

Mesoporöse Organokieselgele mit sauren Wänden und basischen Gruppen im Poreninneren: ein Ansatz für die kooperative Katalyse**

Sankaranarayanapillai Shylesh,* Alex Wagener, Andreas Seifert, Stefan Ernst und Werner R. Thiel*

In jüngster Zeit gelang es mehreren Arbeitsgruppen, mehrstufige Reaktionskaskaden zu modellieren, wie sie Organismen für den Aufbau komplexer organischer Moleküle verwenden.^[1] In biologischen Systemen kooperieren hierbei verschiedene katalytisch aktive Zentren, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden. Will man diese Strategie auf Reaktionen an festen Katalysatoren übertragen, so ist es von grundlegender Bedeutung, verschiedene aktive Komponenten unter strikter Geometrie- und Konzentrationskontrolle in den Feststoff einzuführen.^[2] In Enzymen können auch inkompatible katalytisch aktive Zentren so orientiert werden, dass sie sich gegenseitig nicht negativ beeinflussen und unabhängig voneinander oder in Kooperation organische Transformationen katalysieren.^[3] Es ist offensichtlich, dass diese Art von Kooperativität einen effizienten Weg zu Abfall- und Kostenreduktionen bei katalytischen Reaktionen ebnet.

In die Porenwände von periodisch strukturierten mesoporösen Organokieselgelen (PMOs, periodic mesoporous organosilicas), die sich von Organosiliciumverbindungen des Typs $(\text{RO})_3\text{Si-X-Si}(\text{OR})_3$ ableiten, können auf einfache Weise funktionelle Gruppen eingebaut werden.^[4] Dies ermöglicht das gezielte chemische Design neuartiger poröser Materialien mit einzigartigen Eigenschaften. Über bifunktionelle mesoporöse Organokieselgele, bei denen eine funktionelle Gruppe im Poreninneren und die andere in den Wänden lokalisiert ist, wurde erstmals von Ozin und Markowitz berichtet.^[5] Ozin et al. beschrieben die Synthese von Materialien mit Ethylenbrücken in den Wänden und terminalen Vinylgruppen, die in das Porennere orientiert sind. Durch Cokondensation konnten Markowitz et al. Materialien mit Ethylenbrücken in den Wänden und einer Reihe weiterer funktioneller Gruppen in den Poren erhalten. Die weitergehende Derivatisierung derartiger Materialien eröffnet einen Zugang zu Feststoffen mit multiplen chemischen Funktionalitäten.^[6]

PMOs mit Phenylenbrücken (abgeleitet von $(\text{RO})_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-Si}(\text{OR})_3$) besitzen wegen ihrer quasikristallinen Porenwände spezielle Eigenschaften. Bei diesen Materialien wechseln sich in den Wänden hydrophobe Phenyleneinheiten und hydrophile Silicafragmente mit einer Periodizität von 7.6 Å ab.^[7] Dies ist besonders vorteilhaft für eine gezielte Lokalisierung funktioneller Gruppen in den Porenwänden und im Poreninneren dieser Materialien.^[2a] So konnte vor kurzem gezeigt werden, dass man mit diesem Ansatz in der Lage ist, chemisch inkompatible Säuren und Basen in ein und demselben Trägermaterial zu immobilisieren. Damit können Eintopfreaktionen, die sowohl einen sauren als auch einen basischen Katalysator benötigen, durchgeführt werden. Beispielsweise konnten schwache und starke Säuren, wie Silanol-, Harnstoff- und Sulfonsäureeinheiten mit verschiedenen organischen Basen in festen Trägermaterialien kombiniert und kooperative Effekte der antagonistischen funktionellen Gruppen beobachtet werden.^[8] Im Allgemeinen sind Aktivität und Selektivität derartiger Systeme jedoch gering, vermutlich wegen der unzureichenden Kontrolle der Lokalisierung beider funktioneller Gruppen. Aus den Ergebnissen konnte man jedoch ableiten, dass die Säure- bzw. Basenstärke der beiden Komponenten entscheidend für die Effizienz der Katalysatoren ist. Es ist deshalb wichtig, innovative Syntheseverfahren zu entwickeln, um hohe Konzentrationen aktiver Zentren unter strikter geometrischer Kontrolle in multifunktionellen Feststoffkatalysatoren aufzubauen.

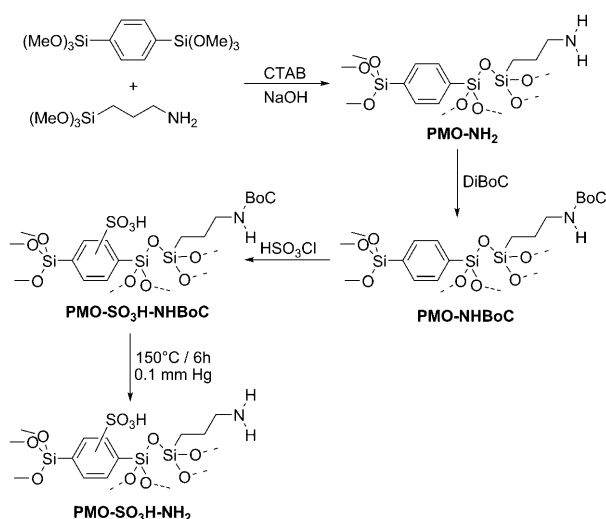
Hier beschreiben wir einen Weg, der es ermöglicht, zwei chemisch gegensätzliche funktionelle Gruppen in einem porösen Organokieselgel unter geometrischer Kontrolle so zu verankern, dass sie sich gegenseitig nicht negativ beeinflussen. Hierbei werden die Säuregruppen in die Porenwände eingebaut, und die basischen Einheiten ragen in das Porennere. Dazu werden im ersten Schritt der Synthese 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzol und 3-Aminopropyltrimethoxysilan in Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) hydrolysiert (Schema 1). Es entsteht das aminfunktionalisierte und phenylenverbrückte mesoporöse Kieselgel **PMO-NH₂**, dessen freie NH₂-Einheiten durch Di-*tert*-butyldicarbonat geschützt werden, eine übliche Vorgehensweise zum Schutz von Amingruppen bei organischen Synthesen.^[9] Das amingeschützte Material **PMO-NHBoC** kann nun durch Umsetzung mit Chlorsulfonsäure an den Phenylenbrücken sulfoniert werden.^[10] Die Entschützung der Amingruppen des sulfonierten Materials **PMO-SO₃H-NHBoC** erfolgt durch Erwärmen auf 150 °C im Vakuum. Im bifunktionellen Feststoff **PMO-SO₃H-NH₂** sind demnach die Sulfonsäuregruppen an den hydrophoben Phenylschichten und die Propylaminogruppen an den hydrophilen Silicaschichten lokalisiert.

[*] Dr. S. Shylesh, A. Wagener, Prof. Dr. S. Ernst, Prof. Dr. W. R. Thiel
Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße Geb. 54, Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-4676
E-Mail: shylesh19@gmail.com
thiel@chemie.uni-kl.de

Dr. A. Seifert
Institut für Chemie, TU Chemnitz
Straße der Nationen 62, Chemnitz (Deutschland)

[**] Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsspendium für S.S.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903985> zu finden.



Schema 1. Synthese des bifunktionellen Materials **PMO-SO₃H-NH₂**.

Die Propylamineinheiten ragen im Unterschied zu den Sulfonsäuregruppen in das Poreninnere.

Alle Zwischenstufen und das Produkt **PMO-SO₃H-NH₂** wurden durch ¹³C-CP-MAS-NMR-, ²⁹Si-CP-MAS-NMR- und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sowie durch Pulverröntgenbeugung (PXRD) und N₂-Adsorptions/Desorptionsmessungen charakterisiert.

Der erfolgreiche Einbau beider funktioneller Gruppen in **PMO-SO₃H-NH₂** zeigt sich deutlich in den ¹³C-CP-MAS-Spektren. Im Fall von **PMO-NH₂** beobachtet man sowohl die Signale der Phenyleinheiten ($\delta = 134$ ppm) als auch der Aminopropylketten (CH₂N: $\delta = 43.0$; CH₂: $\delta = 23.7$; CH₂Si: $\delta = 10.3$ ppm; Abbildung 1). Zusätzlich zu diesen Signalen findet man im ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektrum von **PMO-NHBoC** scharfe Resonanzen bei $\delta = 28.0$ (*tert*-Butyl), 78.6 (C-O) und 157.1 ppm (C=O), welche die BoC-Schutzung der Aminofunktion belegen. Im ¹³C-CP-MAS-Spektrum von **PMO-SO₃H-NH₂** sind die der BoC-Gruppe zugeordneten Signale verschwunden, während die Resonanzen der Aminopropylgruppe immer noch vorhanden sind. Zusätzlich

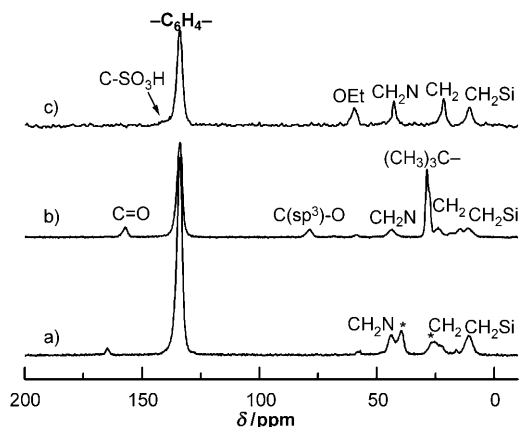


Abbildung 1. ¹³C-CP-MAS-NMR-Spektren von a) **PMO-NH₂**, b) **PMO-NHBoC** und c) **PMO-SO₃H-NH₂**. * in (a) zeigen Restsignale von CTAB an, die im Verlauf der Sulfonierung (c) verschwinden.

verbreitet sich das Signal der Phenyleinheiten bei $\delta = 134$ ppm, und es taucht eine schwache Schulter bei $\delta = 141.3$ ppm auf, die entsprechend Literaturangaben^[11] dem quartären Kohlenstoffatom der C-SO₃H-Gruppe zugeordnet werden kann. Die Anwesenheit der Sulfonsäuregruppen wurde darüber hinaus durch XPS-Analysen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Im ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektrum findet man drei Signale bei $\delta = -80.6$, -70.5 und -61.0 ppm. Diese können den T²- und T³-Siliciumzentren zugeordnet werden, die an die Phenyleinheiten ($\delta = -80.6$ und -70.5) bzw. an die Propylketten ($\delta = -70.5$ und -61.0) gebunden sind (Abbildung S2).^[12] Die Abwesenheit quartärer Qⁿ-Siliciumatome belegt, dass die Si-C-Bindungen während des Gelbildungsprozesses und während der Funktionalisierungsschritte unangetastet bleiben.

Durch Titration wurde die Säuremenge in **PMO-SO₃H-NH₂** bestimmt: Sie beträgt 0.81 mmol g⁻¹. Dieser Wert ist nahezu äquivalent zum Säuregehalt von **PMO-SO₃H-NHBoC** (0.92 mmol g⁻¹) und belegt, dass die Entschützung kaum Einfluss auf den Säurecharakter der SO₃H-Gruppen nimmt. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass sich das N/S-Verhältnis (Elementaranalyse) ebenfalls nicht ändert. **PMO-SO₃H-NH₂** enthält 1.79 mmol g⁻¹ Amino- und 1.10 mmol g⁻¹ Sulfonsäuregruppen. Die relative langsame Umsetzung der Phenylenbrücken mit Chlorsulfonsäure kann mit der kovalenten Einbindung dieser Fragmente in das Siloxannetzwerk erklärt werden.^[7]

Pulverröntgenbeugungsaufnahmen (PXRD) zeigen die typischen Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln, die man der geordneten mesoporösen Struktur des Materials zuordnen kann (Abbildung S3). Zusätzlich zeigen sich in den PXRD-Diagrammen bei $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$ Peaks, die Abständen d von 7.6, 3.8 und 2.5 Å entsprechen (Abbildung 2). Sie entstehen durch die Periodizität der Porenwände. Offensichtlich ändert sich die strukturelle Integrität des Materials während des gesamten Funktionalisierungsprozesses nicht.^[12]

Die Stickstoff-Adsorptions/Desorptions-Isothermen zeigen Typ-IV-Verhalten (Abbildung 3). Mithilfe der BJH-Methode wurden Porenradienverteilungen bestimmt, die typisch für Materialien mit geringfügig verschlechterter Ordnung sind (Abbildung S4). **PMO-NH₂** weist eine BET-Ober-

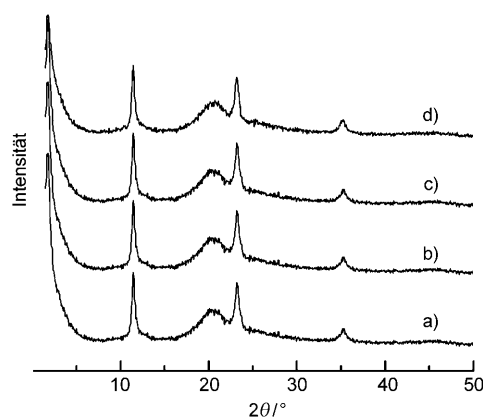


Abbildung 2. Pulverröntgenbeugungsdiagramme von a) **PMO**, b) **PMO-NH₂**, c) **PMO-NHBoC** und d) **PMO-SO₃H-NH₂**.

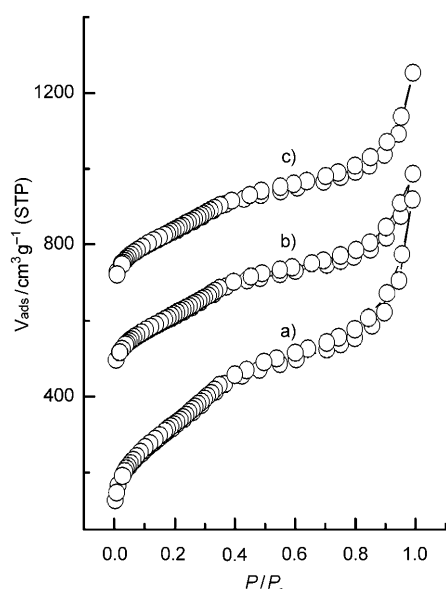


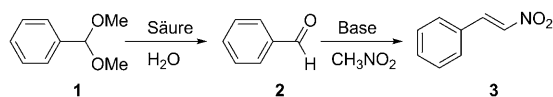
Abbildung 3. Stickstoff-Adsorptions-/Desorptions-Isotherme von a) **PMO-NH₂**, b) **PMO-NHBoC** und c) **PMO-SO₃H-NH₂**.

fläche von 905 m² g⁻¹, ein Porenvolumen von 0,962 cm³ g⁻¹ und einen Porendurchmesser von 25,7 Å auf. Für **PMO-NHBoC** (794 m² g⁻¹, 0,735 cm³ g⁻¹, 25,1 Å) und **PMO-SO₃H-NH₂** (768 m² g⁻¹, 0,676 cm³ g⁻¹, 24,2 Å) ergeben sich ähnliche Werte. Aus den vorliegenden Daten kann abgeleitet werden, dass die kristalline Struktur der Porenwände und die C-Si-Bindungen während der Funktionalisierung des Materials erhalten bleiben.

Die Zugänglichkeit der freien Amino- und Sulfonsäuregruppen in **PMO-SO₃H-NH₂** wurde mithilfe einer Tandemreaktion, der katalytischen Umwandlung von Benzaldehyddimethylacetal (**1**) in 2-Nitrovinylbenzol (**3**), untersucht. Diese Umsetzung umfasst zwei Schritte: eine säurekatalysierte Entschüttung des Acetals **1** zum Benzaldehyd (**2**) gefolgt von einer basenkatalysierten Nitroaldolreaktion (Henry-Reaktion), die zum Produkt **3** führt (Tabelle 1).^[8a]

Der bifunktionalisierte Katalysator **PMO-SO₃H-NH₂** überführt innerhalb von 20 h in nahezu quantitativer Aus-

Tabelle 1: „Eintopf“-Reaktionskaskade aus Deacetalisierung und Nitroaldolreaktion.^[a]



Nr.	Katalysator	Umsatz 1 [%]	Ausbeute 2 [%]	Ausbeute 3 [%]
1	PMO-SO₃H-NH₂	100	2,5	97,5
2	PMO-SO₃H-NHBoC	100	100	0
3	PMO-NH₂	Spuren	Spuren	Spuren
4	PMO-SO₃H-NH₂ + <i>tert</i> -Butylamin	Spuren	Spuren	Spuren
5	PMO-SO₃H-NH₂ + <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	100	100	Spuren

[a] Reaktionsbedingungen: Benzaldehyddimethylacetal (1 mmol), CH₃NO₂ (5 mL), 90 °C, 20 h.

beute Verbindung **1** in **3**. Dies belegt, dass die Reaktivität der Aminopropyleinheiten nicht durch die Anwesenheit der Sulfonsäuregruppen im Material beeinträchtigt wird. Fehlen die Aminogruppen, wie in **PMO-SO₃H-NHBoC**, so ist Benzaldehyd (**2**) das einzige Produkt, während mit **PMO-NH₂** unter identischen Bedingungen nur Spuren des Nitroaldolprodukts **3** erhalten werden. Das bedeutet, dass keines der katalytisch aktiven Zentren die Tandemreaktion **1**→**2**→**3** alleine zu katalysieren vermag: ein klassisches Beispiel für Kooperativität. Die Zugabe eines Äquivalents der strukturell ähnlichen *p*-Toluolsulfonsäure oder von *tert*-Butylamin in freier Form zu festem **PMO-SO₃H-NH₂** stoppt dessen katalytische Aktivität. Die gelösten Verbindungen diffundieren in die Poren und zerstören dort die reaktiven Zentren, vermutlich durch Bildung von Ionenpaaren. Damit ist belegt, dass die Bildung des Nitroaldolprodukts **3** durch eine sulfonsäurekatalysierte Deacetalisierung und einer anschließenden basenkatalysierten Nitroaldolreaktion zwischen Nitromethan und Benzaldehyd erfolgt. Es zeigt sich darüber hinaus, dass durch eine gezielte Lokalisierung der Säure/Base-Gruppen im mesoporösen Feststoff ein effizienter Katalysator für Kaskadenreaktionen zugänglich ist.

Die Wiederverwendbarkeit von **PMO-SO₃H-NH₂** wurde nach Isolierung aus der Reaktionsmischung (Zentrifugieren, Waschen mit Ethanol und Dichlormethan, Trocknung) untersucht. Aufgrund der kovalenten Verankerung der funktionellen Gruppen sowie der gezielten Lokalisierung wurde auch bei dreifachem Einsatz des Katalysators praktisch keine Verringerung der Aktivität beobachtet. ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Filtrats und elementaranalytische Untersuchungen am abgetrennten Katalysator ergaben keine Hinweise auf ein Ausbluten der immobilisierten organischen Gruppen.

Zusammenfassend gelang die Synthese eines bifunktionalen mesoporösen Organokieselgels, in dem sowohl Aminosäuren als auch Sulfonsäuregruppen immobilisiert sind. Gegenüber früheren Berichten können mit der hier vorgestellten Methode die Anknüpfungspunkte der funktionellen Gruppen exakt lokalisiert werden. Die Kooperativität der antagonistischen Gruppen ergibt sich aus der Anbindung der Säuregruppen an den hydrophoben Phenylgruppen und der Amino-einheiten an den hydrophilen Silicapartien des Materials. Derzeit laufen Untersuchungen in Bezug auf die Säure/Base-Eigenschaften des Materials, seine Eignung in weiteren katalytischen Umsetzungen und anderen Anwendungen.

Eingegangen am 20. Juli 2009,

veränderte Fassung am 9. September 2009

Online veröffentlicht am 2. Dezember 2009

Stichwörter: Bifunktionelle Katalyse · Dominoreaktionen · Heterogene Katalyse · Mesoporöse Materialien · Silicate

- [1] a) J. C. Wasilke, S. J. Obrey, R. T. Baker, G. C. Bazan, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115; c) A. N. Thadani, V. H. Rawal, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4321; d) K. Motokura, N. Fujia, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5507; e) K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Muzugaki, K. Ebitani, K. Htsukawa, K.

- Kaneda, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8228; f) J. Louie, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312; g) K. Mori, Y. Kondo, S. Morimoto, H. Yamashita, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1068; h) K. M. Koeller, C. H. Wong, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4465.
- [2] a) J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8718; b) M. Jaroniec, *Nature* **2006**, *442*, 638; c) F. Gelman, J. Blum, D. Anvir, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3647; d) B. J. Cohen, M. A. Kraus, A. Patchornik, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4165; e) M. W. McKittrick, C. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3052; f) J. M. Notestein, A. Katz, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3954; g) B. M. Choudary, N. S. Chowdari, S. Madhi, M. L. Kantam, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1736; h) K. C. Nicolaou, T. Montagnon, S. A. Snyder, *Chem. Commun.* **2003**, 551; i) R. Voss, A. Thomas, M. Antonietti, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4010; j) M. Kanai, N. Kato, E. Ichikawa, M. Shibasaki, *Synlett* **2005**, 1491; k) T. Okino, Y. Hoashi, T. Furukawa, X. N. Xu, Y. Takamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 119; l) N. T. S. Phan, C. S. Gill, J. V. Nguyen, Z. J. Zhang, C. W. Jones, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2209.
- [3] a) E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1118; b) S. Saito, H. Yamamoto, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 570.
- [4] a) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611; b) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867; c) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3302.
- [5] a) T. Asefa, M. Kruk, M. J. MacLachlan, N. Coombs, H. Grondey, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8520; b) M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4760; c) M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9935.
- [6] a) O. Olkhoviyk, S. Pikus, M. Jaroniec, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4285; b) O. Olkhoviyk, M. Jaroniec, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1745; c) Y. Yang, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4117; d) S. Huh, J. W. Wiench, B. G. Trewyn, S. Song, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Chem. Commun.* **2003**, 2364; e) R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1517; f) C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal.* **2004**, *223*, 106; g) W. J. Hunk, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 259; h) M. A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C.-S. Ha, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2165; i) B. E. Grabicka, M. Jaroniec, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *119*, 144.
- [7] a) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304; b) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 891; c) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3290; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
- [8] a) B. Voit, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4238; b) H. Gröger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5246; c) S. Huh, H.-T. Chen, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1860; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1826; d) J. D. Bass, A. Soloviyov, A. J. Pascal, A. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3737; e) M. J. Climent, A. Corma, V. Fornes, R. Guil-Lopez, S. Iborra, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 1090; f) Y. Huang, B. G. Trewyn, H.-T. Chen, V. S.-Y. Lin, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1311; g) F. Gelman, J. Blum, A. Anvir, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11999; h) J. D. Bass, S. L. Anderson, A. Katz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5219; i) K. Motokura, N. Fujita, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebittani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9674; j) K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9540; k) K. Motokura, M. Tomita, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4017; l) S.-J. Huang, S. Huh, P. S. Lu, S. H. Liu, V. S.-Y. Lin, S.-B. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3080; m) R. K. Zeidan, S.-J. Hwang, M. E. Davis, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6480; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6332; n) R. K. Zeidan, M. E. Davis, *J. Catal.* **2007**, *247*, 379; o) J. D. Bass, A. Katz, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1611; p) K. K. Sharma, T. Asefa, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879; q) K. K. Sharma, A. Anan, R. P. Buckley, W. Quellet, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218; r) K. Motokura, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7944; s) S. Huh, H. T. Chen, J. W. Wiench, M. Pruski, V. S.-Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1010; t) A. Anan, K. K. Sharma, T. Asefa, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *288*, 1; u) S. Shylesh, A. Wagener, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7052–7062.
- [9] a) A. Mehdi, C. Reye, S. Brandes, R. Guillard, R. J. P. Corriu, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 965; b) A. Katz, M. E. Davis, *Nature* **2000**, *403*, 286.
- [10] Über die chemische Modifizierung der Phenylengruppen mit Aminogruppen wurde früher bereits berichtet, z.B. bei: M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2008**, 841.
- [11] a) C. Li, J. Yang, X. Shi, J. Liu, Q. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *98*, 220; b) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1839.
- [12] Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9694.