikroporen ist ein nahezu linearer Anstieg der Isotherme zwischen $p/p_0=0.1$ und 0.9 zu beobachten, über den Rückschlüsse auf den Anteil der externen Oberfläche durch verschiedene Partikelgrößen gezogen werden können. So zeigt EOF-15 einen deutlich geringeren Anstieg als EOF-16, was auf eine kleinere externe Oberfläche und damit auf größere Partikel hinweist. EOF-16 besteht demnach aus deutlich kleineren Partikeln, wie bereits durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bewiesen wurde (Abbildung 4.32). Auch die externe Oberfläche von EOF-16, die über die *t-Plot*-Methode aus dem Anstieg der Isotherme im Relativdruckbereich von $0.4-0.7$ bestimmt wurde (Tabelle 4.6), ist um das knapp Vierfache größer als die externe Oberfläche von EOF-15. Beide Verbindungen zeigen allerdings eine fast identische spezifische BET-Oberfläche, wobei der Anteil des Mikroporensystems von EOF-15 durch den geringeren Anteil an externer Oberfläche größer ist als von EOF-16. Andererseits sind die Mikroporenvolumina, ermittelt nach *Gurvich* bei $p/p_0=0.2$, mit $0.12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ identisch, was darauf zurückzuführen ist, dass die beiden Isothermen an diesem Punkt die gleiche Menge Stickstoff adsorbieren. Weiterhin fällt auf, dass beide Isothermen das für amorphe, poröse Gerüstverbindungen typische Quellverhalten unter Ausbildung einer Hysterese über den gesamten Relativdruckbereich zeigen. Dieser Effekt scheint aufgrund der Größe der Hysterese bei EOF-16 stärker ausgeprägt, was auf ein Netzwerk höherer Flexibilität zurückgeführt werden kann.

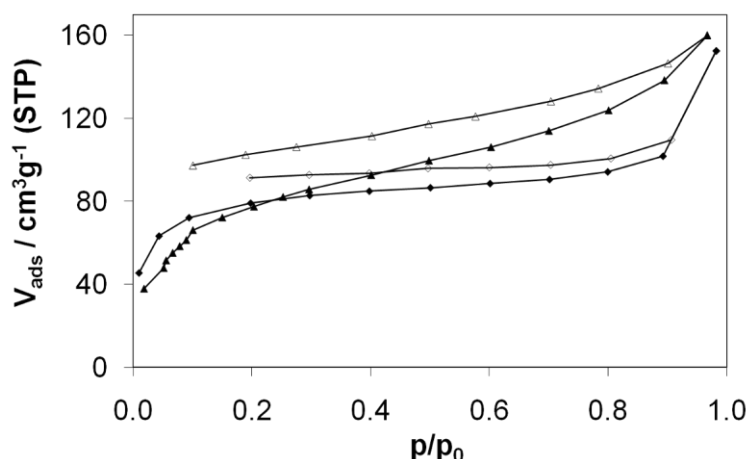


Abbildung 4.34 Stickstoffphysisorptionsisothermen von EOF-15 (Rauten) und -16 (Dreiecke) gemessen bei 196 °C (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

Tabelle 4.6 Ergebnisse der Stickstoffphysisorptionsmessungen an EOF-15 und -16.

EOF		15	16
$S_{\text{SP-BET}}(p/p_0=0.3)$	m^2g^{-1}	253	262
$S_{\text{ext}}(\text{t-Plot})$	m^2g^{-1}	28	111
$V_{\text{mikro}}(p/p_0=0.2)$	cm^3g^{-1}	0.12	0.12
$V_{\text{total}}(p/p_0=0.9)$	cm^3g^{-1}	0.16	0.21

4.4.3 Charakterisierung der katalytischen Aktivität

Die katalytische Aktivität von EOF-16 wurde in der metallfreien Organokatalyse getestet. In Anlehnung an die Durchführung und Ergebnisse von Hirano et al.^[224] wurde die Herstellung eines γ -Butyrolactons durch konjugierte Umpolung α,β -ungesättigten Zimtaldehyds und dessen Reaktion mit Trifluoracetophenon untersucht (Abbildung 4.35). Die Herstellung fluoriertes organischer Verbindungen bildet die Basis für vielseitige Anwendungen in Medikamenten, Pflanzenschutzmitteln, katalytischen Prozessen sowie neuartigen Materialien. Die eingesetzte Additionsreaktion resultiert in diastereomeren Produkten mit geringer Selektivität. Einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz und die Diastereoselektivität üben die Substituenten am Imidazoliumring durch sterische Abschirmung sowie Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften des konjugierten π -Elektronensystems aus. Höchste Umsätze von bis zu 96 % mit einem Verhältnis der Diastereomere **1** und **2** von 3.1/1 wurden publiziert.^[224]

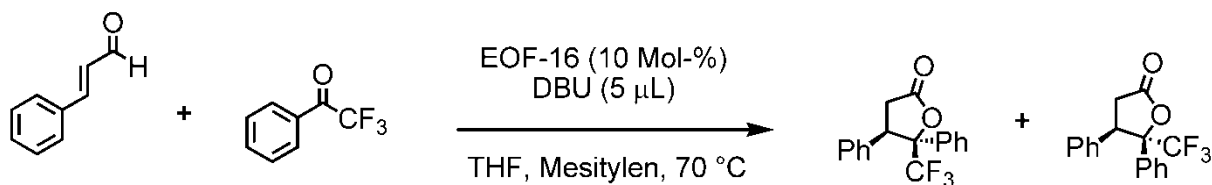


Abbildung 4.35 Kupplung des α,β -ungesättigten Zimtaldehyds mit Trifluoracetophenon, katalysiert über die konjugierte Umpolung des Aldehyds durch das *N*-heterocyclische Carben, hergestellt durch Deprotonierung von EOF-16. Es resultieren die diastereomeren Produkte **1** (links) und **2** (rechts).

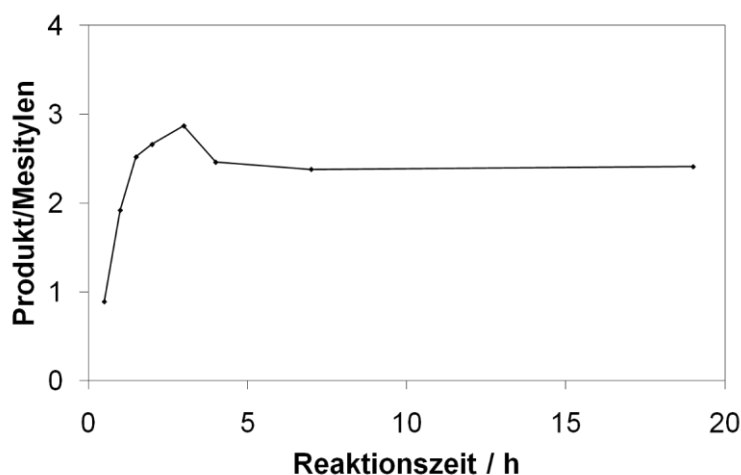


Abbildung 4.36 Umsatzkurve der organokatalytischen Testreaktion mit EOF-16 als Katalysator.

EOF-16 wurde als heterogener Katalysator eingesetzt. Bereits nach drei Stunden Reaktionszeit wird ein maximales Produkt/Mesitylen-Verhältnis von 2.87/1 erreicht, welches einem maximalen Umsatz von 86 % entspricht (Abbildung 4.36). Läuft die Reaktion weiter, wird eine Abnahme der Produktkonzentration beobachtet, die wahrscheinlich auf die Bildung eines Nebenproduktes aus den Hauptprodukten zurückgeführt werden kann. Es wird ein Diastereomerenverhältnis von 1.38/1 für die Produkte **1** und **2** erhalten. Die Ergebnisse können nicht direkt mit den aus der homogen durchgeführten Katalyse aus o.g. Publikation verglichen werden, da nicht exakt die gleichen Parameter verwendet wurden (THF, 70 °C). Entsprechende Versuche zeigen allerdings, dass die Ergebnisse in der Größenordnung denen der homogenen Reaktionsführung entsprechen.^[223]

Die Heterogenität des Katalysators wurde durch dessen Abtrennung nach 30 min Reaktionszeit und Verfolgung des weiteren Reaktionsverlaufs untersucht. Erfolgt die Abtrennung durch Filtration, wobei der Filter eine minimale Porengröße von 100 nm aufweist, wird nach weiteren 20 h ein Produkt/Mesitylen-Verhältnis von 2.89 beobachtet, was einem nahezu vollständigen Umsatz entspricht. Der Grund dafür liegt in der über REM-

Aufnahmen nachgewiesenen Partikelgröße von unter 100 nm. Diese Partikel liegen nach der Filtration in einer kolloidalen Lösung vor, die weiterhin katalytisch aktiv ist. Wird im Gegensatz dazu der Katalysator zusätzlich durch Zentrifugation abgetrennt, kann auch nach 20 h keine weitere Reaktion beobachtet werden.

Wird der Katalysator abgetrennt und erneut eingesetzt, ist ein Rückgang der Aktivität zu beobachten. Nach drei bis fünf Zyklen bleibt der Umsatz mit 40-50 % konstant. Die Ergebnisse beweisen eindeutig, dass EOF-16 als heterogener Katalysator in der Organokatalyse eingesetzt werden kann. Das hätte eine starke Vereinfachung solcher katalytischer Prozesse zur Folge, da der Katalysator einfacher abzutrennen ist, als bei der homogenen Reaktionsführung.

4.5 Organische Gerüstverbindungen über Acetyl-Cyclotrimerisierung

4.5.1 Synthese, Struktur und allgemeine Eigenschaften

Die Herstellung poröser organischer Gerüstverbindungen über die Cyclotrimerisierung multifunktionaler Acetylvorstufen (OFC - organic frameworks by cyclotrimerization) beruht auf der Verknüpfung der Linker über 1,3,5-substituierte Benzolringe. Diese werden bei der Kondensationsreaktion dreier funktioneller Gruppen unter Abspaltung von drei Wassermolekülen gebildet. Als katalytisch aktive Spezies können *Lewis*- oder *Brönsted*-Säuren fungieren. Polymere Produkte konnten im Rahmen dieser Arbeit nur über zwei Routen erhalten werden (Abbildung 4.37): (A) die Synthese in ethanolischer Lösung der Acetylkomponente durch Zugabe eines Überschusses Siliziumtetrachlorid und dadurch *in situ* produzierten Chlorwasserstoff und (B) die Synthese in einer geschmolzenen Mischung der Acetylkomponente und 4-Toluolsulfonsäure als Reaktionsvermittler im Überschuss.^[225] Beide Syntheserouten können im nahezu quantitativen Maßstab durchgeführt werden. Durch Verwendung anderer Katalysatoren wie der *Lewis*-Säuren FeCl_3 und ZnCl_2 sowie der *Brönsted*-Säuren H_2SO_4 und CF_3COOH unter verschiedenen Bedingungen (Reaktionstemperatur, Zeit, ohne und mit verschiedenen Lösungsmitteln) konnten in keinem Fall polymere Reaktionsprodukte erhalten werden.

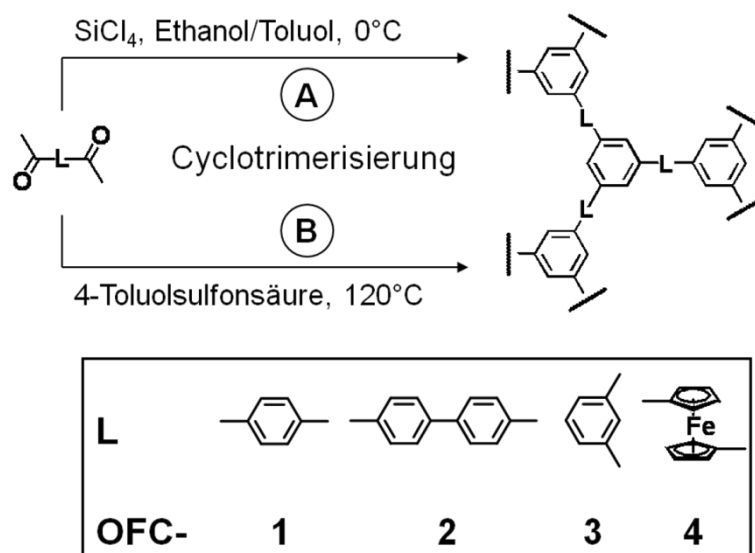


Abbildung 4.37 Schematische Darstellung der Reaktionswege zur Synthese polymerer Produkte aus verschiedenen bifunktionalen Acetylvorstufen.

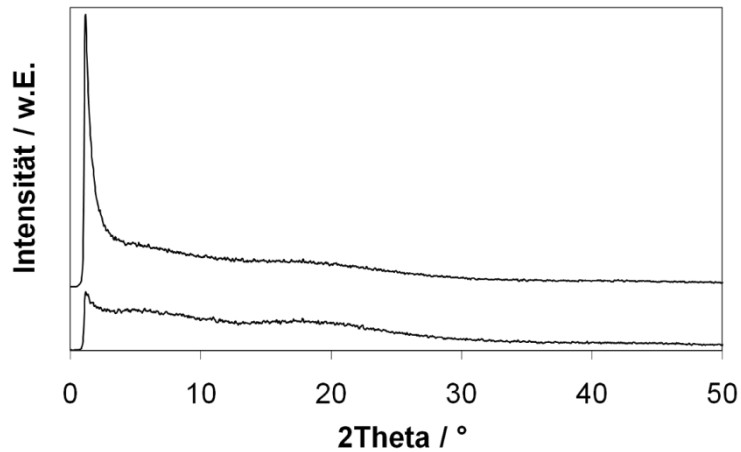


Abbildung 4.38 Röntgenpulverdiffraktogramm von OFC-1A (unten) und OFC-1B (oben, mit Offset).

Die Bildung des verknüpfenden Benzolrings unter Wasserabspaltung erfolgt unter kinetischer Kontrolle. Dessen hohe Stabilität durch Ausbildung eines konjugierten π -Elektronensystems führt zu einer Irreversibilität der Bildungsreaktion unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Bei der Verwendung aller vier genannten Linker unter sämtlichen getesteten Reaktionsbedingungen entstehen amorphe Materialien ohne definierte Fernordnung, wie es im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen ist (Abbildung 4.38). Einziger deutlicher Unterschied ist die Intensität der Streuung bei kleinem Beugungswinkel ($2\theta = 1-3^\circ$) kurz vor dem Intensitätsabfall, der durch den Strahlenfänger bedingt ist. Diese signifikant stärkere Streuung von OFC-1B gegenüber dem aus der Lösung hergestellten OFC-1A weist auf ein größeres Porensystem mit einem höheren Grad an Vernetzung hin, das zu größeren Differenzen in der Elektronendichteverteilung der Verbindung führt, die letztendlich für das stärkere Streuverhalten im Kleinwinkelbereich verantwortlich ist.

Mangels Strukturinformationen in den amorphen Materialien wurde eine Optimierung der Syntheseparameter in Hinblick auf die spezifische Oberfläche von OFC-1 durchgeführt. Mit diesen optimierten Parametern wurden mit weiteren bifunktionellen Acetyllinkern die Verbindungen OFC-2 bis -4 synthetisiert, um dadurch auch für diese Klasse von Gerüstverbindungen das Konzept des modularen Aufbaus zu verdeutlichen.

Syntheseroute A

Für die Synthese von OFC-1 nach der Route A, die in ethanolischer Lösung des Eduktes durch Zugabe von Siliziumtetrachlorid und dadurch *in situ* gebildeten Chlorwasserstoff durchgeführt wird, sind mindestens 80 Äquivalente Siliziumtetrachlorid in Bezug auf die Diacetylvorstufe einzusetzen. Mit geringeren Mengen erfolgt keine Bildung eines



Abbildung 4.39 Fotos der Synthese von OFC-1A in Lösung, aufgenommen direkt nach der Zugabe verschiedener Mengen SiCl_4 (in Bezug auf 0.2 g 1,4-Diacetylbenzol in 60 ml Ethanol/Toluol (5:1), vom linken zum rechten Foto: 0 ml, 8 ml, 10 ml, 12 ml (80 Äq.), 12 ml nach 30 min).

abtrennbaren Polymers, auch nicht nach einer Reaktionszeit von bis zu einem Tag. Größere Mengen des Reaktionsvermittlers führen zu demselben Produkt mit identischen Eigenschaften. Wird die Reaktion in Abwesenheit von Toluol durchgeführt, resultiert ebenso ein poröses Polymer, wobei die spezifische Oberfläche jedoch etwas geringer ausfällt. Der Zusatz von Toluol verbessert die Löslichkeit der Diacetylverbindung und erfüllt vermutlich eine Templatfunktion für das Porensystem des Polymers. Bei der Durchführung der Reaktion ausschließlich in Toluol entsteht kein polymeres Produkt, was beweist, dass der *in situ* gebildete Chlorwasserstoff die Reaktion ermöglicht. Dieser wird durch die Reaktion von Siliziumtetrachlorid mit Ethanol, sowie evtl. auch mit anderen Alkoholen gebildet.

Der Reaktionsverlauf kann visuell verfolgt werden (Abbildung 4.39). Die Farbe der klaren Lösung wechselt mit steigender Menge an zugegebenem Siliziumtetrachlorid von farblos am Anfang über gelb zu rot. Schließlich kann auch das Partikelwachstum bzw. die Bildung großer Partikelaggregate im oberen Mikro- und Millimeterbereich beobachtet werden. Am Ende liegt eine dunkle, braunschwarze Dispersion mit einem nahezu schwarzen, voluminösen Niederschlag vor. Dieser Effekt kann mit dem Wachstum des hochvernetzten Polymers erklärt werden. Jede Reaktion der funktionellen Gruppen, unter Bildung weiterer Benzolringe, führt zu einer Vergrößerung des konjugierten, aromatischen π -Elektronensystems. Dieses Wachstum ist wiederum mit einer Verkleinerung der Bandlücke verbunden, was zu einer Verschiebung der Absorption von kleineren zu größeren Wellenlängen führt (Rotverschiebung). Ein vergleichbares Verhalten ist in anorganischen Halbleiternanopartikeln zu beobachten, bei denen die Größe der Bandlücke durch die Partikelgröße auf der Grundlage des Größenquantisierungseffektes eingestellt werden kann.^[226]

Wird der schwarze Niederschlag von der Lösung abgetrennt und unter Vakuum getrocknet oder mit neutralen Lösungsmitteln gewaschen, wird er sehr schnell gelb. Dieser Effekt ist vollständig reversibel. Kommt das gelbe Produkt wiederum in Kontakt mit *Lewis*- oder *Brönsted*-Säuren nimmt es augenblicklich die schwarze Farbe an. Dieses Phänomen kann folgendermaßen erklärt werden: Bei der Bildung des dreidimensional vernetzten Gerüsts ist es

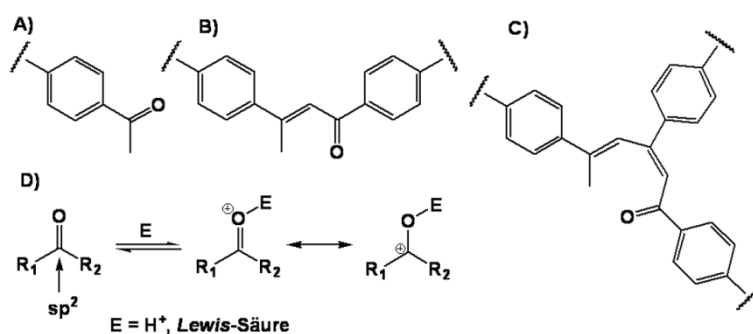


Abbildung 4.40 Die schematische Darstellung zeigt A) endständige Acetylgruppe, die durch sterische Hinderung des Netzwerks nicht reagieren konnten, B) Dimerisierungsprodukt, C) Trimerisierungsprodukt ohne Ringschluss und D) Reaktion der Carbonylgruppen im Polymergerüst mit Elektrophil E (Proton oder *Lewis*-Säure), die zu einer partiellen Oxidation des π -Elektronensystems und dadurch zur Verkleinerung der Bandlücke und Schwarzfärbung des Materials führt.

denkbar, dass eine gewisse Anzahl reaktiver Acetylgruppen aufgrund sterischer Abschirmung nicht reagieren kann. Alternativ ist auch eine Dimerisierung von nur zwei Acetylgruppen oder eine Trimerisierung ohne Ringschluss anstatt der Cyclotrimerisierung denkbar (Abbildung 4.40, A-C). In jedem Fall bleibt die Konjugation des π -Elektronensystems erhalten, da auch alle nichtaromatischen Kohlenstoffatome, außer in terminalen Methylgruppen, sp^2 -Hybridisierung aufweisen. Zusätzlich sind Carbonylgruppen enthalten, die als Elektronendonoren für Elektrophile wie Protonen oder *Lewis*-Säuren fungieren. Durch diese Interaktion (Abbildung 4.40 D) wird die Elektronendichte am Carbonylkohlenstoffatom verringert und die Oxidation des π -Elektronensystems führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke und dadurch zur Schwarzfärbung des Materials. Vergleichbar ist dieser Effekt mit der oxidativen p-Dotierung anorganischer Halbleiterverbindungen (z.B. Silizium) mit elektronenarmen Akzeptoren (z.B. Bor).

Unter der Annahme, dass die Partikel ein homogenes Wachstum aufweisen, wurden Versuche durchgeführt, die Reaktion nach definierter Reaktionszeit zu beenden, um dadurch Partikel definierter Größe zu erhalten. Zu der Synthesemischung unter optimierten Bedingungen wurde zu dem Zeitpunkt, als die Lösung noch klar und orange-rot war, ein Überschuss von vier Äquivalenten Acetophenon in Bezug auf 1,4-Diacetylbenzol zugegeben. Dadurch sollten alle bis dahin noch vorhandenen reaktiven Acetylgruppen umgesetzt werden und mit terminalen Phenylringen an einer weiteren Vernetzung gehindert werden, um weiteres Partikelwachstum zu unterbinden. Es wurde beobachtet, dass die Reaktion aufgrund weiterer Farbänderung nicht sofort abbricht und am Ende eine nur minimal hellere Lösung als am Ende des optimierten Prozesses mit dunklem Niederschlag resultiert. Nach Aufarbeitung des

Produktes wurde eine Ausbeute von 153 % in Bezug auf die netzwerkbildende Komponente 1,4-Diacetylbenzol bestimmt. Diese erhebliche Massedifferenz kann eindeutig auf den Einbau des Acetophenons zurückgeführt werden. Allerdings erwies sich das Material mit einer spezifischen Oberfläche von $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ als nahezu unporös, was darauf hinweist, dass die zahlreichen nicht vernetzenden, terminalen Phenylgruppen das Porensystem nahezu vollständig blockieren. Eine Unterscheidung zwischen reaktiven Gruppen auf der externen und der internen Oberfläche der Partikel ist über diesen Weg nicht möglich. Folglich wurde der Ansatz der Partikelgrößenkontrolle im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Synthesereoute B

Die Herstellung der Polymere nach der Syntheseroute B in einer lösungsmittelfreien Schmelze der Edukte führt zu monolithischen Polymerprodukten (Abbildung 4.41). Diese Monolithe weisen eine hohe mechanische Stabilität auf, die nicht weiter quantifiziert wurde. Die Synthese ist hauptsächlich von der eingesetzten Menge der 4-Toluolsulfonsäure und der Reaktionstemperatur abhängig. Zur Untersuchung des Mengeneinflusses der reaktionskatalysierenden Säure wurden 1, 2, 4, 5, 6 und 8 Äquivalente in Bezug auf die Diacetylverbindung eingesetzt. In allen Fällen wurde eine nahezu quantitative Ausbeute erhalten. Die Produkte bei Einsatz von weniger als vier Äquivalenten 4-Toluolsulfonsäure sind allerdings nahezu unporös. Das Optimum der spezifischen Oberfläche wird unter Verwendung von fünf Äquivalenten der Säure erreicht. Eine weitere Steigerung der spezifischen Oberfläche auf diesem Weg wurde nicht beobachtet. Beim Einsatz größerer Mengen des Katalysators kommt es dagegen sehr schnell zur Bildung größerer Blasen in dem Monolith, die durch Phasentrennung in der Schmelze und anschließendes Herauswaschen der Säure entstehen. Das resultierende Porensystem ist scheinbar auch auf die Wirkung der 4-Toluolsulfonsäure als Endotemplat zurückzuführen. Wird allerdings die signifikant kleinere Methansulfonsäure unter den gleichen Bedingungen verwendet, ist keine deutliche Veränderung der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen.

Die Reaktionstemperatur sollte mindestens so hoch sein, dass alle Komponenten geschmolzen vorliegen (1,4-Diacetylbenzol: $112 \text{ }^\circ\text{C}$, 4-Toluolsulfonsäure: $106 \text{ }^\circ\text{C}$). $120 \text{ }^\circ\text{C}$ erwies sich als optimale Temperatur in der Synthese von OFC-1, -3 und -4. Höhere Temperaturen führen zu keiner Verbesserung der spezifischen Oberfläche. Die Methode ist durch die Zersetzungstemperatur der 4-Toluolsulfonsäure ($188 \text{ }^\circ\text{C}$) nach oben begrenzt. Aus diesem Grund war es nicht möglich OFC-2 über diesen Reaktionsweg herzustellen, da die Vorstufe 4,4'-Diacetylbiphenyl erst bei $194 \text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt. Stattdessen wurde die Reaktion bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 4.7 Variierte Parameter in der Synthese von OFC-1B (^ap/p₀=0.3, ^bp/p₀=0.05-0.1).

$n_{\text{TSS}}/n_{\text{DAB}}$	T / °C	Besonderheiten	$S_{\text{BET}}^a / \text{m}^2\text{g}^{-1}$
1	120	-	5
2	120	-	355
4	120	-	615
5	120	-	747 (832 ^b)
6	120	-	568
8	120	-	664
5	120	in Toluol	1150
5	120	in Mesitylen	1221
-	120	5 Äq. Methansulfonsäure statt TSS	756

mit geschmolzener 4-Toluolsulfonsäure im Gemisch mit 4,4'-Diacetylbi phenyl, gelöst in inertem Toluol, durchgeführt. Über diesen Weg konnte ein pulvriges, poröses Produkt erhalten werden (Tabelle 4.9).

Die Synthese von OFC-1B in inerten Lösungsmitteln wurde ebenfalls untersucht, um einen möglichen Einfluss der Größe der Lösungsmittelmoleküle auf die Porosität festzustellen. Durch Verwendung von Toluol und Mesitylen kann ein Templateffekt nachgewiesen werden. Die spezifische Oberfläche vergrößert sich vom lösungsmittelfrei hergestellten Produkt über das Produkt aus Toluol und Mesitylen von 832 auf 1150 und 1221 m^2g^{-1} . Im Unterschied zur Synthese aus der Schmelze kann kein Transportporensystem aus großen Meso- und Makroporen beobachtet werden. Das ist darauf zurückzuführen, dass in Lösung die Möglichkeit einer dichteren Packung des Netzwerks besteht. Die Bildung von Partikeln anstatt eines Monolithen wird aufgrund der viel geringeren Konzentration des Monomers bevorzugt, so dass sich der Templateffekt nur auf das Mikroporensystem auswirkt.

UV/VIS-Absorptionsspektroskopie

Die Reaktionsprodukte beider Syntheserouten führen zu unterschiedlich gefärbten Materialien: OFC-1A, aus der Synthese mit Siliziumtetrachlorid in Lösung ist hellgelb, während das aus der Schmelze hergestellte Produkt (OFC-1B) eine dunkelrote Farbe aufweist (Abbildung 4.41, Inset). Eine vergleichbare farbliche Abstufung ist für OFC-2 bis -4 zu beobachten. Das UV/VIS-Spektrum von OFC-1A (Abbildung 4.41) zeigt eine maximale Absorption bei einer Wellenlänge von 250 nm ($E_G=4.9$ eV), während OFC-1B ein globales Maximum bei 270 nm und zusätzlich ein lokales Maximum im Bereich sichtbaren Lichts bei 475 nm ($E_G=2.6$ eV) aufweist.

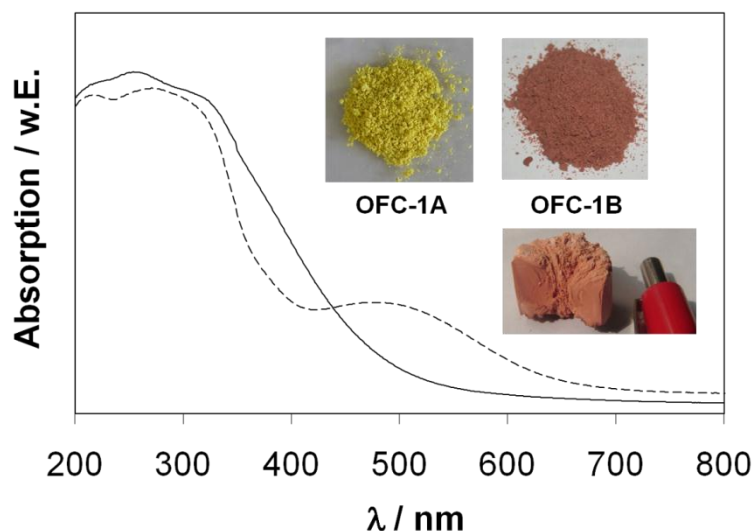


Abbildung 4.41 UV/VIS-Absorptionsspektren von OFC-1A (durchgängige Linie) und OFC-1B (gestrichelte Linie) und die Farben der pulverisierten Produkte indizieren einen deutlichen Unterschied in Abhängigkeit der unterschiedlichen Reaktionswege. Das untere Foto zeigt einen aufgebrochenen Polymermonolithen.

Die Verschiebung zu einer höheren Wellenlänge und das zusätzliche Maximum von OFC-1B weisen auf eine kleinere Bandlücke im Bereich eines Halbleiters durch ein größeres, konjugiertes π -Elektronensystem hin. Das wiederum deutet auf einen stärkeren Vernetzungsgrad im polymeren Produkt der Synthese aus der Schmelze (B) im Vergleich zur Syntheseroute (A) aus der Lösung.

Strukturelle Charakterisierung

Wie eingangs erwähnt, liegen ausschließlich amorphe Verbindungen ohne jegliche Fernordnung vor. Die strukturelle Nahordnung, speziell der funktionellen Gruppen, wurde aus diesem Grund mittels Infrarot- und Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Die ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren (Abbildung 4.42) zeigen zwei breite Signale bei chemischen Verschiebungen von 138 und 125 ppm, die den quartären und tertiären aromatischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Aufgrund der Breite der Signale kann nicht zwischen 1,4- und 1,3,5- substituierten Benzolringen unterschieden werden. Weiterhin sind keine Signale aliphatischer oder funktioneller Gruppen zu erkennen.

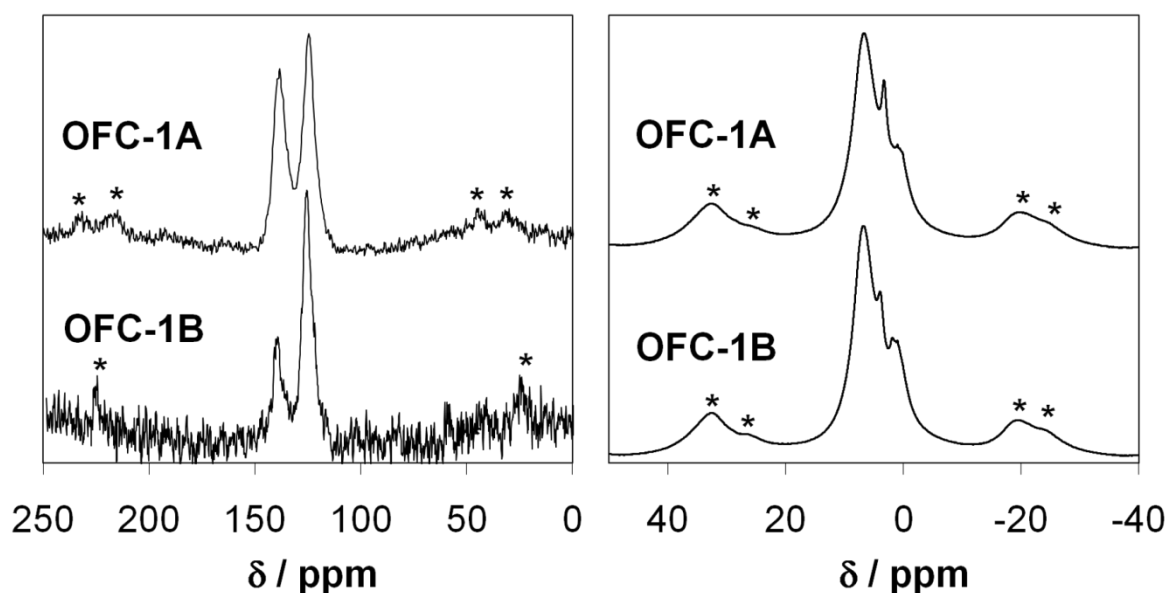


Abbildung 4.42 ^{13}C -CP-MAS- (links) und ^1H -MAS-NMR-Spektren (rechts) von OFC-1A und -1B (* Rotationsseitenbanden).

In den ^1H -MAS-NMR-Spektren (Abbildung 4.42) sind dagegen deutlich verschiedene Signale zu erkennen. Das breite Signal bei 6.7 ppm in beiden Spektren resultiert aus aromatischen C-H-Gruppen. Auch hier ist aufgrund der Breite des Signals nur eine Spezies zu identifizieren. Zwei schwächere Signale in beiden Spektren bei 1-2 ppm und 3-4 ppm, die lediglich als Schulter des Hauptsignals auftreten, indizieren das Vorhandensein zweier verschiedener aliphatischer Spezies. Aufgrund der Möglichkeit nicht umgesetzter Acetylgruppen kann das Signal bei größerer chemischer Verschiebung von 3-4 ppm den dazugehörigen Methylprotonen zugeordnet werden, während das Signal kleinerer chemischer Verschiebung von 1-2 ppm eher auf Methylprotonen ohne Carbonylgruppe in direkter Nachbarschaft hinweist, die im Fall der Dimerisierungs-Nebenreaktion vorliegen (Abbildung 4.40). Aufgrund dieser qualitativen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass bei weitem keine vollständige Umsetzung der reaktiven Gruppen erfolgt, bzw. Nebenreaktionen wie die Dimerisierung zweier Acetylgruppen stattfinden.

Weitere Strukturinformationen konnten aus den FT-IR-Spektren von OFC-1A und -1B im Vergleich zum Edukt 1,4-Diacetylbenzol (Abbildung 4.43) gewonnen werden. Die Bande bei einer Wellenzahl von 3340 cm^{-1} , die ausschließlich im Spektrum der Ausgangsverbindung zu finden ist, weist auf Valenzschwingungen von Hydroxygruppen in Wasserstoffbrücken hin. Diese resultieren im 1,4-Diacetylbenzol aus der Keto-Enol-Tautomerie der Acetylgruppen unter Bildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen im Feststoff.

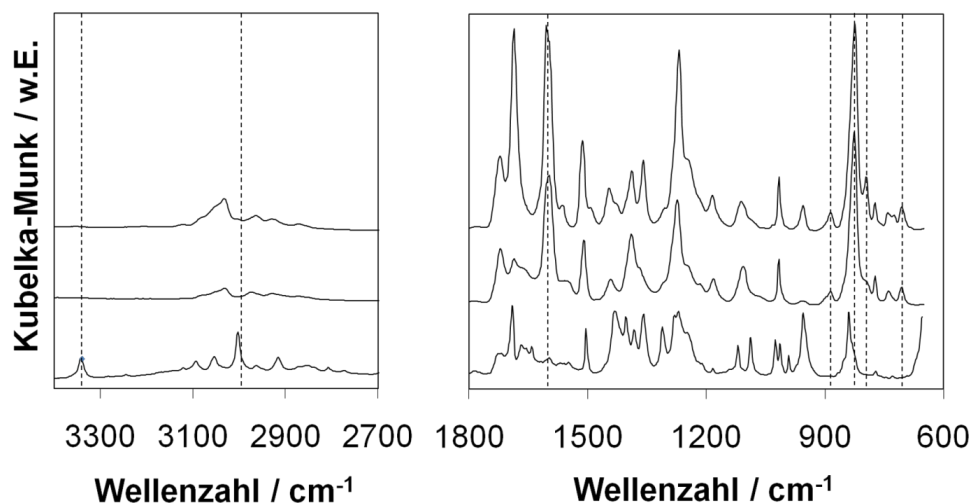


Abbildung 4.43 DRIFT-Spektren (Kubelka-Munk) von 1,4-Diacetylbenzol (unten), OFC-1A (mitte) und OFC-1B (oben). Gestrichelte Linien markieren die Lage relevanter Banden.

Das Fehlen dieser Bande in den Spektren der Polymere weist auf einen Anteil nicht umgesetzter Acetylgruppen hin, der unter der Nachweisgrenze der IR-Spektroskopie liegt.

Andererseits indizieren schwache Banden in den Spektren der Polymere bei $2750\text{-}2975\text{ cm}^{-1}$ die Valenzschwingungen aliphatischer C-H-Gruppen, die im Fall der vorliegenden Verbindungen und möglichen Nebenreaktionen nur auf Methylgruppen zurückgeführt werden kann. Aufgrund der bisher genannten Indizien können diese Methylgruppen ausschließlich im Di- und Trimerisierungsprodukt ohne erfolgten Ringschluss vorliegen (Abbildung 4.40). Reste der 4-Toluolsulfonsäure können aufgrund der Ergebnisse der EDX-spektroskopischen Untersuchung ausgeschlossen werden (S. 106). Die Banden im Bereich von $1650\text{ bis }1720\text{ cm}^{-1}$ sind auf Schwingungen von Carbonylgruppen zurückzuführen, lassen sich aber nicht eindeutig den Carbonylgruppen in Acetylresten oder dem Dimerisierungsprodukt zuordnen. Das Vorhandensein dieser Banden in den Spektren der Polymere weist ebenfalls auf eine nicht vollständig verlaufene Cyclotrimerisierungsreaktion hin. Die Banden bei 1605 , 885 und 705 cm^{-1} , die ausschließlich in den Polymerspektren auftauchen, beweisen die Bildung 1,3,5-substituierter Benzolringe durch die vollständige Kondensation dreier Acetylgruppen. Dasselbe wird durch die Bande bei 825 cm^{-1} angezeigt, die in den Polymerspektren deutlich stärker ausgeprägt ist als im Eduktspektrum, die aber auf eine Kombination von 1,4- sowie 1,3,5-substituierten Benzolringen zurückzuführen ist. Bei einer Wellenzahl von 795 cm^{-1} ist eine Bande ausschließlich in den Polymerspektren auszumachen, die im Fall von OFC-1B deutlich stärker ausgeprägt ist als im Fall von OFC-1A. Diese Bande deutet das Vorhandensein dreifach substituierter Ethenylengruppen an, die ausschließlich im Di- und Trimerisierungsprodukt vorliegen können.

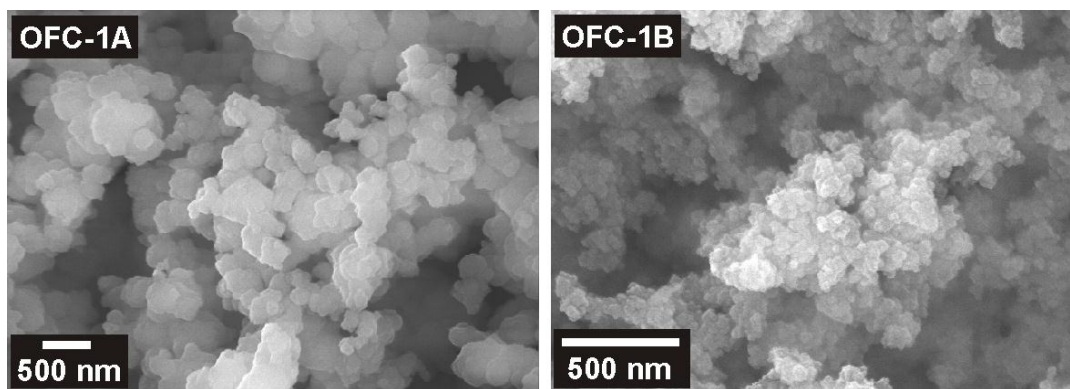


Abbildung 4.44 REM-Aufnahmen zeigen separierte Partikel im feinen Pulver von OFC-1A (links) mit Partikeldurchmessern von 150-300 nm. Im Gegensatz dazu liegen kleinere, stark aggregierte Partikel von 40-60 nm Größe von OFC-1B (rechts) vor, die eine makroporöse Struktur in den entstehenden Monolithen bilden.

Der Vergleich der integrierten Flächen der Banden und der zugehörigen Verhältnisse von aliphatischen ($2750\text{-}2975\text{ cm}^{-1}$) zu aromatischen ($3000\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$) C-H-Gruppen kann zur semiquantitativen Bestimmung des Vernetzungsgrades der Polymere eingesetzt werden. Das Verhältnis aliphatischer zu aromatischen C-H-Gruppen aus dem Spektrum der Ausgangsverbindung 1,4-Diacetylbenzol beträgt 1.41, was einem Vernetzungsgrad von 0 % entspricht. Die entsprechenden Verhältnisse für OFC-1A und -1B betragen 1.34 und 0.72. Unter der Annahme, dass ausschließlich Cyclotrimerisierung erfolgt, würde eine 100 %-ige Vernetzung keine aliphatischen Gruppen, und damit ein Verhältnis von 0 aufweisen. Dadurch ergeben sich aus den genannten Verhältnissen Vernetzungsgrade von 5 % für OFC-1A und 49 % für OFC-1B. Diese Ergebnisse beweisen eindeutig, dass im Fall der Synthese aus der Schmelze ein höherer Vernetzungsgrad für das höher konjugierte π -Elektronensystem und dadurch für die farbliche Differenz von OFC-1A (gelb) und -1B (rot) verantwortlich ist. Außerdem liegt über diese Syntheseroute ein höherer Anteil an di- und trimerisierten Knotenpunkten vor, anstatt der durch Cyclotrimerisierung entstehenden 1,3,5-substituierten Benzolringe.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von OFC-1A und -1B (Abbildung 4.44) zeigen signifikante Unterschiede in der Größe und dem Aggregationsverhalten der Polymerpartikel. Wie bereits erwähnt, führt die Syntheseroute aus der Lösung (A) zu einem feinen Pulver, das aufgrund der Verdünnung durch das Lösungsmittel aus nahezu sphärischen Partikeln besteht, die ungehindert wachsen können und schließlich eine Größe von etwa 150-300 nm aufweisen. Im Unterschied dazu besteht das aus der Schmelze hergestellte Produkt (B) aus viel kleineren Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 40-60 nm. Durch einen hohen Grad an Aggregation weisen die mechanisch stabilen Monolithe ein Makroporensystem auf, das

aufgrund der Partikelgröße aus den interpartikulären Zwischenräumen gebildet wird. Die hierarchische Kombination aus mikroporösen Partikeln mit einem Transportporensystem sollte eine deutlich schnellere Adsorptionskinetik aufweisen als rein mikroporöse Systeme.

Stabilität und Zusammensetzung

OFC-1A und -1B zeigen eine hohe thermische Stabilität an Luft (Abbildung 4.45). Die Zersetzung von OFC-1A, indiziert durch den Beginn der Masseabnahme in der thermogravimetrischen Analyse, erfolgt bei 290 °C, während OFC-1B bis zu einer Temperatur von 340 °C stabil ist. Der Unterschied könnte mit dem verschieden starken Vernetzungsgrad zusammenhängen, wobei durch einen höheren Anteil nicht gerüstbildender Linker, wie er in OFC-1A vorliegen sollte, die Zersetzung bei niedrigerer Temperatur beginnt. Das DTA-Signal zeigt zwei verschiedene Zersetzungsschritte, die im Fall von OFC-1A deutlich stärker ausgeprägt sind, und wie auch bei den anderen beschriebenen Polymeren auf gerüstbildende und nicht gerüstbildende Linker zurückgeführt werden können. Die Zersetzung von OFC-1A ist bei 550 °C abgeschlossen und zeigt einen Rückstand von 6 Gew.-%. Dieser Rest kann auf Silikatrückstände aus der Synthese zurückgeführt werden, wo ein Überschuss von 80 Äquivalenten an Siliziumtetrachlorid eingesetzt wurde, der unter Umständen durch den Waschprozess nicht vollständig entfernt werden konnte. Im Gegensatz dazu wird OFC-1B bis zu einer Temperatur von 630 °C rückstandlos zersetzt, was auf eine ausschließlich organische Zusammensetzung hinweist.

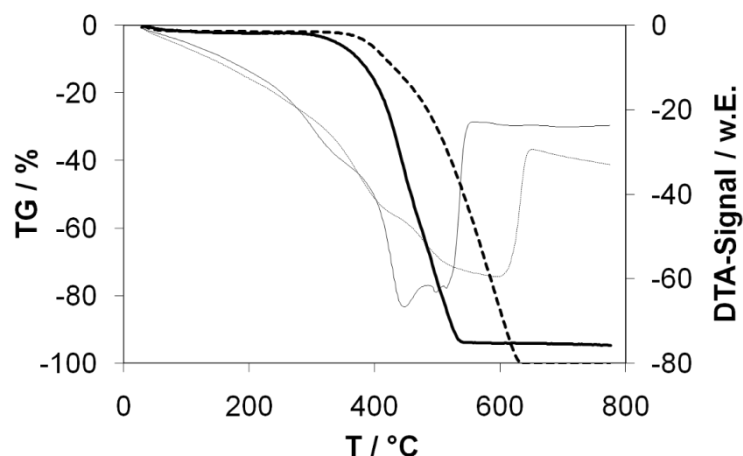


Abbildung 4.45 DTA/TG-Analyse (schmale und breite Linie) von OFC-1A (durchgezogene Linie) und OFC-1B (gestrichelte Linie).

Tabelle 4.8 Ergebnisse der Elementaranalyse von OFC-1A und -1B (Gew.-%).

Experiment			Theoretische Zusammensetzung		
OFC-	1A	1B	100% CT = C ₁₀ H ₆	100% Dim = 50% CT = C ₁₀ H ₈ O	0% Umsatz (14DAB) = C ₁₀ H ₁₀ O ₂
C	82.9	87.0	C	95.2	74.1
H	4.9	4.9	H	4.8	6.2
Rest	12.2	8.1	O	0.0	19.7
H/C (%)	5.9	5.6		5.0	8.4

Die qualitative Elementaranalyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigt neben Kohlenstoff und Sauerstoff geringe Mengen an Stickstoff und Natrium in OFC-1A (zusammen <1.5 Gew.-%), die durch den Reaktionsabbruch mit Ammoniumchloridlösung und den Waschprozess mit Natriumhydroxidlösung eingetragen und scheinbar durch waschen nicht vollständig entfernt werden konnten. Im Gegensatz dazu enthält OFC-1B keine anderen Elemente, die mittels EDX-Analyse gefunden werden können, außer Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Abwesenheit von Schwefel beweist die vollständige Entfernung der reaktionskatalysierenden 4-Toluolsulfonsäure durch den *Soxhlet*-Extraktionsprozess.

Durch Verbrennungsanalyse wurde die exakte Zusammensetzung in Hinblick auf Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt (Tabelle 4.8). Der Kohlenstoffgehalt liegt für beide Verbindungen bei 80-90 Gew.-%. Das Produkt einer vollständigen Cyclotrimerisierung sollte einen Kohlenstoffgehalt von 95.2 Gew.-% aufweisen. Die Differenz ist auch hier ein Indikator für eine nicht vollständige Umsetzung. Der Wasserstoffgehalt von 4.9 Gew.-% für beide Komponenten liegt nur leicht über dem theoretisch erwarteten Wert für den Fall einer vollständigen Umsetzung (4.8 Gew.-%). Das gefundene H/C-Verhältnis deutet auf einen hohen Vernetzungsgrad von 60-80 % für beide Komponenten unter der Annahme, dass keine Dimerisierung stattfindet und die Vernetzung ausschließlich über Cyclotrimerisierung erfolgt. Aufgrund des geringeren H/C-Verhältnisses von OFC-1B zu -1A ist auch hier ein höherer Vernetzungsgrad anzunehmen, was die bereits vorgelegten Indizien für diese These stützt.

4.5.2 Physisorptionseigenschaften

Die allgemeine Charakterisierung der Porosität der Polymere wurde mittels Stickstoffphysisorption bei -196 °C durchgeführt (Abbildung 4.46). Die Isotherme von OFC-1A ist nach IUPAC als Typ-I-Isotherme zu klassifizieren, welche typisch für rein mikroporöse Materialien ist. Im Gegensatz dazu zeigt OFC-1B eine Isotherme, die als Mischung aus Typ I und II beschrieben werden kann. Neben der Adsorption in Mikroporen

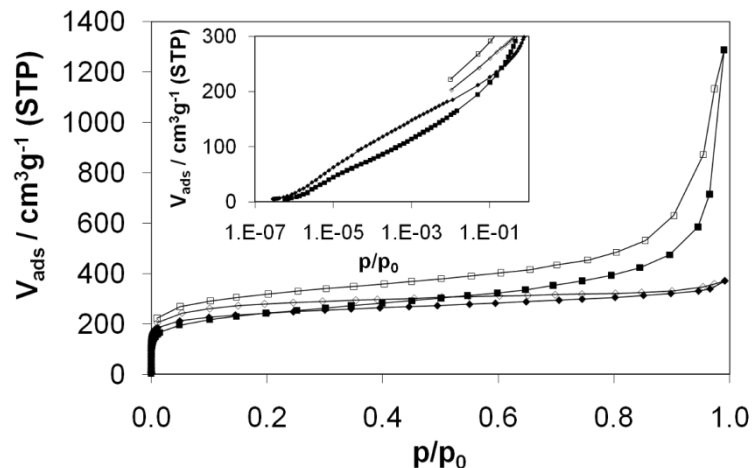


Abbildung 4.46 Stickstoffphysisorptionsisothermen (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) von OFC-1A (Rauten) und OFC-1B (Vierecke) gemessen bei -196 °C . Die eingefügte Grafik zeigt die Isothermen im Tiefdruckbereich in semilogarithmischer Auftragung.

bei geringem Relativdruck ist ein leicht kontinuierlicher Anstieg bei $p/p_0=0.2-0.8$ zu beobachten, der auf die kleineren Partikel mit einer entsprechend größeren externen Oberfläche zurückzuführen ist. Ein sehr starker Anstieg ab einem Relativdruck von 0.8 indiziert das Vorhandensein großer Meso- und Makroporen, die auf die stark aggregierten Partikel (Abbildung 4.44) und das daraus resultierende interpartikuläre Volumen in der monolithischen Struktur zurückgeführt werden können.

Analog zu den in vorherigen Kapiteln vorgestellten porösen Polymeren zeigen auch die OFC-Materialien das typische dynamische Verhalten flexibler Netzwerke, das sich in der Ausbildung einer Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsisotherme äußert. Dieses Quellverhalten scheint in dem aus der Schmelze stärker vernetzten OFC-1B stärker ausgeprägt zu sein als in dem in Lösung hergestellten OFC-1A. Allerdings kann es auch auf das in OFC-1B zusätzlich vorhandene Makroporensystem zurückzuführen sein, das mehr als 80 % des gesamten Porensystems ausmacht.

Die spezifischen Oberflächen nach *Brunauer, Emmett und Teller*, die im Relativdruckbereich von 0.05-0.1 bestimmt wurden, betragen $895\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für OFC-1A und $832\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ für OFC-1B. Beide Materialien zeigen ein identisches Mikroporenvolumen von $0.38\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, das nach *Gurvich* bei $p/p_0=0.2$ bestimmt wurde. Beide Materialien unterscheiden sich dagegen signifikant in ihrem totalen Porenvolumen bei $p/p_0=0.99$. Dieses ist mit $1.99\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ für OFC-1B um das 3.5-fache größer als das Porenvolumen von OFC-1A mit $0.57\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, was auf den deutlich höheren Anteil an interpartikulären Volumen zurückgeführt werden kann. Außerdem unterscheiden sich beide Materialien im Anteil der externen Oberfläche an der gesamten

Tabelle 4.9 Vergleich der Adsorptionsdaten von OFC-1 bis -4 nach Syntheseroute A und B.

		1A	1B	2A	2B	3A	3B	4A	4B
$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$	m^2g^{-1}	895	832	650 ^j	12 (565) ⁱ	8	254 ^k	40 ^j	399 ^j
$S_{\text{ext}}^{\text{b}}$	m^2g^{-1}	155	376	-	(201) ⁱ	8	85	8	100
$V_{\text{mikro}}^{\text{c}}$	cm^3g^{-1}	0.38	0.38	0.32	(0.27) ⁱ	0.00	0.11	0.02	0.16
$V_{\text{mikro}}^{\text{d}}$	cm^3g^{-1}	0.32	0.22	-	(0.20) ⁱ	0.00	0.08	0.02	0.15
$V_{\text{total}}^{\text{e}}$	cm^3g^{-1}	0.57	1.99	-	(0.41) ⁱ	0.03	0.23	0.04	0.25
$V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{f}}$	cm^3g^{-1}	0.52	0.22	0.13	-	-	-	-	-
n -Butankapazität ^g	$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	0.22	0.25	-	-	-	-	-	-
H_2 -Kapazität ^h	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	11.3	10.0	-	-	-	-	-	-

^a $p/p_0=0.05-0.1$; ^bt-Plot, $p/p_0=0.4-0.7$; ^c $p/p_0=0.2$; ^dt-Plot, $p/p_0=0.4-0.7$; ^e $p/p_0=0.99$; ^f $p/p_0=0.97$; ^g $c=77\text{Vol.}\%$, 30°C ; ^h1bar, -196°C ; ⁱWert in Klammern=Material in Toluol synthetisiert; ^jSP-BET $p/p_0=0.3$; ^kMP-BET $p/p_0=0.05-0.2$.

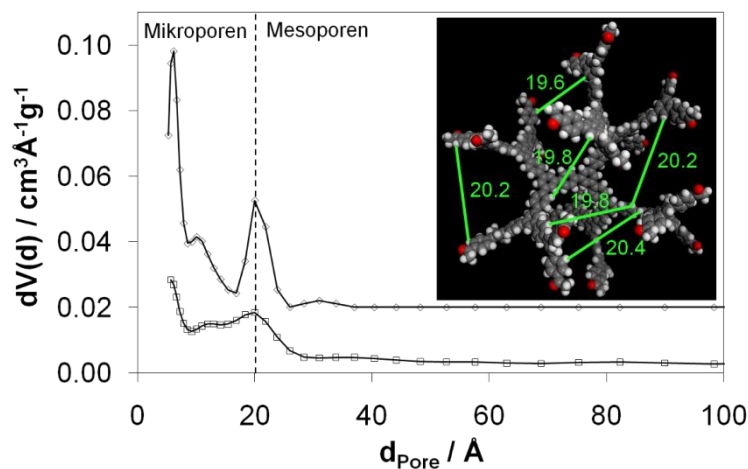


Abbildung 4.47 Porengrößenverteilung von OFC-1A (oben, Offset: 0.02) und OFC-1B (unten) nach dem QSDFT-Gleichgewichtsmodell für Stickstoff an Kohlenstoff unter der Annahme der Schlitzporengeometrie bei -196 °C. Die eingefügte Grafik zeigt eine simulierte und geometrieoptimierte dendritische Struktur mit einer mittleren Porengröße von 20 Å.

Oberfläche der Partikel, der über die Methode der statistischen Schichtdicke bestimmt werden kann. Dieser Anteil beträgt 45 % für OFC-1B aufgrund der signifikant kleineren Partikel im Vergleich zu lediglich 17 % für OFC-1A. Der Vergleich aller Adsorptionsdaten von OFC-1 bis -4 nach Syntheseroute A und B ist in Tabelle 4.9 dargestellt.

Die Isotherme von OFC-1B zeigt im Tiefdruckbereich eine Verschiebung der beginnenden Adsorption zu leicht höherem Relativdruck im Vergleich zur Isotherme von OFC-1A, was auf größere Mikroporen hinweist. Andererseits zeigt die geringere Menge adsorbierten Stickstoffs einen geringeren Anteil an Mikroporen in OFC-1B im Vergleich zu OFC-1A an. Die Porengrößenverteilung wurde durch Anwendung des QSDFT-Modells auf die Tiefdruckadsorptionsisotherme bestimmt (Abbildung 4.47). Beide Komponenten zeigen eine breite Verteilung im Bereich der Mikroporen unter 2 nm. Bei exakt 2 nm indiziert ein lokales

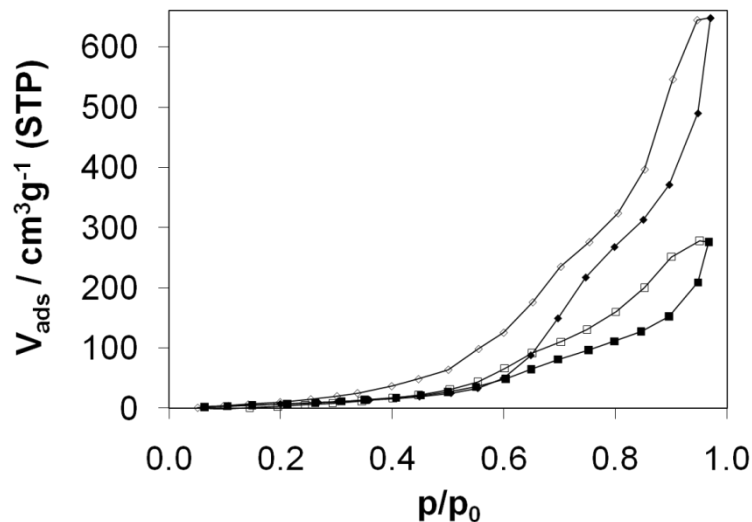


Abbildung 4.48 Wasserdampfphysisorptionsisotherme (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) von OFC-1A (Rauten) und OFC-1B (Quadrate) gemessen bei 25 °C.

Maximum, das in der Verteilung von OFC-1A deutlicher ausgeprägt ist, das Vorhandensein einer dominierenden Porengröße. Anhand des geometrieoptimierten, simulierten Strukturmodells von OFC-1, das mit der Software *Materials Studio 4.4* (Accelrys)^[205] erzeugt wurde, konnte eine mittlere Porengröße von 2 nm identifiziert werden. Die Übereinstimmung der Porengröße aus der simulierten Struktur mit der aus der Adsorptionsisotherme berechneten lässt zum einen darauf schließen, dass das vorgeschlagene dendritische Wachstum in der Anfangsphase der Polymerisation als idealisiertes Modell angenommen werden kann. Andererseits scheint aber auch das QSDFT-Modell zur Beschreibung rein organischer Oberflächen auf Basis aromatischer Kohlenwasserstoffe geeignet zu sein, obwohl es für reine Kohlenstoffoberflächen entwickelt wurde.

Die Polarität der Oberfläche wurde für OFC-1A und -1B durch Physisorption von Wasserdampf bei 25 °C charakterisiert (Abbildung 4.48). Bis zu einem Relativdruck von 0.5 adsorbieren beide Materialien nahezu kein Wasser. Mit weiter steigendem Relativdruck erfolgt eine stetige Zunahme der adsorbierten Menge an Wasser. Die Form der Isothermen mit der deutlich konvexen Krümmung in Bezug auf die Abszisse entspricht einer Typ-III-Isotherme nach der IUPAC-Klassifikation. Diese indiziert sehr schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Adsorbens, wie speziell in diesem Fall zwischen stark polaren Wassermolekülen und einem unpolaren organischen Netzwerk. Auf der anderen Seite spielen aber auch die sehr starken Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle, da diese im Fall von Wassermolekülen durch starke Wasserstoffbrückenbindungen zur Adsorption bei hohem Relativdruck beitragen. Die

Wasseradsorption wurde bis zu einem Relativdruck von 0.97 gemessen. An diesem Punkt adsorbiert OFC-1A mit einem viel geringeren totalen Porenvolumen deutlich mehr Wasser als OFC-1B mit seinem großen Makroporenvolumen. Auch diese Erscheinung deutet auf eine geringer polare innere Oberfläche und demzufolge schwächere Wechselwirkungen zu Wassermolekülen in OFC-1B hin.

Die Quantifizierung erfolgte auch hier über den Porenfüllungsgrad, der aus dem Verhältnis des Porenvolumens der adsorbierten Wassermoleküle zum Porenvolumen aus der Stickstoffphysisorption berechnet wurde. Das von Wasser bei $p/p_0=0.97$ eingenommene Porenvolumen von OFC-1A beträgt $0.52 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Das entspricht einem totalen Porenfüllungsgrad von 91 %. Signifikant verschieden verhält sich OFC-1B. Bei gleichem Relativdruck wird lediglich ein Porenvolumen von $0.22 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ von adsorbiertem Wasser belegt. Bezogen auf das Mikroporenvolumen ergibt sich ein Füllungsgrad von 58 %, wobei der Wert unter Berücksichtigung des totalen Porenvolumens auf lediglich 11 % absinkt. Diese unvollständige Adsorption selbst nahe am Kondensationspunkt kann auch im Fall der hier vorliegenden Polymere über den „Bridging“-Effekt erklärt werden, der aufgrund sehr schwacher Wechselwirkungen zwischen polarem Adsorbat und unpolarem Adsorbens vorliegt.^[49, 199] Der deutliche Unterschied in der Aufnahme von Wasserdampf zwischen OFC-1A und -1B zeigt eine signifikant hydrophobere innere Oberfläche des Produktes aus der Schmelzsynthese (B), was durch einen deutlich höheren Umsatz polarer Acetylgruppen zu unpolaren Benzolringen über die Cyclotrimerisierung bedingt ist. Diese Resultate bestätigen vorherige Ergebnisse, z.B. aus IR-Spektroskopie und Elementaranalyse, die einen höheren Vernetzungsgrad für OFC-1B nahegelegt haben.

Analog zu den Polymeren über *Suzuki*-Kupplung wurde die Adsorption von *n*-Butan für die hier vorliegenden Materialien gemessen, um den Einfluss der extrem hydrophoben Oberfläche auf die Adsorption von unpolaren Adsorbaten zu untersuchen (Abbildung 4.49). Beide Komponenten zeigen einen nahezu analogen Isothermenverlauf im Vergleich zu den Polymeren über *Suzuki*-Kupplung. Bei geringer *n*-Butankonzentration erfolgt eine starke Adsorption, die ab etwa 10 Vol.-% nahezu linear ansteigt. Außerdem kann auch hier das Quellverhalten beobachtet werden, das sich in der Hysterese der Desorptionsisotherme äußert. Bis zu einer Konzentration von 20 Vol.-% adsorbiert OFC-1A etwas mehr *n*-Butan als OFC-1B, was zum einen auf ein höheres Adsorptionspotential aufgrund eines höheren Anteils an Mikroporen zurückzuführen ist. Auf der anderen Seite kann es aber auch durch ein stärkeres Quellverhalten aufgrund des geringeren Vernetzungsgrads von OFC-1A bedingt sein. Mit weiter steigender Konzentration nimmt dann die Kapazität von OFC-1B stärker zu als die

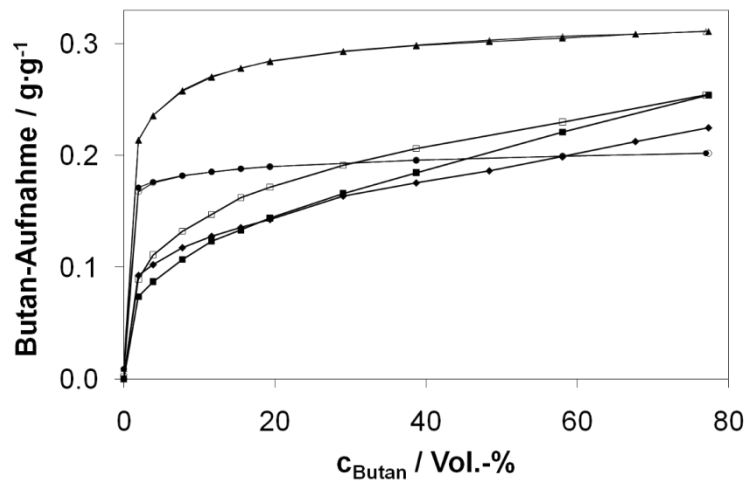


Abbildung 4.49 *n*-Butanphysisorptionsisothermen (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) von OFC-1A (Rauten, Desorption der Klarheit wegen nicht gezeigt), OFC-1B (Quadrate), HKUST-1 (Kreise) und *Sorbonorit* (Dreiecke) gemessen bei 30 °C.

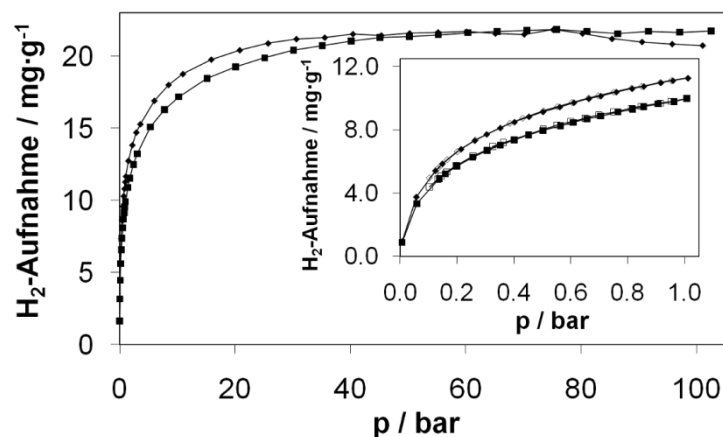


Abbildung 4.50 Hochdruckwasserstoffadsorption von OFC-1A (Rauten) und OFC-1B (Quadrate) gemessen bei -196 °C. Die eingefügte Abbildung zeigt die Wasserstoffphysisorption bis zu einem Druck von 1 bar.

Kapazität von OFC-1A, was als Effekt des größeren verfügbaren Gesamtporenvolumens gedeutet werden kann. Bei der höchsten technisch möglichen *n*-Butankonzentration von 77 Vol.-% adsorbiert OFC-1B $0,25 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, während OFC-1A mit $0,22 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ trotz der minimal höheren spezifischen Oberfläche eine geringere Kapazität aufweist. Für die höhere Kapazität kommen zwei Faktoren in Frage: zum einen das deutlich größere totale Porenvolumen von OFC-1B und zum anderen die stärker hydrophobe Oberfläche von OFC-1B im Vergleich zu OFC-1A.

Die kommerzielle Verfügbarkeit aller Edukte und Katalysatoren und die simple, einstufige Reaktionsführung machen die Polymere über die Cyclotrimerisierung von

Acetylverbindungen zu sehr interessanten Materialien für Anwendungen u.a. in der Gasspeicherung. Abbildung 4.50 zeigt die Isothermen der Wasserstoffadsorption bei -196 °C im Tief- und Hochdruckbereich. Bei einem Druck von 1 bar speichern OFC-1A und -1B 11.3 und $10.0\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Auch hier macht sich der etwas höhere Anteil an Mikroporen und die minimal größere spezifische Oberfläche von OFC-1A bemerkbar, indem ein etwas höheres Adsorptionspotential vorhanden ist. Diese Differenz macht sich allerdings nur bis zu einem Druck von etwa 60 bar bemerkbar. Darüber ist die maximale *Gibbs-Excess*-Kapazität für beide Materialien mit $21.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (2.1 Gew.-%) gleich. In diesem Fall hat das signifikant größere totale Porenvolumen von OFC-1B keine Auswirkung, da die Wasserstoffadsorption nur an der Oberfläche erfolgt. Aus diesem Grund sind für die Wasserstoffadsorption Materialien mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche in Form von Mikroporen zu bevorzugen. Die gemessenen Kapazitäten liegen im Bereich anderer, in der Literatur veröffentlichter Werte poröser Polymere (s. Kapitel 2.2).

4.5.3 Simulation eines Strukturmodells

Unter der Annahme, dass bei der Bildung von OFC-1 ausschließlich Cyclotrimerisierung als Verknüpfungsreaktion stattfindet, wurde mithilfe der Software *Materials Studio 4.4* (Accelrys),^[205] exemplarisch für die in dieser Arbeit vorgestellten porösen Polymere, dessen Struktur simuliert. Dazu wurde angenommen, dass die Gerüstverbindung in Form eines Dendrimers wächst. Den Kern eines solchen Dendrimers bildet ein 1,3,5-substituierter Benzolring (Abbildung 4.51, A). Die Wiederholeinheit besteht aus einer Biphenylgruppe (Abbildung 4.51, C), bei der in Position 4 das Atom sitzt, über das an das bestehende Dendrimer angeknüpft wird, während Position 3' und 5' die weiteren Anknüpfungspunkte darstellen. Um die äußeren Anknüpfungspunkte des Dendrimers zu sättigen, fungiert ein 4-Acetophenonrest als Endgruppe, der über Position 1 an die vorhandene Struktur angeknüpft wird (Abbildung 4.51, B). Die Geometrie aller Bausteine wurde unter Verwendung der in das Programm implementierten Kraftfeldmethode *Forcite* mit Standardeinstellungen optimiert. Besonders die Geometrieoptimierung der Biphenylwiederholeinheit ist notwendig, denn Biphenylgruppen mit planarer Anordnung der Benzolringe resultieren in nahezu planaren Netzwerken mit einer Größe von wenigen Nanometern. Der Grund dafür ist die sterische Abschirmung reaktiver Endgruppen, so dass ein weiteres Wachstum nicht möglich ist. Die Optimierung dieser Wiederholeinheiten zeigt, dass die Benzolringe in einem Winkel von 40° zueinander verdreht sind, was sich grundlegend auf die weitere Strukturmodellierung

auswirkt. Ein vergleichbarer Wert von ca. 44° wurde von Im et al. 1988 veröffentlicht, der, auf spektroskopischen Methoden basierend, experimentell ermittelt wurde.^[227]

Unter Verwendung dieser geometrieoptimierten Bausteine wurde „Schicht für Schicht“ ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut, wobei jede „Schicht“ einem weiteren Cyclotrimerisierungsschritt aller verfügbaren Acetylendgruppen mit neuen Monomeren entspricht (Abbildung 4.51, D-H). Nach jedem Schritt wurde die Geometrieoptimierung mit o.g. Parametern erneut durchgeführt. Bis zur fünften Cyclotrimerisierungsstufe sind alle endständigen Acetylgruppen frei zugänglich und können in weiteren Reaktionen umgesetzt werden. Nach der sechsten Stufe zeigt sich allerdings, dass ein Teil der Acetylgruppen aufgrund sterischer Abschirmung nicht länger zugänglich ist und damit nicht für weitere Reaktionen zur Verfügung steht (Abbildung 4.51, I). Erfolgt trotzdem ein weiteres Wachstum des Dendrimers zu größeren Partikeln, kann dadurch das Vorhandensein nicht umgesetzter Acetylgruppen im Netzwerk und der experimentell ermittelte, unvollständige Umsatz erklärt werden.

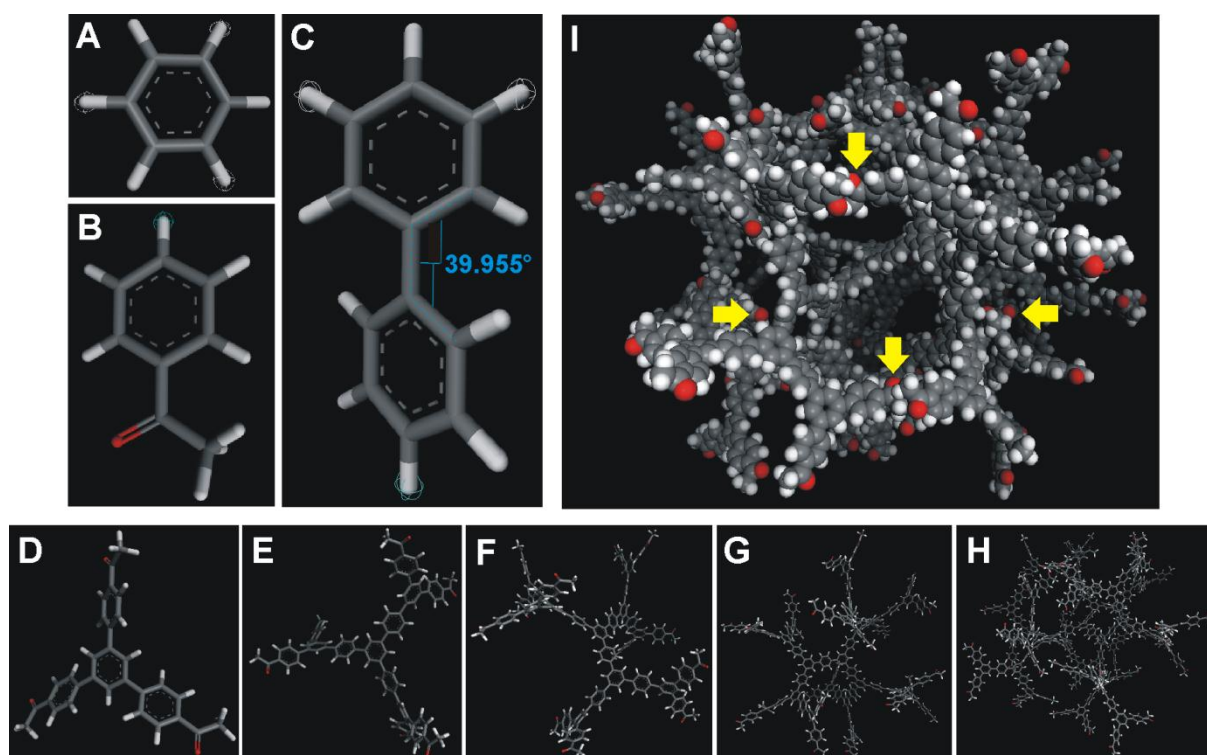


Abbildung 4.51 Simulierte Dendrimmerstruktur von OFC-1 (grau–C, weiß–H, rot–O): A) Startstruktur, B) Endgruppe, C) Wiederholeinheit, D-H) 1.-5. Cyclotrimerisierungsschritt, I) Dendrimmer nach 6 Cyclotrimerisierungsschritten mit sterisch abgeschirmten Acetylgruppen (gelbe Pfeile).

Der Durchmesser eines solchen Dendrimers nach der sechsten Reaktionsstufe beträgt ca. 7 nm, was nur etwa eine Größenordnung kleiner ist als die aus den REM-Aufnahmen bestimmte OFC-1B-Partikelgröße von 40-60 nm. Diese Dendrimere weisen alle relativ ähnliche Porengrößen auf. Die Messung der Distanz zwischen zwei gegenüberliegenden Wasserstoffatomen quer durch die Pore ergibt Porendurchmesser zwischen 1.8 und 2.2 nm für jede beliebige Pore. Dieser Wert korreliert sehr gut mit dem relativ scharfen Peak bei genau 2 nm in der Porengrößenverteilung, die aus der Stickstofftieftdruckadsorptionsisotherme nach der QSDFT-Methode ermittelt wurde (Abbildung 4.47). Diese Übereinstimmung beweist zum einen, dass eine dominierende Porengröße in der idealen Dendrimersstruktur vorliegt und zum anderen, dass die QSDFT zu einer guten Einschätzung der Porengrößenverteilung verwendet werden kann, obwohl sie eigentlich für reine Kohlenstoffoberflächen vorgesehen ist. Die berechnete Porengrößenverteilung zeigt allerdings eine sehr breite Verteilung, die auf Effekte wie Durchdringung, kleine Partikel mit hohem interpartikulärem Volumen sowie einen hohen Vernetzungsgrad zwischen den einzelnen Dendrimern zurückzuführen ist.

4.5.4 Chemische Funktionalisierung von OFC-1

Funktionelle Gruppen auf der Oberfläche

Wie in Kapitel 4.5.1 gezeigt wurde, besteht OFC-1 hauptsächlich aus 1,4- und 1,3,5-substituierten Phenylringen. Daneben liegen nicht umgesetzte, endständige Acetylgruppen sowie verknüpfende Gruppen aus der Nebenreaktion der Acetyldimerisierung vor. Dieses Material mit hoher chemischer Stabilität ist aufgrund seiner Zusammensetzung für chemische Funktionalisierung prädestiniert. Besonders elektrophile Substitutionsreaktionen an den aromatischen Einheiten, wie z.B. Bromierung, Nitrierung und Sulfonierung, bieten sich aufgrund der relativ einfachen synthetischen Methoden und der Anwendbarkeit über die Reaktion an Festkörperoberflächen an, um die innere Oberfläche zu modifizieren. Es existiert eine Vielzahl an Arbeiten zur postsynthetischen Funktionalisierung der organischen Linker metallorganischer Gerüstverbindungen, um diese mit speziellen, kovalent angebondenen funktionellen Gruppen auszustatten.^[228] Dabei steht als Anwendung vor allem die heterogene Katalyse im Fokus der Forschung, da durch entsprechende Funktionalisierung katalytisch aktive Zentren bzw. Funktionalitäten eingebracht werden können, die die Selektivität erhöhen. Allerdings sind bei einem Großteil der MOFs nur postsynthetische Reaktionen möglich, die unter milden Reaktionsbedingungen verlaufen, bei denen die Gerüstverbindungen nicht angegriffen und zersetzt werden. So ist es z.B. bei nahezu allen MOFs nicht möglich, Aminogruppen im Netzwerk zu immobilisieren indem die

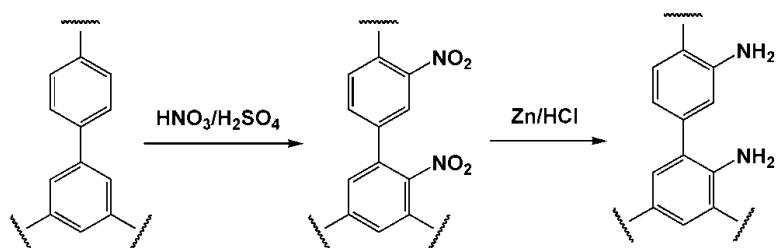


Abbildung 4.52 Schematische Darstellung der Funktionalisierung von OFC-1 durch Nitrierung und Reduktion der Nitro- zu Aminogruppen.

Phenylenlinker mit Salpetersäure nitriert werden und die Nitrogruppen danach entsprechend reduziert werden. Dabei sind Aminogruppen für weitere Funktionalisierung besonders interessant, da diese unter milden Bedingungen mit Carbonsäuren und Aldehyden reagieren können. Sollen MOFs über diesen Weg modifiziert werden, ist es lediglich möglich, bei der Synthese der Verbindungen aminogruppenfunktionalisierte Linker einzusetzen und schließlich nur diese über milde Reaktionen umzusetzen.

Im Fall des chemisch sehr stabilen OFC-1 wurde die Nitrierung als Modellreaktion stellvertretend für die elektrophilen Substitutionsreaktionen gewählt (Abbildung 4.52). Das Polymer OFC-1A wurde mit Nitriersäure, bestehend aus Salpeter- und Schwefelsäure, bei einer Temperatur von 0 °C versetzt. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt neutral gewaschen und getrocknet. Das Polymer zeigte keine Änderung seiner gelben Färbung. Allerdings erfolgte eine Massezunahme von 32 Gew.-%, was auf den erfolgreichen Einbau von Nitrogruppen hinweist. Unter der Annahme, dass ausschließlich 1,4- und 1,3,5-substituierte Phenylenringe vorliegen, wurden 88 % der 1,4-substituierten Ringe einfach nitriert. Da allerdings nicht die ideale Zusammensetzung in dem Polymer gefunden wurde, sondern auch nicht umgesetzte Acetylgruppen vorliegen, ist davon auszugehen, dass nahezu alle 1,4-substituierten Linker einfach funktionalisiert wurden. Allerdings können auch die 1,3,5-substituierten Ringe anteilmäßig nitriert worden sein.

Den qualitativen Nachweis über die elektrophile Substitution von Wasserstoffatomen an Phenylenringen durch Nitrogruppen liefert der Vergleich der IR-Spektren des Polymers vor und nach der Funktionalisierung (Abbildung 4.53). Im Spektrum des nitrierten OFC-1A sind zwei neue, dominierende Banden bei Wellenzahlen von 1538 und 1355 cm⁻¹ zu finden. Diese sind der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der NO-Bindung unter Konjugation mit dem aromatischen System zuzuordnen.

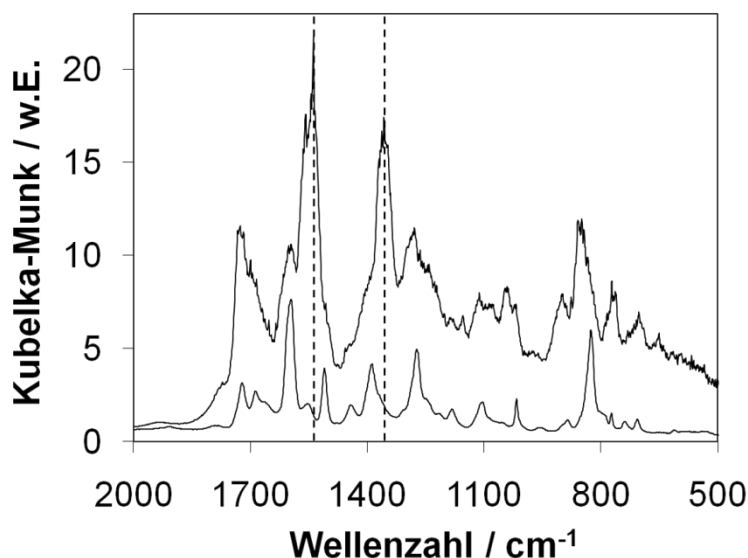


Abbildung 4.53 DRIFT-Spektren von OFC-1A (unten) und nitriertem OFC-1A (oben) zeigen zwei zusätzliche Banden, die eindeutig Nitrogruppen zugeordnet werden können.

Die spezifische Oberfläche des Polymers sinkt durch die Funktionalisierung von 895 auf $234 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Dieser deutliche Rückgang ist auf die Zunahme der Masse sowie die Blockierung der Poren durch die zusätzlichen Nitrogruppen im Porensystem zurückzuführen. Außerdem sind strukturelle Veränderungen im Netzwerk aufgrund der drastischen Funktionalisierungsbedingungen (Nitriersäure) nicht auszuschließen.

Die Reduktion der Nitro- zu Amingruppen erfolgt sauer katalysiert durch ein Gemisch von *Lewis*- und *Brönsted*-Säuren. Das nitrofunkionalisierte OFC-1A wurde mit einem Gemisch aus Salzsäure und feinpulvrigem Zink versetzt, um die Reduktion durchzuführen. Es wurde die Veränderung der Farbe des Polymers von gelb zu hellbraun/ockerfarben beobachtet. Nach entsprechender Aufarbeitung und Trocknung konnte eine Masseabnahme von 3.5 Gew.-% bestimmt werden, was auf eine unvollständige Reaktion zurückgeführt wird. Geht man davon aus, dass keine Nebenreaktionen auftreten, wurden, basierend auf dem Masseverlust, lediglich 22 % der Nitrogruppen zu Amingruppen reduziert. Dieser geringe Umsatz ist wahrscheinlich auf den Katalysator zurückzuführen. Das sehr feine Zinkpulver ist als feste Komponente nicht mit dem ebenfalls als Feststoff vorliegenden Polymer kompatibel. Da es nicht in das Porensystem eindringen kann, besteht für die Nitrogruppen auf der inneren Oberfläche keine Möglichkeit, damit in Kontakt zu treten und zu reagieren. Um eine vollständige Reduktion der Nitrogruppen zu erreichen, sollte mit flüssigen oder gasförmigen Reduktionsmitteln, wie z.B. Hydrazin, Wasserstoff oder auch Tetrahydridoboraten in Lösung, gearbeitet werden. Dieser Ansatz wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiterverfolgt.

Hydrophobisierung durch Reduktion der Oberfläche

Um das Polymer noch stärker zu hydrophobisieren, wurden Versuche zur Reduktion der Carbonylgruppen auf der inneren Oberfläche durchgeführt. Wie in Kapitel 4.5 mehrfach erwähnt, liegen aufgrund unvollständigen Umsatzes endständige Acetylgruppen bzw. Carbonylgruppen durch Di- und Trimerisierungsreaktionen als Nebenreaktion zur Cyclotrimerisierung vor. Diese Gruppen bilden polare Zentren, an denen bevorzugt polare Moleküle adsorbiert werden, die z.B. im Fall von Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen stärker gebunden sind, und für die ein höherer Energieeintrag zur Desorption notwendig ist. Um dies zu verhindern und noch stärker unpolare Oberflächen für die selektive Adsorption unpolarer Gase zu erhalten, sollten diese Carbonylgruppen reduziert werden. Es wurden Versuche mit gasförmigem Wasserstoff bei Temperaturen unterhalb der Pyrolysetemperatur des Polymers durchgeführt. Auch die Reduktion von Carbonylgruppen nach der *Wolff-Kishner*-Methode in der flüssigen Phase mit Hydrazin wurde in Betracht gezogen (Abbildung 4.54).

Bei der Reduktion mit Wasserstoff führen Temperaturen über 400 °C zur Pyrolyse von OFC-1A. Das Produkt ist ein rein mikroporöses Kohlenstoffmaterial, das in der Stickstoffadsorption eine ideale Typ-I-Isotherme ohne die Quelleffekte eines flexiblen Netzwerks aufweist, die zur Ausbildung einer Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsast führen. Die spezifische Oberfläche sinkt im Vergleich zum reinen Polymer um 35 % auf 576 m²g⁻¹ ab. Die Behandlung des Polymers unter Formiergasatmosphäre (8 % H₂, 92 % N₂) bei 200 °C führte zu keiner optischen Veränderung des Polymerpulvers. Lediglich eine Masseabnahme von 2.7 Gew.-% kann beobachtet werden. Vergleichende IR-Spektren (nicht abgebildet) zeigen identische Bandenlagen des reinen Polymers und der reduzierten Spezies mit leicht unterschiedlicher Intensität, aus denen keine Quantifizierung aufgrund Überlagerung der Banden möglich ist. Die spezifische Oberfläche bleibt nahezu konstant.

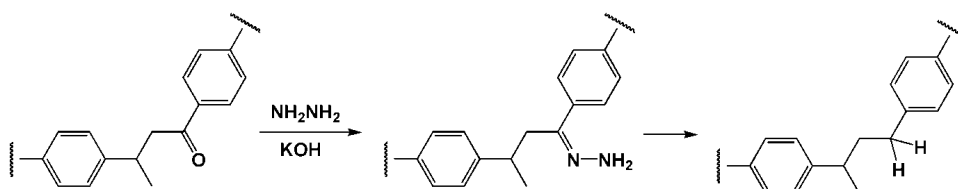


Abbildung 4.54 Schematische Darstellung der Reduktion von Carbonyl- zu Methylengruppen im Polymer nach *Wolff-Kishner* mit Hydrazin.

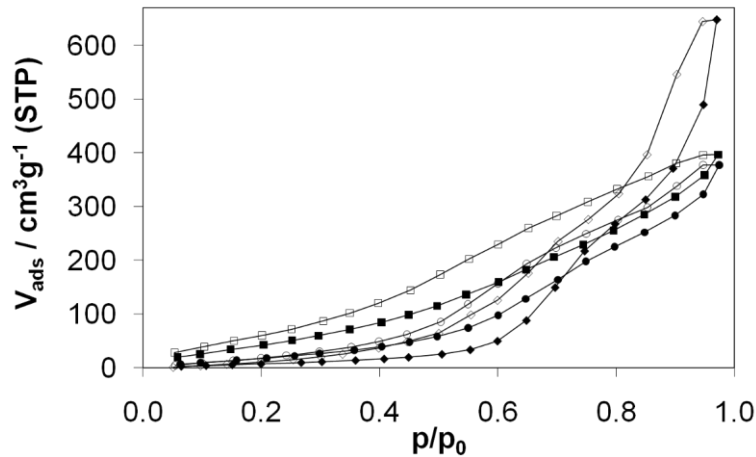


Abbildung 4.55 Wasserdampfphysisorptionsisotherme (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) von OFC-1A vor (Rauten) und nach der Reduktion mit Formiergas (Kreise) bzw. Hydrazin (Quadrate) gemessen bei 25 °C

Die Reduktion nach *Wolff-Kishner* führt zu einem Masseverlust des Polymers von 6.8 Gew.-%. Außerdem wurde eine deutliche Aufhellung der gelben Farbe des Polymers beobachtet. Dieser Effekt indiziert eine erfolgreiche, zumindest teilweise Reduktion der Carbonylgruppen, die durch Di- und Trimerisierung ohne vollständigen Ringschluss entstanden sind. Werden diese Kohlenstoffatome von der Carbonylgruppe zur Methylengruppe reduziert, ändert sich damit auch die Hybridisierung derselben von sp^2 zu sp^3 . Dadurch wird das über das gesamte polymere Netzwerk konjugierte π -Elektronensystem verkleinert. Damit einher geht die Vergrößerung der Bandlücke, wodurch die UV/VIS-Absorption eine Blauverschiebung zu kleineren Wellenlängen in den ultravioletten Bereich zeigt, was sich als Aufhellung der Farbe äußert. Die spezifische Oberfläche des Polymers sinkt um etwa 22 % auf ca. $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ab. Dieser Rückgang kann durch die Erhöhung der Flexibilität des Netzwerks durch Umwandlung der Carbonyl- zu Methylengruppen erklärt werden. Die höhere Flexibilität führt wiederum zu einer effizienteren Packung des Netzwerks. Abgesehen von unwesentlichen Unterschieden in der Intensität der Banden im IR-Spektrum fallen keine Veränderungen auf, die auf strukturelle Unterschiede hinweisen. Auch ein eindeutiger Hinweis auf die Abnahme der Zahl der Carbonylgruppen fehlt.

Beide Reduktionsmethoden verändern die Polarität der inneren Oberfläche. Die adsorbierte Menge an Wasserdampf bei einem Relativdruck von 0.97 (Abbildung 4.55) ist ca. 40 % geringer als die des unbehandelten Polymers. Dieser Rückgang weist eindeutig auf die Hydrophobisierung durch die, zumindest teilweise erfolgte, Reduktion der Carbonylgruppen hin.

Zusätzliche Vernetzung im gequollenen Zustand

Das Quellverhalten der porösen Polymere wurde ausgenutzt, um über einen postsynthetischen Vernetzungsschritt analog den HCPs (Kapitel 2.2.1) die spezifische Oberfläche zu vergrößern. Es erfolgte eine zusätzliche Verbrückung der aromatischen Ringe im Netzwerk über Methylengruppen, die über *Friedel-Crafts*-Alkylierung mit einem externen Elektrophil erzeugt wurden (Abbildung 4.56). Ein ähnliches Vorgehen wurde bereits von Schwab et al. beschrieben, um hierarchisch poröse PolyHIPE-Schäume herzustellen.^[21]

Die Vernetzung von OFC-1A führt zu einer Massezunahme des Polymers von 20 Gew.-%, was auf die erfolgreiche elektrophile Substitutionsreaktion hindeutet. Der Anstieg der spezifischen Oberfläche auf ca. $960 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ zeigt außerdem, dass das Porensystem im gequollenen Zustand mit einer größeren zugänglichen Oberfläche fixiert wurde. Die Hysterese zwischen Ad- und Desorptionsast der Stickstoffphysorptionsisotherme tritt allerdings weiterhin auf, was eine weiterhin vorhandene Flexibilität impliziert. Wird derselbe Vernetzungsschritt ein zweites Mal an der gleichen Probe durchgeführt, kommt es zwar erneut zu einer Zunahme der Masse, jedoch sinkt in diesem Fall die spezifische Oberfläche auf unter $800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ab. Dieser Effekt kann wahrscheinlich auf eine stärkere Zunahme der Masse und eine weniger starke Zunahme der zugänglichen Oberfläche zurückgeführt werden, was im Endeffekt in einer geringeren spezifischen Oberfläche resultiert.

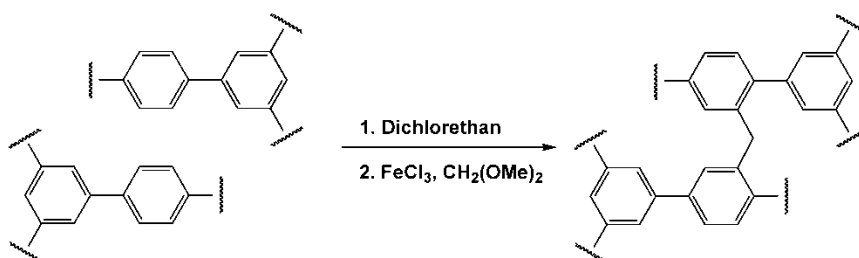


Abbildung 4.56 Schematische Darstellung der postsynthetischen Vernetzung des Polymers über Methylenbrücken durch *Friedel-Crafts*-Alkylierung im gequollenen Zustand.

4.5.5 Verarbeitung zu Formkörpern, Kugeln und funktionalisierten Textilien

Die Herstellung der OFC-Polymere über die Syntheseroute B aus einer Schmelze des Monomers und 4-Toluolsulfonsäure eröffnet vielfältige Möglichkeiten der Verarbeitung. Fast alle anderen bekannten porösen Materialien fallen als Pulver an, die nur durch Verfahren, wie z.B. Pelletieren oder Extrudieren, zu Formkörpern verarbeitet werden können. Dazu wird meist ein zusätzlicher Binder benötigt, der die Masse erhöht, dadurch die spezifische

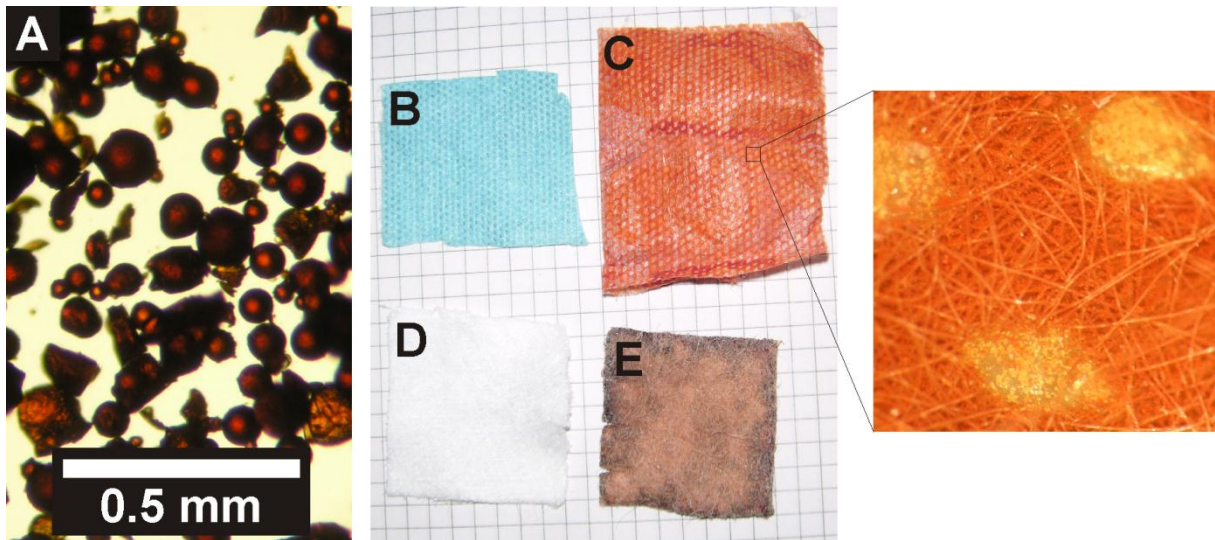


Abbildung 4.57 OFC-1B-Kugeln hergestellt über Suspensionspolymerisation in Silikonöl (A), thermisch verfestigtes PP-Vlies (B) und PTFE-Vlies (D) mit OFC-1B-Imprägnierung (C, E).

Oberfläche senkt und teilweise sogar das Porensystem blockieren kann. Im Gegensatz dazu können die OFC-Polymere binderfrei verarbeitet werden. Die Edukte zur Herstellung von OFC-1B passen sich im geschmolzenen Zustand kurz vor der Polymerisation der Form des Reaktionsgefäßes an. Diese Eigenschaft ermöglicht die Herstellung monolithischer Produkte, die bei der Trocknung keine weitere Schrumpfung zeigen. Somit kann in Abhängigkeit der späteren Anwendung das zur Verfügung stehende Volumen (z.B. Gastank für Gasspeicherung oder Rohrreaktor) vollständig ausgenutzt werden. Auch die Verarbeitung der Schmelze zur Beschichtung von Oberflächen mit einer adsorptiven Komponente, z.B. durch Aufsprühen, ist denkbar, wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Hergestellte Monolithe können aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität entsprechend zurechtgeschnitten werden.

Homogene Formkörper sind vor allem in Schüttungen zur Ausbildung einer effektiven Packung wünschenswert. Über Suspensionspolymerisation ist die Herstellung von OFC-1B-Kugeln möglich (Abbildung 4.57, A). Dazu wird das Monomergemisch in einer inerten Flüssigkeit dispergiert, in der es sich nicht auflöst, und unter Rühren auf die Schmelztemperatur erhitzt. Die entstehende Suspension besteht aus kleinen Kugeln der Schmelze, die unter stetigem Rühren stabil sind und auspolymerisieren können. Dieser Prozess ist sehr stark von Parametern wie der eingesetzten Flüssigkeit, deren Viskosität, der Rührgeschwindigkeit sowie der Rührer- und Reaktionsgefäßsymmetrie für eine optimale Durchmischung abhängig. Es wurden verschiedene Flüssigkeiten getestet, deren Siedepunkt über dem Schmelzpunkt der OFC-Edukte liegt. In nahezu allen Fällen wurden lediglich

pulverförmige Produkte erhalten. Ausschließlich in Silikonöl konnte ein nicht näher quantifizierbarer Anteil an submillimetergroßen Kugeln im Produkt erhalten werden. Allerdings zeigt dieses Produkt kein zugängliches Porensystem, da es wahrscheinlich durch Polysiloxanketten in den Poreneingängen der externen Oberfläche verstopft wird, welche mit konventionellen Lösungsmitteln nicht zu entfernen waren.

Ein vielversprechenderer Ansatz ist dagegen die Funktionalisierung von Textilien mit OFC-1B (Abbildung 4.57, B-E). Diese Methode erlaubt die Herstellung textilbasierter Produkte, wie z.B. Filter oder Schutzkleidung, die eine adsorptive Komponente aufweisen. Geeignete Textilien werden mit einer Lösung des Eduktgemischs imprägniert und getrocknet. Je nach Anwendung kann über die Anzahl dieser Schritte die Beladung der Stoffe gesteuert werden. Anschließend erfolgt die thermische Behandlung wie in der konventionellen Synthese des Polymers, wobei die Edukte schmelzen und schließlich polymerisieren. Textilien, die für diesen Prozess geeignet sind, müssen eine hohe chemische Stabilität besonders gegen Säuren aufweisen. So sind Stoffe basierend auf Polyestern (z.B. Polyethylenterephthalat) sowie Polyethern (z.B. Cellulose in Baumwolle) ungeeignet, da sie sich in geschmolzener 4-Toluolsulfonsäure sofort zersetzen. Geeignete und im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Materialien sind Polypropylen (PP) sowie Polytetrafluorethylen (PTFE). Vliese aus beiden Materialien konnten erfolgreich mit OFC-1B funktionalisiert werden. Für die Imprägnierung wurden ethanolische Lösungen der Edukte verwendet, die auf den Stoff getropft und im Vakuum getrocknet wurden. Dieser Schritt wurde so oft wiederholt, bis die Vliesprobe keine weitere Lösung aufgenommen hat. Im Anschluss folgten die thermische Behandlung und danach der Waschprozess in der *Soxhlet*-Apparatur, um die Toluolsulfonsäure zu entfernen. Das PP-Vlies mit einem Flächengewicht von $40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ konnte mit bis zu 20 Gew.-% OFC-1B beladen werden, das abriebresistent zwischen den Fasern eingelagert ist und durch starke Wechselwirkungen zu der Faseroberfläche gut haftet (Abbildung 4.57, C). Dieses Komposittextil weist eine spezifische Oberfläche von $107 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ auf, was nach Abzug der Masse des unporösen Vlieses $535 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ entspricht. Dieser Wert ist deutlich geringer als der des reinen Polymers. Im Gegensatz dazu konnte das PTFE-Vlies mit einem Flächengewicht von $500 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ nach einer Imprägnierung ebenfalls mit bis zu 20 Gew.-% beladen werden. Wird dieses Vlies ein zweites Mal imprägniert, erhöht sich die Beladung auf bis zu 35 Gew.-%. Die gemessenen spezifischen Oberflächen nach der ersten und zweiten Beladung betragen 158 und $252 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Diese Werte entsprechen Oberflächen der porösen Komponente von 790 bzw. $720 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, die nur minimal geringer sind als die des reinen Polymers. Über diese Methode können poröse Textilien hergestellt werden, die in Abhängigkeit der Anwendungen

einfacher zu verarbeiten sind als pulverige Materialien und nahezu die volle Kapazität der reinen Adsorberkomponente aufweisen.

4.5.6 Photokatalytische Zersetzung von Methylrot

Wie in Kapitel 4.5.1 dargestellt, weisen die Kondensationspolymere große konjugierte π -Elektronensysteme auf, wodurch sie eine hohe Absorption elektromagnetischer Strahlung im ultravioletten und unteren visuellen Bereich des Spektrums zeigen. Polymere Carbonitride wurden von Wang et al. als Photokatalysatoren in der Spaltung von Wasser zur Herstellung von Wasserstoff eingesetzt.^[229] Diese zeigen ein fast identisches Absorptionsspektrum wie OFC-1A. Um prinzipiell eine photokatalytische Aktivität der OFC-Verbindungen nachzuweisen, wurde OFC-1A in der photokatalytischen Zersetzung des Azofarbstoffs Methylrot durch UV-Strahlung untersucht. Die Entfärbung der Lösung durch den Abbau des Farbstoffs konnte visuell sowie durch Messung der UV/VIS-Spektren der Lösung verfolgt werden (Abbildung 4.58). Die Intensität der Bande bei einer Wellenlänge von ca. 490 nm wurde zur Charakterisierung der Konzentration des Methylrots verwendet und das Verhältnis zur Ausgangskonzentration gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Ohne das Polymer erfolgt die Zersetzung relativ langsam. Nach 180 min ist eine Abnahme des Konzentrationsverhältnisses um 40 % zu beobachten. Die gleiche Reaktion führt bei Anwesenheit des OFC-1A zu einer nahezu vollständigen Zersetzung nach nur 160 min. Ähnliche Ergebnisse wurden von Mohapatra et al. unter Verwendung von Palladiumnanopartikeln an TiO₂-Nanoröhren als Katalysator erhalten.^[230] Ein direkter Vergleich der Resultate ist nicht möglich, da nicht mit identischen Parametern (z.B. UV-Bestrahlung) gearbeitet wurde.

Durch diesen Versuch wurde prinzipiell eine katalytische Aktivität von OFC-1A nachgewiesen, wodurch sich für das Material neue Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in der Wasserreinigung, ergeben. Allerdings wurden keine näheren Untersuchungen zur Langzeitstabilität der polymeren Verbindung unter UV-Bestrahlung durchgeführt. Wie bei vielen Polymeren ist auch hier eine Alterung durch Zersetzung des Netzwerks durchaus möglich und sollte in spätere Untersuchungen mit einbezogen werden.

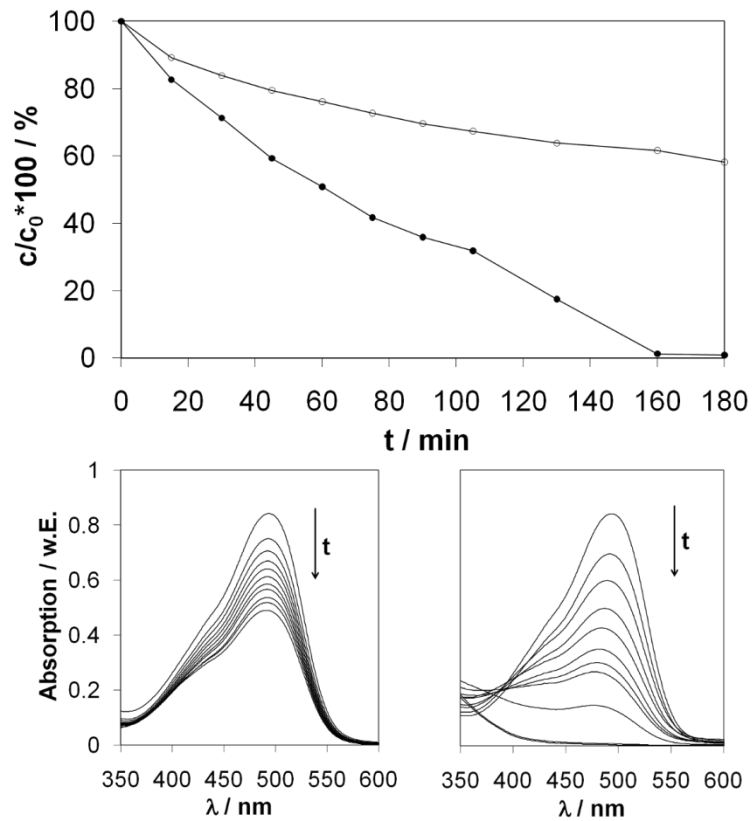


Abbildung 4.58 Photokatalytische Zersetzung (oben) von Methylrot ohne (leere Symbole) und mit OFC-1A (gefüllte Symbole). Der Abbau des Farbstoffs wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie der Farbstofflösung verfolgt (unten, links ohne und rechts mit Katalysator).

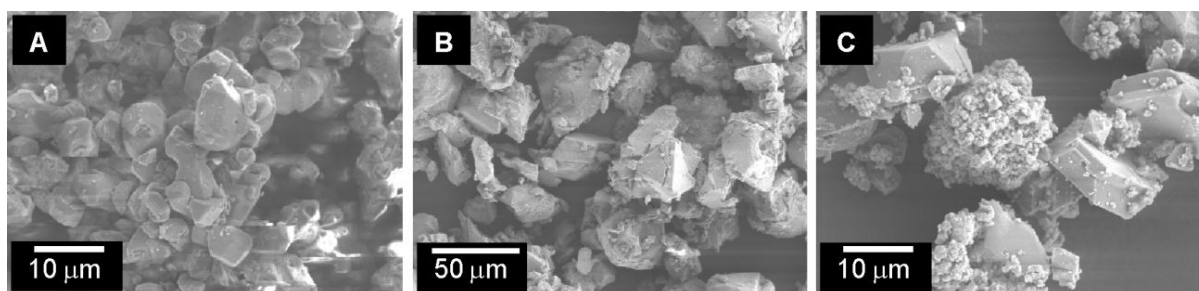
4.6 Polymer-MOF-Kompositfasern über Elektrosponnen

In Abhängigkeit der Anwendungsfelder poröser Materialien, wie metallorganischer Gerüstverbindungen oder poröser Polymere, spielt die makroskopische Morphologie eine entscheidende Rolle in der Verarbeitung. Sehr wenige der bekannten MOF-Materialien können in Form kleiner Einkristalle mit definierter Partikelgröße synthetisiert werden. Viel öfter aber liegen bei MOFs und den amorphen organischen Gerüstverbindungen sehr feine Pulver mit Partikelgrößen im Nano- und unteren Mikrometermaßstab vor. Für die meisten Anwendungen müssen diese Materialien in Form größerer Aggregate oder Monolithe verarbeitet werden, um Problemen wie Druckabfall bei Durchströmung oder schlechter Transportkinetiken mangels intra- und interpartikulärer Transportporen sehr dicht gepackter Pulver vorzubeugen. Außerdem kann dadurch eine bessere Verarbeitung zum Endprodukt gewährleistet werden, die bei Pulvern nicht in jedem Fall gegeben ist. Methoden die dafür in Betracht gezogen werden, sind unter anderem die Pelletierung^[231-232] und die Bildung von Aerogelen^[233], die in formbaren Körpern resultieren. Diese können dann z.B. direkt in einen kompakten Gastank zur adsorptiven Gasspeicherung gefüllt oder als heterogener, leicht abtrennbarer Katalysator genutzt werden. Für viele Anwendungen wie adsorptive Trenn- und Reinigungsprozesse von Gasen sind sehr gute Transportkinetiken durch die Partikel, aber ebenso durch die Formkörper essentiell. Ein Ansatz, feinverteilte MOF-Partikel herzustellen, wurde von Küsgens et al. vorgestellt.^[10] Dabei wurden Cellulosefasern in die Syntheselösung von HKUST-1 gegeben, wobei durch die Solvothermalbehandlung ein Kristallwachstum auf der Faseroberfläche beobachtet werden konnte. Diese Kompositfasern weisen die adsorptiven Eigenschaften der feinverteilten MOF-Verbindung mit gut zugänglichem Porensystem in Kombination mit der Flexibilität und den Verarbeitungsmöglichkeiten der Fasern auf. Allerdings sind die Partikel über diese Methode nur schwach an die losen Fasern gebunden. Außerdem erfolgt die Herstellung einiger, vor allem hydrolytisch stabiler MOFs, wie z.B. MIL-100(Fe),^[48] in einer stark sauren Lösung, in der die meisten Fasermaterialien zersetzen würden. Aus diesem Grund erscheint es günstiger, die porösen Partikel erst nach der Herstellung weiterzuverarbeiten.

Eine Methode, die dazu geeignet erscheint, ist die Herstellung entsprechender Kompositfasern über Elektrosponnen.^[234] In den letzten Jahrzehnten erschien eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Herstellung von Partikel-Polymer-Kompositfasern beschäftigten (s. Kapitel 2.4). Bis heute existieren wenige Arbeiten zur Herstellung poröser Kompositfasern, basierend auf Partikeln von Zeolithen und des mesoporösen Silikats SBA-15.^[186-189] Im Rahmen dieser

Tabelle 4.10 Überblick über die verwendeten Systeme und Parameter zum Elektrospinnen.

MOF	Polymer	Lösungsmittel	Kompositfasern	
			MOF-Anteil / Gew.-%	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$
HKUST-1	PS	THF	40	<10
HKUST-1	PVP	EtOH	80	-
MIL-100(Fe)	PVP	EtOH	80	-
HKUST-1	PAN	DMF	80	1200


Abbildung 4.59 REM-Aufnahmen von (A) kommerziell erhältlichem HKUST-1, (B) synthetisiertem HKUST-1 und (C) MIL-100(Fe).

Arbeit wurden erstmals MOF-Partikel durch Elektrospinnen zu Kompositfasern auf textilen Trägern immobilisiert, die nach dem Prozess ihre volle Adsorptionskapazität aufweisen.

Die Prozessierung erfolgte an einem horizontalen Aufbau, wie er in Kapitel 2.4.1 beschrieben wurde (Abbildung 2.11). In Vorversuchen wurden zahlreiche lösliche Polymere auf ihre Spinnbarkeit an der vorhandenen Anlage getestet. Drei Systeme wurden schließlich ausgewählt: Polystyrol in Tetrahydrofuran, Polyvinylpyrrolidon in Ethanol und Polyacrylnitril in Dimethylformamid. Mit diesen konnten die besten Resultate in Hinblick auf die Herstellung flacher Faserschichten erreicht werden (Tabelle 4.10). Als Modellsubstanzen poröser Materialien wurden die metallorganischen Gerüstverbindungen HKUST-1 und MIL-100(Fe) ausgewählt, da diese eine ausreichende hydrolytische Stabilität aufweisen, um an Luft verarbeitet zu werden. Das HKUST-1 wurde zum einen nach der Vorschrift von Schlichte et al.^[51] synthetisiert und zum anderen kommerziell über Sigma-Aldrich (Basolite C300, produziert von der BASF) bezogen. MIL-100(Fe) wurde nach der Vorschrift von Horcajada et al.^[48] hergestellt. Alle drei Chargen weisen deutliche Unterschiede in Partikelgröße, -größenverteilung und -homogenität auf (Abbildung 4.59).

Die kommerziell erhältliche Probe von HKUST-1 zeigt Partikelgrößen zwischen 1-10 µm, während die solvothermal synthetisierte Probe signifikant größere Partikel von bis zu 50 µm im Durchmesser aufweist. Im Gegensatz dazu besteht MIL-100(Fe) aus einem Gemisch mit einer nahezu bimodalen Partikelgrößenverteilung, wobei die größeren Partikel 10-20 µm groß

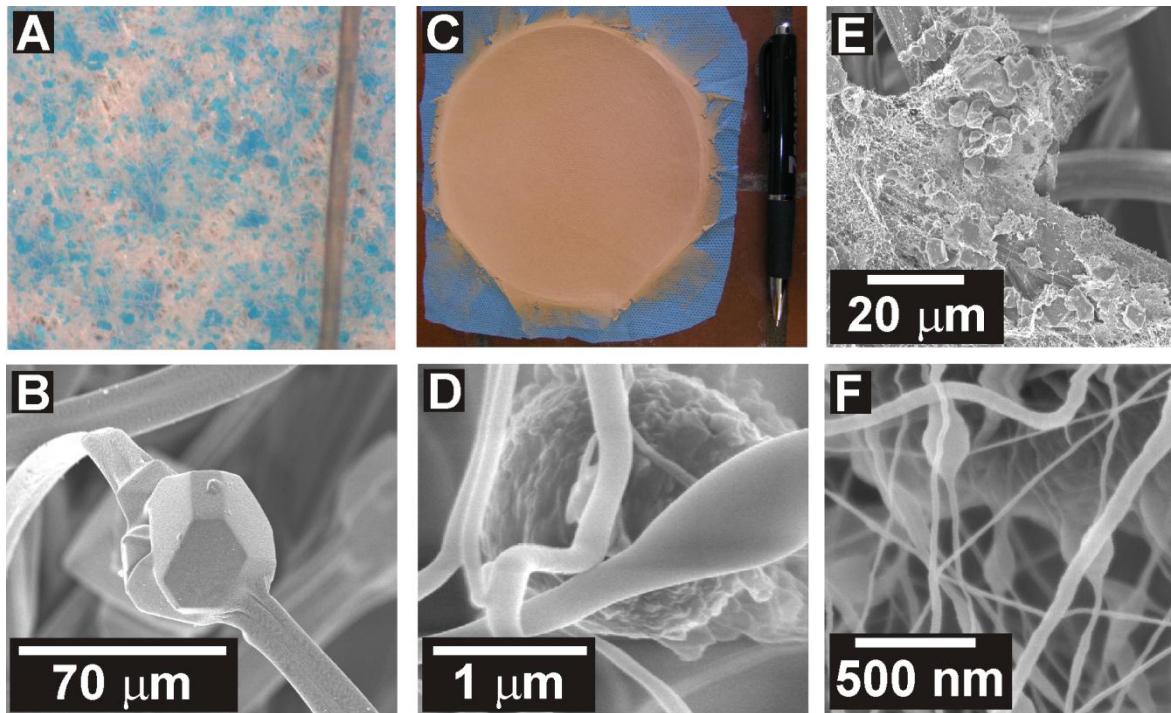


Abbildung 4.60 Fotos (A, C) und REM-Aufnahmen (B, D, E, F) elektrogespinnener MOF-Polymer-Kompositfasern: (A) HKUST-1/PS-Fasern in Relation zu einem menschlichen Haar, (B) HKUST-1-Kristall in PS-Faser analog einer Perlenkette, (C) homogene MIL-100(Fe)/PVP-Schicht auf einem thermisch verfestigten Polypropylenvlies (blau), (D) MIL-100(Fe)-Partikel in einem PVP-Fasernetzwerk, (E, F) HKUST-1-Partikel (BASF) in PAN-Fasernetzwerk auf einem PAN-Vlies (dickere Fasern im Hintergrund).

sind und die kleineren, stark aggregierten Partikel lediglich Größen im Submikrometerbereich aufweisen.

Die Lösung von Polystyrol in THF bildet mit bis zu 40 Gew.-% HKUST-1 in Bezug auf das PS eine Suspension, die ohne mechanische Einwirkung lange genug stabil ist (>10 min), um durch Elektrospinnen zu einem dichten Faserbelag verarbeitet zu werden. Die Verteilung der Partikel im Vlies ist sehr homogen (Abbildung 4.60 A). REM-Aufnahmen zeigen in diesem System MOF-Partikel, die, vergleichbar einer Perlenkette, auf der Faser aufgereiht sind (Abbildung 4.60 B). Diese Erscheinung kann auf die vergleichbare Größenordnung des Faserdurchmessers und der Partikelgröße im unteren Mikrometerbereich (10-50 μm) zurückgeführt werden. Die relativ geringe Beladung mit 40 Gew.-% HKUST-1 ist auch auf den großen Faserdurchmesser und den daraus resultierenden Überschuss an nicht notwendigem Polymer zur Bildung des Fasernetzwerks zurückzuführen. Durch die vergleichbare Größenordnung ist ein Teil der äußeren Partikeloberfläche von dem polymeren Binder belegt, so dass davon auszugehen ist, dass das Porensystem nicht vollständig zugänglich vorliegt. Adsorptionsmessungen konnten an diesen Proben nicht durchgeführt

werden, da die Kompositfasern nicht entgast werden konnten. Beim Erhitzen über 60 °C für mehrere Stunden erweichen die feinen Fasern und schließen die MOF-Partikel vollständig ein, so dass das Kompositmaterial nur eine spezifische Oberfläche von $<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aufweist.

Um ein Kompositmaterial zu erhalten, in dem die adsorptive Komponente auch entgast werden kann, ohne dass die Faserstruktur zerstört wird, wurde das System Polyvinylpyrrolidon in ethanolischer Lösung zur Herstellung der Fasern gewählt. Mit allen drei verwendeten MOF-Materialien konnten Kompositfasermatten mit bis zu 80 Gew.-% homogen verteilter MOF-Partikel erhalten werden (Abbildung 4.60 C). Im Unterschied zu den PS-Fasern weisen die PVP-Fasern signifikant kleinere Durchmesser von lediglich 100-500 nm auf (Abbildung 4.60 D). Im Vergleich liegt nun eine deutlich größere Differenz zwischen Faser- und Partikelgröße vor, die zu einer anderen Morphologie führt. Statt der perlenkettenartigen Aufreihung sind die Partikel in einem dichten Netzwerk aus Nanofasern fest eingebettet, was besser mit in einem Spinnennetz (Fasern) gefangenen Fliegen (MOF-Partikel) vergleichbar ist. Durch die deutlich kleineren Fasern ist eine viel geringere Menge des Polymers als Binder notwendig, was die Beladung im Vergleich zu den PS-Fasern verdoppelt. Eine weitere Erhöhung des MOF-Gehaltes wäre aus Sicht des Netzwerkes durchaus denkbar, ist jedoch dadurch begrenzt, dass die Partikelsuspension nicht mehr stabil genug ist, um gesponnen zu werden, bzw. sich keine Fasern sondern nur noch Tropfen bilden. Es ist überaus wichtig, die richtige Balance zwischen Viskosität der Spinnlösung, einer hohen MOF-Beladung, aber auch einem bestimmten Polymergehalt zu finden, um die Spinnbarkeit zu gewährleisten.

Die strukturelle Integrität der MOF-Netzwerke wurde durch Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme untersucht (Abbildung 4.61). Die exakte Übereinstimmung der Reflexlagen des reinen HKUST-1 im Vergleich zu denen der HKUST-1/PVP-Kompositfasern zeigt die Konservierung der Kristallstruktur bei Verarbeitung über den Elektrospinnprozess. Die Erhöhung des Untergrunds und das geringere Signal-Rausch-Verhältnis der MOF-Partikel in den Kompositfasern ist auf einen Anteil an amorphem Polymer zurückzuführen, das die Faserstruktur ausbildet. Neben den Reflexen des HKUST-1 sind zusätzliche Reflexe bei 14.0, 16.8, 18.4 und 21.8° 2Theta zu beobachten. Diese konnten durch Abgleich mit sämtlichen in der Datenbank vorhandenen Kupferverbindungen nicht identifiziert werden. Für Polymere wie Polyamid (PA) oder Polymilchsäure (PLA) ist bekannt, dass durch Elektrospinnen unter bestimmten Bedingungen teilkristalline Fasern aufgrund eines hohen Orientierungsgrads der Polymerketten erhalten werden.^[11]

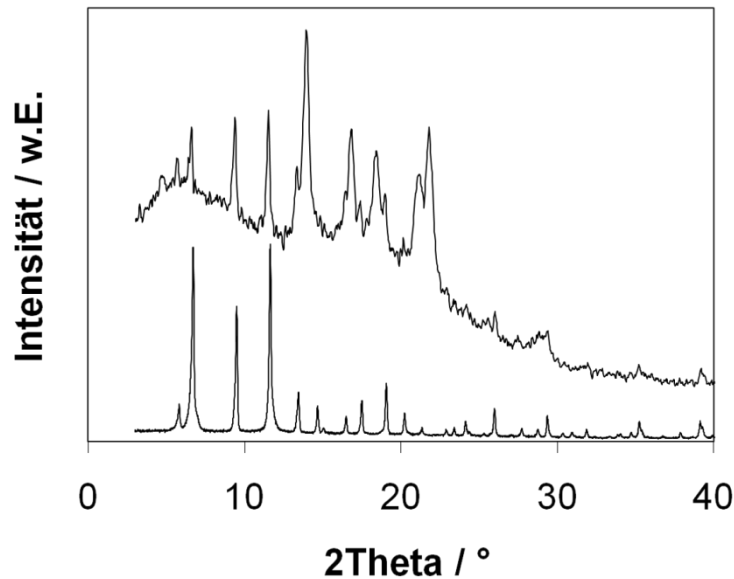


Abbildung 4.61 Röntgenpulverdiffraktogramme von reinem HKUST-1 (unten) und HKUST-1/PVP-Kompositfasern (oben).

Diese Erklärung ist prinzipiell auch für PVP denkbar, konnte jedoch durch Röntgendiffraktometrie am Pulver und an reinen PVP-Fasern nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich zur geringen thermischen Stabilität der PS-Fasern weisen die PVP-Faser eine deutlich höhere Stabilität, dafür aber zwei andere erhebliche Probleme auf. Die Fasermatten zeigen eine geringe mechanische Stabilität trotz der textilen Träger, vor allem den Abrieb bei leichtem Kontakt betreffend, was auf den geringen Binderanteil zurückzuführen ist. Andererseits ist das PVP sehr gut in Ethanol und sogar in Wasser löslich, so dass sich die Kompositfasern bei Kontakt mit geringsten Mengen dieser Lösungsmittel fast augenblicklich auflösen. Aus diesem Grund kommen Kompositfaserschichten zur Anwendung auf adsorptiven Textilien in Schutzkleidung, die der Umgebung ausgesetzt ist, in dieser Form nicht in Frage. Die Löslichkeit könnte durch eine Vernetzung der Polymerfasern verringert werden. Die chemische Vernetzung von Polyvinylpyrrolidon nach einem Patent von Dixon et al.^[235] wurde an MOF-beladenen Kompositfasern durchgeführt. Dabei wird Thionylchlorid als Vernetzungsreagenz eingesetzt und in einem inerten Lösungsmittel (*n*-Heptan) unter Rückfluss gekocht. Jedoch zersetzten sich die MOF-Proben fast augenblicklich bei Zugabe des reaktiven Thionylchlorids aufgrund mangelnder chemischer Stabilität. Eine alternative Möglichkeit könnte die intrinsische Vernetzung der Fasern durch hochenergetische Elektronenstrahlen ($E \approx 120$ keV) darstellen, wie sie von Burkert et al. publiziert wurde.^[236] Alternativ ist es notwendig, andere Polymere zu finden, die in Wasser nicht löslich sind und eine bei gleicher MOF-Beladung höhere mechanische Stabilität als die PVP-Kompositfasern

aufweisen. Ein Polymer, das diese Anforderungen erfüllt, ist Polyacrylnitril. Es ist wasserunlöslich und sollte für die Herstellung feiner Fasermatten geeignet sein, da es im industriellen Maßstab zu Vliesen und gewebten Textilien verarbeitet wird, woraus im Folgenden durch Carbonisierung und Aktivierung bei hohen Temperaturen Kohle- bzw. Aktivkohlefasern hergestellt werden. Deshalb sollte es auch bei der Entgasung unter erhöhter Temperatur stabile Fasern bilden. PAN ist nur in wenigen polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF und DMSO löslich. Die Verarbeitung von PAN aus einer Lösung in DMF wurde in der Literatur vielfach beschrieben.^[11] Mit den in dieser Arbeit verwendeten MOF-Materialien konnten flache Schichten feiner Kompositfasern mit homogener Partikelverteilung hergestellt werden. Auch die Beladung von bis zu 80 Gew.-% ist vergleichbar zu den Proben mit PVP. Der Hauptunterschied zwischen den PVP- und PAN-Fasern besteht in der Fasergröße. Der Durchmesser der PAN-Fasern liegt deutlich unter 100 nm (Abbildung 4.60 E, F), wodurch die Differenz zur Größe der MOF-Partikel weiter vergrößert wird. Trotzdem liegen auch hier die Partikel in dem dichten Netzwerk der Fasern, analog zu den PVP-Kompositfasern vor. Die mechanische Stabilität ist deutlich höher, was wahrscheinlich auf das feine, dichte Netzwerk und die nanoskaligen Fasern zurückzuführen ist. Die Fasern sind stabil gegen Lösungsmittel wie Wasser und Ethanol und können sogar damit gewaschen werden. Die Verwendung von DMF als Lösungsmittel führt allerdings zu einem anderen Problem bei der Entgasung der Kompositfasern, die das HKUST-1 von BASF enthalten. Dieses Material zersetzt sich bei einer Aktivierungstemperatur von 150 °C, die aber notwendig ist, um die MOF-Partikel vollständig von DMF zu befreien. Aus diesem Grund ist es unumgänglich, das DMF durch ein leichter entfernbare Lösungsmittel auszutauschen, wie es z.B. durch Waschen mit Ethanol möglich ist. Anschließend kann das Material bei 120 °C unter Vakuum ohne Zersetzung der MOF-Partikel entgast werden.

Die Zugänglichkeit des Porensystems der Kompositfasern wurde durch Messung der Stickstoffphysisorption bei -196 °C untersucht (Abbildung 4.62). Die spezifische Oberfläche (SP-BET, $p/p_0=0.2$) nimmt von 1526 m²g⁻¹ für reines HKUST-1 auf 1200 m²g⁻¹ für die entsprechenden HKUST-1/PAN-Kompositfasern ab. Ebenso sinkt das Porenvolumen ($p/p_0=0.2$) von 0.68 auf 0.53 cm³g⁻¹. Der Rückgang der adsorbierten Stickstoffmenge, der daraus resultierenden spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens um 78 % zeigt ein nahezu vollständig zugängliches Porensystem in den MOF-Partikeln an, da das Kompositmaterial zu 20 Gew.-% aus unporösen Polymerfasern besteht. Die resultierende Zugänglichkeit ist auf die homogene Verteilung der Partikel zwischen den etwa zwei

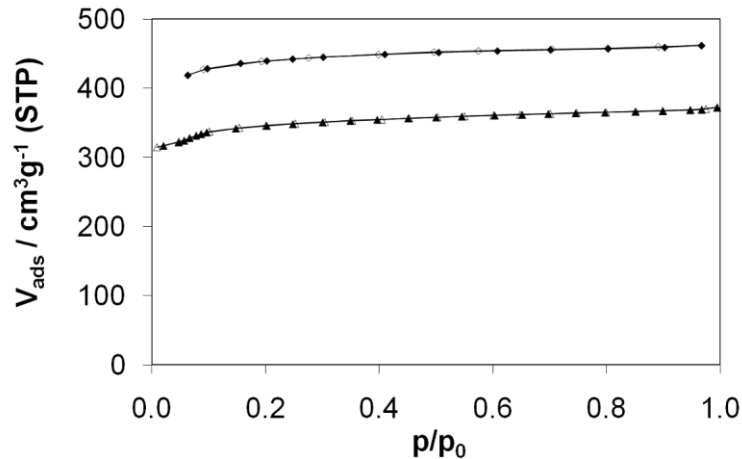


Abbildung 4.62 Stickstoffphysisorptionsisothermen von reinem HKUST-1 (BASF, Rauten) und HKUST-1/PAN-Kompositfasern (Dreiecke) gemessen bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

Größenordnungen kleineren Fasern und die Verarbeitung über das Elektrosplennen zurückzuführen.

Die Faserbildung stellt dabei einen stark bevorzugten Prozess gegenüber dem Einschluss der Partikel in dem Polymer dar. Im Gegensatz dazu ist bei anderen Prozessierungsverfahren, bei denen polymere Binder eingesetzt werden, immer ein Teil des Porensystems blockiert, da die MOF-Partikel teilweise mit dem Polymer überzogen oder im Fall von größeren Aggregaten sogar vollständig eingeschlossen sind.^[231, 237]

Mit dem Gerät Nanospider (Elmarco) bei der Firma Norafin wurden Versuche zur Aufskalierung des Prozesses durchgeführt. Dafür wurden entsprechende Suspensionen von HKUST-1 in PAN/DMF-Lösungen auf ein PAN-Trägervlies mit einer Breite von etwa 40 cm im kontinuierlichen Durchlauf aufgesponnen. Dieses Gerät arbeitet in einem vertikalen Aufbau, wobei sich die zu spinnende Suspension unten in einer Vorratsschale befindet und oben über eine Rolle das Vlies transportiert wird (schematische Darstellung s. Abbildung 2.11, B). Unter den entsprechend optimierten Bedingungen mit minimaler Durchlaufgeschwindigkeit des Vlieses und maximaler Spinnrate konnte eine Belegung mit MOF-Material von bis zu $2.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ erreicht werden. Wenn in Abhängigkeit von der Anwendung eine höhere Belegung notwendig ist, sollte das Trägertextil mehrfach besponnen werden.

Die Verarbeitung adsorptiver, pulverförmiger Materialien wie der MOFs ohne Verlust der adsorptiven Eigenschaften und unter Verwendung relativ geringer Mengen an Binder macht die Methode zur am besten geeigneten, um flexible Textilien mit adsorptiven Eigenschaften auszustatten.

4.7 CDC-Fasern über Elektrospinnen

Ein alternativer Weg, um Textilien mit adsorptiven Eigenschaften auszustatten, ist die Herstellung von Fasermaterialien mit intrinsischer Porosität. Besonders Aktivkohlefasern stellen ein nützliches Produkt dar, um daraus poröse Vliese herzustellen. Eine alternative Route zu Herstellung hochporöser Kohlenstoffmaterialien ist die selektive Extraktion von Metallen aus Metallcarbiden (s. Kapitel 2.3). Die resultierenden CDC-Materialien zeichnen sich durch extrem hohe spezifische Oberflächen mit enger, kontrollierbarer Porengrößenverteilung und gut definierter, homogener Oberflächenchemie im Gegensatz zu Aktivkohlen aus. Die dafür verwendeten Carbide können aus geeigneten polymeren Vorstufen durch Pyrolyse hergestellt werden. Der Vorteil dieser Polymere ist die Möglichkeit der Verarbeitung, z.B. aus Lösung, und die Konservierung der Form über den gesamten Prozess bis hin zum endgültigen Kohlenstoffmaterial. Diese Eigenschaft ist prädestiniert, um über Elektrospinnen Gewebe feiner Fasern herzustellen und diese anschließend bis zu CDC-Fasern umzusetzen.

Die Gruppe von Eick et al. zeigte bereits, dass es möglich ist, aus einem Gemisch eines Polycarbosilans mit einem rein organischen Polymer durch Elektrospinnen entsprechend feine Fasern zu erzeugen, und diese dann durch Pyrolyse zu Siliziumcarbidfasern umzusetzen.^[174-175] Das zusätzliche Polymer war notwendig, um die Spinnbarkeit der Polymerlösung zu gewährleisten und die Faserbildung zu begünstigen. Allerdings führt dieser Polymerzusatz zu einem Kohlenstoffüberschuss im Endprodukt, der sich im Fall der selektiven Siliziumentfernung negativ auf die spezifische Oberfläche und das Porensystem auswirkt, da in diesem Kohlenstoffanteil durch den Prozess keine Poren erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals Fasern über Elektrospinnen aus reinem Polycarbosilan hergestellt und diese durch Pyrolyse in SiC-Fasern und anschließend durch Chlorierung zur selektiven Siliziumentfernung in CDC-Fasern umgewandelt.^[238]

Die Faserbildung des Polycarbosilans ohne zusätzliche Polymeradditive ist von vielen Parametern abhängig. Bei Verwendung des PCS mit einer molaren Masse von 800 und 1400 g·mol⁻¹ konnten keine Fasern über den Elektrospinnprozess erhalten werden. Die Polymerketten dieser Verbindungen sind zu kurz, um stabile Fasern auszubilden, weshalb der Elektrospinnprozess fast ausschließlich zu tropfenförmigen Ablagerungen geführt hat. Die wenigen entstehenden Fasern zeigen eine extrem hohe Brüchigkeit. Außerdem verlieren sie beim Erhitzen während des Pyrolyseschritts, unabhängig von jeglicher thermischen Vorbehandlung bei geringerer Temperatur, ihre Faserstruktur, da aufgrund ihrer geringen molaren Masse auch der Schmelzpunkt bei einer Temperatur <100 °C liegt.

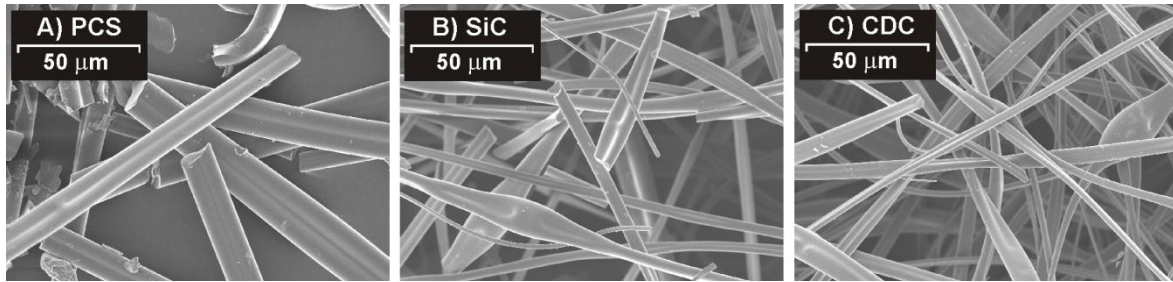


Abbildung 4.63 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen elektrogesponnener PCS-Fasern (A), SiC-Fasern nach der Pyrolyse (B) und CDC-Fasern nach der Chlorierung (C).

Aus diesem Grund war es nicht möglich, die Polycarbosilane mit molaren Massen von 800 und $1400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ohne zusätzliche Additive zur Faserbildung und Vorvernetzung durch Elektrosinnen zu verarbeiten.

Die Lösung, die aufgrund der Ausbeute an Fasern am besten für das Elektrosinnen geeignet ist, enthält 50 Gew.-% des Polycarbosilans mit einer molaren Masse von $3500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PCS-3500). Höhere Konzentrationen führen zu einer sehr hohen Viskosität, so dass die Lösung durch Verdampfen des Lösungsmittels zu schnell erstarrt und somit keine Faserbildung erfolgt. Eine geringere Polymerkonzentration dagegen resultiert in einer Lösung, aus der das Lösungsmittel nicht schnell genug verdampfen kann und die Bildung von Tropfen anstatt Fasern der favorisierte Prozess ist.

Die resultierenden farblosen PCS-Fasern bilden eine flache Schicht auf der Aluminiumfolie, die als Kollektorsubstrat verwendet wird, und werden aufgrund ihrer Brüchigkeit vorsichtig von dieser gelöst. Die Pyrolyse unter einer inerten Argonatmosphäre transformiert die Fasern in schwarzes Siliziumcarbid. Dieses liegt aufgrund maximaler Pyrolysetemperaturen von 800 (Probe 1-4) bzw. 900 °C (Probe 5) amorph vor. In Arbeiten zur Synthese von geordnetem, mesoporösem SiC aus vergleichbaren polymeren Vorstufen wird erst ab einer Temperatur von über 1300 °C eine kristalline Phase beobachtet.^[27-28, 239] Spuren von Sauerstoff könnten aufgrund von Verunreinigungen im Polycarbosilan (<1 %) und im verwendeten Argon (<0.004 %) in Form eines Silizium(oxy)carbids vor allem auf der Oberfläche der Fasern auftreten, wie in der Arbeit von Krawiec et al. gezeigt wurde.^[28] Allerdings hat das keinen signifikanten Einfluss auf die Bildung der CDC-Spezies, wie im Folgenden gezeigt wird.

Durch Hochtemperaturchlorierung der SiC-Fasern werden die Siliziumatome selektiv als Siliziumchlorid entfernt und schwarze, poröse Kohlenstofffasern erhalten. Die Flexibilität der Fasern wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht quantifiziert, aber einer subjektiven Einschätzung zufolge steigt diese von den elektrogesponnenen Fasern über die SiC- zu den CDC-Fasern erheblich an. Auch die REM-Aufnahmen zeigen eine Abnahme der Bruchstellen

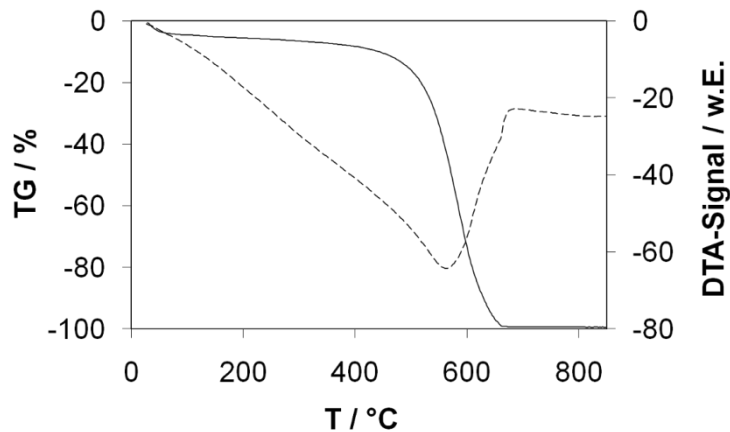


Abbildung 4.64 DTA/TG-Analyse der Probe 5 an Luft (durchgezogene Linie – TG, gestrichelte Linie – DTA-Signal).

an den Fasern über die drei Prozessschritte verteilt, was auf eine höhere Flexibilität hinweist (Abbildung 4.63). Weiterhin ist in den REM-Aufnahmen eine Abnahme des Faserdurchmessers über die verschiedenen Prozesse zu erkennen. Während die elektrogenesponnenen PCS-Fasern noch einen Durchmesser von 20-30 μm aufweisen, nimmt dieser auf 5-20 μm für die SiC-Fasern und schließlich auf 1-10 μm für die CDC-Fasern ab. Diese Schrumpfung geht mit dem Masseverlust einher, der bei der Pyrolyse und der Chlorierung auftritt, und der insgesamt 80-92 Gew.-% der eingesetzten polymeren Vorstufe ausmacht (Tabelle 3.4).

Die erhaltenen CDC-Fasern sind an Luft bis zu einer Temperatur von etwa 500 $^{\circ}\text{C}$ stabil (Abbildung 4.64). Bei einer höheren Temperatur erfolgt eine nahezu vollständige Zersetzung mit einem Rückstand von weniger als 1 Gew.-%, was Reste von Siliziumcarbid oder -oxid ausschließt.

Mittels EDX-Analyse können Spuren von Sauerstoff und Silizium unter 1 Gew.-% und ein Chlorrückstand von etwa 8 Gew.-% identifiziert werden. Dieser Chlorrückstand kann chemisch oder physikalisch gebunden vorliegen und durch eine zusätzliche Behandlung unter Wasserstoff- oder Ammoniakatmosphäre bei Temperaturen von 600 $^{\circ}\text{C}$ entfernt werden, wenn es für die entsprechende Anwendung notwendig ist.^[240]

Die Porosität der CDC-Fasern wurde mittels Stickstoffphysisorptionsmessungen bei -196 $^{\circ}\text{C}$ untersucht (Abbildung 4.65). Die Isothermen der Proben 1-4 zeigen Typ-I-Isothermen, die ausschließlich Mikroporosität indizieren. Im Unterschied dazu weist die Probe 5 bei $p/p_0=0.05-0.3$ nach der Adsorption in den Mikroporen eine stetige Zunahme der adsorbierten Menge an Stickstoff auf. Diese Verschiebung des Plateaubeginns deutet das Vorhandensein

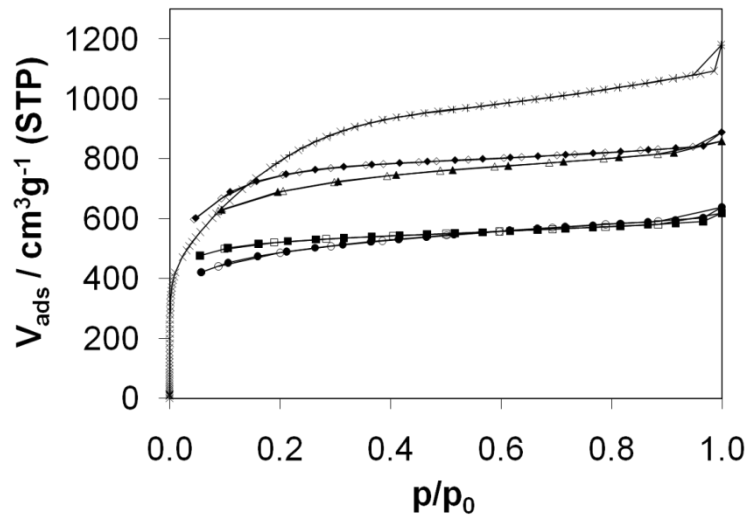


Abbildung 4.65 Stickstoffphysisorptionsisothermen der Proben 1-5 (Raute-1, Quadrat-2, Dreieck-3, Kreis-4 und Kreuz-5; gefüllt-Adsorption, leer-Desorption) gemessen bei -196 °C.

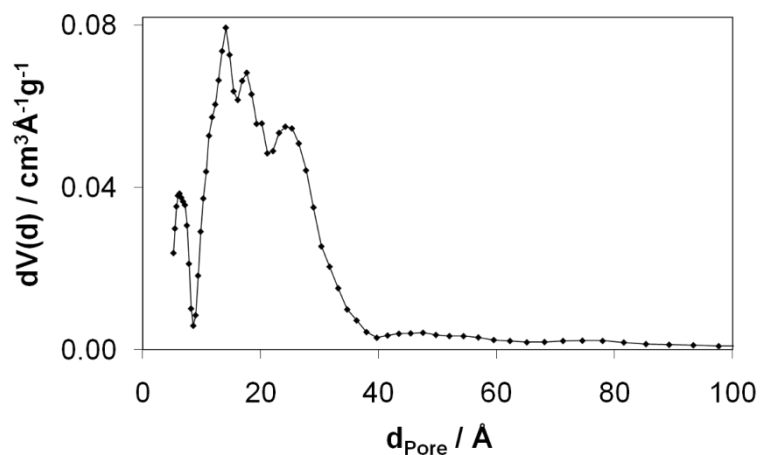


Abbildung 4.66 Porengrößenverteilung der Probe 5 ermittelt aus der Tiefdruckstickstoffadsorptionsisotherme unter Anwendung des NLDFT-Gleichgewichtsmodells für Stickstoff an einer Kohlenstoffoberfläche unter Annahme einer Schlitzporengeometrie bei -196 °C.

kleiner Mesoporen an. Die dazugehörige Porengrößenverteilung, die nach der NLDFT-Methode aus der Tiefdruckstickstoffadsorptionsisotherme berechnet wurde (Abbildung 4.66), bestätigt die Präsenz kleiner Mesoporen mit einem Durchmesser von ungefähr 2,5 nm. Außerdem liegt ein großer Anteil an Mikroporen mit einer sehr breiten Verteilung und einem globalen Maximum von 1,4 nm im Durchmesser vor. Im Vergleich dazu zeigt ein pulverförmiges CDC-Material, hergestellt aus einem kristallinen SiC, eine wesentlich schmalere Porengrößenverteilung unter 2 nm ohne Mesoporen.^[155]

Tabelle 4.11 Ergebnisse der Stickstoff- und Wasserstoffphysisorptionsmessungen (spezifische Oberfläche, Porenvolumen und Wasserstoffaufnahme).

Probe		1	2	3	4	5
S_{BET} ($p/p_0=0.05-0.15$)	m^2g^{-1}	2727	1853	2479	1740	3116
V_{total} ($p/p_0=0.9$)	cm^3g^{-1}	1.03	0.91	1.27	0.92	1.66
$V_{\text{ads, H}_2}$ ($p=1$ bar)	cm^3g^{-1}	261	295	285	251	306
H ₂ -Aufnahme	Gew.-%	2.35	2.65	2.57	2.26	2.75

Die spezifischen Oberflächen der Fasern wurden nach der BET-Theorie im Relativdruckbereich von 0.05-0.15 ermittelt. Alle Proben zeigen Werte zwischen 1740 und 3116 m^2g^{-1} (Tabelle 4.11). Der Einfluss der Heizrate, Dauer, Temperatur der Pyrolyse und verschiedener Chlorierungstemperaturen wurde in Hinblick auf die spezifische Oberfläche untersucht. Höhere Werte konnten bei den Proben 1, 3 und 5 beobachtet werden, die bei der niedrigeren Chlorierungstemperatur von 850 °C hergestellt wurden. Die Heizrate und die Pyrolysedauer haben keinen signifikanten Einfluss auf die Resultate. Dagegen scheint die Pyrolysetemperatur von 900 °C zur Herstellung der Probe 5 für die deutlich höhere spezifische Oberfläche verantwortlich zu sein. Erklärbar ist dies durch eine höhere Ordnung in der SiC-Zwischenstufe, die im Folgenden für eine höhere Ordnung in der Kohlenstofffaser, d.h. einen höheren Anteil an graphitischem Kohlenstoff, verantwortlich ist. Mikroporöse CDC-Materialien als Referenzen aus kommerziell verfügbarem, kristallinem SiC oder SiC, das durch Pyrolyse von PCS-Vorstufen bei 1300 °C hergestellt wird, zeigen spezifische Oberflächen von 1200-1500 m^2g^{-1} , die signifikant geringer als die der hergestellten Fasern sind.^[29, 150]

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und hohem Anteil an Mikroporen sollten die CDC-Fasern eine sehr gute Kapazität für die Speicherung von Wasserstoff bereitstellen. Dazu wurde die Wasserstoffaufnahme bei -196 °C volumetrisch gemessen. Bei einem Druck von 1 bar adsorbiert die Probe 5 bis zu 2.75 Gew.-% Wasserstoff (Abbildung 4.67, Inset). In der Literatur werden Kapazitäten von unter 2.2 Gew.-% für mikroporöse CDC-Pulver auf Basis kommerziellen Siliciumcarbids oder aus Polycarbosilanen durch Pyrolyse hergestellten angegeben.^[29, 155] Die Hochdruckwasserstoffphysisorptionsisotherme der Probe 5 (Abbildung 4.67) zeigt eine maximale *Gibbs-Excess*-Kapazität von 3.86 Gew.-% bei einem Druck von 17 bar. Dieser Wert übertrifft die maximal erreichten Kapazitäten, die für metallfreie, poröse, hochvernetzte Polymere (HCPs) mit 3.68 Gew.-% bei 15 bar und -196 °C angegeben werden.^[59] Metallorganische Gerüstverbindungen erreichen deutlich höhere *Gibbs-Excess*-

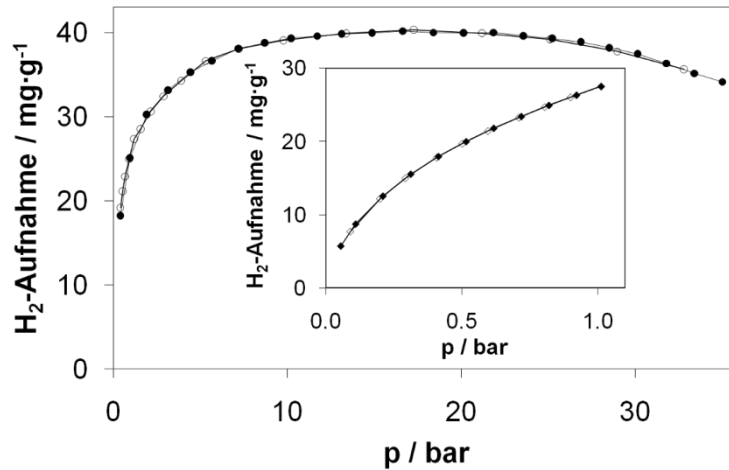


Abbildung 4.67 Hochdruckwasserstoffadsorption der CDC-Fasern gemessen bei -196 °C . Die eingefügte Grafik zeigt die Wasserstoffphysisorption bis zu einem Druck von 1 bar (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

Kapazitäten, wie z.B. MOF-177 mit 7.5 Gew.-% bei -196 °C und 70 bar.^[241-242] Allerdings adsorbiert MOF-177 lediglich 1.5 Gew.-% bei -196 °C und 1 bar. Die CDC-Fasern erreichen nicht diese extrem hohen Werte im Hochdruckbereich, aber ihre hohe Kapazität bei einem Druck von etwa 1 bar zeigen deutliche Vorteile für Wasserstoffspeicherung oder –trennprozesse im Niederdruckbereich. Höhere Kapazitäten für die Speicherung von Wasserstoff von bis zu 3.0 Gew.-% bei -196 °C und 1 bar wurden für CDC-Materialien publiziert, die aus Titancarbidvorstufen hergestellt wurden.^[150] Für Anwendungen in diesem Bereich wäre es deshalb sinnvoll, CDC-Fasern aus polymeren, titanhaltigen Vorstufen herzustellen.

Die einmalige Faserform der CDC-Materialien erlaubt die Herstellung von Textilien und Luftfiltern auf Basis von Vliesstoffen, was ein Alleinstellungsmerkmal dieser Materialien gegenüber den meisten pulverförmigen Hochleistungsadsorbentien ist. Besonders für Anwendungen unter Umgebungsbedingungen ist die Kontrolle der adsorptiven Selektivität ausschlaggebend, da je nach Polarität der inneren Oberfläche verschiedene Gase mehr oder weniger gut adsorbiert werden. Ein Hauptproblem stellt die Adsorption von Feuchtigkeit dar. So nehmen Adsorbentien mit stark polaren inneren Oberflächen, wie z.B. Zeolithe, große Mengen Wasserdampf aus der Luft auf, welches nahezu die gesamte Kapazität zur Adsorption anderer Gase blockiert. Die Wasserdampfphysisorptionsisotherme der CDC-Fasern bei 25 °C (Probe 3, Abbildung 4.68) zeigt nahezu keine Adsorption von Wasserdampf bis zu einem Relativdruck von 0.6. Diese Verschiebung in Kombination mit der Mikroporenstruktur weist, wie bei den bereits vorgestellten porösen Polymeren, auf eine stark unpolare innere Oberfläche aufgrund sehr schwacher Wechselwirkungen mit dem polaren Adsorbat hin. Die

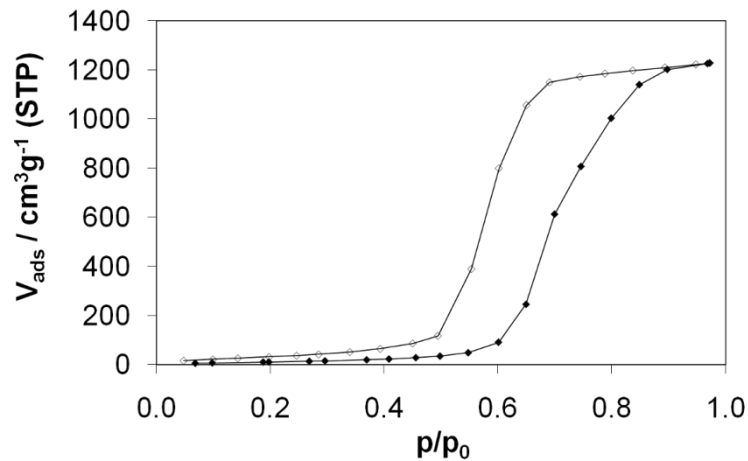


Abbildung 4.68 Wasserdampfphysorptionsisotherme der Probe 3 bei 25 °C (gefüllt-Adsorption, leer-Desorption).

Isothermenform und der Punkt der beginnenden Adsorption sind sehr gut mit denen anderer mikroporöser Aktivkohlen und mikroporöser CDC-Materialien vergleichbar.^[159, 243] Das Porenvolumen aus der Wasserdampfphysorptionsisotherme, im Bereich der Sättigungsaufnahme bei $p/p_0=0.97$ ermittelt, beträgt $0.99 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ und ist damit nur etwa 20 % geringer als das totale Porenvolumen aus der Stickstoffphysorption bei $p/p_0=0.9$ mit $1.26 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$. Wie eingangs erwähnt ist dieser Effekt auf die stark hydrophoben Bereiche der inneren Oberfläche zurückzuführen, die von den sich ausbildenden Wasserclustern nicht benetzt werden (s. Kapitel 3.1.5).^[49, 199]

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass auf CDC-Fasern basierende Produkte für Anwendungen unter Umgebungsbedingungen bis etwa 60 % relativer Feuchte ohne einen signifikanten Verlust der Adsorptionskapazität eingesetzt werden können. Bei höheren Feuchtigkeitsgehalten ist immerhin noch eine Kapazität von etwa 20 % zugänglich.

5 Zusammenfassung & Ausblick

Die vorliegende Arbeit behandelte die Synthese und ausführliche Charakterisierung neuartiger poröser Materialien auf Basis organischer Gerüstverbindungen. Daneben wurde die Verarbeitung bzw. Herstellung von Fasermaterialien mit adsorptiven Eigenschaften über die Methode des elektrostatischen Spinnens vorgestellt.

Aufbauend auf der Synthese der elementorganischen Gerüstverbindungen, die in der vorausgehenden Diplomarbeit entwickelt wurde, konnten weitere Verbindungen hergestellt werden. Besonders die Variation der eingesetzten Konnektorspezies zur Verknüpfung der organischen Linker stand im Vordergrund, durch die sich spezifische Eigenschaften einstellen ließen. Alle neu hergestellten Verbindungen besitzen keine geordnete Struktur, was auf den kinetisch kontrollierten Reaktionsverlauf aufgrund sehr reaktiver Intermediate und Edukte zurückgeführt wurde. Das vorgestellte Poly(4,4'-biphenylen)stannan (EOF-3) zeigt eine moderate Porosität, aber gute katalytische Aktivität in der Cyanosilylierung von Benzaldehyd, die als Modellreaktion eingesetzt wurde. Die Aktivität beruht auf den *Lewis*- bzw. *Brönsted*-Säurezentren, die von freien Stellen an den Zinnatomen bzw. Stannanolgruppen gebildet werden. Weiterführende Arbeiten sollten aufklären, um welche Art katalytisch aktiver Zentren es sich bei EOF-3 handelt, und ob sich diese und die daraus resultierenden katalytischen Eigenschaften durch Variation von Syntheseparametern oder Postfunktionalisierung verändern lassen. Umfangreiche Versuche sowie weitere katalytische Tests dazu sind bereits in Arbeit. Das Material besitzt großes Potential in der heterogenen Katalyse, speziell in oleochemischen Ver- und Umesterungsprozessen.

Durch den Einsatz aliphatisch bzw. aromatisch substituierter Konnektoren in EOF-10 bis -14 konnte die Oberflächenpolarität der porösen Netzwerke stark gesenkt werden. Das hat zur Folge, dass die Adsorbentien für Adsorptionsprozesse bei hoher Umgebungsluftfeuchte eingesetzt werden können, da die verfügbare Kapazität nicht durch die Adsorption von Wasser blockiert wird, wie es bei konventionellen porösen Materialien, wie z.B. den stark polaren Zeolithen oder mäßig unpolaren Aktivkohlen, der Fall ist. Zusätzlich steigt die Wechselwirkung zu unpolaren Adsorbaten, was eine höhere Selektivität in Adsorptionsprozessen ermöglicht. Nachteil der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ist die relativ geringe spezifische Oberfläche aufgrund der nichtverknüpfenden Substituenten. Um die Eigenschaften der Materialien für adsorptive Anwendungen attraktiver zu machen, sind neue Konzepte notwendig, um auch die Kapazität, d.h. die spezifische Oberfläche bzw.

das Porenvolumen zu erhöhen. Ansatzpunkte dafür sind z.B. die Variation der eingesetzten Linker, mit dem Ziel, einen höheren Vernetzungsgrad zu erreichen.

Die Synthese elementorganischer Gerüstverbindungen erfolgt aus, *in situ* hergestellten, Organolithiumintermediaten durch Zugabe einer elektrophilen Konnektorvorstufe. Aufgrund der hohen Reaktivität beider Vorstufen wurden Hydroxygruppen am Metallzentrum, z.B. durch Nebenreaktionen mit Spuren von Wasser oder beim Reaktionsabbruch, gefunden. Um eine Erhöhung der Polarität der Oberfläche durch solche Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde ein neuer Ansatz verwendet. Die Verknüpfung der Monomere erfolgte bei EOF-6 bis -9 über die Bildung der Linker durch die palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung aus multifunktionellen Arylboronsäuren und Arylbromiden. Es konnten Materialien mit spezifischen Oberflächen von bis zu $1380 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ hergestellt werden. Es wurde gezeigt, dass die spezifische Oberfläche der amorphen, flexiblen Materialien mit zunehmender Linkergröße durch eine effizientere Packung abnimmt. Trotz teilweise nicht umgesetzter Endgruppen zeigen diese Verbindungen ebenfalls eine stark hydrophobe Oberfläche. Die deutliche Affinität zu unpolaren Gasen wurde durch die Adsorption von *n*-Butan und den Vergleich mit konventionellen mikroporösen Materialien bewiesen. So zeigt EOF-6 bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche und Porensystem eine mehr als doppelt so hohe Kapazität für *n*-Butan als die polare metallorganische Gerüstverbindung HKUST-1 mit freien Metallzentren und eine ca. 50 % höhere Kapazität als die ebenfalls vergleichbar poröse Aktivkohle *Sorbonorit*. Wie alle in dieser Arbeit vorgestellten organischen Gerüstverbindungen zeigen auch diese Materialien das typische Quellverhalten in Adsorptionsprozessen, das durch die flexible, ungeordnete Struktur bedingt ist. Die großtechnische Verwendung dieser Verbindungen ist im Vergleich zu den meisten anderen vorgestellten porösen Polymeren ökonomisch eher ungünstig, da die Materialien durch den Preis der Edukte bzw. sogar deren mangelnde kommerzielle Verfügbarkeit sehr teuer sind. Um dieses Problem zu lösen, wäre eine Substitution der Edukte durch günstigere und besser verfügbare Materialien notwendig.

Die vorgestellte Syntheseroute wurde weiterhin genutzt, um eine bifunktionelle imidazoliumbasierte Verbindung als Linker in porösen Netzwerken zu immobilisieren. Die beiden Verbindungen EOF-15 und -16 zeigen eine moderate Porosität. Die Imidazoliumeinheit im polymeren Netzwerk wurde durch Deprotonierung in das *N*-heterocyclische Carben überführt, das in der Organokatalyse erfolgreich als heterogener Katalysator eingesetzt werden konnte. Auch die Wiederverwendbarkeit des Materials über bis zu fünf Zyklen wurde gezeigt. Die sehr kleinen Partikel der beiden Verbindungen ermöglichen eine heterogene Reaktionsführung im Labormaßstab, stellen jedoch eine

Herausforderung bei der Aufskalierung der Reaktion aufgrund der aufwendigen Abtrennung dar. Ein stärkeres Wachstum der Partikel könnte durch Variation der Syntheseparameter, wie z.B. der Eduktkonzentration, erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Synthese der Partikel in den Makroporen eines großpartikulären Harzes als Trägermaterial, auf dessen innerer Oberfläche sie durch Bildung kovalenter Bindungen immobilisiert werden könnten.

Die Cyclotrimerisierung von Acetylgruppen wurde als ein weiteres Konzept aufgegriffen, um multifunktionelle Monomere unter Bildung von 1,3,5-substituierten Phenylringen zu porösen organischen Gerüstverbindungen ohne zusätzliche Konnektoratome umzusetzen. Die Verbindungen OFC-1 bis -4 konnten aus kommerziell verfügbaren Edukten über zwei verschiedene Reaktionswege hergestellt werden. Sie weisen aufgrund ihrer Zusammensetzung aus aromatischen Linkern sowie den gebildeten aromatischen Konnektoren über das gesamte Netzwerk konjugierte π -Elektronensysteme auf. Die Synthese in Lösung führt zu pulverigen Produkten, die nachweislich ein weniger stark konjugiertes aromatisches System aufweisen als die Materialien, die lösungsmittelfrei aus einer Schmelze hergestellt wurden. Dieses Verfahren eignet sich hervorragend zur Herstellung von Monolithen beliebiger Form und Größe, mit relativ hoher mechanischer Stabilität sowie vollständig zugänglichem Porensystem. Neben einem Mikroporensystem mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu $832 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, liegt ein System aus Makroporen vor, das sich durch den gesamten Monolithen erstreckt und für eine bessere Transportkinetik, im Vergleich zum rein mikroporösen Material aus der lösungsbasierten Synthese, verantwortlich ist. An diesem Material wurden exemplarisch Versuche zur Funktionalisierung durch elektrophile Substitutionsreaktionen, Hydrophobisierung der Oberfläche durch Reduktion nicht umgesetzter Carbonylgruppen sowie postsynthetische Vernetzung im gequollenen Zustand zur Erhöhung der spezifischen Oberfläche durchgeführt. Weiterhin wurden die Verarbeitungsmöglichkeiten der Edukte der lösungsmittelfreien Synthese genutzt, um Textilien herzustellen, die mit dem porösen Polymer funktionalisiert sind und ein großes Potential in Anwendungen als adsorptive Filter oder für Schutzbekleidung besitzen. Das Spektrum dieser Verbindungen kann durch Variation der eingesetzten Edukte vergrößert werden, um die adsorptiven Eigenschaften noch zu verbessern. Die Vielzahl an Möglichkeiten zur Funktionalisierung kann genutzt werden, um anwendungsspezifische Eigenschaften zu generieren. Eine Möglichkeit ist z.B. der Einbau funktioneller Gruppen für katalytische Anwendungen in der Organokatalyse, oder um aktive Metallzentren auf der großen inneren Oberfläche zu immobilisieren. Durch Funktionalisierung mit sauren Gruppen könnte eine neue Generation polymerbasierter Festkörpersäuren für katalytische Prozesse geschaffen werden. Auch die Verarbeitung in

Form imprägnierter Textilien oder der Monolithe verspricht eine Vielzahl interessanter Anwendungsmöglichkeiten von Luft- und Abgasreinigung in Kombination mit Partikelfiltration.

Um die allgemeine Verarbeitung poröser Materialien, die als Pulver anfallen, zu textilbasierten Adsorbentien zu ermöglichen, wurde die Methode des elektrostatischen Spinnens eingesetzt. Es konnten erfolgreich metallorganische Gerüstverbindungen als Modellsubstanzen mit polymeren Bindern zu Kompositivvliesen mit bis zu 80 Gew.-% MOF-Beladung verarbeitet werden. Bei Verwendung von Polymeren, die im Verhältnis zur Größe der MOF-Partikel sehr feine Fasern erzeugen, wurde keine Blockierung des Porensystems beobachtet. In Abhängigkeit des eingesetzten Polymers sind die hergestellten Fasern löslich. Wenn für die Verarbeitung und Anwendung unlösliche Polymerfasern notwendig sind, sollte eine Nachvernetzung mit hochenergetischer Elektronenstrahlung in Betracht gezogen werden, da eine chemische Nachvernetzung aufgrund der geringen chemischen Stabilität der meisten MOFs nicht möglich ist. Die vorgestellte Methode eignet sich sehr gut, um poröse Verbindungen auf textilen Trägern zu immobilisieren, vor allem da die Technologie des Elektrosinnens bereits im industriellen Maßstab zur Verfügung steht.

Gleiches gilt für die Herstellung hochporöser Fasern auf CDC-Basis durch Elektrosinnen des polymeren Precursors Polycarbosilan. Das erstmals ohne zusätzlichen Binder oder andere Additive verarbeitete Polymer wurde durch Pyrolyse zu SiC-Fasern und schließlich durch Hochtemperaturchlorierung zu CDC-Fasern umgesetzt. Es wurden sehr hohe spezifische Oberflächen von bis zu $3116 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ erzielt, die in sehr guten Ergebnissen in der Gasspeicherung resultierten. Problematisch stellt sich allerdings die kommerzielle Verfügbarkeit des eingesetzten Polycarbosilans dar. Mittlerweile ist dieses nicht mehr erhältlich. Lediglich das niedermolekulare Derivat kann noch gekauft werden. Im Rahmen einer Bachelor-Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass auch dieses durch Zusätze des kurzkettigen, kommerziell erhältlichen Polycarbosilans SMP-10 und postsynthetische Vernetzung zur Herstellung vergleichbarer Fasern eingesetzt werden kann.^[244] Weiterhin müssten die losen Fasern über entsprechende Verfahren zu Vliesen verarbeitet bzw. der Elektrosinnprozess insofern optimiert werden, dass Vliese direkt hergestellt werden können. Die Verarbeitung solcher Fasern mit intrinsischer Porosität stellt eine vielversprechende Basis für Textilien als eine spezielle Form von Hochleistungsadsorbentien dar, die ein umfangreiches Anwendungspotential besitzen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] E. Robens, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 763-768.
- [2] K. Ballschmiter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 487-515.
- [3] F. Schüth, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 769-777.
- [4] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295.
- [5] A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506-8523.
- [6] C. Weder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 448-450.
- [7] 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, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457-9460.
- [8] M. Rose, W. Böhlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 2462-2464.
- [9] T. Dröge, F. Glorius, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 112-117.
- [10] P. Küsgens, S. Siegle, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2009**, *11*, 93-95.
- [11] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670-5703.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [13] J. Rouquérol, F. Rouquérol, K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, London, **1999**.
- [14] B. C. Tappan, S. A. Steiner III, E. P. Luther, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4544-4565.
- [15] H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, *90*, 27-53.
- [16] A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793-1805.
- [17] W. Dong, H. Bongard, B. Tesche, F. Marlow, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1457-1460.
- [18] N. R. Cameron, *Polymer* **2005**, *46*, 1439-1449.
- [19] M. G. Schwab, I. Senkowska, M. Rose, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10*, 1151-1155.
- [20] I. Pulko, J. Wall, P. Krajnc, N. R. Cameron, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2350-2354.
- [21] M. G. Schwab, I. Senkowska, M. Rose, N. Klein, M. Koch, J. Pahnke, G. Jonschker, B. Schmitz, M. Hirscher, S. Kaskel, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1055-1059.
- [22] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [23] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2317-2326.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548-552.
- [25] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun.* **2003**, 2136-2137.
- [26] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10712-10713.
- [27] P. Krawiec, D. Geiger, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2006**, *23*, 2469-2470.
- [28] P. Krawiec, C. Schrage, E. Kockrick, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5421-5433.
- [29] P. Krawiec, E. Kockrick, L. Borchardt, D. Geiger, A. Corma, S. Kaskel, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 7755-7761.
- [30] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- [31] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304-307.
- [32] W.-C. Li, A.-H. Lu, F. Schüth, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3620-3626.
- [33] www.iza-structure.org.
- [34] D. Müller, Technische Universität Bergakademie Freiberg (Freiberg), **2000**.

- [35] S. Kaskel, in *Handbook of Porous Solids* (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [36] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [37] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705-714.
- [38] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217-225.
- [39] S. Natarajan, P. Mahata, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *13*, 46-53.
- [40] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- [41] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
- [42] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 677-680.
- [43] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184-4185.
- [44] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424-428.
- [45] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 10186-10191.
- [46] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373-1382.
- [47] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2050-2054.
- [48] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2007**, 2820-2822.
- [49] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkowska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 325-330.
- [50] P. Krawiec, M. Kramer, M. Sabo, R. Kunschke, H. Fröde, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2006**, *8*, 293-296.
- [51] K. Schlichte, T. Kratzke, S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 81-88.
- [52] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6456-6461.
- [53] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [54] http://www.catalysts.basf.com/Main/adsorbents/basf_adsorbent_technologies/metal_organic_frameworks.
- [55] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.
- [56] S. V. Rogozhin, D. V. A., M. P. Tsyurupa, USSR, **1969**.
- [57] M. P. Tsyurupa, V. A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **2006**, *66*, 768-779.
- [58] J. Germain, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4989-4997.
- [59] C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, N. L. Campbell, R. Kirk, E. Stöckel, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2034-2048.
- [60] J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2006**, 2670-2672.
- [61] J. Germain, J. Hradil, J. M. J. Fréchet, F. Svec, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4430-4435.
- [62] C. D. Wood, B. Tan, A. Trewin, F. Su, M. J. Rosseinsky, D. Bradshaw, Y. Sun, L. Zhou, A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1916-1921.
- [63] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. M. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230-231.
- [64] P. M. Budd, S. M. Makhseed, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, N. B. McKeown, *Materials today* **2004**, 40-46.
- [65] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683.

- [66] N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. M. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2610-2620.
- [67] P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1977-1986.
- [68] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. M. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456-460.
- [69] M. Carte, K. J. Msayib, P. M. Budd, N. B. McKeown, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2641-2643.
- [70] B. S. Ghanem, N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Fritsch, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1640-1646.
- [71] N. B. McKeown, S. Hanif, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2782-2783.
- [72] H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 573-578.
- [73] P. M. Budd, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, C. E. Tattershall, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2721-2726.
- [74] N. B. McKeown, S. M. Makhseed, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2780-2781.
- [75] B. S. Ghanem, K. J. Msayib, N. B. McKeown, K. D. M. Harris, Z. Pan, P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, D. Book, A. Walton, *Chem. Commun.* **2007**, 67-69.
- [76] B. S. Ghanem, M. Hashem, K. D. M. Harris, K. J. Msayib, M. Xu, P. M. Budd, N. Chaukura, D. Book, S. Tedds, A. Walton, N. B. McKeown, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5287-5294.
- [77] P. M. Budd, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, D. Fritsch, L. Starannikova, N. Belov, O. Sanfirova, Y. Yampolskii, V. Shantarovich, *J. Membr. Sci.* **2008**, *325*, 851-860.
- [78] P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch, *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 403-405.
- [79] P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Ghanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, *J. Membr. Sci.* **2005**, *251*, 263-269.
- [80] M. Heuchel, D. Fritsch, P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Hofmann, *J. Membr. Sci.* **2008**, *318*, 84-99.
- [81] N. B. McKeown, P. M. Budd, D. Book, *Macromol. Rap. Commun.* **2007**, *28*, 995-1002.
- [82] N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, P. M. Budd, C. E. Tattershall, K. Mahmood, S. Tan, D. Book, H. W. Langmi, A. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1804-1807.
- [83] P. M. Budd, A. Butler, J. Selbie, K. Mahmood, N. B. McKeown, B. S. Ghanem, K. J. Msayib, D. Book, A. Walton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1802-1808.
- [84] A. V. Maffei, P. M. Budd, N. B. McKeown, *Langmuir* **2006**, *22*, 4225-4229.
- [85] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [86] M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 445-447.
- [87] J. R. Hunt, C. J. Doonan, J. D. LeVangie, A. P. Côté, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11872-11873.
- [88] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furakawa, C. Klöck, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.
- [89] N. L. Campbell, R. Clowes, L. K. Ritchie, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 204-206.
- [90] L. K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A. I. Cooper, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 132-136.
- [91] A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furakawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914-12915.
- [92] 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.

- [93] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875-8883.
- [94] S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard III., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580-11581.
- [95] B. Assfour, G. Seifert, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *133*, 59-65.
- [96] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H.-C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296-5301.
- [97] R. W. Tilford, S. J. Mugavero III, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741-2746.
- [98] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 235-238.
- [99] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826-8830.
- [100] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, D. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439-5442.
- [101] E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 672-677.
- [102] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450-3453.
- [103] P. Kuhn, A. Forget, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333-13337.
- [104] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319-326.
- [105] P. Kuhn, A. Forget, J. Hartmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 897-901.
- [106] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202-2205.
- [107] W. Zhang, C. Li, Y.-P. Yuan, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen, J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6413-6415.
- [108] H. Ren, T. Ben, E. Wang, X. Jing, M. Xue, B. Liu, Y. Cui, S. Qiu, G. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 291-293.
- [109] M. J. Bojdys, S. A. Wohlgemuth, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6639-6645.
- [110] P. Kuhn, K. Krüger, A. Thomas, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2008**, 5815-5817.
- [111] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537-541.
- [112] E. Hittinger, A. Kokil, C. Weder, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1844-1847.
- [113] G. Voskerician, C. Weder, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *177*, 209-248.
- [114] J. D. Mendez, M. Schroeter, C. Weder, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1625-1636.
- [115] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574-8578.
- [116] J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7710-7720.
- [117] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742-6748.
- [118] E. Stöckel, 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, *Chem. Commun.* **2009**, 212-214.
- [119] J.-X. Jiang, A. Trewin, F. Su, C. D. Wood, H. Niu, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 2658-2666.
- [120] W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6006-6014.
- [121] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809-8816.

- [122] T. Hasell, C. D. Wood, R. Clowes, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 557-564.
- [123] J.-X. Jiang, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, J. Bacsá, S. J. Higgins, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7577-7582.
- [124] T. M. Miller, T. X. Neenan, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 346-349.
- [125] U.-M. Wiesler, T. Weil, K. Müllen, *Top. Curr. Chem.* **2001**, *212*, 1-40.
- [126] X.-M. Liu, T. Lin, J. Huang, X.-T. Hao, K. S. Ong, C. He, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4157-4168.
- [127] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334-6335.
- [128] L. Chen, Y. Yang, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138-9143.
- [129] M. Rose, Technische Universität Dresden (Dresden), **2007**.
- [130] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216-7217.
- [131] O. K. Farha, A. M. Spokoyny, B. G. Hauser, Y.-S. Bae, S. E. Brown, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3033-3035.
- [132] J. Germain, F. Svec, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 7069-7076.
- [133] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2880-2885.
- [134] N. Ritter, M. Antonietti, A. Thomas, I. Senkowska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8017-8020.
- [135] J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 702-705.
- [136] J. Xia, S. Yuan, Z. Wang, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3325-3330.
- [137] J.-X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486-488.
- [138] A. Trewin, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1533-1535.
- [139] T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 621-638.
- [140] H. Peng, H.-C. Dong, Y.-P. Dong, D.-M. Jia, B.-Z. Tang, *Chin. J. Polym. Sci.* **2004**, *22*, 501-503.
- [141] S. Yuan, B. Dorney, D. White, S. Kirklin, P. Zapol, L. Yu, D.-J. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4547-4549.
- [142] S. Yuan, S. Kirklin, B. Dorney, D.-J. Liu, L. Yu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1554-1559.
- [143] J. Palomero, J. A. Mata, F. Gonzáles, E. Peris, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 291-297.
- [144] P. K. Thallapally, K. Chakraborty, H. L. Carrell, S. Kotha, G. R. Desiraju, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 6721-6728.
- [145] N. Iranpoor, B. Zeynizaded, *Synlett* **1998**, 1079-1080.
- [146] X.-Y. Cao, X.-H. Liu, X.-H. Zhou, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Cao, Y.-X. Cui, J. Pei, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6050-6058.
- [147] Y. Shin, C. Wang, M. Englehard, G. E. Fryxell, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 345-348.
- [148] R. S. Sprick, A. Thomas, U. Scherf, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 283-285.
- [149] G. Yushin, A. Nikitin, Y. Gogotsi, in *Nanomaterials Handbook* (Ed.: Y. Gogotsi), CRC Press, New York, **2006**, pp. 239-282.
- [150] Y. Gogotsi, R. K. Dash, G. Yushin, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16006-16007.
- [151] E. N. Hoffman, G. Yushin, T. El-Raghy, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *112*, 526-532.
- [152] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, M. W. Barsoum, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 591-594.

- [153] C. Portet, D. Kazachkin, S. Osswald, Y. Gogotsi, E. Borguet, *Thermochim. Acta* **2010**, 497, 137-142.
- [154] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, 48, 3987-3992.
- [155] G. Yushin, R. Dash, J. Jagiello, J. E. Fischer, Y. Gogotsi, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2288-2293.
- [156] Y. Gogotsi, C. Portet, S. Osswald, J. M. Simmons, T. Yildirim, G. Laudisio, J. E. Fischer, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 6314-6319.
- [157] S.-H. Yeon, I. Knoke, Y. Gogotsi, J. E. Fischer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 131, 423-428.
- [158] H. S. Kim, J. P. Singer, Y. Gogotsi, J. E. Fischer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 120, 267-271.
- [159] E. Kockrick, C. Schrage, L. Borchardt, N. Klein, M. Rose, I. Senkovska, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, 48, 1707-1717.
- [160] M. Seredych, C. Portet, Y. Gogotsi, T. J. Bando, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 330, 60-66.
- [161] G. Yushin, E. N. Hoffman, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi, C. A. Howell, S. R. Sandeman, G. J. Phillips, A. W. Lloyd, S. V. Mikhailovsky, *Biomater.* **2006**, 27, 5755-5762.
- [162] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Mater.* **2008**, 7, 845-854.
- [163] M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Müller, K. Rumma, E. Lust, A. F. Burke, *J. Power Sources* **2006**, 162, 1460-1466.
- [164] E. Frackowiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1774-1785.
- [165] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **2006**, 157, 11-27.
- [166] V. V. N. Obreja, *Physica E* **2008**, 40, 2596-2605.
- [167] C. Emmenegger, P. Maun, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Züttel, *J. Power Sources* **2003**, 124, 321-329.
- [168] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2520-2531.
- [169] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2730-2731.
- [170] J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, *J. Power Sources* **2006**, 158, 765-772.
- [171] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, *Science* **2006**, 313, 1760-1763.
- [172] Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt, A. Kvit, S. Kaskel, G. Yushin, *ACS Nano* **2010**, 4, 1337-1344.
- [173] P. Sartori, B. van Afferden, W. Habel, **1994**.
- [174] B. M. Eick, J. P. Youngblood, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2005**, 93, 699-700.
- [175] B. M. Eick, J. P. Youngblood, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 160-165.
- [176] www.elmarco.com.
- [177] C. Huang, S. Chen, C. Lai, D. H. Reneker, H. Qiu, Y. Ye, H. Hou, *Nanotechnol.* **2006**, 17, 1558-1563.
- [178] J. T. McCann, M. Marquez, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1436-1437.
- [179] N.-N. Bui, B.-H. Kim, K. S. Yang, M. E. D. Cruz, J. P. Ferraris, *Carbon* **2009**, 47, 2528-2555.
- [180] C. Kim, J.-S. Kim, S.-J. Kim, W.-J. Lee, K. S. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A769-A773.
- [181] J. S. Im, S.-J. Park, Y.-S. Lee, *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1871-1878.
- [182] J. S. Im, M. J. Jung, Y.-S. Lee, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 339, 31-35.
- [183] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2384-2386.
- [184] M. Wang, H. Singh, T. A. Hatton, G. C. Rutledge, *Polymer* **2004**, 45, 5504-5514.

- [185] D. Almecija, D. Blond, J. E. Sader, J. N. Coleman, J. J. Boland, *Carbon* **2009**, *47*, 2253-2258.
- [186] I. Cucchi, F. Spano, U. Giovanella, M. Catellani, A. Varesano, G. Calzaferri, C. Botta, *Small* **2007**, *3*, 305-309.
- [187] J. Di, H. Chen, X. Wang, Y. Zhao, L. Jiang, J. Yu, R. Xu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3543-3545.
- [188] S. Madhugiri, A. Dalton, J. Gutierrez, J. P. Ferraris, K. J. Balkus Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14531-14538.
- [189] D. Srinivasan, R. Rao, A. Zribi, *J. Electron. Mater.* **2006**, *35*, 504-509.
- [190] B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.* **1965**, *4*, 319-413.
- [191] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221-2295.
- [192] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361-1403.
- [193] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [194] K. S. Walton, R. Q. Snurr, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8552-8556.
- [195] Y.-S. Bae, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, *Langmuir* **2010**, *26*, 5475-5483.
- [196] J. Moellmer, E. B. Celer, R. Luebke, A. J. Cairns, R. Staudt, M. Eddaoudi, M. Thommes, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *129*, 345-353.
- [197] M. Thommes, in *Powder Tech Note 31*, Quantachrome Instruments.
- [198] M. Thommes, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059-1073.
- [199] E. A. Müller, K. E. Gubbins, *Carbon* **1998**, *36*, 1433-1438.
- [200] J. Weber, J. Schmidt, A. Thomas, W. Böhlmann, *Langmuir* **2010**, *26*, 15650-15656.
- [201] J.-H. Fournier, X. Wang, J. D. Wuest, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 376-380.
- [202] J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo, E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002-1006.
- [203] R. Rathore, C. L. Burns, I. A. Guzei, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1524-1530.
- [204] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195-7203.
- [205] www.accelrys.com.
- [206] K. Schwetlick, *Organikum, Vol. 21. Auflage*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [207] J. Fritsch, M. Rose, P. Wollmann, W. Böhlmann, S. Kaskel, *Materials* **2010**, *3*, 2447-2462.
- [208] J. Clayden, S. A. Yasin, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 191-192.
- [209] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 5. Auflage ed., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [210] D. P. Tunstall, S. Patou, R. S. Liu, Y. H. Kao, *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34*, 1513-1520.
- [211] P. V. Prikhodchenko, V. I. Privalov, T. A. Tripol'skaya, I. E. G., *Doklady Chemistry* **2001**, *381*, 327-328.
- [212] H. Reuter, G. Bargon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 1978-1982.
- [213] J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1-4.
- [214] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 4192-4194.
- [215] L. Spialter, D. C. Priest, C. W. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6227-6231.
- [216] J. W. Curry, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1686-1689.
- [217] M. Rose, N. Klein, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3918-3923.
- [218] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606-5655.
- [219] Y. Qin, W. Wei, M. Luo, *Synlett* **2007**, *15*, 2410-2414.
- [220] D.-H. Lee, J.-H. Kim, B.-H. Jun, H. Kang, J. Park, Y.-S. Lee, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1609-1612.
- [221] W. J. Sommer, M. Weck, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2101-2113.
- [222] L. Li, J.-L. Shi, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1745-1749.

- [223] M. Rose, A. Notzon, M. Heitbaum, G. Nickerl, S. Paasch, E. Brunner, F. Glorius, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4814-4816.
- [224] K. Hirano, I. Piel, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 984-988.
- [225] M. Rose, N. Klein, I. Senkowska, C. Schrage, P. Wollmann, W. Böhlmann, B. Böhringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 711-716.
- [226] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43-55.
- [227] H.-S. Im, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1988**, *12*, 7337-7347.
- [228] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1315-1329.
- [229] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nature Mater.* **2009**, *8*, 76-80.
- [230] S. K. Mohapatra, N. Kondamudi, S. Banerjee, M. Misra, *Langmuir* **2008**, *24*, 11276-11281.
- [231] V. Finsy, L. Ma, L. Alaerts, D. E. De Vos, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 221-227.
- [232] U. Mueller, L. Lisa, M. Hesse, O. Yaghi, E. Mohamed, *Vol. US2003222023* (Eds.: B. Aktiengesellschaft, T. R. o. t. U. o. Michigan), **2003**.
- [233] M. R. Lohe, M. Rose, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2009**, 6056-6058.
- [234] M. Rose, B. Böhringer, M. Jolly, R. Fischer, S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 356-360.
- [235] K. W. Dixon, (Ed.: N. Y. GAF Corporation), USA, **1978**.
- [236] S. Burkert, T. Schmidt, U. Gohs, H. Dorschner, K.-F. Arndt, *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, *76*, 1324-1328.
- [237] S. Kaskel, WO2009056184, **2008**.
- [238] M. Rose, E. Kockrick, I. Senkowska, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, *48*, 403-407.
- [239] E. Kockrick, P. Krawiec, U. Petasch, H.-P. Martin, M. Herrmann, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 77-83.
- [240] R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, G. Laudisio, J. Singer, J. Fischer, S. Kucheyev, *Carbon* **2006**, *44*, 2489-2497.
- [241] Y. Li, R. T. Yang, *Langmuir* **2007**, *23*, 12937-12944.
- [242] A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494-3495.
- [243] D. D. Do, S. Junpirom, H. D. Do, *Carbon* **2009**, *47*, 1466-1473.
- [244] J. Brückner, Technische Universität Dresden (Dresden), **2009**.

Referenzen

Publikationen

- 1.) *Element organic frameworks with high permanent porosity*
M. Rose; W. Böhlmann; M. Sabo; S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 2462-2464.
- 2.) *MOF@PolyHIPEs*
M. G. Schwab; I. Senkowska; M. Rose; M. Koch; J. Pahnke; G. Jonschker; S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.*, **2008**, *10*, 1151-1155.
- 3.) *High surface area polyHIPEs with hierarchical pore system*
M. G. Schwab; I. Senkowska; M. Rose; N. Klein; M. Koch; J. Pahnke; G. Jonschker; B. Schmitz; M. Hirscher; S. Kaskel, *Soft Matter*, **2009**, *5*, 1055-1059.
- 4.) *Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption*
P. Küsgens; M. Rose; I. Senkowska; H. Fröde; A. Henschel; S. Siegle; S. Kaskel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *120*, 325-330.
- 5.) *Platinum induced crosslinking of polycarbosilanes for the formation of highly porous CeO₂/silicon oxycarbide catalysts*
E. Kockrick; R. Frind; M. Rose; U. Petasch; W. Böhlmann; D. Geiger; M. Herrmann; S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 1543-1553.
- 6.) *Metal-organic framework (MOF) aerogels with high micro- and macroporosity*
M. R. Lohe; M. Rose; S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2009**, 6056-6058.
- 7.) *Hydrogels and aerogels from noble metal nanoparticles*
N. C. Bigall; A.-K. Herrmann; M. Vogel; M. Rose; P. Simon; W. Carrillo-Cabrera; D. Dorfs; S. Kaskel; N. Gaponik; A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9731-9734.
- 8.) *Mesoporous ferromagnetic MPt@Silica/Carbon (M=Fe, Co, Ni) composites as advanced bifunctional catalysts*
E. Kockrick; F. Schmidt; K. Gedrich; M. Rose; T. A. George; T. Freudenberg; R. Kraehnert; R. Skomski; D. J. Sellmyer; S. Kaskel, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1624-1632.
- 9.) *High surface area carbide-derived carbon fibers produced by electrospinning of polycarbosilane precursor*
M. Rose; E. Kockrick; I. Senkowska; S. Kaskel, *Carbon*, **2010**, *48*, 403-407.
- 10.) *Ordered mesoporous carbide-derived carbons for high pressure gas storage*
E. Kockrick; C. Schrage; L. Borchardt; N. Klein; M. Rose; I. Senkowska; S. Kaskel, *Carbon*, **2010**, *48*, 1707-1717.
- 11.) *High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon*
Y. Korenblit; M. Rose; E. Kockrick; L. Borchardt; A. Kvit; S. Kaskel; G. Yushin, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 1337-1344.
- 12.) *New element organic frameworks based on Sn, Sb, and Bi, with permanent porosity and high catalytic activity*
J. Fritzsche; M. Rose; P. Wollmann; W. Böhlmann; S. Kaskel, *Materials*, **2010**, *3*, 2447-2462.

- 13.) *New element organic frameworks via Suzuki coupling with high adsorption capacity for hydrophobic molecules*
M. Rose; N. Klein; W. Böhlmann; B. Böhringer; S. Fichtner; S. Kaskel, *Soft Matter*, **2010**, 6, 3918-3923.
- 14.) *A cubic ordered mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications*
M. Oschatz; E. Kockrick; **M. Rose**; L. Borchardt; N. Klein; I. Senkovska; T. Freudenberg; Y. Korenblit; G. Yushin; S. Kaskel, *Carbon*, **2010**, 48, 3987-3992.
- 15.) *MOF processing by electrospinning for functional textiles*
M. Rose; B. Böhringer; M. Jolly; R. Fischer; S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.*, **2011**, 13, 356-360.
- 16.) *A new route to porous monolithic organic frameworks via cyclotrimerization*
M. Rose; N. Klein; I. Senkovska; C. Schrage; P. Wollmann; W. Böhlmann; B. Böhringer; S. Fichtner; S. Kaskel, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 711-716.
- 17.) *Hierarchical micro- and mesoporous carbide-derived carbon as high performance electrode material in supercapacitors*
M. Rose; Y. Korenblit; E. Kockrick; L. Borchardt; M. Oschatz; S. Kaskel; G. Yushin, *Small*, **2011**, 7, 1108-1117.
- 18.) *N-Heterocyclic carbene containing element organic frameworks as heterogeneous organocatalysts*
M. Rose; A. Notzon; M. Heitbaum; G. Nickerl; S. Paasch; E. Brunner; F. Glorius; S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 4814-4816.

Buchbeitrag

MOF Shaping and Immobilisation

B. Böhringer; R. Fischer; P. Küsgens; M. R. Lohe; **M. Rose**; S. Kaskel, in: *Application of MOFs*, Ed. D. Farrusseng, Wiley-VCH, eingereicht.

Patent

Microporous, hydrophobic polyorganosilane, method for production and use thereof

S. Kaskel; **M. Rose**, WO 2009103757 A1

S. Kaskel; **M. Rose**, DE 102008011840 A1.

Kongressteilnahmen (Vortrag)

- 05.-07.03.2008 20. Deutsche Zeolith-Tagung, Halle/Saale
„Element-organic frameworks with high permanent porosity“
M. Rose; W. Böhlmann; M. Sabo; S. Kaskel
- 22.09.2008 6. Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchs-Symposium, Freiberg/Sa.
„Element-organic frameworks with high permanent porosity“
M. Rose; W. Böhlmann; M. Sabo; S. Kaskel

- 04.-06.03.2009 21. Deutsche Zeolith-Tagung, Kiel
 „Highly porous polymeric monoliths with hierarchical pore systems“
M. Rose; M.G. Schwab; I. Senkovska; N. Klein; M. Koch; J. Pahnke;
 G. Jonschker; B. Schmitz; M. Hirscher; S. Kaskel
- 25.-26.02.2010 Symposium: Global Challenges for Sustainable Development,
 Rennes/Frankreich
 “New high performance adsorbents based on nanoporous organic
 frameworks”
M. Rose; S. Kaskel
- 06.05.2010 Workshop: Supercapacitors: Materials, Processes and Applications,
 Dresden
 “Ordered mesoporous carbide-derived carbons for supercapacitors”
M. Rose; G. Yushin; S. Kaskel

Kongressteilnahmen (Poster)

- 26.06.-07.07.2006 9th Intensive Programme: Physics and Chemistry of Multifunctional
 Materials (Summer School), Genua, Italien
- 14.-21.03.2007 The NINT-CeNS Winter School on Nanotechnology Convergence,
 Edmonton (Alberta), Kanada
 „Metal-organic frameworks – structure, properties and potential
 applications”
M. Rose; I. Senkovska; M. Sabo; M. Kramer; P. Krawiec; S. Kaskel
- 20.-21.11.2007 Chemical Nanotechnology Talks VIII, Frankfurt/Main
 „Metal-organic frameworks as energy carriers: high pressure
 methane storage in MOFs”
 Posterpreis (2. Platz)
 I. Senkovska; **M. Rose**; S. Kaskel
- 08.-10.10.2008 MOF2008 – 1st International Conference on Metal-Organic
 Frameworks and Open Framework Compounds, Augsburg
 „Element-organic frameworks with high permanent porosity”
M. Rose; W. Böhlmann; M. Sabo; S. Kaskel
 „Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption”
 P. Küsgens; **M. Rose**; I. Senkovska; H. Fröde; A. Henschel; S. Siegle;
 S. Kaskel
- 03.-05.03.2010 22. Deutsche Zeolith-Tagung, München
 „High surface area carbide-derived carbon fibers produced by
 electrospinning of polycarbosilane precursors”
M. Rose; E. Kockrick; I. Senkovska; S. Kaskel
 „Ordered mesoporous carbide-derived carbon as new high
 performance electrode material in supercapacitors”
M. Rose; E. Kockrick; L. Borchardt; Y. Korenblit; G. Yushin; S.
 Kaskel
- 04.-08.07.2010 1st International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe
 „Ordered mesoporous carbide-derived carbon as new high
 performance electrode material in supercapacitors”
M. Rose; E. Kockrick; L. Borchardt; Y. Korenblit; G. Yushin; S.
 Kaskel

Versicherung & Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Technischen Universität Dresden im Zeitraum von August 2007 bis November 2010 unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. Stefan Kaskel angefertigt.

Es haben bisher keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 in der Fassung vom 16. April 2003 sowie gemäß der Änderungssatzung vom 17. Juli 2008 an.

Dresden, 09.03.2011

Marcus Rose