

Kurzzusammenfassung

Die meisten Lanthanoid(III)-Kationen besitzen die Eigenschaft, neben hohen Koordinationszahlen auch Lumineszenz zu zeigen, weshalb ihre spektroskopischen Eigenschaften nicht nur zur Synthese moderner Leuchtstoffe genutzt werden, sondern auch zur Analyse bestimmter struktureller Eigenschaften. Die vorliegende Dissertationsschrift befasst sich mit der Synthese, den Strukturen und Eigenschaften neuer perfluorierter Dicarboxylate mit Lanthanoid(III)-Kationen.

Insgesamt konnten 29 Kristallstrukturen beschrieben werden, wovon 15 Strukturen isotyp mit der allgemeinen Summenformel $\infty[\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ (tfBDC²⁻ = 2,3,5,6-tetrafluorterephthalat) kristallisieren. Im Anschluss an die bereits bekannten Vertreter mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce-Eu, Tb, Dy, Er}$ und Yb konnten die drei fehlenden Vertreter mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd, Ho}$ und Tm dargestellt werden. Die gesamte Reihe diente als Ausgangsmaterial von Desolvatisierungsversuchen. Bei 100 °C im Vakuum konnte ein für alle Verbindungen reproduzierbares, neues Reflexmuster erhalten werden. Aufgrund der Datenqualität war es jedoch nicht möglich, dieses zu indizieren. Weitere 12 dieser isotypen Strukturen stellen bimetallische Mischkristallverbindungen dar, in denen die Kationenlagen statistisch von zwei verschiedenen Kationen besetzt werden. Drei Mischkristallreihen wurden aufgrund der speziellen optischen Eigenschaften der verwendeten Kationen Ce^{3+} , Eu^{3+} und Tb^{3+} lumineszenzspektroskopisch eingehend untersucht. Für alle Mischkristalle der Zusammensetzung $\infty[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ mit $x = 0.8, 0.6, 0.5, 0.4$ und 0.2 konnte bei einer Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ein Energietransfer aus dem $^5\text{D}_4$ -Niveau von Tb^{3+} in das $^5\text{D}_0$ -Niveau von Eu^{3+} spektroskopisch nachgewiesen werden. Dieser wurde durch die Bestimmung der Lebensdauern und Quantenausbeuten ebenfalls bestätigt. Aufgrund des nachgewiesenen Energietransfers konnten über die Lebensdauern Berechnungen eines kritischen Abstandes erfolgen. Dessen Maximum liegt mit 394 pm knapp unterhalb des gemessenen Ln-Ln-Abstandes mit 405 pm in den Dimeren. Somit konnte gezeigt werden, dass die Kationenverteilung in den Dimeren aus einer gemischten Besetzung durch Eu^{3+} und Tb^{3+} bestehen muss. Innerhalb der beiden weiteren Mischkristallreihen $\infty[\text{Ln}_1\text{Ln}_2(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ mit $x = 0.8, 0.5, 0.2$ und $\text{Ln}_1 = \text{Ce}^{3+}$, $\text{Ln}_2 = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} ist ein Energietransfer von Ce^{3+} auf Eu^{3+} sowie Tb^{3+} sehr wahrscheinlich. Nähere Untersuchungen z. B. zur Lebensdauer der angeregten Zustände der Kationen konnten hier nicht durchgeführt werden, da kein geeigneter Laser zur Verfügung stand.

Weitere neun Einkristallstrukturen der allgemeinen Formeln $\infty^2[\text{Pr}_2(\text{tfBDC})_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_4] \cdot \text{LM}$, $\infty^2[\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2]$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}$, Er und Tm, $\infty^2[\text{Ln}_2(\text{tfBDC})_3(\text{CH}_3\text{NO})_5] \cdot n \text{CH}_3\text{NO}$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ ($n = 2$), Dy ($n = 1$), Ho ($n = 1$) und $\infty^2[\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{OAc})(\text{CH}_3\text{NO})_3]$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}$, Nd konnten durch Variation des Lösungsmittels kristallisiert werden. Als zweiter Linker wurde das ofBPDC²⁻-Anion (ofBPDC²⁻ = 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluorbiphenyl-4,4'-dicarboxylat) erfolgreich zur Synthese neuer, zweidimensionaler Koordinationspolymere mit potentiellen Hohlräumen eingesetzt, welche die allgemeinen Zusammensetzungen $\infty^2[\text{Ln}_2(\text{ofBPDC})_3(\text{DMF})_4(\text{EtOH})_2]$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ sowie $\infty^2[\text{Ln}(\text{ofBPDC})(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2] \cdot \text{DMSO}$ mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}$, Ho aufweisen.

Abstract

Most of the lanthanide(III) ions show bright luminescence beside their affinity to high coordination numbers. Thus their spectroscopic properties are not only used in modern phosphors, but also to analyse certain structural conditions. This work deals with the synthesis, structures and properties of new perfluorinated dicarboxylates with lanthanide(III) cations.

In total, 29 crystal structures are described, of whom 15 are isostructural, obeying the general formula $\infty^2[\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]\cdot\text{DMF}$ (tfBDC²⁻ = 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalate). In line with the already known representatives with $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce-Eu, Tb, Er}$ and Yb , the three remaining compounds with $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd, Ho}$ and Tm are presented. In order to obtain a solvent free coordination polymer, heating experiments were carried out. At 100°C in vacuo, a new diffraction pattern was observed which was reproducible for all known structures mentioned above. The poor quality of the data precluded a more detailed analysis of the patterns. 12 of these isostructural compounds are heterobimetallic solid solutions with two different cations, sharing the same site. Hence, three solid solution systems have been investigated in detail due to the special spectroscopic properties of the incorporated Ce^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} cations.

All compounds with the composition $\infty^2[\text{Eu}_x\text{Tb}_{1-x}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]\cdot\text{DMF}$ with $x = 0.8, 0.6, 0.5, 0.4$ and 0.2 show an energy transfer from the $^5\text{D}_4$ level of Tb^{3+} into the $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} with $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm. The energy transfer was confirmed by the analysis of the decay times and quantum yields of both species. Calculations of the critical distance between the participating ions resulted in 394 pm, which is slightly shorter than the Ln-Ln distance obtained from the crystal structure analysis (405 pm). Thus, it can be concluded that different ions are incorporated in one dimeric unit. For the solid solution $\infty^2[\text{Ln}_1\text{Ln}_2(1-x)(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2]\cdot\text{DMF}$ with $x = 0.8, 0.5, 0.2$ and $\text{Ln}_1 = \text{Ce}^{3+}$, $\text{Ln}_2 = \text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} an energy transfer from Ce^{3+} to Eu^{3+} and Tb^{3+} is, in agreement with the spectra, very likely. As no appropriate laser was available, subsequent investigations could not be performed.

Further new coordination polymers following the general formulae $\infty^2[\text{Pr}_2(\text{tfBDC})_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_4]\cdot\text{LM}$, $\infty^2[\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2]$ with $\text{Ln}^{3+} = \text{Ho, Er}$ and Tm , $\infty^2[\text{Ln}_2(\text{tfBDC})_3(\text{CH}_3\text{NO})_5]\cdot n\text{CH}_3\text{NO}$ with $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}$ ($n = 2$), Dy, Ho ($n = 1$), and $\infty^2[\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{OAc})(\text{CH}_3\text{NO})_3]$ with $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr, Nd}$ were obtained by variation of the solvent. As a second linker, the ofBPDC²⁻ anion (ofBPDC²⁻ = 2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobiphenyl-

4,4'-dicarboxylate) was successfully used to produce new, two-dimensional coordination polymers with potential voids, following the general formulae $\infty[\text{Ln}_2(\text{ofBPDC})_3(\text{DMF})_4(\text{EtOH})_2]$ with $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ and $\infty[\text{Ln}(\text{ofBPDC})(\text{NO}_3)(\text{DMSO})_2] \cdot \text{DMSO}$ with $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Ho}$.