

# Funktionsmaterialien: von harten zu weichen porösen Netzwerken

Arne Thomas\*

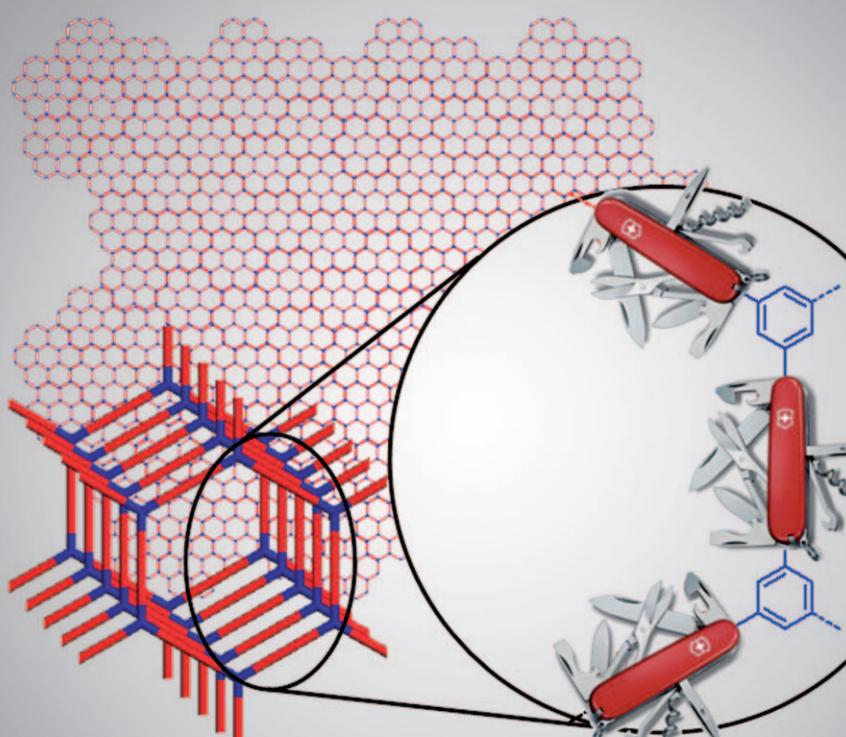
**Stichwörter:**

COFs · Katalyse ·

Mesoporöse Materialien ·

Mikroporöse Materialien ·

PMOs



funktionelle poröse Gerüste

Dieser Aufsatz soll einen Überblick über die jüngsten Entwicklungen auf dem Gebiet der porösen organisch-anorganischen oder rein organischen Funktionsmaterialien geben. Verschiedene Möglichkeiten zum Einbau organischer Gruppen, die eine chemische oder physikalische Funktion aufweisen, in poröse Netzwerke werden diskutiert. Speziell sollen hier Materialien besprochen werden, bei denen die organischen funktionellen Gruppen ein tragender Bestandteil der Porenwände sind. Durch diesen Ansatz kann die Zahl der organischen Gruppen im Netzwerk prinzipiell bis zu dem Punkt erhöht werden, an dem das poröse Material rein organisch wird.

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	8507
<b>2. Funktionelle PMOs</b>	8509
<b>3. Funktionelle meso- und mikroporöse Polymere</b>	8512
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b>	8518
<b>5. Addendum (23. September 2010)</b>	8520

### 1. Einleitung

Neuartige Materialien werden heutzutage gerne als „Funktionsmaterialien“ bezeichnet, wobei der Begriff „Funktion-“ das Potenzial für verschiedene Anwendungen ausdrücken soll – oder auch nur gewählt wird, um der Substanz schon aufgrund der Namensgebung etwas mehr Bedeutung zu verleihen. Tatsächlich wurde die Bezeichnung „Funktionsmaterial“ schon für eine große Zahl verschiedenster Stoffe verwendet, von Flüssigkristallen,<sup>[1]</sup> Organogenen,<sup>[2]</sup> Biomaterialien,<sup>[3,4]</sup> Blockcopolymerkompositen<sup>[5,6]</sup> und organisch-anorganischen Hybridmaterialien<sup>[7]</sup> bis hin zu Silicaten und Zeolithen,<sup>[8]</sup> Metalloxiden,<sup>[9,10]</sup> Halbleitern<sup>[11]</sup> und Metallen.<sup>[12]</sup> Für all diese Materialien ist die gewählte Bezeichnung durchaus zutreffend, da prinzipiell jedes Material in irgendeiner Weise als „funktionell“ angesehen werden kann – tatsächlich ist es weit schwieriger, sich ein Material vorzustellen, das keine irgendwie geartete Funktion aufweist. Die Synthese eines Funktionsmaterials sollte dabei immer mithilfe eines „zielorientierten“ Ansatzes erfolgen, d. h., seine Eigenschaften und die sich daraus ergebende Funktion müssen schon im Voraus so gezielt eingestellt und optimiert werden, dass ein bestimmtes Ziel, meist eine spezielle Anwendung, erreicht werden kann.

Die Funktionen von Materialien können dabei vielfältig sein, wobei eine Unterteilung in chemische und physikalische Funktionen hilfreich ist. Eine chemische Funktion kann z. B. auf der Acidität/Basizität oder dem Koordinationsvermögen eines Stoffes beruhen, eine physikalische Funktion z. B. auf seinen elektrischen und optischen Eigenschaften. Es muss außerdem bedacht werden, dass viele Materialien nur dann eine bestimmte Funktion aufweisen, wenn sie in einer bestimmten Struktur vorliegen oder organisiert sind. Zwei Beispiele sind Flüssigkristalle und Halbleiternanopartikel (Quantenpunkte, Quantum Dots). Die Einführung von Porosität in ein Material – und damit die Vergrößerung seiner Oberfläche – ist ebenfalls ein oft gewählter Ansatz, um die funktionellen Eigenschaften eines Materials zu verbessern oder eine neue Funktion zu generieren. Tatsächlich können nützliche Eigenschaften von Materialien aus der Einführung kleiner Poren und damit großer Oberfläche resultieren oder zumindest gegenüber dem unporösen Material verbessert werden, was zu einer Vielzahl von Anwendungen führt. Verwendung finden poröse Materialien z. B. als Katalysator oder Katalysatorträger,<sup>[13–15]</sup> für die Gassorption und -spei-

cherung,<sup>[16,17]</sup> zur Aufreinigung, als Ionentauscher, als Elektroden,<sup>[18,19]</sup> als Isolationsmaterialien für die Halbleitertechnologie („low-k-Dielektrika“)<sup>[20]</sup> oder als optoelektronische Komponenten.<sup>[21]</sup>

Die herausragende Eigenschaft eines porösen Materials ist seine große Oberfläche und Porosität. Oberfläche und Porosität sind jedoch nicht die einzigen Voraussetzungen, damit ein Material einen bestimmten Zweck erfüllen kann – tatsächlich muss für jede der oben genannten Anwendungen das Material noch über eine weitere, spezielle chemische oder physikalische Funktion verfügen. Für einen Katalysator ist dies offensichtlich: Es muss ein katalytisch aktives Zentrum im Material vorhanden sein. Materialien, die als Ionentauscher, zur Aufreinigung oder zur Trennung von Stoffen verwendet werden, müssen funktionelle Gruppen tragen, die eine spezielle Komponente stärker binden können als die anderen Komponenten in einem Gemisch oder einer Lösung. Eine poröse Elektrode muss aus einem leitfähigen Stoff, ein poröses Material für optoelektronische Anwendungen oft aus einem halbleitenden konstruiert werden. Auf den ersten Blick genügt eine große Oberfläche als Eigenschaft für Materialien, die zur Gasspeicherung über Physisorption Verwendung finden sollen, sodass eigentlich keine weitere spezielle Funktion in das Material eingeführt werden müsste. Dies ist jedoch nur teilweise korrekt, wie am Beispiel der Speicherung von Wasserstoff, eine der zurzeit am intensivsten erforschten Anwendungen poröser Materialien, gezeigt werden kann. Tatsächlich ist eine effiziente Wasserstoffspeicherung eine Grundvoraussetzung, um eine zukünftige nachhaltige Energieversorgung auf Wasserstoffbasis zu ermöglichen.<sup>[22]</sup> Es ist jedoch abzusehen, dass kein Material eine so große Oberfläche haben kann, dass die Mengen an Wasserstoff, wie sie für eine kommerzielle Nutzung z. B. in einem Brennstoffzellenauto benötigt werden, mithilfe reiner Physisorption gespeichert werden können. Auch für diese Anwendung rücken daher nun verstärkt funktionalisierte Materialien in den Mittelpunkt der Forschung. Zum Beispiel wird versucht, durch Einführung von Edelmetallen oder Heteroatomen in

[\*] Prof. Dr. A. Thomas  
Functional Materials, Technische Universität Berlin  
Englische Straße 20, 10587 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: arne.thomas@tu-berlin.de

die porösen Materialien, die Adsorptionsenthalpien des Wasserstoffs an den Porenwänden zu erhöhen, um so höhere Speicherkapazitäten zu erzielen.<sup>[17,23-25]</sup> Auch zur Lösung dieser Fragestellung bietet sich daher ein zielorientierter Ansatz in der Materialsynthese an.

Zur Herstellung eines porösen Funktionsmaterials wird meistens eine Komponente, welche die chemische oder physikalische Funktion ausübt, mit einer zweiten, strukturierten Komponente kombiniert, z.B. indem ein organisches Molekül auf die Oberfläche eines porösen anorganischen Materials aufgebracht wird. Ein solcher Ansatz ist präparativ oft relativ einfach umzusetzen und ermöglicht dabei eine sehr gute Steuerung der chemischen Natur der Porenoberflächen. Tatsächlich wurde inzwischen eine Vielzahl von organischen funktionellen Gruppen an die Porenwände von porösen Materialien, meist mesoporösen Silicaten,<sup>[26-29]</sup> angebunden. Solche organisch-anorganischen Hybridmaterialien können auch in einer Eintopfsynthese hergestellt werden, indem z. B. eine Cokondensation einer Organosilicat- mit einer Silicatvorstufe durchgeführt wird.<sup>[30-32]</sup>

In diesem Aufsatz soll der Schwerpunkt jedoch auf Materialien liegen, in denen die funktionelle organische Gruppe nicht einfach nur auf die Porenoberflächen aufgepropft ist, sondern bei denen die Porenwände selbst zum Großteil aus dieser Gruppe bestehen. Dies bedeutet, dass bei solchen Materialien die organischen Gruppen ein tragender Bestandteil der Porenwand sind, ohne den die Porenstruktur und damit die Oberfläche des Materials kollabieren würden. Dadurch sinkt natürlich der Anteil der anorganischen Komponente in diesen porösen Netzwerken, sodass diese wiederum leichter werden und sich ihre mechanischen Eigenschaften von harten zu weichen Materialien ändern.

Verschiedene Ansätze sind denkbar, um solche Materialien herzustellen: Unter Verwendung von Vorstufen, bei denen zwei Alkoxy silaneinheiten durch eine organische Gruppe verbrückt sind, lassen sich Organosilicate aufbauen, in denen die organischen Einheiten über zwei kovalente Bindungen in die dreidimensionale Netzwerkstruktur der Silicatmatrix eingebunden sind. In diesen Organosilicaten können die organischen Gruppen tatsächlich ein tragender Bestandteil der Porenwand sein, vorausgesetzt es handelt sich um kleine, steife organische Einheiten. Periodische mesoporeße Organosilicate (PMOs) können dabei aus diesen Vorstufen unter Zuhilfenahme von strukturdirigierenden Agen-



Arne Thomas studierte Chemie in Gießen, Marburg und Edinburgh. Seine Promotion führte er bis 2003 am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam/Golm durch. Als AvH-Stipendiat arbeitete er im Anschluss an der University of California, Santa Barbara. 2005 kehrte er als Gruppenleiter an das MPI-KGF zurück. Mitte 2009 nahm er den Ruf an die Technische Universität Berlin für eine Professur für Anorganische Chemie (Funktionsmaterialien) an. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese und Anwendung poröser Materialien, von mesoporösen anorganischen Materialien bis hin zu mikroporösen organischen Netzwerken.

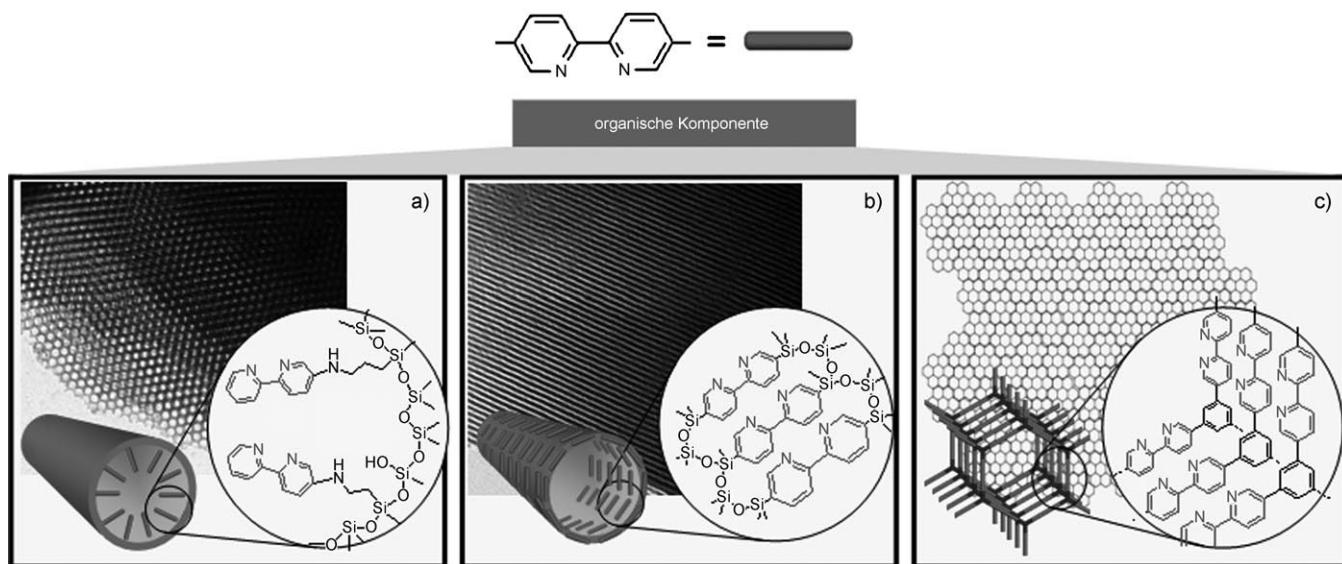
tien (SDA), auch bezeichnet als Template, hergestellt werden. Als Template werden dabei meist supramolekulare Aggregate von ionischen Tensiden oder amphiphilen Blockcopolymeren verwendet. Kürzlich konnte nachgewiesen werden, dass solche Template auch zur Herstellung von mesoporösen, rein organischen Phasen, d.h. mesoporösen Polymeren, Verwendung finden können. Zudem wurden hochporöse, rein organische Materialien beschrieben, bei denen sich die poröse Struktur durch Selbstorganisation der organischen Komponenten aufbaut.

Die Unterscheidung dieser Materialien von anderen, bei denen die organische Komponente auf die Oberfläche eines schon bestehenden porösen Materials aufgebracht wird (Abbildung 1 a), ist dabei weit mehr als Haarspaltereи, da die erstgenannten Materialien gerade dank ihres speziellen Aufbaus einige wichtige Vorteile mit sich bringen:

- 1) Da die funktionelle organische Gruppe ein tragender Bestandteil der Porenwand ist, besteht das Material folglich zu großen Mengen aus der gewünschten Verbindung. Dieser Ansatz sollte es ermöglichen, die Zahl der funktionellen Gruppen pro Gewicht, Volumen und Oberfläche des Materials stark zu erhöhen (Abbildung 1). Zugleich ist eine homogene Verteilung der organischen Gruppen im Material gewährleistet.
- 2) Aus demselben Grund ist sichergestellt, dass die funktionellen Gruppen auch für in die Poren eindringende Substanzen zugänglich sind, ohne dass die Porenkanäle durch die organischen Gruppen verschlossen werden können. So kann dieses Konzept auch für Materialien mit sehr kleinen Poren angewendet werden.
- 3) Da die funktionellen Gruppen tragende Bestandteile der Porenwand sind, müssen sie von Natur aus eine recht starre, stabile Struktur aufweisen, die mindestens über zwei Bindungen in das Netzwerk eingebunden ist. So kann von einer erhöhten chemischen und thermischen Stabilität dieser Gruppen ausgegangen werden. Es sollte dabei jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass, wenn doch ein Abbau der organischen Gruppen geschieht, dies auch direkt zum Zusammenbruch der Struktur/Porosität des Netzwerkes führen muss.

Dank dieser Vorteile können solche Materialien Lösungen für verschiedenste Anwendungsprobleme bieten. So ermöglicht z.B. die große Zahl an funktionellen Gruppen in solchen porösen Materialien die Entwicklung neuer Ansätze für eine der großen Aufgaben der Katalyseforschung: den Brückenschlag zwischen homogener und heterogener Katalyse.<sup>[33,34]</sup> Man kann sich vorstellen, dass ein homogener, organischer oder metallorganischer Katalysator durch geeignete Kondensations- oder Polymerisationsmethoden ein heterogenes, poröses Netzwerk bildet. Da die Porenwände dieses Netzwerkes fast ausschließlich aus dem Katalysator bestehen würden, ist ein solcher Ansatz eine interessante Verknüpfung von homogener mit heterogener Katalyse.

Zum Schluss dieser Einleitung soll noch angemerkt werden, dass dieser Aufsatz nur Netzwerke auf Basis kovalenter Bindungen zum Thema hat. Metall-organische Netzwerke (MOFs) und andere Koordinationsverbindungen sollen hier nicht berücksichtigt werden, auch wenn ganz



**Abbildung 1.** Möglichkeiten zur Einführung organischer Komponenten (hier vertreten durch eine Bipyridyleinheit, die effizient an Metallzentren koordinieren kann) durch a) „Aufpropfen“ auf die Porenwand eines mesoporösen Silikats, b) Einbau in die Porenwand in einem periodischen mesoporösen Organosilikat und c) durch Polymerisation zu einem kovalent gebundenen organischen Netzwerk. Dabei steigt der Gewichtsanteil der Bipyridineinheit von etwa 10 Gew.-% (ausgehend von einer sehr hohen Beladungsdichte) (a) auf 60 (b) bis zu 86 Gew.-% (c).

ähnliche Ansätze zur Einführung von Funktionen in diese Netzwerke beschrieben wurden.<sup>[35–37]</sup> Des Weiteren sollen hier nur Materialien mit kleinen Poren und folglich sehr großen Oberflächen berücksichtigt werden, d. h. mikro- und mesoporöse Materialien.

## 2. Funktionelle PMOs

Ein entscheidender Schritt zur Einführung größerer Mengen an funktionellen organischen Gruppen in ansonsten anorganische poröse Materialien war die Verwendung verbrückter Organosilikatvorstufen vom Typ  $(RO)_3Si-R-Si(OR)_3$  zur Synthese von organisch-anorganischen Hybridmaterialien.<sup>[38–41]</sup> In solchen Materialien ist die funktionelle organische Gruppe über zwei kovalente Bindungen in die Silicatmatrix eingebaut und dementsprechend sehr homogen in den Porenwänden verteilt. Solche verbrückten Organosilikatvorstufen wurden zur Synthese von Aero- und Xerogelen mit spezifischen Oberflächen von bis zu  $1880 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  verwendet.<sup>[42]</sup> Xerogele wurden dabei durch Entfernung des Lösungsmittels nach der Kondensation der Vorstufe hergestellt,<sup>[43,44]</sup> wobei das Material jedoch häufig schrumpfte, sodass das Volumen um bis zu 95 % abnahm. Aerogele wurden dagegen durch Austausch des Lösungsmittels gegen überkritisches  $\text{CO}_2$ <sup>[45,46]</sup> oder durch dessen direkte Verwendung während der Synthese hergestellt.<sup>[47]</sup> Die entsprechenden Materialien weisen ungeordnete Poresysteme mit oftmals relativ breiten Porengrößenverteilungen auf. Eine weit bessere Steuerbarkeit der Porenstruktur und -größe wurde durch den Einsatz von strukturdirigierenden Templates während der Kondensation der Organosilikatvorstufen erreicht. So konnten periodische mesoporöse Organosilicate (PMOs) hergestellt werden.<sup>[48–50]</sup> Als Template wurden dabei meist ionische Tenside oder

amphiphile Blockcopolymeren verwendet, analog zu den SDAs, die zur Herstellung geordneter mesoporöser Silicate eingesetzt werden.<sup>[51,52]</sup> Wie schon für die Aero- und Xerogele gezeigt wurde, können PMOs aus den reinen Organosilikatvorstufen hergestellt werden, ohne dass eine zweite Vorstufe wie Tetraethoxysilan (TEOS) zugegeben werden muss. Werden ausschließlich verbrückte Organosilikatvorstufen verwendet, führt dies zu einer homogenen Verteilung der organischen Gruppen in der Porenwand. Dazu muss die verbrückende organische Gruppe allerdings genügend starr sein, sodass sie zu einem tragenden Bestandteil der Porenwand werden kann. Dass dies der Fall ist, erkennt man oft daran, dass bei einer Calcinierung, also einer Entfernung der organischen Gruppen, die Porenstruktur solcher Netzwerke kollabiert.<sup>[53]</sup> Es wurde bereits eine Vielzahl von organischen Gruppen für die Synthese von PMOs verwendet,<sup>[54–56]</sup> und die daraus resultierenden Materialien wurden für verschiedene Anwendungen, z. B. in der Katalyse, eingesetzt.<sup>[57]</sup>

Für manche der in der Folge beschriebenen Anwendungen funktioneller PMOs ist allerdings fraglich, ob die geordneten Porenstrukturen wirklich einen entscheidenden Vorteil gegenüber den Porenstrukturen von Aero- und Xerogelen mit sich bringen, die mit demselben Vorstufenmolekül herzustellen wären. Tatsächlich scheint die Periodizität der Poren in den PMOs oftmals eher ein zusätzlicher, mehr ästhetischer als praktischer Nebeneffekt zu sein.<sup>[58]</sup> Dennoch wurde die Anwendung von verbrückten, funktionellen Organosilikaten am häufigsten anhand von PMOs untersucht.

In den ersten Arbeiten wurden noch PMOs mit relativ einfachen organischen Gruppen in den Porenwänden beschrieben, z. B. Methyl-, Ethyl-, Ethylen- oder Phenylgruppen,<sup>[48–50,59–63]</sup> die sich kaum durch besondere funktionelle Eigenschaften auszeichneten. Allerdings konnten so mesostrukturierte Materialien hergestellt werden, die hydropho-

ber und weniger spröde waren als die analogen mesoporösen Silicatmaterialien. Dadurch wurde gleichzeitig die hydrothermale und mechanische Stabilität verbessert,<sup>[28]</sup> und es konnte demonstriert werden, dass sich solche Materialien dank ihrer niedrigen Dielektrizitätskonstanten als Isolatoren eignen.<sup>[64,65]</sup>

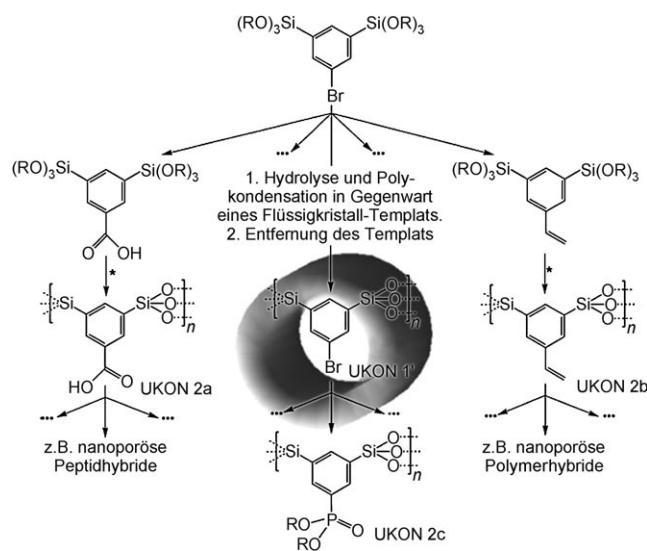
## 2.1. Saure und basische PMOs

Die direkte Verwendung von verbrückten Organosilicatvorstufen, die funktionelle (z. B. saure oder basische) Gruppen tragen, ist anspruchsvoll, da diese die Hydrolyse und Kondensation der Silicatgruppen beeinflussen können. Dennoch wurden PMOs mit Aminogruppen in den Brückeneinheiten beschrieben.<sup>[66,67]</sup> In den dafür verwendeten Vorstufen sind jedoch die Aminogruppen und die Trialkoxysilangruppen über längere, flexible Ketten (z. B. Propylketten) verbunden. Daher können die organischen Gruppen nicht als tragender Teil der Porenwand fungieren, sodass größere Mengen einer reinen Silicatvorstufe, meist TEOS, zugegeben werden müssen, um die Bildung und Erhaltung der Porosität nach Entfernen des Templaats zu gewährleisten. Eine kompaktere Einbindung von Aminogruppen in die Porenwände der PMOs gelang durch eine nachträgliche Funktionalisierung an einem Benzol-verbrückten PMO.<sup>[68]</sup> Die Aminogruppen wurden dabei durch eine Nitrierung der Benzolgruppen und anschließende Reduktion zum Amin erhalten.<sup>[69]</sup> Dass die Funktionalisierung sogar unter drastischen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann ( $H_2SO_4/HNO_3$ ,  $SnCl_2/HCl$ ), ist ein weiterer Beleg für die hohe chemische Stabilität der PMOs. Auf diesem Weg konnten Umsetzungen von bis zu 28% der Benzolgruppen erreicht werden. Die so hergestellten Materialien wurden als fester, basischer Katalysator für Knoevenagel-Kondensationen eingesetzt. Primäre Amine in den Porenwänden eines PMO konnten auch über eine Hydroborierung einer Ethylen-verbrückten Organosilicatvorstufe erhalten werden.<sup>[70,71]</sup> Durch Kondensation der so hergestellten Vorstufe wurde ein PMO mit einer Kohlenstoff-Bor-Einheit in der Porenwand erhalten, die in einem zweiten Schritt einfach mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure in eine primäre Aminogruppe überführt werden konnte.

Eine nachträgliche Funktionalisierung wurde ebenfalls durchgeführt, um saure Sulfonsäuregruppen in die Wände von PMOs einzuführen, z. B. über die Sulfonierung von Benzol-verbrückten PMOs.<sup>[68,72]</sup> Ein weiterer Ansatz beruhte auf einer zweistufigen Umsetzung, bei der zuerst mithilfe einer Diels-Alder-Reaktion an einem Ethylen-verbrückten PMO eine Phenylgruppe in die Porenwand eingebracht wurde, die in der zweiten Stufe mit Schwefelsäure sulfoniert wurde.<sup>[73]</sup> Die so hergestellten Materialien wurden als saure Katalysatoren eingesetzt.

Kürzlich wurde ein weiterer Ansatz beschrieben, der die Bandbreite der Einführung funktioneller Oberflächengruppen in PMOs stark erweiterte: Die Verwendung einer Brombenzol-verbrückten PMO-Vorstufe ermöglichte es, verschiedene funktionelle Gruppen durch einfachen Austausch des Halogenatoms am aromatischen Ring einzuführen.

So gelang die Einführung von Carboxy-, Vinyl- oder Phosphonsäuregruppen in mesoporöse Organosilicate, die als UKON (Schema 1) bezeichnet wurden.<sup>[74,75]</sup> Die Carboxy-



**Schema 1.** Synthese von Carboxy-, Vinyl- und Phosphonsäure-funktionalisierten PMOs (UKON 2a–c).<sup>[74]</sup>

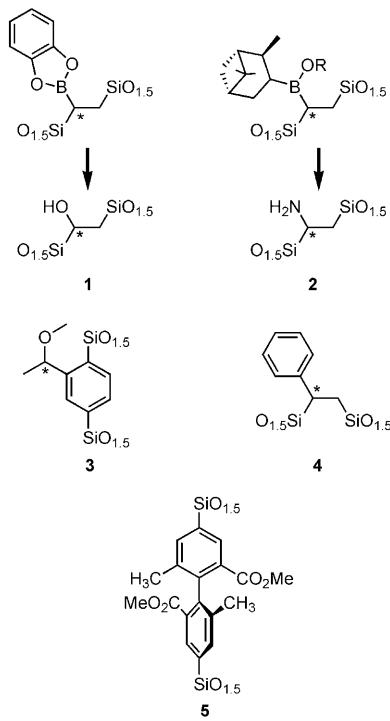
gruppen konnten weiter zu COCl-Gruppen umgesetzt werden, die anschließend mit Aminosäuren reagierten, sodass letztlich PMOs mit chiralen Oberflächen erzeugt wurden. Die Chiralität der Oberfläche wurde durch Adsorption eines chiralen Gases auf der Oberfläche nachgewiesen.

Außerdem sauren und basischen Einheiten wurden auch vollständige metallorganische Komplexe in PMOs eingebracht.<sup>[76–80]</sup> In den dafür verwendeten Vorstufen wurden die Komplexe jedoch über lange, flexible Kohlenwasserstoffketten an die Trialkoxysilangruppen gebunden, sodass wiederum größere Mengen einer reinen Silicatvorstufe zur Erhaltung der Porosität zugegeben werden mussten. Die Einführung eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) als Ligand in die Porenwände eines PMO gelang dagegen auch ohne Verwendung flexibler Brückeneinheiten.<sup>[81]</sup> Mit der reinen, disilylierten Diarylimidazoliumvorstufe und einem Blockcopolymer (Pluronic P123) als Templat konnte dabei ein Material mit einer spezifischen Oberfläche von ca.  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  hergestellt werden, wobei keine definierten Porenstrukturen erhalten wurden. Durch Zugabe von wenig reiner Silicatvorstufe konnte jedoch auch hier ein PMO erhalten werden, das nach Metallbeladung ein vielversprechender Heterogenkatalysator wäre.

## 2.2. Chirale PMOs

Auch die Einführung chiraler Gruppen in PMOs fand in den letzten Jahren immer mehr Interesse. Dieser Ansatz führt zu Materialien, die äußerst vielversprechend für die Anwendung in der enantioselektiven Katalyse oder für Racematspaltungen sind. Wie erwähnt konnten chirale Oberflächen in PMOs durch die Anbindung von Aminosäuren an Carboxy-

funktionalisierte PMOs erhalten werden.<sup>[75]</sup> Chirale metallorganische Komplexe<sup>[76]</sup> und chirale Diaminocyclohexan-, oder Binaphthylderivate und andere chirale Einheiten wurden ebenfalls als Brücken in PMOs verwendet,<sup>[77,82,83]</sup> allerdings nicht als tragender Bestandteil des porösen Netzwerkes. Einige Forschungsgruppen konnten jedoch kürzlich zeigen, dass es auch möglich ist, chirale Zentren direkt in die organischen Brücken von PMOs einzuführen, indem chirale, kurzkettige Organosilicatvorstufen hergestellt wurden (Schema 2). Dies gelang durch die asymmetrische Hydrobo-



**Schema 2.** Chirale organische Gruppierungen, die in die Porenwände von PMOs eingebaut wurden. Die chiralen PMOs wurden alleine mit diesen Vorstufen gebildet, ohne dass eine weitere Silicatvorstufe zugegeben werden musste.

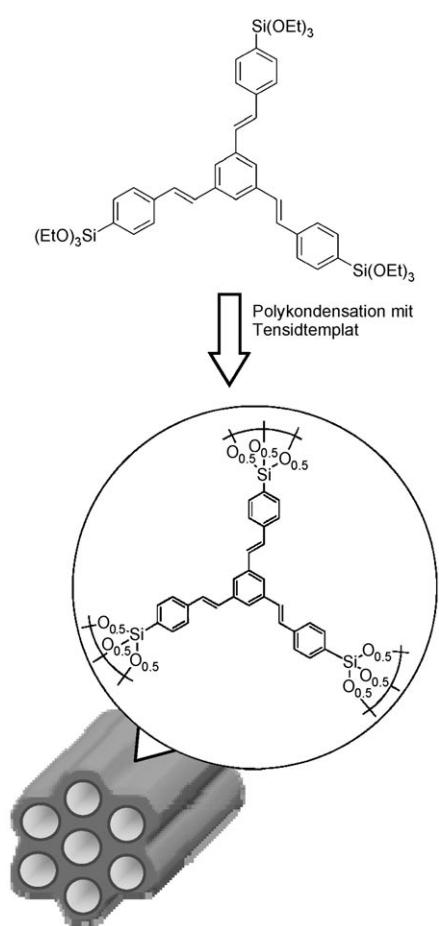
rierung an einer Ethylen-verbrückten Organosilicatvorstufe, die nach Kondensation die weitere Umsetzung zu chiralen Hydroxy- (**1**)<sup>[84]</sup> oder Aminogruppen (**2**)<sup>[85]</sup> ermöglichte. Weitere chirale PMOs wurden durch asymmetrische Hydrierung einer Ketogruppe an einer Phenyl-verbrückten Vorstufe (**3**),<sup>[86]</sup> durch asymmetrische Hydrosilylierung einer Phenylsilyletheneinheit (**4**)<sup>[87]</sup> oder durch Racematspaltung einer axial-chiralen, biphenylverbrückten Vorstufe erhalten (**5**).<sup>[88]</sup> Poröse Organosilicate mit stabiler Porenstruktur konnten unter alleiniger Verwendung dieser Vorstufen hergestellt werden. Dass die Chiralität der Vorstufen auch in die Organosilicate übertragen werden konnte, wurde durch verschiedene Methoden nachgewiesen, z. B. durch Herauslösen der organischen Gruppe aus den Netzwerken mit Flusssäure und Analyse der verbleibenden organischen Gruppe mithilfe von HPLC an chiraler Phase.<sup>[87]</sup> Auch konnte die optische Aktivität der Proben direkt an den PMOs gemessen werden, indem die Pulver entweder in einem isorefraktiven Lö-

sungsmittel<sup>[85,86]</sup> oder als KBr-Presslinge mit Circulardichroismus(CD)-Spektroskopie untersucht wurden.<sup>[88]</sup> Die Zugabe eines unchiralen, sauren Chromophors (Benzoesäure) zum chiralen, Amin-funktionalisierten PMO **2** und eine anschließende CD-Messung zeigten eine induzierte optische Aktivität des Chromophors, wodurch der Nachweis erbracht wurde, dass die chirale funktionelle Gruppe für in die Poren eindringende Substrate zugänglich ist.<sup>[85]</sup> Interessanterweise kann eine solche chirale Übertragung sogar zwischen chiralen und unchiralen Gruppen innerhalb eines einzigen PMO stattfinden. So konnte demonstriert werden, dass in einem PMO, das aus der Kombination eines 4,4'-Bis(triethoxysilyl)biphenyls und der axial-chiralen Biphenylkomponente **5** hergestellt wurde, die chirale Brückengruppe die Struktur der unchiralen Biphenyleinheiten beeinflusst und so zu neuen chiralen Aggregaten innerhalb des Materials führt.<sup>[88]</sup>

### 2.3. PMOs mit konjugierten organischen Brücken

Außer der Nutzung der chemischen Eigenschaften funktioneller organischer Gruppen in den PMO-Porenwänden standen in anderen Arbeiten auch die physikalischen Eigenschaften solcher Gruppen im Mittelpunkt. So wurden größere aromatische Gruppen in PMOs eingeführt und deren optische Eigenschaften untersucht. Die Einbindung von Chromophoren als Brückeneinheit in PMOs ist ein wichtiges Ziel, da die PMO-Architektur die Immobilisierung einer großen Menge des jeweiligen Chromophors ausschließlich in den Porenwänden ermöglicht, während die Porenkanäle zugänglich für weitere Komponenten bleiben; so können Materialien mit definierten, räumlich begrenzten Regionen mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften hergestellt werden.<sup>[89]</sup> Einige PMOs wurden beschrieben, die aus 100 % der PMO-Vorstufe mit einem verbrückenden Chromophor synthetisiert wurden.<sup>[90–92]</sup> Cornelius et al. zeigten, dass durch Verlängerung des  $\pi$ -Systems der organischen Gruppe oder durch Einbringen von Heteroatomen in das  $\pi$ -System die Absorptionseigenschaften von solchen PMOs gezielt eingestellt werden können.<sup>[93]</sup> Ein interessanter Effekt der Strukturumgebung des Chromophors wurde für 2,6-Naphthyl-verbrückte PMOs beobachtet, die sowohl mit amorphen als auch mit kristallinen Porenwänden hergestellt werden konnten.<sup>[94]</sup> Während für die amorphe Form eine breite Emissionsbande der Fluoreszenz gefunden wurde (ein Zeichen für die Bildung von Excimerkomplexen), zeigte die kristalline Form ein scharfe Emissionsbande, die der Fluoreszenz der isolierten Naphthylgruppe zugeschrieben wurde. Diese Messungen belegten daher, dass die Naphthylgruppen im kristallinen Material isoliert vorliegen, auch wenn dies eigentlich der Erwartung widerspricht, da man gerade im kristallinen Material von einer dichten Packung in der Porenwand ausgehen würde. Dieser Widerspruch wurde damit erklärt, dass das dreidimensional geordnete, steife Silicatnetzwerk die räumliche Anordnung der Naphthalinringe in lateralen Abständen fixiert, die größer sind als der Abstand, der für die Wechselwirkung der Ringe zur Bildung eines Excimerkomplexes nötig wäre.

In manchen Fällen kann eine sehr hohe Beladung der Porenwände auch eine nachteilige Wirkung auf die optischen Eigenschaften der eingebauten Chromophore haben, z. B. durch Fluoreszenzlösung. Daher wurde die Beladung der Chromophore in PMOs oft durch die Zugabe weiterer Silicat- oder PMO-Vorstufen ohne weitere funktionelle organische Gruppen absichtlich verringert.<sup>[95–97]</sup> Während eine hohe Chromophorenkonzentration Nachteile für die optischen Eigenschaften haben kann, ist sie von Vorteil, wenn ein Ladungstransport zwischen solchen Gruppen genutzt werden soll. In diesem Fall ist gerade eine hohe und homogene Konzentration der funktionellen Gruppe notwendig, um einen guten Ladungstransport durch das gesamte Material zu gewährleisten. Kürzlich konnten Mizoshita et al. zeigen, dass ein mesostrukturiertes, Phenylenvinylen-verbrücktes Organosilicat, das ausschließlich aus der  $\pi$ -konjugierten Vorstufe hergestellt wurde (Schema 3), eine gute Lochleitung in den Porenwänden aufweist, mit Mobilitäten um  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (einem Wert, der vergleichbar mit jenem von  $\pi$ -konjugierten amorphen Polymeren ist).<sup>[98]</sup>



**Schema 3.** Herstellung eines mesostrukturierten Organosilicats mit elektroaktiven Phenylenvinylenbrücken, die zur Lochleitung in den Porenwänden verwendet werden können.<sup>[98]</sup>

## 2.4. Von porösen Organosilicaten zu porösen Polymeren

Wie anhand dieser Beispiele deutlich wird, ermöglichen PMOs die Immobilisierung von weit mehr funktionellen organischen Gruppen in einem Material, als es durch Aufpropfen der Gruppen auf die Porenwände eines porösen Silicats möglich wäre. Da die organischen Gruppen die Träger der Funktion sind, wurde verständlicherweise nach Wegen gesucht, den Anteil der organischen Gruppen gegenüber den anorganischen Anteilen in den porösen Netzwerken sogar noch weiter zu erhöhen. Dies gelang durch die Synthese neuer PMO-Vorstufen, bei denen jedes Siliciumatom nicht nur an eine, sondern an zwei oder sogar drei verbrückende organische Gruppen angebunden ist. Beispiele hierfür sind die Verwendung der ringförmigen Vorstufe  $[\text{SiCH}_2(\text{OEt})_2]_3$ <sup>[99]</sup> oder dendritischer Vorstufen mit kondensierbaren Alkoxyisilangruppen auf der äußeren Schale.<sup>[100]</sup> Mithilfe von Templaten konnten auch solche Vorstufen zu hochgeordneten, mesoporösen Dendrisilicaten (PMDs) kondensiert werden. Die Kombination aus Porosität und hohem organischen Anteil ermöglichte die Herstellung von Materialien mit sehr niedriger Dielektrizitätskonstante, die damit als low-k-Dielektrika geeignet sind. Auch die chemische Funktionalisierung solcher Materialien gelang, indem ein Proton der verbrückenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen gegen ein Halogenatom ausgetauscht wurde.

Eine weitere Steigerung des Anteils der organischen Gruppen in den Netzwerken kann, diesem Konzept folgend, letztlich nur noch durch Verwendung von Bausteinen des Typs  $\text{SiR}_4$  (mit R als Brücke) ermöglicht werden. Da eine solche Vorstufe jedoch keine Alkoxyisilangruppen mehr enthält, kann die Kondensation solcher Bausteine natürlich nicht mehr über Sol-Gel-Ansätze erfolgen, wie bei der PMO-Synthese. Darüber hinaus sind solche Vorstufen natürlich je nach organischem Rest R so hydrophob, dass keine günstigen Wechselwirkungen mit Tensiden mehr auftreten, sodass keine Templat-gesteuerte Synthese eines porösen Materials möglich ist. Die Methoden zur Herstellung poröser Materialien mit  $\text{SiR}_4$ -Bausteinen unterscheiden sich daher auch maßgeblich von denen zur Synthese der (Organos)ilicate.<sup>[101,102]</sup> In diesen „Element-organischen Netzwerken“ (EOFs) sind die Siliciumatome über vier organische Gruppen verbrückt, wobei die Porosität nicht durch ein Templat, sondern intrinsisch durch die steife, aber sehr offene Gerüststruktur erzeugt wird, die aus der Verknüpfung der tetraedrischen  $\text{SiR}_4$ -Einheiten resultiert. Das Siliciumatom in diesen Netzwerken kann prinzipiell natürlich auch durch ein Kohlenstoffatom ersetzt werden, sodass letztlich rein organische Materialien entstehen, die als poröse Polymere oder organische Netzwerke bezeichnet werden.

## 3. Funktionelle meso- und mikroporöse Polymere

### 3.1. Funktionelle mesoporöse Polymere

Die Synthese von meso- und mikroporösen Polymeren ist in der letzten Zeit zu einem aktiv bearbeiteten Forschungsfeld geworden, da diese Materialien ihre anorganischen Ge-

genstücke, z.B. mesoporöse Silicate oder Zeolithe, in einer Vielzahl von Anwendungen ergänzen können. Dies ist besonders für Anwendungen der Fall, bei denen Eigenschaften wie ein geringes Gewicht oder eine erhöhte Elastizität des Materials vorteilhaft sind. Da das gesamte poröse Netzwerk aus organischen Komponenten aufgebaut ist, hat es naturgemäß irgendeine Art von funktioneller organischer Gruppe in der Porenwand. Hier sollen jedoch nur solche Materialien berücksichtigt werden, die der Definition als funktionelle organische Netzwerke im Kontext dieses Aufsatzes gerecht werden, d.h., deren Zusammensetzung so gewählt wurde, dass sie eine bestimmte Eigenschaft aufweisen und damit einen bestimmten Zweck erfüllen können. Mesoporöse Polybenzimidazole (mp-PBI) sind hierfür ein gutes Beispiel (Abbildung 2).<sup>[103]</sup> Diese Polymere wurden durch Polykon-

tionelles poröses Netzwerk, denn es enthält eine definierte funktionelle organische Einheit (Benzimidazol) in der Porenwand, die eine spezielle Eigenschaft (Basizität) aufweist, die wiederum für eine spezifische Anwendung (Bindung an Phosphorsäure für protonenleitfähige Membranen) genutzt werden kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die Einführung einer definierten, nanoskaligen Zweiphasenstruktur in das PBI/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-System die Protonenleitfähigkeit beträchtlich verbessert. Dazu wurde die Leitfähigkeit des Materials mit der eines nichtporösen PBI verglichen, das mit derselben Menge Phosphorsäure beladen wurde. Die Protonenleitfähigkeit konnte in den porösen Systemen über die Porosität und den Vernetzungsgrad des im ersten Schritt gebildeten mp-PBI gesteuert werden, was die Synthese von Materialien ermöglichte, die auch noch bei hohen Temperaturen (ca. 180 °C) und bei 0 % Luftfeuchtigkeit eine hohe Protonenleitfähigkeit aufwiesen.<sup>[104]</sup> Die funktionellen basischen Gruppen im mp-PBI wurden zudem für katalytische Anwendungen genutzt, z.B. für Knoevenagel-Kondensationen von Aldehyden mit Malonsäurederivaten.<sup>[105]</sup>

Die Anwendung eines „harten“ Templaats, wie der im Beispiel verwendeten Silicatnanopartikel, hat einige Vorteile, besonders für den Aufbau organischer Strukturen.<sup>[106]</sup> Es handelt sich dabei allerdings um eine relativ arbeits- und zeitintensive Methode, die mehrere Herstellungsschritte umfasst. Ein einfacheres Verfahren zur Synthese mesoporöser Polymere wurde von Zhao et al. beschrieben; diese verwendeten Blockcopolymere (Pluronics) als „weiche“ Tempalte zur Synthese von hochgeordneten mesoporösen Phenolharzen (bezeichnet als „FDU“).<sup>[107–109]</sup> Zeitgleich zu diesen Arbeiten gelang Ikkala et al. der Nachweis, dass die Selbstorganisation von funktionellen Blockcopolymeren, hier Polystyrol-*block*-poly-4-vinylpyridin, zur Herstellung von mesoporösen Phenolharzen genutzt werden kann.<sup>[110]</sup> Beide Wege führen zu mesoporösen Phenolharzen mit großen spezifischen Oberflächen (550–650 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Diese Harze konnten durch Carbonisierung in mesoporöse Kohlenstoffe überführt werden.<sup>[107–109]</sup> Phenolharze enthalten als funktionelle Gruppen vor allem Hydroxygruppen oder Phenoleinheiten, sodass für bestimmte Anwendungen (z.B. als Katalysatorträger) keine allzu große Verbesserung der funktionellen Eigenschaften gegenüber denjenigen mesoporösen Silicate zu erwarten ist. Dennoch wurden solche Harze als Träger für Metalle und Metalloxide verwendet; für die erhaltenen Katalysatoren wurde eine hohe chemische und mechanische Stabilität beschrieben, und eine Auswaschung der metallischen Spezies wurde weitgehend verhindert.<sup>[111,112]</sup> Die Hydroxygruppen in den Phenolharzen könnten natürlich Zentren für eine weitere Funktionalisierung sein, jedoch wurden bisher vor allem die aromatischen Gruppen in den Harzen für diesen Zweck verwendet. So wurden funktionalisierte Phenolmonomere mit Formaldehyd unter Verwendung von Polymer templaten zu mesoporösen Phenolharzen mit Carboxy-, Sulfonsäure- oder Aminfunktionen in den Porenwänden umgesetzt.<sup>[113]</sup> Die so hergestellten Materialien weisen eine hohe Dichte an funktionellen Gruppen in den Porenwänden auf und wurden für verschiedene Anwendungen eingesetzt. Zum Beispiel wurden Silberionen auf den Porenwänden eines

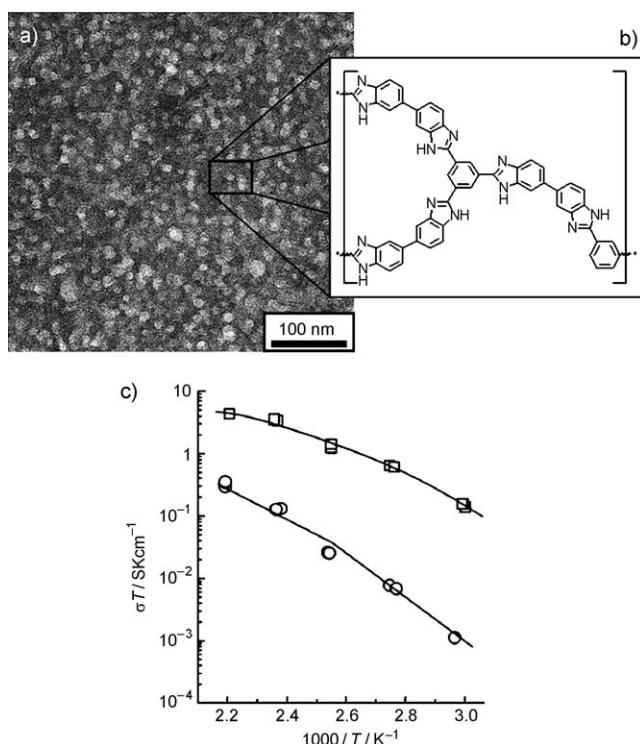


Abbildung 2. a) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahme und b) Strukturformel eines mesoporösen, vernetzten PBI; c) Protonenleitfähigkeit eines mit Phosphorsäure beladenen nichtporösen (○) und eines mesoporösen PBI (□).<sup>[103,104]</sup>

densation eines aromatischen Tricarbonsäureesters mit einem Diaminobenzidin in Gegenwart von Silicatnanopartikeln als Templaats hergestellt. Nach der Bildung des Netzwerkes und Entfernung des Silicattemplaats wurden vernetzte Polybenzimidazole mit einem Porendurchmesser von 12 nm und spezifischen Oberfläche von etwa 200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> erhalten. Die Benzimidazolgruppe führt dabei nicht nur zur Bildung sehr steifer, aromatischer Netzwerke, sondern auch zum Einbau basischer funktioneller Gruppen in das Netzwerk. Diese Materialien wurden nach Beladung mit Phosphorsäure auf ihre Anwendbarkeit als protonenleitfähige Membranen getestet. Das mp-PBI erfüllt also alle Voraussetzungen für ein funk-

Carboxy-funktionalisierten und (zur Kontrolle) auf einem nichtfunktionalisierten mesoporösen Phenolharz adsorbiert. Nach Reduktion des Metalls in beiden Materialien zeigte sich, dass sich auf dem funktionalsierten Polymer kleinere Silbernanopartikel gebildet hatten, die außerdem besser im Material verteilt waren.<sup>[113]</sup> Sulfonsäure-funktionalisierte, mesoporöse Phenolharze wurden auch durch eine nachträgliche Sulfonierung mesoporöser Phenolharze mit unterschiedlicher Porenstruktur (FDU-15 (*P6mmm*) und FDU-14 (*Ja3d*)) hergestellt. Beachtliche Mengen an Sulfonsäurefunktionen (2 mmol g<sup>-1</sup>) konnten an die Porenwände angebunden werden, ohne dass sich die Porenstruktur wesentlich änderte (Abbildung 3).<sup>[114]</sup>

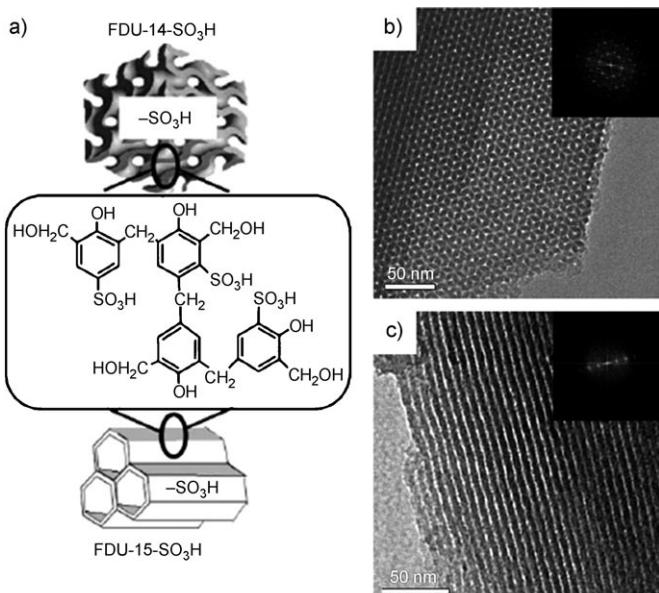
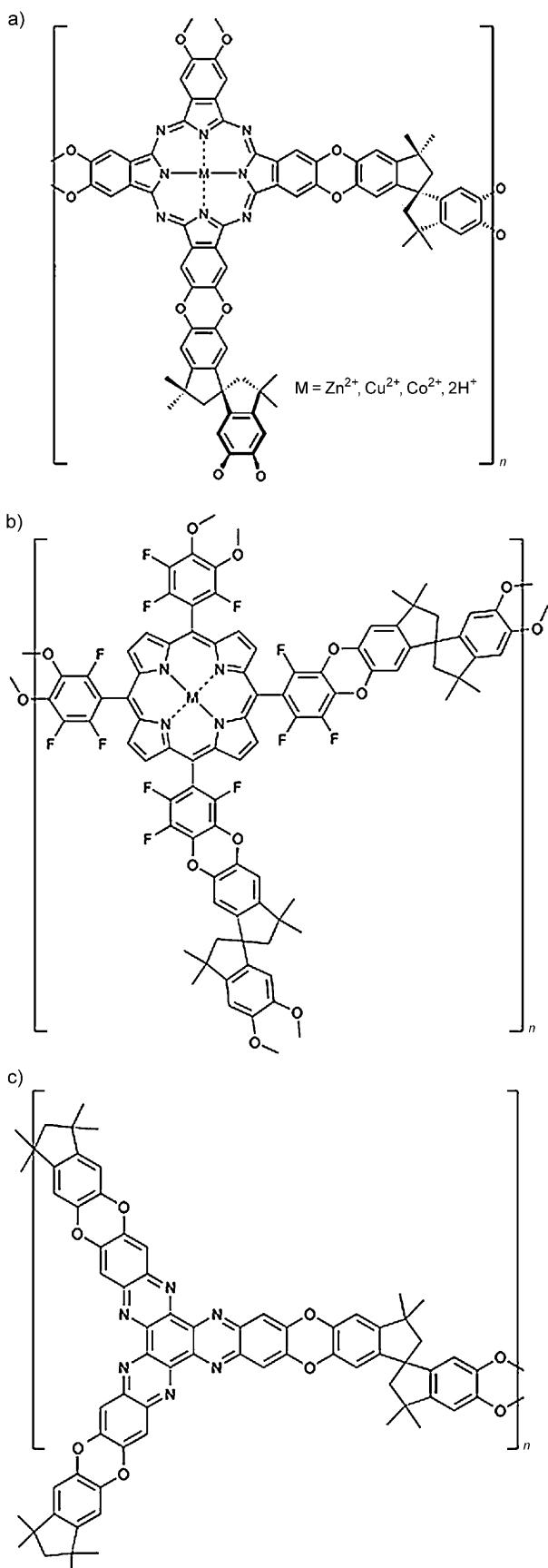


Abbildung 3. a) Mesostruktur und chemische Struktur von Sulfonsäure-funktionalisierten mesoporösen Phenolharzen sowie TEM-Aufnahmen von Sulfonsäure-funktionalisiertem b) FDU-14 und c) FDU-15; Einschübe: Elektronenbeugung an den mesoporösen Harzen.<sup>[114]</sup>

Solche Sulfonsäure-funktionalisierten, mesoporösen Polymere wurden als Heterogenkatalysatoren in säurekatalysierten Reaktionen wie der Beckmann-Umlagerung getestet, in denen sie aktiver waren als kommerzielle saure Harze oder Zeolithe.<sup>[114]</sup> Eine Serie von Amino-funktionalisierten mesoporösen Phenolharzen mit verschiedenen Mesostrukturen wurde durch eine zweistufige Synthese hergestellt, indem zuerst eine Chlormethylierung und anschließend eine Aminierung an den aromatischen Ringen durchgeführt wurde. Die entstehenden Materialien zeigten eine gute Aktivität für Amin-katalysierte Reaktionen wie die Knoevenagel-Kondensation.<sup>[115]</sup> Weiche Template wurden kürzlich auch für die Synthese von mesoporösen Harzen mit neuen chemischen Zusammensetzungen verwendet. So konnten geordnete, mesoporöse Melaminharze unter Verwendung der Vorstufe Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) und Pluronic-Blockcopolymeren als Templat hergestellt werden.<sup>[116]</sup> Aufgrund ihrer chemischen Struktur weisen diese mesoporösen Melaminharze einen hohen Anteil an funktionellen basischen Gruppen auf.

### 3.2. Funktionelle mikroporöse Polymere

In den letzten Jahren wurde ein weiterer, templatfreier Ansatz zur Herstellung poröser Polymere entwickelt, der einige Ähnlichkeiten zur Synthese von MOFs aufweist. Auch hier werden strukturdirigierende Einheiten verwendet, die als Knoten oder Tektone bezeichnet werden. Anders als bei den MOFs werden jedoch keine Metalle oder Metalcluster als Tektone verwendet, sondern steife Moleküle mit mehreren funktionellen Gruppen, die eine zwei- oder dreidimensionale Ausrichtung aufweisen. Über diese funktionellen Gruppen können die Tektone entweder direkt oder über zusätzliche lineare Brückeneinheiten kovalent miteinander verbunden werden.<sup>[117]</sup> Die so hergestellten porösen Polymernetzwerke nennt man „Polymere mit intrinsischer Mikroporosität“ (PIM) oder, bei Verwendung aromatischer Systeme, „konjugierte mikroporöse Polymere“ (CMP). Da die Strukturen vollständig kovalent gebunden sind, sind solche Polymere chemisch sehr stabil. Eine nachträgliche Funktionalisierung solcher Netzwerke sollte daher prinzipiell möglich sein, wenn auch bisher noch kein solcher Ansatz beschrieben wurde. Tektone und Brückeneinheiten unterschiedlicher Struktur können über eine Vielzahl von chemischen Bindungen miteinander verknüpft werden, sodass die funktionelle Eigenschaft alternativ bereits während der Synthese in das Netzwerk eingeführt werden kann. Für PIMs wurde dies schon in einem der ersten Berichte über solche Netzwerke demonstriert. Porphyrin- und Phthalocyaninkomplexe wurden dabei mit einem Spirobisindan zu porösen Polymernetzwerken umgesetzt (Schema 4a,b). Die Porphyrinnetzwerke hatten eine spezifische Oberfläche von 980 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.<sup>[118]</sup> Für die Phthalocyaninnetzwerke wurden spezifische Oberflächen von 895, 750, 489 und 535 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> gefunden, je nachdem ob sie mit Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> beladen wurden oder unbeladen vorlagen.<sup>[119]</sup> Dasselbe Prinzip zum Aufbau poröser organischer Netzwerke wurde auch genutzt, um Hexaaazatrinaphthylen(Hatn)-Einheiten einzuführen (Schema 4c).<sup>[120]</sup> Die Stickstoffsubstituenten der Hatn-Einheit können ebenfalls sehr gut Metallionen koordinieren. Durch Mischen des Polymers mit einer Lösung von Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) konnte dementsprechend ein Polymer erhalten werden, in dem sogar etwas über drei Mol (3.3 Äquivalente) Palladiumdichlorid pro Hatn-Einheit adsorbiert wurden. Anhand dieser ersten Beispiele für Netzwerk-PIMs konnte so demonstriert werden, dass es möglich ist, kovalent gebundene organische Netzwerke mit hohen Porositäten und Oberflächen zu erzeugen, die gleichzeitig funktionelle Einheiten, z. B. Liganden oder sogar komplexe metallorganische Komplexe, als tragenden Teil der Porenwand enthalten. Der hohe Anteil an funktionellen Gruppen, der so in die Materialien eingebracht werden kann (genauer gesagt besteht die Porenwand hier fast ausschließlich aus der funktionellen Gruppe) machen solche Materialien vielversprechend für die heterogene Katalyse. Ein mit Cobalt beladenes Phthalocyaninnetzwerk zeigte z. B. eine gute katalytische Aktivität für die Zersetzung von Wasserstoffperoxid oder für die Oxidation von Cyclohexen zu Cyclohexen-1-on.<sup>[121]</sup> Das PIM aus Hatn-Einheiten katalysierte nach Beladung mit Pd<sup>2+</sup> effektiv eine Suzuki-Aryl-Aryl-Kupplung. Auch wenn im ersten Durchgang ein Aus-



**Schema 4.** Polymere mit intrinsischer Mikroporosität auf Basis von a) Phthalocyanin, b) Porphyrin und c) Hexaazatrinaphthylenen.<sup>[118–120]</sup>

waschen des  $\text{Pd}^{2+}$  beobachtet wurde, stabilisierte sich der Gehalt des Metalls im Netzwerk in den folgenden Durchgängen.<sup>[122]</sup>

Aus Thiopheneinheiten aufgebaute, konjugierte, mikroporöse Polymere, die über eine oxidative Polymerisation von 1,3,5-Tris(thienyl)benzol hergestellt worden waren, wurden ebenfalls als Katalysatorträger verwendet.<sup>[123]</sup> Diese mikroporösen Netzwerke, mit spezifischen Oberflächen bis zu  $1060 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  tragen eine große Menge an Thiosubstituenten (S-Gehalt: 26.4 Gew.-%). Da die Thiopheneinheiten einen tragenden Teil des Netzwerkes darstellen, sind sie für Ionen und Moleküle, die in das Poresystem eindringen, sehr gut erreichbar. Durch Imprägnierung der Netzwerke mit einer Palladiumsalzlösung und anschließende Reduktion konnten Metallbeladungen bis zu 15 Gew.-% erreicht werden. Dabei wurden Palladiumnanopartikel mit einer engen Größenverteilung und einem Durchmesser von durchschnittlich 1.5 nm erzeugt, die homogen im Netzwerk verteilt waren. Erste Katalysetests zeigten eine gute Aktivität der so hergestellten Katalysatoren für die Hydrierung von Diphenylacetylen zu 1,2-Diphenylethan.

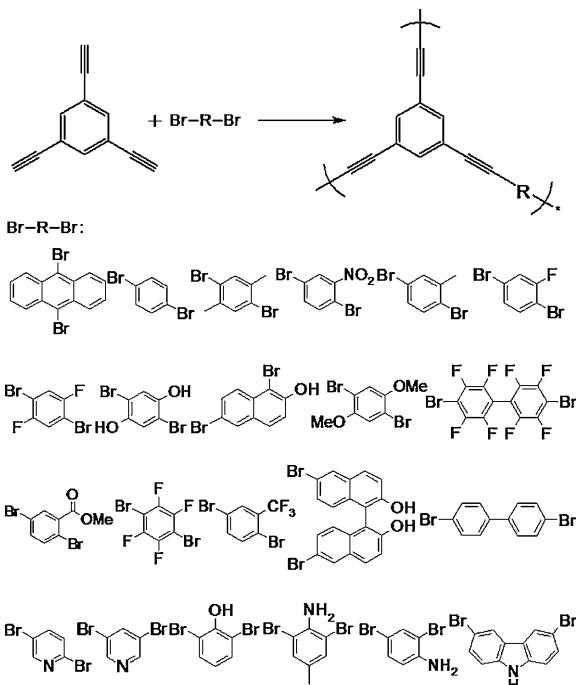
Werden aromatische Monomere über C-C-Kupplungen wie die Sonogashira-,<sup>[124–126]</sup> Suzuki<sup>[127]</sup> oder Yamamoto-Reaktion<sup>[128]</sup> polymerisiert, werden konjugierte mikroporöse Polymernetzwerke (CMPs) erhalten.<sup>[129]</sup> Die konjugierte Struktur solcher Netzwerke könnte z. B. im Bereich der organischen Elektronik genutzt werden. Poröse Netzwerke, die durch Verknüpfung von Spirobifluoren hergestellt wurden, zeigten z. B. eine intensive blaue Photoemission.<sup>[127,128]</sup> Tektonen, wie sie zur Synthese der CMPs Verwendung finden, werden auch seit längerem zur Synthese von anderen  $\pi$ -konjugierten zwei- oder dreidimensionalen Architekturen, z. B. sternförmigen oder dendritischen Molekülen, eingesetzt. Solche verzweigten Moleküle wurden in organischen optoelektronischen Bauelementen, von OLEDs zu organischen Solarzellen,<sup>[130–133]</sup> eingesetzt und haben dabei den Vorteil, dass ihre Löslichkeit durch den verzweigten Aufbau erhöht und ihre Tendenz zur Kristallisation verringert wird. Für ein CMP wurde bisher noch keine solche Anwendung beschrieben. Da jedoch die beiden Ansätze – die Synthese verzweigter, konjugierter Moleküle und die Synthese konjugierter, poröser Netzwerke – ganz ähnliche Synthesewege beschreiben, würde es nicht überraschen, wenn sie sich irgendwann in der Mitte trafen. Ein großer Vorteil von CMPs in optoelektronischen Anwendungen wäre, dass durch ihre Porosität die Infiltrierung einer zweiten Phase (z. B. eines Farbstoffs oder eines Loch-/Elektronenleiters) in das konjugierte Netzwerk sehr einfach ist, was zu definierten, interpenetrierenden Netzwerken führen könnte. Allerdings muss es dazu gelingen, poröse konjugierte Polymeren in Form von Filmen auf Elektroden herzustellen, eine schwierige Syntheseaufgabe. Mögliche Ansätze hierfür sind die Synthese löslicher PIMs<sup>[134–138]</sup> mit konjugierter Struktur, die mithilfe von Schleuder- oder Tauchbeschichtung auf die Elektroden aufgebracht würden, oder die direkte Abscheidung von CMPs auf Elektroden durch Elektropolymerisation von konjugierten Tektonen.

Die Yamamoto-Kupplung, die schon erfolgreich für die Verknüpfung von Spirobifluorenmonomeren eingesetzt

worden war,<sup>[128]</sup> wurde kürzlich auch zur Kupplung eines weiteren Monomers, Tetrakis(4-bromphenyl)methan, angewendet. Das Ergebnis war beeindruckend: Ben et al. konnten zeigen, dass ein aus diesem Monomer hergestelltes Polypheylennetzwerk (PAF-1; PAF = porous aromatic framework) eine zuvor unerreichte BET-Oberfläche von  $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Langmuir-Oberfläche  $7100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) aufweist.<sup>[139]</sup> Dieser Wert übersteigt die Abmessungen der spezifischen Oberflächen aller bisher beschriebenen Materialien, seien es kristalline MOFs<sup>[140]</sup> oder kovalent gebundene organische Netzwerke (COFs; siehe Abschnitt 3.3).<sup>[141]</sup> Das so hergestellte Material zeigte erwartungsgemäß auch eine sehr hohe Aufnahme von anderen Gasen, z.B. von  $\text{H}_2$  (10.7 Gew.-% bei 77 K, 48 bar) und  $\text{CO}_2$  (1.3 g g<sup>-1</sup> bei 298 K, 40 bar). Die große Oberfläche und Porosität von PAF-1 wurde einer teilweise diamantartigen Ordnung des Polymernetzwerks zugeschrieben, wenn auch Röntgenbeugungsmessungen auf eine weitgehend amorphe Struktur ohne weitreichende Ordnung hindeuteten. Trewin und Cooper konnten später zeigen, dass eine so große Oberfläche auch mit einer amorphen Struktur des Netzwerkes vereinbar ist, geht man von einem ausgedehnten „Silicatanologen“ Strukturmodell aus.<sup>[142]</sup> Diese experimentellen und theoretischen Befunde sprechen gegen die vorherige Annahme, dass sehr große Oberflächen nur durch molekulare Netzwerke mit hoher, weitreichender Ordnung zu erreichen seien. Die Entdeckung von PAF-1 durch Ben et al. ebnet dabei neue Wege hin zu funktionellen mikroporösen Polymernetzwerken mit außergewöhnlich großen Oberflächen.

Die Syntheseroute zu CMPs auf Basis von Polyarylethylenen über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung<sup>[124]</sup> wurde kürzlich für eine erste systematische Studie zum Einbau funktioneller organischer Moleküle in poröse organische Netzwerke genutzt. Dawson et al. stellten dazu eine Vielzahl von CMPs über die Sonogashira-Hagihara-Kupplung her, ausgehend von 1,3,5-Triethylenbenzol und einer Reihe von funktionalisierten Dibromarenen (Schema 5).<sup>[143]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass sich die Eigenschaften des Netzwerks durch Wahl des Monomers steuern lassen. So konnte z.B. die Adsorption von Farbstoffmolekülen in den Netzwerken durch die Steuerung der Hydrophobie der Porenwände eingestellt werden. Damit ist es nun möglich, Netzwerke mit großen Oberflächen herzustellen, deren Eigenschaften für eine bestimmte Anwendung, z.B. als Katalysatorträger oder als Trennmaterial, maßgeschneidert werden können. Eine aktuelle Arbeit von Wang et al. veranschaulicht dies sehr schön: Eine Troegersche Base wurde dabei als funktionelle Gruppe in ein mikroporöses Netzwerk eingebaut.<sup>[144]</sup> Das erhaltene Netzwerk wies eine spezifische Oberfläche von  $750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und eine Porosität von  $0.74 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  auf und wurde als Katalysator für die Addition von Diethylzink ( $\text{Et}_2\text{Zn}$ ) an 4-Chlorbenzaldehyd verwendet. Das Netzwerk zeigte dabei eine katalytische Aktivität ähnlich jener der freien Troegerschen Base in einer homogenen Katalyse. Diese Arbeit demonstriert, wie ein Zusammenwachsen von homogener und heterogener Katalyse mithilfe solcher porösen Netzwerke erreicht werden kann.

Mikroporöse Polymernetzwerke mit einem hohen Anteil an Aminogruppen konnten durch die Reaktion von Melamin mit verschiedenen Di- und Trialdehyden hergestellt werden,



**Schema 5.** Monomere, die als Brücken in konjugierte mikroporöse Netzwerke mithilfe der Sonogashira-Hagihara-Kupplung eingebaut werden können.<sup>[143]</sup>

die eine Reihe von hochvernetzten, mikroporösen Aminalnetzwerken mit BET-Oberflächen von bis zu  $1377 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bildeten.<sup>[145]</sup> Dank ihrer Struktur enthalten diese Netzwerke bis zu 40 Gew.-% Stickstoff. Durch eine vergleichbare Schiff-Basen-Chemie, die jedoch zu Imin- statt Aminalnetzwerken führte, konnten sogar kristalline organische Netzwerke hergestellt werden. Dazu wurde das tetraedrische Monomer Tetra(4-anilinyl)methan mit der linearen Brücke Terephthalaldehyd zu einem Material mit einer ausgedehnten dreidimensionalen Gerüststruktur umgesetzt (COF-300).<sup>[146]</sup>

### 3.3. Funktionelle kovalent gebundene organische Netzwerke<sup>[3]</sup>

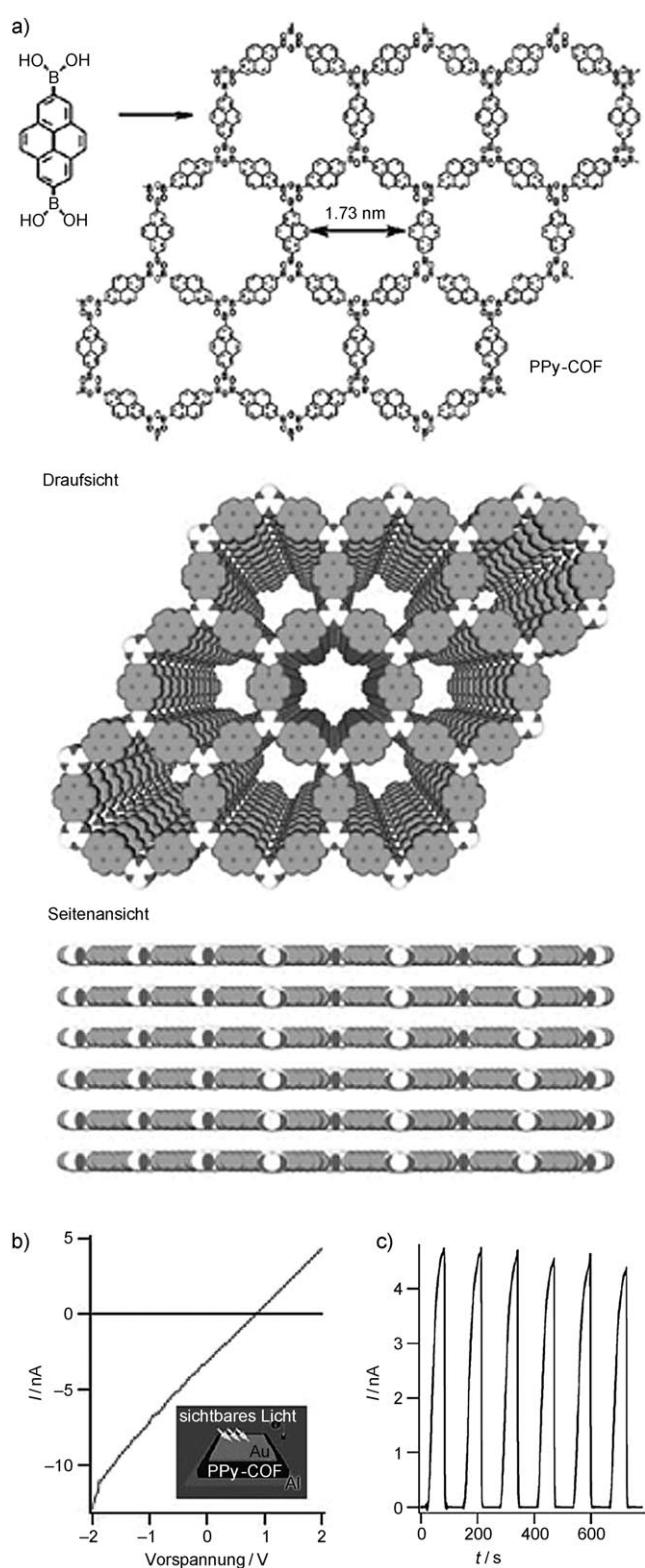
Prinzipiell ist es für die Synthese eines kovalent gebundenen organischen Netzwerks (COF), d.h. eines mikroporösen Polymernetzwerkes mit einer geordneten, kristallinen Struktur, notwendig, dass die Kondensationsreaktion in einer reversiblen und dynamischen Weise durchgeführt wird. Die chemischen Bindungen des sich bildenden Polymernetzwerkes müssen sich also reversibel öffnen und schließen, bis sich letztlich die thermodynamisch (meta)stabile, d.h. kristalline Struktur bildet. Dies wird z.B. durch die Reversibilität der Reaktion zur Schiff-Base im COF-300-Netzwerk ermöglicht.

Um COFs zu erhalten, müssen also kovalente Bindungen identifiziert werden, die relativ schwach sind, sodass eine re-

[\*] Die in diesem Abschnitt beschriebenen Netzwerke entsprechen den englischen „Frameworks“, also geordneten „Gerüststrukturen“, im Unterschied zu den in Abschnitt 3.2 beschriebenen, amorphen Polymernetzwerken ohne Fernordnung.

versible Bildung und Öffnung der Bindung auch bei gemäßigten Synthesebedingungen erfolgen kann. Alternativ müssen für stabilere Bindungen Syntheserouten gefunden werden, die auch unter drastischeren Reaktionsbedingungen vorrangig eine bestimmte Bindung des Netzwerkes reversibel öffnen und schließen. Yaghi und Mitarbeiter nutzten bei der Herstellung der ersten kristallinen COFs die erste Methode. Diese COFs wurden entweder durch Trimerisierung von Diboronsäuren oder Kondensation von Diboronsäuren mit Alkoholen hergestellt,<sup>[147,148]</sup> wodurch sich Boroxinringe ( $B_3O_3$ ) bzw. Boronatester bildeten. Die Forscher demonstrierten, dass es dieser Ansatz ermöglicht, ähnlich wie bei der Synthese von MOFs die Porengrößen der Materialien nach einem Baukastenprinzip („reticular chemistry“) zu steuern.<sup>[149]</sup> Die ersten COFs bildeten zweidimensionale Schichtstrukturen, jedoch konnten inzwischen auch dreidimensionale (3D)-COFs hergestellt werden.<sup>[141]</sup> Diese weisen spezifische Oberflächen von über  $4000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  auf und zeigen daher eine hohe Adsorptionskapazität für Gase wie Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid.<sup>[150,151]</sup> Rechnungen zufolge würden mit Lithium- oder Magnesiumionen befüllte 3D-COFs so hohe Adsorptionsenergien für Wasserstoff aufweisen, dass sie sogar Anwendung als Wasserstoffspeicher finden könnten.<sup>[152-154]</sup> Der Einschluss von Metallionen in die Porenwände würde dabei neue, sehr gut zugängliche Adsorptionszentren bereitstellen, ein Vorteil gegenüber den MOFs, bei denen die Metallzentren oft durch die organischen Brückenliganden abgeschirmt sind. Bisher wurde jedoch noch kein experimenteller Ansatz in diese Richtung beschrieben, obwohl ein solches Metall@COF-Komposit vielversprechend für verschiedene Anwendungen wäre, sowohl für die Adsorption und Speicherung von Gasen als auch für die Katalyse. Eine weitere interessante Aufgabe wäre das Anbringen funktioneller Gruppen in der Netzwerkstruktur der COFs. Alkylgruppen verschiedener Länge wurden an die aromatischen Ringe eines COF angebunden; so war es möglich, die Porengröße der Netzwerke gezielt zu variieren.<sup>[155]</sup> Außer Alkylgruppen sind jedoch auch andere organische Gruppen vorstellbar, solange sie nicht die Bildung der Boroxine stören.

Jiang et al. nutzten größere  $\pi$ -konjugierte Einheiten für optoelektronische Anwendungen. Durch Kondensation von Hexahydroxytriphenylen und Pyren-2,7-diboronsäure (TP-COF)<sup>[156]</sup> oder durch Selbstkondensation von Pyrendiboronsäure (PPy-COF)<sup>[157]</sup> unter solvothermalen Reaktionsbedingungen wurden dabei zunächst Netzwerke mit Pyreneinheiten in den Porenwänden hergestellt. Die Schichten beider Netzwerke kristallisieren dabei in einer ekliptischen Abfolge, sodass sich Kanäle öffnen, die zu spezifischen Oberflächen von  $868$  bzw.  $932\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  führen (Abbildung 4a). Im Fall von TP-COF bilden sich dabei sogar Kanäle, die so groß sind, dass ein mesoporöses Material mit einem Poredurchmesser von  $3.2\text{ nm}$  erzeugt wird. Wegen der ekliptischen Anordnung der Schichten wird eine Verschiebung der Fluoreszenzbande durch Excimerbildung beobachtet. Diese Materialien weisen die Eigenschaften eines p-Halbleiters auf, und PPy-COF erzeugt einen effektiven Photostrom mit einer sehr schnellen Rückantwort auf die Einstrahlung von Licht (Abbildung 4b,c). Diese Arbeiten sind daher ein wichtiger Schritt von der Synthese neuer COFs hin zu deren Anwendung, in



**Abbildung 4.** a) Strukturformel und raumfüllende Struktur von PPy-COF. b)  $I-U$ -Kurve, gemessen an PPy-COF zwischen zwei Al-Au-Elektroden (schwarze Linie: ohne Lichtbestrahlung, graue Linie: mit Lichtbestrahlung); Einschub: schematischer Aufbau der Sandwich-Struktur einer PPy-COF-Al/Au-Elektrode. c) Photostrom während des An- und Ausschaltens der Lichtquelle.<sup>[157]</sup>

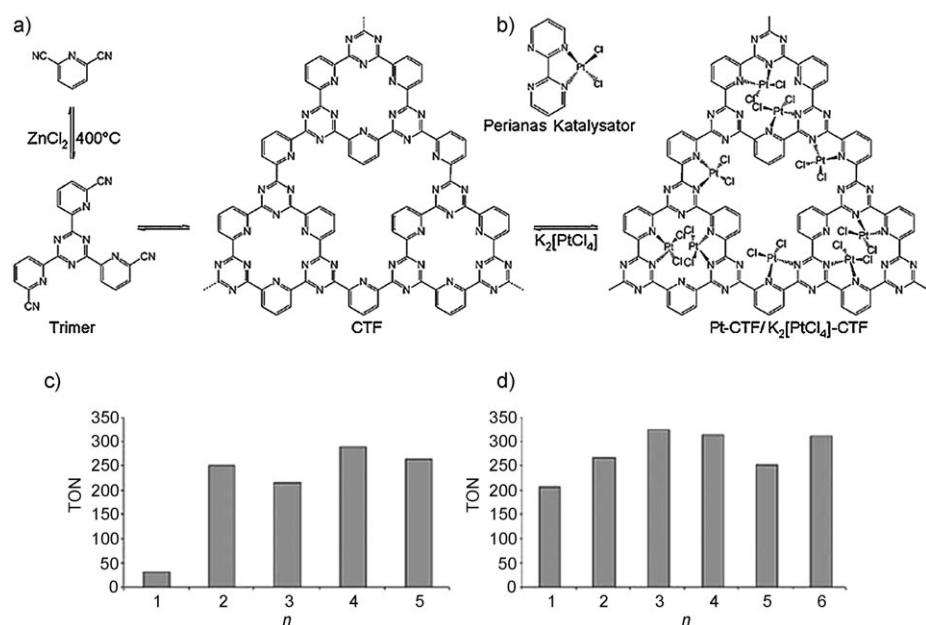
diesem Fall zu Produktion organischer Materialien für die Photovoltaik.

Eine andere Klasse von COFs wurde über die Trimerisierung von Dicyanverbindungen hergestellt.<sup>[158]</sup> Um die Reversibilität der Reaktion zu gewährleisten, mussten hier jedoch weit drastischere Synthesebedingungen gewählt werden. Die Trimerisierung von 1,4-Dicyanbenzol wurde dementsprechend in geschmolzenem Zinkchlorid bei 400°C durchgeführt und ergab ein kovalent gebundenes Triazinnetzwerk (CTF-1; CTF=covalent triazine framework) mit hoher chemischer und thermischer Stabilität.<sup>[158]</sup> Da die Reaktionsbedingungen so aggressiv sind, ist die Steuerung der Kristallinität dieser CTFs wesentlich komplizierter als bei den Boroxin-COFs. Kürzlich konnte jedoch auch eine zweite kristalline CTF-Struktur durch Trimerisierung von 2,6-Dicyannaphthalin hergestellt werden, die allerdings (vermutlich wegen einer teilweise gestaffelten Anordnung der gebildeten Schichten) nicht porös ist.<sup>[159]</sup> Die Verwendung von Salzschmelzen ermöglicht natürlich auch die Synthese bei weit höheren Temperaturen, wodurch die Reaktion jedoch nicht mehr reversibel verläuft, da auch vermehrt Nebenreaktionen auftreten. So werden bei diesen Temperaturen keine kristallinen Materialien mehr gebildet. Auf der anderen Seite weisen CTFs, die z.B. bei 600°C hergestellt wurden, hierarchische Porosysteme mit sehr großen spezifischen Oberflächen von bis zu 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> auf<sup>[160–162]</sup> und zeigen sehr gute Eigenschaften als Sorptionsmaterialien.<sup>[163]</sup>

Die Bildung von Triazinringen führt in den Netzwerken zu einer großen Zahl an Heteroatomen, die für die Koordination und Stabilisierung von Metallnanopartikeln genutzt werden können. Die Eigenschaften von CTFs als Trägermaterialien für Metallnanopartikel wurden kürzlich untersucht und mit denen von Aktivkohle als konventionellem Substrat verglichen. Dazu wurden Palladiumnanopartikel derselben Größe auf einem CTF-Netzwerk (Pd@CTF) und einer Aktivkohle fixiert (Pd@AC).<sup>[164]</sup> Bei der Oxidation von Glycerin zeigte Pd@CTF tatsächlich eine weit bessere Stabilität als Pd@AC, was der besseren Koordination der Partikel auf der CTF-Oberfläche zugeschrieben wurde, die eine Agglomeration und Auswaschung der Metallnanopartikel verhinderte.

Werden Dicyanderivate von heterocyclischen Arenen zur Bildung von CTFs eingesetzt, kann der Anteil an Heteroatomen in den Netzwerken sogar noch gesteigert werden, wodurch das Koordinationsvermögen der Netzwerke noch weiter verbessert werden sollte. Kürzlich wurden Palladiumsalze in ein CTF-Netzwerk eingebracht, das durch Trimeri-

sierung von 2,5-Dicyanpyridin hergestellt wurde.<sup>[165]</sup> Das resultierende Netzwerk ähnelt einer polymerisierten Form eines Palladium-Bipyrimidin-Katalysators (Perianas Katalysator),<sup>[166]</sup> der für die selektive Oxidation von Methan zu Methanol eingesetzt wurde. Das mit Platin beladene Netzwerk wurde daher in derselben Reaktion getestet. Für die katalytischen Tests wurde zwei Katalysatoren hergestellt, einer durch Imprägnierung des Platinsalzes vor der katalytischen Reaktion (Pt-CTF) und einer durch getrennte Zugabe des Platinsalzes und des Triazinnetzwerkes ( $K_2[PtCl_4]$ -CTF) in das Reaktionsgefäß (Schema 6).



**Schema 6.** a) Trimerisierung von 2,5-Dicyanpyridin in geschmolzenem Zinkchlorid zu einem kovalent gebundenen Triazinnetzwerk und Koordination von Platin an den Porenwänden des Netzwerkes. b) Perianas Platin-Bipyrimidin-Komplex. Katalytische Aktivität von c) Pt-CTF und d)  $K_2[PtCl_4]$ -CTF für die Oxidation von Methan zu Methanol bei mehrmaliger Verwendung und Rückgewinnung. TON = Wechselzahl.<sup>[165]</sup>

Die katalytische Reaktion wurde bei 200°C in rauchender Schwefelsäure durchgeführt, wobei beide Katalysatoren stabil über mindestens sechs Reaktionszyklen blieben, was die hohe chemische und thermische Stabilität der CTF-Netzwerke demonstriert. Darüber hinaus wurde kein Auswaschen des Platin beobachtet, und die Heterogenkatalysatoren zeigten eine Aktivität und Selektivität, die denjenigen des Homogenkatalysators entsprechen.<sup>[165]</sup> Auch dieser Ansatz kann daher als erster Schritt für das vorher beschriebene Konzept eines Brückenschlags zwischen homogener und heterogener Katalyse angesehen werden, indem ein Homogenkatalysator zu einem porösen Polymernetzwerk kondensiert wird.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

In den ersten Jahren nach der Entdeckung einer neuen Klasse von porösen Materialien, seien es geordnete meso-

poröse Oxide, Metall-organische Netzwerke, periodische mesoporöse Organosilicate oder kovalent gebundene organische Netzwerke, beobachtet man oft ein unproportionales Wachstum der veröffentlichten neuen Strukturen gegenüber den Arbeiten, die sich mit der Anwendung, Prozessierung oder Aufskalierung solcher Materialien beschäftigen. Dies ist auch durchaus gerechtfertigt, beruht doch der Wert einer Materialklasse nicht zuletzt auf der Bandbreite und Vielseitigkeit, mit der die chemische Zusammensetzung, die Struktur und die Morphologie gesteuert werden können. Zudem werden dabei neue oder optimierte Synthesemethoden für die jeweilige Substanzklasse entwickelt. Außer der Synthese neuer Strukturen sollte ein weiteres wichtiges Ziel jedoch darin bestehen, eine Funktion in ein poröses Material zu implementieren, um diese dann für eine bestimmte Anwendung zu nutzen. Verschiedene Möglichkeiten zur Einführung funktioneller Gruppen in poröse Netzwerke können dabei unterschieden werden: Außer der Einführung über eine nachträgliche Anbindung an die Porenwand einer vorgefertigten, porösen Struktur ist eine weitere, vielversprechende Variante die Synthese poröser Materialien, bei denen die funktionelle Einheit in die Porenwand eingebaut wird und damit ein tragender Bestandteil der porösen Struktur ist. Diese Vorgehensweise hat eine Reihe von Vorteilen, vor allem bezüglich der Zahl, Erreichbarkeit und Stabilität der funktionellen Gruppen. Beispiele für solche Substanzklassen wurden in diesem Aufsatz beschrieben, wobei der Anteil der (hier: organischen) funktionellen Gruppe von porösen Organosilicaten hin zu porösen Polymeren und organischen Netzwerken immer weiter zunimmt.

Poröse verbrückte Organosilicate werden dabei über Vorstufen hergestellt, in denen zwei oder mehr Alkoxy-silan-gruppen an eine organische Gruppe gebunden sind. Diese Vorstufen können über Sol-Gel-Verfahren mithilfe von geeigneten Templayern zu periodischen mesoporösen Organosilicaten, den PMOs, kondensiert werden. Eine große Zahl an organischen funktionellen Gruppen wurde so in die Porenwände von PMOs eingeführt, und die so hergestellten Materialien fanden vielzählige Anwendungen, von der Katalyse bis zur Optoelektronik. Hier hilft es sicherlich, einen ziel- und funktionsorientierten Ansatz zu wählen, um Materialien für ganz bestimmte Anwendungen maßzuschneidern, da die präparativen Hilfsmittel, von der Vorstufensynthese zur Steuerung der Porenstruktur, inzwischen sehr gut untersucht sind. Und doch gibt es noch einige Aufgaben zu bewältigen: Während einfachere (z.B. saure oder basische) funktionelle Gruppen bereits in die Porenwände von PMOs eingeführt worden sind, gelingt dies für größere, anspruchsvollere funktionelle Einheiten, wie Liganden oder metallorganische Komplexe, meist nur über die Anbindung an lange, flexible Brücken. Solche Materialien haben jedoch bezüglich der Stabilität und Quantität der funktionellen Gruppen keinen entscheidenden Vorteil gegenüber Organosilicaten, bei denen diese Gruppen nachträglich auf der Oberfläche aufgebracht werden. Eine bessere, d.h. dichtere Einbindung von katalytisch aktiven Gruppen in die Porenwände eines PMO würde sicher entscheidende Verbesserungen in Bezug auf seine Stabilität mit sich bringen, könnte aber auch seine Aktivität und Selektivität entscheidend beeinflussen. Die Sol-Gel-

Synthese solcher Materialien ermöglicht natürlich auch die Mischung verschiedener funktioneller Gruppen in demselben Material, indem z.B. zwei oder sogar mehr verschiedene Organosilicatvorstufen zu einem einzigen Material kondensiert werden.<sup>[167-169]</sup> So können verschiedene Eigenschaften des Netzwerks aufeinander abgestimmt werden. Wenn verschiedene katalytisch aktive Zentren in die Porenwände eingebaut werden, könnten dabei auch interessante Materialien für die konsekutive Katalyse erhalten werden.<sup>[170]</sup>

Für manche Anwendungen sollte dabei das Konzept der Periodizität zumindest überdacht werden. Auch wenn ein hochgeordnetes Poresystem meist schön anzusehen ist, bringt es doch für viele Anwendungen keinen entscheidenden Vorteil. Im Fall geordneter, aber anisotroper Porenstrukturen kann sogar ein nachteiliger Effekt eintreten, da Diffusion und Transport von Substraten durch das System in eine oder mehrere Dimensionen behindert werden. Der Einsatz von geeigneten Tensid- oder Blockcopolymertemplaten ist dazu oftmals zeit- und kostenintensiv. In vielen Fällen scheinen daher Ansätze hin zu porösen Aero- oder Xerogelen aus denselben Organosilicatvorstufen die logischere Alternative zu sein, will man tatsächlich neue Anwendungsfelder erschließen. Um letztlich sogar eine industrielle Anwendung zu ermöglichen, muss natürlich auch eine Aufskalierung des Materials möglich sein, wofür die Kosten und der Aufwand der Synthese überschaubar sein müssen. Zu guter Letzt darf nicht außer Acht gelassen werden, dass für die allermeisten Anwendungen die Struktur eines Materials nicht nur auf der molekularen und Nanometerebene gesteuert werden muss, sondern über einen weit größeren Größenbereich hinweg. Zur Anwendung als Trennmaterialien oder in der Katalyse sind dabei feine Pulver, wie sie in den meisten Fällen der PMO-Synthese anfallen, nicht die Ideallösung. Stattdessen wäre eine gezielte Einstellung der Morphologie von funktionellen PMOs z.B. in Form von µm-großen sphärischen Partikeln,<sup>[168,169,171-173]</sup> Membranen<sup>[174]</sup> oder Monolithen<sup>[175,176]</sup> ein interessantes Forschungsziel.

Mesoporöse, rein organische Materialien konnten inzwischen ebenfalls unter Verwendung von harten und weichen Templayern hergestellt werden. Besonders die Entdeckung von mesoporösen Phenolharzen zeigte dabei, dass prinzipiell dieselben Methoden zur Herstellung von rein organischen Komponenten angewendet werden können wie zur Synthese anorganischer oder organisch-anorganischer Hybridmaterialien. Es wird sehr interessant sein zu untersuchen, ob solche Ansätze sich auch auf die Herstellung weiterer vernetzter Polymere erweitern lassen. Vielversprechend wären dabei chemische Zusammensetzungen, wie sie z.B. von Ionenauflschern bekannt sind, aber auch Polymerenetzwerke mit ausgedehnten  $\pi$ -Systemen würden interessante funktionelle Eigenschaften für mesoporöse Polymerenetzwerke mit sich bringen.

Selbstorganisierte, mikroporöse, organische Materialien (PIMs, CMPs und COFs) sind vermutlich die neuesten Mitglieder in der Familie poröser Materialien. Da auch sie exklusiv aus organischen Komponenten aufgebaut sind, ist es natürlich prinzipiell möglich, eine maximale Zahl von organischen funktionellen Gruppen in diese Netzwerke einzufügen. Dank ihrer beträchtlichen Möglichkeiten werden poröse

Polymere und organische Netzwerke schon jetzt als die neuen „Allesköninger“ für Anwendungen als Sorptions- oder Trennmaterialien, für die Speicherung von Gasen oder in der Katalyse gehandelt. Noch warten diese Versprechungen jedoch auf ihre Erfüllung, wenn auch die ersten, hier vorgestellten Arbeiten zur Speicherung von Gasen, von Wasserstoff bis Methan, oder zur Anwendung als Katalysator(träger) ein durchaus vielversprechender Start für diese neue Materialklasse sind. Spezielles Augenmerk könnte dabei der Polymerisation gut untersuchter,aktivitäts- und selektivitätsoptimierter Homogenkatalysatoren zu hochporösen Netzwerken gelten, um eine Brücke zwischen der homogenen und der heterogenen Katalyse zu schlagen. Es besteht die Chance, dass solche Netzwerke die Vorteile dieser beiden Disziplinen vereinen: zum einen die einstellbare Aktivität und Selektivität von Homogenkatalysatoren, zum anderen die einfache Rückgewinnung und Wiederverwertung von Heterogenkatalysatoren. Die offenen Netzwerkstrukturen sollten es dabei im günstigsten Fall ermöglichen, dass alle aktiven Zentren des vormaligen Homogenkatalysators für Substrate gut erreichbar sind. Für eine mögliche kommerzielle Anwendung gelten für diese Materialklasse allerdings die gleichen Vorbedingungen wie für PMOs – auch hier müssen die Einstellung der Morphologie sowie die Prozessierung und Aufskalierung der Materialsynthese noch stärker in den Mittelpunkt der Forschungen rücken.

Indes erscheint auch schon wieder eine neue Generation poröser Materialien in Form von „porösen Molekülen“ am Horizont. Kürzlich beschriebene, mikroporöse, organische Käfigmoleküle illustrieren, dass das Forschungsfeld der porösen Materialien immer noch offen für neue Entdeckungen ist.<sup>[177]</sup>

Zum Schluss soll noch angemerkt werden, dass die Herstellung eines bestimmten funktionellen porösen Materials meistens keineswegs trivial ist. Für jede anvisierte Funktion, die in ein poröses Material eingebracht werden soll, kann es nötig sein, neue Synthesemethoden zu entwickeln. Es gibt also immer noch genügend Herausforderungen in der Synthese von funktionellen porösen Materialien; schon jetzt lässt sich aber die Vorhersage treffen, dass zukünftige Entwicklungen auf diesem Gebiet zu vielen interessanten neuen Strukturen, Eigenschaften und Anwendungen führen werden.

## 5. Addendum (23. September 2010)

Während der Bearbeitung dieses Aufsatzes sind mehrere Publikationen erschienen, die das große Interesse an funktionellen porösen Materialien belegen. In diesen Arbeiten wurden auch schon einige der drängenden Fragen, die im Ausblick dieses Aufsatzes formuliert wurden und deren Beantwortung letztlich zur Anwendung funktioneller poröser Materialien führen kann, bearbeitet.

So wurden von Hesemann et al.<sup>[178]</sup> und Sozzani, Fröba et al.<sup>[179]</sup> neue Syntheserouten entwickelt, um basische Gruppen in PMOs einzuführen. Im ersten Fall wurden dazu neue Amin- oder Ammoniumvorstufen verwendet, die in Kombination mit anionischen Tensiden umgesetzt wurden. Dabei wurde die elektrostatische Wechselwirkung zwischen

den kationischen Zentren der Vorstufen und den anionischen Kopfgruppen der Tenside genutzt, um mesoporöse periodische Organosilicate herzustellen.<sup>[178]</sup> Im zweiten Fall wurde eine Divinylanilin-verbrückte Vorstufe verwendet, um PMOs zu synthetisieren. Die eingeführte Aminfunktion war dabei für weitere chemische Reaktionen zugänglich, sodass eine chirale Aminosäure über eine Peptidbindung angehängt und so letztlich ein PMO mit chiraler Oberfläche hergestellt werden konnte.<sup>[179]</sup> Ein chirales, Norbornen-verbrücktes PMO wurde über eine chirale Vorstufe, die über eine asymmetrische Hydrosilylierung von Norbornadien synthetisiert wurde, hergestellt.<sup>[180]</sup> Ein PMO mit einem chiralen sekundären Alkohol in der Porenwand konnte mit Al<sup>III</sup> umgesetzt und so als Katalysator für eine asymmetrische En-Reaktion verwendet werden. Die beobachteten Enantioselektivitäten waren dabei sogar höher als für einen vergleichbaren Homogenkatalysator.<sup>[181]</sup> Des Weiteren wurden PMOs mit Benzoesäure-, Dithiobenzoesäure-, Acetylaceton- und Anilinfunktionen in den Porenwänden beschrieben.<sup>[182]</sup> Difunktionelle PMOs mit sowohl Anilin- als auch Benzoesäuregruppen in den Porenwänden zeigten einen kooperativen Effekt der beiden Gruppen in einer Zwei-Stufen-Katalyse.<sup>[183]</sup> Ein PMO mit interessanten optischen Eigenschaften wurde aus einer Tetraphenylpyren-verbrückten Organosilicatvorstufe hergestellt. Durch Infiltration dieser Materialien mit einem Fluoreszenzfarbstoff konnte die Fluoreszenz des Materials über einen weiten Bereich des sichtbaren Spektrums eingestellt werden, inklusive der Emission von weißem Licht.<sup>[184]</sup> Neue Hybridmaterialien, angesiedelt zwischen porösen Organosilicaten und porösen Polymeren, wurden ebenfalls beschrieben, z. B. neue „Element-organische Netzwerke (EOFs)“.<sup>[185]</sup> In einem anderen Ansatz wurden Bromphenyl-terminierte, kubische Silsesquioxankäfige zur Herstellung von Poly(organosiloxan)-Netzwerken (PSNs) verwendet.<sup>[186]</sup> In diesem Fall wurden also die organischen Gruppen und nicht die Silicate zum Aufbau der Netzwerke verwendet, eine interessante Umkehrung der herkömmlichen PMO-Synthese.

Polymere mit intrinsischer Mikroporosität wurden kürzlich in einem ausführlichen Übersichtsartikel diskutiert.<sup>[187]</sup> Neue mikroporöse Polymere wurden über eine Cyclotrimerisierung von Diketo-*s*-Indacen-Monomeren unter sauren Bedingungen erhalten, wodurch die Einführung von Carbonylgruppen in die Netzwerke gelang.<sup>[188]</sup> Die Lichtsammelleigenschaften eines konjugierten, mikroporösen Polyphenylennetzwerkes (PP-CMP) wurden genutzt, um Donor-Akzeptor-Komplexe durch Einlagerung des Farbstoffs Cumarin 6 in die Poren herzustellen. Die Anregung des PP-CMP-Gerüsts führte dabei zu einer intensiven grünen Emission des eingeschlossenen Cumarin 6, was den Energietransfer zwischen dem Gerüst und dem Gastmolekül belegte.<sup>[189]</sup>

CMPs wurden außerdem als Träger für Edelmetall-Nanopartikel verwendet.<sup>[190]</sup> Ein weiterer Brückenschlag zwischen homogener und heterogener Katalyse gelang durch Verwendung eines festen Katalysators, hergestellt durch Imprägnierung von mesoporösem Poly(benzimidazol) mit PtCl<sub>2</sub>. Bei der selektiven Oxidation von Methan zu Methanol zeigte dieser Katalysator eine höhere Aktivität als der vergleichbare Periana-Homogenkatalysator.<sup>[191]</sup> Ein katalytisch aktives CMP durch Einführung von Eisenporphyrinen in das Netz-

werk wurde ebenfalls beschrieben (FeP-CMP). Diese Netzwerke katalysieren die Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden mit molekularem Sauerstoff mit hoher Aktivität.<sup>[192]</sup> Eine vergleichbare Architektur wurde durch die Synthese von Boronatester-basierten COFs mit Phthalocyanin-Einheiten erhalten.<sup>[193]</sup> Zum Schluss konnte die Synthese von COFs und CTFs durch den Einsatz von Mikrowellen vereinfacht und beschleunigt werden.<sup>[194,195]</sup> Für CTFs wurde dadurch die Reaktionszeit von 40 h auf 10 min verringert.<sup>[195]</sup> Außerdem wurden neue Triazin-<sup>[196]</sup> und Heptazin-basierte<sup>[197]</sup> Netzwerke beschrieben.

Eingegangen am 12. Januar 2010  
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2010

- [1] S. W. Tam-Chang, L. M. Huang, *Chem. Commun.* **2008**, 1957.
- [2] J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2263.
- [3] E. A. Abou Neel, D. M. Pickup, S. P. Valappil, R. J. Newport, J. C. Knowles, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 690.
- [4] X. D. Liu, M. Yamada, M. Matsunaga, N. Nishi, *Funct. Mater. Biomater.* **2007**, *209*, 149.
- [5] M. R. Bockstaller, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1331.
- [6] R. E. Cohen, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 587.
- [7] K. Matsukawa, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2005**, *18*, 203.
- [8] K. B. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 29.
- [9] R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1747.
- [10] G. E. Fryxell, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1141.
- [11] W. T. Yao, S. H. Yu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3357.
- [12] P. S. Liu, K. M. Liang, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 5059.
- [13] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *77*, 1.
- [14] M. Hartmann, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577.
- [15] A. Corma, H. Garcia, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391.
- [16] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [17] F. Svec, J. Germain, J. M. J. Fréchet, *Small* **2009**, *5*, 1098.
- [18] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073.
- [19] A. Walcarius, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 261.
- [20] S. Baskaran, J. Liu, K. Domansky, N. Kohler, X. H. Li, C. Coyle, G. E. Fryxell, S. Thevuthasan, R. E. Williford, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 291.
- [21] B. J. Scott, G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140.
- [22] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353.
- [23] L. F. Wang, R. T. Yang, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 268.
- [24] U. Eberle, M. Felderhoff, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6608.
- [25] P. Makowski, A. Thomas, P. Kuhn, F. Goettmann, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 480.
- [26] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [27] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 58; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56.
- [28] G. L. Athens, R. M. Shayib, B. F. Chmelka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 281.
- [29] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodens, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403.
- [30] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* **1996**, 1367.
- [31] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4090.
- [32] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1996**, 1961.
- [33] A. Thomas, M. Driess, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1890.
- [34] C. Copéret, M. Chabanais, R. P. Saint-Arroman, J. M. Basset, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156.
- [35] D. Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, J. S. Chang, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1537.
- [36] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7424.
- [37] K. K. Tanabe, Z. Q. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8508.
- [38] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- [39] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.
- [40] R. J. P. Corriu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1376.
- [41] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 713.
- [42] D. W. Schaefer, G. Beauchage, D. A. Loy, K. J. Shea, J. S. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1402.
- [43] J. H. Small, K. J. Shea, D. A. Loy, *J. Non-Cryst. Solids* **1993**, *160*, 234.
- [44] G. Cerveau, R. J. P. Corriu, E. Framery, S. Ghosh, H. P. Mutin, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3021.
- [45] D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, E. M. Russick, R. A. Assink, S. Prabakar, K. J. Shea, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 44.
- [46] G. Z. Cao, H. Tian, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 305.
- [47] D. A. Loy, E. M. Russick, S. A. Yamanaka, B. M. Baugher, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2264.
- [48] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- [49] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [50] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867.
- [51] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [52] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548.
- [53] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13886.
- [54] B. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. Perovic, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 305.
- [55] W. J. Hunks, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3716.
- [56] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 265.
- [57] Q. H. Yang, J. Liu, L. Zhang, C. Li, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1945.
- [58] D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698.
- [59] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857.
- [60] M. J. MacLachlan, T. Asefa, G. A. Ozin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2507.
- [61] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5660.
- [62] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondewy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1808.
- [63] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539.
- [64] B. D. Hatton, K. Landskron, W. J. Hunks, M. R. Bennett, D. Shukaris, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Mater. Today* **2006**, *9*, 22.
- [65] B. D. Hatton, K. Landskron, W. Whitnall, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 823.
- [66] M. A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C. S. Ha, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2165.

- [67] M. A. Wahab, I. Kim, C. S. Ha, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3439.
- [68] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304.
- [69] M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2008**, 841.
- [70] A. Ide, G. Scholz, A. Thomas, *Langmuir* **2008**, *24*, 12539.
- [71] R. Voss, A. Thomas, M. Antonietti, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4010.
- [72] B. Rac, P. Hegyes, P. Forgo, A. Molnar, *Appl. Catal. A* **2006**, *299*, 193.
- [73] K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1839.
- [74] A. Kuschel, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1272.
- [75] A. Kuschel, H. Sievers, S. Polarz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9513.
- [76] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem. Commun.* **2003**, 1860.
- [77] D. M. Jiang, Q. H. Yang, H. Wang, G. R. Zhu, J. Yang, C. Li, *J. Catal.* **2006**, *239*, 65.
- [78] V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3475.
- [79] A. Corma, D. Das, H. Garcia, A. Leyva, *J. Catal.* **2005**, *229*, 322.
- [80] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal.* **2004**, *223*, 106.
- [81] P. Nguyen, P. Hesemann, P. Gaveau, J. J. E. Moreau, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4164.
- [82] M. Álvaro, M. Benítez, D. Das, B. Ferrer, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2222.
- [83] R. A. Garcia, R. van Grieken, J. Iglesias, V. Morales, D. Gordillo, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2964.
- [84] S. Polarz, A. Kuschel, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1206.
- [85] A. Ide, R. Voss, G. Scholz, G. A. Ozin, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2649.
- [86] J. Morell, S. Chatterjee, P. J. Klar, D. Mauder, I. Shenderovich, F. Hoffmann, M. Froba, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5935.
- [87] S. Inagaki, S. Y. Guan, Q. Yang, M. P. Kapoor, T. Shimada, *Chem. Commun.* **2008**, 202.
- [88] S. MacQuarrie, M. P. Thompson, A. Blanc, N. J. Mosey, R. P. Lemieux, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14099.
- [89] T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4451.
- [90] D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, A. Bhaumik, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5347.
- [91] Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 535.
- [92] Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4495.
- [93] M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 2587.
- [94] N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 219.
- [95] M. Alvaro, M. Benítez, J. F. Cabeza, H. Garcia, A. Leyva, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7532.
- [96] M. A. Wahab, S. Sudhakar, E. Yeo, A. Sellinger, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1855.
- [97] E. Besson, A. Mehdi, D. A. Lerner, C. Reye, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 803.
- [98] N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14225.
- [99] K. Landskron, B. D. Hatton, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *Science* **2003**, *302*, 266.
- [100] K. Landskron, G. A. Ozin, *Science* **2004**, *306*, 1529.
- [101] M. Rose, W. Bohlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 2462.
- [102] E. Stöckel, X. F. 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.
- [103] J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1299.
- [104] J. Weber, K. D. Kreuer, J. Maier, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2595.
- [105] P. Makowski, J. Weber, A. Thomas, F. Goettmann, *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 243.
- [106] A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738.
- [107] Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. X. Wu, Z. X. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Y. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4447.
- [108] Y. Meng, D. Gu, F. Q. Zhang, Y. F. Shi, H. F. Yang, Z. Li, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7215; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7053.
- [109] F. Q. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13508.
- [110] H. Kosonen, S. Valkama, A. Nykanen, M. Toivanen, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 201.
- [111] I. Muylaert, M. Borgers, E. Bruneel, J. Schaubroeck, F. Verpoort, P. Van Der Voort, *Chem. Commun.* **2008**, 4475.
- [112] X. H. Li, Y. L. Shen, R. Xing, Y. M. Liu, H. H. Wu, M. Y. He, P. Wu, *Catal. Lett.* **2008**, *122*, 325.
- [113] Z. L. Yang, J. W. Wang, K. Huang, J. Ma, Z. Z. Yang, Y. F. Lu, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 442.
- [114] R. Xing, N. Liu, Y. M. Liu, H. W. Wu, Y. W. Jiang, L. Chen, M. Y. He, P. Wu, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2455.
- [115] R. Xing, H. H. Wu, X. H. Li, Z. L. Zhao, Y. M. Liu, L. Chen, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4004.
- [116] K. Kailasam, Y. S. Jun, P. Katekomol, J. D. Epping, W. H. Hong, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 428.
- [117] X. J. Jiang, A. I. Cooper, *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin, DOI: 10.1007/128\_2009\_5.
- [118] N. B. McKeown, S. Hanif, K. Msayib, C. E. Tattershall, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2782.
- [119] N. B. McKeown, S. Makhseed, P. M. Budd, *Chem. Commun.* **2002**, 2780.
- [120] P. M. Budd, B. Ghanem, K. Msayib, N. B. McKeown, C. Tattershall, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2721.
- [121] H. J. Mackintosh, P. M. Budd, N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 573.
- [122] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675.
- [123] J. Schmidt, J. Weber, J. D. Epping, M. Antonietti, A. Thomas, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 702.
- [124] 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.* **2007**, *119*, 8728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574.
- [125] 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.
- [126] J. X. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, A. I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486.
- [127] J. Weber, A. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6334.
- [128] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426.
- [129] A. I. Cooper, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291.
- [130] M. Thelakkat, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 442.
- [131] J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2045.
- [132] A. Mishra, C. Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1141.
- [133] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1011.

- [134] N. B. McKeown, P. M. Budd, K. J. Msayib, B. S. Ghanem, H. J. Kingston, C. E. Tattershall, S. Makhseed, K. J. Reynolds, D. Fritsch, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2610.
- [135] P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 456.
- [136] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, *Chem. Commun.* **2004**, 230.
- [137] N. Ritter, M. Antonietti, A. Thomas, I. Senkovska, S. Kaskel, J. Weber, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8017.
- [138] J. Weber, O. Su, M. Antonietti, A. Thomas, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1871.
- [139] T. Ben, H. Ren, S. Q. Ma, D. P. Cao, J. H. Lan, X. F. Jing, W. C. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457.
- [140] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4184.
- [141] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268.
- [142] A. Trewin, A. I. Cooper, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1533.
- [143] R. Dawson, A. Laybourn, R. Clowes, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8809.
- [144] X. Du, Y. L. Sun, B. E. Tan, Q. F. Teng, X. J. Yao, C. Y. Su, W. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 970.
- [145] M. G. Schwab, B. Fassbender, H. W. Spiess, A. Thomas, X. L. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7216.
- [146] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570.
- [147] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166.
- [148] R. W. Tilford, W. R. Gemmill, H. C. zur Loye, J. J. Lavigne, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5296.
- [149] A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12914.
- [150] S. S. Han, H. Furukawa, O. M. Yaghi, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11580.
- [151] H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875.
- [152] Y. J. Choi, J. W. Lee, J. H. Choi, J. K. Kang, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 3.
- [153] D. P. Cao, J. H. Lan, W. C. Wang, B. Smit, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4730.
- [154] E. Klontzas, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21253.
- [155] R. W. Tilford, S. J. Mugavero, P. J. Pellechia, J. J. Lavigne, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2741.
- [156] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihhee, D. L. Jiang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8958; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8826.
- [157] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihhee, D. L. Jiang, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5439.
- [158] P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3450.
- [159] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2202.
- [160] P. Kuhn, A. Forget, D. S. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13333.
- [161] P. Kuhn, A. Forget, J. Hartmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 897.
- [162] P. Kuhn, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2009**, *42*, 319.
- [163] P. Kuhn, K. Kruger, A. Thomas, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2008**, 5815.
- [164] C. E. Chan-Thaw, A. Villa, P. Katekomol, D. S. Su, A. Thomas, L. Prati, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 537.
- [165] R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas, F. Schuth, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6909.
- [166] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560.
- [167] J. Morell, M. Gungerich, G. Wolter, J. Jiao, M. Hunger, P. J. Klar, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2809.
- [168] E. B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4897.
- [169] G. R. Zhu, Q. H. Yang, D. M. Jiang, J. Yang, L. Zhang, Y. Li, C. Li, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1103*, 257.
- [170] S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 188; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 184.
- [171] V. Rebbin, M. Jakubowski, S. Potz, M. Fröba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 99.
- [172] Y. D. Xia, Z. X. Yang, R. Mokaya, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1141.
- [173] V. Rebbin, R. Schmidt, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5210.
- [174] A. Keilbach, M. Doblinger, R. Kohn, H. Amenitsch, T. Bein, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6645.
- [175] B. J. Melde, B. J. Johnson, M. A. Dinderman, J. R. Deschamps, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130*, 180.
- [176] S. S. Park, B. An, C. S. Ha, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111*, 367.
- [177] T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 973.
- [178] P. N. Thy, P. Hesemann, M. L. T. Thi, J. J. E. Moreau, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3910.
- [179] M. Beretta, J. Morell, P. Sozzani, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2495.
- [180] T. Y. Zhuang, J. Y. Shi, C. Ma, W. Wang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6026.
- [181] A. Kuschel, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6558.
- [182] A. Kuschel, M. Luka, M. Wessig, M. Drescher, M. Fonin, G. Kiliani, S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1133.
- [183] A. Kuschel, M. Drescher, T. Kuschel, S. Polarz, *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 1472.
- [184] N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 2548.
- [185] M. Rose, N. Klein, W. Bohlmann, B. Bohringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3918.
- [186] W. Chaikittisilp, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6006.
- [187] N. B. McKeown, P. M. Budd, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163.
- [188] R. S. Sprick, A. Thomas, U. Scherf, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 283.
- [189] L. Chen, Y. Honsho, S. Seki, D. L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6742.
- [190] T. Hasell, C. D. Wood, R. Clowes, J. T. A. Jones, Y. Z. Khimyak, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 557.
- [191] R. Palkovits, C. von Malotki, M. Baumgarten, K. Müllen, C. Baltes, M. Antonietti, P. Kuhn, J. Weber, A. Thomas, F. Schüth, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 277.
- [192] L. Chen, Y. Yang, D. L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9138.
- [193] E. L. Spitler, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 672.
- [194] L. K. Ritchie, A. Trewin, A. Reguera-Galan, T. Hasell, A. I. Cooper, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *132*, 132.
- [195] 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.
- [196] H. Ren, T. Ben, E. S. Wang, X. F. Jing, M. Xue, B. B. Liu, Y. Cui, S. L. Qiu, G. S. Zhu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 291.
- [197] M. J. Bojdys, S. A. Wohlgemuth, A. Thomas, M. Antonietti, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6639.