

Kurzzusammenfassung

Das Forschungsinteresse an metallorganischen Gerüstverbindungen ist in den letzten Jahren aufgrund ihrer strukturellen Vielseitigkeit und damit einhergehenden breitgefächerten Anwendungsmöglichkeiten stark angestiegen. Die Synthesen dieser Substanzen gehen in den meisten Fällen von kommerziell günstigen Bausteinen, wie z.B. Terephthalsäure aus. Computer-Simulationen ergaben jedoch, dass die Verwendung perhalogenierter Linker, wie beispielsweise Tetrafluorterephthalsäure, zu einer Verbesserung der Adsorptionsfähigkeit für Wasserstoffgas führen sollte. Derartige organische Linker sind in einigen Fällen nicht oder nur zu hohen Preisen kommerziell erhältlich.

Neben der Synthese von 2,3,5,6-Tetrafluorterephthalsäure wurden weitere Versuche zur Darstellung fluorierter organischer Carbonsäuren durchgeführt. Dabei wurde eine dreistufige Synthese der kommerziell nicht erhältlichen 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octafluorbiphenyl-4,4'-dicarbonsäure mit einer Gesamtausbeute von 57% entwickelt. Mit diesem Linker und dreiwertigem Neodym als Kation ist die Synthese des zweidimensionalen Koordinationspolymers $\infty [\text{Nd}_2(\text{ofBPDC})_3(\text{DMF})_4(\text{LM})_2] \cdot x \text{LM}$ gelungen. Soweit bekannt handelt es sich hierbei um das erste Koordinationspolymer mit diesem Linker.

Der Schwerpunkt dieser Dissertation lag in der Darstellung und Charakterisierung von 2,3,5,6-Tetrafluorterephthalaten. Mit diesem Linker konnte eine Vielzahl von Koordinationspolymeren mit Übergangsmetallen, Lanthanoiden, einem Alkalimetall und einer protonierten Stickstoff-Base als Kation synthetisiert werden. Neben der Untersuchung des thermischen Verhaltens der erhaltenen Substanzen konnten auch verschiedene optische Eigenschaften untersucht und charakterisiert werden. So zeigen z. B. drei Vertreter der monoklin kristallisierenden Substanzklasse $\infty [\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) im sichtbaren Bereich des Lichtes Lumineszenz. Durch Variation der Synthese gelang die Darstellung von bimetallicen Verbindungen der gleichen allgemeinen Zusammensetzung, und eröffnete somit den Zugang zu neuen, möglicherweise interessanten optischen Materialien. Die Verbindung $\infty [\text{Cu}_2(\text{tfBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2 \text{DMF}$ zeigt Pleochroismus. Eine Besonderheit stellt die Verbindung $\infty^3 [(\text{HNEt}_3)\text{Zn}_2(\text{tfBDC})_3]^-$ dar. Das dreidimensionale Gerüst trägt eine zweifach negative Ladung, wobei eine durch ein in den Hohlräumen fehlgeordnetes Triethylammonium-Kationen ausgeglichen wird. Ohne dieses Kation weist die Verbindung ein freies Volumen von nahezu 43% auf, weshalb sie sich als Speichermaterial z.B. für H_2 eignen könnte.

Abstract

Metal organic framework compounds are increasingly in the focus of research due to their structural diversity and potential applications. Most of these substances consist of building blocks, such as terephthalic acid, which are available for a reasonable price. Computer simulations provided an enhanced uptake for hydrogen gas if perhalogenated linkers like tetrafluoroterephthalic acid were used. However, fluorinated organic ligands are mostly not available or only high in price.

In addition to tetrafluoroterephthalic acid, several attempts for the syntheses of fluorinated organic carboxylic acids have been performed. A three-step synthesis for 2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorobiphenyl-4,4'-dicarboxylic acid with an overall yield of 57% was developed. By using this linker and trivalent neodymium the preparation of a two dimensional coordination polymer with the composition $\frac{2}{\infty} [\text{Nd}_2(\text{ofBPDC})_3(\text{DMF})_4(\text{LM})_2] \cdot x \text{LM}$ was successfully accomplished. To the best of knowledge this compound is the first one containing this linker.

The main focus of this dissertation have been the syntheses and characterization of new 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalates. In this respect a huge number of new compounds could be obtained by combining this linker with transition metals, lanthanides, one alkali metal and one protonated N-donor ligand. Apart from thermal properties several optical features have been investigated. Three examples of the substance class $\frac{2}{\infty} [\text{Ln}(\text{tfBDC})(\text{NO}_3)(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) exhibit luminescence in the visible area of light. A small change of syntheses yielded in bimetallic variants with the same general composition. This opens the access to new materials with possibly tunable emission properties.

The compound $\frac{2}{\infty} [\text{Cu}_2(\text{tfBDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot 2 \text{DMF}$ shows pleochroism. A special case is presented by $\frac{3}{\infty} [(\text{HNEt}_3)\text{Zn}_2(\text{tfBDC})_3]^-$. This three dimensional metalorganic framework is negatively double-charged. This charge is partially compensated by one triethylammonium cation which is highly disordered. Without this cation the pores of this substance are ingesting a free volume of approximately 43%. Therefore this compound could be a promising candidate for a porous material with storage properties.