

Anionische, mikroporöse Polymernetzwerke durch Polymerisation eines schwach koordinierenden Anions^{**}

Sabrina Fischer, Johannes Schmidt, Peter Strauch und Arne Thomas*

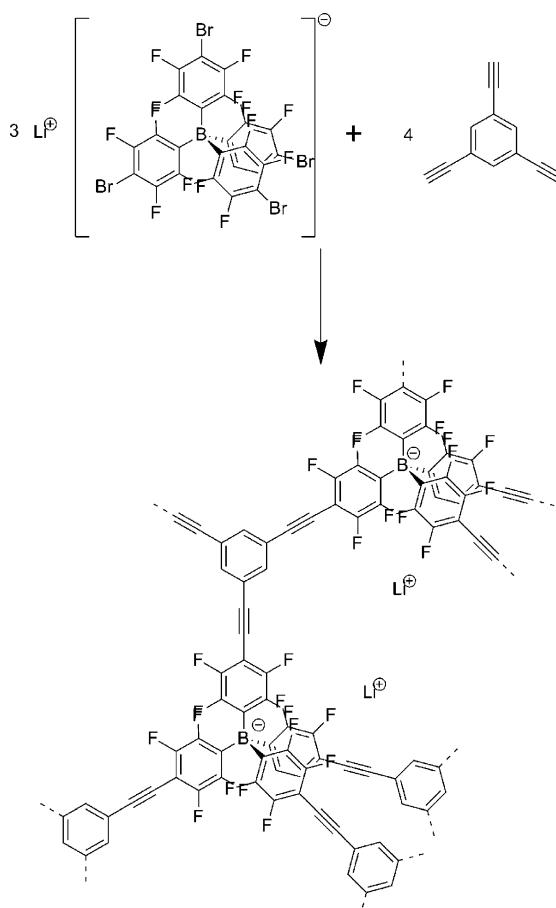
Die Salze und Komplexe von schwach koordinierenden Anionen (WCAs) bieten sich für eine Reihe von interessanten Anwendungen an, z.B. im Bereich der Katalyse, als Supersäuren oder für die Herstellung hochaktiver metallorganischer Verbindungen.^[1] Tetrakis(pentafluorphenyl)borat ist ein solches, oft verwendetes WCA^[2], welches kürzlich auch zur Synthese eines WCA-Dendrimers verwendet wurde.^[3] Das strukturell verwandte, jedoch ungeladene Tetraphenylmethan ist ein geeignetes Monomer für die Bildung mikroporöser Polymernetzwerke,^[4] sofern es mit polymerisierbaren Gruppen funktionalisiert ist; dabei wurden Polymernetzwerke mit außergewöhnlich großen Oberflächen erhalten.^[5] Wird das zentrale Kohlenstoffatom durch andere Elemente wie Silicium ersetzt, werden hochporöse „Element-organische Netzwerke“ aufgebaut.^[6]

Aus diesen Arbeiten lässt sich schließen, dass ein funktionalisiertes Tetraphenylboratanion ebenfalls ein geeignetes Monomer für den Aufbau mikroporöser Polymernetzwerke sein sollte. Ein solches Material würde mit der Bildung eines mikroporösen, anionischen Boratnetzwerks (ABN) das Forschungsfeld der WCAs mit dem der mikroporösen Polymernetzwerke verbinden. In einem solchen Material sollten wegen seiner mikroporösen Architektur die Gegenkationen auch im Festkörper noch mobil und vollständig zugänglich sein, vergleichbar mit den nicht zum Gerüst gehörenden Kationen in anorganischen Zeolithen. Die Stammverbindung Tetraphenylborat ist chemisch und photochemisch nicht sehr stabil, sodass wir stattdessen eine gängige fluorierte Verbindung mit einer zur Polymerisation geeigneten funktionellen Gruppe wählten: Lithium[tetrakis(4-brom-2,3,5,6 tetrafluorophenyl)borat] ($\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{Br})_4]$); siehe die Abbildungen S1–S5 in den Hintergrundinformationen für die Synthese und die Analyse dieses Monomers).

Vor kurzem wurde über den Aufbau eines mikroporösen Polymernetzwerks ausgehend von einem bromfunktionalisierten Tetraphenylphosphonium-Monomer berichtet. Ein solches Netzwerk wäre das kationische Gegenstück zu dem

hier vorgestellten anionischen Netzwerk. Die eingesetzte Yamamoto-Kupplung^[7] lieferte jedoch ein Polymernetzwerk, in dem eine Mischung aus Phosphonium- und Phosphaneinheiten vorlag.^[8] Auch unsere Versuche, $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{Br})_4]$ mittels Yamamoto-Kupplung direkt zu polymerisieren, schlugen fehl: Wir erhielten in niedrigen Ausbeuten nur Netzwerke mit Borat- und Boraneinheiten in unterschiedlichen Anteilen. Aus diesem Grund wurde in den nächsten Versuchen über eine Sonogashira-Kupplung eine Copolymerisation mit 1,3,5-Triethylbenzol durchgeführt (Schema 1).

Die Sonogashira-Kupplung wurde erstmals von Cooper et al. für die Synthese konjugierter mikroporöser Polymere genutzt.^[9] Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen (siehe die Hintergrundinformationen) erhielten wir das gewünschte anionische Boratnetzwerk (Li-ABN), in dem die Boratome ausschließlich in Form des anionischen Borats vorliegen. Die chemische Struktur des Materials wurde mit-



Schema 1. Synthese von Li-ABN.

[*] S. Fischer, Dr. J. Schmidt, Prof. A. Thomas
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Hardenbergstraße 40, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: arne.thomas@tu-berlin.de

Prof. Dr. P. Strauch
Universität Potsdam, Institut für Chemie
Potsdam-Golm (Deutschland)

[**] Wir danken dem European Research Council für die finanzielle Unterstützung durch das Projekt 278593_ORGZEO und insbesondere Professor Matthias Drieß für die fruchtbaren Diskussionen, welche zur Idee für dieses Projekt geführt haben.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303045> zu finden.

tels ^{13}C -, ^{11}B - und ^7Li -NMR-Spektroskopie überprüft. Die ^{13}C -NMR-Signale von Li-ABN (Abbildung 1a) passen zur erwarteten Struktur des Netzwerks, und das ^{11}B -NMR-Spektrum (Abbildung 1b) enthält nur ein einziges intensives Signal, dessen Lage ähnlich ist zu der des ^{11}B -Festkörper-NMR-Signals des Monomers (Abbildung S4).

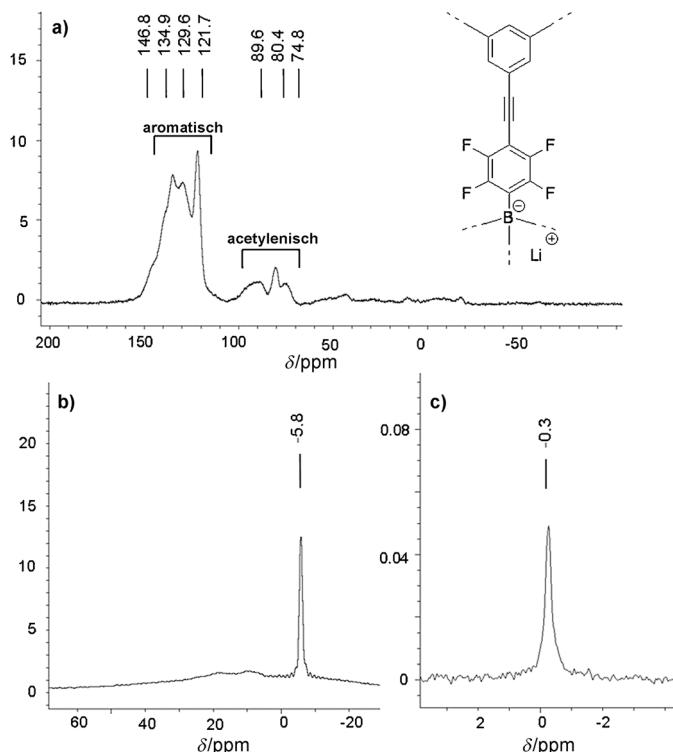


Abbildung 1. a) ^{13}C , b) ^{11}B - und c) ^7Li -NMR-Spektrum von Li-ABN.

Daraus lässt sich folgern, dass alle Boratome in Li-ABN als Borat vorliegen, dass es also zu keinen B-C-Bindungsbrüchen gekommen ist. Außerdem ist kein ^{11}B -NMR-Signal bei 59 ppm zu erkennen, das für das Vorhandensein eines Triphenylborans sprechen würde.^[10] Auch das ^7Li -Festkörper-NMR-Spektrum von Li-ABN (Abbildung 1c) zeigt nur ein Signal, dessen chemische Verschiebung der des Lithiumkations im Monomer vergleichbar ist (Abbildung S5).

Durch Messung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Abbildung 2) zeigt sich, dass das Netzwerk Li-ABN eine hohe permanente Oberfläche von $890 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ mit einem Porenvolumen von $0.61 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ besitzt. Um die Eignung von $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{Br})_4]$ für die Bildung eines mikroporösen Netzwerks zu bestätigen, wurde ein strukturell verwandtes, aber ungeladenes Monomer, Tetrakis(4-bromphenyl)methan, gleichermaßen in einer Sonogashira-Kupplung mit 1,3,5-Triethylbenzol verwendet (Abbildungen S6 und S7). Das ungeladene Netzwerk hat eine ähnlich große Oberfläche ($761 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und ein ähnliches Porenvolumen ($0.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Dies bestätigt, dass das anionische und das ungeladene Monomer in dieser porösen Architektur austauschbar sind. Berücksichtigt man dazu das erheblich höhere Molekulargewicht der anionischen Wiederholungseinheit, kann man davon ausgehen, dass sich $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{Br})_4]$ sehr gut als Mo-

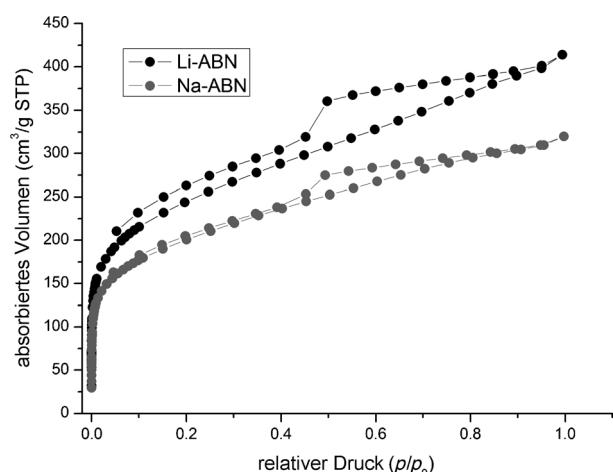


Abbildung 2. N_2 -Physisorptionsisotherme bei 77 K von Li-ABN und Na-ABN.

nomer für die Bildung von Netzwerken mit großer Oberfläche eignet. Allerdings ist nicht auszuschließen, dass unter den von uns verwendeten Bedingungen zusätzlich eine direkte Kupplung von 1,3,5-Triethylbenzol auftritt.^[11] Diese Nebenreaktion würde dazu führen, dass der Anteil an 1,3,5-Triethylbenzol im resultierenden Netzwerk größer ist als das Verhältnis der eingesetzten Monomere.

Das hier vorgestellte organische, mikroporöse, anionische Netzwerk hat einige chemische Gemeinsamkeiten mit anorganischen Zeolithen. Während im Gitter eines Zeoliths Si durch Al ersetzt ist, was eine anionische Gitterladung zur Folge hat, die durch Kationen in den Hohlräumen des Zeolithen kompensiert wird (diese sind sowohl für die Funktionalität als auch für den Einsatz von Zeolithen als Ionenaustauscher und Katalysatoren entscheidend), entsteht im Fall von Li-ABN das geladene Netzwerk durch den formalen Austausch von C gegen B. Um die Ähnlichkeit der beiden Materialien zu demonstrieren, wurden deshalb Ionenaustauschexperimente mit Li-ABN durchgeführt.

Fünfstündiges Rühren von Li-ABN in einer gesättigten Natriumchloridlösung führte zum vollständigen Li-Na-Austausch, wie ein intensives Signal im ^{23}Na -NMR-Spektrum des Produkts (Abbildung 3a) und das Fehlen eines Signals im ^7Li -NMR-Spektrum (Abbildung 3b) belegen. Durch den Ionenaustausch reduziert sich die Oberfläche auf $731 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und das Porenvolumen auf $0.48 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, ermittelt aus den Stickstoff-Physisorptionsisothermen (Abbildung 2), was sich mit der höheren Molekulmasse und der größeren Größe der Natriumionen erklären lässt.

Der Ionenaustausch kann bei Li-ABN prinzipiell mit vielen Kationen durchgeführt werden. Aus diesem Grund und ebenfalls motiviert durch die Zeolithforschung, wurde das Material für weitere Anwendungen getestet. Für Zeolith konnte gezeigt werden, dass durch Ionenaustausch katalytisch aktive Übergangsmetallionen in die Hohlräume eingebracht werden können. Wird ein organischer Ligand zugegeben, ist es dann sogar möglich, im Zeolithkäfig einen metallorganischen Komplex aufzubauen. Diese Methode wurde als „Buddelschiff“-Synthese bekannt und führt zur Immobilisierung eines molekularen Organometallkatalysators.^[12]

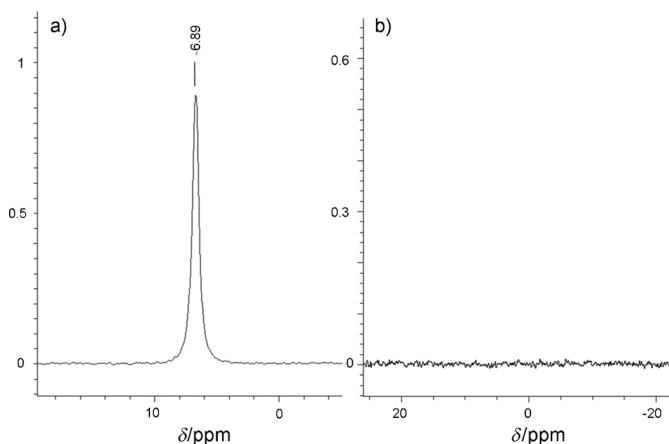


Abbildung 3. ^{23}Na - (a) und ^7Li -NMR-Spektrum (b) von Na-ABN, hergestellt durch Ionenaustausch aus Li-ABN.

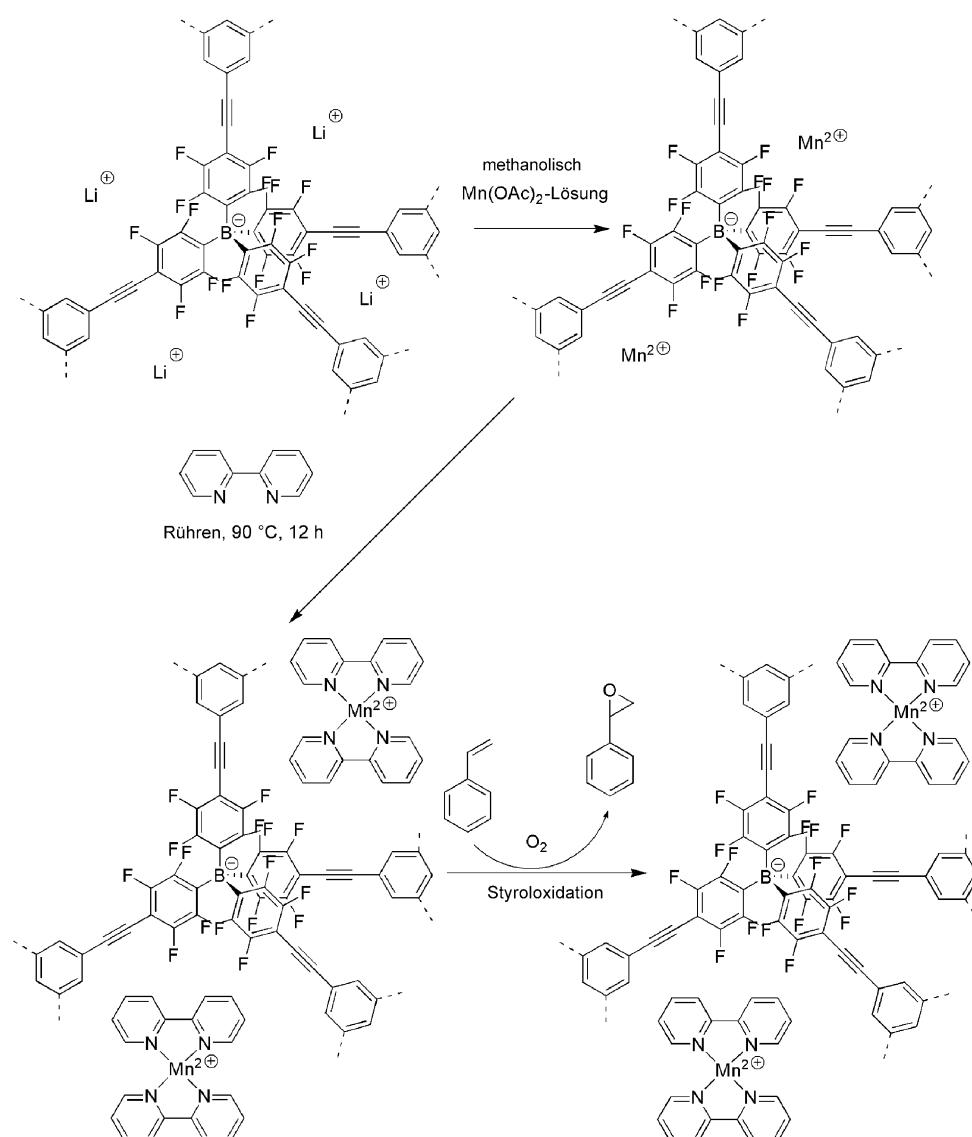
Solche Übergangsmetallkomplexe in Zeolithen sind vor allem als enzyminspirierte anorganische Katalysatoren von Interesse.^[13]

Mangan(II)-bipyridin-Komplexe ($[\text{Mn}(\text{bpy})_2]\text{X}$) können als Katalysatoren für die Oxidation von Alkenen und Alkanen verwendet werden,^[14] aber ihre katalytische Aktivität ist unter anderem durch ihre Tendenz zur Selbstoxidation und zur Dimerisierung über μ -Oxo-Brücken eingeschränkt.^[15] Aus diesem Grund wurde in einer wegweisenden Arbeit $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ in einem Zeolithen immobilisiert und dadurch seine Stabilität in der Katalyse und seine Wiederverwendbarkeit verbessert.^[16]

Wir haben nun mit einem ähnlichen Verfahren $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ im ABN immobilisiert, wobei wir eine „Buddelschiff“-Strategie anwendeten, obwohl zu vermuten war, dass das weiche und amorphe ABN anders als die steifen Käfige, die man in Zeolithen findet, zur Immobilisierung des Komplexes allein durch sterische Hinderung nicht geeignet ist. Es durfte jedoch angenommen werden, dass der kationische Komplex wegen der entgegengesetzten Ladung

des ABN im Netzwerk verbleiben müsste. Die offene Netzwerkstruktur des ABN mit einem mittleren Porendurchmesser von ungefähr 15 Å bietet genug Platz für $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$, und es darf weiterhin angenommen werden, dass Substrat wie Produkt ohne größere Einschränkungen hinein und heraus diffundieren können.

Der erste Schritt der Synthese von im ABN immobilisiertem $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Schema 2) war ein Austausch von Lithium gegen Mangan, indem Li-ABN in einer Mangan(II)-acetat-Lösung gerührt wurde (für experimentelle Details siehe die Hintergrundinformationen). Dabei müssen jeweils zwei Lithiumionen durch ein Manganion ersetzt werden, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Das resultierende Mn-ABN zeigt kein ^7Li -NMR-Signal. Seine Oberfläche ist mit $499 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kleiner als die von Li-ABN, und das Porenvolumen ist mit $0.50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ geringer. Um den immobilisierten Komplex zu bilden, wurde Mn-ABN in geschmolzenem bpy (Schmp.: 70 °C) bei 90 °C gerührt und anschließend mit Di-



Schema 2. Immobilisierung von $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ in einem ABN und die katalytische Oxidation von Styrol mit diesem System.

chlormethan gewaschen, um überschüssigen Liganden zu entfernen. Die Oberfläche und das Porenvolumen erniedrigten sich dabei weiter auf $398 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bzw. $0.33 \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung S8). Ein weiterer Hinweis auf die erfolgreiche Immobilisierung von $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ sind zwei schwache Absorptionsbanden im UV/Vis-Spektrum von $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -ABN bei 300 und 251 nm, die im Spektrum von Li-ABN fehlen (Abbildung S9) und die auf einen $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang der Pyridinringe der Liganden zurückzuführen sind.^[16d]

Der Austausch von Lithium- gegen Manganionen wurde zudem EPR-spektroskopisch belegt. Das Spektrum (Abbildung S10) wird durch ein intensives, unstrukturiertes Signal mit einem Landé-Faktor g von 2.00 dominiert, das stabilen Radikalen im Polymernetzwerk zugeordnet werden kann, was für große konjugierte, organische Materialien nicht überraschend ist.^[17] Das Spektrum zeigt des Weiteren die typischen sechs Linien der Hyperfeinstruktur, die für Mn^{2+} charakteristisch ist, und die gefundenen Werte liegen sehr nahe am isotropen g - und A -Tensor.

Zusätzlich wurde das im ABN immobilisierte $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ESR-spektroskopisch untersucht (Abbildung S11). Das Muster ist sehr ähnlich, jedoch treten neben den erlaubten Übergängen die verbotenen Übergänge mehr in Erscheinung, möglicherweise hervorgerufen durch eine chemische Veränderung in der Manganumgebung. Zwischen jedem Paar der sechs erlaubten Übergänge ist ein teilweise aufgelöstes Paar von verbotenen Übergängen mit geringer Intensität zu erkennen.^[18] Wie zu erwarten ist eine mögliche Superhyperfeinaufspaltung (neun Linien), zurückzuführen auf die Koordination durch vier Stickstoff-Donoratome der Bi-pyridinliganden, nicht aufgelöst, da sie vermutlich von den relativ breiten Linien der sechs erlaubten Übergänge überlagert wird. Die Intensitäten der Signale stimmen in allen Fällen gut mit der angenommenen Mn^{2+} -Konzentration des Netzwerks überein.

Die Styroloxidation wurde mit $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -ABN als Katalysator bei 80°C in Acetonitril und mit Sauerstoff als Oxidationsmittel durchgeführt, wobei eine geringfügig höhere Durchflussgeschwindigkeit als beschrieben^[19] verwendet wurde. Innerhalb einer Stunde war der Umsatz vollständig, und die Styrooxid-Selektivität betrug 65 %. Die Selektivität stieg in den zwei nachfolgenden Läufen sogar auf einen Wert von 81 % (Tabelle 1). Umsatz und Selektivität dieser Reaktion sind sehr viel höher als bei der Reaktion ohne Katalysator und auch höher als mit Mn-ABN und sogar

mit dem reinen $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Komplex als Katalysator (Tabelle 1). Allerdings ist die Löslichkeit des reinen Komplexes in Acetonitril gering, weshalb hier keine rein homogene Katalyse vorliegt und daher der Vergleich erschwert ist. $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -ABN ist ein Katalysator, der in den ersten drei Läufen rezyklierbar und stabil ist, jedoch zeigte eine Kinetikstudie, dass im dritten Lauf die katalytische Aktivität etwas abnimmt (Abbildung S12). Heißfiltrationsexperimente belegten zudem, dass sich nach dem Entfernen des Netzwerks aus der Reaktionsmischung der Umsatz hin zu dem der Referenzreaktion ohne Katalysator verlangsamt, was die Immobilisierung des Metallkomplexes im Netzwerk beweist.

Wir haben hier die Synthese eines mikroporösen Polymernetzwerks aus einem schwach koordinierenden anionischen Monomer vorgestellt. Die Sonogashira-Kupplung eines bromierten Tetraphenylborats mit 1,3,5-Triethylbenzol lieferte dabei ein mikroporöses, kovalent gebundenes Netzwerk mit großer Oberfläche. Wie in anorganischen Zeolithen führt der Austausch von Gitteratomen ($\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ bzw. $\text{C} \rightarrow \text{B}$) zu einer permanenten negativen Ladung im Netzwerk, die durch Kationen in den Hohlräumen des Netzwerks ausgeglichen werden muss. Diese Kationen können leicht ausgetauscht werden, wie anhand des kompletten Ersatzes von Li^+ durch Na^+ -Ionen gezeigt wurde.

Das hier beschriebene Netzwerk besteht aus schwach koordinierenden perfluorierten Tetraphenylborationen. Dadurch wird eine große Bandbreite an Anwendungen vorstellbar, z.B. als Ionenaustauscher, Ionenleiter oder als feste Supersäure. Wir haben das anionische Polymernetzwerk als festes Gegenion für eine katalytisch aktive kationische Spezies, hier $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$, getestet, die mit einer „Buddelschiff“-Methode im Netzwerk immobilisiert wurde. Das so erhaltene Netzwerk ist ein vielversprechender Katalysator für die aerobe Oxidation von Alkenen. Es ist vorstellbar, dass die Selektivitäten chemischer Reaktionen in solchen heterogenen Katalysatoren dadurch beeinflusst werden können, dass die Natur des anionischen Netzwerks, z.B. durch den Einsatz unterschiedlicher Comonomere zu seinem Aufbau, verändert wird. Des Weiteren können Porenvolumen und Porengröße dieser Netzwerke durch einen einfachen Ionenaustausch verändert werden, was für die Adsorption und Trennung von gasförmigen Verbindungen interessant ist.

Eingegangen am 12. April 2013,
veränderte Fassung am 2. August 2013
Online veröffentlicht am 22. Oktober 2013

Stichwörter: Borate · Konjugierte mikroporöse Polymere · Kovalente organische Gerüste · Ionenaustausch · Schwach koordinierende Ionen

Tabelle 1: Katalytische Styroloxidation.

Katalysator	Styrolumsatz [%]	Produktselektivität [%] ^[a]		
		So	Bza	andere
$[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$-ABN:				
1. Lauf	100	65	8	27
2. Lauf	99	81	9	10
3. Lauf	98	81	9	10
$[\text{Mn}(\text{bpy})_2]^{2+}$	84	76	14	10
Mn-ABN	77	75	17	8
Referenzreaktion	39	71	24	5

[a] So: Styrooxid; Bza: Benzaldehyd; Styrol, (1.14 mL, 10 mmol) CH_3CN (10 mL), Isobutyraldehyd (2.28 mL, 25 mmol), Katalysator (50 mg), O_2 -Fluss: 200 mL min^{-1} , $T=80^\circ\text{C}$, $t=1 \text{ h}$.

[1] a) S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942; b) E. Y. X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391–1434; c) C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133–139; d) I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.

[2] a) A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245–250; b) L. Jia, X. M. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organome-*

- tallics* **1997**, *16*, 842–857; c) P. Jutzi, C. Müller, A. Stammmer, H. G. Stammmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442–1444.
- [3] D. Türp, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. 2011*, *123*, 5064–5067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4962–4965.
- [4] a) N. B. McKeown, P. M. Budd, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675–683; b) A. Thomas, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8506–8523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8328–8344; c) R. Dawson, A. I. Cooper, D. J. Adams, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530–563.
- [5] a) 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*, 9621–9624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9457–9460; b) O. K. Farha, A. M. Spokoyny, B. G. Hauser, Y. S. Bae, S. E. Brown, R. Q. Snurr, C. A. Mirkin, J. T. Hupp, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3033–3035; c) 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**, 212–214; d) J. R. Holst, E. Stöckel, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8531–8538; e) W. G. Lu, D. Q. Yuan, D. Zhao, C. I. Schilling, O. Plietzsch, T. Muller, S. Bräse, J. Guenther, J. Blümel, R. Krishna, Z. Li, H. C. Zhou, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5964–5972; f) 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*, 291–293; g) A. Patra, J. M. Koenen, U. Scherf, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9612–9614; h) K. V. Rao, R. Haldar, C. Kulkarni, T. K. Maji, S. J. George, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 969–971.
- [6] a) M. Rose, W. Böhlmann, M. Sabo, S. Kaskel, *Chem. Commun.* **2008**, 2462–2464; b) M. Rose, N. Klein, W. Böhlmann, B. Böhrringer, S. Fichtner, S. Kaskel, *Soft Matter* **2010**, *6*, 3918–3923; c) Y. Yuan, J. Liu, H. Ren, X. F. Jing, W. Wang, H. P. Ma, F. X. Sun, H. J. Zhao, *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 1417–1420; d) D. Q. Yuan, W. G. Lu, D. Zhao, H. C. Zhou, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3723–3724.
- [7] J. Schmidt, M. Werner, A. Thomas, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4426–4429.
- [8] Q. Zhang, S. B. Zhang, S. H. Li, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2981–2988.
- [9] 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*, 8728–8732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8574–8578.
- [10] M. Ullrich, A. J. Lough, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 52–53.
- [11] a) I. J. S. Fairlamb, P. S. Bäuerlein, L. R. Marrison, J. M. Dickinson, *Chem. Commun.* **2003**, 632–633; b) J. Jiang, F. Su, H. Niu, C. D. Wood, N. L. Campbell, Y. Z. Khimyak, I. Cooper, *Chem. Commun.* **2008**, 486–488.
- [12] A. Corma, H. Garcia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1143–1164.
- [13] a) R. F. Parton, I. F. J. Vankelecom, D. Tas, K. B. M. Janssen, P. Knops-Gerrits, P. A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *113*, 283–292; b) D. J. Xuereb, J. Dzierzak, R. Raja, *Catal. Today* **2012**, *198*, 19–34.
- [14] S. Ménage, M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, C. Lambeaux, M. Fontecave, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1885–1886.
- [15] a) P. M. Plaksin, R. C. Stoufer, M. Mathew, G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2121–2122; b) S. R. Cooper, M. J. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6623–6630; c) S. R. Cooper, G. C. Dismukes, M. P. Klein, M. J. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7248–7258.
- [16] a) P. P. Knops-Gerrits, D. D. Vos, F. T. Starzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, 369, 543; b) F. Farzaneh, M. Majidian, M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148*, 227–233; c) S. Ernst, B. Jean, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *105A*, 747–754; d) P. P. K. Gerrits, D. D. Vos, F. T. Starzyk, P. A. Jacobs, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *117*, 57–70; e) M. Eswaramoorthy, Neeraj, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **1998**, 615–618; f) M. Salavati Niassary, F. Farzaneh, M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *175*, 105–110; g) S.-S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Lett.* **1997**, *43*, 149–154; h) V. Mahdavi, M. Mardani, *J. Chem. Sci.* **2012**, *124*, 1107–1115; i) M. Salavati-Niassary, F. Farzaneh, M. Ghandi, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *186*, 101–107.
- [17] a) M. A. George, B. L. Ramakrishna, W. S. Glausinger, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5159–5164; b) M. K. Ahn, T. C. Stringfellow, M. Fasano, K. J. Bowles, M. A. Meddor, *J. Polym. Sci. Part B* **1993**, *31*, 831–841; c) A. H. Baugher, M. P. Espe, J. M. Goetz, J. Schaefer, R. H. Pater, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6295–6301.
- [18] a) W. H. de Wijn, R. F. van Balderen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 1381–1387; b) Z. Luan, J. Xu, L. Kevan, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3699–3706.
- [19] a) Y. Yang, H. Ding, S. Hao, Y. Zhang, Q. Kan, *Appl. Organomet. Chem.* **2011**, *25*, 262–269; b) Z. Lietal, *Mater. Res. Bull.* **2013**, *48*, 1920–1926.