

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung neuer ultradünner Filme und Trennmembranen aus Koordinationspolymeren für die selektive Stofftrennung unter Diffusions- und Elektrodialysebedingungen.

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Synthese und Charakterisierung neuer polytopischer Liganden, die durch radikalische bzw. kontrollierte radikalische Copolymerisation hergestellt wurden. Die polytopische Liganden bestehen aus **Poly-NIPAM** bzw. **Polystyrol** mit ligandenhaltigen **TPY**- bzw. **BIP**-Gruppen in den Seitenketten. Die Fähigkeit der Liganden zur Komplexbildung mit divalenten Metallionen wie Zn^{2+} und Cu^{2+} wurde zuerst mit Hilfe der UV/Vis-Titration in Lösung nachgewiesen. Des Weiteren gelang es unter Ausnutzung koordinativer Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Ligandenmolekülen ultradünne Filme aus Koordinationspolymernetzwerken mittels Schicht-für-Schicht-Adsorption auf festen Substraten aufzubauen. Der Multischichtaufbau wurde außerdem mit Hilfe der Quarzmikrowaage untersucht. UV/Vis-spektroskopisch sowie durch QCM-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Metallionen mit wässriger Na_2SO_4 -Lösung aus den Filmen ausgewaschen und durch erneutes Eintauchen in die Metallsalzlösung wieder eingebaut werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Herstellung und Charakterisierung der Koordinationspolymermembranen beschrieben. Sie wurden durch eine koordinative Schicht-für-Schicht-Adsorption von zweiwertigen Metallionen und polytopischen Liganden auf einer porösen PAN/PET-Trägermembran hergestellt. Der Transport verschiedener Alkali- und Erdalkalimetallchloride in wässriger und alkoholischer Lösung wurde unter Bedingungen der Diffusionsdialyse studiert. Es konnte gezeigt werden, dass bei allen untersuchten Trennmembranen ein größen- und ladungsselektiver Stofftransport erfolgte. Zn-**P2b**-Membran zeigte einen maximalen Trennfaktor $\alpha(NaCl/BaCl_2)$ von 4,2. Außerdem zeigte sich, dass die Permeationsraten durch die Membran mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels abnahmen. Zusätzliche Untersuchungen ergaben, dass auch der Transport ungeladener organischer Moleküle wie Naphthalin, Perylen und Pyren größenselektiv erfolgt. Für die Zn-**P2b**-Membran wurde ein maximaler Trennfaktor $\alpha(Np/Pe)$ von 4,8 gefunden.

Der Transport wässriger Lösungen von $MgCl_2$, $NaCl$ und Na_2SO_4 wurde auch unter Elektrodialysebedingungen untersucht. Hierzu wurden kommerzielle Anionen- und

Kationenaustauschermembranen mit den Koordinationspolymeren beschichtet. Mit allen untersuchten Membranen gelang eine Ionentrennung. Der höchste Trennfaktor $\alpha(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$ von 3,6 trat bei der Zn-**P2b**-Membran auf.

Abstract

The present work is concerned with synthesis and characterization of ultrathin films and separation membranes from coordination polymers for selective material separation under diffusion and electro dialysis conditions.

The first part of the work deals with synthesis and characterization of new polytopic ligands, which are produced via free radical or controlled radical copolymerization. The polytopic ligands consist of **poly-NIPAM** or **polystyrene** with **TPY** or **BIP** ligands in the side chains. First, the ability of ligands to form complexes with divalent metal ions such as Zn^{2+} and Cu^{2+} was proven using UV/Vis-titration in solution. Furthermore, by utilizing coordinative interactions between metal ions and ligand groups, ultrathin films of coordination polymer networks were successfully built up on solid substrates by means of layer-by-layer adsorption. Moreover, the multilayer built-up was analyzed via the quartz crystal microbalance. UV/Vis spectroscopy and QCM measurements demonstrated that metal ions can be leached out from the films upon treatment with aqueous Na_2SO_4 solution, and that the metal ions can be incorporated again upon immersion in the metal salt solution.

In the second part of the work the preparation and characterization of coordination polymer membranes is described. They were prepared through coordinative layer-by-layer adsorption of bivalent metal ions and polytopic ligands on a porous PAN/PET support membrane. The transport of various alkali and alkaline earth metal chlorides in aqueous and alcoholic solution was studied under conditions of diffusion dialysis. For all separation membranes a size- and charge-selective mass transfer could be demonstrated. The **Zn-P2b** membrane showed a maximum separation factor $\alpha(NaCl/BaCl_2)$ of 3.8. It was also found that the permeation rates decreased with decreasing polarity of the solvent. Additional studies showed that the transport of uncharged organic molecules such as naphthalene, perylene and pyrene is also size-selective. For the **Zn-P2b** membrane, a maximum separation factor $\alpha(Np/Pe)$ of 4.8 was found.

The transport of $MgCl_2$, $NaCl$, and Na_2SO_4 in aqueous solutions was also investigated under conditions of electro dialysis. For this purpose, commercial anion and cation exchange membrane were coated with coordination polymer multilayers. For all exami-

ned membranes ion separation was successful. The highest separation factor $\alpha(\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4)$ of 3.6 was found for the Zn-**P2b** membrane.