

## Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung fluorierter Koordinationspolymere (KPs) und Metall-organischer Gerüststrukturen (MOFs) der divalenten Lanthanoide (Eu, Yb und Sm) sowie der zweiwertigen Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba).

Als organische Linker wurden verschiedene Fluorierungsgrade der Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure = H<sub>3</sub>BTC) verwendet. Neben der Reproduktion literaturbekannter Linker für die eigenen Synthesen lag der synthetische Schwerpunkt auf der Recherche und Erprobung alternativer Darstellungsmethoden. Dazu gehörte auch die Erschließung von Synthesen zur Darstellung der teils sehr kostenintensiven Edukte.

Vorarbeiten beschrieben die mit steigender Fluorierung beeinflussten Torsionswinkel der Carbonsäure- bzw. Carboxylatfunktionen als bestimmenden Faktor für die Strukturbildung von verschiedenen fluorierten KPs und MOFs. Zur kritischen Beleuchtung dieses Postulates wurde die strukturelle Veränderung durch Fluorierung an ausgewählten Systemen untersucht. Dabei wurde neben der Analyse von Einkristallstrukturen auch der Einfluss der Fluorierung auf die thermische Stabilität und Lösungsmittelabgabe betrachtet. Für den Vergleich konnten der Reihe der fluorierten sowie unfluorierten, bereits literaturbekannten, wasserhaltigen MOFs der drei Erdalkalimetallkationen bis auf die perfluorierte Barium-Verbindung alle Fluorierungsstufen hinzugefügt und isotype Verbindungen bestimmt werden. Während dieser Synthesen wurden ebenfalls neuartige bimetallische Verbindungen mit Kalium- und Strontiumkationen als Knoten in der di- und perfluorierten Stufe dargestellt. Als Besonderheit konnte ein wasserhaltiges, divalentes MOF mit Eu<sup>2+</sup> als metallischem Knoten und dessen isotype Strontium-Variante synthetisiert werden. Ebenfalls wurden zwei verschiedene, fluorierter, isostrukturelle MOFs mit trivalentem Europium dargestellt und der Einfluss der Fluorierung auf Emission, Quantenausbeute sowie Sorption untersucht. Schließlich wurden die fluorierten Trimesinsäuren durch Metathesereaktionen mit organischen Kationen von Kalium befreit, deprotoniert und dadurch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht. Ihre Eignung zur Synthese unter inerten Bedingungen wurde durch Umsetzungen mit den oxidationsempfindlichen Kationen Yb<sup>2+</sup> und Sm<sup>2+</sup> getestet.

Insgesamt werden in dieser Doktorarbeit 16 neue Kristallstrukturen und drei Strukturmodelle vorgestellt. Neun dieser Strukturen besitzen potentielle Poren und sind damit den MOFs zuzuordnen.

## Abstract

This doctoral thesis deals with the synthesis and characterization of fluorinated coordination polymers (CPs) and metal-organic frameworks (MOFs) of divalent lanthanoides (Eu, Yb, Sm) and alkaline earth metals (Ca, Sr, Ba).

For this investigation, different stepwisely fluorinated trimesates (benzene-1,3,5-tricarboxylic acid = H<sub>3</sub>BTC) were used as linker molecules. Apart from the reproduction of linker molecules known from the literature, the main focus of the synthetic approach involving fluoro-organic methods was to examine alternative synthetical routes in order to avoid or minimize the use of expensive starting materials.

Prior publications reported torsion angles with higher fluorination as the structure-determining factor for the formation of different fluorinated CPs and MOFs. To investigate this hypothesis, the structural changes of selected systems, caused by differing fluorination, were reviewed. Next to the analysis of X-ray single crystal structure solutions, the thermal stability and the release of solvent molecules with higher fluorination was addressed.

For this comparison, the series of hydrous alkaline earth MOFs, whose unfluorinated congeners and some fluorinated equivalents were described before, was completed with the exception of one example. As a highlight, a hydrous MOF with divalent Eu<sup>2+</sup> as the metal node and its isostructural analogue with strontium was synthesized. Furthermore, two isostructural MOFs with trivalent europium and linkers with different numbers of fluoro substituents were synthesized and the influence of fluorination on the emission and sorption properties as well as quantum yields were analyzed. During this synthesis new bimetallic materials containing potassium and strontium nodes were obtained in two different fluorination degrees.

Finally, fluorinated trimesates were deprotonated and transformed with a cation-exchange metathesis reaction by organic cations. This led to an improved solubility of these molecules in organic solvents, which was used for the attempted synthesis of coordination polymers and MOFs with the very redox-sensitive cations Yb<sup>2+</sup> and Sm<sup>2+</sup>.

In summary, 16 new single crystal structures were solved and refined and for three compounds structural models will be presented in this work. Nine of these structures contain potential voids and can therefore be classified as MOFs.