

**Phosphonsäurehaltige
polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
für Anwendungen in Brennstoffzellen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Jennifer Wegener

geboren am 06. September 1986 in Neuss

Mainz, 2015

Dekan: [REDACTED]

1. Berichterstatter: [REDACTED]

2. Berichterstatter: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: 13. April 2015

Meinen Eltern.

*Die Tragödie der Wissenschaft - das Erschlagen einer schönen Hypothese durch
eine hässliche Tatsache.*

Thomas Henry Huxley

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung in die Brennstoffzellen-Technologie	1
1.1	Funktionsweise einer Brennstoffzelle	2
1.2	Brennstoffzellentypen.....	4
1.3	Protonentransportmechanismen.....	6
1.4	Protonenleitende Materialien für Mitteltemperatur-Brennstoffzellen.....	9
1.5	Phosphonsäuren als strukturelles Motiv	12
1.6	Phosphonsäurebasierte Protonenleiter in Brennstoffzellen-Anwendungen.....	14
1.7	Literaturverzeichnis	17
2	Motivation und Zielsetzung	22
2.1	Literaturverzeichnis	29
3	Phosphonsäurebasierte organische Kristalle	30
3.1	Einführende Betrachtungen.....	30
3.2	Immobilisierung von phosphonsäurefunktionalisierten Polyphenylenen über synthetische Modifizierung	32
3.2.1	<i>Expansion der HPB-Molekülperipherie</i>	32
3.2.1.1	Konzeptionelle Überlegungen	32
3.2.1.2	Synthese und Charakterisierung von 3-8	34
3.2.1.3	Thermische Stabilität.....	36
3.2.1.4	Morphologie und Kristallinität	37
3.2.1.5	Protonenleitfähigkeit.....	43
3.2.1.6	Wasseraufnahme	52
3.2.1.7	Zusammenfassung.....	53
3.2.2	<i>Erhöhung der lokalen Säuredichte in der HPB-Molekülperipherie</i>	55
3.2.2.1	Konzeptionelle Überlegungen	55
3.2.2.2	Synthese und Charakterisierung von 3-16	56
3.2.2.3	Zusammenfassung.....	58

3.2.3	<i>Änderung der Molekültopologie von HPB-artigen zu dendritischen Strukturen</i>	59
3.2.3.1	Allgemeine Eigenschaften von Polyphenylendendrimeren	59
3.2.3.2	Allgemeine Syntheserouten für Polyphenylendendrimere	61
3.2.3.3	Verwendung phosphonsäurefunktionalisierter Dedrimere als Protonenleiter	63
3.2.3.4	Synthese und Charakterisierung der H ₂ PO ₃ -haltigen PPDs 3-42 und 3-43	64
3.2.3.5	Thermische Stabilität.....	67
3.2.3.6	Morphologie und Kristallinität	68
3.2.3.7	Protonenleitfähigkeit.....	71
3.2.3.8	Wasseraufnahme	77
3.2.3.9	Zusammenfassung.....	78
3.3	Immobilisierung von <i>p</i> -6PA-HPB durch Einlagerung in protonenleitende Polymermembranen	80
3.3.1	Einführende Betrachtungen.....	80
3.3.2	Synthese und Charakterisierung von 3-6	82
3.3.3	<i>Mischungen von p-6PA-HPB mit PVPA</i>	83
3.3.3.1	Herstellung einer <i>p</i> -6PA-HPB/ PVPA-Kompositmembran (50:50) 3-47 ...	83
3.3.3.2	Morphologie und Kristallinität	84
3.3.3.3	Protonenleitfähigkeit.....	86
3.3.3.4	Auswaschtests	88
3.3.4	<i>Mischungen von p-6PA-HPB mit einem PFSA-Typ-Polymer</i>	88
3.3.4.1	Herstellung einer <i>p</i> -6PA-HPB/ PFSA-Kompositmembran (20 Gew.-%) 3-50	88
3.3.4.2	Morphologie und Kristallinität	89
3.3.4.3	Protonenleitfähigkeit.....	91
3.3.4.4	Auswaschtests	92
3.3.5	<i>Mischungen von p-6PA-HPB mit säuredotiertem PBI</i>	93
3.3.5.1	Herstellung einer <i>p</i> -6PA-HPB/ H ₃ PO ₄ / PBI-Kompositmembran (50:50) 3-52	93
3.3.5.2	Morphologie und Kristallinität	94
3.3.5.3	Protonenleitfähigkeit.....	96

3.3.5.4	Auswaschtests	98
3.3.6	Zusammenfassung	99
3.4	Literaturverzeichnis	101
4	Einbau von <i>p</i>-6PA-HPB in Metallphosponat-Netzwerke	105
4.1	Allgemeine Eigenschaften von Metall-Organischen Netzwerken	105
4.2	Carbonsäurebasierte Metall-Organische Netzwerke.....	106
4.3	Phosphonsäurebasierte Metall-Organische Netzwerke	107
4.4	Protonenleitfähigkeit in MOFs	108
4.5	<i>p</i> -6PA-HPB als Linker in Metallphosponat-Netzwerken	112
4.5.1	Einführende Betrachtungen.....	112
4.5.2	Synthese und Charakterisierung von 4-2 , 4-3 und 4-4	113
4.5.3	Thermische Stabilität.....	115
4.5.4	Infrarot-Spektroskopie	116
4.5.5	Festkörper-NMR-Spektroskopie	116
4.5.6	Morphologie und Kristallinität	118
4.5.7	Visualisierung der hydrophil-hydrophoben NET-Phasenseparation	120
4.5.7.1	Visualisierung der hydrophilen Phase in 4-4 über EDS	121
4.5.7.2	Visualisierung der hydrophoben Phase in 4-4 über CLSM und GSDIM ..	122
4.5.8	Oberflächencharakterisierung	124
4.5.9	Protonenleitfähigkeit.....	127
4.5.10	Säuredotierung der Netzwerke.....	128
4.5.11	Protonenleitfähigkeit in den säuredotierten Al-HPB-NETs	129
4.5.12	Auswaschtests	133
4.5.13	Wasseraufnahme	134
4.5.14	Zusammenfassung.....	135
4.6	<i>Mischungen von Al-HPB-NET 1:1 mit säuredotiertem PBI</i>	136

4.6.1	Einführende Betrachtungen.....	136
4.6.2	Herstellung einer Al-HPB-NET 1:1/ H ₃ PO ₄ / PBI-Kompositmembran (50:50) 4-11	137
4.6.3	Morphologie und Kristallinität	138
4.6.4	Protonenleitfähigkeit.....	139
4.6.5	Auswaschtests	141
4.6.7	Zusammenfassung.....	142
4.7	Literaturverzeichnis	144
5	Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene	150
5.1	Allgemeine Eigenschaften und Synthese von Nanographenen	150
5.1.1	Vollständig benzoide polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	150
5.1.2	Synthese polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	151
5.1.3	Supramolekulare Organisation	153
5.1.3.1	Selbstorganisation.....	153
5.1.3.2	Orientierung auf Substraten	154
5.1.4	Intrakolumnarer Ladungsträgertransport	154
5.2	Konzeptionelle Überlegungen	156
5.3	Synthese und Charakterisierung von 5-7 und 5-12	157
5.4	Kristallinität und Selbstorganisation von 5-6 , 5-7 , 5-11 und 5-12	160
5.4.1	Kristallinität über 1D-WAXS und Einkristallstrukturanalyse.....	160
5.4.2	Selbstorganisation über 2D-WAXS und GIWAXS.....	162
5.4.3	Selbstorganisation der Monolage über Rastertunnelmikroskopie	166
5.5	Untersuchung der Protonenleitfähigkeit von 5-7 und 5-12	169
5.6	Untersuchung der elektronenleitenden Eigenschaften.....	170
5.6.1	Bestimmung der Grenzorbitallage sowie der HOMO-LUMO-Differenz	170
5.6.2	Vierpunktmessungen an 5-6 und 5-7	172

5.6.3	Qualitative Untersuchung elektronenleitender Eigenschaften über Rastertunnelspektroskopie	175
5.7	Literaturverzeichnis	177
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	180
6.1	Literaturverzeichnis	184
7	Experimenteller Teil	185
7.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	185
7.1.2	Chromatographie	185
7.1.3	Mikrowellen-unterstützte Reaktionen.....	185
7.1.4	Inerte Atmosphäre.....	185
7.2	Instrumentelle Analytik	186
7.2.1	Massenspektrometrie	186
7.2.2	NMR-Spektroskopie	186
7.2.2.1	Flüssig-NMR-Spektroskopie.....	186
7.2.2.2	Festkörper-NMR-Spektroskopie	186
7.2.3	Elementaranalyse (EA)	187
7.2.4	Schmelzpunktbestimmung	187
7.2.5	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	187
7.2.6	Konfokalmikroskopie (CLSM)	187
7.2.7	<i>Ground state depletion microscopy followed by individual molecule return (GSDIM)</i>	188
7.2.8	Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDS)	188
7.2.9	Eindimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (1D-WAXS)	188
7.2.10	Einkristallstrukturanalyse.....	188
7.2.11	Automatisierte Diffraktionstomographie (ADT).....	188
7.2.12	Synchrotron-Experimente.....	189

7.2.13	Zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS)...	190
7.2.14	<i>Grazing-Incidence</i> Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (GIWAXS)	190
7.2.15	Stickstoff-Aufnahme	191
7.2.16	Thermogravimetrie (TGA) mit Massenspektrometrie-Kopplung (TGA-MS)	191
7.2.17	Impedanzspektroskopie	191
7.2.18	Potentiometrische Titration.....	192
7.2.19	Auswaschexperimente	192
7.2.20	Wasseraufnahme	192
7.2.21	UV-Vis-Spektroskopie	192
7.2.22	Elektrochemische Charakterisierung über Voltammetrie	193
7.2.23	Vierpunktmessung	193
7.2.24	Rastertunnelmikroskopie (STM)	193
7.2.25	Rastertunnelspektroskopie (STS).....	194
7.3	Synthesen	195
7.3.1	<i>Phosphonsäurebasierte organische Kristalle</i>	195
7.3.1.1	Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phospho- nat (3-11)	195
7.3.1.2	Hexakis(<i>p</i> -iodphenyl)benzol (3-12)	196
7.3.1.3	Hexakis(<i>p</i> -bromphenyl)benzol (3-13)	197
7.3.1.4	Hexakis{[<i>p</i> -(<i>p</i> -diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (3-14)	198
7.3.1.5	Hexakis{[<i>p</i> -(<i>p</i> -phosphonato)phenyl]phenyl}benzol (3-8)	199
7.3.1.6	Tetraethyl-5-(trimethylsilyl)-1,3-phenylendiphosphonat (3-18)	200
7.3.1.7	Tetraethyl-5-brom-1,3-phenylendiphosphonat (3-21)	200
7.3.1.8	Tetra(4-bromphenyl)cyclopentadienon (3-36).....	201
7.3.1.9	2,3,4,5-Tetrakis(<i>p</i> -bromphenyl)-1-{ <i>p</i> -[2,3,4,5-tetrakis(<i>p</i> -bromphenyl)- phenyl]phenyl}benzol (3-37)	202
7.3.1.10	2,3,4,5-Tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)-1-{ <i>p</i> -[2,3,4,5- tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl}benzol (3-40)	203
7.3.1.11	2,3,4,5-Tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -phosphonatophenyl)-1-{ <i>p</i> -[2,3,4,5-tetrakis- (<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -phosphonatophenyl)phenyl]phenyl}benzol (3-42)	204

7.3.1.12	1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(<i>p</i> -bromphenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis-(<i>p</i> -bromphenyl)benzol (3-39)	205
7.3.1.13	1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)benzol (3-41)	206
7.3.1.14	1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -phosphonatophenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(<i>p</i> -phenyl- <i>p</i> -phosphonatophenyl)benzol (3-43) ...	208
7.3.1.15	Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen (3-44)	209
7.3.1.16	Hexakis(<i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)benzol (3-45)	209
7.3.1.17	Hexakis(<i>p</i> -phosphonatophenyl)benzol (3-6)	210
7.3.1.18	Synthese eines <i>p</i> -6PA-HPB/ PVPA-Komposites (50:50) durch Additivierung (3-47)	211
7.3.1.19	Synthese einer PVPA-Referenzmembran (3-48)	211
7.3.1.20	Synthese eines <i>p</i> -6PA-HPB/ PFSA-Komposites (20 Gew.-%) durch Additivierung (3-50)	211
7.3.1.21	Synthese eines PBI/ H ₃ PO ₄ / <i>p</i> -6PA-HPB Komposites (50:50) durch Additivierung (3-52)	212
7.3.1.22	Synthese einer PBI/ H ₃ PO ₄ -Referenzmembran (3-53)	212
7.3.2	<i>Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonate und deren Mischungen mit säuredotiertem PBI</i>	213
7.3.2.1	Synthese von Al-HPB-NET 3:1 (4-2), Al-HPB-NET 2:1 (4-3) und Al-HPB-NET 1:1 (4-4)	213
7.3.2.2	Dotierung von Al-HPB-NET 3:1 (4-2), Al-HPB-NET 2:1 (4-3) und Al-HPB-NET 1:1 (4-3) mit H ₃ PO ₃	214
7.3.2.3	Synthese eines Al-HPB-NET 1:1/ H ₃ PO ₄ / PBI- Komposites (50:50) (4-11) durch Additivierung	214
7.3.2.4	Synthese einer PBI/ H ₃ PO ₄ -Referenzmembran (4-13) aus DMAc	215
7.3.3	<i>Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene</i>	215
7.3.3.1	2,3,6,7,10,11-Hexakis(<i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)triphenylen (5-6)	215
7.3.3.2	2,3,6,7,10,11-Hexakis(<i>p</i> -phosphonatophenyl)triphenylen (5-7)	216
7.3.3.3	[Bis(2-ethylhexyl)]-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenylphosphonat (5-9)	217
7.3.3.4	[Bis(2-ethylhexyl)]-4-ethinylphenylphosphonat (5-10)	218
7.3.3.5	2-[<i>p</i> -Bis(2-ethylhexyl)phosphonatophenyl]-1-{3,6,7,10,11-pentakis{2-[<i>p</i> -bis(2-ethylhexyl)phosphonatophenyl]ethinyl}-2-triphenylenyl}-ethin (5-11)	219
7.3.3.6	2-(<i>p</i> -Phosphonatophenyl)-1-{3,6,7,10,11-pentakis[2-(<i>p</i> -phosphonatophenyl)ethinyl]-2-triphenylenyl}ethin (5-12)	220

7.4	Appendix: Kristallstrukturen.....	222
7.4.1	Hexakis{[<i>p</i> -(<i>p</i> -diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (3-14)	222
7.4.2	2,3,6,7,10,11-Hexakis(<i>p</i> -diethylphosphonatophenyl)triphenylen (5-6)	225
7.5	Literaturverzeichnis	234
8	Publikationsliste.....	235
9	Danksagung.....	236

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
A	Grundfläche/ Ampere
Abb.	Abbildung
Abs.	Absatz
ADT	Automatisierte Diffraktionstomographie
AFC	Alkalische Brennstoffzelle (<i>Alkaline Fuel Cell</i>)
amu	atomare Masseneinheit (<i>atomic mass unit</i>)
ANL	<i>Argonne National Laboratory</i>
APS	<i>Advanced Photon Source</i>
aq	in wässriger Lösung
at.-%	Atomprozent
ATP	Adenosin-5'-triphosphat
a. u.	<i>arbitrary units</i>
Aufl.	Auflage
BDC/ bdc	1,4-Benzoldicarboxylat
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
BTT	1,3,5-Benzoltristetrazolat
br	breit
bzw.	beziehungsweise
c	Centi/ Konzentration
°C	Grad Celsius
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CLSM	Konfokalmikroskopie (<i>Confocal Laser Scanning Microscopy</i>)
col	kolumnar
CP	Cross-Polarization/ Cyclopentadienon
CV	Cyclovoltammetrie
d	Tag/ Dublett/ (Gitterebenen-) Abstand/ Höhe
d.	der
δ	chemische Verschiebung
D	Radikal-Dunkelzustand
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAc	Dimethylacetamid

DMAP	<i>p</i> -Dimethylaminopyridin
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle (<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>)
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
dtoa	Dithiooxamido
DTPA	Diethylentriaminpentaacetat
dV/ dlog(D)	Porenvolumen-Distributionskurve
e	Elektron
E _a	Aktivierungsenergie
EA	Elementaranalyse
ed.	Edition
eds.	<i>editors</i>
EDS	energiedispersive Röntgenmikroanalyse (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
Em.	Emission
EPICS	<i>Experimental Physics and Industrial Control System</i>
eq.	Äquivalente
etc.	et cetera
EWG	elektronenziehende Gruppe (<i>Electron Withdrawing Group</i>)
Ex.	<i>Excitation</i>
exp	Exponentialfunktion
FC	Brennstoffzelle (<i>Fuel Cell</i>)
FD	Felddesorption
FET	Feldeffekttransistor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
GIWAXS	<i>Grazing-Incidence</i> Weitwinkel-Röntgenbeugung (<i>Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering</i>)
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
GPC	Gelpermeationschromatographie
GSDIM	<i>Ground State Depletion microscopy followed by Individual Molecule return</i>
h	Stunde
HAADF	<i>High Angular Annular Dark Field</i>
HBC	Hexa- <i>peri</i> -Hexabenzocoronen
HPB	Hexaphenylbenzol
HT	Hochtemperatur

HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HOPG	hochorientiertes, pyrolytisches Graphit
Hz	Hertz
I	Stromstärke
- I-Effekt	induktiver Effekt
I_0	Amplitude
IMB	Institut für Mikrobiologie, Mainz
IS	Impedanzspektroskopie
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
J	Kopplungskonstante/ Joule
k	Kilo
K	Kelvin/ Zellkonstante
konz.	konzentriert
l	Liter
λ	Wellenlänge
L	Länge
Lit.	Literatur
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
m	Milli/ Meter/ Multiplett/ Masse
m/z	Masse/ Ladung
μ	Mikro
M	Mega/ molar/ Metall
M_w	Gewichtsmittel
MALDI-TOF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/ Ionisation mit Flugzeitanalysator (<i>Time-of-Flight</i>)
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>)
MCM	<i>Mobil Composition of Matter</i>
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (<i>Membrane Electrode Assembly</i>)
min	Minute
MMFF94	<i>Molecular-Mechanics Force Field</i>
MOF	Metall-Organisches Netzwerk (<i>Metal Organic Framework</i>)
mol-%	Molprozent
MPI-P	Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
MPV	Mikroporenvolumen
MS	Massenspektrometrie
MSDS	Sicherheitsdatenblatt (<i>Material Safety Data Sheet</i>)

n	Nano/ Stoffmenge/ Beugungsordnung/ negativ
N _d	diskotisch-nematisch
NA	numerische Apertur
NASA	Nationale Luft- und Raumfahrtbehörde (<i>National Aeronautics and Space Administration</i>)
n. b.	nicht bekannt
ndc	Naphthalindicarboxylat
NED	Nanoelektronenbeugung (<i>Nano Electron Diffraction</i>)
NET	Netzwerk
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NMR	Kernspinresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NTA	Nitrilotriacetat
Ω	Ohm
ω	Frequenz
Φ	Phasenverschiebung
<i>p</i>	<i>para</i>
p	Piko, positiv
P	Druck
P ₀	gesättigter Druck des adsorbierten Gases
p. a.	pro analysi
Pa	Pascal
PA	Phosphonsäure (<i>Phosphonic Acid</i>)
PAFC	Phosphorsäure-Brennstoffzelle (<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>)
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PBI	Poly(benzimidazol)
PED	Photoelektronenbeugung (<i>Photo Electron Diffraction</i>)
PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (<i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>)
PEM	Polymeraustauschmembran (<i>Proton Exchange Membrane</i>)
PFSA	Perfluorsulfonsäure (<i>Perfluorosulfonic Acid</i>)
pK _s	Maß für die Säurestärke
PPD	Polyphenylendendrimer
ppm	parts per million
PR-TRCM	zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeits-Puls-Radiolyse (<i>Pulse-Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity</i>)
PV	Porenvolumen
PVPA	Poly(vinylphosphonsäure) (<i>Poly (Vinylphosphonic Acid)</i>)
Q	Streuvektor

r	Radius
R	organischer Rest
ρ	Dichte
rf	Radiofrequenz
R_f	Retentionsfaktor
REPT-HDOR	<i>Recoupled Polarization-Transfer Heteronuclear Dipolar Order Rotor encoding</i>
RH	relative Feuchte (<i>Relative Humidity</i>)
RPM	Umdrehungen pro Minute (<i>Revolutions Per Minute</i>)
RT	Raumtemperatur
σ	Protonenleitfähigkeit
σ_0	präexponentieller Faktor
σ'	spezifische Leitfähigkeit
σ_{DC}	Gleichstromleitfähigkeit
op	operativ
ox	Oxalat
s	Sekunde/ Singulett
s.	siehe
S	Siemens
S_0	Grundzustand
S_1	angeregter Zustand
S_{BET}	BET-Oberfläche
S_{EAr}	elektrophile aromatische Substitution
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenbeugung (<i>Small-Angle X-ray Scattering</i>)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
sin	Sinus
Smp.	Schmelzpunkt
SPE	<i>Single Pulse Excitation</i>
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
sog.	sogenannt
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie (<i>Scanning Tunneling Microscopy</i>)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (<i>Scanning TEM</i>)
STP	Standard Temperatur und Druck (<i>Standard Temperature and Pressure</i>)
STS	Rastertunnelspektroskopie (<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>)
t	Triplett/ Zeit
T	Temperatur/ Triplett-Zustand

θ	<i>Bragg-Winkel</i>
T _{op}	Betriebstemperatur
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
techn.	technisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Temp.	Temperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
TGA-MS	thermogravimetrische Massenspektrometrie-Kopplung
TMS	Trimethylsilyl
TPB	Triphenylbenzol
Tz	1 <i>H</i> -1,2,4-Triazol
u.	und
U. S.	<i>United States</i>
USA	<i>United States of America</i>
UV	Ultraviolett
V	Volt/ Volumen/ Spannung
Vektor E	elektrischer Feldvektor
Vis	sichtbar (<i>Visible</i>)
Vol.-%	Volumenprozent
vs.	versus
W	Watt/ Gewicht/ Breite
WAXS	Weitwinkel-Röntgenbeugung (<i>Wide-Angle X-ray Scattering</i>)
x	x-Richtung, Variable
y	Variable
Y	Leitwert
z	Variable
Z	Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
z. B.	zum Beispiel
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
3Q	<i>triple-quantum</i>

1 Einführung in die Brennstoffzellen-Technologie

„Houston, wir haben hier ein Problem.“

Es waren dramatische Tage zwischen Leben und Tod in den Tiefen des Weltalls. Die NASA-Astronauten *J. Swigert*, *J. Lovell* und *F. Haise* bereiteten sich an jenem 13. April 1970 im Raumschiff Apollo 13 auf die dritte Mondlandung der USA vor. Plötzlich erschütterte eine Explosion das Gefährt. Die Mannschaft hörte einen Knall, spürte starke Vibrationen, Warnlampen schlugen Alarm. Die Erde war jedoch mehr als 320.000 Kilometer entfernt. Eine Überspannung an einem an Bord befindlichen Thermostaten hatte eine Kaskade von Kurzschluss und Überhitzung des unter kryogenen Bedingungen gelagerten Sauerstoffes ausgelöst, die zu der Beschädigung und Explosion der beiden Sauerstofftanks führten. Die drei Brennstoffzellen, die mit Sauerstoff aus den beiden Tanks gespeist wurden, um Strom und Wasser für die Astronauten zu erzeugen, konnten daher ihre Arbeit nur noch wenige Stunden bis zu einem vollständigen Zusammenbruch der Versorgung an Bord verrichten. Die Uhren im Kontrollzentrum Houston zeigten 21.08 Uhr Ortszeit, als Kapselpilot *J. Swigert* zur Erde funkte: *"Houston, wir haben hier ein Problem."*^[1-4] Mit dieser Meldung von Apollo 13 gelangte die Brennstoffzelle zu schlagartiger Berühmtheit.

1.1 Funktionsweise einer Brennstoffzelle

Bereits im Jahr 1870 schrieb *Jules Verne* über die Brennstoffzelle:

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

Die Brennstoffzelle wird damals wie heute als "grüne Energiequelle" der Zukunft gehandelt, die unsere Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen sowie die Emission umweltgefährdender Atmosphärogase zu reduzieren vermag, da sie bei einem Betrieb mit reinem Wasserstoff und Luftsauerstoff lediglich elektrische Energie, Abwärme und Wasser produziert. Sie gilt bis dato als eine der ältesten Energiekonversionstechnologien. Auch wenn die erste Brennstoffzelle als klassische Umkehr der Wasserelektrolyse bereits im Jahr 1838 durch den Physikochemiker *C. F. Schönbein*^[6] und zeitgleich durch den englischen Forscher *Sir W. Groove* beschrieben wurde, konnte ihre Entwicklung erst im folgenden Jahrhundert wesentlich durch den Zugang zu unbegrenzten und kostengünstigen primären Energiequellen vorangebracht werden. Die erste erfolgreiche technische Anwendung wurde in Form einer alkalischen Brennstoffzelle in dem NASA Gemini Raumfahrtprogramm in den Jahren 1960 bis 1965 realisiert.

Bei der Brennstoffzelle handelt es sich um einen einstufigen Energiewandler. Wie in anderen elektrochemischen Bauteilen wird elektrischer Strom in einer Redoxreaktion durch Separation von Elektronen und Ionen erzeugt. Alle Brennstoffzellentypen gehorchen demnach dem nachfolgend beschriebenen Funktionsprinzip (**Abb. 1.1**): Zwei Elektroden liegen durch einen festen oder auch flüssigen Elektrolyten getrennt vor, dessen genaue Beschaffenheit von dem eingesetzten Brennstoffzellentypen abhängt. Als notwendiges Elektrolytkriterium lässt sich Undurchlässigkeit gegenüber dem verwendeten Brennstoff bei gleichzeitiger Ionenleitfähigkeit postulieren. Das Ansaugen des Sauerstoffes erfolgt dabei an der Kathode, während an der Anode Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff wie beispielsweise Methanol durch eine elektrochemische Reaktion in Elektronen und Protonen zerlegt wird (Oxidation), deren Ableitung zu der Kathode räumlich getrennt erfolgt. Von dem Anodenkontakt fließen die Elektronen durch einen externen Stromkreis und generieren dabei einen nutzbaren elektrischen Strom. Die Protonen passieren den Elektrolyten und rekombinieren mit den Elektronen an der Kathode, der dort zugeführte Sauerstoff wird dabei in der zweiten Teilreaktion zu Wasser reduziert. Die Gesamtbilanz dieser Redoxreaktion liefert somit Elektrizität, Abwärme und Wasser als einziges Nebenprodukt. Die in einer Brennstoffzelle verwendete Kombination aus Elektrolyt, Katalysator und den Elektroden wird auch als Membran-Elektroden-Einheit (MEA) bezeichnet (**Abb. 1.1**).

1 Einleitung

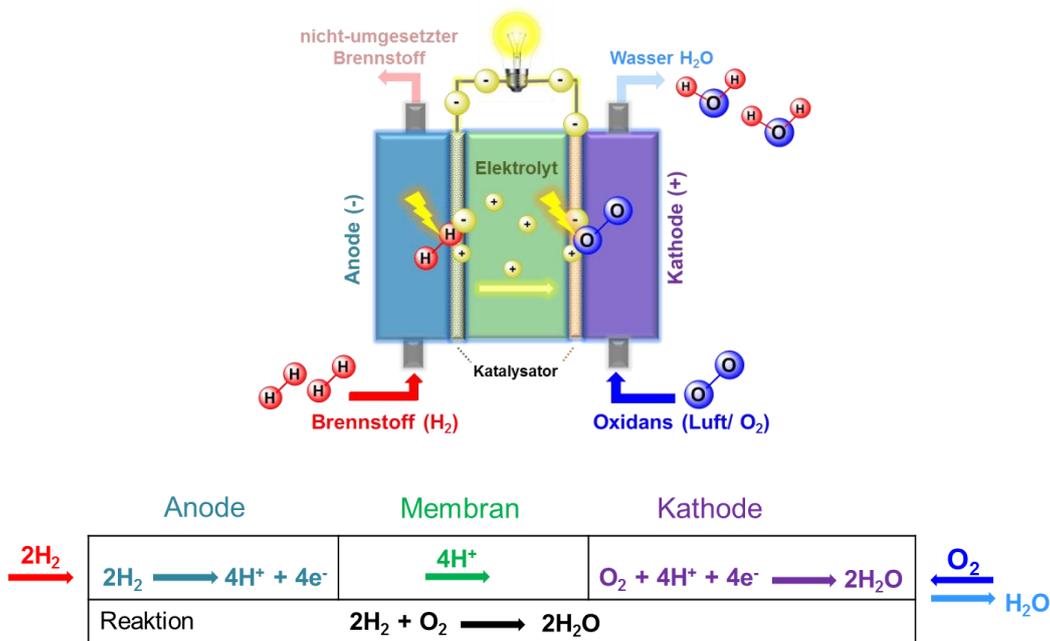


Abb. 1.1: Schematische Darstellung einer MEA.

Im Gegensatz zu der bei Entzündung eines Wasser-Sauerstoffgemisches explosionsartig verlaufenden Knallgasreaktion zwingt die Brennstoffzelle die elektrochemische Reaktion zwischen den beiden Reaktanden in eine kontrollierte Bahn und generiert nicht nur thermische, sondern auch elektrische Energie.

Die allgemein diskutierten Brennstoffe sind Wasserstoff und Methanol. Die an den jeweiligen Elektroden ablaufenden Teilreaktionen sind in nachfolgender Tabelle 1.1 dargestellt.

Tabelle 1.1: Anoden- und Kathodenreaktionen in zwei unterschiedlichen Brennstoffzellentypen.

	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC)	Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)
Anode	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$
Kathode	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$

Das Design einer Brennstoffzelle wird somit durch ihre vier Schlüsselbestandteile bestimmt:

- Dem **Elektrolyten**, der üblicherweise den Brennstoffzellentypen festlegt,
- dem verwendeten **Brennstoff** (gebräuchlichster Brennstoff ist dabei Wasserstoff),
- dem **Anoden-Katalysator** (Oxidation des Brennstoffes in Elektronen und Ionen): üblicherweise feinverteiltes Platin und
- dem **Kathoden-Katalysator** (Reduktion des Sauerstoffes in die Nebenprodukte Wasser oder Kohlenstoffdioxid): meist Nickel.

1 Einleitung

Die gelieferte Spannung einer solchen Zelle liegt typischerweise zwischen 0.6 und 0.7 V. Eine Erhöhung des Stroms führt dabei zu einem deutlichen Spannungsabfall, der durch Aktivierungsverluste, ohmsche Verluste (Spannungsabfall wegen Widerstand der Zellkomponenten und Schaltungen) sowie durch Massentransportverluste (Abbau der Reaktanden auf der Katalysatorseite bei hoher Last, der mit einem massiven Spannungsabfall einhergeht) verursacht wird. Die Spannung ist somit von dem verwendeten Brennstoff, von der Qualität der Zelle und von der Temperatur abhängig.^[7]

Da eine einzelne Brennstoffzelle oft nicht die gewünschte Energiedichte liefert, werden mehrere Zellen zu einem sogenannten *Stack* in Reihe oder parallel geschaltet. Eine Schaltung der Zellen in Reihe führt dabei zu einer höheren Spannung, wohingegen eine Parallelschaltung der Zellen einen höheren nutzbaren Strom liefert. Durch die Erhöhung der Zelloberfläche kann die Stromstärke einer Einzelzelle weiter gesteigert werden. Die erreichbare Leistung eines Brennstoffzellenstapels korreliert somit mit der Anzahl und Größe der individuellen Zellen sowie der Gesamtoberfläche der verwendeten MEA.

1.2 Brennstoffzellentypen

Prinzipiell werden Brennstoffzellen gemäß ihrer Betriebstemperatur, die durch den verwendeten Elektrolyten festgelegt ist, in die beiden Gruppen der Nieder- ($T \leq 120^\circ\text{C}$) und Hochtemperatur-Brennstoffzellen ($T = 600 - 1000^\circ\text{C}$) eingeteilt (**Tab. 1.2**).^[8]

Tabelle 1.2: Überblick über verschiedene Brennstoffzellentypen und ihre Charakteristika.^[5]

Brennstoffzellentyp	Elektrolyt	Ladungsträger	Brennstoff/Oxidans	Betriebstemp. T_{op}	Wirkungsgrad	Anwendung/Leistung
AFC	30% KOH	OH^-	hochreiner H_2/O_2	80 - 90°C	60 - 70%	Raumfahrt/ 5 - 150 kW
PEFC	Polymermembran	H^+	hochreiner H_2/Luft	80°C +	50 - 70%	mobil/ 5 - 250 kW
DMFC	Polymermembran	H^+	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{Luft}$	60°C +	50 - 70%	mobil/ 5 kW
PAFC	konz. H_3PO_4	H^+	techn. H_2/Luft	200°C	55%	stationär/ 50 kW +
SOFC	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	O^{2-}	$\text{CH}_4, \text{H}_2/\text{Luft}$	650°C	65%	stationär/ 100 kW +
MCFC	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$	CO_3^{2-}	$\text{CH}_4, \text{H}_2/\text{Luft}$	800 - 1000°C	60 - 65%	stationär/ 100 - 250 kW

1 Einleitung

Zu den Niedertemperaturzellen gehören die alkalische Brennstoffzelle (AFC), die Polymer-elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC), die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) sowie die Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC). Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und die Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC) bilden zusammen die Gruppe der Hochtemperaturzellen. Bis auf die Direktmethanol-Brennstoffzelle entstammt die Namensgebung der jeweiligen Zelltypen dem verwendeten Elektrolyten.^[6]

Drei Hauptprobleme der oben vorgestellten Niedertemperatur-Brennstoffzellen sollen nachfolgend angesprochen werden:^[9,10]

- Die Verwendung von teurem Platin sowie seiner Legierungen als Katalysatoren der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden,
- der notwendige Einsatz von hochreinem Wasserstoff (ohne Kohlenmonoxid-Verunreinigung) sowie
- die Komplexität des Wasser- und Wärmehaushaltes in einer Brennstoffzelle.

Die auf Grund des Elektrolyten begrenzte Betriebstemperatur erfordert es, hochpreisiges Platin und Platinlegierungen einzusetzen, um die an den Elektroden ablaufenden Redoxreaktionen zu katalysieren. Aber auch unter der Verwendung von Platin muss hochreiner Wasserstoff benutzt werden, um eine ausreichende Brennstoffkonversion zu gewährleisten. Bei niedrigen Temperaturen erreicht beispielsweise die Oxidation von Methanol, das häufig als umweltfreundlicher Brennstoff erwogen wird, keine ausreichenden Umsetzungsraten, und sogar Spuren von in wasserstoffreichen Reformatgasen vorhandenem Kohlenmonoxid führen durch Absorption und Blockierung der Reaktionsstellen zu einer Vergiftung des Platinkatalysators.^[11] Es hat sich gezeigt, dass die Vergiftung durch CO einen stark temperaturabhängigen Effekt darstellt, der mit steigender Temperatur abnimmt. Bei 80°C, das der üblichen Betriebstemperatur einer mit einer perfluorierten, sulfonsäurefunktionalisierten Polymermembran (PFSA) betriebenen Brennstoffzelle entspricht, resultiert bereits ein CO-Gehalt von etwa 20 ppm in dem Brennstoffgas in einem signifikanten Verlust der Zelleistung. Für den Betrieb einer PEFC muss daher Wasserstoff besonders hoher Reinheit verwendet werden. Für den Fall der Hochtemperatur-Brennstoffzellen wird keine CO-Vergiftung beobachtet, sodass auch kostengünstigere Katalysatoren wie Nickel verwendet werden können.^[13] Darüber hinaus verkomplizieren die Befeuchtungsbedingungen zusammen mit dem starken elektroosmotischen Fluss von Wasser und Methanol in konventionellen Protonen-Austauschmembranen den Wasser- und Wärmehaushalt innerhalb der Zelle, die mit einem sogenannten chemischen Zellkurzschluss wie der störenden Oxidation von Methanol an der Kathode einhergehen.

Aus den oben diskutierten Problemen ist ersichtlich, dass sich die Gesamtleistungsfähigkeit und Kosteneffizienz eines Brennstoffzellensystems durch den Betrieb einer Niedertempera-

1 Einleitung

turzelle bei höherer Temperatur signifikant verbessern würde, da so die Kinetik der Elektrodenreaktionen gesteigert und das Risiko einer Katalysatorvergiftung minimiert werden könnten. Gleichzeitig ließe sich die notwendige Menge an Edelmetall herabsetzen und ein Fluten der Kathode deutlich reduzieren.^[13]

1.3 Protonentransportmechanismen

Wegen ihrer immensen Bedeutung sowohl in chemischen Prozessen wie der Stromerzeugung in Wasserstoff-Brennstoffzellen als auch in biologischen Abläufen (wie Photosynthese oder Adenosin-5'-triphosphat (ATP)-Produktion^[14,15]) sind bereits intensive Studien zu den physikochemischen Konzepten der Protonenleitfähigkeit und der damit verbundenen Protonenmobilität unternommen worden.

In der Literatur^[16-19] werden der Träger-Mechanismus (auch Vehikel-Mechanismus genannt) und der *Grotthuss*-Mechanismus als die beiden etablierten Protonentransportmechanismen geführt.

Der Vehikel-Mechanismus impliziert die Diffusion hydratisierter Protonen oder protonenhaltiger Gruppen (wie H_3O^+ , NH_4^+) in einem Medium niedriger Viskosität und hohen Diffusionskoeffizientens wie beispielsweise Wasser. Die Solvatisierung inhärenter Protonenladungsträger erfolgt nur von einer geringen Anzahl an Spezies, zu den bekanntesten zählen Wasser (in hydratisierten Polymermembranen wie Nafion[®])^[20] und Oxosäuren wie Phosphorsäure (in mit H_3PO_4 -dotierten basischen Membranen).^[21] Darüber hinaus sind noch weitere Solventien literaturbekannt, die zu einer effektiven Solvatisierung der Protonen beitragen wie beispielsweise Oxosäure-Anionen (in CsHSO_4)^[22-27] und Heterocyclen (eingelagert in acide Polymere^[28] oder immobilisiert über flexible Spacer^[29]).



Abb. 1.2: Modell des Vehikel-Mechanismus; die Bewegung erfolgt zusammen mit einem beweglichen "Vehikel", z.B. H_2O oder NH_3 , als komplexes Ion (H_3O^+ bzw. NH_4^+).^[18]

Ein Wechselspiel aus starken und schwachen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Proton und Vehikel ist notwendig für einen effektiven Ladungstransport. Die starken Wasserstoffbrücken werden als Vorläufer der Protonentransferreaktionen^[30] angesehen, wohingegen ein weitreichender Protonentransfer eher in Systemen mit schwachen H-Brücken auftritt.

1 Einleitung

Für den Vehikelmechanismus ist ebenfalls der Selbstdiffusionskoeffizient der die Protonen solvatisierenden Spezies von entscheidender Bedeutung. Ein hoher Selbstdiffusionskoeffizient korreliert dabei mit einem schnellen Protonentransport.

Die folgenden Charakteristika können abschließend für den Trägermechanismus postuliert werden:

- Der Ladungstransport ist dem Massetransport äquivalent.
- Der Protonentransport wird durch die Viskosität des Elektrolyten bestimmt.
- Größeneffekte haben einen starken Einfluss auf die Mobilität (Bedeutung der Hydrationshülle).

Dieser Protonenleitfähigkeitsmechanismus konnte in zahlreichen Medien wie wässrig-aciden Lösungen^[31], aciden Polymeren^[20] und protonenleitenden Festkörpern (wie aciden Festkörperhydraten^[31], Perovskiten^[32] oder auch Zeolithen^[33]) nachgewiesen werden.

Im Gegensatz dazu lässt sich der *Grotthuss*-Mechanismus, auch als Strukturdiffusion bezeichnet, als Diffusion protonischer Defekte durch ein Medium über H-Brücken-Brechungs- und Bildungsprozesse definieren. Es handelt sich somit um die Bewegung von inhärenten protonischen Ladungsträgern in einem Wasserstoffbrückennetzwerk (intrinsische Protonenleitfähigkeit).^[34-36]

Dieser Diffusionsprozess besteht aus zwei Teilschritten, der Translation des Protons von einem Oxonium-Ion zu einem H₂O-Molekül durch Tunneln in einer Wasserstoffbrückenbindung und der anschließenden Reorientierung (Rotation) des so entstandenen Wassermoleküls, um das nächste Proton übernehmen zu können^[18] (**Abb. 1.3**).



Abb. 1.3: Modell des *Grotthuss*-Mechanismus; die Protonen werden entlang Wasserstoffbrücken weitergereicht.^[18]

Eigen und *De Maeyer* konnten dabei zeigen, dass es sich bei dieser Strukturdiffusion um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt, in der das Überschussproton vor- und zurück“tunnelt“.^[37,38] Die Anordnung mit einem einzelnen Überschussprotons innerhalb des Wasserstoffbrückennetzwerkes (protonischer Defekt) korrespondiert entweder mit einer *Zundel*-Ion- oder *Eigen*-Ion-Konfiguration. Dieser mechanistische Typ wurde von *Eigen* als

1 Einleitung

Strukturdiffusion bezeichnet, da die protonische Ladung der sich ausbreitenden H-Brücken-anordnung oder seiner Struktur folgt (**Abb. 1.4**).

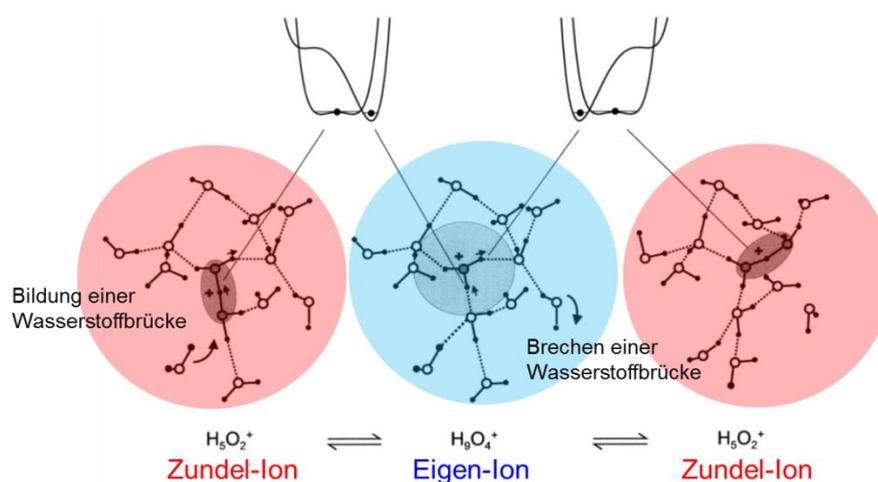


Abb. 1.4: Schematische Darstellung der Strukturdiffusion eines protonischen Defektes in Wasser.^[16]

Da bei der Protonenmobilität in Wasser jedoch die hydrodynamische Diffusion der protonierten Wassercluster gemäß des hohen Diffusionskoeffizienten des Mediums an Bedeutung gewinnt (Anteil Vehikel-Mechanismus), darf in diesem Fall der Protonentransport nicht, wie in vielen klassischen Lehrbucherkklärungen der letzten Jahre geschehen, als reiner *Grotthuss*-Mechanismus beschrieben werden.^[16,36]

Protonendefekte können entweder extrinsisch über Dotierung mit Brønsted-Säuren bzw. -Basen oder intrinsisch über Eigendissoziation der Spezies bei Solvationsprozessen (wie z.B. H_3PO_4 und Imidazol^[9,39]) generiert werden. Im speziellen Fall eines Festkörpers versteht sich der Vehikel-Mechanismus als Bildung von ionischen Addukten, bestehend aus einem Proton und einem diffusionsfähigen Trägermolekül (z.B. H_2O). Der *Grotthuss*-Mechanismus stellt im Gegensatz dazu den Protonentransport von einer Seite zu einer anderen ohne ein Trägermolekül dar. Dessen Aktivierungsenergie wird ausschließlich von der aufzuwendenden Energie zum Brechen der H-Brückenbindungen und dem Abstand der Sprungstätten bestimmt.^[19]

Für den *Grotthuss*-Mechanismus können abschließend die folgenden Charakteristika angeführt werden:

- Der Ladungstransport findet entkoppelt von dem Massetransport statt.
- Der Ladungstransport erfolgt unabhängig von der Hydratationshülle.

Die beiden vorgestellten Protonentransportmechanismen lassen sich jedoch meist nicht voneinander separieren, sondern treten simultan auf. Dennoch tragen sie im Allgemeinen nicht gleichermaßen zu der finalen Protonenleitfähigkeit bei. Während als klassische Vertreter des

Vehikel-Mechanismus für Protonenleitfähigkeit Materialien wie Nafion® oder Polybenzimidazol (PBI)-dotierte Membranen bekannt sind, können bis zu dem heutigen Stand der Forschung nur anorganische Kristalle als intrinsische Protonenleiter (*Grothuss-Mechanismus*) genannt werden.^[25,26,40]

1.4 Protonenleitende Materialien für Mitteltemperatur-Brennstoffzellen

Protonenleitende Materialien für Mitteltemperatur-Brennstoffzellen haben Anwendung in den drei Hauptfeldern der automobilen, stationären und tragbaren Energieversorgung gefunden. Auch wenn die Betriebsbedingungen und benötigten Materialien spezifisch für jedes dieser Anwendungsgebiete sind, müssen alle Membranen die nachfolgenden Kriterien erfüllen:^[41,42]

- Hohe Protonenleitfähigkeit (etwa $1 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$),
- sehr geringe Elektronenleitfähigkeit,
- konstante Performance,
- geringe Durchlässigkeit gegenüber Brennstoff und Oxidans,
- geringer Wassertransport auf Grund von Diffusion und Elektroosmose,
- hohe chemische (oxidative sowie hydrolytische) und mechanische Stabilität für Langzeitbetrieb unter strengen Prüfkriterien (beispielsweise über 2.000 h Betriebsstunden für Elektroautomobilanwendungen),
- Kosteneffizienz,
- Verarbeitungsmöglichkeit in MEAs.

Der derzeitige Stand der Technik verwendet perfluorierte Sulfonsäurepolymere (PFSA) als Materialien für PEFC. Diese Polymeren besitzen eine teflonartige, perfluorierte Hauptkette mit sulfonsäurefunktionalisierten Nebenketten. Ihre Herstellung erfolgt großindustriell, die wichtigsten Anbieter sind in Tabelle 1.3 genannt.

Da beinahe alle kommerziell verfügbaren Membranen auf dem nachfolgend gezeigten Nafion®-Grundgerüst basieren, zählt es zu den am besten untersuchten protonenleitenden Polymermembranen in der Literatur. Ursprünglich wurde es jedoch als Anionen-undurchlässiges Trennmateriale in der Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt. Wegen seines teflonartigen Polymerrückgrats weisen PFSA-Membranen ausgezeichnete chemische Langzeitstabilitäten auf (die getestete Lebensdauer von Nafion® unter Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen liegt bei etwa 60.000 h). Darüber hinaus besitzen sie gute mechanische Stabilität und sehr hohe Protonenleitfähigkeit. Für Nafion® konnten Werte von 40 MPa für die Zugfestigkeit bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte (RH) sowie eine Protonenleitfähigkeit von 0.1 S cm^{-1} in vollständig hydratisiertem Zustand erreicht werden.^[13,43]

1 Einleitung

Tabelle 1.3: Überblick über verschiedene Typen von PFSA-Membranen.^[12]

Firma	Produktname	Chemische Struktur
DuPont	Nafion®	$\left[\text{C}(\text{F}_2)_2 \right]_x \left[\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{F}_2) \right]_y$
Asahi Glas	Flemion®	$\left[\text{O}-\text{C}(\text{F}_2)-\text{C}(\text{F})(\text{CF}_3) \right]_z \text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$
Asahi Chemicals	Acidiplex®	$\left[\text{C}(\text{F}_2)_2 \right]_x \left[\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{F}_2) \right]_y$
		<p>x = 6 - 10; y = z = 1</p>
Dow Chemicals	Dow®	$\left[\text{C}(\text{F}_2)_2 \right]_x \left[\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{F}_2) \right]_y$
		<p>x = 3 - 10; y = 1</p>

Der Einbruch ihrer Leistungsfähigkeit bei erhöhten Temperaturen stellt jedoch eines der Hauptprobleme für den Einsatz von PFSA-Membranen in Brennstoffzellen dar. Bei niedrigem Wassergehalt oder synonym dafür bei hoher Temperatur verschlechtert sich die Protonenleitfähigkeit drastisch, und die Membran verliert an mechanischer Stabilität. Da die Leitfähigkeit dieser Materialien somit sehr stark von der Hydratation der Membran abhängt, ist ihre Betriebstemperatur auf den Siedepunkt von Wasser begrenzt. Über Kleinwinkelröntgenbeugungsexperimente (SAXS) konnte belegt werden, dass die PFSA-Membranen aus interpenetrierenden, nanophasenseparierten Domänen des apolaren Polymerrückgrats und den polaren, ionischen Seitenketten bestehen.^[44] Die perfluorierte Hauptkette stellt dabei die stark hydrophoben, die sulfonsäurefunktionalisierten Gruppen die hydrophilen Segmente dar. In Gegenwart von Wasser kommt es zu der Ausbildung einer hydrophob-hydrophilen Nanophasenseparation innerhalb der Membranstruktur. Die Protonenleitung erfolgt über die Diffusion von mobilen Wassermolekülen durch die hydrophilen Kanäle. Daher tritt ein kontinuierlicher Abfall der Protonenleitfähigkeit bei der Dehydratation dieser Kanäle bei erhöhter Temperatur auf. Die hydrophoben Domänen nehmen nicht an diesem Leitfähigkeitsmechanismus teil, sondern tragen zu der Unlöslichkeit der Membran bei und erhalten auf diese Weise die morphologische Stabilität des Polymers.

Die Notwendigkeit eines hohen Befeuchtungsgrades in Nafion®-Typ-Membranen zieht neben einem komplizierten Wärmehaushalt innerhalb der Brennstoffzelle weitere Nachteile mit sich wie einen durch den elektroosmotischen Fluss verursachten Wasser- und Methanoldurchgang durch die Zelle, hohe Kosten (Zielkosten: 20\$/ m², derzeitige Kosten: 200 - 600\$/ m²)

1 Einleitung

sowie das bereits beschriebene Problem der CO-Vergiftung des Katalysatorsystems. Darüber hinaus gibt die durch die Hydrolyse der Sulfonsäurefunktionen verursachte Desulfonierung der Polymerketten bei hohen Temperaturen Anlass zu kritischen Diskussionen über die Eignung der PFSA-Membranen für den Einsatz in den, den Nieder- und Hochtemperaturzellen ökonomisch und ökologisch deutlich überlegenen Mitteltemperatur-Brennstoffzellen.^[13] Daher kam es in den letzten Jahren zu intensiven Forschungsaktivitäten auf der Suche nach alternativen protogenen Gruppen, mit denen es möglich sein sollte, die Problematik, die die Protonenleitung über Sulfonsäuren mit sich bringt, zu umgehen. Es konnten die folgenden Charakteristika einer idealen protogenen Gruppe postuliert werden:^[41,42]

- Amphoterie: Protonen-Donor- und Akzeptor-Eigenschaften,
- hoher Selbstdissoziierungsgrad,
- hohe Dielektrizitätskonstante für die Verbesserung der Ladungsseparation,
- Tendenz zu der Bildung von Wasserstoffbrücken sowie
- ausreichende Stabilität unter Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen.

Die Carboxylfunktionalität -COOH wurde in Form von perfluorcarboxylierten Polyelektrolyten^[45] sowie carboxylierten Copoly(arylsulfonen)^[46,47] untersucht, die Protonenleitfähigkeit beider ionischer Materialien war jedoch wegen der geringen Säurestärke (pK_s -Wert von Benzoesäure = 4.2) für Brennstoffzellen-Anwendungen unzureichend.

Aromatische Heterocyclen wie Imidazol, Pyrazol und Benzimidazol wurden daher als vielversprechende Alternativen zu den Säuregruppen erwogen.^[48] Diese wasserstoffbrückenbildenden Substanzen und ihre deutlich auswaschresistenteren Oligomere^[49] wurden als nichtflüchtige, ionenleitende Flüssigkeiten in sulfonierten Polyelektrolyten eingesetzt. Nach ihrer Immobilisierung lieferten aber auch diese Membranmaterialien, wie bereits oben erwähnt, keine ausreichenden Leitfähigkeiten für den Einsatz in einer Brennstoffzelle.

Unter den wenigen verbleibenden Säureresten, die für eine Anbindung an organische Substrate geeignet sind, wurde die Phosphonsäuregruppe intensiv als alternativer protonenleitender Polyelektrolyt diskutiert. Um den bestgeeigneten Protonenleiter für eine Mitteltemperatur-PEFC zu ermitteln, wurden daher sulfonsäure-, phosphonsäure- sowie imidazolfunktionalisierte Modellverbindungen mit einer identischen Alkylkette in Bezug auf ihre Protonenleitfähigkeit, den Protonendiffusionskoeffizienten und ihre thermo-oxidative und elektrochemische Stabilität miteinander verglichen.^[9,10]

Mit diesen Studien konnte nun postuliert werden, dass die phosphonsäurebasierte Verbindung die beste Leistung unter geringen Befeuchtungsbedingungen und intermediären Temperaturen zeigte. Die sulfonsäurefunktionalisierte Modellverbindung zeichnete sich durch geringe Leitfähigkeit unter trockenen Bedingungen aus, die mit ihrem stark ausgeprägten Protonendonor- (stark acide), jedoch schwachen Protonenakzeptorencharakter (schwach ba-

sisch) begründet werden konnte. Das imidazolhaltige System wies das weiteste elektrochemische Stabilitätsfenster bei jedoch sehr geringer Leitfähigkeit und thermo-oxidativer Stabilität auf.

1.5 Phosphonsäuren als strukturelles Motiv

Organische Verbindungen, die eine $-P(O)(OH)_2$ -Gruppe tragen, werden allgemein als Phosphonsäuren bezeichnet (**Abb. 1.5**). 1959 wurde mit 2-Aminoethylphosphonsäure die erste natürlich vorkommende Phosphonsäure identifiziert, die in vielen Pflanzen- und Tierarten, hauptsächlich in den Membranen auftritt.^[50-54] Ihre höheren Homologen wie Bis- oder Polyphosphonate sind hingegen nur synthetisch zugänglich. Obwohl Phosphonate in zahlreichen Organismen wie Prokaryoten, Eubakterien, Pilzen, Mollusken und Insekten weit verbreitet sind, ist ihre genaue biologische Rolle noch ungeklärt.^[55]

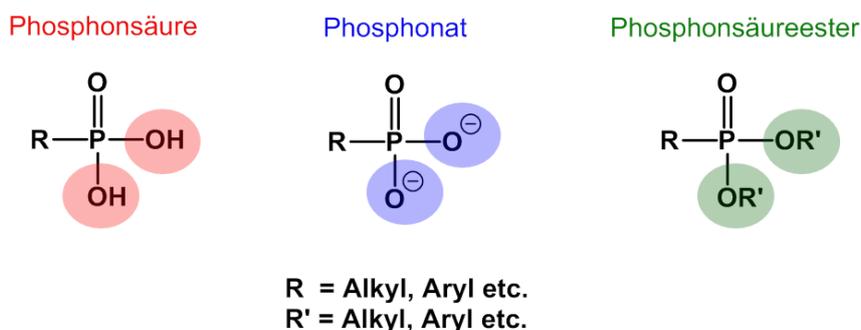


Abb. 1.5: Allgemeine Strukturformeln von Phosphonsäure, Phosphonaten und Phosphonsäureestern.

Phosphonate finden Verwendung in wichtigen medizinischen sowie technischen Anwendungen. In der Pharmakologie werden Bisphosphonate als Wirkstoffe für die Behandlung von Osteoporose und verwandten Krankheiten eingesetzt, bei denen sie aktiv in die Calcium-Homöostase eingreifen.^[56-58] Polyphosphonate dienen als molekulare Träger von Radionukleotiden in der Knochenkrebstherapie.^[59,60] Andere Anwendungen nutzen Aminophosphonate auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den klassischen Komplexbildnern EDTA, NTA sowie DTPA als Chelatagenzien für die Kationen-Maskierung. Phosphonate gehen äußerst stabile ionische Bindungen mit di- und trivalenten Metallkationen ein und finden daher industrielle Verwendung in Kühlwassersystemen, Entsalzungsanlagen und bei der Ölförderung, bei der sie die unerwünschte Ausfällung von Salzen verhindern.^[61,62]

In der Papier- und Zellstoffherstellung fungieren sie als "Peroxidbleichstabilisatoren", indem sie Metalle chelatisieren, die die dort eingesetzten Peroxide inaktivieren.^[63] In Waschmitteln werden Phosphonate als eine Kombination von Komplexbildner, für die Verhinderung von Ausfällungen sowie als Bleichmittelstabilisator eingesetzt.^[64] Als Ankergruppe besitzen sie

1 Einleitung

auch in der chemischen Synthese große Bedeutung für die Anbindung monomerer und polymerer Verbindungen an Metalloxidoberflächen.^[65-67]

Ein Vergleich der physikochemischen Eigenschaften der divalenten Phosphonsäure mit ihren monovalenten Strukturhomologen der Carbon- und Sulfonsäure erfolgt nachstehend tabellarisch (**Tab. 1.4**).

Tabelle 1.4: Physikochemische Eigenschaften aromatischer Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren.^[68]

Eigenschaft	Phenyl-COOH*	Phenyl-SO ₃ H	Phenyl-PO ₃ H ₂
Schmelzpunkt/ °C**	121	85 ^[69]	170 ^[70]
Siedepunkt/ °C	249 (Normaldruck)	171 ^[71] (13 mbar)	n. b. (Zersetzung)
pK _s (in Wasser)	4.2	- 0.7	1.8/ 7.0 ^[72]
Wasserlöslichkeit/ g***	2.9	93 ^[73]	47 ^[68]

*MSDS-Datenblatt; ** wasserfreie Form; *** pro 100 mg Lösung bei RT

Die Phosphonsäurefunktionalität weist in einem direkten Vergleich zu der Carbonsäure eine deutlich höhere Säurestärke, jedoch, wie an den pK_s-Werten in Tabelle 1.4 ersichtlich, eine kleinere Dissoziationskonstante als die Sulfonsäuregruppe auf, die in einer geringeren Anzahl an verfügbaren Ladungsträgern für Phosphonsäurederivate resultiert.

Der Anstieg der Schmelzpunkte in der Serie Sulfonsäure < Carbonsäure < Phosphonsäure korreliert mit einer Zunahme der Polarität und der Stärke des ausgebildeten Wasserstoffbrückennetzwerkes in identischer Reihenfolge. Während Carbonsäuren und Sulfonsäure pro funktioneller Gruppe zwei bzw. drei H-Brücken ausbilden, besitzt die Phosphonsäure auf Grund der zusätzlichen Hydroxyfunktionalität die Fähigkeit, vier Wasserstoffbrücken zu generieren. Sie wirkt dabei über die beiden OH-Gruppen als Protonendonator, wohingegen der Phosphorylrest als zweifacher Protonenakzeptor fungiert (**Abb. 1.6**). Dieses stark ausgeprägte intermolekulare Phosphonsäure-Wasserstoffbrückennetzwerk ermöglicht einen kooperativen Protonentransport entlang der Donor-Akzeptor-Achse. Es konnte gezeigt werden, dass eine hohe Konzentration dieser aciden, zu einer starken Aggregation neigenden Gruppen ein notwendiges Kriterium für eine hohe, intrinsische Leitfähigkeit darstellt. Wegen dieses dominierenden amphoteren Charakters wurde die protogene Gruppe der Phosphonsäure daher als Elektrolyt in Brennstoffzellen-Anwendungen erwogen.^[39,74,75]

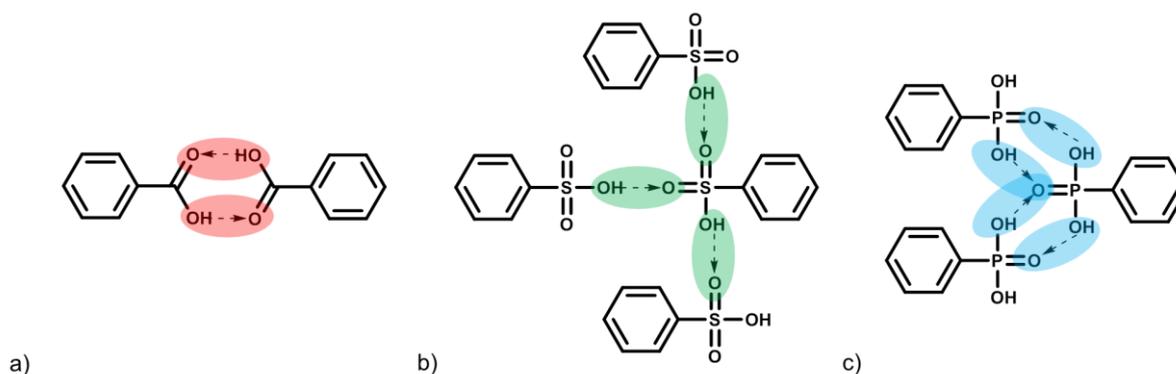


Abb. 1.6: Schematische Darstellung der Wasserstoffbrücken in a) Phenylcarbonsäure, b) Phenylsulfonsäure und c) Phenylphosphonsäure.

1.6 Phosphonsäurebasierte Protonenleiter in Brennstoffzellen-Anwendungen

Auf Grund der in dem vorangehenden Kapitel diskutierten Charakteristika bieten phosphonsäurebasierte Systeme die Möglichkeit, hohe Protonenleitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 200°C zu garantieren. Es wird dabei erwartet, dass bei hohen RH-Werten ein kooperativer Protonentransport zwischen Vehikel- und *Grotthuss*-Mechanismus auftritt, der nach "Austrocknung" der Materialien bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser von der alleinigen Strukturdiffusion innerhalb des durch Phosphonsäuren etablierten Wasserstoffbrückennetzwerkes dominiert wird.

Auch wenn die Phosphonsäureeinheiten in einem direkten Vergleich mit der Sulfonsäure einen geringeren aciden Charakter aufweisen, besitzen Ionomere der Phosphonsäure eine deutlich höhere chemische und thermische Stabilität gegenüber ihren Schwefelanaloga.^[76]

Die Synthese phosphonsäurehaltiger, aliphatischer bzw. semi-aliphatischer^[76-80] sowie der jeweiligen partiell fluorierten und perfluorierten^[45,76,81-83] Polymere erfolgt meist über radikalische Polymerisation phosphonierter Monomere. Untersucht wurde der Einsatz dieser Materialien als Protonenleiter^[45,76,84], protektive Metallbeschichtungen^[85] und Ionenaustauschermembranen^[86]. Da die aliphatischen und semi-aliphatischen, phosphonierten Polymere jedoch keine Langzeitstabilität unter Brennstoffzellen-Bedingungen aufwiesen, soll diese Materialklasse hier nicht näher diskutiert werden. Ihre perfluorierten Polyelektrolytanaloge hingegen zeigten zwar relativ hohe Protonenleitfähigkeiten (bei 80°C , 100% RH zwischen $6 \cdot 10^{-3}$ und $7.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, während die Leitfähigkeit von Nafion[®] unter identischen Bedingungen zwischen $7 \cdot 10^{-3}$ bis 0.1 S cm^{-1} lag), konnten jedoch wegen der kostenaufwendigen Synthese ihres perfluorierten Rückgrates nicht kommerzialisiert werden.^[45,76]

Studien an nicht-aromatischen, phosphonsäurehaltigen Polymeren wie beispielsweise der über freie radikalische Polymerisation zugänglichen Poly(vinylphosphonsäure) (PVPA) lie-

1 Einleitung

ferten Materialien mit hoher Protonenleitfähigkeit unter hohen Befeuchtungsgraden ($1 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C unter 1 bar Wasserdampfatmosfera), deren Einsatz jedoch stark durch die auftretenden Kondensationsreaktionen zwischen benachbarten Säuregruppen eingeschränkt wurde.^[87-90]

Auf Grund ihrer hohen Protonenleitfähigkeit, der ungewöhnlich geringen Wasseraufnahme bei erhöhten Temperaturen und ihrer guten Beständigkeit gegenüber Kraftstoffpermeation wurden arylphosphonsäurefunktionalisierte Polyelektrolyte als Ersatz für die PFSA-Membranen diskutiert.^[17,68,74,91-96] Die Nickel-katalysierte Arylphosphonierung bromierter Prekursoren in nicht-koordinierenden Solventien konnte dabei als beste präparative Methode identifiziert werden, da sie hohe Produktausbeuten bzw. hohe Funktionalisierungsgrade bei wirtschaftlichem Katalysatoreinsatz garantierte.^[68]

Haile et al. entfernten sich von diesen polymeren Ansätzen und präsentierten erstmalig phosphatbasierte, anorganische Kristalle (sog. *solid-acid*-Protonenleiter) als potentielle Brennstoffzellen-Elektrolyten.^[25,26,40] Trotz ihrer hohen intrinsischen Leitfähigkeit ($10^{-2} - 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$; *Grotthuss*-Mechanismus) wiesen diese Kristalle große Nachteile wie schlechte mechanische Eigenschaften, Wasserlöslichkeit und Hochtemperatur-Betriebsbedingungen ($\geq 230^\circ\text{C}$ unter Atmosphärendruck für CsH_2PO_4) auf, die einen Einsatz in Brennstoffzellen ausschlossen.^[97]

Die Gruppe von *K. Müllen* transferierte das oben beschriebene Konzept der *solid-acid*-Protonenleiter auf organische, monodisperse Verbindungen und etablierte so kürzlich eine neuartige Herangehensweise, Protonenmobilität über die Selbstorganisation von kleinen, organischen Molekülen zu realisieren. Dieses Konzept konnte an dem phosphonsäurehaltigen, kristallinen Molekül Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (*p*-6PA-HPB) verifiziert werden.^[98-100] Derartige organische Kristalle ordnen sich in kolumnaren, supramolekularen Strukturen an, die durch ihre protonenleitende, hydrophile Peripherie und dem isolierenden, hydrophoben Kern eine ausgeprägte Nanophasenseparation auf molekularer Ebene besitzen und somit als inverses protonenleitendes Kabel beschrieben werden können.

p-6PA-HPB weist auf Grund seines Hydratkristall-Charakters eine hohe temperaturunabhängige Protonenleitfähigkeit auf ($3.2 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C unter 1 bar Wasserdampfatmosfera). Oberhalb von 160°C übertrifft dieses Material sogar den unter identischen experimentellen Bedingungen gemessenen Leitfähigkeitswert von Nafion[®] 117 (**Abb. 1.7**). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das in der Kristallstruktur von *p*-6PA-HPB immobilisierte Wasser nicht als diffusionsfähiges Trägermolekül, sondern Protonendonator und -akzeptor gemäß einem *Grotthuss*-Leiter agiert.^[99]

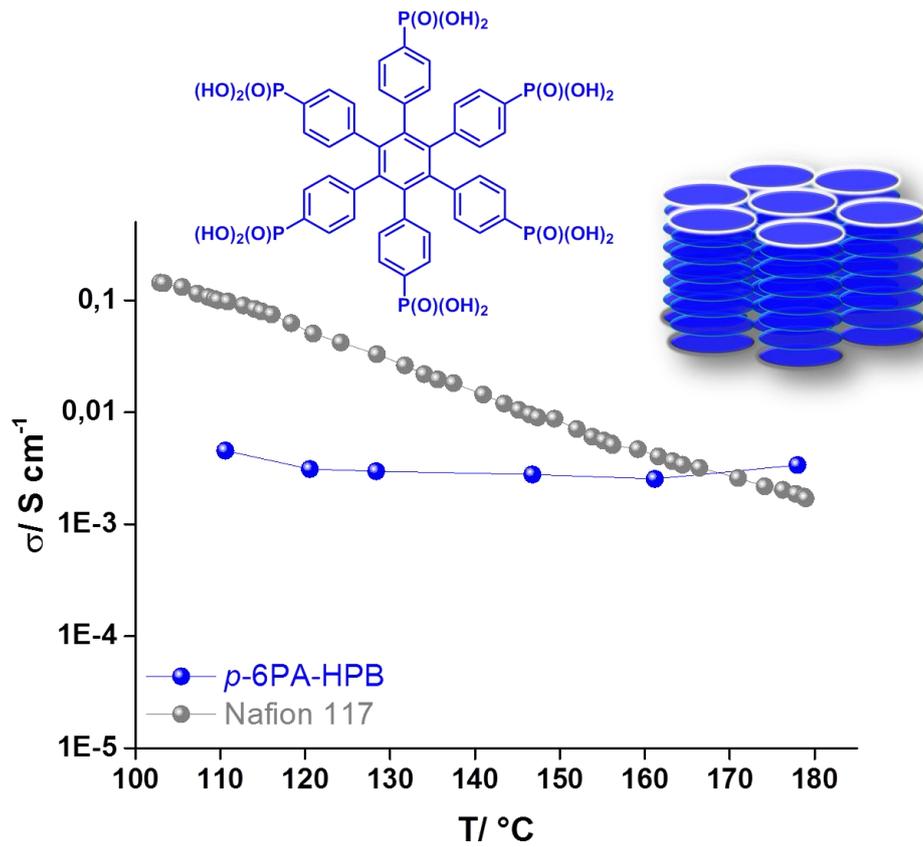


Abb. 1.7: Schematische Darstellung der hexagonalen, kolumnaren Selbstorganisation in *p*-6PA-HPB sowie die korrespondierenden Protonenleitfähigkeitsplots vs. Temperatur unter 1 bar Wasserdampf-atmosphäre für *p*-6PA-HPB (●) und Nafion[®] 117 (●).

1.7 Literaturverzeichnis

- [1] J. A. Lovell, J. Klugel, *Lost Moon - The Perilous Voyage of Apollo 13*, *Houghton Mifflin*, **1994**.
- [2] NASA, Public Affairs Office, Washington, D.C., *Apollo 13 Press Kit; Release 70 - 50K*, 2. April **1970**.
- [3] NASA, Manned Spacecraft Center, Houston, TX, *Apollo 13 Mission Report; Dokument MSC-02680*, Sept. **1970**.
- [4] R. Orloff, D. Harland, *Apollo - The Definitive Sourcebook*, *Springer (Praxis)*, **2006**.
- [5] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245.
- [6] L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **2001**, *1*, 5.
- [7] C. Rayment, S. Sherwin, *Introduction to FC technology*, *Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, IN 46556, U. S. A.* **2003**.
- [8] K. V. Kordesch, G. R. Simander, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 191.
- [9] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 355.
- [10] S. J. Paddison, K. D. Kreuer, J. Meier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4530.
- [11] R. Ianniello, V. M. Schmidt, U. Stimming, J. Jumper, A. Wallan, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1863.
- [12] T. Aigle, WBZU, *PEFC-Course March 10 to 14*, **2008**, Ulm.
- [13] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463.
- [14] A. Chernyshev, K. M. Armstrong, S. Cukierman, *Biophys. J.* **2003**, *84*, 238.
- [15] C. H. Yu, S. Cukierman, R. Pomès, *Biophys. J.* **2003**, *84*, 816.
- [16] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637.
- [17] K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610.
- [18] K. D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 208.
- [19] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456.
- [20] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1254.
- [21] J. S. Wainright, J. T. Wang, D. Wenig, R. F. Savinell, M. Litt, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 121.
- [22] D. J. Stasko, K. J. Perzynski, M. A. Wasil, J. K. Brodbeck, K. Kirschbaum, Y. W. Kim, C. Lind, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3786.

1 Einleitung

- [23] E. Ortiz, R. A. Vargas, B. E. Mellander, *J. Phys.: Condens. Matter.* **2006**, *18*, 9561.
- [24] J. W. Phair, S. P. S. Badwal, *Ionics* **2006**, *12*, 103.
- [25] S. M. Haile, C. R. I. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boysen, T. Uda, *Faraday Discussions* **2007**, *134*, 17.
- [26] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, *Nature* **2001**, *410*, 910.
- [27] S. M. Haile, *Acta Mater.* **2003**, *51*, 5981.
- [28] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29.
- [29] H. G. Herz, K. D. Kreuer, J. Maier, G. Scharfenberger, M. F. H. Schuster, W. H. Meier, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2165.
- [30] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48.
- [31] T. Dippel, K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **1991**, *46*, 3.
- [32] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **2000**, *136*, 149.
- [33] K. D. Kreuer, W. Weppner, A. Rabenau, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 501.
- [34] C. J. T. De Grotthuss, *Ann. Chim.* **1806**, *58*, 54.
- [35] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 150.
- [36] S. Cukiermann, *Biochim. Biophys. Acta* **2006**, *1757*, 876.
- [37] M. Eigen, L. De Maeyer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1958**, *247*, 505.
- [38] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 489.
- [39] H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764.
- [40] D. A. Boysen, T. Uda, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, *Science* **2004**, *303*, 68.
- [41] A. L. Rusanov, D. Yu Likhatchev, K. Müllen, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 761.
- [42] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587.
- [43] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bierrum, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4896.
- [44] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29.
- [45] M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato, *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1035.
- [46] D. Poppe, H. Frey, K. D. Kreuer, A. Heinzl, R. Mülhaupt, *Macromol.* **2002**, *35*, 7936.
- [47] D. Poppe, *Dissertation, Freiburg* **2002**.

1 Einleitung

- [48] K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth, J. Maier, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1281.
- [49] M. Schuster, W. H. Maier, G. Wegner, H. G. Herz, M. Ise, M. Schuster, K. D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 85.
- [50] M. Horiguchi, M. Kandatsu, *Nature* **1959**, *184*, 901.
- [51] J. S. Kittredge, E. Roberts, D. G. Simonsen, *Biochemistry* **1962**, *1*, 624.
- [52] H. M. Benedict, R. Swidler, J. N. Simons, *Science* **1964**, *144*, 1134.
- [53] J. A. Alhadeff, G. D. Daves Jr., *Biochemistry* **1970**, *9*, 4866.
- [54] M. W. Baldwin, J. Braven, *J. mar. biol. Ass. U. K.* **1968**, *48*, 603.
- [55] D. M. Kariotoglou, S. K. Mastronicolis, *Comp. Biochem. Physiol. B: Biochem. Mol. Biol.* **2003**, *136*, 27.
- [56] C. Brumsen, N. A. T. Hamdy, S. E. Papapoulos, *Medicine* **1997**, *76*, 266.
- [57] N. B. Watts, *Endocrinol. Metab. Clinics North America* **1998**, *27*, 419.
- [58] H. Fleisch, *Hormone and Metabolic Research* **1997**, *29*, 145.
- [59] G. R. Mundy, *J. Clin. Oncol.* **2002**, *20*, 3191.
- [60] A. Bamias, E. Kastritis, C. Bamia, L. A. Moulopoulos, I. Melakopoulos, G. Bozas, V. Koutsoukou, D. Gika, A. Anagnostopoulos, C. Papadimitriou, *J. Clin. Oncol.* **2005**, *23*, 8580.
- [61] M. M. Reddy, G. H. Nancollas, *Desalination* **1973**, *12*, 61.
- [62] J. S. Gill, R. G. Varsanik, *J. Cryst. Growth* **1986**, *76*, 57.
- [63] B. Nowack, A. T. Stone, *Water Res.* **2006**, *40*, 2201.
- [64] B. Nowack, *Water Res.* **2003**, *37*, 2533.
- [65] M. Nilsing, S. Lunell, P. Persson, L. Ojamä, *Surf. Sci.* **2005**, *582*, 49.
- [66] J. Pahnke, J. Rühle, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1396.
- [67] N. Griep-Raming, M. Karger, H. Menzel, *Langmuir* **2004**, *20*, 11811.
- [68] T. Bock, H. Möhwald, R. Mülhaupt, *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1324.
- [69] J. J. Eisch, B. D. Mohammad, K. Suresh, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 121.
- [70] Kovaleva, Feshchenko, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1979**, *49*, 476.
- [71] J. v. Braun, E. Anton, K. Weinbach, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 2847.
- [72] H. H. Jaffé, L. D. Freedman, G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2209.

- [73] V. A. Kozlov, I. A. Popkova, B. D. Berezin, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **1981**, 55, 827.
- [74] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, 5, 355.
- [75] B. Lafitte, P. Jannasch in *Advances in Fuel Cells, Vol. 1* (Eds.: T. Zhao, K.D. Kreuer, T. V. Nguyen), Elsevier, Oxford, **2007**, 119.
- [76] S. V. Kotov, S. D. Pedersen, W. Qiu, Z. M. Qui, D. J. Burton, *J. Fluor. Chem.* **1997**, 82, 13.
- [77] T. Bock, *Dissertation*, Freiburg **2007**.
- [78] A. Kaltbeitzel, S. Schauff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W. H. Meyer, H. W. Spiess, *Solid State Ionics* **2007**, 178, 469.
- [79] K. D. Kreuer, *Proton conductors - Solid membranes and gels - Materials and devices* **1992**, edited by Philippe Colomban, Cambridge University Press, 409.
- [80] J. R. Macdonald, *Annals of Biomedical Engineering* **1992**, 20, 289.
- [81] R. Souzy, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 644.
- [82] K. Kanamura, A. Tanaka, V. Kennedy, R. Adzic, E. B. Yeager, D. Burton, R. Guneratne, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 2765.
- [83] R. Souzy, B. Amenduri, B. Boutevin, G. Gebel, P. Capron, *Solid State Ionics* 2005, 176, 2839.
- [84] B. A. R. Souzy, B. Boutevin, D. Virieux, *J. Fluor. Chem.* **2004**, 125, 1317.
- [85] B. Boutevin, B. Hamoui, J. P. Parisi, B. Améduri, *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 159.
- [86] F. M. B. Coutinho, V. G. Teixeira, C. C. R. Barbosa, *J. Appl. Poly. Sci.* 1998, **67**, 781.
- [87] M. Yamada, I. Honma, *Polymer* **2005**, 46, 2986.
- [88] B. Bingöl, *Dissertation*, Mainz **2007**.
- [89] B. Bingöl, W. H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1719.
- [90] A. Kaltbeitzel, S. Schauff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W. H. Meyer, H. W. Spiess, *Solid State Ionics* **2007**, 178, 469.
- [91] B. Lafitte, P. Jannasch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 273.
- [92] K. Miyatake, A. S. Hay, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 3770.
- [93] B. Liu, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Z. Shi, T. Navessin, S. Holdcroft, *Macromol. rapid commun.* **2006**, 27, 1411.

1 Einleitung

- [94] T. Rager, M. Schuster, H. Steininger, K. D. Kreuer, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3317.
- [95] J. Parvole, P. Jannasch, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5547.
- [96] K. Jakoby, K. V. Peinemann, S. P. Nunes, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 61.
- [97] R. B. Merle, C. R. I. Chisholm, D. A. Boysen, S. M. Haile, *Energy Fuels* **2003**, *17*, 210.
- [98] L. Jiménez García, *Dissertation*, Mainz **2011**.
- [99] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951.
- [100] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, J. S. Gutmann, V. Enkelmann, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2216.

2 Motivation und Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit widmet sich der Herstellung protonenleitender Verbindungen, die als Brennstoffzellen-Elektrolyte der von dem U. S. Department für Energie verabschiedeten Leitfähigkeitsrichtlinie von nahezu 0.1 S cm^{-1} bei 120°C und 50% relativer Luftfeuchte als Betriebsbedingungen für automobiler Anwendungen^[1-3] genügen sollen. Die Synthese geeigneter Protonenaustauschmembranen, die gleichermaßen hohe Protonenleitfähigkeit über einen weiten Temperaturbereich garantieren, sowie deren Anbindung an das Elektrodenmaterial stellen bis zu dem gegenwärtigen Stand der Forschung eine noch nicht gelöste Herausforderung dar, durch die die Kommerzialisierung von Brennstoffzellen stark behindert wird.

Es sollen zu den üblicherweise eingesetzten Polymerelektrolyten (PEMs) für Brennstoffzellen, bei denen es sich meist um sulfonsäurebasierte, perfluorierte Polymere wie Nafion[®] mit hohen Leitfähigkeitswerten im Bereich von 0.1 S cm^{-1} in vollständig hydratisiertem Zustand, aber einem wasserbasierten Protonentransport handelt, der ihre Betriebstemperatur auf den Siedepunkt von Wasser begrenzt^[4-7], alternative Protonenleiter entwickelt werden. Als eine der größten Herausforderungen dieser Arbeit gelten daher wasserfreie PEMs, die eine hohe, invariante Protonenleitfähigkeit bei intermediären Temperaturen ($110 - 170^\circ\text{C}$) und geringer bis keiner Humidität garantieren.^[4,5,8,9]

Als mögliche Alternative zu sulfonsäurefunktionalisierten Polymeren soll hier die protogene Gruppe der Phosphonsäure für Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C erwogen werden. Ihr Potential als Membranmaterial liegt in ihrem ausgeprägt amphoterem Charakter begründet, der in hoher, von externen Einflüssen wie Temperatur oder relativer Feuchte unabhängiger Leitfähigkeit resultiert.^[9-12]

An vergleichenden Studien einer Serie von Verbindungen unterschiedlicher, nicht-planarer Topologien (linear, trigonal, schraubenartig, rechteckig, tetragonal und hexagonal) und Variation an Phosphonsäurefunktionalitäten von zwei bis sechs $\text{P}(\text{O})(\text{OH}_2)$ -Gruppen pro Molekül in der Peripherie konnte *L. Jiménez García* bereits zeigen, dass Verbindungen wie Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (*p*-6PA-HPB), die eine Selbstorganisation in kolumnare Strukturen zeigen, die angestrebte hohe und konstante Protonenleitfähigkeit aufweisen.^[13,15] Es wird dabei angenommen, dass dieses polyfunktionalisierte Molekül über Selbstorganisation inter- und intramolekular eine dreidimensionale acide Phase um seinen hydrophoben Kern ausbildet, die ein kontinuierliches Netzwerk für den Protonentransport garantiert.

Der Wert von *p*-6PA-HPB und seinen Homologen liegt in der Ausbildung einer polymeranalogen, kristallinen Struktur über nicht-kovalente Wechselwirkungen (π -stacking der aromatischen Einheiten sowie inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken in der Säureperiphe-

2 Motivation und Zielsetzung

rie), die in invarianter Protonenleitfähigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ über einen sehr weiten Temperaturbereich von 120 - 175°C resultieren. Oberhalb von 160°C übertrifft *p*-6PA-HPB sogar den Leitfähigkeitswert des industriell verwendeten Polymers Nafion® 117.^[14] Die hohe Dichte ionogener Gruppen in der Peripherie von *p*-6PA-HPB führt jedoch zu mechanischer Instabilität bei hohen RH-Werten. Ein praktischer Einsatz dieses Moleküls in einer realen Brennstoffzelle, in der kontinuierlich Wasser produziert wird, ist auf Grund dieser Löslichkeit in polaren Solventien somit ausgeschlossen.

Die vorliegende Arbeit basiert auf der oben beschriebenen Konzeption der organischen Kristalle als ionenleitende Verbindungen in Brennstoffzellen-Anwendungen^[13-15]. Sie soll dabei einerseits auf die Synthese neuartiger Moleküle für eine Optimierung und Weiterentwicklung der synthetisierten Materialien in Bezug auf Löslichkeit und Protonenleitfähigkeit sowie andererseits auf die synthetische Realisierung der bisher nicht-literaturbekannten Kombination aus simultanen protonen- und elektronenleitenden Eigenschaften innerhalb eines diskreten Organokristalles abzielen.

Hauptziel der Arbeit soll es sein, über elektrochemische und röntgenographische Methoden eine Struktur-Funktionskorrelation herzustellen und auf diese Weise tiefere Einblicke in Protonen- und Elektronenleitung in diesen Materialien auf mikro- und makroskopischer Ebene zu gewinnen. Die Strukturkontrolle soll dabei über die Verbindung hydrophiler und hydrophober Segmente innerhalb einer Molekültopologie erreicht werden, die zu einer Ausbildung supramolekularer Strukturen befähigt ist, sodass ein verbesserter Ladungsträgertransport über die auf diese Weise prädeternierten Leitungskanäle erzielt werden kann.

Bei Verwendung phosphonsäurefunktionalisierter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) werden in den *Kapiteln 3 und 4* rein protonenleitende Materialien erhalten, die auf Grund ihres wasserunlöslichen Charakters Anwendung als Festkörper-Separator-Membranen in Brennstoffzellen finden sollen. Eine Erhöhung der Protonenleitfähigkeit und der solvothermischen Stabilität soll dabei durch Immobilisierung und Stabilisierung der hochgeordneten PAKs-Strukturen erfolgen.

Die Immobilisierung soll dabei in *Kapitel 3* über unterschiedliche synthetische Modifikationen wie der Aufweitung des hydrophoben Hexaphenylbenzol- (HPB-) Kerns durch phosphonsäurefunktionalisierte *Spacer*-Moleküle realisiert werden (*Kapitel 3.1*). Da diese Expansion mit einem Absinken der Phosphonsäuredichte in der Peripherie und somit der Gesamtprotonenleitfähigkeit des Systems korrelieren würde, soll für eine Aufrechterhaltung der Leitfähigkeitswerte ebenfalls eine Erhöhung der lokalen Säuredichte in der Molekülperipherie erwogen werden (**Abb. 2.1**).

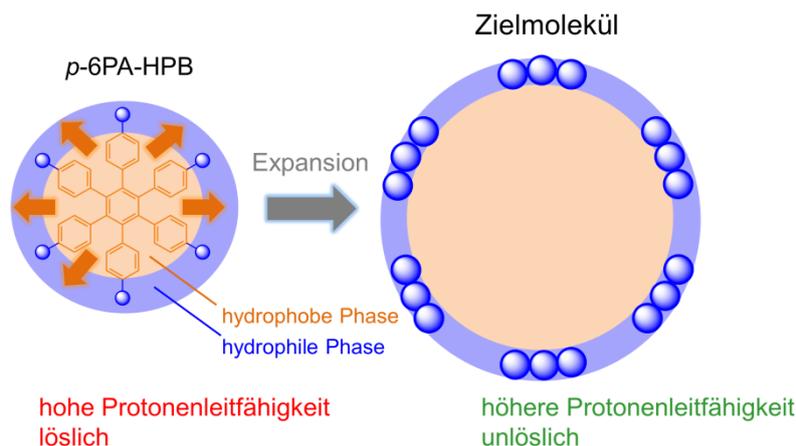


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer synthetischen Expansion der hydrophoben Hexaphenylbenzol-Phase.

In *L. Jiménez Garcías* Arbeit wurde eine kolumnare Anordnung der mit protogenen Gruppen funktionalisierten Moleküle als notwendiges, hohe Kristallinität hingegen als hinreichendes Kriterium für einen effektiven Protonentransport postuliert.^[13-15] Es konnte jedoch durch *Kreuer et al.* belegt werden, dass bereits eine hohe Konzentration der aciden, zu einer starken Aggregation neigenden Phosphonsäuregruppen ohne langreichweitige Ordnung für eine hohe, intrinsische Leitfähigkeit ausreichend ist.^[11] Um das rationale Design eines idealen Protonenleiters zu verstehen, soll daher die hexagonale Molekültopologie, die zu der Ausbildung kolumnarer, supramolekularer Strukturen befähigt ist, durch zwei unterschiedliche dendritische, hydrophobe Polyphenylenkerne mit stäbchen- und sphärischer Topologie ersetzt werden. Es wird dabei erwartet, dass diese Dendrimere im Gegensatz zu der eindimensionalen HPB-Struktur je nach Geometrie keine kolumnenartigen, sondern zwei- bzw. dreidimensionale Gerüststrukturen ausbilden, die mit einem mehrdimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerk pro Molekül einhergehen würden. Ob diese durch strukturelle Modifikationen verursachte Aggregation der protogenen Gruppen als ausreichendes Kriterium für eine hohe, invariante Protonenleitfähigkeit definiert werden kann, sowie die Untersuchung einer möglichen Korrelation zwischen Geometrie und Anzahl acider Funktionalitäten soll Diskussionsgegenstand von *Kapitel 3.2* sein (**Abb. 2.2**).

2 Motivation und Zielsetzung

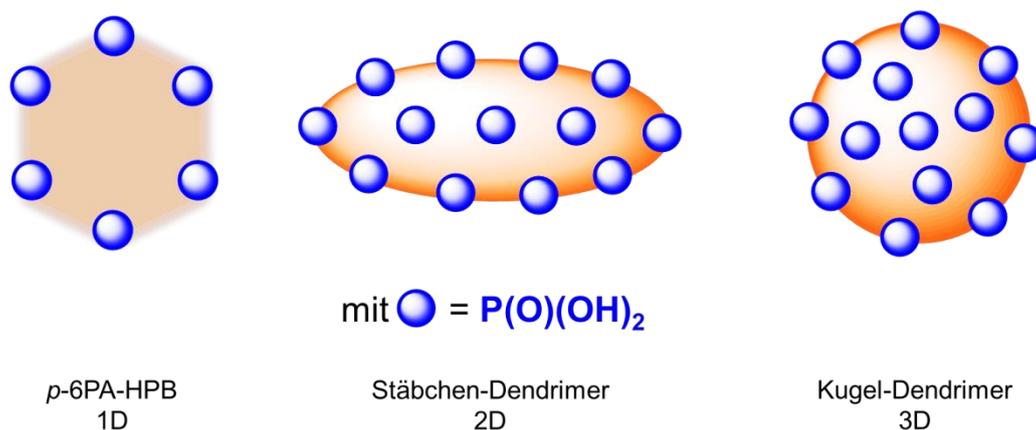


Abb. 2.2: Struktureller Wechsel von eindimensionaler HPB-Topologie zu mehrdimensionalen Dendrimer-Strukturen.

Kapitel 3.3 soll auf den bisherigen Studien zu p -6PA-HPB aufbauen und makroskopisch auf eine Verbesserung der Protonenleitfähigkeit des Materials abzielen. Da p -6PA-HPB keine filmbildenden Eigenschaften besitzt^[15], stellt es, auf molekularer Ebene betrachtet, statistisch angeordnete Kristallite dar, zwischen denen sich eine nicht-leitfähige Grenzfläche befindet (**Abb. 2.3**). Durch diese isolierenden Bereiche wird das Hüpfen der Protonen zwischen den einzelnen Kristalliten gestört, die intrinsische Leitfähigkeit des Materials sinkt. Durch Einbettung von p -6PA-HPB in ein polymeres, protonenleitendes Füllmaterial sollte es möglich sein, einerseits die nicht-leitenden Grenzflächen zwischen den Molekülen zu „überbrücken“ und andererseits die Wasserlöslichkeit des Materials durch Immobilisierung in einer Polymermembran zu minimieren.

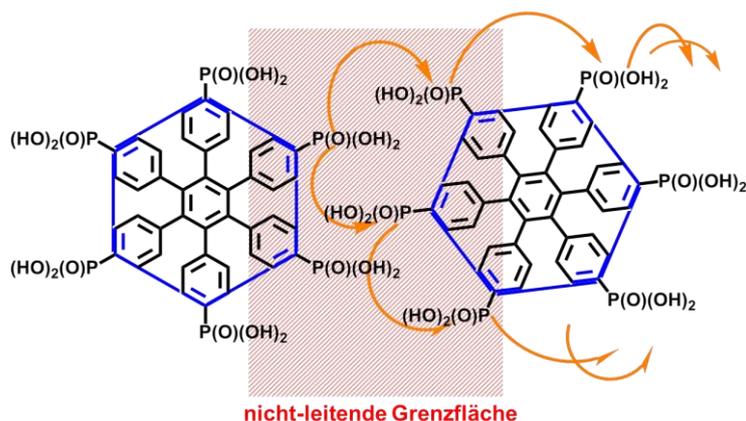


Abb. 2.3: Veranschaulichung der Grenzflächenproblematik zwischen zwei p -6PA-HPB-Kristalliten.

Es wird dabei angenommen, dass eine starke nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen der säurefunktionalisierten Polymermembran und p -6PA-HPB zu einer Immobilisierung der monomeren Spezies (Gefahr des Auswaschens) unter gleichzeitiger Verkleinerung des Abstandes zwischen zwei protogenen Gruppen des Moleküls, somit zur einer Erniedrigung der Akti-

2 Motivation und Zielsetzung

vierungsenergie für das Hüpfen der Protonen und damit einhergehend zu einer signifikanten Erhöhung der Leitfähigkeit führt.

Dieses Konzept des Blendens soll darüber hinaus dazu genutzt werden, phosphonsäurehaltige (*Grotthuss*-Typ) mit sulfonsäurehaltigen (Vehikel-Mechanismus) Systemen zu kombinieren. Auf diese Weise ließe sich über einen kooperativen Leitfähigkeitsmechanismus die bessere Leitfähigkeit über $-\text{SO}_3\text{H}$ im Niedertemperaturbereich ausnutzen, wohingegen nach H_2O -Verdampfung oberhalb von 100°C eine *Grotthuss*-Leitfähigkeit über die Phosphonsäurespezies erhalten bliebe. Anwendungstechnische Vorteile würden dabei vor allem in Automobilanwendungen mit einer konstanten Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle unabhängig von der Betriebstemperatur des Motors liegen.

Kapitel 4 der vorliegenden Arbeit soll ein neuartiges Konzept der Insertion von phosphorierten Nanokanälen in kohlenstoffbasierte organisch-anorganische Hybridmaterialien, die durch eine Hydrophilisierung der Gerüststruktur für den Aufbau protonenleitender Netzwerke (NETs) genutzt werden, thematisieren. Die Immobilisierung der organischen Polyphosphonsäure *p*-6PA-HPB erfolgt dabei über ionische Wechselwirkungen durch Komplexierung mit einer unterstöchiometrischen Menge an trivalente Metallkationen in der Weise, dass an dem jeweiligen Linker nicht-gebundene, "freie" Säurefunktionalitäten verbleiben, die als protonenleitende Pfade durch das Material genutzt werden könnten (**Abb. 2.4**).

Durch Dotierung dieser Systeme mit säurehaltigen, intrinsischen Protonenleitern wie H_3PO_3 werden hohe Leitfähigkeitswerte erwartet. Da es sich bei Metallphosphonaten um hochtemperatur- sowie mechanisch-stabile, wasserunlösliche Materialien handelt^[16-19], wäre ein Einsatz als Brennstoffzellen-Elektrolyt denkbar. Um eine Verarbeitbarkeit der Metallphosphonate in dünnen Membranen zu ermöglichen, sollen auch hier abschließende Mischungsstudien mit protonenleitenden Polymeren durchgeführt, und der Einfluss des NET-Additives auf die Gesamtprotonenleitfähigkeit untersucht werden.



Abb. 2.4: Idealisiertes Strukturmodell eines dotierten, nicht-klassischen Aluminiumphosphonat-Netzwerkes mit *p*-6PA-HPB als Linker und einem dreiwertigen Metallkation als Konnektor.

2 Motivation und Zielsetzung

Eine Aromatisierung der in *Kapitel 3* synthetisierten, phosphonsäurefunktionalisierten, nicht-planaren Verbindungen soll in *Kapitel 5* in vollständig benzoiden PAKs resultieren, bei denen es sich konzeptionell um gemischt protonen- und elektronenleitende Moleküle handelt, die sich abstrakt betrachtet, dem Modell eines Koaxkabels entlehnen lassen. Der innere Leiter entspricht dabei einem elektronenleitenden Nanographenkern, der durch eine isolierende Peripherie von der phosphonsäurehaltigen, protonenleitenden Molekülhülle getrennt wird (**Abb. 2.5**).

Durch die Nanophasenseparation zwischen hydrophilen und hydrophoben Segmenten und der intramolekularen π - π -Wechselwirkung der PAKs besitzt diese Molekülklasse die Fähigkeit zu einer kolumnaren Selbstorganisation (literaturbekannt für zahlreiche alkylierte PAK-Derivate^[20,21]).

Die Synthese einer solchen gemischtleitenden Verbindung wäre nicht nur als prinzipieller Beweis für die Grundlagenforschung von Bedeutung, sondern würde ebenfalls eine hohe materialwissenschaftlich-technische Relevanz besitzen, da große Effizienzverluste in der Brennstoffzelle durch eine schlechte Anbindung der Elektroden an die Membran verursacht werden (nicht-leitende Elektrode-/ Elektrolyt-Grenzfläche). Protonenleitende Nanographene würden eine hohe Affinität zu dem Elektrodenmaterial besitzen und könnten auf Grund ihrer oben beschriebenen Charakteristika an dieser Grenzfläche als wenige Monolagen dicke Kompatibilisatorschicht eingesetzt werden, der die Anbindung zwischen Elektrode und Elektrolyt durch einen effizienteren Ladungsträgertransport von Protonen und Elektroden verbessern sollte.

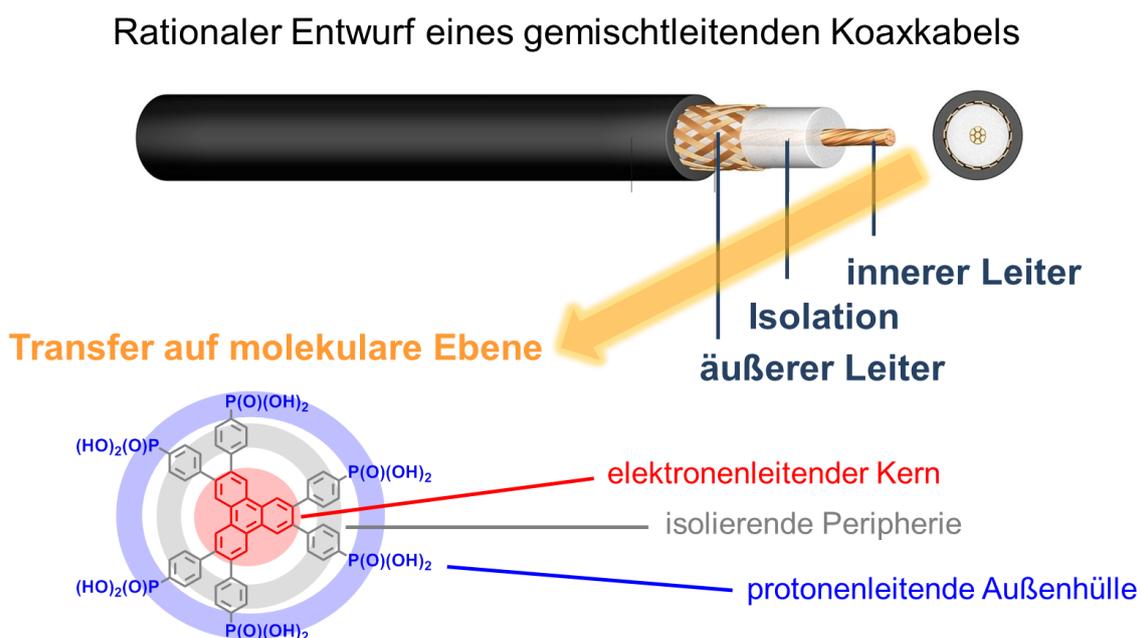


Abb. 2.5: Konzeption eines gemischt protonen- und elektronenleitenden Nanographens als Koaxkabel-Modell.

2 Motivation und Zielsetzung

Das Thema der Arbeit soll neben der Synthese ebenfalls eine physikochemische Produktcharakterisierung aller präsentierten protonen- und gemischt protonen- und elektronenleitenden Materialien vorsehen. Es gilt, tiefere Einblicke in die Aufklärung beider Leitfähigkeitsmechanismen mikro- und makroskopisch über geeignete Messmethoden wie Impedanzspektroskopie oder Vierpunktmessungen zu gewinnen. Eine Korrelation von Ordnungsgrad (Kristallinität) und Ionenbewegung auf molekularer Ebene (Leitfähigkeit) soll mit Hilfe analytischer Charakterisierung hergestellt werden. Als strukturaufklärende Analytikmethoden werden sowohl Flüssig- als auch Festkörper-NMR-Methoden, Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie Anwendung finden. Spezielle röntgenographische Methoden (Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS), 2D-WAXS, *Grazing-Incidence* WAXS (GIWAXS)) würden sich eignen, neben dem Kristallinitätsgrad die supramolekularen Molekulanordnungen zu bestimmen.

Da die synthetisierten Materialien als Brennstoffzellen-Elektrolyt bzw. grenzflächenaktive Schicht Anwendung in einem dynamischen System finden sollen, werden makroskopische Eigenschaften wie thermische Stabilität, Leitfähigkeit und Wasseraufnahme ebenfalls unter dynamischen Bedingungen (TGA/ TGA-MS unter N₂-Atmosphäre sowie Impedanzspektroskopie bei variabler Temperatur und RH-Wert) bestimmt.

2.1 Literaturverzeichnis

- [1] V. Mehta, J. S. Cooper, *J. Power Sources* **2003**, 114, 32.
- [2] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4245.
- [3] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587.
- [4] A. L. Ruslanov, D. Yu Likhatchev, K. Müllen, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, 71, 761.
- [5] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637.
- [6] C. Wieser, *Fuel Cells* **2004**, 4, 245.
- [7] R. K. A. M. Mallant, *J. Power Sources* **2003**, 118, 424.
- [8] S. M. Haile, *Acta Mater.* **2003**, 51, 5981.
- [9] K. D. Kreuer, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 771.
- [10] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuell Cells* **2005**, 5, 355.
- [11] H. Steiniger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1764.
- [12] B. Lafitte, P. Jannasch in *Advances in Fuel Cells*, Vol. 1 (Eds.: T. Zhao, K. D. Kreuer, T. V. Nguyen), Elsevier, Oxford, **2007**, 119.
- [13] L. Jiménez García, *Dissertation, Mainz* **2011**.
- [14] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 9951.
- [15] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, J. S. Gutmann, V. Enkelmann, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 2216.
- [16] K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 73, 47.
- [17] M. A. Ocelli, H. Robson, *Expanded clays and other microporous solids*, Academic Press, New York **1992**.
- [18] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, 47, 371.
- [19] G. B. Hix, A. Turner, B. M. Kariuki, M. Tremayne, E. Maclean, *Mater. Chem.* **2002**, 12, 3220.
- [20] M. Kastler, *Dissertation, Mainz* **2006**.
- [21] D. Wasserfallen, *Dissertation, Mainz* **2006**.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

3.1 Einführende Betrachtungen

In ihrer Arbeit konnte *L. Jiménez García* anschaulich darlegen, dass es konzeptionell möglich ist, phosphonsäurehaltige, disperse Moleküle als Festphasen-Protonenleiter in Mitteltemperatur-Brennstoffzellen bei geringen relativen Luftfeuchten einzusetzen.^[1-3] Diese säurefunktionalisierten, organischen Kristalle besitzen einen hydrophoben, aromatischen Polyphenylenkern und eine hydrophile Peripherie mit einer hohen, aber definierten Anzahl an Phosphonsäuregruppen. Das Schlüsselmerkmal, um hohe Protonenleitfähigkeitswerte zu erreichen, liegt dabei in der Selbstorganisation der Moleküle begründet, die auf diese Weise eine kontinuierliche acide Phase für den Protonentransport zur Verfügung stellen. Eine vergleichende Studie an einer Serie von Verbindungen, die eine unterschiedliche Geometrie besitzen und eine variable Anzahl an Säurefunktionalitäten tragen, belegte, dass Moleküle mit einer Selbstorganisation in kolumnare, supramolekulare Strukturen, die besten Elektrolytmaterialien darstellen, da sie ein dreidimensionales Netzwerk an Phosphonsäuren um ihren hydrophoben Kern auszubilden vermögen^[1-3] (**Abb. 3.1**).

Die trigonalen bzw. hexagonalen Verbindungen *p*-3PA-TPB **3-2** und *p*-6PA-HPB **3-6**, die eine kolumnare Selbstorganisation und somit Regionen mit hoher Phosphonsäuredichte in ihrer Peripherie besitzen, lieferten unter den von *L. Jiménez García* synthetisierten Organokristallen die höchsten Protonenleitfähigkeitswerte ($8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ für **3-2** bzw. $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ für **3-6**), die über einen Temperaturbereich von 120 - 175°C konstant blieben.^[1-3] Oberhalb von 155°C (für *p*-3PA-TPB) bzw. 165°C (für *p*-6PA-HPB) übertrafen die Materialien die Leitfähigkeitswerte des Industriepolymerelektrolyten Nafion[®] 117. Die Abwesenheit der gemessenen Leitfähigkeit von jeglichen externen Einflüssen (Temperatur und relativer Feuchte (RH)) wurde bisher nur für ein phosphoniertes, vollständig aromatisches Polymer beobachtet^[4], dessen Protonenleitfähigkeit jedoch geringfügig unter den für **3-2** und **3-6** bestimmten Werten lag.

Auf Grund der hohen Dichte an polaren Säuregruppen in der Peripherie werden die hydrophoben Polyphenylenkerne jedoch gleichermaßen effektiv gegenüber Solvation abgeschirmt, sodass die beiden Moleküle *p*-3PA-TPB und *p*-6PA-HPB eine hohe Löslichkeit in polaren Solventien wie Wasser oder Alkoholen besitzen. Die Materialien sind somit nur bei niedrigen relativen Luftfeuchten (RH < 50%) einsetzbar, bei hohen RH-Werten hingegen nimmt ihre Viskosität und somit ihre mechanische Instabilität bis hin zu einer Materialverflüssigung drastisch zu. Da neben einer hohen Protonenleitfähigkeit ebenfalls strikte Wasserunlöslichkeit zu den essentiellen Voraussetzungen für einen geeigneten Protonenleiter in

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Brennstoffzellen-Anwendungen zählen, können die beiden Moleküle ohne weitere Immobilisierung nicht als geeigneter Elektrolyttyp erachtet werden.

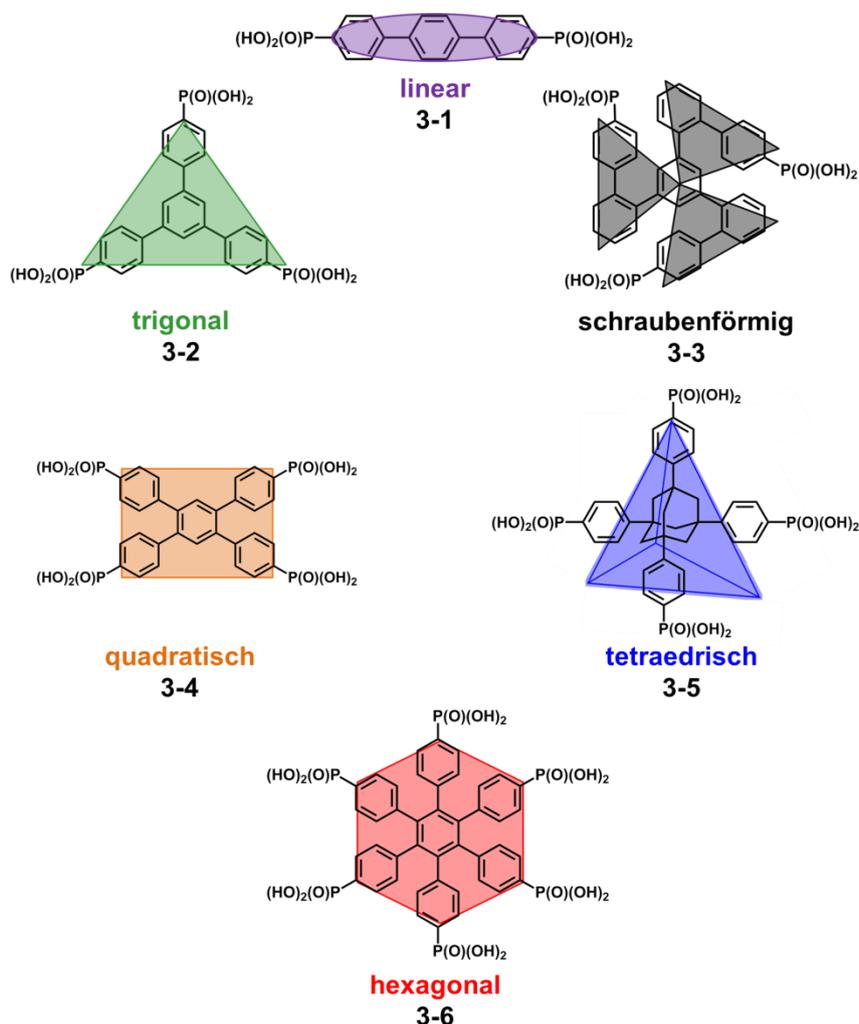


Abb. 3.1: Phosphonsäurehaltige kleine Moleküle: (*p,p'*-Terphenyl-4,4''-diyl)bisphosphonsäure (**3-1**, linear), 1,3,5-Tris(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-2**, trigonal), 1,3,5-Tris[4''-(phosphonato)-2'-biphenyl]ylbenzol (**3-3**, schraubenförmig), 1,2,4,5-Tetrakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-4**, quadratisch), 1,3,5,7-Tetrakis(*p*-phosphonatophenyl)adamantan (**3-5**, tetraedrisch), Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-6**, hexagonal).

Als Ziel dieses dritten Kapitels soll nun definiert werden, basierend auf der von *L. Jiménez García* oben vorgestellten Konzeption^[1-3], durch diverse Modifikationen der Molekültopologie die Löslichkeit der phosphonierten Polyphenylene unter gleichzeitiger Aufrechterhaltung ihrer hohen Protonenleitfähigkeit so weit zu reduzieren, dass sie als potentieller Brennstoffzellen-Elektrolyt Einsatz finden können.

Diese Immobilisierung soll einerseits über unterschiedliche synthetische Modifikationen erreicht werden, andererseits wird erwogen, das Ausgangsmolekül *p*-6PA-HPB in ausgewählte leitfähige, säurefunktionalisierte Polymermatrizes einzubetten, um sowohl eine Verarbeit-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

barkeit der nicht-filmbildenden organischen Kristalle zu gewährleisten als auch auf eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch etwaige synergistische Effekte zwischen unterschiedlichen protogenen Gruppen der Phosphon-, Phosphor- und Sulfonsäure innerhalb der Polymer-Blends abzielen (**Abb. 3.2**).

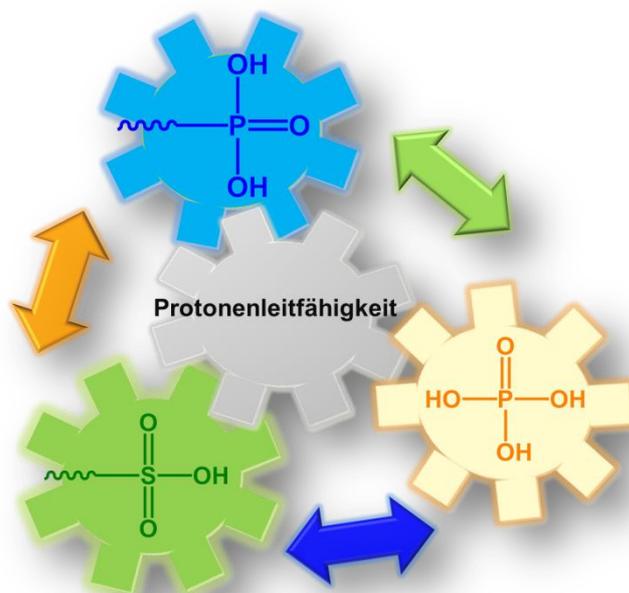


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines kooperativen Protonentransportes über Phosphon-, Phosphor- und Sulfonsäuregruppen.

3.2 Immobilisierung von phosphonsäurefunktionalisierten Polyphenylenen über synthetische Modifizierung

3.2.1 Expansion der HPB-Molekülperipherie

3.2.1.1 Konzeptionelle Überlegungen

Zunächst soll versucht werden, die Wasserlöslichkeit der hexagonalen Molekültopologie durch eine synthetische Aufweitung des hydrophoben Hexaphenylbenzol-Kerns abzusenken. Der Einfluss einer solchen Expansion auf die Protonentransporteigenschaften wurde bereits in *L. Jiménez Garcías* Dissertation am Beispiel eines phosphonierten, acetylenisch-phenylenisch-aufgeweiteten Hexaphenylbenzol-Derivates Hexakis[*p*-(*p*-phosphonatophenylethynyl)-phenyl]benzol (**3-7**) untersucht.^[1] **3-7** zeichnete sich zwar durch die gewünschte Unlöslichkeit in polaren Solventien aus, wies jedoch einen zu Nafion[®]-analogen Protonenleitfähigkeitsmechanismus auf, der weitestgehend durch die Diffusion von Wassermolekülen (Vehikel-Mechanismus) dominiert wurde. Es handelte sich um ein semi-kristallines Material mit schichtartiger Kristallstruktur, dessen Schichtabstand von etwa 2.5 nm deutlich über der intrako-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

lumnaren Distanz von 0.8 nm seines kleineren Homologen *p*-6PA-HPB (**3-6**)^[1-3] lag. Dieser drastische Wechsel des Transportmechanismus wurde durch die Abwesenheit einer kolumnaren Organisation sowie die mit der Molekülexpansion einhergehende um den Faktor zwei reduzierte Phosphonsäuredichte von etwa 0.42 (vgl. hierzu 0.92 für *p*-6PA-HPB) begründet.

Ziel des nachfolgenden Unterkapitels soll eine Struktur-Eigenschaftskorrelation unter Verwendung eines ausschließlich über Phenyleneinheiten expandierten Hexaphenylbenzolsystems darstellen. Es wird dabei erwartet, dass die Einführung der zusätzlichen Phenyleneinheiten in dem Zielmolekül Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (**3-8**) einerseits zu einer ausreichenden Absenkung der Löslichkeit führt, durch den geringeren Moleküldurchmesser r von 2.30 nm in einem direkten Vergleich zu **3-7** ($r = 2.80$ nm) andererseits die Phosphonsäuredichte in dem Zielmolekül **3-8** auf $\rho(\text{H}_2\text{PO}_3) = 0.5$ ansteigt, was sich in einer gegenüber **3-7** höheren Protonenleitfähigkeit manifestieren sollte (**Abb. 3.3**).

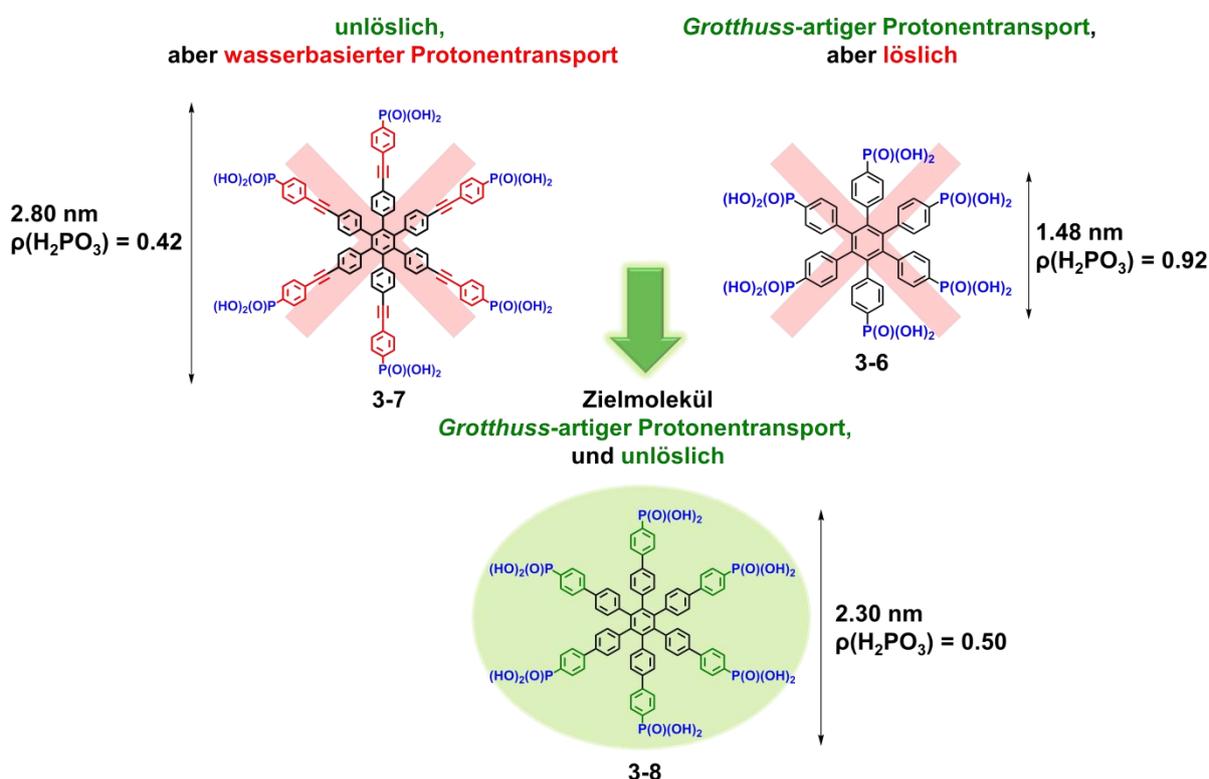


Abb. 3.3: Vergleichende Struktur-Eigenschaftskorrelation für Hexakis[*p*-(*p*-phosphonatophenylethyl)phenyl]benzol (**3-7**), Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-6**) sowie Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (**3-8**).

Die rein phenylenische Molekülexpansion garantiert zudem eine homogene, zu *p*-6PA-HPB ähnliche Struktur mit etwaiger kolumnarer Selbstorganisation und sollte somit für **3-8** in Analogie zu der Ausgangsverbindung *p*-6PA-HPB in hoher, konstanter Protonenleitfähigkeit mit einem nicht-wasserbasierten Transportmechanismus resultieren.

3.2.1.2 Synthese und Charakterisierung von 3-8

Die *Suzuki*-Kupplungsreaktion^[5] eines phosphonierten Pinacolesters mit einem halogenierten Hexaphenylbenzol-Derivat wurde für die Synthese des Zielmoleküls verwendet.

Die Darstellung des Kupplungsagens Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]phosphonat (**3-11**) im Grammmaßstab erfolgte dabei über eine *Miyaura*-Borylierung^[6] durch Kreuzkupplung von Bis(pinacolato)diboron (**3-10**) mit dem kommerziell erhältlichen phosphonierten Arylhalogenid Diethyl(4-bromphenyl)phosphonat (**3-9**) (**Abb. 3.4**).

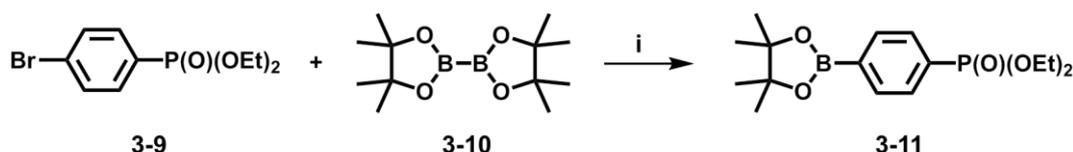


Abb. 3.4: Syntheseroute für Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-phenyl]phosphonat (**3-11**): i) KOAc, [Pd(dppf)Cl₂], 1,4-Dioxan, 80°C, 14 h, 70%.

Als halogeniertes HPB-Derivat wurde zunächst Hexakis(*p*-iodphenyl)benzol (*p*-6I-HPB, **3-12**) eingesetzt, das über die literaturbekannte einstufige Iodierungsroute^[7] in Ausbeuten von 51% der Theorie im Grammmaßstab erhalten wurde. Da dieser Vorläufer in der nachfolgend durchgeführten *Suzuki*-Kreuzkupplung jedoch starke Deiodierung zeigte, durch die die vollständige Konversion zu dem hexaphosphonierten, expandierten HPB-Derivat **3-14** nicht zugänglich war, musste die Syntheseroute auf die Verwendung der gegen Dehalogenierung deutlich resistenteren, bromierten HPB-Spezies Hexakis(*p*-bromphenyl)benzol (*p*-6Br-HPB, **3-13**) umgestellt werden. Dessen Darstellung erfolgte literaturgemäß über die Umsetzung von unsubstituiertem Hexaphenylbenzol mit elementarem Brom.^[8] Das gewünschte Produkt **3-13** konnte dabei ebenfalls im Grammmaßstab in mäßigen Ausbeuten von 32% der Theorie erhalten werden.

Durch eine sukzessive Optimierung der *Suzuki*-Reaktionsbedingungen, bei denen Reaktionszeit sowie -temperatur, verwendetes Katalysatorsystem und -menge sowie die eingesetzte Basenstärke variiert wurden, konnte eine quantitative Hexapostfunktionalisierung an *p*-6Br-HPB (**3-13**) erzielt werden (**Tab. 3.1**).

Die Umsetzung mit **3-11** erfolgte dabei in 1,4-Dioxan bei 95°C unter Verwendung von [Pd(PPh₃)₄] als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base. Der Estervorläufer **3-14** wurde anschließend mit HCl zu der gewünschten Säurespezies **3-8** hydrolysiert (**Abb. 3.5**).

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

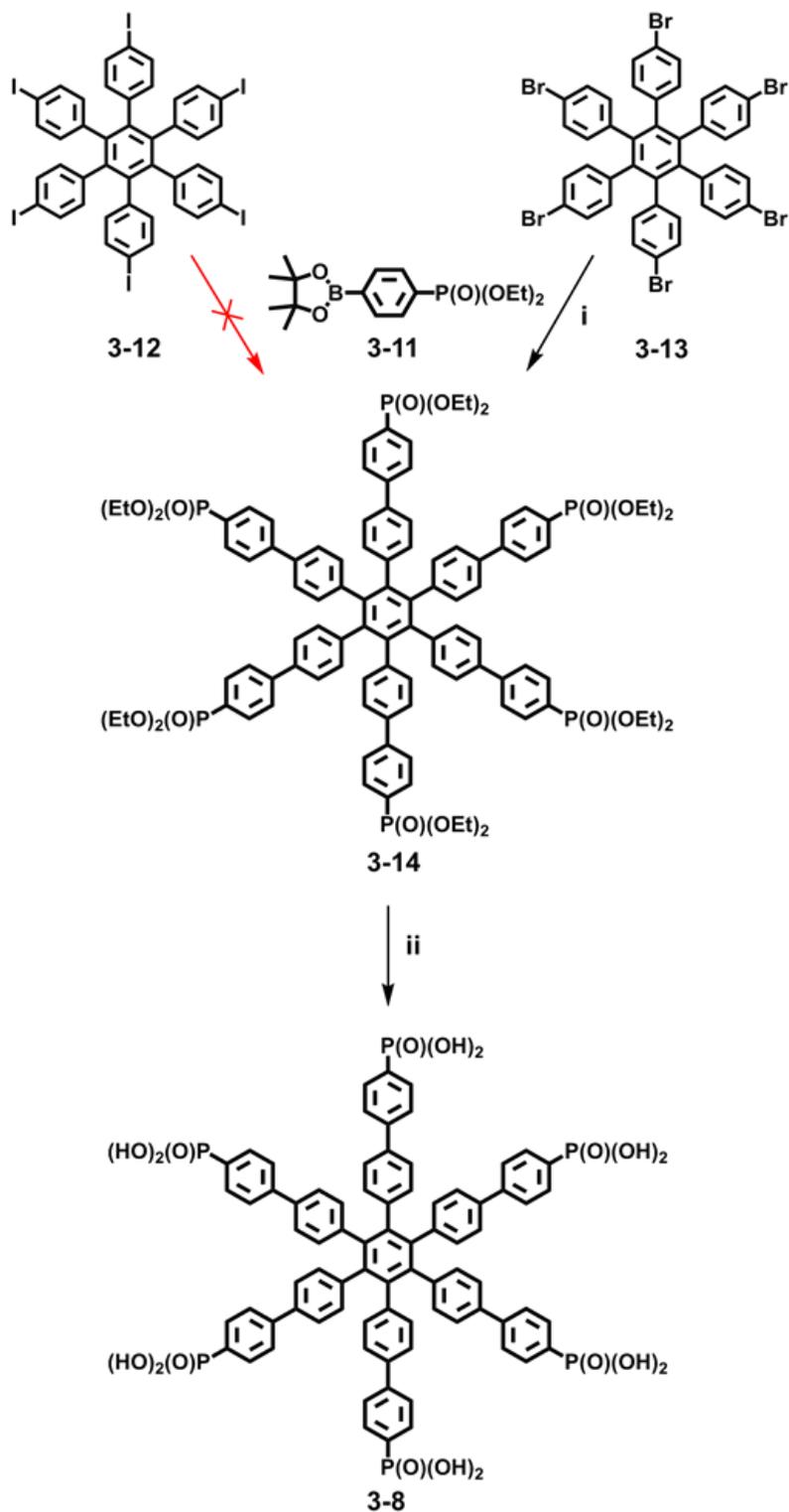


Abb. 3.5: Syntheseroute für Hexakis[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenylbenzol (**3-8**): i) K_2CO_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 1,4-Dioxan, 95°C , 48 h, 61%; ii) HCl , 100°C , 24 h, 55%.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Tabelle 3.1: Experimentelle Bedingungen und erhaltene Verbindungen für die Suzuki-Kupplung an **3-12/ 3-13**.

Reaktionsbedingungen					erhaltenes Produkt
Reagenzien	eq. an Boronat	Katalysator	T	t	
p-6I-HPB, 1 M K ₂ CO ₃ , Toluol	9	[Pd(PPh ₃) ₄], 30 mol-%	80°C	24 h	wenig Produkt, unvollständige Suzuki- Produkte, starke Dehalogenierung
				72 h	wenig Produkt, unvollständige Suzuki- Produkte, sehr starke Dehalogenierung
p-6Br-HPB, 2 M K ₂ CO ₃ , 1,4-Dioxan	7.62	[Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂], 26.19 mol-%	95°C	12 h	sehr viel Edukt, Produkt, keine Dehalogenierung unvollständige Suzuki- Produkte
				24 h	viel Edukt, Produkt, keine Dehalogenierung unvollständige Suzuki- Produkte
	15.24	[Pd(PPh ₃) ₄], 26.19 mol-%		48 h	Produkt (quantitativ)

Bei der phosphonsäurefunktionalisierten Zielverbindung **3-8** handelt es sich um einen farblosen, nahezu unlöslichen Feststoff, der lediglich eine zu Analytikzwecken ausreichende Löslichkeit bei 120°C in DMSO aufweist. Durch das Einbringen der zusätzlichen unpolaren Phenyleneinheiten in die HPB-Molekülperipherie wird somit eine vollständige Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln (chlorierte Solventien, THF, Alkohole (EtOH, MeOH), Alkane (Pentan, Hexan), Aromaten (Benzol, Toluol)) und Wasser erzielt. Die strukturelle Charakterisierung des Produktes erfolgte anschließend über MALDI-MS, Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C und ³¹P) und Elementaranalyse.

3.2.1.3 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität wurde über thermogravimetrische Analyse (TGA) unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 - 900°C (Heizrate 10 K min⁻¹) untersucht.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Ab etwa 200°C zeigt das Säurederivat **3-8** eine stufenweise Degradation bei 290°C, 485°C, 560°C, 640°C, 690°C sowie 810°C. Der Gesamtmasseverlust bis 900°C beträgt 42 Gew.-%. Die Verbindung zeigt im Niedertemperaturbereich bis etwa 35°C leicht hygroskopisches Verhalten (Massenzunahme um etwa 1 Gew.-%). Dieses aufgenommene Wasser wird im Verlauf des Aufheizens bis etwa 100°C reversibel abgegeben. Die erste Abbaustufe von 200 - 290°C (Masseverlust ~ 10 - 11 Gew.-%) korreliert in Übereinstimmung mit der Elementaranalyse (Phosphorgehalt ~ 12%) mit dem vollständigen Abbau der Säureperipherie. Ab etwa 485°C setzt eine stufenweise Fragmentation des äußeren und inneren hydrophoben Polyphenylengerüsts ein (Masseverlust 25 Gew.-%) (**Abb. 3.6**). Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass **3-8** ausreichende thermische Stabilität in dem für Mitteltemperatur-Brennstoffzellen relevanten Temperaturbereich von etwa 110 - 170°C besitzt.

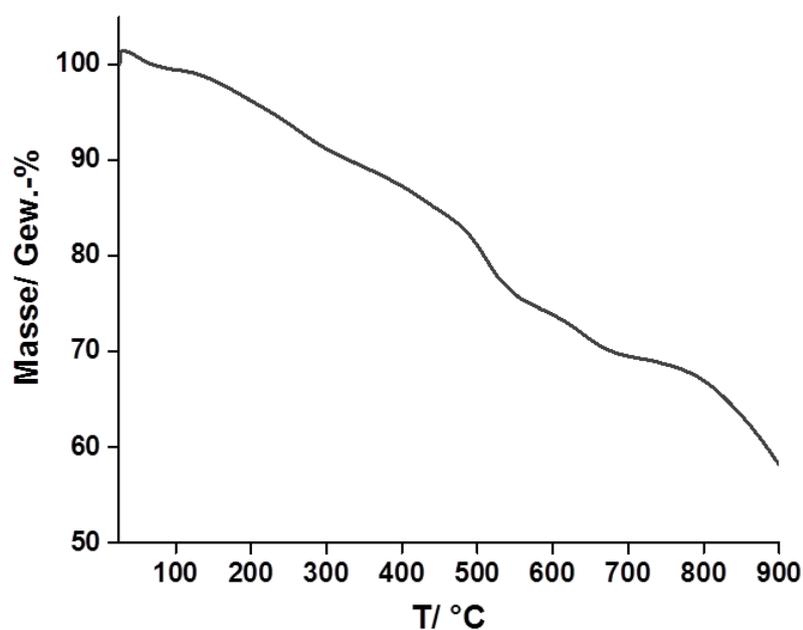


Abb. 3.6: TGA-Kurve von Hexakis{[p-(p-phosphonato)phenyl]phenyl}benzol (**3-8**), aufgenommen bei 10 K min^{-1} unter N_2 -Atmosphäre.

3.2.1.4 Morphologie und Kristallinität

Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde für die morphologische Charakterisierung des Produktes verwendet, um die Mikrostruktur (Partikelgröße und -form) der Probe zu visualisieren. Die SEM-Aufnahmen zeigen für **3-8** hexagonale Kolumnen mit einem Durchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$ und einer Länge von 200 - 300 nm (**Abb. 3.7**). Diese Objekte weisen regelmäßige kristalline Formen mit irregulärer Orientierung auf. Zwischen den Kristalliten befinden sich plättchenartige Aggregate mit poröser Morphologie.

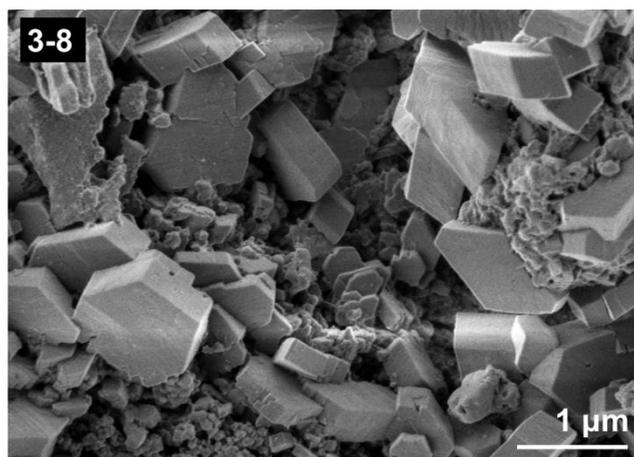


Abb. 3.7: SEM-Aufnahme von **3-8**.

Eindimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (1D-WAXS) belegen, dass das Material semi-kristallin ist. Es weist im Bereich kleiner Winkel ($2\theta < 15^\circ$) scharfe Reflexe geringer Intensität auf, die ab $2\theta = 15^\circ$ von einem intensiven, breiten, strukturlosen *Halo* überlagert sind (**Abb. 3.8**).

Der Gitterebenenabstand d (in Å) in einem Kristall lässt sich unter Verwendung der *Bragg*-Gleichung berechnen^[9]:

$$n \cdot \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (1),$$

wobei n eine natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt (in den meisten Fällen $n = 1$), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ bei Verwendung von Kupfer als Metalltarget), θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (sog. *Bragg*-Winkel) und d den Abstand zwischen parallelen Gitterebenen darstellen.

Das WAXS-Pulverdiffraktogramm von Verbindung **3-8** zeigt die für eine kolumnare Selbstorganisation charakteristischen Reflexe^[1] bei kleinen Winkeln $2\theta_1 = 7.82^\circ$ sowie $2\theta_2 = 11.74^\circ$ (grün bzw. blau unterlegt in **Abb. 3.8**). Diese θ -Werte korrespondieren bei Einsetzen in die *Braggsche* Gleichung mit einem interkolumnaren Abstand von 1.1 nm bzw. einem intrakolumnaren Abstand von etwa 0.8 nm.

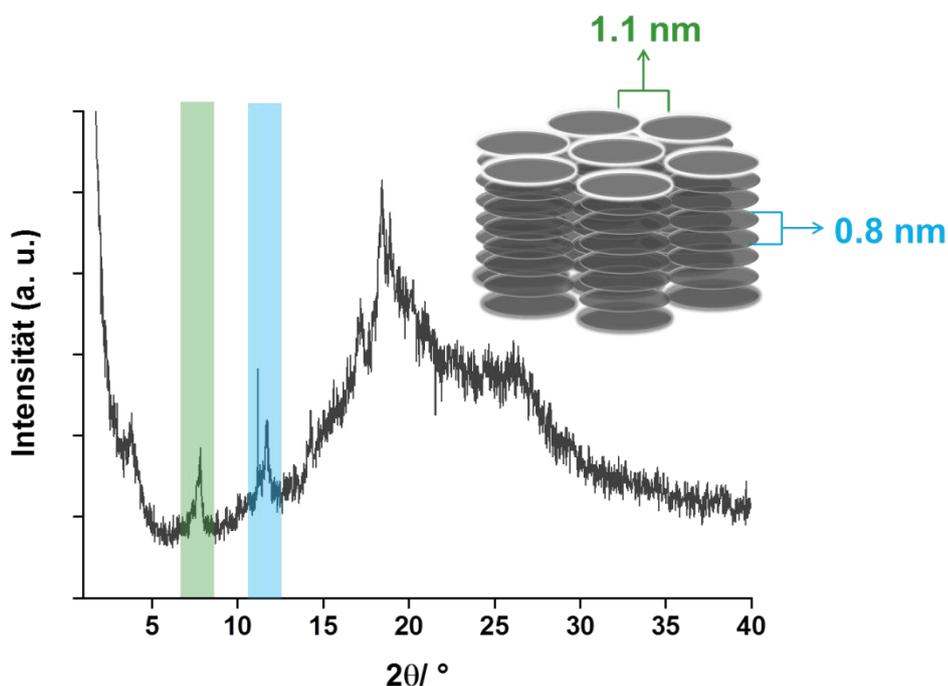


Abb. 3.8: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramm, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, und schematische Darstellung der hexagonalen Packung in **3-8**. Die für eine kolumnare Selbstorganisation charakteristischen Reflexe der inter- bzw. intrakolumnaren Distanzen sind dabei farbig (grün bzw. blau) hervorgehoben.

Bei einem direkten Vergleich der inter- bzw. intrakolumnaren Abstände von **3-8** mit denen seines kleineren Homologen *p*-6PA-HPB wird deutlich, dass das expandierte HPB-Derivat eine kolumnare Selbstorganisation mit identischer intramolekularer Distanz, jedoch eine in Bezug auf die Moleküldimensionen deutlich höhere Packungsdichte der Kolumnen besitzt (s. **Tab. 3.2**).

Tabelle 3.2: Vergleichende Gitterebenenabstände bei kleinen Winkeln für **3-8** und *p*-6PA-HPB, berechnet aus den korrespondierenden WAXS-Diffraktogrammen unter Normalbedingungen bei RT.

	intermolekularer Abstand	intramolekularer Abstand
3-8	1.1 nm	0.8 nm
<i>p</i> -6PA-HPB ^[1]	1.4 nm	0.8 nm

Allgemein existieren nur wenige Informationen über eine Struktur-Eigenschaftskorrelation organischer Phosphonsäuren. In den literaturbekannten Verbindungen^[10-12] wird die Kristallstruktur maßgeblich durch die Ausbildung starker Wasserstoffbrücken dominiert, da jede einzelne Säuregruppe als potentieller doppelter H-Brücken-Akzeptor und gleichzeitig doppelter H-Brücken-Donor fungiert, woraus sehr stabile, kinetisch kontrollierte Kristalle resultieren, deren Struktur über konventionelle Röntgenkristallographie nicht aufklärbar ist. Alter-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

nativ können nur salzartige, einkristalline Interkalationsverbindungen durch Co-Kristallisation mit *p*-Dimethylaminopyridin (DMAP) erhalten werden.^[10,13,14]

Wegen ihrer schlechten Löslichkeit in gängigen Kristallisationssolventien (chlorierte Löse-mittel, THF, Alkohole (EtOH, MeOH), Alkane (Pentan, Hexan), Aromaten (Benzol, Toluol) so-wie Gemische daraus) war es in Analogie zu *p*-6PA-HPB auch für die expandierte Phos-phonsäurespezies **3-8** weder über Kristallisation noch DMAP-Co-Kristallisation möglich, ge-eignete Proben für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten.

Im Gegensatz zu **3-8** besitzt die korrespondierende Ester-Vorläuferspezies Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (**3-14**) eine hohe Kristallisationstendenz, sodass Kristalle geeigneter Größe aus einem CH₂Cl₂/ Hexan 1:1-Lösemittelgemisch gezüchtet wer-den konnten. Unter der Annahme einer verwandten Kristallstruktur zwischen Ester- und Säure-derivat würde die vollständige Strukturaufklärung von **3-14** somit eine Struktur-Funktions-korrelation ermöglichen und maßgeblich zu der Aufklärung des Protonenleitfähigkeitsme-chanismus in **3-8** beitragen.

Da die Streuintensitäten in z-Richtung der von **3-14** erhaltenen Kristalliten für konventionelle Einkristallstrukturanalyse zu gering waren, wurde die Struktur über die von *U. Kolb et al.* etablierte automatisierte Diffraktionstomographie (ADT) von [REDACTED] gelöst.

Bei der ADT-Methodik werden die Elektronenbeugungsdaten für die Strukturanalyse als zweidimensionale Schnitte durch den reziproken Raum aufgenommen. Ein dreidimensionaler Datensatz wird anschließend durch Aufnahme und Kombination dieser Beugungsbilder bei variablen Kippwinkeln um eine ausgesuchte Achse erhalten. Nano-Elektronenbeugung (NED) erlaubt dabei eine Beschränkung des Elektronenstrahldurchmessers auf etwa 10 - 50 nm. Durch Kombination mit Abbildungen im Rastermodus stellt ADT somit eine schonende, vor allem für strahlungsempfindliche Materialien geeignete Methode dar. Da für sehr kleine Kristalle niedriger Symmetrie die manuelle Datensammlung unmöglich ist, wurde von *Kolb. et al.* in Zusammenarbeit mit der Firma FEI ein Modul für die automatisierte Datensammlung entwickelt.^[15] Nach Bestimmung der Zellparameter und Verfeinerung mittels Röntgenpulverdaten sind eine Eingrenzung der Raumgruppe und eine Indizierung der Zonen möglich. Die Größe der erreichbaren 3D-Datensätze lässt sich zwar mit analogen Röntgenpulverbeugungsdaten vergleichen, jedoch werden die Intensitäten von dynamischer Beugung beeinflusst und weisen Lücken im reziproken Raum auf. Diese dynamischen Effekte fallen für organische Materialien jedoch sehr gering aus und sind bei der ersten Analyse der Molekül-lagen vernachlässigbar. Das erhaltene Strukturmodell wird dann durch anschließende Röntgenpulverdaten über *Rietveld*-Methoden verfeinert. Die Kombination komplementärer Daten aus Elektroneneinkristall- und Röntgenpulverdaten stellt bis dato eine der effektivsten Mög-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

lichkeiten dar, die vollständige Kristallstruktur nanokristalliner Pigmente, nicht-linear optisch-aktiver, organischer Moleküle, ferroelektrischer Monomere und Polymere, Polyelektrolyte sowie Metall-Organischer Netzwerke zu lösen.^[16-19]

Die vorliegende Ester-Verbindung **3-14** kristallisiert in der Raumgruppe C2/c, die Gitterparameter sind $a = 34.7 \text{ \AA}$, $b = 12.3 \text{ \AA}$, $c = 26.8 \text{ \AA}$, $\beta = 72.4^\circ$. Die Einheitszelle enthält vier Moleküle, die über π -Wechselwirkung in kolumnare Strukturen assoziiert sind (**Abb. 3.9**).

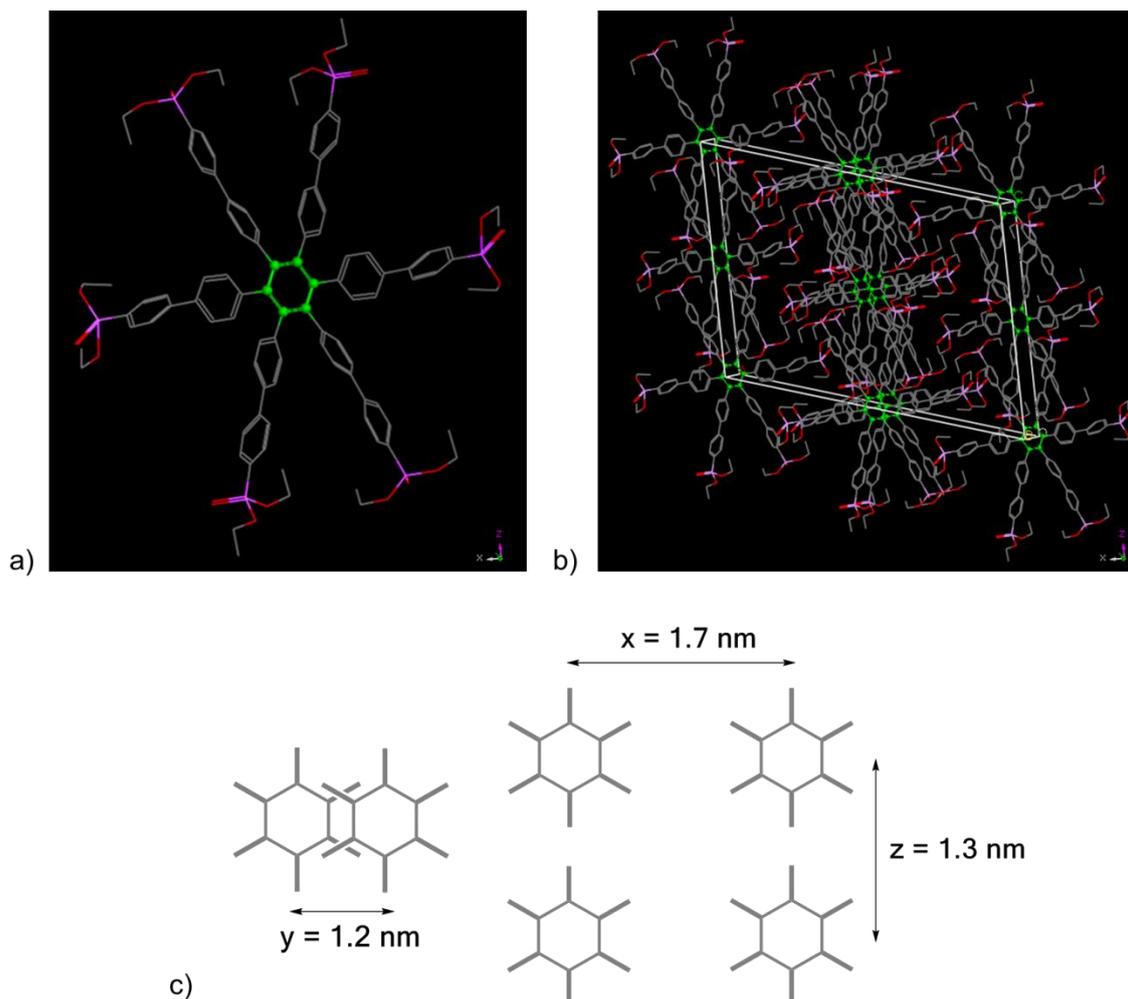


Abb. 3.9: a) Über ADT gelöste Einkristallstruktur von Hexakis[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenylbenzol (**3-14**), b) Einheitszelle von **3-14** entlang der *y*-Achse. C-Atome sind grau, P-Atome pink und O-Atome rot eingefärbt, H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen. Die zentralen Benzolringe sind grün hervorgehoben. c) Schematische Darstellung der über ADT bestimmten Organisation in **3-14**.

Der intramolekulare Abstand zwischen zwei Molekülen beträgt dabei 1.2 nm (*y*-Achse) und die interkolumnaren Distanzen sind 1.7 nm (*x*-Achse) bzw. 1.3 nm (*z*-Achse), wodurch die Ausbildung einer mit **3-8** verwandten Struktur belegt werden kann. Die geringfügig kleineren kolumnaren Abstände von 0.8 nm (intra) und 1.1 nm (inter), die für die Säurespezies **3-8**

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

über WAXS-Analytik bestimmt werden konnten, lassen sich über zusätzliche attraktive Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen zwischen den Phosphonsäuregruppen erklären, die in der hier untersuchten Ester-Verbindung **3-14** nicht auftreten.

Unter der Annahme einer verwandten Kristallstruktur zwischen Ester- und Säurespezies visualisiert die in x-, y-, z-Richtung expandierte Einheitszelle von **3-14** die Protonenleitfähigkeitspfade durch das Material entlang der z-Achse, die sich um die pink eingefärbten P-Atome ausbilden. Im Vergleich zu *p*-6PA-HPB nimmt der relative Abstand der Phosphorgruppen durch die Expansion des Kerns erwartungsgemäß ab, die vorliegende Einkristallstruktur belegt jedoch, dass die lokale Phosphordichte durch den etwas geringeren interkolumnaren Abstand innerhalb eines Perkolationspfades zunimmt. Innerhalb der z-Ebene lässt sich dabei eine starke Aggregation an Estergruppen erkennen. Oberhalb und unterhalb der Ebene werden somit dreidimensionale Kanäle durch das Material ausgebildet, die für den Protonentransport zur Verfügung stehen (**Abb. 3.10**).

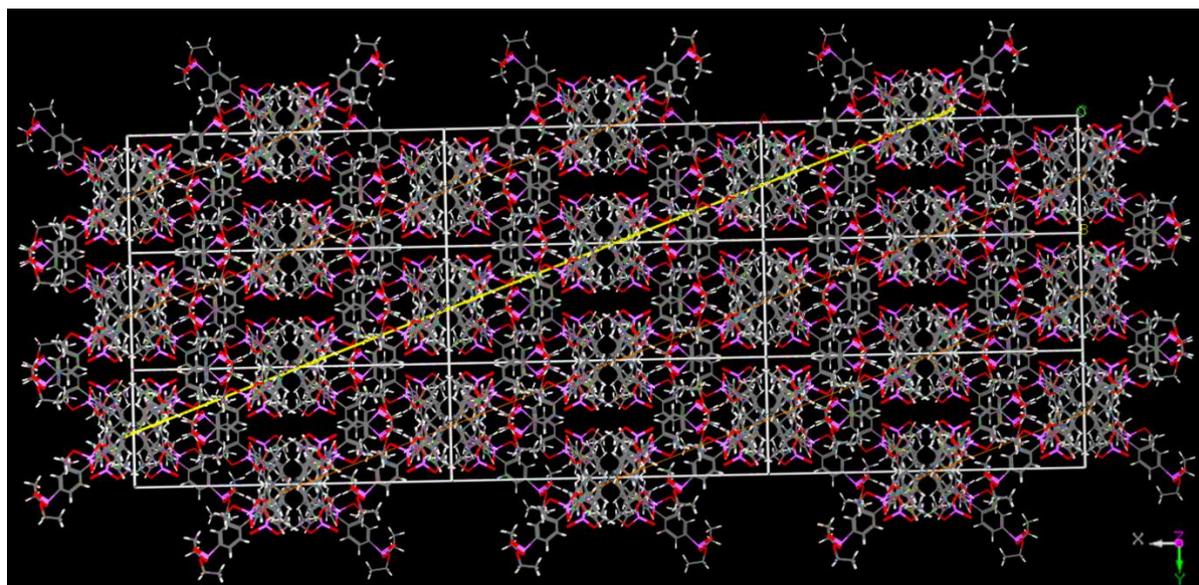


Abb. 3.10: Visualisierung der möglichen Protonenleitfähigkeitspfade in der, über ADT gelösten und in x-, y-, z-Richtung expandierten Einheitszelle von Hexakis[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenylbenzol (**3-14**) entlang der z-Achse. C-Atome sind grau, H-Atome weiß, P-Atome pink und O-Atome rot eingefärbt.

Die nachfolgenden impedanzspektroskopischen Messungen müssen nun zeigen, ob die in **3-8** strukturell dichtere Packung und somit höhere Säuredichte innerhalb der Perkolationspfade etwaige Defizite in der Protonenleitfähigkeit, die durch den um einen Faktor 1.8 in Bezug auf die Stammverbindung *p*-6PA-HPB ausgedünnte Säureperipherie verursacht werden, zu kompensieren vermögen.

3.2.1.5 Protonenleitfähigkeit

Die *through-plane* Protonenleitfähigkeitsmessung, die als eine der Schlüsselanalytikmethoden in einer operierenden Brennstoffzelle gilt, wurde über dielektrische Impedanzspektroskopie (IS) bestimmt.

Wechselstrom-IS ist eine Standardmessmethode für die generelle Bestimmung von Ionenleitfähigkeiten.^[20] Die elektrische Impedanz verkörpert dabei ein erweitertes Konzept des Widerstandes in einem Wechselstromkreis. Im Gleichstromkreis existiert kein Unterschied zwischen Impedanz und *Ohm'schem* Widerstand, wohingegen dieser im Wechselstromkreis nur einen Spezialfall der Impedanz bei einer Phasenverschiebung 0° darstellt.^[21]

Die hier verwendete elektrochemische IS (EIS) beinhaltet die Messung und Analyse von Materialien mit stark dominierender Ionenleitung und wird für die Untersuchung von Brennstoffzellen und Akkumulatoren eingesetzt. Wechselstrom EIS verwendet ein Wechselspannungssignal der Frequenz ω , um die elektrischen Eigenschaften der Probe zu messen. Mit dieser Methode werden somit nicht nur Informationen über die langreichweitige Ionenmigration, sondern auch über in der Zelle ablaufende Polarisationsphänomene wie der Ionen-Relaxation gewonnen. Die Messungen können dabei entweder parallel (*in-plane*) oder senkrecht (*through-plane*) zu der Probenachse als Funktion des Materials durchgeführt werden. Für den Fall von Polymerfilmen werden die inerten Elektroden als *in-plane* Messung üblicherweise an den beiden Enden des Films befestigt, bei Feststoffen ohne filmbildende Eigenschaften müssen Pellets gepresst und als *through-plane* Messung zwischen zwei Elektroden positioniert werden. Da bei den meisten Messungen eine Rückgewinnung der Probe erwünscht ist, werden flexible, mit Platin-Partikeln dotierte Kohlefaserelektroden für die Kontaktierung der Materialien verwendet.

Bei beiden Messmethoden (*in-* und *through-plane*) führt das Anlegen eines externen Stroms zu einem Protonenfluss durch das Material. In einem Wechselstrom-Experiment wird eine sinusförmige Spannung $V(t)$ an eine Zelle angelegt, das Antwortsignal in Form des resultierenden sinoiden Wechselstroms $I(t)$ gemessen, und die Amplitude I_0 als Funktion der Frequenz ω sowie die Phasenverschiebung Φ zwischen Spannung und Strom auf die sich ergebende Stromstärke aufgezeichnet:

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \Phi) \quad (2)$$

Bei der Impedanz $Z(\omega)$ handelt es sich um einen komplexen Wechselstromwiderstand, der als Funktion der Frequenz des angelegten Signals über einen weiten Frequenzbereich (typischerweise von 1 mHz bis 1 MHz) gemessen wird. Sie ist eine vektorielle Größe, bestehend aus Real- Z' und Imaginärteil Z'' , die unter der Annahme von Linearität folgendermaßen beschrieben werden kann^[21,22]:

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

$$Z(\omega) = (U_0/I_0) \cdot \exp(-i \cdot \Phi) = Z' - j \cdot Z'' \quad (3)$$

Um die Leitfähigkeit einer Probe zu bestimmen, muss zunächst der zu der Impedanz $Z(\omega)$ reziproke, komplexe Leitwert $Y(\omega)$ berechnet werden:

$$Y(\omega) = (1/Z(\omega)) \quad (4)$$

Um die spezifische Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ zu erhalten, ist es notwendig, den komplexen Leitwert auf die Geometrie der Probe zu normieren. Dazu wird die Zellkonstante K eingeführt, wobei A die Grundfläche und d die Höhe des zylindrischen Presslings darstellt:

$$K = (A/d) \quad (5)$$

$\sigma'(\omega)$ ist dabei ein Maß für Ladungsträger pro Zeiteinheit und definiert als:

$$\sigma'(\omega) = (1/K) \cdot Y(\omega) = (1/(K \cdot Z(\omega))) \quad (6)$$

Durch Auftragung des dekadischen Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ gegen den dekadischen Logarithmus der Frequenz ω (sog. *Bode-Plot*) werden Kurven erhalten, die für jeden Protonenleiter charakteristisch sind und sich in drei typische isotherme Bereiche einteilen lassen^[23] (**Abb. 3.11**):

- Niederfrequenzbereich, der durch die Polarisation der Elektroden bestimmt ist (*Bereich a*),
- frequenzunabhängiges Plateau (sog. Gleichstromplateau), in dem die gewünschten Transport-Phänomene zu beobachten sind (*Bereich b*) sowie
- Hochfrequenzbereich (sog. dispersives Regime), der durch Relaxationseffekte verursacht wird (*Bereich c*).

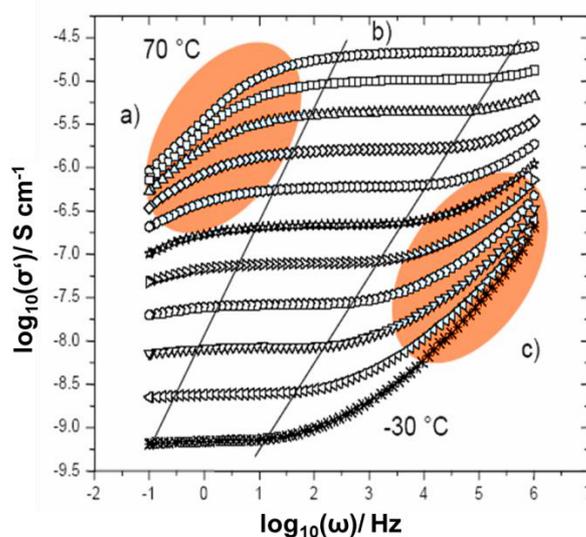


Abb. 3.11: Verschiedene Bereiche von Leitfähigkeitsisothermen in einem *Bode-Plot*: a) Bereich, der durch die Polarisation der Elektroden bestimmt wird, b) Gleichstromplateau und c) dispersives Regime.^[24]

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Um die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} aus den $\sigma'(\omega)$ -Isothermen zu berechnen, werden ausschließlich die frequenzunabhängigen Werte aus der Plateau-Region verwendet. Diese Gleichstromplateau-Region verschiebt sich dabei mit ansteigender Temperatur hin zu höheren Frequenzen. Innerhalb dieses Bereiches werden die dynamischen Prozesse von regelloser Mobilität gemäß einem Gesamtenergieanstieg des Systems bestimmt.

Um eine mögliche Anwendung von Hexakis[*p*-(*p*-phosphonato)phenyl]phenylbenzol (**3-8**) als optimiertes Separatormaterial in einer Brennstoffzelle zu eruieren, wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] Protonenleitfähigkeitsstudien unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durchgeführt.

Um die Betriebsbedingungen in einer Mitteltemperatur-Brennstoffzelle zu simulieren, wurde die *through-plane* Protonenleitfähigkeit unter 1 bar Wasserdampf Atmosphäre bei ansteigender Temperatur bis 180°C und fallender relativer Luftfeuchte bis 10% RH bestimmt. Der maximale RH-Wert von Luft oberhalb von 100°C bei 1 bar wurde dabei aus einer Dampfdruck-Tabelle berechnet (**Abb. 3.12**). Unter diesen Bedingungen wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von gegensätzlichen Effekten abnehmender relativer Feuchte und steigender thermischer Aktivierung mit zunehmender Temperatur bestimmt. Auf diese Weise können durch die Evaluierung der Leitfähigkeitswerte Rückschlüsse auf den stattfindenden Protonentransportmechanismus gezogen werden. Eine Leitfähigkeit, die mit ansteigender Temperatur sinkt, wird dabei als Vehikel-Mechanismus bezeichnet, wohingegen eine mit steigender Temperatur zunehmende Protonenleitfähigkeit mit einem intrinsischen Protonentransport (*Grothuss*-Mechanismus) korreliert wird.^[25-27]

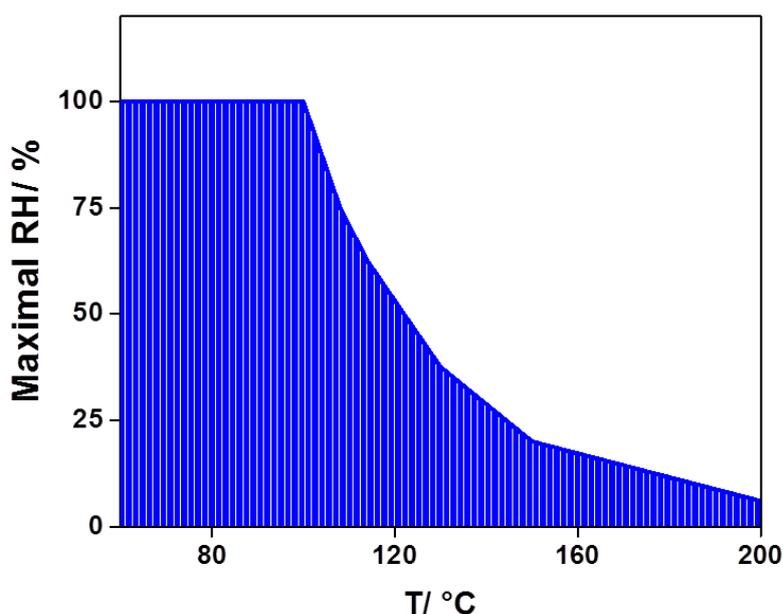


Abb. 3.12: Maximale relative Luftfeuchte als Funktion der Temperatur bei 1 bar Wasserdampfdruck.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten polymeren Materialien besitzt die synthetisierte Verbindung keine filmbildenden Eigenschaften, sodass wie für den Fall der Festkörper-Protonenleiter^[28] handgepresste Pellets (100 mg, 5.5 mm Durchmesser, 2.1 mm Dicke) für diese Messungen verwendet wurden. Um Grenzflächeneffekte und damit einhergehende Messfehler zu reduzieren, wurden die Proben auf Grund ihrer vorgegebenen Geometrie ausschließlich im *through-plane*-Modus vermessen. Das verwendete Pellet von **3-8** zeichnete sich dabei im Vergleich zu seinem kleineren, wasserlöslichen Homologen *p*-6PA-HPB durch ausgezeichnete Formstabilität während des gesamten Messprozesses auch bei hohen relativen Luftfeuchten (RH) aus, sodass es den mechanischen Voraussetzungen für den Einsatz in einer Brennstoffzelle genügt.

Die vergleichenden Protonenleitfähigkeitsmessungen für **3-8** mit den Referenzverbindungen *p*-6PA-HPB und Nafion[®] 117 oberhalb von 100°C unter 1 bar Wasserdampfatmosfera belegen, dass das expandierte HPB-Derivat im Hochtemperaturbereich einen zu *p*-6PA-HPB verwandten Protonentransportmechanismus besitzt (**Abb. 3.13**). Die Leitfähigkeit von **3-8** zeigt dabei im niedrigen Temperaturbereich bis etwa 115°C eine gewisse Abhängigkeit von externer Befeuchtung (Vehikel-Mechanismus), die jedoch ab etwa 125°C in eine konstante, temperaturunabhängige Leitfähigkeit übergeht. Wie an dem relativ weitläufigen Übergang von fallender Leitfähigkeit in die Geraden (konstante σ) ersichtlich ist, stellt sich der beobachtete Wechsel von einem wasserbasierten Protonentransport zu einem *Grotthuss*-Mechanismus in **3-8** im direkten Vergleich zu *p*-6PA-HPB verzögert ein.

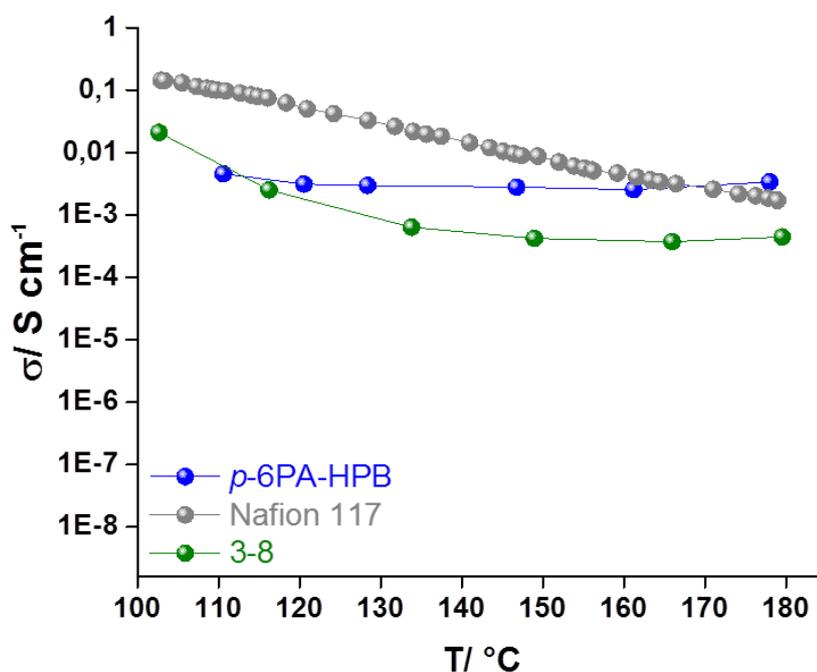


Abb. 3.13: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für *p*-6PA-HPB (●), Nafion[®] 117 (●) und **3-8** (●).

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Das expandierte HPB-Derivat übersteigt bis etwa 120°C mit 0.01 S cm^{-1} die gemessenen Werte seines kleineren Homologen *p*-6PA-HPB, weist dann jedoch eine um den Faktor Acht schlechtere Leitfähigkeit (vgl. hierzu $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ für **3-8**; $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ für *p*-6PA-HPB bei 180°C) auf. Ein Schnittpunkt mit der Nafion®-Referenzkurve existiert nicht. Die Abnahme in der Leitfähigkeit durch Expansion des hydrophoben Moleküllkerns korreliert dabei mit einer drastischen Abnahme der Phosphonsäuredichte in der Molekülperipherie. Durch das Einbringen einer weiteren Phenyleneinheit pro Molekülarm sinkt die Säuredichte von 0.92 in der Stammverbindung *p*-6PA-HPB auf 0.50 in **3-8** ab.

Im Gegensatz zu der von *L. Jiménez García* untersuchten acetylenisch-phenylenisch expandierten HPB-Spezies **3-7**^[1], die eine schichtartige Struktur aufweist, bildet die hier synthetisierte Verbindung **3-8** in Analogie zu *p*-6PA-HPB eine kolumnare Molekülorganisation aus. Es konnte bereits gezeigt werden, dass eine hohe Konzentration an Phosphonsäurefunktionalitäten für einen effizienten Protonentransport notwendig ist.^[29] Aus der in ähnlicher Größenordnung in der Molekülperipherie vorliegenden Säurekonzentration zwischen **3-7** und **3-8** mit $\rho(\text{H}_2\text{PO}_3) = 0.42$ bzw. 0.50 wird deutlich, dass die für **3-8** höheren Leitfähigkeitswerte und mechanistischen Unterschiede in der molekularen Selbstorganisation der beiden Verbindungen begründet liegen (**Abb. 3.14**).

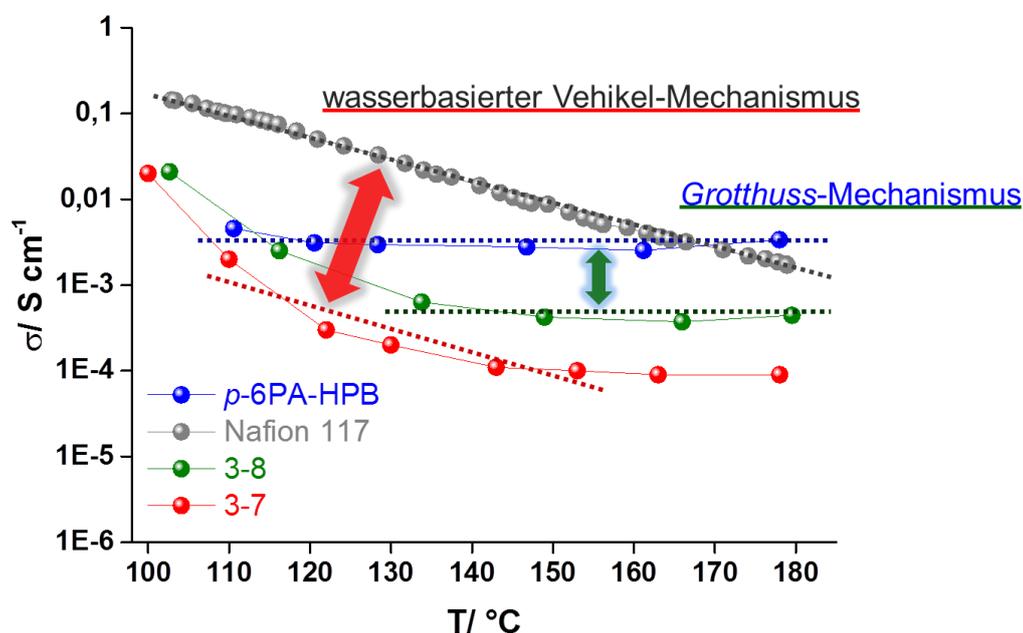


Abb. 3.14: Korrelation der dominierenden Protonentransportmechanismen aus den Plots der Protonenleitfähigkeit gegen Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für *p*-6PA-HPB (●), Nafion® 117 (●), **3-8** (●) und **3-7** (●).

Aus der Korrelation der vorherrschenden Protonentransportmechanismen in den Referenzmaterialien Nafion® (Vehikel-Typ) und *p*-6PA-HPB (*Grotthuss*-Typ) mit **3-7** und **3-8** ergibt

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

sich für das rein phenylenisch expandierte Derivat ein kooperativer Mechanismus mit einem dominierenden *Grotthuss*-Anteil, wohingegen bei **3-7** ein vornehmlich wasserbasierter Vehikel-Mechanismus auftritt.

Es wird unter Berücksichtigung der Einkristallstrukturen der beiden zu **3-7** und **3-8** korrespondierenden Ester-Verbindungen angenommen, dass die kolumnare Anordnung in **3-8** eine höhere Packungsdichte und somit eine für einen schnellen, *Grotthuss*-artigen Protonentransport optimale Orientierung der einzelnen Säurefunktionalitäten innerhalb des durch sie aufgespannten H-Brückennetzwerkes ermöglicht, die in der im Hochtemperaturbereich beobachteten invarianten Protonenleitfähigkeit resultiert.

Um tiefere Einblicke in den in dem neu synthetisierten HPB-Derivat **3-8** vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismus zu gewinnen, wurden weitere impedanzspektroskopische Messungen unter Variation der möglichen Parameter durchgeführt.

Abbildung 3.15 zeigt eine vergleichende Protonenleitfähigkeitsmessung von **3-8** und dem Referenzpolymer Nafion[®] 117 bei 55°C mit abnehmendem RH-Wert. Ziel dabei ist, die Korrelation zwischen Leitfähigkeit und relativer Feuchte bei konstanter Temperatur zu untersuchen. Es lässt sich feststellen, dass die Leitfähigkeit bei hohen RH-Werten eine zu Nafion[®] analoge, lineare Abhängigkeit von der externen Befeuchtung aufweist. Bei etwa 30% RH tritt, erkennbar an der Änderung der Geradensteigung, ein Wechsel des Protonentransportmechanismus auf. Die Leitfähigkeit von **3-8** fällt dabei von 0.014 S cm^{-1} bei 100% RH auf $5.4 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei 5% RH.

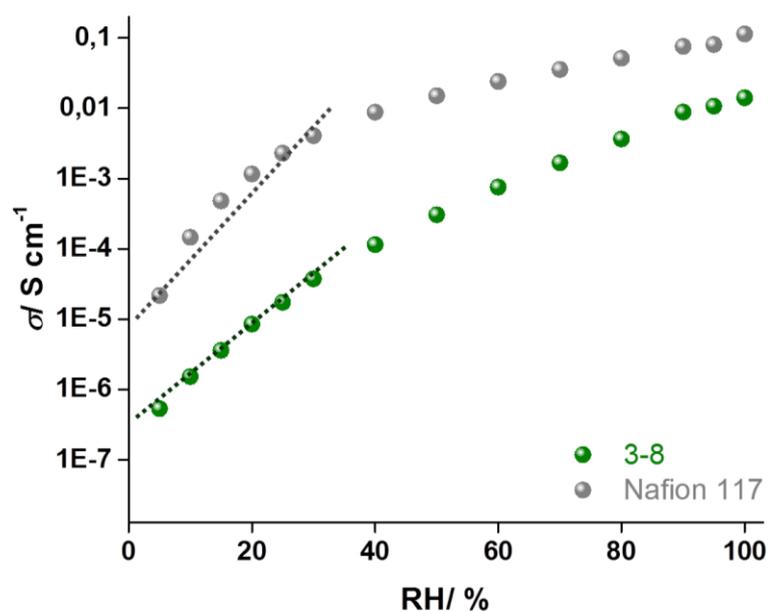


Abb. 3.15: Plots der Protonenleitfähigkeit für **3-8** (●) und Nafion[®] 117 (●) bei 55°C mit sinkendem RH-Wert und vergleichende Extrapolation der Kurvensteigungen unterhalb von 40% RH für beide Materialien.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Die starke Diskrepanz der Messergebnisse bei geringen RH-Werten für die vorliegende Messung bei 55°C mit den Messergebnissen unter 1 bar Wasserdampf-atmosphäre (T und RH variabel) oberhalb von 100°C belegt einen thermisch-aktivierten und somit *Grotthuss*-artigen Protonentransport, der, wenn Wassermoleküle zugegen sind, von einem Vehikel-Mechanismus dominiert wird (kooperativer Mechanismus). Während die Kurve von Nafion® wegen des geringen Wassergehaltes unterhalb von 40% RH stark abfällt, zeigt Verbindung **3-8** ein deutlich flacheres Absinken der Leitfähigkeitswerte (vgl. hierzu die extrapolierten Steigungen in **Abb. 3.15**), was ebenfalls darauf hindeutet, dass der Protonenleitfähigkeitsmechanismus in **3-8** unter geringer Befeuchtung nicht auf einem reinen Vehikel-Mechanismus basiert.

Bei dem Protonentransport handelt es sich um einen Prozess, der den Übergang von einer höheren zu einer niedrigeren Energiekonfiguration darstellt, in dem das Proton eine gewisse Energiebarriere überwinden muss. Die Bestimmung dieser Aktivierungsenergie ermöglicht es, zusätzliche Informationen über den in der Verbindung **3-8** vorherrschenden Protonentransportmechanismus zu gewinnen.

Die Ionenleitung in einem Festkörperelektrolyten wurde dabei von *Funke et al.* unter Verwendung eines modifizierten *Debye-Hückel*-Typ-Modells beschrieben.^[30,31] Die langreichweitige Ionenmigration umfasst demnach die folgenden beiden Schritte (**Abb. 3.16**):

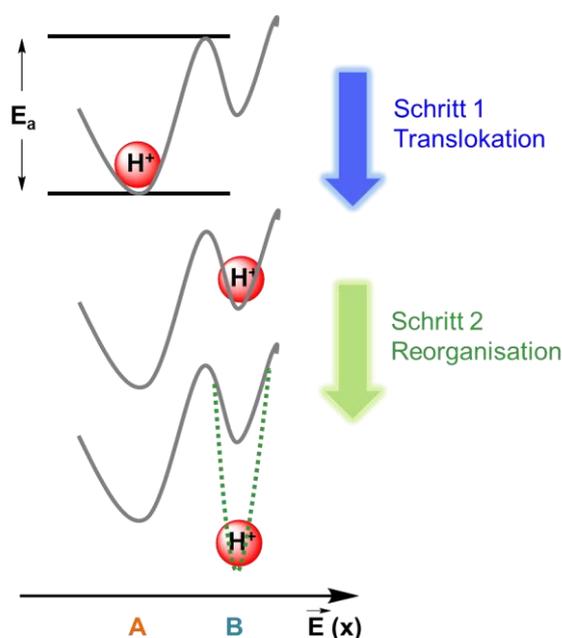


Abb. 3.16: Schematische Darstellung der beiden, für ein Protonen-*Hopping* notwendigen Schritte gemäß dem modifizierten *Debye-Hückel*-Modell nach *Funke et al.*.

Schritt 1: *Translokation* durch Hüpfen des Ions von Ort A zu dem energetisch höher liegenden Ort B (unter der Voraussetzung, dass das Ion dem Gradienten eines elektrischen Feldes ausgesetzt ist.)

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Schritt 2: *Reorganisation* von Zustand B, um eine niedrigere Energiekonfiguration als Ort A auszubilden und ein Rückhüpfen des Ions zu verhindern. Der Übergang des Ions von Ort A nach Ort B verursacht ein lokales elektrisches Feld, das das Ion in den energetisch günstigeren Zustand A zurückzwingt. Das Ion verbleibt nur dann an Ort B, um in die nächste Vakanz entlang der Feldrichtung (x-Achse) zu springen, wenn simultan eine Relaxation auftritt, und der Energiegehalt von Ort B unter den von Ort A absinkt. Andererseits tritt keine langreichweitige Ionenbewegung auf, und das Ion springt zurück in den Grundzustand A.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann dabei als Indikator für einen bestimmten Typus von Protonentransportmechanismus in der untersuchten Verbindung herangezogen werden. Wenn eine Leitfähigkeit der *Arrhenius*-Gleichung gehorcht, ergibt sich aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Protonenleitfähigkeit $\ln(\sigma)$ versus der inversen Temperatur in Kelvin ($1/T$) eine Gerade, deren Steigung und Achsenabschnitt für die Berechnung der Energiebarrierenhöhe (Aktivierungsenergie), die das Proton überwinden muss, verwendet werden können:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a / (R \cdot T)) \quad (7),$$

wobei E_a als Aktivierungsenergie, R als allgemeine Gaskonstante und T als Temperatur definiert werden. Der präexponentielle Faktor σ_0 ist als Grenzleitfähigkeit des Systems bei unendlich hoher Temperatur ($1/T = 0$) anzusehen.

E_a und σ_0 lassen sich mit einem spezifischen Transportmechanismus korrelieren, in dem eine Hüpfbarriere mit festem Energiebetrag in dem Material existiert, die den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor des thermisch-aktivierten Leitfähigkeitsprozesses darstellt.

Da die ionische Leitfähigkeit in einem festen Elektrolyten jedoch durch äußerst komplexe Interaktionen verschiedenartiger Parameter wie dem temperaturabhängigen Gleichgewicht der bei verschiedenen RH-Werten vorliegenden Ladungsträger oder Änderungen der Elektrolytviskositäten bestimmt wird, sollten diese Abweichungen der über das vereinfachte Konzept der Aktivierungsenergie berechneten von den realen E_a -Werten durch die formelle Bezeichnung "scheinbare Aktivierungsenergie" berücksichtigt werden.

Die Protonenleitfähigkeit von **3-8** wurde in den nachfolgend durchgeführten impedanzspektroskopischen Messungen als Funktion der Temperatur von 20 bis 90°C unter verschiedenen, jeweils konstanten Befeuchtungsbedingungen (15, 50 und 80% RH) bestimmt, um die korrespondierenden Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Steigung der jeweiligen *Arrhenius*-Plots unter Verwendung von Formel (7) zu berechnen (**Abb. 3.17**).

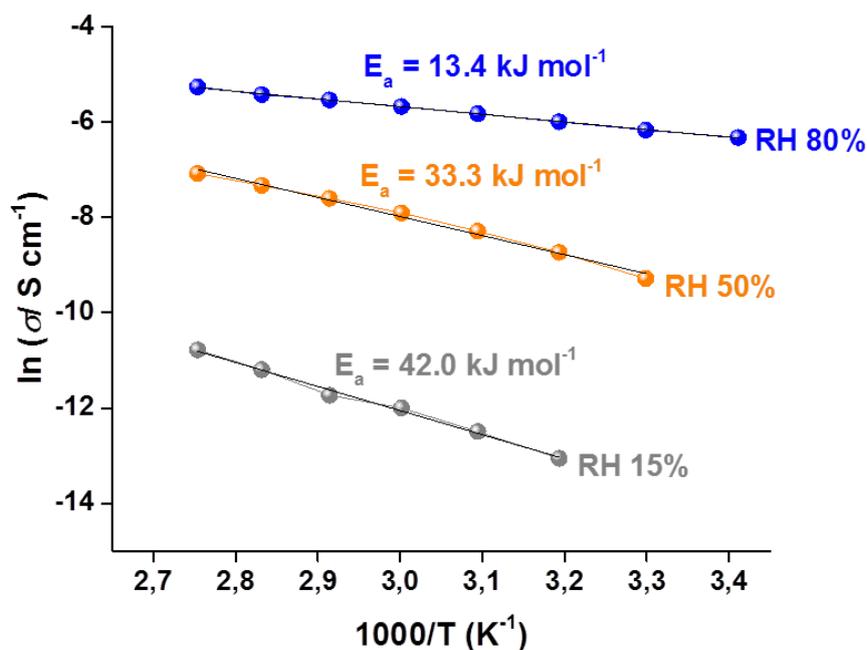


Abb. 3.17: Arrhenius-Plots der Protonenleitfähigkeit und korrespondierende E_a -Werte von **3-8** bei verschiedenen RH-Werten: 80% (●), 50% (●) und 15% (●).

Die Arrhenius-Plots von **3-8** zeigen einen linearen Verlauf in dem untersuchten Temperaturbereich, was darauf hindeutet, dass ein Protonentransport mit einer konstanten Aktivierungsenergie vorliegt. Die Protonenleitfähigkeit nimmt sowohl innerhalb eines RH-Zyklus mit steigender Temperatur als auch mit höherem Wassergehalt in der Probe deutlich zu. Aus diesen Tendenzen kann auf einen kooperativen Protonentransport, bestehend aus Vehikel- und Grotthuss-Mechanismus, geschlossen werden. Die Werte der scheinbaren E_a wurden für **3-8** bei 15, 50 und 80% RH auf 42, 33 bzw. 13 kJ mol⁻¹ bestimmt.

Der Vergleich der unter identischen experimentellen Bedingungen ermittelten E_a -Werte für die Referenzmaterialien *p*-6PA-HPB und Nafion[®] 117 erfolgt in nachstehender Tabelle 3.3. Eine niedrige Aktivierungsenergie kann dabei mit einem schnellen Protonentransport und hoher Leitfähigkeit korreliert werden.^[25,32] Die Werte für **3-8** liegen bei hohen RH-Werten in vergleichbarer Höhe mit Nafion[®], jedoch deutlich unter den für *p*-6PA-HPB berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien. Die drastische Abnahme der scheinbaren E_a bei Verbindung **3-8** um den Faktor 2.5 zwischen den RH-Zyklen 50 und 80% deutet auf einen Wechsel des Protonentransportes zu einem wasserbasierten Mechanismus hin, der für die Ausgangsverbindung *p*-6PA-HPB mit einer Reduzierung der E_a -Werte um den Faktor 1.7 weniger ausgeprägt und zu niedrigeren RH-Werten hin verschoben bereits zwischen 15 und 50% RH auftritt.

Auch wenn die Aktivierungsbarriere für das Hüpfen der Protonen in der expandierten Spezies **3-8** niedriger liegt, scheint die doppelt so hohe Phosphonsäuredichte in dem kleineren Homologen *p*-6PA-HPB diese erhöhte thermische Aktivierung durch ein dichteres H-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Brückennetzwerk auszugleichen, was unter Berücksichtigung aller inter- und intra-molekularen Wechselwirkungen in einem höheren Totalwert für die Protonenleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich für *p*-6PA-HPB resultiert.

Tabelle 3.3: Vergleich der, aus den entsprechenden *Arrhenius*-Plots berechneten, scheinbaren Aktivierungsenergien für **3-8**, *p*-6PA-HPB und Nafion[®] 117 bei verschiedenen RH-Werten.

Material	scheinbare E_a / kJ mol ⁻¹		
	15% RH	50% RH	80% RH
3-8	42	33	13
<i>p</i> -6PA-HPB	65	37	21
Nafion [®] 117	27	17	13

3.2.1.6 Wasseraufnahme

Wasseraufnahmestudien bei RT wurden anschließend für **3-8** durchgeführt, um die Menge an in der Verbindung vorliegenden Wassermolekülen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte zu bestimmen, die an dem Gesamtleitfähigkeitsmechanismus teilnehmen können. Die Probe wurde hierzu unter einer festen RH-Atmosphäre und Temperatur bis zu einer Gleichgewichtseinstellung für einige Tage gelagert. Die Probenmorphologie während der ansteigenden oder abfallenden RH-Zyklen blieb dabei unverändert.

Die Wassersorptions- und desorptionsisothermen zeigen eine stufenweise Hydratation bzw. Dehydratation und eine ausgeprägte Hysterese. In einem direkten Vergleich mit sulfonsäure- oder phosphonsäurebasierten Polymeren^[33,34], die bei RT Wasseraufnahmewerte von 25.5 bzw. 100 Gew.-% aufweisen, belegen die Kurven des expandierten HPB-Derivates eine äußerst geringe Wasseraufnahme mit einem Maximum von etwa 3.5 Gew.-%. Der drastische Wasserverlust von 2.8 auf etwa 0.3 Gew.-% im RH-Bereich zwischen 90 und 100 % spiegelt den stark hydrophoben Charakter der Verbindung wieder (**Abb. 3.18**).

Die unter 1 bar H₂O-Atmosphäre durchgeführte Protonenleitfähigkeitsmessung lässt zusammen mit den Ergebnissen aus den Wasseraufnahmestudien und der thermogravimetrischen Analyse auf Grund der nachfolgenden Charakteristika^[35] darauf schließen, dass es sich bei **3-8** in Analogie zu seinem kleineren Homologen *p*-6PA-HPB ebenfalls um ein Kristallhydrat^[1-3] handelt:

- Invariante, hohe Protonenleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich (130 - 175°C),
- Masseverlust bei 200°C, vermutlich verursacht durch den Verlust von H₂O-Molekülen,
- stufenartig verlaufende Adsorptions- und Desorptionsisothermen sowie
- ausgeprägte Hysterese der Desorptionskurve.

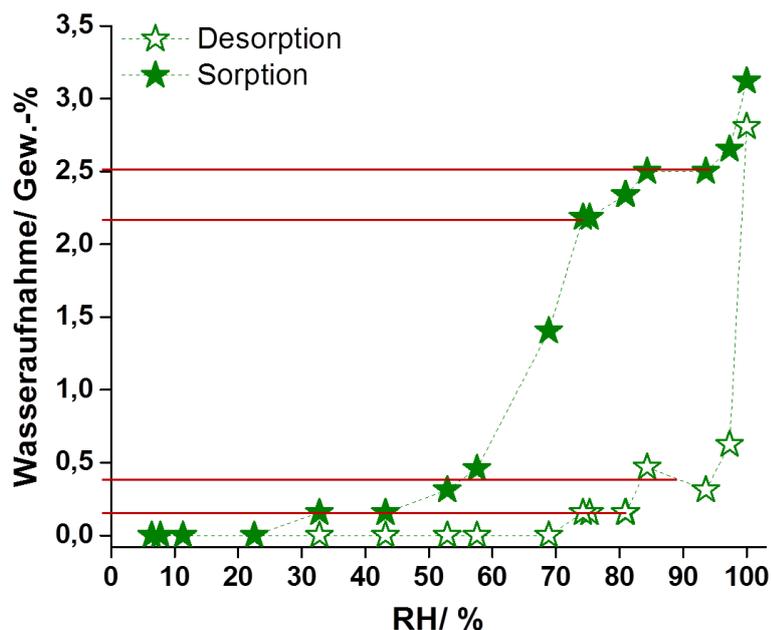


Abb. 3.18: Wassersorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptionsisothermen (ungefüllte Symbole) bei RT für **3-8** mit farbig hervorgehobenen (De-)Hydratationsstufen.

Es wird somit angenommen, dass immobilisierte Wassermoleküle in der Struktur von **3-8** vorliegen, die als Protonendonatoren und -akzeptoren fungieren und so auch bei Temperaturen weit oberhalb des Siedepunktes von Wasser an dem Protonentransport partizipieren können. Auf Grund der geringeren Phosphonsäuredichte durch den deutlich größeren intramolekularen Abstand der Säuregruppen in der Molekülperipherie ist die Ausbildung eines hoch-aggregierten und somit komplexen Wasserstoffbrücken-Netzwerkes, wie schon für *p*-6PA-HPB belegt^[1-3], in **3-8** jedoch nur eingeschränkt möglich, wodurch die geringere Protonenleitfähigkeit, verglichen mit der Ausgangsverbindung *p*-6PA-HPB begründet liegt.

3.2.1.7 Zusammenfassung

Durch die Expansion des hydrophoben Hexaphenylbenzolkerns um jeweils eine Phenylen-einheit pro Molekülarm war es möglich, ein optimiertes hexaphosphonsäurefunktionalisiertes Derivat **3-8** zu synthetisieren.

Im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung *p*-6PA-HPB handelt es sich bei **3-8** um eine unlösliche Verbindung, die unter realen Betriebsbedingungen einer Brennstoffzelle (RH-Bereich 5 - 100%, Temperaturbereich bis 180°C) ausreichende solvothermische Stabilität besitzt.

Durch die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den beiden HPB-Spezies konnten die nachfolgend diskutierten, vorteilhaften Molekülcharakteristika, die von *L. Jiménez García* als notwendige Kriterien für eine hohe, konstante Protonenleitfähigkeit identifiziert wurden, auf **3-8** transferiert werden^[1-3].

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

- **3-8** weist eine Nanophasenseparation zwischen hydrophobem Molekulkern und polarer Peripherie auf. Die Säuregruppen sind radial angeordnet und ermöglichen das Ausbilden eines dreidimensionalen, intra- sowie intermolekularen Wasserstoffbrückennetzwerkes für einen effektiven Protonentransport,
- **3-8** zeigt eine kolumnare Selbstorganisation mit hoher Packungsdichte und
- **3-8** ist ein Kristallhydrat, das zusätzliche mobile Wassermoleküle als Protonendonatoren und -akzeptoren bereitstellt, die an dem Protonentransport partizipieren können.

Die resultierende Leitfähigkeit setzt sich ähnlich zu seinem kleineren Homologen *p*-6PA-HPB aus einem kooperativen Protonentransport mit Vehikel- und dominierendem *Grotthuss*-Anteil zusammen. Die Leitfähigkeitswerte zeigen bei hohen relativen Luftfeuchten zwar eine gewisse Abhängigkeit von externer Befeuchtung, die Hochtemperaturmessungen oberhalb von 100°C unter 1 bar H₂O-Atmosphäre dokumentieren jedoch für **3-8** ab etwa 125°C einen zu *p*-6PA-HPB verwandten Transportmechanismus mit konstanter, temperaturunabhängiger Protonenleitfähigkeit von etwa $4.4 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Die durchgeführten Wasseraufnahmestudien zeigen eine sehr geringe Sorptionstendenz mit einem Maximum von etwa 3.5 Gew.-%, die belegen, dass es sich bei **3-8** um einen formstabilen, nicht-quellbaren, organischen Kristall handelt.

Die ermittelten Aktivierungsenergien der Verbindung, die als Schlüsselparameter für praktische Anwendungen gelten, liegen in vergleichbarer Größenordnung mit dem Referenzpolymer Nafion[®], jedoch deutlich unter den für *p*-6PA-HPB berechneten Werten, was auf einen schnelleren Protonentransport mit höherem *Grotthuss*-Anteil hindeutet.

Auch wenn der Totalwert der Leitfähigkeit für die expandierte HPB-Verbindung **3-8** dem von *L. Jiménez García* synthetisierten Produkt *p*-6PA-HPB um den Faktor Acht unterlegen ist^[1-3], sei abschließend angemerkt, dass es sich bei der neu dargestellten Spezies **3-8** um eine im Gegensatz zu *p*-6PA-HPB vollständig wasserunlösliche Verbindung handelt, die lediglich durch die Ausdünnung ihrer Säureperipherie zu Gunsten eines Anstiegs des hydrophoben Anteils geringere Leitfähigkeitswerte aufweist, jedoch unter Berücksichtigung aller Parameter (Stabilität, Unlöslichkeit, E_a -Werte, Protonenleitfähigkeit und Wasseraufnahme) zweifellos die bessere Leistungsfähigkeit zeigt und daher als zu *p*-6PA-HPB optimiertes protonenleitendes Material bezeichnet werden darf.

3.2.2 Erhöhung der lokalen Säuredichte in der HPB-Molekülperipherie

3.2.2.1 Konzeptionelle Überlegungen

Konträr zu den bisher verwendeten hexafunktionalisierten HPB-Systemen sollte nun in einem nächsten Schritt versucht werden, die Protonenleitfähigkeit durch eine Erhöhung der Phosphonsäuredichte in der Hexaphenylbenzol-Peripherie zu steigern. Es wird dabei erwartet, dass eine Verdopplung der Säurefunktionalitäten von sechs auf zwölf H_2PO_3 -Gruppen unter der Annahme einer gleichbleibenden kolumnaren Selbstorganisation der resultierenden hexagonalen Verbindung zu der Ausbildung eines höheraggregierten H-Brückennetzwerkes mit optimiertem Protonentransport führt (**Abb. 3.19**).

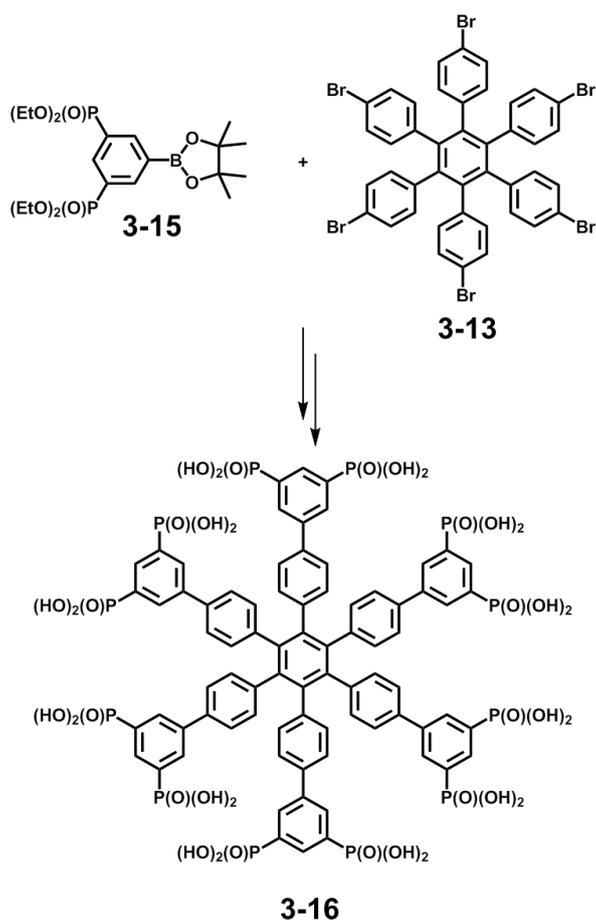


Abb. 3.19: Vorgeschlagene Syntheseroute für ein *Suzuki*-expandiertes HPB-Derivat **3-16** mit zwölf Phosphonsäuregruppen

L. Jiménez García konnte dabei in ihrer Arbeit bereits zeigen, dass weder die Synthese eines zwölfmal kernphosphonierten HPB-Derivates Hexakis(3,5-bisphosphonatophenyl)benzols noch die Molekülaufweitung durch eine *Sonogashira*-Kupplungsreaktion zwischen einem halogenierten HPB-Derivat und einem entsprechend doppelt-phosphonsäureesterfunk-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

tionalisierten, terminalen Alkin zu der gewünschten expandierten HPB-Spezies mit zwölf Säuregruppen in ihrer Peripherie erfolgreich waren.^[1]

In Analogie zu der in dem vorherigen Kapitel durgeführten Molekülexpansion über eine boronsäurevermittelte *Suzuki*-Reaktion wird die Darstellung und Kupplung des diphosphonierten Phenylboronates Tetraethyl-(5-pinacolboran)-1,3-phenylendiphosphonat (**3-15**) mit dem bromierten HPB-Derivat *p*-6Br-HPB (**3-13**) zu dem nach Hydrolyse zwölfmal säurefunktionalisierten *Suzuki*-Addukt **3-16** als Ziel des vorliegenden Abschnittes definiert.

3.2.2.2 Synthese und Charakterisierung von 3-16

Die gewählte Syntheseroute für die Herstellung des notwendigen *Suzuki*-Bausteins **3-15** beinhaltete zunächst die Phosphonierung des kommerziell verfügbaren 3,5-Dibrom-1-trimethylsilylbenzols (**3-17**) über eine Nickel-katalysierte *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion.^[36] Das phosphonierte Produkt Tetraethyl-5-(trimethylsilyl)-1,3-phenylendiphosphonat (**3-18**) fiel dabei als gelbes Öl in guten Ausbeuten von etwa 65% der Theorie im Grammmaßstab an (**Abb. 3.20**).



Abb. 3.20: Syntheseroute für Tetraethyl-5-(trimethylsilyl)-1,3-phenylendiphosphonat (**3-18**): i) NiBr₂, P(OEt)₃, Mesitylen, 160°C, 12 h, 65%.

Alle in Tabelle 3.4 gezeigten experimentellen Bedingungen für die sich in einem zweiten Reaktionsschritt anschließende Halodesilylierung an **3-18** zu Tetraethyl-5-iod-1,3-phenylendiphosphonat (**3-19**) waren nicht zielführend, sodass die Darstellung der Zielverbindung **3-15** über diese Route nicht möglich ist.

Tabelle 3.4: Reaktionsbedingungen und erhaltene Verbindungen für die Halodesilylierung an **3-18**.

Reagenzien	Reaktionsparameter	Erhaltene Verbindungen
ICl, CH ₂ Cl ₂	1 eq. ICl, 0°C, 2 h	Edukt 3-18
	3 eq. ICl, 0°C, 6 h	Edukt 3-18
	3 eq. ICl, RT, 5 h	Edukt 3-18
ICl, C ₂ H ₄ Cl ₂	3 eq. ICl, 50°C, 1 h	Edukt 3-18
	1.5 eq. ICl, 80°C, 1 h	weder Edukt 3-18 noch Produkt 3-19

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Bei dieser Abspaltung der TMS-Schutzgruppe unter simultaner Einführung einer Iod-Funktionalität in der 5'-Position handelt es sich, mechanistisch betrachtet, um eine elektrophile aromatische Substitution ($S_{E}Ar$). Es wird dabei angenommen, dass die $S_{E}Ar$ -Reaktion an dem vorliegenden benzoiden System auf Grund der starken Desaktivierung des Aromaten durch die beiden meta-ständigen Phosphonsäureestergruppen, die als elektronenziehende Substituenten (EWGs) einen starken induktiven (- I-) Effekt aufweisen, nicht ablaufen kann (**Abb. 3.21**).

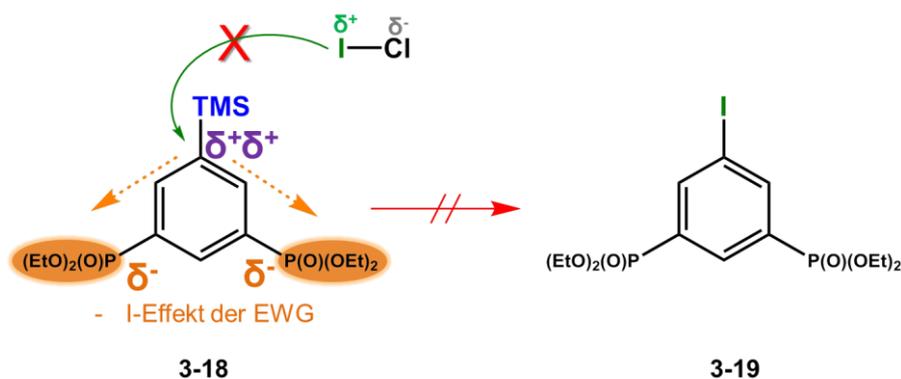


Abb. 3.21: Schematische Darstellung der Elektronendichteverteilung in **3-18** gemäß der stark-elektro-nenziehenden Wirkung der Phosphonsäureestergruppen in der Halodesilylierungsreaktion für die Dar-stellung von **3-19**.

Um die Abspaltung der Schutzgruppe synthetisch zu umgehen, musste die Route auf eine nicht-selektive *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion an der ungeschützten, kommerziell erhältlichen Vorläuferspezies 1,3,5-Tribrombenzol (**3-20**) umgestellt werden. Das Produkt Tetraethyl-5-brom-1,3-phenylendiphosphonat (**3-21**) wurde als farbloses Öl im Grammaßstab erhalten, die Produktausbeuten lagen wegen der statistischen Reaktionsführung erwartungsgemäß niedrig bei etwa 19% der Theorie.

Über Felddesorptions-Massenspektrometrie (FD-MS) konnte gezeigt werden, dass es auf Grund des starken induktiven Effektes der elektronenziehenden, eingeführten Phosphon-säureestergruppen jedoch in der darauffolgenden *Miyaura-Borylierung* zu einer *Auto-Suzuki*-Kupplung zwischen dem gewünschten Produkt **3-15** und dem eingesetzten Edukt **3-21** kommt. Das dimerisierte Derivat Octaethyl-[1,1'-biphenyl]-3,3',5,5'-tetrayltetrakis(phosphonat) (**3-22**) bildete dabei die Hauptfraktion, wohingegen die Produktausbeuten an **3-15** auf unter 2% der Theorie absanken (**Abb. 3.22**).

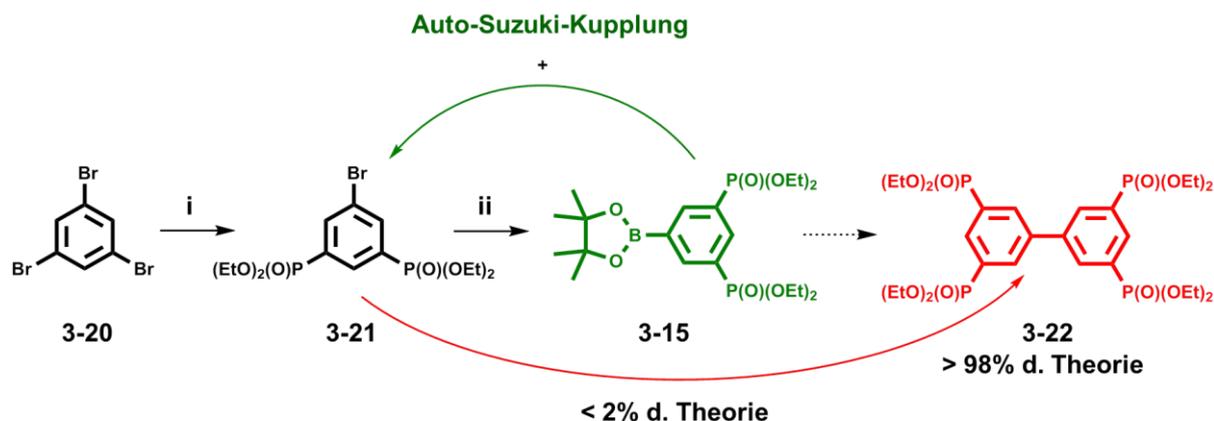


Abb. 3.22: Syntheseroute für Tetraethyl-(5-pinacolboran)-1,3-phenyldiphosphonat (**3-15**): i) NiBr_2 , $\text{P}(\text{OEt})_3$, Mesitylen, 160°C , 12 h, 19%, ii) KOAc , $[\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2]$, 1,4-Dioxan, 80°C , 14 h, < 2%.

Da der Suzuki-Vorläufer in etwa fünffachem Überschuss pro Halogenatom der jeweiligen Polyphenylenverbindung für eine quantitative Umsetzung in der Kupplungsreaktion eingesetzt werden müsste, wurde die hier diskutierte Syntheseroute als nicht rentabel bewertet, und ein weiteres Produkt-*up-scaling* verworfen.

Der inverse Syntheseweg über eine statistische Mono-Borylierung von **3-20** mit anschließender Phosphonierung führte auf Grund der Instabilität des resultierenden Boronsäureesters gegenüber den harschen Reaktionsbedingungen der *Michaelis-Arbuzov*-Route (160°C , 12 h) zu einer Zersetzung des Produktes. Somit ist die Darstellung der Zielverbindung **3-15** bzw. dessen Kupplung zu dem gewünschten expandierten HPB-Säurederivat **3-16** nicht möglich.

3.2.2.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die hier eruierte Syntheseroute für die Darstellung eines diphosphonierten *Suzuki-Precursors* **3-15** nicht zielführend ist:

- Der starke - I-Effekt der eingeführten Phosphonsäureestergruppen führt für den Fall einer selektiv-geführten *Michaelis-Arbuzov*-Reaktion zu einer Desaktivierung des Aromaten, die die in einem nächsten Reaktionsschritt durchzuführende Abspaltung der Schutzgruppe unter simultaner Einführung einer Halogenfunktionalität (Halodesilylierung) nicht mehr ermöglicht.
- Über eine statistische Variante, ausgehend von 1,3,5-Tribrombenzol, ist der halogenierte Diphosphonsäureester **3-21** zwar zugänglich, auf Grund seiner hohen Reaktivität wird die Zielverbindung **3-15** in der sich anschließenden Borylierung aber nur intermediär gebildet und dimerisiert bevorzugt in einer *Auto-Suzuki*-Kupplung zu der tetraphosphonierten Biphenylspezies **3-22**.

3.2.3 Änderung der Molekültopologie von HPB-artigen zu dendritischen Strukturen

3.2.3.1 Allgemeine Eigenschaften von Polyphenylendendrimeren

Neben den von *H. Staudinger* eingeführten linearen, vernetzten und verzweigten Polymerarchitekturen lassen sich Dendrimere als eine weitere Klasse hochsymmetrischer, regelmäßig-verzweigter Makromoleküle definieren, wobei der Terminus *Dendrimer* den griechischen Begriffen *δενδρον* (*dendron*; Baum) und *μερος* (*meros*; Teil) entstammt. Die Abgrenzung zu den verzweigten Polymeren erfolgt systematisch durch die perfekte, baumartig-verzweigte Struktur der einzelnen, zu einem Dendrimer verknüpften Dendronen.^[37-41]

Im Gegensatz zu flexiblen Dendrimeren oder verzweigten Polymeren besitzen Polyphenylendendrimere (PPDs) auf Grund ihres aromatischen Charakters eine hohe Formstabilität, da durch die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffe der Phenylringe die Rotationsfreiheitsgrade reduziert werden. In der Literatur werden sie daher auch als "formstabile Nanopartikel" bezeichnet.^[42] Das erste aromatische Dendrimer **3-23** wurde 1990 von *T. M. Miller* und *T. X. Newman* dargestellt (**Abb. 3.23**).^[43]

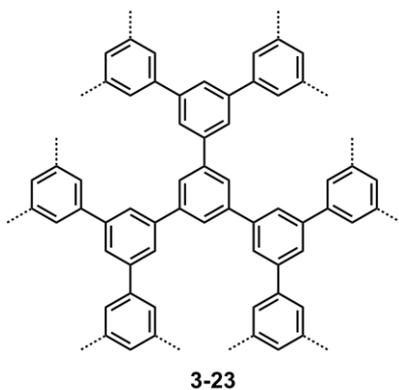


Abb. 3.23: Polyphenylendendrimer **3-23** nach *Miller et al.*

Die steife Hülle der PPDs verhindert ein Zurückfallen der Peripherie, sodass alle angebrachten Funktionalitäten an ihrer zugewiesenen Position verbleiben, und die Endgruppen ausschließlich in der Dendrimerperipherie lokalisiert sind.^[44-52] Allgemein weisen Polyphenylendendrimere die nachfolgenden fünf Charakteristika auf:

- Formstabilität,
- chemische und thermische Stabilität,
- räumlich definierter Schalenaufbau,
- definierte Geometrie und Oberfläche sowie
- intrinsisch-definierte hydrophobe und hydrophile Hohlräume.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Ihr Kern-Schale-Peripherie-Aufbau eignet sich auf Grund der Möglichkeit einer ortsspezifischen Funktionalisierung durch protonenleitende Gruppen in der Außenhülle für den Einsatz als Elektrolytmaterialien in Brennstoffzellen (**Abb. 3.24**).

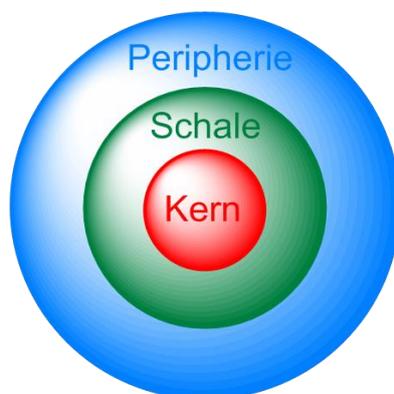


Abb. 3.24: Schematische Darstellung eines ortsspezifisch-funktionalisierten Dendrimers mit einem Kern-Schale-Peripherie-Aufbau.

Die finale Struktur des Dendrimers wird im Wesentlichen durch die Geometrie seines Kerns bestimmt, die vor allem in den kleineren Generationen von propellerähnlichen über hantelförmige bis hin zu tetraedrischen bzw. sphärischen Formen reichen kann.^[53,54] Diese Strukturen können durch unterschiedlich substituierte Benzolderivate wie *p*-Diethinylbenzol (**3-24**) (lineare Geometrie), Triethinylbenzol (**3-25**) oder Hexakis(4-ethinylphenyl)benzol (**3-26**) (sphärische Geometrie) erhalten werden (**Abb. 3.25**).

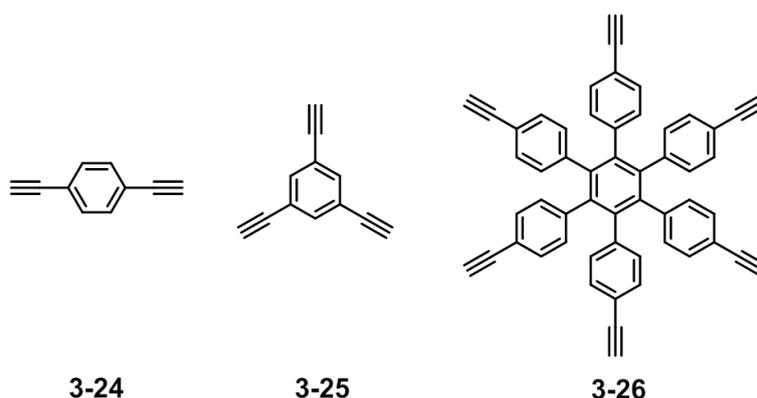


Abb. 3.25: Verschiedene ethinylfunktionalisierte Kerne für die Darstellung von Polyphenylendrimern.

Aus Abbildung 3.25 ist ersichtlich, dass durch die Anzahl der Verzweigungseinheiten an dem gewählten Kern somit Dichte, Oberfläche und Anzahl an peripheren, funktionellen Gruppen bestimmt werden.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Durch die Wahl der Peripheriefunktionalisierung bleiben Form, Geometrie und Dichte des Dendrimers unverändert. Physikalische und chemische Eigenschaften wie Polarität, Löslichkeit, Viskosität, Aggregation oder Affinität zu bestimmten Oberflächen lassen sich jedoch gezielt beeinflussen.^[42] Prinzipiell kann die Oberflächenfunktionalisierung *a priori* oder *a posteriori* erfolgen. Als *a priori* wird dabei das Abschließen der Dendrimersynthese mit einem bereits funktionalisierten Tetracyclon-Kernbaustein bezeichnet, wohingegen durch eine dendrimeranaloge Reaktion *a posteriori* eine Veränderung der Funktionalität innerhalb der Peripherie herbeigeführt wird.

3.2.3.2 Allgemeine Syntheserouten für Polyphenylendendrimere

Bei der Synthese eines PPDs wird generell zwischen divergenter und konvergenter Synthesestrategie unterschieden. Bei dem divergenten Aufbau erfolgt in einem ersten Reaktionsschritt die Aktivierung der funktionellen Gruppe, die dann in der zweiten Stufe, dem sog. Wachstums- oder Verzweigungsschritt, mit einem ebenfalls aktivierbaren Baustein oder einem funktionalisierten Endbaustein umgesetzt wird. Die sukzessive Wiederholung dieser beiden Schritte führt zu einem stark verzweigten Makromolekül.

Die konvergente Route beinhaltet die beiden oben beschriebenen Aufbaustufen zu einem Dendron, das dann in einem finalen Schritt an einen entsprechend funktionalisierten Kern gekuppelt wird (Abb. 3.26).^[55]

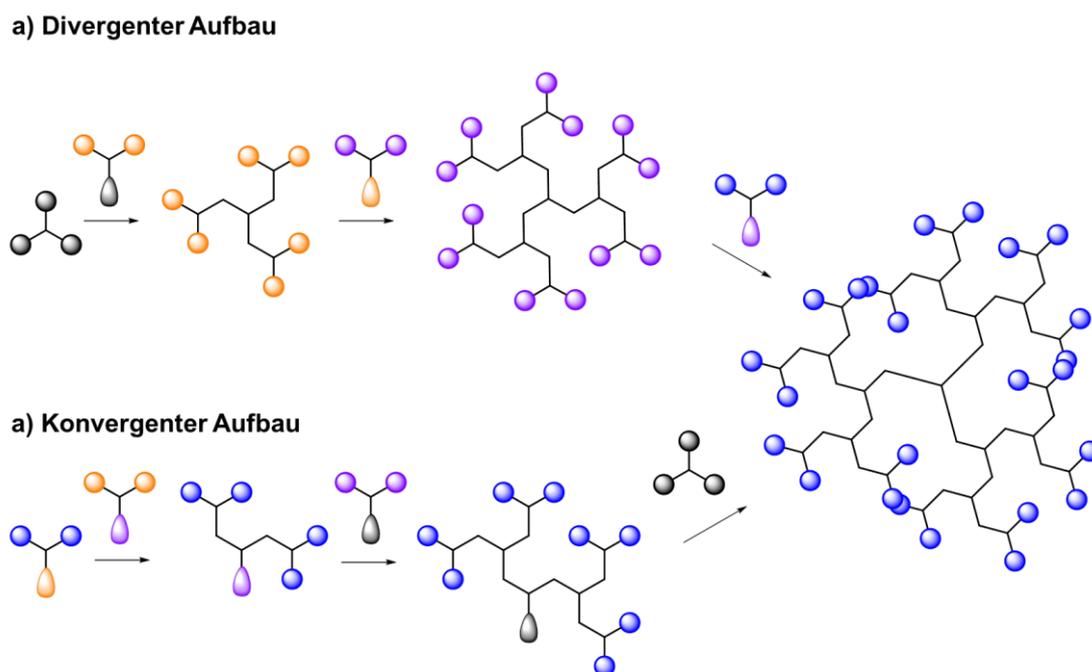


Abb. 3.26: Schematische Darstellung einer Dendrimersynthese via a) divergentem Aufbau und b) konvergentem Aufbau.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Die von Müllen *et al.* etablierte PPD-Synthese verläuft über eine zweistufige Reaktion, die das gewünschte Dendrimer ohne weitere Nebenreaktionen in quantitativen Ausbeuten liefert. Der Wachstumsschritt basiert dabei auf einer *Diels-Alder* [4+2]-Cycloaddition von substituierten (geschützten) Ethynylbenzolen **3-27** mit funktionalisierten (geschützten) Tetracyclonen **3-28**.^[56-61] In dem darauffolgenden Reaktivierungsschritt werden durch Abspaltung der Schutzgruppen (Desilylierung) reaktive Enden wie freies Acetylen generiert, die erneut eine Wachstumsreaktion eingehen können.

Diese electrocyclischen Reaktionen bieten den Vorteil, sowohl konvergent als auch divergent und katalysatorfrei abzulaufen. Obwohl es sich um *Diels-Alder*-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf handelt, werden dennoch hohe Temperaturen oberhalb von 140°C für eine irreversible Kohlenmonoxidabspaltung aus dem Intermediat Norbornadien-7-on **3-29** und die sich anschließende Rearomatisierung zu dem neuen, hochsubstituierten Aromaten **3-30** benötigt (**Abb. 3.27**).

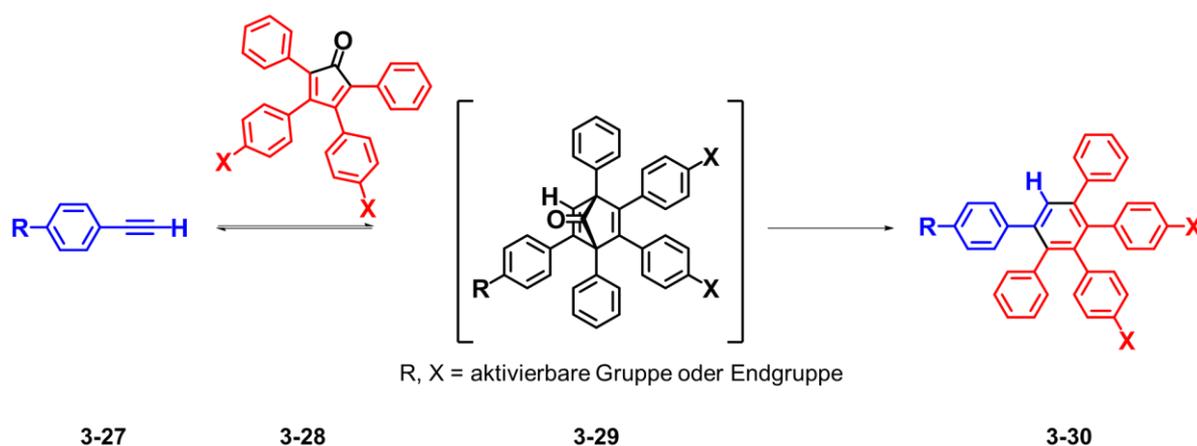


Abb. 3.27: *Diels-Alder* [4+2]-Cycloaddition eines Phenylacetylens **3-27** mit einem Tetracyclon **3-28** über einen Norbornadien-7-on-Übergangszustand **3-29** zu einem Pentaphenylbenzolderivat **3-30**.

Um an solchen Systemen divergentes Dendrimerwachstum zu ermöglichen, müssen aktivierbare Kupplungsstellen an dem Tetraphenylcyclopentadienon **3-28** eingeführt werden. Verwendung finden Cyclopentadienon-Bausteine (CPs), die über zwei (**AB₂**, **3-33**) bzw. vier (**AB₄**, **3-34**) aktivierbare Funktionalitäten verfügen. Diese CPs sind über *Knoevenagel-Kondensation* eines Benzolderivates **3-31** mit den Diphenylacetonen **3-32**, bzw. **3-32a** in guten Ausbeuten zugänglich (**Abb. 3.28**).

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

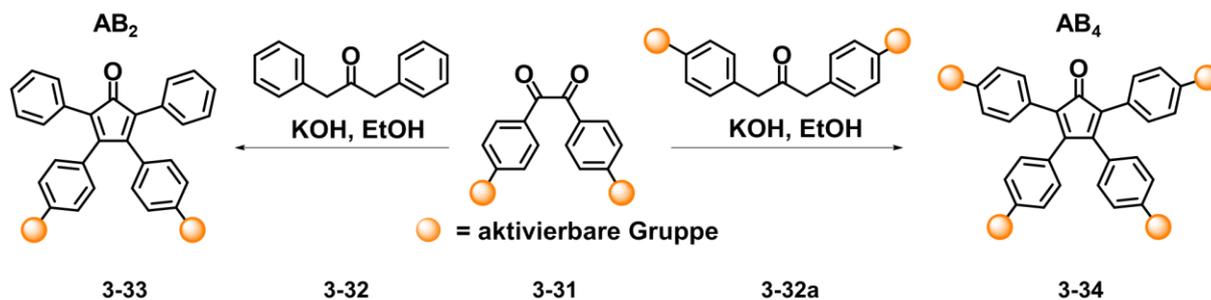


Abb. 3.28: Syntheseschemata für aktivierbare AB₂- und AB₄-Cyclopentadienonderivate **3-33** und **3-34**, ausgehend von einem Benzolderivat **3-31** mit unterschiedlichen Diphenylacetonderivaten **3-32** und **3-32a** in einer *Knoevenagel-Kondensation*.

3.2.3.3 Verwendung phosphonsäurefunktionalisierter Dendrimere als Protonenleiter

Über den Wechsel der Molekültopologie der bisher diskutierten, kolumnenartigen HPB-Derivate zu verzweigten, dendritischen Polyphenylen-Kernen soll eine neue Strukturklasse an protonenleitenden, organischen Kristallen etabliert werden (**Abb. 3.30**).

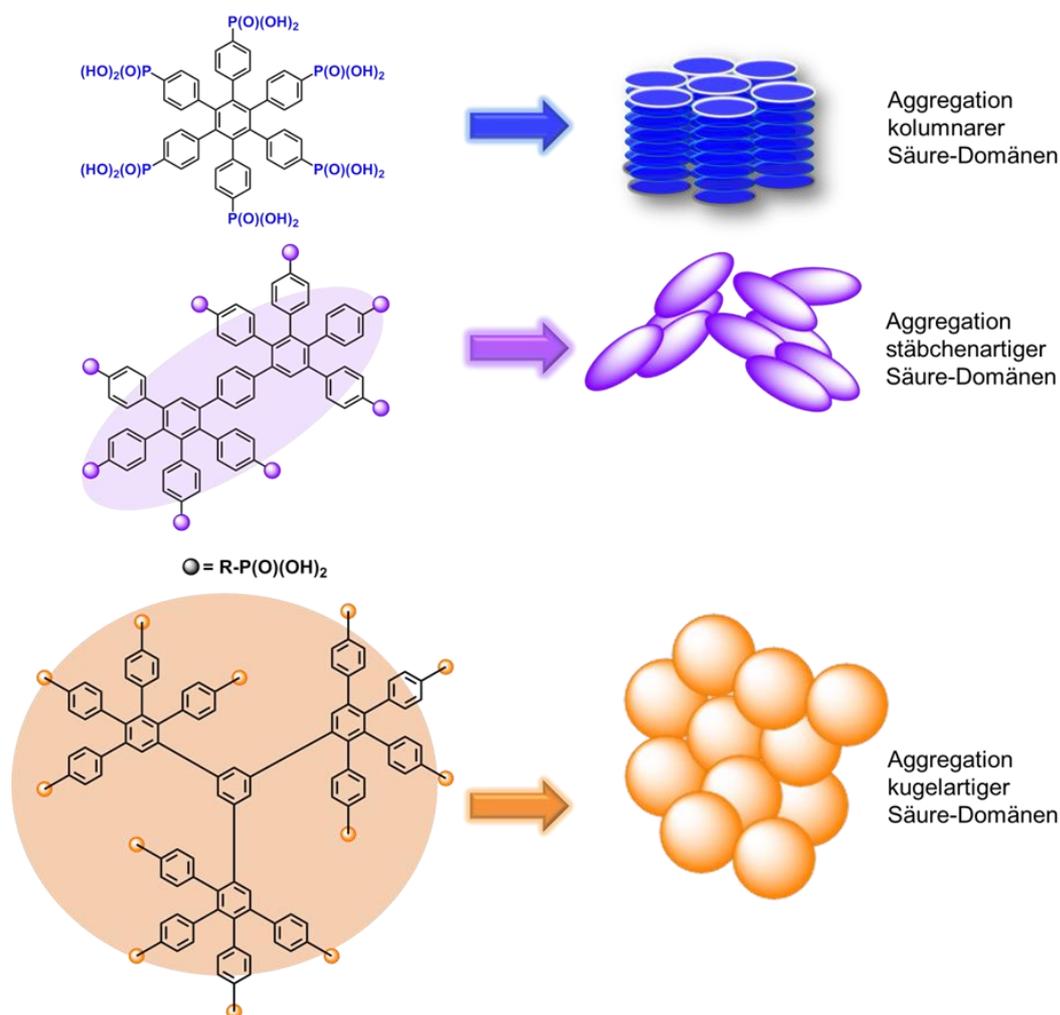


Abb. 3.29: Schematische Darstellung unterschiedlicher Aggregationsmotive für scheiben-, stäbchen- und kugelförmige, phosphonsäurefunktionalisierte Polyphenylenverbindungen.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Rein strukturell birgt dieses Konzept großes Potential, da durch *L. Jiménez Garcías* Arbeiten belegt werden konnte, dass für eine hohe Protonenleitfähigkeit ein dichtes Phosphonsäurekontinuum obligatorisch ist.^[1-3] Während nun diese Aggregation von Säuregruppen in der Hexaphenylbenzolstruktur über Kolumnen realisiert wird, ist zu erwarten, dass ein gestrecktes Dendrimer stäbchenartige H_2PO_3 -Domänen mit hoher Packungsdichte ausbildet. Eine kugelförmige Dendrimer-Struktur dürfte über diese flächige Topologie noch hinausgehen, da die Dendronen sphärisch um den zentralen Benzolring angeordnet sind. Über die Verdrillung in beiden dendritischen Strukturen sollen diese Verbindungen somit ein zwei- bzw. dreidimensionales Phosphonsäurenetzwerk aufspannen, das sich durch Aggregation über die starken inter- und intramolekularen Wasserstoffbrücken zu kontinuierlichen Perkolationspfaden für den Protonentransport zusammenlagert.

3.2.3.4 Synthese und Charakterisierung der H_2PO_3 -haltigen PPDs 3-42 und 3-43

Die Synthese der bromierten stäbchen- bzw. sphärischen Dendrimerkerne **3-37** und **3-39** (farblose Feststoffe) erfolgte im Grammmaßstab in hohen Ausbeuten von 60 - 70% der Theorie über eine mikrowelleninduzierte *Diels-Alder* [4+2]-Cycloaddition^[56-61] zwischen den kommerziell erhältlichen, terminalen Alkinen *p*-Diethinylbenzol (**3-35**, Stäbchen) bzw. 1,3,5-Triethinylbenzol (**3-38**, Kugel) und dem vierfach bromierten Tetracyclon 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-bromphenyl)-2,4-cyclopentadien-1-on (**3-36**) in *o*-Xylol bei 170°C über Nacht (**Abb. 3.30**).

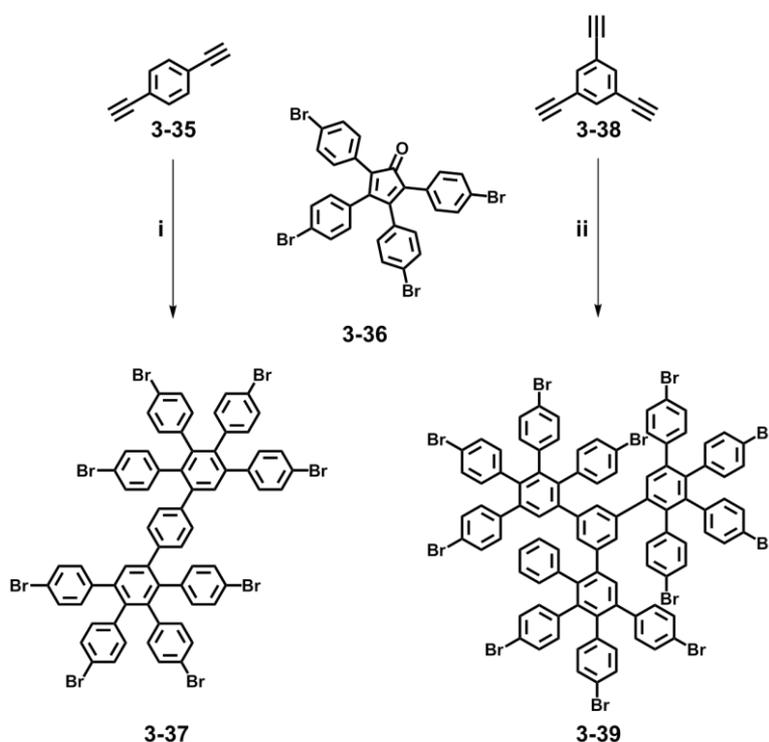


Abb. 3.30: Syntheseroute für 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-bromphenyl)-1-*p*-[2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)phenyl]benzol (**3-37**) und 1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)benzol (**3-39**): i) *o*-Xylol, 170°C, 14 h, 68%, ii) *o*-Xylol, 170°C, 14 h, 56%.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Die Darstellung des CPs **3-36** (violetter Feststoff) wurde gemäß der literaturbekannten Route^[62] über eine *Knoevenagel*-Kondensation zwischen den käuflichen Produkten 4,4'-Dibrombenzil und 1,3-Bis(4-bromphenyl)propanon ebenfalls im Grammmaßstab in Ausbeuten von 63% der Theorie durchgeführt.

Da, wie von L. Jiménez García bereits an zahlreichen bromierten Polyphenylenstrukturen gezeigt^[1], eine direkte Kernphosphonierung an den bromierten Dendrimern **3-37** bzw. **3-39** nicht möglich ist, wurden die Phosphonsäureester in Analogie zu Verbindung **3-14** als Phosphoesterphenylboronat **3-11** über eine Pd-katalysierte *Suzuki*-Kupplungsreaktion (Molekül-expansion) eingeführt.

Die Reaktionsbedingungen, die bereits für eine sechsfache *Suzuki*-Kupplung an *p*-6Br-HPB (**3-13**) (Synthese Verbindung **3-14** bzw. **3-8**) zielführend waren, wurden nun durch eine sukzessive Verlängerung der Reaktionszeit von 48 h (sechsfache Funktionalisierung) auf 96 h (achtfache *Suzuki*-Reaktion, Stäbchen-Dendrimer **3-40**) bzw. 144 h (zwölfache *Suzuki*-Kupplung, Kugel-Dendrimer **3-41**) umgestellt (**Abb. 3.31**).

Die Zugabe von frischem Pd-Katalysator erfolgte dabei alle 48 h, um eine vorzeitige Debromierung der Vorläuferspezies **3-37** und **3-39** zu unterbinden. Beide Ester-Verbindungen **3-40** und **3-41** fielen dabei quantitativ in hohen Ausbeuten von etwa 80% der Theorie als gelbliche (**3-40**) bzw. farblose (**3-41**) Feststoffe an. Die Konversion der Ester-Derivate in die jeweiligen phosphonsäurefunktionalisierten Zielmoleküle **3-42** und **3-43** wurde über Refluxieren in konzentrierter HCl mit sehr hohen Ausbeuten von 90 - 96% durchgeführt.

Bei den Produkten **3-42** und **3-43** handelt es sich um gelbliche Feststoffe, die lediglich eine zu Analytikzwecken ausreichende Löslichkeit bei 120°C in DMSO aufweisen. Sie zeichnen sich durch eine vollständige Unlöslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln (chlorierte Solventien, THF, Alkohole (EtOH, MeOH), Alkane (Pentan, Hexan), Aromaten (Benzol, Toluol)) und Wasser aus. Die strukturelle Charakterisierung der beiden Verbindungen erfolgte anschließend über MALDI-MS, Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie (¹H, ¹³C und ³¹P) und Elementaranalyse.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

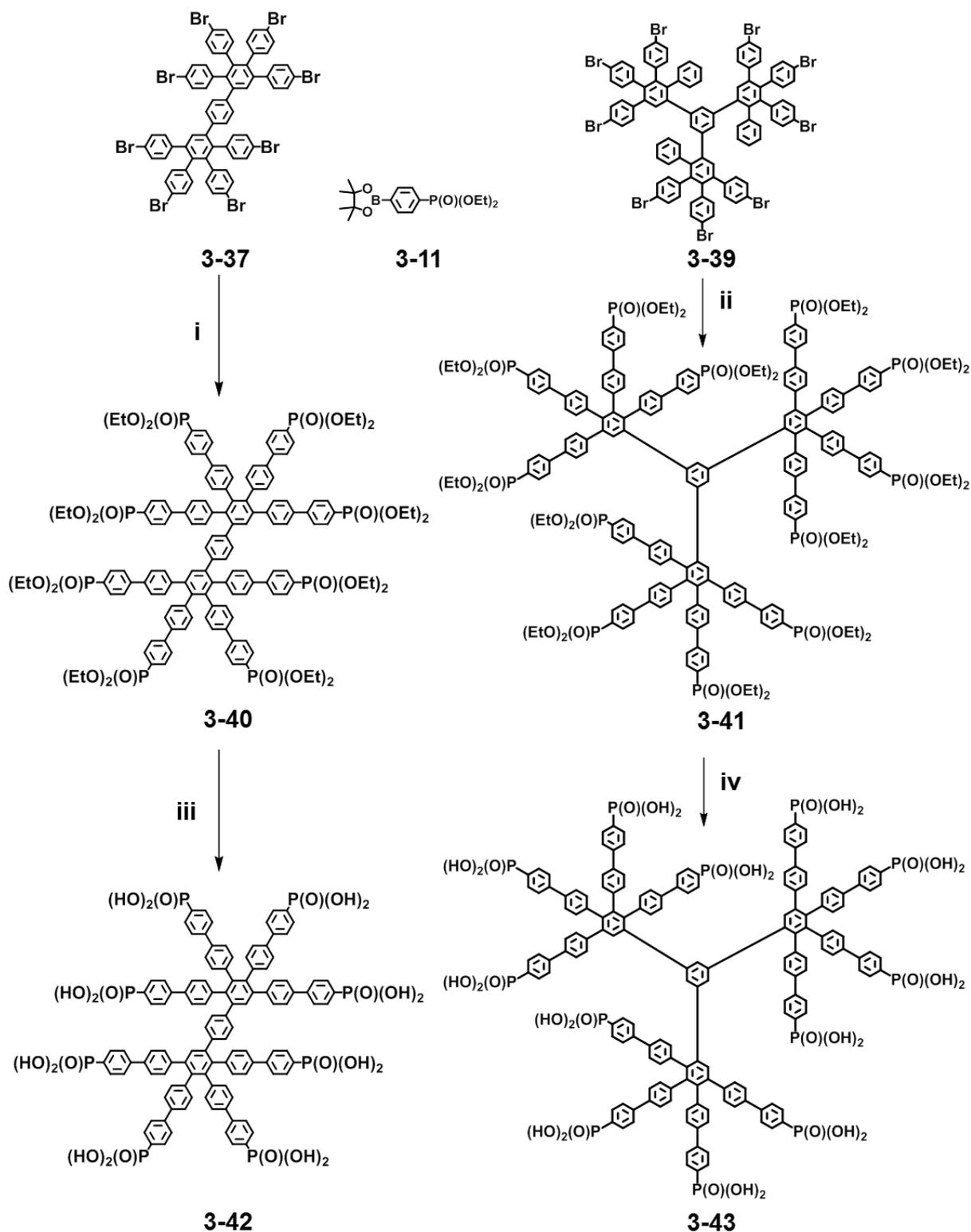


Abb. 3.31: Syntheseroute für 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)-1- $\{p$ -[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)phenyl]phenyl}benzol (**3-42**) und 1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-43**): i) K_2CO_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 1,4-Dioxan, 95°C , 96 h, 82%; ii) K_2CO_3 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 1,4-Dioxan, 95°C , 144 h, 76%; iii) HCl , 100°C , 24 h, 96%, iv) HCl , 100°C , 24 h, 90%.

3.2.3.5 Thermische Stabilität

Die TGA für die Ermittlung der thermischen Stabilität der beiden Dendrimere **3-42** und **3-43** wurde unter Stickstoff-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 - 900°C (Heizrate 10 K min⁻¹) durchgeführt (**Abb. 3.32**).

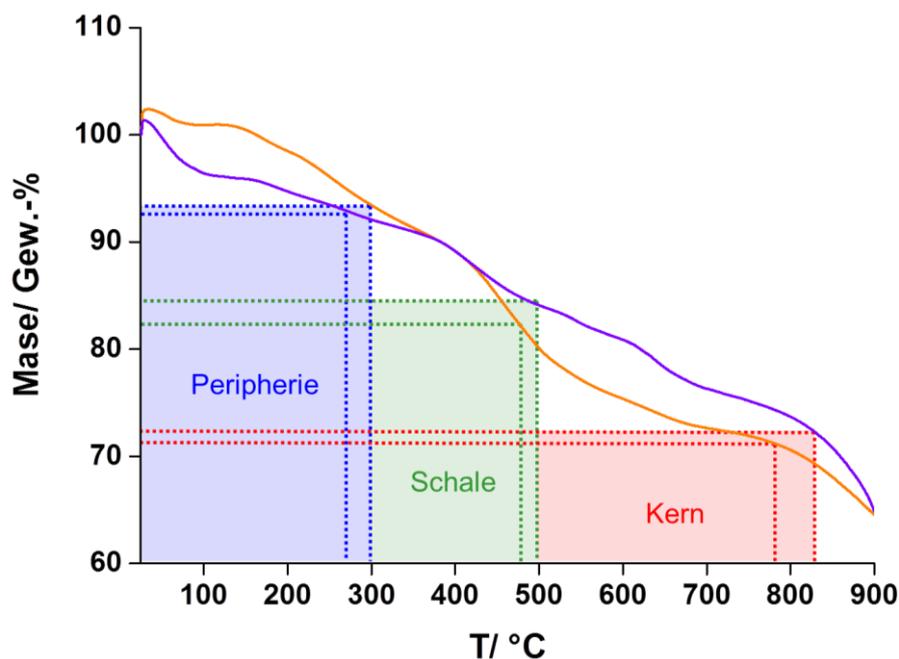


Abb. 3.32: TGA-Kurve von **3-42** (Stäbchen-Dendrimer) (-) und **3-43** (Kugel-Dendrimer) (-), aufgenommen bei 10 K min⁻¹ unter N₂-Atmosphäre und Zuordnung der jeweiligen Degradationsstufen.

Der Gesamtmasseverlust bis 900°C beträgt für beide Dendrimere etwa 30 Gew.-%. Die Verbindungen zeigen im Niedertemperaturbereich bis etwa 35°C leicht hygroskopisches Verhalten (Massenzunahme um etwa 2 Gew.-%). Dieses aufgenommene Wasser wird im Verlauf des Aufheizens bis etwa 100°C reversibel abgegeben.

Der thermische Abbau der jeweiligen Säurederivate verläuft in Analogie zu literaturbekannten polaren PPD-Derivaten^[63] entsprechend ihrem Aufbau (Kern-Hülle-Peripherie) dreistufig, wobei die Stabilität der stäbchenartigen Struktur **3-42** auf Grund ihrer nicht-radialen Symmetrie etwas geringer ausfällt:

Stäbchen-Dendrimer:

- Stufe 1: 300°C (äußere Sphäre, 7 Gew.-% Masseverlust)
- Stufe 2: 480°C (innere Sphäre, 18 Gew.-% Masseverlust)
- Stufe 3: 780°C (Kern, 29 Gew.-% Masseverlust)

Kugel-Dendrimer:

- Stufe 1: 270°C (äußere Sphäre, 7 Gew.-% Masseverlust)
- Stufe 2: 500°C (innere Sphäre, 20 Gew.-% Masseverlust)
- Stufe 3: 840°C (Kern, 31 Gew.-% Masseverlust)

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die synthetisierten, dendritischen Strukturen **3-42** und **3-43** ausreichende thermische Stabilität in dem für Mitteltemperatur-Brennstoffzellen relevanten Temperaturbereich von etwa 110 - 170°C aufweisen.

3.2.3.6 Morphologie und Kristallinität

Die Visualisierung der Mikrostruktur der beiden Dendrimere erfolgte über SEM. Die zugehörigen Aufnahmen korrelieren dabei mit der jeweiligen Molekültopologie: Das Stäbchen-Dendrimere **3-42** aggregiert in etwa 300 nm langen, quaderförmigen Aggregaten, die regelmäßige, kristalline Formen mit irregulärer Orientierung aufweisen. Die kugelförmige Spezies **3-43** bildet hingegen bis zu 1 µm große, sphärische Objekte mit perforierter Oberfläche aus, die vermutlich durch Trocknungseffekte des Materials unter Hochvakuum entstehen (**Abb. 3.33**).

Zwischen diesen geometrisch regelmäßigen Formen befinden sich inhomogene, plättchenartige Aggregate mit teils poröser und teils geschlossenzelliger Morphologie, die auf einen geringen, kristallinen Anteil in den Proben hindeuten.

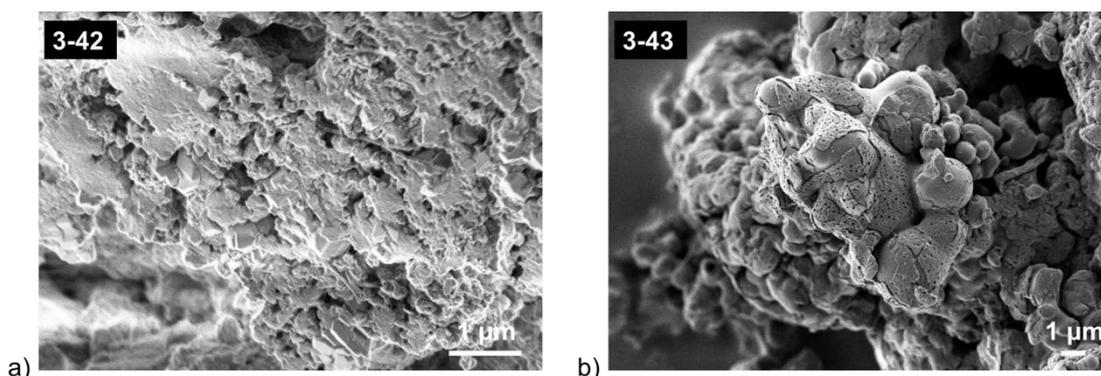


Abb. 3.33: SEM-Aufnahme von a) **3-42** und b) **3-43**.

Die 1D-WAXS-Analyse zeigt für beide Proben strukturlose, breite *Halos* und belegt somit, dass die dendritischen Materialien amorph sind (**Abb. 3.34**).

Im Gegensatz zu den Säure-Derivaten weisen die Diffraktogramme der korrespondierenden Ester-Vorläuferspezies 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)-1-*p*-[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl}benzol (**3-40**) (Stäbchen) sowie 1-*p*-[3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl]-2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)benzol (**3-41**) (Kugel) zahlreiche scharfe Reflexe auf (**Abb. 3.35**).

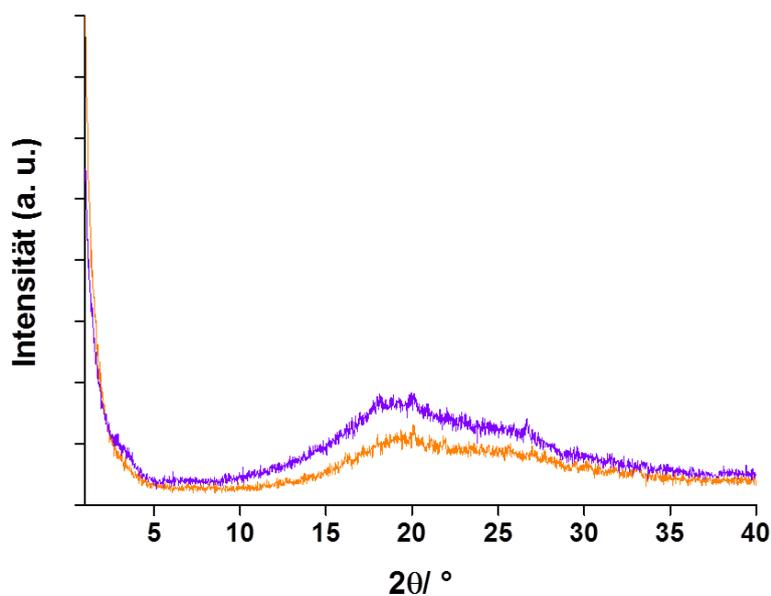


Abb. 3.34: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramme der Säure-Spezies **3-42** (-) und **3-43** (-), gemessen unter Normalbedingungen bei RT.

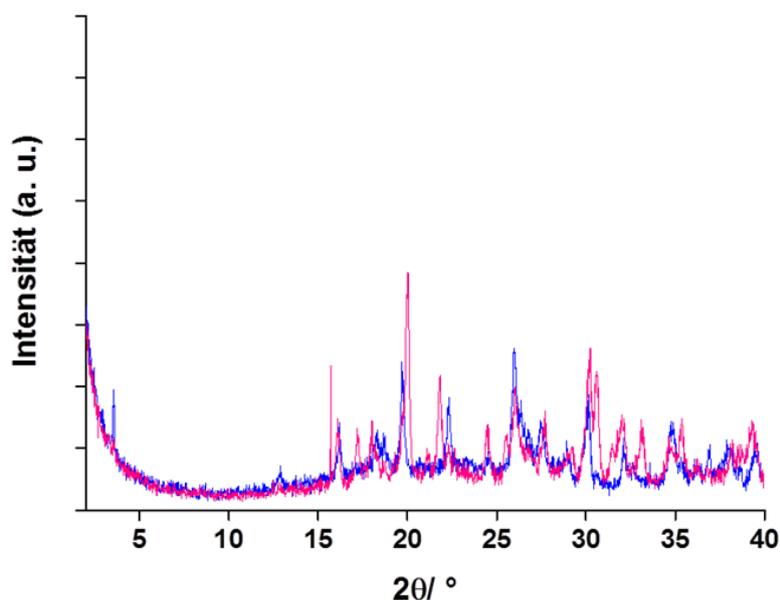


Abb. 3.35: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramme der Ester Spezies **3-40** (-) und **3-41** (-), gemessen unter Normalbedingungen bei RT.

Die molekulare Ordnung der Verbindungen **3-40** und **3-41** sollte anschließend über *Grazing-Incidence* Weitwinkel-Röntgenbeugung (GIWAXS) bestimmt werden. Bei GIWAXS handelt es sich um eine Hybridtechnik, bestehend aus Transmissions-WAXS und *Grazing-Incidence* Röntgenbeugung, die typischerweise für die Charakterisierung der Selbstorganisation an dünnen Materialfilmen auf einer Nanometerlängenskala verwendet wird. Die Präparation der entsprechenden μm -dünnen Proben-Filme erfolgte aus Dichlormethan ($c = 3 \text{ mg ml}^{-1}$) über *drop-casting*-Technik. Die GIWAXS-Ergebnisse korrelieren dabei mit den WAXS-Daten und

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

charakterisieren die beobachteten Reflexe als intramolekularer Natur, die keine Informationen über eine intermolekulare Anordnung (Selbstorganisation) der Dendrimere ermöglichen. Im Gegensatz zu *p*-6PA-HPB zeigen die dendritischen Strukturen erwartungsgemäß kein π - π -stacking und somit keine kolumnare Anordnung.

Jegliche Versuche der Einkristallzüchtung aus gängigen, organischen Lösemitteln (chlorierte Solventien, THF, Alkohole (EtOH, MeOH), Alkane (Pentan, Hexan), Aromaten (Benzol, Toluol) sowie Gemische daraus) sind für **3-40** und **3-41** auf Grund der hohen Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden entlang der Polyphenylen-Molekülachsen fehlgeschlagen.

Der Protonentransportmechanismus als Funktion der molekularen Struktur lässt sich für die hergestellten, dendritischen Spezies somit ausschließlich unter Verwendung der in den nachfolgenden Kapiteln diskutierten Daten aus Impedanzspektroskopie und Wasseraufnahmestudien lösen, da eine vollständige Strukturaufklärung der Dendrimere nicht möglich ist.

Als Strukturmodell wird daher eine dichteste Molekülpackung der stäbchen- und kugelförmigen Spezies unter der Annahme rigider Polyphenylenkerne mit sich nicht-durchdringenden, elektrostatisch-abstoßenden Außenhüllen postuliert. Die zugehörigen, über *ChemDraw 3D* simulierten, MMFF94 energieminierten, 3D-Molekülstrukturen für **3-42** und **3-43** zeigt Abbildung 3.36.

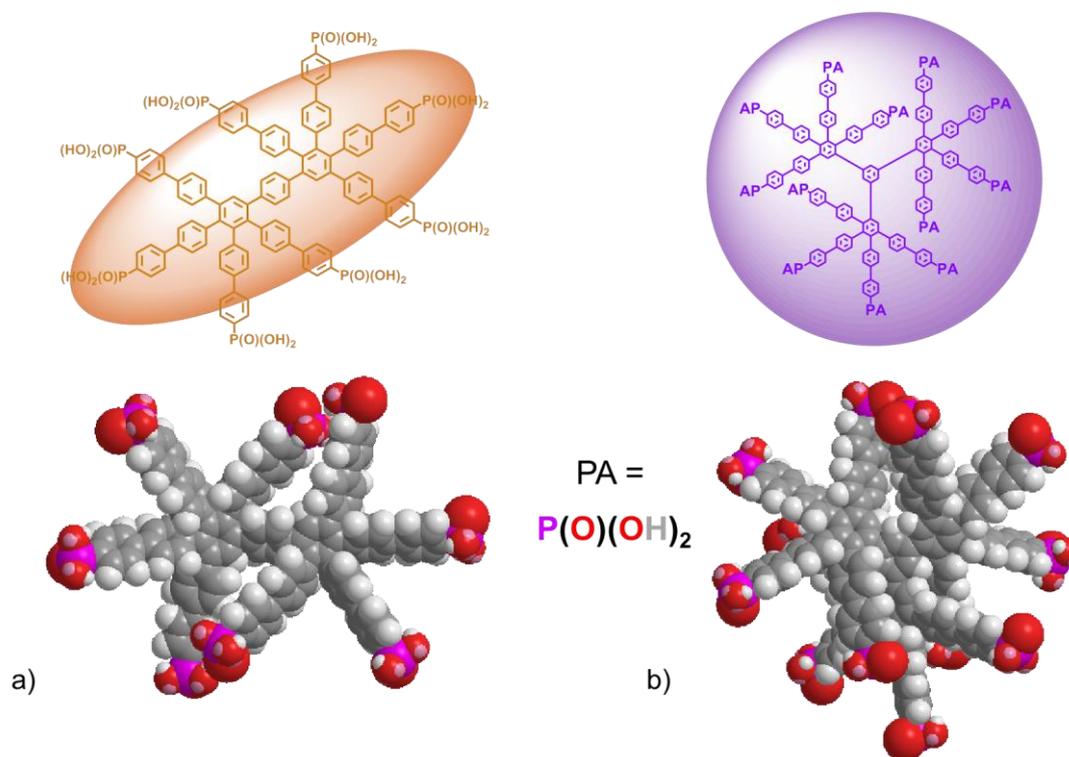


Abb. 3.36: 3D-Karlottenmodelle der Dendrimere a) **3-42** und b) **3-43**, berechnet über *ChemDraw 3D* mit MMFF94 Energieminimierung für die Gasphase.

3.2.3.7 Protonenleitfähigkeit

Vergleichende *through-plane*-Messungen der Protonenleitfähigkeit unter 1 bar Wasserdampf-atmosphäre bei ansteigender Temperatur bis etwa 180°C wurden an handgepressten Pellets der dendritischen Säurespezies **3-42**, **3-43** sowie an den beiden Referenzsystemen Nafion[®] 117 und *p*-6PA-HPB mit nachfolgenden Leitfähigkeitsergebnissen durchgeführt (**Abb. 3.37**). Im Vergleich zu ihrem wasserlöslichen HPB-Homologen zeigen die verwendeten Pellets der beiden Dendrimere auch bei hohen relativen RH-Werten keine Formveränderungen während der durchgeführten Messzyklen, sodass sie die mechanischen Grundvoraussetzungen für den Einsatz in einer realen Brennstoffzelle prinzipiell erfüllen.

Die Leitfähigkeit der neu synthetisierten dendritischen Strukturen zeichnet sich dabei durch einen zu *p*-6PA-HPB verwandten *Grotthuss*-artigen Protonentransportmechanismus aus, liegt jedoch mit $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ für **3-42** bzw. $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ für **3-43** um den Faktor 4.5 bzw. 10.9 unter den bei 160°C gemessenen Werten für *p*-6PA-HPB von $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Bis etwa 110°C übertreffen **3-42** und **3-43** die Performance von *p*-6PA-HPB mit Leitfähigkeitswerten oberhalb von $4.6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, ein Schnittpunkt mit der Nafion[®]-Referenzkurve wird jedoch mit beiden dendritischen Verbindungen nicht erreicht. Die Dendrimere weisen mit dem Übergang von einem zunächst wasserbasierten Leitfähigkeitsmechanismus (fallende σ mit steigender Temperatur, Vehikel-Typ) zu einem RH-unabhängigen σ -Wert (*Grotthuss*-Typ) die Charakteristika eines kooperativen Protonentransportes auf. Dieser mechanistische Wechsel tritt für das stäbchenförmige Derivat **3-42** bei etwa 120°C, für das Kugel-Dendrimer **3-43** jedoch geringfügig verzögert ab etwa 130°C ein.

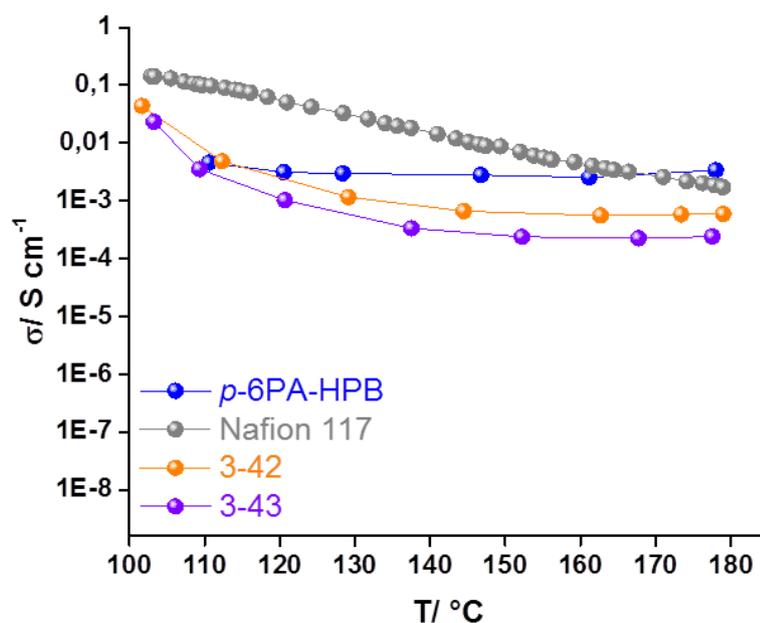


Abb. 3.37: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für *p*-6PA-HPB (●), Nafion[®] 117 (●), **3-42** (●) und **3-43** (●).

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Mechanistisch interessant sind diese beiden dendritischen Systeme vor allem deswegen, weil sie im Gegensatz zu *p*-6PA-HPB wasserunlöslich sind und auf Grund ihrer stäbchenartigen bzw. sphärischen Molekülform in Korrelation mit den GIWAXS-Ergebnissen keine kolumnaren Strukturen ausbilden. Im Gegensatz zu den von *L. Jiménez García* hergestellten, nicht-hexagonalen Molekülgeometrien mit fehlender kolumnarer Selbstorganisation (linear, schraubenförmig, quadratisch bzw. tetragonal) und wasserbasiertem Protonentransport^[1-3] weisen die dendritischen Strukturen jedoch zu dem Referenzsystem *p*-6PA-HPB konkurrenzfähige Leitfähigkeiten und einen analogen Transportmechanismus auf. Aus diesen vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen ist somit ersichtlich, dass die kolumnare Selbstorganisation, wie in *L. Jiménez Garcías* Arbeiten^[1-3] postuliert, kein notwendiges Kriterium für eine konstante, temperaturunabhängige Protonenleitfähigkeit darstellt.

Aus einer analogen Berechnung der Phosphonsäuredichte für *p*-6PA-HPB ($\rho_{\text{H}_2\text{PO}_3} = 0.92$), das expandierte HPB-Derivat **3-8** ($\rho_{\text{H}_2\text{PO}_3} = 0.50$) und die beiden dendritischen Strukturen ($\rho_{\text{H}_2\text{PO}_3}$ (Stäbchen) = 0.36, $\rho_{\text{H}_2\text{PO}_3}$ (Kugel) = 0.46) kann darüber hinaus geschlussfolgert werden, dass nicht der absolute Wert des P:C-Verhältnisses, sondern die Möglichkeit der Ausbildung eines kontinuierlichen Säurenetzwerkes durch eine radiale Verteilung der protonenleitenden Gruppen in der Molekülperipherie von entscheidender Bedeutung ist für einen effektiven Protonentransport.

Der sterische Anspruch der raumerfüllenden, phenylenischen Molekülarme resultiert für **3-42** und **3-43** in einer ausgeprägten Verdrillung der zwei bzw. drei Molekülsegmente, sodass eine Ausrichtung der Phosphonsäuren für das stäbchenförmige Derivat entlang der x-,y-Achse bzw. für das Kugel-Dendrimer in alle drei Raumrichtungen erfolgen kann. Durch Aggregation über die dominanten H-Brückenwechselwirkungen lagern sich die einzelnen Moleküle in Domänen und schließlich zu kontinuierlichen Perkolationspfaden zusammen. Es wird dabei angenommen, dass sich die höhere Leitfähigkeit der stäbchenartigen Topologie **3-42** in einer höheren H_2PO_3 -Packungsdichte, die der Raumerfüllung einer dichtesten Kugelpackung in Dendrimer **3-43** überlegen ist, begründet liegt (**Abb. 3.38**).

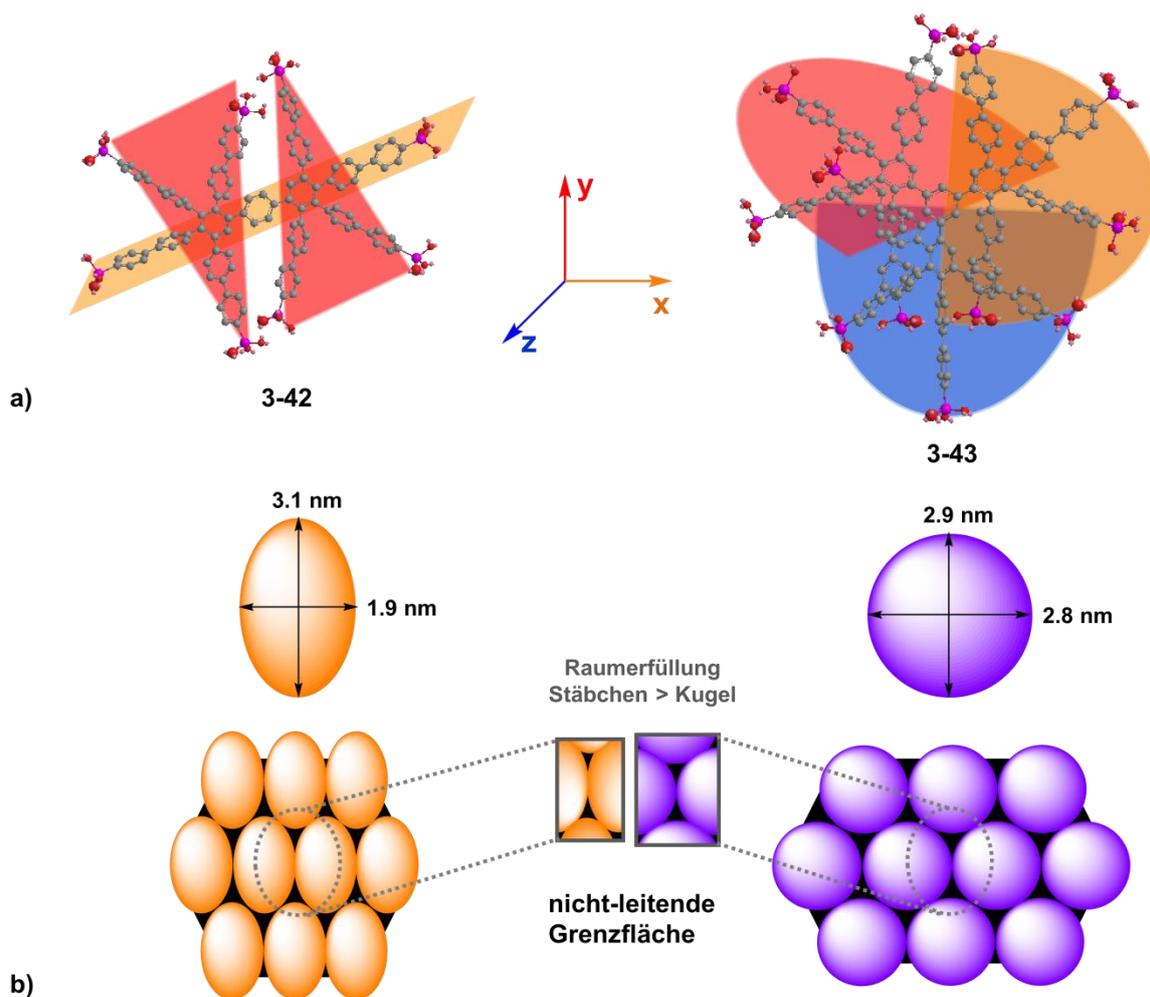


Abb. 3.38: a) 3D-Kugelstabmodell der Dendrimere **3-42** und **3-43** mit eingezeichneten Molekülebenen, berechnet über *ChemDraw 3D* mit MMFF94 Energieminimierung für die Gasphase, b) vergleichende Raumerfüllung in jeweils dichtester Molekülpackung von **3-42** und **3-43**. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

Um nähere Informationen über den in den dendritischen Strukturen auftretenden Protonentransport zu gewinnen, wurden des Weiteren vergleichende impedanzspektroskopische Messungen an **3-42**, **3-43** und dem Referenzpolymer Nafion[®] 117 bei 55°C mit abnehmendem RH-Wert durchgeführt.

Die Leitfähigkeitswerte belegen analog zu Nafion[®] bei hohen RH-Werten eine starke Abhängigkeit von den vorherrschenden Befeuchtungsbedingungen. Eine signifikante Änderung der Geradensteigung tritt für beide Materialien bei etwa 40 % RH auf, die mit einem Wechsel des Protonentransportmechanismus von Vehikel- zu einem *Grotthuss*-Typ zu korrelieren ist. Das Stäbchen-Dendrimer zeigt mit einem Leitfähigkeitsabfall von $2.5 \cdot 10^{-4}$ auf $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ zwischen 40 und 30% RH um den Faktor drei eine deutlich schwächere Antwort auf die dehydrierenden Bedingungen als sein Kugel-Homologes, bei dem die Leitfähigkeit in demselben RH-Bereich um den Faktor fünf von $3.6 \cdot 10^{-5}$ auf $7.6 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ einbricht. Im di-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

rekten Vergleich der Geradensteigungen mit Nafion[®] zeigen beide dendritischen Verbindungen ein deutlich flacheres Absinken der Leitfähigkeitswerte (vgl. hierzu die extrapolierten Steigungen in **Abb. 3.39**), was darauf hindeutet, dass der Protonenleitfähigkeitsmechanismus in den Materialien unter geringer Befeuchtung nicht auf einem reinen wasserbasierten, sondern einem kooperativen Vehikel-*Grothuss*-Mechanismus basiert. Die kleinere Geradensteigung deutet dabei für **3-42** auf einen höheren *Grothuss*-Anteil in dem Protonentransport hin.

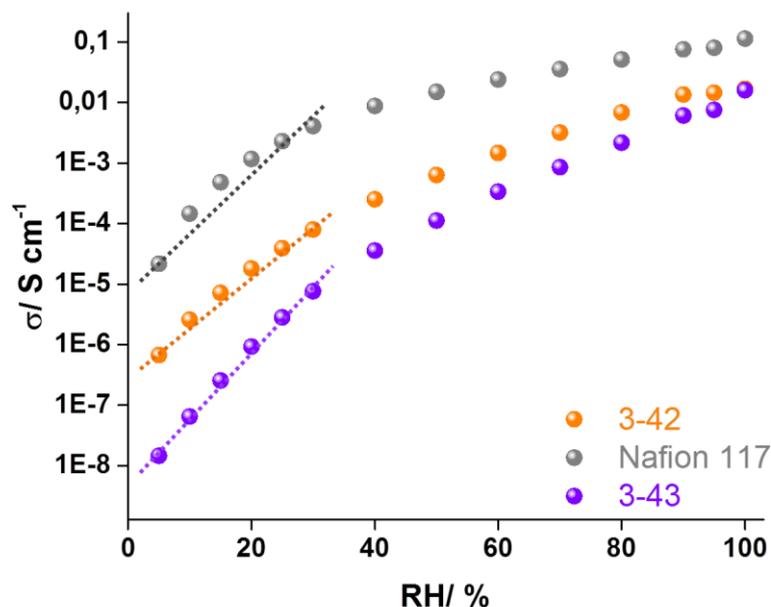


Abb. 3.39: Plots der Protonenleitfähigkeit für **3-42** (●), **3-43** (●) und Nafion[®] 117 (●) bei 55°C mit sinkendem RH-Wert und vergleichende Extrapolation der Kurvensteigungen unterhalb von 40% RH für alle drei Materialien.

Abschließend wurde die Protonenleitfähigkeit der dendritischen Verbindungen **3-42** und **3-43** als Funktion der Temperatur von 20 bis 90°C in Abhängigkeit verschiedener, jeweils konstanter RH-Werte (15, 50 und 80% RH) bestimmt, um die korrespondierenden Werte für die scheinbare Aktivierungsenergie aus der Steigung der zugehörigen *Arrhenius*-Plots zu ermitteln (**Abb. 3.40**).

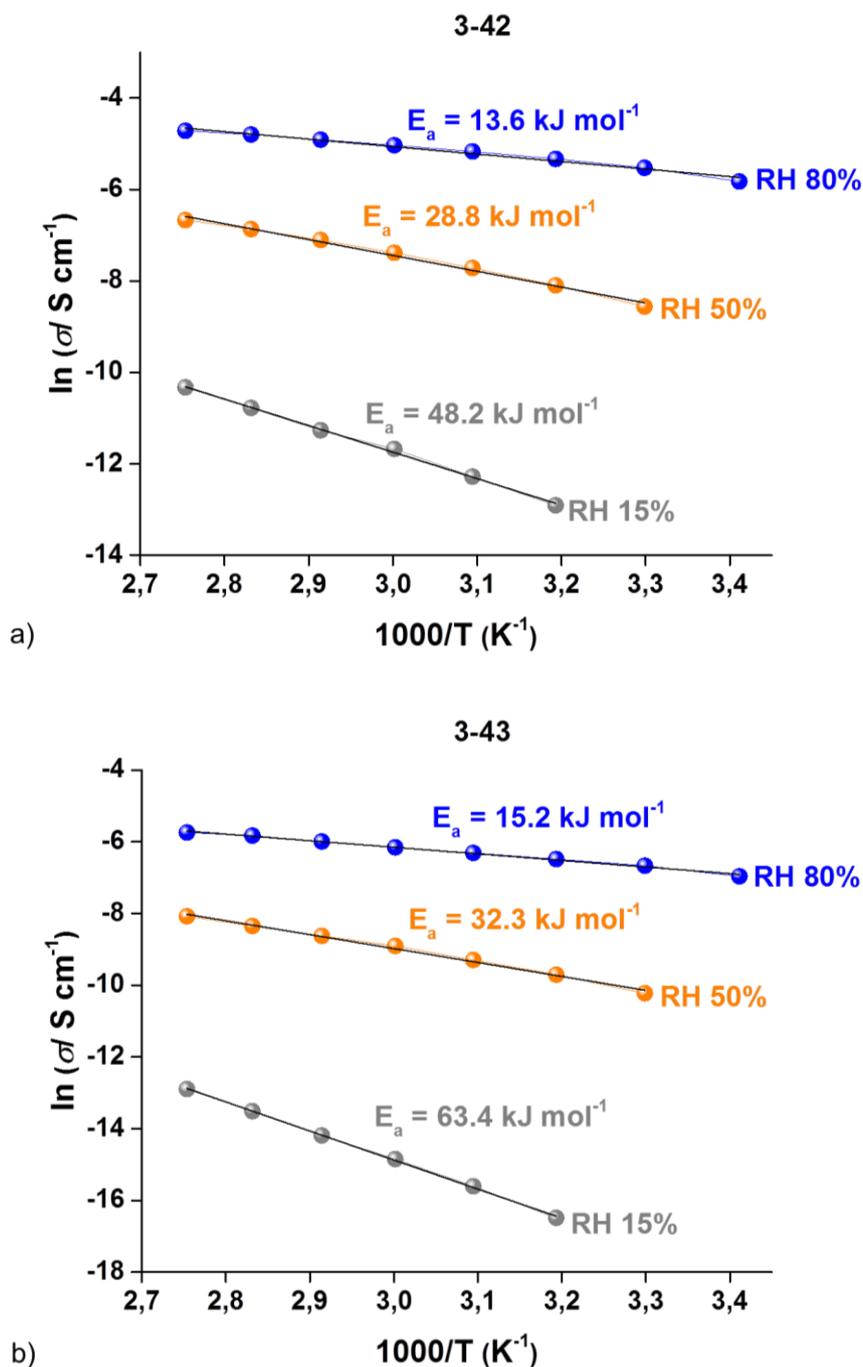


Abb. 3.40: Arrhenius-Plots der Protonenleitfähigkeit und korrespondierende E_a -Werte von für a) **3-42** und b) **3-43** bei verschiedenen RH-Werten: 80% (●), 50% (●) und 15% (●).

Beide Verbindungen zeigen einen linearen Verlauf ihrer *Arrhenius*-Plots in dem untersuchten Temperaturbereich, woraus auf einen Protonentransport mit konstanter Aktivierungsenergie in den Materialien geschlossen werden kann. Die beobachtete Tendenz einer mit steigender Temperatur und höherem Befeuchtungsgrad ansteigenden Protonenleitfähigkeit deutet wiederum auf einen kooperativen Protonentransport, bestehend aus Vehikel- und *Grotthuss*-Anteilen, hin. Die Werte der scheinbaren E_a wurden für **3-42** bei 15, 50 und 80% RH auf 48, 29 und 14 kJ mol^{-1} bestimmt, wohingegen die Aktivierungsenergien für das Kugel-Dendrimer

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

mit 63, 32 bzw. 15 kJ mol⁻¹ für 15, 50 und 80% RH vor allem bei geringen relativen Luftfeuchten deutlich höher ausfallen.

In nachstehender Tabelle 3.5 erfolgt ein Vergleich der unter identischen experimentellen Bedingungen ermittelten E_a-Werten für die Referenzmaterialien *p*-6PA-HPB und Nafion[®] 117. Während die Werte für **3-42** bei hohen RH-Werten in vergleichbarer Höhe mit Nafion[®], jedoch deutlich unter den für *p*-6PA-HPB berechneten, scheinbaren Aktivierungsenergien liegen, zeigt die kugelförmige Verbindung **3-43** nahezu identische E_a-Werte mit der Referenzverbindung *p*-6PA-HPB, die lediglich bei hohen RH-Werten Größenordnungen von Nafion[®] erreicht. Mit ansteigender RH-Wertstufe nimmt die Aktivierungsenergie für beide Dendrimere jeweils um den Faktor zwei ab, was auf einen dominierenden Anteil eines wasserbasierten Vehikel-Mechanismus unter hohen Befeuchtungsgraden hindeutet. Die um den Faktor 1.3 niedrigere Aktivierungsbarriere für **3-42** im Vergleich zu seinem kugelförmigen Homologen bei 15% RH lässt sich über die Möglichkeit eines schnelleren Protonentransportes auf Grund der dichteren Molekülpackung erklären, die, wie die durchgeführten Impedanzmessungen zeigen konnten, in einem höheren Totalwert für die Protonenleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich für das Stäbchen-Dendron resultiert.

Tabelle 3.5: Vergleich der aus den entsprechenden *Arrhenius*-Plots berechneten scheinbaren Aktivierungsenergien für **3-42**, **3-43**, *p*-6PA-HPB und Nafion[®] 117 bei verschiedenen RH-Werten.

Material	scheinbare E _a / kJ mol ⁻¹		
	15% RH	50% RH	80% RH
3-42	48	29	14
3-43	63	32	15
<i>p</i> -6PA-HPB	65	37	21
Nafion [®] 117	27	17	13

Auf Grund der stark reduzierten Phosphonsäuredichte von pH₂PO₃ = 0.36 (Stäbchen) bzw. 0.46 (Kugel) liegt die erreichte Leitfähigkeit in Analogie zu dem phenylexpandierten HPB-Derivat **3-8** jedoch unter den für *p*-6PA-HPB gemessenen Werten, das durch seine doppelt so hohe Phosphonsäuredichte von 0.92 die erhöhte thermische Aktivierungsbarriere durch die Ausbildung eines räumlich-dichteren H-Brückennetzwerkes zu kompensieren vermag, was sich in den insgesamt höher ausfallenden Leitfähigkeitswerten für *p*-6PA-HPB manifestiert.

3.2.3.8 Wasseraufnahme

Vergleichende Wasseraufnahmestudien bei RT wurden anschließend für **3-42** und **3-43** durchgeführt, um ihr Quellverhalten in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte zu untersuchen.

Die Wassersorptions- und desorptionsisothermen zeigen dabei für beide Verbindungen eine nahezu identische, vollständig reversibel verlaufende Wasserauf- bzw. abgabe. Der drastische Wasserverlust von 8.5 auf etwa 2.8 Gew.-% für **3-42** bzw. 7.2 auf 1.7 Gew.-% für **3-43** im RH-Bereich zwischen 90 und 100 % spiegelt den stark hydrophoben Charakter der PPDs wider. Unterhalb von etwa 80% RH werden die aufgenommenen Wassermoleküle nahezu reversibel abgeben (**Abb. 3.41**). Die in einem direkten Vergleich zu *p*-6PA-HPB für die Dendrimere geringfügig erhöhte Wasseraufnahme zwischen 7 und 8 Gew.-% lässt sich über die in den SEM-Aufnahmen visualisierte, poröse Morphologie der Proben begründen, in der reversibel H₂O-Moleküle in den Materialporen absorbiert werden können. Der ausgeprägte Masseverlust in der TGA belegt für beide Verbindungen sowohl dieses hygroscopische Verhalten im Niedertemperaturbereich als auch eine reversible Abgabe der eingelagerten Wassermoleküle oberhalb von 100°C.

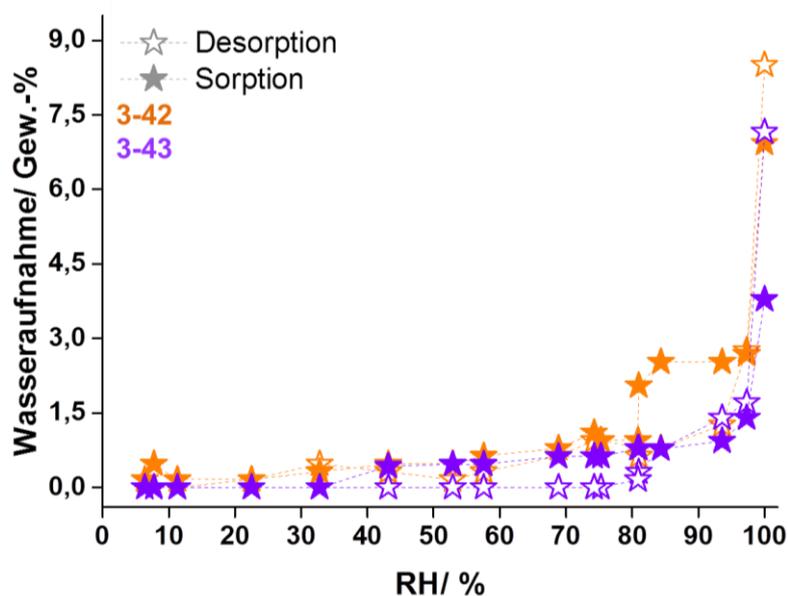


Abb. 3.41: Wassersorptions- (gefüllte Symbole) und desorptionsisothermen (ungefüllte Symbole) bei RT für **3-42** in orange bzw. für **3-43** in violett.

Im Gegensatz zu der Stammverbindung *p*-6PA-HPB^[1-3] handelt es sich somit bei den vorliegenden, dendritischen Verbindungen nicht um Hydratkristalle, sodass sich die höheren Leitfähigkeitswerte für die HPB-Spezies über in dem Hydratkristall immobilisierte Wassermoleküle erklären lassen, die als Protonendonatoren und -akzeptoren fungieren und so auch bei

Temperaturen weit oberhalb des Siedepunktes von Wasser an dem Protonentransport partizipieren und die Leitfähigkeit synergistisch steigern können.

3.2.3.9 Zusammenfassung

Durch die Verwendung von stäbchen- und kugelförmigen dendritischen Polyphenylenkernen konnten neue phosphonsäurefunktionalisierte organische Kristalle etabliert werden, die trotz der über GIWAXS belegten Abwesenheit jeglicher kolumnarer Selbstorganisation eine temperatur- und RH-Wert-unabhängige Protonenleitfähigkeit im Hochtemperaturbereich aufweisen.

Da die Einkristallzüchtung auf Grund der Unlöslichkeit und der hohen Anzahl an Rotationsfreiheitsgraden weder an der Säure- noch an der Esterspezies zielführend war, wurde ein Modell der energieminierten Molekülstrukturen **3-42** und **3-43** über *ChemDraw 3D* mit MMFF94 simuliert, um eine Funktions-Strukturkorrelation durchführen zu können. Es wurde dabei angenommen, dass die Minimierung sterischer, durch die räumlich anspruchsvollen, phosphonierten Substituenten verursachten Effekte zu einer Vedrillung der Molekülstrukturen führen. Die in der Peripherie eingeführten Phosphonsäuregruppen weisen daher eine radiale Verteilung entlang der x-, y-Achse für das stäbchenförmige Derivat und eine dreidimensionale, sphärische Anordnung in dem Kugel-Dendrimer auf, die pro Molekül das Aufspannen eines das gesamte Molekül umgebende, kontinuierlichen H-Brückennetzwerkes für den Protonentransport garantieren.

Im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung *p*-6PA-HPB handelt es sich bei beiden dendritischen Derivaten auch bei sehr hohen Befeuchtungsbedingungen (RH > 80%) um solvothermisch stabile Verbindungen, die den Einsatz in einem realen Brennstoffzellensystem ermöglichen würden.

In Analogie zu ihrem HPB-Homologen liegt bei den resultierenden Leitfähigkeiten ein kooperativer Protonentransport, bestehend aus Vehikel- und dominierendem *Grotthuss*-Anteil, vor. Bei hohen relativen Luftfeuchten zeigt die Leitfähigkeit zwar eine gewisse Abhängigkeit von externer Befeuchtung, die Hochtemperaturmessungen oberhalb von 100°C unter 1 bar H₂O-Atmosphäre dokumentieren jedoch ab etwa 120°C für **3-42** bzw. ab 130°C für **3-43** einen zu *p*-6PA-HPB verwandten Transportmechanismus mit konstanter, temperaturunabhängiger Protonenleitfähigkeit von etwa $5.8 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2.2 \cdot 10^{-4}$ S cm⁻¹ bei 170°C.

Die durchgeführten TGA-Messungen und Wasseraufnahmestudien konnten zeigen, dass die im direkten Vergleich mit dem Referenzsystem *p*-6PA-HPB geringeren Leitfähigkeitswerte für **3-42** und **3-43** nicht ausschließlich durch die um den Faktor zwei reduzierte Säuredichte in der Molekülperipherie verursacht werden, sondern dass es sich bei den Dendrimeren nicht wie bei *p*-6PA-HPB um Hydratkristalle handelt, bei denen das immobilisierte Wasser im

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Hochtemperaturbereich leitfähigkeitssteigernd an dem Protonentransport partizipieren kann. Sie zeigen durch ihre über SEM visualisierte, poröse Morphologie eine mäßige Wasseraufnahme von etwa 8 Gew.-%, desorbieren diese H₂O-Moleküle auf Grund ihrer stark hydrophoben Gerüststruktur bereits bei mittleren Luftfeuchten von 60% RH vollständig reversibel.

Die berechneten Aktivierungsenergien liegen für das Stäbchen-Dendrimer in vergleichbarer Größenordnung mit dem Industriepolymer Nafion[®], jedoch deutlich unter den für das Referenzmaterial *p*-6PA-HPB berechneten Werten, was auf einen schnelleren Protonentransport mit höherem *Grothuss*-Anteil hindeutet. Verbindung **3-43** zeigt hingegen bei niedrigen RH-Werten zu *p*-6PA-HPB nahezu identische E_a-Werte, die sich erst unter hohen relativen Luftfeuchten den sehr kleinen Aktivierungsbarrieren seines stäbchenförmigen Homologen annähern. Auf Grundlage des entwickelten Strukturmodells könnten sich diese beobachteten Effekte zusammen mit den um den Faktor 2.6 geringeren Leitfähigkeitswerten im direkten Vergleich mit **3-42** über eine weniger dichte Molekülpackung in der sphärischen Struktur begründen lassen. Die Anteile an nicht-leitfähigem Totvolumen liegen bei dem Kugel-Dendrimer höher und korrelieren so mit einer schlechteren Leitfähigkeitsperformance.

Zusammenfassend lassen sich unter Berücksichtigung der vergleichenden Ergebnisse aus den vorliegenden Struktur-Funktionskorrelationen für *p*-6PA-HPB^[1-3], die expandierte HPB-Verbindung **3-8** sowie die beiden dendritischen Verbindungen die folgenden Anforderungen für das Design eines idealen, *Grothuss*-artigen PPD-basierten Protonenleiters postulieren:

- Der Vergleich zwischen *p*-6PA-HPB, **3-8** und den dendritischen Verbindungen belegt, dass das Vorhandensein von kolumnaren Suprastrukturen konträr zu den Arbeiten von *L. Jiménez García*^[1-3] lediglich ein hinreichendes Kriterium für hohe, invariante Protonenleitfähigkeit darstellt.
- Bei diskotischen Molekülen mit eindimensional-angeordneten Phosphonsäurefunktionalitäten^[1-3] wie in *p*-6PA-HPB oder **3-8** zeigen jedoch die hexagonalen Topologien, die eine Selbstorganisation in Kolumnen aufweisen, die beste Protonenleitfähigkeit.
- Mit den dendritischen Strukturen konnte gezeigt werden, dass nicht der nominelle Wert der Phosphonsäuredichte, sondern eine radiale, mehrdimensionale Anordnung der protonenleitenden Gruppen als notwendiges Kriterium für eine *Grothuss*-artige Leitfähigkeit definiert werden kann.
- Eine hohe Phosphonsäure-Dichte steigert durch die Ausbildung eines dichten Säurekontinuums durch verbessertes Aggregationsverhalten zwar die resultierende Leitfähigkeit, kompromittiert jedoch gleichzeitig die solvothermische Stabilität der jeweiligen Verbindung. Sehr hohe pH₂PO₃-Werte im Bereich von 0.9 führen dabei, wie für das Stammsystem *p*-6PA-HPB belegt, zu wasserlöslichen Materialien, die auf Grund

mangelnder Stabilität von einem Einsatz in Brennstoffzellen ausgeschlossen sind. Durch das Einbringen von hydrophoben *Spacer*-Molekülen ist es möglich, die solvothermische Stabilität unter Aufrechterhaltung der Leitfähigkeitsperformance zu optimieren.

- In Verbindungen wie *p*-6PA-HPB, die Hydratkristall-Charakter^[1-3] aufweisen, liefern die in der Molekülstruktur immobilisierten Wassermoleküle einen signifikanten Leitfähigkeitsbeitrag.

3.3 Immobilisierung von *p*-6PA-HPB durch Einlagerung in protonenleitende Polymermembranen

3.3.1 Einführende Betrachtungen

Konträr zu den bisher beschriebenen Ansätzen, in denen die Immobilisierung der Stammverbindung *p*-6PA-HPB über synthetische Modifikationen an der molekularen Polyphenylenstruktur erzielt wurde, soll in dem vorliegenden Kapitel nun die Löslichkeit des HPB-Derivates durch Einlagerung in eine Polymermembran (Blenden) herabgesetzt werden. Da das HPB-Derivat keine filmbildenden Eigenschaften aufweist^[1], wird angenommen, dass es in Form von statistisch-angeordneten Kristalliten in einer polymeren Membran verteilt vorliegt. Es bilden sich daher für den Fall eines nicht-leitenden Polymers, auf molekularer Ebene betrachtet, Korngrenzen zwischen Additiv und Füllmaterial aus, durch die das Hüpfen der Protonen zwischen den einzelnen Kristalliten gestört wird. Die stark unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren an den jeweiligen Phasengrenzen führen dabei makroskopisch zu einem signifikanten Absinken der intrinsischen Protonenleitfähigkeit.

Um diese auftretenden Grenzflächeneffekte zu minimieren, sollen säurefunktionalisierte Polymere mit sehr niedrigen Aktivierungsenergien für den Protonentransport und damit einhergehender hoher Protoneneigenleitfähigkeit verwendet werden, in denen die Anbindung von *p*-6PA-HPB durch starke nicht-kovalente Wechselwirkungen wie H-Brückenbindungen in einer vollständigen Immobilisierung des löslichen Additiven resultiert.

Grundanforderungen neben hohen Leitfähigkeitswerten an das eingesetzte Polymermaterial sind dabei film- bzw. membranbildende Eigenschaften, eine semi-kristalline bis amorphe Struktur, um etwaige Entmischung durch Agglomeratbildung zu vermeiden, sowie ein literaturbekannter Leitfähigkeitsmechanismus, um den direkten Einfluss des Additives *p*-6PA-HPB auf die Gesamtleitfähigkeit studieren zu können (**Abb. 3.42**).

Als zu *p*-6PA-HPB verwandtes Polymermaterial wurde daher Poly(vinylphosphonsäure) (PVPA) mit einem ebenfalls kooperativen Protonentransportmechanismus aus Vehikel- und *Grotthuss*-Anteilen ausgewählt.^[1,64] Bei der resultierenden Kompositmembran handelt es sich

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

somit um ein homogenes System aus molekular-angebundenen Phosphonsäurefunktionalitäten (*Kapitel 3.3.3*).

Eine Kombination aus phosphonsäure- und sulfonsäurehaltigen Systemen soll durch die Inkorporierung von *p*-6PA-HPB in eine Nafion[®]-artige, perfluorierte, sulfonsäurefunktionalisierte (PFSA-) Membran erzielt werden. In Füllmaterial und Additiv liegen die protonenleitenden Gruppen somit ebenfalls molekular-gebunden vor. Mechanistisch handelt es sich dabei um das Mischen eines ausgeprägt wasserbasierten Protonentransportes in dem PFSA-Polymermaterial mit einem *Grotthuss*-artigen Protonentransport des Additives.^[1,26] Materialwissenschaftliche Relevanz würde dieses Konzept vor allem für automobiler Anwendungen mit einem weiten Temperaturfenster (Motor vor dem Start und bei erreichter Betriebstemperatur) besitzen. Dort ließe sich so die bessere Leitfähigkeit über $-\text{SO}_3\text{H}$ im Niedertemperaturbereich ausnutzen, wohingegen nach H_2O -Verdampfung oberhalb von 100°C eine *Grotthuss*-Leitfähigkeit über die Phosphonsäurespezies erhalten bliebe, sodass eine Unabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeitsperformance von externen Parameter wie Temperatur und relativer Luftfeuchte garantiert werden könnte. (*Kapitel 3.3.4*).

Durch Einbettung von *p*-6PA-HPB in das phosphorsäuredotierte Polymer Poly(benzimidazol) (PBI) sollen dann abschließend etwaige synergistische Effekte zwischen molekular-gebundener Phosphonsäure aus der HPB-Spezies und der mobilen Säurespezies aus der PBI-Konditionierung untersucht werden. Undotiertes PBI verhält sich wie ein Isolator, dessen Leitfähigkeit erst durch Quellung mit einem intrinsischen Protonenleiter wie konzentrierter Phosphorsäure auf Grund ihrer sehr hohen Mobilität in einen Leitfähigkeitsbereich von 0.01 S cm^{-1} bei 170°C ansteigt.^[65] Bei dem Protonentransport in H_3PO_4 -dotiertem PBI handelt es sich um einen nicht-wasserbasierten Vehikel-Mechanismus mit Phosphorsäure als Träger-Molekülen, sodass es als Elektrolyt im Hochtemperaturbereich bei $160 - 180^\circ\text{C}$ eingesetzt werden kann. Die Immobilisierung der Säure erfolgt dabei über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Imidazoleinheiten des Polymers, die ein Auswaschen der Säure zwar reduzieren, aber nicht gänzlich zu unterdrücken vermögen. Da jedoch diese langsame Säure-desorption mit fortschreitender Lebensdauer des Materials zu einer starken Korrosion der Elektroden führt, findet dotiertes PBI trotz seiner zu PFSA-Membranen deutlich überlegenen Leitfähigkeitswerte bisher keine industrielle Anwendung in Brennstoffzellen.

Für die Additiv-Polymer-Kombination aus *p*-6PA-HPB und konditioniertem PBI dürften von den drei hier diskutierten Mischungsstrategien die höchsten Leitfähigkeitswerte zu erwarten sein, da dort eine Quasi-Doppeldotierung mit *p*-6PA-HPB zusammen mit H_3PO_4 vorliegt, bei der die immobile Säure durch ihre geringe Größe und daraus resultierenden hohen Beweglichkeit die Aktivierungsbarriere für den Protonentransport drastisch absenken sollte. Ob die Phosphorsäureretention in PBI durch Ausbildung eines zusätzlichen Wasserstoffbrücken-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

netzwerkes zu den Phosphonsäuregruppen der HPB-Spezies reduziert werden kann, wird neben den Leitfähigkeitsstudien weiterer Untersuchungsgegenstand von *Kapitel 3.3.5* sein.

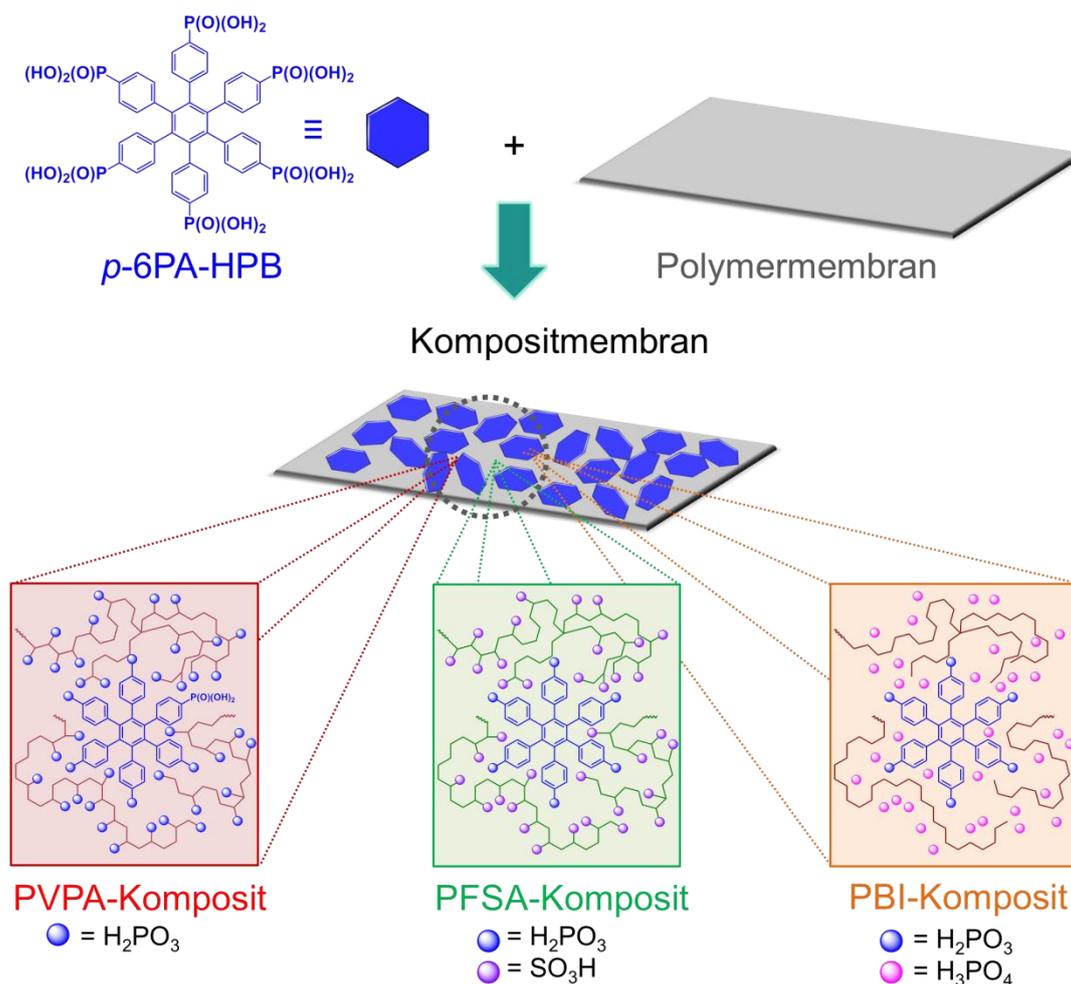


Abb. 3.42: Schematische Darstellung des Mischens von *p*-6PA-HPB mit PVPA-, PFSA- bzw. PBI-Polymeren und Ausschnitte der daraus resultierenden Kompositmembranen auf molekularer Ebene.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von 3-6

Die Darstellung der Zielverbindung *p*-6PA-HPB erfolgte über eine dreistufige Synthese ausgehend von Bis(4-bromphenyl)acetylen. Die Einführung der Phosphonsäureesterfunktionalitäten wurde über die literaturbekannte Route^[1] in einer Palladium-katalysierten P-C-Kreuzkupplungsreaktion^[66,67] unter der Verwendung von Diethylphosphit, Triethylamin und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium durchgeführt. Das Produkt Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen (**3-44**) konnte im Grammaßstab als kristalliner, weißer Feststoff in moderaten Ausbeuten von etwa 41% der Theorie erhalten werden. In einem zweiten Reaktionschritt wurde die esterfunktionalisierte HPB-Spezies Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)benzol (**3-45**) als orange-gelber Feststoff gemäß der Synthesevorschrift von *L. Jiménez García*^[1] in einer Dicobaltoctacarbonyl-katalysierten Cyclotrimerisierung^[68] von **3-44** in Ausbeuten von

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

65% der Theorie ebenfalls im Grammmaßstab synthetisiert. Die vollständige Hydrolyse der Estergruppen in **3-45** zu dem gewünschten Produkt *p*-6PA-HPB (**3-6**) wurde über Refluxieren in konzentrierter HCl erzielt. **3-6** fiel dabei als gelblich-weißer Feststoff im Grammmaßstab in hohen Ausbeuten von 85% der Theorie an (**Abb. 3.43**).

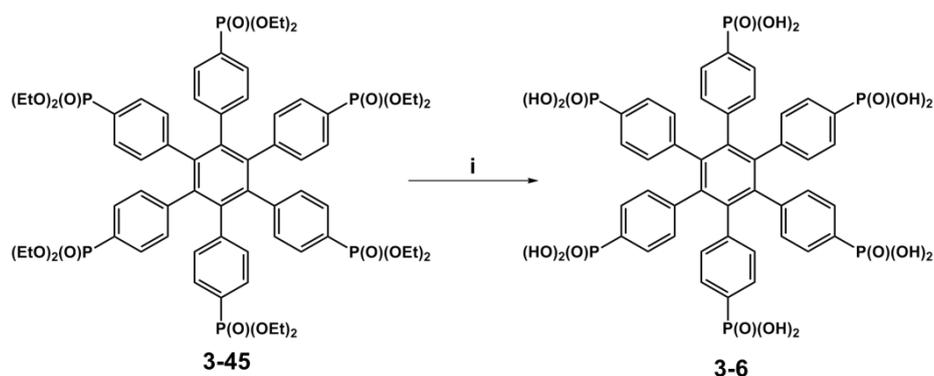


Abb. 3.43: Syntheseroute für Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-6**): i) HCl, 100°C, 12 h, 85%.

3.3.3 Mischungen von *p*-6PA-HPB mit PVPA

3.3.3.1 Herstellung einer *p*-6PA-HPB/ PVPA-Kompositmembran (50:50) **3-47**

Die Synthese der *p*-6PA-HPB/ PVPA-Kompositmembran **3-47** erfolgte durch Additivierung des kommerziell erhältlichen, in Wasser gelösten PVPA **3-46** ($M_w = 80.000$ g/mol) mit 50 Gew.-% *p*-6PA-HPB bei RT. Die viskose Polymerlösung wurde durch Rühren homogenisiert, auf Teflon ausgegossen und in der Klimakammer für 7 d bei 40°C unter 50% RH zu einem gleichmäßigen Film ausgehärtet (**Abb. 3.44**).

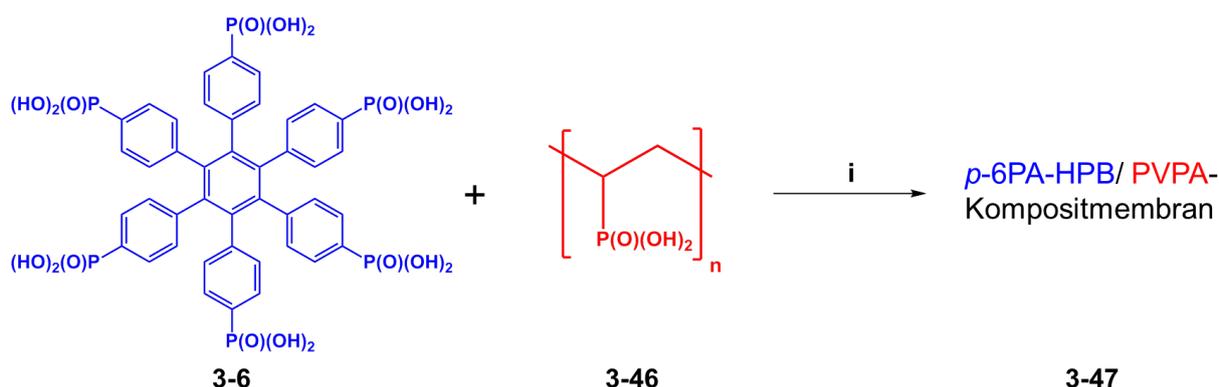


Abb. 3.44: Syntheseroute für eine *p*-6PA-HPB/ PVPA-Kompositmembran **3-47**: i) H₂O, RT, Ausgießen Teflon RT, Trocknung Klimakammer 7 d, 40°C, 50% RH.

Die Darstellung einer Referenz-PVPA-Membran **3-48** wurde in analoger Weise durch Lösen des Polymers in Wasser, Ausgießen und Trocknung durchgeführt. Bei beiden Materialien handelte es sich um transparente Membranen (5 x 5 cm) mit einer Dicke von etwa 300 µm.

3.3.3.2 Morphologie und Kristallinität

Die vergleichende morphologische Charakterisierung der Komposit- und Referenzmembran erfolgte über Konfokalmikroskopie (CLSM), SEM sowie energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDS).

Bei CLSM handelt es sich um eine spezielle lichtmikroskopische Technik, um hochaufgelöste Probenaufnahmen mit Tiefenselektivität zu erhalten.^[69] Diese optische Sektionierung ermöglicht ein sequentielles Abrastern der Probe, die durch einen Computer zu einem dreidimensionalen Bild rekonstruiert wird. Durch die massive Reduktion von Streulicht können optische Schnitte der Probe mit hohem Kontrast und hoher Auflösung in x-, y- und z-Richtung abgebildet werden. Die Auflösung ist charakteristisch für Lichtmikroskope durch Beugung begrenzt und liegt unter idealen optischen Bedingungen bei etwa 130 nm lateraler und etwa 340 nm axialer Ausdehnung.^[70-72] Für opake Materialien findet CLSM Anwendung in der Untersuchung von Oberflächenprofilen, wohingegen es für transparente Proben möglich ist, innere Strukturen abzubilden.

Die kofokalmikroskopischen Untersuchungen der Proben wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] durchgeführt.

Während die CLSM-Aufnahmen für die Referenzmembran **3-48** ein vollständig transparentes Material zeigen, weist das Komposit **3-47** irregular angeordnete, nadelartige Additiv-Strukturen von 50 - 200 μm Länge und 10 - 20 μm Breite auf transparentem Grund auf. Das Additiv *p*-6PA-HPB zeigt hohe Kompatibilität mit dem phosphonsäurefunktionalisierten Polymer und liegt homogen verteilt in der Membran vor (**Abb. 3.45.**)

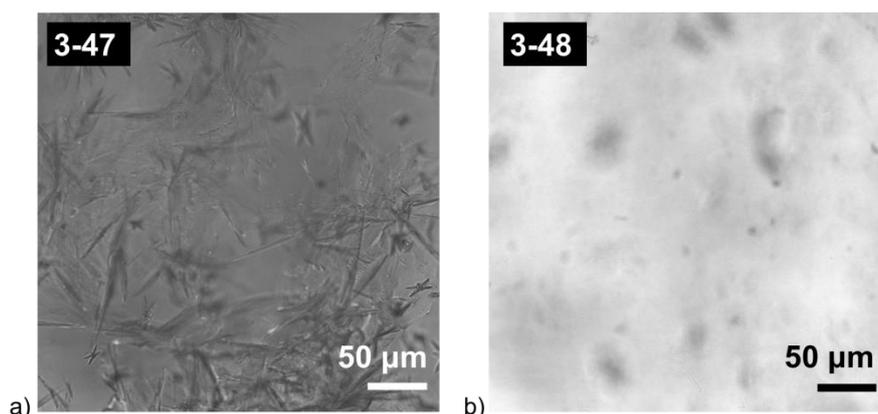


Abb. 3.45: CLSM-Aufnahmen von a) *p*-6PA-HPB/ PVPA-Komposit **3-47** und b) PVPA-Referenz **3-48**.

Bei der EDS-Analytik handelt es sich um ein Verfahren für die orts aufgelöste Elementanalyse von Feststoffen. Sie ermöglicht die Ermittlung der Elementzusammensetzung auf einer mittels SEM abgebildeten Oberfläche. Neben flächiger und punktartiger Messung können auch charakteristische Element-*Mappings* aufgenommen werden.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Die SEM-Aufnahmen der Kompositmembran **3-47** bestätigen die CLSM-Ergebnissen und visualisieren in höherer Auflösung eine glatte, homogene Oberfläche, die von Agglomeraten aus nadelförmigen Objekten peripher durchzogen wird. Über EDS konnte dabei gezeigt werden, dass es sich diesen Agglomeraten auf Grund des deutlich geringeren Phosphorgehaltes von etwa 8% in einem direkten Vergleich zu etwa 14% für die glatten PVPA-Segmente um das Additiv *p*-6PA-HPB handelt (**Abb. 3.46**).

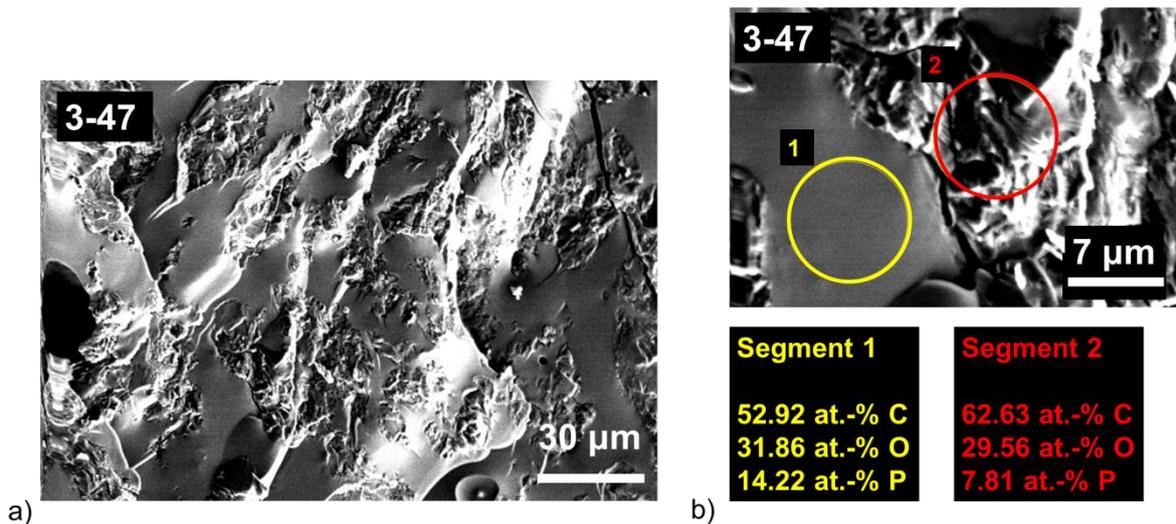


Abb. 3.46: a) SEM-Aufnahme und b) EDS-Analytik mit zugehöriger Spektrenauswertung für **3-47**.

Die 1D-WAXS-Analysen an der Kompositmembran und den beiden Referenzsystemen PVPA und *p*-6PA-HPB belegen, dass die Kristallinität des Polymers durch die Additiv-Einlagerung signifikant erhöht wird. Die auftretenden scharfen Reflexe bei $2\theta = 12.7^\circ$, 18.6° , 20.8° sowie 30.7° lassen sich direkt mit denen des Reinproduktes *p*-6PA-HPB korrelieren (orange unterlegt in **Abb. 3.47**), werden jedoch von dem charakteristischen PVPA-Polymer-*Halo* überlagert.

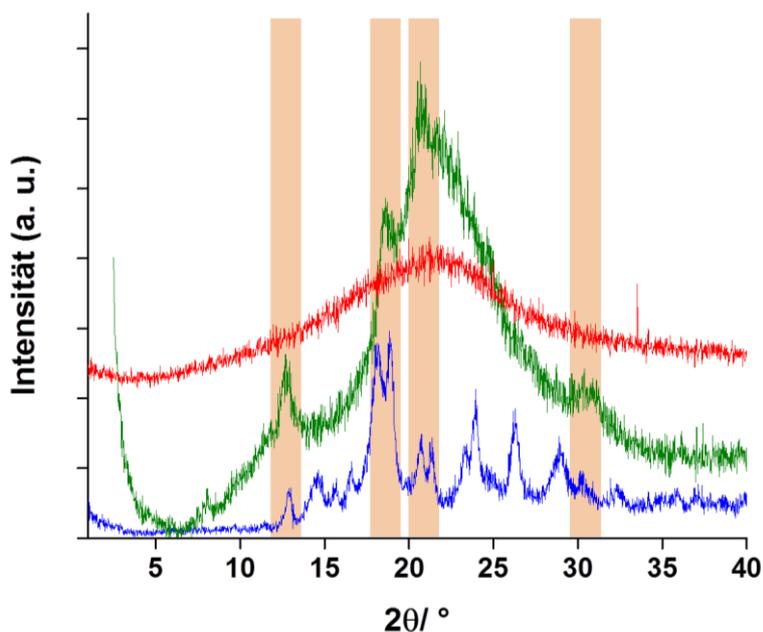


Abb. 3.47: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramm, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, für die *p*-6PA-HPB/ PVPA-Kompositmembran **3-47** (-), die PVPA-Referenzmembran **3-48** (-) sowie das Additiv *p*-6PA-HPB **3-6** (-). Die korrespondierenden Reflexe für **3-47** und **3-6** sind dabei farbig (orange) hervorgehoben.

3.3.3.3 Protonenleitfähigkeit

Um die in der Literatur beschriebene Anhydridbildung^[32] der Phosphonsäuregruppen in PVPA bei Temperaturen oberhalb von 130°C zu unterdrücken, wurden die nachfolgend diskutierten Leitfähigkeitsmessungen im Niedertemperaturbereich unter variablem RH-Wert durchgeführt. Bei dieser unerwünschten Nebenreaktion kondensieren benachbarte Säuregruppen zu einer Anhydridfunktion unter der Abspaltung von H₂O. Da die Anzahl an aciden Protonen in Anhydriden reduziert vorliegt, kompromittieren sie sowohl Leitfähigkeit als auch mechanische Stabilität des Materials, da das abgespaltene Wasser bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes schaumartig verdampft. Weil es sich bei PVPA bei hohen RH-Werten zudem um ein hydrolytisch-instabiles Material handelt^[32], wurde die maximale, relative Luftfeuchtigkeit, der die Membranen **3-47** und **3-48** während der Messung ausgesetzt wurden, auf 65% RH beschränkt.

Abbildung 3.48 zeigt die vergleichenden Protonenleitfähigkeitsmessungen an **3-47**, **3-48**, *p*-6PA-HPB und dem Referenzpolymer Nafion[®] 117 bei 55°C unter abnehmenden Befeuchtungsbedingungen.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

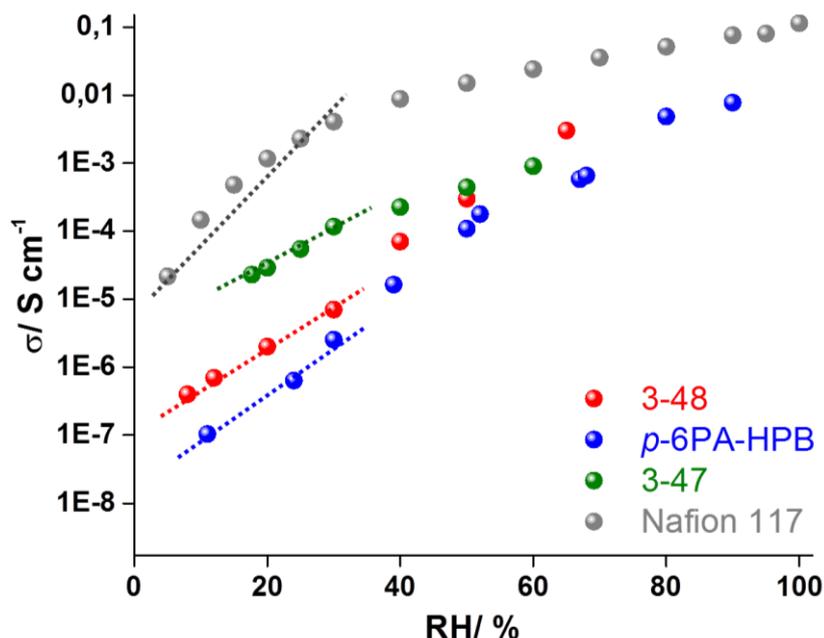


Abb. 3.48: Plots der Protonenleitfähigkeit für **3-48** (●), *p*-6PA-HPB (●), **3-47** (●) und Nafion[®] 117 (●) bei 55°C mit sinkendem RH-Wert und vergleichende Extrapolation der Kurvensteigungen unterhalb von 40% RH für alle untersuchten Materialien.

Während die Kurve von Nafion[®] wegen der Dehydratation der Membran unterhalb von 40% RH einen starken Abfall aufweist, zeigt die hergestellte Kompositmembran in Analogie zu dem Trend ihrer Ausgangsmaterialien ein nahezu lineares Absinken der Leitfähigkeitswerte mit abnehmender Befeuchtung (vgl. hierzu die extrapolierten Steigungen in **Abb. 3.58**), woraus geschlossen werden kann, dass der Protonenleitfähigkeitsmechanismus in dem Komposit **3-47** bei niedrigen RH-Werten nicht wie in Nafion[®] auf einem reinen Vehikel-Mechanismus basiert. In Korrelation zu den Referenzmaterialien PVPA und *p*-6PA-HPB wird für die resultierende Kompositmembran ein ebenfalls kooperativer Protonentransport aus Vehikel- und *Grotthuss*-Mechanismus angenommen. Die geringere Geradensteigung für **3-47** ist dabei mit einer ausgeprägteren Unabhängigkeit des Protonentransportmechanismus von externer Befeuchtung zu erklären und deutet somit auf einen hohen *Grotthuss*-Anteil für die Leitfähigkeitsperformance in der Kompositmembran hin. Ein Schnittpunkt mit der Nafion[®]-Kurve wird für **3-47** nicht erreicht.

Mit einer Protonenleitfähigkeit von $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ übertrifft dabei die Kompositmembran **3-47** unterhalb eines RH-Wertes von 50% die Leistungsfähigkeit der Referenzsysteme **3-48** und *p*-6PA-HPB, woraus auf einen synergistischen Effekt durch das Mischen der beiden phosphonsäurehaltigen Materialien geschlossen werden kann. Es wird dabei angenommen, dass die Interkalation der Polyphosphonsäure *p*-6PA-HPB in PVPA zu einer Überbrückung der nicht-leitfähigen Totvolumina zwischen den einzelnen Polymerketten, zu einem höheren H_2PO_3 -Aggregationsgrad und somit einer effizienteren Protonenleitung führt. Für den Fall ei-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

nes mobilen Additives wie Phosphorsäure werden Leitfähigkeitswerte im Bereich von 0.01 bis 0.1 S cm⁻¹ erreicht.^[65] Da die Säurefunktionalitäten jedoch sowohl in *p*-6PA-HPB als auch in PVPA molekular an das Kohlenstoff-Gerüst bzw. -Rückgrat angebunden sind, ist es den funktionellen Gruppen nicht möglich, eine ideale Abstandskonformation einzunehmen, so dass die Leitfähigkeit für die Kompositmembran unter den intrinsischen, erwarteten Werten liegt.

3.3.3.4 Auswaschtests

Auf Grund der hydrolytischen Instabilität des PVPA-Füllstoffes bei hohen RH-Werten sind Auswaschtests durch vollständige Immersion der Membran in Wasser für die Ermittlung des Retentionsverhaltens an dem *p*-6PA-HPB/ PVPA-Kompositssystem nicht durchführbar.

3.3.4 Mischungen von *p*-6PA-HPB mit einem PFSA-Typ-Polymer

3.3.4.1 Herstellung einer *p*-6PA-HPB/ PFSA-Kompositmembran (20 Gew.-%) 3-50

Die Herstellung der *p*-6PA-HPB/ PFSA-Kompositmembran erfolgte durch den industriellen Kooperationspartner [REDACTED]. In eine Lösung des PFSA/ Polytetrafluorethylen- (PTFE-) Copolymers fumapem[®] F-950 **3-49** wurden 20 Gew.-% *p*-6PA-HPB eingebracht. Die Lösung wurde abfiltriert, zu einer Membran ausgegossen und das Lösemittel durch Abdampfen (Tempern bei 130°C) entfernt. Die erhaltene Kompositmembran **3-50** wurde keiner weiteren Behandlung und Säurekonditionierung unterworfen (**Abb. 3.49**).

Als Referenzmaterial wurde das ebenfalls unkonditionierte fumapem[®] F-950 **3-49** verwendet. Während es sich bei der nicht-additivierten Membran um ein homogenes, transparentes Material handelte (10 x 20 cm, 80 µm Dicke), wurde das Komposit nach dem Verdampfen des Lösemittels als opaker, stark inhomogener Film (5 x 10 cm, 80 µm Dicke) erhalten.

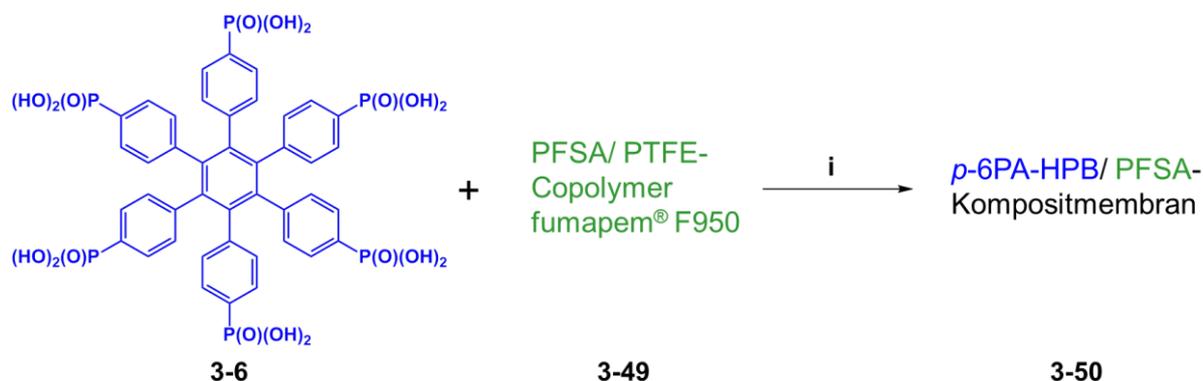


Abb. 3.49: Syntheseroute für eine *p*-6PA-HPB/ PFSA-Kompositmembran **3-50**: i) Ausgießen, Tempern 1 h, 130°C, keine weitere Behandlung, unkonditioniert.

3.3.4.2 Morphologie und Kristallinität

Die vergleichenden CLSM-Aufnahmen zeigen für die reine PFSA-Membran **3-49** einen vollständig transparenten, homogenen Film. Durch die Inkorporierung von *p*-6PA-HPB bilden sich kristalline Strukturen in dem Polymerfilm aus. Das zugehörige CLSM-Bild der Kompositmembran visualisiert zwischen diesen kristallinen Segmenten eine erhobene, stellenweise blasige Struktur (**Abb 3.50**). Optische μm -Schnitte durch die Kompositmembran belegen dabei eine Profilanisotropie, die vermutlich durch Sedimentationseffekte oder Konzentrationsänderungen während der Lösemittelverdunstung verursacht wurde.

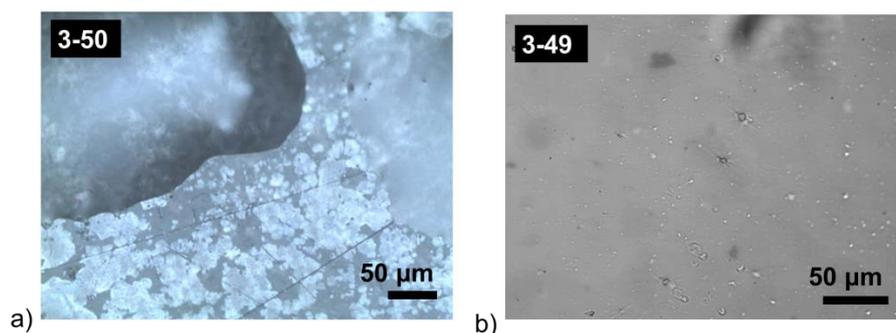


Abb. 3.50: CLSM-Aufnahmen von a) *p*-6PA-HPB/ PFSA-Komposit **3-50** und b) PFSA-Referenz **3-49**.

Über SEM lässt sich eine Mikrophasenseparation innerhalb der Kompositstruktur erkennen, die sich aus homogenen, glatten Segmenten und astförmigen, verzweigten Bereichen von jeweils etwa 100 μm Durchmesser zusammensetzt (**Abb. 3.51 a)** und **b)**).

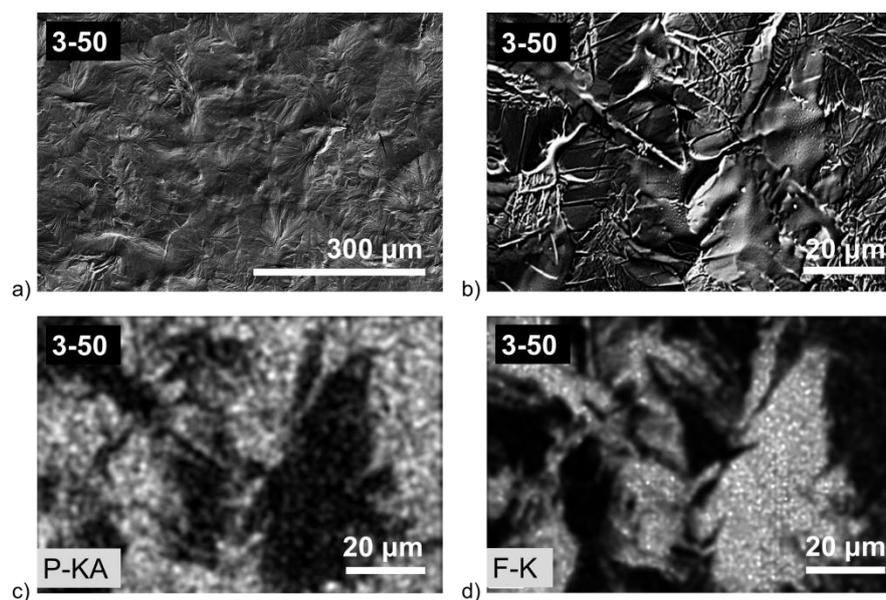


Abb. 3.51: a) und b) SEM-Aufnahme in unterschiedlicher Vergrößerung, c) EDS Phosphor-*Hypermapping* und d) EDS Fluor-*Hypermapping* für **3-50**. Elementreiche Phasen erscheinen dabei hell, elementarme Bereiche dunkel.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Da Polymer und Additiv Phosphor- bzw. Fluor als diskriminierende Elemente tragen, ist es durch ein elementspezifisches Phosphor- bzw. Fluor-Mapping via EDS-Analytik in Abbildung 3.51 b) möglich, die beiden Mikrophasen zu identifizieren. P- bzw. F-reiche Segmente erscheinen dabei hell, P- bzw. F-arme Bereiche dunkel. Abbildungen 3.51 c) und d) bilden das Negativ des jeweils anderen, sodass die glatten Bereiche dem fluorhaltigen PFSA-Polymer, die nadelartigen Reliefstrukturen dem eingesetzten Additiv *p*-6PA-HPB zugeordnet werden können. Es findet eine vollständige Entmischung beider Phasen auf μm -Ebene statt. Eine homogene Verteilung von *p*-6PA-HPB in dem PFSA-Polymer ist somit nicht möglich, da das stark polare Additiv und das durch das Teflon[®]-artige Polymerrückgrat ausgeprägt hydrophobe Polymer eine hohe Inkompatibilität aufweisen.

Das 1D-WAXS-Diffraktogramm zeigt einen dominierenden Polymer-*Halo* hoher Intensität für die Kompositmembran mit wenigen, strukturlosen und breiten Reflexen bei $2\theta = 14.5^\circ$, 16.0° , 17.3° sowie 29.0° , die sich mit dem Additiv *p*-6PA-HPB korrelieren lassen (rot unterlegt in **Abb. 3.52**). Es wird dabei angenommen, dass die eingesetzte HPB-Menge von 20 Gew.-% zu gering ist, um die Kristallinität des amorphen PFSA-Polymers merklich zu erhöhen.

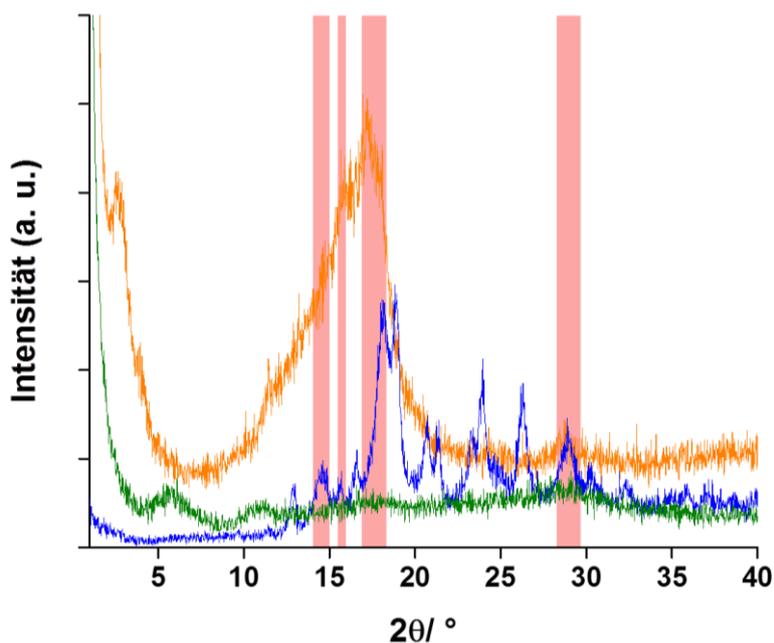


Abb. 3.52: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramm, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, für die *p*-6PA-HPB/ PFSA-Kompositmembran **3-50** (-), die PFSA-Referenzmembran **3-49** (-) sowie das Additiv *p*-6PA-HPB **3-6** (-). Die korrespondierenden Reflexe für **3-50** und **3-6** sind dabei farbig (rot) hervorgehoben.

3.3.4.3 Protonenleitfähigkeit

Die vergleichenden Protonenleitfähigkeitsmessungen für die Kompositmembran **3-50** mit den Referenzmaterialien **3-49**, *p*-6PA-HPB und Nafion® 117 oberhalb von 100°C unter 1 bar Wasserdampfatosphäre sind in Abbildung 3.53 dargestellt.

Die reine PFSA-Membran wurde dabei für eine bessere Vergleichbarkeit mit **3-50** sowohl unkonditioniert als auch klassisch-säurekonditioniert vermessen. Diese Konditionierung einer PFSA-Membran besteht dabei in einer Aktivierung in 10%iger HNO₃-Lösung für mindestens 3 h bei 90°C, einer Neutralisation in destilliertem H₂O für 1 h bei 90°C sowie einem abschließenden Spülen mit destilliertem Wasser (~ pH 7) und dient der Optimierung der Leitfähigkeit sowie der Minimierung von auftretender Faltenbildung in der Membran wie auch der Erniedrigung des elektrischen Materialwiderstandes. Da *p*-6PA-HPB hohe Löslichkeit in aciden, wässrigen Solventien besitzt und diese Konditionierung somit zu einem vorzeitigen Auswaschen des Additives führen würde, wurde die Kompositmembran in ihrem unkonditionierten Ausgangszustand belassen.

Die impedanzspektroskopischen Messungen zeigen, dass die Leitfähigkeit der unkonditionierten PFSA-Membran **3-49** durch das Einbringen von 20 Gew.-% *p*-6PA-HPB um den Faktor 1.8 von $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ auf etwa $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 120°C gesteigert werden kann, was auf einen synergistischen Effekt eines kooperativen Protonentransportes zwischen Phosphon- und Sulfonsäuregruppen hindeutet.

Durch die Konditionierung von **3-49** steigen die Leitfähigkeitswerte sprunghaft auf $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 120°C und liegen damit in einem vergleichbaren Bereich mit dem Referenzpolymer Nafion® 117. Eine Säurekonditionierung an **3-50** ist, wie oben beschrieben, für die Kompositmembran jedoch nicht möglich. **3-50** zeigt in Analogie zu einem PFSA-Typ-Polymer einen wasserbasierten Vehikelmechanismus, bei dem die Protonenleitfähigkeit mit steigender Temperatur und damit einhergehendem, sinkendem Befeuchtungsgrad kontinuierlich abnimmt. In sehr hohen RH-Wertbereichen bis etwa 50% RH übersteigt die Leitfähigkeit des Komposites die Werte von *p*-6PA-HPB, der Schnittpunkt liegt dabei mit $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei etwa 130°C und nimmt bis 150°C um den Faktor drei ab. Durch die Additivierung ist es somit nicht möglich, den für *p*-6PA-HPB charakteristischen RH-Wert-unabhängigen, *Grotthuss*-artigen Protonentransport auf das PFSA-Polymer zu übertragen.

Unter Einbeziehung der EDS-Ergebnisse lässt sich diese nur schwache Ausprägung eines kooperativen Protonentransportes zwischen Phosphon- und Sulfonsäuren durch die Mikrophasenseparation der beiden Ausgangsmaterialien begründen. Es wird dabei angenommen, dass die beobachtete vollständige Entmischung in zwei voneinander getrennten Protonentransportwegen resultiert. Ein synergistischer Mechanismus zwischen Phosphon- und Sulfonsäuregruppen kann somit nur an den Phasengrenzflächen stattfinden und lässt sich an

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

der oben beschriebenen Erhöhung der Leitfähigkeit für **3-50** in einem direkten Vergleich zu **3-49** (unkonditioniert) verifizieren. Auf Grund des deutlich höheren Volumenanteils an PFSA-Polymer findet die Protonenleitung jedoch bevorzugt über den Vehikelmechanismus der Sulfonsäurefunktionalitäten statt.

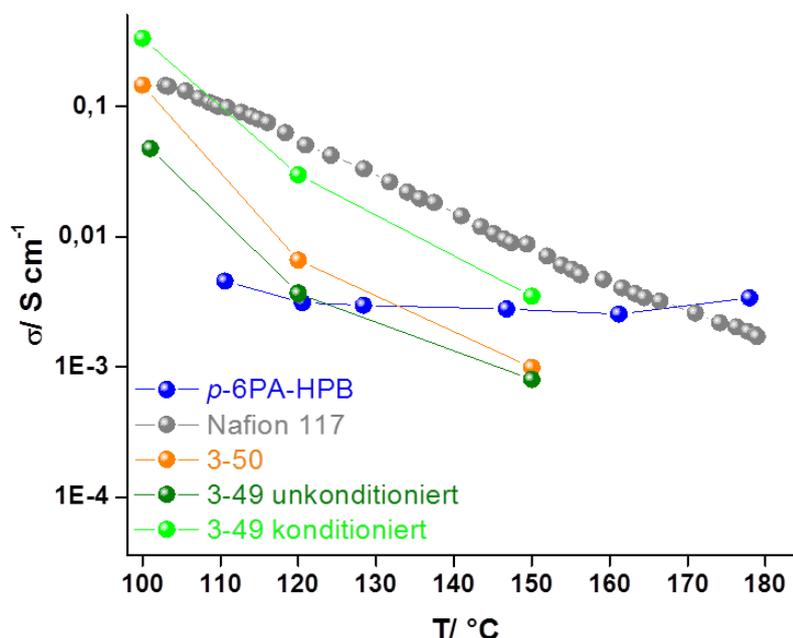


Abb. 3.53: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für p-6PA-HPB (●), Nafion[®] 117 (●) und **3-50** (●) und **3-52** unconditioniert (●) bzw konditioniert (●).

3.3.3.4 Auswaschtests

Das Retentionsverhalten der Kompositmembran **3-50** wurde über quantitative ³¹P *Magic Angle Spinning* (MAS) Festkörper-NMR-Spektroskopie von [REDACTED] untersucht. Über die Ermittlung des Phosphorgehaltes als für das Additiv spezifischen Elementes kann dabei auf den Gehalt an eingelagertem p-6PA-HPB rückgeschlossen werden, wobei der bekannte Anfangsgehalt von 20 Gew.-% Additiv als Kalibrationswert für die ³¹P-MAS-NMR-Methode verwendet wurde.

Die Membran wurde anschließend für a) 1 h bei RT, b) 12 h bei RT sowie c) 1 h bei 100°C in destilliertem Wasser gerührt und nach Ablauf der jeweiligen Zeitdauer der NMR-spektroskopischen Bestimmung unterzogen. Durch Integration der unter dem für p-6PA-HPB charakteristischen Phosphonsäurepeak bei etwa 18 ppm liegenden Flächen konnte die nach den Auswaschtests in der Membran verbleibende Additivmenge in Gew.-% berechnet werden. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 3.54 dargestellt.

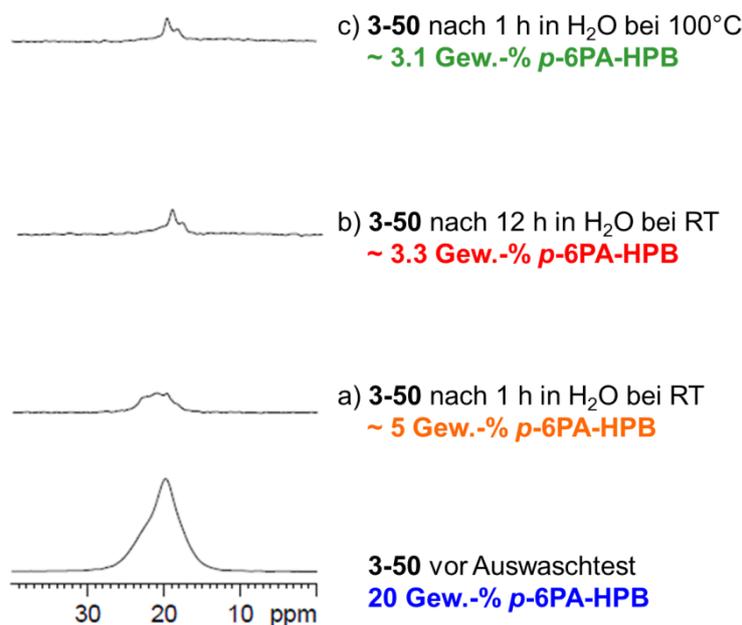


Abb. 3.54: Quantitative ³¹P MAS Festkörper-NMR-Spektroskopie an **3-50** vor und nach Auswaschtests in H₂O nach a) 1 h bei RT, b) 12 h bei RT und c) 1 h bei 100°C sowie die Berechnung des in der Kompositmembran verbleibenden *p*-6PA-HPB-Gehaltes.

Die Kompositmembran verliert bereits nach 1 h vollständiger Immersion in Wasser bei RT etwa 75% ihres eingelagerten Additives und zeigt somit ein mäßiges Retentionsverhalten. Durch eine Verlängerung der Auswaschdauer um den Faktor zwölf werden jedoch nur noch weitere 1.7 Gew.-% *p*-6PA-HPB desorbiert, was auf das Vorhandensein einer nicht-kovalenten Wechselwirkung zwischen den molekular-angebundenen H₂PO₃-Funktionalitäten des Additives und den Sulfonsäuregruppen des Polymers schließen lässt. Eine drastische Temperaturerhöhung von RT auf 100°C über eine Zeitspanne von 1 h bewirkt dabei einen nahezu identischen Additivverlust, wie bei RT für 12 h beobachtet werden konnte. Durch das Aufbringen von thermischer Energie wird somit die Wechselwirkung zwischen Polymer und Additiv signifikant geschwächt.

3.3.5 Mischungen von *p*-6PA-HPB mit säuredotiertem PBI

3.3.5.1 Herstellung einer *p*-6PA-HPB/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran (50:50) **3-52**

Die Synthese der *p*-6PA-HPB/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran **3-52** erfolgte durch Additivierung des kommerziell erhältlichen fumion[®] AP-PBI-Polymers (**3-51**) (M_w > 85.000 g/mol), einem meta-verknüpften Standard-PBI der Firma [REDACTED], in Phosphorsäure. PBI und 50 Gew.-% *p*-6PA-HPB wurden dabei in konzentrierter H₃PO₄ bei 150°C unter Rühren gelöst, nach 3 h Reaktionszeit auf Glas ausgegossen und die hochviskose Polymerlösung über Nacht bei RT, dann für weitere 12 h bei 50°C zu einem gleichmäßigen Film ausgehärtet (**Abb. 3.55**).

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Die Darstellung einer säuredotierten Referenz-PBI-Membran **3-53** wurde in analoger Weise durch Lösen des Polymers **3-51** in heißer Phosphorsäure, Ausgießen und Trocknung durchgeführt. Während es sich bei der Referenzmembran um ein braunes, transparentes Material handelte (4 x 4 cm, 120 µm Dicke), wurde das Komposit nach der Trocknung als brauner, opaker Film (4 x 4 cm, 150 µm Dicke) mit sichtbaren kristallinen Bereichen des eingelagerten Additives erhalten.

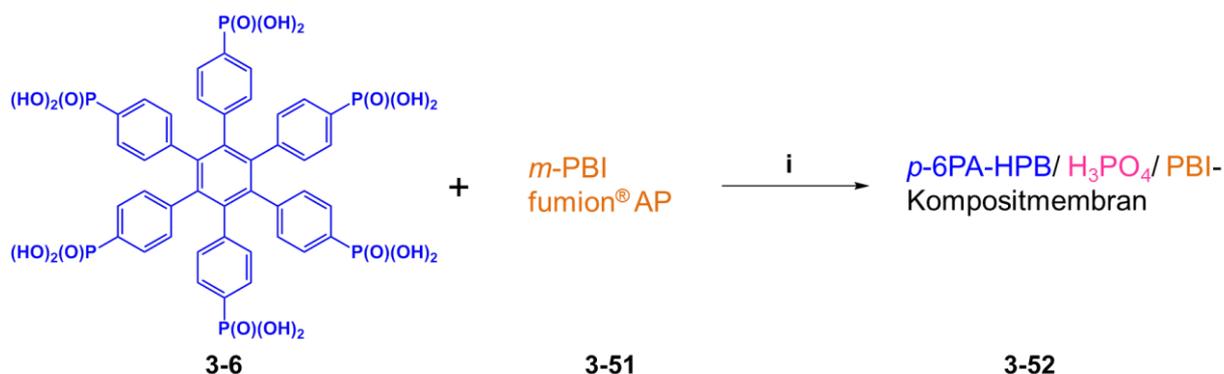


Abb. 3.55: Syntheseroute für eine *p*-6PA-HPB/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran **3-52**: i) konz. H₃PO₄, 3 h, 150°C, Ausgießen Glas 150°C, Trocknung 14 h, RT und 12 h, 50°C.

3.3.5.2 Morphologie und Kristallinität

Die CLSM-Untersuchung der PBI-Referenzmembran **3-53** zeigt in der Transmissionsaufnahme ein transparentes, weitgehend homogenes Material. Der Film weist vereinzelte Blasen im sub-µm-Bereich als kleinere Irregularitäten auf, die vermutlich durch Trocknungseffekte verursacht wurden. Die vergleichende Aufnahme der Kompositmembran **3-52** belegt eine gleichmäßige Verteilung des Additives *p*-6PA-HPB in dem PBI-Film. Die Einzelkristallite des Additives weisen dabei eine regelmäßige, rechteckige Form mit einer Kantenlänge von etwa 40 µm bei einer lateralen Ausdehnung von unter 10 µm auf (**Abb. 3.56**).

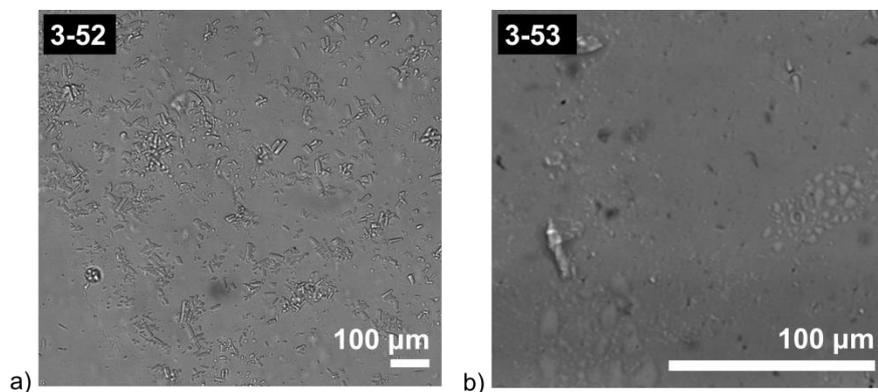


Abb. 3.56: CLSM-Aufnahmen von a) *p*-6PA-HPB/ H₃PO₄/ PBI-Komposit **3-52** und b) PBI-Referenz **3-53**.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

Die SEM-Visualisierung der Kompositmembran ermöglicht eine vergrößerte Aufnahme der rauen Oberfläche der eingelagerten *p*-6PA-HPB-Kristallite. Über ein elementspezifisches Kohlenstoff- bzw. Stickstoff-*Mapping* via EDS-Analytik können die würfelförmigen Objekte, von denen drei ausgewählte Kristallite blau eingerahmt wurden, als *p*-6PA-HPB identifiziert werden (**Abb. 3.57 a**). Elementreiche Segmente erscheinen dabei rot bis weiß, wohingegen elementarme Bereiche blau bis schwarz koloriert sind. Abbildung 3.57 b) belegt durch die rote Einfärbung der Kristallitwürfel den für das Additiv charakteristischen, erhöhten Kohlenstoffgehalt in einem direkten Vergleich zu dem grün-blau kolorierten, orange-eingerahmten PBI-Segment. Das N-*Hypermapping* erfolgt elementspezifisch für den stickstoffhaltigen Imidazol-Grundkörper der PBI-Membran und zeigt in dem orange-eingerahmten Bereich einen erhöhten N-Gehalt, wohingegen die würfelförmigen, blau-eingerahmten *p*-6PA-HPB-Kristallite dunkelblau bis schwarz und somit stickstofffrei vorliegen (**Abb. 3.67 c**).

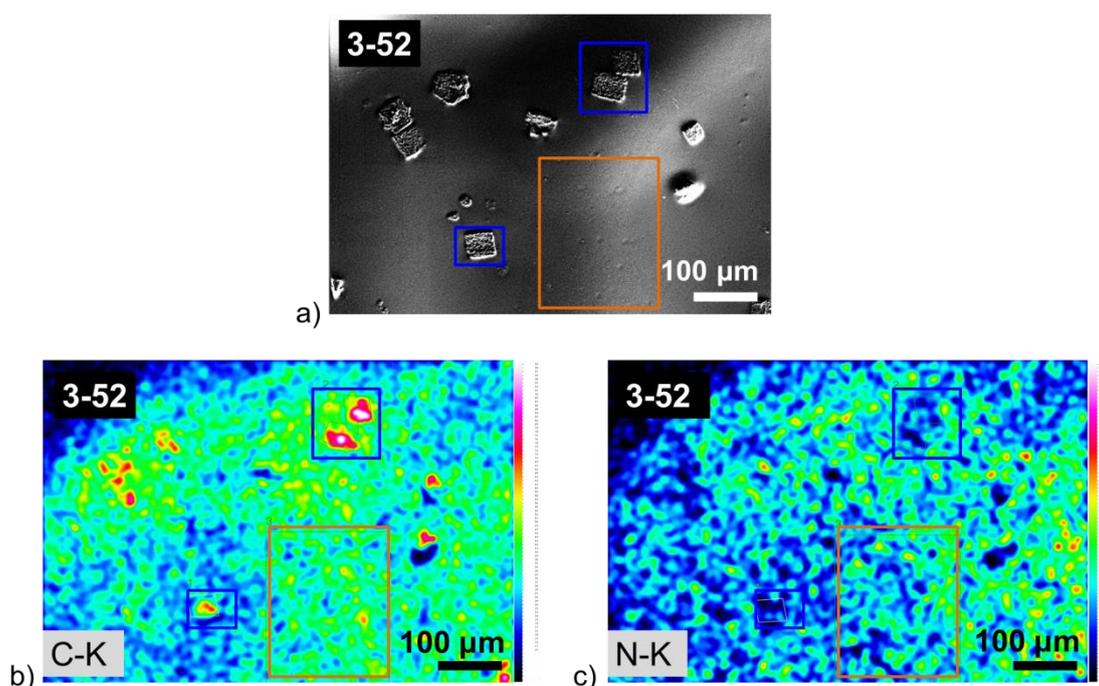


Abb. 3.57: a) SEM-Aufnahme, b) EDS Kohlenstoff-*Hypermapping* und c) EDS Stickstoff-*Hypermapping* für **3-52**. Elementreiche Segmente erscheinen dabei rot bis weiß, elementarme Bereiche blau bis schwarz. Ausgewählte Additivkristallite wurden für eine bessere Übersicht blau, ein exemplarischer Ausschnitt aus der PBI-Membran orange umrahmt.

Die vergleichenden 1D-WAXS Pulverdiffraktogramme von **3-52**, **3-53** und *p*-6PA-HPB zeigen für das Komposit in Analogie zu der PBI-Referenzmembran einen strukturlosen, breiten Polymer-*Halo* geringer Intensität und somit eine vollständig amorphe Struktur. Eine Reflexkorrelation zwischen der Kompositmembran und dem reinen Additiv *p*-6PA-HPB ist in diesem Fall nicht möglich (**Abb. 3.58**).

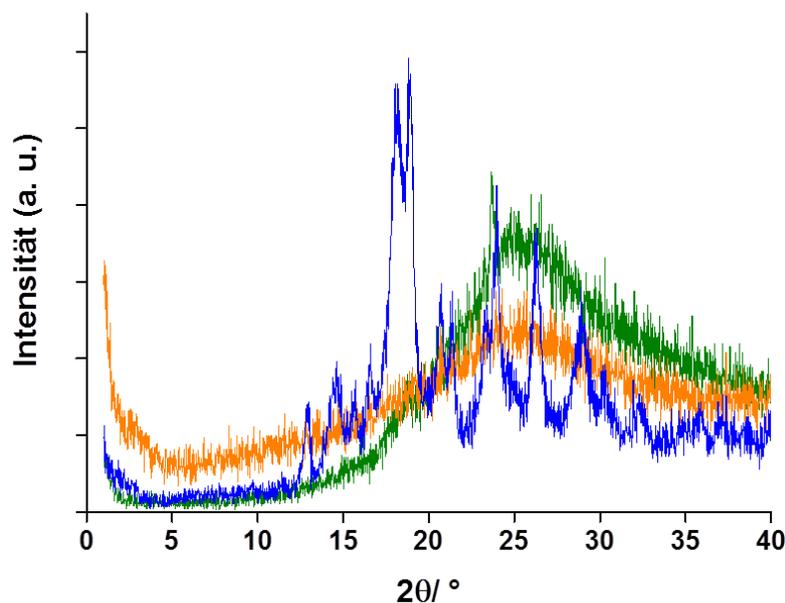


Abb. 3.58: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramm, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, für die *p*-6PA-HPB/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran **3-52** (-), die PBI-Referenzmembran **3-53** (-) sowie das Additiv *p*-6PA-HPB **3-6** (-).

3.3.5.3 Protonenleitfähigkeit

Die vergleichenden Protonenleitfähigkeitsmessungen für die Kompositmembran **3-52** mit den Referenzmaterialien **3-53**, *p*-6PA-HPB und Nafion[®] 117 oberhalb von 100°C unter 1 bar H₂O-Atmosphäre zeigen einen signifikanten Leitfähigkeitsanstieg um den Faktor 1.8 auf einen Totalwert von 0.07 S cm⁻¹ durch das Mischen von *p*-6PA-HPB mit säuredotiertem PBI. Die Kurve von **3-52** nähert sich bei etwa 175°C asymptotisch der Leitfähigkeit der PBI-Referenzmembran an. Mit dem Komposit können über den gesamten Temperatur- bzw. RH-Zyklus erstmalig höhere Leitfähigkeitswerte als Nafion[®] 117 erhalten werden (**Abb. 3.59**). Durch die Überbrückung der nicht-leitfähigen Grenzflächen zwischen den einzelnen HPB-Kristalliten mit dem intrinsischen, hoch-mobilen Protonenleiter H₃PO₄ ist es möglich, die Leitfähigkeitswerte des Ausgangsmaterials *p*-6PA-HPB unter Beibehaltung einer invarianten Leitfähigkeit um den Faktor 24 zu steigern. Diese resultierenden sehr hohen σ -Werte lassen sich dabei unter der Annahme eines synergistischen Protonentransportes zwischen den molekular-angebundenen Phosphonsäuren und mobilen Phosphorsäure-Molekülen in der PBI-Membran erklären. Die in Analogie zu dem Referenzmaterial *p*-6PA-HPB von externen Einflüssen wie Temperatur und relativer Luftfeuchte unabhängige, über einen Temperaturbereich von 115°C bis 180°C konstante Protonenleitfähigkeit lässt dabei auf einen *Grotthuss*-artigen Protonentransport innerhalb des Komposites schließen.

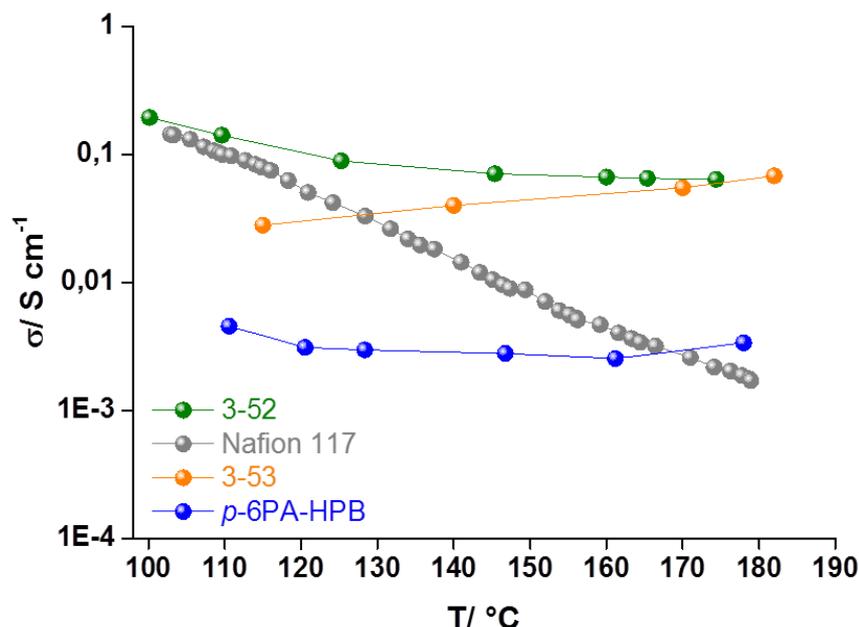


Abb. 3.59: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für **3-52** (●), Nafion[®] 117 (●) und **3-53** (●) und *p*-6PA-HPB (●).

Um tiefere Einblicke in den in dem Kompositmaterial vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismus zu gewinnen, wurden Protonenleitfähigkeitsmessungen von **3-52**, **3-53** und dem Referenzpolymer Nafion[®] 117 bei 55°C mit abnehmendem RH-Wert durchgeführt, um die Korrelation zwischen Leitfähigkeit und relativer Feuchte bei konstanter Temperatur zu untersuchen. **3-52** weist dabei bis 40% RH eine zu Nafion[®] 117 analoge Geradensteigung mit einer jedoch um den Faktor fünf höheren Leitfähigkeit auf und zeigt somit bei sehr hohen Befeuchtungsgraden eine minimale σ -Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte. Während die Kurve von Nafion[®] 117 wegen des niedrigen Wassergehaltes unterhalb von 40% RH stark abfällt, weist die Kompositmembran hingegen nur einen geringen, linearen Abfall auf (vgl. hierzu die extrapolierten Steigungen in **Abb. 3.60**), was darauf hindeutet, dass der Protonenleitfähigkeitsmechanismus in **3-52** unter geringer Befeuchtung nicht auf einem Vehikel-Mechanismus basiert. Eine vollständig RH-Wert-unabhängige Leitfähigkeit wie in **3-53** wird mit dem Kompositmaterial nicht erreicht, jedoch eine signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit von 0.018 S cm⁻¹ für das säuredotierte PBI-Material auf 0.1 S cm⁻¹ für **3-52** exemplarisch bei 60% RH. Der extrapolierte Schnittpunkt beider Leitfähigkeitskurven liegt etwa bei 5% relativer Luftfeuchte, sodass geschlossen werden kann, dass in dem Kompositmaterial **3-52** ein vornehmlich *Grotthuss*-artiger Protonentransport mit geringen Anteilen eines wasserbasierten Vehikel-Mechanismus bei sehr hohen RH-Werten vorliegt.

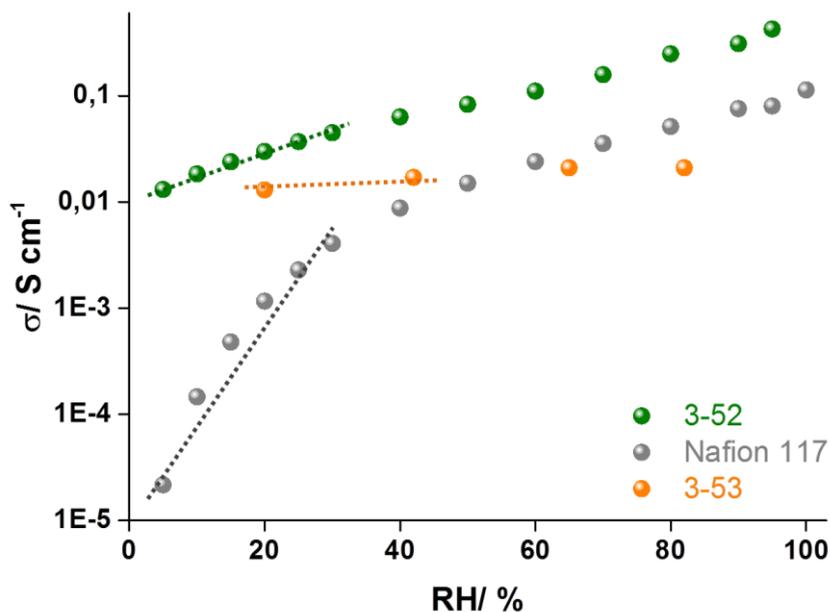


Abb. 3.60: Plots der Protonenleitfähigkeit für **3-52** (●), **3-53** (●) und Nafion[®] 117 (●) bei 55°C mit sinkendem RH-Wert und vergleichende Extrapolation der Kurvensteigungen unterhalb von 50% RH für alle Materialien.

3.3.5.4 Auswaschtests

Die *p*-6PA-HPB-Retentionsfähigkeit der hergestellten Kompositmembran **3-52** wurde über ¹H-Flüssig-NMR-Spektroskopie untersucht. Da die Kompositmembran neben dem Additiv *p*-6PA-HPB ebenfalls freie Phosphorsäure als ³¹P-Nukleus enthält, ist eine Differenzierung über ³¹P-Festkörper-NMR auf Grund der großen Signalbreite beider Spezies in diesem Fall nicht möglich.

Alternativ wurde die Membran für a) 1 h bei RT bzw. b) 12 h bei RT in D₂O gerührt, und die wässrigen Lösungen nach Ablauf der jeweiligen Zeitdauer qualitativ auf die für *p*-6PA-HPB charakteristischen Signale im Aromatenbereich zwischen 6 und 8 ppm via ¹H NMR-Spektroskopie untersucht. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Abbildung 3.61 dargestellt.

Bis zu einer Immersionszeit von 1 h lassen sich keine Signale von *p*-6PA-HPB detektieren, erst bei einer Verlängerung der Auswaschzeit auf 12 h sind Aromaten-Signale sehr geringer Intensität zu erkennen, die sich mit dem Referenzspektrum korrelieren und somit als das Additiv **3-6** identifizieren lassen.

Die Kompositmembran zeigt somit ein ausgezeichnetes Retentionsvermögen in Bezug auf ein mögliches Auswaschen des eingelagerten Additives, was durch das Ausbilden eines rigiden H-Brücknetzwerkes zwischen der freien H₃PO₄, den Imidazoleinheiten des PBI und den Phosphonsäurefunktionalitäten von *p*-6PA-HPB begründet werden kann.

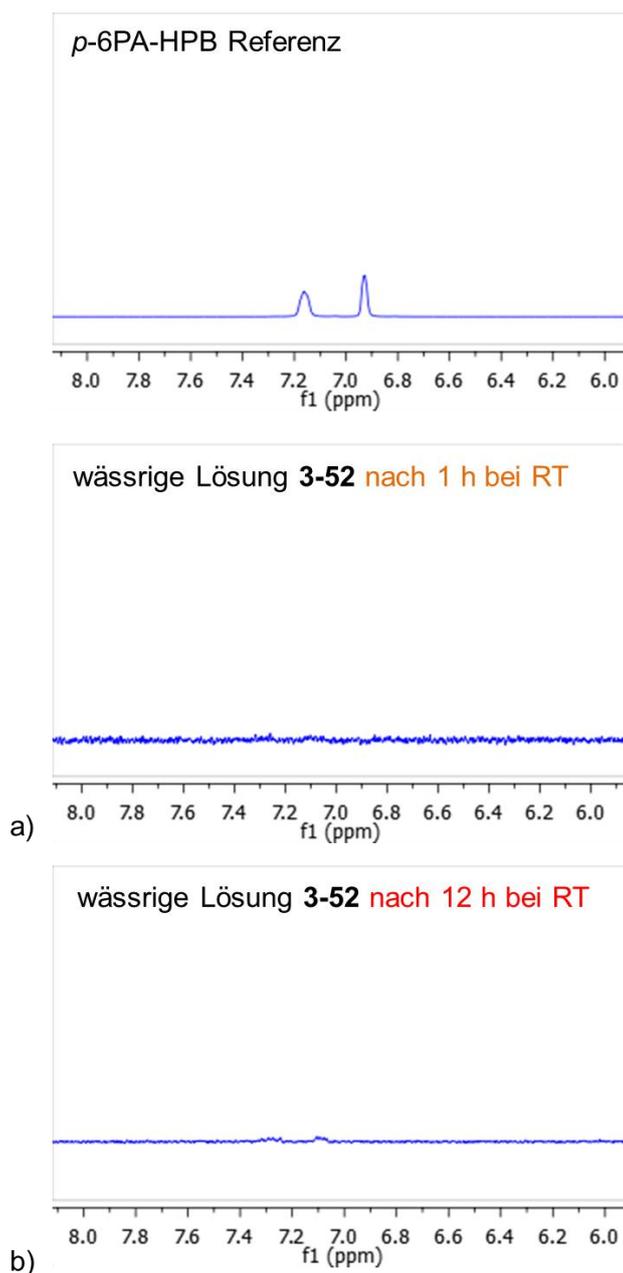


Abb. 3.61: Qualitative ¹H-Flüssig-NMR-Spektroskopie an dem Referenzmaterial *p*-6PA-HPB sowie an D₂O-Lösungen von **3-52** nach Auswaschtests über a) 1 h bei RT und b) 12 h bei RT.

3.3.6 Zusammenfassung

Es wurden drei unterschiedliche Mischungsstrategien von *p*-6PA-HPB mit a) PVPA, b) einem PFSA-Typ-Polymer und c) einer phosphorsäuredotierten PBI-Membran vorgestellt, um ein protonenleitendes Kompositmaterial mit einer vollständigen Immobilisierung des löslichen Additives **3-6** zu erhalten:

a) Kritisch betrachtet, führt das Einbringen von *p*-6PA-HPB in die stark polare PVPA-Polymermembran in einem direkten Vergleich zu den Ausgangsverbindungen zwar zu einem signifikanten Anstieg der Leitfähigkeit und einem Protonentransport, der deutlich geringere Ab-

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

hängigkeit von der realtiven Luftfeuchte aufweist, aber die Zielvorgabe einer vollständigen Immobilisierung von *p*-6PA-HPB kann auf Grund der Instabilität der Polymerbasis bei hohen RH-Werten nicht erfüllt werden.

b) Für die *p*-6PA-HPB/ PFSA-Kompositmembran **3-50** lässt sich feststellen, dass sowohl über impedanzspektroskopische Messungen als auch die diskutierten Auswaschtests an **3-50** Merkmale eines kooperativen Protonentransportes bzw. synergistische Wechselwirkungen zwischen Phosphon- und Sulfonsäuregruppen experimentell belegt werden konnten, aber auch wie für den Fall des Mischens von *p*-6PA-HPB mit PVPA (*Kapitel* 3.3.3) keine vollständige Immobilisierung des Additives erreicht wurden. Im Gegensatz zu PVPA handelt es sich bei dem PFSA-Polymer **3-49** jedoch um ein hydrolytisch-stabiles Material, das über einen Zeitraum von bis zu 12 h vollständiger Wasserimmersion etwa 3 Gew.-% *p*-6PA-HPB in seiner Struktur einzuschließen vermag.

c) Eine nahezu vollständige Immobilisierung unter gleichzeitiger Erhöhung der Protonenleitfähigkeit konnte durch das Einbringen von *p*-6PA-HPB in die säuredotierte PBI-Membran **3-52** erzielt werden. Mit einer Gesamtleitfähigkeit von 0.07 S cm^{-1} können über den untersuchten Temperaturbereich bzw. RH-Zyklus von 100 bis 180°C bzw. 100 bis 5 % relativer Luftfeuchte erstmalig höhere Leitfähigkeitswerte als das Referenzpolymer Nafion[®] 117 erzielt werden. Die in Analogie zu dem Ausgangsmaterial *p*-6PA-HPB invariante, von externen Einflüssen entkoppelte Protonenleitfähigkeit wird dabei durch einen *Grotthuss*-artigen Protonentransport begründet, der auf der Annahme eines synergistischen Transportmechanismus zwischen den molekular-angebundenen Phosphonsäuregruppen und der mobilen H_3PO_4 in der PBI-Membran basiert. Diese nicht-kovalente Wechselwirkung ermöglicht somit eine starke Anbindung der säurehaltigen Verbindungen, garantiert jedoch gleichzeitig eine ausreichend hohe Mobilität, um einen effizienten Protonentransport durch das Polymer zu gewährleisten. Es wird daher angenommen, dass dieses empfindliche Gleichgewicht zwischen Immobilisierung und Mobilität der Additive gerade in den außergewöhnlich hohen Leitfähigkeitswerten der hergestellten Kompositmembran **3-52** begründet liegt.

3.4 Literaturverzeichnis

- [1] L. Jiménez García, *Dissertation, Mainz* **2011**.
- [2] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951.
- [3] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, J. S. Gutmann, V. Enkelmann, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2216.
- [4] T. Rager, M. Schuster, H. Steininger, K. D. Kreuer, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3317.
- [5] A. Suzuki, N. Miyaura, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [6] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412.
- [7] D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. De Feyter, J. M. Lupton, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1410.
- [8] J. Wu, D. Watson, L. Zhang, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 177.
- [9] C. Gerthsen, D. Meschede: *Physik*, 23. überarbeitete Aufl., Springer Verlag, Berlin/Heidelberg **2006**.
- [10] J. Beckmann, R. Rüttinger, T. Schwich, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3271.
- [11] G. B. Hix, V. Caignaert, J. M. Rueff, L. Le Pluart, J. E. Warren, P. A. Jaffres, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 208.
- [12] K. M. E. Jones, A. H. Mahmoudkhani, B. D. Chandler, G. K. H. Shimizu, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 303.
- [13] M. Mehring, M. Schurmann, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 837.
- [14] M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 3240.
- [15] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy* **2007**, *107*, 507.
- [16] U. Kolb, G. Matveeva, *Z. Kristallogr.* **2003**, *218*, 259.
- [17] U. Kolb et al. in *Electron Crystallography*, Weinrich et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, NATO ASI Series E: Applied Sciences, **2005**, *211*, 421 - 433 u. 411 - 420.
- [18] U. Kolb, K. Büscher, C. Helm, A. Lindner, A. F. Thünemann, M. Menzell, M. Higuchi, D. G. Kurth, *PNAS* **2006**, *103*, 10202.
- [19] M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele, B. Bueken, J. M. Dieterich, T. Reimer, U. Kolb, D. de Vos, N. Stock, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10519.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

- [20] K. D. Kreuer, *Proton conductors-Solid membranes and gels-Materials and devices* **1992**, edited by Philippe Colomban, Cambridge University Press, 409.
- [21] C. H. Lee, H. B. Park, Y. M. Lee, R. D. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 7617.
- [22] M. Ciureanu, S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine, *Catalysis Today* **2003**, *82*, 195.
- [23] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, *Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications, 2nd Edition* **2005**, edited by Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley and Sons, 1.
- [24] S. Schauff, *Dissertation, Mainz* **2007**.
- [25] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637.
- [26] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29.
- [27] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 456.
- [28] S. M. Haile, C. R. I. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boysen, T. Uda, *Faraday Discussions* **2007**, *134*, 17.
- [29] H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764.
- [30] K. Funke, *Solid State Ionics* **1986**, *18*, 183.
- [31] K. Funke, R. Hoppe, *Solid State Ionics* **1990**, *40*, 200.
- [32] B. Bingöl, *Dissertation, Mainz* **2007**.
- [33] M. Schuster, C. C. de Araujo, V. Atanasov, H. T. Andersen, K. D. Kreuer, J. Maier, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3129.
- [34] A. Kaltbeitzel, S. Schauff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W. H. Meyer, H. W. Spiess, *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 469.
- [35] K. D. Kreuer, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610.
- [36] A. Y. Garner, E. C. Chapin, P. M. Scanlon, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 532.
- [37] A. C. Grimsdale, J. Wu, K. Müllen, *Chem. Commun.* **2005**, 2197.
- [38] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [39] A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1747.
- [40] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681.
- [41] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 138.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

- [42] D. Lubczyk, M. Grill, M. Baumgarten, S. R. Waldvogel, K. Müllen, *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 102.
- [43] T. M. Miller, T. X. Neenan, R. Zayas, H. E. Bair, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1018.
- [44] R. E. Bauer, C. G. Clark, K. Müllen, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1275.
- [45] T. Marek, K. Süvegh, A. Vértes, A. Ernst, R. Bauer, T. Weil, U. Wiesler, M. Klapper, K. Müllen, *Radiat. Phys. Chem.* **2003**, *67*, 325.
- [46] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Pötschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. Lindner, K. Saalwächter, *J. Lumin.* **2005**, *111*, 225.
- [47] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, M. Ballauff, N. Werner, F. Vögtle, P. Lindner, *Macromol.* **2002**, *35*, 8098.
- [48] K. Harre, G. Wegner, *Polymer* **2006**, *47*, 7312.
- [49] B. Fuckel, G. Hinze, G. Diezemann, F. Nolde, K. Müllen, J. Gauss, T. Basché, *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 144903.
- [50] S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromol.* **1996**, *29*, 5136.
- [51] G. Petekidis, D. Vlassopoulos, P. Galda, M. Rehahn, M. Ballauff, *Macromol.* **1996**, *29*, 8948.
- [52] S. Rosenfeldt, N. Dingenouts, D. Pötschke, M. Ballauff, A. J. Berresheim, K. Müllen, P. Lindner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 111.
- [53] J. Qu, N. G. Pschirer, D. Liu, A. Stefan, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 528.
- [54] U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, F. Morgenroth, G. Lieser, K. Müllen, *Macromol.* **2000**, *34*, 187.
- [55] T.-T.-T. Nguyen, M. Baumgarten, A. Rouhanipour, H. J. Räder, I. Lieberwirth, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4183.
- [56] M. Hanack, F. Massa, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 661.
- [57] W. Dilthey, S. Henkels, A. Schaefer, *Ber. dtsh. chem. Gesell. (A and B Series)* **1938**, *71*, 974.
- [58] W. Dilthey, W. Schommer, W. Höschen, H. Dierichs, *Ber. dtsh. chem. Gesell. (A and B Series)* **1935**, *68*, 1159.
- [59] W. Dilthey, G. Hurtig, *Ber. dtsh. chem. Gesell. (A and B Series)* **1934**, *67*, 495.

3 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

- [60] W. Dilthey, G. Hurtig, *Ber. dtsh. chem. Gesell. (A and B Series)* **1934**, 67, 2004.
- [61] W. Dilthey, W. Schommer, O. Trösken, *Ber. dtsh. chem. Gesell. (A and B Series)* **1933**, 66, 1627.
- [62] G. Vives, G. Rapenne, *Tetrahedron* **2008**, 64, 11462.
- [63] R. Stangenberg, *Dissertation, Mainz* **2013**.
- [64] B. Bingöl, *Dissertation, Mainz* **2007**.
- [65] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *J. Membr. Sci.* **2003**, 226, 169.
- [66] A. L. Schwan, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 218.
- [67] A. K. Bhattacharva, G. Thyagaraian, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 415.
- [68] M. Kastler, W. Pisula, R. J. Davies, T. Gorelik, U. Kolb, K. Müllen, *small* **2007**, 3, 1438.
- [69] J. Pawley (editor), *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, **2006**, 3rd ed., Berlin, Springer.
- [70] B. Amos, G. McConnell, T. Wilson, *Confocal microscopy in Comprehensive Biophysics*, E. Egelman (editor), **2012**, Amsterdam, Elsevier.
- [71] G. Cox, C. J. Shappard, *Practical limits of resolution in confocal and non-linear microscopy in Microscopy research and technique*, **2004**, Band 63, Nr. 1, S. 18 - 22.
- [72] S. Wilhelm, B. Gröbler, M. Gluch, H. Heinz, *Die konfokale Laser Scanning Mikroskopie*, **2003**, 09/03 Auflage, Carl Zeis Mikroskopsysteme, Jena.

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

4.1 Allgemeine Eigenschaften von Metall-Organischen Netzwerken

Metall-Organische Netzwerke lassen sich als poröse, kristalline Materialien definieren, die aus metallischen Knotenpunkten, den sog. Konnektoren oder *Secondary Building Units* (SBUs), und organischen Molekülen (Linkern) als Verbindungselementen zwischen den Metallionen aufgebaut sind (**Abb. 4.1**).^[1]

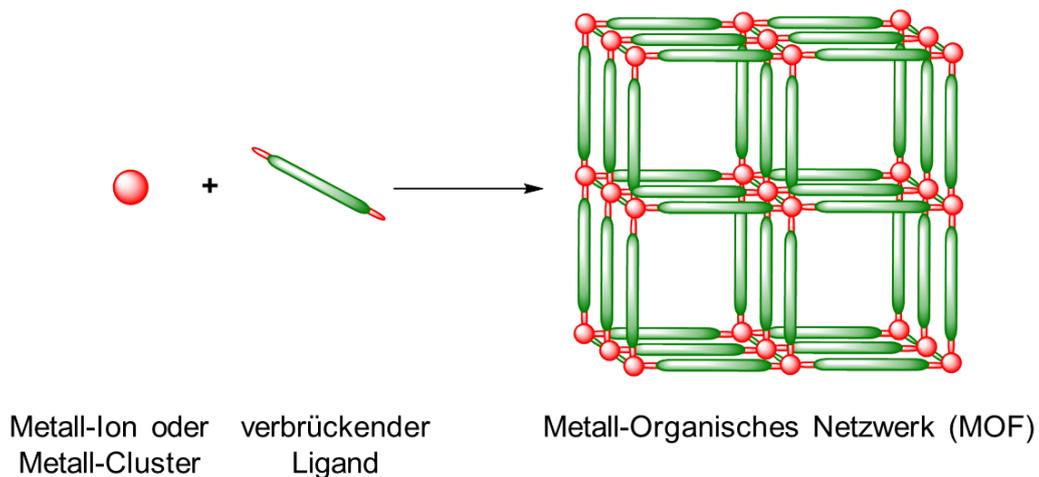


Abb. 4.1: Allgemeines Schema für die Synthese eines Metall-Organischen Netzwerkes.

In der Literatur werden diese Verbindungen ohne scharfe Trennung als Metall-Organische Gerüste (MOFs), Koordinationspolymere, organisch-anorganische Hybridmaterialien oder Zeolith-Analoga geführt.^[2-6] Klassifiziert werden die Netzwerke gemäß ihrer Zusammensetzung wie der Geometrie des verwendeten Linkers und Konnektors (**Abb. 4.2**).^[7,8] Als Konnektoren werden Übergangsmetallkationen verwendet, deren Koordinationszahl von zwei bis sieben je nach verwendetem Metall und seinem Valenzzustand variiert.^[9]

Über die Wahl des Linkers können die Netzwerk-Bindungsstärke sowie -geometrie selektiv eingestellt werden^[9], mögliche Ligandenklassen sind nachfolgend aufgeführt:

- Anorganische Liganden: Halogenide oder Cyanometalle,
- neutrale organische Liganden,
- anionische organische Liganden oder
- kationische organische Liganden

Wegen ihrer porösen Eigenschaften und der Möglichkeit eines rationalen Designs ihrer Struktur liegen die Anwendungsgebiete von metallorganischen Netzwerken vor allem in Gasspeicherung, Stofftrennung, Sensorik und Katalyse.

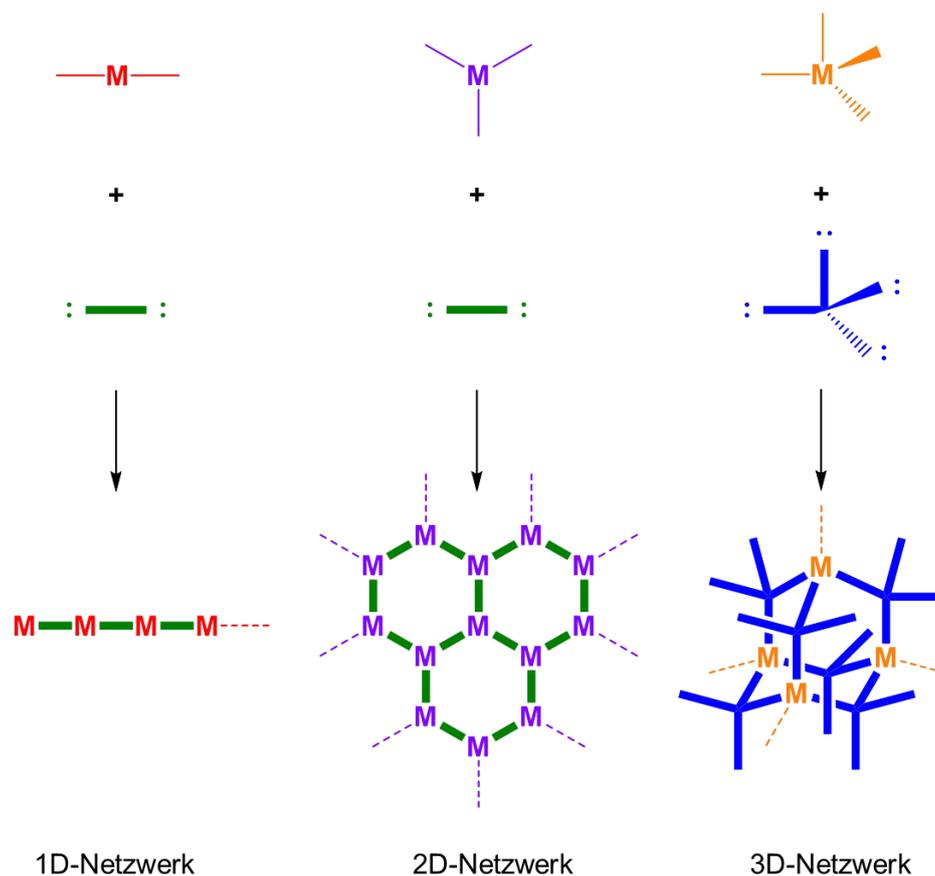


Abb. 4.2: Unterschiedliche Netzwerkdimensionen in Abhängigkeit von Metall- und Linkergeometrie.

4.2 Carbonsäurebasierte Metall-Organische Netzwerke

In den letzten beiden Jahrzehnten wurden zahlreiche carbonsäurefunktionalisierte MOFs synthetisiert und charakterisiert, deren Linkereinheit auf Dicarbonsäuren oder polyfunktionalisierten Carbonsäuren basierten.

Yaghi *et al.* gelang die Darstellung einkristalliner, poröser Materialien, in denen die Porengrößen selektiv über die Wahl der Dicarbonsäure eingestellt werden konnten.^[10,11] Diese Verbindungen wurden als potentielle, kommerziell einsetzbare Gasspeicher für Wasserstoff und Methan gehandelt, ein praktischer Einsatz konnte jedoch auf Grund ihrer chemischen Instabilität nicht realisiert werden.^[2,6,12-14] An den beiden literaturbekannten carbonsäurebasierten Systemen $Zn_4O(BDC)_3$ (BDC = 1,4-Benzoldicarboxylat) und $Mn_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8]_2$ (BTT = 1,3,5-Benzoltristetrazolat) konnte beispielsweise gezeigt werden, dass sie unter den literaturgeführten MOFs zwar die beste Leistungsfähigkeit als poröse Gasspeicher zeigten, sie sich jedoch an der Luft zersetzten, was sie für jegliche industrielle Anwendungen ungeeignet erscheinen ließ.^[15-17]

Der synthetische Zugang zu offenporigen Netzwerken mit stabilen Metall-Ligand-Bindungen stellt somit ein notwendiges Kriterium dar, um Materialien mit ausreichend hoher chemischer Stabilität zu generieren und auf diese Weise ihr vielversprechendes Anwendungspotential nutzen zu können.

4.3 Phosphonsäurebasierte Metall-Organische Netzwerke

Phosphonsäurefunktionalisierte Verbindungen wurden als Linker für den Aufbau poröser "molekularer Gerüste" erwogen, da Phosphonsäuregruppen im Gegensatz zu ihren Carbonsäureanaloga stabile Koordinationsverbindungen zu einer großen Anzahl von Metallionen eingehen.^[18-21] Bei den resultierenden Metallphosphonaten handelt es sich um äußerst robuste Materialien mit hoher solvothermischer Beständigkeit gegenüber unpolaren und polaren Solventien. Die leichte Zugänglichkeit von Organophosphonaten durch Konversion entsprechender halogenierter Vorläuferspezies eröffnet zusammen mit ihrer Fähigkeit, an zahlreiche Metallkationen zu koordinieren, eine immense Strukturvielfalt resultierender Metallphosphonat-Netzwerke.^[18,22-25] Gemäß den oben diskutierten Charakteristika sind phosphonsäurebasierte MOFs Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten für potentielle Anwendungen als Sorbentien^[26], Ionenaustauscher-Materialien^[27], Ionenleiter^[28] sowie Katalysatoren.^[29,30]

Unter allen literaturbekannten Metallphosphonaten dominieren schichtartige Strukturen, in denen Aryl- oder Alkylphosphonatmoleküle an Metalloxidschichten koordiniert werden.^[31-34] Die Darstellung dieser mesoporösen Verbindungen erfolgt üblicherweise über die bereits für das Alumosilikat MCM-41 etablierte Syntheseroute unter Verwendung organischer Tensidmoleküle als Template (sog. MCM-Typ-Ansatz).^[35] Eine alternative Herstellungsmethode poröser Materialien wurde von *Dines et al.* verwendet, bei der Organodiphosphonsäure mit einem geeigneten Metallkation zu anorganischen Schichten komplexiert und danach über Alkyl- oder Arylgruppen der Organobisphosphonateinheiten vernetzt wurden.^[36,37]

Da es sich bei der ausbildenden Aggregatstruktur der Phosphonat-Liganden-Gerüste vornehmlich um ein zweidimensionales, schichtartiges Motiv handelt, wurden viele Bestrebungen unternommen, durch chemische Reaktionen zwischen den Schichten a posteriori dreidimensionale Netzwerkporen aufzuspannen.^[38-44] *Vasylyev et al.* nutzten dabei einen dendritischen Tetrakisphosphonatlinker für den Aufbau eines mesoporösen MOFs.^[166] Die erhaltene Verbindung wies eine Oberfläche von $118 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf, war aber amorph.

Die komplexen Koordinationsmodi und möglichen Protonierungszustände einer RPO_3^{2-} -Gruppe sind synthetisch schwierig zu kontrollieren, da das Produkt unmittelbar bei Reaktion von Linker und Konnektor wegen der hohen Bindungsstärke in amorphem Zustand aus-

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

fällt.^[45] Eine Strukturaufklärung dieser Verbindungen über Röntgen- oder Neutronenbeugung ist nicht möglich, da die einzelnen Kristallite vernetzte Aggregate mit hoher Porendispersität ausbilden, die keine langreichweitige Ordnung besitzen.^[25]

Nur für den Fall der kupferbasierten tetraedrischen Organophosphonate konnten semikristalline Strukturen erhalten werden, die jedoch lediglich geringe Mikroporositäten von $198 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufwiesen.^[44]

Wegen der zunehmenden Strukturkomplexität von Organopolyphosphonsäure-Verbindungen beschränken sich die meisten organisch-anorganischen Hybridmaterialien auf den Einsatz von Mono- und Bisphosphonatlinkern, wohingegen die Verwendung ihrer höherfunktionalisierten Homologen noch weitgehend unerforscht ist. *Vaidhyanathan et al.* berichteten kürzlich über die Synthese eines Strontiumphosphonat-Netzwerkes, bei dem das triphosphonsäurefunktionalisierte Molekül Triphenylbenzol (TPB) als Linkereinheit eingesetzt wurde.^[45] Über Einkristallstrukturanalyse konnte für dieses Netzwerk eine kristalline Struktur mit über anorganische Spalten eindimensional-vernetzten, hexagonalen Schichten verifiziert werden. Dieses interpenetrierende Netzwerk resultierte jedoch in einer sehr geringen Oberfläche von nur $146 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Bis dato sind somit alle in der Literatur beschriebenen Versuche, Kristallinität mit hoher Mikroporosität in einem phosphonsäurehaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial zu kombinieren, als nicht-zielführend zu evaluieren. Dennoch ist ausschließlich die Konzeption der Kristallinität als Schlüssel für den Zugang zu hochdefinierten Nanokanälen innerhalb ionischer Netzwerke anzusehen. Denkbar wäre dann, diese regelmäßigen Netzwerkporen als uniforme Mini-Reaktoren in katalytischen Gasdiffusionsprozessen zu nutzen und sie auf diese Weise auch in industriell-relevanten Reaktionen wie der Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen einzusetzen.

4.4 Protonenleitfähigkeit in MOFs

Protonenleitende Eigenschaften von Koordinationspolymeren konnten erstmalig in den späten 1970er Jahren von *Kanda et al.* an dem zweidimensionalen MOF [*N,N'*-bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido]kupfer(II), $[(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{-(dtoa)Cu}]$ belegt werden^[46], stießen jedoch in den darauffolgenden zwanzig Jahren auf wenig wissenschaftliches Interesse. Erst mit den rapiden Entwicklungen in der MOF-Forschung zu Beginn der 1990er Jahre wurden ihre möglichen Anwendungen in Gasspeicherung^[47-49], Separation^[50,51], Katalyse^[52-54] und Magnetismus^[55-57] intensiv untersucht. Darüber hinaus wurde das Potential von MOFs mit den wieder aufgenommenen Forschungsaktivitäten in Brennstoffzellen- und verwandten Applikationen in den letzten Jahren als protonenleitende Materialien evident, da sie präzise entworfene Ge-

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

rüststrukturen mit Poren und Kanälen darstellen, in denen zahlreiche leitende Spezies wie Wassermoleküle eingelagert werden können, um als protonenleitende Pfade zu dienen.

Protonenleitende MOFs können allgemein in zwei Gruppen eingeteilt werden:

- Wasservermittelte, protonenleitende MOFs, die wasserbasierte H-Brückennetzwerke als Protonentransportwege enthalten, sowie
- anhydrierte (oder nicht-wasservermittelte), protonenleitende Gerüststrukturen, die wasserfreie Protonentransportwege aufweisen.

Die Leitfähigkeit von Niedertemperatur-protonenleitenden Materialien basiert dabei auf der Gegenwart von Wassermolekülen, da die H-Brücken-Wechselwirkungen der H₂O-Moleküle eine entscheidende Rolle bei Migration von Protonen zukommt. In wasservermittelten MOFs wird die Struktur des als Protonenleitfähigkeitspfade dienenden H-Brückennetzwerkes üblicherweise von der Geometrie oder Dimensionalität des Gerüsts vorgegeben.

Wie anfangs bereits beschrieben, wurde die erste Protonenleitfähigkeitsuntersuchung an MOFs von *Kanda et al.* an einer Serie von Kupferdithiooxamiden mit einer zweidimensionalen Netzwerkstruktur durchgeführt.^[46,58,59] Unter diesen Verbindungen handelt es sich bei [(HOC₂H₄)₂(dtoa)Cu] um einen Halbleiter, der sowohl elektronische als auch ionische Leitfähigkeit aufweist. Seine Protonenleitfähigkeit konnte auf $5 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei RT und 100% RH bestimmt werden. Obwohl die Gerüststruktur unter vollständiger Immersion in Analogie zu Nafion[®] etwa zehn Wassermoleküle zwischen den zweidimensionalen Schichten einzulagern vermag, fällt ihre Protonenleitfähigkeit bei einer relativen Luftfeuchte von 45% RH um nahezu drei Größenordnungen ab.^[60-64] Zahlreiche Variationen an den obigen Verbindungen wie die Substitution der Hydroxyethyl-Funktion wurden eruiert, und ihr Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit untersucht.^[61-64] Unabhängig von der funktionellen Gruppe wiesen die Derivate jedoch vergleichbare Protonenleitfähigkeit zwischen $10^{-5} - 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ auf. Auch wenn die Leitfähigkeitswerte dieser 2D-MOFs gering in einem direkten Vergleich mit anderen Materialien wie Nafion[®] ausfielen, stellen sie dennoch die erste systematische Untersuchung der Protonenleitfähigkeit an Metall-Organischen Netzwerken dar.

Oxalat-Komplexe divalenter 3d-Metallionen bilden im Allgemeinen 2D-artige Schichtstrukturen aus, die mit steigender Hydrophilie des verwendeten Gegekations eine große Anzahl von H₂O-Molekülen in ihre Struktur inkorporieren können. Die oxalatbasierte, stark hydrophile MOF-Struktur [N(CH₃)₃(CH₂COOH)][FeCr(ox)₃] weist mit einer Protonenleitfähigkeit von $0.8 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 65% RH und RT den bisher höchsten σ -Wert unter den wasserbasierten, protonenleitenden MOFs bei geringen Befeuchtungsbedingungen (< 70% RH) auf. Sie stellt darüber hinaus das erste Beispiel einer über die Hydrophilie der verwendeten Gastmoleküle kontrollierten Wasseraufnahme und damit gleichbedeutend Protonenleitfähigkeit dar.^[65]

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Zweidimensionale, aus phosphonathaltigen Liganden aufgebaute MOFs gelten als vielversprechende Protonenleiter, da die Phosphonat-Einheit drei Sauerstoffatome besitzt, die als Protonenakzeptoren fungieren können.^[66] Die 2D-Schichtverbindung $Zn_3(L)H_2O \cdot 2H_2O$ [$L = (1,3,5\text{-Benzoltriphosphonat})^{6-}$], (PCMOF-3) wurde dabei als potentiell protonenleitendes Material untersucht.^[67] Die an den zentralen Zn-Ionen koordinierten Wassermoleküle weisen dabei in den Raum zwischen den Schichten und führen zusammen mit den mobilen, in das Kristallgitter eingelagerten H_2O -Molekülen zu einer signifikanten Erhöhung der Hydrophilie innerhalb der MOF-Struktur. Die ausgeprägte H-Brückenbildung zwischen den koordinierten bzw. freien Wassermolekülen und den Phosphonat-Sauerstoffatomen garantiert kontinuierliche Kanäle für die Protonenleitung. Die Studien an PCMOF-3 belegten eine Protonenleitfähigkeit von $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ und eine Aktivierungsenergie von 0.17 eV bei RT und 98% RH. Erwartungsgemäß für einen feuchtigkeitsabhängigen Protonenleiter sank die Leitfähigkeit jedoch bei 44% RH auf $4 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ab.

MOFs mit dreidimensional-expandierten Strukturen wurden ebenfalls auf ihre Protonenleitfähigkeit hin untersucht. *Kitagawa et al.* berichteten über eine durch die Inkorporierung verschiedener Ligandenfunktionalitäten kontrollierte Leitfähigkeit, bei der eine signifikante Änderung der protonenleitenden Eigenschaften in der Familie isostruktureller 3D-MOFs, $M(OH)(bdc-R)$ (MIL-53),^[68] [$bdc = 1,4\text{-Benzoldicarboxylat}$; $M = Al$ für $R = H, NH_2, OH$ und $M = Fe$ für $R = (COOH)_2$]^[69] zu beobachten waren (**Tab. 4.1**). Das entscheidende Kriterium, um die Protonenleitfähigkeit in diesem System zu kontrollieren, stellt dabei die Acidität der funktionellen Gruppen dar. Tabelle 4.1 zeigt, dass die pK_s -Werte *meta*-substituierter Benzoesäuren ($R = NH_2, H, OH$ und $COOH$) von 4.74, 4.19, 4.08 bzw. 3.62^[70] in einer direkten Korrelation mit der Reihenfolge der gemessenen Protonenleitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der untersuchten Materialien stehen. Diese Ergebnisse belegen erstmalig, dass die Protonenleitfähigkeit unmittelbar über die Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen innerhalb der Poren einer MOF-Struktur beeinflusst werden kann.

Tabelle 4.1: Protonenleitfähigkeiten bei 298 K und 353 K bei 95% RH und zugehörige Aktivierungsenergien für MIL-53 und seine isostrukturellen Derivate.^[69,70]

Verbindung	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$		E_a / eV	pK_s
	298 K	353 K		
Al(OH)(bdc-H)	$2.3 \cdot 10^{-8}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	0.47	4.19
Al(OH)(bdc-NH ₂)	$2.3 \cdot 10^{-9}$	$4.1 \cdot 10^{-8}$	0.45	4.74
Al(OH)(bdc-OH)	$4.2 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.27	4.08
Fe(OH)(bdc-COOH)	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$0.7 \cdot 10^{-5}$	0.21	3.62

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Hupp *et al.* untersuchten kürzlich die Protonenleitfähigkeit von einem wasserbasierten 3D-MOF (HKUST-1)^[71], aufgebaut aus Cu-Schauflerrädern an den Knotenpunkten und 1,3,5-Benzoltricarboxylat-Linkern.^[72] Jedes Cu-Ion an den Knotenpunkten besitzt dabei eine freie Koordinationsstelle, die zunächst von Solvensmolekülen besetzt sind und gegen eine Vielzahl anderer Lösemittelmoleküle wie Methanol, Ethanol, CH₃CN und Wasser über eine post-synthetische Modifikation ausgetauscht werden können. Die Einlagerung von Wassermolekülen an diesen freien Koordinationsstellen führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit um den Faktor 75 auf etwa $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ unter Methanoldampf bei RT. Auch wenn die Solvensaustauschstudien auf einige Varianten von HKUST-1 beschränkt sind, liefert diese neue Herangehensweise wichtige Informationen, um die Protonenleitfähigkeit in porösen Feststoffen zu beeinflussen.

Obwohl viele Beispiele für wasservermittelte, protonenleitende MOFs existieren, regte ihre niedrige Betriebstemperatur und feuchtigkeitsabhängige Protonenleitung die Forschung an, wasserfreie, protonenleitende Metall-Organische Netzwerke, die in einem höheren Temperaturbereich als die wasserbasierten Systeme von 100 - 250°C eingesetzt werden können, zu entwickeln.

Durch das Ersetzen von Wasser in 2D- oder 3D-MOFs mit kleinen organischen Molekülen wie Pyrazol oder Imidazol konnte eine anwendungstechnisch-interessante Materialklasse mit protonenleitenden Eigenschaften selbst in Abwesenheit von Wasser-Molekülen etabliert werden. Kitagawa *et al.* synthetisierten zwei Imidazol-dotierte MOFs und untersuchten ihre Protonenleitfähigkeit.^[73] Die protonenleitenden, eindimensionalen Kanäle der Verbindungen Al(μ_2 -OH)(1,4-ndc) [1,4-ndc = 1,4-Naphthalindicarboxylat]^[74] sowie Al(μ_2 -OH)(1,4-bcd) [1,4-bcd = 1,4-Benzoldicarboxylat]^[68] wurden mit etwa 0.6 bzw. 1.3 Imidazol-Equivalenten beladen. Ihre Leitfähigkeiten bei RT wurden auf lediglich 10^{-8} bis $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ bestimmt, konnten jedoch bei 120°C auf einen Wert von $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bzw. $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ gesteigert werden.

Durch eine Fortsetzung dieser Studien erhielten Kitagawa *et al.* ebenfalls ein Histamin-beladenes Aluminium-Derivat mit 1.0 Additiv-Equivalenten pro Metallkation,^[75] dessen Protonenleitfähigkeit linear mit steigender Temperatur von $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei RT auf $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C erhöht werden konnte. Die beobachtete Leitfähigkeit für das dotierte MOF lag dabei über dem für die Reinverbindung Histamin gemessenen Wert von $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei 75°C.

Shimizu *et al.* transferierten dieses Konzept auf den sulfonsäurehaltigen Liganden 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-benzoltrisulfonat und dotierten die Poren des Materials mit 1*H*-1,2,4-Triazol (Tz).^[76] Während der Protonentransport durch das undotierte Netzwerk eine temperaturabhängige Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ bei 30°C bzw. $1 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ bei 70°C aufwies,

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

konnten für β -PCMOF-2(Tz) unabhängig von der Tz-Beladungsmenge eine Protonenleitfähigkeit von $2 - 5 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C unter wasserfreien H_2 -Bedingungen erzielt werden.

Durch die Kombination von Triazolen und Phosphonaten als Linker gelangen *Kitagawa et al.* kürzlich die Synthese des ersten intrinsisch-protonenleitenden MOFs $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{TzH})_2]$.^[77] Dieses 2D-Koordinationspolymer setzt sich aus oktaedrischen Zn-Ionen, mono-koordinierten Orthophosphaten und verbrückendem TzH zusammen und formt eine dreidimensionale, gepackte Struktur von protonenleitenden Pfaden durch H-Brückenbildung zwischen den Triazolen und Orthophosphaten. Impedanzspektroskopische Messungen bestimmten die Leitfähigkeit in den Materialpellets auf $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C mit einer resultierenden Aktivierungsenergie von 0.6 eV ohne ein zusätzliches protonenleitendes Medium.

Trotz der jüngsten Fortschritte bei der Entwicklung protonenleitender MOFs bleiben zahlreiche Herausforderungen und Anwendungsmöglichkeiten, die diese Verbindungen bieten, ungelöst und ungenutzt. Die große Designflexibilität und Möglichkeit der Gerüstoptimierung legen nahe, dass diese Materialklasse als vielseitige Grundlage für neue Typen von protonenleitenden Materialien fungieren kann.

4.5 *p*-6PA-HPB als Linker in Metallphosphonat-Netzwerken

4.5.1 Einführende Betrachtungen

Eine Vielzahl an Polymeren wurde bereits als Materialien für Protonenaustausch-Membran-Brennstoffzellen eruiert.^[78,79] Bei den derzeitigen industriell verwendeten Membranen handelt es sich um PFSA-Polymere wie Nafion[®], die ausgezeichnete Protonenleitfähigkeit zusammen mit mechanischer und chemischer Stabilität aufweisen. Trotz der weiten Nutzung von Nafion[®] und anderen PFSA-Polymeren ist ihre maximale Leistungsfähigkeit in einer Brennstoffzelle durch den Siedepunkt von Wasser limitiert, da die Protonenleitfähigkeit in diesen Materialien ausschließlich von der Hydratation der Membran bestimmt wird.^[78] Daher gelten nicht-wasserbasierte Protonenaustausch-Membranen, die eine hohe und konstante Protonenleitfähigkeit bei intermediären Temperaturen ($110 - 150^\circ\text{C}$) und geringer relativer Luftfeuchte garantieren, als eine der größten Herausforderungen für neuartige Separatormaterialien.

Alternative Solvens-Kandidaten zu Wasser enthalten dabei Stickstoff-Heterocyclen und Phosphonsäuren.^[80-82] Obwohl initiale Ergebnisse eindeutig zeigten, dass die oben genannten Solventien an einem Polymer-Rückgrat immobilisiert werden konnten, resultierte die geringe Konzentration an funktionellen Gruppen in eher niedrigen Protonenleitfähigkeitswerten.^[83-88] Diese Membranen zeigten zudem eine ausgeprägte Quellungstendenz bei hohen

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Ionenaustausch-Kapazitäten, die zu einer Kompromittierung ihrer mechanischen Stabilität führte.

Konträr zu den Polymer-Membranen weisen mesoporöse Materialien, die Zeolithe und anorganisch-organische Hybridmaterialien umfassen, als Elektrolyte die folgenden Vorteile auf:

[65,89-95]

- Sie können eine hohe Dichte ionischer Gruppen als Protonenquelle in den Mesoporen zusammen mit mechanischer und struktureller Festigkeit ihres anorganischen Porengerüsts kombinieren.
- Die anorganische Netzwerkstruktur verhindert ein Quellen unter Hydratation, wohingegen erwünschte Wasser-Moleküle, die zu einer Steigerung der Leitfähigkeit beitragen, bei erhöhten RH-Werten in den Poren zurückgehalten werden können.

Es wurde kürzlich von *Fujita et al.* an mesoporösem Silica experimentell belegt, dass Protonendiffusivität und der Wasseraufnahmeprozess durch die Einführung hydrophiler Gruppen wie Sulfonsäuren in die Gerüststruktur signifikant erhöht werden konnten.^[97] In diesem Kapitel soll das für Zeolithe beschriebene Hydrophilisierungskonzept nun auf kohlenstoffbasierte, anorganisch-organische Netzwerke (NETs) transferiert werden, um den Zugang zu porösen Materialien mit hoher und über einen weiten Temperaturbereich konstanter Protonenleitfähigkeit zu ermöglichen. Die gewählte Synthesestrategie wird dabei die Insertion stark hydrophiler Nanokanäle in eine Aluminium-Phosphonat-Struktur beinhalten. Als Phosphonat-Linker-Komponente soll die organische Polyphosphonsäure *p*-6PA-HPB gewählt werden, für die bereits in früheren Arbeiten eine hohe Protonenmobilität über die Selbstorganisation der kleinen, phosphonierten HPB-Einzelmoleküle gezeigt werden konnte.^[98,99] In dem vorliegenden Fall wird *p*-6PA-HPB mit einer unterstöchiometrischen Menge eines trivalenten Metallkations (Al^{3+}) in der Weise komplexiert, dass nicht-ligierte, saure Gruppen an dem Linker verbleiben, die protonenleitende Pfade durch das Material auszubilden vermögen (**Abb. 4.3**).

4.5.2 Synthese und Charakterisierung von 4-2, 4-3 und 4-4

Eine solvothermische Syntheseroute (3 d, 90°C, H₂O, Metall : Linker-Verhältnis 3, 2, 1 eq. auf jeweils 1 eq. *p*-6PA-HPB) wurde für die Herstellung der *p*-6PA-HPB-basierten Netzwerke Al-HPB-NET 3:1 (**4-2**), Al-HPB-NET 2:1 (**4-3**) und Al-HPB-NET 1:1 (**4-4**) über Komplexierung von *p*-6PA-HPB (**3-6**) mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (**4-1**) verwendet (**Abb. 4.3**). Eduktreste wurden durch dreimaliges Waschen mit Wasser von den erhaltenen Netzwerken abgetrennt, dann zentrifugiert, um das anhaftende Solvens zu entfernen, und abschließend in einem Vakuumofen bei 120°C für 12 h getrocknet. Alle drei synthetisierten Produkte fielen als in polaren und unpolaren Lösungsmitteln vollständig unlösliche Feststoffe an.

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Über Elementaranalyse konnten C- sowie H-Gehalt der drei Netzwerke auf etwa 46.6 %, 49.2 % und 46.2 % C bzw. 2.9 %, 2.9 % und 3.0% H für **4-2**, **4-3** und **4-4** bestimmt werden.

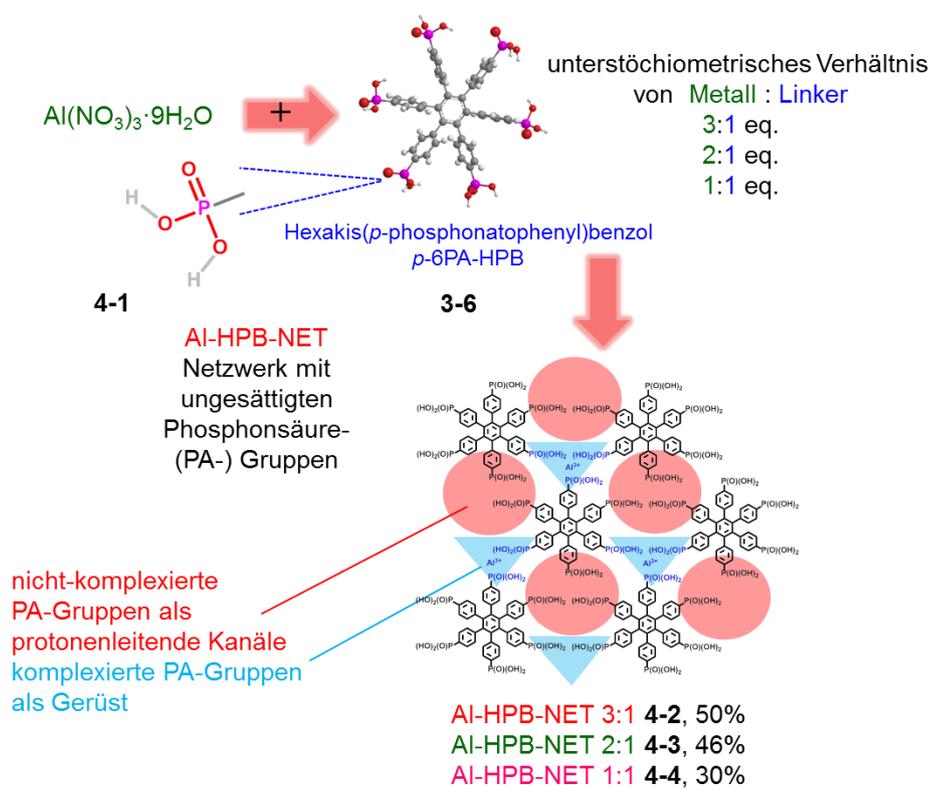


Abb. 4.3: Materialien und verwendete synthetische Bedingungen für die Synthese der Al-*p*-6PA-HPB-basierten organisch-anorganischen Hybridverbindungen **4-2**, **4-3** und **4-4**.

Über anschließende EDS-Analytik konnte verifiziert werden, dass das eingesetzte Verhältnis von Metall zu Linker dem tatsächlichen Einbauverhältnis in den jeweiligen resultierenden NETs **4-2**, **4-3** bzw. **4-4** entspricht. Als spezifische Elemente wurden Aluminium und Phosphor ausgewählt. Die quantitative Bestimmung erfolgte dabei über vergleichende Integration der Al- bzw. P-Peaks der zugehörigen EDS-Spektren. Der Al-Gehalt wurde für die Berechnung auf eins normiert. Die Ergebnisse sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt.

Tabelle 4.2: Eingesetzte und über quantitative EDS-Analytik berechnete Metall : Linker-Verhältnisse in den resultierenden Netzwerken **4-2**, **4-3** und **4-4**.

Verbindung	eingesetztes Verhältnis pro 3-6		über EDS berechnetes Verhältnis pro 3-6 in den resultierenden NETs	
	Al	P	Al	P
AI-HPB-NET 3:1 (4-2)	1	2	1	2.4
AI-HPB-NET 2:1 (4-3)	1	3	1	3.1
AI-HPB-NET 1:1 (4-4)	1	6	1	5.7

4.5.3 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Netzwerke **4-2**, **4-3** und **4-4** wurde über Thermogravimetrie unter N₂-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 - 900°C (Heizrate 10 K min⁻¹) untersucht. Die Analyse der aus dem TGA-Experiment flüchtigen Produkte H₂O, O₂ sowie CO₂ wurde über eine Massenspektrometrie-Kopplung (TGA-MS) unter Helium-Atmosphäre (Heizrate 10 K min⁻¹) analysiert.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit zeigt Abbildung 4.4 a) die für alle synthetisierten NETs repräsentative TGA-Kurve von Al-HPB-NET 3:1, die eine sehr hohe thermische Stabilität der Materialien bis etwa 550°C belegt. Über TGA-MS konnte verifiziert werden, dass es sich bei dem anfänglichen Masseverlust bei etwa 100°C von 16 Gew.-% um die Verdampfung von in den Poren eingelagertem Wasser handelt (**Abb. 4.4 b**).

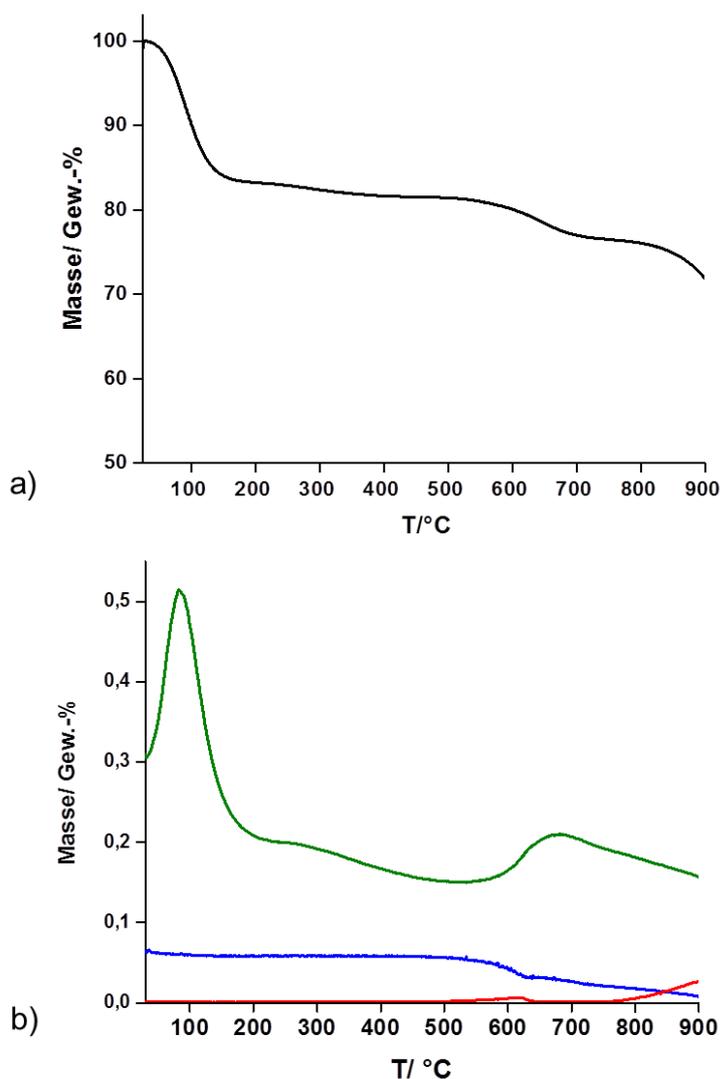


Abb. 4.4: a) TGA-Kurve von Al-HPB-NET 3:1 (**4-2**), aufgenommen bei 10 K min⁻¹ unter N₂-Atmosphäre, b) korrespondierende TGA-MS-Kurve von **4-2**, aufgenommen bei 10 K min⁻¹ unter He-Atmosphäre mit H₂O (-), O₂ (-) und CO₂ (-).

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Ab 550°C sind zwei Zersetzungsstufen bei etwa 645°C und 850°C mit einem Masseverlust von etwa 21 bzw. 25 Gew.-% zu erkennen. Die gleichzeitige, über TGA-MS detektierbare Zunahme von H₂O, O₂ sowie CO₂ ab etwa 620°C deutet auf den dort einsetzenden Abbau der Netzwerke hin. Der Gesamtmasseverlust bis 900°C liegt bei 28 Gew.-% und dokumentiert somit, dass die Al-HPB-NETs ausreichende thermische Stabilität in dem für Mitteltemperatur-Brennstoffzellen relevanten Temperaturbereich von etwa 110 - 170°C aufweisen.

4.5.4 Infrarot-Spektroskopie

Die erfolgreiche Synthese eines Hybridmaterials unter partieller Retention der an dem Linker *p*-6PA-HPB nicht-ligierten Phosphonsäuregruppen konnte über vergleichende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) an **4-2** und der Ausgangsverbindung **3-6** gezeigt werden. Exemplarisch für die drei Netzwerke **4-2**, **4-3**, **4-4** zeigt Abbildung 4.5 an Al-HPB-NET 3:1 die OH-Streckschwingungen der Phosphonsäurefunktionalitäten (2700 - 3000 cm⁻¹) sowie die P=O-Schwingung im *fingerprint*-Bereich bei 1138 cm⁻¹ (blau bzw. grün hervorgehoben in **Abb. 4.5**). Die charakteristische Streckschwingung der P-Phenyl-Einheit bei 1389 cm⁻¹ sowie weitere multiple Modi der PO₃²⁻-Gruppe konnten ebenfalls detektiert werden und belegen die Komplexierung des Linkers an das Metall-Kation.

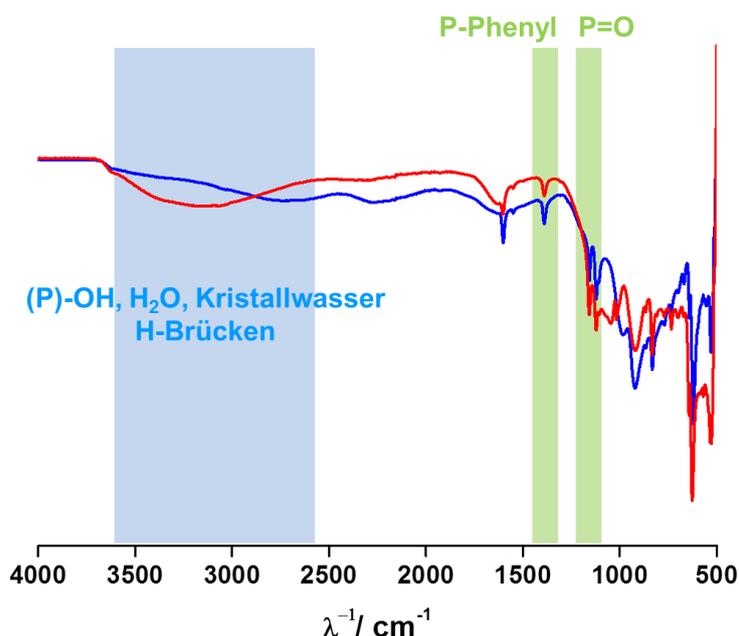


Abb. 4.5: Vergleichende FTIR-Spektren von *p*-6PA-HPB (-) und Al-HPB-NET 3:1 (**4-2**) (-).

4.5.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Ein weiterer Beweis für die postulierte Netzwerkstruktur aus komplexierten, gerüstbildenden bzw. nicht-ligierten, protonenleitende Kanäle aufbauenden Phosphonsäuregruppen wurde

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

durch ^1H -, ^{31}P - und ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektroskopie erhalten, der hier exemplarisch an der Verbindung Al-HPB-NET 3:1 (**4-2**) diskutiert werden soll (**Abb. 4.6**).

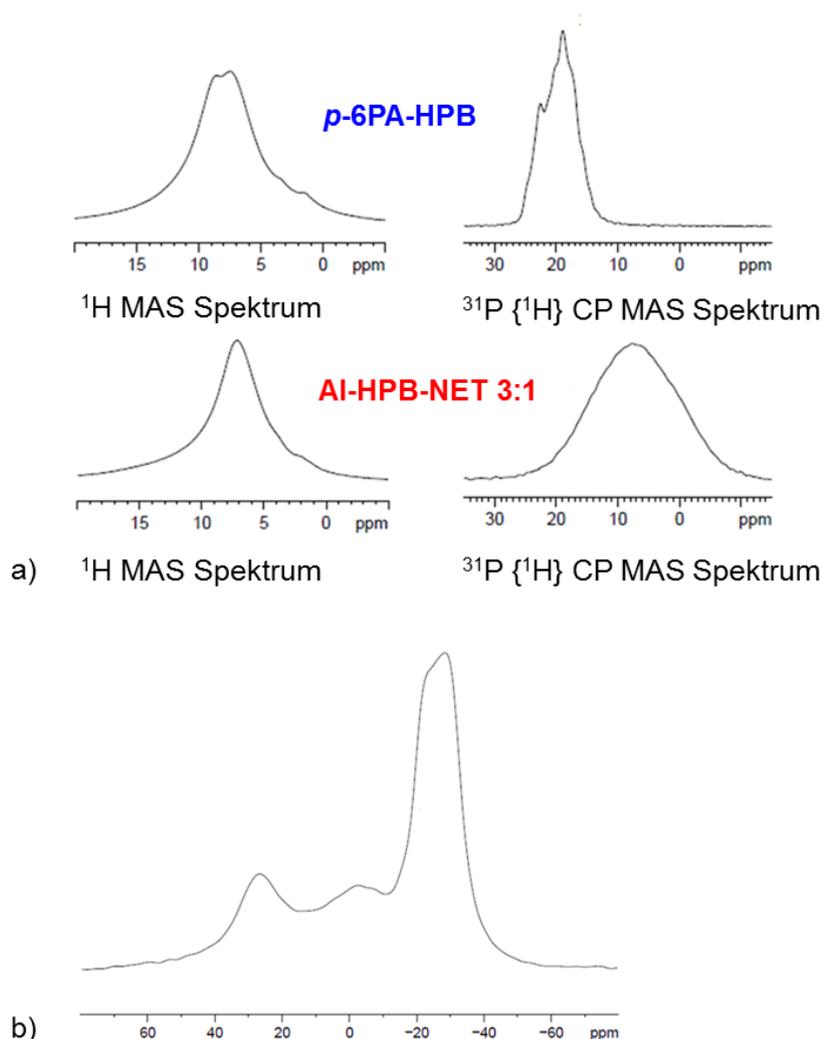


Abb. 4.6: a) Vergleichende ^1H MAS und ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ CP MAS Spektren für *p*-6PA-HPB (oben) und das Netzwerk Al-HPB-NET 3:1 (unten), b) ^{27}Al MAS Spektrum von Al-HPB-NET 3:1.

Das zugehörige ^1H -*magic-angle spinning*- (MAS-) NMR-Spektrum zeigt dabei keine signifikanten Änderungen der chemischen Verschiebung oder Signalbreite, verglichen mit dem bereits stark verbreiterten Signal der Ausgangsverbindung *p*-6PA-HPB. Wegen des unterstöchiometrischen Einsatzes an Al^{3+} -Ionen weist Al-HPB-NET 3:1 eine deutlich breitere Dispersion seiner chemischen Verschiebung in dem gemessenen ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ *cross polarization*- (CP-) MAS-NMR-Spektrum im Vergleich zu dem Linkersignal **3-6** auf. Das Peak-Maximum in dem Spektrum von **4-2** bei etwa 18 ppm ist hochfeldverschoben zu 8 ppm, was auf verschiedene Phosphor-Umgebungen in dem vorliegenden Netzwerk hindeutet. Das ^{27}Al -MAS-Spektrum induziert drei breite Peaks unterschiedlicher Intensitäten bei 30, 0 und -30 ppm. NMR-spek-

trooskopische Untersuchungen an den anderen beiden Netzwerken Al-HPB-NET 2:1 sowie Al-HPB-NET 1:1 ergaben identische Strukturinformationen.

4.5.6 Morphologie und Kristallinität

Die SEM-Aufnahmen aller drei Materialien **4-2**, **4-3** und **4-4** belegen eine schwammartige Morphologie mit jeweils unterschiedlichen Graden an Oberflächenrauheit (**Abb. 4.7**).

Während das Netzwerk Al-HPB-NET 3:1 kleine, heterogene Partikel von näherungsweise 200 nm Breite sowie sphärische Objekte variabler Größe von 1 - 2 μm aufweist (**Abb. 4.7 a**), zeigen die Aufnahmen von Al-HPB-NET 2:1 homogene, Submikrometer-Partikel von etwa 20 nm, die sich in größere Aggregate mit lochartiger Topologie in der Größenordnung von 50 - 200 μm an der Oberfläche zusammenlagern (**Abb. 4.7 b**). Al-HPB-NET 1:1 besitzt hingegen eine raue, geschlossenzellige Morphologie, die aus sehr feinen Nadel-Strukturen von etwa 100 nm Länge aufgebaut ist (**Abb. 4.7 c**).

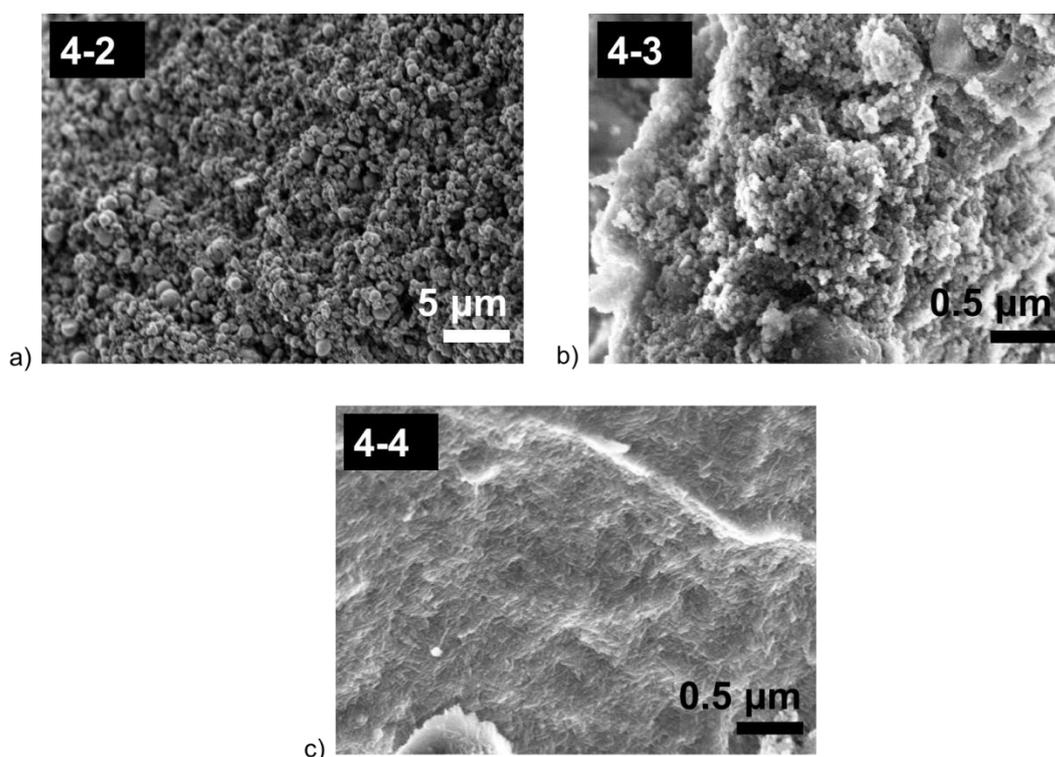


Abb. 4.7: SEM-Aufnahmen für a) Al-HPB-NET 3:1 (**4-2**), b) Al-HPB-NET 2:1 (**4-3**) und c) Al-HPB-NET 1:1 (**4-4**).

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Netzwerke deuten auf einen geringen Kristallinitätsgrad der Materialien hin. Sie weisen breite Beugungsreflexe auf, in denen die lokale Ordnung zwischen den drei Netzwerken **4-2**, **4-3** und **4-4** nur geringfügig oberhalb von $2\theta = 20^\circ$ differenziert (**Abb. 4.8**). Diese Änderungen können kleinen, lokalen Variationen in der Molekülpackung zugewiesen werden, die vermutlich durch unterschiedlichen Wassergehalt oder

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

variable Koordinationsmodi des Konnektors verursacht werden. Für alle Netzwerke korrespondieren die gemessenen Beugungsreflexe nicht mit den charakteristischen Peaks von Linker und eingesetztem Metallsalz, was eine vollständige Entfernung der löslichen Edukte durch das Waschen mit Wasser nach abgeschlossener Synthese belegt.

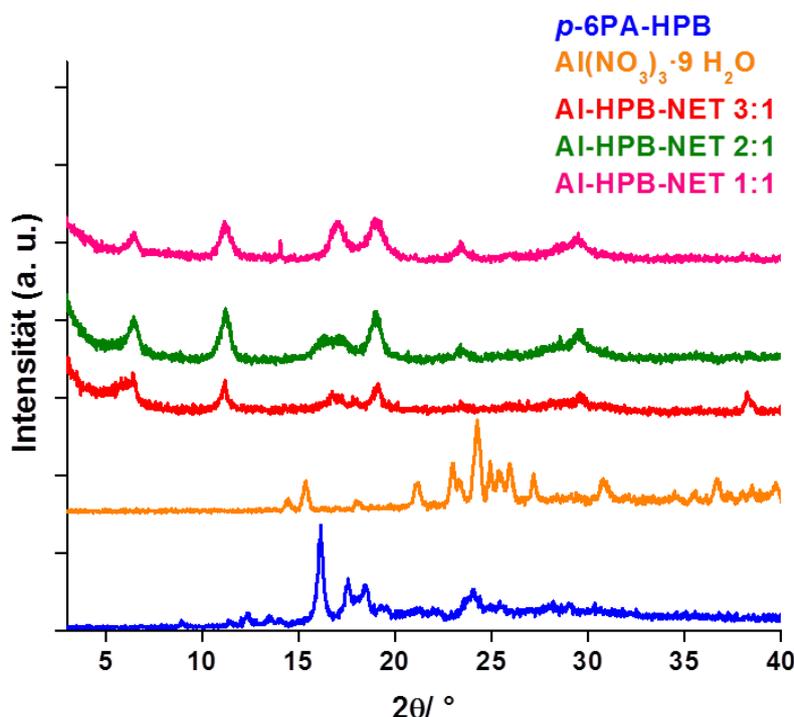


Abb. 4.8: Vergleichende Röntgen-Pulverdiffraktogramme, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, für die Netzwerke Al-HPB-NET 3:1 (4-2) (-), Al-HPB-NET 2:1 (4-3) (-) und Al-HPB-NET 1:1 (4-4) (-) sowie das eingesetzte Metallsalz Al(NO₃)₃·9H₂O (4-1) (-) und den verwendeten Linker *p*-6PA-HPB (3-6) (-).

Da Al-HPB-NET 1:1 unter den synthetisierten Netzwerken den höchsten Kristallinitätsgrad aufwies, wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] und dem Argonne National Laboratory (ANL) (Argonne, Illinois, USA) hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktionsdaten an der *Advanced Photon Source* 11-BM-Strahllinie des ANL mit dem Ziel einer möglichen Strukturaufklärung an 4-4 aufgenommen.

Abbildung 4.9 zeigt das zugehörige Diffraktogramm zusammen mit einem vergrößerten Ausschnitt der Streuwinkel zwischen $2\theta = 0^\circ$ und etwa 60° auf der oberen x-Achse, die sich bei einer Messung mit CuK_α-Strahlung ergeben würden.

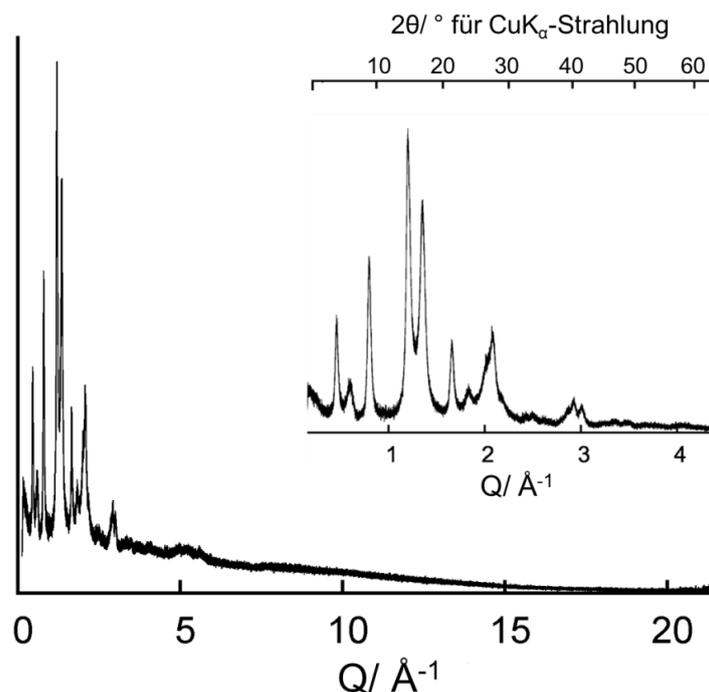


Abb. 4.9: Hochaufgelöste Synchrotron-Pulverdiffraktionsdaten von Al-HPB-NET 1:1 mit vergrößertem Ausschnitt der Streuwinkel zwischen $2\theta = 0^\circ$ und etwa 60° , die sich für den Streuvektor Q bei CuK_α -Strahlung ergeben würden.

Oberhalb von $2\theta = 15^\circ$ werden keine Streuintensitäten mehr beobachtet, die Daten zeugen von einer für weitere Strukturaufklärung unzureichende Kristallinität von **4-4**.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlussfolgert werden, dass die zahlreichen Koordinationsmodi und möglichen Protonierungszustände einer RPO_3^{2-} -Gruppe des Linkers *p*-6PA-HPB bei der Umsetzung mit einer unterstöchiometrischen Menge an Aluminium-Kationen thermodynamisch schwer zu kontrollieren sind. Wegen der hohen Ligationsstärke bildet sich durch unmittelbare Präzipitation bei der Mischung von Linker und Konnektor das kinetisch-kontrollierte, irreguläre Netzwerk Al-HPB-NET aus. Es handelt sich dabei um ein teilkristallines Produkt, in dem die hydrophilen, protonenleitenden Poren statistisch über das Gesamtmaterial verteilt vorliegen.

4.5.7 Visualisierung der hydrophil-hydrophoben NET-Phasenseparation

Die Al-HPB-NETs bilden auf Grund ihres molekularen Aufbaus aus der amphiphilen Linkereinheit *p*-6PA-HPB eine hydrophil-hydrophobe Phasenseparation aus. Der Polyphenylen-Kern des Moleküls stellt dabei die hydrophobe NET-Phase dar, wohingegen die radiale Phosphonsäureperipherie die kontinuierliche hydrophile Phase aufspannt (**Abb. 4.10 a**). Durch eine dreidimensionale Ausdehnung dieses Modells entstehen innerhalb der hydrophilen Segmente kanalartige, protonenleitende Pfade durch das Gesamtmaterial (**Abb. 4.10 b**). Wie die SEM-Aufnahmen exemplarisch an **4-4** belegen, wachsen die einzelnen nm-großen

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

NET-Kristallite durch Aggregation bis in den sub- μm -Bereich an, was eine rasterelektronen- sowie lichtmikroskopische Phasenvisualisierung ermöglicht (**Abb. 4.10 c**).

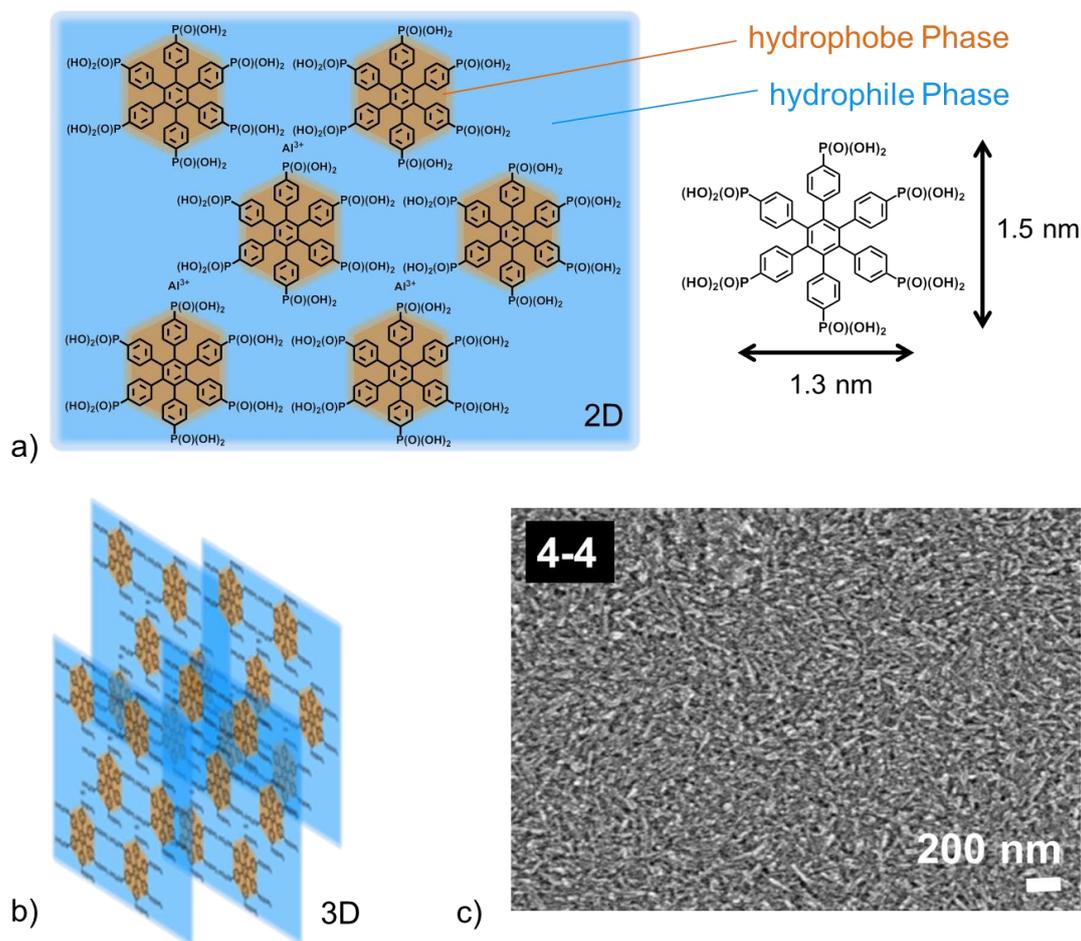


Abb. 4.10: a) Schematische, zweidimensionale Darstellung der hydrophil-hydrophoben Phasenseparation in Al-HPB-NET, b) schematische, dreidimensionale Darstellung der hydrophil-hydrophoben Phasenseparation, c) SEM-Aufnahme von Al-HPB-NET 1:1 (**4-4**).

4.5.7.1 Visualisierung der hydrophilen Phase in 4-4 über EDS

Die Visualisierung der hydrophilen Phase in Al-HPB-NET 1:1 soll über die selektive Einlagerung des stark hydrophilen, sulfonsäurefunktionalisierten Pyren-Derivates Trinatrium-8-hydroxypyren-1,3,6-trisulfonat (Pyranin) erfolgen (**Abb. 4.11 a**). Dieser Fluoreszenzfarbstoff wurde in analoger Weise bereits in die hydrophilen Nanokanäle des PFSA-Polymers Nafion[®] eingebracht und ermöglichte es, durch Fluoreszenz- und zeitaufgelöste IR-Spektroskopie den Leitfähigkeitsmechanismus durch das Material entscheidend aufzuklären.^[99,100] Die Pyranin-Inkorporierung in das vorliegende Netzwerk **4-4** erfolgte dabei durch Refluxieren des Feststoffes in einer ~ 0.1 M wässrigen Farbstofflösung. Der auf der NET-Oberfläche anhaftende Farbstoff wurde durch mehrmaliges Waschen mit H₂O entfernt. Das angefärbte NET wurde durch Zentrifugation isoliert und bei 50°C über 24 h im Hochvakuum getrocknet.

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Da der Pyranin-Fluoreszenzfarbstoff Schwefel als selektives Element trägt, war es in Zusammenarbeit mit [REDACTED] möglich, über EDS-Analytik ein Schwefel-*Hypermapping* durchzuführen und die Einlagerung des Farbstoffes sowie damit gleichbedeutend die hydrophile Phase des NETs im sub- μm Bereich zu visualisieren.

Das durchgeführte EDS-Schwefel-*Mapping* zeigt in Grünfärbung schwefelreiche, hydrophile und in dunkelblau schwefelarme, hydrophobe Bereiche innerhalb der Netzwerkstruktur auf (**Abb. 4.11 b**). Das Al-HPB-NET besitzt somit auf Grund dieser Resultate ein stark hydrophiles Netzwerk zusammenhängender Kanalstrukturen in der Größenordnung von 100 bis 300 nm lateraler Ausdehnung, die eine rasche Protonendiffusion und damit einhergehende hohe Leitfähigkeiten durch die Kanäle erwarten lassen.

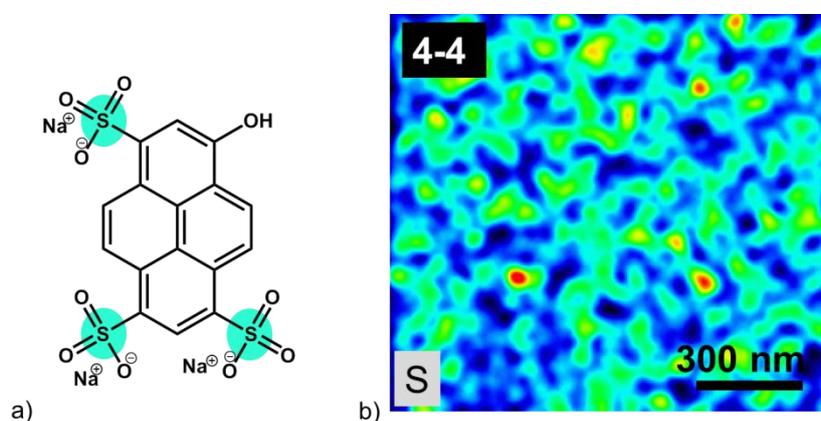


Abb. 4.11: a) Strukturformel von Pyranin und b) EDS Schwefel-*Hypermapping* für 4-4. Schwefelreiche Phasen erscheinen dabei rot bis grün, elementarme Bereiche dunkelblau bis schwarz.

4.5.7.2 Visualisierung der hydrophoben Phase in 4-4 über CLSM und GSDIM

In Zusammenarbeit mit [REDACTED] konnte exemplarisch für Al-HPB-NET 1:1 belegt werden, dass die Netzwerke auf Grund ihres Polyphenylengerüsts eine ausgeprägte Eigenfluoreszenz in der Anregungswellenlänge des für die Fluoreszenzmikroskopie verwendeten Lasers (Ex. 488 nm, Em. 498 - 700 nm) mit einem Peakmaximum bei 530 nm besitzen, und die hydrophobe Phase somit über CLSM ohne weitere Anfärbung visualisiert werden kann.

Die nachfolgenden CLSM-Bilder zeigen dabei zusammenhängende, grün-fluoreszente Bereiche in einer Größenordnung von 100 - 200 nm lateraler Ausdehnung durch Ausbildung von aggregierten Kristalliten hydrophober *p*-6PA-HPB-Gerüststrukturen, wohingegen die hydrophilen Segmente keine Fluoreszenz aufweisen und dunkel erscheinen (**Abb. 4.12 a**). Diese Ergebnisse bestätigen somit zusammen mit der Falschfabendarstellung in Abbildung 4.12 b) die in dem vorangehenden *Kapitel 4.5.7.1* diskutierte EDS-Analytik und liefern auf diese Weise das komplementäre Bild einer kontinuierlichen, hydrophoben Phase innerhalb des unter-

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

suchten Netzwerkes. Hydrophobe Bereiche sind hierbei gelb-grün eingefärbt, wohingegen die hydrophile Phase dunkelblau-schwarz dargestellt ist.

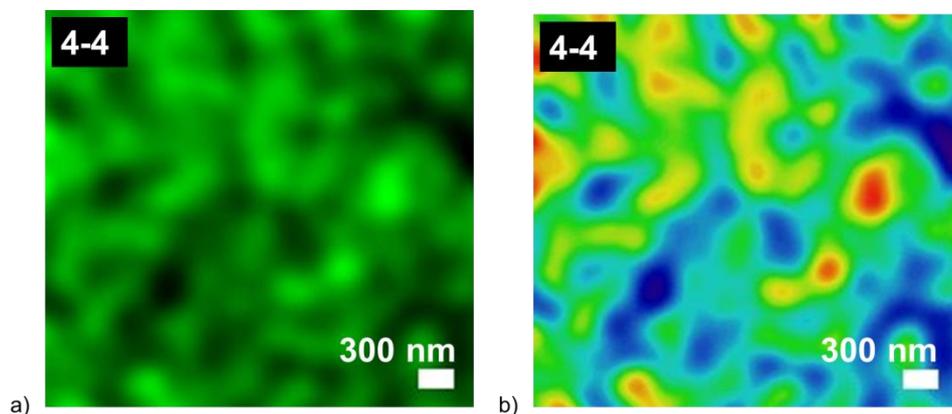


Abb. 4.12: CLSM-Aufnahmen von Al-HPB-NET 1:1 a) dekonvoluierte Fluoreszenz, b) Falschfarbendarstellung. Hydrophobe Bereiche erscheinen dabei hell-grün bzw. gelb-grün, hydrophile Segmente dunkel bzw. blau-schwarz.

Um eine Visualisierung der hydrophoben Phase mit größerer Tiefenschärfe zu erzielen, wurde Al-HPB-NET 1:1 am IMB abschließend über *Ground state depletion microscopy followed by individual molecule return* (GSDIM) super-hochaufgelöste Fluoreszenzmikroskopie untersucht.

In konventioneller Fluoreszenzmikroskopie werden delokalisierte π -Elektronen in einer fluoreszenten Probe von dem Grundzustand S_0 in den angeregten Zustand S_1 transferiert. S_0 und S_1 werden dabei auch als “An-Zustand” bezeichnet. Sobald sie in den Grundzustand S_0 zurückoszillieren, emittieren sie fluoreszentes Licht (**Abb. 4.13**). Die von den Chemie-Nobelpreisträgern 2014 *S. W. Hell*, *W. E. Moerner* und *E. Betzig* etablierte GSDIM-Technik erniedrigt die Anzahl an Elektronen, die an diesem Oszillationszyklus beteiligt sind, in dem sie den größten Teil der fluoreszenten Probe in einen Dunkel- den sogenannten “Aus-Zustand” versetzt^[101-103], wodurch die Anzahl anregbarer Fluorophore soweit reduziert wird, bis einzelne Moleküle detektierbar sind. Diese Einzelmoleküle kehren dann spontan unter Aussendung von Fluoreszenz aus dem Dunkel- in den anregbaren Grundzustand zurück, wohingegen andere Moleküle erneut durch den Übergang in den Aus-Zustand deaktiviert werden. Infolgedessen leuchten einzelne Moleküle auf und “blinken” in der Probe. Die exakte Position dieser Einzelfluorophore kann dann anschließend über einen Algorithmus ermittelt werden. Die Positionsinformationen des untersuchten Probenausschnittes werden in mehreren tausend separaten Aufnahmen gesammelt, dessen Koordinaten final für die Berechnung eines superhochaufgelösten GSDIM-Bildes mit einer lateralen Auflösung von bis zu 20 nm und einer axialen Auflösung bis etwa 70 nm verwendet werden. Eine durch GSDIM visualisierte Struktur entstammt daher auf ähnliche Weise dem pointillistischen Stil des Malens.

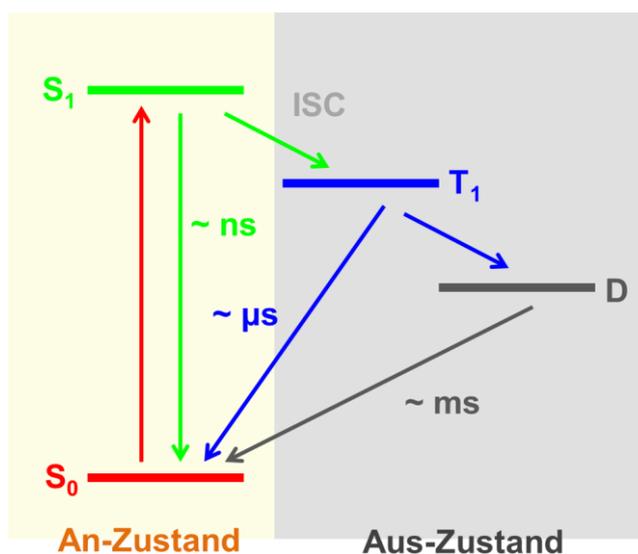


Abb. 4.13: Schematische Repräsentation der GSDIM-Methodik, basierend auf einem vereinfachten *Jablonski*-Diagramm mit ISC = *Intersystem Crossing*, T bzw. D = Triplett- bzw. Radikal-Dunkelzustand.

Die in Abbildung 4.14 erhaltene GSDIM-Aufnahme im sub- μm -Bereich zusammen mit einem vergrößerten Probenausschnitt aus Al-HPB-NET 1:1 zeigen eine hochaufgelöste Visualisierung der hydrophoben Netzwerkphase und korrelieren mit den bereits über CLSM erzielten Ergebnissen. Die hydrophobe Phase erscheint hier weiß bis hellbraun, die dunklen Bereiche entsprechen den nicht-fluoreszenten und somit hydrophilen Segmenten der Probe.

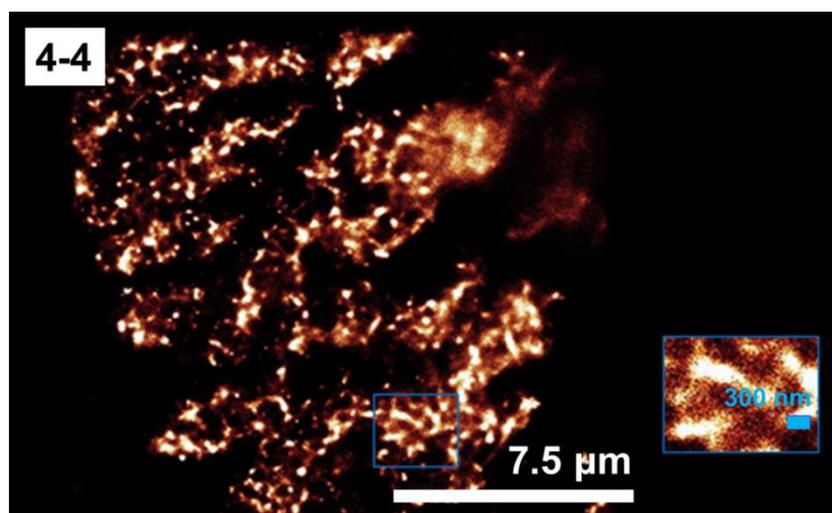


Abb. 4.14: GSDIM-Aufnahme von 4-4.

4.5.8 Oberflächencharakterisierung

Die Struktureigenschaften poröser Materialien wie Oberfläche, Gesamtporenvolumen, Mikroporosität und Hydrophobizität gelten als Schlüsselfaktoren für ihre Anwendung. Die porösen

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Eigenschaften der Netzwerke **4-2**, **4-3** und **4-4** wurden über Stickstoff-Physisorption bei 77 K untersucht, und ihre Texturparameter aus der korrespondierenden N₂-Adsorptions-Desorptionsisotherme bestimmt. Um die Materialporen vor der Analyse vollständig von Solvensmolekülen zu leeren, wurden die Feststoffe vorher bei 100°C für 24 h unter Hochvakuum getrocknet.

Die N₂-Adsorptionsisothermen zeigen für alle drei Netzwerke ein Sorptionsverhalten mit ausgeprägter Hystereseschleife, die für **4-2** und **4-4** als Typ IV-Isothermen klassifiziert werden können (**Abb. 4.15**).^[104] Das charakteristische Merkmal der Typ IV-Isotherme ist die sogenannte Adsorptionshysterese, die durch Kapillarkondensation in den Mesoporen erzeugt wird. Die Isotherme von Al-HPB-NET 2:1 weist hingegen eine weniger stark ausgeprägte Hysterese in dem Hochdruckbereich $P/P_0 > 0.65$ auf und lässt sich daher als Typ II mit Anteilen von Typ IV zuordnen. Die reversible Typ II-Isotherme stellt dabei die Standardform einer Isotherme in nicht-porösem Material oder im Fall von Makroporen dar.

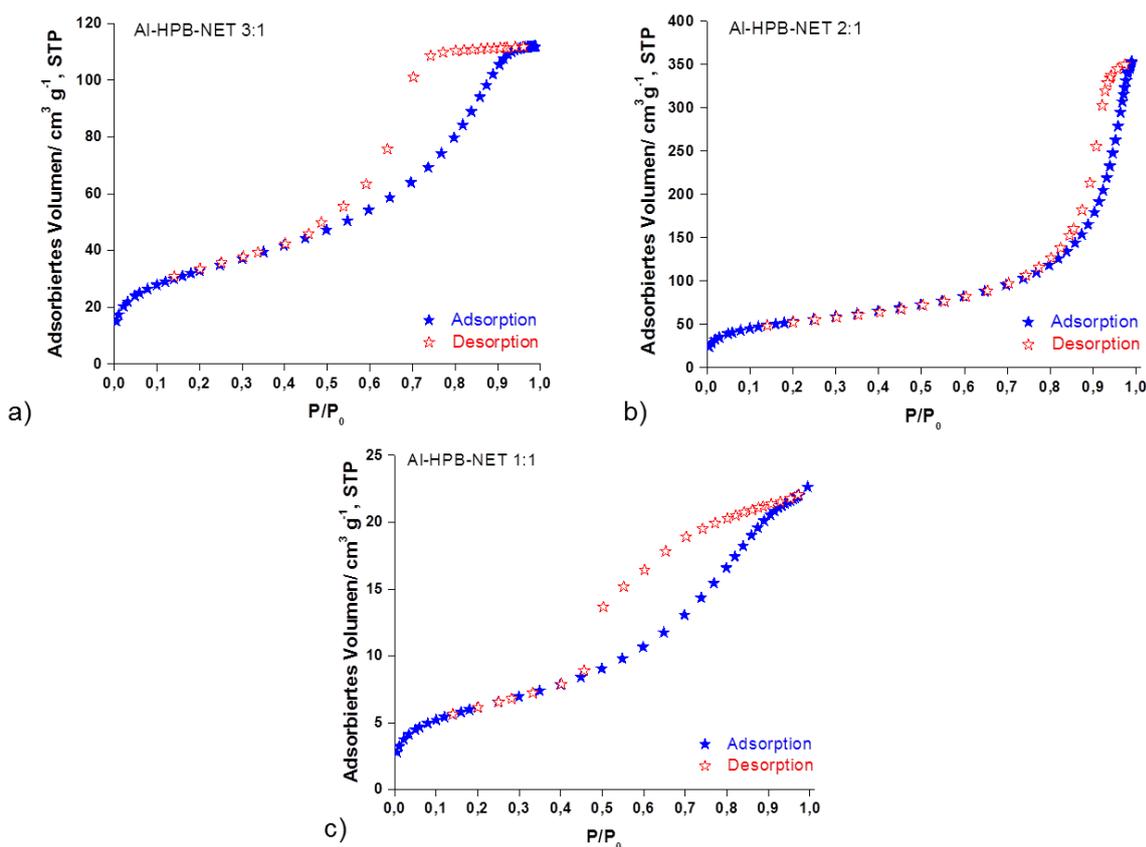


Abb. 4.15: Stickstoff-Sorptionsisothermen für die Netzwerke a) Al-HPB-NET 3:1, b) Al-HPB-NET 2:1 und c) Al-HPB-NET 1:1 mit gefüllten Symbolen für die Adsorption bzw. nicht-gefüllten Symbolen für die Desorption.

Die textuellen Parameter wie *Brunauer-Emmett-Teller*- (BET-) Oberfläche (S_{BET}) wie auch die aus der N₂-Sorptionsisotherme berechneten Mikroporen-Volumina bei $P/P_0 = 0.1$ bzw.

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

= 0.8 für alle synthetisierten Al-HPB-NETs sind in nachfolgender Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Berechnete texturale Parameter für **4-2**, **4-3** und **4-4**.

Netzwerk	$S_{\text{BET}}/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{MPV}_{0.1}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$\text{PV}_{0.8}/ \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Al-HPB-NET 3:1 (4-2)	118	0.004	0.17
Al-HPB-NET 2:1 (4-3)	188	0.01	0.5
Al-HPB-NET 1:1 (4-4)	22	0.0007	0.05

Die erhaltenen S_{BET} -Werte liegen in einem niedrigen Bereich zwischen 20 - 190 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Die über die *Barrett-Joyner-Halenda*- (BJH-) Methode berechnete Porengrößenverteilung belegt dabei den mesoporösen Charakter der drei Materialien mit Porengrößen von 4 bis 20 nm (**Abb. 4.16**).

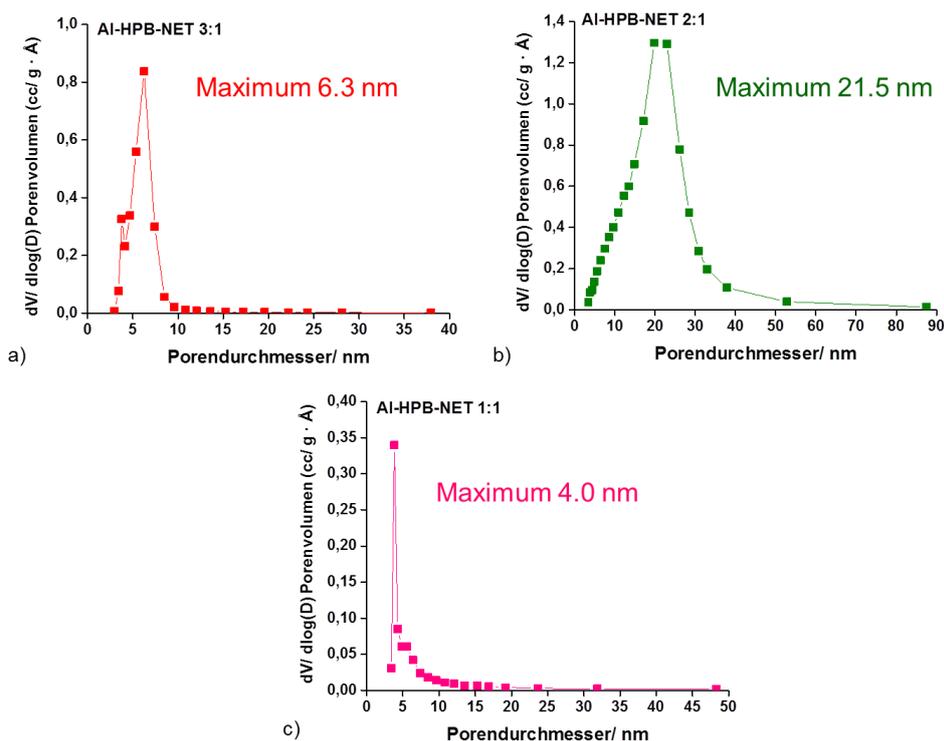


Abb. 4.16: Über die BJH-Methode bestimmte Porengrößenverteilung für a) **4-2**, b) **4-3** und c) **4-4**.

Es wird angenommen, dass die niedrig ausfallenden Oberflächen durch die Insertion der raumerfüllenden, nicht-komplexierten Phosphonsäuregruppen in den synthetisierten, porösen Netzwerken verursacht werden. Auf Grund der sehr geringen Equivalentmenge an Aluminium-Kationen in **4-4** sollte Al-HPB-NET 1:1 besser mit einer kettenartigen Struktur als ei-

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

nem dichten Netzwerk korreliert werden, wodurch der sehr kleine Oberflächenwert von etwa $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ begründet werden könnte.

4.5.9 Protonenleitfähigkeit

Protonenleitfähigkeitsstudien wurden an den drei Netzwerken **4-2**, **4-3** und **4-4** unter 1 bar Wasserdampf-atmosphäre oberhalb von 100°C unter Erhöhung der Temperatur auf 180°C und simultaner Absenkung der relativen Luftfeuchte auf etwa 20% RH durchgeführt.

Die bereits zu Beginn dieses Kapitels von *Fujita et al.* durch das Einbringen stark hydrophiler Sulfonsäurefunktionalitäten in ein mesoporöses Silica-Zeolithmaterial postulierten Beobachtungen einer verbesserten Protonendiffusivität in den Poren bei niedrigen RH-Werten^[96] stehen in guter Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Protonenleitfähigkeitsergebnissen, die hohe σ -Werte über den gesamten untersuchten Temperaturbereich belegen (**Abb. 4.17**).

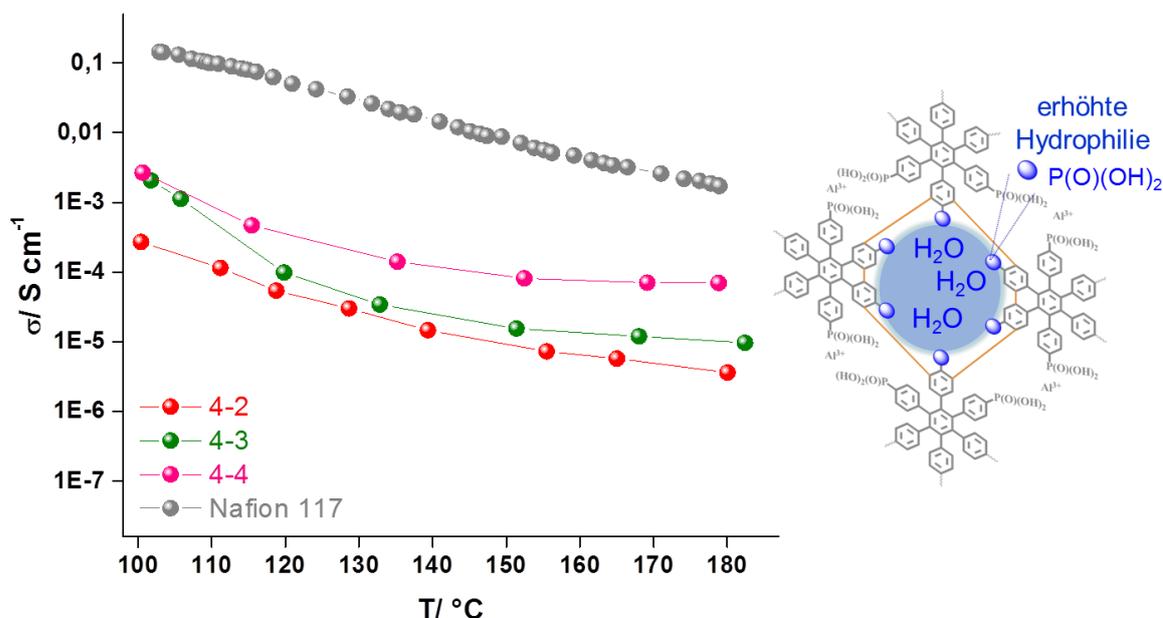


Abb. 4.17: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für Al-HPB-NET 3:1 (●), Al-HPB-NET 2:1 (●), Al-HPB-NET 1:1 (●) und Nafion[®] 117 (●) sowie eine schematische Darstellung der ansteigenden Hydrophilie in den Materialporen durch Insertion nicht-komplexierter H₂PO₃-Gruppen.

Obwohl die gemessenen Leitfähigkeiten der Al-HPB-NETs unter den Werten von Nafion[®] 117 liegen, weisen sie einen Protonentransport innerhalb der Netzwerke auf, der weniger temperaturabhängig ausfällt. Während Nafion[®] 117 wegen des vorherrschenden Vehikel-Mechanismus^[78] unter dem Verlust von Wasser in seinen protonenleitenden Kanälen dehydriert, und die σ -Werte linear mit steigender Temperatur fallen, zeigen die Al-HPB-NET-Materialien lediglich einen geringfügigen Abfall ihrer Leitfähigkeit oberhalb von 130°C . Die Stei-

gung der Leitfähigkeitsplots nimmt signifikant von Al-HPB-NET 3:1 zu einer nahezu konstanten Protonenleitfähigkeit für Al-HPB-NET 1:1 hin ab. Da die Menge an eingesetztem Al^{3+} bei der Synthese sukzessiv für den Aufbau der drei Netzwerke von **4-3** mit drei Equivalenten Metall-Kation auf ein Linker-Equivalent zu **4-4** mit lediglich einem Equivalent Al^{3+} auf ein Equivalent *p*-6PA-HPB erniedrigt wurde, steigt die Anzahl an nicht-komplexierten Phosphonsäuregruppen, die an dem Protonenleitfähigkeitsmechanismus partizipieren können, an, was gleichzeitig zu einer Erhöhung der Porenhydrophilie innerhalb der Materialien und somit zu einem Anstieg der Leitfähigkeiten führt.

4.5.10 Säuredotierung der Netzwerke

Um die Protonenleitfähigkeitsperformance der Materialien zu optimieren, wurde das in den Gerüstporen eingelagerte, flüchtige Wasser durch Phosphonsäuremoleküle ersetzt. Phosphonsäure wurde wegen seiner hohen Protonenmobilität und Neigung, sehr starke Wasserstoffbrückennetzwerke auszubilden, als Dotant ausgewählt. Die H_3PO_3 -Einlagerung erfolgt dabei über nicht-kovalente, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den an den Linker *p*-6PA-HPB molekular-angebundenen, nicht-komplexierten Säurefunktionalitäten und den mobilen Phosphonsäuremolekülen aus der Dotierung.

Um das in Netzwerkporen inkorporierte Wasser auszutreiben, wurden die drei Al-HPB-NET-Proben für 36 h bei 100°C unter Hochvakuum getrocknet und anschließend in einer wässrigen H_3PO_3 -Lösung **4-5** (0.4 M) für 2 d bei RT gerührt. Wegen seiner hohen Leitfähigkeitswerte wurde Al-HPB-NET 1:1 zusätzlich einer verlängerten Dotierroute mit einer um den Faktor drei erhöhten Säurekonzentration (1.2 M wässrige H_3PO_3 -Lösung, Dotierzeit von 7 d bei RT) unterworfen. Die Proben wurden über Zentrifugation von der Dotierlösung abgetrennt und abschließend in einem Vakuumofen für 12 h bei 50°C getrocknet, um die eingelagerten, flüchtigen Wassermoleküle zu entfernen. Dieser gesamte Dotierprozess kann bildhaft als Immersion der NET-Schwämme in eine konzentrierte Lösung des Dotanten H_3PO_3 angesehen werden. Wegen der porösen Natur vermag der Schwamm dabei den intrinsischen Protonenleiter zu absorbieren und in seinen Poren einzuschließen (**Abb. 4.18**).

Die Menge an durch die jeweilige Netzwerkstruktur aufgenommener H_3PO_3 wurde über potentiometrische Titration der dotierten Probe gegen 0.01 M NaOH-Lösung bestimmt. Die korrespondierenden Dotiergrade aller Al-*p*-6PA-HPB-Materialien sind in nachfolgender Tabelle 4.4 zusammengefasst.

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

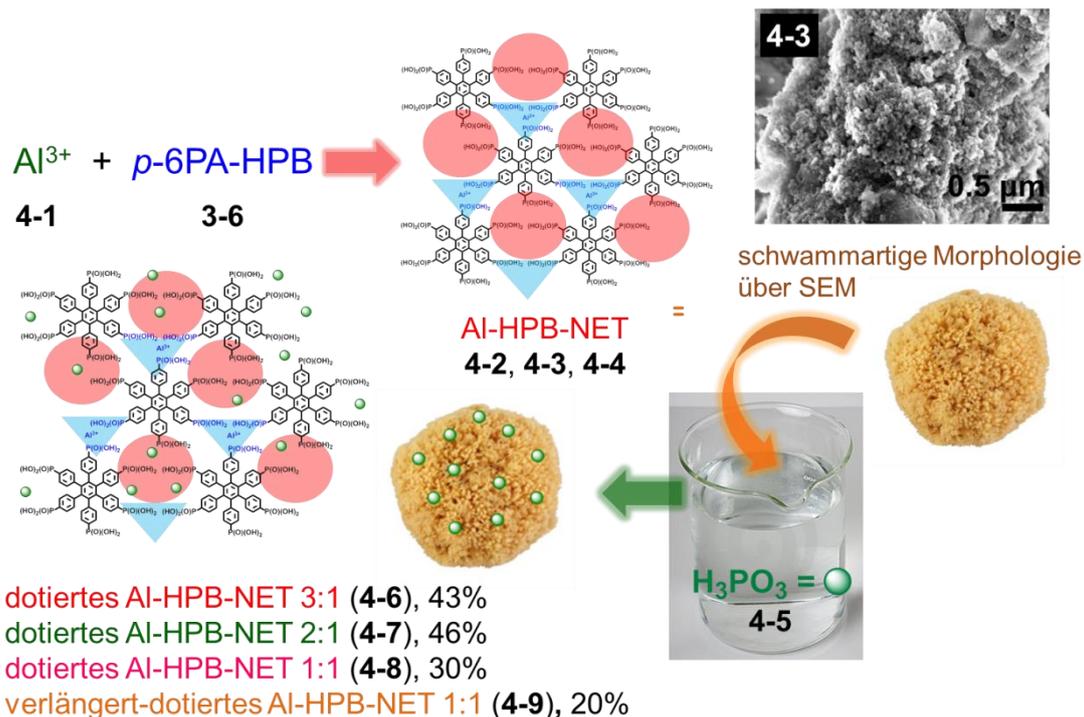


Abb. 4.18: Schematische Dotierroute für säuredotierte Aluminiumphosphonat-Schwämme 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9.

Tabelle 4.4: Erreichte Dotiergrade für die H_3PO_3 -dotierten Netzwerke 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9.

Netzwerk	Dotiergrad/ Gew.-%
dotiertes Al-HPB-NET 3:1 (4-6)	6.8
dotiertes Al-HPB-NET 2:1 (4-7)	6.2
dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-8)	6.9
verlängert-dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-9)	10.6

4.5.11 Protonenleitfähigkeit in den säuredotierten Al-HPB-NETs

Die korrespondierenden Leitfähigkeitsplots der säuredotierten Netzwerke 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9 wurden als Funktion der Temperatur sowie des RH-Wertes oberhalb von 100°C unter 1 bar H_2O -Atmosphäre aufgenommen. Alle dotierten Materialien zeigen dabei einen signifikanten Anstieg ihrer Leitfähigkeit in einem direkten Vergleich zu ihren jeweiligen undotierten Analoga (**Abb. 4.19**). Konträr zu Nafion[®] 117 besitzen die dotierten NETs eine nahezu konstante Protonenleitfähigkeit mit steigender Temperatur. Alle Netzwerke bis auf das dotierte Material Al-HPB-NET 2:1 übertreffen die Leitfähigkeit von Nafion[®] oberhalb von 160°C. Die entsprechenden σ -Werte sind in Tabelle 4.5 angegeben.

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

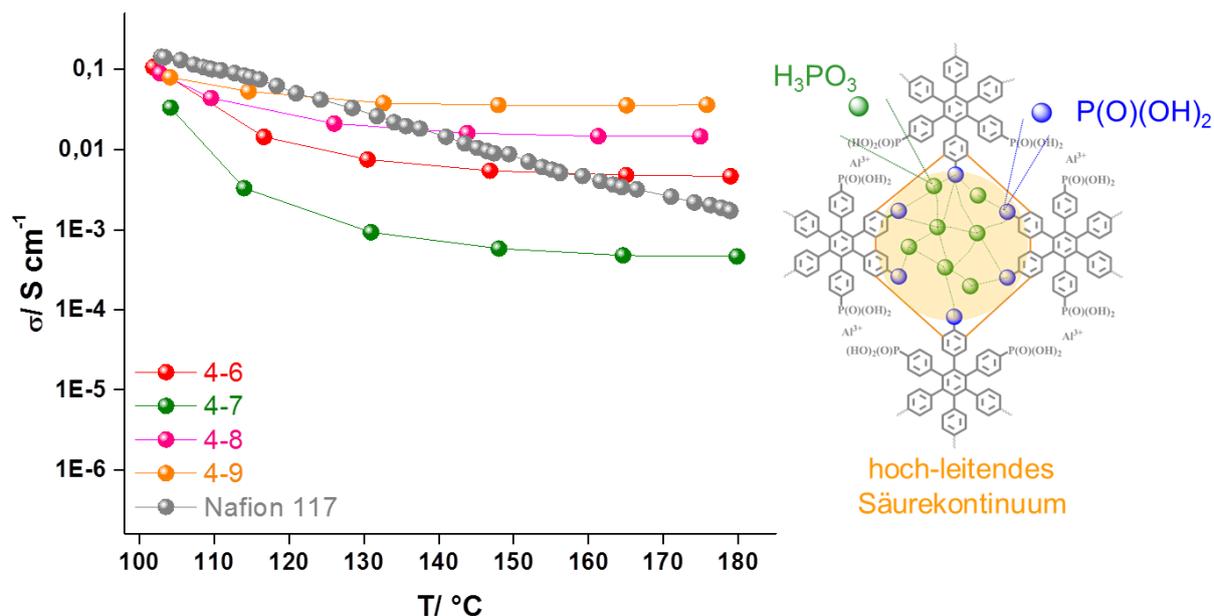


Abb. 4.19: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für dotiertes Al-HPB-NET 3:1 (●), dotiertes Al-HPB-NET 2:1 (●), dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (●), verlängert-dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (●) und Nafion[®] 117 (●) sowie eine schematische Darstellung des hoch-leitenden Säurekontinuums durch Dotierung mit H₃PO₃.

Tabelle 4.5: Leitfähigkeitswerte für die H₃PO₃-dotierten Netzwerke 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9.

Netzwerk	Leitfähigkeit/ S cm ⁻¹	T bei Schnittpunkt mit Nafion [®] 117-Plot/ °C
dotiertes Al-HPB-NET 3:1 (4-6)	$5.4 \cdot 10^{-3}$	155
dotiertes Al-HPB-NET 2:1 (4-7)	$5.8 \cdot 10^{-4}$	-
dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-8)	$1.6 \cdot 10^{-2}$	135
verlängert-dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-9)	$3.6 \cdot 10^{-2}$	120

Wegen seiner von den drei Materialien höchsten Säureaufnahme von etwa 11 Gew.-% zeigt das verlängert-dotierte Al-HPB-NET 1:1 zwar die besten Leitfähigkeitswerte, weist jedoch strukturelle Instabilität bei hohen RH-Werten auf. Die erhöhte H₃PO₃-Sorption führt somit zu einem Netzwerk, das lediglich unter trockenen experimentellen Bedingungen ausreichende Rigidität besitzt. Der Feststoff wird oberhalb von 85% RH hochviskos und zeigt eine geringfügige Deformation des gepressten Pellets. Eine weitere Optimierung der Protonenleitfähigkeit durch Erhöhung der Dotantkonzentration oder Verlängerung der Dotierzeit ist daher nicht möglich.

Dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-8) stellt somit das Material mit der besten Performance dar, da es sehr hohe Protonenleitfähigkeitswerte mit struktureller Robustheit gegen Quellung und et-

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

waige Deformation selbst unter vollständiger Immersion bei 1 bar H₂O-Atmosphäre (100% RH) vereint.

Aus diesem Grund wurde **4-8** für eine detaillierte Untersuchung des Protonenleitfähigkeitsmechanismus ausgewählt. Vergleichende Messungen zwischen dotiertem Al-HPB-NET 1:1 und dem Referenzmaterial Nafion[®] 117 wurden bei 55°C als Funktion der realtiven Luftfeuchte aufgenommen. Die Leitfähigkeit des Netzwerkes liegt mit einem hohen Startwert von $2 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 90% RH geringfügig unter den σ -Werten von Nafion[®], übertrifft diese jedoch bei niedrigen relativen Luftfeuchten ab etwa 20% RH (**Abb. 4.20**). Aus der geringeren Geradensteigung für **4-8** ergibt sich, dass der Protonentransport in dem Netzwerk weniger stark von externer Befeuchtung abhängig ist als bei Nafion[®], jedoch dennoch wasservermittelt vorliegt, wenn H₂O-Moleküle bei hohen RH-Werten zugegen sind.

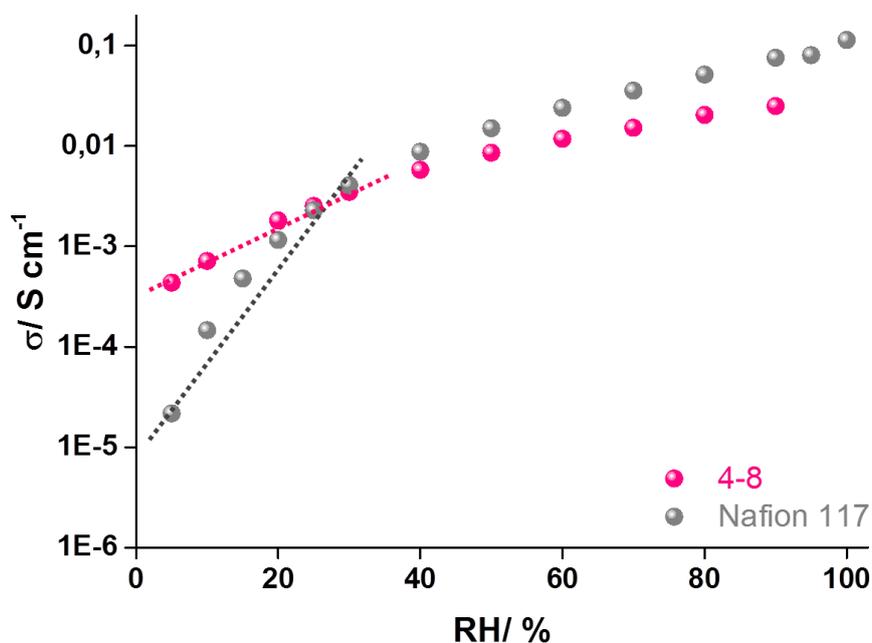


Abb. 4.20: Plots der Protonenleitfähigkeit für **4-8** (●) und Nafion[®] 117 (●) bei 55°C mit sinkendem RH-Wert und vergleichende Extrapolation der Kurvensteigungen unterhalb von 50% RH für beide Materialien.

Aus den temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an dotiertem Al-HPB-NET 1:1 bei verschiedenen relativen Luftfeuchten (80, 50 und 15% RH) ist ersichtlich, dass die Protonenleitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, was auf einen thermisch-aktivierten *Grotthuss*-Mechanismus für den vorherrschenden Transportmechanismus in **4-8** hindeutet. Protonenleitfähigkeitswerte von $9.6 \cdot 10^{-4}$, $1.6 \cdot 10^{-2}$ und $2.9 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ wurden bei 70°C für 15, 50 bzw. 80% RH erhalten. Die korrespondierenden *Arrhenius*-Plots dieser Leitfähigkeiten und zugehörigen scheinbaren Aktivierungsenergien wurden anschließend über Formel (7) berechnet und sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

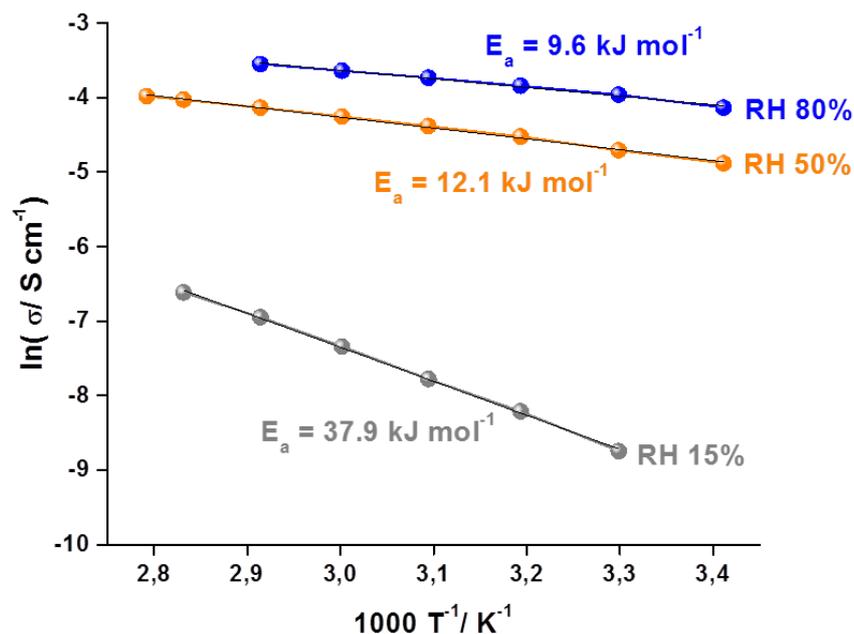


Abb. 4.21: Arrhenius-Plots der Protonenleitfähigkeit und korrespondierende E_a -Werte von **4-8** bei verschiedenen RH-Werten: 80% (●), 50% (●) und 15% (●).

Die Arrhenius-Plots von dotiertem Al-HPB-NET 1:1 zeigen dabei einen linearen Verlauf in dem untersuchten Temperaturbereich zwischen 20 und 90°C, was auf einen Transportmechanismus schließen lässt, bei dem eine Sprungbarriere mit konstanter Aktivierungsenergie in dem untersuchten Material vorliegt. Die Werte der scheinbaren E_a liegen für **4-8** bei etwa 38, 12 und 10 kJ mol^{-1} für 15, 50 bzw. 80% RH. Vergleichend wurden die Werte für Nafion[®] 117 unter identischen experimentellen Bedingungen auf 27, 17 und 13 kJ mol^{-1} bei 15, 50 bzw. 80% RH bestimmt. Die Höhe der Aktivierungsenergie fällt in **4-8** drastisch mit ansteigendem RH-Wert, da Wassermoleküle als mobile Spezies an dem Protonentransport partizipieren können. Dotiertes Al-HPB-NET 1:1 zeigt somit sehr geringe E_a -Werte sowohl unter gemäßigten Befeuchtungsgraden als auch Immersionsbedingungen, die sogar unter den für das Referenzmaterial Nafion[®] 117 ermittelten Werten liegen.

Zusammenfassend konnten die durchgeführten impedanzspektroskopischen Messungen zeigen, dass es sich bei **4-8** um einen vielversprechenden Protonenleiter mit sehr hoher, invarianter Protonenleitfähigkeit von $3.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 150°C unter 1 bar Wasserdampf-atmosphäre handelt. Die geringe Abhängigkeit der Leitfähigkeit von externer Befeuchtung weist dabei auf einen zu dem Wasser-Vehikel-Mechanismus in Nafion[®] verschiedenen Transportmechanismus hin. Darüber hinaus besitzt dotiertes Al-HPB-NET 1:1 eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 40 kJ mol^{-1} bei 15% RH, die sich bis auf 10 kJ mol^{-1} bei 80% RH verringert, wodurch dem Material mit niedrigeren Aktivierungsbarrieren als dem industriellen Polymerprotonenleiter Nafion[®] große anwendungstechnische Relevanz zukommt.

4.5.12 Auswaschtests

Um das Phosphonsäure-Retentionsverhalten der Materialien zu untersuchen, wurden **4-6**, **4-7** und **4-8** Auswaschtests in Wasser unterzogen. Wegen seiner mangelnden Stabilität bei hohen RH-Werten wurde das verlängert-dotierte Netzwerk Al-HPB-NET 1:1 (**4-9**) von dieser Analyse ausgeschlossen. Die Netzwerke wurden bei RT für 1 min, 90 min bzw. 14 h in Wasser gerührt, und die Menge an ausgewaschener Säure anschließend über potentiometrische Titration gegen 0.01 M NaOH-Lösung bestimmt.

Die korrespondierenden Dotiergrade der NETs nach den Auswaschtests bei den oben genannten Immersionsbedingungen sind in nachfolgender Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6: Dotiergrade der H₃PO₃-dotierten Al-*p*-6PA-HPB-Netzwerke **4-6**, **4-7**, **4-8** nach verschiedenen Auswaschbedingungen in Wasser bei RT.

Netzwerk	Dotiergrade/ Gew.-%			
	vor Auswaschtest	1 min	90 min	14 h
dotiertes Al-HPB-NET 3:1 (4-6)	6.8	4.9	4.2	3.8
dotiertes Al-HPB-NET 2:1 (4-7)	6.2	3.7	2.8	2.7
dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-8)	6.2	6.0	5.9	5.9

Die drei Materialien differieren dabei signifikant in ihrer Säureabgabe, obwohl ihre anfänglichen Dotierlevel in einer vergleichbaren Größenordnung liegen (**Abb. 4.22**). Dotiertes Al-HPB-NET 1:1 weist mit einer Säure-desorption von lediglich einem Gew.-% seiner eingelagerten H₃PO₃ nach einer Auswaschzeit von 14 h ein ausgezeichnetes Retentionsverhalten auf. Dagegen zeigt dotiertes Al-HPB-NET 3:1 mit einem Säuregehalt von 7 Gew.-% mit einem Dotantverlust von etwa 3 Gew.-% nach einer Immersionsdauer von 14 h eine um den Faktor drei schlechtere H₃PO₃-Desorption als **4-8**. Das dotierte Netzwerk Al-HPB-NET 2:1 besitzt mit einer H₃PO₃-Desorption von 3.5 Gew.-% nach ebenfalls 14 h Auswaschzeit die schwächste Säureretention unter den vorliegenden Aluminiumphosphonaten.

Darüber hinaus lässt sich das Säureretentionsverhalten in direkter Weise mit der Protonenleitfähigkeit der entsprechenden Netzwerke aus Abbildung 4.19 korrelieren. Dotiertes Al-HPB-NET 2:1 zeigte dabei die geringsten Leitfähigkeitswerte unter den dotierten Materialien, obwohl seine Leitfähigkeit in undotiertem Zustand die σ -Werte von Al-HPB-NET 3:1 übertraf. Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz könnte durch die beobachteten Unterschiede in der H₃PO₃-Desorption zusammen mit der berechneten Porosität in den Abbildungen 4.15 und 4.16 sowie Tabelle 4.3 zwischen beiden Netzwerken gegeben werden, da

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

das Säureretentionsverhalten in ausgeprägter Weise von den Porengrößen innerhalb der Netzwerke beeinflusst zu werden scheint.

Während Al-HPB-NET 1:1 und Al-HPB-NET 3:1 eher enge Porengrößenverteilungen mit Maxima bei etwa 4 nm für **4-4** bzw. 6 nm für **4-2** aufweisen, besitzt Al-HPB-NET 2:1 eine weite Porengrößenverteilung über 4 - 50 nm mit einem Maximum bei ungefähr 20 nm. Die Protonenleitfähigkeit von dotiertem Al-HPB-NET 2:1 zeigte bei hohen relativen Luftfeuchten einen zu den anderen beiden dotierten Netzwerken vergleichbaren σ -Wert auf, der dann mit ansteigender Temperatur einen deutlichen Abfall in der Leitfähigkeit auf Grund des ausgeprägten Säureverlustes aus seinen weitmaschigen Netzwerkporen mit abgeschwächter H_3PO_3 -Retention verzeichnete.

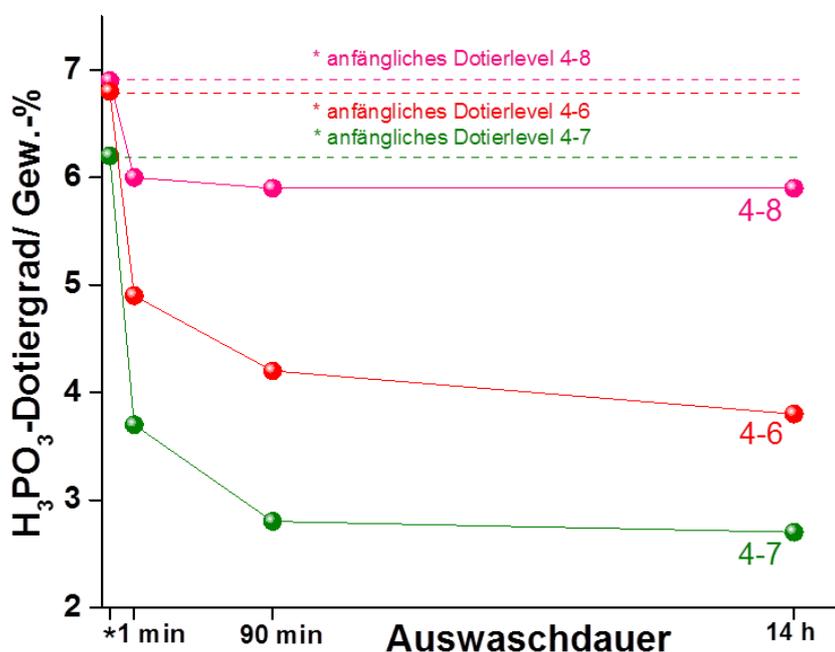


Abb. 4.22: Plots des H_3PO_3 -Dotiergrades aus den durchgeführten Auswaschtests für dotiertes Al-HPB-NET 3:1 (●), dotiertes Al-HPB-NET 2:1 (●) sowie dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (●) zusammen mit einem Vergleich der jeweiligen anfänglichen Dotierlevel (---).

4.5.13 Wasseraufnahme

Vergleichende Wasseraufnahmewerte bei RT wurden für Al-HPB-NET 1:1 und sein dotiertes Analogon **4-8** aufgenommen, um die bei verschiedenen RH-Werten in dem dotierten Netzwerk vorliegende Menge an Wasser, die an dem Gesamtleitfähigkeitsmechanismus partizipieren kann, zu untersuchen. Die Proben wurden hierzu unter einer Atmosphäre mit konstanter relativer Luftfeuchte und Temperatur für einige Tage bis zu einer Gleichgewichtseinstellung gelagert. Eine Änderung der Probenmorphologien mit ansteigenden oder fallenden RH-Werten konnte dabei für **4-4** und **4-8** nicht beobachtet werden.

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Die Wassersorptions- und desorptionsisothermen bei RT von dotiertem Al-HPB-NET 1:1 zeigen in einem direkten Vergleich mit dem undotierten Netzwerk **4-4** eine ausgeprägte Hysterese (**Abb. 4.23**). Es lässt sich erkennen, dass etwa vier Gew.-% an Wasser auch bei sehr niedrigen Befeuchtungsgraden von 6% RH fest in dem dotierten Netzwerk eingeschlossen werden können. Diese Untersuchungen zeigen somit, dass sich ein komplexes Wasserstoffbrückennetzwerk zwischen molekular angebondenen bzw. eingelagerten Phosphonsäurefunktionalitäten und Wasser ausbildet, das den Protonentransport durch die Netzwerkkä-näle begünstigt.

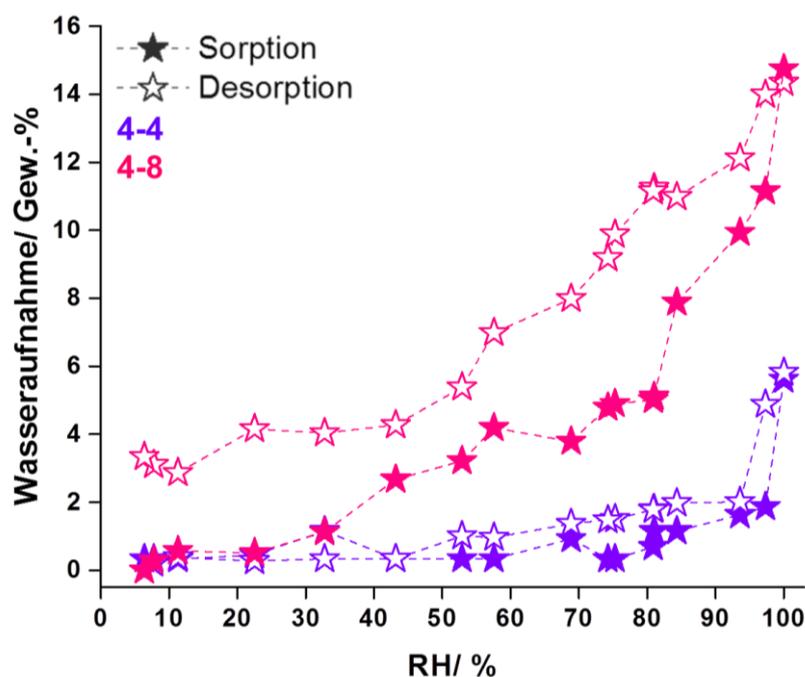


Abb. 4.23: Wassersorptions- (gefüllte Symbole) und desorptionsisothermen (ungefüllte Symbole) bei RT für Al-HPB-NET 1:1 in violett bzw. für dotiertes Al-HPB-NET 1:1 in pink.

4.5.14 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine synthetische Strategie vorgestellt, um protonenleitende Netzwerke über die Insertion phosphonierter Nanokanäle in anorganisch-organische Hybridmaterialien, die Al^{3+} als Konnektor- und *p*-6PA-HPB als Linker-Einheit tragen, zu erhalten. Durch einen unterstöchiometrischen Metallionen-Einsatz verbleiben nicht-komplexierte Phosphonsäuregruppen in dem Material, was in Abhängigkeit von dem eingesetzten Verhältnis beider Komponenten in Netzwerken mit hoher Protonenleitfähigkeit im Bereich von $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ resultiert. Diese Leitfähigkeit kann durch die Dotierung mit intrinsisch-protonenleitenden, kleinen Molekülen wie Phosphonsäure weiter verbessert und Leitfähigkeitswerte in der Größenordnung des Industrie-Polymers Nafion[®] erreicht werden. Wegen der guten, synthetischen Zugänglichkeit der benötigten Netzwerkbausteine können diese Aluminiumphosphonate in

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

einer einstufigen Synthese dargestellt und die Materialeigenschaften auf einfache Weise optimiert werden.

Mit einem Leitfähigkeitswert von $5 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 120°C und 50% RH erfüllt dotiertes Al-HPB-NET 1:1 **4-8** sogar die von dem *U. S. Department of Energy* festgelegte Richtlinie von etwa $1 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ für die Leitfähigkeit einer Membran als Zielbetriebsbedingung für Automobilanwendungen. Darüber hinaus kombiniert das Material ausgezeichnete Säureretentionsfähigkeit mit sehr niedrigen Aktivierungsenergien (38, 12 und 10 kJ mol^{-1} bei 15, 50 bzw. 80% relativer Luftfeuchte), die deutlich unter den korrespondierenden Werten von Nafion[®] 117 liegen.

Diese herausragende Leitfähigkeit als Hauptentscheidungskriterium für neuartige protonenleitende Materialien macht die hier vorgestellten dotierten Aluminiumphosphonate zu anwendungstechnisch-vielversprechenden Kandidaten, um die industriebekanntesten Polymermembranen künftig zu ersetzen.

4.6 Mischungen von Al-HPB-NET 1:1 mit säuredotiertem PBI

4.6.1 Einführende Betrachtungen

In Analogie zu *Kapitel 3.3.5*, in dem durch Einlagerung in H_3PO_4 -dotiertes PBI sowohl eine vollständige Immobilisierung von *p*-6PA-HPB als auch eine signifikante Erhöhung der Protonenleitfähigkeit in der resultierenden Kompositmembran erzielt werden konnte, soll nachfolgend die Charakterisierung eines säuredotierten Al-HPB-NET 1:1/ PBI-Komposites vorgenommen werden. Auf Grund seiner den anderen beiden Materialien **4-2** und **4-3** überlegenen Leistungsfähigkeit in Bezug auf Leitfähigkeit und Säureretention wurde das Aluminiumphosphonat-Netzwerk Al-HPB-NET 1:1 (**4-4**) als Additiv für diese Mischungen ausgewählt. Da es sich bei **4-4** jedoch im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial *p*-6PA-HPB um ein unlösliches Material handelt, wird dabei primär nicht auf eine Immobilisierung des Additives, sondern auf die Untersuchung eines etwaigen synergistischen Effektes zwischen den molekular-gebundenen Phosphonsäuregruppen aus der Linkereinheit *p*-6PA-HPB und der mobilen Phosphorsäurespezies aus der PBI-Konditionierung abgezielt. Es wird erwartet, dass dieser Synergismus einerseits in der Verbesserung der Verarbeitbarkeit der unlöslichen und unschmelzbaren Al-HPB-NETs durch Mischen mit einer Polymermatrix sowie andererseits in einer signifikanten Reduzierung der für Brennstoffzellenanwendungen problematischen Phosphorsäurefreisetzung aus der PBI-Membran durch Einbringen des säurebindenden Aluminiumphosphonatschwammes besteht.

Die Quasi-Doppeldotierung von PBI mit Al-HPB-NET 1:1 zusammen mit H_3PO_4 dürfte unter Einbeziehung der Ergebnisse aus der analogen Dotierung mit *p*-6PA-HPB aus *Kapitel 3.3.5*

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

ebenfalls in einer erhöhten Protonenleitfähigkeit, verglichen mit der säuredotierten PBI-Referenzmembran, resultieren. Ob die Phosphorsäureretention in PBI durch Ausbildung eines zusätzlichen Wasserstoffbrücken-Netzwerkes zu den Phosphonsäuregruppen der HPB-Linkerspezies nachweislich reduziert werden kann, wird neben den Studien zu dem vorherrschenden Protonenleitfähigkeitsmechanismus Hauptuntersuchungsgegenstand des vorliegenden Kapitels sein.

4.6.2 Herstellung einer Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran (50:50) 4-11

Die Synthese der Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran **4-11** erfolgte durch Additivierung des kommerziell erhältlichen fumion[®] AP-PBI-Polymers (**3-51**) ($M_w > 85.000$ g/mol) der Firma [REDACTED]. PBI wurde dafür zunächst in Dimethylacetamid bei 150°C unter Rühren gelöst. Das Additiv Al-HPB-NET 1:1 **4-4** wurde bei RT in DMAC dispergiert und zu der heißen Reaktionslösung von **3-51** unter Rühren zugegeben. Die Polymerlösung wurde dann auf Glas ausgegossen, über Nacht bei RT und anschließend für weitere 12 h bei 50°C zu einem gleichmäßigen Film **4-10** ausgehärtet. Die Dotierung der so erhaltenen Al-HPB-NET 1:1/ PBI-Kompositmembran wurde durch Einlegen des Films in konzentrierte Phosphorsäure für 7 d bei RT und erneute Trocknung der säuredotierten Membran **4-11** für 12 h bei 50°C durchgeführt (**Abb. 4.24**).

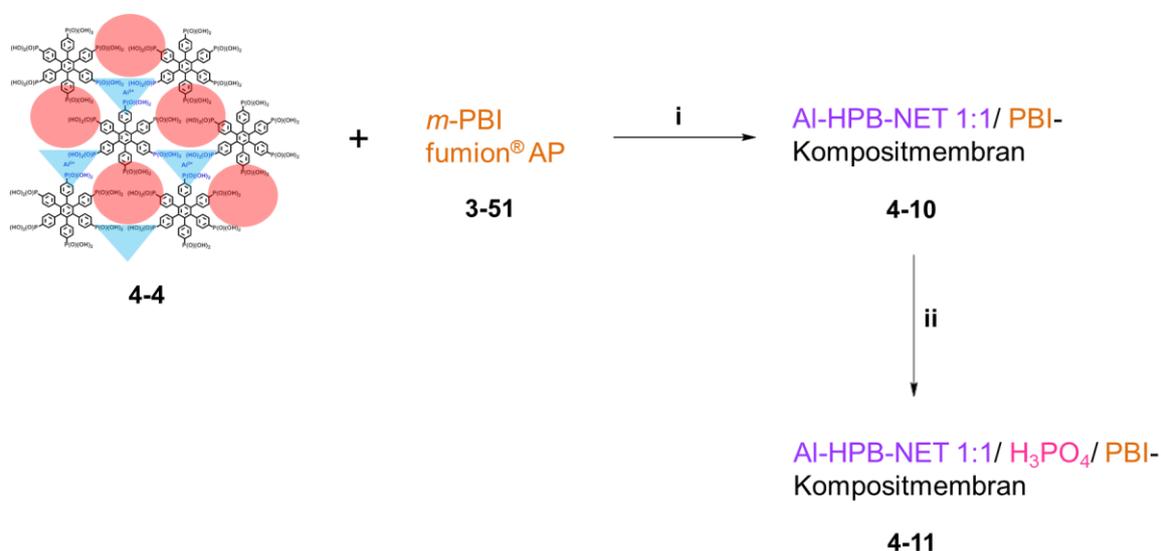


Abb. 4.24: Syntheseroute für eine Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran **4-11**: i) DMAC 150°C, Ausgießen Glas 150°C, Trocknung 14 h, RT und 12 h, 50°C; ii) konz. H₃PO₄, 7d RT, Trocknung 12 h, 50°C.

Die säuredotierte Referenz-PBI-Membran **4-13** wurde in analoger Weise durch Lösen des Polymers **3-51** in heißem DMAc, Ausgießen und Trocknung erhalten. Die Dotiergrade beider

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

Membranen wurden über die Gewichtszunahme von undotiertem zu dotiertem Zustand auf 215 Gew.-% bestimmt. Während es sich bei der Referenzmembran um ein braunes, transparentes Material handelte (3 x 3 cm, 130 µm Dicke), wurde das Komposit nach der Trocknung als brauner, stark opaker Film (3 x 3 cm, 155 µm Dicke) mit sichtbar aggregierten Bereichen des eingelagerten, unlöslichen Additives erhalten.

4.6.3 Morphologie und Kristallinität

Die CLSM-Untersuchung der säuredotierten PBI-Referenzmembran **4-13** zeigt in der Transmissionsaufnahme ein transparentes, homogenes Material, das lediglich durch Trocknungseffekte verursachte, vereinzelte Blasen im sub-µm-Bereich als kleinere Irregularitäten aufweist. Die vergleichende Aufnahme der Kompositmembran **4-11** belegt trotz der Unlöslichkeit von Al-HPB-NET 1:1 eine weitestgehend gleichmäßige Verteilung des Additives in der PBI-Membran, lässt jedoch ebenfalls die Tendenz zu Ausbildung von Aggregaten in der Größenordnung von etwa 30 µm lateraler und 50 µm axialer Ausdehnung erkennen (**Abb. 4.25**)

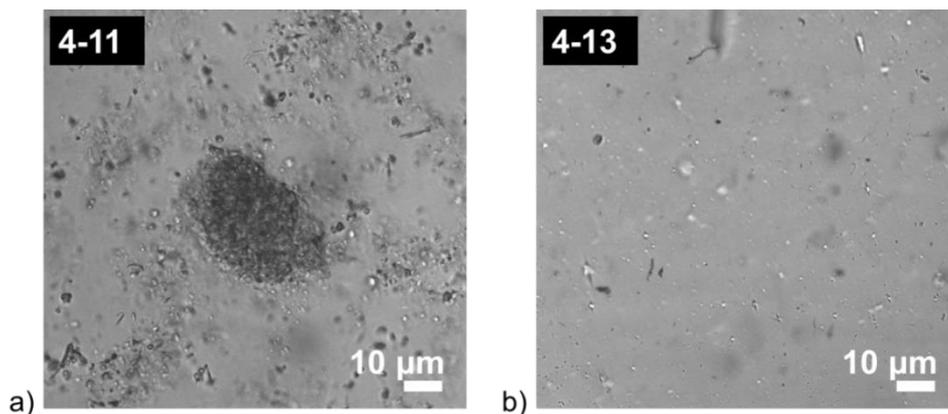


Abb. 4.25: CLSM-Aufnahmen von a) Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI-Komposit **4-11** und b) PBI-Referenz **4-13**.

An der über SEM visualisierten Filmmorphologie sowie dem über EDS-Analytik ermittelten, für das Netzwerk charakteristischen Al-Gehalt kann darüber hinaus bestätigt werden, dass es sich bei den in der Membran dispergierten rauen Strukturen um das eingelagerte Additiv Al-HPB-NET 1:1 handelt (**Abb. 4.26**).

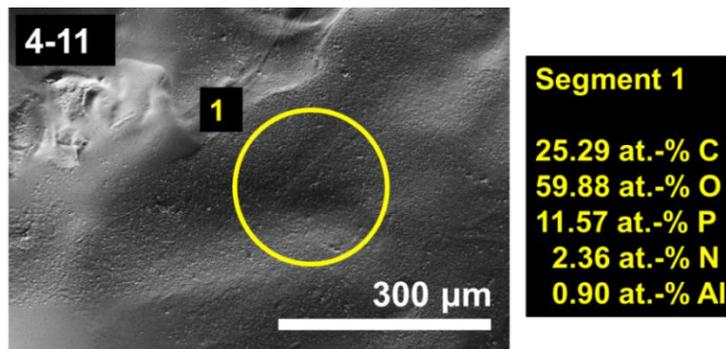


Abb. 4.26: SEM-Aufnahme und EDS-Analytik mit zugehöriger Spektrenauswertung für 4-11.

Die vergleichenden 1D-WAXS Pulverdiffraktogramme von 4-11, 4-13 und Al-HPB-NET 1:1 zeigen für den Kompositfilm in Analogie zu der PBI-Referenzmembran einen strukturlosen, breiten Polymer-Halo maximaler Intensität und somit eine vollständig amorphe Struktur. Eine Reflexkorrelation zwischen der Kompositmembran und dem reinen Additiv 4-4 ist in diesem Fall nicht möglich (Abb. 4.27).

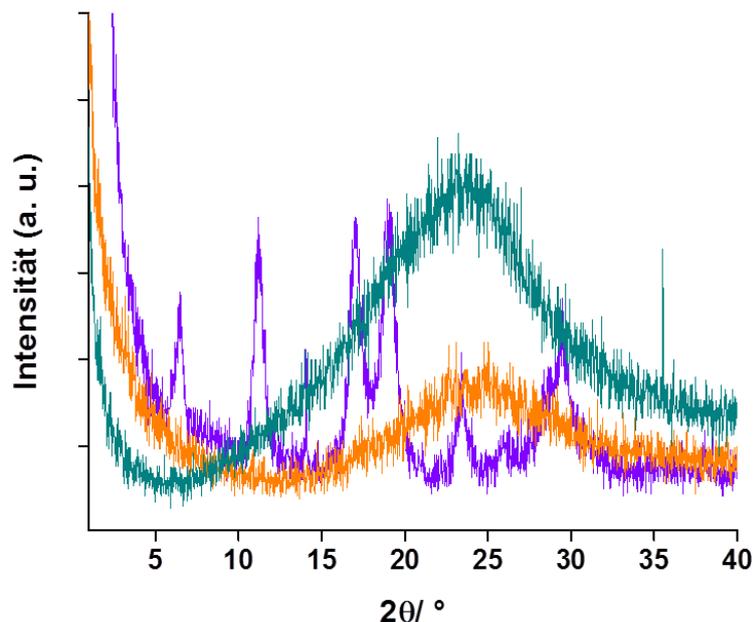


Abb. 4.27: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramm, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, für die Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI-Kompositmembran 4-11 (-), die PBI-Referenzmembran 4-13 (-) sowie das Additiv Al-HPB-NET 1:1 (4-4) (-).

4.6.4 Protonenleitfähigkeit

Die Ergebnisse der vergleichenden Protonenleitfähigkeitsmessungen für die Kompositmembran 4-11 mit den Referenzmaterialien 4-13, dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (4-8) und Nafion® 117 oberhalb von 100°C unter 1 bar H₂O-Atmosphäre sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Durch die Überbrückung der nicht-leitfähigen Grenzflächen zwischen den Einzel-NET-Kristalliten

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

mit dem intrinsischen, hoch-mobilen Protonenleiter H_3PO_4 ist es möglich, die Leitfähigkeitswerte des Ausgangsmaterials dotiertes Al-HPB-NET 1:1 unter Beibehaltung einer invarianten Leitfähigkeit um den Faktor 11 auf einen Totalwert von 0.16 S cm^{-1} durch das Mischen von Al-HPB-NET 1:1 mit säuredotiertem PBI zu erhöhen.

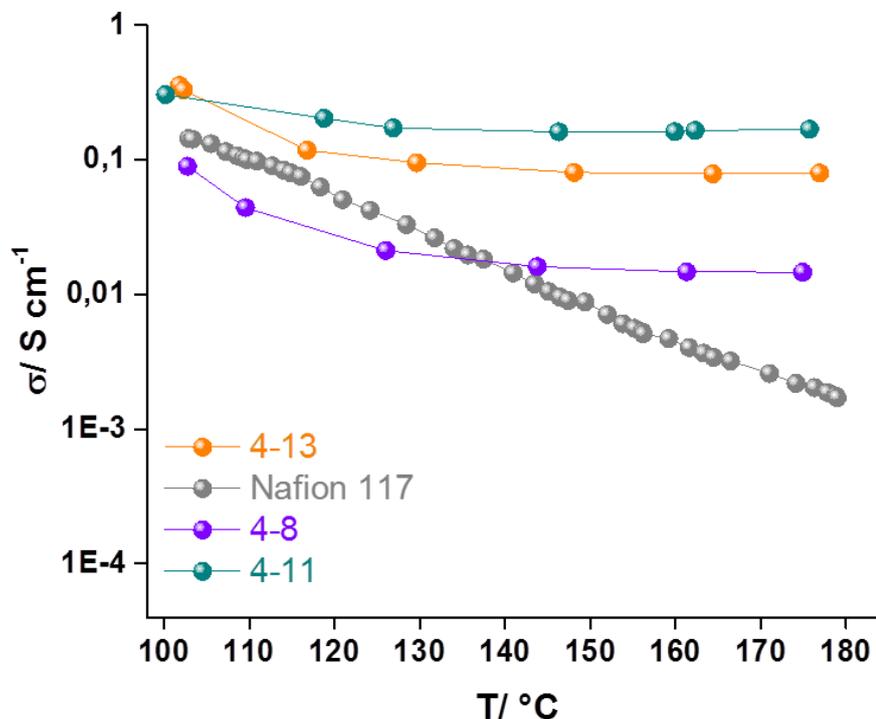


Abb. 4.28: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H_2O -Atmosphäre für **4-13** (●), Nafion[®] 117 (●), dotiertes Al-HPB-NET 1:1 (**4-8**) (●) und **4-11** (●).

Die Leitfähigkeitskurve des Komposites erreicht dabei etwa doppelt so hohe σ -Werte wie die nicht-additivierte PBI-Referenzmembran **4-13** und zeigt über einen weiten Temperaturbereich von 100 bis 180°C einen konstanten, von externen Bedingungen wie Temperatur und RH-Wert vollständig unabhängigen Protonentransport, was auf einen nahezu reinen *Grotthuss*-Mechanismus für dieses Material schließen lässt. Wie schon für die mit *p*-6PA-HPB-geblendete, säuredotierte PBI-Membran **3-52** liegen die Leitfähigkeitswerte für den gesamten Messzyklus von **4-11** oberhalb von Nafion[®] 117 und übertreffen die Leitfähigkeit von **3-52** sogar noch einmal um den Faktor 2.3.

In der einschlägigen Literatur werden vor allem anorganische protonenleitende Verbindungen wie Zirkoniumphosphat, Wolframatophosphorsäure oder -kieselsäure als PBI-Additive diskutiert.^[105] Der zu erzielende synergistische Effekt besteht bei diesen Additivierungen in einer Erhöhung der Leitfähigkeit sowie einer Verbesserung der mechanischen Stabilität der resultierenden Kompositmembranen. Durch ein analoges Einbringen von 15 Gew.-% Zirkoniumphosphat in eine mit 210 Gew.-% H_3PO_4 -dotierte PBI-Membran konnte eine Erhöhung der

Protonenleitfähigkeit um den Faktor 1.4 auf etwa $9.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 200°C und 5 % relativer Luftfeuchte erreicht werden.^[105] Dieser Wert liegt um den Faktor 2.1 unter der durch das säuredotierte Al-HPB-NET 1:1/ PBI-Komposit erzielten Gesamtleitfähigkeit von etwa 0.2 S cm^{-1} .

Diese sehr hohen σ -Werte lassen sich dabei unter der Annahme eines synergistischen Protonentransportes zwischen den molekular-angebundenen Phosphonsäuren der Linkereinheit *p*-6PA-HPB und den mobilen Phosphorsäure-Molekülen in der PBI-Membran erklären. Die in *Kapitel 4.5.12* belegte hohe Säureretentionsfähigkeit der Al-HPB-NETs führt dabei wohl zu einer Immobilisierung der eingelagerten Phosphorsäure, durch die die im Vergleich zu dem HPB-Kompositmaterial **3-52** erhöhte Leitfähigkeit begründet werden kann.

4.6.5 Auswaschtests

Da es sich bei Al-HPB-NET 1:1 um ein unlösliches Additiv mit hoher Säureretentionsfähigkeit handelt, sollte an der hergestellten Kompositmembran **4-11** in einem direkten Vergleich zu der nicht-additivierten PBI-Referenzmembran **4-13** ein etwaiger synergistischer Effekt einer durch das Einbringen des Additives induzierten, verminderten Phosphorsäureabgabe aus der PBI-Membran untersucht werden.

Um das H_3PO_4 -Retentionsverhalten der Materialien zu untersuchen, wurden **4-11** und **4-13** vergleichenden Auswaschtests in Wasser unterzogen. Die Membranen wurden bei RT für 1 min, 90 min bzw. 14 h in Wasser gerührt, und die Menge an ausgewaschener Säure anschließend über potentiometrische Titration gegen 0.01 M NaOH-Lösung bestimmt.

Die in beiden Polymerfilmen verbleibende Säuremenge nach den Auswaschtests bei den oben genannten Immersionsbedingungen ist in nachfolgender Abbildung 4.29 angegeben.

Die Auswaschtests belegen dabei, dass sich die säureretentiven Eigenschaften des Additives **4-4** auf die PBI-Membran übertragen lassen. Ausgehend von einem identischen Dotierlevel von 215 Gew.-% H_3PO_4 in beiden Membranen vermag das eingebrachte Netzwerk **4-4** nach einer Auswaschzeit von 1 min die Säureadsorption um etwa 9 % von 55 Gew.-% in der PBI-Referenzmembran auf 50 Gew.-% in **4-11** zu reduzieren. Bei längerem Wasserkontakt (> 90 min) lässt dieser Retentionseffekt geringfügig nach. Für 90 min liegt die Differenz im Säuregehalt zwischen Komposit- und Referenzmembran nur noch bei etwa 4 %, kann jedoch über 14 h Auswaschzeit in Wasser auf diesem Differenzwert konstant gehalten werden.

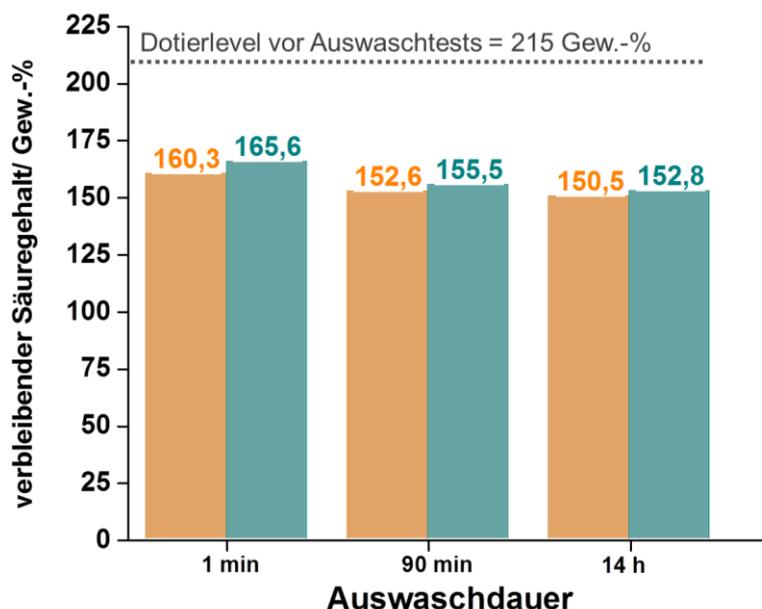


Abb. 4.29: Plots des H_3PO_4 -Dotiergrades aus den durchgeführten Auswaschtests für **4-11** in türkis und **4-13** in orange zusammen mit den anfänglichen Dotierlevel (---).

Die Kompositmembran zeigt somit erwartungsgemäß ein verbessertes Retentionsvermögen in Bezug auf ein mögliches Auswaschen der mobilen Phosphorsäure, was durch das Ausbilden eines rigiden H-Brückennetzwerkes zwischen der freien H_3PO_4 , den Imidazoleinheiten des PBI und den Phosphonsäurefunktionalitäten des *p*-6PA-HPB-Netzwerklinters begründet werden kann.

4.6.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend stellt das hier vorgestellte Komposit **4-11** aus Al-HPB-NET 1:1 und säuredotiertem PBI mit einem σ -Wert von etwa 0.2 S cm^{-1} bei 160°C das Material mit der höchsten, bis dato literaturbekannten PBI-Protonenleitfähigkeit dar.

Durch ein analoges Einbringen von 15 Gew.-% Zirkoniumphosphat in eine mit 210 Gew.-% H_3PO_4 -dotierte PBI-Membran konnte lediglich eine wasserbasierte Protonenleitfähigkeit von etwa $9.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 200°C und 5 % relativer Luftfeuchte erreicht werden^[105], die um den Faktor 2.1 unter den durch das säuredotierte Al-HPB-NET 1:1/ PBI-Komposit erzielten Leitfähigkeitswerten von etwa 0.2 S cm^{-1} liegt.

Während es sich bei der Zirkoniumphosphat-additivierten PBI-Membran um eine Temperatur- und RH-Wert-abhängige Protonenleitfähigkeit handelt, entspricht Komposit **4-11** mit einer vollständig temperaturunabhängigen Leitfähigkeit in idealer Weise dem in Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit postulierten *Grotthuss*-Protonenleiter.

Die vergleichenden Auswaschtests an **4-11** und der Referenzmembran **4-13** konnten darüber hinaus eine verbesserte Säureretention von bis zu 9 % bei kurzen Immersionszeiten für

4 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

das Komposit belegen, wodurch das Material im Gegensatz zu den oben genannten anorganischen Füllmaterialien einen wesentlichen Beitrag zu der diskutierten Säureauswaschproblematik in PBI zu leisten vermag.

In dem Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI-Komposit konnte somit der synergistische Effekt zwischen den Ausgangsmaterialien in Bezug auf Verbesserung der Verarbeitbarkeit des Netzwerkes, Optimierung der Leitfähigkeit sowie Reduzierung des Säureverlustes in PBI vollständig ausgenutzt, und ein für die Anwendung in Brennstoffzellen äußerst potentiell Elektrolytmaterial synthetisiert werden.

4.7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571.
- [3] Y. Aoyama, *Top. Curr. Chem.* **1998**, *198*, 131.
- [4] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638.
- [5] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 117.
- [6] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.
- [7] G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084.
- [8] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, *2003*, 2781.
- [9] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- [10] M. Eddoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
- [11] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [12] J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666.
- [13] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [14] L. J. Murray, M. Dinc, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- [15] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.
- [16] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876.
- [17] M. Dinca, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown, J. R. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *45*, 1419.
- [18] K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *73*, 47.
- [19] M. A. Occelli, H. Robson, *Expanded clays and other microporous solids*, Academic Press, New York **1992**.

- [20] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- [21] G. B. Hix, A. Turner, B. M. Kariuki, M. Tremayne, E. Maclean, *Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3220.
- [22] A. Vioux, J. Le Bideau, P. H. Mutin, D. Leclercq, *Top Curr. Chem.* **2004**, *232*, 145.
- [23] A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1996**, *1*, 268.
- [24] A. Clearfield, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 495.
- [25] A. Clearfield, *Dalton Trans.* **2008**, *44*, 6089.
- [26] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
- [27] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125.
- [28] G. Alberti, M. Casciola, E. D'Alessandro, M. Pica, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1910.
- [29] G. Alberti, M. Casciola, U. Costantino, R. Vivani, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 291.
- [30] D. Deniaud, G. A. Spyroulias, J. F. Bartoli, P. Battioni, D. Mansuy, C. Pinel, F. Odobel, B. Bujoli, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 901.
- [31] A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2801.
- [32] M. M. Gómez-Alcántara, A. Cabeza, M. Martínez-Lara, M. A. G. Aranda, R. Suau, N. Bhuvanesh, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5283.
- [33] M. M. Gómez-Alcántara, A. Cabeza, P. Olivera-Pastor, F. Fernández-Moreno, I. Sobrados, J. Sanz, R. E. Morris, A. Clearfield, M. A. G. Aranda, *Dalton Trans.* **2007**, 2394.
- [34] Z. Wang, J. M. Heising, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10375.
- [35] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.
- [36] M. D. Dines, P. M. DiGiorgio, K. P. Callahan, P. C. Griffith, R. H. Lane, R. E. Cooksey, *Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis*, 192, ACS, Washington, DC **1982**, edited by J. S. Miller, 223.
- [37] R. M. Ravenelle, F. Schüßler, A. D'Amico, N. Danilina, J. A. van Bokhoven, J. A. Lercher, C. W. Jones, C. Sievers, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19582.
- [38] M. A. Petruska, B. H. Watson, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2011.
- [39] S. S. Bao, G. S. Chen, W. Yin, Y. Z. Li, L. M. Zheng, Q. H. Luo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1124.

- [40] X. Tang, N. Yao, M. E. Thompson, *Supramol. Sci.* **1997**, *4*, 35.
- [41] M. V. Vasylyev, E. J. Wachtel, R. Popovitz-Biro, R. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3507.
- [42] O. R. Evans, H. L. Ngo, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10395.
- [43] H. L. Ngo, W. B. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14298.
- [44] J. M. Taylor, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 795.
- [45] R. Vaidhyanathan, A. H. Mahmoudkhani, G. K. H. Shimizu, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 247.
- [46] S. Kanda, K. Yamashita, K. Ohkawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 3296.
- [47] L. J. Murray, M. Dincă, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294.
- [48] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 724.
- [49] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 782.
- [50] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [51] J. R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 869.
- [52] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248.
- [53] J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
- [54] K. Kim, M. Banerjee, M. Yoon, S. Das, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 115.
- [55] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196.
- [56] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762.
- [57] M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353.
- [58] S. Kanda, F. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 477.
- [59] T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, O. Yamamuro, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 8405.
- [60] H. Kitagawa, Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 346.

- [61] Y. Nagao, R. Ikeda, S. Kanda, Y. Kubozono, H. Kitagawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, 379, 89.
- [62] Y. Nagao, M. Fujishima, R. Ikeda, S. Kanda, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2003**, 133 - 134, 431 - 432.
- [63] Y. Nagao, R. Ikeda, K. Iijima, T. Kubo, K. Nakasuji, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2003**, 135 - 136, 283 - 284.
- [64] Y. Nagao, T. Kubo, K. Nakasuji, R. Ikeda, T. Kojima, H. Kitagawa, *Synth. Met.* **2005**, 154, 89.
- [65] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2688.
- [66] R. Yu, L. C. De Jonghe, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 11003.
- [67] J. M. Taylor, R. K. Mah, I. L. Moudrakovski, C. I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14055.
- [68] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogus, G. Marsolier, D. Louër, G. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519.
- [69] A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2034.
- [70] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96.
- [71] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [72] N. C. Jeong, B. Samanta, C. Y. Lee, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 51.
- [73] S. Bureekaew, S. Horike, M. Higuchi, M. Mizuno, T. Kawamura, D. Tanaka, N. Yanai, S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 831.
- [74] A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani, S. Horike, R. Matsuda, J. Chen, M. Takata, Y. Kubota, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13664.
- [75] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11706.
- [76] J. A. Hurd, R. Vaidhyanathan, V. Thangadurai, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, G. K. H. Shimizu, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 705.
- [77] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12780.
- [78] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4637.

- [79] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587.
- [80] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K. D. Kreuer, J. Maier, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 355.
- [81] H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764.
- [82] M. Schuster, W. H. Meyer, G. Wegner, H. G. Herz, M. Ise, M. Schuster, K. D. Kreuer, J. Maier, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 85.
- [83] Y. Li, A. Roy, A. S. Badami, M. Hill, J. Yang, S. Dunn, J. E. McGrath, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 30.
- [84] H.-S. Lee, A. S. Badami, A. Roy, J. E. McGrath, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 4879.
- [85] T. Mikami, K. Miyatake, M. Watanabe, *J. Polym. Sci. Part A* **2011**, *49*, 452.
- [86] C. C. de Araujo, K. D. Kreuer, M. Schuster, G. Portale, H. Medil-Jakani, G. Gebel, J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3305.
- [87] G. Titvinidze, K. D. Kreuer, M. Schuster, C. C. de Araujo, J. P. Melchior, W. H. Meyer, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4456.
- [88] S. Takamuku, P. Jannasch, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6538.
- [89] M. T. Colomer, M. A. Anderson, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *290*, 93.
- [90] M. Nogami, H. Matsushita, Y. Goto, T. Kasuga, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1370.
- [91] M. Yamada, D. Li, I. Honma, H. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13092.
- [92] J. C. McKeen, Y. S. Yan, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5122.
- [93] Y. G. Jin, S. Z. Qiao, Z. P. Xu, Z. Yan, Y. Huang, J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2363.
- [94] C. A. Alabi, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5634.
- [95] R. Marschall, P. Tölle, W. L. Cavalcanti, M. Wilhelm, C. Köhler, T. Frauenheim, M. Wark, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19218.
- [96] S. Fujita, A. Koiwai, M. Kawasumi, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1584.
- [97] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951.
- [98] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, V. Enkelmann, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2216.

4 Einbau von p-6PA-HPB in Metallphosphonat-Netzwerke

- [99] D. B. Spry, M. D. Fayer, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10210.
- [100] M. J. Cox, H. J. Bakker, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174501.
- [101] J. Fölling, M. Bossi, H. Bock, R. Medda, C. A. Wurm, B. Hein, S. Jakobs, C. Eggeling, S. W. Hell, *Nature Meth.* **2008**, *5*, 943.
- [102] J. Bierwagen, I. Testa, J. Fölling, D. Wenzel, S. Jakobs, C. Eggeling, S. W. Hell, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4249.
- [103] I. Testa, C. A. Wurm, R. Medda, E. Rothermel, C. von Middendorf, J. Fölling, S. Jakobs, A. Schönle, S. W. Hell, C. Eggerling, *Biophys. J.* **2010**, *99*, 2686.
- [104] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [105] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *J. Membr. Sci.* **2003**, *226*, 169.

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

5.1 Allgemeine Eigenschaften und Synthese von Nanographenen

5.1.1 Vollständig benzoide polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Das wichtigste und thermodynamisch stabilste Kohlenstoffallotrop ist Graphit. In dieser Modifikation bildet jedes Kohlenstoffatom σ -Bindungen zu seinen drei benachbarten Atomen aus. Diese sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome resultiert in einer gleichmäßigen hexagonalen Struktur mit vollständig planarer Geometrie. Das vierte Valenzelektron steht für eine zusätzliche, delokalisierte Bindung innerhalb der ausgedehnten planaren Schichten zur Verfügung (**Abb. 5.1**). Die Delokalisierung der Elektronen entlang dieser Schichten führt zu einer metallischen Leitfähigkeit, wohingegen sich Graphit senkrecht zu diesen Schichtstapeln wie ein Isolator verhält.

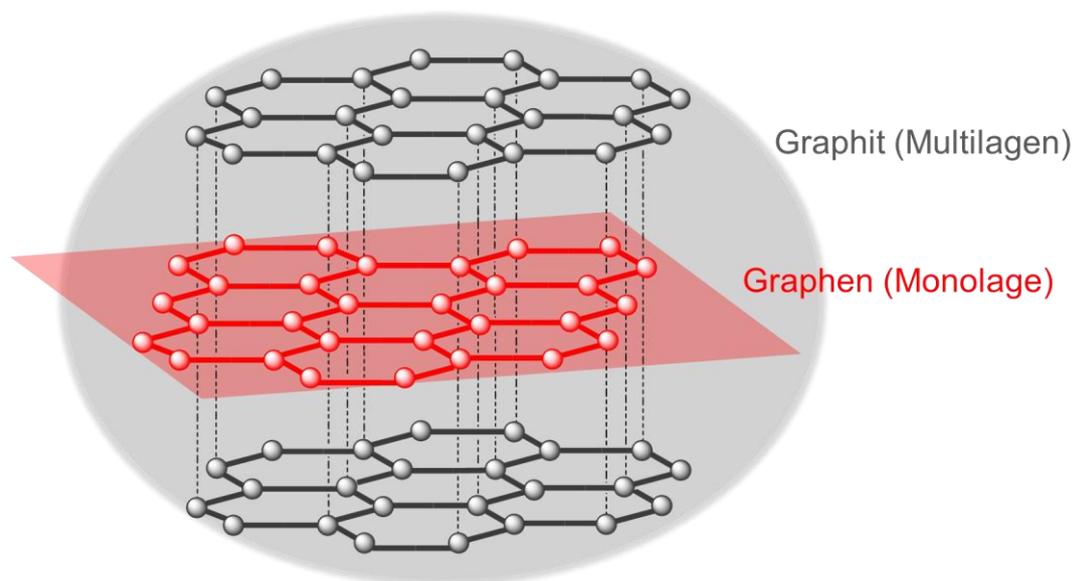


Abb. 5.1: Schematische Repräsentation der strukturellen Beziehung zwischen Graphen und Graphit.

Viele Eigenschaften von Graphit sind immer noch nicht vollständig verstanden wie beispielsweise seine schwarze Farbe, die entweder Unreinheiten oder Interkalaten zugeschrieben wird, die eine Änderung der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband verursachen.^[1]

Eine einzelne solcher Graphitschichten heißt Graphen und stellt das dünnste vorstellbare, realisierbare Blatt aus Kohlenstoffatomen dar. Gemäß der Definition eines polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffes (PAK) als annelliertes aromatisches Ringsystem lässt sich

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Graphen entweder als Einkristall oder als unendlich ausgedehntes PAK-Molekül beschreiben.

Molekulare Ausschnitte aus diesem bienenwabeförmigen Muster werden als Nanographene oder "vollständig benzoide" PAKs bezeichnet. Dabei handelt es sich um wasserstoffsubstituierte Graphenfragmente.

Formell können "vollständig benzoide" PAKs in ausschließlich durch kovalente Bindungen voneinander getrennte Benzolringe zerlegt werden. *E. Clar* entwickelte aus dieser Theorie ein qualitatives Model und konnte so "vollständig benzoide" PAKs als weniger reaktiv und thermodynamisch stabiler gegenüber ihren korrespondierenden "nicht-vollständig aromatischen" Isomeren klassifizieren.^[2-5] Mit dem Triphenylen (**5-1**) und Hexa-*peri*-Hexabenzocoronen (HBC, **5-2**) sind in Abb. 5.2 zwei prominente Vertreter der "vollständig benzoiden" PAKs dargestellt. Diese repräsentieren insgesamt eine relativ kleine Gruppe polycyclischer Aromaten, wie am Beispiel der homologen Reihe von PAKs mit vier bis zehn Benzolringen ersichtlich, gehören von 20.600 möglichen nur siebzehn Isomere der Klasse der "vollständig benzoiden" PAKs an.^[6]

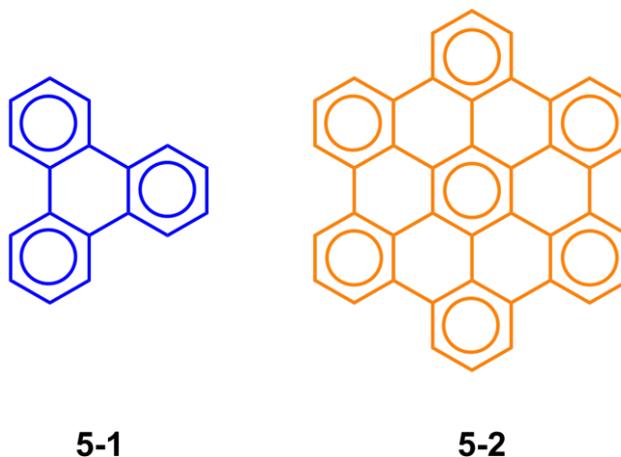


Abb. 5.2: Triphenylen (**5-1**) sowie HBC (**5-2**) als Beispiele prominenter Moleküle aus der Klasse der "vollständig benzoiden" PAKs.

5.1.2 Synthese polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Neben der Isolation kleiner Mengen an PAKs aus Steinkohleteer^[7,8] oder als Nebenprodukte bei dem katalytischen Hydrocracken von Petroleum^[9,10] haben die Pioniere dieses Feldes *R. Scholl*^[11-13], *E. Clar*^[1,14-18] und *M. Zander*^[19-22] viele verschiedene Methoden für die Synthese eines breiten PAKs-Strukturspektrums entwickelt. Die gängigen Methoden für den Aufbau der PAK-Ringsysteme sind nachfolgend aufgeführt:

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

- *Friedel-Crafts*-Typ-Reaktionen^[23,24],
- inter- und intramolekulare *Diels-Alder* Cycloaddition^[25,26],
- Photocyclisierung^[27,28],
- *Flash*-Vakuum Pyrolyse (Thermolyse)^[29,30] sowie
- Extrusion von Heteroatomen^[31,32]

Während diese klassischen Syntheserouten unter äußerst harschen Reaktionsbedingungen ablaufen, entwickelte sich in den letzten Jahren der Trend eher hin zu der Entwicklung von mildereren Methoden, die mit höherer Regioselektivität und Produktausbeuten ablaufen.

Die Elektrocyclisierung unter Verlust von Wasserstoffatomen in der Gegenwart von *Lewis*-Säure-Katalysatoren, Platin- und Palladiummetall oder Kaliumgraphit gilt dabei als eine der Schlüsselmethoden für die Synthese von PAKs. Die Kupplung von zwei aromatischen Molekülen unter *Lewis*-Säure-Katalyse wird als *Scholl*-Reaktion bezeichnet. Ihr genauer mechanistischer Ablauf als Elektronen- (Radikal-Kation-Mechanismus) oder Protonentransfer (Arenium-Ion-Mechanismus) ist immer noch Gegenstand andauernder, kontroversgeführter Diskussionen.^[33,34]

Die Gruppe von *K. Müllen* hat diese Methode über das letzte Jahrzehnt optimiert und auf zahlreiche Oligophenylenprekursoren angewendet, um expandierte PAKs herzustellen.^[35-37]

Die Reaktion eines substituierten Hexaphenylbenzol-Derivates **5-3** mit Eisen(III)chlorid führt in einer einstufigen Konversion zu einem vollständig planarisierten HBC-Derivat **5-4**, das auf diese Weise im Multigramm-Maßstab erhalten werden kann (**Abb. 5.3**).

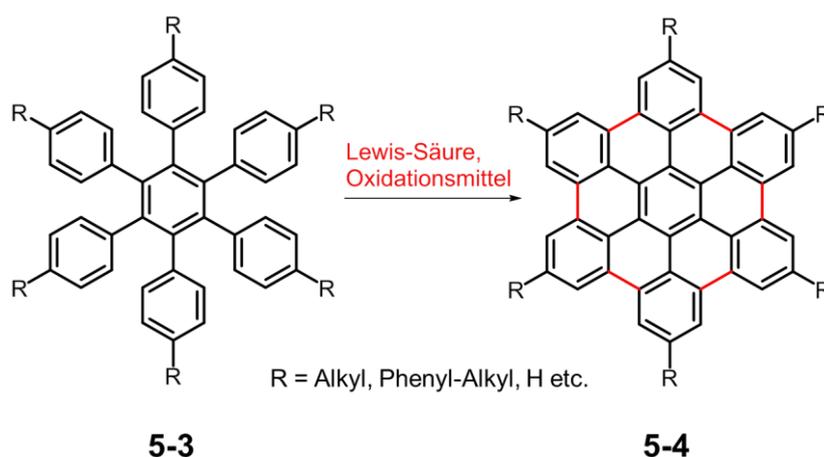


Abb. 5.3: Oxidative Cyclodehydrierung von Hexaphenylbenzol **5-3** zu HBC **5-4** mit den in rot hervorgehobenen, neu gebildeten C-C-Bindungen.

5.1.3 Supramolekulare Organisation

Supramolekulare Strukturen bilden sich durch spontane Assoziation auf Grund von nicht-kovalenten Wechselwirkungen, wobei Wasserstoffbrückenbindungen^[38,39] oder aromatisches π -stacking^[40] zu den Haupttriebkräften gehören, Moleküle in supramolekularen Architekturen zu organisieren. "Vollständig benzoide" PAKs wie das HBC zählen zu der Gruppe von Molekülen, die eine ausgeprägte Tendenz zu einer Selbstorganisation sowohl in Lösung als auch in der festen Phase zeigen.

5.1.3.1 Selbstorganisation

Als Selbstorganisation wird die unbeeinflusste, autonome Anordnung von Komponenten in Muster oder Strukturen bezeichnet. Sie findet sich in zahlreichen natürlichen und technischen Prozessen.^[41] Flüssigkristalline Phasen sind klassische Systeme, die sich in geordnete mikroskopische Strukturen selbstorganisieren. Eine Mesophase bezeichnet dabei einen Zustand der die Eigenschaften der kristallinen (optische und elektrische Anisotropie) und der flüssigen Phase (Mobilität und Viskosität) vereint. Eine Fernordnung im Hinblick auf die Orientierung der Moleküle wird dabei gestört (**Abb. 5.4**).



Abb. 5.4: a) kristalline Phase, b) flüssigkristalline Phase, c) flüssige (isotrope) Phase.

Die Mesophase von scheibenförmigen Molekülen wie dem HBC können in drei abgegrenzte Typen unterteilt werden (**Abb. 5.5**): kolumnar (col), diskotisch-nematisch (N_d) und diskotisch-lamellar, wobei diese Struktur noch nicht vollständig aufgeklärt werden konnte.^[42,43]

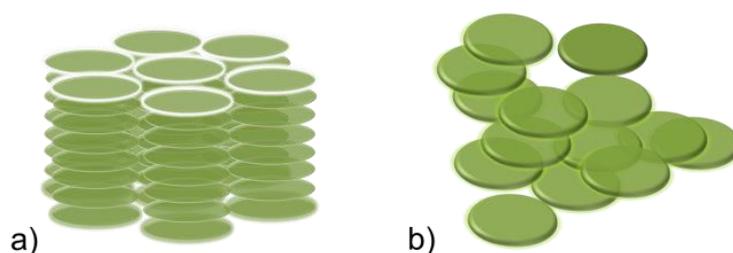


Abb. 5.5: Schematische Darstellung zweier unterschiedlicher Mesophasen für diskotische Flüssigkristalle, a) kolumnar und b) diskotisch-nematisch.

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Die kolumnare Phase besteht dabei aus in einem zwei-dimensionalen Gitter angeordneten Kolumnen, die durch Aufeinanderstapelung der scheibenförmigen Moleküle ausgebildet werden. Bisher konnten Kolumnen mit hexagonaler (col_h), rechteckiger (col_r) sowie obliker (col_{ob}) Anordnung identifiziert werden.

5.1.3.2 Orientierung auf Substraten

Die Implementierung von diskotischen Materialien in elektronische Bauelemente zeigt einen deutlichen Nachteil gegenüber der Verwendung von konjugierten Polymeren. Da die Ladungsträger ausschließlich entlang der kolumnaren Strukturen wandern, handelt es sich bei den Diskoten um quasi-eindimensionale "Nanokabel". Dieser Sachverhalt erfordert daher eine Organisation dieser Leiterbahnen für die elektrischen Ladungsträger im Hinblick auf Substrat und Bauelementgeometrie.

In Feldeffekttransistoren (FETs) bewegen sich die Ladungen zwischen *Source* und *Drain* parallel zu dem verwendeten Substrat, sodass eine *edge-on*-Anordnung der Moleküle notwendig ist.^[44] Eine molekulare *face-on*-Orientierung^[45] findet sich hingegen in Photovoltaik-Bauelementen (**Abb. 5.6**).^[45]

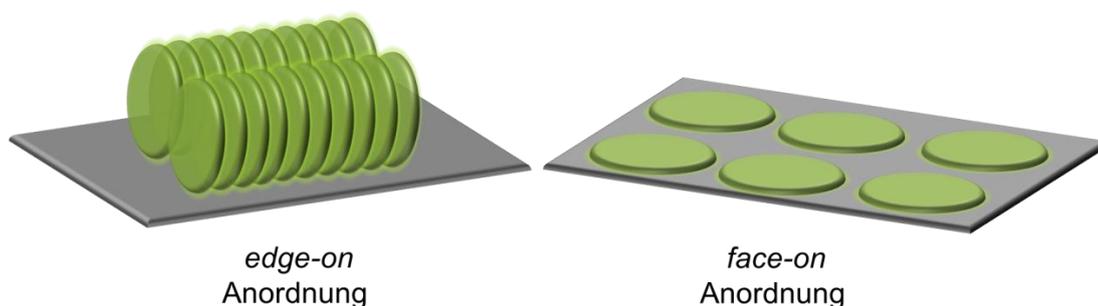


Abb. 5.6: Schematische Darstellung zweier möglicher Orientierungen von scheibenartigen Molekülen auf einem Substrat.

Die Kontrolle über die molekulare Orientierung und somit die Ausrichtung der Ladungsträgerbahnen in diskotischen Molekülen stellen eine Aufgabe höchster Komplexität für Materialwissenschaftler dar, da von ihr die Leistungsfähigkeit des elektronischen Bauelementes empfindlich abhängt.

5.1.4 Intrakolumnarer Ladungsträgertransport

Diskotische Moleküle, die in kolumnaren Stapeln angeordnet sind, werden als vielversprechende Kandidaten für zukünftige Anwendungen in elektronischen Bauteilen erwogen. Ihre ausgedehnten molekularen π -Orbitale und die Interaktion zwischen benachbarten Kernen er-

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

möglichen dabei intrakolumnaren Ladungstransport entlang der vorliegenden Molekülachse (**Abb. 5.7**).^[46,57] Bei alkylfunktionalisierten Derivaten fungiert die periphere Substitution als isolierender Mantel. Die gesamte ausgebildete supramolekulare Struktur kann dabei anschaulich als molekulares “Nanokabel” beschrieben werden.

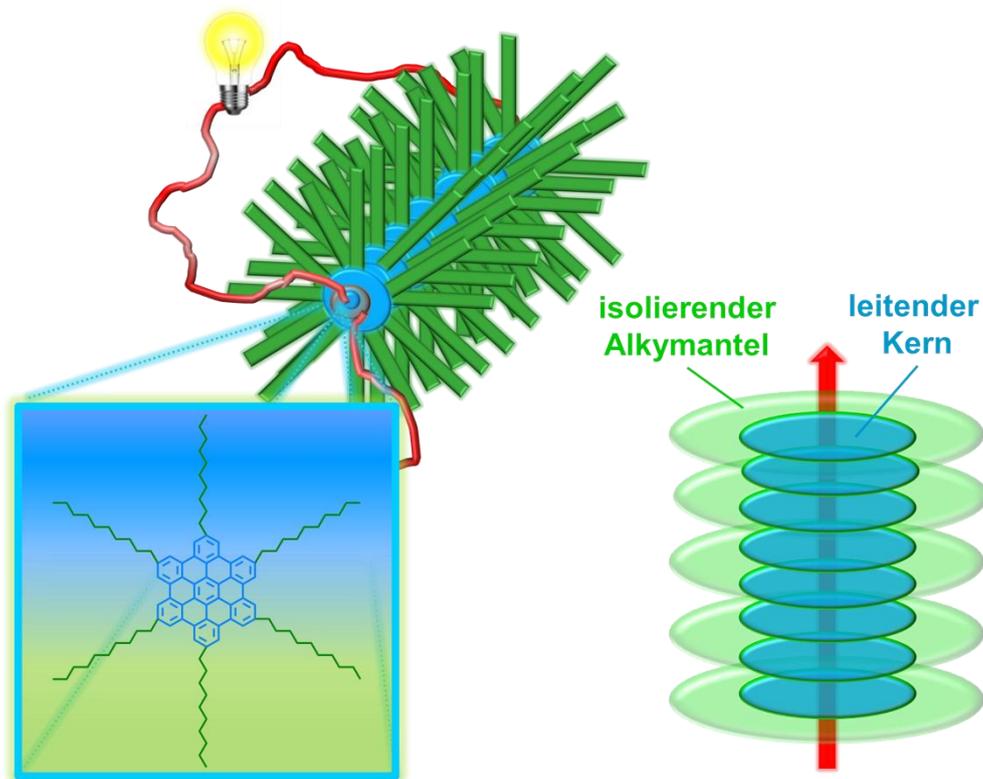


Abb. 5.7: Visualisierung des intrakolumnaren Ladungstransportes durch ein molekulares Hexa-*peri*-Hexabenzocoronene-“Nanokabel”.

Allgemein werden zwei unterschiedliche Ladungsträgertransfer-Mechanismen für diese Gruppe von Molekülen diskutiert. Der “Hüpfmechanismus” beschreibt ein Hin- und Herspringen der Ladungsträger zwischen lokalisierten Zuständen. Dabei würden gemäß der hohen Ladungsträgermobilität Hüpfraten von mehr als 10^{12} Hz benötigt. Da die diskotischen Flüssigkristalle jedoch Fehlstellen^[48] aufweisen, dürften die eigentlichen Frequenzen deutlich über diesem Wert liegen. Der zweite, wahrscheinlichere Mechanismus, mit dem sich die hohe Ladungsträgermobilität deutlich besser erklären lässt, beschreibt die Ausbildung von Leitungsbändern über mehrere Moleküle hinweg, in denen die Ladung delokalisiert vorliegt.^[49]

Eine theoretische Studie zu dem Ladungstransfermechanismus in diskotischen Flüssigkristallen wurde von *Lever et al.* durchgeführt und von *A. van de Craats* über zeitaufgelöste Mikrowellenleitfähigkeit-Puls-Radiolyse (PR-TRMC) experimentell belegt^[49,50] Bei der PR-TRMC-Technik wird die Ladungsträgermobilität auf einer Nanometerlängenskala bestimmt, sodass Elektronenfallen, die durch strukturelle Defekte und Verunreinigungen verursacht

werden, sich weniger störend auf die Messung auswirken. Es wird somit die Ladungsträgermobilität bezogen auf die Wanderung zwischen mehreren benachbarten Molekülen gemessen.

Durch diese Untersuchungen konnte einerseits gezeigt werden, dass die effektive Ladungsträgermobilität mit der Größe des aromatischen Kerns korreliert und weniger abhängig von dem kofacialen Abstand zwischen zwei Nachbarkernen innerhalb einer Kolumne ist.^[49,51] Die erhöhte π -Wechselwirkung expandierter aromatischer Systeme führt somit zu der Ausbildung stabilerer kolumnarer Strukturen und einem besseren Ladungsträgertransport. Andererseits konnte verifiziert werden, dass die Ladungsträgermobilität auch von dem Phasenverhalten des jeweiligen Diskoten beeinflusst wird. In dem Phasenübergang zwischen kristallinem und flüssigkristallinem Zustand nimmt die Ladungsträgermobilität auf Grund der zunehmenden Molekülbewegung substantiell ab, was die Bedeutung eines hohen Ordnungsgrades durch rigide, supramolekulare Strukturen innerhalb des Materials verdeutlicht, um ausreichende Mobilitäten zu erzielen.

5.2 Konzeptionelle Überlegungen

Da die Anbindung der ionischen Phase (Elektrolyt) an die elektronische Phase (Graphitpartikel mit Katalysator) im Inneren einer Brennstoffzelle entscheidende Bedeutung besitzt, sollen in dem vorliegenden Kapitel graphenartige Substanzen synthetisiert und charakterisiert werden, die als grenzflächenaktive Schichten zwischen Membran von PEM-Brennstoffzellen verwendet werden können.

Diese Moleküle enthalten einen planaren, elektronenleitenden Nanographenkern, der durch eine isolierende Peripherie von der phosphonsäurehaltigen, protonenleitenden Molekülußenhülle getrennt wird. Die Nanophasenseparation zwischen den hydrophilen und hydrophoben Peripherie- bzw. Kern-Segmenten sowie die π - π -Wechselwirkung der aromatischen Kerne resultiert dabei in einer kolumnaren Selbstorganisation dieser diskotischen Moleküle.^[52,53] Die so ausgebildeten Molekülstapel lassen sich somit konzeptionell dem Modell eines Koaxkabels mit einem inneren Elektronenleiter, einer isolierenden, verdrehten Peripherie sowie einer protonenleitenden Außenhülle entlehnen (**Abb. 2.5**)

Diese doppelte Funktionalität lässt derartige Moleküle für die Verwendung in der Grenzfläche geeignet erscheinen. Solche protonenleitenden Nanographene zeigen hohe Affinität zu dem verwendeten Elektrodenmaterial und könnten auf Grund ihrer oben beschriebenen Charakteristika an dieser Grenzfläche als wenige Monolagen dicke Kompatibilisatorschicht eingesetzt werden, wodurch sich die Effizienz einer Brennstoffzelle signifikant verbessern ließe (**Abb. 5.8**).

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

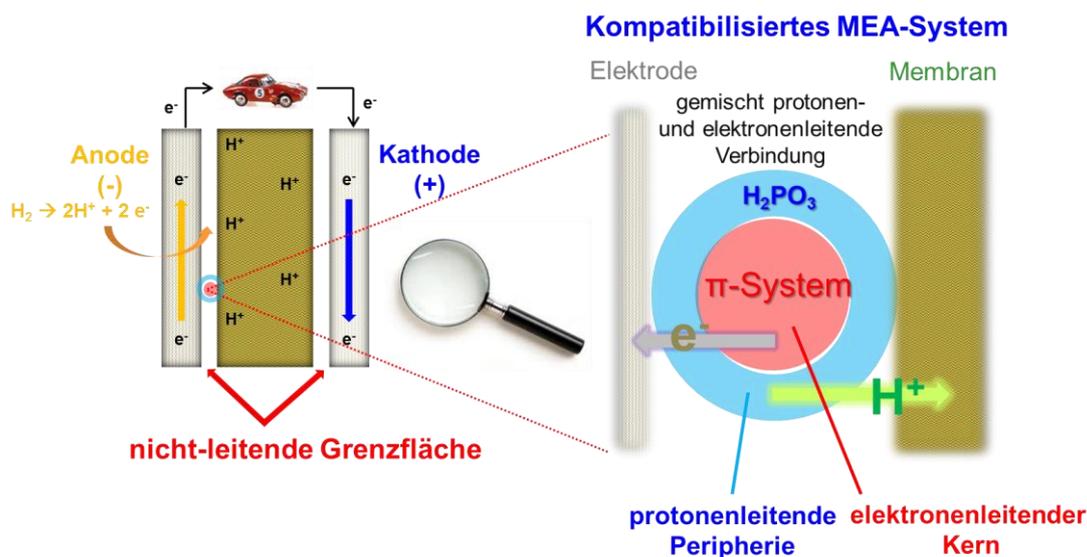


Abb. 5.8: Einsatz eines gemischt protonen- und elektronenleitenden Nanographens als Kompatibilisator zwischen Elektrode und Membranmaterial in einer Brennstoffzelle.

Die bisher nicht-literaturbekannte Kombination aus einer stark polaren, protonenleitenden Peripherie mit einem aromatischen Nanographen-Molekülkern soll an zwei phosphonsäurefunktionalisierten Triphenylenkernen realisiert werden. Für die Anbindung der Phosphonsäuren an den Nanographenkern werden zwei Phenyl/ Alkynyl-basierte Einheiten unterschiedlicher Länge verwendet. Wie sich die Wahl dieser Peripherie auf die molekulare Selbstorganisation und somit auf Protonen- und Elektronenleitfähigkeit auswirken wird, soll dabei wesentlicher Untersuchungsgegenstand dieses Kapitels sein.

5.3 Synthese und Charakterisierung von 5-7 und 5-12

Die Synthese der beiden zu untersuchenden, gemischt protonen- und elektronenleitenden Triphenylene erfolgte durch Molekülexpansion über Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen zweier unterschiedlicher phosphonsäuresterfunktionalisierter Einheiten mit dem kommerziell erhältlichen 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen (**5-5**) und deren anschließende Konversion in die jeweils korrespondierende Phosphonsäurespezies über HCl-Hydrolyse.

Als eine Molekülar-Einheit wurde das Phosphoesterphenylboronat **3-11** verwendet, das in Analogie zu den Polyphenylenverbindungen **3-14**, **3-40** und **3-41** über eine *Suzuki*-Kupplungsreaktion unter Verwendung des Katalysatorsystems $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ in den Triphenylenkern eingeführt werden konnte (**Abb. 5.9**). Nach Umkristallisation aus einem CH_2Cl_2 -Hexan-Gemisch wurde das phosphonsäuresterfunktionalisierte Triphenylen **5-6** als weißer, kristalliner Feststoff in Ausbeuten von etwa 51% der Theorie erhalten. Die Abspaltung der Estergruppen erfolgte anschließend über Refluxieren in konzentrierter HCl. Die korrespondierende

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Säurespezies **5-7** fiel dabei in hohen Ausbeuten von etwa 70% der Theorie als blass-gelber Feststoff an.

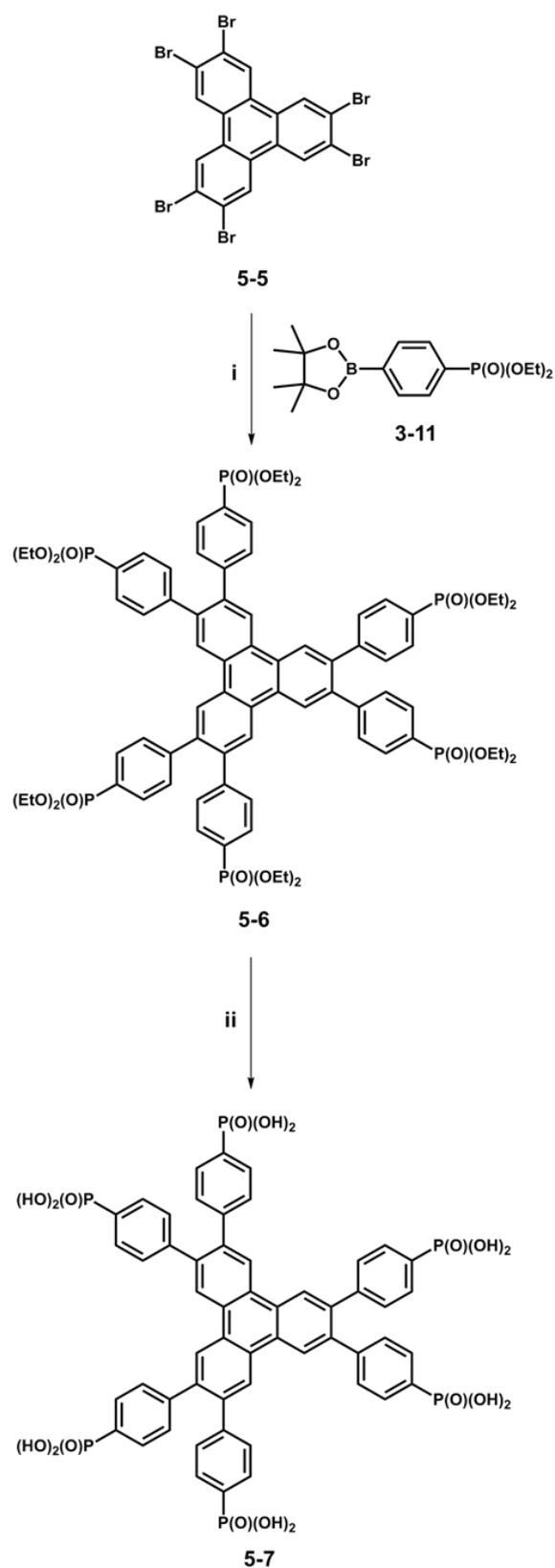


Abb. 5.9: Syntheseroute für 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)triphenylen (**5-7**): i) K_2CO_3 , $[PdCl_2(PPh_3)_2]$, 1,4-Dioxan, $95^\circ C$, 14 h, 51%; ii) HCl, $100^\circ C$, 14 h, 71%.

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Bei der phosphonsäurefunktionalisierten Zielverbindung **5-7** handelt es sich um einen nahezu unlöslichen Feststoff, der lediglich eine zu Analytizwecken ausreichende Löslichkeit bei 120°C in DMSO aufweist. Trotz der stark polaren Peripherie wird durch die Einführung des Triphenylen-Nanographenkerns eine vollständige Unlöslichkeit des Moleküls in gängigen organischen Lösemitteln (chlorierte Solventien, THF, Alkohole (EtOH, MeOH), Alkane (Pentan, Hexan), Aromaten (Benzol, Toluol)) und Wasser erzielt. Die strukturelle Charakterisierung des Produktes erfolgte anschließend über MALDI-MS, Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C und ^{31}P) und Elementaranalyse.

Als zweite Molekülar-Einheit wurde ein phenylphosphonsäureesterfunktionalisiertes, endständiges Alkin **5-10** mit löslichkeitsvermittelnden, langkettig-verzweigten 2-Ethylhexylketten synthetisiert. Die Darstellung erfolgte dabei über eine Palladium-katalysierte Kreuzkuppelungsreaktion unter Verwendung von Triethylamin, Bis(2-ethylhexyl)phosphit und [(4-Bromphenyl)ethinyl]trimethylsilan (**5-8**) als geschützter Alkin-Verbindung. Das resultierende Produkt [Bis(2-ethylhexyl)]-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenylphosphonat (**5-9**) wurde als farbloses Öl im Grammmaßstab in Ausbeuten von etwa 60% der Theorie erhalten. Nach anschließender Abspaltung der TMS-Gruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) fiel die ungeschützte Alkin-Verbindung [Bis(2-ethylhexyl)]4-ethinylphenylphosphonat (**5-10**) als gelbes Öl in Ausbeuten von 45% der Theorie an (**Abb 5.10**).

Die quantitativ verlaufende Hexapostfunktionalisierung von dem halogenierten Triphenylen **5-5** mit **5-10** erfolgte über eine Palladium-Kupfer-katalysierte *Sonogashira*-Reaktion^[54] in Piperidin (**Abb. 5.10**).

Die Ester-Verbindung **5-11** wurde dabei in hohen Ausbeuten von etwa 72% der Theorie als wachsartiger, roter Feststoff erhalten. Die Konversion in das phosphonsäurefunktionalisierte Zielmolekül **5-12** wurde nahezu quantitativ mit 96% Ausbeute der Theorie über HCl-Hydrolyse durchgeführt.

Bei dem Produkt **5-12** handelt es sich um einen unlöslichen, braunen Feststoff. Die strukturelle Charakterisierung des Moleküls wurde über MALDI-MS, Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie (^1H und ^{31}P) und Elementaranalyse durchgeführt. Auf Grund der Unlöslichkeit der Verbindung war die Aufnahme eines ^{13}C -HT-NMR-Spektrums jedoch nicht möglich.

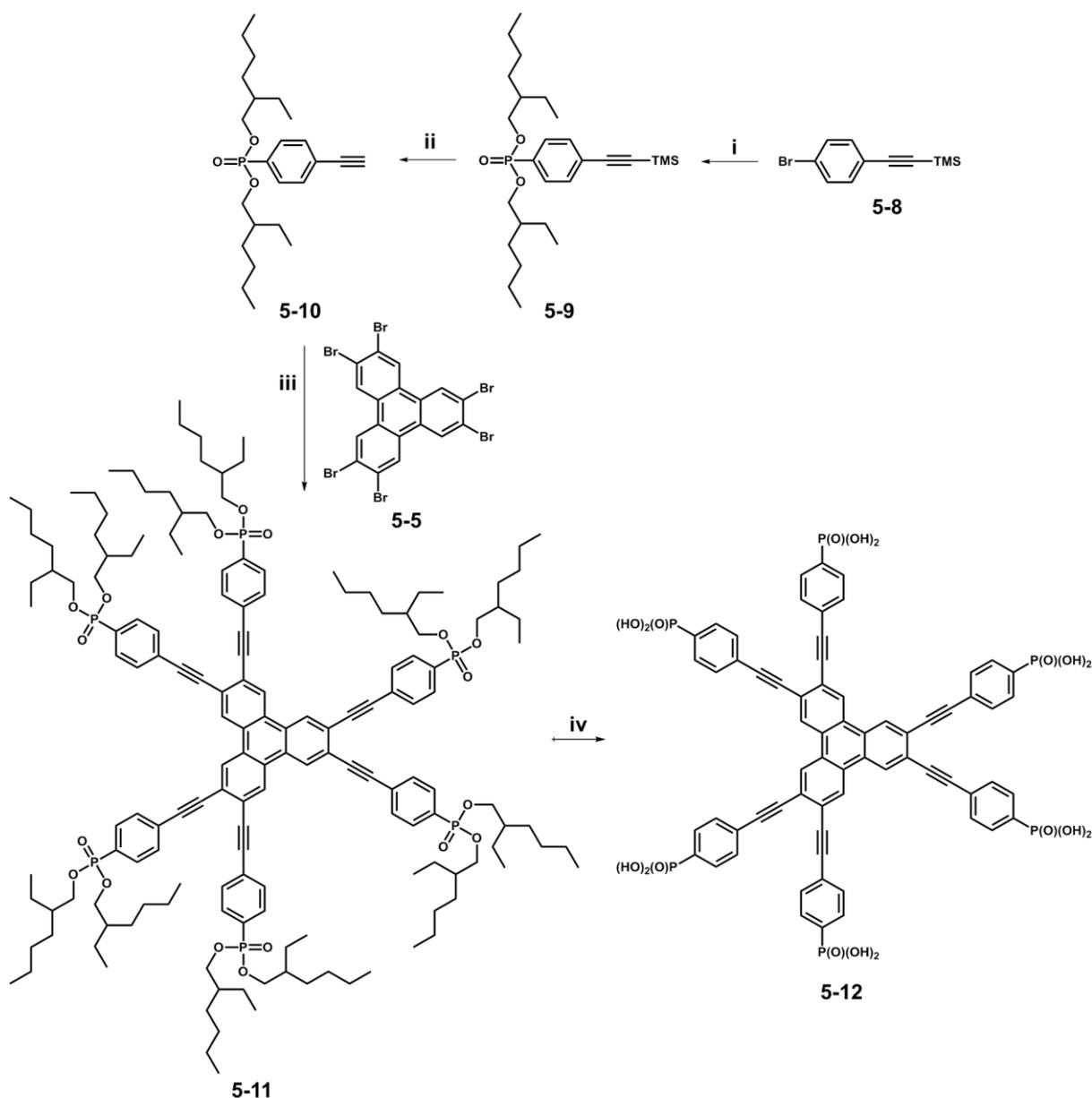


Abb. 5.10: Syntheseroute für 2-(*p*-Phosphonatophenyl)-1-{3,6,7,10,11-pentakis[2-(*p*-phosphonato-phenyl)ethynyl]-2-triphenylenyl}ethin (5-12): i) Bis(2-ethylhexyl)phosphit, Triethylamin, [Pd(PPh₃)₄], Toluol, 75°C, 14 h, 60%; ii) TBAF, THF, 40 min, RT, 45%; iii) CuI, [Pd(PPh₃)₄], Piperidin, 60°C, 14 h, 72%; iv) HCl, 100°C, 24 h, 96%.

5.4 Kristallinität und Selbstorganisation von 5-6, 5-7, 5-11 und 5-12

5.4.1 Kristallinität über 1D-WAXS und Einkristallstrukturanalyse

Abbildung 5.11 zeigt die vergleichenden WAXS-Pulverdiffraktogramme der beiden Säurespezies 5-7 und 5-12. Während es sich bei 5-12 um ein vollständig amorphes Material handelt, zeigt das Diffraktogramm von Verbindung 5-7 die für eine kolumnare Selbstorganisation charakteristischen Reflexe^[55] bei kleinen Winkeln $2\theta_1 = 5.39^\circ$, $2\theta_2 = 9.50^\circ$, 10.81° und 12.18° (blau bzw. grün unterlegt in **Abb. 5.11**). Diese θ -Werte korrespondieren bei Einsetzen

5 Gemischt protonen- und elektronleitende Nanographene

in die *Braggsche* Gleichung (1) mit einem interkolumnaren Abstand von 1.6 nm bzw. leicht differierenden intrakolumnaren Abständen von etwa 0.9, 0.8 sowie 0.7 nm.

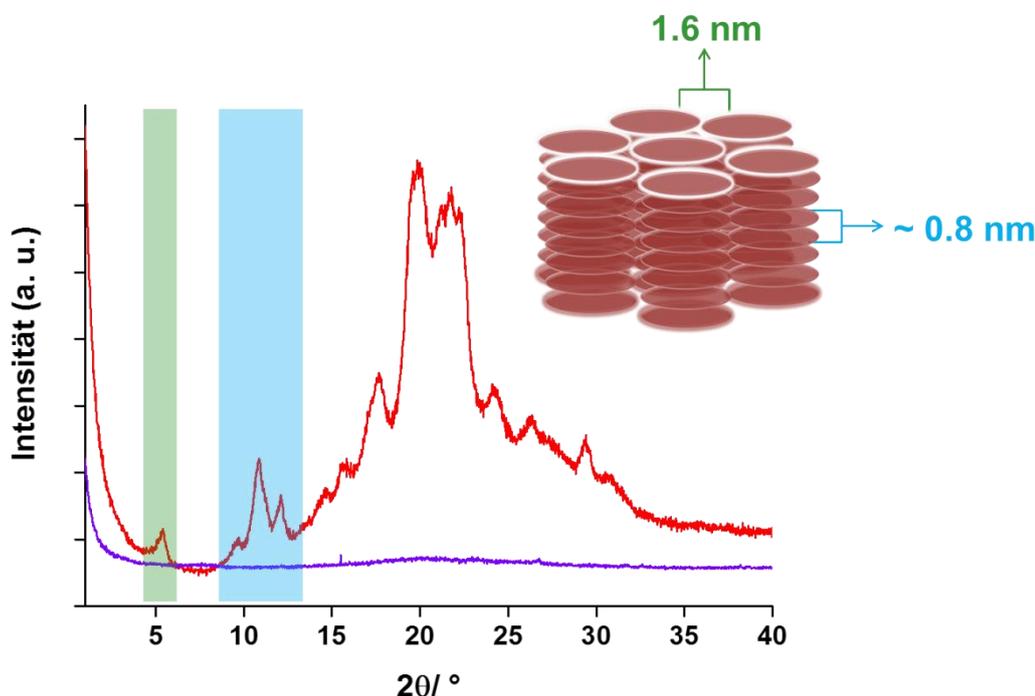


Abb. 5.11: 1D-WAXS-Pulverdiffraktogramm, gemessen unter Normalbedingungen bei RT, für **5-7** (-) und **5-12** (-) sowie schematische Darstellung der hexagonalen Packung in **5-7**. Die für eine kolumnare Selbstorganisation charakteristischen Reflexe der inter- bzw. intrakolumnaren Distanzen sind dabei farbig (grün bzw. blau) hervorgehoben.

Wegen ihrer Unlöslichkeit war es in Analogie zu *p*-6PA-HPB auch für die Triphenylenderivate **5-7** und **5-12** weder über Kristallisation noch DMAP-Co-Kristallisation möglich, geeignete Proben für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten.

Da in den nachfolgenden Kapiteln eine Korrelation zwischen Selbstorganisation und ionen- bzw. elektronleitenden Eigenschaften vorgenommen werden soll, wurden vergleichend zu den gemischt protonen- und elektronleitenden Säure-Verbindungen **5-7** und **5-12** ebenfalls die rein elektronleitenden Ester-Prekursoren **5-6** und **5-11** auf ihre Kristallinität und eine mögliche supramolekulare Organisation hin untersucht, um den Einfluss der starken H-Brücken bildenden Phosphonsäuren in der Molekülperipherie auf die durch den Triphenylkern induzierte π - π -Stapelung festzustellen.

Im Gegensatz zu **5-7** besitzt die korrespondierende Ester-Vorläuferspezies 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (**5-6**) eine hohe Kristallisationstendenz, so dass Kristalle geeigneter Größe aus einem CH₂Cl₂/ Hexan 1:1-Lösemittelgemisch gezüchtet und die Struktur durch [REDACTED] gelöst werden konnte (**Abb. 5.12**).

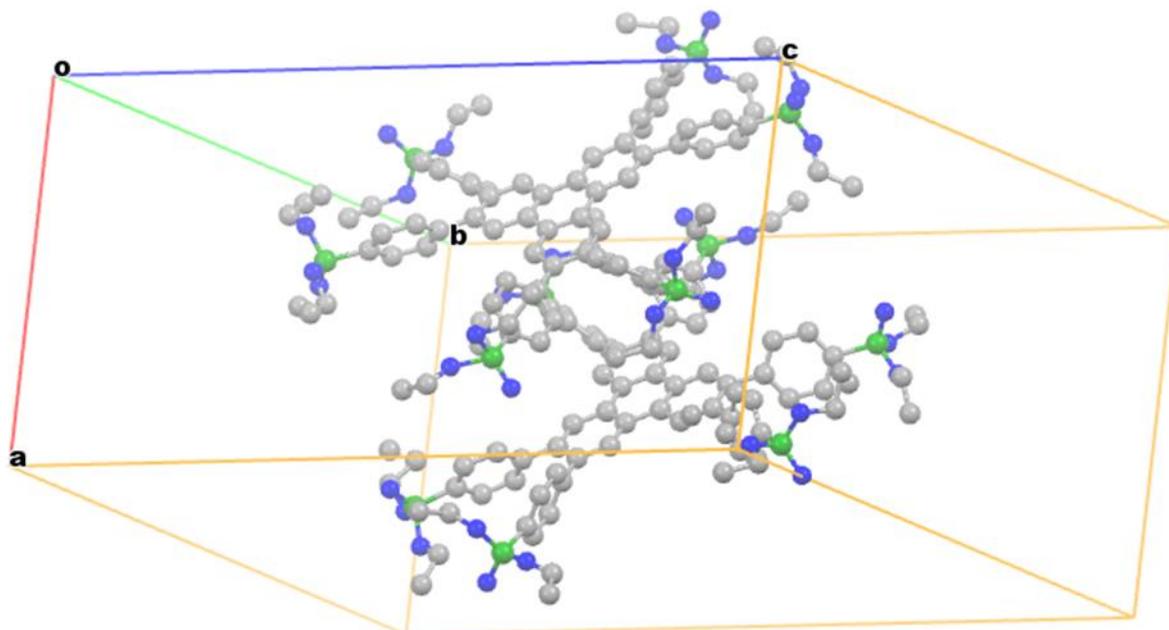


Abb. 5.12: Einkristallstruktur von 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (**5-6**). C-Atome sind grau, P-Atome grün und O-Atome blau eingefärbt. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

5-6 kristallisiert in der Raumgruppe $P\ c\ c\ n$ (orthorhombisch) mit den Zellparametern $a = 15.8109(9)\ \text{\AA}$, $b = 28.907(3)\ \text{\AA}$ sowie $c = 33.9700(19)\ \text{\AA}$. Aus der zueinander versetzt-gestapelten Orientierung der beiden Moleküle ist ersichtlich, dass die Überlappung der Triphenylenkerne nur über jeweils einen äußeren Benzolring erfolgt, und das π -stacking somit nur schwach ausgeprägt ist.

Auf Grund der wachsartigen Konsistenz und der geringen Kristallisationstendenz, die durch die langkettig-verzweigten Phosphorsäureestergruppen verursacht werden, waren weder die Aufnahme eines 1D-WAXS-Diffraktogrammes noch die Züchtung eines Einkristalles an der zu **5-12** korrespondierenden Esterspezies **5-11** möglich.

5.4.2 Selbstorganisation über 2D-WAXS und GIWAXS

Die Untersuchung der Selbstorganisation in den phenylenisch-expandierten Ester- bzw. Säure-Derivaten **5-6** und sowie den phenylenisch-acetylenisch-aufgeweiteten Molekülen **5-11** und **5-12** erfolgte in Zusammenarbeit mit [REDACTED] jeweils über 2D-WAXS- und GIWAXS-Analyse. Die 2D-WAXS-Messungen wurden an extrudierten Probenfasern senkrecht zu dem einfallenden Röntgenstrahl und vertikal zu dem 2D-Detektor vermessen. GIWAXS wurde an μm -dünnen Probenfilmen durchgeführt, wobei die Filme über *Drop Casting* aus CH_2Cl_2 für die Ester-Spezies **5-6** und **5-11** bei RT sowie aus DMSO bzw. DMF

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

für die Säure-Derivate **5-7** und **5-12** bei 100°C in Konzentrationen von jeweils 2 mg ml⁻¹ auf einem Si/ SiO₂-Substrat hergestellt wurden.

Die 2D-WAXS-Ergebnisse für die Esterspezies **5-6** belegen einen hohen Grad an Kristallinität. Die extrudierte Faser besteht aus zahlreichen Einzelkristalliten, die jedoch keine bevorzugte Orientierung innerhalb der Probe aufweisen. Als Einheitszelle konnte eine zentriert-rechteckige Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 2.95$ nm, $b = 3.35$ nm sowie $c = 0.37$ nm identifiziert werden. Die Kristallite weisen dabei ein schwaches π -stacking in einem Molekül-Abstand von etwa 0.4 nm auf (**Abb. 5.13**). Obwohl es sich bei dem Triphenylen-Derivat ähnlich zu *p*-6PA-HPB um eine schaufelradförmige Topologie handelt, weisen die Moleküle von **5-6** ein für PAKs typisches dichtes Packungsverhalten auf.^[52] Auf Grund dieser engen Packungsdichte wird eine gestaffelte Molekülanordnung in dem vorliegenden Triphenylen-Derivat angenommen.

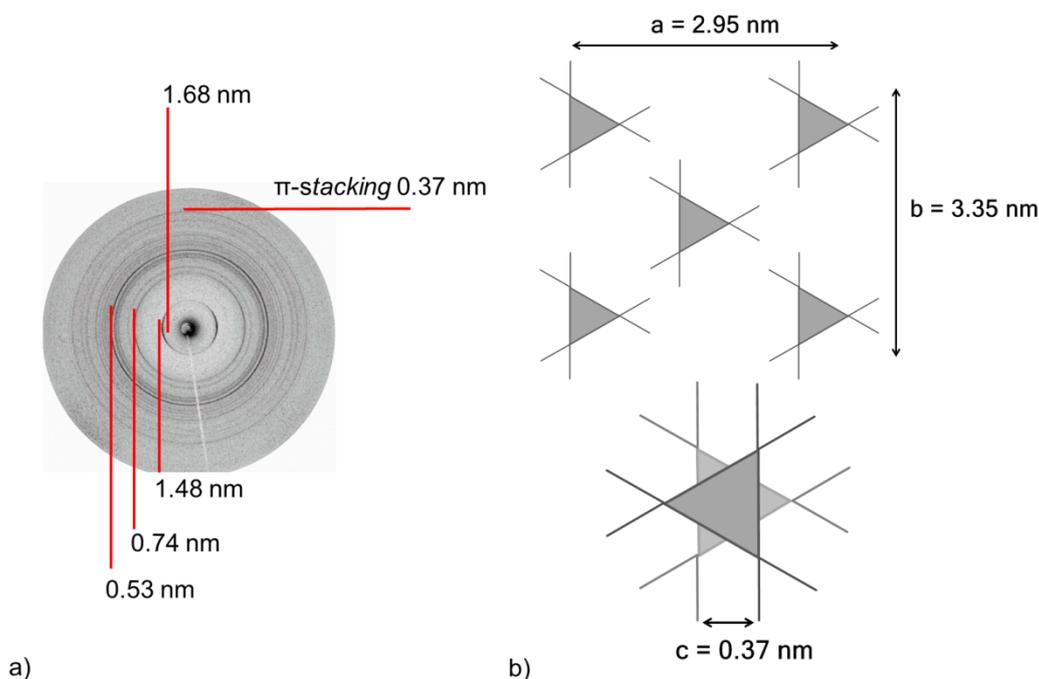


Abb. 5.13: a) 2D-WAXS-Beugungsmuster für **5-6**, b) schematische Darstellung der molekularen Selbstorganisation in **5-6**.

Die GIWAXS-Ergebnisse bestätigen die oben gezeigte Einheitszelle mit zentriert-rechteckiger Geometrie und den Zellparametern $a = 2.83$ nm, $b = 2.96$ nm und $c = 0.38$ nm. Die interkolumnare Distanz beträgt 1.53 nm, wohingegen der intramolekulare Abstand der Moleküle auf 0.38 nm bestimmt wurde, der jedoch, wie an der geringen Reflexintensität erkennbar (s. grüne Markierung in **Abb. 5.14**), in dem vorliegenden Film nur äußerst schwach ausgeprägt ist. Der sehr intensive Reflex auf der meridionalen Achse (s. blaue Markierung in **Abb. 5.14**) belegt eine *edge-on*-Anordnung der Moleküle auf dem Si/ SiO₂-Substrat.

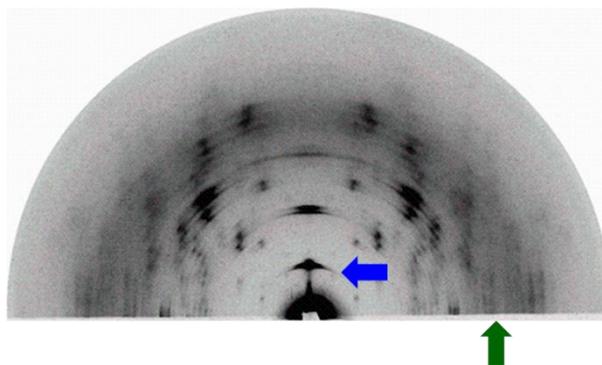


Abb. 5.14: GIWAXS-Beugungsmuster für **5-6** mit farbig markierten Reflexen für eine *edge-on* Substratorientierung in blau bzw. π -stacking in grün.

Auf Grund der Unlöslichkeit des korrespondierenden Säurederivates **5-7** war eine Fasereextrusion für die 2D-WAXS-Analyse für diese Verbindung nicht möglich.

Das zugehörige GIWAXS-Diffraktogramm belegt eine geringe π -stacking-Wechselwirkung in der äquatorialen Ebene mit einem intrakolumnaren Abstand von 0.37 nm. Die Moleküle weisen dabei eine *edge-on* Anordnung mit einer sehr schwachen Adhäsion auf dem Silizium-Substrat auf. Der intermolekulare Stapel-zu-Stapel-Abstand konnte auf 2.02 nm bestimmt werden. Die Ermittlung einer Einheitszelle aus den vorliegenden Daten war jedoch nicht möglich (**Abb. 5.15**).

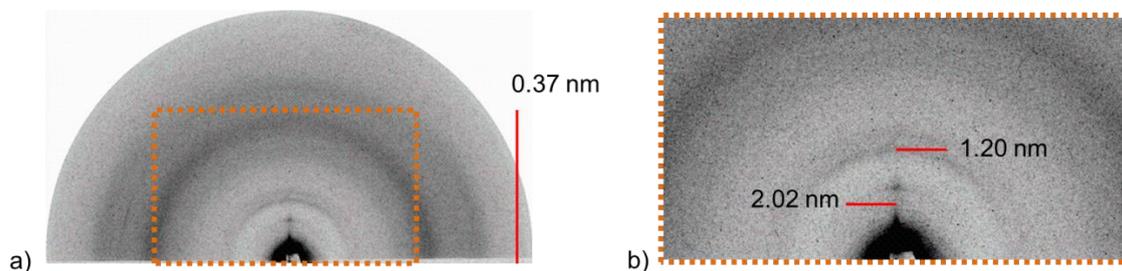


Abb. 5.15: a) GIWAXS-Beugungsmuster für **5-7** mit b) in orange markiertem, vergrößertem Ausschnitt der für die intermolekulare Organisation charakteristischen Reflexe.

Die 2D-WAXS-Ergebnisse an der phenylenisch-acetylenisch-expandierten Triphenylenester-Verbindung **5-11** zeigen ein hochkristallines Material, in dem die Einzelkristalline in Analogie zu **5-6** jedoch ebenfalls keine bevorzugte Orientierung in der extrudierten Faser aufweisen. Der π -stacking-Abstand liegt in Verbindung **5-11** bei etwa 0.37 nm, eine Einheitszelle konnte aus den vorliegenden Daten nicht bestimmt werden (**Abb. 5.16 a**)).

Die korrespondierende GIWAXS-Analytik belegt eine *edge-on*-Anordnung für **5-11** auf dem Si/ SiO₂-Substrat. Die Einheitszelle ist von kolumnar-hexagonaler Geometrie mit einer Gitterkonstante von $a_{\text{hex}} = 4.83$ nm. Der ermittelte Stapel-zu-Stapel-Abstand liegt bei 4.18 nm, der π -stacking-Abstand konnte auf 0.37 nm bestimmt werden (**Abb. 5.16 b**) und c)).

5 Gemischt protonen- und elektronleitende Nanographene

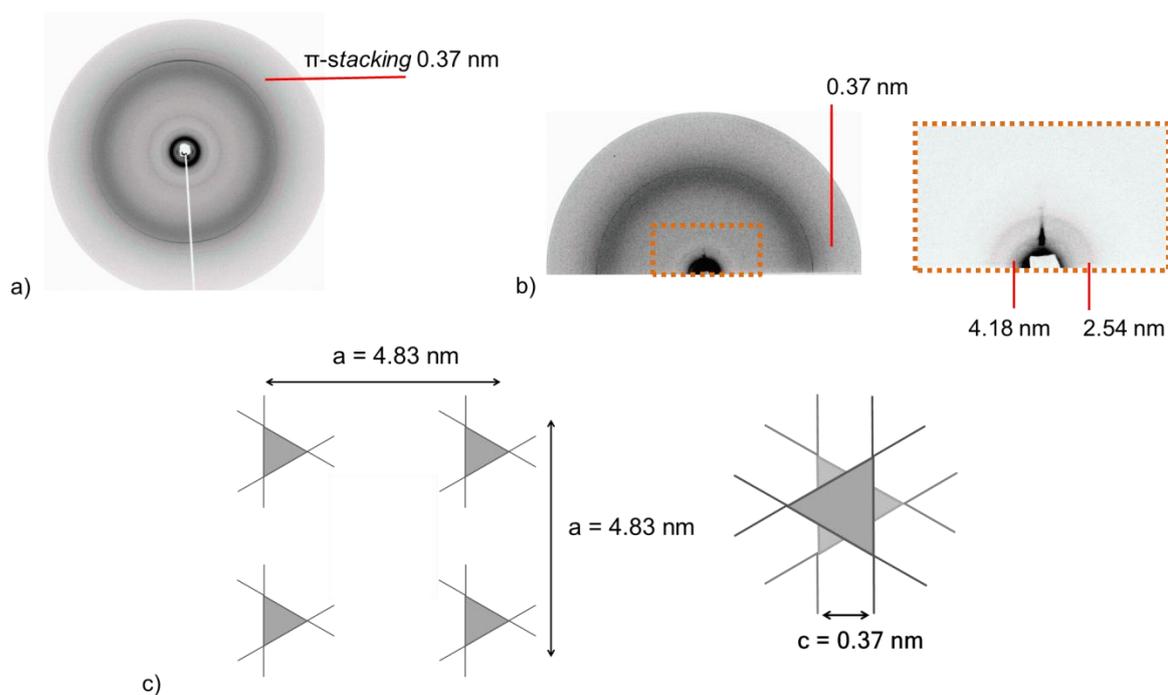


Abb. 5.16: a) 2D-WAXS-Beugungsmuster, b) GIWAXS-Beugungsmuster mit in orange markiertem, vergrößertem Ausschnitt der für die intermolekulare Organisation charakteristischen Reflexe und c) schematische Darstellung der molekularen Selbstorganisation in **5-11**.

In Analogie zu **5-7** war die Extrusion einer Probenfaser von **5-12** auf Grund der Molekülunlöslichkeit nicht möglich.

Die Untersuchung über GIWAXS zeigt in Übereinstimmung mit den 1D-WAXS-Diffraktogrammen eine amorphe Anordnung von **5-12** auf dem Si/ SiO₂-Substrat ohne detektierbare π - π -Wechselwirkung. Die in dem Beugungsbild beobachteten Reflexe von 1.86 nm und 1.18 nm korrelieren dabei mit den intramolekularen Abständen eines Einzelmoleküls. Der Stapel-zu-Stapel-Abstand konnte auf 1.86 nm bestimmt werden (**Abb. 5.17**).

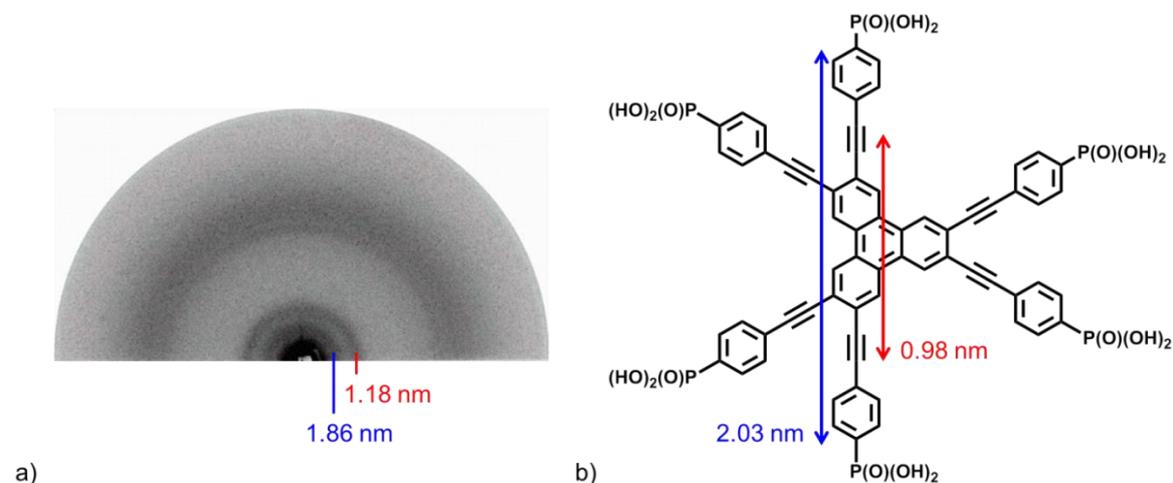


Abb. 5.17: a) GIWAXS-Beugungsmuster, b) berechnete intramolekulare Molekülabstände von **5-12**.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es sich bei den beiden Esterderivaten **5-6** und **5-11** um Materialien mit hohem Anteil an kleinen Kristalliten ohne bevorzugte Orientierung in der extrudierten Faser bzw. dem hergestellten Film handelt. Sie zeigen eine kurzreichweitige, schwach ausgeprägte Selbstorganisation in kolumnare Strukturen mit einer *edge-on* Orientierung. Der Wechsel von der Ester- zu einer Säurefunktionalität führt dabei zu einem signifikanten Kristallinitätsverlust und lässt den intermolekularen Abstand von etwa 1.4 nm auf 2.0 nm anwachsen. Die starken Wasserstoffbrückenbindungen der Phosphonsäuregruppen, die unter Erhöhung der Systementropie einen hohen Aggregationsgrad anstreben, scheinen in den Triphenylenverbindungen **5-7** und **5-11** das über die π - π -Wechselwirkung der PAK-Kerne dominierende strukturelle Motiv darzustellen. Der größere Stapel-zu-Stapel-Abstand könnte dabei durch eine elektrostatische Abstoßung der partiell negativ geladenen Säurefunktionalitäten erklärt werden. Die Messungen konnten zudem belegen, dass die zusätzlich eingeführten Dreifachbindungen in **5-11** und **5-12** zwar zu einer Erhöhung der Planarität in den vorliegenden Molekülen führt, dabei jedoch maßgeblich den durch den Nanographenkern über π - π -Wechselwirkung induzierten Ordnungsgrad unter Ausbildung amorpher Strukturen kompromittiert.

5.4.3 Selbstorganisation der Monolage über Rastertunnelmikroskopie

Um die Selbstorganisation an Molekülmonolagen zu untersuchen, die für eine Anwendung als grenzflächenaktive Kompatibilisatorschicht entscheidend ist, wurden die nachfolgend gezeigten Bilder von **5-6**, **5-7**, **5-11** und **5-12** in Zusammenarbeit mit der Gruppe von [REDACTED] an der Fest-Flüssig-Grenzfläche aufgenommen.

Abbildung 5.18 a) stellt die zugehörigen Rastertunnelmikroskopie- (STM-) Aufnahmen für die phenylexpandierte Ester-Spezies **5-6** in einer $1 \cdot 10^{-5}$ M 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB-) Lösung auf epitaktischem Gold (Au (111)/ mica) dar.

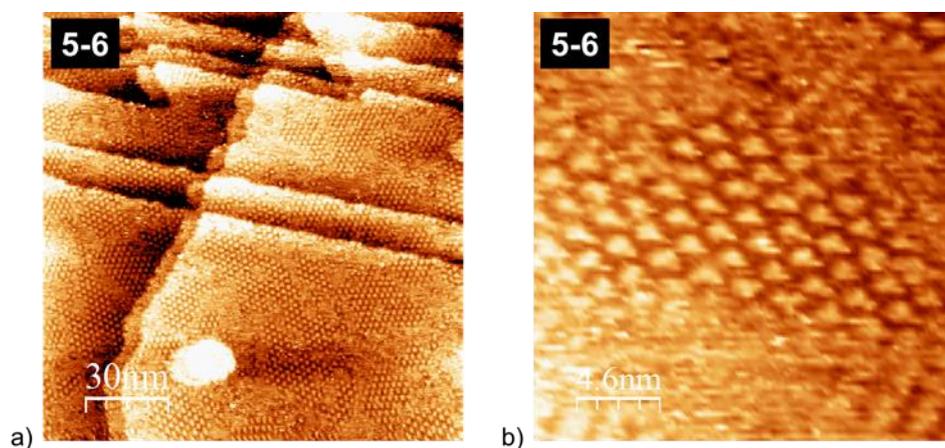


Abb. 5.18: a) STM-Aufnahme von **5-6** ($1 \cdot 10^{-5}$ M in TCB), adsorbiert bei RT auf Au (111)/ mica, b) vergrößerte Aufnahme mit molekularer Auflösung für **5-6**.

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Das Molekül weist dabei eine Selbstorganisation mit sichtbar langreichweitigen, hochgeordneten Domänen auf. Ein stark vergrößerter Ausschnitt belegt, dass **5-6** eine dichteste Molekülpackung ausbildet (**Abb. 5.18 b**).

Da es sich bei der korrespondierenden Säurespezies **5-7** um eine nahezu unlösliche Verbindung handelt, wurde eine gesättigte, trübe Lösung des Moleküls in Methanol durch Ultraschallbehandlung hergestellt. Ein Tropfen dieser Dispersion wurde auf die Goldoberfläche aufgebracht und nach langsamer Verdampfung des Solvens bei RT mit einem weiteren Tropfen des schwerflüchtigen TCB überschichtet, um eine Bildaufnahme an der Fest-Flüssig-Grenzfläche sicherzustellen.

Die resultierenden STM-Bilder zeigen eine mit großen Clustern irregulärer Größe bedeckte Oberfläche (**Abb. 5.19 a**). Vergrößerte Aufnahmen dieser Aggregate belegen jedoch, dass einzelne Moleküle von **5-7** zwischen den Clustern adsorbiert vorliegen, die eine Selbstorganisation in ein hexagonales Muster aufweisen (**Abb. 5.19 b**).

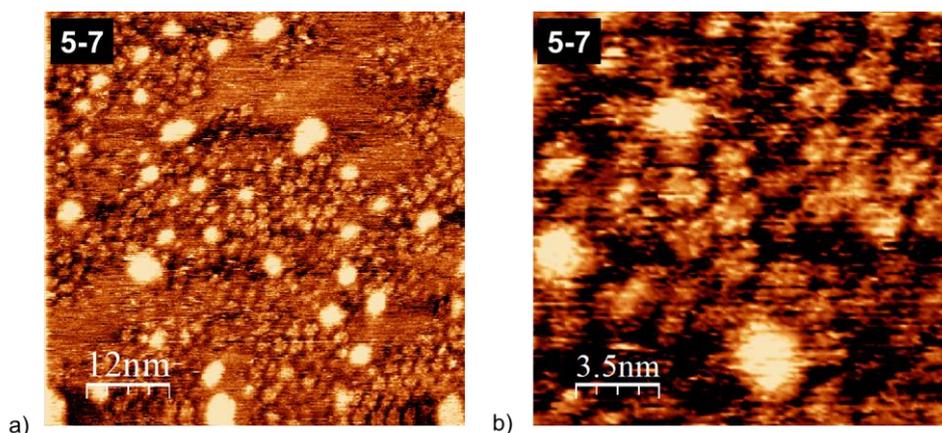


Abb. 5.19: a) STM-Aufnahme von **5-7** aus einer mit einem Tropfen TCB überschichteten, gesättigten MeOH-Lösung, adsorbiert bei RT auf Au (111)/ mica, b) vergrößerter STM-Ausschnitt mit einer zwischen den Clustern sichtbaren, selbstorganisierten Monolage von **5-7**.

Eine hochmolekulare Auflösung der STM-Aufnahmen der langkettig-verzweigten, alkylkettentragenden Esterspezies **5-11** konnte mit Probenkonzentrationen von 0.02 mM in TCB erzielt werden. Abbildung 5.20 a) belegt dabei, dass die Esterspezies **5-11** langreichweitig geordnete Domänen, die mit der Au-Fischgräten-Rekonstruktion korrelieren, ausbildet. Innerhalb dieser Domänen zeigt **5-11** eine ausgeprägte Selbstorganisation in eine poröse, hexagonale Struktur (**Abb. 5.20 b**).

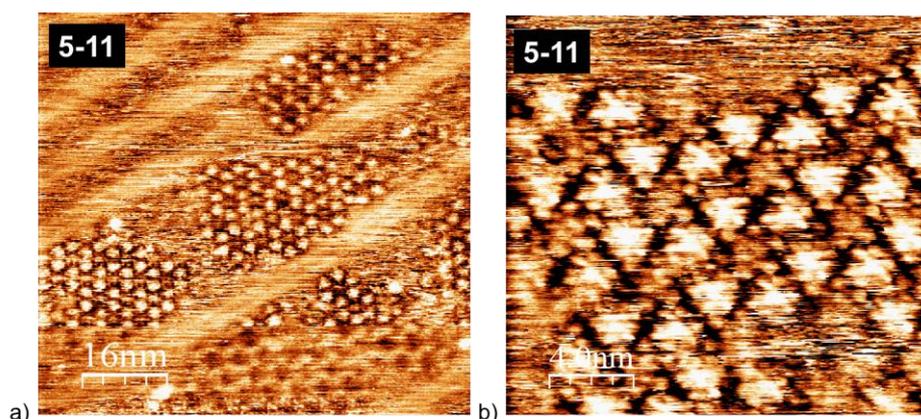


Abb. 5.20: STM-Aufnahme (0.02 mM in TCB), adsorbiert bei RT auf Au (111)/ mica der mit der Gold-Fischgräten-Rekonstruktion korrelierenden Domänen in **5-11**, b) vergrößerte STM-Aufnahme von **5-11**.

In Analogie zu **5-7** wurde die Abscheidung des acetylenisch-phenylenisch-expandierten Säure-Triphenylen-Derivates **5-12** ebenfalls aus einer gesättigten MeOH-Dispersion mit anschließender TCB-Überschichtung durchgeführt.

Die zugehörigen STM-Aufnahmen dokumentieren eine sehr starke Clusterbildung der unlöslichen Strukturen, auf Grund dessen keine Visualisierung in molekularer Auflösung für dieses Molekül erreicht werden konnte (**Abb. 5.21**).

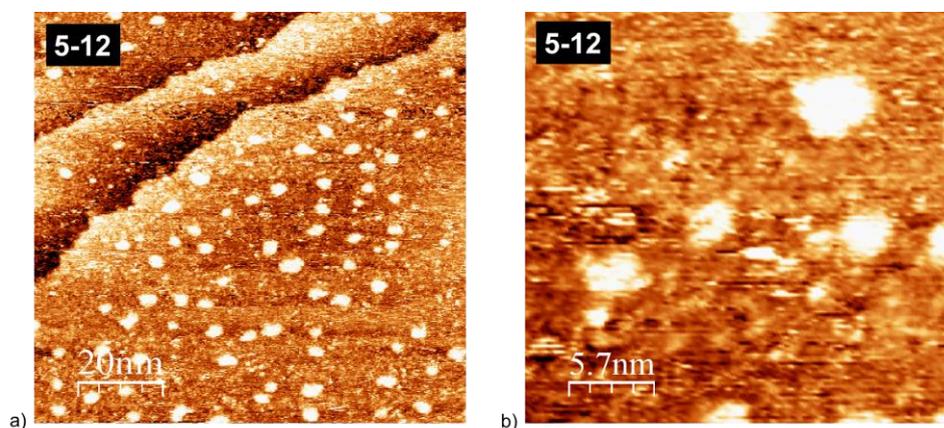


Abb. 5.21: a) STM-Aufnahme von **5-12** aus einer mit einem Tropfen TCB überschichteten, gesättigten MeOH-Lösung, adsorbiert bei RT auf Au (111)/ mica, b) vergrößerter STM-Ausschnitt mit möglicherweise zwischen den Clustern liegenden Einzelmolekülen von **5-12**.

Der Einfluss der in dem *Gesamtkapitel 5.4* diskutierten molekularen Selbstorganisation in den synthetisierten Verbindungen **5-6**, **5-7**, **5-11** und **5-12** auf ihre protonen- und elektronenleitenden Eigenschaften soll nun in den nachfolgenden beiden Kapiteln untersucht werden.

5.5 Untersuchung der Protonenleitfähigkeit von 5-7 und 5-12

Die vergleichenden impedanzspektroskopischen Messungen wurden an den für die GIWAXS-Analytik hergestellten etwa 40 μm dicken Filmen der beiden säurefunktionalisierten Triphenylen-Derivate **5-7** und **5-12** im *in-plane* Modus durchgeführt und sind zusammen mit dem polymeren Referenzprotonenleiter Nafion[®] 117 in Abbildung 5.22 unter 1 bar Wasserdampf-atmosphäre oberhalb von 100°C aufgetragen.

Während die phenyl-expandierte Verbindung eine zu dem von *L. Jiménez García* etablierten *p*-6PA-HPB^[55] analoge, temperaturunabhängige Leitfähigkeit von etwa $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 160°C mit einem Schnittpunkt mit der Nafion[®] 117-Kurve bei 175°C besitzt, zeigt Verbindung **5-12** einen vollständig wasserbasierten Protonentransport mit einer exponentiell abfallenden Leitfähigkeit von initial $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 100°C auf $1.3 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ bei etwa 160°C. Die σ -Werte von **5-7** sind hingegen über den gesamten Messzyklus konstant und deuten somit auf einen *Grotthuss*-Mechanismus dominierten Protonentransport durch das Material hin.

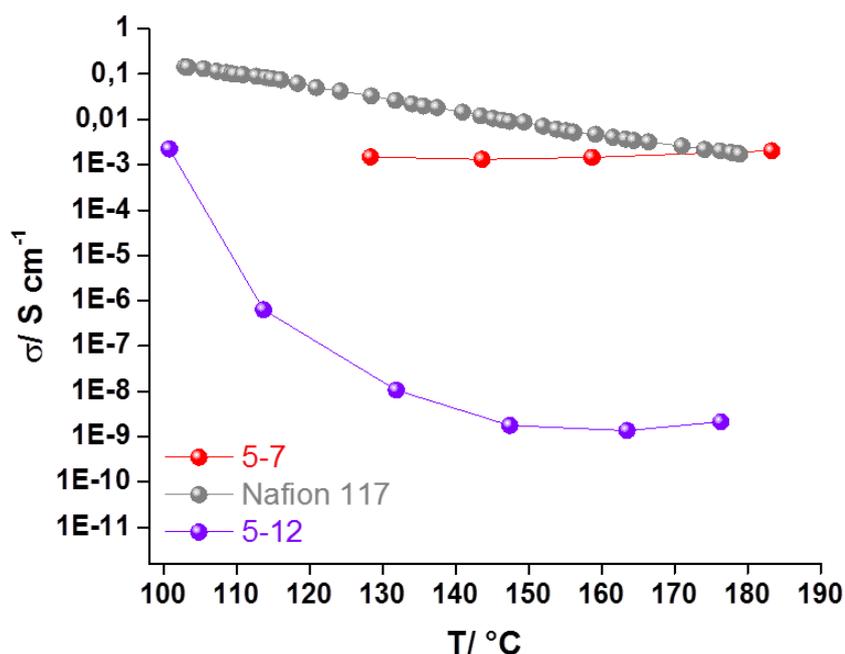


Abb. 5.22: Plots der Protonenleitfähigkeit gegen die Temperatur unter 1 bar H₂O-Atmosphäre für **5-7** (●), Nafion[®] 117 (●) und **5-12** (●).

Durch die röntgenographische Charakterisierung beider Materialien konnte bereits belegt werden, dass **5-7** eine Selbstorganisation in Molekülkolumnen aufweist, wohingegen die phenylenisch-acetylenisch-expandierte Verbindung **5-12** unter Ausbildung einer amorphen Struktur mit geringem Ordnungsgrad keine π - π -Wechselwirkungen zwischen den Triphenylenkernen besitzt. Die kolumnare Selbstorganisation in **5-7** ermöglicht hingegen das Aufspannen eines kontinuierlichen Wasserstoffbrückennetzwerkes zwischen den radial um den

Moleküllern angeordneten Phosphonsäuregruppen, die auf diese Weise einen effizienten Protonentransport über die Molekülperipherie garantieren.

Mit einer vergleichbar hohen Protonenleitfähigkeit und ähnlichem Transportmechanismus kann Verbindung **5-7** somit als Nanographenanalogen zu *p*-6PA-HPB angesehen werden. Soweit durch die durchgeführten Protonenleitfähigkeitsmessungen belegt werden konnte, wird der makroskopische Protonentransport durch die Gegenwart eines elektronenleitenden Moleküllerns nicht gestört. Der direkte Vergleich zwischen **5-7** und **5-12** zeigt vielmehr, dass das π -stacking der Triphenylenkerne durch die dichtere inter- und intramolekulare Molekülpackung in einem eher *Grotthuss*-artigen Protonentransport mit signifikant erhöhter und temperatur- und RH-Wert unabhängiger Protonenleitfähigkeit resultiert.

5.6 Untersuchung der elektronenleitenden Eigenschaften

Da der Einfluss einer protonenleitenden Molekülperipherie auf den intrakolumnaren Elektronentransport in PAK-Derivaten bisher nur unzureichend analysiert ist, erfolgt die Untersuchung der Elektronenleitfähigkeit sowohl an den rein elektronenleitenden Phosphonsäureesterverbindungen **5-6** und **5-11** sowie an den beiden protonenleitenden Säurederivaten **5-7** und **5-12**, um in diesen Molekülen eine etwaige Rekombination von positiven (H^+) und negativen (e^-) Ladungsträgern aus Peripherie und Kern auszuschließen.

5.6.1 Bestimmung der Grenzorbitallage sowie der HOMO-LUMO-Differenz

Die experimentelle Bestimmung der Grenzorbitallage erfolgte über Cyclovoltammetrie, die Bestimmung der optischen HOMO-LUMO-Differenz über UV-Vis-spektroskopische Messungen an **5-6**, **5-7**, **5-11** und **5-12**. Darüber hinaus wurden theoretische DFT-Rechnungen unter Verwendung des Basissatzes DFT B3LYP 6-31G* für die Ermittlung der HOMO-/ LUMO-Lage der jeweiligen Moleküle angewendet.

Auf Grund der generellen Unlöslichkeit der Säure-Triphenylen-derivate in den in der Cyclovoltammetrie konventionell verwendeten Lösemitteln THF, CH_2Cl_2 , Acetonitril, DMF, DMSO sowie H_2O mussten **5-7** und **5-12** von diesen Messungen ausgeschlossen werden.

Die Ester-Derivate zeigten über einen Messbereich von -3.5 bis +2.7 V weder in Acetonitril noch in CH_2Cl_2 , THF oder DMSO, die unter den gängigen CV-Solventien das weiteste Redoxfenster aufweisen, Reduktions- bzw. Oxidationspeaks, sodass die experimentelle Bestimmung der Grenzorbitale über CV auch für diese Moleküle nicht möglich war.

Die HOMO-LUMO-Differenz konnte daher experimentell ausschließlich UV-Vis-spektroskopisch aus stark verdünnten Probenlösungen von **5-6**, **5-7**, **5-11** und **5-12** aus CH_2Cl_2 bzw. DMSO ermittelt werden. Die zugehörigen UV-Spektren sind in der nachfolgenden Abbildung

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

5.23 zeigt, die resultierenden Werte für die optische HOMO-LUMO-Differenz sind zusammen mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen in Tabelle 5.1 aufgeführt.

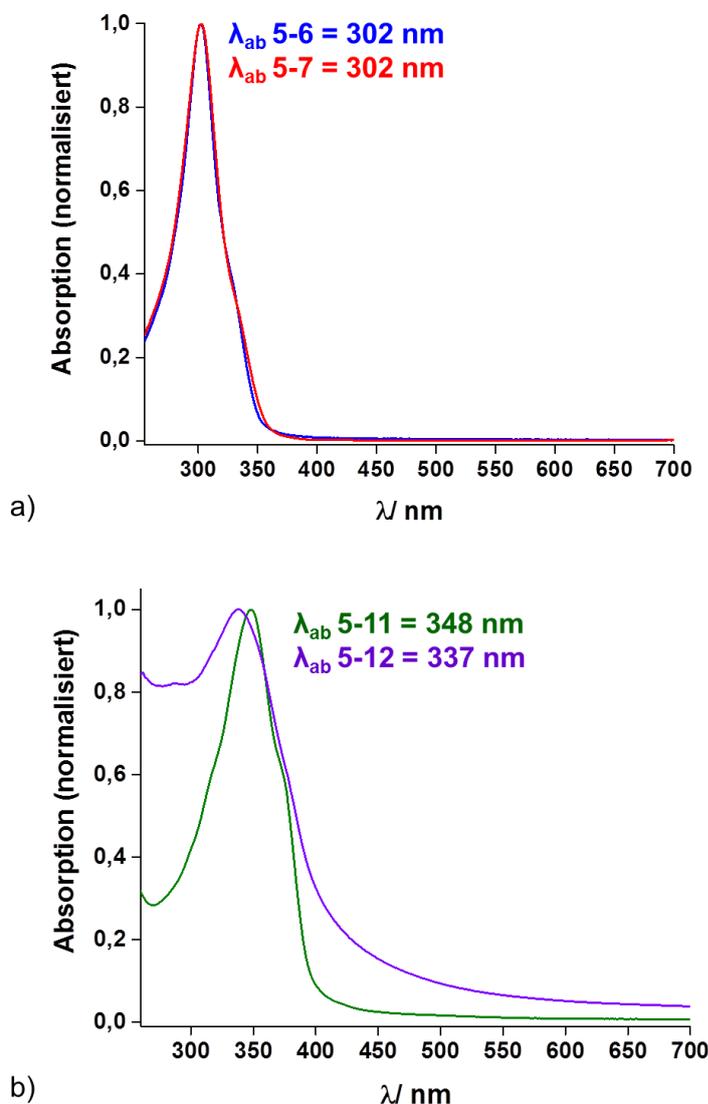


Abb. 5.23: Normalisierte UV-Vis-Absorptionsspektren von a) **5-6** (-) aus $1 \cdot 10^{-6}$ M CH_2Cl_2 sowie **5-7** (-) aus $1 \cdot 10^{-8}$ M DMSO und b) **5-11** (-) aus $1 \cdot 10^{-6}$ M CH_2Cl_2 sowie **5-12** (-) aus $1 \cdot 10^{-8}$ M DMSO mit den zugehörigen Absorptionsmaxima für die Bestimmung der optischen HOMO-LUMO-Differenz.

Die Einführung der stark elektronenziehenden Phosphonsäureester- bzw. Phosphonsäuregruppen führt in den synthetisierten Verbindungen zu sehr hohen HOMO-/LUMO-Energiebarrieren zwischen 3.3 und 4.2 eV. Die experimentell ermittelten optischen HOMO-LUMO-Differenzen stehen dabei in guter Übereinstimmung mit den über die DFT-Kalkulationen erhaltenen Werten.

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Tabelle 5.1: Über UV-Vis-Spektroskopie und DFT-Rechnungen ermittelte Lage der Grenzorbitale bzw. HOMO-LUMO-Differenz für **5-6**, **5-7**, **5-11** und **5-12**.

Probe	UV-Vis-Spektroskopie			DFT-Berechnungen (DFT B3LYP 6-31G*)		
	HOMO	LUMO	Differenz	HOMO	LUMO	Differenz
5-6	-	-	4.10 eV	- 6.15 eV	- 1.92 eV	4.23 eV
5-7	-	-	4.10 eV	- 6.23 eV	- 2.07 eV	4.16 eV
5-11	-	-	3.56 eV	- 5.73 eV	- 2.39 eV	3.34 eV
5-12	-	-	3.68 eV	- 5.83 eV	- 2.51 eV	3.32 eV

Die Substitution der Ester- durch eine Säurefunktionalität führt für beide Molekültypen zu einer geringfügigen Verkleinerung der HOMO-LUMO-Differenz. Aus einem direkten Vergleich zwischen den phenylenisch- und phenylenisch-acetylenisch-expandierten Triphenylenen ist ersichtlich, dass die HOMO-LUMO-Differenz tendenziell durch die Inkorporierung einer zusätzlichen Alkin-Bindung in die jeweiligen phenyl-aufgeweiteten Derivate **5-6** und **5-7** um etwa 0.9 eV abgesenkt werden kann.

5.6.2 Vierpunktmessungen an **5-6** und **5-7**

Im Gegensatz zu der Protonenleitfähigkeit, die über die säurefunktionalisierte Molekülperipherie erfolgt und somit keinen hohen Ordnungsgrad, sondern eine ausgeprägte H-Brückenaggregation der funktionellen Säuregruppen für hohe und konstante Protonenleitfähigkeitswerte benötigt^[56], ist ein elektronischer Ladungsträgertransport in diskotischen PAK-Molekülen ausschließlich intrakolumnar durch die aromatischen Kerne entlang der vorliegenden Molekülachse möglich.^[52,53] Die Ausbildung eines solchen "Nanokabels" erfordert daher eine hochgeordnete, nahezu defektfreie gestapelte Organisation.

Die Vierpunktmessung zählt zu den Standardmethoden, um die elektrische Leitfähigkeit eines Ausgangsmaterials für die Halbleiter- und Photovoltaikindustrie sowie von hochdotierten Emitter-Schichten zu bestimmen. Vier Messspitzen werden in einer Reihe (kolinear) auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe aufgebracht, wobei über die beiden äußeren ein definierter Strom fließt und mit den beiden inneren Messkontakten der Potentialunterschied und somit die elektrische Spannung gemessen werden. Aus dem Verhältnis dieser Spannungsdifferenz und des angelegten Stromes kann die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden. Der wesentliche Vorteil dieser Vier-Spitzen-Methode gegenüber einer Messung mit nur zwei Elektroden liegt in der Vermeidung von Serienwiderstandsproblemen begründet. Bei der Verwendung von zwei Elektroden werden an diesen simultan aufgeprägter Strom und Spannungsdifferenz gemessen, die somit nicht nur von der Leitfähigkeit, sondern auch von

dem Kontaktwiderstand zwischen den Elektroden des untersuchten Mediums abhängig sind. Bei der Vierpunktmethode fließt hingegen durch die für die Spannungsmessung verwendeten inneren Elektroden lediglich ein minimaler Messstrom, sodass der Spannungsabfall an dem Halbleiter-Elektroden-Übergang gering ist, und die Messung somit nur unwesentlich verfälscht wird.^[57] Für die Bestimmung des elektrischen Widerstandes in diskotischen Molekülen ist eine *edge-on* Proben-Orientierung auf dem verwendeten Substrat notwendig.

Basierend auf den in *Kapitel 5.4.2* diskutierten 2D-WAXS- und GIWAXS-Ergebnissen waren die hergestellten Probenfilme der Verbindungen **5-6**, **5-7** und **5-11** auf Grund ihrer kolumnaren Selbstorganisation in *edge-on* Orientierung für die Vierpunktmessung geeignet, wohingegen das säurefunktionalisierte Triphenylenderivat **5-12** auf Grund seiner amorphen Struktur von dieser Messung ausgeschlossen werden musste. Um einen direkten Vergleich zwischen strukturell möglichst ähnlichen Strukturen der rein elektronenleitenden Ester- sowie der protonenleitenden Säurespezies zu ermöglichen, wurden die nachfolgend durchgeführten Messungen auf die beiden korrespondierenden phenyl-expandierten Spezies **5-6** und **5-7** beschränkt.

Aus der großen HOMO-LUMO-Differenz für **5-6** und **5-7** von etwa 4.2 eV lässt sich schließen, dass nur eine äußerst geringe Anzahl thermisch aktivierter Ladungsträger für den intrakolumnaren Elektronentransport zu Verfügung steht. Da es sich bei den Verbindungen um elektronenarme Moleküle handelt, sollte die Ladungsträgerkonzentration durch eine gezielte Integration von Störstellen erhöht werden. Als starker Donator wurde Antimonpentachlorid (SbCl_5) ausgewählt, der ein Elektron auf das LUMO der Triphenylenderivate übertragen soll, wodurch ein freies Elektron auf der Filmmatrix entsteht (n-Dotierung). Diese erhöhte Ladungsdichte soll zu einer kontrollierten Verschiebung des *Fermi*-Niveaus, somit zu einer verbesserten Leitfähigkeit und einer Reduzierung *Ohmscher* Verluste in der organischen Schicht beitragen.

Die Dotierung erfolgte in einer Konzentrationsreihe von 0,5, 1, 5 und 10 Gew.-% des Dotanten SbCl_5 durch Koverdampfung des über *Drop Casting*-Technik abgeschiedenen Probenfilms aus CH_2Cl_2 für die Esterverbindung **5-6** bei RT sowie aus DMSO für das Säurederivat **5-7** bei 100°C in Konzentrationen von jeweils 2 mg ml^{-1} auf einem Si/ SiO_2 -Substrat.

Die Vierpunktmessungen wurden in Zusammenarbeit mit [REDACTED] in einer kolinearen Messspitzenanordnung mit jeweils gleichem Abstand (sog. *Wenner*-Anordnung) durchgeführt, da sich diese durch eine gute Sensitivität bezüglich vertikaler und lateraler Proben-Inhomogenitäten auszeichnet.^[57] Da es sich bei den zu messenden Filmen erwartungsgemäß um hoch-widerstandsfähige Proben handelt, wurde ein sehr niedriger Stromstärkenbereich zwischen 1 und 10 pA angelegt, um auch Widerstände oberhalb von $10^{12} \Omega$ erfassen zu können.

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

Die elektrischen Widerstände sowohl der undotierten als auch dotierten Proben von **5-6** und **5-7** liegen jedoch oberhalb der Nachweisgrenze von $10^{12} \Omega$. Die daraus resultierende elektrische Leitfähigkeit fällt somit mit $\sigma < 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ verschwindend gering aus.

Als mögliche Gründe für diese geringe elektrische Leitfähigkeit in **5-6** und **5-7** lassen sich einerseits der durch die LUMO-Lage von etwa - 2.0 eV bedingte Versatz zwischen der Elektrode und dem Leitungsniveau der Triphenylenderivate sowie andererseits die nur schwach ausgeprägte supramolekulare Organisation und ein somit reduzierter Ordnungsgrad in den Probenfilmen anführen.

In einer literaturbekannten Studie über die Eignung acenfusionierter *Buckybowls* als p-Typ, ambipolare oder n-Typ, luftstabile, organische Halbleiter wurde der Einfluss von stark elektronenziehenden Gruppen wie Cyano oder Fluor auf die Lage ihrer Grenzorbitale und anschließende Ladungsträgermobilität in Feldeffekttransistoren (FETs) untersucht.^[58] Es konnte dabei belegt werden, dass Verbindungen mit einem HOMO, das unter - 5.87 eV liegt und einem LUMO oberhalb von - 2.30 V eine so hohe Elektronen- und Loch-Injektionsbarriere mit der verwendeten Au-Quellen-Elektrode zeigten, dass in einem FET-Experiment weder Elektronen- noch Lochleiter-Transporteigenschaften für derartige Verbindungen beobachtet werden konnten.

Wie über die experimentelle und theoretische Bestimmung der jeweiligen Grenzorbitallage bzw. der resultierenden Differenz ermittelt werden konnte, liegen die HOMO-/ LUMO-Energiebarrieren für **5-6** und **5-7** mit Werten von etwa 4.0 eV in dem von *Sastry et al.* diskutierten kritischen Bereich. Auch durch die vorgenommene Dotierung mit SbCl_5 verbleibt ein so großer Energieversatz zwischen Austrittsarbeit der Elektroden und dem Leitungsniveau der Triphenylenproben bestehen, der zu einer Injektionsbarriere und der Bildung einer Verarmungszone in den organischen Materialien **5-6** und **5-7** führt, wodurch der resultierende Strom durch die Injektion stark beschränkt ist.

Darüber hinaus wiesen beide verfilmten Triphenylen-Derivate strukturell nur sehr schwache intrakolumnare π - π Wechselwirkungen in den durchgeführten GIWAXS-Untersuchungen auf. Vor allem die Esterspezies **5-6** zeichnete sich dabei durch zahlreiche statistisch angeordnete Kristallite aus, die möglicherweise an den Kristallgrenzen als Fallen für den Ladungsträgertransport fungieren. Für **5-7** wurde eine äußerst schwache Anbindung des organischen Halbleitermaterials an das Silizium-Substrat beobachtet, die sich ebenfalls negativ auf die Dielektrikum/ Halbleiter-Grenzfläche auswirken dürfte.

Da ein intramolekularer Ladungstransport für diese Moleküle somit über eine *Bulk*-Messung via Vierpunktmethode nicht belegbar ist, sollte dennoch abschließend versucht werden, einen qualitativen Beweis für die elektronenleitenden Eigenschaften über die im nachfolgen-

den Kapitel thematisierte Einzelmolekülspektroskopie (STM/ Rastertunnelspektroskopie (STS)) an Monolagen der vier synthetisierten Moleküle zu erbringen.

5.6.3 Qualitative Untersuchung elektronenleitender Eigenschaften über Rastertunnelspektroskopie

Bei den durchzuführenden Messungen handelt es sich um eine Kombination aus Rastertunnelmikroskopie- (STM-) und Rastertunnelspektroskopie- (STS-) Analytik. Von *Rabe* und *Müllen et al.* konnte 1995 ein alkyfunktionalisiertes HBCs erstmalig mit Hilfe von kombinatorischer STM- und STS-Technik qualitativ in elektronenleitende Bereiche des Nanographenkerns und isolierende Bereiche der Alkylperipherie zerlegt werden.^[59] Diese Technik soll nun analog dazu genutzt werden, in Zusammenarbeit mit der Gruppe von [REDACTED] die elektronenleitenden Eigenschaften der phosphonsäure- sowie phosphonsäureesterfunktionalisierten Triphenylene **5-7**, **5-12** bzw. **5-6** und **5-11** über einen qualitativen Nachweis zu zeigen.

Im Gegensatz zu der Vierpunktmessung, bei der es sich um eine *Bulk*-Messung handelt, wird die STS-Messung an einer Molekülmonolage durchgeführt. Kritisch betrachtet, darf daher nicht mehr von einer Elektronenleitung, sondern eher von einer Tunnelwahrscheinlichkeit bzw. einem Elektronentransport gesprochen werden. Für die avisierte Anwendung als grenzflächenaktive Schicht in einer Brennstoffzelle, um die Anbindung der Elektrode an den Elektrolyten zu verbessern, ist der Nachweis dieser erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit von entscheidender Bedeutung. Monomolekulare Schichten der Zielverbindungen **5-7** oder **5-12** sollten somit lediglich einen Elektronen- und Protonentransport über diese nicht-leitende Phasengrenze ermöglichen, da eine echte *Bulk*-Leitfähigkeit zu einem Kurzschluss der Zelle führen würde.

Wie an den in *Kapitel 5.4.3* gezeigten STM-Aufnahmen ersichtlich ist, neigen die beiden Säure-Triphenylenspezies **5-7** und **5-12** auf Grund ihrer Unlöslichkeit jedoch zu einer starken Aggregationsbildung auf der Goldoberfläche, durch die keine für STS ausreichende molekulare Auflösung erzielt werden konnte. Die Aufnahme für den phenylenisch-aufgeweiteten Triphenylenester **5-6** zeigte zwar eine hohe Auflösung der visualisierten Molekülstruktur, die jedoch nicht die notwendige Bildstabilität für die Aufnahme einer Strom-Spannungs- (I-V-) Kurve aufwies.

Über STM war es lediglich möglich, die Ester-Verbindung **5-11** in hoher Auflösung auf einer Goldoberfläche abzubilden (**Abb. 5.24 a**). Der periphere, nicht-leitende Bereich erscheint dabei in der tunnelmikroskopischen Aufnahme dunkler, der leitende Kernbereich auf Grund des höheren Tunnelstroms heller. Die Strom-Spannungskurve über dem aromatischen Kern besitzt die Form einer Dioden-Kennlinie und weist bezüglich der maximalen Stromwerte eine

5 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

starke Asymmetrie auf. Sie wurde aus 17 aufeinanderfolgenden STS-Messungen gemittelt, von denen wegen starker Verrauschung in der gemittelten Kurve (**Abb. 5.24 b)** und **c)**) zwei Plots entfernt wurden. Diese Asymmetrie der Kurve über dem aromatischen Kern deutet auf einen verstärkten Tunnelstrom bei positivem Spitzenstrom hin und kann durch einen resonanten Beitrag des HOMO der untersuchten Triphenylenverbindung **5-11** erklärt werden.^[59]

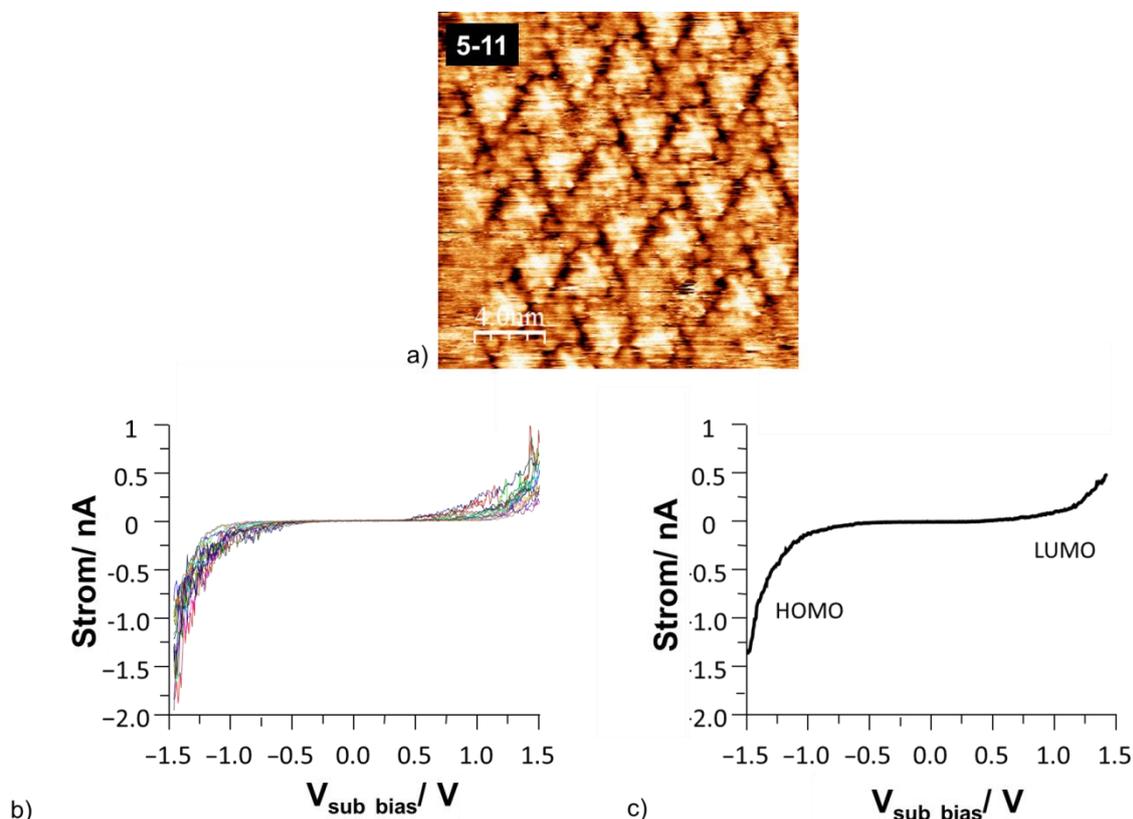


Abb. 5.24: a) Für STS-Analytik verwendete STM-Aufnahme von **5-11** (0.02 mM in TCB), adsorbiert bei RT auf Au (111)/ mica, b) I-V-Kurve aus 17 konsekutiven Messungen und c) gemittelte I-V-Kurve aus b) unter dem Ausschluss von zwei Plots wegen schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses mit Setpoint für I-V bei - 0.6 V und 100 pA an **5-11**.

Da es sich bei **5-6** um eine mit **5-11** funktionalverwandte Ester-Struktur handelt, gilt der qualitative Nachweis eines Elektronentransportes durch das Molekül auch in indirekter Weise für den phenylenisch-expandierten Triphenylenester **5-6**. Ein direkter Transfer auf die jeweils korrespondierenden Säurespezies **5-7** und **5-12** ist so jedoch nicht möglich, da der Einfluss einer ionenleitenden Peripherie auf die elektronenleitenden Eigenschaften bisher nur unzureichend untersucht ist.

Auch ein qualitativer Nachweis für einen möglichen Elektronentransport durch eine Monolage via STS-Technik ist für die säurefunktionalisierten Zielverbindungen **5-7** und **5-12** somit nicht möglich.

5.7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley: New York, 1972.
- [2] E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe - Polycyclische Systeme*, Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1952**.
- [3] E. Clar, C. T. Ironside, *Proc. Chem. Soc. of London* **1958**, 150.
- [4] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1959**, 142.
- [5] E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2673.
- [6] I. Gutman, S. J. Cyvin, *Introduction to the Theory of Benzenoid Hydrocarbons*, Springer-Verlag, Heidelberg, **1989**.
- [7] K. F. Lang, J. Kalowy, H. Buffleb, *Chem. Ber. Recl.* **1964**, 97, 494.
- [8] K. F. Lang, J. Kalowy, H. Buffleb, *Chem. Ber. Recl.* **1962**, 95, 1052.
- [9] K. F. Lang, H. Buffleb, M. Zander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, 75, 170.
- [10] K. F. Lang, H. Buffleb, *Chem. Ber. Recl.* **1962**, 95, 1049.
- [11] R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, 394, 111.
- [12] R. Scholl, C. Seer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1233.
- [13] R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenbock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, 43, 2202.
- [14] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 1574.
- [15] E. Clar, H. Wallenstein, R. Avenarius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 950.
- [16] E. Clar, F. John, B. Hawran, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 940.
- [17] E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 350.
- [18] E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*; John Wiley and Sons: New York, 1964; Vol. 1+2.
- [19] E. Clar, C. T. Ironside, M. Zander, *Tetrahedron* **1959**, 6, 358.
- [20] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1577.
- [21] E. Clar, M. Zander, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616.
- [22] M. Zander, *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Marcel Dekker: New York, **1983**.
- [23] E. Berliner, *Org. React.* **1949**, 5, 229.
- [24] W. S. Johnson, *Org. React.* **1944**, 5, 114.

- [25] W. Davies, Q. N. J. Porter, *Chem. Soc.* **1957**, 4967.
- [26] M. Müller, C. Kübel, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.
- [27] H. Behm, A. F. Lourens, P. T. Beurskens, W. J. C. Prinsen, C. A. J. Hajee, W. H. J. Laarhoven, *Cryst. Spec. Res.* **1988**, *18*, 465.
- [28] S. X. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. L. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390.
- [29] L. T. Scott, P. C. Cheng, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10963.
- [30] L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082.
- [31] R. H. Mitchell, V. Boekelhe, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1547.
- [32] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*; Academic Press: New York, **1983**.
- [33] P. Rempala, J. Kroulik, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15002.
- [34] L. Zhai, R. Shukla, S. H. Wadumethrige, R. Rathore, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4748.
- [35] M. Müller, C. Kübel, F. Morgenroth, V. S. Iyer, K. Müllen, *Carbon* **1998**, *36*, 827.
- [36] F. Morgenroth, C. Kübel, M. Müller, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, M. Wagner, K. Müllen, *Carbon* **1998**, *36*, 833.
- [37] M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1607.
- [38] L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071.
- [39] C. Pak, H. M. Lee, J. C. Kim, D. Kim, K. S. Kim, *Struct. Chem.* **2005**, *16*, 187.
- [40] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- [41] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418.
- [42] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- [43] S. Chandrasekhar, S. K. Prasad, *Contemp. Phys.* **1999**, *40*, 237.
- [44] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.
- [45] I. H. Stapff, V. Stumpflen, J. H. Wendorff, D. B. Spohn, D. Mobius, *Liq. Cryst.* **1997**, *23*, 613.

- [46] N. Boden, R. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 13274.
- [47] M. Lehmann, G. Kestemont, R. G. Aspe, C. Buess-Hermann, M. H. J. Koch, M. G. Debije, J. Piris, M. P. de Haas, J. M. Warman, M. D. Watson, V. Lemaur, J. Comil, Y. H. Geerts, R. Gearba, D. A. Ivanov, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3349.
- [48] A. Pecchia, O. R. Lozman, B. Movaghar, N. Boden, R. J. Bushby, K. J. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **2002**, 65.
- [49] L. J. Lever, R. W. Kelsall, R. J. Bushby, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 35130.
- [50] J. W. Warman, A. M. van de Craats, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2003**, *396*, 41.
- [51] A. M. van de Craats, J. M. Warman, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 130.
- [52] M. Kastler, *Dissertation, Mainz* **2006**.
- [53] D. Wasserfallen, *Dissertation, Mainz* **2006**.
- [54] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084.
- [55] L. Jiménez García, *Dissertation, Mainz* **2011**.
- [56] H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1764.
- [57] J. Isenberg, *Dissertation, Konstanz* **2003**.
- [58] U. Purushotham, G. N. Sastry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5039.
- [59] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1609.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit umfasst die Synthese und Charakterisierung phosphonsäurehaltiger, organischer Kristalle als ionenleitende Verbindungen in Brennstoffzellen-Anwendungen.

Sie zielte dabei in den *Kapitel 3* und *4* auf die Darstellung von protonenleitenden Polyphenylenverbindungen und deren Verwendung als Linker für den Aufbau protonenleitender Aluminium-Phosphonat-Netzwerke ab. *Kapitel 5* behandelte hingegen die Einführung stark polarer Phosphonsäuregruppen in einen diskreten Nanographenkern sowie deren Einfluss auf die ionen- und elektronenleitenden Eigenschaften, um diese als gemischtleitende Kompatibilisatoren an der Elektrode/ Membran-Grenzfläche in einer Brennstoffzelle zu verwenden.

Aufbauend auf den Arbeiten von *L. Jiménez García* zu *p*-6PA-HPB und *p*-3PA-TPB, die zwar hohe, temperaturunabhängige Protonenleitfähigkeiten mit ab 160°C sogar höheren Werten als der industriell verwendete Protonenleiter Nafion® aufwiesen^[1-3], jedoch wegen ihrer Wasserlöslichkeit von einer Anwendung in Brennstoffzellen ausgeschlossen werden mussten, war es Ziel des *dritten Kapitels*, durch Expandierung der Molekülperipherie über hydrophobe *Spacer*-Moleküle die Wasserlöslichkeit unter Aufrechterhaltung zu *p*-6PA-HPB vergleichbarer Protonenleitfähigkeitswerte zu reduzieren.

Am Beispiel der phenylenisch-expandierten Verbindung **3-8** konnte dabei gezeigt werden, dass die Löslichkeit bereits durch das Einbringen einer weiteren Phenyleinheit pro Molekülarm in einen unlöslichen Bereich abgesenkt werden konnte. Die resultierende Leitfähigkeit der expandierten Spezies verschlechterte sich durch die in der Molekülperipherie abnehmende Phosphonsäuredichte verglichen mit der Referenzverbindung *p*-6PA-HPB geringfügig, zeigte jedoch durch ihre Fähigkeit zu einer Selbstorganisation in kolumnare, supramolekulare Strukturen einen zu *p*-6PA-HPB verwandten, kooperativen Protonentransport, bestehend aus Vehikel-Mechanismus und dominierendem *Grothuss*-Anteil.

Es konnte ebenfalls belegt werden, dass eine Erhöhung der Säuredichte über synthetische Modifikation durch Verdopplung der Phosphonsäuregruppen pro Molekülarm auf Grund der hohen Reaktivität der Intermediate mit zwei stark elektronenziehenden Phosphonat-Funktionalitäten nicht möglich war.

Durch einen Wechsel der 1D-radialen Phosphonsäureanordnung in der Molekülhülle hin zu 2D- und 3D-H₂PO₃-funktionalisierten, dendritischen Stäbchen- bzw. Kugelstrukturen konnte gezeigt werden, dass die in *L. Jiménez Garcías* Arbeiten postulierte kolumnare Molekülanordnung kein notwendiges Kriterium für einen *Grothuss*-artigen Protonentransport darstellt. Durch die mehrdimensionale Orientierung der Phosphonsäuren in der Außenhülle der Dendrimere garantieren die synthetisierten Strukturen **3-42** und **3-43** hochaggregierte Phos-

phonsäurecluster, die als dichtes Säurekontinuum die eigentlichen protonenleitfähigen Kanäle darstellen und somit als entscheidendes Kriterium für das Auftreten eines *Grotthuss*-artigen Mechanismus definiert werden müssen.

Eine signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit konnte in *Kapitel 4* einerseits durch den Aufbau der porösen, anorganisch-organischen Netzwerke Al-HPB-NETs über Komplexierung einer unterstöchiometrischen Menge an Aluminium-Kationen mit der Polyphosphonsäureverbindung *p*-6PA-HPB als Linkereinheit erfolgen, die anschließend mit kleinen intrinsischen Protonenleitern wie Phosphonsäure dotiert wurden. Diese dotierten Netzwerke wiesen außergewöhnliche Leitfähigkeit auf, da sie die σ -Werte von Nafion[®] bereits in einem Temperaturbereich oberhalb von 135°C übertrafen, aber gleichzeitig ein sehr gutes Säureretentionsverhalten von einem Gew.-% Säureadsorption über eine Immersionsdauer von 14 h gegenüber wässrigem Medium zeigten.

Durch Mischen von *p*-6PA-HPB bzw. Al-HPB-NET 1:1 mit einer dotierten Polymermatrix wie PBI konnten andererseits synergistische Effekte durch zusätzliche attraktive H-Brückenbindungen zwischen molekular angebundener Phosphonsäure und mobiler H₃PO₄ an Hand eines signifikanten Leitfähigkeitsanstiegs für die resultierenden Membranen beobachtet werden. Die Protonenleitfähigkeit lag in diesen Materialien erstmals in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich oberhalb von Nafion[®]. Durch das Einbringen der NETs in PBI konnte ebenfalls die Säureretention von PBI um etwa 9 % bei kurzen Immersionszeiten (< 1 min) verbessert werden.

Kapitel 5 fokussierte die synthetische Kombination eines hydrophoben, elektronenleitenden Nanographenkerns mit einer durch eine isolierende Peripherie getrennten, stark polaren, protonenleitenden Außenhülle. Am Beispiel von zwei phosphonsäurefunktionalisierten Triphenylenen, die sich in Länge und Planarität der gewählten Peripheriebausteine unterschieden, sollten PAK-Materialien mit gemischt protonen- und elektronenleitenden Eigenschaften hergestellt werden.

Der Wechsel von einer rein phenylenischen zu einer phenylenisch-acetylenischen Peripherie zeigte dabei signifikante Änderungen in der Selbstorganisation und damit unterschiedliche Protonenleitfähigkeitsmechanismen zwischen den beiden Molekülen. Während die phenylenische Verbindung **5-7** eine durch das π -stacking induzierte, kolumnare Selbstorganisation aufwies, bildete sein acetylenisch-phenylenischer Homologe **5-12** eine vollständig amorphe Struktur aus. Gemäß der in den *Kapitel 3* und *4* entwickelten Struktur-Funktionskorrelationen zeigte **5-7** einen nahezu reinen *Grotthuss*-Protonentransportmechanismus in den impedanzspektroskopischen Messungen, während **5-12** einen wasserbasierten Vehikel-Typ-Transport mit einer bei steigender Temperatur exponentiell abnehmenden Protonenleitfähigkeit besaß.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Wie über die zwischen ester- und säurefunktionalisierten Triphenylenen vergleichend durchgeführten, röntgenographischen Methoden belegt werden konnte, führte die Substitution der Ester- durch die Säuregruppen zu einer signifikanten Abnahme der durch die aromatischen Kerne induzierten Ordnung. Während die Triphenylenkerne durch π - π -Wechselwirkung und daraus resultierender Ausbildung hochgeordneter, kolumnarer Strukturen die Systementropie reduzieren, streben die eingeführten Phosphonsäurefunktionalitäten durch die Ausbildung eines möglichst stark aggregierten Wasserstoffbrückennetzwerkes zu einer erhöhten Unordnung der sich ausbildenden Gesamtmorphologie.

Über experimentelle und theoretische Bestimmung der Grenzorbitallagen und der daraus resultierenden Differenz via UV-Vis-Spektroskopie und DFT-Berechnungen konnte verifiziert werden, dass es sich bei Phosphonsäureester- sowie auch Phosphonsäurefunktionalitäten um stark elektronenziehende Gruppen handelt, die die HOMO-LUMO-Differenz in den synthetisierten Materialien zwischen Valenz- und Leitungsband auf Werte zwischen 3.3 und 4.2 eV aufweiten. Der über Vierpunktmessung bestimmte elektrische Widerstand lag sowohl für die undotierten als auch die mit SbCl_5 n-dotierten Triphenylenderivate **5-6** und **5-7** oberhalb der Nachweisgrenze von $10^{12} \Omega$, woraus eine verschwindend geringe elektrische Leitfähigkeit von $\sigma < 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ resultierte. Diese geringe elektrischen Leitfähigkeit in **5-6** und **5-7** lässt sich dabei einerseits durch den durch die LUMO-Lage von etwa - 2.0 eV bedingten Versatz zwischen der Elektrode und dem Leitungsniveau der Triphenylenderivate sowie andererseits durch die nur schwach ausgeprägte supramolekulare Organisation und den somit reduzierten Ordnungsgrad in den Probenfilmen begründen.

Da es sich bei der Anwendung einer solchen gemischtleitenden Verbindung um eine grenzflächenaktive Substanz handeln würde, die das ohne verbesserte Anbindung bestehende Dielektrikum zwischen Elektrode und protonenleitender Membran überbrücken soll, wurde die Untersuchung eines etwaigen Elektronentransportes abschließend an einer Monolage über kombinatorische STM- und STS-Technik durchgeführt. Eine *Bulk*-Leitfähigkeit von Elektronen des Kompatibilisators ist dabei wegen eines drohenden Zellkurzschlusses nicht erwünscht. Die Monolage der beiden phosphonsäurefunktionalisierten Triphenylene sollte lediglich eine erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit für die Elektronen zusammen mit einer das Hüpfen der Protonen ermöglichenden Säureperipherie garantieren.

In Analogie zu den Studien der in den Materialien vorherrschenden Selbstorganisation konnten die beiden Ester-Spezies **5-6** und **5-11** als hochgeordnete Monolagen mit molekularer Auflösung visualisiert werden, wohingegen deren Säure-Analoga **5-7** und **5-12** durch die auftretenden starken Wasserstoffbrückenbindungen ungeordnete Clusterformationen ausbildeten. Der Nachweis eines möglichen Elektronentransportes konnte experimentell auf Grund der Möglichkeit einer fast atomaren Auflösung und stabilen Bildgebung über STS aus-

schließlich für die phenylenisch-acetylenisch-expandierte Esterspezies **5-11** geführt werden. Die zugehörige I-V-Kurven zeigten den für einen resonanten Tunnelstrom charakteristischen, diodenartigen Kurvenverlauf.^[4] Ein direkter Transfer dieser Ergebnisse auf die säurefunktionalisierten Derivate **5-7** und **5-12** ist auf Grund der unzureichenden Untersuchung des Einflusses einer ionenleitenden Peripherie auf den Elektronentransport nicht möglich. Auch ein qualitativer Beweis von Elektronentransport-Eigenschaften durch eine Monolage via STS konnte somit für die säurefunktionalisierten Zielverbindungen nicht erbracht werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die in dieser Arbeit synthetisierten und charakterisierten protonenleitenden Verbindungen eine Korrelation zwischen Struktur und Funktionalität der resultierenden Materialien erzielt werden konnte, wodurch entscheidende Erkenntnisse für das Design zukünftiger Protonenleiter ermöglicht werden konnten. Die durch die Netzwerke und Polymerkomposite erreichten Leitfähigkeiten übertreffen die literaturbekannten Systeme um den Faktor zehn (Netzwerke) bzw. den Faktor zwei (Komposite)^[5,6] und verkörpern durch ihre überdurchschnittlich gute Leistungsfähigkeit in Bezug auf Reproduzierbarkeit, Protonenleitung sowie Säureretention äußerst vielversprechende Materialien, um die derzeit verwendeten polymeren Protonenleiter künftig zu ersetzen.

Die Synthese und Charakterisierung der protonenleitenden Nanographene ist als eine bisher nicht-literaturbekannte Konzeption anzusehen. Vor allem die Charakterisierung der Materialien in Bezug auf Differenzierung zwischen den Beiträgen der protonen- und elektronenleitenden Eigenschaften stellt eine bis dato ungelöste, analytische Herausforderung dar.

Durch Variation der Nanographenkergröße oder auch Substitution der Säureperipherie durch weniger dominant H-Brücken ausbildende und elektronenziehende Säuregruppen wie Sulfon- oder Carbonsäuren sind vielfältige Möglichkeiten für die Optimierung der hier vorgestellten Konzeption eines gemischt protonen- und elektronenleitenden molekularen Koaxkabels gegeben, um hochgeordnete Filme der Materialien herstellen zu können. Durch weniger stark ziehende Säurefunktionalitäten sollte ebenfalls die LUMO-Lage der Verbindungen abgesenkt werden können, um den Beweis eines quantifizierbaren intrakolumnaren Ladungstransportes an derartigen Materialien zu ermöglichen.

Die Anwendung eines kolumnar angeordneten Films an säurefunktionalisierten Nanographenen, die durch die hier eruierte Kombination aus Triphenylen und Phosphonsäuren nicht vollständig nachgewiesen werden konnte, gilt als potentielles Material, das als Kompatibilisator an der nicht-leitenden Grenzfläche zwischen Membran und Elektrode eingesetzt werden könnte, um die Effizienz der Brennstoffzelle in einen rentablen Bereich zu steigern und so ihren Weg als kommerziell verfügbare "grüne Energiequelle" der Zukunft zu ebnen.

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] L. Jiménez García, *Dissertation*, Mainz **2011**.
- [2] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, W. Pisula, J. S. Gutmann, M. Klapper, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9951.
- [3] L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, J. S. Gutmann, V. Enkelmann, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2216.
- [4] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1609.
- [5] M. Yoon, K. Suh, S. Natarajan, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2688.
- [6] R. He, Q. Li, G. Xiao, N. J. Bjerrum, *J. Membr. Sci.* **2003**, *226*, 169.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

7.1.1 Chemikalien und Solventien

Alle verwendeten Chemikalien und Solventien wurden von den Firmen ABCR, Acros Organics, Sigma-Aldrich, Alpha-Aesar, Fluka, Lancaster, Merck und Strem bezogen. Wenn nicht anders angegeben, wurden diese ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

7.1.2 Chromatographie

Für die präparative Säulenchromatographie wurde als stationäre Phase Silicagel von Merck mit einer Korngröße von 0.063 - 0.200 mm (Silicagel) bzw. 0.04 - 0.063 mm (Flash Silicagel, Geduran Si 60), für die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Silicagel beschichtete Aluminiumplatten mit Fluoreszenzindikator "60 F₂₅₄" der Firma Merck, für die präparative Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurde das Gel Bio-Beads S-X1 Beads, 200 - 400 Mesh, der Firma Bio-Rad Laboratories Inc. verwendet, das vor der Verwendung mehrmals mit Laufmittel eluiert wurde. Die synthetisierten Verbindungen wurden über Fluoreszenzlöschung bei 254 nm, Eigenfluoreszenz bei 366 nm oder Oxidation mit Kaliumpermanganatlösung detektiert. Als Eluenten wurden analysenreine Lösemittel (p. a. oder technische Qualität) eingesetzt, die vor ihrem Gebrauch destilliert wurden. Die genaue Zusammensetzung der verwendeten Eluenten ist zusammen mit dem zugehörigen Retentionsfaktor (R_f) angegeben.

7.1.3 Mikrowellen-unterstützte Reaktionen

Diels-Alder Reaktionen wurden in einem CEM Discover-S-Mikrowellenreaktor mit einer maximalen Leistung von 300 W unter Luftkühlung durchgeführt. Die Reaktionsröhrchen wurden dabei versiegelt und bis zu einem Maximaldruck von etwa 10 bar verwendet.

7.1.4 Inerte Atmosphäre

Sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argon-Atmosphäre (Linde) und Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden die jeweiligen Reaktionen über Durchleiten eines kontinuierlichen Argon-Stromes durch die Reaktionslösung entgast.

7.2 Instrumentelle Analytik

7.2.1 Massenspektrometrie

FD: VG Instruments ZAB 2-SE-FPD mit 8 kV (Messbereich: 110 - 3300 amu)

MALDI-TOF: Bruker Daltonic Reflex Gerät. Die Messungen wurden von [REDACTED] durchgeföhrt. Zur Kalibrierung wurde jeweils eine Fulleren Mischung (Sigma-Aldrich, CAS: 131159-39-2) verwendet.

7.2.2 NMR-Spektroskopie

7.2.2.1 Flüssig-NMR-Spektroskopie

Die Flüssig-NMR-Spektroskopie wurde von [REDACTED] und [REDACTED] durchgeföhrt. ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den NMR-Spektroskopen Bruker Avance 250, Bruker AC 300, Bruker AMX 500 und Bruker DRX 700 aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wurde dabei in ppm unter Gebrauch der Protonen- und Kohlenstoffsignale des Lösungsmittels angegeben. Die ^{31}P -Spektren wurden mit den NMR-Spektroskopen Bruker AC 300, Bruker AMX 500 und Bruker DRX 700 aufgenommen. Als externer Standard wurde entweder konzentrierte H_3PO_4 (Bruker AC 300) oder PPh_3 (Bruker AMX 500 bzw. Bruker DRX 700) verwendet.

7.2.2.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie wurde von [REDACTED] durchgeföhrt. ^1H -SPE MAS Festkörper-NMR, ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS- sowie REPT-HDOR-Seitenbandenmuster wurden auf einem Bruker Avance III Spektrometer mit einer kommerziellen 2.5 mm MAS Doppel- ^1H -X-Messsonde bei 850.27 MHz ^1H Larmorfrequenz aufgenommen. Die Messungen wurden bei 25 kHz MAS Rotationsfrequenz mit 100 kHz rf Nutationsfrequenz für alle Pulse bei ^1H and ^{13}C durchgeföhrt. Die SPINAL-64 Sequenz mit 100 kHz rf Nutationsfrequenz wurde für die ^1H -heteronukleare Entkopplung in ^{13}C -Detektionsexperimente eingestellt. Die Spektren wurden im Hinblick auf Tetramethylsilan unter Verwendung von Adamantan als sekundärem Standard kalibriert (^{13}C , 38.45 ppm; ^1H , 1.63 ppm). ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ CP-Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DSX Spektrometer mit einer kommerziellen 2.5 mm MAS Doppel- ^1H -X Messsonde bei 202.64 MHz ^{31}P -Larmorfrequenz gemessen. Die Spektren wurden bei 25 kHz MAS Frequenz mit 3 ms CP Kontaktzeit aufgenommen. Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen wurden mit Bruschi bei 1.4 ppm für ^{31}P kalibriert. 1D ^{27}Al -SPE- sowie 2D ^{27}Al -3QMAS-Spektren wurden auf einem Bruker Avance III Spektrometer mit einer Doppelresonanz-MAS-Messsonde und einem MAS Rotor von 2.5 mm äußerem Durchmesser bei 221.73 MHz ^{27}Al -Larmorfrequenz aufgenommen. Die Spektren wurden bei 25

kHz MAS Frequenz mit 140 kHz rf Nutationsfrequenz für harte Pulse gemessen und unter Verwendung von 1M wässriger AlPO_4 -Lösung (^{27}Al , 0 ppm) kalibriert.

7.2.3 Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalyse (C, H, N, S) an festen Proben wurde mit Foss Hareus Vario EL am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz durchgeführt. Mit der Bestimmung des Phosphorgehaltes ausgewählter Proben wurde ein externes Labor beauftragt (Analytische Laboratorien GmbH, Lindlar). Alle Proben wurden am Hochvakuum über Nacht getrocknet, um Lösungsmittel und Wasser zu entfernen. Flüssige Verbindungen oder Öle wurden wegen der Schwierigkeit, Lösungsmittelrückstände sowie atmosphärische Gase wie CO_2 zu entfernen, von der Elementaranalyse ausgeschlossen. Da bei den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes eine unvollständige Verbrennung (Rußbildung) auftritt, ist eine korrekte und somit reproduzierbare Bestimmung ihrer Zusammensetzung nicht möglich. So haben wiederholte Messungen der gleichen Substanz zu stark schwankenden Ergebnissen geführt.

7.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Gerätes Büchi Melting Point B-545 in offenen Kapillaren bis zu einer Maximaltemperatur von 280°C bestimmt.

7.2.5 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

FTIR wurde von [REDACTED] durchgeführt. Die FTIR-Spektren wurden an einem Nicolet 730 FTIR-Spektrometer in dem evaneszenten Feld eines Diamanten aufgenommen. Die Probe wurde dabei als Reinsubstanz auf den Diamantkristall gegeben und mit einem Stempel komprimiert. Für jede Probe wurden 64 Messungen aufgenommen, der Hintergrund wurde anschließend subtrahiert.

7.2.6 Konfokalmikroskopie (CLSM)

Die Konfokalmikroskopie wurde von [REDACTED] sowie [REDACTED] durchgeführt. Die Untersuchung via CLSM erfolgte an einem TCS-SP5 (Leica). Die Filme wurden dabei mit Immersionsöl als Eindeckmedium zwischen zwei Deckgläsern ($170\ \mu\text{m}$, $24 \times 24\ \text{mm}$, Marienfeld, # 1.5) fixiert und mit 10-fach sowie einem $63 \times 1.4\ \text{NA}$ Objektiv untersucht. Die Anregung erfolgte bei 458 nm und 488 nm. Es wurden Transmission, Reflexion (458 nm) und PBI-Fluoreszenz (507 - 687 nm) beobachtet. Die festen Proben wurden mit DAKO-Medium auf einem Objektträger eingedeckt (Deckgläschen $170\ \mu\text{m}$, $22 \times 22\ \text{mm}$, Marienfeld, # 1.5). In beiden Fällen erfolgte die Anregung mit einem 488 nm Argon Laser (Emission 498 - 700 nm, $100 \times 1.4\ \text{NA}$ Objektiv).

7.2.7 *Ground state depletion microscopy followed by individual molecule return (GSDIM)*

Die super-hochauflöste Fluoreszenzmikroskopie wurde von [REDACTED] mit einem GSDIM (Leica) unter Verwendung der folgenden Parameter (160 x 1.43 NA HCX PL APO Objektiv, Andor DU897-BV-6524 Kamera, 10.259 ms Belichtung, Pump Laser 488 nm 100% power, Acquisition 488 nm Laser, 30 - 85 % power) durchgeführt. Die festen Proben wurden mit DAKO-Medium auf einem Objektträger eingedeckt (Deckgläschen 170 μm , 22 x 22 mm, Marienfeld, # 1.5).

7.2.8 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDS)

SEM und EDS wurden von [REDACTED] durchgeführt. Mit Hilfe der Niedrigspannungs-SEM an einem ZEISS 1530 GEMINI wurde die native Oberfläche der Proben (ohne vorhergehende Beschichtung wie Besputterung) dargestellt. Des Weiteren wurden für die notwendigen mikroanalytischen Untersuchungen ein Hitachi SU 8000 in Kombination mit einem Bruker XFlash 5010 eingesetzt. In einigen Fällen wurde bei EDS ein wenige Nanometer dicker Kohlefilm durch thermische Bedampfung aufgebracht, um sowohl der Aufladung als auch der Probenschädigung entgegenzuwirken.

7.2.9 Eindimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (1D-WAXS)

1D-WAXS-Messungen wurden von [REDACTED] mit einem Pulverdiffraktometer von Philips PW 1820 (Cu 1.5418) durchgeführt.

7.2.10 Einkristallstrukturanalyse

Die Einkristallstrukturanalyse wurde von [REDACTED] an einem STOE IPDS2T Diffraktometer mit einem Cu-K α -Röntgenstrahl ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$, μS Spiegelsystem) bei einer Temperatur von 193 K vermessen. Die Struktur wurde über direkte Methoden mit SIR-2004 gelöst und über das Vollmatrixverfahren gegen F^2 (SHELXL-2004) angenähert. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropischen Temperaturfaktoren, Wasserstoffatome über feste isotropische Temperaturen im *Riding*-Modus verfeinert. Visualisiert wurden die Kristallstrukturen mit Mercury 3.3.

7.2.11 Automatisierte Diffractionstomographie (ADT)

Die ADT-Messungen wurden von [REDACTED] und [REDACTED] an einem mit einer Feldemissionsquelle ausgestatteten FEI TECNAI F30

mit 4kx4kx CCD Transmissionselektronenmikroskop bei 300 kV durchgeführt. Die Rastertransmissionselektronenmikroskopie- (STEM-) Bilder wurden mit einem FISCHIONE *high angular annular dark field*- (HAADF-) Detektor erhalten und über die Emispec-ESVision-Software ausgewertet. Die TEM-Bilder und Nano-Elektronenbeugungs- (NED-) Pattern wurden mit einer CCD-Kamera (14-bit GATAN 794MSC, 1024 x 1024 Pixel) aufgenommen und mit der Gatan-DigitalMicrograph-Software dargestellt. Die dreidimensionalen Elektronenbeugungsdatensätze wurden mit einer FISCHIONE-Tomographie-Halterung unter Verwendung eines für das FEI TECNAI F30 TEM entwickelten ADT-Acquisitionsmoduls^[1] aufgenommen. Die Daten wurden im Feinbereichaperturdiffraktionsmodul erhalten. Eine Aperturblende von 10 μm und eine schonende Bestrahlungseinstellung (*gun lens* 8 und *spot size* 6) wurden verwendet, um einen semi-parallelen Strahl von 50 nm Durchmesser mit reduzierter Elektronendosis auf die zu untersuchende Probe zu erzeugen. Die Probenbildaufnahme wurde mit einem Mikrosonden HAADF-STEM, die Elektronenbeugung wurde über ein NED-*Setting* durchgeführt. Die ADT-Kippserien wurden sowohl mit als auch ohne Präzession des Elektronenstrahls aufgenommen. Photoelektronenbeugung (PED) wurde dabei verwendet, um die Qualität der Reflexionsintensitätsintegration^[2] zu verbessern. Ausschließlich ADT/PED-Daten wurden für die Strukturauflösung benutzt. PED wurde unter der Verwendung der von der NanoMEGAS Company entwickelten *SpinningStar Unit* durchgeführt. Der Präzessionswinkel wurde dabei bei 1.2° gehalten. Die ADT3D Software^[2,3] wurde für die Datenverarbeitung benutzt. Nach einer Feinzentrierung der Beugungsmuster, wurde der korrekte Drehachsenazimuth bestimmt, die Bestimmung der Zellparameter erfolgte über automatische Gruppierungsabläufe verschiedener reziproker Vektoren.

7.2.12 Synchrotron-Experimente

Die Benutzung der *Advanced Photon Source (APS)* des *Argonne National Laboratory (ANL)* in Argonne, Illinois, USA wurden von dem U. S. Department für Energie, *Office of Science, Office of Basic Energy*, unter der Vertragsnummer DE-AC02-06CH11357 unterstützt.

Die hochaufgelösten Synchrotron-Pulverdiffraktionsdaten wurden an der APS 11-BM-Strahllinie des ANL mit einer durchschnittlichen Wellenlänge von 0.41 \AA gemessen. Diskrete Detektoren, die einen Winkelbereich von -6 bis $16^\circ 2\theta$ erfassten, wurden über einen $34^\circ 2\theta$ Bereich gescannt. Dabei wurden Datenpunkte alle $0.001^\circ 2\theta$ mit einer Scangeschwindigkeit von $0.01^\circ \text{ s}^{-1}$ aufgenommen.

Das 11-BM-Instrument verwendete eine Röntgenoptik mit zwei platinbeschichteten Spiegeln und einem doppel Si(111)-Kristall als Monochromator, bei dem der zweite Kristall eine einstellbare Sigittalkrümmung besaß.^[4] Die Ionenkammern kontrollierten den einfallenden Fluss. Ein vertikales, mit einem Heidenhain-Encoder ausgestatteten Huber 480 Goniometer positio-

nierte ein Analysatorsystem, bestehend aus zwölf perfekten Si(111)-Analysatoren und zwölf Oxford-Danfysik LaCl₃-Szintillatoren, mit einem Abstand von $2^\circ 2\theta$.^[5] Die Orientierung dieser Analysatoren konnte dabei individuell an zwei Achsen eingestellt werden. Ein Drei-Achsen-Translationstisch hielt die befestigte Probe und erlaubte ein schnelles Drehen von typischerweise ~ 5400 RPM (90 Hz). Ein Mitsubishi-Roboterarm wurde verwendet, um die Proben in dem Diffraktometer einzustellen und zu entfernen. Ein Oxford *Cryosystem-Cryostream-Plus*-Thermostat ermöglichte es, die Proben temperatur bei Verwendung des Roboters über einen Bereich von 80 - 500 K zu kontrollieren.

Das Diffraktometer wurde via EPICS gesteuert.^[6] Die Datenaufnahme erfolgte über kontinuierliches Abtasten des Diffraktometer- 2θ -Arms. Eine Mischung von NIST-Standardreferenzmaterialien, Si (SRM 640c) und Al₂O₃ (SRM 676) wurde eingesetzt, um das Instrument zu kalibrieren, wobei die Siliziumgitterkonstante die Wellenlänge jeden Detektors festlegte. Korrekturen wurden für die Detektorempfindlichkeit, den 2θ -Offset, kleine Abweichungen in der Wellenlänge zwischen den Detektoren sowie die Intensität der Strahlungsquelle, wie von der Ionenkammer vor der Zusammenlegung der Daten in ein Einzelset von in 2θ gleichmäßig verteilten Intensitäten aufgezeichnet, vorgenommen.

7.2.13 Zweidimensionale Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (2D-WAXS)

Die 2D-WAXS-Messungen wurden von [REDACTED] an einem benutzerdefinierten Setup, bestehend aus einer Siemens Kristalloflex-Röntgenquelle (Cu-Anodenröntgenröhre bei 35 kV/ 20 mA), einer Osmic konfokalen MaxFlux-Optik, zwei Kollimationsaperturbblenden (1.0 und 0.5 mm, Owis, Deutschland) sowie einer Antistreuungsaperturbblende (0.7 mm Owis, Deutschland) durchgeführt. Die Beugungsreflexe wurden auf einem MAR345-*image-plate*-Detektor (Marresearch, Deutschland) aufgenommen. Die Probenvorbereitung erfolgte über Fasereextrusion an einem selbstgebauten Mini-Extruder. Die Fasern wurden dabei senkrecht zu dem einfallenden Röntgenstrahl und vertikal zu dem verwendeten 2D-Detektor vermessen.

7.2.14 *Grazing-Incidence* Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente (GIWAXS)

Die GIWAXS-Experimente wurden von [REDACTED] an einer festen Anoden-Röntgenröhre (Siemens Kristalloflex-Röntgenquelle, Cu-Anodenröntgenröhre bei 30 kV/ 20 mA), einer Osmic konfokalen MaxFlux-Optik, einem Röntgenstrahl mit Kollimationsaperturbblende und einem MAR345-*image-plate*-Detektor durchgeführt. Die Untersuchung erfolgte an dünnen Filmen der synthetisierten Verbindungen, die über *Drop Casting* von 2 - 3 mg ml⁻¹ CH₂Cl₂, DMSO- bzw. DMF-Probenlösungen auf einem Si/ SiO₂-Substrat hergestellt wurden.

7.2.15 Stickstoff-Aufnahme

N₂-Aufnahme-Experimente und Mikroporenanalyse wurden von [REDACTED] bei -195.8°C unter der Verwendung eines Autosorb-1 von Quantachrome Instruments durchgeführt. Vor den Sorptionsmessungen wurden die Proben unter Vakuum bei 150°C über Nacht entgast. Nicht-lokale DFT Porengrößenverteilungen wurden über das Kohlenstoff/Schlitzzylinder-Poren-Model der Quadrawin Software bestimmt. Porenvolumen bei $P/P_0 = 0.1$ und 0.8 wurden dabei in die korrespondierenden flüssig Volumina unter Berücksichtigung einer N₂-Dichte von $1.25 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ (gasförmig) und $8.10 \cdot 10^{-1} \text{ g cm}^{-3}$ (flüssig) konvertiert.

7.2.16 Thermogravimetrie (TGA) mit Massenspektrometrie-Kopplung (TGA-MS)

Die thermogravimetrische Analysendaten wurden von [REDACTED] an einem Mettler TG 50 Instrument mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter N₂-Atmosphäre aufgenommen. Die flüchtigen Produkte aus dem TGA-Experiment wurden von [REDACTED] in der TGA-MS bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} unter Helium-Atmosphäre mit einem Pfeiffer ThermoStar Massenspektrometer analysiert.

7.2.17 Impedanzspektroskopie

Through-plane Protonenleitfähigkeit wurde von [REDACTED] impedanzspektroskopisch an einem uniaxial-gepressten Pellet (100 mg) von 5.5 mm Durchmesser und 2.1 mm Dicke in einer zwei-Elektroden-Geometrie unter Verwendung eines SI 1260 *impedance/gain-phase analyzer* gemessen. Die *In-plane*-Protonenleitfähigkeitsmessung wurde für die Vermessung von Filmproben verwendet. Die Leitfähigkeitsmessungen unter reinem Wasserdampf ($\text{PH}_2\text{O} = 1 \text{ bar}$) oberhalb von 100°C wurden in einer temperaturkontrollierten Glaskammer mit beheizbarem Wasserzu- und abfluss gemessen. Um eine konstante, reine Wasserdampf-atmosphäre der Probe zu gewährleisten, wurde Wasser verdampft, der Dampf auf die gewünschte Temperatur geheizt und durch den beheizten Einlass des Glasofens eingeleitet. Wegen des engen Auslassventils des Ofens stellt sich ein automatischer Druck von 1 bar gegen den Umgebungsdruck ein. Die relative Befeuchtung (RH), die durch eine H₂O-Atmosphäre von 1 bar gegeben ist, nimmt dabei mit steigender Temperatur gemäß der Wasserdampfsättigung ab. 120°C korrespondieren dabei mit einem RH-Wert von etwa 50%, der Wert bei 150°C liegt etwa bei 20%. Für Messungen unterhalb von 90°C wurden Temperatur und RH-Wert unter Verwendung einer Binder KBF240-Klimakammer reguliert. Die verwendete Nafion[®] 117-Referenzmembran wurde durch Kochen in entionisiertem Wasser für 1 h, erneutem Kochen in 3%iger H₂O₂-Lösung für 1 h, mehrmaligem Waschen mit Wasser, Kochen in 0.5 M H₂SO₄ für eine weitere Stunde sowie abschließendem Spülen mit Wasser konditioniert. Die Lagerung der Membran erfolgte dann in entionisiertem Wasser.

7.2.18 Potentiometrische Titration

Eine potentiometrische Titration wurde unter Verwendung eines Metrohm Titranda 836 Gerätes bei 25°C durchgeführt. Die Verbindung (10.00 mg) wurde dabei für 24 h in wässriger Lösung (10 ml) gerührt und anschließend dreimal gegen eine 0.01 M NaOH-Lösung titriert. Der durchschnittliche Verbrauch an NaOH wurde für die Berechnung der äquivalenten Menge an absorbiertes H_3PO_3 in der Probe berücksichtigt.

7.2.19 Auswaschexperimente

Auswaschexperimente wurden für alle dotierten Netzwerke durch vollständiges Eintauchen der jeweiligen Verbindung (10.00 mg) für 1 min, 90 min und 14 h in Wasser bei RT und zügiges Entfernen des Feststoffes über Abdekantieren durchgeführt. Die Menge an ausgewaschener Phosphonsäure wurde anschließend über dreimalige potentiometrische Titration des Überstandes gegen 0.01 M NaOH-Lösung bestimmt. Der durchschnittliche Verbrauch an NaOH wurde für die Berechnung der äquivalenten Menge an desorbierter H_3PO_3 in der Probe berücksichtigt.

7.2.20 Wasseraufnahme

Um die Wasseradsorption der Materialien zu quantifizieren, wurde die Probe 3 d unter einer Atmosphäre konstanter Befeuchtung und Temperatur gelagert. Der RH-Wert wurde dabei unter Verwendung gesättigter Salzlösungen eingestellt.^[7] Die Wasser(de)sorption wurde über Lagerung der Proben unter 98% RH für drei Wochen und anschließendes Überführen in eine Atmosphäre niedrigerer bzw. höherer, konstanter Befeuchtung für weitere 3 d bei konstanter Temperatur bestimmt. Die Wasseraufnahme wurde mit einer Mettler MX5-Microwaage bis zu einer Gewichtskonstanz ermittelt und wurde über Gleichung (8) berechnet,

$$\text{Wasseraufnahme} = ((W_{\text{feucht}} - W_{\text{trocken}}) / W_{\text{trocken}}) \cdot 100 \quad (8)$$

in der W_{feucht} bzw. W_{trocken} jeweils dem Feucht- bzw. Trockengewicht des untersuchten Materials entsprechen. Es wurde jeweils ein Desorptions- und Sorptionszyklus bei RT durchlaufen.

7.2.21 UV-Vis-Spektroskopie

Lösungs-UV-Vis-Spektren der zu untersuchenden Proben wurden von [REDACTED] bei RT mit einem Perkin-Elmer Lambda-100-Spektrophotometer aufgenommen. Die verwendeten Konzentrationen für Messungen in Lösung lagen etwa bei 10^{-6} - 10^{-7} M. Alle Lösungsmessungen wurden in Küvetten aus Quarzglas mit einer Dicke von 1 cm der Firma Hellma durchgeführt.

7.2.22 Elektrochemische Charakterisierung über Voltammetrie

Cyclische Voltammetrie wurde mit einem *Princeton Applied Research* Parstat-2273-Instrument in trockenem THF, CH₂Cl₂, Acetonitril, DMF, DMSO sowie H₂O unter Argon-Atmosphäre in einem Gesamtvolumen von 2 ml gemessen. Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu₄NPF₆) (rekristallisiert und getrocknet) wurde als Leitsalz in einer Konzentration von 0.1 M verwendet. Zu einer 1 mM Lösung der Probe wurde Ferrocen als interner Standard in einer äquimolaren Konzentration (1 mM) hinzugefügt. Eine Platin-Arbeits Elektrode (0.5 mm Durchmesser), ein Platindraht als Gegenelektrode und ein Silberdraht als Quasireferenz elektrode wurden für den Messaufbau verwendet.

7.2.23 Vierpunktmessung

Die Vierpunktmessungen wurden von [REDACTED] an dem Messaufbau Model 4200-SCS der Firma Keithley in einer *Wenner*-Anordnung bei sehr niedrigem Stromstärkenbereich zwischen 1 und 10 pA durchgeführt. Für die Halbleiterfilmherstellung aus Lösung wurden CH₂Cl₂ bei RT für die Esterspezies und DMSO bei 100°C für das Säurederivat in Konzentrationen von 2 mg ml⁻¹ verwendet. Die Herstellung der Filme wurde über *Drop Casting* in einer N₂-gefüllten *Glovebox* mit einem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehalt unter 0.1 ppm vorgenommen. Die n-Dotierung der Materialien erfolgte durch SbCl₅ mit Dotantmengen von 0.5, 1, 5 und 10 Gew.-% über Koverdampfung. Stark dotierte Silizium-Wafer mit einer etwa 200 nm dicken, thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht wurden als Substrate verwendet. Um Grenzflächen-*Trapping* zu vermeiden, wurden das verwendete SiO₂ über gasphasenprozessiertes (120°C) Hexamethyldisilazan modifiziert.

7.2.24 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die STM-Experimente wurden von der Gruppe von [REDACTED] bei Raumtemperatur an einem PicoSPM (Agilent) mit mechanisch-hergestellten Spitzen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche durchgeführt. Das Gerät wurde in einem Modus mit konstanter Stromstärke betrieben, wobei die Spitze in das Lösungsmittel eingetaucht war. Die zu untersuchenden Proben wurden in 1,2,4-Trichlorbenzol oder MeOH in Konzentrationsreihen von 1·10⁻⁵ M bis hin zu einer gesättigten Lösung visualisiert. Ein Tropfen der Lösung (0.05 ml) wurde dabei auf die über *Sputter*-Heiz-Technik gereinigte epitaktische Au (111)/ mica-Oberfläche aufgebracht. Alle Experimente wurden mehrmals mit verschiedenen Messspitzen wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten und Artefakte zu vermeiden. Nach Eintauchen der STM-Spitze in die Lösung wurde die Oberfläche abgerastert. Ein heller (dunkler) Kontrast korrelierte dabei mit einer großen (niedrigen) Höhe. Die Vorspannung wurde so angelegt, dass bei negativer Spannung Elektronen aus der Probe in die

Spitze tunnelten. Die Bilder wurden mittels der *Scanning Probe Image Processor* (SPIP) Software (Image Metrology ApS) unter Verwendung des Goldgitters korrigiert.

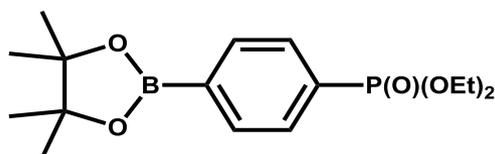
7.2.25 Rastertunnelspektroskopie (STS)

Die STS-Messungen wurden von der Gruppe von [REDACTED] durchgeföhrt. Für die tunnelsepektroskopischen Untersuchung wurde zunächst die aus Lösung auf die Au (111)/ mica-Oberfläche adsorbierte, geordnete Monolage der zu untersuchenden Probe in einem Tunnelmikroskop abgebildet. Die STM-Bilder wurden im Strommodus (*constant height mode*) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen. In einem dynamischen Rastermodus wurde der zu spektroskopierende Molekülbereich in der Bildmitte positioniert und anschließend die x-/ y-Ablenkung der Metallspitze auf Null reduziert. Der Regelkreis wurde unterbrochen und die Spitze mit einem Abstand von wenigen Nanometern über der Probe fixiert. Eine Spannungsrampe von -1.5 V bis +1.5 V wurde zwischen Substrat und Spitze angelegt und die Stromantwort mit einem digitalen Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Diese Spannungsrampe wurde 17mal in einem Zeitfenster von etwa 80 ms wiederholt. Das auf diese Weise ausgelesene Stromsignal wurde in einzelne Zyklen zerlegt, über die dann abschließend gemittelt wurde. Nach Beendigung des eigentlichen Messvorganges wurde der Regelkreis wieder aktiviert und das Rastern in x- und y-Richtung aufgenommen.

7.3 Synthesen

7.3.1 Phosphonsäurebasierte organische Kristalle

7.3.1.1 Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phosphonat (3-11)

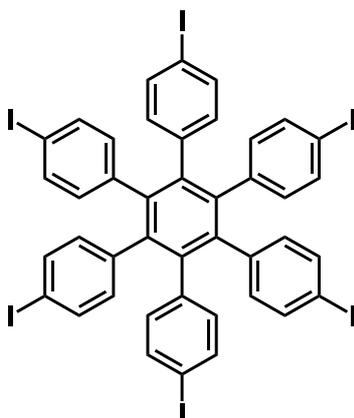


Diethyl(4-bromphenyl)phosphonat (3.00 g, 10.23 mmol, 1 eq.), Kaliumacetat (8.04 g, 81.84 mmol, 8 eq.) und Bis(pinacolato)diboron (2.34 g, 9.21 mmol, 0.90 eq.) wurden zusammengegeben und unter Argon-Atmosphäre in trockenem 1,4-Dioxan (60 ml) suspendiert. Die erste Portion [Pd(dppf)Cl₂] (0.23 g, 0.31 mmol, 0.03 eq.) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 80°C erhitzt. Nach einigen Stunden Reaktionszeit wurde eine zweite Portion [Pd(dppf)Cl₂] (0.23 g, 0.31 mmol, 0.03 eq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ über eine kurze Silica-Filtersäule filtriert und anschließend säulenchromatographisch (Silicagel, Ethylacetat, R_f-Wert = 0.62) aufgereinigt. Nach Trocknung im Vakuum wurden 2.43 g (7.14 mmol, 70 % d. Theorie) eines braunen, flüssigkristallinen Feststoffes erhalten.

MS (FD, 8 kV) m/z = 340.5 g/mol - berechnet: 340.16 g/mol für C₁₆H₂₆BO₅P.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT, δ in ppm) 7.87 - 7.83 (m, 2 H), 7.80 - 7.73 (m, 2 H), 4.16 - 3.97 (m, 4 H), 1.34 (s, 12 H), 1.29 (t, J = 7.1 Hz, 6 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂, RT, δ in ppm) 134.87, 134.67, 132.90, 131.13, 131.00, 130.44, 84.59, 62.51, 62.44, 25.03, 24.78, 16.54, 16.46; **³¹P-NMR** (121 MHz, CD₂Cl₂ gegen H₃PO₄ konz., RT, δ in ppm) 18.59 (s).

EA gefunden 55.45 % C, 6.71 % H - berechnet 56.49 % C, 7.70 % H, 3.18 % B, 23.52 % O, 9.11 % P.

7.3.1.2 Hexakis(*p*-iodphenyl)benzol^[8] (3-12)

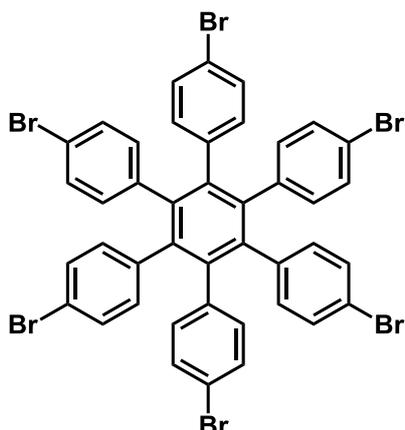
Ein Reaktionsgemisch aus Hexaphenylbenzol (1.00 g, 1.87 mmol), [Bis(trifluoracetoxy)iod]benzol (2.71 g, 6.31 mmol) und Iod (1.57 g, 6.20 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (80 ml) wurde unter Argon-Atmosphäre für 18 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Durch Zugabe von Hexan (200 ml) wurde die Reaktionslösung verdünnt, auf 4°C gekühlt, der ausfallende Niederschlag abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde dieser isolierte Feststoff in CHCl₃ (500 ml) gelöst, mit wässriger Na₂S₂O₃-Lösung (10 Gew.-%) und Brine gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde abgezogen und das Rohprodukt aus CHCl₃-Hexan (1:1, Vol.-%) umkristallisiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 0.62 g (0.48 mmol, 51 % d. Theorie) eines weißen Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-TOF, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 1290.49$ g/mol - berechnet: 1290.07 g/mol für C₄₂H₂₄I₆.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, RT, δ in ppm) 7.27 (d, $J = 8.4$ Hz, 12 H), 6.49 (d, $J = 8.4$ Hz, 12 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CDCl₃, RT, δ in ppm) 139.68, 139.12, 136.48, 132.94, 92.10.

EA gefunden 40.00 % C, 1.73 % H - berechnet 39.10 % C, 1.88 % H, 59.02 % I.

Smp. > 280°C (Lit.wert: 453°C)^[8]

7.3.1.3 Hexakis(*p*-bromphenyl)benzol^[9] (3-13)

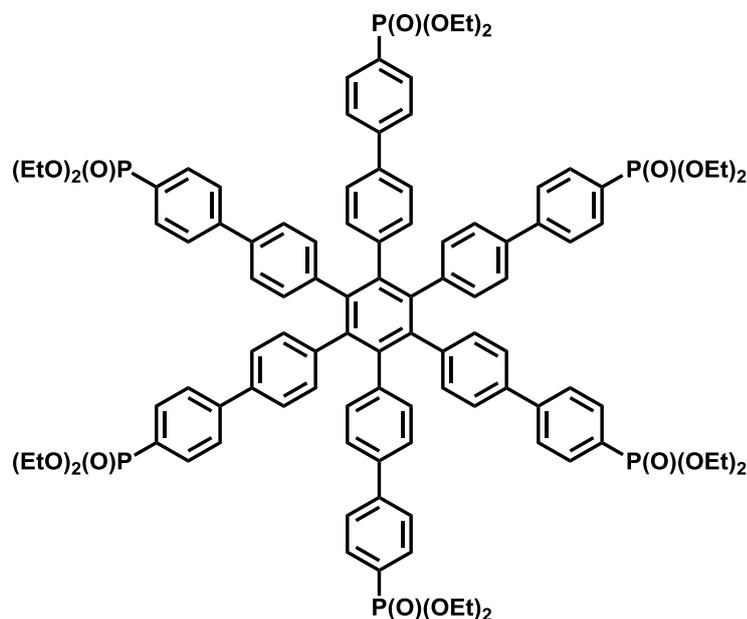
In einem Schlenkkolben wurden Hexaphenylbenzol (2.00 g, 3.74 mmol) und ein Rührfisch unter Argon-Atmosphäre auf -20°C abgekühlt, und 3.0 ml elementares Brom (9.33 g, 58.40 mmol, 15.60 eq.) wurde tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam innerhalb von 1 h auf RT erwärmt, für weitere 2 h bei RT gerührt und anschließend in eine 10%ige wässrige $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ -Lösung überführt. Der weiße Feststoff wurde über Vakuumfiltration isoliert und mit Wasser und Aceton gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 1.22 g (1.21 mmol, 32 % d. Theorie) eines weißen Pulvers erhalten.

MS (MALDI-TOF, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 1007.72$ g/mol - berechnet: 1008.06 g/mol für $\text{C}_{42}\text{H}_{24}\text{Br}_6$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 393 K, δ in ppm) 7.12 (d, $J = 8.07$ Hz, 12 H), 6.71 (d, $J = 8.03$ Hz, 12 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, 393 K, δ in ppm) 139.64, 138.59, 13.65, 130.34, 120.32.

EA gefunden 49.98 % C, 2.40 % H - berechnet 50.04 % C, 2.40 % H, 47.56 % Br.

Smp. $> 280^{\circ}\text{C}$ (Lit.wert: 400.1°C)^[9]

7.3.1.4 Hexakis[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenylbenzol (3-14)

Zu einer Mischung von Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phosphonat (**3-11**) (308.56 mg, 0.91 mmol, 15.24 eq.) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (18.04 mg, 0.02 mmol) in trockenem 1,4-Dioxan (50 ml) wurde eine Suspension von *p*-6Br-HPB (**3-13**) (60.00 mg, 0.06 mmol) in 2 M wässriger K_2CO_3 -Lösung (25 ml) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min entgast, dann für etwa 48 h bei 95°C unter Rückfluss unter Argon-Atmosphäre erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch aufgenommen und unter Zusatz von Brine-Lsg. extrahiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen, die organischen Phasen wurden vereinigt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt, und das Rohprodukt säulenchromatographisch (GPC-Säule, CH_2Cl_2) aufgereinigt. Anschließend wurde der blassgelbe Feststoff in CH_2Cl_2 gelöst, durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 65.60 mg (0.036 mmol, 61% d. Theorie) eines weißen, kristallinen Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 1806.17$ g/mol - berechnet: 1807.78 g/mol für $\text{C}_{102}\text{H}_{108}\text{O}_{18}\text{P}_6$, 1828.15 g/mol - berechnet: 1830.76 g/mol für $\text{Na}^+ - \text{C}_{102}\text{H}_{108}\text{O}_{18}\text{P}_6$, 1844.19 g/mol - berechnet: 1846.87 g/mol für $\text{K}^+ - \text{C}_{102}\text{H}_{108}\text{O}_{18}\text{P}_6$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.74 - 7.68 (m, 12 H), 7.53 - 7.51 (m, 12 H), 7.24 (d, $J = 8.4$ Hz, 12 H), 7.06 (d, $J = 8.4$ Hz, 12 H), 4.09 - 3.99 (m, 24 H), 1.26 (t, $J = 6.9$ Hz, 36 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 143.46, 139.77, 139.42, 135.96, 131.30,

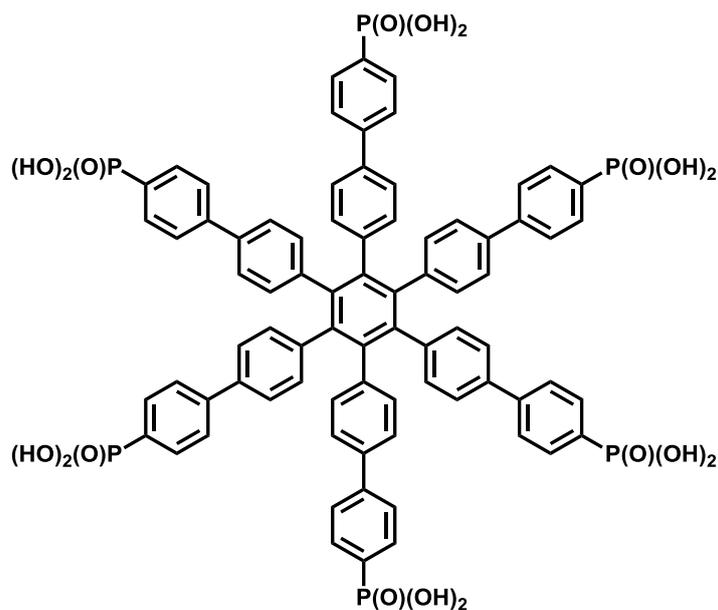
7 Experimenteller Teil

125.92, 125.73, 124.75, 61.22, 15.39; $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen konz. H_3PO_4 , RT, δ in ppm) 18.86 (s).

EA gefunden 67.98 % C, 5.99 % H - berechnet 67.77 % C, 6.02 % H, 15.93 % O, 10.28% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.5 Hexakis[*p*-(*p*-phosphonato)phenyl]phenyl]benzol (3-8)



Hexakis[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl]benzol (**3-14**) (215.10 mg, 0.12 mmol) wurde einer Hydrolyse mit 32%iger HCl (165 ml) unterworfen. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min ultraschallbehandelt, für 24 h unter Rückfluss bei 100°C erhitzt und anschließend unter Bildung eines viskosen Öles auf RT abgekühlt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt. Der viskose Rückstand wurde anschließend für 72 h unter Vakuum getrocknet. Es wurden 0.16 g (0.11 mmol, 55 % d. Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, TCNQ/ AgTFA, Festkörperprobe) $m/z = 1474.02$ g/mol - berechnet: 1471.14 g/mol für $\text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{P}_6$, 1496.89 g/mol - berechnet: 1494.12 g/mol für $\text{Na}^+ - \text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{P}_6$, 1514.72 g/mol - berechnet: 1517.10 g/mol für $2 \text{Na}^+ - \text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{P}_6$, 1533.85 g/mol - berechnet: 1533.21 g/mol für $\text{Na}^+ \text{K}^+ - \text{C}_{78}\text{H}_{60}\text{O}_{18}\text{P}_6$.

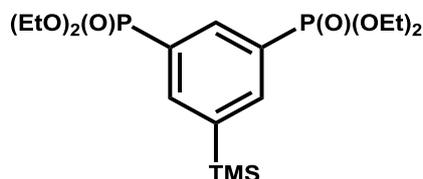
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6 , 373 K, δ in ppm) 7.70 - 7.62 (m, 12 H), 7.51 - 7.46 (m, 12 H), 7.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 12 H), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 12 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, DMSO-d_6 , 373 K, δ in ppm) 142.43, 140.56, 132.43, 132.11, 132.04, 131.70, 131.62, 131.17, 129.25, 129.16, 126.39, 126.28, 125.52, 125.43; $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, DMSO-d_6 gegen konz. PPh_3 , 373 K, δ in ppm) 12.35 (s).

7 Experimenteller Teil

EA gefunden 63.83 % C, 4.18 % H - berechnet 63.68 % C, 4.11 % H, 19.58 % O, 12.63% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.6 Tetraethyl-5-(trimethylsilyl)-1,3-phenylendiphosphonat (3-18)

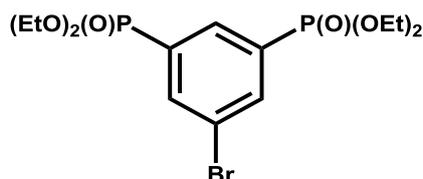


3,5-Dibrom-1-trimethylsilylbenzol (3.00 g, 9.77 mmol) und NiBr_2 (426.90 mg, 1.95 mmol, 20 mol-%) wurden in Mesitylen (60 ml) unter Rühren gelöst und für 20 min mit Argon entgast. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 160°C erhitzt und Triethylphosphit (4.92 ml, 4.87 g, 29.30 mmol) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei 160°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung über einen Faltenfilter filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Ethylacetat, R_f -Wert = 0.32). Nach Trocknung im Vakuum wurden 2.69 g (6.37 mmol, 65 % d. Theorie) eines schwach-gelben Öles erhalten.

MS (FD, 8 kV) $m/z = 422.0$ g/mol - berechnet: 422.47 g/mol für $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{P}_2\text{Si}$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 8.15 - 8.06 (m, 3 H), 4.19 - 4.00 (m, 8H), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H), 0.32 (s, 9 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 143.83, 143.69, 143.54, 141.66, 141.58, 141.53, 141.48, 141.40, 136.65, 136.51, 136.36, 131.68, 131.51, 129.21, 129.04, 64.02, 63.96, 63.92, 63.88, 63.82, 17.90, 17.84, 17.80, 17.76, 17.69, 0.00; **$^{31}\text{P-NMR}$** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen H_3PO_4 konz., RT, δ in ppm) 17.84 (s).

7.3.1.7 Tetraethyl-5-brom-1,3-phenylendiphosphonat (3-21)



1,3,5-Tribrombenzol (6.00 g, 19.06 mmol) und NiBr_2 (832.92 mg, 3.81 mmol, 20 mol-%) wurden in Mesitylen (120 ml) unter Rühren gelöst und für 20 min mit Argon entgast. Das Reak-

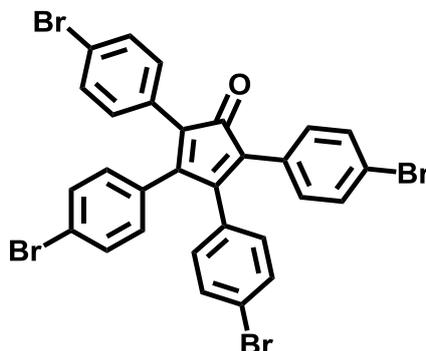
7 Experimenteller Teil

tionsgemisch wurde anschließend auf 160°C erhitzt und Triethylphosphit (6.42 ml, 6.34 g, 38.12 mmol, 2 eq.) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 12 h bei 160°C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Lösung über einen Faltenfilter filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Ethylacetat/ MeOH 20:1, R_f -Wert = 0.63). Nach Trocknung im Vakuum wurden 1.52 g (3.54 mmol, 19 % d. Theorie) eines farblosen Öles erhalten.

MS (FD, 8 kV) $m/z = 428.4$ g/mol - berechnet: 429.18 g/mol für $C_{14}H_{23}BrO_6P_2$.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 8.10 - 8.01 (m, 3 H), 4.18 - 4.00 (m, 8 H), 1.30 (t, $J = 7.1$ Hz, 12 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 138.41, 138.32, 138.27, 138.22, 138.13, 133.92, 133.73, 133.49, 133.36, 133.23, 131.44, 131.25, 123.73, 123.49, 123.24, 63.08, 63.04, 63.00, 16.55, 16.50, 16.46; **^{31}P -NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen H_3PO_4 konz., RT, δ in ppm) 14.80 (s).

7.3.1.8 Tetra(4-bromphenyl)cyclopentadienon (3-36)



Zu einer refluxierenden Lösung von 4,4'-Dibrombenzil (3.12 g, 8.48 mmol, 1 eq.) und 1,3-Bis(4-bromphenyl)propanon (3.12 g, 8.48 mmol, 1 eq.) in absolutem Ethanol (12 ml) wurde eine Lösung von KOH (0.48 g, 8.48 mmol, 1 eq.) gegeben. Nach einer Refluxierzeit von 40 min wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C abgekühlt. Der Niederschlag wurde über Filtration isoliert und mit Ethanol gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 3.74 g (5.34 mmol, 63 % d. Theorie) eines violetten Feststoffes erhalten.

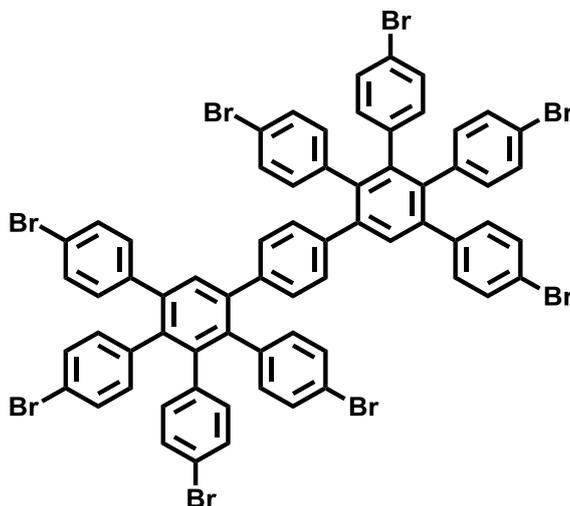
MS (FD, 8 kV) $m/z = 700.1$ g/mol - berechnet: 700.06 g/mol für $C_{29}H_{16}Br_4O$.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.38 - 7.30 (m, 8 H), 7.11 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 6.81 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 195.01, 135.53, 131.79, 131.62, 131.18, 130.84, 128.96, 123.93, 123.66, 122.54.

EA gefunden 49.83 % C, 2.27 % H - berechnet 49.76 % C, 2.30 % H, 45.66 % Br, 2,26 % O.

Smp. > 280°C

7.3.1.9 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-bromphenyl)-1-{*p*-[2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)-phenyl]phenyl}benzol (3-37)



In einem Mikrowellenröhrchen wurde *p*-Diethinylbenzol (0.50 g, 3.97 mmol, 1 eq.) in trockenem *o*-Xylol (25 ml) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-bromphenyl)-2,4-cyclopentadien-1-on (**3-36**) (6.66 g, 9.52 mmol, 2.4 eq) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min entgast, dann für etwa 14 h bei 170°C in der Mikrowelle unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit THF über eine kurze Silica-Filtersäule filtriert und anschließend säulenchromatographisch (GPC-Säule, CH₂Cl₂) aufgereinigt. Das Pulver wurde in CH₃Cl in der Hitze gelöst, durch Zugabe von MeOH ausgefällt und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 3.96 g (2.69 mmol, 68 % d. Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten.

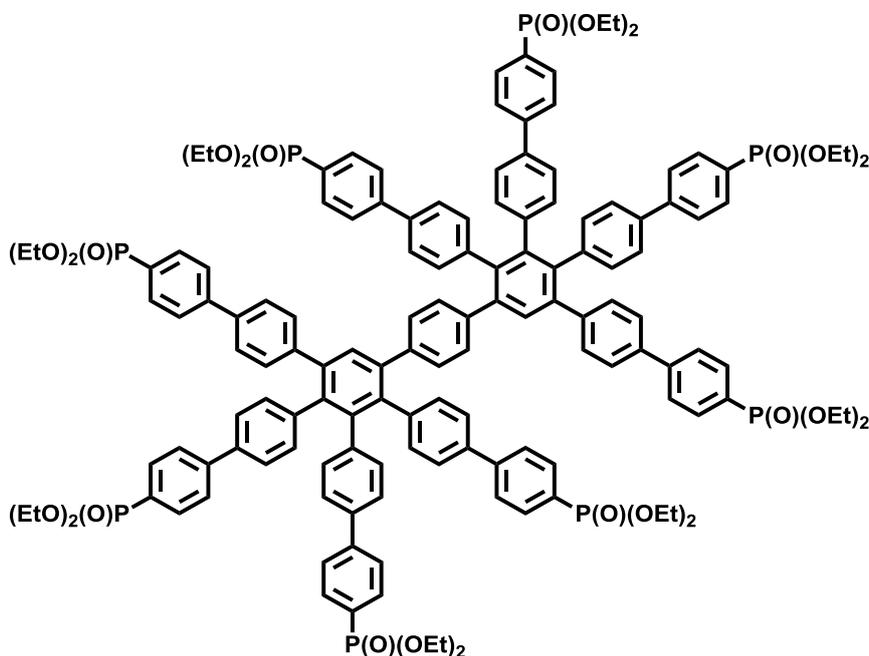
MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 1470.52$ g/mol - berechnet: 1470.26 g/mol für C₆₆H₃₈Br₈, 1493.85 g/mol - berechnet: 1493.24 g/mol für Na⁺ - C₆₆H₃₈Br₈.

¹H-NMR (500 MHz, C₂D₂Cl₄, 393 K, δ in ppm) 7.92 (s, 2 H), 7.58 - 7.47 (m, 32 H), 7.32 (s, 4 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 393 K, δ in ppm) 141.23, 140.83, 135.68, 135.37, 132.46, 131.84, 127.37, 126.87, 125.78, 125.37, 125.26, 125.15, 124.78, 124.55, 124.43.

EA gefunden 54.25 % C, 2.69 % H - berechnet 53.92 % C, 2.61 % H, 43.48 % Br.

Smp. > 280°C

7.3.1.10 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)-1-*p*-[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl]benzol (3-40)



Zu einer Mischung Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phosphonat (**3-11**) (979.68 mg, 2.88 mmol, 24 eq.) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (36.00 mg, 0.03 mmol, 26.19 mol-%) in trockenem 1,4-Dioxan (50 ml) wurde eine Suspension von 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-bromphenyl)-1-*p*-[2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)phenyl]phenyl]benzol (**3-37**) (180.00 mg, 0.12 mmol) in 2 M wässriger K_2CO_3 -Lösung (25 ml) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min entgast, dann für etwa 48 h bei 95°C unter Rückfluss unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit wurde eine weitere Portion $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (36.00 mg, 0.031 mmol, 26.19 mol-%) in trockenem, entgastem 1,4-Dioxan (5 ml) zugegeben und für weitere 48 h unter Rückfluss bei 95°C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in einem $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch aufgenommen und unter Zusatz von Brine extrahiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit CH_2Cl_2 gewaschen, die organischen Phasen wurden vereinigt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt, und das Rohprodukt säulenchromatographisch (GPC-Säule, CH_2Cl_2) aufgereinigt. Anschließend wurde das Produkt in CH_2Cl_2 gelöst, durch Zugabe von *n*-Hexan ausgefällt und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 0.25 g (0.10 mmol, 82 % d. Theorie) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

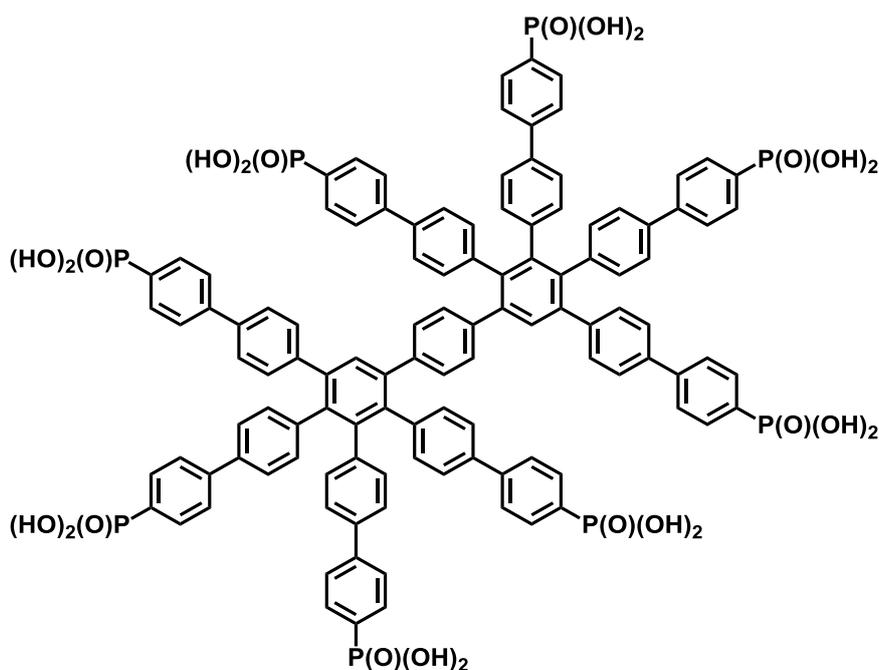
MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 2534.86$ g/mol - berechnet: 2536.53 g/mol für $\text{C}_{146}\text{H}_{150}\text{O}_{24}\text{P}_8$, 2556.59 g/mol - berechnet: 2559.51 g/mol für $\text{Na}^+ - \text{C}_{146}\text{H}_{150}\text{O}_{24}\text{P}_8$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.84 - 7.64 (m, 16, 4 H), 7.62 (s, 2 H), 7.59 - 7.47 (m, 16 H), 7.32 - 7.21 (m, 16 H), 7.07 - 7.03 (m, 16 H), 4.16 - 3.95 (m, 32 H), 1.28 (t, $J = 6.1$ Hz, 48 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 142.85, 140.17, 140.00, 139.46, 139.08, 138.68, 138.63, 138.30, 137.96, 137.65, 137.49, 136.81, 136.50, 135.72, 135.46, 130.84, 130.74, 129.18, 128.01, 126.98, 125.57, 125.46, 125.37, 125.26, 125.15, 124.45, 124.35, 124.14, 60.68, 14.85; $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen konz. H_3PO_4 , RT, δ in ppm) 18.83 (s).

EA gefunden 69.19 % C, 5.87 % H - berechnet 69.13 % C, 5.96 % H, 15.14 % O, 9.77% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.11 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)-1- $\{p$ -[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)phenyl]phenyl}benzol (3-42)



2,3,4,5-Tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)-1- $\{p$ -[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl}benzol (**3-40**) (248.70 mg, 0.10 mmol) wurde einer Hydrolyse mit 32%iger HCl (165 ml) unterworfen. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min ultraschallbehandelt, für 24 h unter Rückfluss bei 100°C erhitzt und anschließend unter Bildung eines viskosen Öles auf RT abgekühlt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt. Der viskose Rückstand wurde anschließend für 72 h unter Vakuum getrocknet. Es wurden 0.20 g (0.10 mmol, 96 % d. Theorie) eines blass-gelben Feststoffes erhalten.

7 Experimenteller Teil

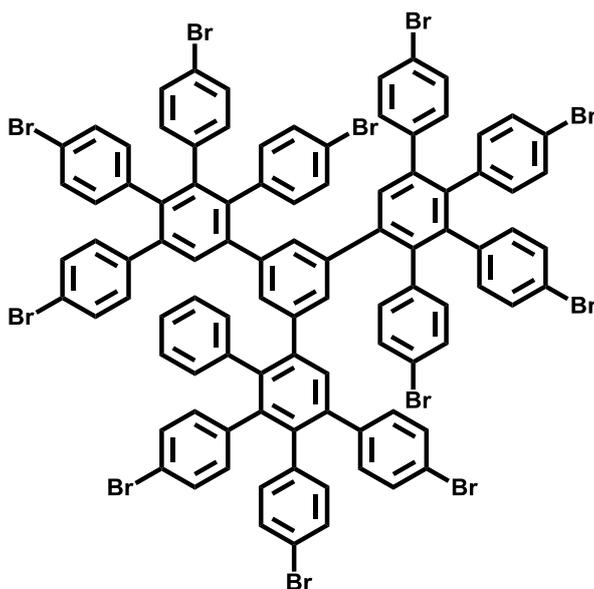
MS (MALDI-MS, TCNQ/ AgTFA, Festkörperprobe) $m/z = 2086.93$ g/mol - berechnet: 2087.68 g/mol für $C_{146}H_{86}O_{24}P_8$, 2155.89 g/mol - berechnet: 2158.59 g/mol für $Cl^- - C_{146}H_{86}O_{24}P_8$, 2264.47 g/mol - berechnet: 2264.95 g/mol für $5 Cl^- - C_{146}H_{86}O_{24}P_8$.

1H -NMR (500 MHz, DMSO- d^6 , 373 K, δ in ppm) 7.90 - 7.32 (m, 56 H), 7.24 - 6.85 (m, 12 H), 6.79 (s, 2 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, DMSO- d^6 , 373 K, δ in ppm) 142.33, 140.76, 140.25, 138.09, 137.80, 137.63, 137.38, 136.59, 136.55, 136.44, 136.03, 133.37, 132.43, 132.13, 132.04, 131.21, 131.18, 131.09, 129.25, 129.15, 128.52, 128.40, 127.96, 127.64, 125.43, 124.31; **^{31}P -NMR** (121 MHz, DMSO- d^6 gegen PPh_3 , 373 K, δ in ppm) 12.46 (s).

EA gefunden 65.02 % C, 4.45 % H - berechnet 65.59 % C, 4.15 % H, 18.39 % O, 11.87% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.12 1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)benzol (3-39)



In einem Mikrowellenröhrchen wurde 1,3,5-Triethinylbenzol (0.60 g, 4.00 mmol, 1 eq.) in trockenem *o*-Xylol (25 ml) unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und 2,3,4,5-Tetrakis(*p*-bromphenyl)-2,4-cyclopentadien-1-on (**3-36**) (2.16 g, 14.40 mmol, 3.6 eq) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min entgast, dann für etwa 14 h bei 170°C in der Mikrowelle unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit THF über eine kurze Silica-Filterssäule filtriert und anschließend säulenchromatographisch (GPC-Säule, CH_2Cl_2) aufgereinigt. Das Pulver wurde in CH_3Cl in der Hitze gelöst, durch Zugabe von MeOH ausgefällt und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 4.85 g (2.24 mmol, 56 % d. Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten.

7 Experimenteller Teil

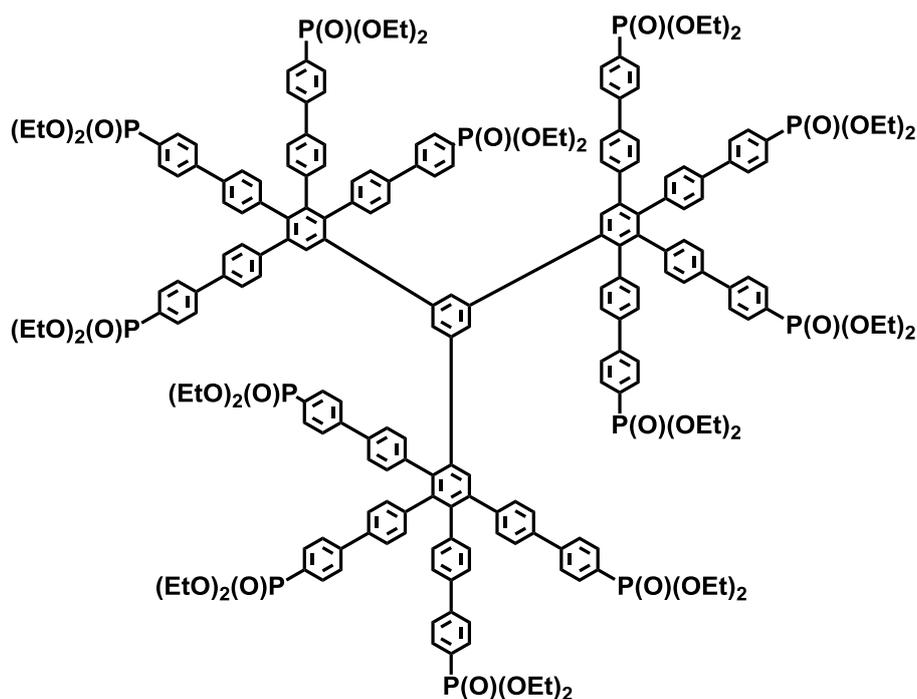
MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 2166.87$ g/mol - berechnet: 2166.34 g/mol für $C_{96}H_{54}Br_{12}$, 2190.01 g/mol - berechnet: 2189.32 g/mol für $Na^+ - C_{96}H_{54}Br_{12}$.

1H -NMR (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 373 K, δ in ppm) 8.37 (d, $J = 13.7$ Hz, 3 H), 8.28 (s, 3 H), 7.44 - 6.98 (m, 48 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 373 K, δ in ppm) 141.69, 140.33, 138.08, 136.01, 135.78, 132.66, 132.67, 132.43, 132.31, 131.73, 131.68, 131.56, 130.59, 127.02, 126.96, 126.83, 125.74, 125.67, 123.02, 122.96, 122.74, 122.61.

EA gefunden 54.01 % C, 2.63 % H - berechnet 53.23 % C, 2.51 % H, 44.26 % Br.

Smp. > 280°C

7.3.1.13 1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)-phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)-benzol (3-41)



Zu einer Mischung Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phosphonat (**3-11**) (587.80 mg, 1.73 mmol, 36 eq.) und $[Pd(PPh_3)_4]$ (14.32 mg, 0.012 mmol, 26.19 mol-%) in trockenem 1,4-Dioxan (50 ml) wurde eine Suspension von 1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-bromphenyl)benzol (**3-39**) (100.00 mg, 0.05 mmol) in 2 M wässriger K_2CO_3 -Lösung (25 ml) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min entgast, dann für etwa 48 h bei 95°C unter Rückfluss unter Argon-Atmosphäre erhitzt. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit wurden zwei weitere Portionen $[Pd(PPh_3)_4]$ (14.32 mg, 0.012 mmol, 26.19 mol-%) in trockenem, entgastem 1,4-Dioxan (5 ml) in einem Abstand von

7 Experimenteller Teil

jeweils 48 h zugegeben und nach der Katalysatorzugabe für weitere 48 h unter Argon unter Rückfluss bei 95°C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in einem H₂O/ CH₂Cl₂-Gemisch aufgenommen und unter Zusatz von Brine extrahiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit CH₂Cl₂ gewaschen, die organischen Phasen wurden vereinigt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt, und das Rohprodukt säulenchromatographisch (GPC-Säule, CH₂Cl₂) aufgereinigt. Anschließend wurde das Produkt in CH₂Cl₂ gelöst, durch Zugabe von n-Hexan ausgefällt und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 0.14 g (0.037 mmol, 76 % d. Theorie) eines weißen Feststoffes erhalten.

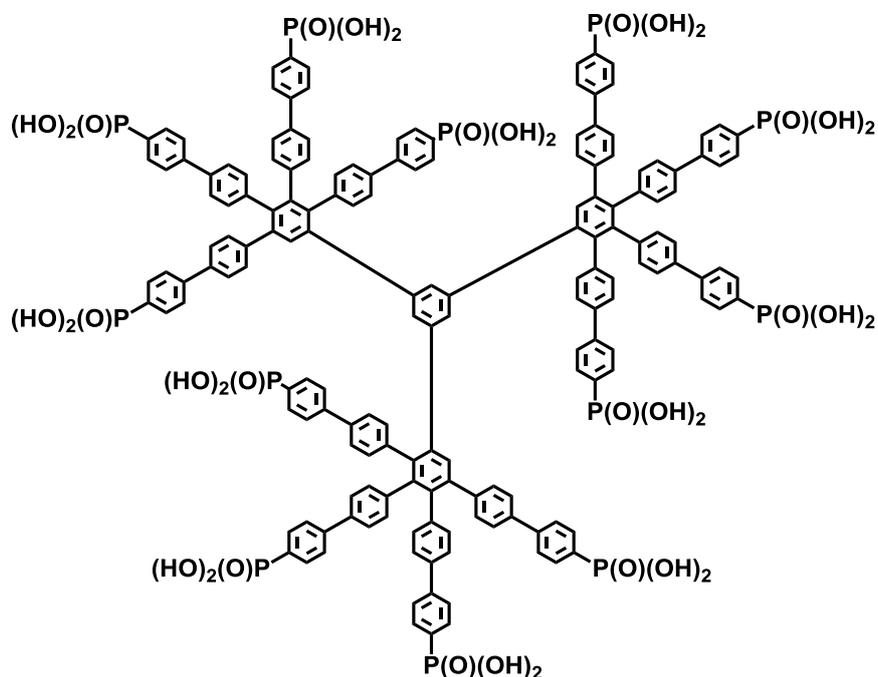
MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) m/z = 3764.43 g/mol - berechnet: 3765.74 g/mol für C₂₁₆H₂₂₂O₃₆P₁₂, 3787.32 g/mol - berechnet: 3788.72 g/mol für Na⁺ - C₂₁₆H₂₂₂O₃₆P₁₂.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, RT, δ in ppm) 7.82 - 7.53 (m, 36 H), 7.52 - 7.36 (m, 24 H), 7.35 (d, J = 13.8 Hz, 3 H), 7.29 (s, 3 H), 7.20 - 7.11 (m, 20 H), 6.93 - 6.78 (m, 16 H), 4.04 - 3.88 (m, 48 H), 1.24 - 1.16 (m, 72 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CD₂Cl₂, RT, δ in ppm) 144.27, 144.24, 141.49, 140.13, 140.00, 132.46, 132.37, 132.33, 132.25, 132.22, 132.18, 132.14, 132.10, 132.02, 132.00, 131.98, 131.78, 131.70, 130.59, 128.66, 128.62, 128.57, 128.50, 126.98, 126.86, 126.81, 126.75, 126.69, 126.63, 126.56, 125.94, 125.63, 62.17, 62.13, 16.28;

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂ gegen PPh₃, RT, δ in ppm) 18.16 (s).

EA gefunden 69.01 % C, 5.89 % H - berechnet 68.89 % C, 5.94 % H, 15.30 % O, 9.87% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.14 1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-phosphonatophenyl)benzol (3-43)

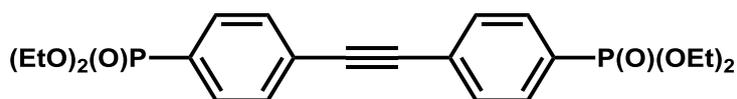
1-{3,5-Bis[2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)phenyl]phenyl}-2,3,4,5-tetrakis(*p*-phenyl-*p*-diethylphosphonatophenyl)benzol (**3-41**) (137.90 mg, 0.04 mmol) wurde einer Hydrolyse mit 32%iger HCl (100 ml) unterworfen. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min ultraschallbehandelt, für 24 h unter Rückfluss bei 100°C erhitzt und anschließend unter Bildung eines viskosen Öles auf RT abgekühlt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt. Der viskose Rückstand wurde anschließend für 72 h unter Vakuum getrocknet. Es wurden 0.10 g (0.033 mmol, 90 % d. Theorie) eines gelblichen Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, TCNQ/ AgTFA, Festkörperprobe) $m/z = 3093.73$ g/mol - berechnet: 3092.46 g/mol für $C_{168}H_{126}O_{36}P_{12}$, 3126.14 g/mol - berechnet: 3127.91 g/mol für $Cl^- - C_{168}H_{126}O_{36}P_{12}$, 3136.53 g/mol - berechnet: 3138.42 g/mol für $2 Na^+ - C_{168}H_{126}O_{36}P_{12}$.

1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 373 K, δ in ppm) 7.83 - 7.42 (m, 60 H), 7.31 - 7.16 (m, 26 H), 7.06 - 6.90 (m, 16 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, DMSO- d_6 , 373 K, δ in ppm) 142.52, 142.34, 141.36, 140.57, 139.95, 138.09, 132.44, 132.12, 132.04, 131.77, 131.70, 131.17, 131.09, 130.87, 129.25, 129.16, 128.52, 128.41, 126.60, 126.53, 126.36, 126.26, 125.79, 125.46; **^{31}P -NMR** (121 MHz, DMSO- d_6 gegen PPh_3 , 373 K, δ in ppm) 12.45 (s).

EA gefunden 65.27 % C, 4.07 % H - berechnet 65.25 % C, 4.11 % H, 18.63 % O, 12.02% P.

Smp. > 280°C (

7.3.1.15 Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen^[10] (3-44)

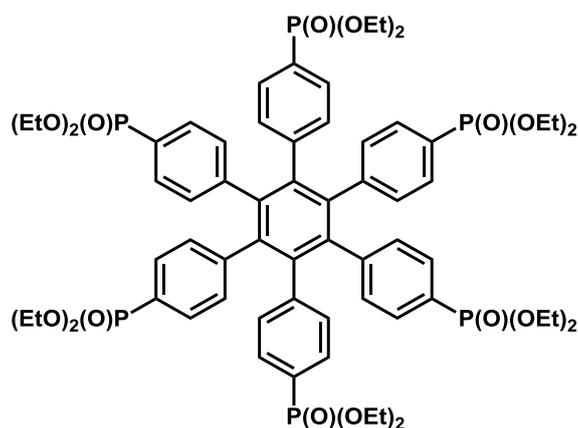
Bis(4-bromphenyl)acetylen (2.80 g, 8.34 mmol) wurde unter Argon-Atmosphäre durch Rühren und Erwärmen mit dem Heißluftfön in trockenem Toluol (180 ml) gelöst. Diethylphosphit (12.80 ml, 13.80 g, 100.00 mmol, 12 eq.) und Triethylamin (10.00 ml, 7.28 g, 72.00 mmol, 9 eq.) wurden anschließend über ein Septum hinzuge tropft und die Lösung für 20 min mit Argon entgast. $[Pd(PPh_3)_4]$ (2.38 g, 2.06 mmol, 25 mol-%) wurde im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 75°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Diethylether zugegeben, der sich absetzende Niederschlag durch Filtration entfernt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Ethylacetat/ Methanol 10:1, R_f -Wert = 0.57). Nach Trocknung im Vakuum wurden 1.553 g (3.448 mmol, 41 % d. Theorie) eines kristallinen, weißen Feststoffes erhalten.

MS (FD, 8 kV) $m/z = 448.9$ g/mol - berechnet: 450.40 g/mol für $C_{22}H_{28}O_6P_2$.

¹H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.82 - 7.75 (m, 4 H), 7.66 - 7.62 (m, 4 H), 4.18 - 4.00 (m, 8 H), 1.35 - 1.24 (m, 12 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 132.31, 132.20, 132.18, 132.00, 130.99, 128.50, 127.22, 127.18, 91.17, 62.82, 62.74, 16.75, 16.67; **³¹P-NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen H_3PO_4 konz., RT, δ in ppm) 16.61 (s).

EA gefunden 58.21 % C, 6.41 % H - berechnet 58.67 % C, 6.27 % H, 21.31 % O, 13.75% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.16 Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)benzol^[10] (3-45)

7 Experimenteller Teil

Eine Lösung von Bis(4-diethylphosphonatophenyl)acetylen (**3-44**) (1.58 g, 3.51 mmol) in trockenem 1,4-Dioxan (25 ml) wurde für 10 min mit Argon entgast. $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0.14 g, 0.40 mmol, 11.4 mol-%) wurde im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 125°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Ethylacetat/ Methanol 7:3, R_f -Wert = 0.39). Nach Trocknung im Vakuum wurden 3.083 g (2.282 mmol, 65 % d. Theorie) eines orange-gelben Feststoffes erhalten.

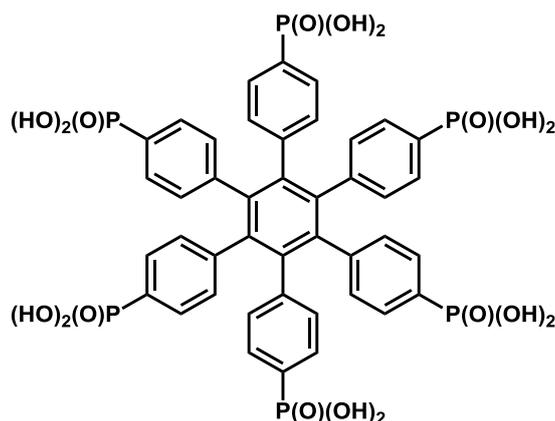
MS (MALDI-MS, TCNQ, CH_2Cl_2) $m/z = 1351.24$ g/mol - berechnet: 1351.20 g/mol für $\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{O}_{18}\text{P}_6$.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.29 (dd, $J = 8.2$ Hz, 13.0 Hz, 12 H), 6.97 - 6.93 (m, 12 H), 3.97 - 3.77 (m, 24 H), 1.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 36 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 144.08, 144.25, 131.84, 131.64, 131.04, 130.91, 128.28, 125.80, 62.47, 62.40, 16.65, 16.57; **$^{31}\text{P-NMR}$** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen H_3PO_4 konz., RT, δ in ppm) 18.09 (s).

EA gefunden 57.78 % C, 6.93 % H - berechnet 58.67 % C, 6.27 % H, 21.31 % O, 13.75% P.

Smp. > 280°C

7.3.1.17 Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-6**)



Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)benzol (**3-45**) (0.30 mg, 0.22 mmol) wurde einer Hydrolyse mit 32%iger HCl (100 ml) unterworfen. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min ultraschall-behandelt, für 12 h unter Rückfluss bei 100°C erhitzt und anschließend unter Bildung eines viskosen Öles auf RT abgekühlt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt.

7 Experimenteller Teil

Der viskose Rückstand wurde anschließend für 72 h unter Vakuum getrocknet. Es wurden 0.190 g (0.187 mmol, 85 % d. Theorie) eines gelblich-weißen Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, Dithranol, H₂O) m/z = 1015.31 g/mol - berechnet: 1014.57 g/mol für C₄₂H₃₆O₁₈P₆; 1037.29 g/mol - berechnet: 1037.56 g/mol für Na⁺ - C₄₂H₃₆O₁₈P₆; 1053.26 g/mol - berechnet: 1053.67 g/mol für K⁺ - C₄₂H₃₆O₁₈P₆.

¹H-NMR (700 MHz, D₂O, RT, δ in ppm) 7.12 - 7.09 (m, 12 H), 6.88 - 6.86 (m, 12 H); **¹³C-NMR** (75 MHz, D₂O, RT, δ in ppm) 142.90, 139.76, 131.38, 131.37, 129.45, 129.32, 128.41; **³¹P-NMR** (121 MHz, D₂O gegen PPh₃, RT, δ in ppm) 15.99 (s).

EA gefunden 46.31 % C, 2.11 % H - berechnet 49.72 % C, 3.58 % H, 28.39 % O, 18.32% P.ⁱ

ⁱ Da es sich bei der Verbindung um ein Kristallhydrat handelt, ist es nicht möglich, dessen genaue Zusammensetzung zu bestimmen.

Smp. > 280°C

7.3.1.18 Synthese eines *p*-6PA-HPB/ PVPA-Komposites (50:50) durch Additivierung (3-47)

PVPA (0.10 g, M_w = 80.000 g/mol) wurde in H₂O (5.00 ml) bei RT gelöst. Unter Rühren wurde anschließend *p*-6PA-HPB (**3-6**) (0.05 g, 0.05 mmol) zugegeben. Die viskose Polymerlösung wurde zügig auf Teflon ausgegossen und für 7 d bei 40°C unter 50% RH in der Klimakammer getrocknet.

7.3.1.19 Synthese einer PVPA-Referenzmembran (3-48)

PVPA (0.10 g, M_w = 80.000 g/mol) wurde in H₂O (5.00 ml) bei RT gelöst. Die viskose Polymerlösung wurde zügig auf Teflon ausgegossen und für 7 d bei 40°C unter 50% RH in der Klimakammer getrocknet.

7.3.1.20 Synthese eines *p*-6PA-HPB/ PFSA-Komposites (20 Gew.-%) durch Additivierung (3-50)

Das *p*-6PA-HPB/ PFSA-Komposit (**3-50**) wurde von der Firma XXXXXXXXXX hergestellt. Es handelt sich um eine Kompositmembran aus dem PFSA-Typ-Polymer fumapem[®] F-950 und 20 Gew.-% *p*-6PA-HPB (**3-6**) (130°C/ 1 h getempert, ohne weitere Behandlung, unkonditioniert).

7.3.1.21 **Synthese eines PBI/ H₃PO₄/ *p*-6PA-HPB Komposites (50:50) durch Additivierung (3-52)**

H₃PO₄ (2.50 g, 0.0255 mol) wurde vorgelegt und fumion[®] AP PBI-Pulver (0.125 g) sowie *p*-6PA-HPB (**3-6**) (0.063 g, 0.062 mmol) zu der Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für 3 h bei 150°C gerührt, anschließend zügig auf Glas ausgegossen und erst über Nacht bei RT, dann für weitere 12 h bei 50°C getrocknet.

7.3.1.22 **Synthese einer PBI/ H₃PO₄-Referenzmembran (3-53)**

H₃PO₄ (2.50 g, 0.0255 mol) wurde vorgelegt und fumion[®] AP PBI-Pulver (0.125 g) zu der Lösung hinzugegeben. Die Lösung wurde für 3 h bei 150°C gerührt, anschließend zügig auf Glas ausgegossen und erst über Nacht bei RT, dann für weitere 12 h bei 50°C getrocknet.

7.3.2 Einbau von *p*-6PA-HPB in Metallphosphonate und deren Mischungen mit säuredotiertem PBI

7.3.2.1 Synthese von Al-HPB-NET 3:1 (4-2), Al-HPB-NET 2:1 (4-3) und Al-HPB-NET 1:1 (4-4)

Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)benzol (**3-6**) und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wurden unter Ultraschallbehandlung getrennt voneinander in H_2O bei RT gelöst und zusammengegeben. Die gebildeten Suspensionen wurden für 3 d bei 90°C refluxiert und anschließend auf RT abgekühlt. Die Produkte wurden über Filtration abgetrennt, mit H_2O gewaschen und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum bei 120°C wurden für alle drei Materialien weiß-gelbe Feststoffe erhalten.

Die synthetischen Details und Ausbeuten können nachfolgender Tabelle 7.1 entnommen werden.

Tabelle 7.1: Synthetische Details und Ausbeuten der *p*-6PA-HPB-Aluminium-basierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien **4-2**, **4-3** und **4-4**.

	Al-HPB-NET 3:1	Al-HPB-NET 2:1	Al-HPB-NET 1:1
<i>n</i> (3-6)/ mmol	0.28	0.28	0.46
<i>m</i> (3-6)/ mg	150	150	250
<i>n</i> ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)/ mmol	0.84	0.56	0.46
<i>m</i> ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)/ mg	315	210	173
Solvens	H_2O	H_2O	H_2O
<i>V</i> (Solvens 3-6)/ ml	3	3	5
<i>V</i> (Solvens Salz)/ ml	3	3	5
Reaktionszeit/ d	3	3	3
Temperatur/ $^\circ\text{C}$	90	90	90
Ausbeute/ %	50	46	30

EA 4-1 gefunden 46.58 % C, 2.93 % H; **EA 4-2** gefunden 49.19 % C, 2.85 % H; **EA 4-3** gefunden 46.24 % C, 2.99 % H.

Smp. für **4-1**, **4-2** und **4-3** > 280°C

7 Experimenteller Teil

7.3.2.2 Dotierung von Al-HPB-NET 3:1 (4-2), Al-HPB-NET 2:1 (4-3) und Al-HPB-NET 1:1 (4-3) mit H₃PO₃

Vakuum-getrocknetes (100°C, t = 36 h) Al-HPB-NET (4-2, 4-3 bzw. 4-4) wurde bei RT für 2 d in einer 0.4 M bzw. 1.2 M (für Al-HPB-NET 1:1 (4-4)) wässrigen H₃PO₃-Lösung gerührt und anschließend über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum bei 50°C wurden für alle vier Materialien blass-gelbe Feststoffe erhalten.

Die synthetischen Details und Ausbeuten können nachfolgender Tabellen 7.2 entnommen werden.

Tabelle 7.2: Synthetische Details und Ausbeuten für die dotierten *p*-6PA-HPB-Aluminium-basierten organisch-anorganischen Hybridmaterialien 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9.

	Al-HPB-NET 3:1 dotiert	Al-HPB-NET 2:1 dotiert	Al-HPB-NET 1:1 dotiert	Al-HPB-NET 1:1 verlängert dotiert
<i>m</i> (NET)/ mg	150	150	150	150
Solvens	0.4 M H ₃ PO ₃ (aq)	0.4 M H ₃ PO ₃ (aq)	0.4 M H ₃ PO ₃ (aq)	1.2 M H ₃ PO ₃ (aq)
<i>V</i> (Solvens)/ ml	10	10	10	30
Zeit/ d	2	2	2	7
Temperatur/ °C	RT	RT	RT	RT
Ausbeute/ %	43	46	30	22

EA 4-6 gefunden 46.52 % C, 3.78 % H; **EA 4-7** gefunden 49.24 % C, 3.01 % H; **EA 4-8** gefunden 46.19 % C, 4.54 % H, **EA 4-9** gefunden 46.21 % C, 5.13 % H.

Smp. für 4-6, 4-7, 4-8 und 4-9 > 280°C

7.3.2.3 Synthese eines Al-HPB-NET 1:1/ H₃PO₄/ PBI- Komposites (50:50) (4-11) durch Additivierung

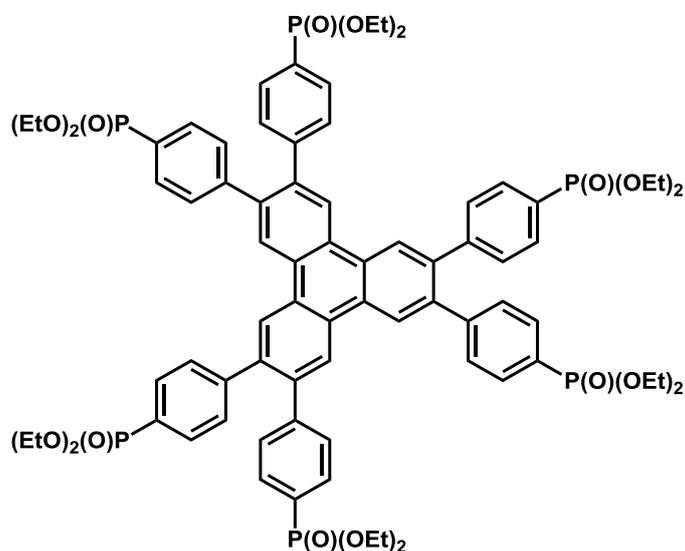
Fumion® AP PBI-Pulver (0.10 g) wurde in DMAc (2.50 ml) bei 150°C gelöst. Dann wurde eine Dispersion von Al-HPB-NET 1:1 (4-4) (0.05 g) in DMAc (0.50 ml) zugegeben. Die heiße Polymerdispersion wurde zügig auf Glas ausgegossen, über Nacht bei RT und dann bei 50°C für weitere 12 h getrocknet. Die erhaltene Membran (4-10) wurde für 7 d bei RT mit H₃PO₄ dotiert und erneut für 12 h bei 50°C getrocknet.

7.3.2.4 Synthese einer PBI/ H₃PO₄-Referenzmembran (4-13) aus DMAc

Fumion[®] AP PBI-Pulver (0.10 g) wurde in DMAc (3.00 ml) bei 150°C gelöst. Die heiße Polymerlösung wurde zügig auf Glas ausgegossen, über Nacht bei RT und anschließend bei 50°C für weitere 12 h getrocknet. Die erhaltene Membran (4-12) wurde für 7 d bei RT mit H₃PO₄ dotiert und erneut für 12 h bei 50°C getrocknet.

7.3.3 Gemischt protonen- und elektronenleitende Nanographene

7.3.3.1 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (5-6)



Zu einer Mischung Diethyl[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl]phosphonat (3-11) (1.29 g, 3.80 mmol, 7.62 eq.) und [PdCl₂(PPh₃)₂] (91.07 mg, 0.13 mmol, 26.19 mol-%) in trockenem 1,4-Dioxan (140 ml) wurde eine Suspension von 2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen (350.00 mg, 0.50 mmol) in 2 M wässriger K₂CO₃-Lösung (70 ml) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min entgast, dann über Nacht bei 95°C unter Rückfluss unter Argon-Atmosphäre erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde in einem H₂O/ CH₂Cl₂-Gemisch aufgenommen und unter Zusatz von Brine extrahiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit CH₂Cl₂ gewaschen, die organischen Phasen wurden vereinigt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt, und das Rohprodukt säulenchromatographisch (GPC-Säule, CH₂Cl₂) aufgereinigt. Anschließend wurde das Produkt in CH₂Cl₂ gelöst, durch Zugabe von n-Hexan ausgefällt und über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 0.383 g (0.255 mmol, 51 % d. Theorie) eines weißen, kristallinen Feststoffes erhalten.

7 Experimenteller Teil

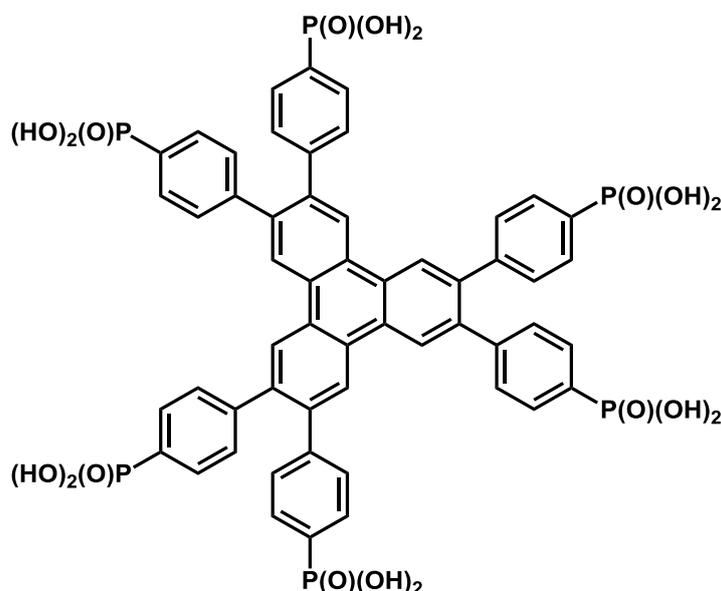
MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 1501.00$ g/mol - berechnet: 1501.38 g/mol für $C_{78}H_{90}O_{18}P_6$.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 8.78 (s, 6 H), 7.76 - 7.68 (m, 12 H), 7.47 - 7.43 (m, 12 H), 4.18 - 4.00 (m, 24 H), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 36 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 145.24, 145.20, 139.76, 132.36, 132.23, 131.94, 131.81, 130.60, 130.40, 129.64, 129.23, 128.93, 128.77, 126.72, 126.33, 62.52, 62.45, 16.59, 16.51; **^{31}P -NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen H_3PO_4 , RT, δ in ppm) 18.40 (s).

EA gefunden 60.55 % C, 5.68 % H - berechnet 62.40 % C, 6.04 % H, 19.18 % O, 12.38% P.

Smp. > 280°C

7.3.3.2 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-phosphonatophenyl)triphenylen (5-7)



2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (**5-6**) (0.17 g, 0.11 mmol) wurde einer Hydrolyse mit 32%iger HCl (80 ml) unterworfen. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min ultraschallbehandelt, über Nacht unter Rückfluss bei 100°C erhitzt und anschließend unter Bildung eines viskosen Öles auf RT abgekühlt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt. Der viskose Rückstand wurde anschließend für 72 h unter Vakuum getrocknet. Es wurden 0.091 g (0.078 mmol, 71 % d. Theorie) eines blass-gelben Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, DCTB neg. Modus, H_2O/ HCl) $m/z = 1166.17$ g/mol - berechnet: 1164.74 g/mol für $C_{54}H_{42}O_{18}P_6$; 1210.17 g/mol - berechnet: 1210.70 g/mol für $2 Na^+ - C_{54}H_{42}O_{18}P_6$;

7 Experimenteller Teil

1256.11 g/mol - berechnet: 1256.66 g/mol für $4 \text{ Na}^+ - \text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{P}_6$; 1302.14 g/mol - berechnet: 1302.62 g/mol für $6 \text{ Na}^+ - \text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{P}_6$.

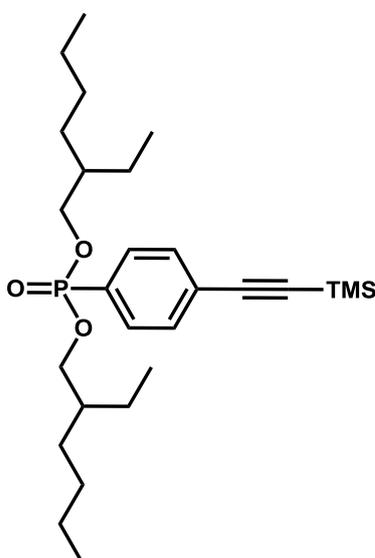
MS (ESI-MS, DMSO/ MeOH/ TFA) $m/z = 1165.22$ g/mol - berechnet: 1164.74 g/mol für $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{P}_6$; 1243.25 g/mol - berechnet: 1242.92 g/mol für $2 \text{ K}^+ - \text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{P}_6$; 1359.23 g/mol - berechnet: 1360.19 g/mol für $5 \text{ Na}^+ - \text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{P}_6$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6 , 373 K, δ in ppm) 8.85 (s, 6 H), 7.75 - 7.60 (m, 12 H), 7.52 - 7.40 (m, 12 H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (75 MHz, DMSO- d_6 , 373 K, δ in ppm) 145.11, 141.45, 135.52, 134.07, 132.37, 132.29, 131.58, 131.47, 130.68, 127.84; **$^{31}\text{P-NMR}$** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen PPh_3 , RT, δ in ppm) 12.41 (s).

EA gefunden 56.40 % C, 3.03 % H - berechnet 55.68 % C, 3.63 % H, 24.73 % O, 15.96% P.

Smp. > 280°C

7.3.3.3 [Bis(2-ethylhexyl)]-4-[(trimethylsilyl)ethynyl]phenylphosphonat (5-9)



[(4-Bromophenyl)ethynyl]trimethylsilan (5.00 g, 19.70 mmol) wurde unter Argon-Atmosphäre durch Rühren in trockenem Toluol (25 ml) gelöst. Bis(2-ethylhexyl)phosphit (9.04 g, 29.60 mmol, 1.5 eq) und Triethylamin (8.2 ml, 59.0 mmol, 3.0 eq.) wurden anschließend über ein Septum hinzugegeben und die Lösung für 20 min mit Argon entgast. $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (1.10 g, 0.95 mmol, 0.048 mol-%) wurde im Argon-Gegenstrom hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei 75°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde Diethylether zugegeben, der sich absetzende Niederschlag durch Filtration entfernt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wurde für 72 h unter Hochvakuum getrocknet und anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Hexan/

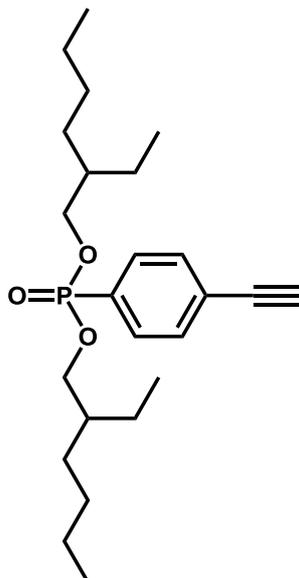
7 Experimenteller Teil

Ethylacetat 5:1, R_f -Wert = 0.45). Nach Trocknung im Vakuum wurden 5.659 g (11.821 mmol, 60 % d. Theorie) eines farblosen Öles erhalten.

MS (FD, 8 kV) m/z = 478.0 g/mol - berechnet: 478.72 g/mol für $C_{27}H_{47}O_3PSi$.

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.77 - 7.72 (m, 2 H), 7.58 - 7.56 (m, 2 H), 4.02 - 3.88 (m, 4 H), 1.62 - 1.55 (m, 2 H), 1.48 - 1.23, (m, 16 H), 0.96 - 0.88 (m, 12 H), 0.29 (s, 9 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 131.66, 131.58, 131.54, 131.50, 129.43, 127.93, 127.04, 127.01, 103.73, 103.72, 97.18, 68.01, 67.96, 40.20, 40.19, 40.15, 40.14, 29.92, 28.84, 28.82, 23.30, 22.94, 13.78, 10.66, 0.55; **^{31}P -NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen PPh_3 , RT, δ in ppm) 17.27 (s).

7.3.3.4 [Bis(2-ethylhexyl)]-4-ethinylphenylphosphonat (5-10)

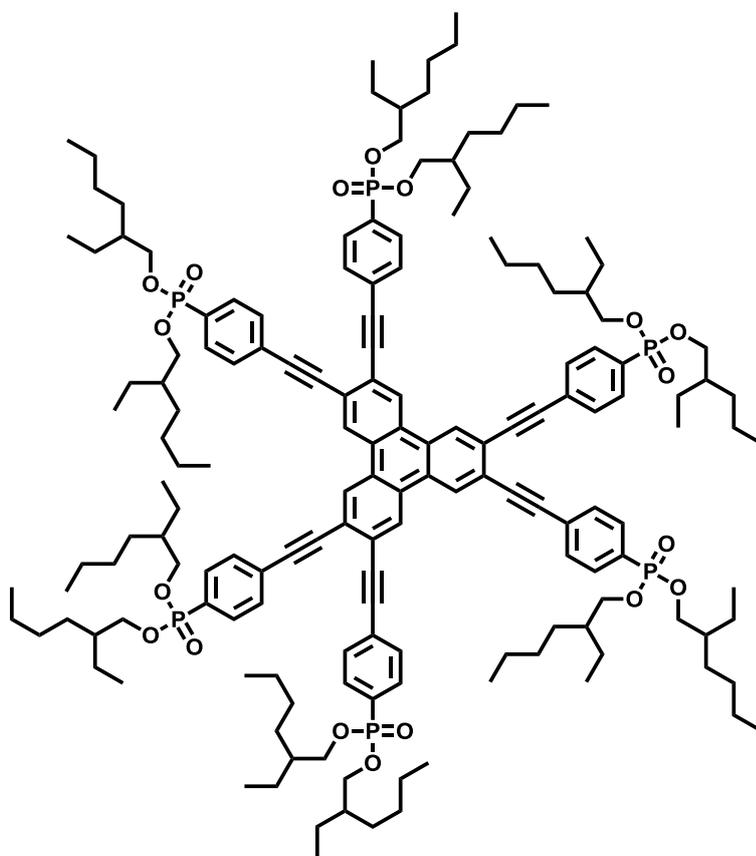


[Bis(2-ethylhexyl)]-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenylphosphonat (**5-9**) (1.50 g, 3.13 mmol) wurde mit trockenem THF (50 ml) verdünnt. 1 M TBAF-Lösung (in THF) (6.27 ml, 6.27 mmol, 2 eq.) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 40 min bei RT gerührt. Das Lösemittel wurde abgezogen und das Rohprodukt für 36 h unter Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde das Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, Hexan/ Ethylacetat 2:1, R_f -Wert = 0.69). Nach Trocknung im Vakuum wurden 0.573 g (1.409 mmol, 45 % d. Theorie) eines gelben Öles erhalten.

MS (FD, 8 kV) m/z = 406.0 g/mol - berechnet: 406.54 g/mol für $C_{24}H_{39}O_3P$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 7.67 - 7.63 (m, 2 H), 7.50 - 7.48 (m, 2 H), 3.90 - 3.76 (m, 4 H), 3.20 (s, 1 H), 1.50 - 1.43 (m, 2 H), 1.36 - 1.11 (m, 16 H), 0.83 - 0.75 (m, 12 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 131.95, 131.83, 131.63, 131.56, 130.01, 128.51, 125.96, 125.94, 82.50, 82.48, 79.52, 68.04, 67.99, 40.21, 40.20, 40.16, 40.14, 29.92, 28.84, 28.81, 23.31, 22.94, 13.78, 10.67; $^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen PPh_3 , RT, δ in ppm) 17.05 (s).

7.3.3.5 2-[*p*-Bis(2-ethylhexyl)phosphonatophenyl]-1-{3,6,7,10,11-pentakis{2-[*p*-bis(2-ethylhexyl)phosphonatophenyl]ethinyl}-2-triphenylenyl}ethin (5-11)



2,3,6,7,10,11-Hexabromtriphenylen (30.00 mg, 0.043 mmol), [Bis(2-ethylhexyl)-4-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenylphosphonat (**5-10**) (208.80 mg, 0.51 mmol, 12 eq.) und CuI (4.89 mg, 0.026 mmol, 60 mol-%) wurden in trockenem Piperidin (10 ml) gelöst und für 20 min mit Argon entgast. Anschließend wurde $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (14.84 mg, 0.013 mmol, 30 mol-%) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde auf 60°C erwärmt und für 14 h unter Argon-Atmosphäre gerührt. Das Produkt wurde durch Zugabe von Methanol gefällt und mehrmals gewaschen. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (GPC-Säule, THF). Anschließend wurde das Produkt in CH_2Cl_2 gelöst, durch Zugabe von MeOH ausgefällt und

7 Experimenteller Teil

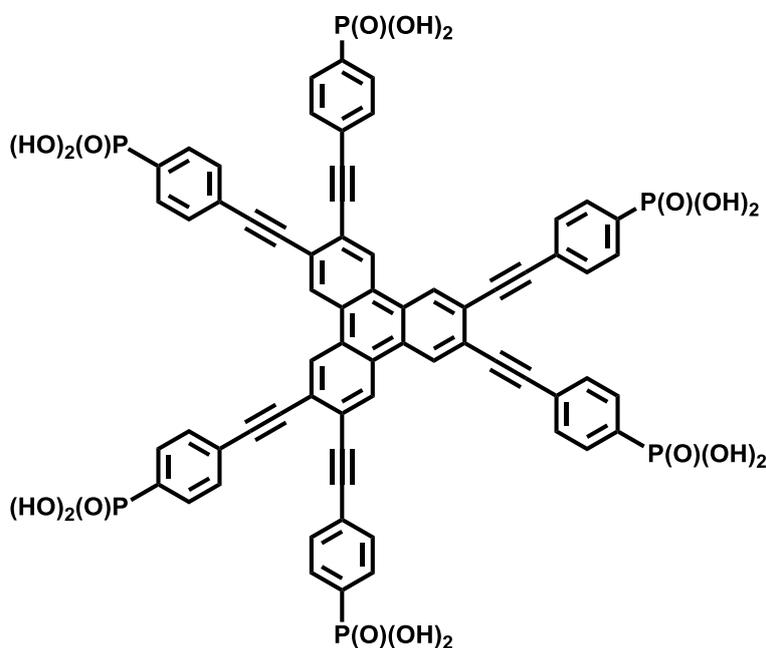
über Zentrifugation isoliert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 0.0824 g (0.0310 mmol, 72 % d. Theorie) eines wachsartigen, dunkelroten Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, TCNQ, Festkörperprobe) $m/z = 2653.65$ g/mol - berechnet: 2655.42 g/mol für $C_{162}H_{234}O_{18}P_6$, 2676.67 g/mol - berechnet: 2678.40 g/mol für $Na^+ - C_{162}H_{234}O_{18}P_6$, 2693.78 g/mol - berechnet: 2694.51 g/mol für $K^+ - C_{162}H_{234}O_{18}P_6$.

1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 8.94 (s, 6 H), 7.89 - 7.76 (m, 24 H), 4.06 - 3.89 (m, 24 H), 1.61 - 1.55 (m, 12 H), 1.47 - 1.22 (m, 96 H), 0.92 - 0.86 (m, 72 H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, CD_2Cl_2 , RT, δ in ppm) 132.34, 132.21, 132.00, 131.80, 130.87, 129.39, 128.36, 127.13, 125.77, 94.18, 90.50, 67.93, 67.55, 40.65, 40.56, 30.46, 30.34, 29.26, 29.23, 23.73, 23.35, 14.20, 11.08; **^{31}P -NMR** (121 MHz, CD_2Cl_2 gegen konz. H_3PO_4 , RT, δ in ppm) 17.68 (s).

EA gefunden 73.98 % C, 9.01 % H - berechnet 73.27 % C, 8.88 % H, 10.85 % O, 7.00% P.

7.3.3.6 2-(*p*-Phosphonatophenyl)-1-{3,6,7,10,11-pentakis[2-(*p*-phosphonato-phenyl)ethinyl]-2-triphenylenyl}ethin (5-12)



2-[*p*-Bis(2-ethylhexyl)phosphonatophenyl]-1-{3,6,7,10,11-pentakis{2-[*p*-bis(2-ethylhexyl)-phosphonatophenyl]ethinyl}-2-triphenylenyl}ethin (**5-11**) (75.00 mg, 0.028 mmol) wurde einer Hydrolyse mit 32%iger HCl (50 ml) unterworfen. Das Reaktionsgemisch wurde für 10 min ultraschallbehandelt, für 24 h unter Rückfluss bei 100°C erhitzt und anschließend unter Bildung eines viskosen Öles auf RT abgekühlt. Das Lösemittel wurde unter Vakuum entfernt.

7 Experimenteller Teil

Der viskose Rückstand wurde anschließend für 72 h unter Vakuum getrocknet. Es wurden 0.0352 g (0.027 mmol, 96 % d. Theorie) eines braunen Feststoffes erhalten.

MS (MALDI-MS, DCTB, Festkörperprobe) $m/z = 1309.0292$ g/mol - berechnet: 1308.87 g/mol für $C_{66}H_{42}O_{18}P_6$, 1331.01 g/mol - berechnet: 1331.85 g/mol für $Na^+ - C_{66}H_{42}O_{18}P_6$, 1348.02 g/mol - berechnet: 1347.96 g/mol für $K^+ - C_{66}H_{42}O_{18}P_6$.

1H -NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 373K, δ in ppm) 9.23 (s, 6 H), 8.81 - 7.72 (m, 24 H); ein **^{13}C -Spektrum** konnte auf Grund der geringen Produktlöslichkeit nicht aufgenommen werden; **^{31}P -NMR** (121 MHz, DMSO- d_6 gegen PPh_3 , 373K, δ in ppm) 13.67 (s).

EA gefunden 61.04 % C, 3.48 % H, 14.19% P - berechnet 60.56 % C, 3.23 % H, 22.00 % O, 14.20% P.

Smp. > 280°C

7.4 Appendix: Kristallstrukturen

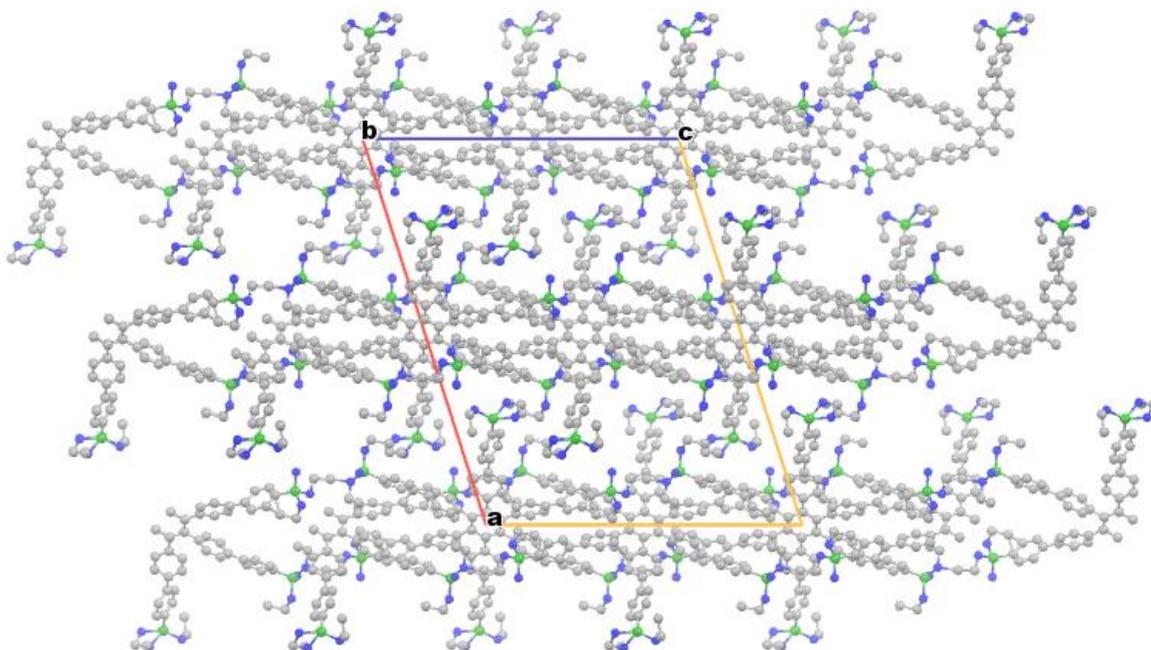
7.4.1 Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (3-14)

Abb. 7.1: Über ADT gelöste Kristallstruktur für Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (3-14).

Die Kristallstruktur von Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol wurde über ADT gelöst. Zwei identische Datensätze wurden von zwei unterschiedlichen Kristalliten der Verbindung im SA-Modus im Kippwinkelbereich von 40° erhalten.

Drei Projektionen des rekonstruierten, reziproken Raums sind in Abbildung 7.2 gezeigt, die deutlich die Auslöschungen in allen drei Raumrichtungen darlegen: Auf der Projektion in Richtung der c^* -Achse (**Abb. 7.2 a**) sind die Reflexen mit $h + k = 2n + 1$ bei allen $(h k l)$ ausgelöscht. Daraus resultiert, dass die Zelle in c -Richtung zentriert ist. Auf den Projektionen in Richtung der a^* -Achse (**Abb. 7.2 b**) und b^* -Achse (**Abb. 7.2 c**) sind die Reflexen mit $l = 2n + 1$ bei allen $(h k l)$ ausgelöscht. Daraus lässt sich schließen, dass eine monoklinische Zelle vorliegt.

Die drei Raumgruppen C_2 , C_c und C_2/c passen zu diesen beobachteten Auslöschungen. Auf Grund der Auslöschungen auf den einzelnen Beugungsbildern kann jedoch die Raumgruppe C_2 ausgeschlossen werden.

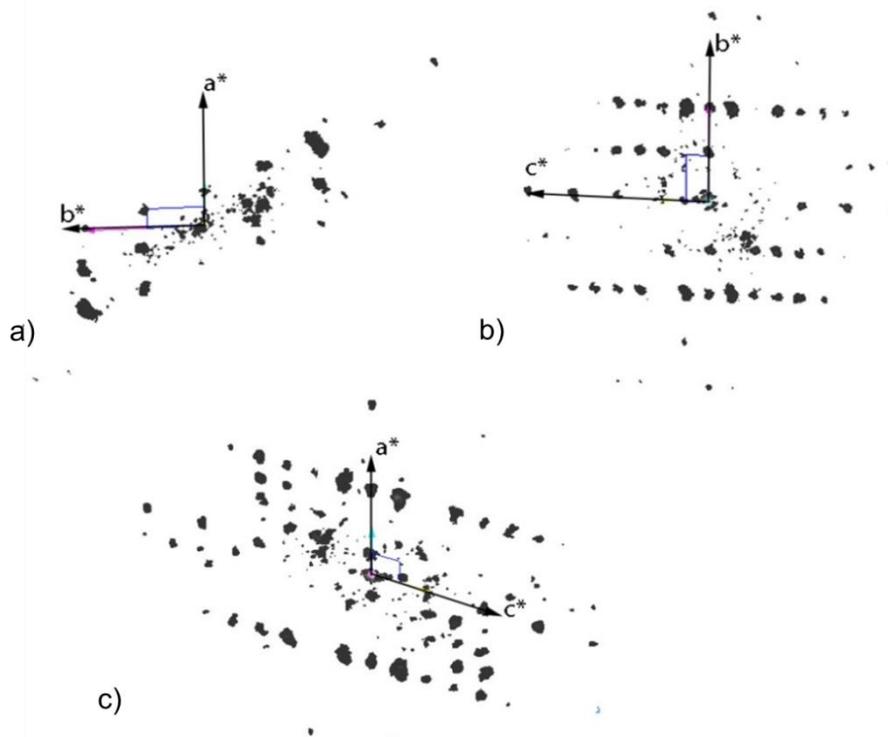


Abb. 7.2 Drei Projektionen des rekonstruierten, reziproken Raums in Richtung der a) c^* -Achse, b) a^* -Achse und c) b^* -Achse eines Kristallites von **3-14**.

Die experimentell gefundenen Gitterparameter sind nachfolgend tabellarisch dargestellt (**Tab. 7.3**).

Tabelle 7.3. Bestimmte Gitterparameter für drei ausgewählte Kristallite von **3-14**.

Kristall	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$
6	36.6	12.80	27.6	89.3	69.0	87.9
7	35.16	12.37	27.1	92.6	72.1	87.5
12	37.9	12.7	28.3	89.3	64	88.06

Die Zelle mit den in der Tabelle 7.3 gezeigten Gitterparametern enthält vier Moleküle, woraus sich ergibt, dass bei der Modellierung in der $C2/c$ Raumgruppe die Moleküle in speziellen räumlichen Positionen zueinander orientiert sein müssen.

Die Struktur wurde mit dem *Annealing*-Modul in dem Programm SIR bestimmt.

Die berechnete Struktur mit der Raumgruppe $C2/c$ ist in Abbildung 7.3 gezeigt.

Die Gitterparameter sind : $a = 34.7 \text{ Å}$, $b = 12.3 \text{ Å}$, $c = 26.8 \text{ Å}$, $\beta = 72.4^\circ$ Die Dichte ist 1.1 g/cm^2 .

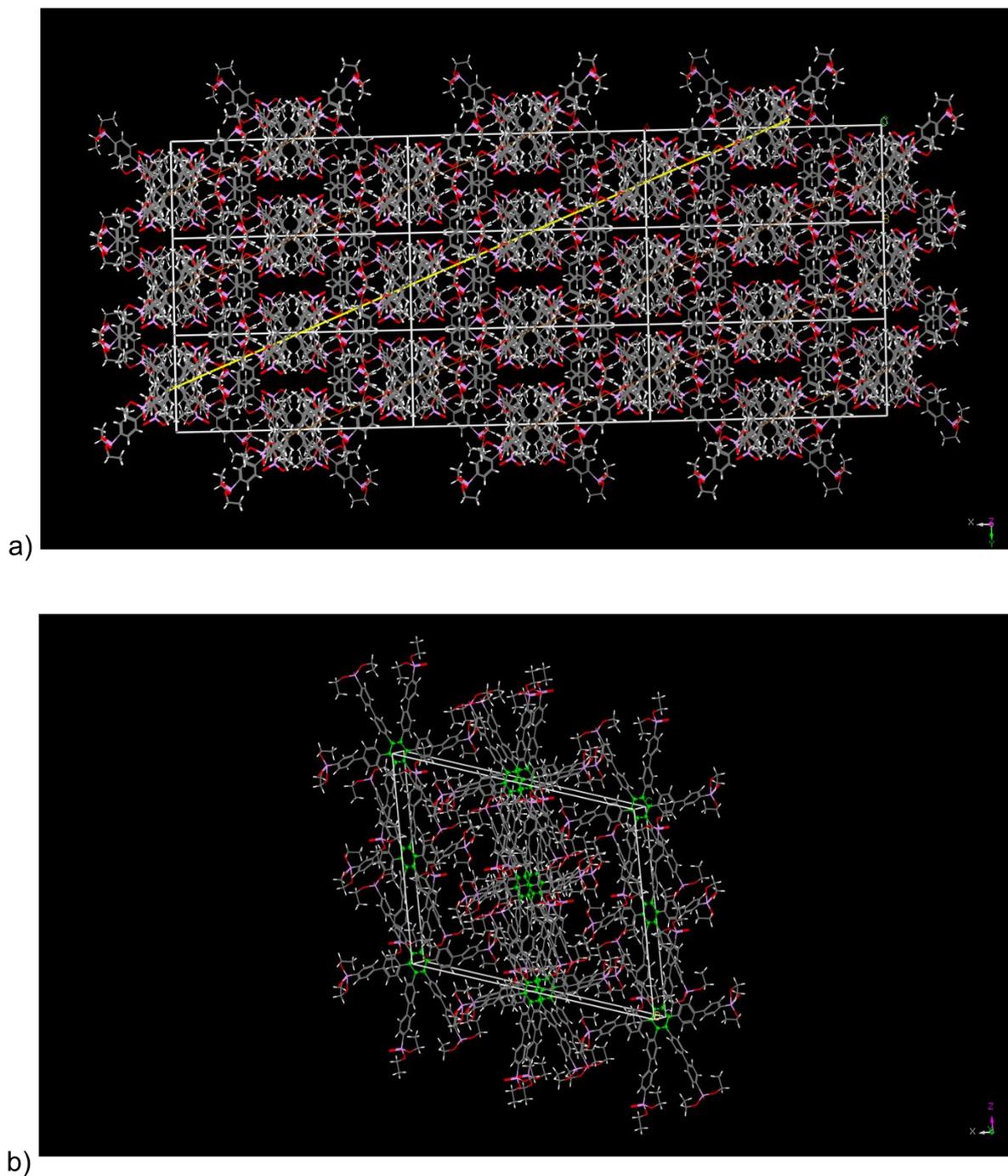


Abb. 7.3: Berechnete Struktur für Hexakis{[*p*-(*p*-diethylphosphonato)phenyl]phenyl}benzol (**3-14**) in der Raumgruppe C2/c entlang der a) z^* -Achse und b) y^* -Achse.

Die zwei experimentellen und berechneten kristallographische Zonen sind in Abbildung 7.4 gezeigt.

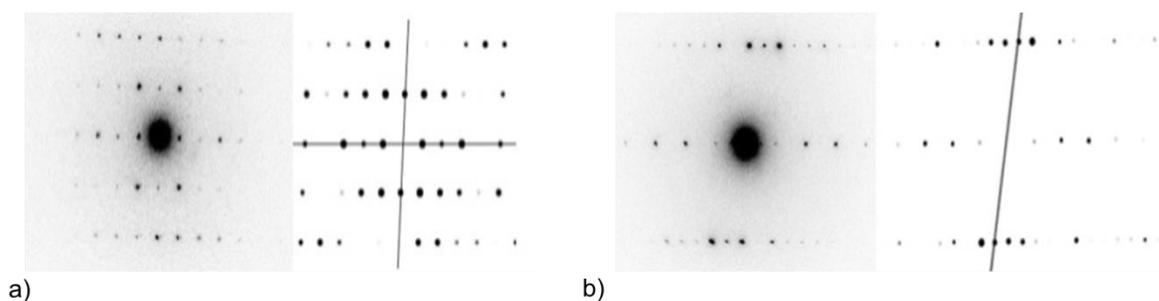


Abb. 7.4: Experimentelle und berechnete kristallographische Zonen a) $[0 -2 1]$ und b) $[1 -2 0]$.

7.4.2 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (5-6)

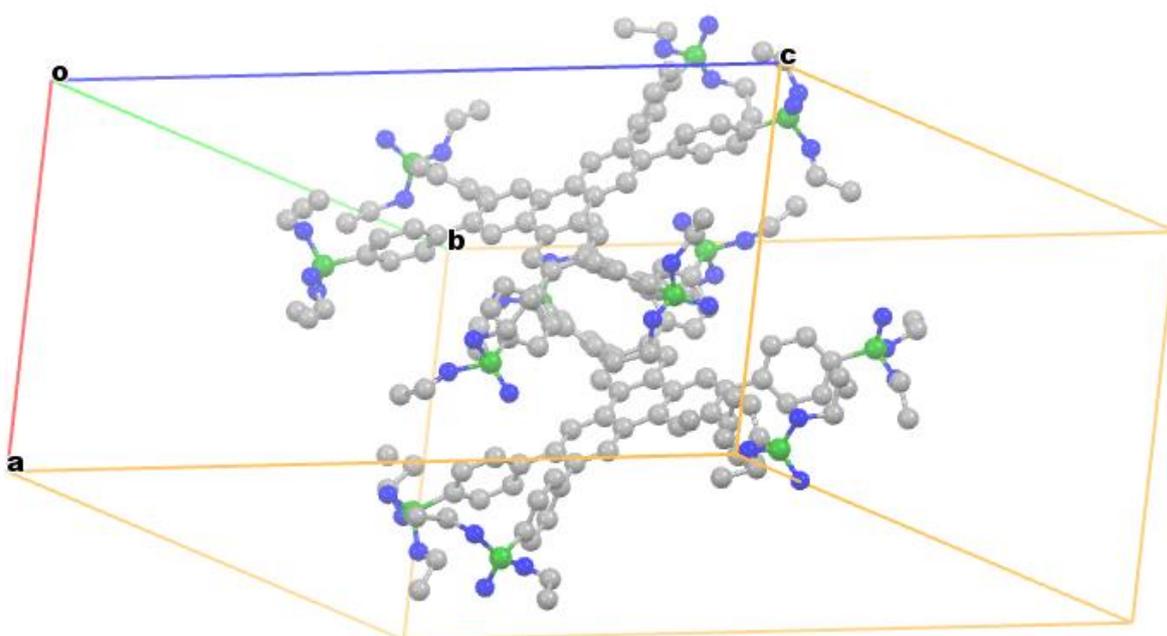


Abb. 7.5: Einkristallstruktur von 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (5-6). C-Atome sind grau, P-Atome grün und O-Atome blau eingefärbt. H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgelassen.

Kristalldaten für 2,3,6,7,10,11-Hexakis(*p*-diethylphosphonatophenyl)triphenylen (5-6)

Summenformel	$C_{78}H_{90}O_{18}P_6$
Molgewicht	$1501.31 \text{ g mol}^{-1}$
Raumgruppe	$P c c n$ (orthorhombisch)
Absorption	$\mu = 1.846 \text{ mm}^{-1}$ Korrektur anhand von 6 Flächen
Transmission	$T_{\min} = 0.7295, T_{\max} = 0.9409$
Kristallgröße	$0.032 \times 0.07 \times 0.24 \text{ mm}^3$ farblose Nadel

7 Experimenteller Teil

Gitterkonstanten (berechnet aus 20252 Reflexen mit $2.6^\circ < \theta < 60.1^\circ$)	$a = 15.8109(9)\text{\AA}$ $b = 28.907(3)\text{\AA}$ $c = 33.9700(19)\text{\AA}$ $V = 15526(2)\text{\AA}^3$	$z = 8$	$F(000) = 6336$
Temperatur	-80°C		
Dichte	$d_{\text{rön}} = 1.285\text{ gcm}^{-3}$		

Datensammlung

Diffraktometer	STOE IPDS 2T
Strahlung	Cu-K α I μ S Spiegelsystem
Scan - Typ	ω scans
Scan - Breite	1°
Meßbereich	$2^\circ \leq \theta \leq 67.7^\circ$ $-17 \leq h \leq 17$ $-31 \leq k \leq 31$ $-40 \leq l \leq 37$
Reflexzahl: gemessen	71340
unabhängige	13639 ($R_{\text{int}} = 0.2786$)
beobachtete	2140 ($ F /\sigma(F) > 4.0$)

Datenkorrektur, Strukturlösung und -verfeinerung

Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur.
Lösung	Programm: SHELXD-2014 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014 (Vollmatrixverfahren). 973 verfeinerte Parameter, gewichtete Verfeinerung: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1302 \cdot P)^2]$ wobei $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$. Wasserstoffatome geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert.
Diskrepanzfaktor	$wR2 = 0.3507$ ($R1 = 0.1014$ für beobachtete Reflexe, 0.3212 für alle Reflexe)
Fitgüte	$S = 0.752$
maximale Änderung der Parameter	$0.001 \cdot \text{e.s.d}$
maximale Peakhöhe in diff. Fouriersynthese	$0.69, -0.38 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Bemerkung	Kristallstruktur enthält zwei unabhängige Moleküle, die jeweils eine C_2 Symmetrie haben, die OEt-Gruppen sind fehlgeordnet.

7 Experimenteller Teil

Endkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = (1/3) * \sum \sum_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$$

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
P1A	0.7297(4)	0.0452(2)	0.6219(2)	0.164(3)
P2A	0.5255(3)	0.1372(2)	0.8116(1)	0.131(2)
P3A	0.4215(3)	0.1551(2)	0.31401(9)	0.110(2)
C1A	0.4370(8)	0.1804(4)	0.6142(3)	0.090(4)
C2A	0.3984(8)	0.1955(4)	0.6497(3)	0.093(4)
C3A	0.3286(8)	0.2230(4)	0.6488(3)	0.096(4)
C4A	0.2892(7)	0.2357(4)	0.6136(3)	0.091(4)
C5A	0.3253(8)	0.2212(4)	0.5771(3)	0.093(4)
C6A	0.3974(8)	0.1928(4)	0.5791(3)	0.101(4)
C7A	0.5128(9)	0.1504(5)	0.6138(3)	0.101(4)
C8A	0.5081(9)	0.1073(5)	0.5934(4)	0.118(5)
C9A	0.576(1)	0.0782(6)	0.5952(4)	0.134(5)
C10A	0.6484(10)	0.0883(6)	0.6177(4)	0.123(5)
C11A	0.6534(9)	0.1298(5)	0.6366(3)	0.115(5)
C12A	0.5864(8)	0.1593(5)	0.6355(3)	0.103(4)
O13A	0.7555(10)	0.0350(6)	0.5713(5)	0.241(7)
C14A	0.812(2)	0.008(1)	0.5574(8)	0.29(1)
C15A	0.814(2)	0.0299(8)	0.5116(7)	0.33(2)
O16A	0.6911(9)	-0.0007(5)	0.6216(5)	0.210(6)
C17A	0.669(1)	-0.0043(8)	0.6674(6)	0.220(8)
C18A	0.588(1)	0.0074(6)	0.6877(6)	0.213(9)
O19A	0.8027(7)	0.0600(4)	0.6441(3)	0.156(5)
C20A	0.4322(7)	0.1815(5)	0.6894(3)	0.095(4)
C21A	0.4392(8)	0.1347(5)	0.6984(3)	0.109(5)
C22A	0.4668(8)	0.1218(5)	0.7366(3)	0.112(5)
C23A	0.4889(8)	0.1539(5)	0.7651(3)	0.106(4)
C24A	0.4829(7)	0.2004(5)	0.7556(3)	0.100(4)
C25A	0.4540(7)	0.2151(4)	0.7175(3)	0.094(4)
O26A	0.6017(7)	0.1054(4)	0.8041(2)	0.142(4)
C27A	0.678(1)	0.1274(7)	0.7924(4)	0.168(7)
C28A	0.7062(10)	0.1125(6)	0.7527(4)	0.165(7)
O29A	0.4624(8)	0.0976(4)	0.8254(3)	0.156(4)
C30A	0.384(2)	0.1116(9)	0.8452(8)	0.30(1)
C31A	0.359(1)	0.0762(7)	0.8746(6)	0.227(5)
O32A	0.5385(7)	0.1754(4)	0.8393(3)	0.165(5)
C33A	0.2854(7)	0.2357(4)	0.5400(3)	0.094(5)
C34A	0.3211(7)	0.2207(4)	0.5031(3)	0.093(4)
C35A	0.2830(7)	0.2356(4)	0.4672(2)	0.088(4)
C36A	0.3220(7)	0.2167(5)	0.4300(3)	0.089(4)
C37A	0.3498(7)	0.2457(5)	0.3996(3)	0.097(4)
C38A	0.3806(7)	0.2265(4)	0.3640(3)	0.093(4)
C39A	0.3861(8)	0.1775(5)	0.3598(3)	0.094(4)
C40A	0.3580(8)	0.1503(5)	0.3901(3)	0.109(5)
C41A	0.3267(8)	0.1682(5)	0.4255(3)	0.106(4)
O42A	0.4697(7)	0.1089(3)	0.3253(2)	0.125(4)
C43A	0.550(1)	0.1175(9)	0.3435(9)	0.151(9)
C43C	0.561(1)	0.101(1)	0.3158(9)	0.17(1)
C44A	0.593(1)	0.0717(7)	0.3488(6)	0.25(1)

7 Experimenteller Teil

Atom	X	Y	Z	U _{äq}
O45A	0.3407(6)	0.1330(3)	0.2943(2)	0.135(4)
C46A	0.303(1)	0.1523(8)	0.2590(5)	0.215(9)
C47A	0.255(2)	0.195(1)	0.254(1)	0.22(2)
C47C	0.242(2)	0.178(2)	0.2845(10)	0.21(2)
O48A	0.4709(5)	0.1882(3)	0.2905(2)	0.110(3)
P1B	1.2317(3)	0.0449(2)	0.6667(1)	0.147(2)
P2B	1.0724(3)	0.1241(2)	0.49330(9)	0.119(2)
P3B	0.9231(3)	0.1479(2)	0.97405(9)	0.125(2)
C1B	0.9328(8)	0.1769(4)	0.6786(3)	0.096(4)
C2B	0.8963(8)	0.1919(4)	0.6419(3)	0.091(4)
C3B	0.8263(8)	0.2204(4)	0.6429(3)	0.095(4)
C4B	0.7877(7)	0.2359(4)	0.6786(2)	0.096(4)
C5B	0.8255(8)	0.2202(4)	0.7150(3)	0.093(4)
C6B	0.8962(8)	0.1918(4)	0.7136(3)	0.100(4)
C7B	1.0061(8)	0.1454(5)	0.6796(3)	0.100(4)
C8B	1.0056(10)	0.1019(5)	0.6958(4)	0.131(5)
C9B	1.0737(10)	0.0719(5)	0.6937(4)	0.127(5)
C10B	1.1472(9)	0.0843(5)	0.6731(4)	0.112(4)
C11B	1.1505(9)	0.1279(5)	0.6580(3)	0.109(4)
C12B	1.0831(8)	0.1584(5)	0.6597(3)	0.102(4)
O13B	1.2621(8)	0.0288(4)	0.7097(3)	0.208(6)
C14B	1.293(2)	0.034(1)	0.7442(6)	0.35(1)
C15B	1.359(1)	0.0039(6)	0.7608(5)	0.196(10)
O16B	1.1905(7)	-0.0037(4)	0.6547(3)	0.166(4)
C17B	1.149(1)	-0.0047(7)	0.6156(5)	0.205(4)
C18B	1.164(1)	-0.0520(7)	0.5998(6)	0.255(5)
O19B	1.2985(7)	0.0623(4)	0.6397(3)	0.180(5)
C20B	0.9329(8)	0.1757(5)	0.6036(3)	0.094(4)
C21B	0.9346(8)	0.1287(5)	0.5954(3)	0.101(4)
C22B	0.9754(8)	0.1135(5)	0.5604(3)	0.104(4)
C23B	1.0149(8)	0.1445(5)	0.5355(3)	0.105(4)
C24B	1.0120(8)	0.1931(5)	0.5435(3)	0.106(4)
C25B	0.9704(7)	0.2092(4)	0.5782(3)	0.101(4)
O26B	1.0656(6)	0.1617(3)	0.4590(2)	0.120(3)
C27B	0.995(1)	0.1625(7)	0.4337(4)	0.170(7)
C28B	0.924(1)	0.1885(9)	0.4506(5)	0.18(1)
C28D	0.921(3)	0.133(2)	0.444(2)	0.19(2)
O29B	1.1706(6)	0.1310(3)	0.5033(2)	0.128(4)
C30B	1.202(1)	0.1095(7)	0.5415(4)	0.172(8)
C31B	1.287(1)	0.0920(6)	0.5328(5)	0.193(9)
O32B	1.0470(7)	0.0771(3)	0.4834(2)	0.151(4)
C33B	0.7863(7)	0.2357(4)	0.7524(3)	0.097(5)
C34B	0.8230(8)	0.2233(4)	0.7888(3)	0.108(5)
C35B	0.7858(7)	0.2355(5)	0.8244(3)	0.103(5)
C36B	0.8205(8)	0.2155(5)	0.8618(3)	0.100(4)
C37B	0.9008(8)	0.2256(5)	0.8742(3)	0.119(5)
C38B	0.9303(8)	0.2050(4)	0.9095(3)	0.106(2)
C39B	0.8809(9)	0.1738(5)	0.9300(3)	0.112(4)
C40B	0.7996(8)	0.1650(5)	0.9178(3)	0.112(5)
C41B	0.7703(8)	0.1855(5)	0.8826(3)	0.113(5)
O42B	0.9454(8)	0.0988(5)	0.9598(3)	0.185(5)

7 Experimenteller Teil

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{äq}}$
C43B	1.002(2)	0.0761(9)	0.9864(6)	0.211(10)
C44B	1.041(2)	0.0403(8)	0.9603(7)	0.207(6)
C43D	0.938(6)	0.0470(10)	0.954(2)	0.222(6)
C44D	0.908(5)	0.006(2)	0.927(2)	0.226(8)
O45B	0.8480(5)	0.1378(3)	1.0014(2)	0.122(4)
C46B	0.824(1)	0.1742(7)	1.0278(5)	0.172(7)
C47B	0.735(2)	0.161(1)	1.0376(10)	0.20(1)
C47D	0.745(2)	0.203(1)	1.026(1)	0.17(2)
O48B	0.9924(7)	0.1728(4)	0.9934(3)	0.171(5)

anisotrope Auslenkungsparameter

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1A	0.112(4)	0.153(5)	0.227(5)	0.007(4)	0.000(4)	0.025(4)
P2A	0.142(4)	0.169(4)	0.081(2)	-0.004(3)	-0.011(2)	0.014(2)
P3A	0.115(3)	0.134(3)	0.082(2)	-0.012(3)	0.015(2)	-0.003(2)
C1A	0.088(6)	0.110(8)	0.072(4)	-0.009(5)	0.001(4)	-0.001(4)
C2A	0.092(7)	0.122(8)	0.065(4)	-0.007(6)	-0.001(4)	-0.005(4)
C3A	0.098(7)	0.123(9)	0.065(5)	-0.004(6)	-0.004(5)	-0.002(5)
C4A	0.095(8)	0.117(9)	0.062(4)	-0.002(6)	0.002(4)	0.000(5)
C5A	0.103(8)	0.116(9)	0.059(4)	0.003(6)	0.005(4)	-0.001(5)
C6A	0.103(8)	0.130(9)	0.072(5)	0.004(7)	-0.006(5)	-0.008(5)
C7A	0.093(7)	0.130(8)	0.081(6)	-0.004(6)	0.006(5)	0.002(5)
C8A	0.102(8)	0.131(8)	0.121(9)	0.005(6)	-0.010(7)	-0.007(6)
C9A	0.118(9)	0.152(10)	0.132(9)	0.017(7)	-0.010(7)	-0.018(8)
C10A	0.109(8)	0.144(8)	0.116(8)	0.001(6)	-0.006(6)	0.009(6)
C11A	0.109(8)	0.140(9)	0.095(7)	-0.007(6)	0.015(6)	0.019(6)
C12A	0.090(7)	0.130(8)	0.088(6)	-0.015(6)	0.000(5)	0.008(6)
O13A	0.20(1)	0.29(1)	0.232(8)	0.05(1)	-0.006(8)	-0.023(8)
C14A	0.25(2)	0.32(2)	0.29(2)	0.09(2)	0.07(2)	0.00(2)
C15A	0.48(4)	0.26(3)	0.25(2)	-0.07(2)	0.03(2)	-0.03(2)
O16A	0.19(1)	0.167(8)	0.27(1)	0.006(7)	-0.043(9)	0.008(8)
C17A	0.18(1)	0.24(1)	0.25(1)	0.04(1)	-0.02(1)	0.07(1)
C18A	0.18(1)	0.16(2)	0.30(2)	-0.05(1)	0.00(1)	-0.01(1)
O19A	0.130(7)	0.173(9)	0.166(8)	0.014(6)	-0.021(6)	0.032(6)
C20A	0.096(8)	0.126(7)	0.063(4)	-0.007(6)	-0.006(5)	0.001(4)
C21A	0.12(1)	0.129(7)	0.080(5)	-0.004(7)	-0.017(6)	0.001(5)
C22A	0.12(1)	0.126(8)	0.086(5)	-0.010(7)	-0.013(6)	0.007(5)
C23A	0.118(9)	0.126(7)	0.075(5)	-0.001(7)	-0.004(5)	-0.002(5)
C24A	0.100(9)	0.131(7)	0.069(5)	-0.001(7)	-0.012(5)	-0.004(5)
C25A	0.092(9)	0.120(7)	0.071(5)	-0.003(6)	-0.010(5)	0.002(5)
O26A	0.140(7)	0.192(9)	0.095(5)	0.007(6)	-0.013(5)	0.013(5)
C27A	0.145(10)	0.24(2)	0.115(8)	-0.013(9)	-0.024(7)	0.001(10)
C28A	0.15(1)	0.20(2)	0.138(9)	-0.03(1)	0.002(9)	-0.014(10)
O29A	0.170(8)	0.183(8)	0.114(6)	-0.013(6)	-0.012(5)	0.021(6)
C30A	0.25(2)	0.29(2)	0.35(2)	0.04(1)	0.09(2)	0.07(2)
C31A	0.227(9)	0.230(9)	0.224(9)	-0.008(4)	0.005(4)	0.003(4)
O32A	0.21(1)	0.184(8)	0.097(5)	-0.014(7)	-0.029(6)	-0.001(5)
C33A	0.092(9)	0.12(1)	0.065(4)	-0.005(7)	0.007(4)	-0.003(5)
C34A	0.101(8)	0.112(9)	0.065(4)	0.013(7)	0.004(5)	0.002(5)
C35A	0.083(9)	0.121(9)	0.062(4)	-0.004(6)	0.005(4)	0.002(5)
C36A	0.075(8)	0.127(7)	0.065(4)	0.003(6)	0.006(4)	0.006(4)

7 Experimenteller Teil

C37A	0.095(9)	0.130(7)	0.066(4)	-0.010(6)	0.011(5)	0.001(5)
C38A	0.091(8)	0.125(7)	0.062(4)	-0.008(6)	0.009(5)	0.008(5)
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C39A	0.094(8)	0.120(6)	0.069(4)	-0.009(6)	0.007(5)	0.010(4)
C40A	0.13(1)	0.120(8)	0.080(5)	0.000(7)	0.027(6)	0.008(5)
C41A	0.114(10)	0.132(7)	0.072(5)	0.003(7)	0.024(6)	0.005(5)
O42A	0.149(7)	0.126(6)	0.100(5)	0.004(5)	0.028(5)	0.000(5)
C43A	0.15(1)	0.17(2)	0.13(2)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.01(1)
C43C	0.14(1)	0.15(2)	0.22(2)	0.02(1)	0.03(1)	0.00(2)
C44A	0.25(2)	0.21(2)	0.30(2)	0.03(1)	-0.05(1)	0.01(1)
O45A	0.133(6)	0.186(8)	0.085(4)	-0.051(6)	0.003(4)	-0.008(5)
C46A	0.22(2)	0.28(2)	0.138(10)	-0.01(1)	-0.04(1)	0.01(1)
C47A	0.16(3)	0.27(2)	0.22(3)	-0.03(2)	0.03(2)	0.09(2)
C47C	0.19(2)	0.30(3)	0.14(2)	0.00(3)	-0.06(2)	-0.03(2)
O48A	0.113(6)	0.136(6)	0.080(4)	-0.027(5)	0.017(4)	0.003(4)
P1B	0.126(4)	0.165(4)	0.150(3)	0.026(4)	-0.006(3)	-0.021(3)
P2B	0.130(3)	0.140(3)	0.086(2)	-0.007(3)	0.017(2)	-0.006(2)
P3B	0.106(3)	0.189(4)	0.080(2)	0.009(3)	-0.004(2)	0.014(2)
C1B	0.090(6)	0.119(8)	0.078(5)	-0.010(6)	0.004(4)	0.004(5)
C2B	0.095(7)	0.111(8)	0.067(4)	-0.008(6)	0.004(4)	0.003(4)
C3B	0.098(8)	0.115(9)	0.070(5)	-0.007(6)	0.008(5)	0.002(5)
C4B	0.090(8)	0.134(10)	0.062(4)	0.006(7)	0.000(4)	0.002(5)
C5B	0.089(7)	0.129(9)	0.059(4)	-0.005(6)	0.000(4)	0.010(4)
C6B	0.095(7)	0.132(9)	0.072(5)	-0.005(6)	0.004(5)	0.001(5)
C7B	0.094(7)	0.123(8)	0.082(6)	-0.006(6)	-0.003(5)	-0.001(5)
C8B	0.124(9)	0.140(9)	0.129(10)	0.016(7)	0.032(8)	0.030(7)
C9B	0.120(8)	0.139(9)	0.123(9)	0.017(7)	0.014(7)	0.019(7)
C10B	0.106(7)	0.139(8)	0.092(7)	0.004(6)	-0.008(5)	-0.003(6)
C11B	0.098(8)	0.142(8)	0.086(7)	-0.001(6)	0.006(6)	-0.004(6)
C12B	0.091(7)	0.125(8)	0.089(6)	-0.011(6)	-0.003(5)	-0.005(6)
O13B	0.22(1)	0.25(1)	0.158(7)	0.072(9)	-0.042(7)	-0.032(7)
C14B	0.39(3)	0.42(3)	0.23(1)	0.13(3)	-0.11(2)	-0.05(2)
C15B	0.18(2)	0.24(2)	0.17(1)	-0.02(1)	-0.02(1)	0.04(1)
O16B	0.167(9)	0.148(7)	0.182(7)	0.026(6)	-0.005(6)	-0.004(5)
C17B	0.205(7)	0.205(7)	0.204(7)	0.000(2)	-0.003(2)	-0.001(2)
C18B	0.259(9)	0.251(8)	0.253(9)	0.002(4)	-0.001(4)	-0.004(4)
O19B	0.141(8)	0.203(10)	0.196(8)	0.020(7)	0.021(6)	-0.025(7)
C20B	0.095(8)	0.114(7)	0.072(4)	-0.007(6)	0.006(5)	0.002(4)
C21B	0.109(9)	0.109(7)	0.084(5)	-0.006(6)	0.015(6)	-0.002(5)
C22B	0.114(9)	0.109(8)	0.088(6)	-0.015(6)	0.010(6)	-0.009(5)
C23B	0.115(8)	0.119(7)	0.080(5)	-0.013(6)	0.011(5)	-0.002(5)
C24B	0.111(9)	0.132(7)	0.077(5)	-0.014(7)	0.011(6)	-0.004(5)
C25B	0.113(9)	0.115(7)	0.074(5)	-0.012(6)	0.016(5)	-0.009(5)
O26B	0.131(7)	0.149(6)	0.079(4)	-0.008(5)	-0.003(4)	0.004(4)
C27B	0.14(1)	0.25(2)	0.116(9)	-0.01(1)	-0.039(8)	0.02(1)
C28B	0.14(1)	0.30(3)	0.10(1)	0.02(1)	-0.03(1)	0.06(1)
C28D	0.14(2)	0.23(4)	0.21(4)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.03(3)
O29B	0.107(5)	0.174(8)	0.102(5)	0.003(5)	0.016(4)	0.015(5)
C30B	0.14(1)	0.24(2)	0.140(9)	0.02(1)	-0.004(8)	0.044(10)
C31B	0.13(1)	0.24(2)	0.21(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.02(1)
O32B	0.204(10)	0.142(6)	0.107(5)	-0.032(6)	0.054(6)	-0.015(5)
C33B	0.087(9)	0.14(1)	0.061(4)	-0.005(7)	0.001(4)	0.002(5)
C34B	0.094(8)	0.17(1)	0.063(4)	0.022(8)	0.000(5)	0.004(5)

7 Experimenteller Teil

C35B	0.087(9)	0.16(1)	0.066(4)	0.004(7)	0.002(4)	-0.001(5)
C36B	0.081(7)	0.155(10)	0.064(4)	0.002(6)	0.005(4)	0.000(5)
C37B	0.085(7)	0.19(1)	0.085(6)	-0.009(7)	-0.008(5)	0.035(7)
C38B	0.104(4)	0.110(4)	0.103(4)	0.000(2)	-0.002(2)	0.003(2)
C39B	0.099(7)	0.151(9)	0.087(5)	-0.017(6)	-0.008(5)	0.013(6)
C40B	0.104(7)	0.16(1)	0.075(5)	-0.016(7)	-0.011(5)	0.006(6)
C41B	0.100(8)	0.17(1)	0.069(5)	-0.013(7)	-0.013(5)	0.011(6)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O42B	0.22(1)	0.207(7)	0.128(7)	0.043(6)	-0.033(6)	0.010(5)
C43B	0.26(2)	0.24(2)	0.13(1)	0.08(2)	-0.04(1)	0.02(1)
C44B	0.208(10)	0.207(10)	0.206(10)	0.006(4)	0.001(4)	0.000(4)
C43D	0.22(1)	0.22(1)	0.22(1)	0.001(2)	0.000(2)	0.000(2)
C44D	0.23(1)	0.23(1)	0.23(1)	0.002(4)	0.001(4)	-0.001(4)
O45B	0.114(6)	0.162(8)	0.089(4)	0.005(5)	0.010(4)	0.010(5)
C46B	0.15(1)	0.23(1)	0.14(1)	0.02(1)	0.021(9)	-0.042(10)
C47B	0.15(1)	0.25(3)	0.19(3)	0.01(2)	0.04(1)	-0.04(2)
C47D	0.15(2)	0.21(3)	0.15(3)	0.01(2)	0.02(2)	-0.05(3)
O48B	0.131(7)	0.27(1)	0.116(6)	-0.038(7)	-0.038(5)	0.045(6)

Endkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der Wasserstoffatome(Å²)

Atom	X	Y	Z	U _{iso}
H3A	0.30578	0.23394	0.67291	0.115
H6A	0.42040	0.18146	0.55514	0.122
H8A	0.45892	0.09906	0.57898	0.142
H9A	0.57431	0.05004	0.58075	0.161
H11A	0.70338	0.13807	0.65048	0.138
H12A	0.58957	0.18725	0.65015	0.123
H14A	0.79268	-0.02517	0.55770	0.34
H14B	0.86650	0.01044	0.57112	0.34
H15A	0.85494	0.01273	0.49559	0.50
H15B	0.75770	0.02733	0.49963	0.50
H15C	0.83055	0.06247	0.51287	0.50
H17A	0.68048	-0.03691	0.67456	0.264
H17B	0.71265	0.01432	0.68091	0.264
H18A	0.59352	0.00153	0.71599	0.319
H18B	0.57462	0.04019	0.68344	0.319
H18C	0.54204	-0.01168	0.67702	0.319
H21A	0.42571	0.11182	0.67931	0.131
H22A	0.47037	0.08979	0.74286	0.135
H24A	0.49825	0.22297	0.77465	0.120
H25A	0.44963	0.24704	0.71140	0.113
H27A	0.72248	0.12036	0.81182	0.201
H27B	0.66892	0.16135	0.79229	0.201
H28A	0.75873	0.12857	0.74594	0.247
H28B	0.71606	0.07902	0.75282	0.247
H28C	0.66250	0.12001	0.73329	0.247
H30A	0.33835	0.11530	0.82548	0.35
H30B	0.39261	0.14177	0.85840	0.35
H31A	0.30693	0.08583	0.88771	0.341
H31B	0.35022	0.04651	0.86137	0.341
H31C	0.40436	0.07292	0.89422	0.341

7 Experimenteller Teil

H34A	0.36945	0.20117	0.50267	0.111
H37A	0.34813	0.27831	0.40291	0.116
H38A	0.39744	0.24618	0.34304	0.111
H40A	0.35978	0.11765	0.38688	0.131
H41A	0.30902	0.14810	0.44607	0.127
H43A	0.54146	0.13270	0.36928	0.182
Atom	X	Y	Z	U _{iso}
H43B	0.58438	0.13796	0.32664	0.182
H43C	0.56772	0.08468	0.29028	0.20
H43D	0.59269	0.13057	0.31456	0.20
H44A	0.64812	0.07646	0.36128	0.38
H44B	0.55807	0.05168	0.36556	0.38
H44C	0.60082	0.05692	0.32309	0.38
H44G	0.65301	0.06480	0.34480	0.38
H44H	0.58561	0.08825	0.37373	0.38
H44I	0.56081	0.04267	0.34961	0.38
H46A	0.26614	0.12753	0.24875	0.257
H46B	0.35070	0.15477	0.24009	0.257
H46D	0.27644	0.12895	0.24176	0.257
H46E	0.34207	0.17247	0.24390	0.257
H47A	0.23818	0.19840	0.22622	0.33
H47B	0.20392	0.19410	0.27039	0.33
H47C	0.28961	0.22170	0.26162	0.33
H47D	0.20394	0.19653	0.26782	0.32
H47E	0.20872	0.15626	0.30008	0.32
H47F	0.27306	0.19893	0.30218	0.32
H3B	0.80256	0.23015	0.61856	0.113
H6B	0.92070	0.18197	0.73770	0.120
H8B	0.95607	0.09186	0.70912	0.157
H9B	1.07058	0.04267	0.70637	0.153
H11B	1.20128	0.13781	0.64564	0.130
H12B	1.08762	0.18806	0.64775	0.122
H14C	1.24491	0.03299	0.76277	0.41
H14D	1.31582	0.06596	0.74532	0.41
H15D	1.37293	0.01432	0.78741	0.295
H15E	1.33786	-0.02796	0.76174	0.295
H15F	1.40938	0.00529	0.74413	0.295
H17C	1.17373	0.01899	0.59798	0.246
H17D	1.08756	0.00120	0.61814	0.246
H18D	1.13832	-0.05481	0.57370	0.382
H18E	1.22553	-0.05727	0.59753	0.382
H18F	1.13983	-0.07496	0.61758	0.382
H21B	0.90902	0.10706	0.61276	0.121
H22B	0.97545	0.08151	0.55410	0.124
H24B	1.03744	0.21450	0.52583	0.128
H25B	0.96776	0.24125	0.58419	0.121
H27C	0.97707	0.13040	0.42825	0.204
H27D	1.01198	0.17683	0.40834	0.204
H27G	1.01478	0.15300	0.40717	0.204
H27H	0.97578	0.19496	0.43159	0.204
H28D	0.87672	0.18831	0.43214	0.27
H28E	0.90700	0.17411	0.47544	0.27
H28F	0.94190	0.22052	0.45554	0.27
H28G	0.87649	0.13691	0.42440	0.29

7 Experimenteller Teil

H28H	0.93807	0.10067	0.44554	0.29
H28I	0.89890	0.14280	0.47007	0.29
H30C	1.20400	0.13294	0.56268	0.207
H30D	1.16435	0.08394	0.54980	0.207
Atom	X	Y	Z	U_{iso}
H31D	1.31106	0.07766	0.55641	0.289
H31E	1.28403	0.06901	0.51162	0.289
H31F	1.32345	0.11773	0.52442	0.289
H34B	0.87427	0.20622	0.78894	0.129
H37B	0.93595	0.24587	0.85953	0.143
H38B	0.98482	0.21277	0.91915	0.127
H40B	0.76365	0.14550	0.93286	0.135
H41B	0.71520	0.17846	0.87320	0.135
H43E	0.97187	0.06182	1.00870	0.253
H43F	1.04564	0.09774	0.99662	0.253
H44D	1.08202	0.02211	0.97542	0.310
H44E	0.99657	0.01986	0.95024	0.310
H44F	1.06969	0.05546	0.93826	0.310
H43G	0.90764	0.03883	0.97891	0.267
H43H	0.99686	0.03769	0.95922	0.267
H44J	0.92058	-0.02367	0.94059	0.339
H44K	0.84744	0.00812	0.92245	0.339
H44L	0.93887	0.00695	0.90227	0.339
H46C	0.82629	0.20477	1.01480	0.206
H46D	0.85967	0.17455	1.05161	0.206
H46G	0.87122	0.19636	1.02778	0.206
H46H	0.82289	0.15997	1.05433	0.206
H47G	0.71168	0.18427	1.05580	0.30
H47H	0.70140	0.16074	1.01343	0.30
H47I	0.73451	0.13078	1.04992	0.30
H47J	0.74424	0.22535	1.04735	0.25
H47K	0.74381	0.21993	1.00046	0.25
H47L	0.69493	0.18312	1.02731	0.25

7.5 Literaturverzeichnis

- [1] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy* **2007**, 107, 507.
- [2] E. Mugnaioli, T. Gorelik, U. Kolb, *Ultramicroscopy* **2009**, 109, 758.
- [3] U. Kolb, T. Gorelik, M. T. Otten, *Ultramicroscopy* **2008**, 108, 763.
- [4] J. Wang, B. H. Toby, P. L. Lee, L. Ribaud, S. Antao, C. Kurtz, M. Ramanathan, R. B. Von Dreele, M. A. Beno, "A dedicated power diffraction beamline at the Advanced Photon Source: Commissioning and early operation results", *Review of Scientific Instruments* **2008**, **79**, 085105.
- [5] P. L. Lee, D. Shu, M. Ramanathan, C. Preissner, J. Wang, M. A. Beno, R. B. Von Dreele, L. Ribaud, C. Kurtz, S. M. Antao, X. Jiao, B. H. Toby, *J. Synchrotron Rad.* **2008**, 15, 427.
- [6] L. R. Dalesio, J. O. Hill, M. Kraimer, S. Lewis, D. Murray, S. Hunt, W. Watson, M. Clausen, J. Dalesio, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **1994**, 352, 179.
- [7] L. Greenspan, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **1977**, 81A, 89.
- [8] D. Mössinger, D. Chaudhuri, T. Kudernac, S. Lei, S. De Feyter, J. M. Lupton, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1410.
- [9] J. Wu, D. Watson, L. Zhang, Z. Wang, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 177.
- [10] L. Jiménez García, *Dissertation*, Mainz 2011.
- [11] J. Beckmann, R. Rüttinger, T. Schwich, *Crystal Growth & Design* **2008**, Vol. 8, No.9, 3271.
- [12] J. Wu, A. Fechtenkötter, J. Gauss, M. D. Watson, M. Kastler, C. Fechtenkötter, M. Wagner, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11311.

8 Publikationsliste

- J. Wegener, A. Kaltbeitzel, R. Graf, M. Klapper, K. Müllen, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1148.

- *Inorganic-organic networks with high proton conductivity, methods for preparing the same and uses thereof*
J. Wegener, A. Kaltbeitzel, M. Klapper, K. Müllen, PCT Int. Appl. (**2013**), PCT/EP2013/002625.

- J. Wegener, A. Kaltbeitzel, G. Glaßer, R. Graf, M. Klapper, K. Müllen, *Preprints - American Chemical Society, Division of Energy & Fuels* (**2013**), 58 (2), 38.

- M. Klapper, J. Wegener, L. Jiménez García, A. Kaltbeitzel, K. Müllen, *Preprints - American Chemical Society, Division of Energy & Fuels* (**2013**), 58 (2), 135.

- *Acid-doped aluminum phosphonate poly(benzimidazole) composites as highly proton conductive membranes*
J. Wegener, E. Biccocchi, A. Kaltbeitzel, M. Klapper, K. Müllen, *Manuskript in Vorbereitung*.

9 Danksagung

[Redacted text block 1]

[Redacted text block 2]

[Redacted text block 3]

[Redacted text block 4]

[Redacted text block 5]

[Redacted text block 6]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

