

**Multifunktionale Kompositmaterialien
auf Basis lanthanidhaltiger Verbindungen mit
lumineszierenden Nanopartikeln und
superparamagnetischen Mikropartikeln**



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

M. Sc. Tobias Wehner

aus Fulda

Würzburg 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel

„Multifunktionale Kompositmaterialien auf Basis lanthanidhaltiger Verbindungen mit lumineszierenden Nanopartikeln und superparamagnetischen Mikropartikeln“

selbstständig angefertigt, übernommene Inhalte eindeutig gekennzeichnet und die Regeln der Universität Würzburg über gute wissenschaftliche Praxis eingehalten habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich die Gelegenheit zum Promotionsvorhaben nicht kommerziell vermittelt bekommen und insbesondere nicht eine Person oder Organisation eingeschaltet habe, die gegen Entgelt Betreuerinnen bzw. Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht.

Ich habe früher außer den mit dem Promotionsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Die eingereichte und oben genannte Dissertation habe ich weder vollständig noch teilweise schon einmal einer anderen Fakultät mit dem Ziel einen akademischen Grad zu erwerben vorgelegt.

Würzburg, den

Tobias Wehner

*„It's common for people to believe, everything happens for a reason.
I'm sorry that's false and it's poison.
But even if there is no purpose to the things that you have gone through,
An ordeal can reveal an airfield.“*

Enter Shikari, Airfield

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation unter seiner Leitung anfertigen zu dürfen und für seine fachliche Betreuung während der Arbeit. Des Weiteren möchte ich mich für das interessante Forschungsthema und die Freiheit, die er mir bei dessen Bearbeitung gewährt hat, herzlich bedanken.

Meinem Zweitgutachter sowie meinem Drittprüfer, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht bekannt sind, danke ich für die Bereitschaft, sich als Korreferent bzw. als Prüfer bei meinem Promotionskolloquium zur Verfügung zu stellen.

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Claus Feldmann und Dr. Joachim Heck (KIT Karlsruhe) für eine erfolgreiche Kooperation auf dem Themengebiet der zirconylbasierten, lumineszierenden Nanopartikel, für die Synthese der unterschiedlichen Partikel sowie für das Durchführen verschiedener analytischer Messungen (REM, EDX, DLS).

Bei Prof. Dr. Gerhard Sextl, Dr. Karl Mandel, Michael Schneider und Tim Granath (Fraunhofer ISC Würzburg) bedanke ich mich ebenfalls für die erfolgreiche Kooperation im Bereich der superparamagnetischen Magnetitpartikel. Hierbei möchte ich mich für die Synthese der sphärischen sowie der anisotropen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel sowie für die durchgeführten REM/EDX-Untersuchungen und Messungen der Magnetisierung bedanken.

Bei Prof. Dr. Nicolas Vogel und Marcel Rey (Universität Erlangen) bedanke ich mich für die Kooperation auf dem Gebiet der anisotropen Magnetit-Mikrostäbchen und für die Durchführung der verschiedenen Messungen zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Partikel.

Ich bedanke mich bei Dr. Tessa Lühmann (AK Prof. Dr. Dr. Lorenz Meinel, Universität Würzburg) für die Durchführung der fluoreszenzmikroskopischen Messungen.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dr. Jens-Christoph Rybak bedanken, der mich in seiner Zeit als Postdoc bei der Durchführung pulverdiffraktometrischer Messungen sowie bei der Wartung des Diffraktometers stets mit kompetentem Rat unterstützt hat.

Bei den Mitarbeitern des Instituts für anorganische Chemie bedanke ich mich für die Hilfestellung bei technischen Problemen und für die Übernahme von Messtätigkeiten.

Meinen Bacheloranden und F-Praktikanten Martin Meyer, Ilona Paulus, Marcel Seuffert, Johanna Terfrüchte, Jens Sorg und Florian Pfeuffer, die alle nicht unwesentlich am Erfolg dieser Arbeit beteiligt sind, möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit danken.

Bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Müller-Buschbaums bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die Hilfestellung bei meiner Arbeit und für die Durchführung aller möglicher Messungen.

Neben eurer Tätigkeit als Messaffchen und neben eurer fachlichen Unterstützung sind mir viele von euch im Laufe der Jahre vor allem als gute Freunde ans Herz gewachsen. Mit euch habe ich eine Herde gefunden, die mich über die Arbeit und über meine Doktorandenzeit hinaus noch lange begleiten wird und dafür bin ich unglaublich dankbar. Dank euch werde ich meine Zeit in dem Laden hier rückblickend in guter Erinnerung behalten und möchte sie nicht mehr missen. Daher bedanke ich mich von Herzen bei...

...Dr. Larissa Meyer, die mir zunächst als Mentorin am Pulverdiffraktometer zur Seite stand und mittlerweile zu einer unglaublich guten Freundin geworden ist, die immer für mich da ist und auf die ich mich jederzeit verlassen kann.

...unseren AK-Königinnen Dr. Nicole Dannenbauer und Dr. Franziska Brede, die den Laden hier immer auf Vordermann gehalten haben und schon für mehrere unvergessliche Wochenenden im Raum München als Gastgeber fungiert haben.

...Sven Zottnick und Thomas Schäfer für jede Menge abendliche und Wochenend-Aktivitäten jenseits der Arbeit wie Serienabende, Stadion- und Konzertbesuche, Whisky Tastings, das ein oder andere „schnelle Bier“ und vieles mehr.

...unseren AK-Frischlingen Friedrich Mühlbach, Jens Sorg, Dominik Heuler und Marcel Seuffert für eine schöne Zeit im Männer-AK mit jeder Menge Spaß, Unterhaltung und vielleicht manchmal etwas zu viel Körperkontakt.

Mein Dank gilt außerdem all meinen weiteren Freunden für ihre moralische Unterstützung und für die dringend benötigte Ablenkung vom Promotionsstudium.

Abschließend möchte ich besonders bei meinen Eltern und meinen Geschwistern für die seit vielen Jahren andauernde persönliche und finanzielle Unterstützung bedanken, ohne die mein Studium und meine Promotion nie möglich gewesen wären.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst die Synthese und Charakterisierung 23 neuartiger, multifunktionaler Kompositmaterialien basierend auf lanthanidhaltigen Verbindungen sowie verschiedenen Nano- und Mikropartikeln.

Die dargestellten Materialien konnten als Core/Shell-Systeme mit einem nano- bzw. mikropartikelhaltigen Kern und einer lanthanidhaltigen Hülle charakterisiert werden und vereinen aufgrund ihres Kompositcharakters die spezifischen Eigenschaften der Einzelkomponenten wie Lumineszenz, Superparamagnetismus oder Reflexionseigenschaften miteinander.

Zur Synthese multifunktionaler, lumineszierender Materialien wurden zirconylbasierte, lumineszierende Nanopartikel mit Lanthanidchloriden und lanthanidhaltigen MOFs funktionalisiert. Die Kompositsysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (FMN = Flavinmononukleotid, Ln = Y, Sc, La, Eu, Tb, Ho) ermöglichen eine Modifizierung der Lumineszenzeigenschaften der Materialien abhängig von der Reaktionstemperatur sowie dem verwendeten Selten-Erd-Ion. Durch Variation der Nanopartikelkomponente konnte mittels der Komposite $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{MFP})$ (MFP = Methylfluoresceinphosphat) ein zusätzlicher solvatochromer Effekt der Systeme eingeführt werden, während das Kompositmaterial $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (RP = Resorufinphosphat) eine andere Chromatizität zugänglich macht.

Durch Modifizierung von $ZrO(\text{FMN})$ - und $ZrO(\text{MFP})$ -Nanopartikeln mit $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BDC^{2-} = Benzol-1,4-dicarboxylat) wurden Kompositmaterialien dargestellt, die zwei Lumineszenzprozesse mit unterschiedlicher Chromatizität und unterschiedlicher Anregbarkeit miteinander kombinieren und somit eine reversible Schaltbarkeit zwischen beiden Prozessen durch Variation der Anregungswellenlänge ermöglichen.

Zur Synthese luminomagnetischer Materialien wurden superparamagnetische $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel mit einer Vielzahl lanthanidhaltiger MOFs, die sich hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften und ihrer Stabilität gegenüber Luft und Wasser unterscheiden, modifiziert. Als MOFs wurden hierbei $2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Bipy = 4,4'-Bipyridin, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Er), $3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, $3[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (Im = Imidazolat) und $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Die Variation der zur Funktionalisierung verwendeten Komponente oder eine Kombination mehrerer MOFs ermöglicht eine Anpassung der Lumineszenz der Kompositmaterialien innerhalb des kompletten sichtbaren Spektralbereichs sowie im NIR-Bereich.

Die dargestellten luminomagnetische Kompositmaterialien mit wasserempfindlichen MOFs können zur Detektion von Wasser in verschiedenen organischen Lösungsmitteln verwendet werden und stellen somit eine mobile und einfach anwendbare Alternative zur Karl-Fischer-Titration mit einer vergleichbaren Sensitivität dar. So eignen sich die Kompositsysteme $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ und $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ als optische *turn-off*-Sensoren, während das Komposit $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ als ratiometrischer Sensor verwendet werden kann.

Als Alternative zu sphärischen Partikeln wurden auch anisotrope, stäbchenförmige $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel mittels $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ modifiziert. Das resultierende Kompositmaterial vereint die isotropen Lumineszenzeigenschaften der MOF-Hülle mit der anisotropen Reflexion von sichtbarem Licht der. Durch die Wahl der Anregungswellenlänge und Richtung eines externen Magnetfelds wird eine stufenlose und reversible Schaltbarkeit zwischen isotropen und anisotropen Eigenschaften ermöglicht.

Durch mechanochemische Umsetzung der MOF-Edukte $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) und 4,4'-Bipyridin konnte eine Vielzahl von literaturbekannten lanthanidhaltigen Komplexen und Koordinationspolymeren mittels einer neuen und zeiteffizienten Syntheseroute dargestellt werden. Hierbei kann die Verknüpfungsdimension der resultierenden Produkte abhängig von verschiedenen Reaktionsparametern, die den Energieeintrags der Kugelmühle beeinflussen, gesteuert werden.

Abstract

The thesis at hand deals with the synthesis and characterization of 23 novel multifunctional composite materials that are based on lanthanide containing compounds as well as different nano- and microparticles.

The synthesized compounds can be described as core/shell systems with a nanoparticle and microparticle containing core, respectively, and a lanthanide containing shell. Due to their composite character, the materials combine the specific properties of their single constituents such as luminescence, superparamagnetism or reflection properties.

For the synthesis of multifunctional luminescent materials, zirconyl containing, luminescent nanoparticles were modified with lanthanide chlorides as well as lanthanide containing MOFs. The composite materials $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (FMN = flavin mononucleotide, Ln = Y, Sc, La, Eu, Tb, Ho) enable a modification of the materials' luminescence properties in dependence on the reaction temperature and the particular rare earth ion. Variation of the nanoparticle component leads on the one hand to formation of the system $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{MFP})$ (MFP = methylfluorescein phosphate), which exhibits a strong solvatochromic effect, and on the other hand to the composite $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (RP = resorufin phosphate), which makes another chromaticity of the luminescence accessible.

The modification of $ZrO(\text{FMN})$ and $ZrO(\text{MFP})$ nanoparticles with $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BDC^{2-} = benzene-1,4-dicarboxylate) results in composite materials that combine two luminescence processes with a different chromaticity and a diverse excitation range. Therefore, a continuous and reversible switching between both processes can be executed by variation of the excitation wavelength.

For the synthesis of luminomagnetic materials, superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ microparticles were modified with a variety of lanthanide containing MOFs that differ in terms of their luminescence properties and their water and air stability. For this purpose, the MOFs $2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Bipy = 4,4'-Bipyridine, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Er), $3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, $3[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (Im⁻ = imidazolate) and $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were employed for microparticle functionalization. By variation of the selected MOF or a combination of two different compounds, the luminescence properties of the composite materials could be adjusted in the whole visible spectral region as well as in the NIR region.

The synthesized luminomagnetic composite materials with water sensitive MOFs can be applied for the detection of water in various organic solvents. Therefore, such composites can be used as alternative to the Karl-Fischer titration that is easy applicable, mobile and exhibits similar detection limits. The composite materials $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ and $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}, \text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ can be deployed as optical turn-off sensors, while the composite system $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ is suitable for a ratiometric determination of the water content.

As alternative to spherical particles, anisotropic rod-like Fe_3O_4/SiO_2 microparticles were functionalized with $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The resulting composite material combines the isotropic luminescence of the MOF shell with the anisotropic reflection of visible light of the microparticle component. A continuous and reversible switching between both optical properties is enabled by the variation of the excitation wavelength and the direction of an external magnetic field.

The mechanochemical reaction of the MOF precursors $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) and 4,4'-bipyridine leads to a variety of lanthanide containing complexes and coordination polymers that have already been reported in literature. Thus, a novel and time efficient synthesis route could be described for an alternative preparation of these compounds. The dimensionality of the resulting substances can be influenced in dependence on different reaction parameters that have an influence on the application of energy by the ball mill.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeiner Teil.....	7
2.1	<i>Darstellung von nano- und mikropartikulären MOF-haltigen Kompositmaterialien</i>	<i>7</i>
2.2	<i>Lumineszierende lanthanidhaltige MOFs.....</i>	<i>9</i>
2.3	<i>Grundlegende photophysikalische Prozesse in lanthanidhaltigen MOFs und Koordinationspolymeren.....</i>	<i>12</i>
2.4	<i>Lumineszierende zirconylbasierte anorganisch-organische Hybridnanopartikel.....</i>	<i>17</i>
2.5	<i>Sensormechanismen in organischen Fluorophoren.....</i>	<i>19</i>
2.6	<i>Superparamagnetische Fe₃O₄/SiO₂-Kompositmikropartikel.....</i>	<i>21</i>
2.7	<i>Superparamagnetismus.....</i>	<i>23</i>
2.8	<i>Übersicht über Arbeitsmethoden und analytische Methoden.....</i>	<i>26</i>
3	Lumineszierende Kompositmaterialien auf Basis zirconylhaltiger Nanopartikel.....	28
3.1	<i>Modifizierung von zirconylhaltigen Nanopartikeln mit Lanthanidtrichloriden</i>	<i>28</i>
3.1.1	Nanokomposite mit temperaturabhängiger Chromatizitätsverschiebung basierend auf ZrO(FMN).....	31
3.1.1.1	Photolumineszenzeigenschaften von LnCl ₃ @ZrO(FMN) (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)).....	32
3.1.1.2	Charakterisierung der Dispersionen und Fällungsprodukte von LnCl ₃ @ZrO(FMN) (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)).....	44
3.1.2	Nanokomposite mit solvatochromer Lumineszenz auf Basis von ZrO(MFP)	53
3.1.2.1	Photolumineszenzeigenschaften von LnCl ₃ @ZrO(MFP) (Ln = La (7), Eu (8), Ho (9))	54
3.1.3	Nanokomposite mit temperatur- und pH-abhängiger Chromatizitätsverschiebung basierend auf ZrO(RP)	60
3.1.3.1	Photolumineszenzeigenschaften von YCl ₃ @ZrO(RP) (10).....	60
3.1.3.2	Charakterisierung der Dispersion von YCl ₃ @ZrO(RP) (10)	63
3.1.3.3	ZrO(RP)-Nanopartikel als pH-Sensor.....	65
3.2	<i>Modifizierung von zirconylhaltigen Nanopartikeln mit lanthanidhaltigen MOFs.....</i>	<i>70</i>
3.2.1	Nanokomposite mit schaltbarer Lumineszenz basierend auf ZrO(FMN) und $\text{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (<i>EuBDC</i>).....	72
3.2.1.1	Photolumineszenzeigenschaften von <i>EuBDC</i> @ZrO(FMN) (11)	73
3.2.1.2	Charakterisierung der Dispersion von <i>EuBDC</i> @ZrO(FMN) (11).....	76

3.2.2 Nanokomposite mit schaltbarer Lumineszenz basierend auf ZrO(MFP) und $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ (<i>EuBDC</i>)	80
3.2.2.1 Photolumineszenzeigenschaften von <i>EuBDC@ZrO(MFP)</i> (12)	80
3.2.2.2 Charakterisierung der Dispersion von <i>EuBDC@ZrO(MFP)</i> (12)	86
3.2.3 Umsetzung von ZrO(FMN) und ZrO(MFP) mit lumineszierenden Ln-N-MOFs	88
4 Luminomagnetische Kompositmaterialien auf Basis superparamagnetischer $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$-Mikropartikel	91
4.1 Modifizierung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$-Mikropartikeln mit lanthanidhaltigen MOFs	91
4.1.1 Mikrokomposite mit Lumineszenz durch 4 <i>f</i> -4 <i>f</i> -Übergänge basierend auf $\text{[Ln}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_3\text{]}\cdot\text{2Bipy}$ (<i>LnBipy</i> , Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Er)	95
4.1.1.1 Synthesemethoden zur Darstellung von <i>LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂</i> (Ln = Eu (13), Tb (14))	96
4.1.1.2 Weitere Charakterisierung der Kompositsysteme <i>LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂</i> (Ln = Eu (13), Tb (14))	100
4.1.1.3 Charakterisierung der Kompositsysteme <i>LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂</i> (Ln = Nd (15), Sm (16), Er (17))	107
4.1.2 Mikrokomposite mit Lumineszenz durch 4 <i>f</i> -5 <i>d</i> - bzw. 5 <i>d</i> -4 <i>f</i> -Übergänge basierend auf $\text{[Eu(Im)}_2\text{)]}$ (<i>EuIm</i>) sowie $\text{[Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{)]}$ (<i>BaEuIm</i>)	112
4.1.2.1 Charakterisierung der Kompositsysteme <i>EuIm@Fe₃O₄/SiO₂</i> (18) und <i>BaEuIm@Fe₃O₄/SiO₂</i> (19)	113
4.1.3 Mikrokomposite mit hoher Luft- und Feuchtigkeitsstabilität basierend auf $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ (<i>EuBDC</i>)	118
4.1.3.1 Charakterisierung des Kompositsystem <i>EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂</i> (20)	119
4.1.4 Mikrokomposite mit zwei MOFs unterschiedlicher Chromatizität basierend auf $\text{[Ln}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_3\text{]}\cdot\text{2Bipy}$ (<i>LnBipy</i> , Ln = Eu, Tb) und $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ (<i>EuBDC</i>)	123
4.1.4.1 Charakterisierung der Kompositsysteme <i>EuBipy, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂</i> (21) und <i>EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂</i> (22)	123
4.2 Wassersensorik von luminomagnetischen Kompositsystemen	132
4.2.1 <i>EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂</i> (13) als optischer <i>turn-off</i> -Sensor	135
4.2.2 Kompositmaterialien mit zwei MOFs unterschiedlicher Chromatizität als Sensoren..	142
4.2.2.1 <i>EuBipy, TbBipy@Fe₃O₄</i> (21) als optischer <i>turn-off</i> -Sensor	143
4.2.2.2 <i>EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄</i> (22) als ratiometrischer Sensor	144
4.3 Optisch schaltbare Kompositmaterialien basierend auf $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$-Mikrostäbchen und $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$	148
4.3.1 Charakterisierung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen	150
4.3.2 Charakterisierung der Komposit- <i>EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂</i> -Mikrostäbchen (23)	153

4.4 Mechanochemisches Verhalten der MOF-Edukte $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ (Ln = Eu, Ho) und 4,4'-Bipyridin.....	159
4.4.1 Solvensfreie mechanochemische Umsetzung von $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ (Ln = Eu, Ho) mit 4,4'-Bipyridin	162
4.4.2 Solvensassistierte mechanochemische Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ mit 4,4'-Bipyridin	171
5 Zusammenfassung der Ergebnisse	178
6 Anhang.....	182
6.1 Analytische Methoden.....	182
6.2 Allgemeine Arbeitsmethoden	193
6.3 Verwendete Chemikalien, Geräte und Software	196
6.4 Synthesevorschriften und Analyseergebnisse.....	200
6.4.1 Synthese der Kompositpartikel-Edukte.....	200
6.4.2 Synthese der Kompositmaterialien	203
6.5 Zusätzliche analytische Untersuchungen.....	216
6.5.1 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6))	216
6.5.2 Ergänzende Analytik des Kompositsystems $\text{EuBDC}@ZrO(\text{FMN})$ (11).....	224
6.5.3 Ergänzende Analytik des Kompositsystems $\text{EuBDC}@ZrO(\text{MFP})$ (12)	225
6.5.4 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (Ln = Eu (13), Tb (14), Nd (15), Sm (16), Er (17))	226
6.5.5 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme $\text{EuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (18), $\text{BaEuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (19) und $\text{EuBDC}@Fe_3O_4/SiO_2$ (20)	228
6.5.6 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme $\text{EuBipy}, \text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (21) und $\text{EuBDC}, \text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (22)	229
7 Literaturverzeichnis.....	231
8 Publikationsliste und Tagungsbeiträge.....	242

1 Einleitung

Kompositmaterialien spielen eine wichtige Rolle in den unterschiedlichsten Industriezweigen und besitzen die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten. Als Kompositmaterialien bezeichnet man im Allgemeinen Stoffe, die aus unterschiedlichen Materialien zusammengesetzt sind und somit die chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Ausgangskomponenten miteinander kombinieren.¹⁻² Oft ist einer der Bestandteile ein hartes, starres Material, das in eine Matrix eines weicheren Stoffes eingebettet ist. Während einige Kompositmaterialien in der Natur in Tieren und Pflanzen vorkommen (z.B. Holz, Baumwolle, Knochen, Zähne), wird eine Vielzahl von Verbundwerkstoffen industriell gefertigt.¹⁻⁴ So sind u. a. Beton,⁵⁻⁶ Spanplatten,⁷ faserverstärkte Kunststoffe wie Fiberglas,⁸⁻⁹ oder Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe¹⁰ gängige Beispiele für Komposite aus dem alltäglichen Leben.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Werkstoffen ermöglichen Kompositmaterialien durch gezielte Kombination der Eigenschaften der Ausgangsstoffe die Herstellung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften für verschiedenste Anforderungsprofile. So lassen sich durch Wahl geeigneter Ausgangsmaterialien strukturelle, mechanische Eigenschaften wie Beanspruchbarkeit, Festigkeit oder Bruchzähigkeit¹¹⁻¹⁴ mit nicht-strukturellen Eigenschaften wie elektrischer¹⁵⁻¹⁷ oder thermischer Leitfähigkeit,¹⁸⁻²⁰ Sensoreigenschaften,²¹⁻²³ Lumineszenzeigenschaften,²⁴⁻²⁷ Energiespeicherfähigkeit,^{18,28-30} elektromagnetischer Abschirmung,³¹⁻³³ Magnetismus^{26,34-36} oder biologischer Abbaubarkeit³⁷⁻³⁹ kombinieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen multifunktionale Kompositmaterialien, die unter anderem Lumineszenz als charakteristische Eigenschaft aufweisen, synthetisiert werden. Als Ausgangskomponente wurden hierbei lanthanidhaltige metall-organische Gerüstverbindungen (*metal organic frameworks*, MOFs) und Koordinationspolymere (*coordination polymers*, CPs) eingesetzt, die abhängig von ihrer Zusammensetzung intensive Lumineszenzeigenschaften besitzen können. Sowohl MOFs als auch CPs gehören zur Klasse der anorganisch-organischen Hybridmaterialien. Als Koordinationspolymere bezeichnet man Koordinationsverbindungen mit sich wiederholenden Einheiten, die in einer, zwei oder drei Dimensionen miteinander verknüpft werden. MOFs stellen eine Untergruppe von CPs dar und beschreiben Netzwerke, die potentiell Kavitäten besitzen können und aus Metallionen oder -clustern und organischen Linkern bestehen.⁴⁰ Als Linker eignen sich organische Moleküle mit mindestens zwei Donorfunktionalitäten wie stickstoffhal-

tige Heteroaromaten oder di- und trivalente Carboxylate. Die Variation der anorganischen und organischen Einheit ermöglicht dabei eine Anpassung der Struktur und Eigenschaften der resultierenden Koordinationspolymere nach einem Baukastenprinzip.⁴¹⁻⁴⁵ Aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Komponenten besitzen MOFs die unterschiedlichsten Eigenschaften wie eine große innere Oberfläche,⁴⁶⁻⁴⁹ Porosität⁵⁰⁻⁵⁵ oder Magnetismus.⁵⁶⁻⁵⁸ Daraus ergibt sich ein breitgefächertes Feld an Applikationsmöglichkeiten – beispielsweise als Gasspeicher,^{51,54,59-62} *Drug-Delivery*-Systeme,⁶³⁻⁶⁶ Katalysatoren,⁶⁷⁻⁷⁰ oder in der Elektronik.⁷¹⁻⁷⁵

In dieser Arbeit wurden MOFs primär auf Basis ihrer Lumineszenzeigenschaften, die sich vom sichtbaren Spektralbereich bis in den NIR-Bereich erstrecken können, als Ausgangskomponente für multifunktionale Kompositpartikel ausgewählt.⁷⁶⁻⁸⁰ Aufgrund dieser Charakteristika können MOFs als Leuchtstoffe, Sensoren oder in optischen Vorrichtungen eingesetzt werden.⁸⁰⁻⁹¹ Infolge des Hybridcharakters von MOFs können die Lumineszenzeigenschaften dabei durch die Fluoreszenz oder Phosphoreszenz des Liganden,⁹²⁻⁹⁵ Charge-Transfer-Prozesse,⁹⁶⁻⁹⁹ metallzentrierte Lumineszenz^{78,100-103} oder in das Wirtsgitter eingelagerte Gastmoleküle^{79,104-107} hervorgerufen werden. Bei MOFs, die Ln³⁺-Ionen als Metallzentren aufweisen, erfolgt die Lumineszenz häufig über die Anregung des Liganden, der als *Sensitizer* fungiert und im Rahmen eines sogenannten Antenneneffekts die Energie auf das Metallzentrum überträgt, welches anschließend unter Emission eines Photons in den Grundzustand relaxiert.¹⁰⁸⁻¹¹⁴ Eine detaillierte Beschreibung der Lumineszenzprozesse in Ln-haltigen MOFs erfolgt in Kapitel 2.3.

Als zweite Ausgangskomponente zur Synthese multifunktionaler Kompositmaterialien wurden in dieser Dissertation neben lumineszierenden MOFs verschiedene Nano- oder Mikrokomposite eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Kompositmaterialien, die auf Nano- bzw. Mikropartikeln basieren und ebenfalls die spezifischen Eigenschaften mehrerer Komponenten miteinander vereinen.

Durch die Kombination geeigneter Ausgangskomponenten lassen sich beispielsweise Nanokomposite generieren, die Lumineszenzeigenschaften besitzen und dabei eine hohe Biokompatibilität aufweisen. Solche lumineszierenden Nanomaterialien werden in der Biomedizin als Marker in optischen Bildgebungsverfahren wie Positronen-Emissionstomographie,¹¹⁵⁻¹¹⁶ Magnetresonanztomographie,¹¹⁷⁻¹¹⁸ Röntgentomographie^{117,119-120} und Lumineszenz-*Imaging*¹²¹⁻¹²² verwendet. Sie eignen sich folglich für diverse Anwendungsmöglichkeiten in der medizinischen Diagnostik, die von nicht-invasiver Ganzkörper-

perdiagnostik bis zu *in-vivo*-Untersuchungen einzelner Organe und Zellen reichen können.¹²³⁻¹²⁷ Lumineszierende Nanopartikel lassen sich dabei in Halbleiter-Quantenpunkte wie CdSe@ZnS,¹²⁸⁻¹³² metall-dotierte Festkörper (z. B. LaF₃:Ce³⁺/Tb³⁺@Glucose)¹³³⁻¹³⁷ und anorganisch-organische Hybridleuchtstoffe wie das in dieser Arbeit verwendete ZrO(FMN) (FMN = Flavinmononukleotid)¹³⁸⁻¹⁴³ unterteilen. Detaillierte Informationen zu den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln finden sich in Kapitel 2.4.

Neben lumineszierenden Kompositmaterialien besitzen auch magnetische Kompositpartikel eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten und erfahren daher ein stetig wachsendes Forschungsinteresse.³⁴⁻³⁶ Auf Basis der magnetischen Eigenschaften lassen sich u. a. Multiferroika, die sowohl ferromagnetische als auch ferroelektrische Eigenschaften miteinander kombinieren, darstellen. Dies kann in Form von epitaxialen Dünnschicht-Heterostrukturen geschehen.¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ Beispielsweise können die magnetischen Eigenschaften eines Films von La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ auf einem BaTiO₃-Substrat modifiziert werden, indem eine temperaturinduzierte Phasenumwandlung des Substrats herbeigeführt wird.¹⁴⁶ Alternativ ermöglicht die Beschichtung piezoelektrischer Materialien mit ferromagnetischen Filmen die Kontrolle der Magnetisierung des Films durch Anlegen einer Spannung an das Piezoelektrikum (z. B. CoPd@Pb(Zr,Ti)O₃).¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ Auch weichmagnetische Kompositmaterialien stellen eine Möglichkeit zur Kombination magnetischer und elektrischer Eigenschaften dar und finden vielseitige Anwendungsmöglichkeiten in der Elektrotechnik, z. B. in Motoren oder Transformatoren.^{35,150-151} Unter weichmagnetischen Kompositen versteht man ferromagnetische Partikel, die von einem elektrisch isolierenden Film umgeben sind. Dieser Aufbau lässt sich beispielsweise für verschiedene Fe-Si-¹⁵²⁻¹⁵⁴ oder Fe-Ni-Gemische realisieren.¹⁵⁵⁻¹⁵⁷

Weiterhin besitzen magnetische Kompositpartikel eine Vielzahl medizinischer Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise als *Drug-Delivery-Systeme*,¹⁵⁸⁻¹⁶¹ zur Zelltherapie^{158,162-164} oder in der Diagnostik.^{36,165-167} Außerdem lassen sie sich aufgrund ihrer leichten Separierbarkeit zur Bioseparation bestimmter Moleküle (z. B. Proteine)^{159,168-170} sowie zur Abtrennung von Schwermetall-Ionen¹⁷¹⁻¹⁷⁷ einsetzen. Für letztere Anwendung eignen sich die in der vorliegenden Arbeit verwendeten superparamagnetischen Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikel, die in Kapitel 2.6 hinsichtlich ihrer Struktur, Synthese und Eigenschaften näher erläutert werden.

Zur Synthese multifunktionaler Kompositmaterialien sollen im Rahmen dieser Arbeit lumineszierende lanthanidhaltige Verbindungen durch Kombination mit Kompositpar-

tikeln, die Lumineszenz oder Magnetismus als signifikantes Charakteristikum aufweisen, zusätzlich modifiziert werden. Als Komposite zur Funktionalisierung der lanthanidhaltigen Komponente wurden dabei einerseits magnetische $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel eingesetzt, die durch die Modifizierung mittels einer Silicathülle eine mögliche Anbindungsstelle für elektrophile Lanthanidionen besitzen.¹⁷⁷⁻¹⁸¹ Andererseits wurden zirconylbasierte, lumineszierende Nanopartikel verwendet, die durch verschiedene nukleophile funktionelle Gruppen ebenfalls potentiell zur Anbindung an lanthanidhaltige Verbindungen geeignet sind.¹⁴⁰⁻¹⁴¹

Für die makroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten und aus MOFs bzw. CPs sowie Mikro- bzw. Nanopartikeln zusammengesetzten Kompositmaterialien kann entweder eine Komponente oder eine Kombination beider Komponenten ausschlaggebend sein. So sind sowohl Ln-haltige MOFs als auch lumineszierende Nanopartikel in der Lage, ihre Lumineszenzeigenschaften bei Anbindung an bestimmte Zielmoleküle zu ändern,^{85-87,182-184} wodurch sich Applikationsmöglichkeiten derartiger Kompositmaterialien als optische Sensoren ergeben. Beide Ausgangskomponenten können dabei zur Detektion der unterschiedlichsten Analyten wie Lösungsmittel,¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ Gase,^{91,190-193} Metall-Kationen,¹⁹⁴⁻¹⁹⁸ aber auch physikalischer Parameter wie pH-Wert^{184,199-201} oder Temperatur²⁰²⁻²⁰⁴ dienen. Bei Kontakt zwischen Sensor und Zielmolekül kommt es zu einer spezifischen Wechselwirkung beider Komponenten, die eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften des Luminophors bewirkt. Diese Lumineszenzänderung kann sich dabei in einer Steigerung (*turn-on*-Effekt)^{101,205-207} oder einer Abschwächung (*turn-off*-Effekt)^{195,208-209} der Emissionsintensität, die zu einem kompletten Auslöschen (*Quenching*) der Lumineszenz führen kann, äußern. Bei anderen Sensortypen dagegen erfolgt die Änderung der Lumineszenz nicht über eine Intensitätsänderung, sondern über eine Verschiebung der Chromatizität, die durch eine Änderung der energetischen Lage von Grundzustand oder angeregtem Zustand des Fluorophors hervorgerufen wird.^{202,210-212} Eine detaillierte Beschreibung der genannten Sensormechanismen erfolgt in Kapitel 2.5. Beide Sensortypen - insbesondere Sensoren, die auf einer Intensitätsänderung der Lumineszenz basieren - sind allerdings oft abhängig von der Konzentration des Sensors und des Analyten oder der Homogenität des zu analysierenden Materials. Um diese potentiellen Fehlerquellen auszuschließen, werden ratiometrische Sensoren eingesetzt, die zwei voneinander unabhängige Lumineszenzprozesse aufweisen. Während ein Übergang dabei durch die Anbindung des Analyten beeinflusst wird, bleibt der andere Pro-

zess idealerweise unverändert. Durch Bestimmung des Verhältnisses beider Lumineszenzintensitäten besitzen diese Sensoren einen internen Standard. Zu diesem Zweck können gemischte MOF-Systeme, die zwei verschiedene Lumineszenzzentren besitzen,^{202,213-214} aber auch Kompositmaterialien, die verschiedene Luminophore miteinander kombinieren,²¹⁵⁻²¹⁷ eingesetzt werden. Letztere besitzen aufgrund ihrer Heterogenität in der Regel einen größeren Lumineszenzbereich und somit eine höhere Sensitivität sowie einen intensiveren Farbwechsel. Weiterhin ermöglicht die Darstellung von gemischt lumineszierenden Kompositen neben optimierten Sensoreigenschaften auch eine Kontrolle der Chromatizität des Luminophors durch Variation des Verhältnisses der einzelnen lumineszierenden Verbindungen.²¹⁸⁻²²¹

Eine Vielzahl von Sensoren wird zur Detektion verschiedener Lösungsmittelmoleküle verwendet,¹⁸⁵⁻¹⁸⁹ wobei besonders die Detektion von Wasser in organischen Lösungsmitteln von großer Bedeutung für eine Vielzahl industrieller und wissenschaftlicher Anwendungen ist.²²² Die gegenwärtig am weitesten verbreitete Methode zur Detektion des Wassergehaltes ist die Karl-Fischer-Titration.²²³⁻²²⁴ Neben dieser etablierten Methode stellen optische Sensoren eine sinnvolle Alternative mit ähnlichem Detektionslimit dar und besitzen darüber hinaus einige Vorteile wie eine höhere Mobilität und eine simple Anwendbarkeit. Dazu lassen sich die unterschiedlichsten Materialien wie Komposite,²²⁵⁻²²⁸ Polymere,²²⁹⁻²³¹ Keramiken²³²⁻²³⁴ oder fluoreszierende Farbstoffe²³⁵⁻²³⁷ einsetzen. Auch lanthanidhaltige MOFs sind zur Detektion von geringen Wassermengen in Lösungsmitteln geeignet.^{85,87-88,90-91} Die Detektion erfolgt dabei häufig im Rahmen eines *turn-off*-Effektes, wobei das Netzwerk aufgrund der hohen Oxophilie der Lanthanidionen bei Kontakt mit Wasser degradiert und die resultierende Lumineszenz somit ausgelöscht wird.^{91,238} Andererseits sind einige Sensoren in der Lage, Wassermoleküle innerhalb der MOF-Poren zu adsorbieren und anschließend wieder zu desorbieren, was mit einer reversiblen Änderung der Lumineszenzeigenschaften des MOFs einhergeht.^{88,90}

Die Lumineszenzeigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten Kompositmaterialien können durch geeignete Wahl der Partikel um magnetische Eigenschaften ergänzt werden. Solche luminomagnetischen Systeme können verschiedene Applikationsmöglichkeiten in Biomedizin, Biotechnologie oder der medizinischen Diagnostik besitzen.²³⁹⁻²⁴⁰ Durch Wahl eines geeigneten Luminophors lassen sich solche multifunktionalen Partikel ebenfalls als Sensoren einsetzen, wobei durch die magnetischen Eigenschaften der Komposite zusätzlich eine leichte Separierbarkeit des Materials mittels der Applikation

eines externen Magnetfelds gewährleistet ist.²⁴¹⁻²⁴³ Bei luminomagnetischen Systemen werden häufig Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 als magnetische Komponente eingesetzt, während Ln^{3+} -haltige Verbindungen als lumineszierender Bestandteil dienen können.^{26,244-245} Weiterhin lassen sich die magnetischen Eigenschaften in einigen Kompositmaterialien mit weiteren Eigenschaften wie der Reflexion bzw. Transmission von Licht koppeln, sodass Materialien entstehen, die bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ihre Farbe ändern. Solche schaltbaren *Smart Materials* lassen sich beispielsweise in Farbdisplays, in wiederbeschreibbaren Beschilderungen oder als Sensoren einsetzen.²⁴⁶⁻²⁴⁹

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuartiger, multifunktionaler Kompositmaterialien, die die Eigenschaften ihrer Ausgangskomponenten miteinander vereinen. Dazu wurde zunächst überprüft, ob die Kombination der verwendeten Komponenten innerhalb eines Komposits möglich ist. Die erhaltenen Produkte wurden anschließend hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Struktur und ihrer Eigenschaften mittels einer Vielzahl an analytischen Methoden charakterisiert.

Als Ausgangskomponenten wurden einerseits zirconylbasierte, lumineszierende Nanopartikel verwendet, die mit Lanthanidchloriden und lanthanidhaltigen MOFs modifiziert wurden. Hierbei sollte überprüft werden, ob verschiedene Lumineszenzprozesse innerhalb eines Komposits miteinander kombiniert werden können und ob eine Schaltbarkeit zwischen beiden Prozessen möglich ist. Zur Variation der Chromatizität der Materialien wurden verschiedenen Nanopartikelsysteme zur Modifizierung mit lanthanidhaltigen Verbindungen verwendet. Neben lumineszierenden Kompositmaterialien wurden luminomagnetische Materialien, die sowohl Magnetismus als auch Lumineszenz als signifikante Eigenschaften miteinander kombinieren, dargestellt und charakterisiert. Die Synthese solcher Materialien wurde durch Modifizierung superparamagnetischer Mikropartikel mit lumineszierenden, lanthanidhaltigen MOFs durchgeführt. Hierfür wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Synthesestrategien wie solvothermale und mechanochemische Verfahren eingesetzt. Durch die Verwendung unterschiedlicher MOFs, die sich hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften und ihrer Stabilität unterscheiden, sollten die Eigenschaften der Kompositmaterialien weiter angepasst und gezielt durchgestimmt werden. Weiterhin wurden die erhaltenen Komposite auf ihre potentiellen Applikationsmöglichkeiten als Sensoren zur Detektion von Wasser in größeren Volumina flüssiger Phasen, z. B. Hexan, Toluol, THF und Acetonitril, untersucht, um eine Weiterentwicklung lumineszierender MOFs als Gasphasendetektoren zu erreichen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Darstellung von nano- und mikropartikulären MOF-haltigen Kompositmaterialien

MOFs besitzen durch ihre Strukturvielfalt und die daraus resultierenden Eigenschaften unterschiedlichste Anwendungsmöglichkeiten.^{51,54,59-75} Bei MOFs handelt es sich um ein-, zwei- oder dreidimensionale Gerüstverbindungen, bei denen Metallionen oder -cluster durch organische Linker miteinander verknüpft werden, wobei die entstehenden Netzwerke Poren aufweisen können.⁴⁰⁻⁴⁵ Damit MOFs in bestimmten Vorrichtungen oder für bestimmte Anwendungen eingesetzt werden können, ist es häufig notwendig, dass das Material weitere Funktionalitäten besitzt. Diese können durch die Synthese multifunktionaler Kompositnanopartikel bzw. -mikropartikel eingeführt werden. Auf diesem Wege kann eine zusätzliche Kontrolle der Funktionen, Position und Struktur des MOFs gewährleistet werden.²⁵⁰⁻²⁵²

MOF@Mikro-/Nanopartikel-Komposite können dabei hinsichtlich der Anbindungsart der Partikel an das Netzwerk in verschiedene Klassen unterteilt werden (s. Abb. 2.1). Liegt die Größe der Nano- oder Mikropartikel deutlich über der Porengröße des MOFs, so lagern sich die Partikel an der äußeren Oberfläche des MOFs an oder *vice versa* (a). Entspricht die durchschnittliche Partikelgröße der Porengröße des Netzwerks, so können sich die Nanopartikel in den Hohlräumen des MOFs einlagern oder dort bilden (b). Des Weiteren ist auch eine *in-situ*-Bildung von Partikeln, die größer als die Poren des MOFs sind, innerhalb der Kavitäten möglich, was in einer teilweisen Degradation oder Verzerrung des Netzwerks resultieren kann (c).²⁵⁰

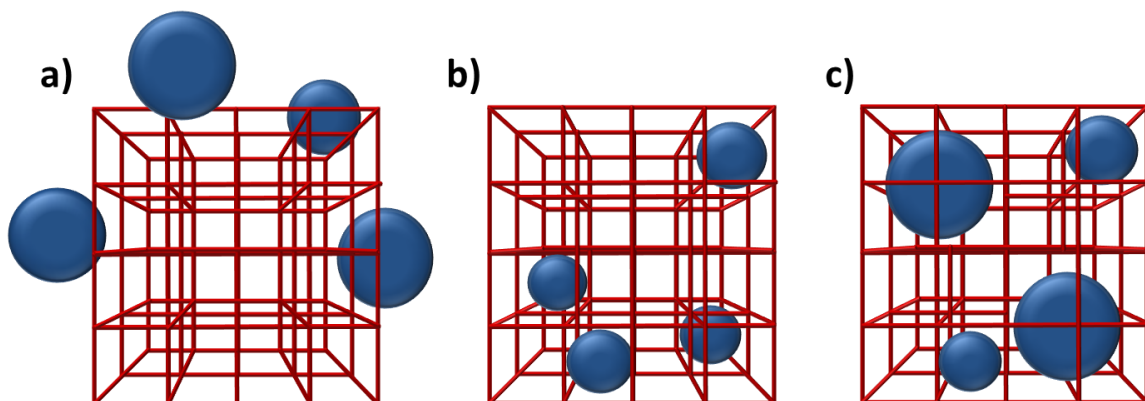


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Typen von MOF@Mikro-/Nanopartikel-Kompositen: Anlagerung der Partikel an der MOF-Oberfläche (a), Interkalation der Partikel in den Kavitäten des MOFs (b) und Einlagerung der Partikel unter teilweiser Degradation des Netzwerks (c). Abbildung in Anlehnung an Referenz ²⁵⁰.

Zur Darstellung von MOF-haltigen Kompositmaterialien können mehrere unterschiedliche Synthesestrategien eingesetzt werden. So ist es möglich, aktivierte MOFs mit Präkursoren der Nanopartikel umzusetzen und so eine *in-situ*-Bildung der Partikel innerhalb der Poren herbeizuführen. Dies kann wiederum durch solvensfreie Gasphasensynthese²⁵³⁻²⁵⁴ oder durch Flüssigimprägnierung des MOFs,²⁵⁵⁻²⁵⁶ bei der die Nanopartikel-Präkursoren in einem Solvens gelöst werden, erfolgen. In manchen Fällen kann eine anfängliche Flüssigimprägnierung unter Verwendung von sehr geringen Solvensmengen, die während der Reaktion entfernt werden, zu einem höheren Beladungsgrad des Netzwerks führen.²⁵⁷ Eine weitere Möglichkeit zur Umsetzung eines aktivierten MOFs mit Nanopartikel-Präkursoren findet sich in der mechanochemischen Umsetzung beider Komponenten, wobei die Nanopartikel-Bestandteile während des Mahlprozesses innerhalb der MOF-Poren adsorbiert werden.²⁵⁸⁻²⁵⁹

Statt Nanopartikel innerhalb eines aktivierten Netzwerks darzustellen, ist es ebenfalls möglich, die Kompositsynthese unter *in-situ*-Bildung des MOFs durchzuführen, wobei das Netzwerk um die Partikel herum aufgebaut wird. Bei geeigneter Größe der Partikel ist auch bei dieser Syntheseroute ein Einschluss der Partikel innerhalb der MOF-Poren realisierbar. Die Darstellung erfolgt hierbei im Rahmen einer Eintopfsynthese, bei der die zuvor synthetisierten Nanopartikel mit einer Lösung der Vorstufen des MOFs umgesetzt werden. Die Präkursoren ordnen sich während der Kompositbildung um die Partikel an und schließen diese innerhalb der Poren ein. Die Anwesenheit der Partikel kann eine Vororientierung der MOF-Komponenten bewirken und somit einen beschleunigenden Einfluss auf die Netzwerkbildung im Vergleich zur MOF-Bildung außerhalb eines Komposits ausüben.²⁶⁰⁻²⁶²

Im Gegensatz zur Interkalation der Nanopartikel in ein Netzwerk besteht eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von MOF-haltigen Kompositen in einem keiminduzierten Wachstum ausgehend von Nanokristallen des MOFs um die Nano- bzw. Mikropartikel herum, wobei eine Wechselwirkung beider Bestandteile an einer gebildeten Grenzschicht innerhalb des Komposits stattfindet. Zur Synthese wird hierbei eine kolloidale Lösung des Netzwerks zusammen mit den Mikro- bzw. Nanopartikeln unter solvothermischen Bedingungen umgesetzt.²⁶³⁻²⁶⁴ Da sich die Partikel in diesem Fall nicht innerhalb der Poren befinden, ist weiterhin eine Aktivierung des MOFs sowie die Adsorption/Desorption von Lösungsmitteln und Gasen innerhalb der MOF-Schicht des Kompositmaterials möglich.²⁶⁵⁻²⁶⁶ Bei dieser Methode lässt sich das Wachstum des MOFs zu-

sätzlich durch die Verwendung von Mikro- bzw. Nanopartikeln mit einer Oberflächenfunktionalisierung kontrollieren. So kann beispielsweise die Kristallisation von MOF-5 an der Oberfläche von SiO₂-Nanopartikeln begünstigt werden, wenn die Oberfläche der Nanopartikel vorher mit Amino- oder Carboxylgruppen funktionalisiert wurde.²⁶⁷

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Darstellung von Kompositmaterialien einerseits Mikro- und Nanopartikel eingesetzt, deren Größe deutlich oberhalb der Porengröße der verwendeten MOFs liegt; andererseits wurden auch nicht aktivierte MOFs zur Synthese verwendet. Daher handelt es sich bei den in dieser Arbeit charakterisierten Materialien ausschließlich um Komposite, bei denen die Nanopartikel nicht in die Poren des MOFs interkaliert sind, sondern unter Ausbildung einer Grenzschicht an die MOF-Oberfläche anbinden. Die Synthese erfolgte dabei in der Regel durch eine solvothermal oder mechanochemisch induzierte Keimbildung des MOFs an der Partikeloberfläche, aber auch eine *in-situ*-Bildung des Netzwerks, die ohne einen Einschluss der Partikel innerhalb der Poren erfolgt, konnte erfolgreich durchgeführt werden.

2.2 Lumineszierende lanthanidhaltige MOFs

MOFs können durch geeignete Wahl ihrer Metallzentren und Linker so gestaltet werden, dass sie intensive Lumineszenzeigenschaften aufweisen.⁷⁶⁻⁸⁰ Neben MOFs, deren Leuchteigenschaften auf einem organischen Fluorophor als Ligand basieren, können lanthanidhaltige MOFs als Leuchtstoffe eingesetzt werden.¹⁰⁸⁻¹¹⁴ Eine detaillierte Beschreibung der Lumineszenzprozesse von lanthanidhaltigen Verbindungen erfolgt in Kapitel 2.3. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene lanthanidhaltige MOFs verwendet, um Mikro- und Nanopartikel mittels einer lumineszierenden Komponente unter Bildung eines Kompositmaterials weiter zu funktionalisieren. Die eingesetzten MOFs wurden dabei auf solvothermale Weise oder solvensfrei durch Umsetzung der metallhaltigen MOF-Präkursoren in einer Schmelze des jeweiligen Liganden synthetisiert.²⁶⁸ Im Folgenden sollen die verwendeten, literaturbekannten Netzwerke hinsichtlich ihrer Struktur und Lumineszenzeigenschaften näher beleuchtet werden. Die Einkristallstrukturen und die zugehörigen Photolumineszenzspektren aller verwendeten MOFs sind in Abb. 2.2 dargestellt.

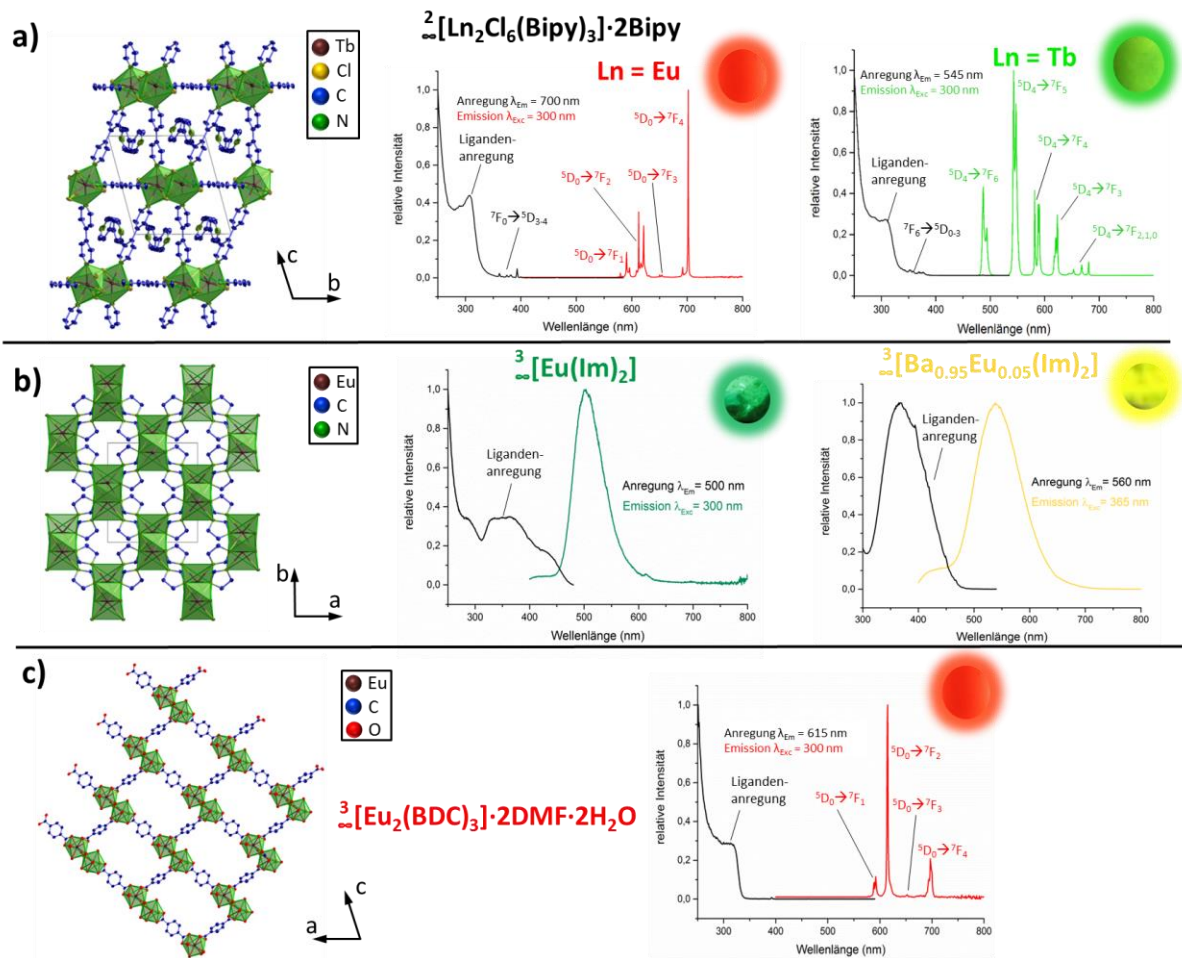


Abb. 2.2: Kristallstrukturen (links) sowie normierte Anregungs- und Emissionsspektren (rechts) von $2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Eu, Tb) (a), $3[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ und $3[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (b) sowie $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c). H-Atome sowie Lösungsmittel-Einlagerungen in c) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das 4,4'-Bipyridin-haltige Netzwerk $2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Bipy = 4,4'-Bipyridin, Ln = Pr-Nd, Sm-Yb) kann, abhängig vom verwendeten Lanthanidion Lumineszenzeigenschaften im sichtbaren Spektralbereich (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}), im NIR-Bereich (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) oder im ultravioletten Spektralbereich (Gd^{3+}) aufweisen. Dabei ist die Energiedifferenz zwischen den am Lumineszenzprozess beteiligten 4f-Niveaus ausschlaggebend für die Wellenlänge des emittierten Lichts. Da 4f-4f-Übergänge paritätsverboten und damit schwach sind, erfolgt die Anregung des Ln^{3+} -Ions indirekt über 4,4'-Bipyridin als *Sensitizer*. Die Synthese von $2[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ kann durch Umsetzung der entsprechenden dreiwertigen Lanthanidchloride mit dem Linker 4,4'-Bipyridin in der Schmelze des Liganden erfolgen. Das Koordinationspolymer bildet - wie in Abb. 2.2a dargestellt - eine zweidimensionale Schichtstruktur, in der die Ln^{3+} -Ionen pentagonal-bipyramidal von je drei Chloridionen und vier N-Atomen des Liganden umgeben sind. Dabei werden zwei Metallionen über je zwei verbrückende Chloridolig-

anden miteinander verbrückt. Diese dimeren Einheiten werden wiederum über den Linker 4,4'-Bipyridin miteinander verbunden, sodass eine zweidimensionale Gerüststruktur entsteht. Nach der Synthese erhält man die nicht-aktivierte Form des 2D-Koordinationspolymers, bei der je ein Äquivalent 4,4'-Bipyridin in die Poren des MOFs eingelagert ist.^{106,113,269}

Im Gegensatz zu Lanthanidionen, deren Lumineszenz auf $4f-4f$ -Übergängen basiert, kann Eu^{2+} als Kation eines MOFs Lumineszenzeigenschaften aufweisen, die durch $4f-5d$ - bzw. $5d-4f$ -Übergänge hervorgerufen werden. Neben einer anderen Chromatizität im Vergleich zu Eu^{3+} weisen diese Lumineszenzprozesse eine höhere Intensität auf, da sie paritätserlaubt sind. Als auf bivalenten Europiumionen basierende MOFs wurden in dieser Arbeit $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ sowie $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ ($\text{Im}^- = \text{Imidazolat}$) eingesetzt. Beide MOFs werden durch Reaktion der elementaren Metalle in der Schmelze von Imidazol synthetisiert.

In $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ wird jedes Eu^{2+} -Ion von sechs N-Atomen des Liganden koordiniert, wobei jeder Ligand drei Europiumionen im Modus $\mu_3-1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^1:3\kappa\text{N}^3$ miteinander verbrückt. Dadurch bildet sich ein dichtes dreidimensionales Netzwerk, das keine Porosität aufweist (s. Abb. 2.2b). $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ zeigt bei Anregung mit UV-Licht eine intensive türkisfarbene Lumineszenz, die eine breite Bande im Emissionsspektrum besitzt.^{114,270}

Die Verbindung $\mathbb{3}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ ist zwar nicht isotyp zum Eu-haltigen Imidazolat-MOF, weist aber eine sehr große strukturelle Ähnlichkeit auf. So werden in beiden Verbindungen alle Metallzentren von jeweils sechs Imidazolatliganden koordiniert, die jeweils drei Metallionen miteinander verbrücken, wodurch sich ein dreidimensionales Netzwerk bildet. Das Barium-haltige Koordinationspolymer besitzt hierbei allerdings zwei verschieden koordinierte Ba^{2+} -Zentren, wobei ein Ba^{2+} -Ion ausschließlich von $\mu_3-1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^1:3\kappa\text{N}^3$ -verbrückenden Liganden oktaedrisch umgeben ist, während das zweite Bariumion von fünf Imidazolationen im Verknüpfungsmodus $\mu_3-1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^1:3\kappa\text{N}^3$ und von einem Anion im Modus $\mu_3-1\eta^5:2\kappa\text{N}^1:3\kappa\text{N}^3$ oktaedrisch koordiniert wird. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit beider Verbindungen und ähnlicher Radien der Metallionen können die Ba^{2+} -Positionen anteilig statistisch mit Eu^{2+} besetzt werden. Dotiert man das Bariumwirtsgitter mit 5% Europium, so erhält man $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, das eine intensive gelbe Lumineszenz aufweist, die ebenfalls auf den $4f-5d$ -Übergängen bzw. *vice versa* von Eu^{2+} basiert.²⁷¹⁻²⁷²

Für die Funktionalisierung einiger in dieser Arbeit verwendeten Mikro- und Nanopartikel war es nötig, wasser- und luftstabile MOFs, die eine Verwendung polarer Lösungsmittel zuließen, zu verwenden. Als luftstabiles, lumineszierendes MOF wurde $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BDC^{2-} = Benzol-1,4-dicarboxylat) ausgehend von Europiumnitrat und Na_2BDC unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert. Jedes Eu^{3+} -Ion wird in dieser Verbindung von neun O-Atomen koordiniert, die von fünf verbrückenden BDC^{2-} -Liganden und zwei eingelagerten Lösungsmittelmolekülen stammen. Dadurch ergibt sich um die Metallzentren ein verzerrtes, dreifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationssphäre. Die Eu^{3+} -Ionen werden über die zweizähligen Terephthalat-Anionen (BDC^{2-}) als Linker miteinander zu einem dreidimensionalen porösen Netzwerk verknüpft, in das nach der Synthese je ein Äquivalent H_2O und ein Äquivalent DMF pro Pore eingelagert sind. Die Lumineszenzeigenschaften des MOFs resultieren aus den $4f$ - $4f$ -Übergängen der Eu^{3+} -Ionen. Dabei weisen die einzelnen Banden der Eu^{3+} -Emission ein anderes Intensitätsverhältnis zueinander auf als in $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$, was auf die unterschiedlichen Koordinationssphären des Eu^{3+} -Ions und deren Symmetrie in beiden Verbindungen zurückzuführen ist.²⁷³⁻²⁷⁶

2.3 Grundlegende photophysikalische Prozesse in lanthanidhaltigen MOFs und Koordinationspolymeren

Die Lumineszenzeigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten MOF-funktionalisierten Kompositmaterialien sowie ihre daraus resultierenden potentiellen Applikationsmöglichkeiten als Sensoren beruhen wesentlich auf den photophysikalischen Eigenschaften der Lanthanidionen, die daher im Folgenden näher erläutert werden sollen.

Aufgrund ihrer elektronischen Konfiguration von $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$) besitzen etliche trivalente Lanthanidionen unbesetzte Zustände der inneren Schalen. Die $4f$ -Orbitale werden durch die angrenzenden $5s^25p^6$ -Schalen energetisch abgeschirmt und nehmen daher nicht an chemischen Bindungen teil. Folglich ist die Energiedifferenz zwischen den besetzten und unbesetzten $4f$ -Niveaus unabhängig von der chemischen Umgebung und die resultierende Aufspaltung der $4f$ -Zustände ist gering, sodass diese diskrete energetische Niveaus besetzen. Aufgrund dessen weist jedes Lanthanidion, dessen Lumineszenzeigenschaften auf $4f$ - $4f$ -Übergänge zurückzuführen sind, ein meist schmalbandiges *Fingerprint*-Spektrum auf. Hierbei zeigt die Lumineszenzintensität bestimmter Übergänge

einiger Ionen (z. B. Pr^{3+} , Eu^{3+}) eine starke Abhängigkeit von der Symmetrie der Ln^{3+} -Ionen. Solche Übergänge werden als hypersensitive Übergänge bezeichnet.²⁷⁷ Die Lumineszenz lanthanidhaltiger Verbindungen kann sich abhängig vom jeweiligen Ion vom UV-Bereich (Gd^{3+}) über das komplette sichtbare Spektrum (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) bis hin zum NIR-Bereich (Nd^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) erstrecken.^{27,87,108,278}

Photolumineszenz im Allgemeinen beruht auf der Absorption von Photonen, wodurch Elektronen aus dem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand überführt werden. Nach Anregung eines Elektrons kann das System über die Abgabe von Schwingungs- oder Rotationsenergie im Rahmen strahlungsfreier Prozesse wie interner Konversion (*internal conversion, IC*) oder *Inter System Crossing (ISC)* wieder zurück in den elektronischen Grundzustand relaxieren. Alternativ kann die Energieabgabe durch radiative Prozesse erfolgen. Die Intensität eines Übergangs im elektronischen Spektrum bzw. die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Übergang stattfindet, wird durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt: Da Atomkerne deutlich schwerer sind als Elektronen, wird ein elektronischer Übergang so schnell vollzogen, dass die trägen Kerne als unbeweglich angenommen werden können. Folglich wird ein Elektron aus dem Schwingungsgrundzustand in einen vertikal darüberliegenden angeregten Schwingungszustand mit identischem Kern-Kern-Abstand transferiert. Aus quantenmechanischer Sicht erfolgt der Übergang eines Elektrons mit größter Wahrscheinlichkeit in den angeregten Schwingungszustand, der dem Grundzustand am ähnlichsten ist, wobei die Ähnlichkeit zweier Schwingungswellenfunktionen über ihr Überlappungsintegral definiert ist. Die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang nimmt dabei mit steigender Energiedifferenz zweier Energieniveaus ab. Nach Kasha's Regel erfolgt der Übergang in den elektronischen Grundzustand unter Emission von Photonen aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands.²⁷⁹⁻²⁸²

Eine weitere Auswahlregel für die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenübergangs ist die Laporte-Regel, laut der elektrische Dipolübergänge mit gleicher Parität verboten sind.²⁸³ Folglich sind auch $4f$ - $4f$ -Übergänge in lanthanidhaltigen Verbindungen hinsichtlich ihrer Anregung und Emission paritätsverboten, was eine sehr schwache Intensität von direkten $4f$ - $4f$ -Übergängen zur Folge hat. Dieses Verbot kann aber durch Einflüsse des Ligandenfelds teilweise wieder aufgehoben oder durch eine alternative Energieaufnahme umgangen werden. Da $4f$ -Elektronen zum einen energetisch abgeschirmt und zum ande-

ren sehr kernnah sind, ist hier der interatomare Abstand im Grundzustand und im angeregten Zustand nahezu gleich. Dies resultiert in sehr schmalen Emissionsbanden, die zudem eine nur geringe Stokes-Verschiebung aufweisen.^{27,108}

$4f-5d$ - bzw. $5d-4f$ -Übergänge sind dagegen paritätserlaubt, was sich in einer deutlich höheren Intensität der Lumineszenz äußert. Da die $5d$ -Orbitale an chemischen Bindungen teilnehmen, ist auch der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand größer als der des Grundzustands. Dies wiederum hat eine breitbandige Emission sowie eine deutlich größere Stokes-Verschiebung im Vergleich mit $4f-4f$ -Übergängen zur Folge.¹⁰⁸

Während die $4f-4f$ -Übergänge bei den meisten Ln^{3+} -Ionen im sichtbaren Spektralbereich oder im NIR-Bereich liegen, ist die Energielücke der $4f-5d$ -Übergänge (*vice versa*) in trivalenten Lanthanidionen meist deutlich größer und liegt im UV-Bereich ($\lambda < 200 \text{ nm}$). Ce^{3+} besitzt als einziges trivalentes Lanthanidion eine Energielücke von etwa 32000 cm^{-1} ($\lambda < 310 \text{ nm}$), die durch Ligandenfeldaufspaltung in den sichtbaren Bereich verschoben werden kann.^{91,284} Eine weitere Möglichkeit, eine auf $4f-5d$ - bzw. $5d-4f$ -Übergängen basierende Lumineszenz im sichtbaren Spektralbereich zu erhalten, ist die Verwendung von Eu^{2+} -Ionen.^{114,285-286} Ein Vergleich der unterschiedlichen Emissionsbanden von $4f-4f$ -Übergängen und $5d-4f$ -Übergängen ist in Abb. 2.3 schematisch dargestellt.

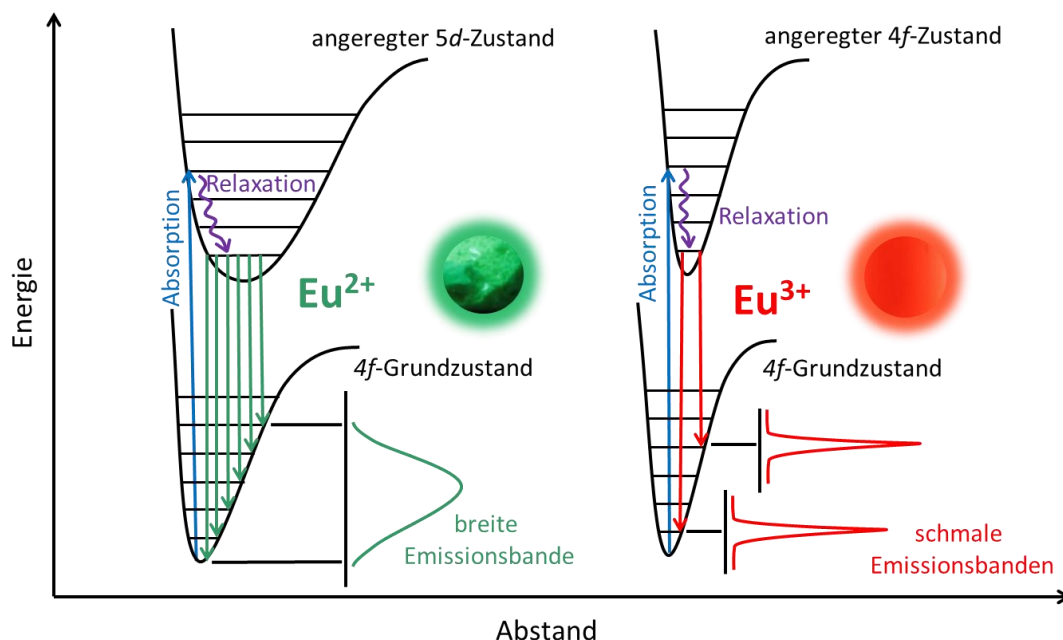


Abb. 2.3: Einfluss der Lage und Breite von Grundzustand und angeregtem Zustand auf die Bandbreite der resultierenden Emission von $5d-4f$ -Übergängen am Beispiel von Eu^{2+} (links) im Vergleich mit $4f-4f$ -Übergängen am Beispiel von Eu^{3+} (rechts). Abbildung in Anlehnung an Referenz ¹⁰⁸.

Wie bereits erwähnt, sind $4f-4f$ -Übergänge paritätsverboten und finden daher nur in sehr geringen Intensitäten oder gar nicht statt. Trotzdem weisen viele lanthanidhaltige

Verbindungen auf $4f$ - $4f$ -Übergängen beruhende, intensive Lumineszenzeigenschaften auf, da das Paritätsverbot durch die Energieaufnahme des Liganden und anschließenden Energieübertrag auf die Lanthanidionen im Rahmen eines sogenannten Antenneneffekts umgangen werden kann. Bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge wird der Ligand zunächst in einen angeregten Singulettzustand (S_1), der eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und somit eine kurze Lebenszeit aufweist, überführt. Daher kann eine direkte Energieübertragung vom S_1 -Zustand des Liganden auf die Lanthanidionen nicht stattfinden. Allerdings ist ein strahlungsloser Energietransfer auf die angeregten Triplettzustände (T_1) des Liganden mittels *Inter System Crossing* möglich. Eine direkte Emission aus den Triplettzuständen ist wiederum spinverboten, weshalb Triplett-niveaus eine relativ lange Lebensdauer besitzen. Dies erhöht die Übertragungswahrscheinlichkeit vom Triplettzustand des Liganden auf die angeregten $4f$ -Zustände der Lanthanidionen.^{79,108,278}

Der Energietransfer vom Liganden auf das Ln^{3+} -Ion kann dabei durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor (Förster-Resonanzenergietransfer) oder durch den Austausch von Elektronen (Dexter-Energietransfer) erfolgen. Hierbei ist die Transferrate beider Prozesse abhängig vom interatomaren Abstand zwischen Ligand und Metall. Während die Effizienz des Dexter-Mechanismus exponentiell mit dem Abstand abnimmt, nimmt die Transferrate des Förster-Mechanismus in Abhängigkeit von $1/R^6$ ab. Somit ist der Dexter-Energietransfer bei Metall-Ligand-Abständen unterhalb von 10 \AA bevorzugt, während der Förster-Transfer bei deutlich größeren Abständen auftritt.^{282,287-288}

Alle möglichen Lumineszenzprozesse in lanthanidhaltigen Koordinationsverbindungen sind in Abb. 2.4 am Beispiel einer Eu^{3+} -haltigen Verbindung zusammenfassend dargestellt. Nach Absorption eines Photons durch den Liganden kann die Energie mittels *IC* in den S_1 -Zustand und mittels *ISC* in den Triplettzustand übertragen werden. Anschließend kann sie von dort im Rahmen eines Antenneneffekts auf das Ln^{3+} -Ion übertragen und schließlich unter Emission von sichtbarem Licht abgegeben werden. Allerdings konkurrieren andere Prozesse der Energieabgabe mit dem Antenneneffekt und der anschließenden Emission des Ln^{3+} -Ions. So ist eine Energieabgabe aus dem S_1 -Zustand unter Emission von Photonen (Fluoreszenz) oder eine Emission aus dem tiefsten angeregten Triplettzustand T_1 mittels Phosphoreszenz möglich. Alternativ sind bei vielen Systemen *Charge-Transfer*-Zustände wie Intra-Ligand-Energietransfer (*ILCT*)- oder Metall-Ligand-

Energietransfer (*MLCT*)-Zustände, die ihre Energie ebenfalls unter Emission von Photonen abgeben können, denkbar.^{79,108,278}

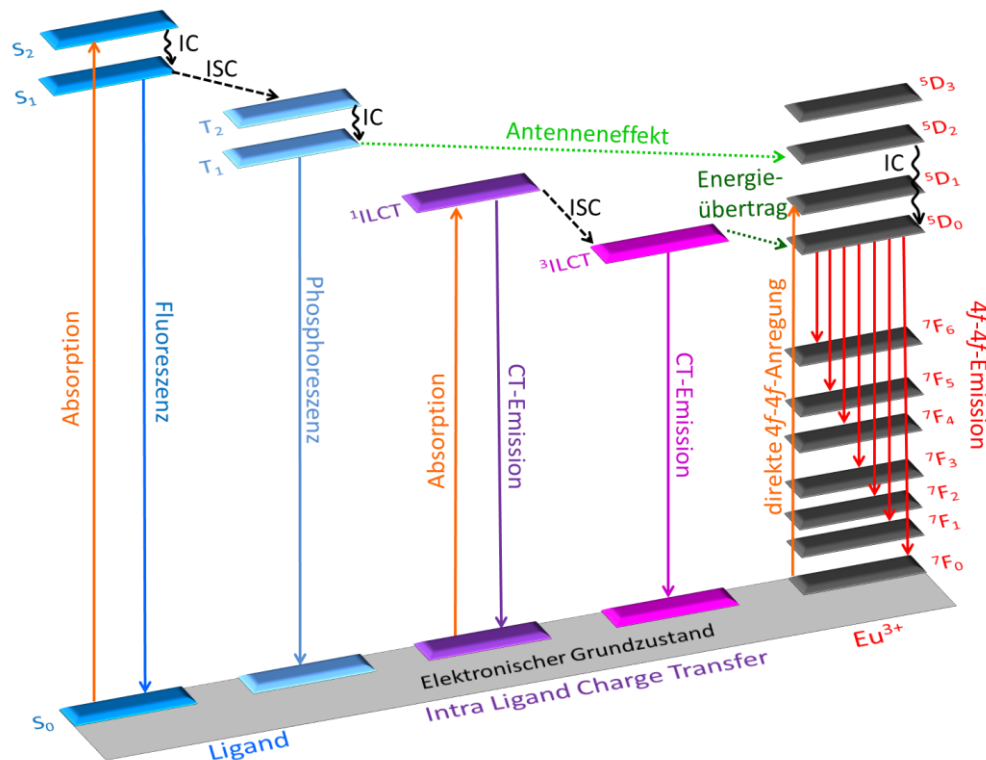


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der möglichen Absorptions-, Emissions- und Energietransferprozesse einer lanthanidhaltigen Verbindung am Beispiel von Eu³⁺. S = Singulettzustände, T = Triplettzustände, IC = interne Konversion, ISC = Inter System Crossing, ILCT = Intra Ligand Charge Transfer, CT = Charge Transfer. Abbildung in Anlehnung an Referenz ⁷⁹.

Alle erwähnten Prozesse können einen Energieübertrag auf das Selten-Erd-Ion mittels Antenneneffekt unterbinden und somit zu einem Quenching der Ln³⁺-Lumineszenz führen. Um den Antenneneffekt effektiv nutzen zu können, müssen deshalb alle beteiligten Niveaus des Liganden und des Ln³⁺-Ions eine geeignete Energiedifferenz aufweisen. So sollten die Triplettzustände des Liganden energetisch etwa 2000-3500 cm⁻¹ über den angeregten 4f-Niveaus der Lanthanide liegen, um als *Sensitizer* geeignet zu sein, aber einen Rücktransfer zu vermeiden. Des Weiteren sollte der Unterschied zwischen Singulett- und Triplettniveau des Liganden etwa 5000 cm⁻¹ betragen, um einen effektiven Energieübertrag mittels *ISC* zu ermöglichen.^{79,108,278}

2.4 Lumineszierende zirconylbasierte anorganisch-organische Hybridnanopartikel

Zur Darstellung von multifunktionalen Kompositmaterialien wurden im Rahmen dieser Arbeit lumineszierende Hybridnanopartikel, die im Rahmen einer Kooperation von Prof. Dr. Claus Feldmann (KIT Karlsruhe) zur Verfügung gestellt wurden, als Ausgangskomponente eingesetzt.

In verschiedenen biomedizinischen Bildgebungsverfahren werden häufig Halbleiter-Quantenpunkte¹²⁸⁻¹³² und metall-dotierte Komposite¹³³⁻¹³⁷ als lumineszierende Kompositmaterialien eingesetzt, da sie eine intensive Emission über den gesamten sichtbaren Spektralbereich aufweisen können.^{130,289} Allerdings erfordert die Darstellung dieser Nanomaterialien in der Regel oft komplizierte Synthesestrategien, die das Anbringen von Schutzgruppen an der Partikeloberfläche, hohe Anforderungen an die Kristallinität der Partikel sowie eine strikte Partikelgrößenkontrolle beinhalten.²⁹⁰⁻²⁹¹ Des Weiteren besitzen viele Quantenpunkte toxische Komponenten und sind daher für biomedizinische Anwendungen ungeeignet.²⁹²⁻²⁹⁴ Anorganisch-organische Hybridleuchtstoffe – wie die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten zirconylbasierten, lumineszierenden Nanokomposite¹⁴⁰⁻¹⁴¹ – sind daher eine biokompatible Alternative zu den genannten Nanoleuchtstoffen. Solche Hybridmaterialien bestehen aus einer anorganischen, nicht-lumineszierenden Matrix, in die ein fluoreszierender, organischer Leuchtstoff eingelagert ist.

Feldmann *et al.* konnten 2010 mit dem Hybridmaterial ZrO(FMN) (FMN = Flavinmononukleotid) erfolgreich einen kostengünstigen und biokompatiblen Leuchtstoff unter einfachen Synthesebedingungen darstellen. ZrO(FMN) lässt sich sowohl *in vitro* als auch *in vivo* als Biomarker einsetzen und ermöglicht weiterhin ein reversibles *Quenching* der Nanopartikel-Lumineszenz durch Reduktion des FMN-Luminophors. Das Kompositmaterial besteht aus dem funktionalen organischen Anion FMN²⁻, das in eine Matrix anorganischer ZrO²⁺-Kationen eingebettet ist.¹⁴⁰ Während der organische Teil des Hybridmaterials für die Lumineszenz des Materials maßgeblich ist, führt die Kombination mit Zirconylionen als anorganische Komponente zu einer geringen Löslichkeit der Partikel in allen gängigen Lösungsmitteln, was die Voraussetzung für eine bessere Keimbildung und ein besseres Wachstum der Nanopartikel ist.²⁹⁵

Der organische Leuchtstoff FMN lässt sich dabei durch andere Luminophore ersetzen, wodurch eine Variation der Lumineszenzchromatizität innerhalb des kompletten sicht-

baren Spektralbereichs erreicht werden kann. Weiterhin lassen sich durch Variation des Fluorophors zusätzliche Eigenschaften wie Adsorption (z. B. von CO₂) oder Sensoreigenschaften einführen. So lässt sich das grün lumineszierende Luminophor FMN u. a. durch Phenylumbelliferonphosphat (PUP, blau), Methylfluoresceinphosphat (MFP, grün), Resorufinphosphat (RP, orange) und Dyomics-647-Uridintriphosphat (DUT, rot) ersetzen.¹⁴¹

Die Synthese der Nanopartikel erfolgt durch Umsetzung von ZrOCl₂·8H₂O mit dem entsprechenden Natriumsalz oder der protonierten Form des jeweiligen Leuchtstoffes und Phosphorsäure in Wasser bei Raumtemperatur oder 70 °C.¹⁴⁰⁻¹⁴¹ Die in dieser Dissertation verwendeten zirconylbasierten Kompositssysteme und ihre zugehörigen Lumineszenzeigenschaften sind in Abb. 2.5 gezeigt.

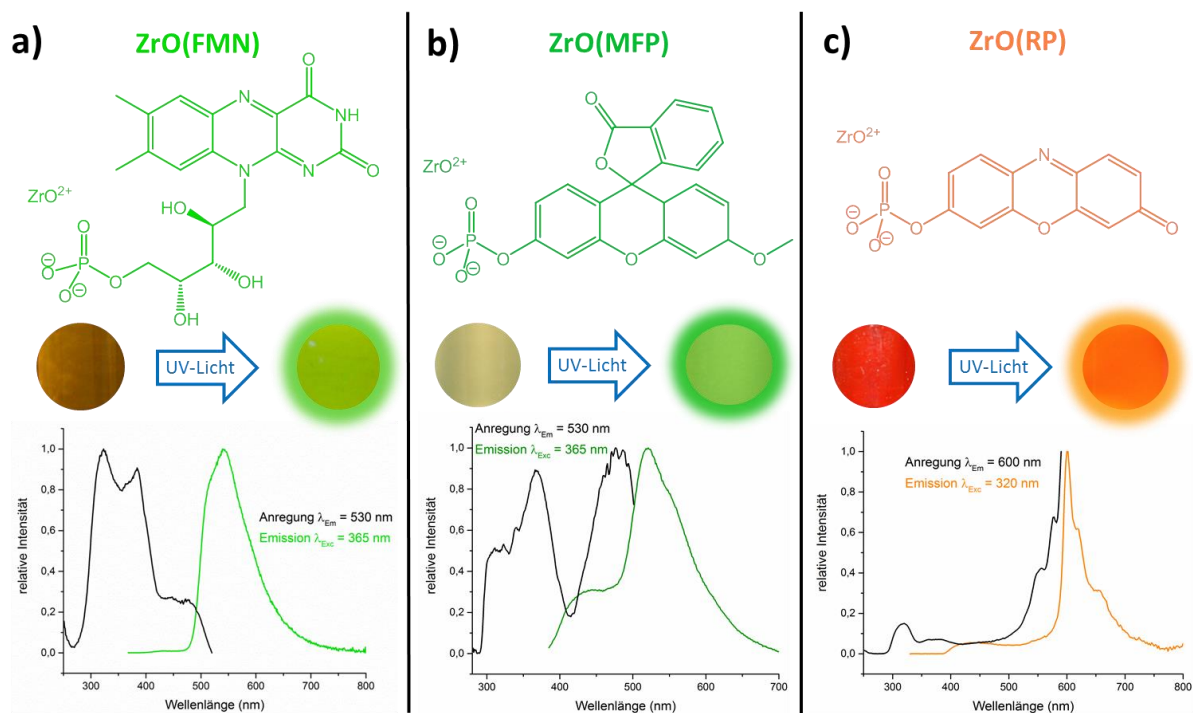


Abb. 2.5: In dieser Arbeit verwendete lumineszierende Nanopartikel und ihre zugehörigen normierten Anregungs- und Emissionsspektren: ZrO(FMN) in Pyridin (a), ZrO(MFP) in THF (b) und ZrO(RP) in Pyridin.

Zur Darstellung von funktionalisierten Kompositmaterialien wurden in dieser Arbeit drei verschiedene lumineszierende Nanopartikel, die sich durch ihre Leuchteigenschaften und ihre Interaktion mit verschiedenen Zielgrößen wie Temperatur, Lösungsmitteln, Metallionen und pH-Wert unterscheiden, eingesetzt. So wurden einerseits ZrO(FMN)-Nanopartikel, die sich durch eine intensive Lumineszenz im grünen Wellenlängenbereich auszeichnen ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$) als Ausgangskomponente zur Kompositbildung verwendet. Um das Luminophor hinsichtlich seiner Eigenschaften zu variieren, wurden an-

stelle der FMN-haltigen Partikel das orange emittierende Luminophor ZrO(RP) ($\lambda_{\max} = 584 \text{ nm}$) sowie das grün emittierende System ZrO(MFP), das eine ähnliche Leuchtfarbe wie ZrO(FMN) besitzt ($\lambda_{\max} = 518 \text{ nm}$), aber zusätzlich einen starken solvatochromen Effekt aufweist, eingesetzt.¹⁴⁰⁻¹⁴¹

2.5 Sensormechanismen in organischen Fluorophoren

Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Kompositmaterialien, die auf zirconylhaltigen Nanopartikeln basieren, eignen sich u. a. zur Sensorik von Temperatur, Metallionen, Lösungsmitteln und des pH-Werts. Die Sensorwirkung der Komposite geht hierbei von der organischen Komponente der Nanopartikel aus, da die Interaktion des Fluorophors mit einem Analyten zu einer Änderung der Lage der am Lumineszenzprozess beteiligten Energieniveaus und somit zu veränderten Lumineszenzeigenschaften führt.

Aufgrund ihrer kommerziellen Verfügbarkeit, geringen Detektionsgrenzen und ihrem Potential zur *in-situ*- und *in-vivo*-Detektion sind verschiedene organische Leuchtstoffe als Sensoren für diverse Analyten geeignet.^{282,296-298} So können beispielsweise Anthracen-basierte Fluorophore zur Detektion von Alkali- und Erdalkalimetallkationen eingesetzt werden,²⁹⁹ während Porphyrin-haltige Systeme u.a. als Sensoren für Halogenidionen dienen.³⁰⁰⁻³⁰¹ Des Weiteren können Übergangsmetallkationen wie Zn^{2+} und Ag^+ durch lumineszierende Sensoren, die auf Pyren,³⁰² Chinolin³⁰³ oder Fluorescein³⁰⁴⁻³⁰⁵ basieren, detektiert werden.

Die Detektion verschiedener Zielmoleküle, -ionen oder physikalischer Parameter kann dabei nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen, die im Folgenden näher erläutert werden sollen. Bei beiden folgenden Mechanismen handelt es sich um vereinfachte, molekulare Betrachtungsweisen, die die Bandstruktur innerhalb eines Festkörpers vernachlässigen.

Einer der am häufigsten für das Design von fluoreszierenden Sensoren genutzte Mechanismus ist der photoinduzierte Elektronentransfer (*PET*).³⁰⁶ In *PET*-Systemen wird das Fluorophor über ein *Spacer*-Molekül mit einer Rezeptoreinheit (z. B. einer Amingruppe) verbunden. Bei Anregung des Fluorophors überträgt der Rezeptor ein Elektron aus seinem energetisch höher gelegenen HOMO in das HOMO des angeregten Fluorophors. Dieser Prozess unterbindet die Desaktivierung des angeregten Zustands des Fluorophors mittels Lumineszenz. Bindet allerdings ein Zielmolekül wie beispielsweise ein Proton an die Rezeptoreinheit, so wird die Energie des Rezeptor-HOMOs abgesenkt, was einen

Elektronentransfer zwischen Rezeptor und Fluorophor unterbindet. Somit wird die Fluoreszenz des Leuchtstoffes zugänglich gemacht. Bei Sensoren, deren Mechanismus auf einem *PET* basiert, handelt es sich somit um Sensoren, die bei Interaktion mit einem Target die Fluoreszenz des Sensors reversibel an- und abschalten können (s. Abb. 2.6).^{282,296,307}

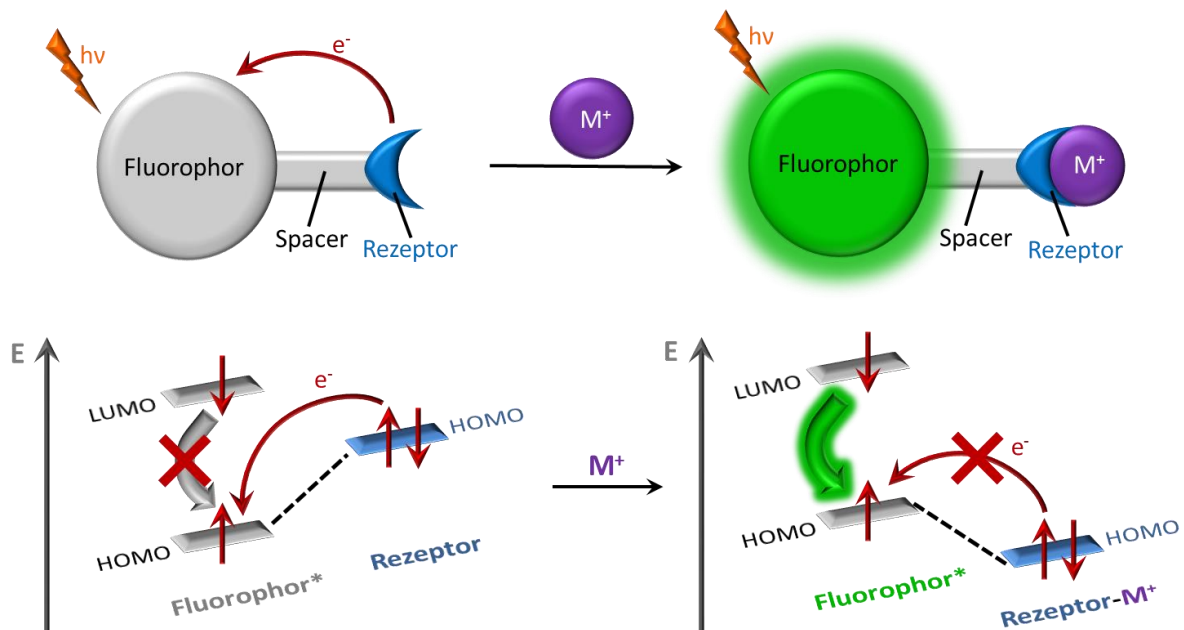


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Sensorik eines Metall-Kations (M^+) mittels eines *PET*-Systems.

Im Gegensatz zu *PET*-Systemen können Fluorophore alternativ eine Elektronendonator- sowie eine Elektronenakzeptoreinheit besitzen, die direkt in den Leuchtstoff integriert sind. In solchen Systemen kann die Energie mittels eines internen Energietransfers (*Internal Charge Transfer, ICT*) übertragen werden. Je nachdem ob ein Kation mit der elektronenreicheren oder elektronenärmeren Region des Luminophors interagiert, kann die Effizienz des Energietransfers gesteigert oder gemindert werden, was sich in einer Änderung des Lumineszenzverhaltens äußert.

Bindet in *ICT*-Systemen ein Zielmolekül an die Donoreinheit, so führt dies zu einem höheren Dipolmoment des angeregten Zustands und somit zu einer Destabilisierung desselben. Folglich wird die Energielücke zwischen HOMO und LUMO erhöht, was in einer hypsochromen Verschiebung der Lumineszenz resultiert. Umgekehrt ist es möglich, dass ein Kation mit der Akzeptoreinheit des Leuchtstoffes wechselwirken kann. Dies verstärkt den elektronenziehenden Charakter des Systems und führt zu einer energetischen Stabilisierung des angeregten Zustands. Daraus resultiert wiederum eine bathochrome Verschiebung der Lumineszenz.^{282,296,307}

Die Sensorik eines Metallkations mittels *ICT* ist in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Sowohl *PET*- als auch *ICT*-Systeme können so gestaltet werden, dass sie an spezifische Ionen wie Protonen,³⁰⁸⁻³⁰⁹ Alkali- oder Erdalkalimetallkationen,³¹⁰⁻³¹¹ Übergangsmetallkationen³¹²⁻³¹⁴ oder Selten-Erd-Metall-Kationen³¹⁵ binden können.

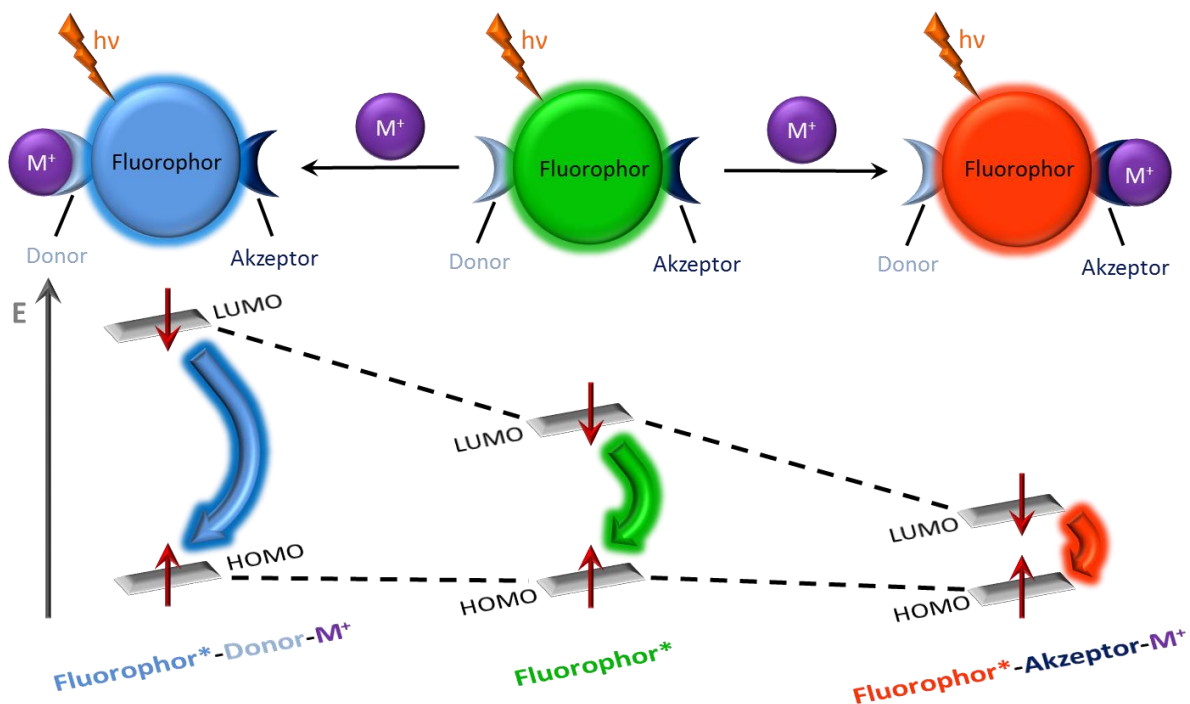


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Sensorik eines Metall-Kations (M^+) mittels eines *ICT*-Systems.

2.6 Superparamagnetische Fe_3O_4/SiO_2 -Kompositmikropartikel

Um Magnetismus als zusätzliche Eigenschaft in den Kompositmaterialien, die im Rahmen dieser Dissertation dargestellt wurden, einzuführen, wurden zur Funktionalisierung mit lumineszierenden lanthanidhaltigen MOFs superparamagnetische Fe_3O_4/SiO_2 -Kompositpartikel verwendet.

Magnetische Nano- und Mikrokompaktartikel werden primär für verschiedene biomedizinische Applikationen (z. B. als *Drug-Delivery*-Systeme, Diagnostika oder Therapeutika) eingesetzt.^{36,158-167} In Analogie zum Aufbau der in Kapitel 2.4 genannten zirconylbasierten Hybridpartikel bestehen auch solche Materialien häufig aus magnetischen Nanopartikeln, die in eine Matrix einer weiteren Komponente eingebettet sind, wobei diese die Magnetpartikel vor Oxidation und Korrosion schützen kann oder für eine geringe Löslichkeit der Partikel sorgt.³¹⁶⁻³¹⁸

Optional kann die Matrix der Kompositpartikel funktionalisiert werden, wodurch sich weitere Applikationsmöglichkeiten eröffnen. Solche funktionalisierten Partikel eignen

sich u. a. zur Bioseparation von Proteinen oder anderen Molekülen,^{159,168-170} finden aber auch Anwendung in der Abwasserreinigung, da die Partikel selektiv an bestimmte Kontaminationsstoffe wie Schwermetallkationen (z. B. Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) anbinden können.¹⁷¹⁻¹⁷⁷ Magnetische Mikropartikel können mittels einer Vielzahl möglicher Syntheserouten wie mechanochemischer Umsetzung,³¹⁹⁻³²⁰ Laserablation,³²¹ Elektrospray-Synthese,³²² Sol-Gel-Prozessen³²³⁻³²⁴ oder durch Fällungsreaktionen wie den Massart-Prozess dargestellt werden.^{177,325-326}

Die in dieser Arbeit verwendeten superparamagnetischen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel besitzen einen mittleren Durchmesser von ca. 20 μm und bestehen aus Magnetit-Nanopartikeln, die in eine Silicatmatrix eingebettet sind. Die Silicathülle der Partikel hat zum einen die Funktion, die leicht ablaufende Lufoxidation von Magnetit (Fe_3O_4) zu Hämatit (Fe_2O_3), das nur schwache ferromagnetische Eigenschaften besitzt, zu verhindern. Zum anderen kann die Matrix vergleichsweise einfach mit verschiedenen funktionellen Gruppen versehen werden, was es den Kompositpartikeln ermöglicht, selektiv an verschiedene Schwermetallkationen zu binden und diese durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds aus wässrigen Lösungen zu entfernen.¹⁷⁷⁻¹⁷⁸ So kann die Silicathülle beispielsweise zusätzlich mit Thiolgruppen funktionalisiert werden um selektiv an Hg^{2+} zu koordinieren.¹⁷⁷ In der vorliegenden Arbeit wurde die Oberflächenfunktionalisierung der Kompositpartikel mittels Oxo- und Hydroxygruppen genutzt, um eine Verknüpfung mit den oxophilen Lanthanidionen der eingesetzten Koordinationspolymere zu gewährleisten.

Die verwendeten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel wurden im Rahmen einer Kooperation von Prof. Dr. Gerhard SEXTL und Dr. Karl Mandel (Fraunhofer ISC Würzburg) zur Verfügung gestellt. Die Synthese erfolgte nach dem Massart-Prozess³²⁵. Dazu wurden $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in wässriger Lösung mit einer Lösung von Ammoniumhydroxid versetzt, um Fe_3O_4 -Nanopartikel zu generieren. Durch Zugabe von Salpetersäure konnten diese als Sol stabilisiert werden. Zur Funktionalisierung der Magnetitpartikel mittels einer Silicatmatrix wurden die stabilisierten Nanopartikel erneut mit Ammoniumhydroxid-Lösung und anschließend mit $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ versetzt.¹⁷⁷⁻¹⁷⁸

2.7 Superparamagnetismus

Die in dieser Arbeit verwendeten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Kompositpartikel besitzen superparamagnetische Eigenschaften. Um das Phänomen Superparamagnetismus erklären zu können, sollen im Folgenden zunächst einige grundlegenden Aspekte und Begrifflichkeiten bezüglich Magnetismus näher erläutert werden.

Generell lassen sich magnetische Substanzen in diamagnetische und paramagnetische Verbindungen unterteilen. Diamagnetismus beschreibt die Fähigkeit eines Materials, ein äußeres magnetisches Feld abzustößen und ist eine Eigenschaft, die in allen Stoffen auftritt. Allerdings ist die magnetische Suszeptibilität in diamagnetischen Materialien so gering, dass makroskopisch in vielen Fällen keine Interaktion mit einem äußeren Magnetfeld erkennbar ist. Man bezeichnet eine Verbindung als diamagnetisches Material, wenn Diamagnetismus der einzige Effekt ist, der zum Magnetismus der Substanz beiträgt. Voraussetzung für das Auftreten von Diamagnetismus ist, dass keine ungepaarten Elektronen im Material vorhanden sind, wodurch sich gemäß dem Pauli-Prinzip die magnetischen Momente der Elektronen gegenseitig aufheben. Erst das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes resultiert in dem Wirken einer zusätzlichen Lorentz-Kraft auf die Elektronen und induziert somit ein magnetisches Moment, das dem des äußeren Feldes entgegengerichtet ist.

Besitzt ein Material dagegen ungepaarte Elektronen, so tritt Paramagnetismus als zusätzlicher Effekt auf, der die diamagnetischen Eigenschaften deutlich überwiegt. Ungepaarte Elektronen können ihr intrinsisches magnetisches Moment in jede beliebige Richtung ausrichten und sind daher statistisch orientiert. Dadurch heben sich die magnetischen Momente gegenseitig auf und es kann keine makroskopische Magnetisierung beobachtet werden. Beim Anlegen eines externen Magnetfeldes richten sich die magnetischen Momente der Elektronen parallel zum Magnetfeld aus und verstärken dieses, was zu einer Anziehung des paramagnetischen Materials in Richtung des äußeren Magnetfelds führt (s. Abb. 2.8a).³²⁷⁻³²⁸

Ferromagnetische Substanzen besitzen ebenfalls ungepaarte Elektronen, die aber untereinander wechselwirken und sich auch in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes parallel zueinander ausrichten, um einen thermodynamisch günstigen Zustand einzunehmen. Dabei bilden sich innerhalb des Materials Domänen, in denen die magnetischen Momente eine einheitliche Orientierung besitzen. Diese Bereiche bezeichnet man als

Weiss-Bezirke. Wird eine magnetische Domäne zu groß, so wird sie instabil und teilt sich in mehrere Weiss-Bezirke auf, die sich unterschiedlich ausrichten. Bei Anlegen eines äußeren Magnetfelds orientieren sich die magnetischen Domänen, wie in Abb. 2.8b dargestellt, parallel zum Magnetfeld und bilden dabei einen Weiss-Bezirk, der das Material dominiert. Wird das äußere Magnetfeld entfernt, behalten die magnetischen Domänen ihre Ausrichtung bei und das ferromagnetische Material verhält sich wie ein Permanentmagnet. Diese Eigenschaft wird als magnetische Remanenz bezeichnet.

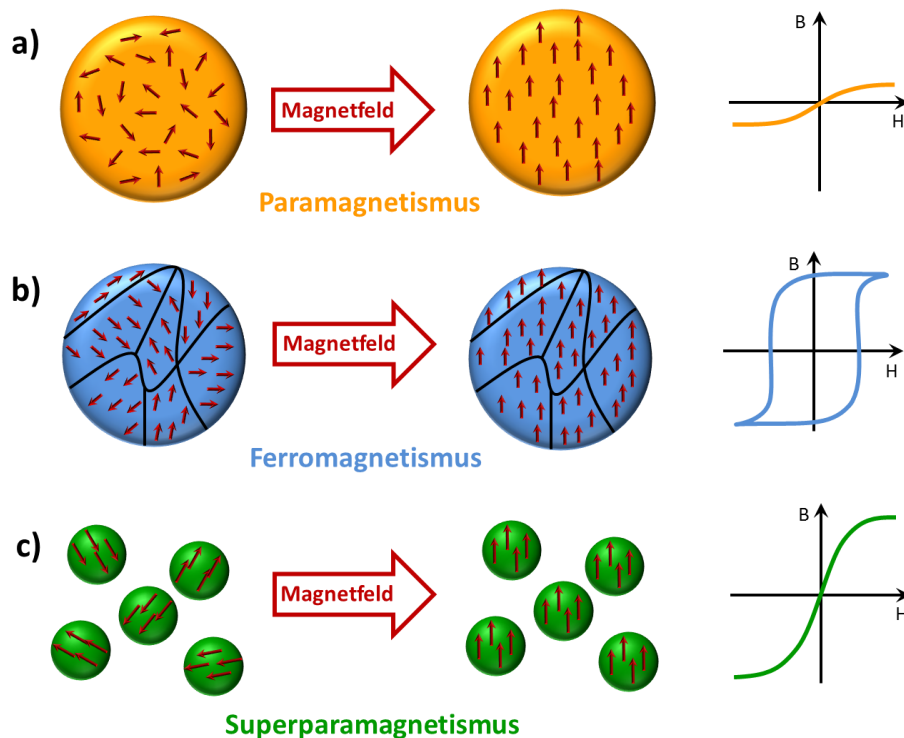


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der Ausrichtung der magnetischen Momente (links) und zugehörige Magnetisierungskurven (rechts) eines Paramagneten (a), Ferromagneten (b) und eines Superparamagneten (c).

Sind die magnetischen Momente des Materials nicht parallel, sondern antiparallel zueinander ausgerichtet, so können Antiferromagnetismus oder Ferrimagnetismus als maßgebliche magnetische Eigenschaft vorliegen. Während sich die magnetischen Momente bei Antiferromagneten vollständig aufheben, ist die Ausrichtung der magnetischen Momente bei ferrimagnetischen Substanzen in eine der beiden Richtungen deutlich stärker, woraus eine makroskopische Magnetisierung resultiert. Da diese beiden Phänomene nicht zwingend für das Verständnis von Superparamagnetismus erforderlich sind, sollen sie an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.³²⁷⁻³²⁸

Bei superparamagnetischen Materialien richten sich die magnetischen Momente genau wie bei Ferromagneten innerhalb eines Weiss-Bezirks parallel zueinander aus. Aller-

dings sind die Partikel hier deutlich kleiner, sodass jeder Partikel nur eine einzige magnetische Domäne beinhaltet. Dies ist üblicherweise für ferromagnetische Nanopartikel der Fall. Aufgrund der magnetischen Anisotropie der Partikel können die magnetischen Momente nur zwei Orientierungen annehmen, die antiparallel zueinander sind. Dabei ist es möglich, dass unter bestimmten Bedingungen ein Richtungswechsel zwischen diesen beiden Orientierungen erfolgt. Die Zeit zwischen zwei Richtungswechseln der magnetischen Momente ist als Néel-Relaxationszeit definiert und wird in der Néel-Arrhenius-Gleichung³²⁹ beschrieben:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right) \quad \text{Gl. 1}$$

Gl. 1 beschreibt die Néel-Relaxationszeit τ_N als Funktion der Versuchszeit τ_0 , mit der ein Partikel seine Magnetisierung ohne magnetische Anisotropie ändern würde, in Abhängigkeit von der Anisotropie-Energiedichte K , dem Partikelvolumen V , der Boltzmannkonstante k_B und der Temperatur T . Es ist ersichtlich, dass die Néel-Relaxationszeit eine exponentielle Funktion des Partikelvolumens ist, weshalb sie für große Partikel sehr lang ist und somit faktisch keine Änderung der magnetischen Momente stattfindet. Um zwischen den beiden Orientierungen des magnetischen Moments zu wechseln, muss eine gewisse Energiebarriere überwunden werden, die abhängig von der jeweiligen Temperatur ist. Die Temperatur, die für einen Richtungswechsel der magnetischen Momente überwunden werden muss, nennt man Blockierungstemperatur. Des Weiteren muss die Messzeit der Magnetisierung deutlich größer sein als die Néel-Relaxationszeit, damit ein wiederholtes Umkehren der magnetischen Momente beobachtet werden kann. Wenn die magnetischen Momente ihre Orientierung wiederholt ändern, heben sich diese im Mittel gegenseitig auf und es kann somit keine Magnetisierung des Materials gemessen werden. In diesem Fall spricht man von einem superparamagnetischen Zustand.

Wird nun ein äußeres Magnetfeld angelegt, so richten sich die magnetischen Momente parallel zum Magnetfeld aus. Bei Superparamagneten wird also genau wie bei Paramagneten ein Material ohne äußere Magnetisierung in einen magnetischen Zustand, der das Magnetfeld verstärkt, überführt. Der Unterschied ist, dass hier keine einzelnen Elektronen ausgerichtet werden, sondern ganze Partikel, weshalb die magnetische Suszeptibilität im Vergleich zu Paramagneten deutlich höher ist. Superparamagnetische Materialien verhalten sich also wie paramagnetische Materialien, weisen aber die hohe Sättigungsmagnetisierung eines Ferromagneten auf. Folglich besitzen Superparamagneten auch

keine magnetische Remanenz und somit keine Hysterese im B-H-Diagramm (s. Abb. 8c).³²⁷⁻³³⁰

Superparamagnetische Mikropartikel können aufgrund ihrer Eigenschaften gleichmäßig in einem flüssigen Medium dispergiert und durch Anlegen eines Magnetfelds wieder aus diesem Medium entfernt werden. Von diesem Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit sowohl zur Synthese und Reinigung der Kompositpartikel als auch zur Anwendung der Partikel als Sensoren Gebrauch gemacht.

2.8 Übersicht über Arbeitsmethoden und analytische Methoden

Ein Großteil der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kompositpartikel sowie deren lanthanidhaltigen Bestandteile sind sowohl luft- als auch wasserempfindlich. Daher wurden alle zur Synthese, Aufreinigung sowie Analytik der dargestellten Verbindungen erforderlichen Arbeitsschritte unter Inert-Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden Handschuhboxen sowie Schlenktechniken zur Probenpräparation und Duran®-Glasampullen oder Schlenkkolben bzw. -rohre als Reaktionsgefäße eingesetzt. Die Synthese aller in Ampullen dargestellten Verbindungen erfolgte in Korund-Röhrenöfen unter Verwendung eines definierten Temperaturprogramms. Alle Reaktionsansätze, die superparamagnetische Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikel beinhalten, wurden zunächst in einem Ultraschallbad vorbehandelt, um eine gleichmäßige Dispersion der Partikel zu gewährleisten. Die Aufreinigung der synthetisierten Substanzen erfolgte durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel oder durch Absublimieren des überschüssigen Liganden in einer Doppelkammerampulle.

Die Synthese der zur Darstellung der Kompositpartikel eingesetzten Mikro- und Nanopartikel erfolgte durch die an dieser Arbeit beteiligten Kooperationspartner. Alle verwendeten zirconylbasierten Nanopartikel in verschiedenen Dispersionen wurden im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Dr. Claus Feldmann von Dr. Joachim Heck (KIT Karlsruhe) bereitgestellt. Die verschiedenen eingesetzten Magnetitpartikel wurden innerhalb einer Kooperation mit Dr. Karl Mandel und Prof. Dr. Gerhard Sextl durch Michael Schneider und Tim Granath (Fraunhofer ISC Würzburg) synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Die Darstellung aller zur Funktionalisierung der Mikro- und Nanopartikel eingesetzten lanthanidhaltigen MOFs erfolgte nach bekannten Literaturvorschriften. Detaillierte In-

formationen bezüglich der verwendeten Arbeitstechniken, Geräte, Chemikalien und Synthesevorschriften finden sich in Anhang 6.2-6.4.

Für die in dieser Dissertation beschriebenen Kompositmaterialien wird im weiteren Verlauf der Arbeit die allgemeine Schreibweise „ $LnK@NP/MP$ “ verwendet, wobei LnK die eingesetzte lanthanidhaltige Komponente wie Chloride oder MOFs beschreibt, während NP/MP für die verwendeten Nano- bzw. Mikropartikel steht. Das Symbol @ macht hierbei die Verknüpfung beider Komponenten im Rahmen eines Kompositmaterials mit Core/Shell-Charakter kenntlich. Die verwendeten Formeln geben keine direkten Informationen über das stöchiometrische Verhältnis der beiden Komponenten, aus denen das Kompositmaterial besteht. Die genaue stöchiometrische Zusammensetzung aller dargestellten Kompositsysteme wird in Anhang 6.4.2 genannt.

Zur Untersuchung der Kompositmaterialien wurde ein Ensemble verschiedener Analysemethoden herangezogen, mit deren Hilfe die Partikel hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften charakterisiert werden konnten. So konnte die Identität der eingesetzten MOFs oder sonstiger kristalliner Funktionalisierungen in den Kompositmaterialien mittels Pulverdiffraktometrie (PXRD) überprüft werden. Die Struktur der Komposite bezüglich ihres Aufbaus und ihrer Partikelgröße wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und dynamischer Lichtstreuung (DLS) analysiert. Die Photolumineszenzeigenschaften der multifunktionalen Partikel wurden anhand von Photolumineszenzspektroskopie, Lebensdauermessungen und Fluoreszenzmikroskopie untersucht, während Magnetisierungsmessungen zur Analyse der superparamagnetischen Eigenschaften der magnetithaltigen Kompositpartikel dienten. Ferner wurden Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie), Elementaranalyse und Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG) als ergänzende Analytikmethoden herangezogen. Eine Beschreibung der eingesetzten Geräte sowie der theoretischen Hintergründe der in dieser Arbeit eingesetzten Analysemethoden findet sich in Anhang 6.1.

3 Lumineszierende Kompositmaterialien auf Basis zirconylhaltiger Nanopartikel

3.1 Modifizierung von zirconylhaltigen Nanopartikeln mit Lanthanidtrichloriden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene multifunktionale lumineszierende Kompositmaterialien auf der Basis von zirconylhaltigen Hybridnanopartikeln dargestellt. Mithilfe der Modifizierung durch lanthanidhaltige Verbindungen konnten die Lumineszenzeigenschaften des organischen Nanopartikel-Fluorophors hinsichtlich ihrer Chromatizität gezielt variiert werden. Dabei war es möglich, beide Komponenten der resultierenden Komposite – sowohl die anorganisch-organischen Hybridpartikel als auch die lanthanidhaltigen Bestandteile – so zu gestalten, dass sich Leuchtfarben im nahezu kompletten sichtbaren Spektralbereich erschließen ließen. Als lanthanidhaltige Komponenten wurden wasserfreie Lanthanidchloride eingesetzt, die selbst zwar keine Lumineszenz zeigen, aber die Fluoreszenz der Nanopartikel abhängig von verschiedenen Parametern hinsichtlich ihrer Chromatizität verändern können.

Innerhalb dieses Kapitels sollen die aus der Funktionalisierung verschiedener lumineszierender zirconylhaltiger Nanopartikel mit wasserfreien Lanthanidtrichloriden resultierenden Kompositmaterialien hinsichtlich ihrer Struktur, Eigenschaften und potentiellen Applikationsmöglichkeiten beschrieben werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse bauen auf Ergebnissen der Masterarbeit von T. Wehner auf, in deren Rahmen Vorarbeiten zur Funktionalisierung von ZrO(FMN) mittels LnCl_3 geleistet werden konnten, aber noch keine vollständige Charakterisierung und phasenreine Darstellung der Kompositssysteme erfolgte.³³¹ Die Lewis-aciden Lanthanidhalogenide wurden aufgrund der hohen Oxophilie der Lanthanidionen zur Funktionalisierung der Nanopartikel verwendet, da hier eine Anbindung an die verschiedenen elektronegativen Gruppen der organischen Nanopartikeleinheit wie Hydroxy- oder Phosphatgruppen erwartet werden kann.

Die Charakterisierung der Kompositssysteme mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) liefert Hinweise auf die Bildung von Core/Shell-Systemen, wobei die Hybridnanopartikel den Kern der Partikel bilden, der von einer LnCl_3 -haltigen Hülle umschlossen wird. Die Anbindung der Lewis-aciden Lanthanidsalze an die organische Na-

nanopartikeleinheit innerhalb eines Komposits übt einen elektronenziehenden Einfluss auf das π -System des Luminophors aus und führt somit zu einer Chromatizitätsverschiebung der Fluoreszenz im Rahmen eines *Internal Charge Transfers (ICT)*.^{282,296,307} Abhängig von verschiedenen Reaktionsparametern und vom jeweiligen Selten-Erd-Ion können die resultierenden Lumineszenzeigenschaften der Kompositpartikel gezielt variiert werden. Des Weiteren lassen sich die entstehenden Komposite als Sensoren für verschiedene Zielgrößen wie physikalische Parameter oder Lösungsmittelmoleküle anwenden, wobei die organische Komponente der Nanopartikel der ausschlaggebende Teil für eine Interaktion mit verschiedenen Analyten ist. Eine detailliertere Beschreibung der möglichen Sensormechanismen in organischen Fluorophoren findet sich in Kapitel 2.5.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden LnCl_3 -funktionalisierte Kompositmaterialien basierend auf drei verschiedenen zirconylhaltigen Nanopartikeln synthetisiert, die im Rahmen einer Kooperation in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Feldmann (KIT Karlsruhe) dargestellt wurden (s. Kapitel 2.4).¹⁴⁰⁻¹⁴¹ Die drei verwendeten Nanopartikelsysteme $\text{ZrO}(\text{FMN})$ (FMN = Flavinmononukleotid), $\text{ZrO}(\text{MFP})$ (MFP = Methylfluoresceinphosphat) und $\text{ZrO}(\text{RP})$ (RP = Resorufinphosphat) und somit auch die resultierenden Kompositmaterialien zeichnen sich dabei nicht nur durch eine unterschiedliche Chromatizität ihrer Fluoreszenz, sondern auch durch eine verschiedenartige Interaktion mit anderen Molekülen oder physikalischen Einflüssen wie pH-Wert oder Temperatur aus.

So kann die Chromatizität des ursprünglich grün lumineszierenden Leuchtstoffs $\text{ZrO}(\text{FMN})$ durch Funktionalisierung mittels LnCl_3 signifikant beeinflusst werden. Die Verschiebung der Chromatizität ist dabei abhängig von der Größe des verwendeten Selten-Erd-Ions sowie von der jeweiligen Reaktionstemperatur und kann von Grün über die Nähe des idealen Weißpunkts bis hin zum blauen Spektralbereich erfolgen. Des Weiteren ist die resultierende Lumineszenz der Kompositpartikel abhängig von der Mess-temperatur und kann durch Kühlung auf 77 K reversibel variiert werden (s. Kapitel 3.1.1).³³²

Darüber hinaus konnten neben $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -basierten Kompositen auch verschiedene LnCl_3 -modifizierte Kompositsysteme auf Basis von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ -Nanopartikeln erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden. $\text{ZrO}(\text{MFP})$ weist dabei eine ähnliche Leuchtfarbe wie $\text{ZrO}(\text{FMN})$ im grünen Spektralbereich auf, zeigt aber einen deutlich ausgeprägteren solvatochromen Effekt bei Kontakt mit verschiedenen Lösungsmitteln.¹⁴¹ Somit lassen sich hier lösungsmittelinduzierte Chromatizitätsänderungen zusätzlich zur Lumines-

zenzmodifizierung durch die Anbindung an das Selten-Erd-Ion realisieren, wohingegen die Erhöhung der Reaktionstemperatur einen deutlich geringeren Einfluss auf die resultierende Lumineszenz ausübt als bei ZrO(FMN)-basierten Systemen (s. Kapitel 3.1.2).

Als drittes Nanopartikelsystem kann ZrO(RP) zur Darstellung von LnCl₃-modifizierten Kompositmaterialien verwendet werden, wodurch eine nanopartikelbasierte Lumineszenz im orangefarbenen Spektralbereich zugänglich gemacht wird.¹⁴¹ Auch die Chromatizität der Lumineszenz dieses Hybridpartikelsystem lässt sich mittels Funktionalisierung durch Lanthanidionen von Orange über Violett bis in den blauen Spektralbereich verschieben. Allerdings reagieren die hier dargestellten Kompositpartikel deutlich empfindlicher auf Temperatur- und Druckänderungen als die zuvor erwähnten grün lumineszierenden Systeme, weshalb sich die Handhabung der Partikel deutlich schwieriger gestaltete. Darüber hinaus zeigen die nicht-modifizierten ZrO(RP)-Partikel eine ausgeprägte Sensitivität gegenüber einer Änderung des pH-Werts, die sich in einer Verschiebung der Chromatizität und Steigerung der Intensität der Lumineszenz äußert, weshalb sich ZrO(RP) potentiell als pH-Sensor einsetzen lässt (s. Kapitel 3.1.3).

Aufgrund der Amorphie der verwendeten Nanopartikel¹⁴⁰⁻¹⁴¹ konnten keine Einkristalle der Kompositpartikel zur Analyse mittels Einkristalldiffraktometrie (SCXRD) erhalten werden, was die strukturelle Aufklärung der Systeme erschwerte. Zur Charakterisierung wurde daher eine Kombination ausgewählter Analysemethoden eingesetzt, die Rückschlüsse auf die Struktur der Kompositmaterialien zuließen. Neben Untersuchungen mittels EDX, XRF und REM, durch deren Kombination der Core/Shell-Charakter der Systeme bestimmt werden konnte, wurden Untersuchungen mittels Pulverdiffraktometrie (PXRD), Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie), dynamischer Lichtstreuung (DLS), Differenzthermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG) und Elementaranalyse durchgeführt. Diese lieferten zusätzliche Informationen über den Kompositcharakter und die Zusammensetzung der Kompositmaterialien. Die genannten Methoden werden von photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen und Lumineszenzlebensdauermessungen ergänzt, die die Lumineszenzeigenschaften der Komposite sowie deren mögliches Sensorverhalten gegenüber verschiedenen Temperaturen, Lösungsmitteln und pH-Werten beleuchten.

Für Systeme des Typs LnCl₃@ZrO(FMN) wurde die vollständige genannte Analytik für Ln = Y (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**) für repräsentativen Reaktionstemperaturen (T=180 °C, 230 °C) durchgeführt. Aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens

der Lanthanidionen, das auf die ähnliche Struktur der Valenzschale zurückzuführen ist, ist für alle weiteren dargestellten Kompositsysteme (Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) keine signifikante Änderung hinsichtlich des Aufbaus der Komposite zu erwarten. Deshalb wurden die Systeme mit den restlichen Lanthanidionen überwiegend photolumineszenzspektroskopisch untersucht, um von den Ionenradien abhängige Unterschiede und mögliche Einflüsse der 4f-Zustände auf die Lumineszenzeigenschaften zu analysieren.

Die Systeme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{MFP})$ (Ln = La (**7**), Eu (**8**), Ho (**9**)) wurden in drei verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Toluol, Dichlormethan) dargestellt und mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht, um die solvatochrome Abhängigkeit der Lumineszenzeigenschaften zu charakterisieren. Die verwendeten Nanopartikel-Dispersionen wurden ebenfalls zur Synthese des in Kapitel 3.2.2 vollständig charakterisierten, MOF-funktionalisierten Kompositsystems $\text{Zr}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}@ZrO(\text{MFP})$ **12** benötigt und standen aufgrund ihrer aufwändigen Synthese nur in begrenzten Mengen zur Verfügung. Deshalb konnte für die LnCl_3 -modifizierten Systeme **7-9** neben photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen keine ergänzende Analytik durchgeführt werden.

Da alle $ZrO(\text{RP})$ -basierten Systeme bei Funktionalisierung mit verschiedenen Lanthanidchloriden ein identisches Lumineszenzverhalten zeigen, soll im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich das System $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (**10**) analysiert und diskutiert werden. Hierzu wurden photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (RT, 100 °C) sowie die Analyse des Materials mittels REM, EDX, DLS und IR-Spektroskopie durchgeführt. Die potentielle Applikation von $ZrO(\text{RP})$ als pH-Sensor wurde durch Titration der Nanopartikel mit NEt_3 , HCl und H_2O und anschließender Messung der Anregungs- und Emissionsspektren untersucht.

3.1.1 Nanokomposite mit temperaturabhängiger Chromatizitätsverschiebung basierend auf $ZrO(\text{FMN})$

Zur Darstellung der Lanthanidchlorid-modifizierten Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (Ln = Y (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**), Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) wurden in Pyridin dispergierte $ZrO(\text{FMN})$ -Partikel ($c = 12.5 \mu\text{mol/mL}$) unter Inertgasatmosphäre mit äquimolaren Mengen LnCl_3 umgesetzt.³³² Zur Umsetzung der Nanopartikel mittels LaCl_3 wurden zur Untersuchung des Einflusses einer Base auf die Reaktionsprodukte einige Tropfen Triethylamin hinzugegeben, um die Hydroxy-

Funktionalitäten der Nanopartikel zu deprotonieren und somit die Anbindung der Lewis-sauren Lanthanidionen zu beschleunigen. Da bei Raumtemperatur abgesehen von der partiellen Lösung der Chloride in Pyridin keine Interaktion beider Komponenten festzustellen war, wurde das Reaktionsgemisch sukzessiv auf 250 °C erhitzt. Dabei wurden Temperaturen von $T = 80\text{ °C}$, 100 °C , 120 °C , 140 °C , 160 °C , 180 °C , 190 °C , 200 °C , 220 °C und 250 °C bei einer Reaktionsdauer von jeweils 72 h verwendet.

Das Auftreten einer Reaktion konnte ab Temperaturen von 160 °C ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}$) bzw. 180 °C beobachtet werden. Hierbei fiel aufgrund zunehmender Aggregation der Nanopartikel zunächst ein Feststoff aus, gefolgt von einem Farbwechsel der Dispersionen und Fällungsprodukte mit steigender Temperatur von gelb-orange zu orange-braun. Während die gebildeten Präzipitate keine Lumineszenzeigenschaften aufwiesen, zeigten die Dispersionen eine intensive Lumineszenz. Mit Erhöhung der Temperatur war hierbei eine unterschiedliche Chromatizitätsänderung des emittierten Lichts zu beobachten, wobei die Chromatizitätsverschiebung je nach verwendetem Ln^{3+} -Ion bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen erfolgte. Die entstandenen Dispersionen und Fällungsprodukte wurden unter Schutzgasatmosphäre voneinander getrennt und mittels einer Kombination verschiedener Analysemethoden charakterisiert. So wurden photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen, Messungen der Lumineszenzlebensdauern und DLS an den Dispersionen sowie REM/EDX, XRF, PXRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse an den Präzipitaten durchgeführt.

3.1.1.1 Photolumineszenzeigenschaften von $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6))

Bei Modifizierung der $ZrO(\text{FMN})$ -Nanopartikel mittels LnCl_3 kann eine deutliche Änderung der Lumineszenzeigenschaften der entstehenden Dispersionen beobachtet werden. Die Basis der resultierenden Lumineszenz bildet hierbei die ursprüngliche Fluoreszenz der Flavinmononukleotid-haltigen Hybridpartikel, die sich durch eine breite Emissionsbande im grünen Spektralbereich mit $\lambda_{\text{max}} = 530\text{ nm}$ und einem Anregungsbereich von $250\text{-}510\text{ nm}$ auszeichnet (vgl. Abb. 2.5).¹⁴⁰ Nach Kontakt mit den Lanthanidchloriden zeigen die resultierenden Dispersionen eine signifikante Änderung der Chromatizität, wobei die jeweilige Reaktionstemperatur sowie das eingesetzte Ln^{3+} -Ion ausschlaggebend für Intensität und Richtung der Chromatizitätsverschiebung sind. Alle gebildeten Dispersionen sind nach erfolgter Reaktion stabil und kehren nicht zum Ausgangszustand der FMN-basierten, grünen Lumineszenz zurück.

Für alle durchgeführten Reaktionen kann mit Erhöhung der Reaktionstemperatur bis 220 °C eine fortlaufende Blauverschiebung der Lumineszenz bis hin zur Nähe des idealen Weißpunkts beobachtet werden, die in Abhängigkeit vom Ln³⁺-Ion bei verschiedenen Temperaturen erfolgt. Bei den höchsten verwendeten Reaktionstemperaturen (T = 250 °C) zeigen die Kompositmaterialien für einige Lanthanidionen eine zusätzliche Verschiebung in den blauen Wellenlängenbereich (Ln = Y, Er) oder in den orangefarbenen Spektralbereich (Ln = Sc), während die Kompositmaterialien der restlichen Lanthanidionen ihre weiße Lumineszenz beibehalten. Da die verwendete maximale Reaktionstemperatur deutlich über dem Siedepunkt von Pyridin (Sdp. = 116 °C) lag, wurde auf eine weitere Temperaturerhöhung verzichtet, um ein Platzen der Reaktionsgefäße durch eine zu starke Druckerhöhung zu vermeiden.

Im Folgenden soll zunächst eine detaillierte Beschreibung des Lumineszenzverhaltens bei verschiedenen Temperaturen für das Kompositmaterial YCl₃@ZrO(FMN) (**1**) als repräsentatives System erfolgen. Anschließend werden einige weitere Systeme LnCl₃@ZrO(FMN) mit anderen Lanthanidionen (Ln = Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) vorgestellt, um signifikante Unterschiede im Lumineszenzverhalten herauszuarbeiten.

Werden in Pyridin dispergierte ZrO(FMN)-Nanopartikel zusammen mit YCl₃ erhitzt, so bilden sich stabile Dispersionen, deren Lumineszenz eine hypsochrome Verschiebung mit steigender Temperatur aufweist. Bis zu einer Reaktionstemperatur von 160 °C bleiben die Emissionsspektren der Dispersionen nahezu unverändert und zeigen ausschließlich die grüne Emission der FMN-haltigen Partikel.

Zur näheren Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften wurden die Farbpunkte der Dispersionen ermittelt. Die Chromatizitätsbestimmung innerhalb dieser Dissertation erfolgte nach dem CIE-Normvalenzsystem von 1931 und wird in Anhang 6.1 erläutert. Beginnend bei einer Temperatur von 180 °C kann eine Farbpunktverschiebung des Kompositmaterials **1** von grün (x = 0.37, y = 0.57) zum mittleren, weißen Bereich des CIE-Diagramms (x = 0.32, y = 0.37) bei 200 °C beobachtet werden. Bei fortlaufender Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 250 °C ist eine weitere Verschiebung der Chromatizität in den blauen Bereich des sichtbaren Spektrums (x = 0.24, y = 0.29) zu beobachten. Der resultierende Farbpunkt bei einer Temperatur von 200 °C liegt in unmittelbarer Nähe des idealen Weißpunkts (x = 0.33, y = 0.33).³³³

Folglich kann das YCl_3 -modifizierte Kompositmaterial **1** nach Umsetzung bei geeigneter Reaktionstemperatur als Weißlichtemitter genutzt werden und weist zudem einen hohen Farbwiedergabeindex von 85.6 auf. Mithilfe des Farbwiedergabeindex (*Color Rendering Index, CRI*) wird beschrieben, wie gut eine Lichtquelle Farben im Vergleich mit einer idealen Lichtquelle (hier: Sonnenlicht) darstellen kann (s. Anhang 6.1). Die *CRIs* gängiger Leuchtstoffe liegen dabei zwischen 60 und 90; so besitzen beispielsweise Halophosphat-Leuchtstofflampen einen Farbwiedergabeindex von 64, während Standard-LEDs einen *CRI* von 83 aufweisen.³³⁴⁻³³⁵ In Abb. 3.1 ist die resultierende Lumineszenz der dispergierten $\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ -Partikel (**1**) für verschiedene Reaktionstemperaturen dargestellt und veranschaulicht die variierbare Chromatizität der Emission der Dispersionen von grün über weiß zu blau.

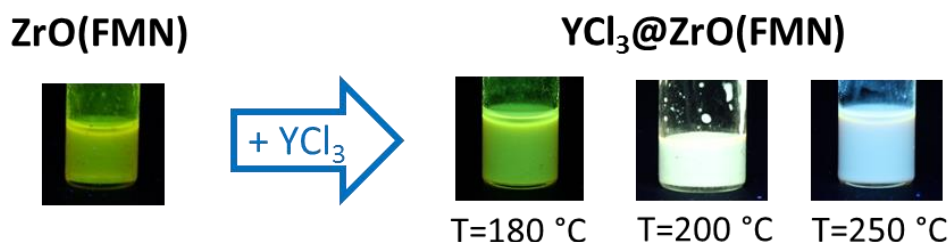


Abb. 3.1: Fluoreszenz von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ und des Kompositmaterials $\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**1**) nach verschiedenen Reaktionstemperaturen unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 365\text{ nm}$). Abbildung in Anlehnung an Referenz³³².

Bei photolumineszenzspektroskopischer Untersuchung der Dispersionen bestätigt sich die mit dem Auge sichtbare Änderung der Lumineszenzeigenschaften durch signifikante Unterschiede in den Emissions- und Anregungsspektren der Kompositmaterialien für verschiedene Reaktionstemperaturen (s. Abb. 3.2). Des Weiteren wurden zur Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften des Komposits **1** die Lumineszenzlebensdauern der nicht-modifizierten $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikel sowie der YCl_3 -modifizierten Partikel für Reaktionstemperaturen von $180\text{ }^\circ\text{C}$ und $230\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt ($\lambda_{\text{Exc}} = 375\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 550\text{ nm}$) (s. Anhang 6.5.1). Die Anregungs- und Emissionsspektren von **1** sowie die zugehörigen Lumineszenzabklingzeiten bei verschiedenen Temperaturen sollen im Folgenden diskutiert werden.

Die grüne Lumineszenz der nicht-modifizierten $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikel ist auf eine breitbandige Anregung im Bereich von 300 nm bis 400 nm zurückzuführen. Bei Modifizierung der Partikel mittels YCl_3 kann mit zunehmender Temperatur eine Intensitätssteigerung der Anregungsbanden im niederenergetischen Bereich mit lokalen Anregungsmaxima bei $\lambda_{\text{Exc}} = 380\text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Exc}} = 480\text{ nm}$ festgestellt werden. Diese Banden

lassen sich den Tripletanregungen der T₁- und T₂-Niveaus des Fluorophors zuordnen,³³⁶⁻³³⁷ die mit zunehmender Temperatur immer dominanter werden.

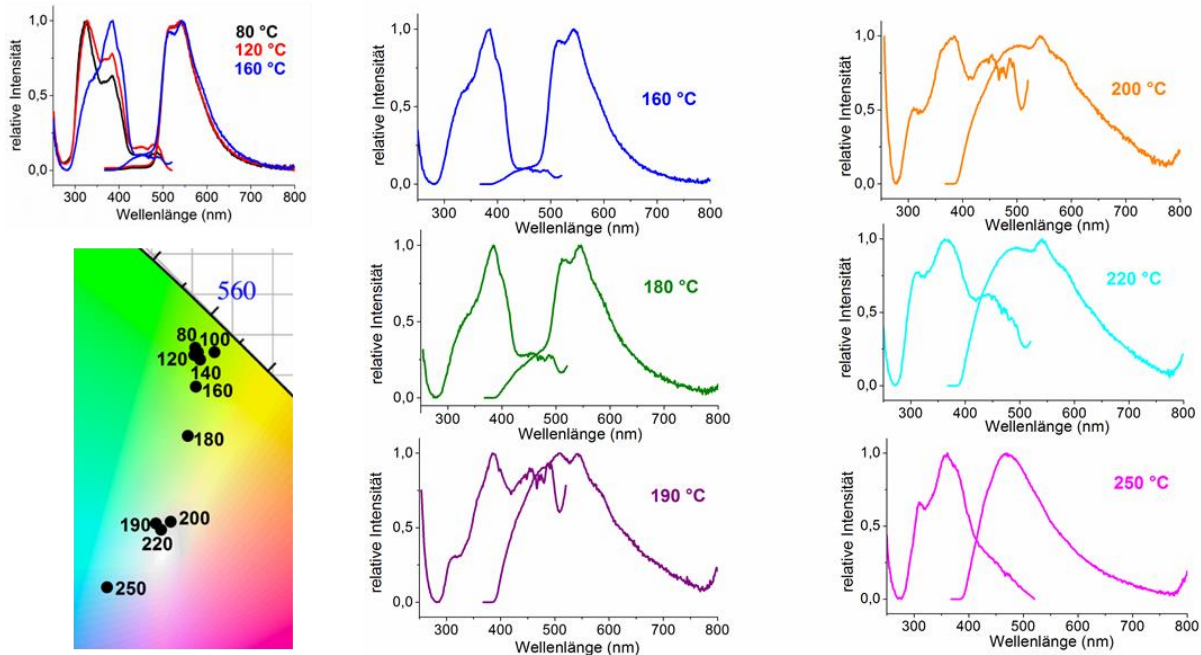


Abb. 3.2: Anregungs- und Emissionsspektren von YCl₃@ZrO(FMN) (**1**) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (80 °C bis 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530 \text{ nm}$) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten links). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³³².

Die Emissionsspektren der resultierenden Dispersionen lassen sich in drei Bereiche gliedern. Zunächst ist im grünen Wellenlängenbereich für alle Dispersionen die breite Fluoreszenzbande der FMN-Emission aus dem angeregten Singulett-Zustand mit $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ sichtbar.

Die Lumineszenzabklingzeiten von nicht-modifiziertem ZrO(FMN) konnten mit einem bi-exponentiellen Zerfall mit $\tau_1 = 1.3 \text{ ns}$ und $\tau_2 = 5.6 \text{ ns}$ kalkuliert werden und stimmen somit gut mit den literaturbekannten Lebenszeiten des reinen FMN-Luminophors überein.³³⁸⁻³³⁹ Bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C bleibt die Lebensdauer der Fluoreszenz der Kompositpartikel **1** mit $\tau_1 = 5.1 \text{ ns}$ nahezu unverändert (s. Anhang 6.5.1). Diese Beobachtung steht in Einklang mit den entsprechenden Anregungs- und Emissionsspektren, da für diese Reaktionstemperatur keine zusätzlichen Lumineszenzprozesse auftreten und somit auch keine signifikante Änderung der Lumineszenzabklingzeiten erwartet werden kann.

Bei Modifizierung der Partikel mittels YCl₃ und steigender Temperatur ist ein weiterer Lumineszenzprozess beobachtbar, dessen relative Intensität im Vergleich zur ursprünglichen Emission von FMN kontinuierlich steigt. So kann ab einer Reaktionstemperatur

von 190 °C eine zusätzliche Bande im langwelligen Emissionsbereich zwischen 600 nm und 700 nm beobachtet werden, die bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C wieder verschwindet. Die Intensitätszunahme bzw. -abnahme dieser Bande korreliert dabei mit der Intensitätsänderung der Triplet-Anregungsbande bei $\lambda_{\text{Exc}} = 380 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Exc}} = 480 \text{ nm}$.

Wird das Kompositsystem einer Temperatur von 230 °C ausgesetzt, so kann für die Fluoreszenz der Nanopartikel eine bi-exponentielle Lebensdauer mit $\tau_1 = 4.0 \text{ ns}$ und $\tau_2 = 8.9 \text{ ns}$ bestimmt werden ($\lambda_{\text{Exc}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 550 \text{ nm}$). Folglich führt die Verbreiterung der Emissionsbande zu einer geringfügigen Erhöhung der Lebensdauer.

Für die Emissionsbande im langwelligen Spektralbereich konnten Lebensdauern von mehreren Millisekunden detektiert werden (s. Anhang 6.5.1). Der mit FMN eng strukturverwandte Leuchtstoff Riboflavin weist eine Phosphoreszenz im Wellenlängenbereich zwischen 600 nm und 650 nm auf,³³⁶⁻³³⁷ weshalb auch die in Komposit **1** beobachtete Emissionsbande im orangefarbenen Wellenlängenbereich als Phosphoreszenz klassifiziert werden kann. Die Abklingzeiten konnten hierbei mit einem tri-exponentiellen Zerfall angepasst werden und betragen $\tau_1 = 0.3 \text{ ms}$, $\tau_2 = 1.6 \text{ ms}$ und $\tau_3 = 11.4 \text{ ms}$. Die Phosphoreszenz von Riboflavin kann abhängig von der chemischen Umgebung (z. B. Lösungsmittel, pH-Wert) Werte zwischen 40 μs und 12 ms besitzen und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung.³³⁶⁻³³⁷

Ein weiterer zusätzlicher Lumineszenzprozess ist durch eine Bande im blauen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 480 nm sichtbar. Dieser Prozess tritt ab Temperaturen von 160 °C auf und ist zunächst als schwache Schulter der FMN-Fluoreszenzbande erkennbar. Bei weiter steigender Temperatur (190 °C) erreicht die blaue Lumineszenzbande eine ähnliche Intensität wie die Emissionsbande der ursprünglichen Nanopartikel, was in der breitbandigen Emission von weißem Licht resultiert. Bei Reaktionstemperaturen von 250 °C bleibt die blaue Emission weiterhin bestehen, während die grüne Emissionsbande sowie die rotwellige Phosphoreszenz verschoben bzw. abgeschwächt werden. Dieser Prozess geht mit einer teilweisen Degradation der Nanopartikel einher, die in Kapitel 3.1.1.2 näher erläutert wird.

Eine Bestimmung der Abklingzeiten bei einer Emissionswellenlängen von $\lambda_{\text{Em}} = 450 \text{ nm}$ führte ebenfalls zu Lebensdauern, die mit den bei $\lambda_{\text{Em}} = 550 \text{ nm}$ erhaltenen Abklingzeiten übereinstimmen. Folglich liegt beiden Banden die Fluoreszenz des FMN-Luminophors als ausschlaggebender Lumineszenzprozess zugrunde.

Der resultierende Farbpunkt der Lumineszenz ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis aller drei Prozesse und verschiebt sich folglich mit steigender Temperatur und dem Intensitätsanstieg der höherenergetischen Lumineszenzbande in den blauen Wellenlängenbereich. Die Blauverschiebung der Lumineszenz wird dabei der Interaktion zwischen den Lewis-aciden Y^{3+} -Ionen und den nukleophilen, funktionellen Gruppen des Fluorophors im Rahmen eines internen Energietransfers (*Internal Charge Transfer, ICT*) zugeschrieben (s. Kapitel. 2.5). Durch Anbindung der Donor-Funktionalitäten des Riboflavins wie Hydroxy- oder Phosphatgruppen an die elektrophilen Selten-Erd-Ionen verringert sich die Elektronendichte der organischen Einheit des Fluorophors. Dies resultiert in einer höheren Energie des T_1 -Zustandes und somit in einem größeren HOMO-LUMO-Abstand des angeregten Chromophors, der sich als Blauverschiebung der Lumineszenz äußert. Eine direkte Beteiligung der Y^{3+} -Ionen an der resultierenden Emission kann nicht beobachtet werden, da die Energien der $4d$ -Niveaus von Y^{3+} zu hoch sind, um einen Energieübertrag zu gewährleisten.

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen bis $160\text{ }^\circ\text{C}$ kann zunächst keine Änderung der Lumineszenzeigenschaften beobachtet werden, da die Kompositbildung noch nicht stattgefunden hat und die Nanopartikel somit in nicht-modifizierter Form vorliegen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur resultiert in der Bildung von Core/Shell-Systemen, deren Aufbau in Kapitel 3.1.1.2 erläutert wird. Durch den Core/Shell-Charakter des Systems liegen die $ZrO(FMN)$ -Nanopartikel im Kern in unveränderter Form vor, während an der Grenzfläche eine Modifizierung des Leuchtstoffs mittels YCl_3 erfolgt. Somit treten in einem Temperaturbereich von $160\text{ }^\circ\text{C}$ bis $220\text{ }^\circ\text{C}$ sowohl die blaue Emission der modifizierten Partikel als auch die grüne Emissionsbande des nicht-modifizierten Fluorophors simultan auf.

Die für $YCl_3@ZrO(FMN)$ (**1**) durchgeführten photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen werden durch die Analyse der Kompositmaterialien $LnCl_3@ZrO(FMN)$ mit den restlichen Lanthanidionen ($Ln = Sc$ (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**), Ce , Pr , Nd , Sm , Gd , Dy , Er , Yb , Lu) bestätigt. Alle Kompositsysteme zeigen prinzipiell eine ähnliche hypsochrome Verschiebung der Nanopartikelemission mit steigender Temperatur. Allerdings können für andere Lanthanidionen Unterschiede in der Höhe der Chromatizitätsverschiebung bei bestimmten Temperaturen sowie eine unterschiedliche Chromatizität der Fluoreszenz bei hohen Temperaturen ($250\text{ }^\circ\text{C}$) festgestellt werden.

Im Folgenden sollen wesentliche Unterschiede der Lumineszenzeigenschaften, die auf eine Variation des Ln^{3+} -Ions zurückzuführen sind, im Vergleich mit dem Y^{3+} -modifizierten Komposit **1** anhand der Lumineszenzspektren der Kompositssysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) und anhand der Chromatizität der mit weiteren Lanthanidionen funktionalisierten Materialien erläutert werden. In Abb. 3.3 sind alle resultierenden Farbpunkte der Kompositssysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ für alle verwendeten Lanthanidionen für verschiedene Reaktionstemperaturen ($160\text{ °C} - 250\text{ °C}$) gezeigt. Des Weiteren ist eine Auswahl signifikanter Photolumineszenzspektren für verschiedene Reaktionstemperaturen (200 °C und 220 °C) für die Kompositssysteme **2-4** in Abb. 3.4 zusammenfassend dargestellt, während in Anhang 6.5.1 alle Photolumineszenzspektren der Komposite **2-6** für verschiedene Reaktionstemperaturen ($160\text{ °C} - 250\text{ °C}$) sowie die zugehörigen Farbpunkte abgebildet sind.

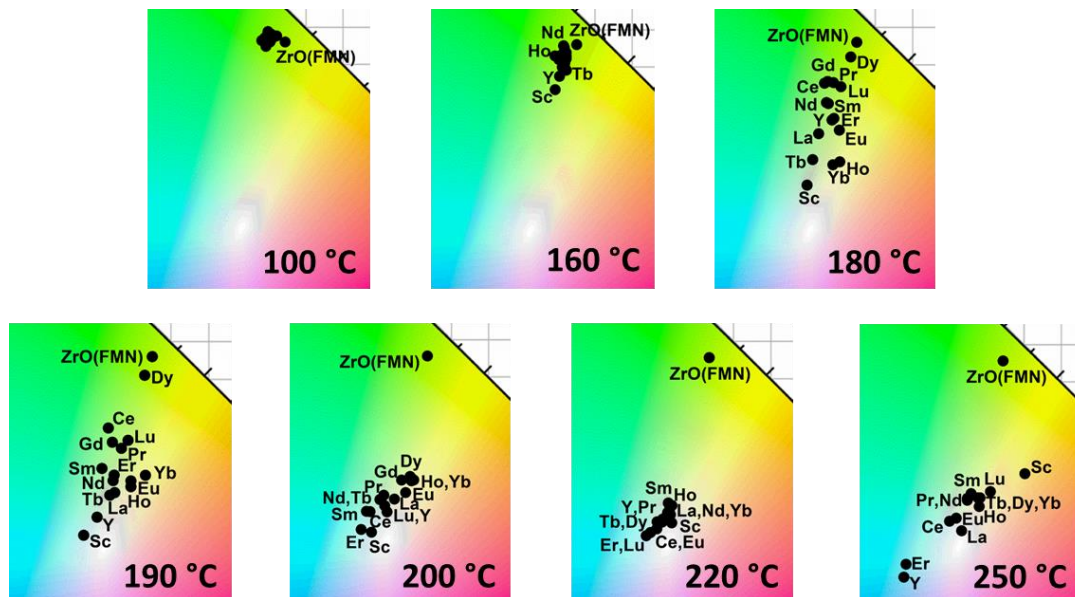


Abb. 3.3: Ausschnitte des CIE-Diagramms für verschiedene Reaktionstemperaturen mit der Chromatizität der Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**), Ce , Pr , Nd , Sm , Gd , Dy , Er , Yb , Lu) in Pyridin im Vergleich mit $\text{ZrO}(\text{FMN})$.

Als wesentlicher Unterschied lässt sich feststellen, dass die für das Y^{3+} -funktionalisierte Komposit **1** beobachtete Verschiebung bis in den blauen Wellenlängenbereich bei 250 °C bei keinem der anderen Lanthanidionen außer Er^{3+} auftritt (s. Abb. 3.3). Das *Quenching* der langwelligen Lumineszenzbande, die durch die Phosphoreszenz des Lumino-phors verursacht wird,³³⁶⁻³³⁷ ist also nur für diese beiden Ionen beobachtbar.

Bei Modifizierung mittels Sc^{3+} (Komposit **2**) findet bei Temperaturen bis zu 200 °C zunächst eine Blauverschiebung der Chromatizität analog zu $\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**1**) in die Nähe des idealen Weißpunktes ($x = 0.30$, $y = 0.34$) statt. Bei höheren Temperaturen

($T = 250\text{ °C}$) dagegen wird die Lumineszenzbande im blauen Wellenlängenbereich vollständig ausgelöscht, sodass nur noch die Phosphoreszenz sowie die grüne Emission des FMN-Leuchtstoffs die Lumineszenz dominieren. Folglich resultiert hier eine Chromatizitätsverschiebung der Lumineszenz in den gelben Spektralbereich ($x = 0.40, y = 0.43$) (s. Abb. 3.3, 3.4a).

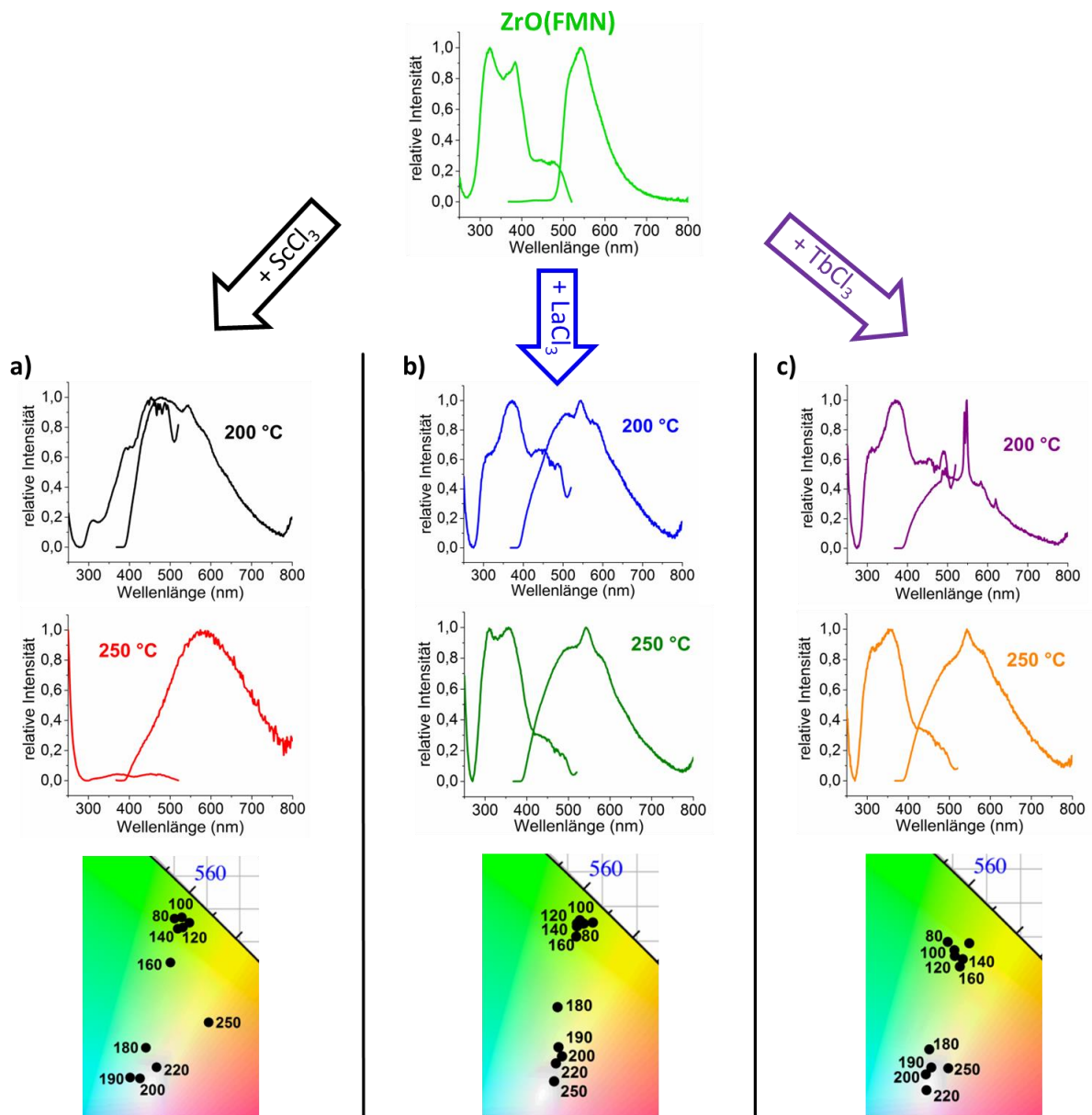


Abb. 3.4: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ (oben) und den Kompositmaterialien $\text{ScCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**2**) (a), $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**3**) (b) und $\text{TbCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**5**) (c) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (200 °C und 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530\text{ nm}$) und Ausschnitte des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten bei verschiedenen Temperaturen (80 °C bis 250 °C).

Für das LaCl_3 -modifizierte Komposit **3** findet nach erfolgter Verschiebung in die Nähe des Weißpunkts ($x = 0.32, y = 0.40$) bei 190 °C keine nennenswerte hypsochrome oder bathochrome Verschiebung der Lumineszenz mehr statt, sondern der Farbpunkt bleibt

auch nach Erhitzen auf 250 °C im weiß emittierenden Bereich. Ursache hierfür ist, dass neben der grünen Lumineszenzbande der ZrO(FMN)-Partikel mit $\lambda_{\max} = 530$ nm sowohl die Emissionsbande im roten als auch die Lumineszenz im blauen Spektralbereich bestehen bleiben (s. Abb. 3.4b). Dieser Effekt tritt für alle dargestellten Kompositmaterialien des Typs $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ mit Ausnahme der bereits erwähnten Sc^{3+} -, Y^{3+} - und Er^{3+} -haltigen Systeme auf.

Werden die ZrO(FMN)-Nanopartikel mittels EuCl_3 (**4**) oder TbCl_3 (**5**) modifiziert, so ist in den Lumineszenzspektren der Kompositpartikel ab Temperaturen von 190 °C zusätzlich zur Fluoreszenz des FMN-Luminophors die Lumineszenz der Ln^{3+} -Ionen durch die $4f$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanide sichtbar. Besonders deutlich wird dieser Effekt beim Kompositsystem $\text{TbCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**5**) (s. Abb. 3.4c): Hier besitzt der $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergang von Tb^{3+} für eine Reaktionstemperatur von 200 °C ungefähr die doppelte maximale Lumineszenzintensität wie die breitbandige weiße Emission der modifizierten FMN-Partikel ($\lambda_{\max} = 530$ nm). Trotz der Dominanz der Tb^{3+} -Emission führt diese zu keiner nennenswerten Chromatizitätsverschiebung der Lumineszenz, da sich das Maximum der Tb^{3+} -Emission ($\lambda_{\max} = 545$ nm) mit dem lokalen Maximum der Fluoreszenz der Nanopartikel deckt. Wird die Reaktionstemperatur auf 250 °C erhöht so kann erneut ausschließlich die breitbandige weiße Emission der modifizierten Nanopartikel beobachtet werden. Dies ist auf eine Zersetzung der modifizierten Nanopartikel bei höheren Temperaturen und somit auf eine Entfernung von Tb^{3+} aus den dispergierten Kompositpartikeln zurückzuführen. Die Degradation der Partikel wird in Kapitel 3.1.1.2 analysiert und diskutiert.

Im Eu^{3+} -modifizierten Kompositsystem **4** können ebenfalls die $4f$ - $4f$ -Übergänge von Eu^{3+} detektiert werden. Diese treten allerdings in deutlich geringerer Intensität auf als die zuvor diskutierten Tb^{3+} -Übergänge und resultieren somit auch nicht in einer Rotverschiebung der Lumineszenz (s. Anhang 6.5.1).

Da $4f$ - $4f$ -Übergänge paritätsverboten sind (s. Kapitel 2.3) und auch keine direkten $4f$ - $4f$ -Anregungen in den Lumineszenzspektren der Komposite **4** und **5** erkennbar sind, lässt sich vermuten, dass die Emission der Ln^{3+} -Ionen durch einen Antenneneffekt hervorgerufen wird. Hierbei sind sowohl eine Koordination des Lösungsmittels Pyridin an die Lanthanidionen als auch eine Interaktion der Ln^{3+} -Ionen mit der organischen Einheit der Nanopartikel denkbar.

Vergleicht man die Kompositsysteme aller eingesetzten Lanthanidionen miteinander, so fällt auf, dass die Änderung der Lumineszenz und die damit einhergehende Chromatizitätsverschiebung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen erfolgen. Beispielsweise erreicht das Sc³⁺-modifizierte Kompositsystem **2** die Nähe des Weißpunktes schon bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C, während das La³⁺-haltige Hybridsystem **3** bei dieser Temperatur eine türkisfarbene Lumineszenz zeigt und das mittels Dy³⁺ funktionalisierte Komposit noch keine erkennbare Blauverschiebung der Chromatizität aufweist (s. Abb. 3.3). Folglich können die verschiedenen Lanthanidionen durch ihren unterschiedlichen temperaturabhängigen Einfluss auf die FMN-Lumineszenz unterschieden und identifiziert werden. Die Chromatizitätsänderung der resultierenden Lumineszenz erfolgt für kleinere Lanthanidionen prinzipiell bei geringeren Temperaturen (z. B. Sc³⁺, Y³⁺), doch dieser Trend wird nicht stringent beibehalten. Daher kann zwar ein Einfluss des Ionenradius auf die resultierende Chromatizität festgestellt, aber nicht quantifiziert werden.

Die Lebensdauern der Kompositmaterialien LnCl₃@ZrO(FMN) (Ln = Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) wurden ebenfalls für Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C bestimmt und bestätigen die bei der Diskussion der Abklingzeiten von YCl₃@ZrO(FMN) (**1**) hervorgehobenen Befunde (s. Anhang 6.5.1). Während die Lumineszenzabklingzeiten bei 180 °C denen von ZrO(FMN) entsprechen, kann bei Reaktionstemperaturen von 230 °C eine geringfügige Erhöhung der Lebensdauern auf bis zu 10 ns detektiert werden ($\lambda_{\text{Exc}} = 375 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 550 \text{ nm}$). Des Weiteren können die Abklingzeiten für 180 °C für fast alle Kompositmaterialien mit nur einer Lebensdauer angepasst werden, während bei höheren Temperaturen ein bi- oder tri-exponentieller Zerfallsprozess detektiert wird. Dies bestätigt das Auftreten zusätzlicher Lumineszenzprozesse wie dem *ICT* neben der Fluoreszenz des Chromophors aus dem Singulettzustand. Die Lebensdauern der Emissionsbanden im blauen Spektralbereich ($\lambda_{\text{Em}} = 450 \text{ nm}$) entsprechen den für $\lambda_{\text{Em}} = 550 \text{ nm}$ detektierten Abklingzeiten und sind daher ebenfalls auf die Fluoreszenz von FMN zurückzuführen.

Die Phosphoreszenzbande im langwelligen Emissionsbereich ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 600 \text{ nm}$) wurde ebenfalls für die Kompositmaterialien **2-6** (T = 230 °C) untersucht und konnte analog zu **1** mit einem tri-exponentiellen Zerfallsprozess angepasst werden. Die Lebensdauern liegen hierbei in einer Größenordnung zwischen 0.2 ms und 11 ms

und stimmen somit mit den Lebensdauern des YCl_3 -modifizierten Komposits **1** und des Farbstoffs Riboflavin überein.³³⁶⁻³³⁷

Für die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -haltigen Kompositmaterialien **4** und **5** wurden die Lebensdauern für die jeweils intensivsten Übergänge der Lanthanidionen ($\lambda_{\text{max}} = 700 \text{ nm}$ für **4**, $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ für **5**) untersucht. Hierbei konnten keine Lebenszeiten, die auf das Vorhandensein von Ln^{3+} hinweisen, erhalten werden. Für die untersuchten Reaktionstemperaturen ($180 \text{ }^\circ\text{C}$ und $230 \text{ }^\circ\text{C}$) konnten ebenfalls keine $4f$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanidionen in den zugehörigen Emissionsspektren detektiert werden (s. Anhang 6.5.1), was auf eine noch nicht erfolgte Modifizierung ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. eine Zersetzung der Nanopartikel ($T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$) zurückzuführen ist. Die Ergebnisse beider Analysemethoden stimmen somit miteinander überein.

Zusätzlich zu ihrer Einstellungsmöglichkeit über die Reaktionstemperatur können die Kompositssysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ihre Lumineszenzeigenschaften abhängig von der Messtemperatur ändern. Zur Untersuchung dieses Effekts wurden repräsentativ für alle Kompositmaterialien die Systeme mit den Lanthanidionen $\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), La (**3**) und Ho (**6**) für zwei verschiedene Reaktionstemperaturen ($160 \text{ }^\circ\text{C}$ und $250 \text{ }^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur und unter Kühlung bei 77 K photolumineszenzspektroskopisch untersucht (s. Abb. 3.5).

Für Reaktionstemperaturen von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Anregungsbande der Triplettemission des Fluorophors zwischen 420 nm und 470 nm unter Kühlung (77 K) deutlich intensiver, was zu einer stärkeren Phosphoreszenz des Leuchtstoffes führt. Simultan nimmt unter Kühlung aber auch die kurzwellige Emissionsbande zwischen 400 nm und 500 nm an Intensität zu. Dieser Effekt nimmt für die verschiedenen Lanthanidionen in der Reihenfolge $\text{La}^{3+} > \text{Ho}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ ab, sodass sich eine unterschiedlich starke hypsochrome Verschiebung der Chromatizität im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur ergibt, die für das LaCl_3 -modifizierte System am stärksten ist.

Bei Reaktionstemperaturen von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt unter Kühlung ebenfalls eine Chromatizitätsänderung auf; diese verläuft im Gegensatz zum grün emittierenden System bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ bathochrom und zeigt sich durch eine Intensivierung der Lumineszenzbanden im langwelligen Emissionsbereich ab 600 nm . Die Stärke dieses Effekts ist ebenfalls von den jeweiligen Lanthanidionen abhängig.

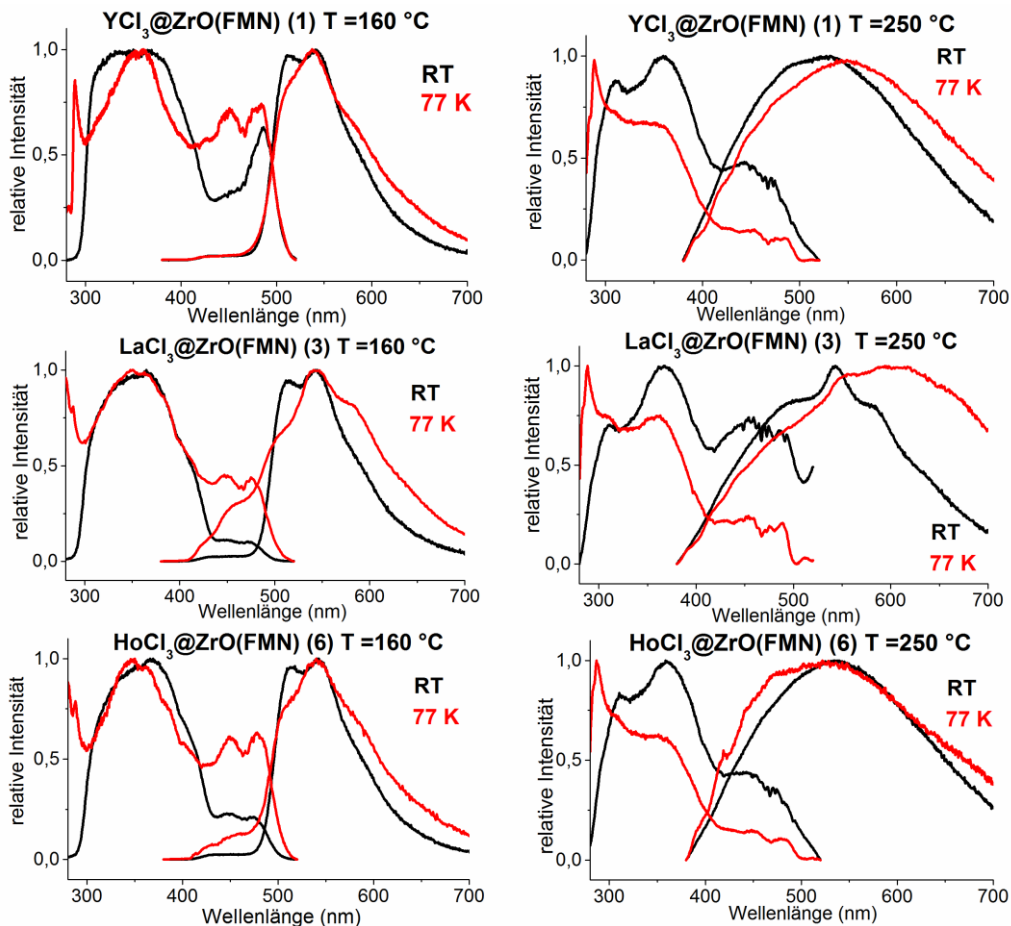


Abb. 3.5: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), La (3), Ho (6)) in Pyridin für Reaktionstemperaturen von $160\text{ }^\circ\text{C}$ und $250\text{ }^\circ\text{C}$ bei verschiedenen Messtemperaturen (Raumtemperatur (RT) und $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K)) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365\text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530\text{ nm}$). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³³².

Zusammenfassend belegen die lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen der Kompositsysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) eine hypsochrome Verschiebung der Chromatizität der Kompositpartikel mit steigender Reaktionstemperatur. Des Weiteren konnte eine Abhängigkeit der Chromatizitätsverschiebung vom verwendeten Selten-Erd-Ion festgestellt werden. Die Modifizierung der Lumineszenzeigenschaften ist auf eine Interaktion der Lanthanidionen mit den Carbonyl- und Hydroxygruppen des Fluorophors zurückzuführen. So wird im Rahmen eines internen Energietransfers eine geänderte Elektronendichte des Fluorophors herbeigeführt, die sich in der beobachteten Lumineszenzmodifizierung der Kompositmaterialien äußert. Je nach Wahl von Selten-Erd-Ion und Reaktionstemperatur kann die resultierende Lumineszenz der Komposite dabei zwischen dem grünen und blauen Wellenlängenbereich gesteuert werden. So können bei Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen Weißlichtemitter, die einen hohen *CRI* besitzen, dargestellt werden.

3.1.1.2 Charakterisierung der Dispersionen und Fällungsprodukte von $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6))

Zur Untersuchung des Kompositcharakters der dargestellten LnCl_3 -modifizierten Systeme und ihrer chemischen Zusammensetzung wurden die nach der Reaktion erhaltenen Dispersionen und Fällungsprodukte voneinander getrennt und mittels verschiedener Analysemethoden charakterisiert. Dazu wurden zwei repräsentative Reaktionstemperaturen zur Darstellung der Komposite verwendet. Zum einen wurde eine Umsetzungstemperatur von 180 °C gewählt, da hier für alle Ln^{3+} -Ionen eine einsetzende hypsochrome Verschiebung der Chromatizität der Lumineszenz beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 3.3), was auf eine beginnende Modifizierung der Nanopartikel schließen lässt. Zum anderen wurden die Komposite bei 230 °C als zweiter charakteristischer Temperatur synthetisiert, da hier für alle Materialien eine Chromatizitätsverschiebung in die Nähe des Weißpunktes erfolgte.

Alle im Folgenden beschriebenen analytischen Untersuchungen wurden vollständig für die Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) durchgeführt. Während die dargestellten Kompositpartikel in Bezug auf ihre Lumineszenzeigenschaften teilweise signifikante Unterschiede aufweisen, zeigen sie hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer chemischen Zusammensetzung aufgrund der ähnlichen Ionenradien der Lanthanide keine nennenswerten Unterschiede. Daher wird der Fokus in der folgenden Diskussion auf die Analyseergebnisse der Komposite 1-6 gelegt, die für alle dargestellten Ln^{3+} -modifizierten Systeme repräsentativ sind. Ergänzende Untersuchungen zu den hier charakterisierten Kompositmaterialien werden in Anhang 6.5.1 gezeigt.

Werden suspendierte $ZrO(\text{FMN})$ -Nanopartikel mit YCl_3 , LaCl_3 oder HoCl_3 erhitzt, so zeigen die überstehenden Dispersionen ein temperaturabhängiges Wachstum der Nanopartikel. Der Durchmesser der nicht-modifizierten $ZrO(\text{FMN})$ -Partikel liegt in einem Größenbereich zwischen 25 nm und 40 nm. Werden die Partikel in Anwesenheit von LaCl_3 und NEt_3 auf 100 °C erhitzt (Komposit 3), so zeigt die Untersuchung der dispergierten Partikel mittels DLS eine deutliche Erhöhung der Partikelgröße auf einen Durchmesser von ca. 100 nm. Wird die Temperatur in Anwesenheit von LnCl_3 weiter erhöht, so kann ein fortschreitendes Wachstum der Partikel beobachtet werden. So zeigen Dispersionen des HoCl_3 -modifizierten Komposits 6 bei einer Umsetzungstemperatur von 180 °C Partikeldurchmesser von 400-600 nm, wobei eine weitere Aggregation

der Nanopartikel bei Entfernung des Solvens sichtbar ist. Die Kompositsysteme **3** und **6** weisen beide eine enge Partikelgrößenverteilung von ca. 200 nm auf (s. Abb. 3.6).

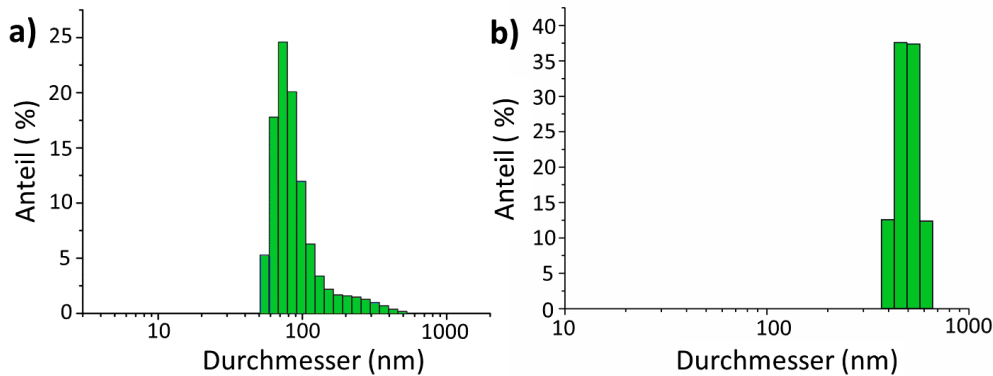


Abb. 3.6: DLS der Dispersionen von LaCl₃@ZrO(FMN) (**3**) für eine Reaktionstemperatur von 100 °C in Anwesenheit von NEt₃ (a) und von HoCl₃@ZrO(FMN) (**6**) für eine Reaktionstemperatur von 180 °C (b). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³³².

Die mittels dynamischer Lichtstreuung bestätigte Vergrößerung der Nanopartikel geht mit der Bildung von Core/Shell-Systemen bei höheren Temperaturen einher, wobei die ZrO(FMN)-Nanopartikel den Kern des Komposits bilden, der von einer Hülle aus LnCl₃ umschlossen wird. Eine Zuordnung der einzelnen Elemente zu Kern und Hülle der Kompositmaterialien konnte durch eine Kombination aus XRF und EDX erfolgen und wird auf den nächsten Seiten diskutiert. Die Bildung von Core/Shell-Systemen durch die Funktionalisierung von Nanopartikeln und das anschließende Wachstum der Partikelhülle bei weiterem Erhitzen sind in Abb. 3.7 schematisch dargestellt. Durch Anbindung der Funktionalisierungen des Nanopartikelkerns (vgl. Abb. 2.5) an die oxophilen Lanthanidchloride bildet sich eine LnCl₃-haltige Hülle um die sphärischen Nanopartikel herum.

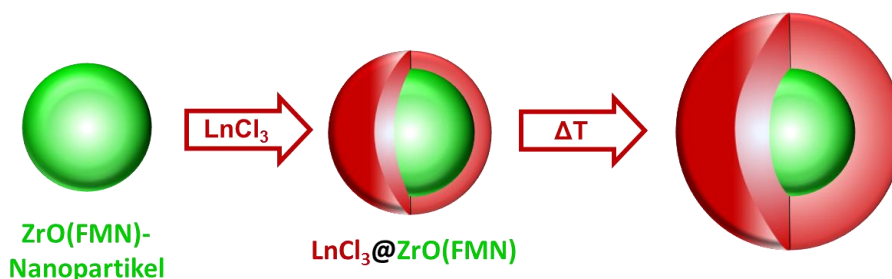


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Bildung von Core/Shell-Systemen des Typs LnCl₃@ZrO(FMN) mit ZrO(FMN) als Kern und einer LnCl₃-haltigen Hülle sowie temperaturinduziertes Partikelwachstum. Abbildung in Anlehnung an Referenz ³³².

Core/Shell-Komposite besitzen eine Grenzschicht zwischen Kern und Hülle, an der eine direkte Anbindung der einzelnen Komponenten aneinander erfolgt.³⁴⁰⁻³⁴² Eine solche Grenzschicht kann folglich auch in den hier beschriebenen Kompositmaterialien vermu-

tet werden. Ein direkter Nachweis für eine Anbindung beider Einzelkomponenten durch eine strukturelle Änderung der Ausgangsmaterialien (z. B. mittels PXRD) konnte aufgrund der geringen Dicke der Schicht allerdings nicht erfolgen. Abgesehen von der Grenzschicht liegen beide Komponenten in Kern und Hülle ohne strukturelle Änderung vor. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zum Aufwachsen weiterer LnCl_3 -Kristallite auf der äußeren Hülle und somit zu einer Zunahme des Partikeldurchmessers.

Die Bildung der Core/Shell-Partikel kann indirekt über den unterschiedlichen Gehalt der Elemente in den erhaltenen Fällungsprodukten durch Untersuchung mittels EDX- und XRF-Analyse nachgewiesen werden. Beide Methoden erfolgen nach dem Prinzip der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung der Elemente, verwenden aber unterschiedliche Strahlung zur Anregung der Probe. Durch die Interaktion mit der Anregungsstrahlung werden Elektronen aus den Atomen einer Probe entfernt, die durch Elektronen aus höheren Schalen ersetzt werden. Hierbei wird Röntgenstrahlung emittiert, die eine für jedes Element charakteristische Wellenlänge besitzt.

Während bei EDX Elektronen zur Anregung verwendet werden, nutzt XRF monochromatisierte Röntgenstrahlung und besitzt demzufolge eine deutlich höhere Eindringtiefe von mehreren hundert Nanometer. XRF-Untersuchungen werden somit als Transmissionsmessungen durchgeführt.³⁴³ Folglich wird der Anteil der im Kern der Kompositpartikel vorhandenen Elemente Zr und P bei Charakterisierung mittels EDX zu gering eingeschätzt und umgekehrt der Anteil von Ln und Cl, die in der äußeren Hülle auftreten, überbestimmt, da die Elektronenstrahlung nicht vollständig durch die lanthanidhaltige Hülle dringen kann. Die Charakterisierung mittels XRF dagegen kann durch die höhere Eindringtiefe des Röntgenstrahls eine vergleichbare Bestimmung aller Elemente eines Core/Shell-Systems gewährleisten.

Dies zeigt sich im Vergleich der Ergebnisse beider Analysemethoden für die Kompositssysteme $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**3**) für Reaktionstemperaturen von 100 °C (Synthese in Anwesenheit von $\text{N}(\text{Et})_3$) und $\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**6**) für 180 °C. So weist Komposit **3** bei Analyse mittels EDX ein Verhältnis Zr:La von 1:8.2 auf, während Komposit **6** ein Verhältnis Zr:Ho von 1:6.6 zeigt (s. Tab. 3.1). In beiden Systemen kann somit bei EDX-Analyse ein deutlich höherer Anteil der Lanthanide, der weit über dem aufgrund der Einwaage der Edukte erwarteten 1:1-Verhältnis beider Komponenten des Komposits liegt, detektiert werden. Die Charakterisierung mittels EDX gibt dabei keine Information über die abso-

lute Zusammensetzung der Komposite, da auch hohe Anteile von Si, O und C detektiert werden, die auf den Probenträger zurückzuführen sind.

Um eine oberflächenunabhängige Charakterisierung der Probe zu gewährleisten, wurden XRF-Untersuchungen des LaCl_3 -funktionalisierten Komposits **3** im Rahmen einer Testmessung der Firma EDAX durchgeführt. Bei Analyse des Komposits **3** mittels XRF erhält man ein Zr:La-Verhältnis von 1:1.3, das somit einen deutlich höheren Zr-Anteil als bei Charakterisierung mittels EDX aufweist (s. Tab. 3.1). Folglich führt die Analyse der Kompositmaterialien mittels Transmissions-Methoden zu zuverlässigeren Ergebnissen und bestätigt im Vergleich mit den durch EDX als Oberflächenmethode ermittelten Werten den Core/Shell-Charakter des Systems.

Tab. 3.1: EDX- und XRF-Untersuchungen der Kompositmaterialien $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**3**) und $\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**6**) mit relativem Verhältnis der jeweiligen detektierten Elemente. Mittels EDX wurden Anteile von Si detektiert, die vom Probenhalter verursacht werden und nicht aufgeführt sind.

EDX: $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3)			EDX: $\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (6)			XRF: $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3)		
Element	At%	Verhältnis	Element	At%	Verhältnis	Element	At%	Verhältnis
Cl K	3.55	3.3	Cl K	2.65	12.0	Cl K	48.61	3.0
La M	8.84	8.2	Ho M	1.46	6.6	La L	22.46	1.3
Zr L	1.08	1	Zr L	0.22	1	Zr K	16.42	1
P K	0	0	P K	0.37	1.7	P K	8.55	0.5
C K	41.71		C K	56.25				
O	26.07		O K	13.37				
N K	7.13		N K	0				

Die Elementverteilung innerhalb des Komposits **3** wurde über orts aufgelöste Messungen eines bestimmten Bereichs via XRF ermittelt und ist in Abb. 3.8 gezeigt. Alle untersuchten Elemente des Kerns und der Hülle (La, Cl, Zr, P) können über den gesamten Messbereich detektiert werden, wobei die Konzentration von La und Cl als Bestandteile der Hülle an manchen Stellen höher ist. Dies markiert Bereiche, in denen die Hülle des Komposits durch zusätzliche Aggregation vergrößert wird und belegt den mittels DLS detektierten Größenunterschied der Partikel.

Die EDX-Untersuchung der restlichen Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (Ln = Y (**1**), Sc (**2**), Eu (**4**), Tb (**5**)) liefert im Vergleich mit den La- und Ho-haltigen Kompositen **3** und **6** einen deutlich geringeren Anteil der Hüllen-Bestandteile Ln und Cl (s. Anhang 6.5.1). So konnte das Verhältnis $\text{ZrO}(\text{FMN}):\text{LnCl}_3$ beispielsweise mit 2:1 (Ln = Y, **1**) oder 1:1 (Ln = Sc, **2**) bestimmt werden und zeigt somit ähnlich zur Analyse

mittels XRF eine Überbestimmung der Elemente des Kerns (1) oder einen äquimolaren Anteil beider Komponenten (2). Dies kann auf unterschiedliche Schichtdicken der LnCl_3 -Hülle in den Kompositen oder auf verschiedene geräteabhängige Parameter wie eine unterschiedliche Energie des Elektronenstrahls der verschiedenen zur Messung verwendeten Röntgenspektrometer zurückgeführt werden. Eine unterschiedlich starke Modifizierung der Kompositmaterialien mit verschiedenen Ln^{3+} -Ionen bei identischen Reaktionstemperaturen wird auch durch die unterschiedlichen Chromatizitäten der dispergierten Kompositmaterialien, die bereits in Kapitel 3.1.1.1 diskutiert wurde, bestätigt.

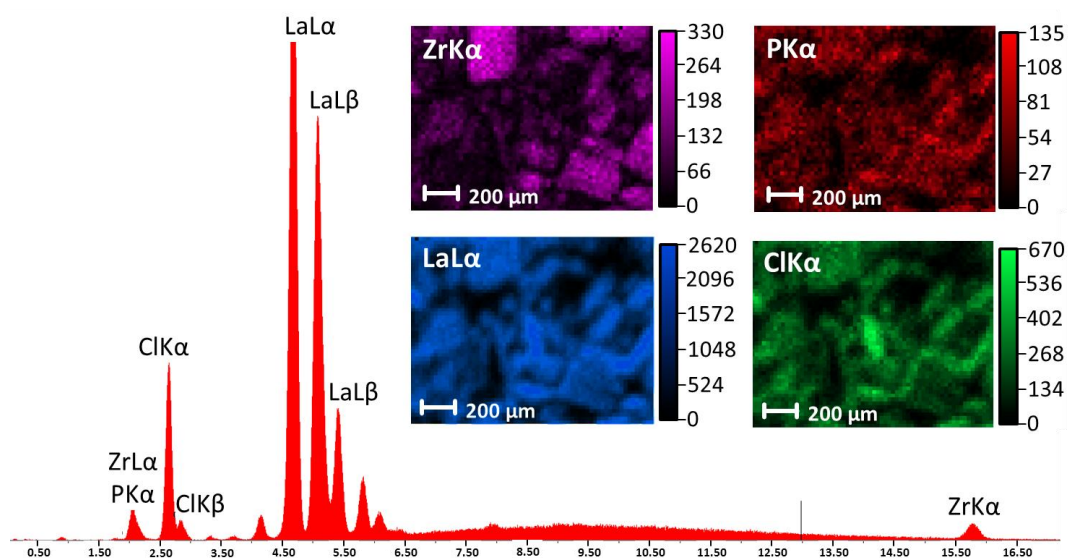


Abb. 3.8: XRF-Untersuchungen des Komposits $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3) und Elementverteilung von $\text{Zr}(K_\alpha)$, $\text{P}(K_\alpha)$, $\text{La}(L_\alpha)$ und $\text{Cl}(K_\alpha)$, (von oben links nach unten rechts). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³³².

Zur Identifizierung der Bestandteile der Komposite und zur Charakterisierung der Verknüpfung zwischen LnCl_3 und den Nanopartikeln wurden sowohl die nach der Umsetzung von LnCl_3 mit $\text{ZrO}(\text{FMN})$ in Pyridin entstehenden Fällungsprodukte als auch die getrockneten Rückstände der Dispersionen mittels PXRD analysiert. Die Präzipitate $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5) Ho (6)) wurden für Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C pulverdiffraktometrisch untersucht. Aufgrund des amorphen Charakters der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikel sind auch alle erhaltenen Komposite amorph und bilden trotz der Anwesenheit von LnCl_3 keine kristallinen Partikel. Folglich können die erhaltenen Kompositpartikel nicht direkt via PXRD identifiziert werden, sondern treten vielmehr als amorpher Untergrund in den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen auf. In den resultierenden Diffraktogrammen der Kompositsysteme sind schwache Reflexe sichtbar, die die Anwesenheit verschiedener Nebenprodukte anzei-

gen. In Abb. 3.9 sind die Diffraktogramme ohne Untergrundkorrektur dargestellt, um den amorphen Charakter der Kompositpartikel zu verdeutlichen, während sich in Anhang 6.5.1 eine Zuordnung der Diffraktogramme zu den jeweiligen identifizierten Nebenphasen findet.

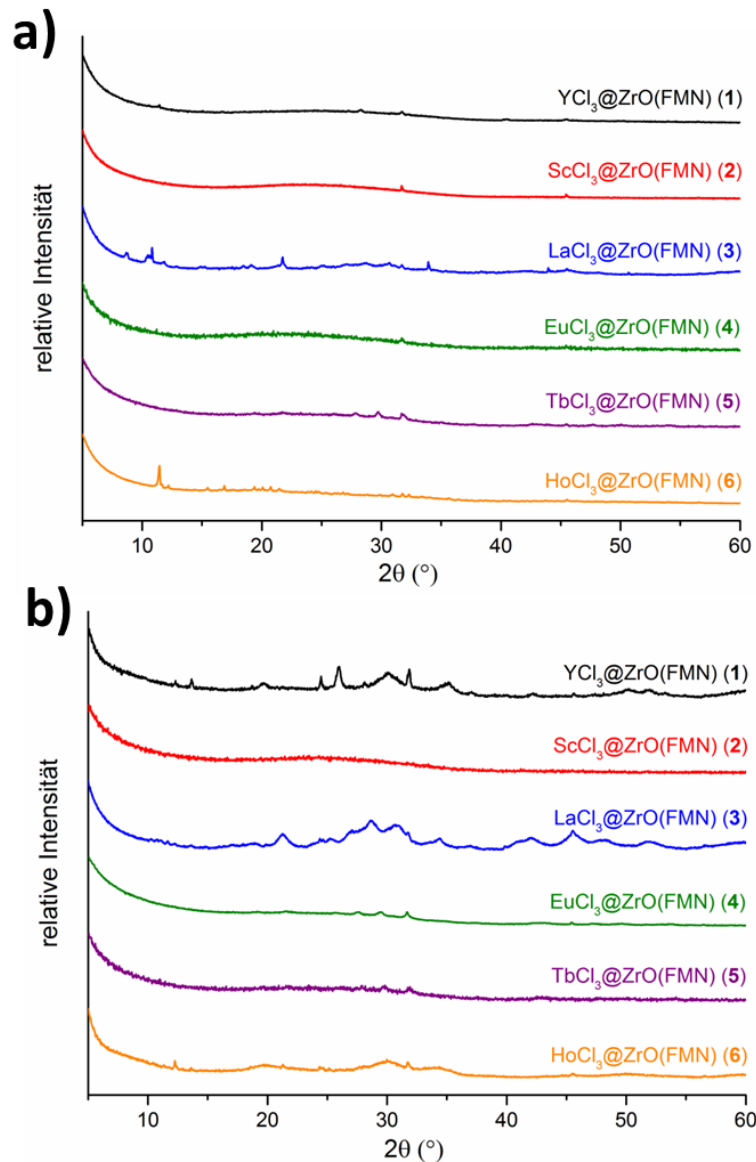


Abb. 3.9: PXRD-Untersuchungen der ausgefallenen Composite $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) für Reaktionstemperaturen von 180 °C (a) und 230 °C (b).

Bei den mittels PXRD identifizierten, kristallinen Nebenphasen handelt es sich um verschiedene Verbindungen der Metalle Ln^{3+} und Zr^{2+} wie Phosphate, Hydrogenphosphate oder Oxide. Diese Nebenphasen entstehen ab Temperaturen von 180 °C durch eine Degradation der Nanopartikel. Allerdings tritt diese Zersetzung der Nanopartikel nur in geringen Teilen beim Erhitzen, während der Großteil der Partikel weiterhin in disper-

gierter Form vorliegt und die charakteristischen Lumineszenzeigenschaften des Fluorophors aufweist (s. Kapitel 3.1.1.1).

So können im Komposit $\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**3**) für 180 °C geringe Anteile der kristallinen Phasen $\text{La}(\text{PO})_4$ und $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ detektiert werden, die geringe Partikelgrößen zwischen 35 nm und 45 nm aufweisen, welche mittels der Scherrer-Gleichung berechnet wurden.³⁴⁴ Wird das Reaktionsgemisch weiter auf 230 °C erhitzt, so ist neben der Modifizierung der Lumineszenzeigenschaften das Verschwinden der gebildeten Nebenphasen mit Ausnahme von LaPO_4 beobachtbar. Hierbei konnte die Partikelgröße für LaPO_4 mit 5 nm bis 10 nm bestimmt werden. Die weiteren untersuchten Komposite **1**, **2**, **4**, **5** und **6** zeigen ebenfalls die Bildung der entsprechenden Selten-Erd-Phosphate, wobei die Phosphatbildung abhängig vom jeweiligen Metallion nach unterschiedlichen Reaktionstemperaturen detektiert werden kann. Das Y^{3+} -haltige Komposit **1** zeigt weiterhin die Bildung von Hydrogenphosphaten ab 230 °C.

Die überstehenden, lumineszierenden Dispersionen wurden für die Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), La (**3**), Ho (**6**)) nach Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C von den Fällungsprodukten separiert, im Vakuum eingeeengt und der getrocknete Rückstand wurde ebenfalls mittels PXRD untersucht (s. Anhang 6.5.1).

Während der Dispersionsrückstand des lanthanhaltigen Komposits **3** für beide Temperaturen vollständig amorph ist, zeigen das yttrium- und holmiumhaltige Komposit (**1**, **6**) schwache kristalline Anteile, die als YHP_2O_7 , $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$ $(\text{ZrO}_2)_{0.98}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$ und HoHP_2O_7 identifiziert werden konnten.

Zusammenfassend zeigt sich bei einem Vergleich der verschiedenen Lanthanide ein ähnlicher Trend im Reaktionsverhalten bei temperaturabhängiger Modifizierung mittels LnCl_3 . Analog zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften weisen die Systeme geringfügige Unterschiede hinsichtlich der Reaktionstemperatur und der durch die teilweise Zersetzung der Partikel entstehenden Nebenphasen auf. Alle entstehenden kristallinen Phasen zeigen keine Lumineszenzeigenschaften und sind daher auch nicht an der beobachteten Lumineszenz der Kompositssysteme beteiligt.

Da aufgrund der Amorphie der Kompositpartikel nur Nebenphasen mittels PXRD detektiert werden konnten, wurden die Fällungsprodukte und Dispersionen der Umsetzungen von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ und LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) darüber hinaus auch mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei zeigen die IR-Spektren der präzipitierten Kompositpartikel alle für $\text{ZrO}(\text{FMN})$ charakteristischen Banden, wodurch die Anwe-

senheit der Nanopartikel in den Kompositmaterialien bestätigt wird (s. Abb. 3.10). So sind beispielsweise die P–O-Schwingung der Phosphatgruppe (1050 cm^{-1}) sowie die C=C-Deformationsschwingungen der Aromaten (1540 cm^{-1} , 805 cm^{-1}) deutlich sichtbar. Die Oberschwingung der C=O-Streckschwingung der Carbonylgruppen bei 3420 cm^{-1} sowie die O–H-Streckschwingung bei 3500 cm^{-1} , die in den reinen ZrO(FMN)-Partikeln sehr dominant sind, verlieren bei Modifizierung der Partikel deutlich an Intensität, was auf eine Anbindung von LnCl_3 an die Oxo- oder Hydroxygruppen der Nanopartikel schließen lässt.

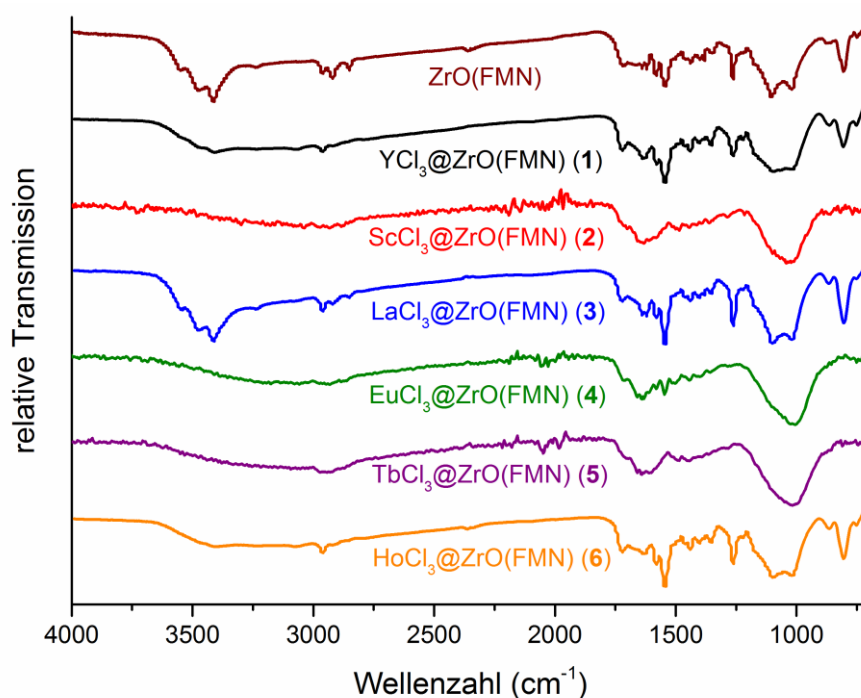


Abb. 3.10: IR-Spektren der präzipitierten Komposite $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) bei Reaktionstemperaturen von $180\text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich mit $ZrO(\text{FMN})$ (getrocknet aus einer Dispersion in Pyridin).

Bei Analyse der dispergierten Kompositmaterialien ist die Anwesenheit von $ZrO(\text{FMN})$ für Reaktionstemperaturen von $180\text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls nachweisbar (s. Anhang 6.5.1). Allerdings resultiert ein Erhitzen der Dispersionen auf $230\text{ }^\circ\text{C}$ im Verschwinden signifikanter Banden der $ZrO(\text{FMN})$ -Nanopartikel. So kann beispielsweise die P–O-Streckschwingung bei 1050 cm^{-1} nach hohen Reaktionstemperaturen nicht mehr detektiert werden, was die mittels PXRD detektierte Zersetzung der Kompositpartikel mit einhergehender Bildung von Phosphaten bestätigt. Ln–O- sowie Ln–Cl-Schwingungen treten unterhalb von 550 cm^{-1} auf und konnten mit dem verwendeten Spektrometer nicht detektiert werden.³⁴⁵

Die Analytik der Dispersionen mittels IR-Spektroskopie bestätigt die Annahme, dass die modifizierten Nanopartikel ein hauptsächlich amorphes, FMN-haltiges Komposit bilden, das als schwebefähige Partikel vorliegt, die bei fortschreitender Aggregation als Feststoff ausfallen und sich gleichzeitig partiell zu Phosphaten zersetzen. Ln- und Zr-haltige Phosphate weisen eine hohe Stabilität auf und fallen somit als Nebenprodukte an, die aber nur in geringen Mengen auftreten, während der Großteil der Nanopartikel in mittels LnCl_3 modifizierter Form vorliegt und seine Lumineszenzeigenschaften beibehält.

Zur Bestimmung der Verhältnisse von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikeln und Selten-Erd-Chloriden in den Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) wurden die getrockneten Fällungsprodukte mittels Elementaranalyse untersucht (s. Anhang 6.4.2). Alle erhaltenen C-, H- und N-Anteile konnten auf ein ungefähres 1:1-Verhältnis von $\text{ZrO}(\text{FMN})$: LnCl_3 zurückgeführt werden.

Neben LnCl_3 und $\text{ZrO}(\text{FMN})$ als Hauptbestandteile des Komposits konnten verschieden große Anteile des Lösungsmittels Pyridin (0.5-1.5 Äquivalente) in den Hybridmaterialien detektiert werden. Die Anwesenheit von Pyridin lässt sich durch die vorübergehende Bildung der bekannten Pyridinkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ erklären, die beim Erhitzen von wasserfreiem LnCl_3 in Pyridin entstehen.³⁴⁶ Durch die Anbindung des Nanopartikel-Luminophors mittels seiner -O- oder -OH-Gruppen an die Ln^{3+} -Ionen werden die Lösungsmittelmoleküle substituiert und der Pyridingehalt im Komposit somit gegenüber dem Komplex reduziert. Dabei können die an die Lanthanidionen gebundenen Pyridinmoleküle nicht im Vakuum entfernt werden. Kleine Abweichungen der Elementaranalysen können über die mittels PXRD bestätigte Bildung anteiliger Nebenphasen in den Kompositmaterialien erklärt werden.

Die Charakterisierung der Fällungsprodukte mittels kombinierter DTA/TG-Analyse für $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), La (**3**), Ho (**6**)) zeigt einen kontinuierlichen Massenverlust von 46% (**1**), 47% (**3**) bzw. 49% (**6**) ohne identifizierbare exotherme oder endotherme Signale in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 900 °C (s. Anhang 6.5.1). Dieser Massenverlust entspricht der Summe der Masse der organischen Einheit der Mikropartikel und der Masse der in den Kompositmaterialien interkalierten Äquivalente an Pyridin (48% für **1**, 47% für **3**, 48% für **6**). Während Pyridin einen Siedepunkt von 115 °C besitzt, zersetzt sich Riboflavin thermisch bei Temperaturen ab 278 °C unter Abspaltung von H_2O . Hierbei bildet sich zunächst der Farbstoff Lumichrom (7,8-Dimethylalloxazin, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$), der sich bei steigender Temperatur (>300 °C) weiter zersetzt.³⁴⁷

Anhand des Massenverlusts lässt sich vermuten, dass die kompletten organischen Bestandteile der Kompositmaterialien in die Gasphase übergehen. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der mittels PXRD detektierten Bildung kristalliner, anorganischer Nebenphasen, die eine Degradation der Kompositpartikel bei steigender Temperatur indizieren. Bei dem nach Verlust des organischen Anteils verbleibenden Rückstand der DTA/TG-Analyse handelt es sich vermutlich um ein Gemisch aus $Zr_3(PO_4)_4$, ZrO_2 und $LaCl_3$. Der DTA/TG-Rückstand konnte allerdings nicht pulverdiffraktometrisch charakterisiert werden, da er sich als röntgenamorph erwies.

Mithilfe der diskutierten Analytik der Kompositsysteme lässt sich schlussfolgern, dass die Modifizierung der Nanopartikel bei höheren Temperaturen mit der Bildung von Core/Shell-Systemen, bei denen ein nanopartikelhaltiger Kern von $LnCl_3$ umhüllt wird einhergeht. Während die schwimmfähigen Kompositpartikel selbst bei hohen Temperaturen ihre Lumineszenzeigenschaften beibehalten, präzipitieren die Aggregate ab einer bestimmten Größe als nicht-lumineszierender Feststoff. Des Weiteren hat ein Erhitzen der Kompositmaterialien eine teilweise Zersetzung der modifizierten Nanopartikel unter der Bildung mehrerer kristalliner Nebenprodukte zur Folge.

3.1.2 Nanokomposite mit solvatochromer Lumineszenz auf Basis von $ZrO(MFP)$

Zur Synthese von Kompositmaterialien des Typs $LnCl_3@ZrO(MFP)$ ($Ln = La$ (**7**), Eu (**8**), Ho (**9**)) wurden die entsprechenden wasserfreien Selten-Erd-Chloride unter Inertgasatmosphäre mit äquimolaren Mengen der $ZrO(MFP)$ -Nanopartikel umgesetzt. Dabei wurden Dispersionen der Nanopartikel in THF, Toluol und Dichlormethan ($3.76 \mu\text{mol/mL}$) verwendet. Da Fluorescein-basierte Farbstoffe einen ausgeprägten solvatochromen Effekt besitzen,³⁴⁸ erlaubt die Verwendung von $ZrO(MFP)$ zusätzlich eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften der Kompositmaterialien in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Nach Umsetzung der Chloride bei Raumtemperatur wurden die entstehenden Kompositmaterialien als orangefarbene Dispersion erhalten. In allen Fällen konnte eine Änderung der Lumineszenz der ursprünglichen Nanopartikeldispersion bei Anregung mit UV-Licht beobachtet werden, die sich für die jeweiligen Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Chromatizität unterschied.

Um eine temperaturabhängige Beeinflussung der Lumineszenz, die für die $ZrO(FMN)$ -basierten Kompositpartikeln **1-6** aufgezeigt werden konnte, zu untersuchen, wurden die dispergierten Kompositmaterialien für 24 h auf $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (THF), $130 \text{ }^\circ\text{C}$ (Toluol) bzw. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Dichlormethan) erhitzt. Im Vergleich mit den bei Raumtemperatur modifizierten Parti-

keln konnte hierbei in THF und Dichlormethan keine Änderung der Lumineszenz beobachtet werden. In Toluol war eine Abschwächung der Emissionsintensität, die auf eine Zersetzung der Nanopartikel bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist, beobachtbar. Da die ZrO(MFP)-Partikel nur in begrenzten Mengen zur Verfügung standen und zudem zur Synthese des im weiteren Verlauf der Arbeit diskutierten als $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ **12** benötigt wurden, konnten neben photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen keine weiteren Analysemethoden der Komposite **7-9** durchgeführt werden.

3.1.2.1 Photolumineszenzeigenschaften von $\text{LnCl}_3 @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (7**), Eu (**8**), Ho (**9**))**

Die bei Raumtemperatur erhaltenen Kompositpartikel $\text{LnCl}_3 @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**7**), Eu (**8**), Ho (**9**)) zeigen eine unterschiedliche Chromatizität der resultierenden Lumineszenz abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und vom eingesetzten Selten-Erd-Ion, wobei die ursprünglich grüne Emission der Nanopartikel in den weißen, blauen, oder gelben Spektralbereich verschoben werden kann. Aufgrund der ionenabhängigen Lumineszenzänderung der Kompositpartikel, kann – ähnlich zu den in Kapitel 3.1.1 analysierten, ZrO(FMN)-basierten Systemen – eine Differenzierung der verschiedenen Lanthanidionen anhand der Chromatizität erfolgen.

Das Kompositmaterial $\text{LaCl}_3 @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ (**7**) zeigt als Dispersion in THF eine hellblaue Lumineszenz, während die in Toluol dispergierten Partikel eine hellgrüne Chromatizität besitzen. Die Darstellung des La^{3+} -haltigen Komposits in Dichlormethan hat dagegen eine dunkelgrüne Lumineszenz zur Folge. Das Komposit $\text{EuCl}_3 @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ (**8**) kann abhängig vom Lösungsmittel eine weiß-gelbe (THF), gelb-grüne (Toluol) oder dunkelgrüne (Dichlormethan) Chromatizität der Lumineszenz besitzen. Werden die ZrO(MFP)-Nanopartikel mittels HoCl_3 modifiziert (Komposit **9**), so lumineszieren die Partikel in THF hell-grün, während die Dispersion in Toluol eine grüne und in Dichlormethan eine dunkelgrüne Chromatizität aufweist. Abb. 3.11 zeigt die resultierende Lumineszenz für die dargestellten Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3 @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**7**), Eu (**8**), Ho (**9**)) in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich.

Die signifikanten Unterschiede in den verschiedenen Lösungsmitteln können durch Unterschiede in der Polarität des Solvens erklärt werden. Fluorescein-basierte Leuchtstoffe zeigen eine starke Abhängigkeit der Lumineszenz vom verwendeten Lösungsmittel, wobei hier die Stärke der Wasserstoffbrücken zum Solvens sowie die Polarität in verschie-

denen Lösungsmitteln ausschlaggebend sind.³⁴⁹⁻³⁵⁰ Die drei verwendeten Lösungsmittel THF, Toluol und Dichlormethan unterscheiden sich hinsichtlich ihres pH-Werts und ihrer Polarität, was einen unterschiedlichen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften des MFP-Fluorophors bewirkt.

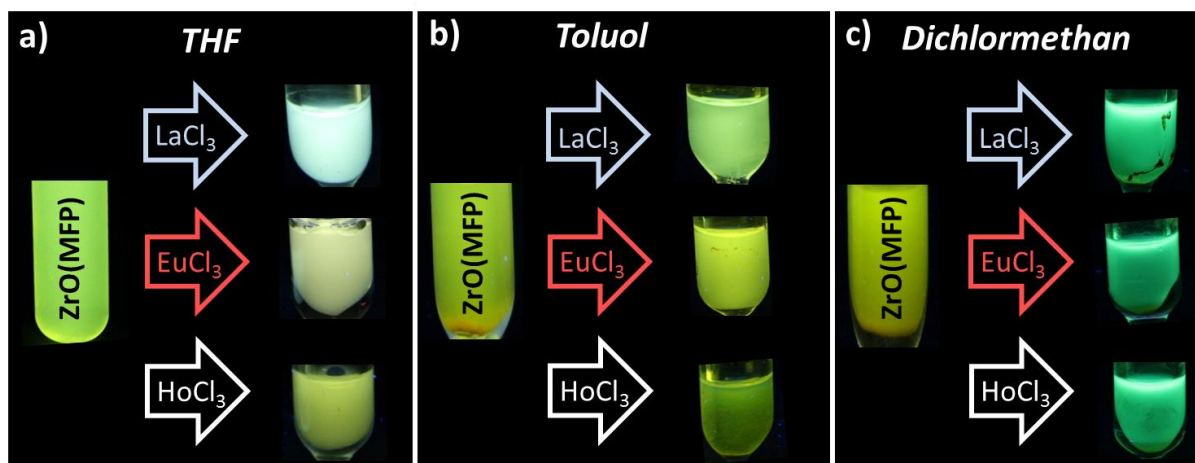


Abb. 3.11: Lumineszenz von ZrO(MFP) und der Kompositssystemen LnCl₃@ZrO(MFP) (Ln = La (7), Eu (8), Ho (9)) als Dispersion in THF (a), Toluol (b) und Dichlormethan (c) unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$).

Die beobachtete Farbverschiebung soll im Folgenden anhand der Photolumineszenzspektren und der zugehörigen Farbpunkte, die in Abb. 3.12 für die Kompositmaterialien 7-9 in THF, Toluol und Dichlormethan gezeigt sind, näher erläutert werden.

Die Grundlage der Lumineszenzeigenschaften der Kompositmaterialien ist – analog zum Lumineszenzverhalten von ZrO(FMN) – die breitbandige grüne Emissionsbande der Nanopartikel mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{\text{max}} = 518 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 2.5). Diese wird bei Kontakt mit LnCl₃ in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst, wobei dieser Einfluss auf verschiedene Prozesse zurückzuführen ist. In THF und Toluol kann eine Verbreiterung der Emissionsbande beobachtet werden, die entweder im blauen oder im roten Wellenlängenbereich stattfindet, während das lokale Maximum bei 518 nm weiterhin bestehen bleibt.

Die ZrO(MFP)-Partikel zeigen nach Modifikation mittels LnCl₃ somit eine Änderung der Lumineszenzbanden, die dem Verhalten von ZrO(FMN) ähnelt. Die hypsochrome Verschiebung durch Bandenverbreiterung im blauen Spektralbereich weist dabei wieder auf eine Anbindung der Lewis-sauren Lanthanidchloride an die Donorfunktionen des Fluorophors und eine Beeinflussung der Fluoreszenz im Rahmen eines ICT hin (s. Kapitel 2.5). Die Anregungsbanden der modifizierten Kompositmaterialien weisen keine sig-

nifikanten Unterschiede zur Anregung der reinen MFP-Partikel auf, was die Abwesenheit zusätzlicher Lumineszenzprozessen bestätigt.

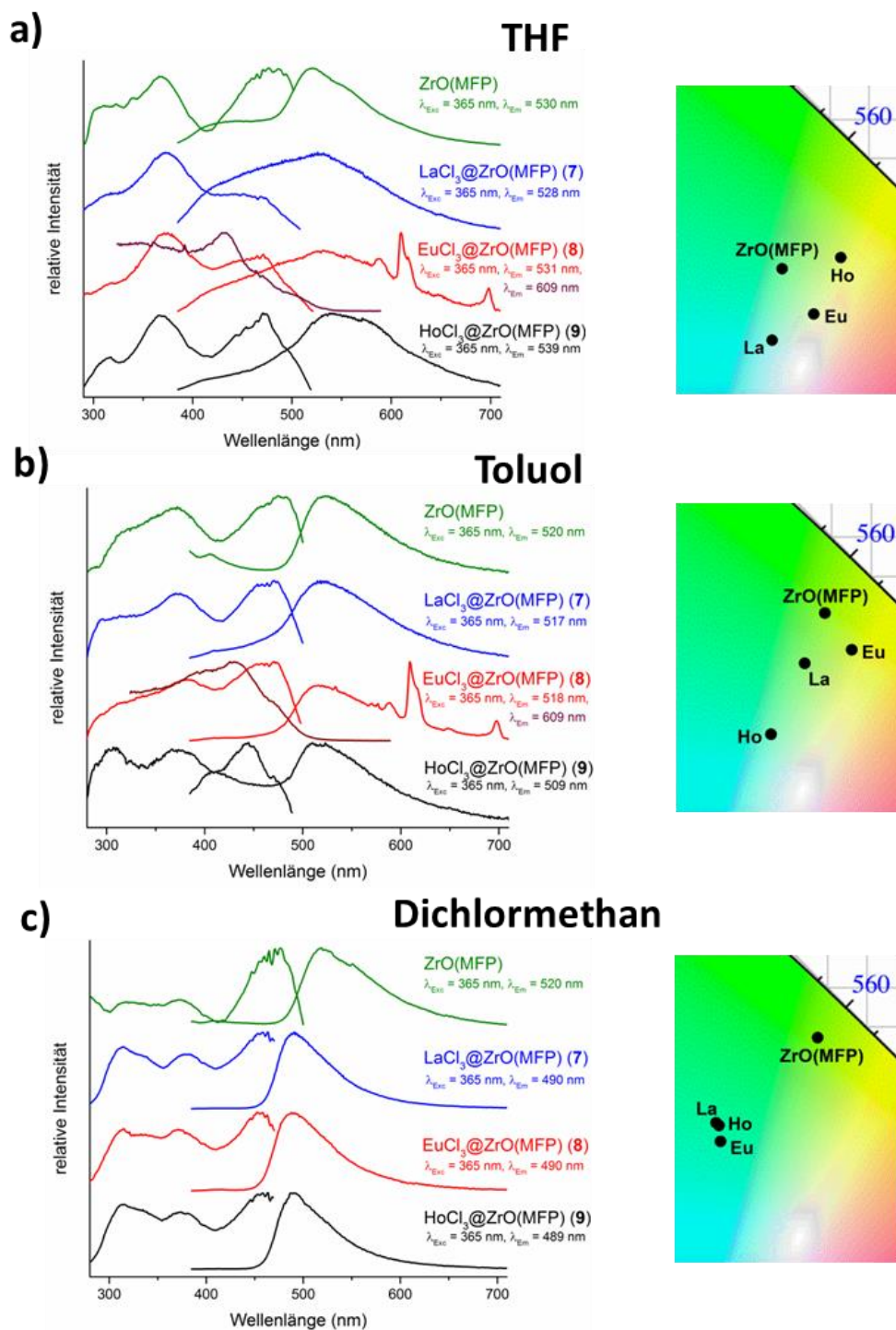


Abb. 3.12: Anregungs- und Emissionsspektren von ZrO(MFP) und der Kompositsysteme LnCl₃@ZrO(MFP) (Ln = La (7), Eu (8), Ho (9), links) als Dispersion in THF (a), Toluol (b) und Dichlormethan (c) sowie Ausschnitte des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (rechts).

Modifiziert man ZrO(MFP)-Nanopartikel in THF mit LnCl₃, so wird die Emissionsbande der nicht-modifizierten MFP-Partikel im höher- sowie im niederenergetischen Bereich verbreitert (s. Abb. 3.12a). Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit der Bandenmodifikation

vom verwendeten Lanthanidion ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$), wobei immer einer der beiden Prozesse dominiert und somit in Summe eine Rot- oder Blauverschiebung der Lumineszenz auftritt.

Im La^{3+} -funktionalisierten Komposit **7** kann zum einen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums der MFP-Partikel von 518 nm nach 526 nm beobachtet werden. Des Weiteren ist eine deutliche Verbreiterung der Emissionsbande im blauen Wellenlängenbereich sichtbar, sodass die Schulter im hochenergetischen Wellenlängenbereich eine ähnliche Intensität annimmt wie die Emissionsbande im grünen Spektralbereich, sodass in Summe eine Blauverschiebung des Farbpunkts bis hin zur Nähe des idealen Weißpunkts resultiert. Der *CRI* konnte mit 69 kalkuliert werden (s. Anhang 6.1) und ist somit geringer als der *CRI* der Kompositssysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ nach hohen Reaktionstemperaturen, was auf den geringen Rot-Anteil und somit eine stärkere Blau-Komponente der Lumineszenz zurückzuführen ist.

Das Kompositssystem $\text{HoCl}_3@ZrO(\text{MFP})$ (**9**) zeigt einen zu **7** gegenteiligen Effekt: Hier wird die Emissionsbande im roten Wellenlängenbereich im Vergleich mit den nicht-modifizierten Partikeln deutlich intensiver, während die Emissionsbande im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm nahezu unverändert bleibt. Folglich wird die Lumineszenz bathochrom verschoben, was in einem Farbpunkt der Lumineszenz im gelb-grünen Spektralbereich resultiert.

Im Eu^{3+} -modifizierten Komposit **8** dagegen wird die ursprüngliche Lumineszenzbande der MFP-Partikel sowohl im roten als auch im blauen Spektralbereich mit ähnlicher Intensität verbreitert. Allerdings treten hier zusätzlich zur breitbandigen Emission des organischen Fluorophors die für Eu^{3+} signifikanten, schmalbandigen $4f-4f$ -Übergänge mit $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang) auf. Dies erhöht den Rotanteil der Gesamtlumineszenz, sodass eine Emission resultiert, deren Farbpunkt ebenfalls nahe am idealen Weißpunkt ist, aber im gelbfarbenen Spektralbereich liegt und zudem einen hohen *CRI* von 78 aufweist.

Das Auftreten der Eu^{3+} -Emission lässt eine Anbindung von LnCl_3 an die Oxogruppen des Fluorophors oder an die Lösungsmittelmoleküle vermuten. Die Anregungsbande der Eu^{3+} -Emission ($\lambda_{\text{Em}} = 610 \text{ nm}$) zeigt ein breitbandiges Maximum bei $\lambda_{\text{Exc}} = 432 \text{ nm}$. Dies bestätigt die Anregung des Lanthanidions mittels eines Antenneneffekts, wobei sowohl das koordinierende Lösungsmittel THF als auch das organische MFP-Fluorophor für eine Anbindung an die Eu^{3+} -Zentren und somit als *Sensitizer* für einen Energieübertrag in

Frage kommen. Hierbei kann keine Aussage getroffen werden, welche der beiden Spezies für diesen Effekt verantwortlich ist. Zudem kann eine geringe direkte Anregung der Eu^{3+} -Ionen durch eine schmale Bande bei $\lambda_{\text{Exc}} = 392 \text{ nm}$ detektiert werden. Die Modifizierung von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ mit La^{3+} , Eu^{3+} und Ho^{3+} in THF führt somit zu verschiedenen vom Selten-Erd-Ion abhängigen Lumineszenzprozessen und folglich zu unterschiedlichen Farbpunkten.

Führt man die Modifizierung von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ in Toluol als Lösungsmittel durch, so ist eine von THF verschiedene Lumineszenzänderung sichtbar, die wiederum vom jeweiligen Selten-Erd-Ion abhängig ist (s. Abb. 3.12b). Hierbei ist bei keinem der Lanthanid-modifizierten Systeme eine Triplettemission des Luminophors im roten Wellenlängenbereich, sondern ausschließlich eine Bandenverbreiterung im blauen Spektralbereich sichtbar. Diese ist im La^{3+} - sowie im Eu^{3+} -modifizierten Komposit (**7**, **8**) deutlich schwächer ausgeprägt als in $\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**9**). Somit zeigt **9** einen Farbpunkt im blaugrünen Bereich, während das La^{3+} -haltige Kompositmaterial **7** eine hellgrüne Lumineszenz aufweist.

Bei den Eu^{3+} -funktionalisierten Hybridpartikeln (**8**) ist analog zur Funktionalisierung in THF wieder die rote Emission der Eu^{3+} -Ionen sichtbar, deren Anregung erneut durch einen Antenneneffekt ($\lambda_{\text{Exc}} = 432 \text{ nm}$) erfolgt. Toluol kann als nicht-koordinierendes Lösungsmittel nicht als *Sensitizer* fungieren; des Weiteren können keine direkten $4f-4f$ -Anregungen der Eu^{3+} -Ionen detektiert werden. Da im Anregungsspektrum für die maximale Eu^{3+} -Emission trotzdem eine zusätzliche, breite Bande beobachtet werden kann, liegt die Vermutung nahe, dass das MFP-Fluorophor über seine Carbonylgruppen an EuCl_3 koordiniert und somit im Rahmen eines Antenneneffekts Energie auf die Eu^{3+} -Ionen übertragen kann. Der resultierende Farbpunkt von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ verschiebt sich nach Funktionalisierung mittels EuCl_3 bathochrom in den gelbgrünen Wellenlängenbereich.

Im Unterschied zu den LnCl_3 -funktionalisierten Kompositssystemen in THF und Toluol sind die Dispersionen der Komposite in Dichlormethan hinsichtlich ihrer Chromatizität nicht voneinander unterscheidbar (s. Abb. 3.12c). Hierbei nimmt die grüne Lumineszenz der MFP-Partikel nach Funktionalisierung für alle drei verwendeten Lanthanidionen ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Ho}$) eine identische, türkisfarbene Chromatizität an. Die Farbpunktverschiebung erfolgt in Dichlormethan nicht durch eine Verbreiterung der Emissionsbande, sondern durch eine signifikante hypsochrome Verschiebung der kompletten Emissionsbande von 518 nm auf 490 nm , wobei die Emissionsbande im Vergleich mit den nicht-

modifizierten Partikeln leicht in der Bandenbreite verringert wird. Des Weiteren sind im EuCl_3 -modifizierten Komposit **8** keine $4f-4f$ -Übergänge von Eu^{3+} sichtbar; folglich kann im Gegensatz zu den Ergebnissen in anderen Lösungsmitteln kein Antenneneffekt des Fluorophors detektiert werden.

Folglich zeigen sich bei Modifizierung der Nanopartikel in Dichlormethan deutliche Unterschiede hinsichtlich der Modifikation der Fluoreszenzbande von MFP im Vergleich mit der Partikelfunktionalisierung in Toluol und THF. Dieses unterschiedliche Verhalten, das sich in einer auffällig ähnlichen Lumineszenzmodifizierung des Fluorophors für alle verwendeten Ionen und im Fehlen der Eu^{3+} -Emission äußert, ist vermutlich auf die unterschiedliche Polarität der Lösungsmittel und ein anderes Lumineszenzverhalten des Fluorophors in Dichlormethan zurückzuführen. Des Weiteren kann durch die unterschiedlichen Lumineszenzbanden der MFP-Partikel in Dichlormethan vor und nach Kontakt mit LnCl_3 eine erfolgreiche Modifizierung des Luminophors, die in einer hypsochromen Verschiebung der Lumineszenz im Rahmen eines *ICT* resultiert, belegt werden.

Zusammenfassend können durch die Verwendung von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ als zusätzlichem Mikropartikelsystem die resultierenden Kompositmaterialien hinsichtlich ihres solvatochromen Verhaltens beeinflusst werden. Hierbei ist ein deutlicher Unterschied des Lumineszenzverhaltens der Komposite in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu beobachten. Während in den Lösungsmitteln Toluol und THF eine Bandenverbreiterung der Emission im höher- und niederenergetischen Wellenlängenbereich in Abhängigkeit vom jeweiligen Lanthanidion stattfindet, erfolgt in Dichlormethan eine hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums ohne eine Verbreiterung der Emissionsbande. Im Unterschied zu den Kompositsystemen $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ kann die Lumineszenz der $\text{ZrO}(\text{MFP})$ -haltigen Materialien aber nicht temperaturabhängig modifiziert werden. Das Erhitzen der Partikel auf 130 °C resultiert in einer Degradation der Nanopartikel und somit in dem Verlust der Lumineszenzeigenschaften, während die FMN-basierten Kompositsysteme bis zu Temperaturen von 250 °C eine modifizierbare und stabile Lumineszenz zeigen. Des Weiteren erfolgt die hypsochrome Verschiebung der Chromatizität in den MFP-haltigen Kompositsystemen weniger stark als in den FMN-basierten Substanzen und resultiert daher nicht in einer weißen Lumineszenz und somit auch in geringeren *CRIs*.

3.1.3 Nanokomposite mit temperatur- und pH-abhängiger Chromatizitätsverschiebung basierend auf ZrO(RP)

Zur Darstellung des Kompositmaterials $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (**10**) wurde wasserfreies YCl_3 unter Schutzgasatmosphäre mit äquimolaren Mengen einer Dispersion von $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Nanopartikeln in Pyridin ($c = 15.1 \mu\text{mol}/\text{mL}$) umgesetzt. Nachdem bei Raumtemperatur nur eine geringe Änderung der Lumineszenzeigenschaften zu beobachten war, wurde das Reaktionsgemisch auf $100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die entstehende Dispersion wurde unter Inertgasatmosphäre abgetrennt und für die nachfolgende Analytik präpariert. Für die Analyse mittels IR-Spektroskopie wurde die Dispersion eingengt und der erhaltene Rückstand im Vakuum getrocknet.

3.1.3.1 Photolumineszenzeigenschaften von $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (10**)**

Bei der Funktionalisierung der orangefarben lumineszierenden $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Nanopartikel in Pyridin mit YCl_3 ist abhängig von der Reaktionstemperatur eine deutliche Änderung der Lumineszenzeigenschaften beobachtbar. Das erhaltene Kompositmaterial $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (**10**) zeigt mit steigender Reaktionstemperatur eine zunehmende hypsochrome Verschiebung der Chromatizität der Lumineszenz. Die ursprünglich orangefarbene Lumineszenz der $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Partikel kann somit bei bestimmten Reaktionsbedingungen (z. B. bei einer Reaktionstemperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$) so modifiziert werden, dass sie eine violette Chromatizität besitzt. Hier zeigt sich eine Parallele zu den FMN-basierten Kompositmaterialien **1-6**, bei denen eine steigende Reaktionstemperatur ebenfalls zu einer Verschiebung der Chromatizität in Richtung des blauen Wellenlängenbereichs führt (s. Kapitel 3.1.1.1).

Folglich lässt sich die Chromatizität der auf zirconylhaltigen Nanopartikeln basierenden Kompositmaterialien durch einen Austausch des Luminophors gezielt variieren, wobei die Wahl der Reaktionsparameter zur weiteren Modifizierung der resultierenden Lumineszenz beiträgt. In Abb. 3.13 sind die Photolumineszenzspektren sowie Farbpunkte des Kompositmaterials $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ gezeigt. Hier ist ersichtlich, dass eine hypsochrome Verschiebung der Lumineszenz bei steigender Temperatur stattfindet.

Eine Chromatizitätsänderung der Lumineszenz konnte auch bei Lagerung der $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Partikel in evakuierten Ampullen ohne Beisein von YCl_3 beobachtet werden. Hierbei zeigten die Partikel nach 7 d Lagerung eine schwach blaue Lumineszenz. Folglich weisen die $\text{ZrO}(\text{RP})$ -haltigen Partikel eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie Druck und Temperatur auf und bilden daher instabile Dispersionen, die ihre

Leuchteigenschaften innerhalb von 7 d verlieren. Die Instabilität der Dispersionen könnte dabei auf das Ausfrieren der Partikel mit flüssigem Stickstoff oder das Evakuieren der Reaktionsgefäße zurückzuführen sein und war nur für die ZrO(RP)-Nanopartikel beobachtbar, während ZrO(FMN) und ZrO(MFP) keine Empfindlichkeit dieser Art aufweisen.

Trotz der auftretenden geringen Partikelstabilität kann eine Modifizierung der Partikel mit gleichzeitiger Änderung der Lumineszenzeigenschaften beobachtet werden, die im Folgenden diskutiert werden soll.

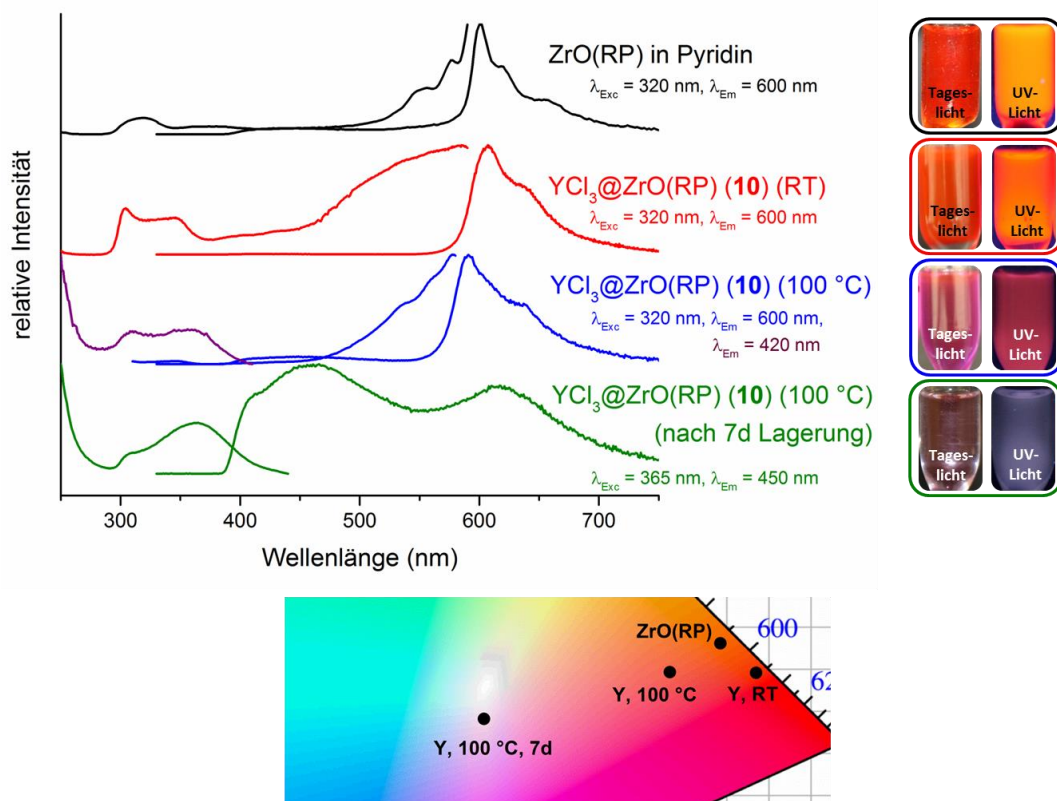


Abb. 3.13: Anregungs- und Emissionsspektren von ZrO(RP) und des Kompositssystem YCl₃@ZrO(RP) (10) in Pyridin bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Lagerungsdauern (links) sowie Fotografien der jeweiligen Dispersionen bei Tageslicht und unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$) (rechts) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten).

In Einklang mit dem Lumineszenzverhalten von ZrO(FMN) bei Funktionalisierung mittels LnCl₃ bildet die Emissionsbande der orange lumineszierenden ZrO(RP)-Partikel (vgl. Abb. 2.5) die Basis der Lumineszenzeigenschaften der resultierenden Kompositmaterialien und wird durch Anbindung des Selten-Erd-Ions in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur modifiziert. Die Fluoreszenz der Nanopartikel sowie der resultierenden Kompositmaterialien ist dabei bis in den sichtbaren Spektralbereich anregbar und kann daher schon bei Tageslicht beobachtet werden.

Nach Umsetzung von ZrO(RP) mit YCl₃ zeigt sich schon nach ca. 1 h bei Raumtemperatur eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften, die sich durch eine Verbreiterung der Fluoreszenzbande der Nanopartikel im roten Spektralbereich (600-680 nm) äußert. Hierbei besitzt die resultierende Emissionsbande neben dem absoluten Maximum bei 605 nm ein zusätzliches lokales Maximum in Form einer breitbandigen Schulter bei 635 nm, das in den unmodifizierten ZrO(RP)-Partikeln nicht auftritt. Diese Bandenverbreiterung korreliert mit einem Intensitätsanstieg der Anregungsbande im niederenergetischen Wellenlängenbereich und resultiert in einer bathochromen Verschiebung des Farbpunkts der Nanopartikel in den roten Wellenlängenbereich.

Eine weitere Lumineszenzänderung kann beim Erhitzen des YCl₃-modifizierten Komposits auf 100 °C beobachtet werden. Hierbei treten zwei verschiedene Prozesse auf, die beide in einer hypsochromen Verschiebung der Chromatizität resultieren. So wird zum einen die komplette Emissionsbande des Fluorophors hypsochrom verschoben, ohne dabei ihre Bandenbreite zu ändern. So verschiebt sich das Maximum der Emission von 605 nm auf 590 nm.

Des Weiteren kann eine zusätzliche Emissionsbande im blauen Wellenlängenbereich mit $\lambda_{\max} = 375$ nm beobachtet werden, die vermutlich auf die Degradation der Nanopartikel zurückzuführen ist. Durch die Kombination beider Prozesse wird der Farbpunkt des Komposits hypsochrom verschoben und weist somit in Summe eine helle, magentafarbene Lumineszenz auf.

Die Lagerung der Partikel in den evakuierten Reaktionsgefäßen über 7 d führt ebenfalls zu einem signifikanten Anstieg der Emissionsbande im blauen Wellenlängenbereich ($\lambda_{\max} = 375$ nm). Im roten Wellenlängenbereich kann eine weitere Emissionsbande detektiert werden, die ein lokales Maximum bei 615 nm besitzt, eine deutliche höhere Bandenbreite als die ursprüngliche Emission der ZrO(RP)-Nanopartikel aufweist und zudem nicht deren typischen Bandenverlauf besitzt. Die hohe Intensität der Emission im blauen Spektralbereich resultiert in einem deutlich sinkenden Rotanteil der Lumineszenz und lässt auf eine vollständige Degradation der Partikel schließen.

Zusammenfassend kann für ZrO(RP) eine Farbpunktverschiebung detektiert werden, die sich bei Modifizierung des Fluorophors mittels LnCl₃ einerseits in einer Bandenverbreiterung im blauen Wellenlängenbereich durch einen internen Energietransfer und andererseits durch eine Bandenverbreiterung im roten Wellenlängenbereich äußert. Die Modifizierung mittels des Lewis-sauren Yttriumchlorids erfolgt dabei vermutlich über

eine Anbindung der oxophilen Y^{3+} -Ionen an die Oxogruppen des Luminophors und geht mit einer Degradation der Partikel bei höheren Temperaturen und bei Lagerung in evakuierten Gefäßen einher, weshalb die Kompositmaterialien ihre Lumineszenzeigenschaften nach mehreren Tagen verlieren. Im Vergleich mit den $ZrO(FMN)$ -basierten Systemen **1-6** kann für **10** also ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung des Farbpunktes mit steigender Temperatur nachgewiesen werden; allerdings weisen die gebildeten Dispersionen eine deutlich geringere Stabilität auf als die der FMN -basierten Kompositmaterialien.

3.1.3.2 Charakterisierung der Dispersion von $YCl_3@ZrO(RP)$ (**10**)

Zur Analyse des Kompositcharakters des $ZrO(RP)$ -haltigen Komposits **10** wurde die nach Modifizierung bei 100 °C erhaltene Dispersion der Umsetzung von $ZrO(RP)$ mit YCl_3 in Pyridin mittels REM, EDX, DLS und IR-Spektroskopie untersucht.

Die Partikelgröße des dispergierten Komposits **10** wurde mittels DLS analysiert und ist in einem Bereich von 800-1100 nm verteilt, wobei der Großteil der Partikel (ca. 85%) eine Größe zwischen 1000 nm und 1100 nm besitzt (s. Abb. 3.14). Die Größe der Kompositpartikel wird durch REM-Aufnahmen bestätigt. Hier sind ebenfalls Mikropartikel mit Größen von etwa 1 μm sichtbar, die beim Trocknen der Dispersion größere Aggregate von mehreren Mikrometern Länge bilden. In Analogie zu den $LnCl_3$ -funktionalisierten $ZrO(FMN)$ -Partikeln bilden die $ZrO(RP)$ -haltigen Kompositpartikel folglich ebenfalls schwimmfähige Aggregate der Nanopartikel, die ihre Lumineszenzeigenschaften in der Dispersion beibehalten.

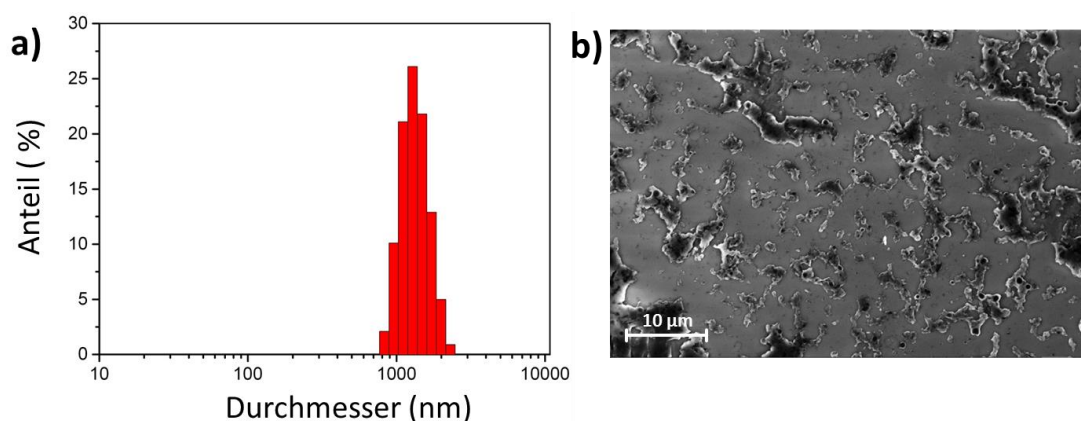


Abb. 3.14: DLS (a) und REM (b) der Dispersion von $YCl_3@ZrO(RP)$ (**10**) in Pyridin für eine Reaktionstemperatur von 100 °C.

Die Analyse der Dispersionen mittels EDX zeigt einen Y-Gehalt von 3.9% sowie einen Cl-Anteil von 6.3% und bestätigt somit die Anwesenheit von YCl_3 in den dispergierten Na-

nopartikeln (s. Tab. 3.2). Phosphor und Zirconium konnten nicht detektiert werden, wodurch sich analog zur EDX- bzw. XRF-Analyse der modifizierten ZrO(FMN)-Partikel Rückschlüsse auf den Core/Shell-Charakter des Systems ziehen lassen. So lässt sich auch hier vermuten, dass die Kompositpartikel aus einem ZrO(RP)-haltigen Kern, der von einer LnCl₃-haltigen Hülle umschlossen wird, bestehen. Da der Elektronenstrahl eine geringe Eindringtiefe besitzt, kann nur die äußere Hülle der Kompositpartikel detektiert werden, während die Elektronen nicht zum zirconyl- und phosphathaltigen Kern der Kompositpartikel durchdringen können.

Tab. 3.2: EDX-Untersuchungen des Kompositmaterials YCl₃@ZrO(RP) (**10**). Es wurden zusätzlich Anteile von Si detektiert, die vom Probenhalter verursacht werden und nicht aufgeführt sind.

Element	At%	Element	At%	Element	At%
C K	42.28	Y L	3.90	P K	0.00
O K	18.85	Cl K	6.33	Zr L	0.00

Die IR-spektroskopische Untersuchung der getrockneten Dispersion des Komposits **10** für Reaktionstemperaturen von 100 °C zeigt die Anwesenheit aller für ZrO(RP) charakteristischen Schwingungsbanden in den Kompositmaterialien und bestätigt somit in Kombination mit den Ergebnissen der EDX-Analyse den Kompositcharakter des Systems (s. Abb. 3.15). Im IR-Spektrum sind u.a. die C=C-Deformationsschwingungen des aromatischen Systems (1260 cm⁻¹, 800 cm⁻¹) sowie die P–O-Streckschwingung der Phosphatgruppe bei 1050 cm⁻¹ deutlich erkennbar und belegen die Identität der Resorufinphosphateinheit im Kompositmaterial.

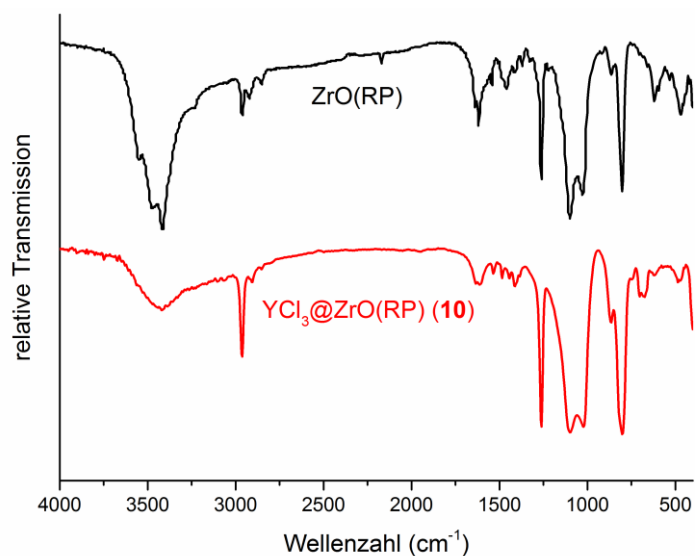


Abb. 3.15: IR-Spektrum des getrockneten dispergierten Komposits YCl₃@ZrO(RP) (**10**) bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C im Vergleich mit ZrO(RP) (getrocknet aus einer Dispersion in Pyridin).

Schlussfolgernd kann bezüglich der Struktur des Komposits $\text{YCl}_3@\text{ZrO}(\text{RP})$ (**10**) ebenfalls von einem Core/Shell-Material, bei dem ein nanopartikelhaltiger Kern von den jeweiligen Selten-Erd-Chloriden als Hülle umschlossen wird, ausgegangen werden. Die Partikel bilden hierbei schwimmfähige Aggregate, die die Lumineszenzeigenschaften der modifizierten $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Partikel aufweisen.

3.1.3.3 $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Nanopartikel als pH-Sensor

$\text{ZrO}(\text{RP})$ -Nanopartikel zeigen neben der Änderung der Lumineszenzeigenschaften bei Interaktion mit Lanthanidionen eine signifikante Änderung ihrer Fluoreszenz bei Kontakt mit Brønstedtsäuren oder -basen und eignen sich daher auch als pH-Sensor. Zur Untersuchung ihrer Sensorwirkung bei Zugabe von Säuren und Basen wurde eine 15.7 mM Dispersion von $\text{ZrO}(\text{RP})$ in Pyridin mit einem Überschuss an verdünnter HCl (1.2 M) bzw. NEt_3 umgesetzt. In Abb. 3.16 sind die Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{ZrO}(\text{RP})$ im Vergleich mit $\text{ZrO}(\text{RP})$ nach Säure- bzw. Basezugabe dargestellt.

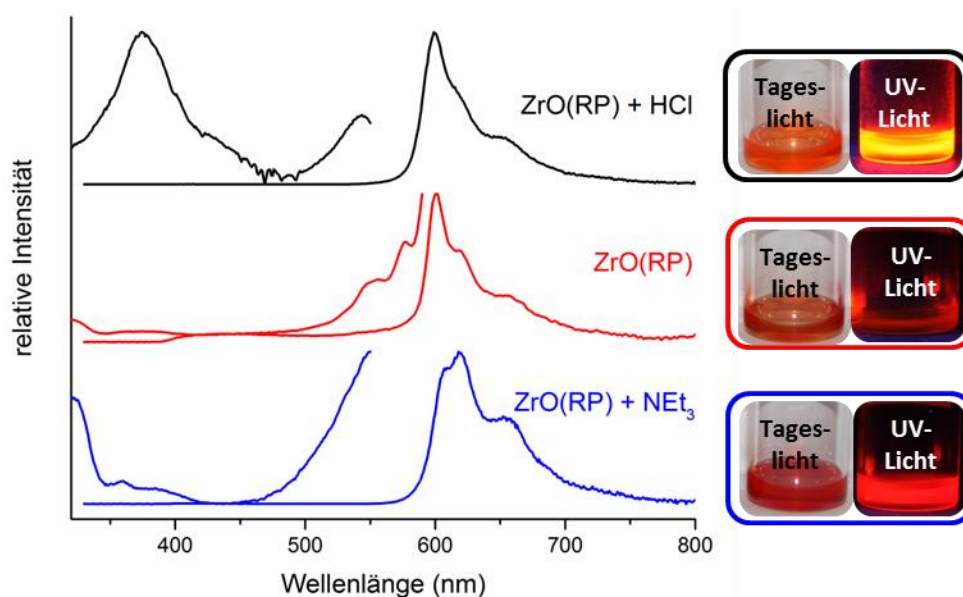


Abb. 3.16: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{ZrO}(\text{RP})$ und von $\text{ZrO}(\text{RP})$ nach Zugabe von HCl und NEt_3 in Pyridin (links) sowie Fotografien der jeweiligen Dispersionen bei Tageslicht und unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$) (rechts).

Bei Zugabe von HCl ist im Emissionsspektrum keine wesentliche Änderung des Bandenverlaufs zu detektieren; die orangefarbene Chromatizität der $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Lumineszenz bleibt also weiterhin bestehen. Dafür ist schon mit bloßem Auge bei Anregung mit UV-Licht eine deutliche Steigerung der Lumineszenzintensität sichtbar, die spektroskopisch von einer Veränderung der Anregungsbande mit einer Intensitätssteigerung im Bereich von 300-450 nm begleitet wird.

Die Umsetzung der Nanopartikeldispersion mit NEt_3 führt ebenfalls zu einer signifikanten Steigerung der Lumineszenzintensität, aber auch zu einer veränderten Chromatizität der Lumineszenz, die durch eine Bandenverbreiterung im roten Wellenlängenbereich mit einem zusätzlichen lokalen Maximum bei 653 nm und eine Verschiebung des absoluten Maximums der RP-Emission von 602 nm auf 618 nm verursacht wird. Diese beiden Prozesse resultieren in einer bathochromen Verschiebung der Chromatizität.

Die beschriebene Verschiebung der Chromatizität der Lumineszenz ist reversibel; so lässt sich die ursprüngliche Lumineszenz der Nanopartikel hinsichtlich ihres Bandenverlaufs nach Zugabe von NEt_3 durch anschließende Zugabe von HCl wiederherstellen. Der Intensitätsanstieg der ursprünglichen Nanopartikelemission kann hier allerdings nicht rückgängig gemacht werden.

Die enorme Intensitätssteigerung der Lumineszenz bei Zugabe von HCl und NEt_3 lässt vermuten, dass während des Sensorprozesses eine Änderung der Elektronendichte des Fluorophors erfolgt. Resorufin-basierte Systeme können als *turn-on*-Sensoren für verschiedene Zielmoleküle wie Hydrazin (N_2H_4),³⁵¹ Nitroxyl (HNO)³⁵² oder Acetylcholinesterase³⁵³ eingesetzt werden, wenn sie mit einer elektronenziehenden Gruppe funktionalisiert sind, die gleichzeitig als Rezeptor für das jeweilige Molekül fungiert. Resorufin ist in den genannten Sensoren über eine Ester-³⁵¹⁻³⁵² oder Sulfatgruppe³⁵³ mit einem organischen Rest verbunden. Die Funktionalisierung des Farbstoffs mit einem elektronenziehenden Rest übt dabei eine Intensitätsverminderung auf die Lumineszenz des Leuchtstoffs aus. Die Reaktion mit einem Zielmolekül resultiert in einer Abspaltung der elektronenziehenden Gruppe und gleichzeitig in der Entstehung des nicht-modifizierten Leuchtstoffes Resorufin. Dies hat eine signifikante Steigerung der Lumineszenzintensität zur Folge.³⁵¹⁻³⁵³

Für den in dieser Arbeit beobachteten Prozess kann ein analoger Sensormechanismus vermutet werden. Die Funktionalisierung des Leuchtstoffes Resorufin mittels einer Phosphatgruppe, die an ein Zirconylkation bindet, hat durch den elektronenziehenden Effekt der Zirconylphosphatgruppe eine Verringerung der Lumineszenz gegenüber dem nicht-modifizierten Luminophor Resorufin zur Folge. Eine Reaktion mit HCl bzw. NEt_3 führt vermutlich zu einer nukleophilen Substitution von Resorufin durch Cl^- bzw. NEt_3 (s. Abb. 3.17). Dies würde in einer deutlichen Steigerung der Lumineszenzintensität des Leuchtstoffes resultieren, da das vorherige *Quenching* der Resorufin-Lumineszenz durch die Zirconylphosphatfunktionalisierung aufgehoben wird. Die Funktionalisierung des

Leuchtstoffs zu Zirconylphosphat-haltigen Nanopartikeln ermöglicht somit die Detektion von nukleophilen Molekülen über eine deutliche Intensitätssteigerung der Lumineszenz, die mit dem reinen Fluorophor nicht erfolgen könnte.

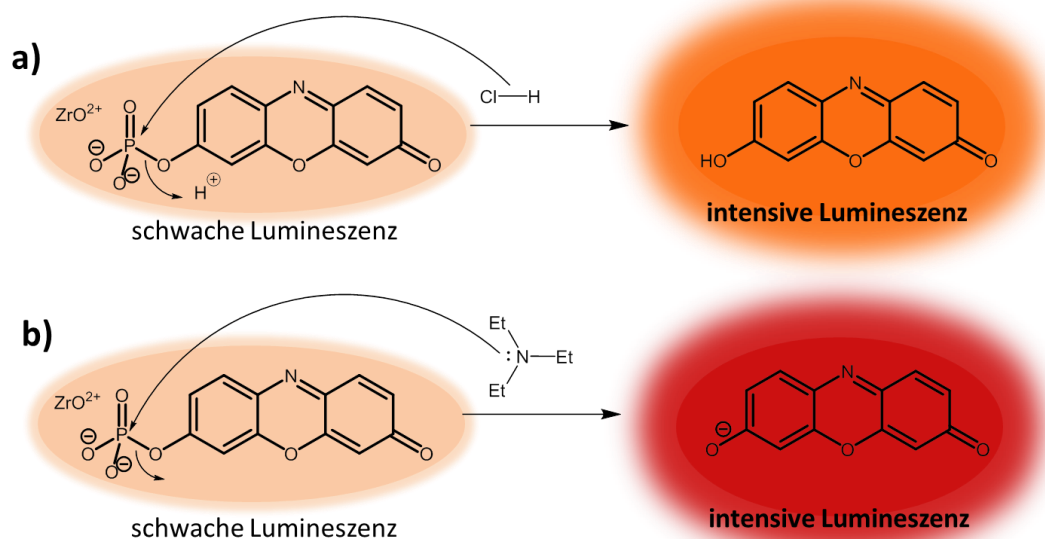


Abb. 3.17: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Sensorik von HCl (a) und NEt₃ (b) mittels ZrO(RP).

Der vorgeschlagene Mechanismus kann zwar die Intensitätssteigerung der Lumineszenz nach Kontakt mit HCl bzw. NEt₃ erklären, gibt aber keinen Aufschluss über die Unterschiede hinsichtlich der Chromatizität nach Funktionalisierung mit beiden Molekülen. Hier liegt die Vermutung nahe, dass Resorufin im sauren Milieu (HCl) in neutraler oder protonierter Form vorliegt, während die Reaktion mit NEt₃ eine Deprotonierung der Hydroxylgruppe zur Folge hat, sodass Resorufin in anionischer Form vorliegt (s. Abb. 3.17). Diese beiden Spezies unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Elektronendichte, was eine Erklärung für die unterschiedlichen Chromatizitäten nach dem Sensorprozess sein könnte. Des Weiteren ist eine Interaktion der O-Gruppe des deprotonierten Farbstoffs im basischen Milieu mit dem Zirconylkation denkbar, die ebenfalls eine Änderung der Elektronendichte des π -Systems zur Folge haben könnte.

Zur quantitativen Erfassung der pH-Sensorik von ZrO(RP) wurde eine Dispersion von 3.01 μmol ZrO(RP) in Pyridin (0.2 mL, $c = 15.1 \text{ mmol/l}$) schrittweise mit jeweils 7.21 μmol NEt₃ (1 μL), 55.5 μmol H₂O (1 μL) und 1.21 μmol HCl (1 μL , $c = 1.21 \text{ mol/l}$) titriert. Anschließend wurde die absolute Emissionsintensität der Lumineszenz bei gleichbleibenden geräteabhängigen Parametern durch Integration der Emissionsspektren über die Fläche unterhalb der Intensitätskurve berechnet. In Abb. 3.18 sind die An-

regungs- und Emissionsspektren sowie die integrierten Emissionsintensitäten in Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses von zugegebener Säure bzw. Base zu ZrO(RP) dargestellt.

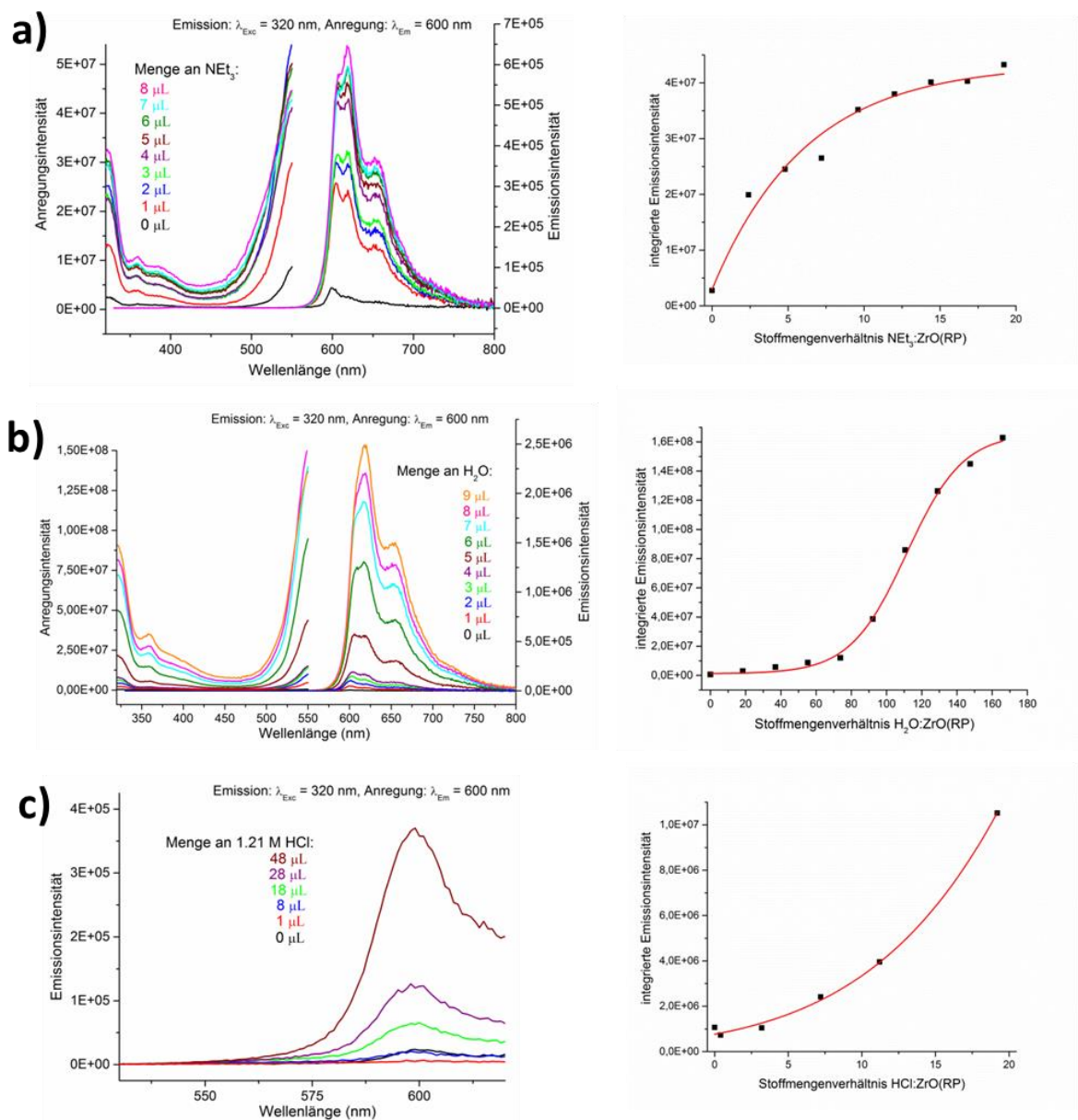


Abb. 3.18: Anregungs- und Emissionsspektren von ZrO(RP) und von ZrO(RP) nach Zugabe verschiedener Mengen an NEt_3 (a), H_2O (b) und HCl (c) sowie die durch Integration der Emissionsspektren berechneten Intensitäten von ZrO(RP) in Abhängigkeit des Stoffmengenverhältnisses von NEt_3 (a), H_2O (b) und HCl (c) zu ZrO(RP) (rechts).

Generell führt eine höhere Menge an zugegebenem Analyten zu einer Steigerung der Lumineszenzintensität, wobei Betrag und Anstieg der Steigerung je nach Zielmolekül variieren. Die absoluten Werte der Intensitäten sind hierbei nur bedingt vergleichbar, da unterschiedliche Stoffmengen der Analyten zur Titration verwendet wurden. So wurde für die Titration mit NEt_3 pro Titrationsschritt ein Stoffmengenverhältnis $\text{NEt}_3:\text{ZrO}(\text{RP})$

von 2.4:1 verwendet, während das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{ZrO}(\text{RP})$ für die Titration mit Wasser 18:1 pro Zugabeschritt betrug. Für die Titration mit HCl wurde pro Titrationsschritt ein Verhältnis $\text{HCl}:\text{ZrO}(\text{RP})$ von 0.4:1 eingesetzt.

Bei der Zugabe von 1 μL NEt_3 zu den $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Nanopartikeln (Stoffmengenverhältnis $\text{NEt}_3:\text{ZrO}(\text{RP}) = 2.4:1$) nimmt die Gesamtintensität der Lumineszenz um das Siebenfache zu, während eine Zugabe der 19fachen Stoffmenge an NEt_3 (8 μL) im Vergleich mit dem Chromophor zu einer sechzehnfachen Steigerung der ursprünglichen $\text{ZrO}(\text{RP})$ -Intensität führt. Der Verlauf der Intensitätssteigerung konnte dabei mit einer exponentiellen Anpassungsfunktion beschrieben werden.

Die Zugabe von Wasser führt zu einer noch intensiveren Zunahme der Lumineszenzintensität, wobei hier im Vergleich mit NEt_3 deutlich höhere Mengen pro Titrationsschritt eingesetzt wurden. So führt die Zugabe von 1 μL H_2O (Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{ZrO}(\text{RP}) = 18:1$) zu einer Intensitätssteigerung um den Faktor 4.5, während die Zugabe von 9 μL Wasser (Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{ZrO}(\text{RP}) = 166:1$) die Intensität auf das 242fache erhöht. Die Steigung der Intensitätszunahme verläuft im Vergleich mit NEt_3 zu Beginn weniger steil in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Analyt und konnte mit einem bi-exponentiellen Fit beschrieben werden. Weiterhin wird durch die Zugabe von H_2O analog zur NEt_3 -Titration eine Verbreiterung der Lumineszenzbande und somit eine bathochrome Verschiebung der Chromatizität herbeigeführt. Daher lässt sich vermuten, dass die Anbindung beider Analyten eine Lumineszenzänderung des Leuchtstoffes nach einem identischen Sensormechanismus bewirkt, wobei H_2O als nukleophile Base fungiert, sodass der freiwerdende Leuchtstoff ebenfalls in deprotonierter Form vorliegt (vgl. Abb. 3.17).

Die Intensitätssteigerung bei Zugabe von HCl verläuft ebenfalls exponentiell und führt zu einer Vergrößerung der Gesamtintensität um das 1.6fache bei einer Zugabe der 3.2fachen Stoffmenge an HCl (8 μL) im Vergleich mit $\text{ZrO}(\text{RP})$. Ein Stoffmengenverhältnis $\text{HCl}:\text{ZrO}(\text{RP})$ von 19:1 (48 μL HCl) resultiert in einer Intensitätssteigerung um das dreizehnfache. Somit ist die Zunahme der Lumineszenzintensität bei Titration mit HCl vergleichbar mit der Intensitätssteigerung bei Umsetzung mit NEt_3 , während die Titration mit H_2O bei gleichem Stoffmengenverhältnis zunächst in einer geringeren absoluten Intensitätssteigerung resultiert.

Mittels der durchgeführten Titrationsen kann die potentielle Applikation von $\text{ZrO}(\text{RP})$ als sensitiver pH-Sensor aufgezeigt werden, wobei der Detektionsprozess im Rahmen eines

turn-on-Effekts erfolgt. Während des Sensorprozesses wird vermutlich der Leuchtstoff Resorufin freigesetzt, der eine deutlich höhere Lumineszenzintensität aufweist als das Phosphat-modifizierte Chromophor. Im Gegensatz dazu resultiert die Anbindung der zirconylbasierten Luminophore ZrO(FMN), ZrO(MFP) und ZrO(RP) an Lewis-Säuren in einer Chromatizitätsverschiebung der Lumineszenz ohne eine signifikante Steigerung der Intensität (s. Kapitel 3.1.1-3). Somit konnte durch die hier gezeigte Charakterisierung der ZrO(RP)-Nanopartikel als pH-Sensor eine weitere Funktionalität der Systeme demonstriert werden.

3.2 Modifizierung von zirconylhaltigen Nanopartikeln mit lanthanidhaltigen MOFs

Die in Kapitel 3.1 diskutierten Kompositmaterialien, die durch die Funktionalisierung zirconylhaltiger Nanopartikel mittels LnCl_3 dargestellt wurden, zeigen variierbare Lumineszenzeigenschaften, die primär auf die Anregung und Emission des jeweiligen modifizierten organischen Fluorophors zurückzuführen sind. In den Eu^{3+} - und Tb^{3+} -modifizierten Kompositen **4**, **5** und **8** konnten zwar die $4f$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanidionen detektiert werden, allerdings zeigen diese eine sehr geringe Intensität oder tragen nur unwesentlich zur Änderung der Chromatizität der Nanopartikel bei. Um eine stärkere Beteiligung der Lanthanidlumineszenz an der resultierenden Lumineszenz der Kompositmaterialien zu gewährleisten, wurden die grün fluoreszierenden ZrO(FMN)- und ZrO(MFP)-Partikel mit verschiedenen, selbst stark lumineszierenden, lanthanidhaltigen MOFs modifiziert.

Lanthanidhaltige MOFs können abhängig von ihrer Zusammensetzung intensive Lumineszenzeigenschaften aufweisen, die auf den schmalbandigen $4f$ - $4f$ -Übergängen der trivalenten Lanthanidionen oder den $4f$ - $5d$ - bzw. $5d$ - $4f$ -Übergängen von Eu^{2+} oder Ce^{3+} , die sich durch eine breite Emissionsbande auszeichnen, beruhen. Das Paritätsverbot der $4f$ - $4f$ -Übergänge wird durch die Anregung des organischen Liganden, der als *Sensitizer* fungiert und seine Energie auf die Lanthanidionen überträgt, umgangen. Eine ausführliche Beschreibung der Lumineszenzprozesse in lanthanidhaltigen MOFs findet sich in Kapitel 2.3. Wasserfreie Selten-Erd-Chloride, die in den Kapiteln 3.1-3 zur Funktionalisierung der Nanopartikel verwendet wurden, besitzen selbst keine Lumineszenzeigenschaften und müssen zunächst mittels eines *Sensitizers* funktionalisiert werden, um das Paritätsverbot der $4f$ - $4f$ -Übergänge zu umgehen. Demzufolge sollte eine Funktionalisierung der

Nanopartikel mit lanthanidhaltigen MOFs, die bereits eine intensive Lumineszenz aufweisen, im Vergleich mit LnCl_3 eine gezieltere Einführung der Lumineszenzeigenschaften der Lanthanide in die entsprechenden Kompositmaterialien ermöglichen.

Zur Modifizierung der Nanopartikel mittels eines lumineszierenden MOFs wurde das wasser- und luftstabile Netzwerk $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Abkürzung im weiteren Verlauf der Arbeit: „*EuBDC*“) verwendet. Das carboxylatbasierte MOF zeigte sich als stabil gegenüber allen verwendeten Dispersionsmedien der Nanopartikel (Pyridin, Toluol, THF) und konnte somit erfolgreich zur Funktionalisierung der Partikel eingesetzt werden. So konnten durch Modifizierung von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ und $\text{ZrO}(\text{MFP})$ die Kompositssysteme $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \text{ZrO}(\text{FMN})$ (*EuBDC*@ $\text{ZrO}(\text{FMN})$, **11**) und $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} @ \text{ZrO}(\text{MFP})$ (*EuBDC*@ $\text{ZrO}(\text{MFP})$, **12**) synthetisiert und charakterisiert werden.

Die MOF-funktionalisierten Kompositssysteme vereinen die grüne Lumineszenz der Nanopartikel mit der intensiven roten Lumineszenz von *EuBDC*, wobei die Emissionsbanden des MOFs und des organischen Luminophors verschiedene Anregungsbereiche besitzen. Daraus resultiert eine schaltbare Chromatizität der Kompositssysteme **11** und **12**, die durch die Wahl der Anregungswellenlänge stufenlos variiert werden kann. Das $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -haltige Kompositssystem **11** ermöglicht einen Farbwechsel der Chromatizität zwischen Rot und Grün und besitzt somit potentielle Applikationsmöglichkeiten als optisch schaltbares Material.

Ein Austausch der Nanopartikelkomponente durch $\text{ZrO}(\text{MFP})$ resultiert in der Bildung des Komposits **12**, das ebenfalls eine optische Schaltung der Lumineszenzchromatizität durch einen Wechsel der Anregungswellenlänge ermöglicht. Die Lumineszenz des Komposits kann hierbei aufgrund des solvatochromen Effekts der Nanopartikel zusätzlich durch Wahl des Lösungsmittels modifiziert werden, was in einer enormen Farbvielfalt des Kompositmaterials resultiert. So kann die Lumineszenz von **12** in Toluol von Orange nach Grün und in THF von Rosa über Weiß nach Blau geschaltet werden, indem die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts verändert wird.

Beide mittels *EuBDC* funktionalisierten Systeme wurden photolumineszenzspektroskopisch für verschiedene Anregungswellenlängen charakterisiert, wobei *EuBDC*@ $\text{ZrO}(\text{FMN})$ (**11**) als Dispersion in Pyridin und *EuBDC*@ $\text{ZrO}(\text{MFP})$ (**12**) als Dispersion in THF und Toluol dargestellt und analysiert wurde. Beide Systeme wurden weiterhin hinsichtlich ihrer Lumineszenzlebensdauern untersucht. Eine ausführliche Unter-

suchung der Schaltbarkeit der Partikel wurde repräsentativ für das in THF dispergierte Komposit **12** durch eine Messung der Emissionsspektren bei schrittweiser Variation der Anregungswellenlänge und durch die Ermittlung der resultierenden Chromatizitäten durchgeführt. Zur Analyse des Kompositcharakters der beiden MOF-funktionalisierten Nanopartikelsysteme wurden die getrockneten Rückstände der Dispersionen mittels REM, PXRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Weiterhin wurde die Homogenität der Materialien durch Ermittlung der Elementverteilung in Komposit **11** mittels orts aufgelöster EDX-Messungen untersucht.

Neben der Modifizierung mit dem luftstabilen MOF *EuBDC* wurde überprüft, ob eine Funktionalisierung der zirconylbasierten Nanopartikel ZrO(FMN) und ZrO(MFP) mit verschiedenen Ln-N-MOFs, die N-heterozyklische Liganden als Linker beinhalten, möglich ist. Die verwendeten Koordinationspolymere weisen eine unterschiedliche Chromatizität ihrer Photolumineszenz auf, die auf verschiedenen Lumineszenzprozessen beruht. So wurden die 4,4'-Bipyridin-haltigen MOFs $\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Eu, Tb) sowie die imidazolatsbasierten MOFs $\text{[Eu}(\text{Im})_2]$, $\text{[Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, $\text{[Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ und $\text{[Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ verwendet. Die Modifizierung mit den genannten auf stickstoffhaltigen Linkern basierenden MOFs gestaltete sich allerdings in allen Fällen ausgesprochen schwierig, was auf eine geringe Reaktivität der MOFs gegenüber den Nanopartikeln oder eine Degradation der Netzwerke aufgrund des Lösungsmittels und weiterer Reaktionsbedingungen zurückzuführen ist. Alle durchgeführten Versuche zur Modifizierung von ZrO-haltigen Nanopartikeln mit stickstoffhaltigen MOFs werden in Kapitel 3.2.3 kurz aufgeführt und hinsichtlich ihrer Ergebnisse diskutiert.

3.2.1 Nanokomposite mit schaltbarer Lumineszenz basierend auf ZrO(FMN) und $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*EuBDC*)

Zur Funktionalisierung von ZrO(FMN)-Nanopartikeln mittels eines luft- und wasserstabilen MOFs wurde ZrO(FMN) in Pyridin mit $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*EuBDC*) bei 180 °C umgesetzt, wobei ein Stoffmengenverhältnis ZrO(FMN):*EuBDC* von 5:1 gewählt wurde, um eine ähnliche Intensität der Lumineszenz der ZrO(FMN)-Partikel und des *EuBDC*-MOFs zu erreichen. Die erhaltene Dispersion des Kompositmaterials *EuBDC*@ZrOFMN (**11**) wurde zur photolumineszenzspektroskopischen Untersuchung vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt. Der Rückstand wurde für die Analyse mittels REM/EDX, PXRD und IR-Spektroskopie im Vakuum getrocknet.

3.2.1.1 Photolumineszenzeigenschaften von EuBDC@ZrO(FMN) (**11**)

Das erhaltene, in Pyridin dispergierte Kompositmaterial **11** weist bei Anregung mit UV-Licht intensive Leuchteigenschaften auf, die in Abhängigkeit von der verwendeten Anregungswellenlänge hinsichtlich ihrer Chromatizität variiert werden können. So zeigt EuBDC@ZrO(FMN) (**11**) bei Anregung mit $\lambda_{\text{Exc}} = 300$ nm eine Lumineszenz im roten Wellenlängenbereich, während die Verbindung bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 365$ nm grün luminesziert. Diese variierende Lumineszenz kann durch den Zwei-Komponenten-Charakter des Systems erklärt werden: Während die grüne Lumineszenz auf die Emission der FMN-Partikel zurückzuführen ist, wird die rote Lumineszenz von den $4f-4f$ -Übergängen des Eu^{3+} -haltigen MOFs $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verursacht. Die Emission der Nanopartikel und die Emission des Luminophors besitzen unterschiedliche Anregungsbereiche, weshalb sich bei den verwendeten Anregungswellenlängen keine Mischfarbe der Lumineszenz im gelben oder orangefarbenen Spektralbereich ergibt. Stattdessen dominiert jeweils eine der beiden Emissionsprozesse hinsichtlich seiner Intensität, sodass nur eine geringe Modifizierung der Lumineszenz der Einzelkomponenten resultiert. Abb. 3.19 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von **11** sowie Fotografien der Dispersionen für Anregungswellenlängen von 300 nm und 365 nm im Vergleich.

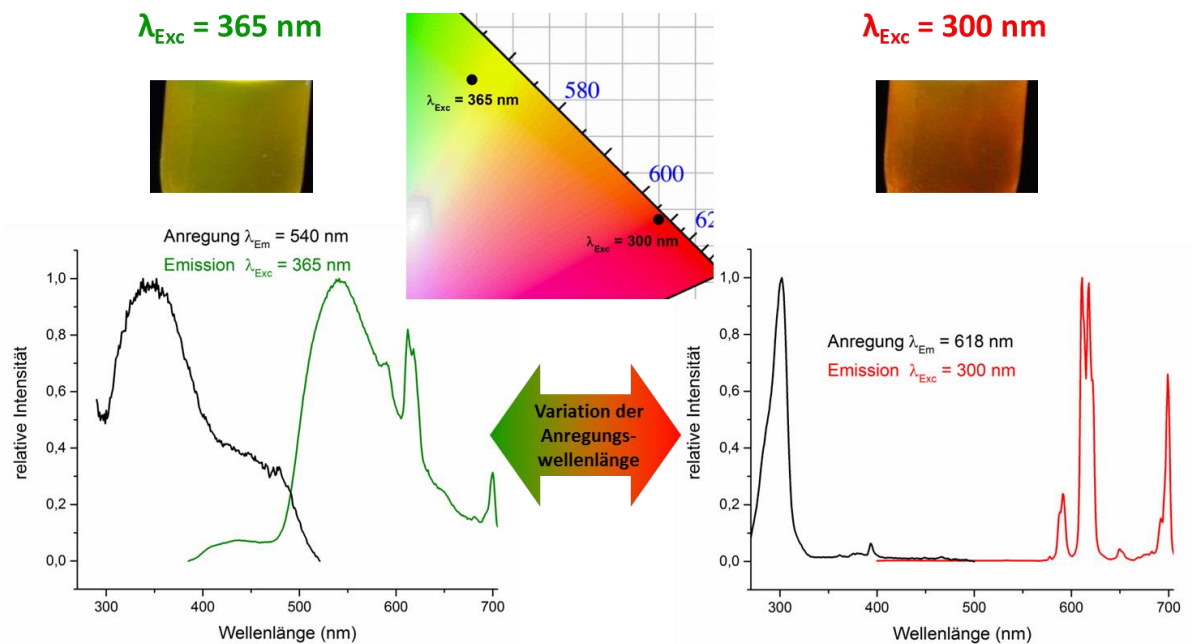


Abb. 3.19: Anregungs- und Emissionsspektren sowie Fotografien des Kompositmaterials EuBDC@ZrO(FMN) (**11**) in Pyridin bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{Exc}} = 365$ nm (links), $\lambda_{\text{Exc}} = 300$ nm (rechts)) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (Mitte).

Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$ wird das Emissionsspektrum von den scharfbandigen $4f-4f$ -Übergängen von Eu^{3+} dominiert, wobei der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$) am intensivsten ist, was auf die zentrosymmetrische Umgebung von Eu^{3+} in *EuBDC* zurückzuführen ist.²⁷⁴⁻²⁷⁵ Der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ wird als hypersensitiver Übergang bezeichnet und ist stark von der lokalen Symmetrie des Eu^{3+} -Zentrums abhängig.³⁵⁴ So wird in nicht-zentrosymmetrischen Verbindungen der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ abgeschwächt,³⁵⁵ während der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ eine deutlich höhere Intensität besitzt (z. B. in $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$).¹¹³

Die Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs lässt sich mithilfe des Judd-Ofelt-Intensitätsparameters Ω_2 ermitteln, während sich die Intensität des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergangs aus dem Judd-Ofelt-Parameter Ω_4 bestimmen lässt. Ω_2 und Ω_4 können wiederum aus der Dipolstärke der Anregungsübergänge ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (Ω_2) bzw. ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (Ω_4) berechnet werden. Die Intensität der Emissionsbande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ bzw. ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ nimmt proportional mit dem entsprechenden Judd-Ofelt-Parameter zu und ist somit stark von der Symmetrie des Eu^{3+} -Zentrums, die einen Einfluss auf die Polarisierbarkeit des Liganden und das resultierende Dipolmoment ausübt, abhängig.^{354,356-357}

Das Eu^{3+} -Ion in *EuBDC* wird mittels des Liganden BDC^{2-} angeregt, der als *Sensitizer* fungiert und seine Energie auf das Lanthanidion überträgt. Der Antenneneffekt wird durch eine Anregungsbande mit $\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm}$, deren Anregungsbereich sich bis zu einer Wellenlänge von 330 nm erstreckt, angezeigt. Ferner kann eine direkte $4f-4f$ -Anregung, die eine deutlich geringere Intensität als die Anregungsbande des Liganden besitzt, beobachtet werden. Folglich wird die Anregungsbande der Nanopartikelfluoreszenz bei Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{Exc}} < 330 \text{ nm}$ von der Anregungsbande des 3D-Netzwerks überlagert, was in einer roten Chromatizität der Lumineszenz resultiert. $\text{ZrO}(\text{FMN})$ ist nahezu über den kompletten UV-Bereich anregbar, wobei das Anregungsmaximum eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ aufweist. Oberhalb von 330 nm wird die breitbandige Fluoreszenzanregung der Nanopartikel intensiver als die Bande der Eu^{3+} -Anregung und hat daher einen größeren Einfluss auf die Chromatizität des Kompositmaterials als die Eu^{3+} -Emission.

Wird das Kompositmaterial **11** mit $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$ angeregt, so ist im zugehörigen Emissionsspektrum die breitbandige Fluoreszenz des FMN-Fluorophors mit einem lokalen Maximum von $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ sichtbar. Im Gegensatz zu den unmodifizierten $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikeln ist das Emissionsmaximum um etwa 10 nm bathochrom verschoben, was auf

eine Interaktion zwischen dem Fluorophor und den Lewis-aciden Eu^{3+} -Ionen über eine Anbindung an die Carbonylgruppen der Nanopartikel schließen lässt. Bei $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$ lassen sich trotzdem noch die $4f$ - $4f$ -Übergänge von Eu^{3+} im Emissionsspektrum detektieren, die aber im Verhältnis zur Nanopartikelemission eine geringere Intensität besitzen und aufgrund ihres schmalen Wellenlängenbereichs kaum die resultierende Chromatizität des Kompositmaterials beeinflussen. Das Auftreten der Eu^{3+} -Emission bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, die außerhalb des Anregungsbereiches des BDC^{2-} -Liganden liegt, lässt auf eine *Sensitizer*-Wirkung des Fluorophors FMN bei Anbindung an die Eu^{3+} -Zentren schließen, wobei kein Energieaustausch zwischen BDC^{2-} und FMN stattfindet. Der Energieübertrag von FMN als Antenne ist deutlich schwächer als der von BDC^{2-} , was in einer geringeren Intensität der Eu^{3+} -Emission bei hohen Anregungswellenlängen (ab 330 nm) resultiert. Somit findet die Anregung der Eu^{3+} -Banden bei Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$ nach unterschiedlichen Mechanismen statt.

Zur weiteren Charakterisierung des Komposits **11** wurden die Lumineszenzlebensdauern der in Pyridin dispergierten Kompositpartikel bestimmt (s. Anhang 6.5.2). Für die Emission des Nanopartikelfluorophors ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc}} = 540 \text{ nm}$) konnte ein bi-exponentieller Zerfall mit $\tau_1 = 4.4 \text{ ns}$ und $\tau_2 = 7.0 \text{ ns}$ angepasst werden, der somit für τ_2 eine geringfügig längere Lebenszeit aufweist als das reine Fluorophor Flavinmononucleotid ($\tau \approx 5 \text{ ns}$).³³⁸⁻³³⁹ Dies deutet einen geringen Einfluss des Eu^{3+} -haltigen MOFs auf das π -System des Fluorophors an. Für die Lumineszenzlebensdauer der $4f$ - $4f$ -Übergänge des Eu^{3+} -Ions ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Exc}} = 618 \text{ nm}$) konnte ebenfalls eine bi-exponentielle Depopulation des angeregten Zustands, die mit $\tau_1 = 0.5 \text{ ms}$ und $\tau_2 = 1.2 \text{ ms}$ deutlich längere Lebenszeiten aufweist, beobachtet werden. Die kalkulierte längere Lebensdauer der Eu^{3+} -Emission kann durch das Paritätsverbot der $4f$ - $4f$ -Übergänge begründet werden und stimmt gut mit den Lebensdauern bekannter Eu^{3+} -basierter Koordinationspolymere überein.^{276,358-359}

Zusammenfassend lässt sich die Chromatizität von $\text{EuBDC@ZrO}(\text{FMN})$ (**11**) zwischen dem roten und grünen Wellenlängenbereich durch die Variation der Anregungswellenlänge verschieben, die hierbei zwischen 250 nm und 500 nm variiert werden kann. Das dargestellte Kompositmaterial besitzt somit die potentiellen Applikationsmöglichkeiten eines optisch schaltbaren Systems.

Viele optisch schaltbare Systeme werden beispielsweise *in vivo* als Biomarker zur Bildgebung in biomedizinischen Verfahren eingesetzt.³⁶⁰⁻³⁶¹ Des Weiteren können optische Schalter als Datenspeicher verwendet werden, wobei hier vor allem photochrome Verbindungen Anwendung finden. Diese Systeme sind in der Lage, durch photochemische Reaktionen ihre physikalischen Eigenschaften wie Transmission, Reflexion oder Fluoreszenz zu ändern.³⁶²

Allerdings besitzen die meisten schaltbaren Fluorophore den Nachteil, dass der Lumineszenzwechsel mit einer photochromen Strukturänderung einhergeht und unter Umständen nicht reversibel erfolgt, wodurch die Anwendbarkeit solcher Systeme deutlich limitiert wird.³⁶³⁻³⁶⁴ Das in dieser Arbeit charakterisierte System *EuBDC@ZrO(FMN)* (**11**) dagegen ändert seine Lumineszenzeigenschaften nicht unter Stattfinden einer chemischen Reaktion, sondern ermöglicht bedingt durch seinen Zwei-Komponenten-Charakter eine reversible Schaltbarkeit zwischen der Lumineszenz des Eu^{3+} -haltigen MOFs und der Nanopartikel durch Variation der Anregungswellenlänge. Für reversibel schaltbare Materialien konnten bisher nur einige wenige Beispiele in der Literatur gefunden werden.³⁶⁵⁻³⁶⁷

Folglich lassen sich durch die Modifizierung von *ZrO(FMN)* mittels *EuBDC* Kompositpartikel generieren, die eine reversible Lumineszenzänderung ermöglichen, einen leicht auslesbaren Farbunterschied zwischen rot und grün besitzen und somit ein erhebliches Potential zur Anwendung als optisch schaltbare Materialien aufweisen.

3.2.1.2 Charakterisierung der Dispersion von *EuBDC@ZrO(FMN)* (11**)**

Zur weiteren Charakterisierung des Kompositmaterials **11** wurde die nach Umsetzung erhaltene Dispersion in Pyridin eingeeengt und der anschließend getrocknete Rückstand wurde mittels REM/EDX, Elementaranalyse, Pulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie untersucht.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des MOF-funktionalisierten Systems **11** zeigt nach Entfernung des Dispersionsmediums die Bildung von Aggregaten unterschiedlicher Größe, die einen Durchmesser von bis zu 15 μm besitzen können (s. Anhang 6.5.2). Dieser Befund belegt eine Agglomeration der Nanopartikel bei der Modifizierung mittels eines 3D-Netzwerks, die schon für die LnCl_3 -funktionalisierten Kompositsysteme **1-10** nachgewiesen werden konnte.

Zur Bestimmung der Verteilung der einzelnen Komponenten und somit zur Überprüfung der Homogenität des Komposits wurde eine orts aufgelöste EDX-Messung durchgeführt.

In Abb. 3.20 ist die Verteilung der Elemente Zr, P, Eu und O im Kompositmaterial *EuBDC@ZrO(FMN)* (**11**) dargestellt. Hier ist ersichtlich, dass alle genannten Elemente im gesamten betrachteten Bereich der Probe detektiert werden können, wobei die Konzentration der einzelnen Elemente an bestimmten Ausschnitten des Komposits variiert. So zeigen einige Bereiche der Probe eine erhöhte Eu-Konzentration, während an anderen Stellen der Probe Zr und P gegenüber Eu in deutlich stärkerem Ausmaß detektiert werden können. Dies belegt eine inhomogene Verteilung der beiden Einzelkomponenten *ZrO(FMN)* und *EuBDC* innerhalb des Kompositmaterials. So markieren Stellen mit erhöhter Eu-Konzentration Bereiche des Komposits, bei denen die Nanopartikel mit einer größeren Menge des MOFs funktionalisiert sind. Die Konzentration von O ist an allen Stellen des Komposits ähnlich stark, da Sauerstoff sowohl in dem carboxylathaltigen MOF als auch in den zirconyl- und phosphatbasierten Nanopartikeln auftritt.

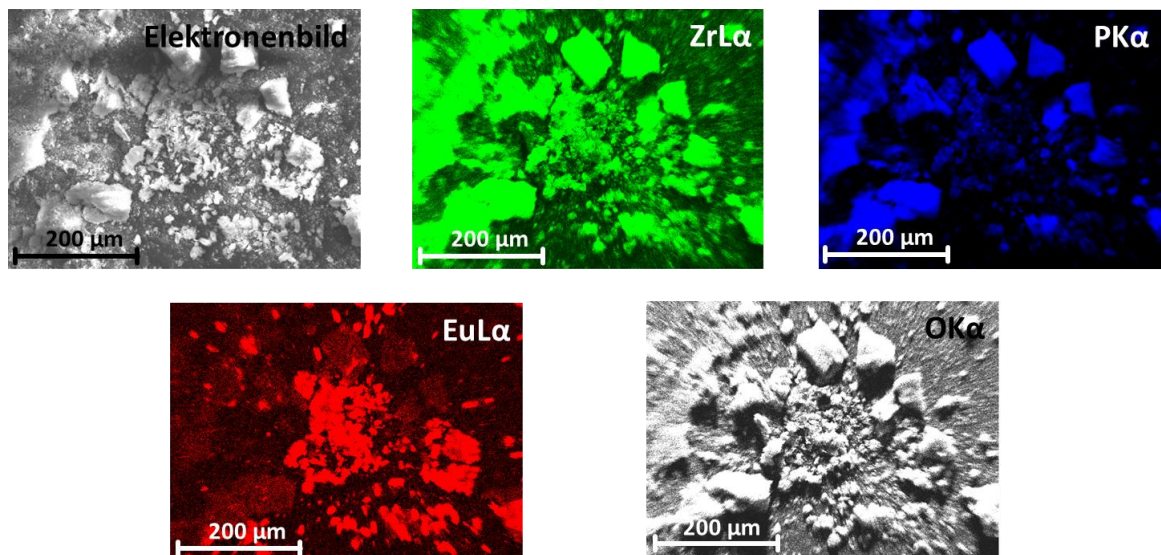


Abb. 3.20: REM-Bild sowie orts aufgelöste EDX-Analyse des Kompositmaterials *EuBDC@ZrO(FMN)* (**11**) für die Elemente Zr, P, Eu und O.

Das mittels orts aufgelöster EDX-Analyse detektierte Elementverhältnis zeigt einen höheren Anteil der Elemente der Nanopartikel-Komponente der Elemente des Kerns (Zr, P) im Vergleich mit Eu (s. Anhang 6.5.2). So kann ein Verhältnis Zr:Eu von 3:1 detektiert werden, das einem Verhältnis *ZrO(FMN):EuBDC* von 6:1 entspricht und somit auf einen höheren Nanopartikelanteil innerhalb des Komposits schließen lässt.

Mittels Elementaranalyse kann das Verhältnis beider Komponenten bestätigt werden (s. Anhang 6.4.2). Hier lassen sich die Anteile von C, H und N einem Verhältnis *ZrO(FMN):EuBDC* von 5:1 zuordnen und stehen damit in Einklang mit den Untersuchungen der energiedispersiven Röntgenspektroskopie. Des Weiteren stimmen die ermittel-

ten Verhältnisse mit der Einwaage beider Komponenten (Stoffmengenverhältnis $\text{ZrO}(\text{FMN}):\text{EuBDC} = 5:1$) überein und belegen somit eine vollständige Umsetzung des Carboxylat-MOFs innerhalb eines Kompositmaterials, ohne dass sich überschüssiges *EuBDC* als Feststoff während der Reaktion absetzt.

Zur Bestätigung der Identität von $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Kompositmaterial **11**, wurden die getrockneten Kompositpartikel mittels PXRD untersucht (s. Abb. 3.21). Aufgrund der hohen Amorphie der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikel¹⁴⁰ weist auch das resultierende Komposit nur eine schwache Kristallinität auf. Das Pulverdiffraktogramm des Kompositmaterials **11** zeigt zwar ähnliche Reflexlagen wie *EuBDC*, aber auch einige deutliche Unterschiede hinsichtlich der Reflexintensitäten. So kann der Hauptreflex des MOFs bei $2\theta = 9.7^\circ$ sowie charakteristische Nebenreflexe bei $2\theta = 9.1^\circ, 10.4^\circ, 10.9^\circ$ und 18.9° auch im resultierenden Komposit detektiert werden. Allerdings weist der Reflex des MOFs bei $2\theta = 9.1^\circ$ im Kompositmaterial eine deutlich höhere Intensität in Relation zu den restlichen Reflexen auf, während der in *EuBDC* sehr intensive Reflex bei $2\theta = 15.6^\circ$ im Komposit **11** kaum detektiert werden kann.

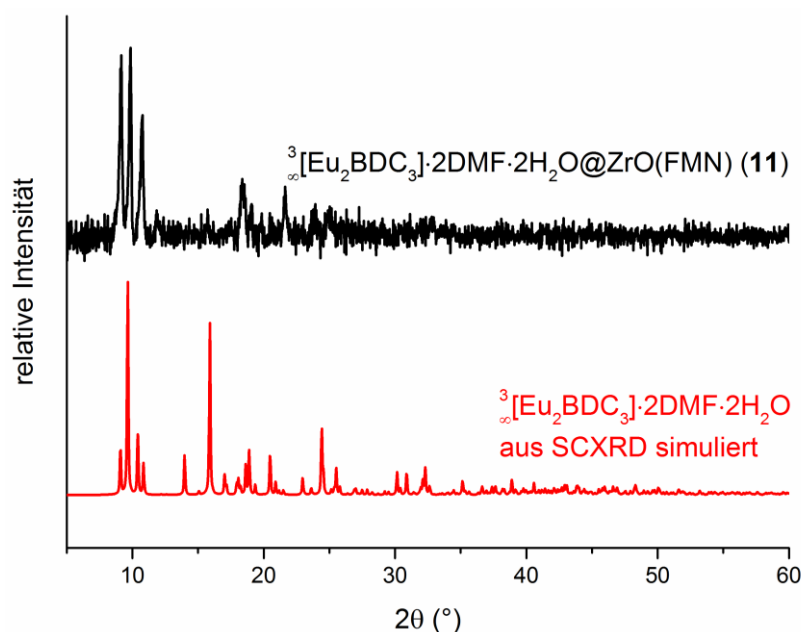


Abb. 3.21: PXRD-Untersuchung des Komposits *EuBDC*@*ZrO*(*FMN*) (**11**) im Vergleich mit $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Folglich kann die Identität von *EuBDC* innerhalb des Kompositmaterials mittels PXRD nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Aufgrund der ähnlichen Reflexlagen in MOF und Kompositmaterial lässt sich eine nur geringe Änderung der MOF-Struktur vermuten, die beispielsweise über einen partiellen Austausch der Lösungsmittelmoleküle DMF und H_2O durch Pyridin erklärt werden könnte. Des Weiteren könnten diese Unterschiede auf

eine Vorzugsorientierung der MOF-Schicht im Rahmen der Kompositbildung zurückzuführen sein.

Die Analyse des Komposits **11** mittels IR-Spektroskopie zeigt in Analogie zu den bisher charakterisierten nanopartikelbasierten Materialien die für ZrO(FMN) charakteristischen Schwingungsbanden und bestätigt somit die Anwesenheit der Nanopartikel im gebildeten Kompositmaterial (s. Abb. 3.22). Wie bereits diskutiert, kann auch hier eine Intensitätsschwächung der C=O- und O-H-Schwingung im Komposit, die auf eine Anbindung der Eu³⁺-Ionen an die Carbonyl- oder Hydroxygruppe hindeutet, detektiert werden. Weiterhin wird die Identität der Nanopartikel in **11** durch das Auftreten der P-O-Valenzschwingung der Phosphatgruppe (1022 cm⁻¹) und der C=C-Deformationsschwingung des Aromaten bei 1690 cm⁻¹ bestätigt.

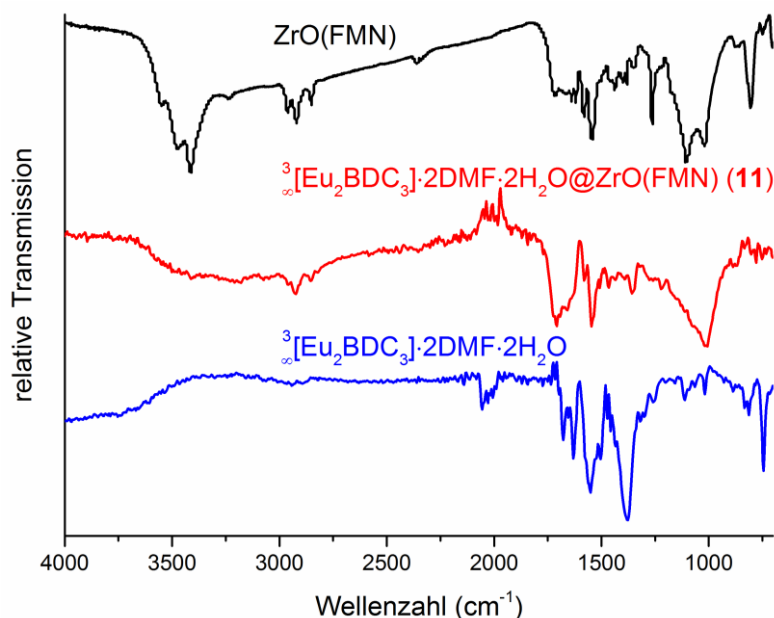


Abb. 3.22: IR-Spektrum des Komposits *EuBDC@ZrO(FMN)* (**11**) im Vergleich mit ZrO(FMN) (getrocknet aus einer Dispersion in Pyridin) und ${}^3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Mittels der hier diskutierten Analytik kann eine heterogene Verteilung beider Komponenten innerhalb des Kompositmaterials **11** belegt werden, wobei sich die Struktur des MOFs – vermutlich durch eine Interaktion mit dem Lösungsmittel – geringfügig ändert. Trotz dieser Strukturänderung werden die für Eu³⁺ typischen Lumineszenzeigenschaften, die in Kombination mit der Lumineszenz der ZrO(FMN)-Partikel die reversible Schaltbarkeit des Systems ermöglichen, beibehalten. Ein Core/Shell-Charakter des Systems, der den Verbindungen **1-10** entspricht, ist zwar denkbar, kann mithilfe der durchgeführten Analysemethoden aber nicht nachgewiesen werden.

3.2.2 Nanokomposite mit schaltbarer Lumineszenz basierend auf ZrO(MFP) und $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ (*EuBDC*)

Zur Darstellung des Kompositmaterials *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) wurden äquimolare Mengen des MOFs $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ (*EuBDC*) mit einer Dispersion der ZrO(MFP)-Nanopartikel in THF bzw. Toluol umgesetzt. Eine Reaktion, die sich durch eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften bei Anregung mit UV-Licht äußerte, konnte bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Das dispergierte Kompositmaterial **12** wurde für photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen verwendet und für die Charakterisierung mittels weiterer Analysemethoden (PXRD, REM, IR, Elementaranalyse) im Vakuum getrocknet.

3.2.2.1 Photolumineszenzeigenschaften von *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**)

Das dargestellte Kompositmaterial **12** zeigt in dispergierter Form intensive Lumineszenzeigenschaften, die abhängig von der Anregungswellenlänge und vom verwendeten Lösungsmittel deutliche Unterschiede aufweisen. So werden die Photolumineszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 300$ nm von der Lumineszenz des Eu^{3+} -haltigen MOFs dominiert, während bei Anregung mit $\lambda_{\text{Exc}} = 365$ nm die breitbandige Emission der Nanopartikel deutlich intensiver ist als die $4f$ - $4f$ -Übergänge von Eu^{3+} . Dieser Wechsel der Lumineszenzeigenschaften ist analog zum ZrO(FMN)-basierten Kompositmaterial **11** reversibel und äußert sich in einer unterschiedlichen Chromatizität des dispergierten Kompositmaterials **12** bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.

Im Unterschied zu ZrO(FMN) zeigen die mittels Ln^{3+} funktionalisierten ZrO(MFP)-Partikel zusätzlich einen ausgeprägten solvatochromen Effekt, der im Rahmen dieser Arbeit für die LnCl_3 -modifizierten Kompositmaterialien **7-9** bereits nachgewiesen und erläutert wurde (s. Kapitel 3.1.2.1). Das MFP- und *EuBDC*-haltige Kompositmaterial **12** kombiniert die Schaltbarkeit des Systems durch unterschiedliche Anregbarkeiten der Einzelkomponenten zusätzlich mit dem solvatochromen Effekt der Nanopartikel. Die unterschiedliche Chromatizität des Kompositmaterials sowie die zugehörigen Anregungs- und Emissionsspektren sind in Abb. 3.23 für Dispersionen in Toluol und THF bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen ($\lambda_{\text{Exc}} = 300, 365$ nm) gezeigt.

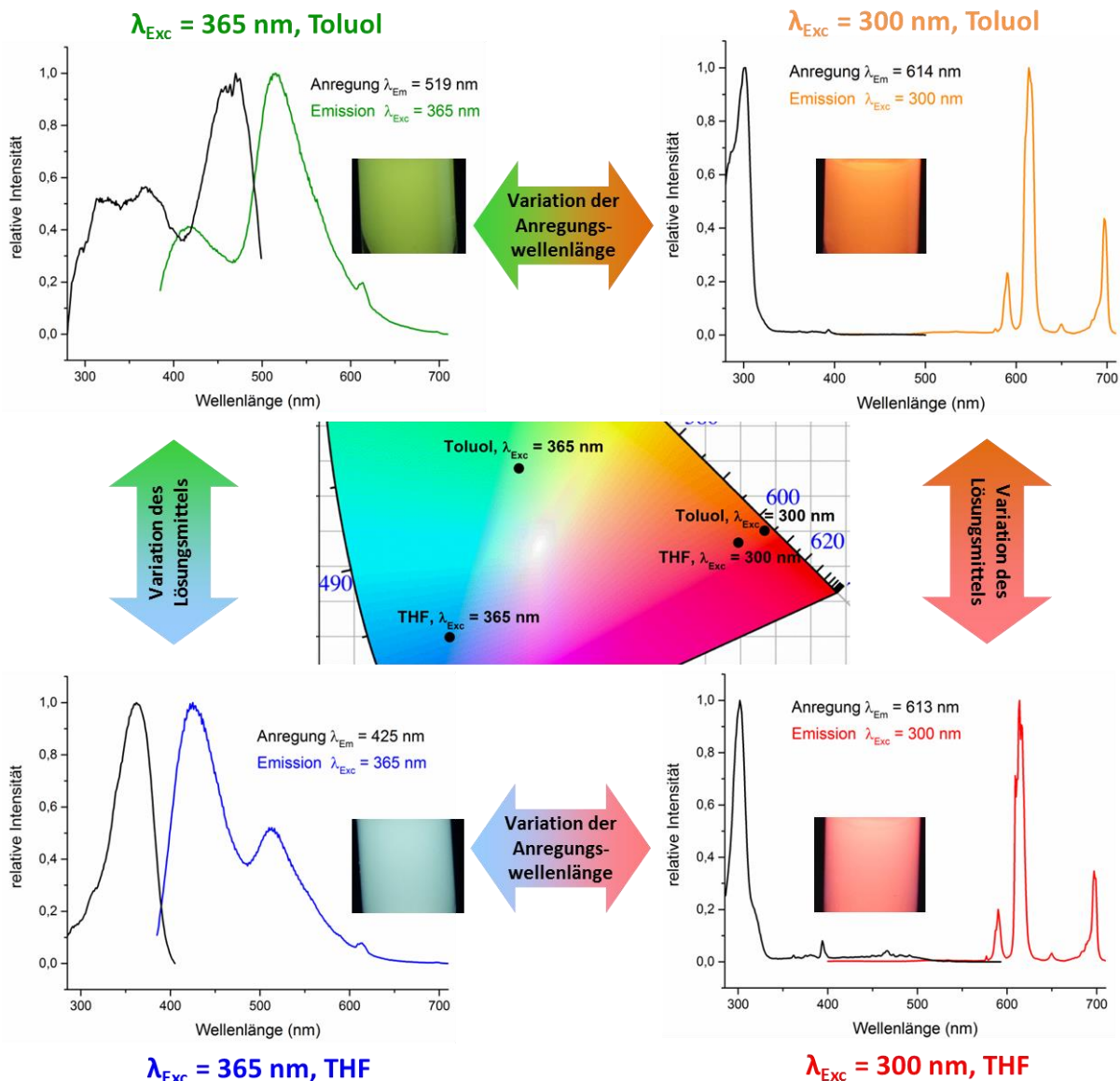


Abb. 3.23: Anregungs- und Emissionsspektren sowie Fotografien des Kompositystems *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) in Toluol (oben) und THF (unten) bei verschiedenen Anregungswellenlängen ($\lambda_{Exc} = 365$ nm (links), $\lambda_{Exc} = 300$ nm (rechts)) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (Mitte).

Die auftretende Solvatochromie kann auch für Anregungswellenlängen mit höherer Energie ($\lambda_{Exc} = 300$ nm) beobachtet werden, da die *ZrO(MFP)*-Nanopartikel auch in diesem Bereich noch anregbar sind. Daraus resultiert eine orangefarbene Lumineszenz des in Toluol dispergierten Komposits **12** bei $\lambda_{Exc} = 300$ nm, die durch eine Variation der Anregungswellenlänge auf $\lambda_{Exc} = 365$ nm in den grünen Spektralbereich verschoben werden kann. Wird das System *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) in THF dispergiert, so ist bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Exc} = 300$ nm eine hellrosafarbene Lumineszenz sichtbar, während die Anregung mit $\lambda_{Exc} = 365$ nm in einer hellblauen Chromatizität der Lumineszenz resultiert. Die auftretenden Lumineszenzprozesse werden im Folgenden

erläutert, wobei der Fokus auf den solvatochromen Effekt der ZrO(MFP)-Partikel und die resultierenden Lumineszenzunterschiede gelegt wird.

Die ZrO(MFP)-Nanopartikel, deren Lumineszenz in den Kompositpartikeln für $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$ dominant ist, zeigen eine breite Emissionsbande mit zwei verschiedenen Maxima, von denen sich eines im grünen und eines im blauen Spektralbereich befindet. Beide Emissionsmaxima besitzen dabei identische Anregungsbanden und sind daher beide auf die Anregung der Singulettzustände des Fluorophors zurückzuführen. Wie schon für die Systeme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{MFP})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**7**), Eu (**8**), Ho (**9**)) gezeigt, üben verschiedene Lösungsmittel unterschiedliche Einflüsse auf die relative Intensität beider Maxima der modifizierten Partikel zueinander aus und beeinflussen somit die resultierende Chromatizität der Lumineszenz (s. Kapitel 3.1.2.1).

Dieser solvatochrome Effekt konnte auch für das MOF-funktionalisierte Komposit **12** festgestellt werden. So besitzt **12** sowohl in THF als auch in Toluol ein Emissionsmaximum bei 515 nm, sowie eine weitere Emissionsbande im blauen Wellenlängenbereich, deren Maximum in THF bei 425 nm und in Toluol bei 416 nm liegt. Während die Bande im grünen Spektralbereich in Toluol die 2.5fache Intensität der höherenergetischen Bande besitzt, ist die Bande im blauen Wellenlängenbereich in THF doppelt so intensiv wie die Emissionsbande bei höheren Wellenlängen. Somit ergibt sich für eine Anregungswellenlänge von 365 nm eine blaue Lumineszenz des MOF-modifizierten Kompositmaterials in THF, während die Partikel in Toluol grün lumineszieren.

Im Unterschied zu dem FMN-haltigen Kompositsystem **11** (vgl. Abb. 3.19) sind die $4f-4f$ -Übergänge von Eu^{3+} im MFP-basierten Komposit **12** bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$ mit deutlich geringerer Intensität detektierbar. So kann nur der intensivste Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$) im Emissionsspektrum beobachtet werden, während die restlichen Übergänge von der deutlich intensiveren MFP-Emissionsbande überlagert werden. Zur Synthese der Kompositmaterialien wurde für das Kompositsystem **12** ein Stoffmengenverhältnis $\text{ZrO}(\text{MFP}):\text{EuBDC}$ von 1:1 eingesetzt, während das Stoffmengenverhältnis $\text{ZrO}(\text{FMN}):\text{EuBDC}$ für Komposit **11** 5:1 betrug. Die Verhältnisse wurden für beide Verbindungen so gewählt, dass eine ähnliche Intensität der Fluorophor- und Lanthanid-Emission bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen resultiert. Folglich kann im MFP-haltigen Komposit **12** trotz eines höheren Eu^{3+} -Anteils eine deutlich geringere Eu^{3+} -Emission für $\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$ detektiert werden. Dies lässt vermuten, dass die Anregung von Eu^{3+} bei dieser Wellenlänge in beiden Kompositen nicht über

BDC²⁻, sondern über das jeweilige Fluorophor als *Sensitizer* erfolgt. Hierbei ist der Energieübertrag von FMN auf das Metallzentrum effektiver als bei Verwendung von MFP und führt somit zu einer intensiveren Eu³⁺-Emission außerhalb des Anregungsbereichs von BDC²⁻.

Der beschriebene solvatochrome Effekt kann innerhalb des Komposits *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) zusätzlich mit der Schaltbarkeit zur roten Emission des Eu³⁺-haltigen MOFs durch eine Änderung der Anregungswellenlänge kombiniert werden. Obwohl die Emission der Nanopartikel für eine Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 300$ nm eine deutlich geringere Intensität als die scharfbandigen *4f-4f*-Übergänge von Eu³⁺ besitzt, übt sie auch hier einen geringen Einfluss auf die resultierende Chromatizität der Lumineszenz aus. In THF verursacht die Fluoreszenz der Nanopartikel eine leichte Verschiebung in den blauen Spektralbereich, sodass die Lumineszenz des *EuBDC*-MOFs eine rosafarbene Chromatizität annimmt. Die Fluoreszenz von ZrO(MFP) in Toluol dagegen verschiebt den Farbpunkt der roten Eu³⁺-Emission in Richtung des grünen Spektralbereichs, sodass sich eine orangefarbene Lumineszenz des Kompositmaterials ergibt.

Die Positionen und Intensitätsverhältnisse der einzelnen *4f-4f*-Übergänge von Eu³⁺ ändern sich bei Variation des Lösungsmittels nicht. So können beispielsweise die Übergänge ⁵D₀→⁷F₁ bei 590 nm, ⁵D₀→⁷F₂ bei 614 nm und ⁵D₀→⁷F₂ bei 697 nm für beide Lösungsmittel detektiert werden. Der resultierende Chromatizitätsunterschied in THF und Toluol resultiert also einzig aus dem Einfluss des Lösungsmittels auf die Emissionsbande des MFP-Fluorophors. Diese kann in Toluol in etwas höherer Intensität detektiert werden als in THF und besitzt ein Maximum im grünen Wellenlängenbereich, woraus die beobachtete Chromatizitätsverschiebung nach Orange resultiert.

Zur weiteren Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften des Komposits **12** wurden die Lumineszenzlebenszeiten der Dispersion in THF untersucht (s. Anhang 6.5.3). Die Emission der MFP-Partikel konnte mit einer tri-exponentiellen Depopulation der angeregten Zustände mit Lebensdauern von $\tau_1 = 0.7$ ns, $\tau_2 = 3.2$ ns und $\tau_3 = 11.2$ ns beschrieben werden, wobei der Hauptanteil des Lumineszenzprozesses (87.8%) eine Lebensdauer von 3.2 ns aufweist. Diese Werte konnte für beide Emissionsmaxima der Nanopartikel ($\lambda_{\text{Exc}} = 375$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 420, 540$ nm) detektiert werden und stimmen gut mit der Lebensdauer des Farbstoffs Fluorescein ($\tau = 4.1$ ns) überein.³⁶⁸ Da beide Emissionsmaxima identische Lebensdauern besitzen, bestätigt diese Analyse, dass

beide Emissionsbanden auf die Fluoreszenz des MFP-Luminophors zurückzuführen sind. Die Lumineszenzlebenszeit der Eu^{3+} -Emission des MOFs ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) konnte durch einen bi-exponentiellen Zerfall beschrieben werden und zeigt Lebenszeiten von $\tau_1 = 0.5 \text{ ms}$ und $\tau_2 = 1.2 \text{ ms}$. Die kalkulierten Werte sind somit identisch zur entsprechenden Lebensdauer des Kompositmaterials **11** und entsprechen den für Eu^{3+} typischen Lebensdauern in verschiedenen Koordinationspolymeren.^{276,358-359}

Um die Abhängigkeit der schaltbaren Emission des Komposits *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) von der verwendeten Anregungswellenlänge näher zu charakterisieren, wurde eine Messung der Emissionsspektren bei schrittweise Variation der Anregungswellenlänge des in THF dispergierten Kompositmaterials in einem Anregungswellenlängenbereich von 300-370 nm mit einer Schrittweite von 1 nm durchgeführt. Abb. 3.24 zeigt ausgewählte Anregungsspektren und Emissionsspektren des Komposits in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (Schrittweite 5 nm) sowie die zugehörigen Farbpunkte.

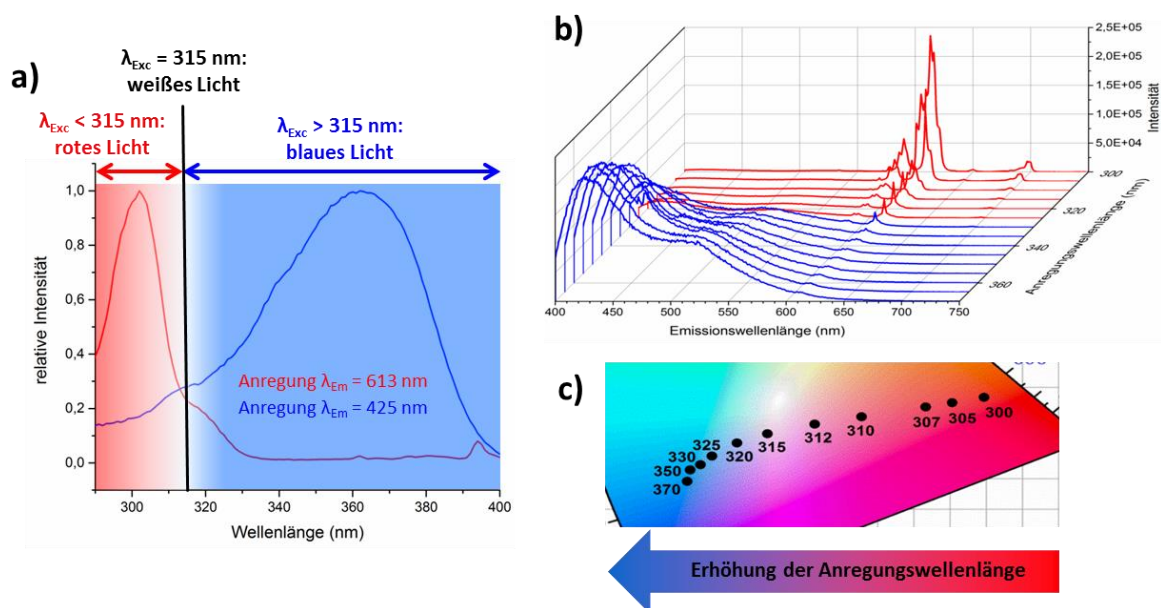


Abb. 3.24: Anregungswellenlängen-abhängige Lumineszenzeigenschaften des Kompositmaterials *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) in THF: Anregungsspektren für zwei verschiedene Emissionsmaxima mit markierten Chromazitätsbereichen der Emission (a), Emissionsspektren in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{Exc}} = 300\text{-}370 \text{ nm}$) (b) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge (c).

Mit steigender Anregungswellenlänge ist bei photolumineszenzspektroskopischer Untersuchung des Komposits **12** ein kontinuierlicher Intensitätsabfall der Eu^{3+} -Emission sowie eine stetige Steigerung der Intensität der MFP-Emission feststellbar (s. Abb. 3.24b). Daraus resultiert eine Farbpunktverschiebung der Lumineszenz von Rot

nach Blau mit steigender Anregungswellenlänge (s. Abb. 3.24c). Anhand der Farbpunkte ist ersichtlich, dass der Hauptumschlag der Chromatizität innerhalb eines Anregungswellenlängenbereichs von 300-325 nm erfolgt, während eine Steigerung der Anregungswellenlänge ab 325 nm nur noch eine geringe Blauverschiebung der Lumineszenz zur Folge hat.

Dieses Phänomen kann anhand des Intensitätsverlaufs der Anregungsspektren der Eu^{3+} - sowie der Nanopartikelemission erklärt werden (s. Abb. 3.24a). Die breitbandige Anregungsbande des BDC²⁻-Linkers als *Sensitizer* für die Eu^{3+} -Emission ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) besitzt ein Anregungsmaximum bei $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ und zeigt eine starke Abschwächung im Bereich von 305-325 nm. Die Anregungsbande der blauen MFP-Fluoreszenz ($\lambda_{\text{Em}} = 425 \text{ nm}$) steigt im kompletten betrachteten Anregungsbereich bis $\lambda_{\text{Exc}} = 370 \text{ nm}$ stetig an. Da die Anregung der Eu^{3+} -Emission ab 325 nm eine sehr geringe Intensität besitzt, tragen die $4f-4f$ -Übergänge des Europiums ab dieser Anregungswellenlänge kaum noch zur resultierenden Chromatizität des Komposits bei und die dispergierten Partikel zeigen eine blaue Lumineszenz. Somit erfolgt im Bereich von 305-325 nm der komplette Chromatizitätswechsel von Rot nach Blau entlang der Purpurlinie des Farbpunktendiagramms.

Wie anhand der Emissionsspektren bzw. der resultierenden Farbpunkte gezeigt werden konnte, ist die Lumineszenz des Kompositmaterials durch Wahl der Anregungswellenlänge zwischen Rot und Blau schaltbar. Bei Anregungswellenlängen von 305-325 nm erfolgt dieser Übergang stufenlos, wodurch in diesem Wellenlängenbereich eine hochsensitive Bestimmung der Wellenlänge des zur Anregung verwendeten Lichts anhand der Chromatizität der Kompositpartikel ermöglicht wird.

Am Schnittpunkt beider Anregungsspektren ($\lambda_{\text{Exc}} = 315 \text{ nm}$) sind die rote Eu^{3+} -Emission sowie die blaue Lumineszenz der Nanopartikel ähnlich stark gewichtet und addieren sich zu einer Chromatizität, die nahe am idealen Weißpunkt des Spektralbereichs liegt ($x = 0.29, y = 0.27$). Zudem besitzt die Lumineszenz des Komposits **12** bei Anregung mit $\lambda_{\text{Exc}} = 315 \text{ nm}$ einen sehr hohen Farbwiedergabeindex von 99 (s. Anhang 6.1), der somit deutlich über dem *CRI* gängiger Beleuchtungsmittel liegt.³³⁴⁻³³⁵

Zusammenfassend weist das Kompositmaterial *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) als Haupteigenschaft eine ähnliche Anregungswellenlängen-abhängige Schaltbarkeit der Lumineszenz wie das FMN-haltige Komposit **11** auf. Im Gegensatz zu *ZrO(FMN)* besitzen *ZrO(MFP)*-Nanopartikel einen ausgeprägten solvatochromen Effekt der Lumineszenzeigenschaften,

wodurch im Komposit **12** eine weitere zusätzliche Funktionalität eingeführt werden konnte. Die Kombination beider Eigenschaften ermöglicht einen von der Anregungswellenlänge abhängigen Farbwechsel des Komposits von Rosa nach Blau (THF) oder von Orange nach Grün (Toluol). Der Großteil des Farbumschlags erfolgt dabei in einem sehr schmalen Anregungswellenlängenbereich von 20 nm und ermöglicht daher innerhalb dieses Bereiches eine genaue Bestimmung der Anregungswellenlänge anhand der Chromatizität. Weiterhin kann das Kompositsystem **12** in THF durch Wahl einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{Exc}} = 315$ nm zur Generierung von weißem Licht mit einem sehr hohen *CRI* verwendet werden. Das MFP- und MOF-haltige Komposit besitzt also wie das FMN-haltige Kompositmaterial **11** ein erhebliches Applikationspotential als optisch schaltbares Material, das durch den zusätzlichen solvatochromen Effekt sogar eine noch größere Variabilität der Lumineszenzeigenschaften im nahezu kompletten sichtbaren Spektralbereich besitzt.

3.2.2.2 Charakterisierung der Dispersion von *EuBDC@ZrO(MFP)* (12)

Zur strukturellen Charakterisierung des Kompositmaterials **12** wurden die in THF dispergierten Partikel im Vakuum eingeeengt und mittels REM, PXRD und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des getrockneten Komposits zeigt analog zu den bisher diskutierten, auf zirconylhaltigen Nanopartikeln basierenden Kompositen eine Aggregation der Nanopartikel zu Mikropartikeln (s. Anhang 6.5.3) nach dem Einengen der Dispersion. Die entstehenden Agglomerate besitzen dabei Partikelgrößen von 1-10 μm .

Zur Charakterisierung der am Komposit beteiligten kristallinen Phasen wurden die Kompositpartikel mittels PXRD analysiert (s. Abb. 3.25). Hier zeigt sich im Pulverdiffraktogramm ein intensiver, breiter Intensitätsbereich, der auf einen hohen amorphen Anteil der Substanz schließen lässt. Dieser amorphe Untergrund konnte auch bei Analyse der nicht-modifizierten *ZrO(MFP)*-Partikel detektiert werden und lässt auf Rückstände des Lösungsmittels schließen, die auch durch Evakuieren unter erhöhten Temperaturen ($T = 150$ °C) nicht entfernt werden konnten. Dies äußerte sich in einer viskosen Konsistenz der Proben. Trotz der hohen Amorphie der Partikel können mittels PXRD kristalline Anteile im Komposit **12** detektiert werden, die die Identität des MOFs $\mathbb{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestätigen. So können der Hauptreflex von *EuBDC* bei $2\theta = 9.6^\circ$ sowie dominante Nebenreflexe bei $2\theta = 15.9^\circ$ und 24.4° im Kompositmaterial detektiert werden

und belegen, dass das 3D-MOF auch nach Funktionalisierung der Nanopartikel intakt bleibt.

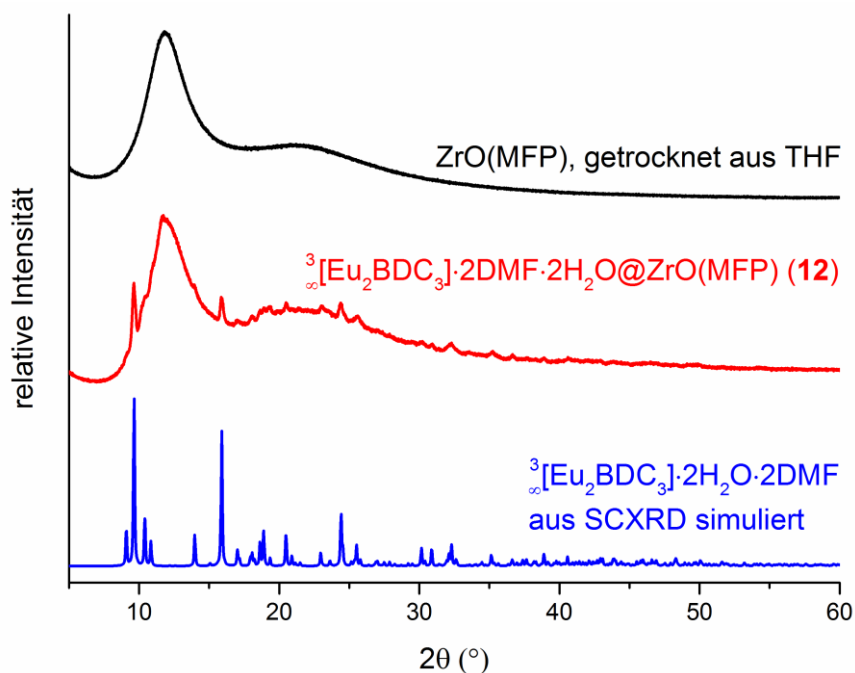


Abb. 3.25: PXRD-Untersuchung des Komposits *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) im Vergleich mit ${}^3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und zuvor in THF dispergiertem, getrocknetem *ZrO(MFP)*.

Mittels IR-Spektroskopie konnte die Anwesenheit der Nanopartikel im Kompositmaterial **12** bestätigt werden, die sich in Analogie zu den FMN-haltigen Kompositmaterialien durch das Auftreten der P–O-Streckschwingung der Phosphatgruppe bei 1008 cm^{-1} sowie der C=C-Deformationsschwingungen bei 1258 cm^{-1} und 787 cm^{-1} äußert (s. Anhang 6.4.2). Weiterhin kann die C–H-Streckschwingung des Lösungsmittels THF bei 3000 cm^{-1} detektiert werden, was in Einklang mit den Ergebnissen der PXRD-Analyse Rückstände von THF, die nicht entfernt werden konnten, vermuten lässt.

Mithilfe der durchgeführten Analytik für das Komposit **12** lässt sich die Identität der *ZrO(MFP)*-Partikel und des *EuBDC*-Netzwerks innerhalb des Materials bestätigen. Weiterhin konnte durch die Analyse mittels REM die Bildung von Aggregaten im Mikropartikelmaßstab beim Trocknen der Partikel nachgewiesen werden. Mithilfe der durchgeführten Analysemethoden lassen sich keine Rückschlüsse bezüglich eines eventuellen Core/Shell-Charakter des Kompositmaterials **12** ziehen.

3.2.3 Umsetzung von ZrO(FMN) und ZrO(MFP) mit lumineszierenden Ln-N-MOFs

Zur Variation des MOF-Systems wurden die zirconylbasierten Nanopartikel ZrO(FMN) und ZrO(MFP) mit verschiedenen lanthanidhaltigen MOFs, die auf stickstoffhaltigen Linkern basieren, umgesetzt. Die verwendeten MOFs zeichnen sich je nach Metallzentrum und dessen Oxidationsstufe durch unterschiedliche Lumineszenzeigenschaften und eine unterschiedliche Chromatizität aus (s. Kapitel 2.2). Die verwendeten MOFs wurden mit dem Ziel eingesetzt, Kompositmaterialien darzustellen, die die Lumineszenz der Nanopartikel mit der MOF-Lumineszenz vereinen.

ZrO(FMN) wurde als Dispersion in Pyridin mit verschiedenen 4,4'-Bipyridin- und imidazolbasierten, lanthanidhaltigen MOFs unter solvothermalen Bedingungen ($T = 130\text{ °C}$) und unter Inertgasatmosphäre umgesetzt. Als bipyridinhaltige Systeme wurden die zweidimensionalen Netzwerke $\text{z}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$), die aufgrund der $4f-4f$ -Übergänge der Lanthanide intensive Lumineszenzeigenschaften aufweisen,^{106,113} verwendet. Zur Funktionalisierung der Nanopartikel wurde ZrO(FMN) sowohl direkt mit dem jeweiligen MOF als auch mit den MOF-Präkursoren $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin umgesetzt, um eine *in-situ*-Funktionalisierung der Hybridpartikel zu gewährleisten.

Als auf Imidazol basierende Komponente wurden die zuvor synthetisierten dreidimensionalen MOFs $\text{z}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, $\text{z}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$, $\text{z}[\text{Ca}(\text{Im})_2(\text{ImH})_2] \cdot 0.05\text{Eu}^{2+}$ und $\text{z}[\text{Ce}(\text{Im})_3\text{ImH}] \cdot \text{ImH}$ jeweils mit ZrO(FMN) umgesetzt. Die Eu^{2+} - und Ce^{3+} -haltigen Systeme besitzen ebenfalls intensive Lumineszenzeigenschaften, die auf den $4f-5d$ -Übergängen (bzw. *vice versa*) der Lanthanide basieren.^{91,114,270-272,369-370}

Alle durchgeführten Umsetzungsprodukte wurden mittels PXRD und Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Die erhaltenen Fällungsprodukte zeigten bei Charakterisierung mittels PXRD einen sehr hohen amorphen Anteil sowie in manchen Fällen einige wenige, schwach kristalline Anteile, deren Reflexlagen und -intensitäten aber keine Übereinstimmung mit bekannten Phasen zeigten. Die photolumineszenzspektroskopische Untersuchung der Dispersionen zeigte lediglich die Lumineszenz der ZrO(FMN)-Nanopartikel und keine Banden, die die Anwesenheit der lanthanidhaltigen MOFs belegen konnten. Folglich zersetzen sich die verschiedenen Netzwerke unter den gegebenen Umsetzungsbedingungen und bilden lanthanidhaltige Spezies, die keine Lumineszenzeigenschaften aufweisen, während die Nanopartikel weiterhin intakt bleiben und die grüne Fluoreszenz des FMN-Luminophors aufweisen.

Die Zersetzung der MOFs könnte dabei durch eine Anbindung der Nanopartikel an die Lanthanidzentren erklärbar sein. Durch die Degradation des MOFs kann der Energieübertrag der stickstoffhaltigen Liganden 4,4'-Bipyridin und Imidazol auf die Lanthanidionen nicht mehr stattfinden, weshalb keine Lanthanid-basierte Lumineszenz mehr beobachtet werden kann. FMN kann bei Anbindung an Ln^{3+} -Ionen zwar potentiell als schwacher *Sensitizer* fungieren (vgl. Kapitel 3.1.1.1, 3.2.1.1), doch dieser Prozess konnte hier nicht beobachtet werden.

Des Weiteren ist eine Zersetzung der Eu^{2+} - und Ce^{3+} -haltigen MOFs bei Kontakt mit dem Lösungsmittel Pyridin denkbar. Für die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -basierten MOFs kann eine solche Interaktion ausgeschlossen werden, da die Zersetzung der Koordinationspolymere in der Bildung der intensiv leuchtenden Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ resultieren würde.³⁴⁶ Diese konnten weder pulverdiffraktometrisch noch mittels Photolumineszenzspektroskopie nachgewiesen werden.

Die grün lumineszierenden $\text{ZrO}(\text{MFP})$ -Nanopartikel wurden in THF, Toluol und Dichlormethan ebenfalls unter solvothermalen Bedingungen mit den genannten imidazolhaltigen MOFs umgesetzt. Hierzu wurden Reaktionstemperaturen von 80 °C (THF), 130 °C (Toluol) und 60 °C (Dichlormethan) verwendet. Auch hier konnten bei photolumineszenzspektroskopischer Untersuchung lediglich die Fluoreszenz von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ detektiert werden, während keine $4f$ - $5d$ - bzw. $5d$ - $4f$ -Übergänge der Lanthanidionen auftraten. Mittels Pulverdiffraktometrie konnten keine kristallinen Anteile der Bulksubstanz detektiert werden. In Analogie zu den bei Umsetzung mit $\text{ZrO}(\text{FMN})$ gemachten Beobachtungen lässt sich auch hier wieder eine Interaktion des MOFs mit den Nanopartikeln oder den verwendeten Lösungsmitteln, die mit einer MOF-Degradation einhergeht, vermuten.

Analog zur Umsetzung von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ wurde $\text{ZrO}(\text{MFP})$ mit $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ sowie mit den MOF-Präkursoren $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin in THF, Toluol und Dichlormethan solvothermal umgesetzt. Hier setzte sich nach der Reaktion ein rot lumineszierender Feststoff ab, während die überstehende Dispersion weiterhin grün lumineszierte. Beide Komponenten wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert. Die Dispersion wies die unveränderte Lumineszenz der $\text{ZrO}(\text{MFP})$ -Partikel auf, während bei Untersuchung des rot lumineszierende Feststoff die für Eu^{3+} -typischen Übergänge detektiert werden konnten. Im Gegensatz zum MOF $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$, in dem der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ die höchste Intensität aufweist, war der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -

Übergang im Umsetzungsprodukt deutlich intensiver. Dies ist auf verschiedene Koordinationssphären der Metallionen in beiden Verbindungen zurückzuführen³⁵⁴ und belegt eine Degradation des MOFs während der Umsetzung. Die Lumineszenzeigenschaften der lanthanidhaltigen Komponenten werden mittels eines Antenneneffekts verursacht, der entweder auf eine Anbindung von Ln^{3+} an die $\text{ZrO}(\text{MFP})$ -Partikel oder im Falle von THF auch auf eine Interaktion mit dem Dispersionsmedium zurückzuführen sein kann

Folglich eignen sich die eingesetzten, auf stickstoffhaltigen Heteroaromaten basierenden MOFs nicht zur Funktionalisierung zirconylhaltiger Nanopartikel, da sie durch die eingesetzten Lösungsmittel oder durch eine Interaktion mit den Partikeln degradieren und somit ihre Lumineszenzeigenschaften verlieren. Eine Anbindung der Metallzentren an die Nanopartikel könnte hierbei zwar erfolgreich durchgeführt worden sein, erwies sich aber als nicht eigenschaftsförderlich und führte zu einer Zersetzung der MOFs.

4 Luminomagnetische Kompositmaterialien auf Basis superparamagnetischer Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikel

4.1 Modifizierung von Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikeln mit lanthanidhaltigen MOFs

Die in Kapitel 3 beschriebenen Kompositmaterialien **1-12** basieren auf lumineszierenden Nanopartikeln, die durch die Funktionalisierung mittels lanthanidhaltiger Komponenten hinsichtlich ihrer Lumineszenz modifiziert oder erweitert werden können. Während diese Systeme ausschließlich die Lumineszenz einer oder mehrerer Komponenten des Komposits als Funktionalität aufweisen, sollen in diesem Kapitel Systeme vorgestellt werden, die die Lumineszenzeigenschaften von lanthanidhaltigen MOFs mit Superparamagnetismus als zusätzlicher Eigenschaft kombinieren.

Als Basis für die in dieser Arbeit dargestellten luminomagnetischen Kompositmaterialien wurden superparamagnetische Magnetitpartikel, welche mittels einer Silicatmatrix stabilisiert und funktionalisiert werden, verwendet (s. Kapitel 2.6). Die eingesetzten Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikel wurden im Rahmen einer Kooperation durch den Arbeitskreis von Dr. Mandel (Fraunhofer ISC Würzburg) synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.¹⁷⁷⁻¹⁷⁸ Zur Funktionalisierung der Mikropartikel mittels einer lumineszierenden Komponente wurde eine Vielzahl verschiedener lanthanidhaltiger MOFs verwendet, die sich hinsichtlich der Chromatizität ihrer Lumineszenz sowie ihrer Struktur und Eigenschaften wie der Stabilität gegenüber Luft oder Wasser unterscheiden (s. Kapitel 2.2).

Bei den entstehenden Materialien handelt es sich wie schon bei den in Kapitel 3.1.1 diskutierten zirconylbasierten Kompositen um Core/Shell-Materialien, bei denen ein magnetischer Kern von einer Hülle des jeweiligen MOFs umschlossen wird. Somit werden die Lumineszenzeigenschaften des Komposits durch die Hülle des Core/Shell-Systems bestimmt und können dementsprechend durch eine Variation des jeweiligen MOFs hinsichtlich ihrer Chromatizität eingestellt werden. Der magnetische Kern dagegen fügt dem Komposit superparamagnetische Eigenschaften hinzu und ermöglicht daher das Dispergieren der Kompositmaterialien in einem flüssigen Medium und das anschließende Aufkonzentrieren der Partikel in einem Punkt durch Anlegen eines äußeren Magnetfelds. Mithilfe dieses Effekts konnten die Kompositpartikel zur Aufreinigung und Isolierung von überschüssigem Edukt abgetrennt sowie aus einer Dispersion entfernt werden.

Des Weiteren ermöglicht die magnetische Konzentration der Partikel eine erhebliche Verstärkung des Lumineszenzsignals beim Auslesen mittels eines Photolumineszenzspektrometers.

Da die 4,4'-Bipyridin-basierten, zweidimensionalen Netzwerke $\text{z}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (*EuBipy*) und $\text{z}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (*TbBipy*) aufgrund der *4f-4f*-Übergänge der Lanthanidionen intensive Lumineszenzeigenschaften besitzen,^{106,113} wurden beide MOFs zur Funktionalisierung der superparamagnetischen Magnetitpartikel verwendet. Hierbei konnten das rot lumineszierende Kompositmaterial $\text{z}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy} @ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (*EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **13**) sowie das grün lumineszierende System $\text{z}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy} @ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (*TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **14**) erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden.²²⁵

Die Synthese beider Kompositmaterialien konnte auf unterschiedlichen Wegen realisiert werden. So konnten die Kompositpartikel sowohl durch die direkte Umsetzung der Magnetitpartikel mit dem jeweiligen MOF als auch durch eine *in-situ*-Funktionalisierung der Mikropartikel durch Umsetzung mit den MOF-Edukten $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin dargestellt werden. Des Weiteren konnten beide Syntheserouten jeweils auf solvothermale Wege in Hexan als auch durch die mechanochemische Umsetzung aller Komponenten in der Kugelmühle durchgeführt werden. Da die verwendeten MOFs schon bei Kontakt mit geringen Mengen an H_2O degradieren, können die Komposite **13** und **14** als hochsensitive Wassersensoren, welche durch ihre magnetischen Eigenschaften leicht aus dem zu untersuchenden Medium entfernt werden können, verwendet werden. Die Anwendung der Kompositpartikel als Wassersensor wird in Kapitel 4.2.1 ausführlich beschrieben.

Um die Lumineszenz des Systems weiter zu variieren, konnten die zu den genannten bipyridinhaltigen MOFs isotypen Verbindungen $\text{z}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (*LnBipy*, Ln = Nd, Sm, Er)¹¹³ zur Funktionalisierung der Magnetitpartikel verwendet werden. So konnten als weitere Varianten des Typs *LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂* das orangefarbene lumineszierende Kompositmaterial $\text{z}[\text{Sm}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy} @ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (*SmBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **15**) sowie die im NIR-Bereich emittierenden Komposite $\text{z}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy} @ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (*NdBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **16**) und $\text{z}[\text{Er}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy} @ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (*ErBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **17**), die auf solvothermale Wege in Hexan dargestellt wurden, synthetisiert und charakterisiert werden.

Neben den genannten Ln³⁺-haltigen MOFs, deren Lumineszenzeigenschaften auf die schmalbandigen 4*f*-4*f*-Übergänge der Lanthanidionen zurückzuführen sind, konnten auch MOFs, die divalente Europiumionen beinhalten, zur Modifizierung der Fe₃O₄/SiO₂-Partikel eingesetzt werden. Die Lumineszenz letzterer MOFs basiert auf den paritätserlaubten 4*f*-5*d*-Übergängen (bzw. *vice versa*) von Eu²⁺ und zeichnet sich durch eine breitbandige Emissionsbande im Photolumineszenzspektrum aus. Hierzu wurde das dunkelgrün lumineszierende, europiumhaltige 3D-MOF $\text{[Eu(Im)}_2\text{]}_3$ (*EuIm*)^{114,369} sowie das strukturell verwandte europiumdotierte Netzwerk $\text{[Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}_3$ (*BaEuIm*),²⁷¹ das eine intensive gelbe Lumineszenz aufweist, verwendet. Die resultierenden Kompositmaterialien $\text{[Eu(Im)}_2\text{]}_3\text{@[Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (*EuIm@Fe₃O₄/SiO₂*, **18**) und $\text{[Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]}_3\text{@[Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (*BaEuIm@Fe₃O₄/SiO₂*, **19**) besitzen analog zu den auf bipyridinhaltigen MOFs basierenden Kompositen sowohl magnetische Eigenschaften als auch die charakteristischen Lumineszenzeigenschaften der jeweiligen MOFs und können daher zu einer weiteren Variation der Lumineszenz der magnetitbasierten Kompositpartikel beitragen. Die Darstellung der beiden imidazolatbasierten Komposite erfolgte ebenfalls unter solvothermalen Bedingungen in Hexan.

Alle zuvor genannten MOFs weisen eine hohe Sensitivität gegenüber Luftsauerstoff und verschiedenen Lösungsmitteln (u. a. Wasser) auf, weshalb die entsprechenden Kompositmaterialien nur zur Anwendung unter Inertbedingungen geeignet sind. Um den Gebrauch der luminomagnetischen Komposite in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre zu gewährleisten, können die superparamagnetischen Fe₃O₄/SiO₂-Partikel mit dem Eu³⁺-haltigen MOF $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}_3 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*EuBDC*) unter solvothermalen Bedingungen in DMF/H₂O funktionalisiert werden. Das erhaltene Kompositmaterial $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}_3 \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}@Fe_3O_4/SiO_2$ (*EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂*, **20**) weist neben dem Superparamagnetismus der Magnetitpartikel die charakteristische rote Lumineszenz der Eu³⁺-Ionen auf und ist aufgrund seiner Luftstabilität leichter darstellbar und leichter handhabbar als die N-heterozyklischen Liganden beinhaltenden Systeme **13-19**.

Alle bisher genannten luminomagnetischen Kompositensysteme, die aus Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikeln und einem lumineszierenden MOF aufgebaut sind, bestehen aus zwei verschiedenen Komponenten. Als weiterführende Funktionalisierung ist es möglich, Dreikomponentensysteme, bei denen ein Mikropartikelkern mittels zwei MOFs modifiziert wird, darzustellen. Werden hierbei zwei MOFs verschiedener Chromatizität verwendet, so lässt sich die Lumineszenz des Komposits anhand der verwendeten Konzen-

trationen der MOFs einstellen. So kann beispielsweise das Kompositmaterial $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\cdot 2\text{Bipy}@[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2}$ (*EuBipy@TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **21**) synthetisiert werden, das die rote Lumineszenz des Eu³⁺-haltigen MOFs mit der grünen Lumineszenz von *TbBipy* kombiniert und somit eine Verschiebung der Chromatizität in den gelben oder orangefarbenen Spektralbereich zulässt.³⁷¹ Analog zu den mittels eines MOFs modifizierten Systemen **13** und **14** lässt sich auch das mit zwei Netzwerken funktionalisierte System **21** zur Detektion von Wasser einsetzen (s. Kapitel 4.2.2).

Während das Kompositmaterial **21** zwei isotype, luft-sensitive MOFs miteinander vereint, ist es möglich, Fe₃O₄/SiO₂ mittels eines luft- und wasserempfindlichen und eines luftstabilen MOFs, die zudem eine unterschiedliche Chromatizität aufweisen, zu funktionalisieren. Hierzu wurden das grün lumineszierende MOF *TbBipy* sowie das rot lumineszierende und wasserstabile MOF *EuBDC* eingesetzt. Das resultierende Kompositmaterial $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}@[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\cdot 2\text{Bipy}Fe_3O_4/SiO_2}$ (*EuBDC@TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂*, **22**) lässt somit ebenfalls eine Chromatizitätseinstellung des Komposits zwischen dem roten und grünen Spektralbereich zu. Des Weiteren konnte das System erfolgreich als ratiometrischer Sensor bei Kontakt mit H₂O eingesetzt werden, da beide MOF-Komponenten ihre Lumineszenz unterschiedlich stark bei Wasserkontakt ändern (s. Kapitel 4.2.2).³⁷¹

Zur Charakterisierung der luminomagnetischen Kompositmaterialien **13-22** wurde eine umfangreiche Kombination verschiedener Analysemethoden herangezogen. Alle erhaltenen Systeme wurden mittels Pulverdiffraktometrie (PXRD), Photolumineszenzspektroskopie, Bestimmung der Lumineszenzlebensdauern, Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) und Elementaranalyse charakterisiert, um den strukturellen Aufbau der Komposite sowie deren Lumineszenzeigenschaften und magnetische Eigenschaften zu beschreiben. Die mittels *EuBipy* und *TbBipy* modifizierten Systeme **13** und **14** wurden zusätzlich mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Fluoreszenzmikroskopie analysiert. Die Erläuterung des Kompositaufbaus sowie eine Darstellung aller verwendeten Synthesemethoden sollen anhand dieser beiden Systeme erfolgen. Des Weiteren wurden ortsaufgelöste REM/EDX-Messungen der mittels zwei MOFs funktionalisierten Systemen **21** und **22** durchgeführt, um die Verteilung der Einzelkomponenten innerhalb der Kompositmaterialien zu analysieren.

4.1.1 Mikrokomposite mit Lumineszenz durch 4f-4f-Übergänge basierend auf $\text{Zr}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ (*LnBipy*, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Er)

Zur Synthese der luminomagnetischen Kompositmaterialien *LnBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (Ln = Eu (**13**), Tb (**14**), Nd (**15**), Sm (**16**), Er (**17**)) wurden superparamagnetische Fe₃O₄/SiO₂-Kompositpartikel mit äquimolaren Mengen der lumineszierenden Netzwerke $\text{Zr}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ funktionalisiert.²²⁵ Die Umsetzung erfolgte hierbei auf verschiedenen Reaktionswegen. So konnte neben einer direkten Funktionalisierung der Mikropartikel durch das jeweilige MOF unter solvothermalen (**13-17**) oder mechanochemischen Bedingungen (**13, 14**) auch eine *in-situ*-Synthese der Netzwerke aus Präkursoren der MOFs (**13-17**) erfolgreich durchgeführt werden.

Die erfolgreiche Bildung von Kompositen konnte neben diversen analytischen Untersuchungen durch das Anlegen eines externen Magnetfelds überprüft werden, das bei nicht-erfolgreicher Modifizierung der Mikropartikel zu einer Trennung der Umsetzungsprodukte in eine magnetische und eine nicht-magnetische Komponente führen würde. Während die Identität der Bestandteile der Komposite mittels PXRD, IR-Spektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie nachgewiesen werden konnte, wurde der Kompositcharakter repräsentativ für alle *LnBipy*-haltigen Kompositmaterialien anhand der Systeme **13** und **14** durch EDX- und REM-Untersuchungen sowie mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Der Nachweis einer Kompositbildung kann nur über die Gesamtheit aller genannten Analysemethoden erfolgen.

In Kapitel 4.1.1.1 sollen zunächst die verschiedenen durchgeführten Synthesemethoden anhand der Eu³⁺- bzw. Tb³⁺-haltigen Systeme **13** und **14** gegenübergestellt werden, wobei die Identität der MOF-Komponenten mittels PXRD bestätigt werden. Die restlichen Analysemethoden, die die Identität der Einzelkomponenten sowie den Kompositcharakter der Systeme **13** und **14** nachweisen, werden in Kapitel 4.1.1.2 behandelt. Eine Charakterisierung der isotypen Systeme **15-17**, die weitere Lumineszenzeigenschaften im sichtbaren Spektralbereich oder NIR-Bereich zugänglich machen, erfolgt in Kapitel 4.1.1.3.

4.1.1.1 Synthesemethoden zur Darstellung von $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (13), Tb (14))

Die Kompositmaterialien $\text{EuBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (13) und $\text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (14) konnten durch vielfältige Synthesemethoden dargestellt werden, die verschiedene Vor- und Nachteile hinsichtlich ihrer Durchführung und Dauer besitzen. Zunächst soll im Folgenden zwischen einer direkten Funktionalisierung der Mikropartikel durch das 2D-Netzwerk $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ und einer *in-situ*-Funktionalisierung von Fe_3O_4/SiO_2 mittels Präkursoren des MOFs unterschieden werden. Die direkte Umsetzung kann hierbei sowohl solvothermal in Hexan als auch mechanochemisch ohne Beisein eines Lösungsmittels erfolgen, während sich die Funktionalisierung der Partikel mittels der MOF-Präkursoren nur auf solvothermale Wege in Hexan als erfolgreich erwies. Beide Synthesemethoden setzen eine vorausgegangene Synthese, Aufreinigung und Charakterisierung der zweidimensionalen Netzwerke LnBipy bzw. der MOF-Präkursoren $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ vor der eigentlichen Synthese der Kompositmaterialien voraus und besitzen daher einen vergleichbaren Zeitaufwand.

Beide Methoden haben gemeinsam, dass zur Funktionalisierung der Magnetitpartikel eine Modifizierung der Partikel mittels einer Silicatmatrix zu Fe_3O_4/SiO_2 gewährleistet sein muss. Eine Darstellung der MOF-funktionalisierten Kompositmaterialien wurde auch ausgehend von nicht-modifizierten Magnetitpartikeln (Fe_3O_4) versucht, konnte aber nicht erfolgreich durchgeführt werden. Hier erfolgte auf verschiedenen Reaktionswegen keine Anbindung beider Komponenten, was sich durch eine magnetische Separation von MOF und Partikeln nach der Umsetzung äußerte. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Sauerstofffunktionalisierungen der Silicatmatrix wie beispielsweise Hydroxy- oder Carbonylgruppen maßgeblich an der Anbindung an die oxophilen Ln^{3+} -Ionen des MOFs bzw. der Präkursoren beteiligt sind. Die durch direkte und *in-situ*-Funktionalisierung der Partikel erhaltenen Komposite wurden mittels PXRD charakterisiert und bestätigen die Identität der MOFs in den Kompositmaterialien für alle verwendeten Syntheserouten (s. Abb. 4.1). Mithilfe dieser Methode kann allerdings noch kein Nachweis für eine erfolgreiche Kompositbildung geliefert werden. Eine erfolgreiche Anbindung der MOFs an die Mikropartikel konnte durch eine Kombination verschiedener Analysemethoden belegt werden, die in Kapitel 4.1.1.2 diskutiert werden sollen.

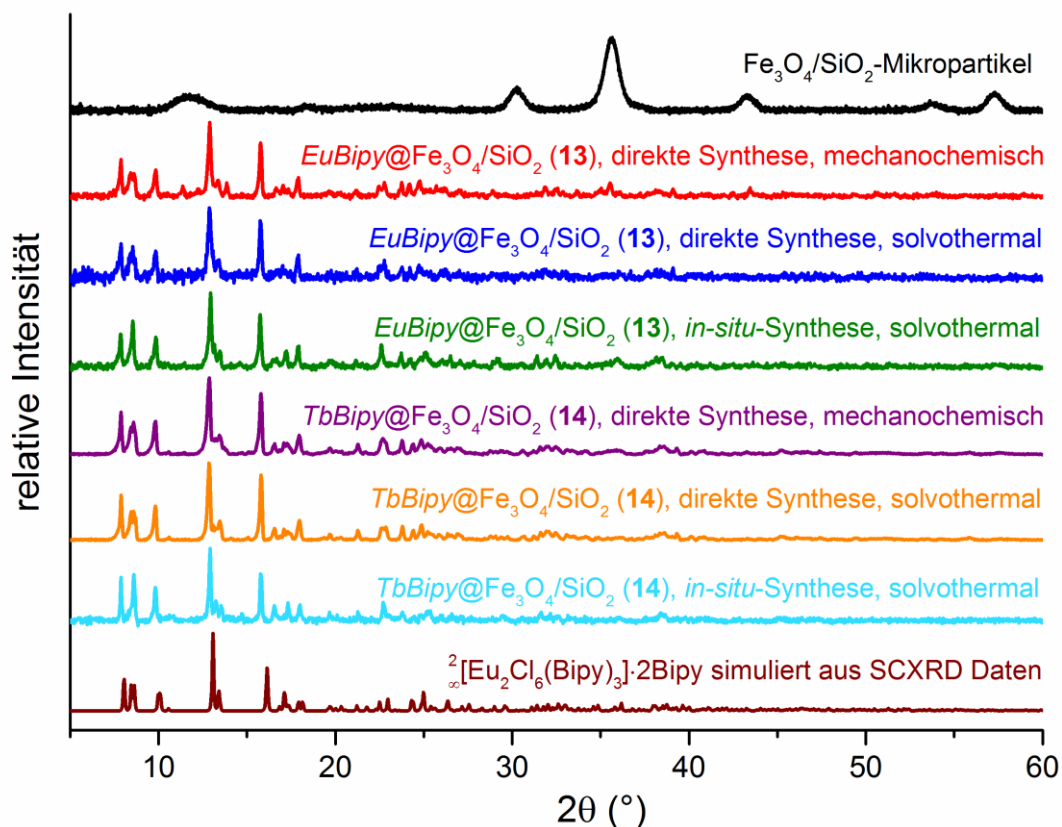


Abb. 4.1: PXRD-Untersuchungen der Kompositssysteme $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) und $TbBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**14**) für verschiedene Syntheserouten im Vergleich mit Fe_3O_4/SiO_2 und $2[Eu_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$.

Die direkte Funktionalisierung der Kompositmaterialien durch Umsetzung von Fe_3O_4/SiO_2 mit zuvor synthetisiertem $2[Ln_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ ($Ln = Eu, Tb$) konnte auf zwei verschiedenen Syntheserouten durchgeführt werden. Zunächst erwies sich analog zur Synthese der bereits beschriebenen Kompositmaterialien **1-12** eine Reaktion unter solvothermalen Bedingungen als erfolgreich. Hierbei spielt die Wahl eines geeigneten Dispersionsmediums eine entscheidende Rolle, da polare Lösungsmittel in der Lage sind, an die elektrophilen Ln^{3+} -Ionen des MOFs zu koordinieren und somit zu einer Degradation des Netzwerks zu führen. Auch schwach polare Lösungsmittel wie THF oder Pyridin eignen sich nicht für die Synthese, da hier eine Interaktion zwischen Solvens und MOF stattfinden kann. Eine erfolgreiche Umsetzung konnte dagegen in dem aprotischen Lösungsmittel Hexan erfolgen, wobei eine Reaktionstemperatur von $90\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet wurde.

Als Alternative zur Reaktion unter solvothermalen Bedingungen konnte eine direkte Modifizierung der Mikropartikel mit dem bipyridinhaltigen MOF durch mechanochemische Umsetzung beider Komponenten in der Kugelmühle durchgeführt werden. Mechanochemische Umsetzungen können als zeitsparende Methode zur Synthese unterschied-

licher nano- oder mikropartikelhaltiger Kompositmaterialien verwendet werden.³⁷²⁻³⁷⁴ Der Energieeintrag in der Kugelmühle erfolgt durch die Übertragung mechanischer Energie auf die Partikel, wodurch reaktive Zentren entstehen, die eine Reaktion bedingen. Des Weiteren verzichtet diese Methode in der Regel auf die Verwendung von Lösungsmitteln, wodurch bei vollständiger Umsetzung der Edukte keine Aufreinigung der synthetisierten Produkte benötigt wird. Zudem konnte im Rahmen dieser Arbeit die Koordination von Lösungsmitteln an die Lanthanidzentren des MOFs unter Bildung von Lösungsmitteladdukten vermieden werden.

Die Identität der MOFs innerhalb der Komposite **13** und **14** konnte mittels PXRD nachgewiesen werden, wodurch die mechanochemische Stabilität der Komponenten unter den gegebenen Bedingungen belegt wird. Der offensichtliche Vorteil der mechanochemischen Synthese gegenüber der solvothermalen Direktsynthese liegt in einer deutlich geringeren Reaktionszeit und in einem geringeren experimentellen Aufwand. Die erhaltenen Kompositmaterialien weisen bei Analyse mittels PXRD einen ähnlich großen mikrokristallinen Anteil und ähnliche Reflexbreiten und somit Kristallitgrößen auf wie die auf solvothermale Wege dargestellten Komposite (s. Abb. 4.1). Somit zeigt die mechanochemische Umsetzung der MOFs und der Mikropartikel keine der zu erwartenden Nachteile gegenüber der solvothermalen Reaktion und ist daher die effizientere der beiden Synthesemethoden. Die direkte mechanochemische Funktionalisierung der Mikropartikel konnte in dieser Arbeit zwar für die meisten, aber nicht für alle verwendeten Systeme erfolgreich umgesetzt werden. So konnte das im späteren Verlauf dieser Dissertation diskutierte Material *EuBDC*@Fe₃O₄/SiO₂ (**20**) (s. Kapitel 4.1.3), das auf einem carboxylathaltigen MOF basiert, nicht mechanochemisch dargestellt werden. Somit zeigt sich eine Limitierung dieser Methode auf bestimmte MOF-Systeme.

Zur Optimierung des Reaktionsprozesses wurde versucht, die Kompositpartikel als Alternative zur direkten Umsetzung mittels einer *in-situ*-Bildung der MOFs aus den MOF-Präkursoren und simultaner Anknüpfung der MOFs an die Mikropartikel darzustellen. Da die literaturbekannte Synthese von $\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Eu, Tb) ausgehend von LnCl₃ und 4,4'-Bipyridin erfolgt,¹¹³ wurden diese beiden Präkursoren zunächst mit den Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikeln unter solvothermalen sowie mechanochemischen Bedingungen umgesetzt. Die pulverdiffraktometrische Auswertung aller Umsetzungsprodukte zeigte, dass in keinem der Fälle eine vollständige Umsetzung der Edukte erfolgte, was durch die Anwesenheit der Reflexe von LnCl₃ und 4,4'-Bipyridin im Pulverdiffrakto-

gramm ersichtlich war. Des Weiteren konnte die Bildung der gewünschten MOFs *LnBipy* mittels PXRD nicht nachgewiesen werden. Bei Untersuchung der Photolumineszenzeigenschaften der Umsetzungsprodukte konnten die *4f-4f*-Übergänge von Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} in sehr geringen Intensitäten detektiert werden, was auf eine sehr geringe Anbindung des Linkers *Bipy* an die Ln^{3+} -Zentren schließen lässt. Folglich konnte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen die Aktivierungsenergie, welche zum Überführen des trigonal prismatisch koordinierten LnCl_3 in die pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre der MOFs benötigt wird, nicht aufgebracht werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurden anstelle der Lanthanidtrichloride die pyridinhaltigen Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) verwendet. Diese wurden vor Synthese der Kompositpartikel unter solvothermalen Bedingungen durch Umsetzung von LnCl_3 mit Pyridin hergestellt. Durch die Koordination des Lösungsmittels an Ln^{3+} besitzen die Lanthanidionen innerhalb der Komplexe eine pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre,³⁴⁶ die auch in den 2D-MOFs $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) auftritt.¹¹³ Da bei Verwendung der Pyridinkomplexe im Gegensatz zur Reaktion mit LnCl_3 kein Wechsel der Koordinationssphäre des Lanthanidions vollzogen werden muss, konnte die *in-situ*-Bildung der MOFs unter den gewählten Synthesebedingungen erfolgreich durchgeführt werden. Zur Darstellung der Kompositmaterialien **13** und **14** wurde $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) und 4,4'-Bipyridin in Hexan bei 90°C umgesetzt. Die erhaltenen Reaktionsprodukte zeigen bei Analyse mittels PXRD die charakteristischen Reflexe der MOFs *LnBipy*, wodurch deren Bildung innerhalb der Kompositmaterialien nachgewiesen werden konnte.

Als Alternative zur *in-situ*-Funktionalisierung in Hexan wurde versucht, die Kompositmaterialien **13** und **14** durch Umsetzung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) und 4,4'-Bipyridin auf mechanochemischem Wege zu synthetisieren. Hierbei konnte mittels Pulverdiffraktometrie allerdings die Bildung mehrerer unerwünschter Nebenprodukte nachgewiesen werden, die auf die Bildung verschiedener pyridin- und bipyridinhaltiger Komplexe und Koordinationspolymere der Lanthanide hindeuten. Um das Verhalten der MOF-Präkursoren $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin bei mechanochemischer Umsetzung in Abhängigkeit der Parameter der Kugelmühle näher zu untersuchen, wurde daher eine ausführliche Versuchsreihe durchgeführt, bei der beide Präkursoren mit unterschiedlichen Reaktionsparametern mechanochemisch behandelt wurden. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Kapitel 4.4 detailliert erläutert.

Die in Abb. 4.1 gezeigte pulverdiffraktometrische Untersuchung der Komposite **13** und **14** belegt die Identität der MOFs in den Kompositmaterialien bei allen durchgeführten Syntheserouten. So können alle charakteristischen Reflexe der 2D-Netzwerke (z. B. $2\theta = 8.1^\circ, 8.6^\circ, 13.1^\circ, 16.1^\circ$) auch in den Kompositmaterialien detektiert werden, wobei keine zusätzlichen phasenfremden Reflexe beobachtbar sind. Die breiten Reflexe der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel (Hauptreflex bei $2\theta = 35.6^\circ$) treten nicht in den Kompositen auf, da sie aufgrund ihrer geringen Intensität von den Reflexen des MOFs bzw. dem Hintergrundsignal der Messung überlagert werden. Hinsichtlich der Reflexlagen, Reflexbreiten und Reflexintensitäten der MOFs zeigen sich in den Kompositmaterialien keine wesentlichen Unterschiede bei allen durchgeführten verschiedenen Synthesemethoden. Somit führen alle diskutierten Darstellungsmethoden zu einer phasenreinen Synthese der Kompositmaterialien **13** und **14**. Des Weiteren besitzen alle Darstellungswege einen ähnlichen experimentellen Aufwand, da sie zunächst eine Darstellung und Charakterisierung der Präkursoren erfordern. Folglich können die diskutierten Methoden gleichwertig zur Synthese der Komposite eingesetzt werden.

4.1.1.2 Weitere Charakterisierung der Kompositsysteme $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ (13**), Tb (**14**))**

Durch die in Abb. 4.1 gezeigte pulverdiffraktometrische Untersuchung der Kompositmaterialien $\text{EuBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) und $\text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**14**) wird die Identität der MOFs $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) nach Umsetzung der Koordinationspolymere bzw. deren Präkursoren mit den Mikropartikeln nachgewiesen. Allerdings lässt die Analyse mittels PXRD keine Rückschlüsse auf eine erfolgte Kompositbildung zu und würde bei nicht erfolgreicher Anbindung des MOFs dieselben Ergebnisse liefern. Um den Kompositcharakter der synthetisierten Materialien zu bestätigen, wurden diese weiteren analytischen Untersuchungen unterzogen, wobei nur eine Kombination aller Methoden eine erfolgreiche Kompositbildung nachweisen kann. Zunächst werden im Folgenden die photolumineszenzspektroskopischen Befunde des Komposits, die in Kombination mit den bereits gezeigten PXRD-Untersuchungen die Identität der MOF-Komponente belegen, diskutiert. Die restlichen Methoden, die Aufschluss über eine erfolgreiche Kompositbildung sowie Aufbau und Zusammensetzung des Materials geben, werden im Anschluss erläutert.

Die photolumineszenzspektroskopische Untersuchung der Kompositmaterialien **13** und **14** zeigt die für Eu^{3+} bzw. Tb^{3+} typischen $4f-4f$ -Übergänge sowie eine breite Anregungs-

bande mit $\lambda_{\text{max}} = 305 \text{ nm}$, die auf die Anregung des Linkers 4,4'-Bipyridin mit anschließendem Energieübertrag im Rahmen eines Antenneneffekts zurückzuführen ist (s. Abb. 4.2). Die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Eu^{3+} -Übergänge in Komposit **13** lassen Rückschlüsse auf die Koordinationssphäre des Selten-Erd-Ions zu: Der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ weist hier gegenüber ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ eine deutlich höhere Intensität auf, was auf eine nicht-zentrosymmetrische Koordinationssphäre von Eu^{3+} schließen lässt. Diese bedingt eine Abschwächung des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs und somit eine Intensitätssteigerung des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergangs.³⁵⁴ Dieser Effekt kann bei elektrischen Dipolübergängen auf eine höhere Polarisierbarkeit des koordinierenden Liganden und eine größere Überlappung der Liganden- und Lanthanidionenorbitale zurückgeführt werden.³⁷⁵⁻³⁷⁶ Da eine Änderung der Koordinationssphäre der Ln^{3+} -Ionen im 2D-MOF ein wechselndes Intensitätsverhältnis zur Folge haben würde, bestätigen die photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen zusammen mit der PXRD-Analytik der Kompositmaterialien die Identität des MOFs.

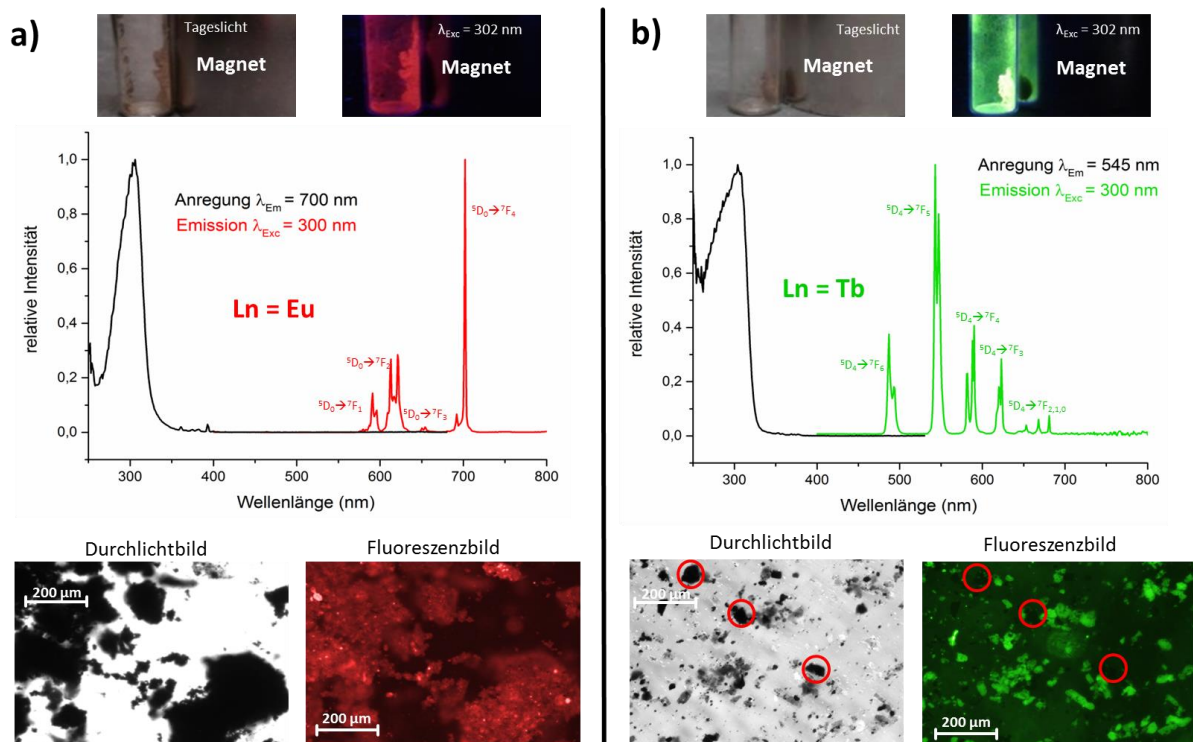


Abb. 4.2: Lumineszenzeigenschaften von $\text{EuBipy@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**13**) (a) und $\text{TbBipy@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**14**): Fotografien der Kompositssysteme unter Einfluss eines externen Magnetfelds bei Tageslicht und unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{exc}} = 302 \text{ nm}$) (oben), Anregungs- und Emissionsspektren (Mitte) sowie Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen (unten). Nicht-lumineszierende Partikel sind rot markiert. Abbildung in Anlehnung an Referenz ²²⁵.

Zur weiteren Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften der Kompositmaterialien **13** und **14** wurden die Lumineszenzlebensdauern für die intensivsten $4f-4f$ -

Übergänge der jeweiligen Lanthanidionen bestimmt. Die Lebensdauer der Eu^{3+} -Emission in **13** ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 700 \text{ nm}$) konnte mittels eines bi-exponentiellen Zerfalls mit Lebenszeiten von $\tau_1 = 0.4 \text{ ms}$ und $\tau_2 = 1.5 \text{ ms}$ angepasst werden und entspricht somit den für Eu^{3+} -haltige Koordinationspolymere erwarteten Werten.^{276,358-359} Das Tb^{3+} -haltige Koordinationspolymer **14** zeigt für den Übergang $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$) ebenfalls einen bi-exponentiellen Zerfall mit Lebensdauern von $\tau_1 = 2.0 \text{ ms}$ und $\tau_2 = 5.0 \text{ ms}$. Die gefundene Lebensdauer ist somit geringfügig höher als die für Tb^{3+} reportierten Lebensdauern verschiedener Komplexe und Koordinationspolymere, die im Bereich von 2-3 ms liegen.³⁷⁷⁻³⁸⁰

Da die intensive Lumineszenz beider Systeme im sichtbaren Spektralbereich liegt, lässt sich mit bloßem Auge die Bildung eines Kompositmaterials überprüfen. Hierzu wurden die Kompositpartikel einem Magnetfeld ausgesetzt und mittels UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302 \text{ nm}$) angeregt. Wie in Abb. 4.2 ersichtlich, kann der komplette Feststoff nach der Umsetzung von einem externen Magnetfeld angezogen werden und weist gleichzeitig im kompletten Bereich die charakteristische rote bzw. grüne Lumineszenz des MOFs auf. Dieser Effekt konnte auch bei Dispersion der Partikel in einem nicht-koordinierenden Lösungsmittel (Hexan, Toluol) beobachtet werden und belegt somit eine Anbindung beider Komponenten aneinander. Würde keine chemische Bindung zwischen beiden Bestandteilen bestehen, so hätte das Anlegen eines äußeren Magnetfelds eine Auftrennung beider Komponenten in magnetische Mikropartikel und das nicht-magnetische MOF zur Folge.

Die Verteilung des MOFs im Kompositmaterial konnte mittels Fluoreszenzmikroskopie (Ortsauflösung: 625 nm) näher untersucht werden (s. Abb. 4.2). Hier ist ersichtlich, dass das Kompositmaterial **13** im kompletten Bereich und nicht nur an einzelnen Punkten luminesziert, was den optischen Eindruck bei Betrachtung der lumineszierenden Materialien mit bloßem Auge bestätigt. Folglich weist das MOF eine relativ homogene Verteilung innerhalb des Komposits auf, wobei einzelne Stellen des Materials eine höhere Lumineszenzintensität zeigen und somit eine höhere Konzentration der Ln^{3+} -haltigen Komponente in bestimmten Bereichen nachweisen. Dies ist auf eine unterschiedliche Verteilung der Schichtdicken der MOF-Komponente innerhalb des Kompositmaterials zurückzuführen. Das Tb^{3+} -haltige Komposit **14** zeigt im Großteil des Aufnahmebereichs zwar ebenfalls Lumineszenzeigenschaften mit unterschiedlicher Intensität, weist aber auch einige nicht-lumineszierende Bereiche auf. Diese lassen auf eine unvollständige Funktionalisierung der Magnetitpartikel schließen.

Zur Charakterisierung der Struktur der Kompositmaterialien und zur Bestimmung der Verteilung der einzelnen Komponenten des Materials wurden die Systeme **13** und **14** mittels REM und EDX analysiert. Um eine Aggregation der nicht-modifizierten Magnetitpartikel zu vermeiden, wurde das Reaktionsgemisch vor der Synthese in einem Ultraschallbad dispergiert. Die REM-Aufnahmen für verschiedene Ausschnitte der Komposite sowie die mittels EDX detektierte Elementverteilung an verschiedenen Positionen der Materialien sind in Abb. 4.3 dargestellt. Mittels elektronenmikroskopischer Untersuchung lassen sich sphärische Partikel, die im hier dargestellten Ausschnitt einen Durchmesser von ca. 10 μm besitzen, detektieren. Der komplette Partikel ist hierbei von einer äußeren Hülle umschlossen, die an wenigen Stellen durch die äußere Einwirkung des Elektronenstrahl aufgebrochen wurde.

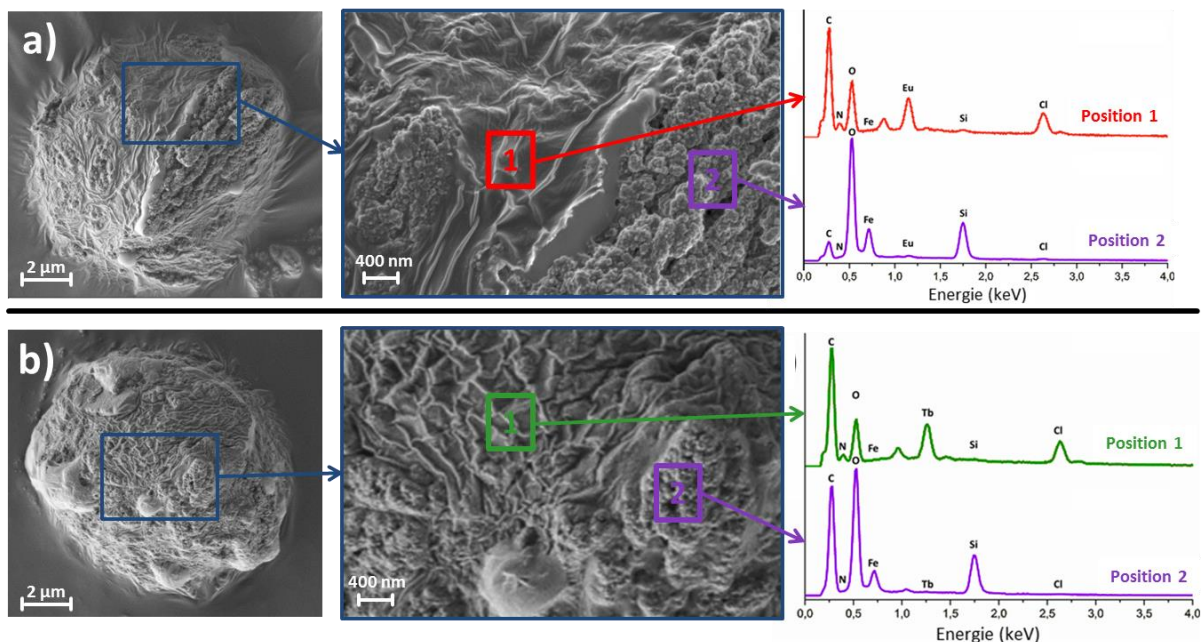


Abb. 4.3: REM-Aufnahmen und EDX-Untersuchungen der Kompositmaterialien $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) (a) und $TbBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**14**) (b): REM-Bild eines einzelnen Kompositpartikels (links) und detaillierte Aufnahme der Hülle (1) und des Kerns (2) der Komposite (Mitte) sowie EDX-Messungen der Kompositmaterialien an beiden Positionen (rechts). Abbildung in Anlehnung an Referenz ²²⁵.

Zur Charakterisierung beider Bestandteile der Partikel wurden EDX-Messungen an der äußeren Hülle (Position 1) sowie an dem freigelegten Kern der Partikel (Position 2) durchgeführt. An der äußeren Hülle der Partikel können die Elemente C, Cl und Eu bzw. Tb als dominante Spezies detektiert werden, während Fe und Si nicht beobachtbar sind. Der innere Kern der Partikel dagegen zeigt ein umgekehrtes Verhältnis der Elemente. So werden hier hohe Anteile von Fe, O und Si beobachtet, während Cl und Eu bzw. Tb quasi nicht mehr detektierbar sind. Aus den vorliegenden Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei den Kompositmaterialien **13** und **14** um Core/Shell-Systeme handelt.

delt, die aus einem magnetithaltigen Kern und einer MOF-haltigen Hülle bestehen. Hier lässt sich ein Aufbau der Partikel belegen, der analog zu den in Kapitel 3.1.1 charakterisierten, auf Nanopartikeln basierenden Kompositmaterialien erfolgt. Diese weisen ebenfalls einen Core/Shell-Charakter auf, wobei ein nanopartikelhaltiger Kern von einer lanthanidhaltigen Hülle umschlossen wird.

Wie durch die bisherigen analytischen und experimentellen Befunde bereits gezeigt wurde, findet einerseits keine strukturelle Änderung des MOFs in den Kompositen statt und andererseits ist das Vorhandensein einer Silicathülle zwingend für die Kompositbildung erforderlich. Diese Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die Art der Anbindung der Einzelkomponenten aneinander zu. Folglich lässt sich vermuten, dass die Carbonyl- und Hydroxygruppen der Silicatmatrix an die elektrophilen Ln^{3+} -Ionen des MOFs anbinden, wobei Bipyridin-Liganden abgespalten werden und das MOF folglich degradiert. Auf dieser Grenzschicht bilden sich Keime des MOFs, das anschließend auf dem Partikel aufwächst und diesen als Hülle umschließt. Das entstehende Kompositmaterial besitzt einen heterogenen Charakter und die gebildete Grenzschicht kann nur wenige Atomlagen innerhalb der Core/Shell-Partikel einnehmen. Daher kann die strukturelle Beschaffenheit dieser Schicht weder mittels Pulverdiffraktometrie noch mithilfe der weiteren verwendeten Analysemethoden nachgewiesen werden.

Die magnetischen Eigenschaften der Kompositmaterialien $\text{EuBipy@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**13**) und $\text{TbBipy@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**14**) wurden durch Messung der Magnetisierung mithilfe eines *Vibrating Sample Magnetometers (VSM)* überprüft (s. Abb. 4.4).

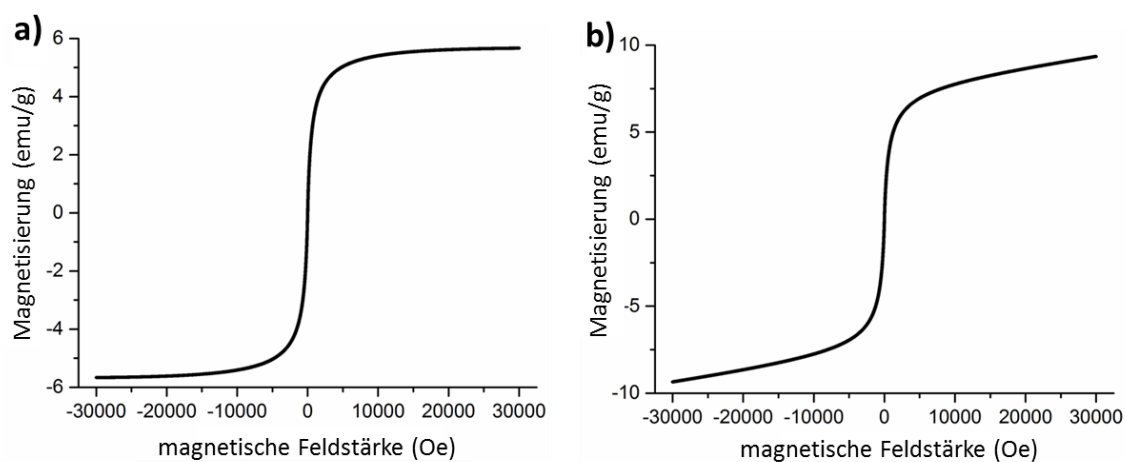


Abb. 4.4: Magnetisierungsmessungen der Kompositssysteme $\text{EuBipy@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**13**) (a) und $\text{TbBipy@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**14**) (b). Abbildung in Anlehnung an Referenz ²²⁵.

Beide Kompositmaterialien weisen weiterhin ein superparamagnetisches Verhalten auf, was durch den Verlauf der Hysteresekurven, die beide keine magnetische Remanenz zeigen, ersichtlich ist. Hierbei besitzt das Tb-haltige Komposit **14** bei hohen magnetischen Feldstärken (>8000 Oe) einen höheren paramagnetischen Anteil als das Eu-haltige Material. Dieser Effekt könnte vermutlich auf die höhere magnetische Suszeptibilität von Tb^{3+} , die den zehnfachen Wert der Suszeptibilität von Eu^{3+} besitzt, zurückzuführen sein.³⁸¹ Die Sättigungsmagnetisierung beträgt 5.5 emu/g in Komposit **13** und 10 emu/g in Komposit **14** und ist somit deutlich geringer als die Sättigungsmagnetisierung der nicht-modifizierten Fe_3O_4/SiO_2 -Partikel (30 emu/g).¹⁷⁷ Dies lässt sich durch die Bildung einer MOF-Hülle um die superparamagnetischen Partikel herum erklären, die einen abschirmenden Einfluss auf die resultierende Magnetisierung des Kompositmaterials ausübt. Die höhere Sättigungsmagnetisierung im Tb^{3+} -haltigen Komposit **14** gegenüber dem Eu^{3+} -haltigen Material **13** könnte durch unterschiedliche Schichtdicken der MOF-Hülle sowie die höhere Suszeptibilität des Tb^{3+} -Ions verursacht werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Kompositmaterialien **13** und **14** wurden diese mittels IR-Spektroskopie untersucht (s. Abb. 4.5).

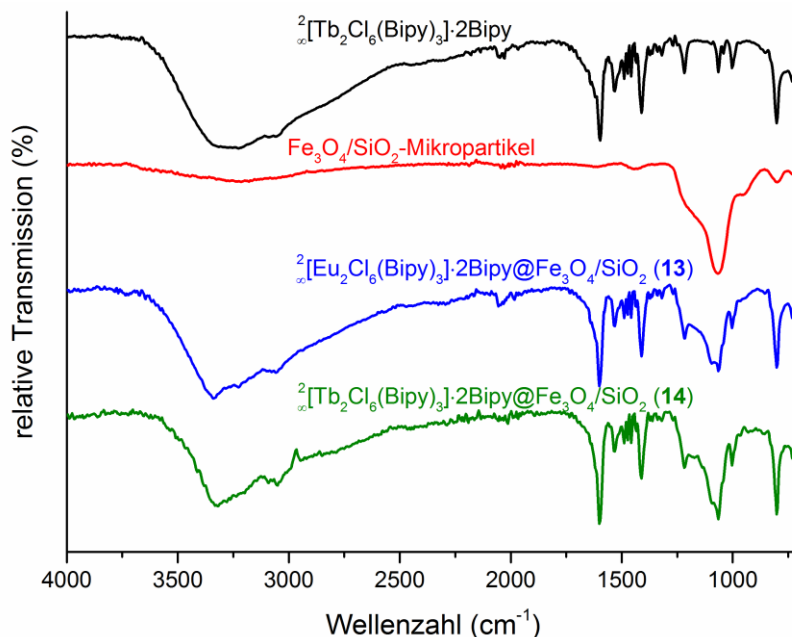


Abb. 4.5: IR-Spektren der Kompositmaterialien $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) (a) und $TbBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**14**) (b) im Vergleich mit Fe_3O_4/SiO_2 und ${}^2[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$.

Beide Komposite zeigen das Auftreten aller charakteristischen Schwingungsbanden beider Komponenten im IR-Spektrum. So kann die Identität der MOFs durch die C=C- und C=N-Deformationsschwingungen des 4,4'-Bipyridinliganden bei 1600 cm^{-1} , 1411 cm^{-1} und 801 cm^{-1} nachgewiesen werden, während die Anwesenheit der Magnetitpartikel

durch die dominante Si–O-Streckschwingung der Silicatmatrix bestätigt wird. Somit belegt die IR-spektroskopische Untersuchung die Kombination beider Bestandteile innerhalb der Komposite und steht mit den Ergebnissen der bereits diskutierten Analysemethoden im Einklang.

Zur Bestimmung des Mengenverhältnisses des MOFs und der Mikropartikel in den Kompositpartikeln wurden die Materialien **13** und **14** mittels Elementaranalyse charakterisiert (s. Kapitel 6.4.2). Hier zeigt das Eu-haltige Kompositsystem **13** ein Mikropartikel:MOF-Verhältnis von 3:1, während das Tb-haltige System **14** ein Verhältnis beider Komponenten von 4:1 aufweist. Obwohl beide Bestandteile im Verhältnis 1:1 bei der Synthese eingewogen wurden, zeigt sich hier ein deutlich höherer Anteil der Magnetitpartikel in den Kompositmaterialien. Dies kann durch die nach der Synthese erfolgte magnetische Separation der Kompositpartikel von überschüssigem Edukt erklärt werden. Das MOF wächst folglich nur bis zu einer gewissen Schichtdicke auf dem Magnetitkern auf und kann nach Erreichen dieser maximalen Schichtdicke nicht mehr an die Partikel angebunden werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stehen in Einklang mit den REM-Untersuchungen des Core/Shell-Systems, in denen der Mikropartikelkern einen deutlich größeren Anteil der Kompositmaterialien als die dünnere MOF-Hülle einnimmt.

Die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen dem Tb- und Eu-haltigen Komposit könnten auf die unterschiedlichen Ionenradien und damit verbunden auf ein unterschiedlich starkes Wachstum der MOF-Hülle zurückzuführen sein. Des Weiteren könnte die Ursache hierfür in verschiedenen instrumentbedingten Fehlern während der Synthese wie einer inhomogenen Durchmischung des Reaktionsansatzes im Ultraschallbad oder abweichenden Reaktionstemperaturen im Röhrenofen zu finden sein.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Analytik belegt die Bildung von multifunktionalen, luminomagnetischen Kompositmaterialien, die die intensiven Lumineszenzeigenschaften der Eu³⁺- und Tb³⁺-haltigen MOFs im sichtbaren Spektralbereich mit dem Superparamagnetismus der Magnetitpartikel vereinen. Die Kompositmaterialien liegen als Core/Shell-Systeme vor, bei denen das MOF nach Bildung einer Grenzschicht auf dem Kern der Magnetitpartikel aufwächst. Die superparamagnetischen Eigenschaften der Kompositmaterialien erlauben das gleichmäßige Dispergieren der Komposite in einem flüssigen Medium sowie das anschließende Entfernen der Partikel aus dem Dispersionsmedium durch erneutes Anlegen eines Magnetfeldes. Dieser Effekt ermöglicht in

Kombination mit den Lumineszenzeigenschaften der Partikel die Applikation der Kompositssysteme als magnetisch separierbarer, optischer Wassersensor, die in Kapitel 4.2.1 ausführlich erläutert wird.

4.1.1.3 Charakterisierung der Kompositssysteme $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (Ln = Nd (15), Sm (16), Er (17))

Analog zur Synthese der mittels *EuBipy* bzw. *TbBipy* modifizierten Kompositmaterialien **13** und **14**, die Lumineszenzeigenschaften der Ln^{3+} -haltigen MOFs aufweisen, lassen sich Kompositmaterialien der Magnetitpartikel mit den isotypen 2D-Netzwerken $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Nd, Sm, Er) darstellen. Die Variation der Ln^{3+} -Zentren des MOFs kann somit die Lumineszenzeigenschaften der Kompositmaterialien modifizieren und eine sichtbare, orangefarbene Lumineszenz (Sm^{3+}) oder eine Emission im NIR-Bereich (Nd^{3+}) innerhalb der Komposite hervorrufen. Die Synthese der Kompositmaterialien $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (Ln = Nd (**15**), Sm (**16**), Er (**17**)) erfolgte analog zu den isotypen Systemen **13** und **14** mittels solvothermalen Umsetzung der Mikropartikel mit dem jeweiligen lanthanidhaltigen MOF in Hexan oder durch Umsetzung der Magnetitpartikel mit den MOF-Präkursoren $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin unter solvothermalen Bedingungen in Hexan. Eine mechanochemische Umsetzung wurde für die genannten Kompositmaterialien nicht durchgeführt.

Alle Systeme zeigen ebenfalls eine Eigenschaftskombination aus Lumineszenz und Magnetismus sowie denselben strukturellen Aufbau wie die in Kapitel 4.1.1.1 beschriebenen Kompositmaterialien **13** und **14**. Die Komposite **15-17** wurden nur mittels ausgewählter Analysemethoden charakterisiert, um die Identität der Einzelkomponenten innerhalb der Komposite zu belegen und signifikante Unterschiede der Lumineszenzeigenschaften aufzuzeigen. So wurden alle Systeme mittels PXRD und Photolumineszenzspektroskopie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse analysiert; des Weiteren wurden für das Sm^{3+} -haltige System **16** die magnetischen Eigenschaften ermittelt.

Mittels PXRD-Analyse kann die Anwesenheit der MOFs $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Nd, Sm, Er) in den Kompositmaterialien **15-17** nachgewiesen werden (s. Abb. 4.6). Alle charakteristischen Reflexe des 2D-Koordinationspolymers können auch in den entsprechenden Kompositmaterialien detektiert werden, was durch den Hauptreflex bei $2\theta = 12.9^\circ$ und charakteristische Nebenreflexe bei $2\theta = 7.9^\circ, 8.7^\circ, 9.8^\circ$ und 15.8° ersichtlich ist. Darüber hinaus können Reflexe bei $2\theta = 13.8^\circ$ (**15**), $2\theta = 14.6^\circ$ (**16**) und $2\theta = 14.0^\circ$ (**17**) detektiert werden, die auf eine Nebenphase hindeuten, die weder den

Edukten noch anderen auf Lanthanidionen und 4,4'-Bipyridin basierenden Verbindungen entspricht. Das Sm^{3+} -haltige Komposit **16** zeigt zusätzlich einen breiten Reflex bei $2\theta = 35.5^\circ$, der den $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikeln zugeordnet werden kann. Das Auftreten der Reflexe von Magnetit und das geringe Signal/Rausch-Verhältnisses indizieren einen im Vergleich mit den anderen Kompositmaterialien höheren Anteil der Mikropartikelkomponente im Komposit. Mithilfe der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen lässt sich die Phasenreinheit des MOFs in den Kompositmaterialien **15-17** nachweisen. Eine phasenreine Bildung des MOF-modifizierten Komposits konnte sowohl durch die solvothermale Direktsynthese des Komposits als auch durch die *in-situ*-Funktionalisierung der Partikel mit $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin nachgewiesen werden.

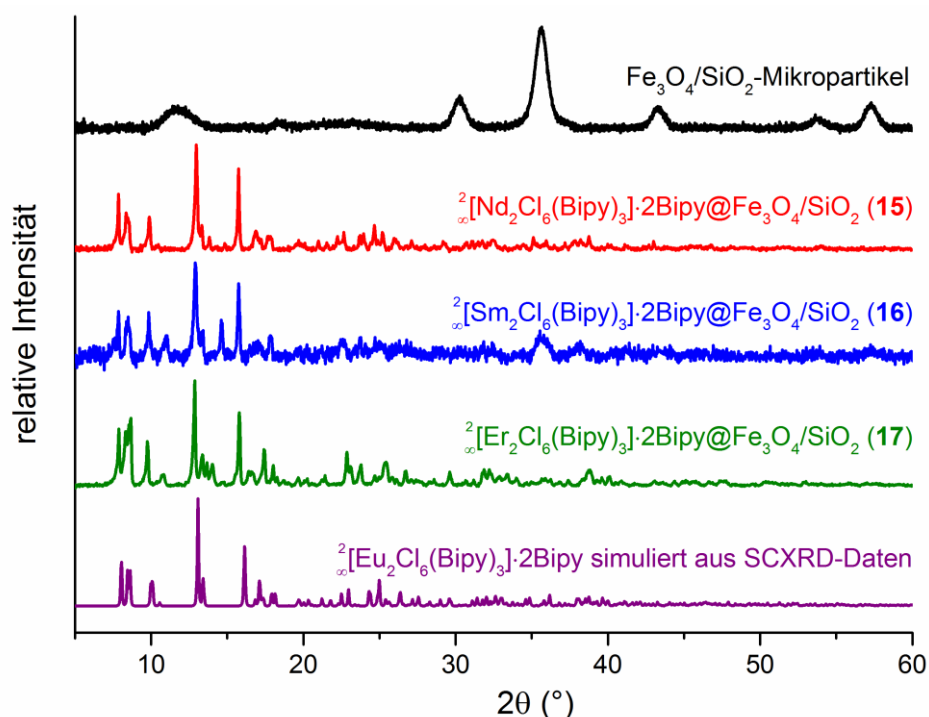


Abb. 4.6: PXRD-Untersuchungen der Kompositsysteme $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**15**), Sm (**16**), Er (**17**)) im Vergleich mit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ und $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$.

Die dargestellten Kompositsysteme **15-17** lassen sich bei Anlegen eines externen Magnetfelds vollständig magnetisieren. Für das im sichtbaren Bereich lumineszierende Sm -haltige System **16** konnte analog zu den Eu - und Tb -haltigen Materialien **13** und **14** mit dem Auge eine homogene, orangefarbene Lumineszenz bei gleichzeitigem magnetischem Verhalten des Materials beobachtet werden. Zur Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften wurden die Kompositmaterialien mittels Photolumineszenzspektroskopie charakterisiert, wobei das Sm^{3+} -haltige Komposit **16** im sichtbaren Bereich analysiert wurde, wohingegen die Nd^{3+} - und Er^{3+} -haltigen Systeme **15** und **17** im Nahinfrarot-Bereich untersucht wurden. (s. Abb. 4.7, Anhang 6.5.4).

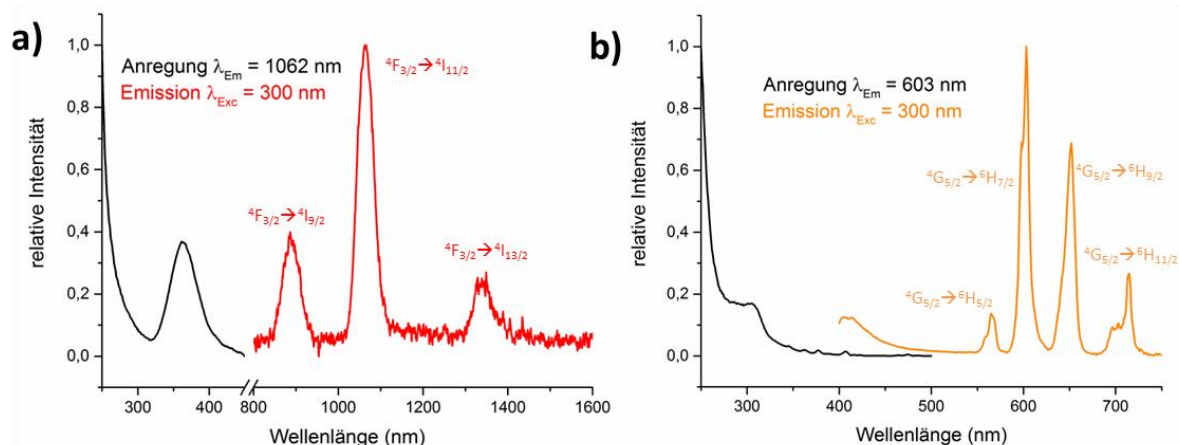


Abb. 4.7: Anregungs- und Emissionsspektren der Kompositssysteme *NdBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**15**) (a) und *SmBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**16**) (b).

Die Untersuchung des Nd-haltigen Systems **15** zeigt die charakteristischen Übergänge der im NIR-Bereich auftretenden $4f$ - $4f$ -Übergänge des Lanthanidions im Emissionsspektrum. So können die detektierten Emissionsbanden den Übergängen ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ ($J = 9/2, 11/2, 13/2$) des Nd^{3+} -Ions zugeordnet werden. Im Anregungsspektrum ist eine breite Emissionsbande bei $\lambda_{\text{Exc}} = 360$ nm sichtbar, die die Anregung des Lanthanidions über den Linker 4,4'-Bipyridin und einen anschließenden Energieübertrag auf Nd^{3+} belegt.

Das samariumhaltige Komposit **16** zeigt eine orangefarbene Emission im sichtbaren Spektralbereich mit den für Sm^{3+} typischen Übergängen ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$). Die Anregung des Lanthanidzentrums erfolgt ebenfalls mittels eines Antenneneffekts, der sich durch eine breite Anregungsbande mit $\lambda_{\text{max}} = 305$ nm auszeichnet. Der intensivste Übergang von Sm^{3+} ($\lambda_{\text{Exc}} = 300$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 600$ nm) weist dabei eine triexponentielle Lebensdauer mit Zerfallsraten von $\tau_1 = 0.1$ ms, $\tau_2 = 0.6$ ms und $\tau_3 = 4.3$ ms auf, die somit in derselben Größenordnung wie die Lumineszenzlebensdauern literaturbekannter Sm^{3+} -haltiger Komplexe und Koordinationspolymere liegt (s. Anhang 6.5.4).³⁸²⁻³⁸³.

Während im Photolumineszenzspektrum des Nd-haltigen Komposits die $4f$ - $4f$ -Übergänge des Lanthanids deutlich sichtbar sind, liefert die Untersuchung des Er-haltigen Komposits **17** ein sehr niedriges Signal/Rausch-Verhältnis und somit keine auswertbaren Signale, die der NIR-Emission von Er^{3+} zugeordnet werden können (s. Anhang 6.5.4). Dies kann auf einen zu geringen Anteil des Er-MOFs im Kompositmaterial zurückzuführen sein. Aufgrund der pulverdiffraktometrischen Untersuchung von

Komposit **17**, die die Identität von *ErBipy* bestätigt, lässt sich dennoch folgern, dass die Mikropartikel erfolgreich mit dem gewünschten MOF funktionalisiert wurden.

Die magnetischen Eigenschaften wurden repräsentativ für das samariumhaltige Kompositmaterial **16** bestimmt (s. Abb. 4.8). Das Material behält seine superparamagnetischen Eigenschaften bei und zeigt keine magnetische Remanenz. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt 10 emu/g und ist somit geringer als die Sättigungsmagnetisierung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (30 emu/g). Dieser Befund entspricht den für die isotypen Materialien *LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (Ln = Eu (**13**), Tb (**14**)) detektierten Werten (5.5 emu/g für **13**, 10 emu/g für **14**) und lässt sich auf die Modifizierung der superparamagnetischen Partikel mittels einer nicht-magnetischen Komponente zurückführen, die somit eine Abschwächung der magnetischen Eigenschaften gegenüber dem Ausgangsmaterial zur Folge hat.

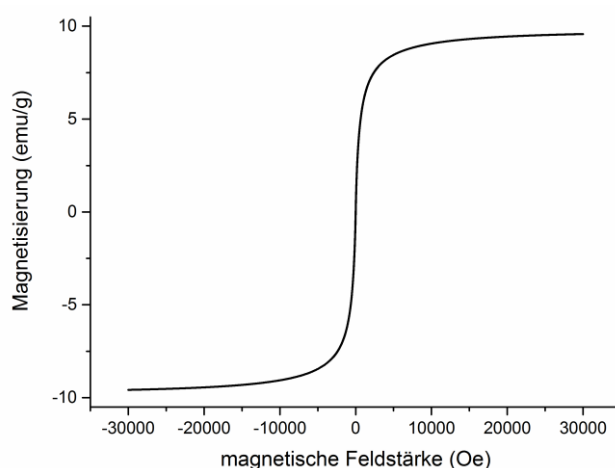


Abb. 4.8: Magnetisierungsmessung des Kompositmaterials *SmBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**16**).

Die Analyse mittels IR-Spektroskopie zeigt auch hier in allen drei Kompositen **15-17** die charakteristischen Schwingungsbanden des MOFs (C=C- und C=N-Deformationsschwingungen bei 1606 cm^{-1} , 1406 cm^{-1} und 814 cm^{-1}) und der Mikropartikel (Si-O-Streckschwingung bei 1070 cm^{-1}) und bestätigt somit die Identität beider Ausgangskomponenten in den Kompositmaterialien (s. Anhang 6.5.4).

Die Untersuchung mittels Elementaranalyse lässt auf ein Mikropartikel:MOF-Verhältnis beider Komponenten von 1.5:1 für das Nd-haltige System **15** und von 1:1 für die Sm- und Er-modifizierten Komposite **16** und **17** schließen (s. Anhang 6.4.2). Hier zeigt sich ein Unterschied zu den in Kapitel 4.1.1.2 diskutierten Eu^{3+} - und Tb^{3+} -haltigen Systemen, die einen deutlich höheren Anteil der Mikropartikelkomponente aufweisen. Dies lässt ein stärkeres Keimwachstum des MOFs in den Materialien **15-17** und somit eine höhere

Schichtdicke der MOF-Hülle in den Core/Shell-Kompositpartikeln vermuten. Dieser Befund steht scheinbar im Widerspruch zur PXRD-Analytik des Sm³⁺-haltigen Komposits **16**, in dem Reflexe der Mikropartikel detektiert werden konnten, die auf einen höheren Anteil der Magnetitpartikel schließen lassen. Diese Abweichung könnte durch Inhomogenitäten der Probe für beide Messmethoden erklärbar sein.

Um weitere, im NIR-Bereich emittierende Materialien des Typs $\text{z}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ zu erhalten, wurde versucht, isotype Materialien mit Pr³⁺ und Yb³⁺ als Metallzentrum darzustellen. Hierbei wurden die Mikropartikel analog zur Darstellung der Materialien **13-17** sowohl mit den entsprechenden MOF-Präkursoren als auch direkt mit dem entsprechenden Netzwerk umgesetzt. Die erhaltenen Umsetzungsprodukte zeigen bei Analyse mittels PXRD keine Reflexe des MOFs, sondern weisen phasenfremde Reflexe auf, die keinen bekannten bipyridinhaltigen Verbindungen oder Zersetzungsprodukten der MOFs zugeordnet werden konnten. Diese mikrokristallinen Reaktionsprodukte sind sowohl für die direkte als auch für die *in-situ*-Funktionalisierung der Partikel jeweils identisch. Die Umsetzungsprodukte von *PrBipy* und *YbBipy* mit den Mikropartikeln weisen dabei zueinander keine Übereinstimmung der Reflexlagen auf.

Daher lässt sich bei Funktionalisierung der Magnetitpartikel mittels des lanthanidhaltigen 2D-MOFs oder dessen Präkursoren ein Einfluss des Ln³⁺-Ionenradius auf die resultierenden Produkte vermuten. Basiert das Netzwerk $\text{z}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ auf Lanthaniden mit sehr großen (Pr³⁺) oder sehr kleinen (Yb³⁺) Ionenradien, so zeigt sich bei Kontakt mit den superparamagnetischen Partikeln ein Reaktionsverhalten, das mit einer Strukturänderung des Netzwerks einhergeht, wobei unterschiedliche Reaktionsprodukte entstehen. Die MOFs der Lanthanide mit mittleren Ionenradien (Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Er³⁺) bleiben unter identischen Reaktionsbedingungen stabil und führen sowohl bei direkter Funktionalisierung als auch bei Umsetzung mit den MOF-Präkursoren zu einer erfolgreichen Modifizierung der Mikropartikel mit den *LnBipy*-MOFs.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sich die Kompositmaterialien des Typs $\text{z}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}@\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ durch Variation des Metallzentrums hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften modifizieren lassen. So konnte neben Kompositen, die im sichtbaren Spektralbereich lumineszieren (Ln = Sm, Eu, Tb), auch ein im Nahinfrarotbereich emittierendes Material (Ln = Nd) generiert werden. Eine Bildung des Er-haltigen Kompositmaterials **17** konnte zwar mittels PXRD und der weiteren diskutierten Analytik nachgewiesen werden; allerdings konnten hier keine Lumines-

zenzsignale von Er^{3+} detektiert werden. Alle Kompositmaterialien vereinen die superparamagnetischen Eigenschaften der Magnetitpartikel mit den Lumineszenzeigenschaften des bipyridinhaltigen MOFs und zeigen somit ein hohes Applikationspotential als luminomagnetische Materialien, die sich hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften modifizieren lassen.

4.1.2 Mikrokomposite mit Lumineszenz durch 4f-5d- bzw. 5d-4f-Übergänge basierend auf $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ (*EuIm*) sowie $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ (*BaEuIm*)

Zur Synthese der luminomagnetischen Kompositmaterialien *EuIm*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**18**) und *BaEuIm*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**19**), deren Lumineszenzeigenschaften auf den 4f-5d- bzw. 5d-4f-Übergängen der divalenten Europiumionen basieren, wurde $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ bzw. $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ unter solvothermalen Bedingungen in Hexan ($T = 90\text{ }^\circ\text{C}$) umgesetzt. Als alternativer Syntheseweg konnte auch eine mechanochemische Umsetzung der Einzelkomponenten der Komposite erfolgreich durchgeführt werden.

Für beide Reaktionswege war nur eine direkte Umsetzung der superparamagnetischen Partikel mit dem jeweiligen MOF erfolgreich, während der Versuch einer *in-situ*-Funktionalisierung durch Umsetzung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit den MOF-Edukten Eu und ImH bzw. Ba, Eu und ImH nicht zur Bildung eines Komposits bestehend aus $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ bzw. $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ führte. Die so erhaltenen Umsetzungsprodukte zeigten nicht die typischen Lumineszenzeigenschaften des jeweiligen MOFs und wiesen bei Analyse mittels PXRD die Reflexe der eingesetzten Edukte auf, was belegt, dass keine Reaktion stattfand.

Die durch direkte Funktionalisierung dargestellten Materialien **18** und **19** zeigen hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften Gemeinsamkeiten zu den auf *Bipy*-MOFs basierenden Kompositen **13-17**, die in Kapitel 4.1.1 beschrieben wurden. Um unterschiedliche Eigenschaften zu den bisher charakterisierten luminomagnetischen Kompositen herauszuarbeiten, wurden **18** und **19** mittels PXRD, Photolumineszenzspektroskopie, Messung der Lumineszenzlebensdauern, Magnetisierungsmessungen, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

4.1.2.1 Charakterisierung der Kompositsysteme $\text{EuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**18**) und $\text{BaEuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**19**)

Die Untersuchung der Kompositmaterialien $\text{EuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**18**) und $\text{BaEuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**19**) mittels Pulverdiffraktometrie zeigt die für das jeweilige MOF charakteristischen Haupt- und Nebenreflexe in den beiden Kompositmaterialien (s. Abb. 4.9). So können der Hauptreflex von EuIm bei $2\theta = 12.7^\circ$ sowie dominante Nebenreflexe bei $2\theta = 17.6^\circ, 27.8^\circ, 28.3^\circ$ und 30.0° in Kompositsystem **18** detektiert werden, während in **19** der Hauptreflex von BaEuIm bei $2\theta = 12.4^\circ$ und Nebenreflexe bei $2\theta = 16.4^\circ, 17.6^\circ, 19.8^\circ$ und 26.9° sichtbar sind. Die Intensität der Reflexe MOFs in Relation zueinander stimmt mit den Reflexintensitäten in den Kompositmaterialien überein, was auf ein Wachstum der MOF-Partikel ohne Vorzugsorientierung an der Oberfläche der Magnetitpartikel hinweist. Des Weiteren treten keine Reflexe zusätzlicher Fremdphasen in den Pulverdiffraktogrammen auf. Folglich bestätigt die Analyse mittels PXRD die Identität der MOFs in den Kompositmaterialien sowie deren Stabilität unter den angewendeten Synthesebedingungen. In beiden Diffraktogrammen der Kompositmaterialien kann zusätzlich der breite Hauptreflex der Fe_3O_4/SiO_2 -Mikropartikel bei $2\theta = 35.7^\circ$ detektiert werden. Dies weist auf eine dünnere Hülle der lanthanidhaltigen Komponente als in den mittels LnBipy modifizierten Kompositen **13** und **14** hin.

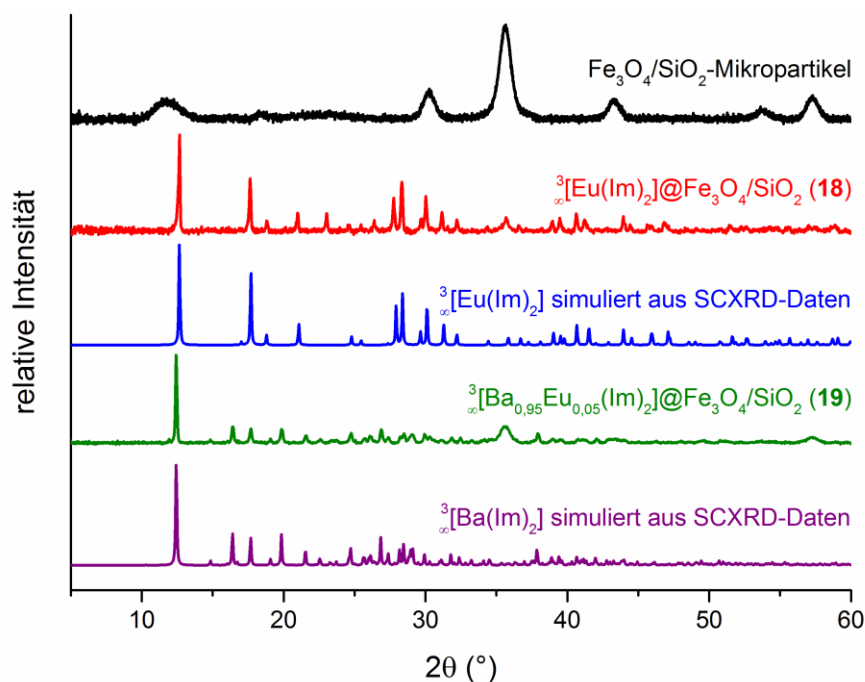


Abb. 4.9: PXRD-Untersuchungen der Kompositsysteme $\text{EuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**18**) und $\text{BaEuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**19**) im Vergleich mit Fe_3O_4/SiO_2 , EuIm und BaEuIm .

Abb. 4.10 zeigt Lumineszenzspektren beider Kompositmaterialien sowie Fotografien der in Hexan dispergierten Komposite bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$) und bei Kontakt mit einem externen Magnetfeld. Daraus ist ersichtlich, dass die Materialien analog zu den bisher charakterisierten, im sichtbaren Spektralbereich emittierenden Partikeln intensive Leuchteigenschaften aufweisen, wobei das *Eulm*-modifizierte Komposit **18** eine türkisfarbene Lumineszenz aufweist, während das *BaEulm*-haltige Material **19** intensiv gelb luminesziert. Beide Materialien sind vollständig in einem flüssigen Medium (hier: Hexan) dispergierbar und lassen sich durch Anlegen eines externen Magnetfelds aufkonzentrieren, was die superparamagnetischen Eigenschaften der Kompositpartikel nachweist. Auch bei Kontakt mit einem externen Magnetfeld leuchten die Materialien homogen, wodurch in Analogie zu den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Beobachtungen die erfolgreiche Synthese von luminomagnetischen Kompositpartikeln belegt werden kann.

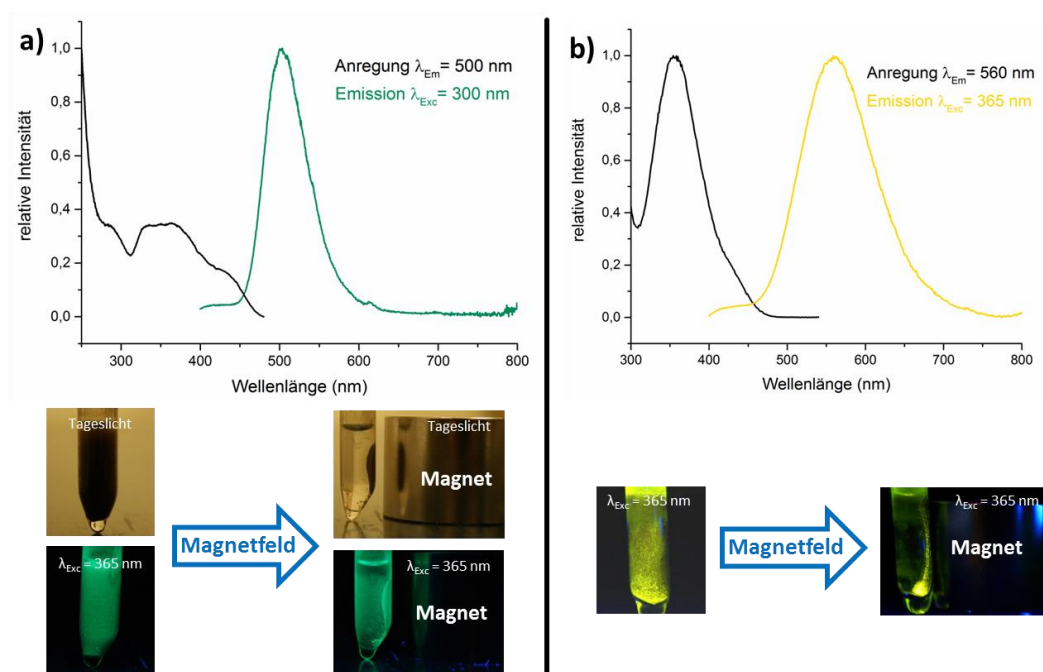


Abb. 4.10: Anregungs- und Emissionsspektren sowie Fotografien der Kompositmaterialien *Eulm*@Fe₃O₄/SiO₂ (**18**) (a) und *BaEulm*@Fe₃O₄/SiO₂ (**19**) (b) als Dispersion und unter Einfluss eines externen Magnetfelds bei Tageslicht und unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$).

Im Unterschied zu den mittels *LnBipy* funktionalisierten Kompositmaterialien **13-17**, deren Lumineszenzeigenschaften auf den *4f-4f*-Übergängen von Ln³⁺ basieren, sind die Lumineszenzprozesse in *Eulm*, *BaEulm* und den resultierenden Kompositmaterialien **18** und **19** auf die *4f-5d*-Übergänge (bzw. *vice versa*) der divalenten Eu²⁺-Ionen zurückzuführen. Die Anregung von Eu²⁺ kann sowohl über eine direkte Anregung des Eu²⁺-Ions als auch über den Antenneneffekt des Imidazolatligen erfolgen. Die intensivste An-

regungsbande mit $\lambda_{\max} = 355$ nm kann einer Kombination der $4f$ - $5d$ -Anregung des Eu^{2+} -Ion und der Anregung des Imidazolatligen zugeordnet werden, während die zweite Anregungsbande im niederenergetischen Bereich ($\lambda_{\max} = 430$ nm) ausschließlich den $4f$ - $5d$ -Übergängen von Eu^{2+} zugewiesen werden kann.

Da d -Orbitale im Gegensatz zu f -Orbitalen mit der chemischen Umgebung interagieren, also nicht energetisch abgeschirmt sind, ist im Emissionsspektrum eine breite Bande sichtbar, die auf den Übergang der $5d$ -Orbitale in das $4f$ -Niveau ${}^8F_{7/2}$ zurückzuführen ist. Das Maximum dieser breiten Emissionsbande zeigt eine starke Abhängigkeit von der chemischen Umgebung der Eu^{2+} -Ionen; so üben sowohl das Ligandenfeld als auch die Bindungsabstände zwischen Metallion und Ligand einen Einfluss auf die Lage der Emissionsbande aus. Bei kleineren Ln-Ligand-Abständen sinkt die Energie des emittierenden $5d$ -Orbitals ab, was in einer geringeren Energiedifferenz der am Emissionsprozess beteiligten Orbitale und somit in einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande resultiert. Daher wird die Emissionsbande von $\text{Eu}(\text{Im})_2$ im blaugrünen Spektralbereich ($\lambda_{\max} = 500$ nm) durch die Dotierung der Eu^{2+} -Ionen in das Netzwerk $\text{Ba}(\text{Im})_2$ und aufgrund der daraus resultierenden Änderungen der chemischen Umgebung der Ionen in den längerwelligen Spektralbereich verschoben. Die resultierende Emission von BaEuIm besitzt ein Maximum von 560 nm und liegt somit im gelben Wellenlängenbereich. Viele LEDs wie beispielsweise auf (Ga,In)N und einem weiteren Leuchtstoff basierende Dioden, können diesen Wellenlängenbereich nicht erreichen, weshalb dieser Spektralbereich auch als *Yellow Gap* bezeichnet wird.³⁸⁴⁻³⁸⁵ BaEuIm kann somit das *Yellow Gap* schließen und besitzt daher ein hohes Applikationspotential als Leuchtstoff.²⁷¹

Zur weiteren Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften der Imidazol-MOF-haltigen Kompositmaterialien wurden die Lumineszenzlebensdauern beider Systeme untersucht (s. Anhang 6.5.5). Diese besitzen ähnliche Werte und konnten beide mit einem bi-exponentiellen Zerfallsprozess mit $\tau_1 = 7.4$ μs und $\tau_2 = 8.4$ μs (**18**, $\lambda_{\text{Exc}} = 365$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 500$ nm) bzw. $\tau_1 = 3.2$ μs und $\tau_2 = 8.7$ μs (**19**, $\lambda_{\text{Exc}} = 365$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 560$ nm) beschrieben werden. Die gefundenen Lebensdauern sind somit deutlich kürzer als die Lebenszeiten von $4f$ - $4f$ -Übergängen die im Millisekundenbereich liegen können, was auf das Paritätsverbot von $4f$ - $4f$ -Übergängen zurückzuführen ist.^{225,358-359,377} Die Lebensdauern von literaturbekannten Eu^{2+} -haltigen Verbindungen liegen im Bereich von 0.3-8 μs und zeigen somit eine gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Lebenszeiten.³⁸⁶⁻³⁸⁷ Die Lebensdauern des Netzwerks $\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2$ ist mit 0.4 μs geringer

als die für die *BaEulm*-modifizierte Kompositpartikel (**19**) gefundenen Werte ($3.2 \mu\text{s}$),²⁷¹ weshalb ein Einfluss der Mikropartikel auf die resultierende Lumineszenzlebensdauer nicht ausgeschlossen werden kann.

Zur Bestätigung des superparamagnetischen Charakters der Kompositmaterialien **18** und **19** wurde die Magnetisierung der Substanzen in Abhängigkeit von der Feldstärke eines externen Magnetfelds gemessen (s. Abb. 4.11). Beide Systeme zeigen die für superparamagnetische Materialien charakteristische Magnetisierungskurve und keine magnetische Remanenz. Hierbei konnte eine Sättigungsmagnetisierung von 15.5 emu/g (**18**) bzw. 15.0 emu/g (**19**) detektiert werden, die somit ca. 50% der Sättigungsmagnetisierung der nicht-modifizierten Magnetitpartikel beträgt. Hierbei fällt auf, dass die Sättigungsmagnetisierung der mittels *Bipy*-MOFs funktionalisierten Komposite **13-17** mit Werten zwischen 5 emu/g und 10 emu/g deutlich geringer ist. Somit kann eine dünnere Schichtdicke der MOF-Hülle der imidazolatbasierten MOFs innerhalb der Kompositmaterialien vermutet werden, was eine höhere Magnetisierung zur Folge hätte. Dies steht in Einklang mit der PXRD-Analyse der Kompositmaterialien **18** und **19**, da hier im Gegensatz zur PXRD-Analyse von **13** und **14** der Hauptreflex der relativ amorphen Mikropartikel detektiert werden konnte.

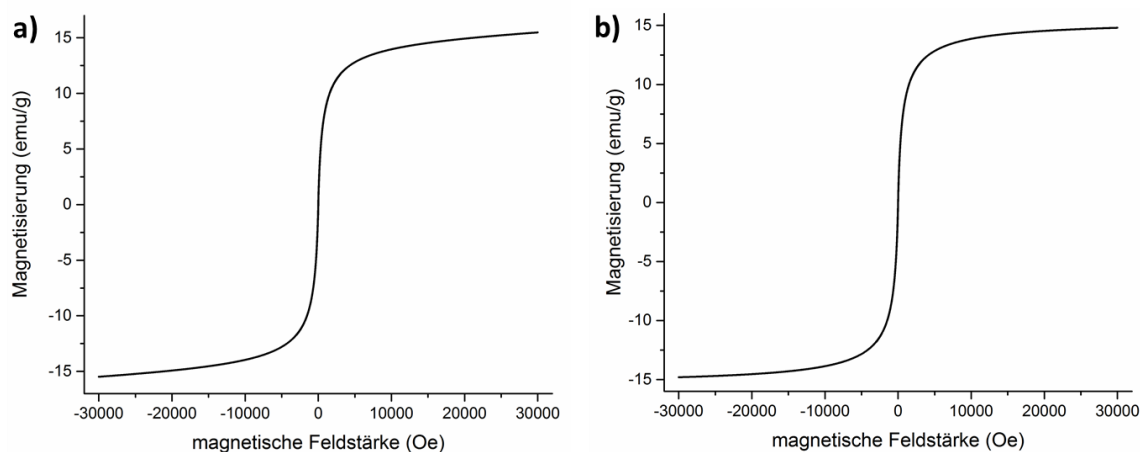


Abb. 4.11: Magnetisierungsmessungen der Kompositssysteme *Eulm*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**18**) (a) und *BaEulm*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**19**) (b).

Die IR-spektroskopische Untersuchungen der Kompositmaterialien **18** und **19** (s. Anhang 6.4.2) zeigt die für Imidazolate typischen C=C-, C=N- und C-H Streckschwingungen (1454 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} , 922 cm^{-1} , 771 cm^{-1}). Des Weiteren ist eine spitz zulaufende Schwingungsbande bei 1070 cm^{-1} sichtbar, die auf eine Überlappung der Si-O-Streckschwingung der Mikropartikel und der C-H-Deformationsschwingung des Ligan-

den zurückzuführen ist. Folglich kann somit die Anwesenheit der Mikropartikel sowie des MOFs in den Kompositen bestätigt werden.

Die CHN-Analyse der Kompositmaterialien deutet auf ein Mikropartikel:MOF-Verhältnis von 1:1 hin (s. Anhang 6.4.2), wobei mittels PXRD die Reflexe der Magnetitpartikel detektiert werden können (vgl. Abb. 4.9). Die *LnBipy*-modifizierte Materialien dagegen zeigen einen höheren Anteil des Mikropartikelkerns; so weist beispielsweise das *TbBipy*-modifizierte Komposit **14** ein Kern:Hülle-Verhältnis von 4:1 auf (vgl. Kapitel 4.1.1.2). Hierbei können trotz einem größeren Kernanteil keine Reflexe von Magnetit im entsprechenden Pulverdiffraktogramm detektiert werden.

Folglich stehen diese Befunde scheinbar im Widerspruch zueinander. Die Intensität der Reflexe innerhalb eines Pulverdiffraktogramms hängt allerdings nicht nur von der quantitativen Zusammensetzung der Probe ab, sondern ist von einer Vielzahl unterschiedlicher Faktoren abhängig. So tragen u. a. die Atompositionen, Atomtypen, Besetzungsfaktoren, Gitterparameter und Symmetrie der Zelle, Streueffekte, die Probendicke sowie die Textur der Probe zur detektierten Reflexintensität bei.³⁸⁸ Daher kann ein direkter Zusammenhang zwischen den relativen Reflexintensitäten und der Zusammensetzung der Kompositmaterialien nur bedingt hergestellt werden.

Um blau lumineszierende Kompositmaterialien, die auf $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ und imidazolhaltigen MOFs basieren, darzustellen, wurden die superparamagnetischen Mikropartikel mit dem Eu^{2+} -dotierten Netzwerk $\text{[Ca(Im)}_2\text{(ImH)}_2\text{]:0.05Eu}^{2+}$ sowie dem MOF $\text{[Ce(Im)}_3\text{ImH]}\cdot\text{ImH}$ umgesetzt. Beide Verbindungen weisen eine intensive Lumineszenz im blauen Wellenlängenbereich auf, die auf den $4f$ - $5d$ -Übergängen (bzw. *vice versa*) von Eu^{2+} bzw. Ce^{3+} basieren.^{91,370} Als Synthesemethoden wurden hierbei direkte Funktionalisierungen sowie *in-situ*-Funktionalisierungen ausgehend von Imidazol und den elementaren Metallen auf solvothermale Wege und in der Kugelmühle durchgeführt. Keine der genannten Methoden konnte zu einer erfolgreichen Modifizierung der Mikropartikel führen. Die Bulksubstanzen zeigten nach der Umsetzung keinerlei Lumineszenzeigenschaften und wiesen Anteile von Imidazol und den jeweiligen Selten-Erd-Metallen auf, die mittels PXRD detektiert werden konnten. Diese Befunde deuten auf eine Zersetzung des MOFs bzw. eine nicht erfolgte Umsetzung der MOF-Edukte unter den gegebenen Synthesebedingungen hin. Aufgrund der Instabilität der verwendeten MOFs wurden keine weiteren Modifizierungsversuche der Mikropartikel mit blau emittierenden MOFs durchgeführt.

Wie in diesem Kapitel gezeigt, konnten durch die Modifizierung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mittels $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ und $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ luminomagnetische Kompositsysteme, die in der Bildung von Core/Shell-Materialien mit einer MOF-haltigen Hülle resultieren, erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden. Im Gegensatz zu den auf $\mathbb{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ basierenden Kompositmaterialien **13-17** zeigen die imidazolathaltigen Systeme **18** und **19** eine breitbandige Lumineszenz, die auf den $4f-5d$ - bzw. $5d-4f$ -Übergängen von Eu^{2+} basiert und dadurch eine weitere Modifizierung der Partikel hinsichtlich ihrer Leuchtfarbe erlaubt. So können neben luminomagnetischen Systemen mit grüner (Tb^{3+}), roter (Eu^{3+}) und orangefarbener (Sm^{3+}) Lumineszenz Kompositmaterialien dargestellt werden, die eine intensive türkisfarbene (Eu^{2+}) sowie gelbe ($\text{Ba}^{2+}/\text{Eu}^{2+}$) Lumineszenz aufweisen. Somit eröffnet sich eine enorme Farbvielfalt der luminomagnetischen Kompositmaterialien durch Variation des lanthanidhaltigen MOFs, die weite Teile des sichtbaren Spektralbereichs mit Ausnahme des blauen Wellenlängenbereichs umfasst.

4.1.3 Mikrokomposite mit hoher Luft- und Feuchtigkeitsstabilität basierend auf $\mathbb{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*EuBDC*)

Das luft- und wasserstabile Kompositmaterial $\text{EuBDC}@Fe_3O_4/\text{SiO}_2$ (**20**) wurde durch direkte Funktionalisierung der Mikropartikel mit dem dreidimensionalen Netzwerk $\mathbb{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Aufgrund der Oxidations- und Hydrolysestabilität des MOFs wurde die Synthese ohne Schutzgasbedingungen durchgeführt. Die Darstellung von *EuBDC* erfolgte durch Reaktion von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ mit Na_2BDC auf solvothermale Weise in DMF/ H_2O bei $170\text{ }^\circ\text{C}$. Das durch Umsetzung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit *EuBDC* in DMF erhaltene Kompositpartikelsystem **20** vereint in Analogie zu den in den Kapiteln 4.1.1-2 beschriebenen Materialien die Lumineszenzeigenschaften des MOFs mit den magnetischen Eigenschaften der Mikropartikel im Rahmen eines Core/Shell-Systems. Um Gemeinsamkeiten und eventuelle Unterschiede zu den bisher analysierten luminomagnetischen Kompositsystemen **13-19** hinsichtlich seiner Eigenschaften zu analysieren und zur Bestätigung der Identität der Einzelkomponenten wurde $\text{EuBDC}@Fe_3O_4/\text{SiO}_2$ (**20**) mittels PXRD, Lumineszenzspektroskopie, Lebensdauermessungen, Magnetisierungsmessungen, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

4.1.3.1 Charakterisierung des Kompositsystem $\text{EuBDC}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**20**)

Werden die superparamagnetischen Magnetitpartikel zusammen mit dem carboxylatbasierten MOF $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in DMF umgesetzt, so lassen sich bei Analyse des Produktes mittels Pulverdiffraktometrie die Haupt- und Nebenreflexe des MOFs detektieren (s. Abb. 4.12). So können der intensive Hauptreflex bei $2\theta = 9.7^\circ$ sowie alle charakteristischen Nebenreflexe (z. B. $2\theta = 10.4^\circ, 15.9^\circ, 24.4^\circ$) im erhaltenen Kompositmaterial detektiert werden und bestätigen die Identität und Reinheit des verwendeten MOFs. Als zusätzlicher Reflex kann – wie schon bei den Kompositen **16**, **18** und **19** – der breite Hauptreflex der Magnetitpartikel bei $2\theta = 35.6^\circ$ detektiert werden. Dieser Befund lässt Rückschlüsse auf die Schichtdicke der MOF-Hülle zu, die folglich dünner ist als in den *Bipy*-MOF-modifizierten Kompositen **13** und **14**.

Im Vergleich mit dem reinen MOF *EuBDC* sind die Reflexe im Kompositmaterial **20** geringfügig breiter und zeigen an manchen 2θ -Winkeln wie im Bereich von 9 - 9.5° eine aus der höheren Reflexbreite resultierende schwächere Aufspaltung. Dies lässt auf eine niedrigere Partikelgröße und somit auf eine schwächere Kristallinität der MOF-Komponente im Kompositmaterial im Vergleich mit dem reinen, kristallinen *EuBDC*-MOF schließen.

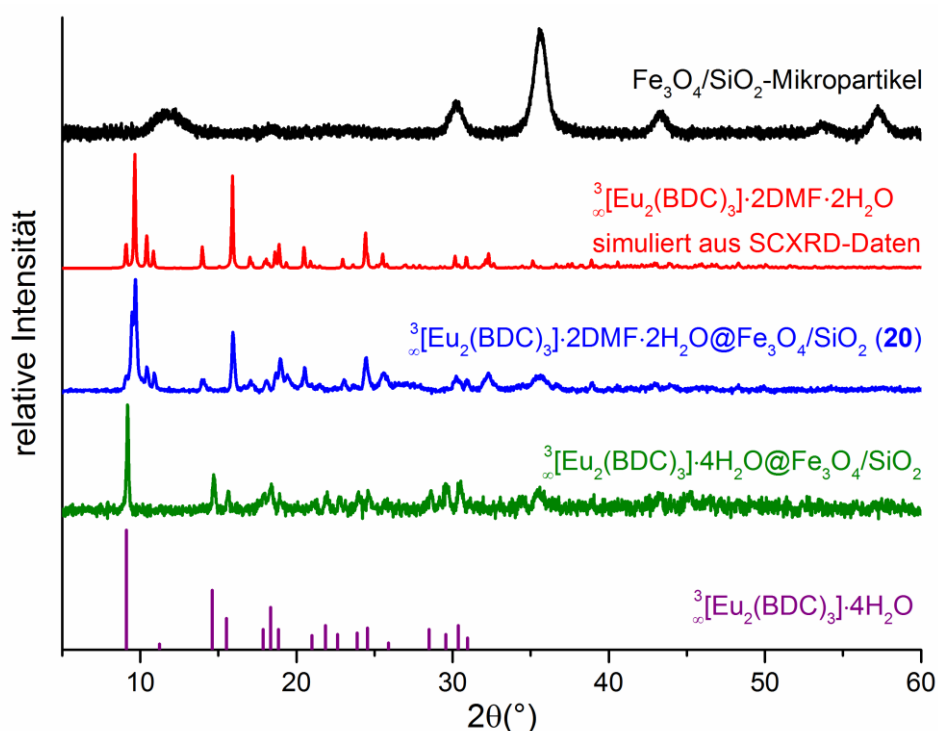


Abb. 4.12: PXR-Daten der Kompositsysteme $\text{EuBDC}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**20**) und $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}@Fe_3O_4/SiO_2$ im Vergleich mit Fe_3O_4/SiO_2 , $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Ein weiterer Syntheseversuch des Kompositmaterials **20** wurde durch Umsetzung der beiden Vorstufen $\text{3[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ in H_2O durchgeführt. Das bei Analyse mittels PXRD erhaltene Diffraktogramm zeigt keine Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm des verwendeten MOFs $\text{3[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$. Bei Abgleich der Pulverdaten mit literaturbekannten Verbindungen konnte eine Übereinstimmung der Reflexe des Kompositmaterials mit $\text{3[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot\text{4H}_2\text{O}$ festgestellt werden (s. Abb. 4.12).²⁷³ Folglich findet bei Durchführung der Mikropartikelfunktionalisierung in Wasser ein Austausch der in den Kavitäten des MOFs eingelagerten DMF-Moleküle durch H_2O statt, wodurch die Kristallstruktur des MOFs beeinflusst wird. Der Hauptreflex von $\text{3[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot\text{4H}_2\text{O}$ bei $2\theta = 9.2^\circ$ kann deutlich im resultierenden Kompositmaterial $\text{3[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot\text{4H}_2\text{O}@/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ detektiert werden. Des Weiteren tritt auch der Hauptreflex der Magnetitpartikel ($2\theta = 35.6^\circ$) in den MOF-modifizierten Partikeln auf. Allgemein besitzt das Komposit gegenüber **20** ein schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis und zeigt somit eine höhere Amorphie. Da die MOF-Gerüste beider Kompositmaterialien identisch sind, aber das mittels $\text{3[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ modifizierte Material eine intensivere Lumineszenz besitzt, wird die folgende Analytik zur Bestätigung des Kompositcharakters ausschließlich anhand des Systems *EuBDC*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**20**) durchgeführt.

In Abb. 4.13 sind die Photolumineszenzspektren sowie Fotografien des Komposits **20** bei Anregung mit UV-Licht und in Anwesenheit eines externen Magnetfelds gezeigt. Bei Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302 \text{ nm}$) zeigt das *EuBDC*-funktionalisierte Komposit **20** eine intensive rote Lumineszenz, die mit bloßem Auge deutlich sichtbar ist. Die Partikel lassen sich in einem flüssigen Medium (hier: DMF) dispergieren und bei Anlegen eines externen Magnetfelds sammeln, was den superparamagnetischen Charakter der Magnetitpartikel im Komposit bestätigt. Die konzentrierten Partikel leuchten weiterhin rot, während im überstehenden Lösungsmittel keine rote Lumineszenz beobachtet werden kann. Dies bestätigt eine Anbindung der Einzelkomponenten aneinander und somit den Kompositcharakter des dargestellten Materials.

Im Emissionsspektrum der Kompositpartikel sind die für Eu^{3+} typischen scharfbandigen Übergänge ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ beobachtbar, die über den Liganden Terephthalat in Form eines Antenneneffekts angeregt werden. Dieser ist durch eine breite Bande im Anregungsspektrum mit $\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$ identifizierbar. Die maximale Emissionsbande des Komposits tritt bei einer Wellenlänge von mit $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$ auf und kann dem Übergang

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ zugeordnet werden. Während im *EuBipy*-haltigen Kompositmaterial **13** der Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda = 700$ nm) die höchste Intensität aufweist, besitzt letzterer Übergang im *EuBDC*-haltigen Komposit **20** nur ca. 20% der Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs. Dieses Intensitätsverhältnis kann durch die zentrosymmetrische Koordinationssphäre der Eu^{3+} -Ionen begründet werden. Eine tiefergehende Erklärung zum Einfluss der Koordinationssphäre auf die Intensität $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs findet sich in Kapitel 3.2.1.1.

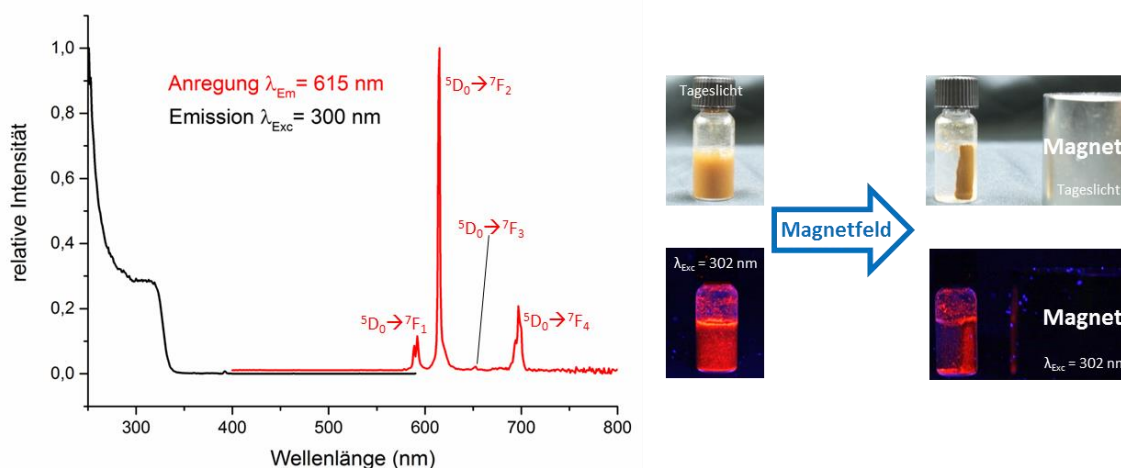


Abb. 4.13: Anregungs- und Emissionsspektrum sowie Fotografien des Kompositsystems *EuBDC*@ Fe_3O_4/SiO_2 (**20**) als Dispersion und unter Einfluss eines externen Magnetfelds bei Tageslicht und unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{exc} = 302$ nm).

Zur weiteren Charakterisierung der Lumineszenzeigenschaften von **20** wurden die Lumineszenzlebensdauern für den $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang des Komposits ($\lambda_{exc} = 300$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm) bestimmt (s. Anhang 6.5.5). Hier konnte ein Zerfallsprozess mit einer Lebenszeit von $\tau = 502.2$ μs kalkuliert werden, der mit den Lebensdauern bekannter Eu^{3+} -haltiger Koordinationspolymere übereinstimmt^{276,358-359,380} und kürzer ist als die im *Eu-Bipy*-modifizierten Komposit **13** erhaltene Lebensdauer von $\tau = 1.5$ ms.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde Komposit **20** mittels eines *VSMs* analysiert (s. Abb. 4.14). Hier bestätigt sich der superparamagnetische Charakter der Mikropartikel, der auch im resultierenden Kompositmaterial vorhanden ist und durch das Fehlen einer magnetischen Remanenz bewiesen werden kann. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt 15.5 emu/g und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Imidazolat-MOF-modifizierten Systeme **18** und **19**. Im Gegensatz zu der Sättigungsmagnetisierung der *LnBipy*-modifizierten Systeme **13** und **14**, die im Bereich 5-10 emu/g liegt, ist hier der magnetische Einfluss der Mikropartikel größer und lässt daher auf eine dünnere MOF-haltige Hülle im Core/Shell-Material schließen. Diese

Vermutung wird durch die Analyse mittels PXRD bestätigt, da im Pulverdiffraktogramm die Reflexe der Mikropartikel bei Kompositen mit dünnerer MOF-Schale detektiert werden können.

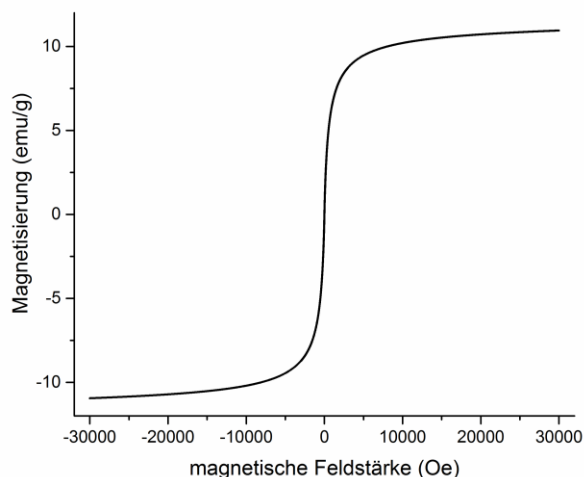


Abb. 4.14: Magnetisierungsmessung des Kompositensystems *EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂* (**20**).

IR-spektroskopische Untersuchungen als ergänzende Analytik bestätigen das Vorhandensein von *EuBDC* sowie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ im Komposit **20**, was durch die Si–O-Streckschwingung der Silicatmatrix der Partikel (1058 cm^{-1}), die breitbandige, symmetrische CO_2 -Streckschwingung (1381 cm^{-1}) sowie die C=O-Streckschwingung der Carboxylatgruppe (1643 cm^{-1}) und die C=C-Deformationsschwingung (1474 cm^{-1}) des aromatischen Systems sichtbar ist (s. Anhang 6.4.2).

Die CHN-Analyse des Komposits weist auf ein Kern:Hülle-Verhältnis von 2:1 hin und bestätigt den aufgrund der magnetischen Untersuchungen vermuteten höheren Anteil der Magnetitpartikel im Komposit (s. Anhang 6.4.2).

Mit der Synthese des Kompositmaterials *EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂* (**20**) konnte ein weiteres auf Magnetitmikropartikeln basierendes, luminomagnetisches Material synthetisiert werden, das im Unterschied zu den bisher vorgestellten Kompositen **13-19** eine hohe Oxidations- und Hydrolysestabilität aufweist. Während sich die bisher charakterisierten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -haltigen Komposite hauptsächlich bezüglich ihrer Lumineszenz unterscheiden, sind die Lumineszenzeigenschaften des terephthalathaltigen Materials **20** ebenfalls auf die $4f-4f$ -Übergänge von Eu^{3+} zurückzuführen und zeigen somit keinen signifikanten Unterschied der Chromatizität im Vergleich mit dem *EuBipy*-modifizierten Material **13**. Der prägnante Vorteil des carboxylatbasierten Materials liegt in einer deutlich leichteren Darstellung sowie Handhabung, die aus der hohen Luft- und Wasserstabilität des für die Modifizierung verwendeten MOFs sowie des Komposits resultieren. So kann im Ge-

gensatz zu den luftempfindlichen Kompositmaterialien **13-19** sowohl bei der Synthese als auch bei der weiteren Lagerung und Anwendung vollständig auf Inertbedingungen verzichtet werden, was beispielsweise die Anwendbarkeit des Materials in wasserhaltigen Lösungsmitteln ermöglicht.

4.1.4 Mikrokomposite mit zwei MOFs unterschiedlicher Chromatizität basierend auf $\text{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ (*LnBipy*, Ln = Eu, Tb) und $\text{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*EuBDC*)

Basierend auf den im sichtbaren Bereich lumineszierenden Kompositpartikeln *LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (Ln = Eu (**13**), Tb (**14**)) und *EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂* (**20**)) können Kompositsysteme synthetisiert werden, die mit zwei verschiedenen MOFs modifiziert sind. Werden bei solchen Systemen mit heterogener MOF-Hülle zwei MOFs mit unterschiedlichen und voneinander unabhängigen Lumineszenzprozessen (Eu³⁺ und Tb³⁺) gewählt, so sind Materialien zugänglich, die eine Einstellung der Chromatizität durch Variation der bei der Synthese verwendeten Stoffmengenverhältnisse der Einzelkomponenten gewährleisten. So konnten durch direkte Funktionalisierung der Magnetitpartikel mit zwei verschiedenen MOFs unter solvothermalen Bedingungen in Hexan (T = 90 °C) die Kompositsysteme *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) dargestellt und charakterisiert werden.³⁷¹

4.1.4.1 Charakterisierung der Kompositsysteme *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**)**

In Analogie zu allen in dieser Arbeit dargestellten, luminomagnetischen Kompositpartikeln, kombinieren die dargestellten Materialien die Eigenschaften aller Komponenten in Form eines Core/Shell-Materials, wobei der Kern von den superparamagnetischen Fe₃O₄/SiO₂-Partikeln gebildet wird. Die Hülle der Core/Shell-Systeme besteht aus jeweils einem rot emittierenden und einem grün emittierenden MOF, deren Lumineszenzprozesse aufgrund des Zwei-Komponenten-Charakters der Hülle unabhängig voneinander sind, da kein Energietransfer erfolgt. Hierbei zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten von heterogenen MOF-Systemen im Gegensatz zu MOF-Mischkristallen, bei denen zwei unterschiedliche lumineszierende Lanthanidionen in einem Wirtsgitter vorhanden sind. Bei letzteren kann ein Metall-Metall-Energietransfer (*MMCT*) zwischen beiden Lanthanidionen stattfinden, was eine veränderte Intensität der einzelnen Übergänge der Ionen zur Folge hat.^{106,214} In den heterogenen Komposit-

materialien **21** und **22** dagegen bleiben die einzelnen Übergänge unverändert und es resultiert ein additives Verhalten der Lumineszenzbanden beider Lanthanidzentren und somit eine konzentrationsabhängige Einstellung der Chromatizität, die zwischen dem roten und grünen Spektralbereich variiert werden kann. Das Verhältnis beider MOF-Komponenten wurde bei der Synthese so gewählt, dass die resultierende Chromatizität der Lumineszenz im gelben Spektralbereich liegt. Der Aufbau eines Core/Shell-Systems mit einer Eu^{3+} - und Tb^{3+} -haltigen, heterogenen MOF-Hülle sowie die Kombination der resultierenden Lumineszenzeigenschaften sind in Abb. 4.15 schematisch dargestellt.

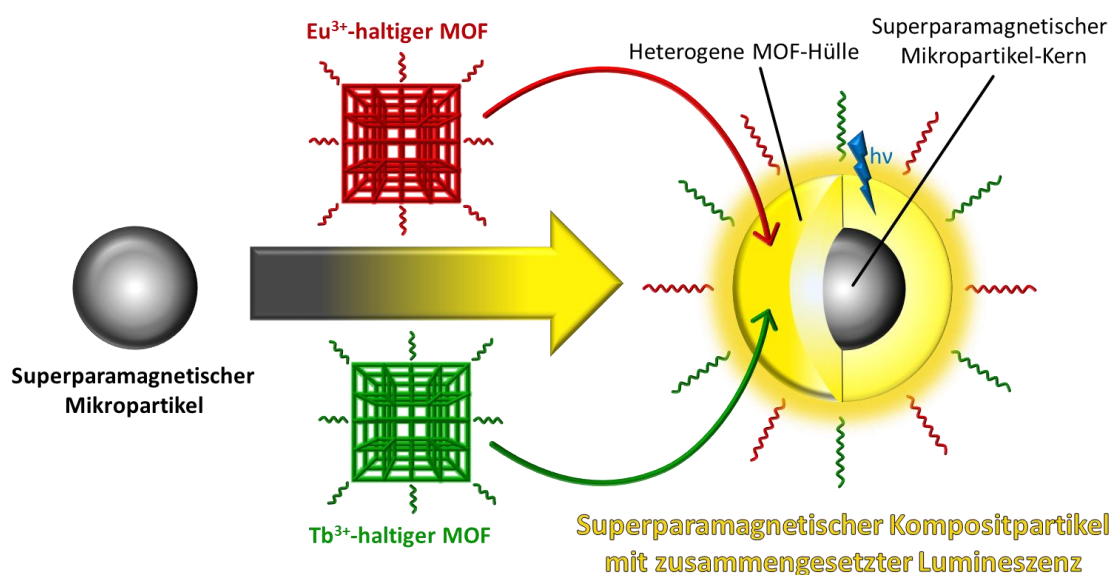


Abb. 4.15: Schematische Darstellung der Bildung eines mittels zwei MOFs funktionalisierten Core/Shell-Systems mit superparamagnetischem Kern und MOF-haltiger Hülle, die eine gelbe, auf Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Übergängen basierende Lumineszenz aufweist. Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁷¹.

Zur Charakterisierung der Systeme wurden verschiedene Analysemethoden verwendet, die Aufschluss über Zusammensetzung und Eigenschaften der Kompositmaterialien geben. So wurden die Identität der Einzelkomponenten mittels PXRD und IR-Spektroskopie bestätigt, während die Analyse mittels Photolumineszenzspektroskopie, Messungen der Lumineszenzlebensdauern und Ermittlung der Magnetisierung die Multifunktionalität des Kompositmaterials belegen. Zur Ermittlung der Verteilung beider MOF-Komponenten im Komposit und zur Bestätigung des Verhältnisses der Einzelkomponenten, wurden orts aufgelöste REM- und EDX-Messungen durchgeführt, die von Untersuchungen mittels Elementaranalyse ergänzt werden.

Durch Analyse mittels PXRD konnten die kristallinen Bestandteile der Kompositmaterialien detektiert und identifiziert werden (s. Abb. 4.16). Die Komposite $\text{EuBipy}, \text{TbBipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**21**) und $\text{EuBDC}, \text{TbBipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (**22**) zeigen alle

Reflexe der jeweiligen zur Funktionalisierung verwendeten MOFs sowie den schwachen Hauptreflex der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel bei $2\theta = 35.5^\circ$. Für beide Kompositmaterialien können keine zusätzlichen Reflexe detektiert werden, wodurch das Vorhandensein von Fremdphasen ausgeschlossen werden kann.

Das mittels zwei *Bipy*-MOFs funktionalisierte Kompositmaterial **21** zeigt die Reflexe der isotypen Verbindungen *EuBipy* und *TbBipy*, die durch den Hauptreflex bei $2\theta = 13.1^\circ$ sowie signifikante Nebenreflexe bei $2\theta = 8.0^\circ$, 8.6° und 16.1° identifiziert werden können. Im Vergleich mit der einzelnen Komponente *EuBipy* sind die Reflexe im Kompositmaterial breiter, was durch die verschiedenen Größen der Elementarzellen beider Bestandteile erklärt werden kann. Da die Kristallstruktur von *TbBipy* aufgrund des kleineren Ionenradius von Tb^{3+} auch eine kleinere Elementarzelle zur Folge hat, sind die Reflexpositionen leicht zu höheren 2θ -Winkeln verschoben, weshalb sich die Reflexe der Eu^{3+} und Tb^{3+} -haltigen, isotypen Verbindungen überlagern und somit eine größere Reflexbreite beobachtet werden kann.

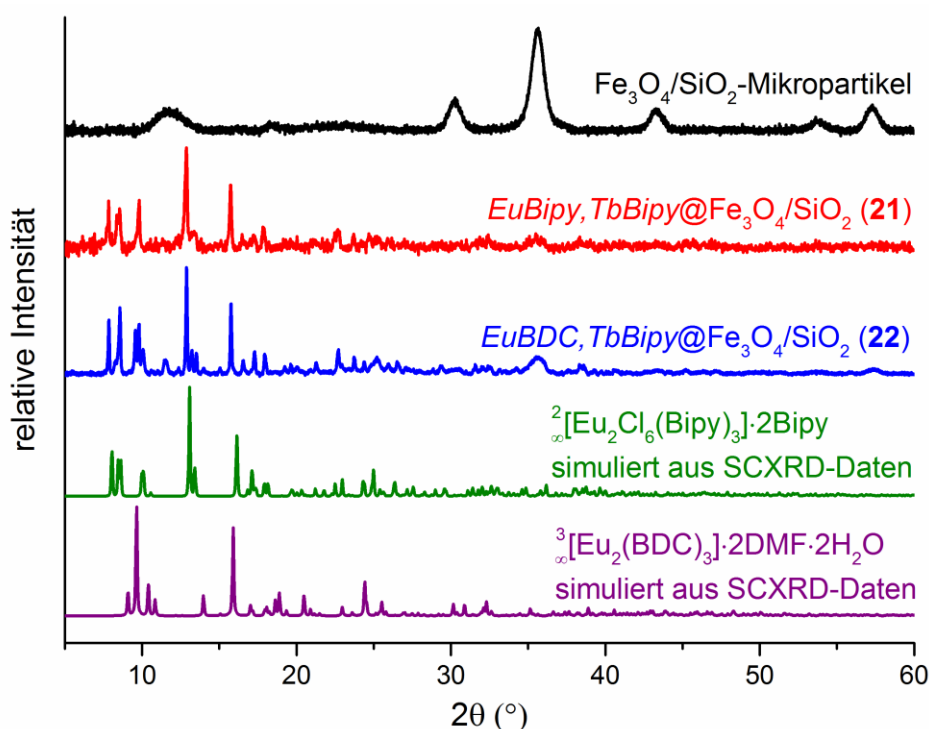


Abb. 4.16: PXRD-Untersuchungen der Kompositssysteme *EuBipy, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) im Vergleich mit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$, $2[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ und $3[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Das mit zwei strukturell unterschiedlichen MOFs funktionalisierte Komposit **22** zeigt neben den Reflexen von *TbBipy* auch die für *EuBDC* charakteristischen Reflexe. Letztere besitzen im Vergleich mit den Reflexen des Tb-haltigen MOFs eine geringere Intensität, was auf die unterschiedlichen Stoffmengen beider Komponenten bei der Synthese und

im resultierenden Kompositmaterial zurückgeführt werden kann. So wurde eine deutlich geringere Menge von *EuBDC* verwendet, um die gewünschte Verschiebung bzw. Einstellung der Chromatizität der Lumineszenz zu gewährleisten. Das terephthalathaltige MOF ist primär durch den Hauptreflex bei $2\theta = 9.6^\circ$ sowie signifikante Nebenreflexe bei $2\theta = 10.4^\circ$ und 10.9° identifizierbar. Alle restlichen Reflexe von *EuBDC* (z. B. $2\theta = 9.1^\circ$, 9.7° , 15.9°) besitzen ähnliche Positionen wie die Reflexe von *TbBipy* und werden folglich aufgrund des Intensitätsunterschiedes von letzteren überlagert.

Die mittels PXRD bestätigte Identität aller Komponenten der Komposite wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen (s. Anhang 6.5.6) untermauert. Das Vorhandensein der Mikropartikel kann durch die breitbandige Si–O-Streckschwingung bei 1050 cm^{-1} bestätigt werden, während die Liganden der MOFs durch die auftretenden C=C-, C=N- (*Bipy*) und C=O-Streckschwingungen (*BDC*) im Bereich von $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ repräsentiert werden. Die IR-Spektren von **21** und **22** zeigen eine gute Übereinstimmung des *Fingerprint*-Bereichs mit den Spektren der einzelnen MOFs und bestätigen somit in Einklang mit den Ergebnissen der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen die Identität und Reinheit der einzelnen Komponenten des zusammengesetzten Komposits.

Werden die Kompositmaterialien *EuBipy, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) in Hexan dispergiert und mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302\text{ nm}$) bestrahlt, so zeigen die resultierenden Dispersionen eine intensive gelbe Lumineszenz. Die Dispersionen werden bei Betrachtung mit dem Auge als homogen lumineszierend wahrgenommen und zeigen keine einzelnen rot oder grün lumineszierenden Bereiche. Wird von außen ein Magnetfeld angelegt, so lassen sich die Partikel aufkonzentrieren und behalten ihre gelbe Lumineszenz bei, während keine leuchtenden Partikel in der Dispersion verbleiben (s. Abb. 4.17). Somit kann analog zu der Argumentation in den Kapiteln 4.1.1-3 der Kompositcharakter der Systeme und die kombinierte Funktionalität der Materialien bestätigt werden.

Bei photolumineszenzspektroskopischer Untersuchung der Kompositmaterialien (s. Abb. 4.17) sind für beide Komposite die scharfbandigen Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1-4}$ von Eu^{3+} sowie $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ von Tb^{3+} in den Emissionsspektren sichtbar. Wie in den reinen MOFs kann die Anregung mittels eines Antenneneffekts für die Eu^{3+} - sowie die Tb^{3+} -zentrierten Emissionsprozesse durch die breiten Banden der MOF-Liganden in den Anregungsspektren beobachtet werden.

Bei Vergleich der Intensität der Eu^{3+} -Übergänge in den Kompositmaterialien **21** und **22** sind deutliche Unterschiede der einzelnen Banden sichtbar, die auf die unterschiedlichen Koordinationssphären in *EuBipy* und *EuBDC* zurückzuführen sind. So ist der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ der Eu^{3+} -Ionen symmetriebedingt in **21** dominant, während die zentrosymmetrische Koordinationssphäre von Eu^{3+} in **22** eine Intensitätssteigerung des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergangs zur Folge hat. Eine detailliertere Erklärung dieses Effekts erfolgte in Kapitel 3.2.1.1.

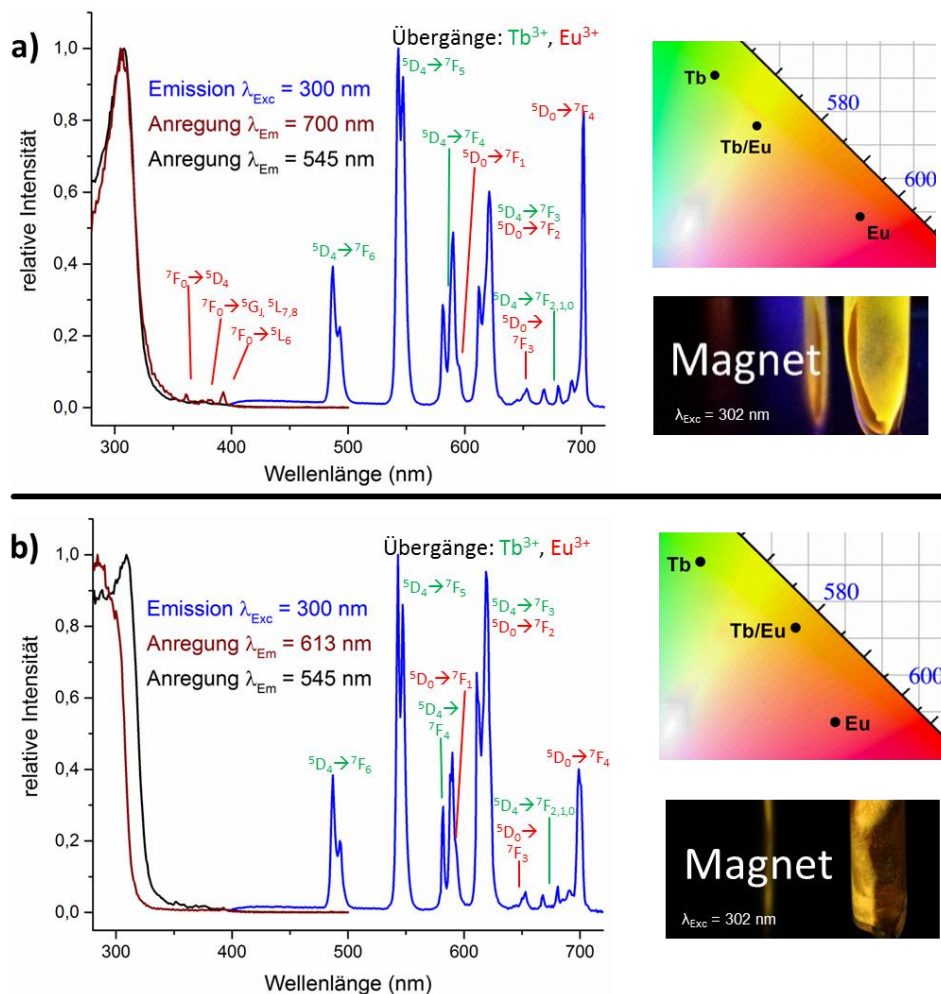


Abb. 4.17: Lumineszenzeigenschaften der Kompositssysteme *EuBipy, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) (a) und *EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) (b): Anregungs- und Emissionsspektren (links), zugehörige Farbpunkte im Vergleich mit der Chromatizität der als Edukte verwendeten MOFs (rechts oben) und Fotografien unter Einfluss eines externen Magnetfelds unter Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302 \text{ nm}$) (rechts unten). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁷¹.

Werden die resultierenden Chromatizitäten der Lumineszenz der Kompositmaterialien ermittelt, so ergeben sich Farbpunkte mit $x = 0.41$, $y = 0.48$ für **21** und $x = 0.48$, $y = 0.46$ für **22**, die zwischen dem roten und grünen Spektralbereich liegen und eine gelbe bzw. gelb-orangefarbene Chromatizität aufweisen. Da - wie in den Photolumineszenzspektren ersichtlich - die Lumineszenzprozesse der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Verbindungen unabhängig

voneinander sind, kann kein Energietransfer zwischen den verschiedenen Lumineszenzzentren stattfinden. Dies ermöglicht aufgrund des heterogenen Charakters des Komposits ein additives Verhalten der Lumineszenzbanden und der resultierenden Chromatizität durch Variation der Anteile der einzelnen lumineszierenden Komponenten.

Bei Komposit **21** wurde ein Verhältnis von *EuBipy:TbBipy* von 1:1 gewählt, während die Edukte *EuBDC* und *TbBipy* für die Synthese von **22** im Verhältnis 1:4 eingesetzt wurden. Diese Verhältnisse wurden verwendet, um eine ähnliche Intensität der intensivsten Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Übergänge und somit eine Lumineszenz im gelben Spektralbereich einzustellen. Für das Kompositsystem **22** musste ein höherer Anteil des Tb^{3+} -haltigen Luminophors gewählt werden, da *EuBDC* eine deutlich höhere Lumineszenzintensität als *TbBipy* aufweist.

Zur Bestimmung der Lumineszenzlebenszeiten wurden die Zerfallszeiten mittels eines bi-exponentiellen Fits angepasst (s. Anhang 6.5.6). Es konnten Lebenszeiten mit $\tau_1 = 1836 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 2591 \mu\text{s}$ für die Tb^{3+} -Emissionsbande ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$) sowie mit $\tau_1 = 1232 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 1693 \mu\text{s}$ für die Eu^{3+} -Emission ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 700 \text{ nm}$) in Komposit **21** ermittelt werden. Das *EuBDC*- und *TbBipy*-modifizierte Komposit **22** weist Zerfallsdauern von $\tau_1 = 1936 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 4084 \mu\text{s}$ für Tb^{3+} ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$) sowie von $\tau_1 = 1238 \mu\text{s}$ und $\tau_2 = 1773 \mu\text{s}$ für den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang des Eu^{3+} -Ions ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 613 \text{ nm}$) auf. Die Lebenszeiten befinden sich in den erwarteten Bereichen für Tb^{3+} - und Eu^{3+} -haltige Komplexe und Koordinationspolymere und bestätigen somit ebenfalls die Beteiligung der einzelnen Lanthanidzentren an den Lumineszenzprozessen.^{108,358,380,389}

Zur Überprüfung der Verteilung der einzelnen Komponenten in den Kompositmaterialien und somit zur Untersuchung der Homogenität bzw. Heterogenität der dargestellten Materialien wurden *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) mittels orts aufgelöster REM- und EDX-Messungen analysiert. In Abb. 4.18 sind REM-Aufnahmen beider Kompositmaterialien sowie die mittels EDX detektierte Verteilung der Elemente Fe, Si, Eu, Tb und Cl abgebildet.

Beide Kompositmaterialien weisen prinzipiell eine ähnliche Verteilung der Elemente auf. So können für beide Verbindungen Fe und Si als für den Kern repräsentative Elemente im kompletten Bereich der untersuchten Substanz detektiert werden. Hierbei zeigen sich deutlich sichtbare Unterschiede in der Konzentration beider Elemente, was

auf eine unterschiedliche Dicke der MOF-Hülle um den Mikropartikel-Kern herum zurückgeführt werden kann. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Elektronenstrahls kann dieser nicht vollständig die Partikel durchdringen und zeigt somit unterschiedlich starke Konzentrationen der Elemente des Kerns, obwohl der Kerndurchmesser der Partikel ähnlich sein kann. Des Weiteren kann auch eine unterschiedlich starke Aggregation der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Partikel die Ursache für die auftreten Konzentrationsunterschiede sein.

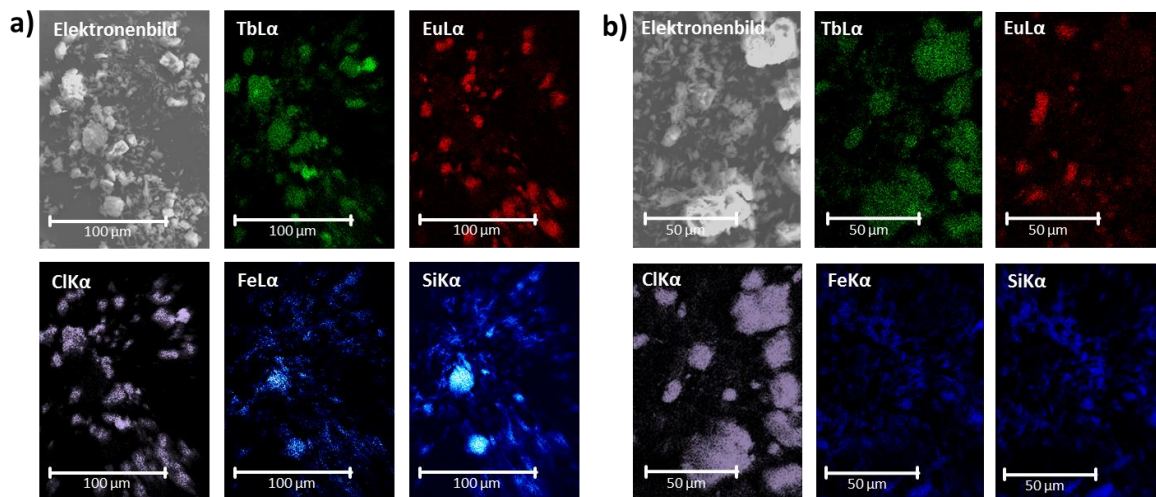


Abb. 4.18: REM-Bild sowie ortsaufgelöste EDX-Analyse der Kompositssysteme $\text{EuBipy, TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (21) (a) und $\text{EuBDC, TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (22) (b) für die Elemente Tb, Eu, Cl, Fe und Si.

Untersucht man die Verteilung der für die Komposithülle charakteristischen Elemente Eu und Tb, so ist sowohl für $\text{EuBipy, TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (21) als auch für $\text{EuBDC, TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (22) eine heterogene Verteilung beider Lanthanidionen sichtbar (s. Abb. 4.18). Sowohl Tb als auch Eu können zwar im nahezu kompletten Bereich der Komposite detektiert werden, zeigen in verschiedenen Bereichen aber sehr unterschiedliche Konzentrationen. So sind einige Partikel primär mit der Tb-haltigen Verbindung modifiziert während Eu nur in geringen Anteilen detektiert werden kann. Andere Partikel dagegen weisen einen deutlich größeren Eu-Anteil und geringe Tb-Konzentrationen auf. Folglich bildet sich eine heterogene MOF-Hülle mit wechselnden Konzentrationen der jeweiligen MOF-Komponenten um die Magnetitpartikel. Die Heterogenität der MOF-Hülle ist vermutlich auf den heterogenen Startzustand des Systems vor der Synthese sowie eine Aggregation der MOF-Kristallite, die auch durch Mörsern und Behandlung im Ultraschallbad nicht vollständig aufgehoben werden konnte, zurückzuführen. Schlussfolgernd untermauert die Analyse mittels EDX den Hybridcharakter des mittels zwei MOFs modifizierten Systems.

Mittels EDX-Analyse kann das Verhältnis Eu:Tb in Komposit **21** mit 1.2:1 bestimmt werden, während Komposit **22** ein Verhältnis von 4:1 aufweist (s. Anhang 6.5.6) Dieses Verhältnis stimmt annähernd mit den verwendeten Einwaagen überein und liefert die bei der Synthese erwartete Zusammensetzung der Kompositmaterialien. Allerdings können die EDX-Untersuchungen aufgrund des verwendeten Graphitprobenhalters keine absoluten Werte der Kompositzusammensetzung liefern.

Zur Ergänzung der EDX-Untersuchungen wurden die Kompositmaterialien **21** und **22** mittels Elementaranalyse charakterisiert (s. Anhang 6.4.2). Durch Bestimmung der C-, H- und N-Werte in Komposit **21** konnte ein Verhältnis $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2:\text{EuBipy}:\text{TbBipy}$ von 5:1:1 errechnet werden. Komposit **22** dagegen zeigt mit einem Verhältnis $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2:\text{EuBDC}:\text{TbBipy}$ von 13:1:4 einen etwas geringeren Anteil der Kernkomponente. Die ermittelten Werte decken sich mit den Befunden der EDX-Analyse und stimmen annähernd mit den bei der Synthese verwendeten Einwaagen überein. Geringfügige Unterschiede der Verhältnisse der Einzelkomponenten im Kompositmaterial im Vergleich mit der verwendeten Eduktmenge können durch eine unterschiedliche Affinität beider MOF-Komponenten zu den Mikropartikeln sowie durch das wiederholte Waschen der Partikel und die damit verbundene Entfernung von nicht fest gebundenem MOF erklärt werden.

Die superparamagnetischen Eigenschaften beider Kompositmaterialien konnten durch Bestimmung der Magnetisierung von **21** und **22** durch das Fehlen einer magnetischen Remanenz bestätigt werden (s. Abb. 4.19). Für die Sättigungsmagnetisierung konnten Werte von 8 emu/g für **21** und von 11 emu/g für **22** detektiert werden. Die Sättigungsmagnetisierung liegt somit in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Kompositmaterialien **13** (5.5 emu/g) und **14** (10 emu/g), die ebenfalls auf *Bipy*-haltigen MOFs basieren. Im Vergleich mit dem *EuBDC*-funktionalisierten Komposit **18**, das eine Sättigungsmagnetisierung von 15.5 emu/g besitzt (vgl. Abb. 4.14), ist die Sättigungsmagnetisierung des mittels *EuBDC* und *TbBipy* modifizierten Materials **22** geringer. Dies kann auf den mittels EDX und Elementaranalyse bestätigten höheren Anteil der Tb-Komponente, die im Vergleich mit *EuBDC* eine höhere Schichtdicke und somit eine stärkere Abschwächung der superparamagnetischen Eigenschaften der Mikropartikel zur Folge hat, zurückgeführt werden.

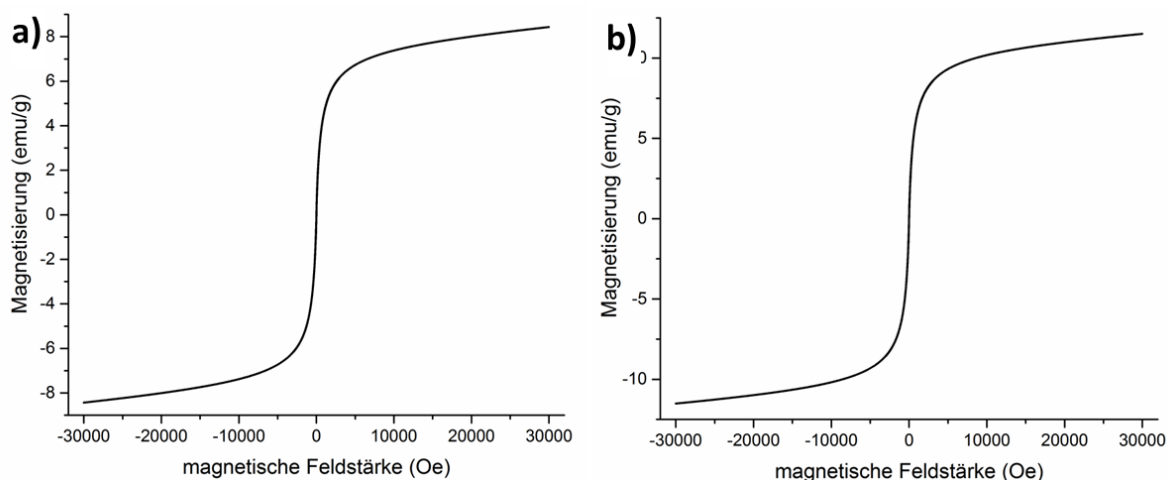


Abb. 4.19: Magnetisierungsmessungen der Kompositsysteme *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) (a) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) (b).

Die Magnetisierung der nicht modifizierten Partikel (30 emu/g) nimmt in Analogie zu den in den Kapiteln 4.1.1-3 gemachten Beobachtungen bei Modifizierung mittels einer MOF-Hülle ab, da diese nur eine sehr geringe magnetische Suszeptibilität besitzt und somit einen abschirmenden Einfluss auf die Magnetisierung des Kerns ausübt. Aufgrund des paramagnetischen Charakters von Tb kann in beiden Kompositmaterialien eine Kombination von superparamagnetischen und schwach paramagnetischen Eigenschaften beobachtet werden.

Innerhalb dieses Kapitels konnte gezeigt werden, dass durch Darstellung der Systeme *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) superparamagnetische Mikropartikel mit zwei verschiedenen MOFs simultan funktionalisiert werden können. Die resultierenden Kompositmaterialien besitzen eine duale Lumineszenz, die auf der Emission zwei verschiedener Ln³⁺-Ionen (Eu³⁺ und Tb³⁺) beruht, wobei die Lumineszenzzentren heterogen verteilt sind. Durch den Kompositcharakter des Systems sind beide Lumineszenzprozesse unabhängig voneinander und die Lumineszenzbanden verhalten sich additiv. Dies ermöglicht eine prinzipiell auch stufenlose, beliebige Regulation der resultierenden Chromatizität von Rot über Gelb nach Grün durch Variation der Stoffmengen der als Edukte verwendeten Komponenten.

Die duale Lumineszenz des Systems wird innerhalb der Kompositmaterialien mit den superparamagnetischen Eigenschaften der Magnetitpartikel kombiniert, wodurch das Lumineszenzsignal der Partikel durch magnetische Konzentration des Systems verstärkt werden kann. Des Weiteren lassen sich beide Systeme zur Detektion von Wasser in organischen Lösungsmitteln einsetzen, wobei das auf Bipy-MOFs basierende System **21** als *turn-off*-Sensor fungiert, während das BDC- und Bipy-MOF-haltige Komposit **22** als rati-

ometrischer und kolorimetrischer Sensor verwendet werden kann. Eine genaue Erläuterung des Sensorverhaltens beider Kompositmaterialien erfolgt in Kapitel 4.2.2.

4.2 Wassersensorik von luminomagnetischen Kompositsystemen

Im vorausgegangenen Kapitel 4.1 wurde die Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl von MOF@Mikropartikel-Systemen aufgezeigt, die aufgrund ihres Kompositcharakters die superparamagnetischen Eigenschaften von Magnetitpartikeln mit den Lumineszenzeigenschaften des entsprechenden MOFs vereinen. Aufgrund dieser Eigenschaftskombination soll im Folgenden die Anwendbarkeit einiger dieser Systeme als neuartige Wassersensoren ausführlich erläutert und diskutiert werden.

Verschiedene lumineszierende, lanthanidhaltige MOFs eignen sich zur Detektion von geringen Mengen an Wasser in organischen Lösungsmitteln, da ein Kontakt mit Wasser aufgrund der Oxophilie der Lanthanidionen zu einer Degradation des Netzwerks führt. Dadurch wird der Energieübertrag des Linkers auf die Ln^{3+} -Ionen unterbunden, was zu einer irreversiblen Auslöschung der Lumineszenz führt; das MOF fungiert somit als *turn-off*-Sensor.^{85,87,90-91,238} Abhängig von der zu detektierenden Menge des Analyten verliert nur ein gewisser prozentualer Anteil der MOF-Teilchen seine Lumineszenzeigenschaften, wodurch ein Zusammenhang zwischen Lumineszenzabnahme und vorhandener Wassermenge hergestellt werden kann. Das verbleibende Lumineszenzsignal kann nach dem Detektionsprozess mittels eines Photolumineszenzspektrometers ausgelesen werden und anhand des Intensitätsverlusts der Lumineszenz kann die exakte Menge der Wasserverunreinigung bestimmt werden, sofern diese im Erfassungsbereich des Sensors liegt.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kompositmaterialien vereinen die Sensorfähigkeit der verwendeten, wasserempfindlichen MOFs mit den superparamagnetischen Eigenschaften der Magnetitpartikel. Aufgrund des Superparamagnetismus der Partikel besitzen die Kompositmaterialien zunächst kein magnetisches Moment und lassen sich daher gleichmäßig in einem flüssigen Medium dispergieren ohne dabei miteinander in Wechselwirkung zu treten. Hierdurch wird eine homogene Verteilung des Sensors in dem zu untersuchenden Medium und somit ein vollständiger Kontakt zwischen Sensor und Analyt gewährleistet. Durch das Anlegen eines externen Magnetfelds lassen sich die Kompositpartikel, deren magnetischen Eigenschaften von Wasser unbeeinflusst bleiben,

aufkonzentrieren. Das Prinzip des hier vorgestellten Sensormechanismus ist in Abb. 4.20 schematisch dargestellt.

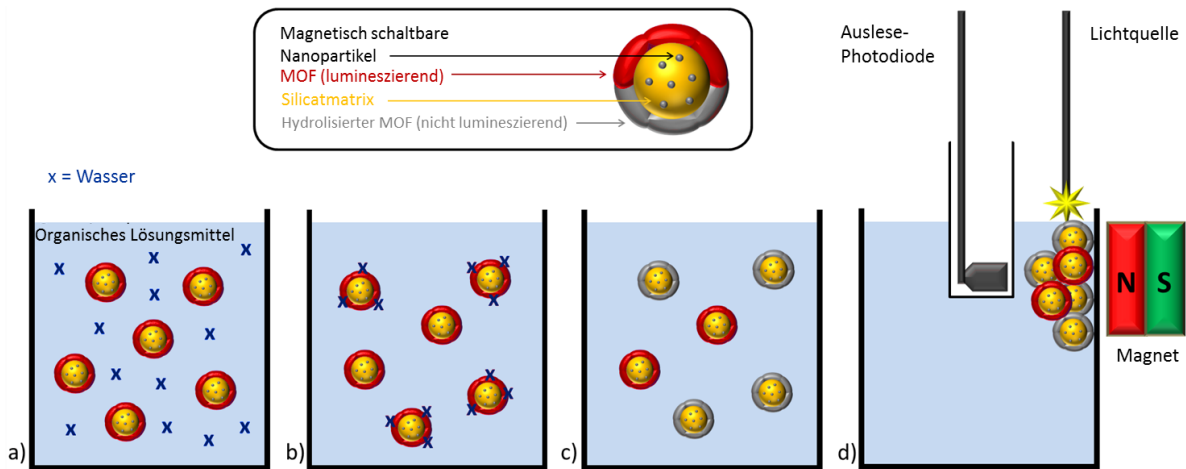


Abb. 4.20: Prinzip der Wasserdetektion von luminomagnetischen Kompositpartikeln: Dispersion der Partikel in einem H₂O-kontaminierten Lösungsmittel (a), Interaktion der Wassermoleküle mit der MOF-Hülle (b), teilweiser Verlust der Lumineszenzeigenschaften des Komposits (c) und magnetisches Sammeln sowie Detektion der Mikropartikel (d). Abbildung in Anlehnung an Referenz ²²⁵.

Das Anlegen eines externen Magnetfelds kann zum einen die saubere Entfernung des Sensors aus dem zu untersuchenden organischen Lösungsmittel zur Folge haben und bewirkt zum anderen eine Verstärkung des Lumineszenzsignals durch das Konzentrieren der Partikel in einem kleinen Bereich. Diese Signalverstärkung gewährleistet, dass das beschriebene Analytikverfahren mit kleinsten Mengen an Sensor, die in dispergierter Form ein nicht-detectierbares Lumineszenzsignal zur Folge hätten, auskommt. Des Weiteren wird durch dieses Vorgehen der Fehler bei der Bestimmung des Wassergehalts auf ein Minimum reduziert, da das Aufsammeln der Partikel eine Analyse anhand der vollständigen Menge des verwendeten Sensors ermöglicht.

Werden Kompositmaterialien verwendet, deren Lumineszenz im sichtbaren Bereich liegt, so lässt sich bei Anregung der Dispersion mit UV-Licht bereits mit dem bloßen Auge eine ungefähre Aussage über den Wassergehalt des Lösungsmittels treffen, noch bevor eine aufwendige Analyse unter Verwendung eines Spektrometers erfolgt. Im Vergleich zur Karl-Fischer-Titration, die sich als Standardmethode zur quantitativen Wasserbestimmung etabliert hat,²²³⁻²²⁴ zeigt die hier vorgestellte Methode eine ähnliche Sensitivität und besitzt einen ähnlich geringen experimentellen Aufwand. Die qualitative Bestimmung des Wassergehalts mit dem Auge ist sogar weder auf geschultes Personal noch auf stationäre Geräte angewiesen. Folglich vereint diese neuartige Detektionsmethode den Vorteil einer sehr hohen Mobilität mit einer vereinfachten Anwendbarkeit

sowie geringen Detektionslimits und stellt daher eine sinnvolle Alternative zur Karl-Fischer-Titration dar.

Zur Detektion von Wasser unter Verwendung eines luminomagnetischen Systems wurde in dieser Arbeit zunächst das Kompositmaterial $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) eingesetzt.²²⁵ Das wasserinstabile Netzwerk $\frac{2}{3}[Eu_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$ degradiert bei Kontakt mit Wasser und verliert somit seine Lumineszenzeigenschaften, die im sichtbaren Spektralbereich liegen. Somit sind alle Voraussetzungen des $EuBipy$ -modifizierten Kompositmaterials für eine sensitive Wasserdetektion, die außerdem schon in Form einer groben Abschätzung des Wassergehalts mit dem Auge erfolgen kann, erfüllt.

Zur Untersuchung der Sensoreigenschaften wurden die Kompositpartikel in einem Lösungsmittel mit zuvor exakt eingestellten Wasserkonzentrationen dispergiert, anschließend magnetisch abgetrennt und photolumineszenzspektroskopisch analysiert. Hierbei wurden die Messungen in vier unterschiedlichen Lösungsmitteln (Hexan, Toluol, THF und Acetonitril) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden zuvor unter Standardmethoden getrocknet und unter Inertgas-Atmosphäre über Molekularsiebe (4 Å) gelagert. Eine genauere Beschreibung der Trocknungsmethoden erfolgt in Anhang 6.3. Das Kompositmaterial $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) zeigte hierbei niedrige Detektionslimits (0.01% in Hexan, 0.03% in Toluol, 0.01% in THF, 0.005% in Acetonitril), die damit im Bereich der für die Karl-Fischer-Titration angegebenen Grenzwerte liegen.²²³⁻²²⁴

Aufbauend auf den Untersuchungen des monofunktionalisierten Systems **13** wurden die mittels zwei MOFs modifizierten Kompositmaterialien $EuBipy, TbBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**21**) und $EuBDC, TbBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**22**) ebenfalls auf ihre Anwendbarkeit als quantitative H_2O -Detektoren geprüft, wobei Hexan als Testsystem verwendet wurde.³⁷¹ Da die beiden bipyridinhaltigen MOFs in **21** eine ähnliche Wassersensitivität besitzen, kann auch das zweifach MOF-modifizierte System als superparamagnetischer *turn-off*-Sensor eingesetzt werden. Dieser Sensor besitzt dabei ähnliche Detektionslimits wie $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) und weist abgesehen von einer anderen Chromatizität keine signifikanten Unterschiede zum monofunktionalisierten Komposit **13** auf.

Das mittels $EuBDC$ und $TbBipy$ funktionalisierte Material **22** dagegen kombiniert zwei MOFs, die eine unterschiedliche Stabilität gegenüber Wasser und zudem eine unterschiedliche Chromatizität aufweisen. Als Resultat der schnelleren und konzentrationsabhängigen Degradation des $TbBipy$ -MOFs verglichen mit $EuBDC$, zeigt dieses System mit steigendem Wassergehalt eine Chromatizitätsverschiebung der Lumineszenz von

gelb nach rot. **22** lässt sich folglich als ratiometrischer Sensor mit niedrigen Detektionslimits (0.03%) verwenden. Gleichzeitig dient der Eu³⁺-haltige MOF als interner Standard und reduziert somit mögliche Fehler bei der Wasserbestimmung durch Material-Inhomogenitäten oder instrumentbedingte Fehler verglichen mit dem monofunktionalisierten System **13** auf ein Minimum.

4.2.1 *EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) als optischer *turn-off*-Sensor

Zur Untersuchung der Sensoreigenschaften von *EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) wurde eine definierte Menge (0.921 μmol, 2.00 mg) des Kompositsystems in 0.5 mL eines Lösungsmittels mit exakt eingestellten Konzentrationen an Wasser (0%, 0.1%, 0.7%, 1.4%, 2.9%, 10%) in einem Ultraschallbad dispergiert und anschließend magnetisch abgetrennt.²²⁵ Die prozentuale Angabe bezieht sich hierbei auf den Anteil von Wasser an der Gesamtstoffmenge des Lösungsmittels. Der komplette Prozess fand unter Inertatmosphäre in versiegelten Duran®-Glasampullen statt, um mögliche Reaktionen des Sensors mit Luftfeuchtigkeit oder -sauerstoff auszuschließen. Das Kompositmaterial wurde nach dieser Prozedur mittels eines Photolumineszenzspektrometers analysiert.

Um einen Vergleich der absoluten Lumineszenzintensitäten anstellen zu können, wurden für alle Versuche identische Einwaagen der Edukte sowie die gleiche Menge Lösungsmittel, die gleichen Behandlungs- und Dispersionszeiten sowie identische Geräteparameter des Photolumineszenzspektrometers wie Spaltbreite, Belichtungszeit und Schrittweite verwendet. Um das Sensorverhalten in verschiedenen Solventien zu analysieren, wurden jeweils Messreihen für vier Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität (Hexan, Toluol, THF und Acetonitril) durchgeführt.

Werden die MOF-modifizierte Kompositpartikel in Toluol und Hexan dispergiert und photolumineszenzspektroskopisch analysiert, so bleiben die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Banden der 4*f*-4*f*-Übergänge von Eu³⁺ unbeeinflusst (s. Abb. 21). So zeigt der Übergang ⁵D₀→⁷F₄ auch nach dem Dispergieren des Komposits in den unpolaren Lösungsmitteln eine deutlich höhere Intensität als der ⁵D₀→⁷F₂-Übergang. Diese Intensitätsverteilung, die auf die nicht-zentrosymmetrische Umgebung der Europiumionen zurückzuführen ist, kann so auch für das reine MOF $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ detektiert werden und bestätigt somit die Intaktheit der MOF-Hülle nach dem Sensorprozess in trockenen unpolaren Lösungsmitteln.

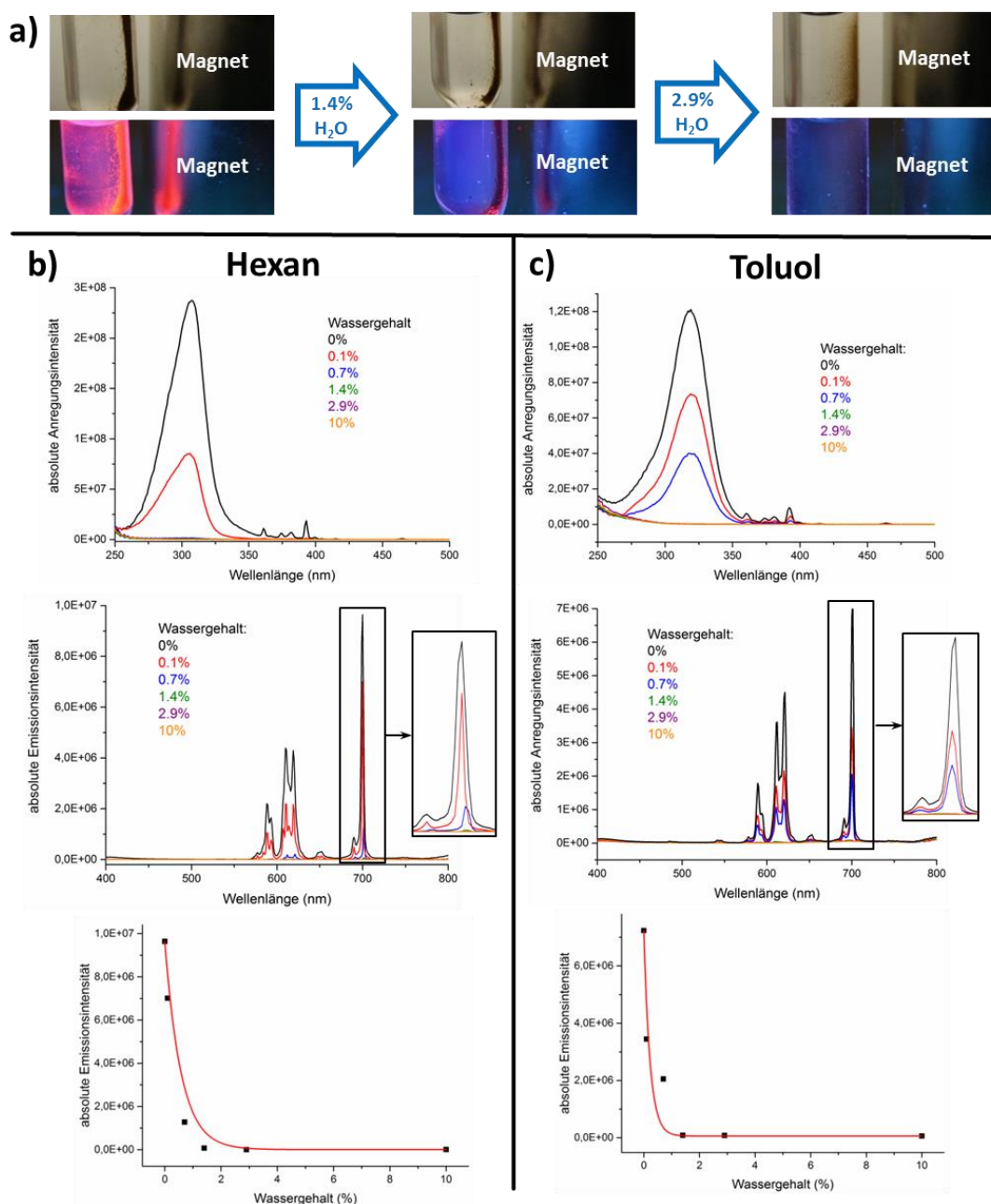


Abb. 4.21: Exemplarische Wasserdetektion mit $EuBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**): Fotografien unter Anwesenheit eines externen Magnetfeld und Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{Exc} = 302$ nm) in Hexan mit 0%, 1.4% und 2.9% Wassergehalt (a) sowie Anregungs- (oben), Emissionsspektren (Mitte) und Emissionsintensitäten für verschiedene definierte Wassergehälter (unten) in Hexan (b) und Toluol (c). Abbildung in Anlehnung an Referenz ²²⁵.

Bei Interaktion mit wasserkontaminiertem Hexan und Toluol kann bereits mit dem bloßen Auge eine deutliche Abnahme der roten Lumineszenz des MOFs mit steigendem Wassergehalt des Lösungsmittels beobachtet werden (s. Abb. 4.21a). Die zusätzlichen photolumineszenzspektroskopischen Untersuchungen verifizieren diese Beobachtung. Während des Sensorprozesses zeigt sich schon bei einem Wassergehalt von 0.1% in beiden Lösungsmitteln eine deutliche Intensitätsabnahme der Lumineszenz, die mit stei-

gender Wasserkonzentration kontinuierlich abnimmt und bei einem H₂O-Gehalt von 1.4% mit dem Auge fast nicht mehr zu beobachten ist. Bei einem Wassergehalt von 2.9% ist die Lumineszenz des MOFs vollständig ausgelöscht und selbst mit dem Spektrometer nicht mehr detektierbar.

Bei diesen Wasserkonzentrationen ist eine schwache blaue Lumineszenz erkennbar, die auf den Linker 4,4'-Bipyridin zurückzuführen ist. Dieser wird beim Degradationsprozess des MOFs und der damit verbundenen Koordination von H₂O an die oxophilen Eu³⁺-Zentren freigesetzt, wodurch ein Energieübertrag im Rahmen eines Antenneneffekts nicht mehr stattfinden kann und keine Eu³⁺-Emission mehr beobachtbar ist. Folglich tritt nur noch die blaue Lumineszenz des Liganden auf. Als Folge dieses Prozesses verschiebt sich die Chromatizität der Lumineszenz der Kompositpartikel mit steigendem Wassergehalt zusätzlich zur Intensitätsabnahme hypsochrom.

Für beide Lösungsmittel konnte eine ähnliche Lumineszenzabnahme in Abhängigkeit der Wasserkonzentration detektiert werden, die mit einer exponentiellen Funktion angepasst wurde (s. Abb. 4.21b,c). Der Intensitätsverlust der Lumineszenz des MOFs beginnt dabei in Toluol und Hexan ab einer ähnlichen Grenzkonzentration von H₂O. So betragen die mit einem Photolumineszenzspektrometer messbaren Detektionslimits für den Wasseranteil 0.01% (8 µg) in Hexan und 0.01% (7 µg) in Toluol. Das Detektionslimit der Karl-Fischer-Titration als etablierter Methode beträgt 10 µg und liegt daher in einer ähnlichen Größenordnung,²²³⁻²²⁴ weshalb sich das hier präsentierte Sensorsystem *Eu-Bipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) als Alternativmethode mit ähnlicher präziser Bestimmung der Wasserkonzentration einsetzen lässt.

Bei steigender Wasserkonzentration erfolgt bis 3% Wassergehalt die vollständige Auslöschung der Lumineszenz, weshalb sich in diesem Bereich anhand einer errechneten Kalibrierkurve der genaue Wassergehalt nach Determination der Lumineszenzintensität quantitativ bestimmen lässt. Hierbei ist der fortschreitende Verlust der Lumineszenzeigenschaften in Toluol geringfügig intensiver ausgeprägt. Beispielsweise reduziert sich die Intensität des ⁵D₀→⁷F₄-Übergangs nach Kontakt mit Hexan, das mit 0.1% Wasser verunreinigt ist, um 28%. Eine Steigerung des Wassergehalts auf 0.7% führt zu einer Intensitätsabnahme um 87% der Originalintensität. In Toluol dagegen liegt die Intensitätsabnahme bei 0.1% Wassergehalt bei 52% und ist damit höher als in Hexan, während 0.7% Wassergehalt in einer Lumineszenzabnahme um 72% resultieren

Das Detektionslimit, bei dem die Lumineszenz mit dem Auge als vollständig ausgelöscht wahrgenommen wird, wurde auf einen 98%igen Intensitätsverlust festgesetzt und entspricht einem Wassergehalt von 0.9% in Toluol und 2.3% in Hexan. Bei weiterer Steigerung des Wassergehalts auf 2.9% ist die Lumineszenz des MOFs in beiden Lösungsmitteln vollständig ausgelöscht und auch mit dem Spektrometer kaum noch messbar. So können in Hexan nur noch 0.7% und in Toluol 1.1% der Originalintensität des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergangs detektiert werden.

Bei der Durchführung der quantitativen Wasserdetektion anhand der ermittelten Kalibrierkurven können mehrere Fehlerquellen einen Einfluss auf das Messergebnis zur Folge haben, weshalb im Folgenden eine Fehlerbetrachtung des vorgestellten Sensorprozesses erfolgen soll.

Zunächst ist die vorgestellte Methode zur Wasserdetektion nur auf Lösungsmittel limitiert, die keine funktionellen Gruppen beinhalten, die ihrerseits zu einer Degradation des Netzwerks führen. So eignen sich die Kompositpartikel beispielsweise nicht zur Wasserdetektion in Alkoholen, da die OH-Gruppen des Lösungsmittels mit H_2O konkurrieren und somit das Messergebnis verfälschen können.

Die Präparation der zur Kalibrierung des Sensors verwendeten Lösungsmittel mit definiertem Wassergehalt kann ebenfalls fehlerbehaftet sein. So besitzen die zur Abmessung von Wasser und Lösungsmittel verwendeten Eppendorfpipetten bzw. Spritzen eine bestimmte Standardabweichung. Darüber hinaus besitzt Wasser mit unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan und Toluol nur eine begrenzte Mischbarkeit, weshalb trotz Dispergieren der H_2O -kontaminierten Lösungsmittels vor Kontakt mit dem Sensor unter Umständen keine homogene Verteilung der Wassermoleküle gewährleistet werden kann.

Neben dem Lösungsmittel ist der quantitative Sensorprozess von Wasser abhängig von der Masse der verwendeten Kompositpartikel bzw. des verwendeten MOFs. Diese kann durch den Wägefehler der verwendeten Waage oder durch ein unvollständiges Überführen des Komposits in das zu messende Lösungsmittel beeinträchtigt werden. Des Weiteren besitzt das Kompositmaterial keine einheitliche Partikelgröße, sondern unterschiedliche Schichtdicken der MOF-Hülle und somit eine unterschiedliche Zusammensetzung der einzelnen Partikel (vgl. Kapitel 4.1.1.2). Somit kann die Stoffmenge des verwendeten MOFs nicht exakt bestimmt, sondern nur über eine gemittelte Zusammensetzung der Core/Shell-Partikel errechnet werden.

Auch die magnetische Separation der Mikropartikel vom Lösungsmittel kann eventuell nicht sauber durchgeführt werden, da Rückstände des Kompositmaterials im verwendeten Glasgefäß verbleiben könnten. Weiterhin ist die Bestimmung der Lumineszenzintensität mittels eines Spektrometers ebenfalls fehlerbehaftet. Dies ist zum einen durch den internen Fehler des Spektrometers bedingt; zum anderen müsste sich für jeden Versuch die exakt gleiche Probenmenge des Komposits im Anregungsstrahl befinden, was praktisch schwer umzusetzen ist.

Viele der diskutierten Fehlerquellen haben einen Einfluss auf die Stoffmengen von *EuBDC* und H_2O und somit auf die detektierte Lumineszenzintensität, weshalb die in Abb. 4.21 gezeigten Kalibrierkurven folglich nur näherungsweise zur Bestimmung des Wassergehalts verwendet werden können. Trotz aller genannten Fehlerquellen konnte die potentielle Anwendbarkeit des Kompositmaterials **13** als qualitativer und quantitativer Wasserdetektor illustriert werden. Um die Genauigkeit der quantitativen Wasserbestimmung zu erhöhen und die genannten Fehler zu minimieren, müssten mehr Messpunkte für die Kalibrierkurven ermittelt werden. Die qualitative Bestimmung des Wassergehalts mit dem Auge ist dagegen deutlich weniger stark von den genannten Messfehlern abhängig als die quantitative Determination von H_2O .

Um einen Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf das Sensorverhalten von **13** zu untersuchen, wurde das Kompositmaterial innerhalb der Lösungsmittel THF und Acetonitril mit definierten Wassergehalten dispergiert, magnetisch separiert und photolumineszenzspektroskopisch analysiert (s. Abb. 4.22).

Bereits bei Kontakt des Sensors mit dem wasserfreien Lösungsmittel wird hier eine Intensitätsänderung der Eu^{3+} -Banden gegenüber dem reinen 2D-MOF beobachtet. So besitzt der Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ nach der Behandlung die größte Emissionsintensität, was auf eine Änderung der Koordinationssphäre um das Eu^{3+} -Ion in eine zentrosymmetrische Koordinationsumgebung hinweist.³⁵⁴ Diese strukturelle Änderung kann durch die Wechselwirkung der Lewis-basischen Lösungsmittel THF und Acetonitril mit den elektrophilen Lanthanidzentren erklärt werden. Die Lösungsmittel können über die Sauerstoff- und Stickstoff-Donorfunktionen an Eu^{3+} koordinieren und bilden somit Lösungsmitteladdukte mit dem lanthanidhaltigen Netzwerk. Die Kompositpartikel wurden nach dem Sensorprozess magnetisch abgetrennt und mittels PXRD untersucht. Hierbei konnten allerdings keine Reflexe, sondern nur ein amorpher Untergrund detektiert werden. Somit kann in diesem Zusammenhang keine Aussage getroffen werden, ob das 2D-MOF

während des Sensorprozesses intakt bleibt oder ob die Dimensionalität der Struktur verloren geht. Trotz der Interaktion der MOF-Hülle mit dem Lösungsmittel können die Kompositpartikel auch in polaren Lösungsmitteln als Wasserdetektor verwendet werden, da auch hier ein Auslöschen der Lumineszenz mit steigendem Wasserkontakt beobachtet werden kann.

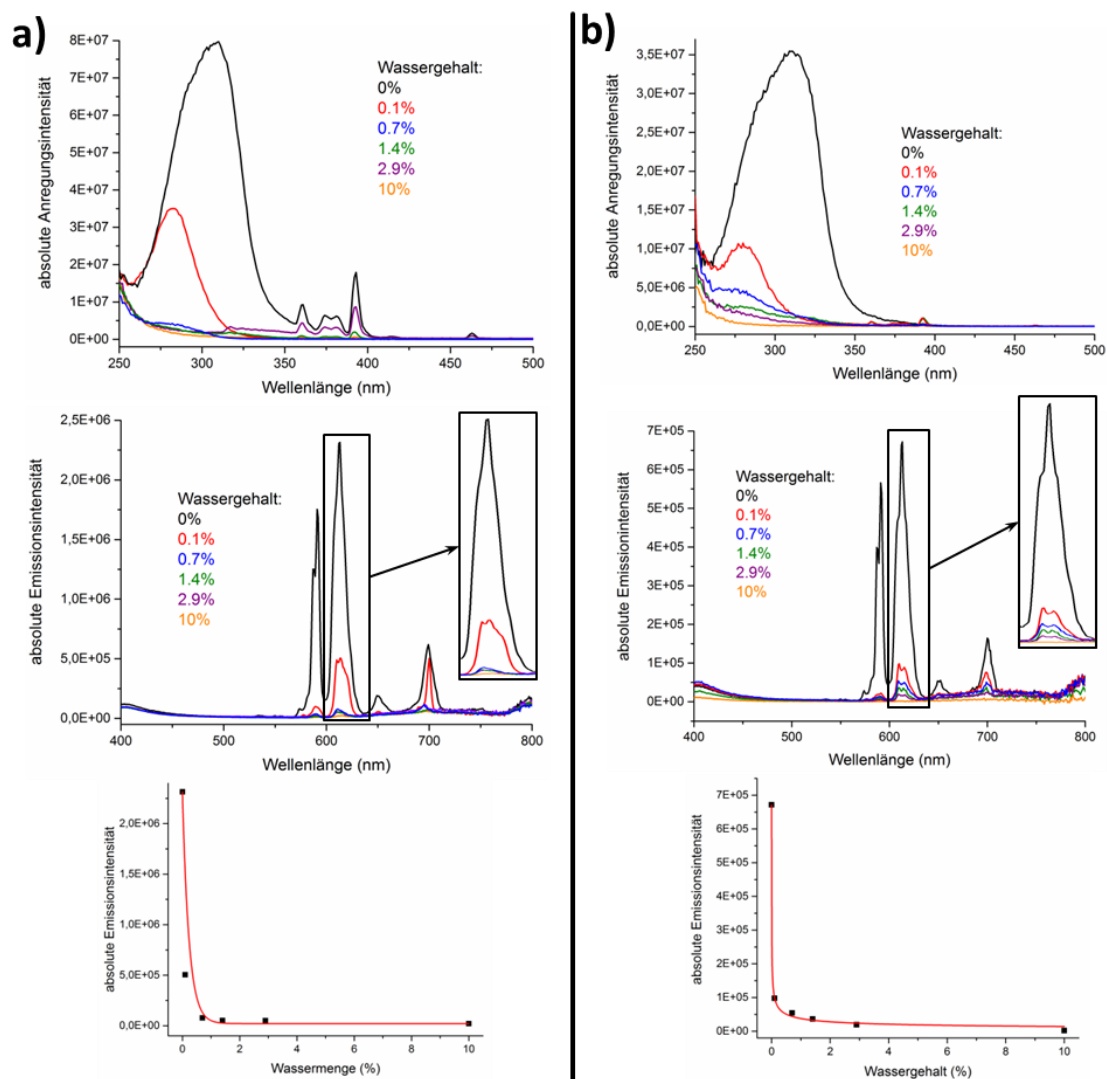


Abb. 4.22: Anregungs- (oben), Emissionsspektren (Mitte) und Emissionsintensitäten (unten) von *EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) für verschiedene definierte Wassergehälter in THF (a) und Acetonitril (b).

Bei Betrachtung der Lumineszenzabnahme in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration lassen sich in Acetonitril und THF im Vergleich mit Toluol und Hexan ähnliche Detektionslimits und ein ähnlicher Konzentrationsbereich, in dem der Auslöschungsprozess stattfindet, beobachten. Hierbei ist auffällig, dass der Lumineszenzverlust bei geringen Wassermengen (<0.2%) deutlich ausgeprägter ist als in unpolaren Lösungsmitteln. So nimmt die Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs, der in koordinierenden Lösungsmitteln am intensivsten ist, in THF bei 0.1% Wassergehalt um 79% ab, während 0.7% Wasser-

gehalt bereits zu einer Intensitätsverringerng um 97% führen. Ab einem H₂O-Gehalt von 1.4% sind nur noch 2% der Ausgangsintensität detektierbar, was mit dem Auge bereits nicht mehr wahrnehmbar ist.

Das Sensorverhalten in Acetonitril zeigt im Vergleich mit THF einen geringfügig stärkeren Lumineszenzverlust bei geringem Wassergehalt. So führen 0.1% H₂O zu einer Intensitätsreduktion um 85%; bei 0.7% Wassergehalt können noch 8% der ursprünglichen Intensität detektiert werden und bei 1.4% Wassergehalt nur noch 0.5%.

Das mit dem Auge wahrnehmbare Detektionslimit des H₂O-Anteils für einen vollständigen *turn-off*-Effekt des Sensors (Intensität < 2%) beträgt 1.0% in THF und 1.3% in Acetonitril. Für die Auswertung mit dem Photolumineszenzspektrometer konnten Detektionslimits von 0.01% (11 µg) in THF und von 0.005% (9 µg) in Acetonitril kalkuliert werden. Die beobachteten Detektionsgrenzen entsprechen somit den Detektionslimits in den untersuchten unpolaren Lösungsmitteln.

Bei Analyse der Sensoreigenschaften von *EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) in verschiedenen Lösungsmitteln ist erkennbar, dass das Ausmaß des Lumineszenz-*Quenchings* in einem geringen Konzentrationsbereich von H₂O mit steigender Polarität des Lösungsmittels zunimmt. So beträgt die Intensität des intensivsten *4f-4f*-Übergangs für 0.1% Wassergehalt in Bezug auf die Lumineszenzintensität in wasserfreiem Lösungsmittel 72% in Hexan, 48% in Toluol, 21% in THF und 15% in Acetonitril. Die Polarität der Lösungsmittel nimmt in der Reihenfolge Hexan<Toluol<THF<Acetonitril zu,³⁹⁰ weshalb sich ein Einfluss der Polarität auf den resultierenden Intensitätsverlust bei Kontakt mit Wasser vermuten lässt. Demzufolge würde eine höhere Polarität des Lösungsmittels eine verstärkende Wirkung auf das Auslöschung der Lumineszenz durch Wasserkontakt ausüben.

Trotz einer Interaktion koordinierender Lösungsmittel mit der MOF-Hülle des Komposits konnte die Anwendung des luminomagnetischen Systems *EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) als Sensor in vier verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität erfolgreich nachgewiesen und analysiert werden. Anhand einer kalkulierten Kalibrierkurve lässt sich der Wassergehalt in einem bestimmten Konzentrationsbereich von H₂O über die Detektion der Lumineszenzeigenschaften quantitativ bestimmen und weist dabei ähnliche Detektionslimits wie die Karl-Fischer-Titration auf. Zudem ist der experimentelle Aufwand der Wasserdetektion mit dem der Karl-Fischer-Methode vergleichbar. Das hier vorgestellte Kompositsystem besitzt darüber hinaus den signifikanten Vorteil einer qualitativen Abschätzung des Wassergehalts mit dem bloßen Auge, die ohne das Vorhan-

densein stationärer Geräte erfolgen kann. Die Kombination mit superparamagnetischen Eigenschaften ermöglicht des Weiteren eine Signalverstärkung sowie ein simples Entfernen des Sensors aus dem zu untersuchenden Medium. Der hier charakterisierte optische Sensor stellt somit eine vielseitige und sensitive Alternative zu stationären Methoden dar.

4.2.2 Kompositmaterialien mit zwei MOFs unterschiedlicher Chromatizität als Sensoren

Das Sensorverhalten der zweifach MOF-funktionalisierten Systeme *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) wurde untersucht, indem eine definierte Menge der jeweiligen Kompositmaterialien ($7.38 \cdot 10^{-7}$ mol, 3.00 mg für **21**; $3.00 \cdot 10^{-7}$ mol, 3.00 mg für **22**) in 0.5 mL Hexan mit definierten Mengen an Wasser (0.05%, 0.1%, 1.4%, 2.9%, 5% und 10% in Stoffmengenprozent) durch Behandlung in einem Ultraschallbad dispergiert wurde.³⁷¹ Die Partikel wurden anschließend magnetisch separiert und photolumineszenzspektroskopisch analysiert. Neben identischen Stoffmengen der Edukte und des Lösungsmittels sowie der gleichen Behandlungszeit wurden die Messungen bei identischen Geräteparametern durchgeführt. Alle Aktionen wurden unter Inertgasatmosphäre ausgeführt, um einen Einfluss von Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit auf die Lumineszenzeigenschaften der Komposite zu unterbinden.

Beide mittels zwei MOFs modifizierte Kompositsysteme **21** und **22** kombinieren zwei verschiedene, voneinander unabhängige Lumineszenzprozesse und zeigen somit ein additives Verhalten der einzelnen Lumineszenzbanden, wodurch eine aus beiden Prozessen resultierende, gelbe Mischfarbe der Chromatizität erhalten werden kann. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus der Kompositmaterialien und eine Charakterisierung ihrer Lumineszenzeigenschaften erfolgte bereits in Kapitel 4.1.4. Kompositsysteme mit zwei unterschiedlichen und unabhängigen Lumineszenzprozessen sind potentiell für die Applikation als ratiometrischer Sensor geeignet, sofern beide Prozesse eine unterschiedliche Änderung bei Kontakt mit einem bestimmten Analyten durchlaufen.

4.2.2.1 *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄ (21) als optischer turn-off-Sensor*

Das mittels zwei isotyper bipyridinhaltiger MOFs modifizierte System **21** zeigt sowohl für die Tb³⁺- als auch für die Eu³⁺-Emission eine Lumineszenzabnahme mit steigendem Wassergehalt, die bereits bei einer geringen H₂O-Konzentrationen von 0.05% beobachtet werden kann (s. Abb. 4.23a). Die Intensitätsabnahme in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration konnte dabei für beide Lumineszenzprozesse mit einer exponentiellen Funktion angepasst werden und zeigt sowohl für den ⁵D₀→⁷F₄-Übergang von Eu³⁺ als auch für den ⁵D₄→⁷F₅-Übergang von Tb³⁺ einen ähnlichen Verlauf des Zerfallsprozesses. So kann bei einem Wassergehalt von 0.05% eine Lumineszenzintensität von 59% (Eu³⁺) bzw. 62% (Tb³⁺) der Originalintensität detektiert werden; eine Steigerung des Wassergehalts auf 0.1% führt zu einem Abfall der Intensitäten auf 30% (Eu³⁺) und 25%(Tb³⁺). Eine weitere Erhöhung der Wasserkonzentration erniedrigt die Lumineszenzintensität des Eu³⁺-⁵D₀→⁷F₄-Übergangs auf 6%, während der Tb³⁺-⁵D₄→⁷F₅-Übergang 2% der Originalintensität aufweist. Eine weitere Steigerung des Wassergehalts führt für beide Prozesse zu einer asymptotischen Annäherung der Lumineszenzintensität an 0%.

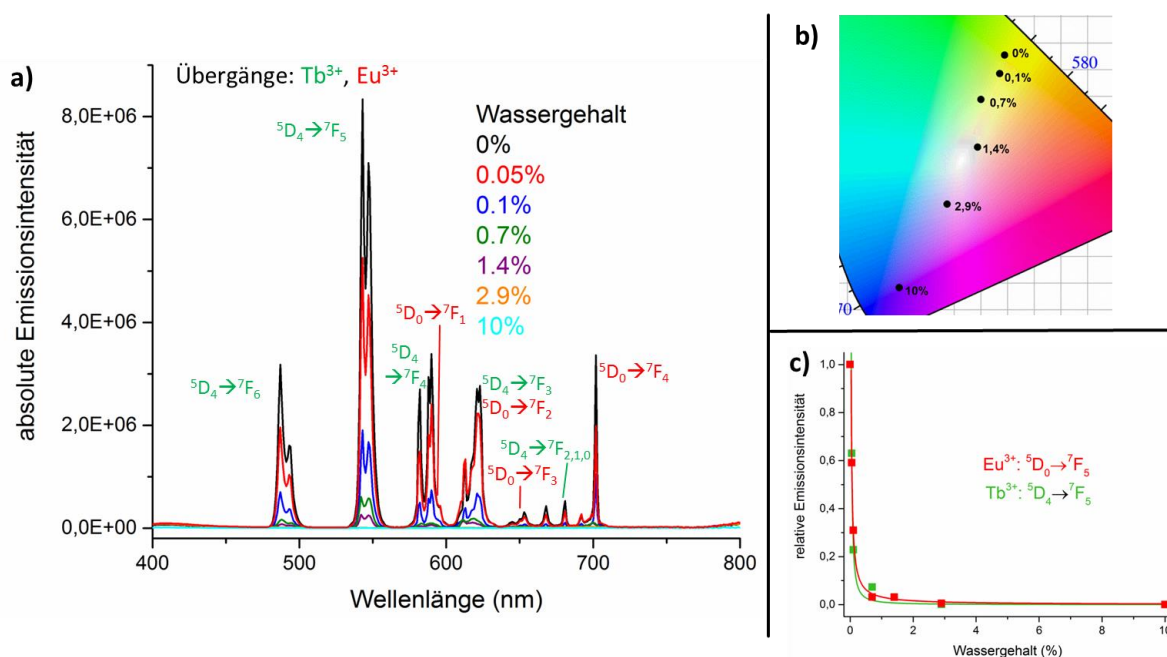


Abb. 4.23: Emissionsspektren (a), zugehörige Farbpunkte (b) und Emissionsintensitäten (b) von *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂ (21)* für verschiedene definierte Wassergehälter in Hexan. Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁷¹.

Die Intensitätsabnahme der roten Eu³⁺- und der grünen Tb³⁺-Lumineszenz unterscheidet sich hierbei nur minimal (s. Abb. 4.23c), weshalb keine merkliche Verschiebung der ursprünglich gelben Lumineszenz während des Sensorprozesses in den roten oder grünen Spektralbereich beobachtet werden kann. Da beide Prozesse einem ähnlichen Zer-

fallsgesetz unterliegen, wird das Spektrum bei steigendem Wassergehalt immer stärker von der Lumineszenz des freiwerden 4,4'-Bipyridin-Linkers dominiert, was eine hypsochrome Verschiebung der Lumineszenz mit steigendem Wassergehalt von Gelb über Weiß nach Blau zur Folge hat (s. Abb. 4.23b).

Die MOFs *EuBipy* und *TbBipy* weisen isotype Strukturen auf und beide Lanthanidzentren besitzen aufgrund der energetischen Abschirmung der 4f-Orbitale ein ähnliches chemisches Verhalten und somit auch eine ähnliche Oxophilie gegenüber Wasser. Folglich führt ein Kontakt der MOF-Hülle mit H₂O für beide Komponenten zu einer Degradation der MOFs unter Abspaltung von 4,4'-Bipyridin, wobei sich keine prägnanten Unterschiede hinsichtlich der Sensitivität gegenüber Wasser und der resultierenden Lumineszenzabnahme feststellen lassen. Das zweifach modifizierte Komposit **21** zeigt somit analog zum *EuBipy*-funktionalisierten Material **13** Applikationsmöglichkeiten als *turn-off*-Sensor, kann aber aufgrund des gleichen Verhaltens beider Lumineszenzprozesse bei Wasserkontakt nicht zu einer ratiometrischen Bestimmung der H₂O-Konzentration verwendet werden.

Gegenüber dem monofunktionalisierten Material **13** sind keine nennenswerten Vor- oder Nachteile des mittels zwei *Bipy*-MOFs modifizierten Komposits hinsichtlich Handhabung und Sensitivität vorhanden. Der Unterschied beider Materialien besteht lediglich in einer unterschiedlichen Chromatizität des Lumineszenzverlaufs bei unterschiedlichen Wasserkonzentrationen. Neben der bereits erläuterten Kombination der Lumineszenzeigenschaften mit Superparamagnetismus und der daraus resultierenden Vorteile wie der Nutzbarkeit von geringen Partikelmengen durch eine mögliche Signalverstärkung besitzt das Kompositmaterial **21** mit 20 µg (0.03%) ähnliche Detektionslimits und somit eine geringfügig niedrigere Empfindlichkeit wie das *EuBipy*-haltige Komposit **13** und wie die Karl-Fischer Titration (10 µg).²²³⁻²²⁴

4.2.2.2 *EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄* (22**) als ratiometrischer Sensor**

Während das Kompositmaterial **21** zwei isotype MOFs mit unterschiedlicher Chromatizität, aber einer ähnlichen Sensitivität gegenüber Wasser miteinander kombiniert, vereint das mittels *EuBDC* und *TbBipy* funktionalisierte Komposit **22** zwei MOFs mit unterschiedlicher Stabilität gegenüber Wasser und unterschiedlicher Chromatizität. Ein solches System erfüllt demnach die Voraussetzungen für die Applikation als ratiometrischer Sensor, weshalb **22**, wie oben beschrieben, ebenfalls quantitativ auf sein Detektionsverhalten gegenüber Hexan mit definierten Wasserkonzentrationen untersucht

wurde. Bei steigendem Wassergehalt zeigt sich eine bathochrome Verschiebung der Kompositlumineszenz, die schon mit bloßem Auge beobachtet werden kann (s. Abb. 4.24).

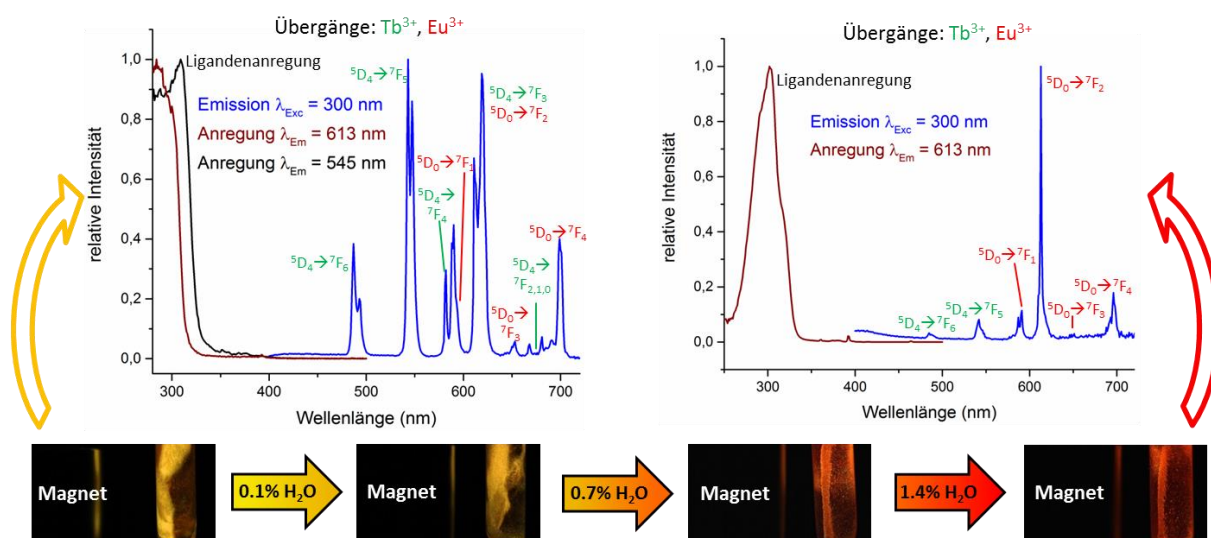


Abb. 4.24: Ratiometrische Wasserdetektion mit *EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) in Hexan mit verschiedenen Wassergehalten: Anregungs- und Emissionsspektren für 0% Wassergehalt (oben links) und 1.4% Wassergehalt (oben rechts) sowie Fotografien unter Anwesenheit eines externen Magnetfeld und Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302 \text{ nm}$) in Hexan mit 0%, 0.1%, 0.7% und 1.4% Wassergehalt (unten). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁷¹.

In wasserfreiem Hexan sind die dominanten Banden beider Lumineszenzprozesse ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ für Eu^{3+} , $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ für Tb^{3+}) ähnlich intensiv ausgeprägt, was eine gelbe Lumineszenz der superparamagnetischen Kompositpartikel bei Anregung mit UV-Licht zur Folge hat. Bei steigendem Wassergehalt wird die Tb^{3+} -Emission stärker ausgelöscht als die Lumineszenz des Eu^{3+} -haltigen MOFs, weshalb sich die Chromatizität der Lumineszenz über Orange (0.7% H_2O) nach Rot (1.4% H_2O) verschiebt. So besitzt die intensivste Tb^{3+} -Emissionsbande ($\lambda = 545 \text{ nm}$) bei einem Wassergehalt von 0% die 1.5fache Intensität des intensivsten Eu^{3+} -Übergangs ($\lambda = 612 \text{ nm}$), wodurch das Kompositmaterial eine gelbe Chromatizität aufweist. Bei 1.4% Wassergehalt beträgt die Intensität des Maximums der Tb^{3+} -Emission nur noch 8% der Intensität des Eu^{3+} -Übergangs und leistet einen nur sehr geringen Beitrag zur resultierenden Chromatizität, womit die Lumineszenz von der roten Eu^{3+} -Emission dominiert wird.

Im Gegensatz zum nicht-ratiometrischen System **21** zeigt sich im *EuBDC*- und *TbBipy*-modifizierten Komposit **22** ein unterschiedlicher Verlauf der Intensitätsabnahme für beide Lumineszenzprozesse, die jeweils mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden konnte (s. Abb. 4.25a,c). Die Lumineszenz des wassersensitiven MOFs *TbBipy*

wird deutlich stärker bei Wasserkontakt gequencht als die des wasserstabileren Netzwerks *EuBDC*. So verringert sich die Intensität des Übergangs ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Tb^{3+}) bei 0.5% Wassergehalt des Lösungsmittels auf 12% der ursprünglichen Intensität, während der Übergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ des Eu^{3+} -Kations noch 80% seiner Ausgangsintensität besitzt. Trotz der Stabilität des carboxylathaltigen MOFs kann folglich eine weniger intensive Lumineszenz von *EuBDC* mit steigender Wasserkonzentration detektiert werden, was auf den Austausch der interkalierten DMF-Moleküle durch H_2O zurückzuführen ist.

Bei Erhöhung des Wassergehalts auf 3% besitzt die Tb^{3+} -Emissionsbande (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) nur noch 1.8% ihrer ursprünglichen Intensität, während die Intensität der Eu^{3+} -Emission (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) auf 11.1% reduziert wird. Somit ergibt sich wasserkonzentrationsabhängig ein unterschiedliches Verhältnis der Lumineszenzintensitäten von Eu^{3+} und Tb^{3+} , was eine Veränderung der Chromatizität zur Folge hat.

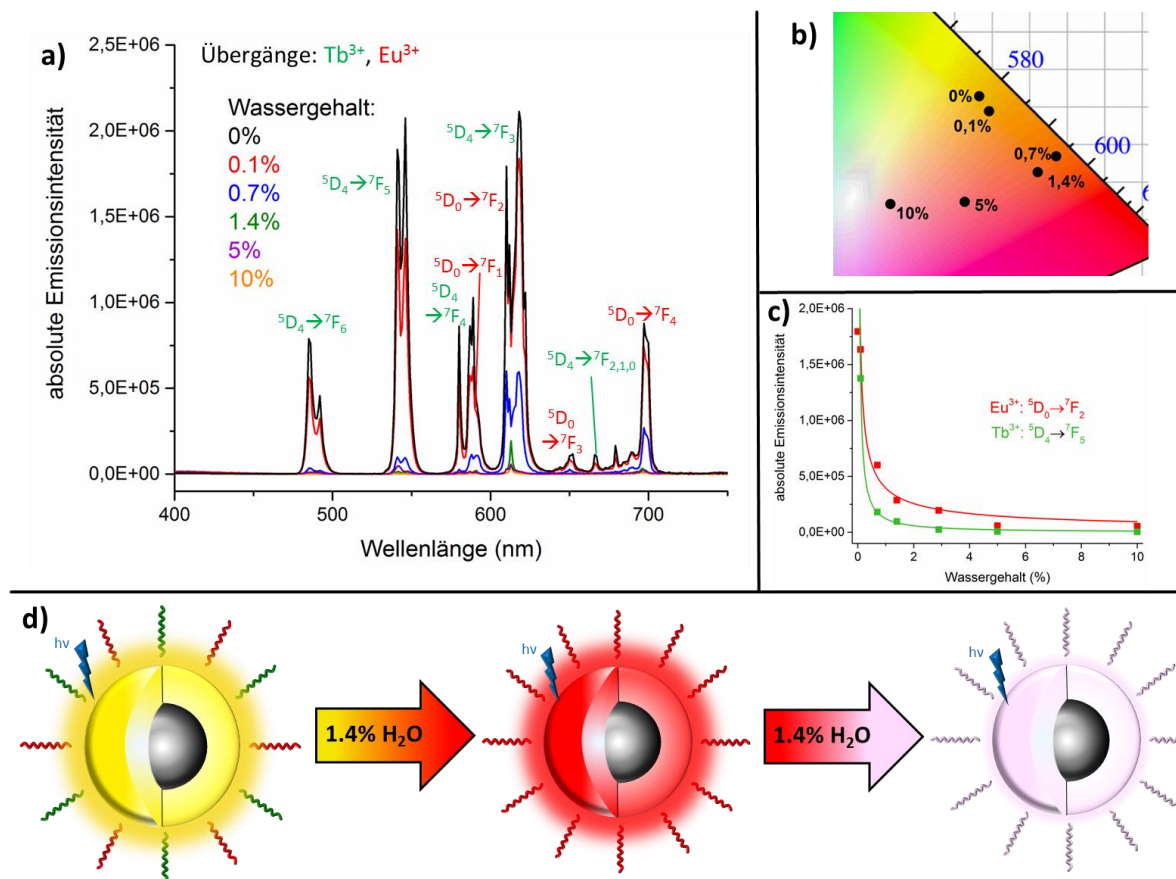


Abb. 4.25: Emissionsspektren (a), zugehörige Farbpunkte (b) und Emissionsintensitäten (c) von *EuBDC, TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (22) für verschiedene definierte Wassergehälter in Hexan sowie schematische Darstellung der Chromatizitätsverschiebung des Core/Shell-Systems (d). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁷¹.

Im CIE-Farbpunktdiagramm lässt sich der Verlauf der Chromatizität mit steigendem Wassergehalt in zwei verschiedene Bereiche unterteilen (s. Abb. 4.25b,d). Bis zu einem

Wassergehalt von 1.4% wird die Chromatizität mit steigender Wasserkonzentration bathochrom von gelb nach rot verschoben, was auf eine unterschiedliche starke Abnahme der Tb³⁺- und Eu³⁺-Banden zurückzuführen ist. Ab 1.4% H₂O-Gehalt ist die Tb³⁺-Lumineszenz annähernd vollständig ausgelöscht, sodass keine weitere Verschiebung der Chromatizität in den niederenergetischen Wellenlängenbereich mehr stattfindet. Eine weitere Erhöhung des Wassergehalts wiederum bewirkt eine hypsochrome Verschiebung der Lumineszenz durch allmähliches *Quenching* der roten Eu³⁺-Bande im Rahmen der MOF-Degradation und der zeitgleichen relativen Erhöhung der blauen Emission durch freigesetztes 4,4'-Bipy und DMF. Der Farbpunkt verschiebt sich hierbei vom roten Wellenlängenbereich in die Nähe des idealen Weißpunkts.

Die Bestimmung des Wassergehalts durch den Sensor **22** kann somit nicht nur anhand eines *turn-off*-Effekts, sondern auch anhand einer Verschiebung der Chromatizität, die sich durch das Intensitätsverhältnis zweier Lumineszenzprozesse ergibt, erfolgen. Das System besitzt somit Applikationsmöglichkeiten als kolorimetrischer und ratiometrischer Sensor. Die Detektionslimits liegen hierbei, ähnlich wie bei den zuvor diskutierten Systemen, bei 20 µg (0.03%) und der Sensor ist damit ähnlich sensibel wie die Karl-Fischer-Titration.²²³⁻²²⁴

Mit den zweifach MOF-modifizierten Kompositsystemen *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) konnten zwei neuartige Wasserdetektoren, die Lumineszenz und Superparamagnetismus miteinander vereinen, synthetisiert und charakterisiert werden. Das Bipy-MOF-haltige System **21** zeigt gegenüber dem monofunktionalisierten Kompositmaterial *EuBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**13**) außer einer anderen Chromatizität keine Unterschiede hinsichtlich seines Sensorverhaltens gegenüber H₂O. Durch Kombination zweier MOFs mit verschiedener Wasserstabilität in Komposit **22** dagegen konnte erfolgreich ein Sensor zur ratiometrischen Bestimmung des Wassergehalts dargestellt und charakterisiert werden. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt anhand von zwei Lumineszenzbanden, wodurch das System einen internen Standard besitzt. Hierdurch können die Auswirkungen potentieller Fehlerquellen wie die Inhomogenität der Probe oder Spektrometerfehler des Instruments auf das Messergebnis gegenüber einem intensitätsbasierten *turn-off*-Sensor minimiert werden.

Neben der ratiometrischen Determination des Wassergehalts vereint das System alle bereits diskutierten Vorteile der auf superparamagnetischen Kompositpartikeln basierenden Sensoren, wie eine hohe Mobilität, eine simple Anwendbarkeit und eine hohe

Sensitivität gegenüber H₂O miteinander. Die Empfindlichkeit der Sensoren liegt zudem in einer ähnlichen Größenordnung wie die der Karl-Fischer-Methode. Weiterhin ermöglichen die superparamagnetischen Eigenschaften des Komposits eine gleichmäßige Verteilung des Materials in einem flüssigen Medium sowie eine Verstärkung des Lumineszenzsignals bei Anlegen eines externen Magnetfelds, was die Verwendung von nur sehr geringen Sensormengen gewährleistet.

4.3 Optisch schaltbare Kompositmaterialien basierend auf Fe₃O₄/SiO₂-Mikrostäbchen und $\frac{2}{3}$ [Eu₂(BDC)₃]·2DMF·2H₂O

Die in Kapitel 4.1 charakterisierten luminomagnetischen Kompositssysteme demonstrieren die Eigenschaftsvariation eines Kompositmaterials in Abhängigkeit von den verwendeten Einzelkomponenten. So konnten die Core/Shell-Materialien **13-22** durch Variation der MOF-Hülle hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften, der daraus resultierenden Chromatizität, ihrer Stabilität gegenüber Wasser und Luft sowie in Bezug auf ihre Sensoreigenschaften angepasst werden (s. Kapitel 4.1.1-4). Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung der Eigenschaften der MOF@Mikropartikel-Komposite besteht in einer anisotropen Abänderung des superparamagnetischen Mikropartikelkerns. Während bei den bisher charakterisierten Systemen ausschließlich sphärische Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikel als Basis der Kompositmaterialien eingesetzt wurden, werden in diesem Kapitel stäbchenförmige Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikel zur Funktionalisierung mittels eines MOFs verwendet und beschrieben. Im Gegensatz zu sphärischen Partikeln können anisotrope Mikrostäbchen abhängig von ihrer Ausrichtung in einem externen Magnetfeld sichtbares Licht unterschiedlich stark reflektieren und somit eine weitere Eigenschaft innerhalb des resultierenden Kompositmaterials zugänglich machen.

Analog zu den luminomagnetischen Materialien **13-22** konnten die anisotropen Fe₃O₄/SiO₂-Partikel mit einem lumineszierenden MOF unter Bildung eines Kompositmaterials beschichtet werden. Hierbei fiel die Wahl auf das MOF $\frac{2}{3}$ [Eu₂(BDC)₃]·2DMF·2H₂O (*EuBDC*), das sich aufgrund seiner intensiven Lumineszenz im roten Spektralbereich und seiner hohen Stabilität gegenüber Luft und Wasser bestens als Testsystem zur Funktionalisierung der anisotropen Mikropartikel eignet. Die resultierenden Kompositmaterialien besitzen in Einklang mit den bisher diskutierten Kompositen die Charakteristika eines Core/Shell-Systems, bei dem die superparamagnetischen, stäbchenförmigen Partikel von einer Hülle des lumineszierenden MOFs umschlossen werden. Die re-

sultierenden Materialien behalten trotz der Beschichtung die anisotropen Eigenschaften der Mikrostäbchen bei und verlieren bei hinreichend dünner MOF-Schicht folglich auch die Eigenschaft der Lichtreflexion in Abhängigkeit von der jeweiligen Ausrichtung in einem Magnetfeld nicht.

Durch die Beschichtung werden neue Materialien geschaffen, die die anisotropen Reflexions-Eigenschaften der Mikropartikel mit den isotropen Lumineszenzeigenschaften der MOF-Hülle kombinieren (s. Abb. 4.26).³⁹¹ Durch die Wahl der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts kann innerhalb des Kompositmaterials zwischen isotropen und anisotropen Eigenschaften reversibel geschaltet werden. So wird bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$) die isotrope Lumineszenz des Eu^{3+} -haltigen MOFs angeregt, während bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht die Reflexion der anisotropen Stäbchen in Abhängigkeit der Richtung eines äußeren Magnetfelds zugänglich gemacht werden kann. Wird zur Anregung Licht verwendet, das sich aus der Anregungswellenlänge der MOF-Hülle und Wellenlängen aus dem sichtbaren Spektralbereich zusammensetzt, so können beide Eigenschaften des Core/Shell-Systems simultan aktiviert und einschließlich einer stufenlosen Durchstimbarkeit genutzt werden.

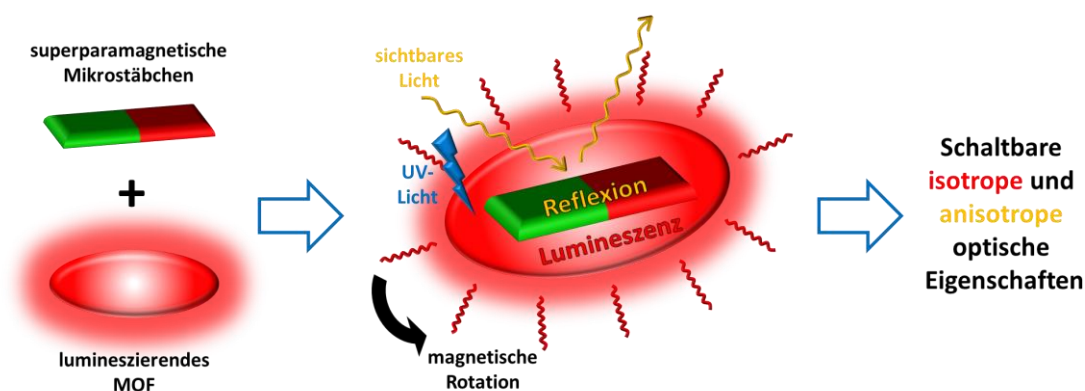


Abb. 4.26: Schematische Darstellung der Bildung eines Core/Shell-Systems mit schaltbaren isotrop-anisotropen Eigenschaften mit reflektierendem superparamagnetischem Kern und lumineszierender MOF-haltiger Hülle. Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁹¹.

Hinsichtlich ihrer stufenlosen Durchstimbarkeit zeigen die $\text{EuBDC@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen (**23**) Gemeinsamkeiten mit den EuBDC -modifizierten, lumineszierenden Nanopartikeln **11** und **12**. Während bei letzteren Systemen durch Variation der Anregungswellenlänge zwischen verschiedenen Lumineszenzprozessen gewechselt werden kann, wird das Prinzip der Schaltbarkeit in Komposit **23** durch die Addition der Reflexionseigenschaften erweitert. Solche schaltbaren Systeme werden als *Smart Materials* bezeichnet und finden beispielsweise in Displays oder als Sensoren eine Anwen-

dung.²⁴⁶⁻²⁴⁹ Die luminomagnetischen und anisotrop-isotrop schaltbaren Komposit-Mikrostäbchen besitzen potentielle Applikationsmöglichkeiten als optischer Kompass oder als magnetisch schaltbare, optische Blenden.

Die dargestellten Kompositpartikel wurden mittels verschiedener Analysemethoden wie PXRD, Photolumineszenzspektroskopie, REM/EDX, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Zur Beschreibung der verschiedenen optischen Eigenschaften wurden sowohl die Lumineszenzeigenschaften der MOF-Komponente als auch die Reflexion des eingestrahnten Lichts untersucht.³⁹¹

4.3.1 Charakterisierung der Fe₃O₄/SiO₂-Mikrostäbchen

Für die Herstellung des anisotrop-isotrop schaltbaren Kompositmaterials **23** wurden superparamagnetische Fe₃O₄/SiO₂-Mikrostäbchen verwendet, deren Synthese und Eigenschaften im Folgenden erläutert werden sollen. Die Darstellung der anisotropen Partikel erfolgte im Rahmen einer Kooperation mit Dr. Karl Mandel und Prof. Dr. Gerhard Sextl (Fraunhofer ISC Würzburg) durch Tim Granath. Ähnlich zur Synthese der sphärischen Magnetitmikropartikel¹⁷⁷⁻¹⁷⁸ lassen sich die anisotropen Partikel durch die Umsetzung eines Fe₃O₄-Sols mit Tetraethylorthosilicat in einem Cyclohexan/Aceton-Gemisch als Dispersionsmedium darstellen.³⁹¹

Zur Generierung der Stäbchenform und der damit verbundenen anisotropen Eigenschaften wird bei der Herstellung der Mikropartikel ein äußeres Magnetfeld angelegt, was zur Bildung von Nanopartikelketten anstelle sphärischer Partikel führt. Die so gebildeten Ketten wiederum fügen sich im weiteren Syntheseverlauf zu den stäbchenförmigen Superstrukturen zusammen.

Der Grad der Anisotropie ist hierbei abhängig von der Distanz zwischen dem Magnetfeld und dem Reaktionsgemisch während der Synthese und somit von der daraus resultierenden magnetischen Feldstärke. Hierbei resultiert eine größere Entfernung des externen Magneten in einer Abschwächung des Magnetfelds. Abb. 4.27 zeigt verschiedene REM-Aufnahmen der Mikropartikel, die den sukzessiven Verlust des anisotropen Charakters bei steigender Entfernung zwischen Magnetfeld und Reaktionsansatz verdeutlichen. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikel wurden bei einer Feldstärke von ca. 125 mT, die die größtmögliche Anisotropie der Stäbchen gewährleistet (s. Abb. 4.27a), synthetisiert und besitzen wie ihre sphärischen Analoga superparamagnetische Eigenschaften mit einer Sättigungsmagnetisierung von ca. 40 emu/g.³⁹¹

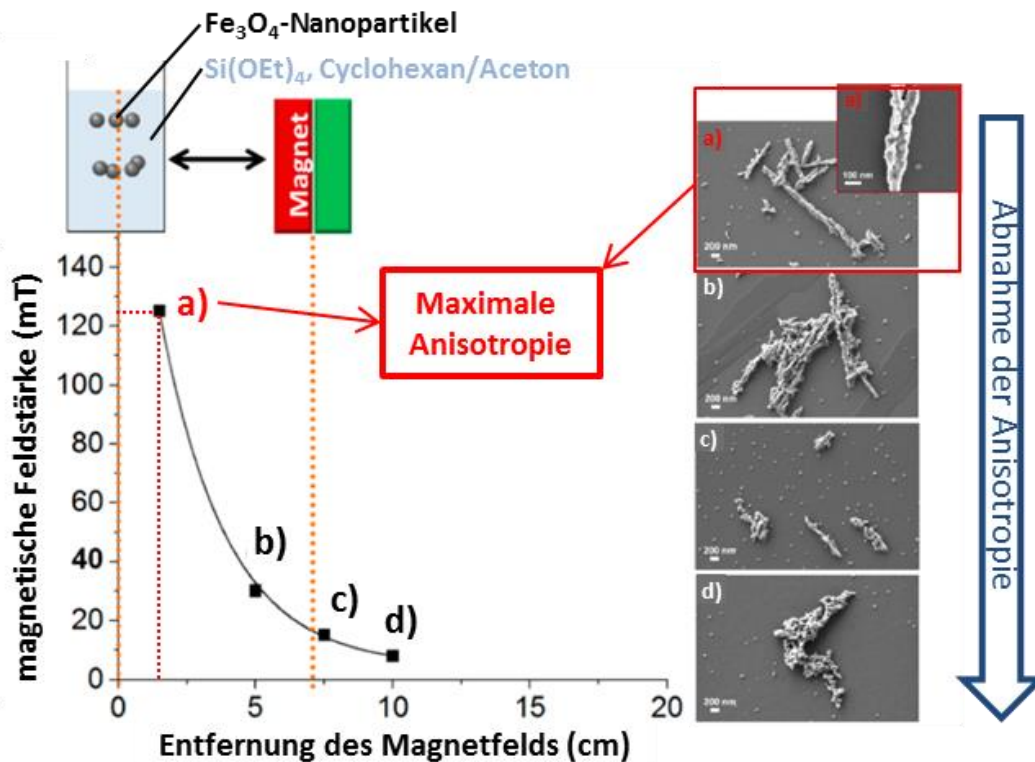


Abb. 4.27: Zusammenhang zwischen magnetischer Feldstärke und Entfernung zwischen Reaktionsgemisch und Magnet während der Synthese (links) sowie REM-Aufnahmen der Fe_3O_4 -Mikropartikel (rechts) für verschiedene magnetische Feldstärken (a-d). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁹¹.

Entgegen der Annahme, dass sich die braunen $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen in dispergierter Form wie ein schwarzer Körper verhalten, konnte bei Bestrahlung der Dispersion in DMF mit sichtbarem Licht eine intensive Reflexion der einfallenden Strahlung in Abhängigkeit von der Anwesenheit und Flussrichtung eines externen Magnetfelds festgestellt werden. Durch Wechselwirkung der dispergierten Partikel mit einem Magnetfeld richteten sich die Mikrostäbchen aufgrund ihres superparamagnetischen Charakters parallel zueinander aus und bilden dabei anisotrope Superstrukturen. Dies resultiert in einer steuerbaren makroskopischen Orientierung der Mikrostäbchen entlang des von außen angelegten Magnetfelds (s. Abb. 4.28a). Wird das Magnetfeld entfernt, so zerfallen die gebildeten Superstrukturen wieder zu einzelnen anisotropen und statistisch orientierten Mikropartikeln.

Je nach Ausrichtung der Superstruktur der Partikel in Relation zum einstrahlenden Licht, wird die Strahlung unterschiedlich stark transmittiert bzw. reflektiert. Um die Auswirkung der Partikelorientierung auf die Reflexionseigenschaften der Dispersionen zu untersuchen, wurden die Mikrostäbchen in DMF dispergiert und mit einer roten LED ($\lambda_{\text{Exc}} = 650 \text{ nm}$) bestrahlt. Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Dr. Nicolas Vogel von Marcel Rey durchgeführt.

Die aus der Bestrahlung der Probe mit einer roten LED resultierende Verteilung des transmittierten Lichts wurde auf einer weißen Projektionsfläche um die Probe herum detektiert. Für diese Messreihe wurde ein externer Magnet in einem festgesetzten Radius um die Probe platziert und schrittweise um den Winkel φ innerhalb der Ebene um die Probe herum bewegt, während der Azimutwinkel θ unverändert blieb. Alle erhaltenen Messergebnisse sowie der schematische Versuchsaufbau sind in Abb. 4.28a-c,e dargestellt.

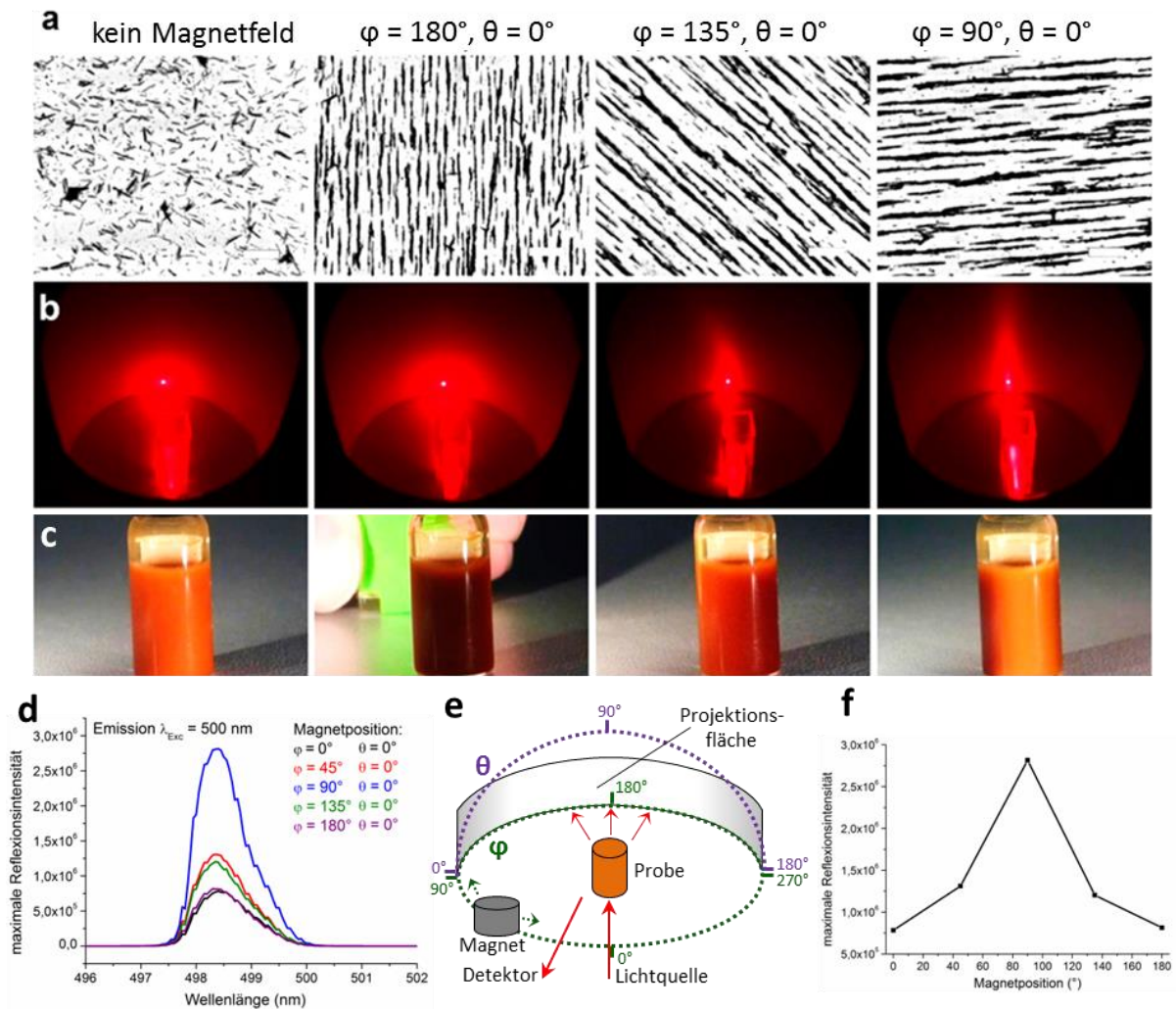


Abb. 4.28: Optische Eigenschaften von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen in Abhängigkeit von der Richtung eines externen Magnetfelds, die durch die Winkel φ (in der Ebene) und θ (azimutal) beschrieben wird: REM-Aufnahmen (a), Verteilung des transmittierten Lichts ($\lambda_{Exc} = 650 \text{ nm}$) auf einer weißen Projektionsfläche (b), Reflexion des eingestrahlt sichtbaren Lichts (c), absolute Intensitäten des reflektierten Lichts ($\lambda_{Exc} = 500 \text{ nm}$) (d), schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (e) und Abhängigkeit der Reflexionsintensitäten von der Magnetposition (f). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁹¹.

Für einen Winkel von $\varphi = 180^\circ$ richten sich die Mikrostäbchen parallel zum einfallenden Lichtstrahl aus, was in einer hohen Transmissionsrate des Lichts resultiert und eine dunkelbraune Farbe der Dispersion zur Folge hat. Für $\varphi = 135^\circ$ trifft die einfallende Strahlung diagonal mit einem 45° -Winkel auf die Mikrostäbchen, was eine Abnahme der

Transmission und eine Erhöhung der Reflexion des Lichts gegenüber $\varphi = 180^\circ$ zur Folge hat. Bei einem Winkel von $\varphi = 90^\circ$ trifft das emittierte Licht orthogonal auf die Mikrostäbchen, womit die resultierende Reflexion ihr Maximum erreicht. Als Resultat erscheint die Dispersion in einem hellen Braunton mit einer minimalen Verteilung des transmittierten Lichts auf der Projektionsfläche. Eine ähnliche Beobachtung lässt sich auch bei Anregung der Probe mit einem blauen Laser machen, womit eine Abhängigkeit des Reflexionsverhaltens der Mikrostäbchen von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts im sichtbaren Spektralbereich ausgeschlossen werden kann.³⁹¹

Zur Quantifizierung der Reflexionseigenschaften wurde die Probe in einem Photolumineszenzspektrometer mit $\lambda_{\text{Exc}} = 500 \text{ nm}$ angeregt und die Intensität der reflektierten Strahlung in Abhängigkeit vom Winkel φ des externen Magneten gemessen (s. Abb. 28d,f). Die Messung wurde hierbei im sogenannten *Front-Face-Modus* des Spektrometers durchgeführt, bei dem das von der Probe reflektierte Licht detektiert wird, wobei der Winkel zwischen Lichtquelle, Probe und Detektor 5° beträgt (s. Abb. 28e).

Hier zeigt sich für die Magnetpositionen von $\varphi = 0^\circ$ und 180° ein Minimum der Reflexionsintensität. Eine Änderung der Magnetposition auf $\varphi = 45^\circ$ bzw. 135° resultiert in einer Erhöhung der Intensität der reflektierten Strahlung bis diese bei einem Winkel von $\varphi = 90^\circ$ ihr Maximum erreicht. Die Reflexionsintensität kann durch Änderung der Magnetposition um einen Faktor von 3.6 variiert werden. Die erhaltenen Messergebnisse stehen mit dem visuellen Eindruck der Dispersionen bei unterschiedlichen Magnetpositionen in Einklang und bestätigen somit die anisotropen Reflexionseigenschaften der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen.

4.3.2 Charakterisierung der Komposit-*EuBDC*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen (23)

Zur Kombination der Reflexionseigenschaften der anisotropen Mikropartikel mit isotropen Lumineszenzeigenschaften wurden die $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen mittels des MOFs *EuBDC* funktionalisiert. *EuBDC* besitzt idealerweise intensive rote Lumineszenzeigenschaften, welche Voraussetzung für eine erfolgreiche Modifizierung der Stäbchen sind, da hierfür nur eine dünne Schicht des MOFs aufgetragen werden darf. Hierbei darf die MOF-Schicht nur so dick sein, dass die anisotrope Gestalt der Mikropartikel auch nach der Beschichtung weiterhin erhalten bleibt. Dies ist die wesentliche Voraussetzung für das Vorhandensein der Reflexionseigenschaften des MOF-modifizierten Kompositmaterials.

Des Weiteren eignet sich das carboxylatbasierte Netzwerk aufgrund seiner hohen Stabilität gegenüber Luft, Wasser und verschiedenen Lösungsmitteln besser zur Modifizierung der Magnetitpartikel als beispielsweise bipyridin- oder imidazolathaltige MOFs. Daher wurde es für die hier genannte Funktionalisierung anstelle der bereits erwähnten MOFs verwendet. Ein weiterer Vorteil dieses Koordinationspolymers besteht in seiner chemischen und mechanischen Stabilität. Diese Eigenschaft wird durch die Funktionalisierung der Mikropartikel auf das resultierende Komposit übertragen, was ein Abreiben der Komposithülle erschwert.

Zur Modifizierung der Partikel wurden $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen als Dispersion in DMF mit *EuBDC* bei 60°C umgesetzt und zur Entfernung von überschüssigem MOF jeweils dreimal in DMF suspendiert und anschließend magnetisch separiert.³⁹¹ Das so hergestellte Kompositmaterial **23** wurde unter Verwendung verschiedenster Analysemethoden untersucht, deren Ergebnisse in Abb. 4.29 zusammenfassen dargestellt sind.

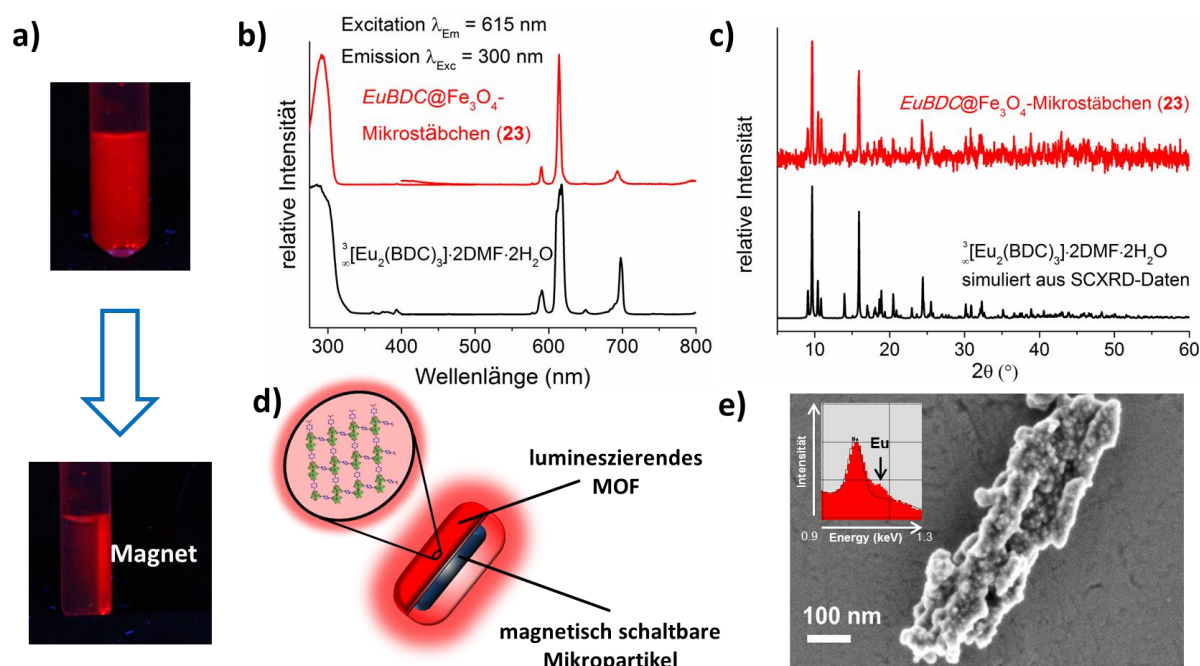


Abb. 4.29: Charakterisierung der *EuBDC*@ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen (**23**): Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302\text{ nm}$) als Dispersion und in Anwesenheit eines externen Magnetfelds (a), Anregungs- und Emissionsspektren im Vergleich mit $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b), PXRD-Untersuchung im Vergleich mit $[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c), schematische Darstellung des Core/Shell-Systems (d) und REM-EDX Untersuchungen der modifizierten Partikel (e). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁹¹.

Die bildgebende REM-Analyse zeigt eindeutig den Erhalt der anisotropen Form der Stäbchen im resultierenden Kompositmaterial, während die zusätzliche Analyse mittels EDX die Anwesenheit von Eu auf den Mikrostäbchen und somit auf deren erfolgreiche Modifizierung mittels *EuBDC* hinweist (s. Abb. 4.29e).

Pulverdiffraktometrische Untersuchungen zeigen die für *EuBDC* charakteristischen Reflexe in den modifizierten Mikropartikeln **23** und belegen somit die Identität und Reinheit des MOFs (s. Abb. 4.29c). So können u.a. die charakteristischen Haupt- und Nebenreflexe des MOFs bei $2\theta = 9.6^\circ, 10.5^\circ, 10.9^\circ, 15.9^\circ$ und 24.3° detektiert werden, wobei auch keine Unterschiede hinsichtlich der relativen Reflexintensitäten festgestellt werden können. Eine Vorzugsorientierung des MOFs auf der Magnetitoberfläche kann damit ausgeschlossen werden.

Die Anbindung des MOFs an die Mikropartikel kann, wie schon bei den zuvor diskutierten Materialien, aufgrund der geringen Dicke der Grenzschicht analytisch nicht nachgewiesen werden. Es liegt jedoch nahe, dass die Anbindung beider Komponenten entweder über eine Koordination der Oxo- und Hydroxyfunktionen der Silicatmatrix an die Eu^{3+} -Zentren oder über eine Wechselwirkung der BDC^{2-} -Liganden mit der Silicatmatrix des Kompositkerns, die beispielsweise über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen kann, stattfindet.

Die Anwesenheit des MOFs und der Kompositpartikel kann ferner mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen bestimmt werden (s. Anhang 6.4.2). Hier können in Analogie zu den bisher diskutierten Materialien die charakteristischen Schwingungsbanden des MOFs (C=C-Deformations-schwingung: 1378 cm^{-1} , CO_2 -Streckschwingung: 1551 cm^{-1}) und der Mikropartikel (Si-O-Streckschwingung: 1068 cm^{-1}) detektiert werden, wodurch ebenfalls der Kompositcharakter des Systems belegt wird.

Durch Untersuchung des Komposits mittels *CHN*-Analyse konnte rechnerisch ein Kern:Hülle-Verhältnis von 2:1 ermittelt werden (s. Anhang 6.4.2).

Bei Anregung der dispergierten Kompositpartikel mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302\text{ nm}$) ist eine intensive rote, homogene Lumineszenz der Dispersion zu beobachten. Während ein kurzer Kontakt mit einem Magneten keine Auswirkung auf die Verteilung des lumineszierenden Materials hat, führt die Anwesenheit eines externen Magnetfelds für ca. 30 s zu einer Aufkonzentration des Komposits in einem kleinen Bereich (s. Abb. 4.29a). Hierbei geht eine Lumineszenz nur von den aufgehäuften Kompositpartikeln aus, wohingegen das restliche Lösungsmittel keine rote Lumineszenz aufweist. In Analogie zu den im sichtbaren Bereich lumineszierenden luminomagnetischen Kompositmaterialien (s. Kapitel 4.1) bestätigt dies die erfolgreiche Modifizierung der Partikel.

Im Vergleich mit den auf sphärischen Mikropartikeln basierenden Kompositen **13-22** beansprucht das Aufkonzentrieren des anisotropen Kompositmaterials **23** eine signifi-

kant längere Zeit. Die Bewegung einer magnetischen Substanz in einem flüssigen Medium durch die Einwirkung eines externen Magnetfelds wird mit dem Begriff Magnetophorese beschrieben. Die Magnetophorese einer Substanz ist ein komplexes Phänomen, das von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst werden kann, weshalb an dieser Stelle nur kurz auf diese Eigenschaft eingegangen werden soll.³⁹²⁻³⁹⁴

Neben Faktoren wie dem Abstand zum Magneten oder der Viskosität des Dispersionsmediums ist die Magnetophorese vor allem ein partikelgrößenabhängiger Effekt. Der Radius der Partikel geht hierbei mit r^3 in die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel ein.³⁹²⁻³⁹⁴ Aufgrund der unterschiedlichen Partikelgrößen der sphärischen Partikel ($r \approx 5 \mu\text{m}$) und der anisotropen Magnetitpartikel ($r \approx 350 \text{ nm}$) ergibt sich eine stark unterschiedliche Teilchenbewegung der Materialien bei Interaktion mit einem externen Magnetfeld, was die unterschiedlichen Zeiten zum magnetischen Sammeln der Partikel ($<1 \text{ s}$ bei sphärischen Partikeln, ca. 30 s bei anisotropen Partikeln) erklärt. Auch die Brown'sche Molekularbewegung, die ungeordnet in einem flüssigen Medium erfolgt, wirkt der durch ein Magnetfeld hervorgerufenen, gezielten Bewegung der Partikel in eine Richtung entgegen. Auch dieser Prozess ist von der Partikelgröße abhängig und fällt bei Partikeln im Mikrometer-Maßstab kaum ins Gewicht, während Partikel von mehreren Nanometer Größe merklich von der Brown'schen Bewegung beeinflusst werden und sich daher deutlich langsamer in einem flüssigen Medium bei Anlegen eines Magnetfelds bewegen.³⁹²⁻³⁹⁴

Die lumineszenzspektroskopische Untersuchung zeigt analog zum Kompositmaterial *EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂* (**20**) die charakteristischen Emissionsbanden der $4f-4f$ -Übergänge $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ von Eu^{3+} , wobei der Übergang $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ in *EuBDC* symmetriebedingt die höchste Intensität zeigt (s. Abb. 4.29b).

Somit kann mithilfe der durchgeführten Analysemethoden eine erfolgreiche Anbindung beider Komponenten aneinander im Rahmen einer Kompositbildung und unter Beibehaltung der anisotropen Form der Mikropartikel bestätigt werden.

Basierend auf den diskutierten Analyseergebnissen und Beobachtungen vereint das Kompositmaterial **23** die isotropen und anisotropen optischen Eigenschaften seiner Einzelkomponenten miteinander und ermöglicht eine wellenlängenabhängige, selektive Schaltbarkeit beider Eigenschaften. So wird im Anregungsbereich des BDC²⁻-Liganden ($\lambda_{\text{Exc}} < 330 \text{ nm}$) die Lumineszenz der MOF-Komponente zugänglich gemacht, während die

Verwendung von sichtbarem Licht ($380 \text{ nm} < \lambda_{\text{Exc}} < 780 \text{ nm}$) die Reflexion der anisotropen Fe_3O_4 -Partikel ermöglicht.

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften und zur Überprüfung der Schaltbarkeit des Systems wurde ein externes Magnetfeld angelegt, dessen Position um verschiedene Winkel φ geändert wurde und sowohl Reflexionsmessungen als auch Messungen der Lumineszenz des Kompositmaterials durchgeführt (s. Abb. 4.30).

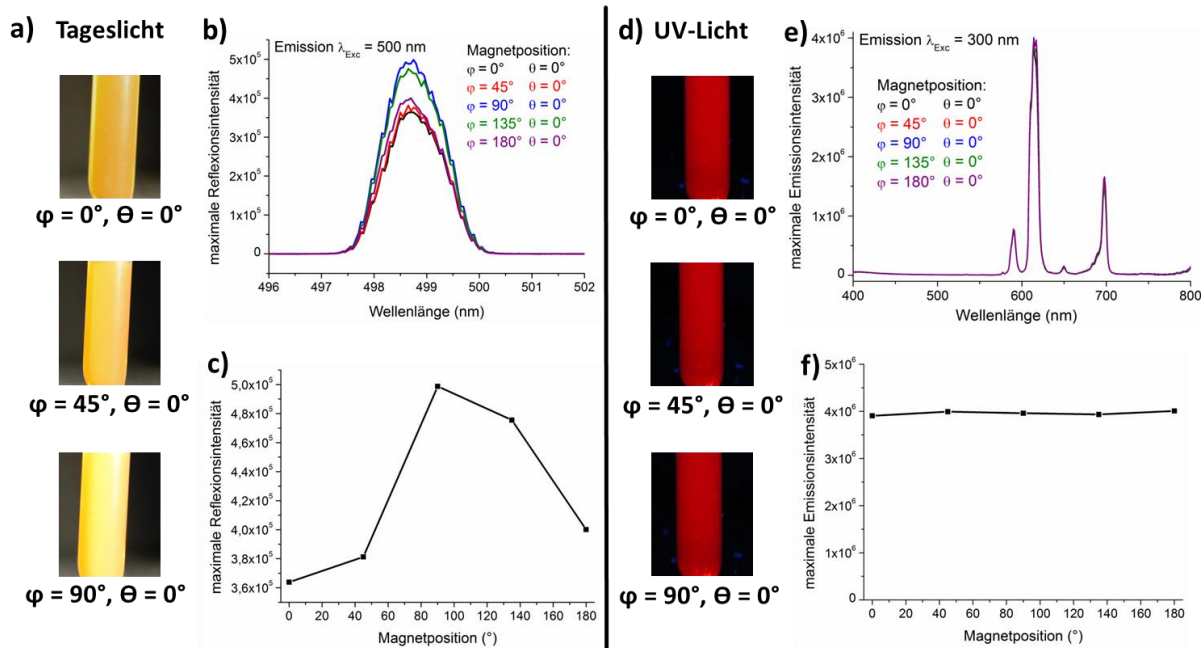


Abb. 4.30: Schaltbare isotrop-anisotrope Eigenschaften der $\text{EuBDC@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen (**23**) in Abhängigkeit von der Richtung eines externen Magnetfelds, die durch die Winkel φ (in der Ebene) und θ (azimutal) beschrieben wird: Fotografien bei Tageslicht (a), absolute Intensitäten des reflektierten Lichts ($\lambda_{\text{Exc}} = 500 \text{ nm}$) (b), Abhängigkeit der Reflexionsintensitäten von der Magnetposition (c), Fotografien bei UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 302 \text{ nm}$) (d), Emissionsspektren der Kompositpartikel (e) und Abhängigkeit der Emissionsintensitäten von der Magnetposition (f). Abbildung in Anlehnung an Referenz ³⁹¹.

Analog zu den unmodifizierten $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikrostäbchen kann auch im Komposit **23** die unterschiedliche Reflexion von sichtbarem Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 500 \text{ nm}$) für verschiedene Positionen des Magneten detektiert werden, wobei auch hier eine maximale Reflexionsintensität für einen Winkel von $\varphi = 90^\circ$ beobachtet werden kann. Hierbei ist auffällig, dass sich die Reflexionsintensität im Kompositmaterial lediglich um einen Faktor von 1.3 ändert, während bei den nicht-modifizierten Partikeln ein Faktor von 3.6 beobachtet werden konnte. Diese Abschwächung der Reflexionseigenschaften, die bereits mit bloßem Auge beobachtbar ist, ist auf eine Minderung der Anisotropie der Partikel im Verlauf der Modifizierung mittels des 3D-MOFs zurückzuführen.

Der Grund hierfür ist, dass die Beschichtung nicht in alle Richtungen ganz gleichmäßig aufwachsen kann. So erfolgt das Wachstum von Kristallen auf einer Oberfläche immer

so, dass die freie Energie des Systems möglichst gering gehalten wird. Dies hat zur Folge, dass energetisch ungünstige Flächen, also Flächen mit einer hohen freien Oberflächenenergie, schneller wachsen,³⁹⁵ was einen teilweisen Verlust des stäbchenförmigen Charakters der Partikel zur Folge hat.

Während die Reflexion von sichtbarem Licht von der Richtung des Magnetfelds abhängig ist, kann für die Lumineszenzeigenschaften der MOF-Komponente keine Beeinflussung durch ein externes Magnetfeld beobachtet werden. Hier hat die Anregung mit UV-Licht ($\lambda_{\text{Exc}} = 300 \text{ nm}$) die charakteristische Emission des MOFs zur Folge, die für alle Winkel φ dieselbe absolute Intensität für alle Emissionsbanden besitzt. Somit kann die Isotropie der Lumineszenz des Kompositmaterials bei Anregung mit ultraviolettem Licht bestätigt werden.

Durch gezielte Einstellung der Magnetposition und zeitgleicher Variation der einstrahlten Wellenlänge ermöglicht das hergestellte Komposit die Schaltung zwischen isotropen und anisotropen Eigenschaften. Weiterhin können auch beide Prozesse simultan genutzt werden, wenn mehrere Lichtquellen mit unterschiedlichen Wellenlängen zur Anregung der Probe verwendet werden.

Das Kompositmaterial **23** ermöglicht somit eine stufenlose und reversible Durchstimmbarkeit zwischen anisotroper Reflexion und isotroper Lumineszenz und konnte mit der Reflexion von sichtbarem Licht erfolgreich eine weitere optische Eigenschaft zu den in dieser Arbeit dargestellten Kompositmaterialien ergänzen. Die Schaltbarkeit zwischen beiden Eigenschaften untermauert den Kompositcharakter des Systems und stellt einen Vorteil gegenüber homogenen Materialien, die in der Regel nur eine der beiden Eigenschaften besitzen können, dar. Somit konnte erfolgreich ein neuartiges *Smart Material* mit präzise einstellbaren optischen Eigenschaften, das potentielle Anwendungsmöglichkeiten als optischer Kompass oder als magnetisch schaltbare, optische Blende besitzt, synthetisiert und charakterisiert werden.

4.4 Mechanochemisches Verhalten der MOF-Edukte $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ (Ln = Eu, Ho) und 4,4'-Bipyridin

In den Kapiteln 4.1.1-2 dieser Dissertation wurde die Synthese multifunktionaler Kompositmaterialien, bei denen superparamagnetische $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel durch die zweidimensionalen Netzwerke $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Er) funktionalisiert wurden, beschrieben. Im Verlauf der Kompositdarstellung wurde versucht, die Materialien in einer Eintopfsynthese, bei der sich das jeweilige MOF *in-situ* um die Mikropartikel herum bildet, darzustellen. Um dies zu bewerkstelligen, wurden die Magnetitpartikel zunächst mit den MOF-Edukten LnCl_3 und 4,4'-Bipyridin umgesetzt. Mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen konnte belegt werden, dass unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (solvothermal und mechanochemisch) keine Reaktion der Edukte stattfand.

Anstelle der wasserfreien Selten-Erd-Chloride wurden daher die pyridinhaltigen Komplexe $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ als alternative MOF-Präkursoren eingesetzt, da hier die Ln^{3+} -Ionen bereits eine pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre besitzen.³⁴⁶ Diese Koordinationsumgebung nehmen die Lanthanidionen auch im resultierenden 2D-Netzwerk ein, weshalb während der Reaktion kein Wechsel der Koordinationssphäre vollzogen werden muss. Während eine solvothermale Umsetzung von $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ mit $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin zu den gewünschten Kompositmaterialien $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ führte (s. Kapitel 4.1.1), konnte bei mechanochemischer Umsetzung der Edukte nicht das gewünschte Kompositmaterial dargestellt werden. Hier konnte pulverdiffraktometrisch zwar eine Reaktion der Komponenten belegt werden, allerdings wurden die 2D-Netzwerke nicht oder nur im Beisein unerwünschter Nebenphasen gebildet.

Um das mechanochemische Verhalten der beiden MOF-Edukte $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin eingehend zu untersuchen, wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt, bei denen verschiedene Syntheseparameter abwechselnd variiert wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen im Rahmen des aktuellen Kapitels dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert werden.

Bei den durchgeführten Versuchen wurden die MOF-Edukte ohne Anwesenheit der Mikropartikel miteinander umgesetzt, um eine Beeinflussung der Produkte durch zusätzliche Komponenten ausschließen zu können. Noch stärker als bei anderen Synthesemethoden kann die Wahl der jeweiligen Reaktionsparameter bei mechanochemischen

Umsetzungen einen starken Einfluss auf die resultierenden Produkte ausüben. Zu diesem Zwecke können eine Vielzahl von Parametern wie Mahlfrequenz, Mahldauer, Anzahl, Größe und Material der Mahlkugeln sowie der Mahlgefäße oder die Stoffmenge der Edukte variiert werden. Durch eine geringfügige Variation der genannten Reaktionsbedingungen kann der Energieeintrag während der Synthese signifikant geändert werden, was sich in einer geänderten Zusammensetzung und Struktur der Produkte oder in einer Variation verschiedener Eigenschaften wie beispielsweise Kristallinität, Partikelgröße, Absorptions- und Desorptionseigenschaften oder magnetischer Eigenschaften äußern kann.³⁹⁶⁻³⁹⁹ Um die Auswirkung der einzelnen Parameter auf die jeweiligen Reaktionsprodukte zu untersuchen, wurde nur jeweils ein Reaktionsparameter sukzessive abgeändert, während die restlichen Reaktionsbedingungen unverändert blieben.

Eine weitere Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie der Reaktionsprodukte bei mechanochemischen Synthesen kann durch die Zugabe von geringen Mengen an Lösungsmitteln erfolgen. Solche solvensassistierten Synthesen (*Liquid Assisted Grinding, LAG*) können die Bildungsgeschwindigkeit sowie die Kristallinität der resultierenden Produkte gegenüber der solvensfreien Umsetzung deutlich erhöhen.⁴⁰⁰⁻⁴⁰¹ Der Einfluss auf die Reaktionskinetik kann durch den höheren Freiheitsgrad für die Orientierung der Moleküle in Lösung und somit durch eine höhere Kollisionswahrscheinlichkeit der Moleküle erklärt werden. Die höhere Kristallinität der Produkte wird durch die Bildung von Co-Kristallisaten der Edukte mit dem Solvens während des Mahlprozesses verursacht, die den weiteren Kristallisationsprozess beschleunigen.⁴⁰²

Als Modellsystem für die durchgeführten Untersuchungen wurde der Komplex $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ zusammen mit 4,4'-Bipyridin bei geänderter Kugelgröße, Kugelanzahl, Frequenz und Mahlzeit mechanochemisch behandelt. Um einen Einfluss des Seltenerd-Ions auf die Reaktion zu untersuchen, wurden auch Versuche mit $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ anstelle des Ho^{3+} -haltigen Komplexes durchgeführt. Des Weiteren wurde der Einfluss von Lösungsmitteln verschiedener Polarität durch Zugabe von Pyridin, Dichlormethan und Toluol zu den MOF-Präkursoren untersucht.

Bei Umsetzung der MOF-Edukte konnte im Rahmen dieser Experimente mit steigendem Energieeintrag eine zunehmende Verknüpfung beider Komponenten beobachtet werden, die in der Bildung verschiedener Verbindungen mit unterschiedlicher Dimensionalität resultiert. Hierbei erstreckt sich die Dimensionalität der erhaltenen Komponenten von Komplexen über eindimensionale Koordinationspolymere bis hin zu zwei- und

dreidimensionalen MOFs. Die Kristallstrukturen von Verbindungen, die zu den in diesem Kapitel diskutierten Komplexen und Koordinationspolymeren isotyp sind, sind in Abb. 4.31 zusammenfassend dargestellt.

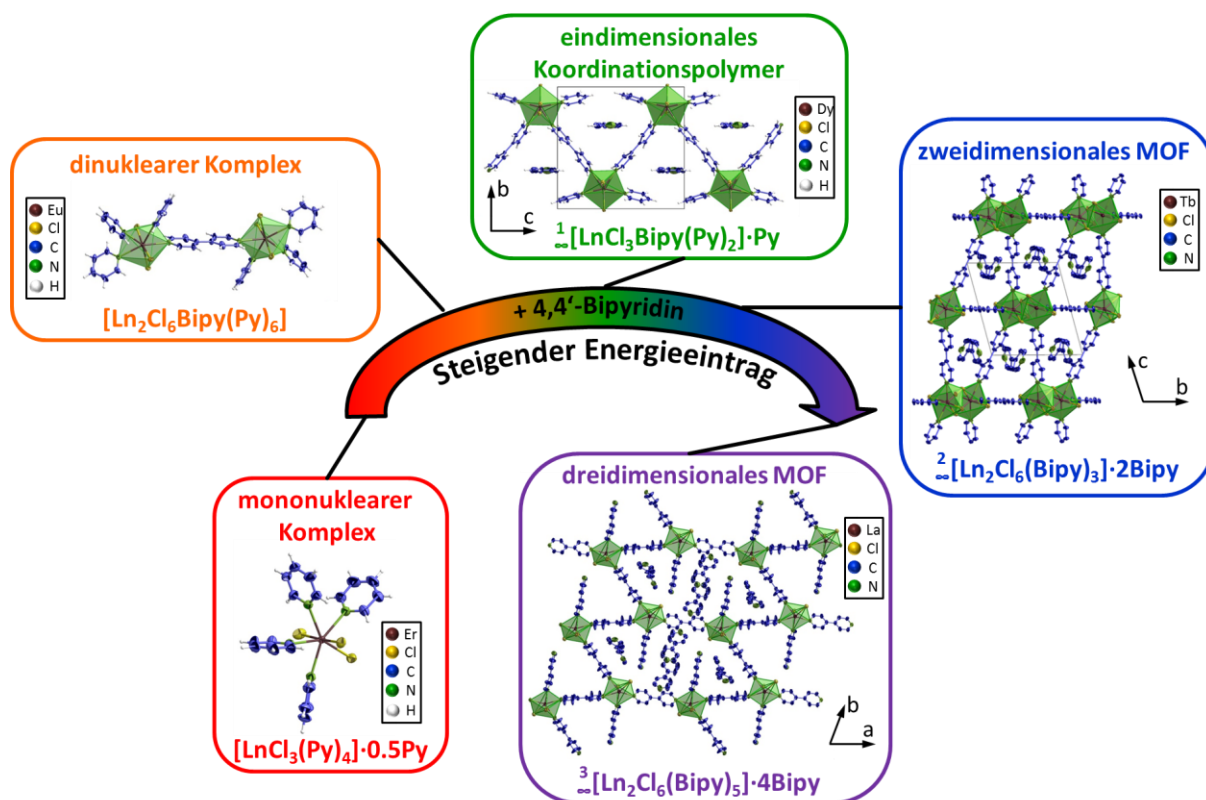


Abb. 4.31: Kristallstrukturen von $[\text{ErCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$, $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$, $\frac{1}{2}[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$, $\frac{2}{3}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ und $\frac{2}{3}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_5] \cdot 4\text{Bipy}$ (von links unten nach rechts unten), die isotyp zu den aus der mechanochemischen Umsetzung von $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) mit 4,4'-Bipyridin erhaltenen Produkten sind und eine unterschiedliche Dimensionalität besitzen. H-Atome sind in den zwei- und dreidimensionalen MOF-Strukturen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

So konnten bei solvensfreier mechanochemischer Umsetzung durch Variation bestimmter Parameter der dinukleare Komplex $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$, das eindimensionale Koordinationspolymer $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ und das zweidimensionale Netzwerk $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ phasenrein oder als Phasengemisch dargestellt werden.

Die Variation des Holmiumkomplexes durch die isotype Verbindung $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ hat die Bildung von $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ für alle gewählten Reaktionsparameter zur Folge und belegt daher einen Einfluss des Lanthanidions auf die resultierenden Produkte.

Die solvensassistierte Umsetzung der MOF-Edukte in Gegenwart von Pyridin, Dichlormethan und Toluol zeigte hinsichtlich der erhaltenen Reaktionsprodukte signifikante Unterschiede zu den solvensfreien Umsetzungen mit identischen Reaktionsparametern.

So konnte neben den bereits genannten Verbindungen das dreidimensionale MOF $\text{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_5] \cdot 4\text{Bipy}$ zugänglich gemacht werden.

Zur Charakterisierung der gebildeten Produkte und zur Beschreibung der Phasenzusammensetzung wurden die Reaktionsgemische nach der Umsetzung mittels PXRD untersucht. Bei den entstandenen Produkten, die pulverdiffraktometrisch charakterisiert werden konnten, handelte es sich zum Großteil um literaturbekannte Verbindungen oder um Materialien, die isotyp zu bereits reportierten Verbindungen sind. Einige weitere Reaktionsprodukte konnten nicht strukturell aufgeklärt werden.

4.4.1 Solvensfreie mechanochemische Umsetzung von $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ (Ln = Eu, Ho) mit 4,4'-Bipyridin

Zur Überprüfung ihres mechanochemischen Verhaltens wurden die MOF-Edukte $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin im Verhältnis 1:3 in der Kugelmühle miteinander vermahlen. Um eine Abhängigkeit der Umsetzungsprodukte von den Geräteparametern zu überprüfen, wurden drei verschiedene Messreihen durchgeführt, bei denen jeweils Größe sowie Anzahl der Mahlkugeln, Mahldauer und Mahlfrequenz schrittweise geändert wurden, während die restlichen Parameter konstant blieben. Zur Aufreinigung der Umsetzungsprodukte wurde überschüssiger Ligand mittels Sublimation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Die erhaltenen Produkte wurden zur Untersuchung ihrer Identität und Reinheit mittels PXRD charakterisiert und mit simulierten Pulverdiffraktogrammen der Edukte und verschiedener Pyridin- und 4,4'-Bipyridin-haltiger Verbindungen verglichen. Hierbei konnte in allen Fällen durch das Fehlen der Eduktreflexe in den Diffraktogrammen eine vollständige Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin beobachtet werden. Zum Nachweis des vollständigen Stoffumsatzes sind die Diffraktogramme der Edukte in Abb. 4.32 mit abgebildet, werden aber aus Übersichtsgründen in den folgenden Abbildungen nicht gezeigt.

Um eine Auswirkung verschiedener Kugelgrößen auf die resultierenden Produkte zu untersuchen, wurde die Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin mit Mahlkugeln verschiedener Durchmesser (30 x 3 mm, 4 x 8 mm, 3 x 10 mm, 2 x 15 mm) durchgeführt, während für alle Umsetzungen eine Frequenz von 20 Hz sowie eine Mahldauer von 3 min verwendet wurden. Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Umsetzungsprodukte sind in Abb. 4.32 im Vergleich mit den simulierten Pulverdiffrak-

togrammen verschiedener bipyridin- und pyridinhaltiger Komplexe und Koordinationspolymere gezeigt.

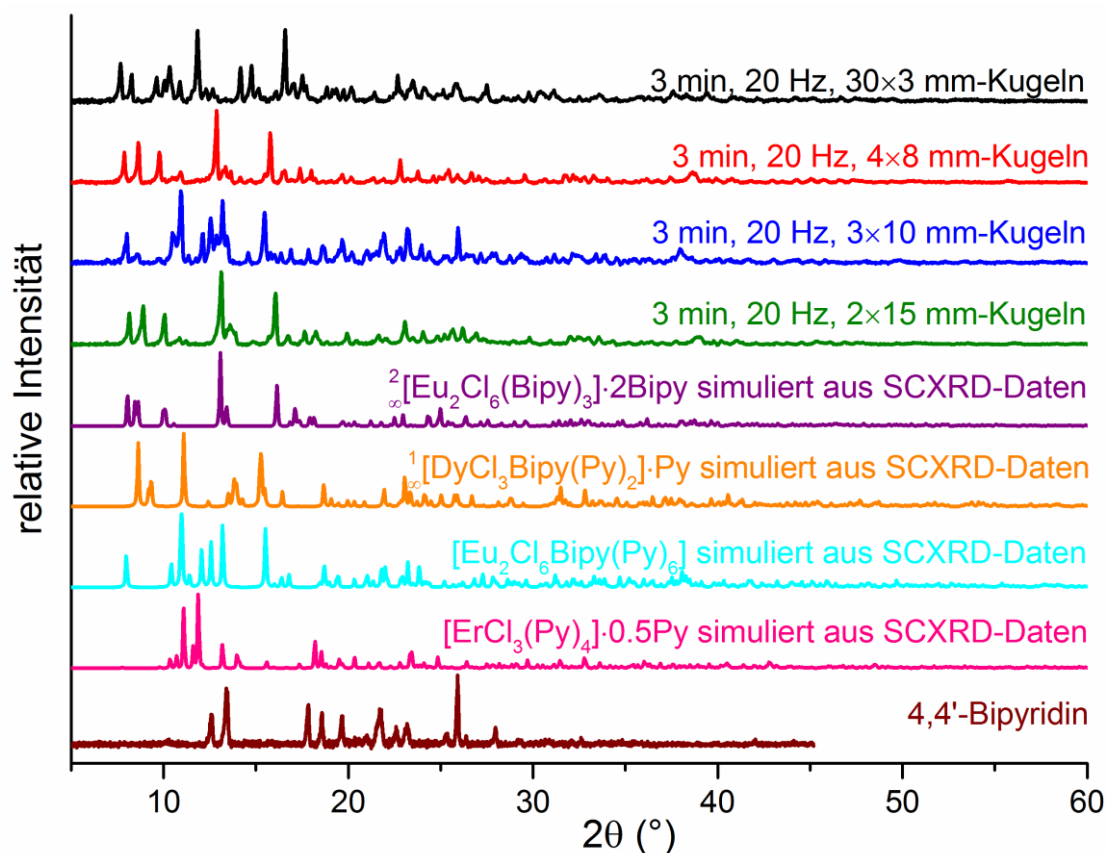


Abb. 4.32: PXRD-Untersuchungen der mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin für verschiedene Kugelgrößen und -anzahlen im Vergleich mit ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$, ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot \text{Py}$, $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$, $[\text{ErCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin

Hier kann bei der Verwendung von vier 8 mm-Kugeln sowie von zwei 15 mm-Kugeln eine phasenreine Bildung des erwarteten MOFs ${}^2_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ nachgewiesen werden. So können in den jeweiligen Umsetzungsprodukten alle charakteristischen Reflexe des MOFs (z. B. $2\theta = 8.2^\circ, 8.6^\circ, 9.8^\circ, 13.1^\circ, 15.8^\circ$) mit Übereinstimmung ihrer Lage und Intensität detektiert werden. Des Weiteren sind keine Reflexe, die auf weitere Nebenphasen hindeuten, sichtbar, wodurch die phasenreine Darstellung des MOFs belegt wird.

Bei Verwendung von 30 x 3 mm-Mahlkugeln sind im Pulverdiffraktogramm eine oder mehrere Phasen sichtbar, die keinen literaturbekannten Verbindungen, die auf Selten-Erd-Metallen, Pyridin und 4,4'-Bipyridin basieren, zugeordnet werden können. Allerdings weist die detektierte Phase hinsichtlich ihrer Reflexabfolgen und -intensitäten auffällige Gemeinsamkeiten zu dem simulierten Pulverdiffraktogramm von ${}^2_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ auf. Hierbei sind einzelne Reflexe stark zu höheren oder niedri-

geren Winkeln verschoben. So tritt der Hauptreflex des MOFs bei $2\theta = 13^\circ$ im vorliegenden Pulverdiffraktogramm bei $2\theta = 11.9^\circ$ auf, während der intensive Nebenreflex bei $2\theta = 16.1^\circ$ zu einem 2θ -Winkel von 16.6° verschoben wird.

Des Weiteren können Reflexe detektiert werden, die nicht dem 2D-MOF zugeordnet werden können und auf eine zusätzliche Fremdphase hinweisen. Obwohl die Identität des Umsetzungsprodukts nicht aufgeklärt werden kann, lässt sich eine strukturelle Verwandtschaft zu $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ vermuten. So könnte eine Verzerrung des zweidimensionalen Netzwerks die starke Verschiebung der Reflexpositionen erklären. Zusätzlich lässt sich eine Beteiligung von Pyridin an der MOF-Struktur, die beispielsweise über eine Interkalation oder Koordination des Lösungsmittels an die Metallzentren erfolgen kann, vermuten.

Werden drei Mahlkugeln von jeweils 10 mm Durchmesser zur mechanochemischen Umsetzung der MOF-Edukte verwendet, so zeigt das Pulverdiffraktogramm des erhaltenen Reaktionsprodukts keine Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm des 2D-MOFs. Nach Abgleich mit verschiedenen literaturbekannten Verbindungen konnte das Reaktionsprodukt als $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$ identifiziert werden.⁴⁰³ So treten die signifikanten Haupt- und Nebenreflexe des Komplexes bei $2\theta = 7.8, 8.5^\circ, 9.9^\circ, 13.2^\circ$ und 15.8° auch im resultierenden Produkt auf, wobei durch das Abhandensein phasenfremder Reflexe die Reinheit der Substanz bestätigt werden konnte.

Bei der erhaltenen Verbindung $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$ handelt es sich um einen dinuklearen Komplex, bei dem zwei Ho^{3+} -Ionen über den Liganden 4,4'-Bipyridin miteinander verbrückt sind. Zusätzlich wird jedes Ho^{3+} -Ion von jeweils drei terminalen Chloridoliganden sowie drei terminalen Pyridinliganden koordiniert und besitzt demzufolge eine pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre (s. Abb. 4.31).⁴⁰³ Die Bildung des dinuklearen Komplexes ausgehend vom mononuklearen Komplex $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ erfolgt durch die Substitution eines Pyridinliganden durch den verbrückenden Liganden 4,4'-Bipyridin.

Folglich lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem durch die Kugelgröße und -anzahl bedingten Energieeintrag und der Verknüpfungsdimension der Edukte vermuten. Der Energieeintrag wird dabei durch die Masse aller verwendeten Mahlkugeln beeinflusst, die mit steigendem Durchmesser der Kugeln zunimmt. Die Summe der Kugelmassen für die jeweiligen Versuche beträgt dabei 3.30 g (30 x 3 mm), 8.20 g (4 x 8 mm), 21.6 g (3 x 10 mm) und 32.3 g (2 x 15 mm).

Die Verwendung von 10 mm-Kugeln mit einer Gesamtmasse von 21.6 g resultiert in der Bildung eines Komplexes, während die weiteren verwendeten Kugelgrößen mit Gesamtmassen von 3.30 g, 8.20 g und 32.3 g eine höhere Verknüpfung der Edukte zu einem zweidimensionalen Koordinationspolymer zur Folge haben. Somit kann bei der Verwendung von 3 mm- und 8 mm-Kugeln trotz einer geringeren Masse im Vergleich mit 10 mm-Kugeln eine höhere Dimensionalität der Struktur detektiert werden. Folglich kann auf Basis der durchgeführten Versuchsreihe kein proportionaler Zusammenhang zwischen Kugelmasse und der Dimensionalität der Verknüpfung hergestellt werden. Vielmehr scheint ein Zusammenspiel zwischen Kugelanzahl und -masse zu einer unterschiedlichen Verknüpfung der Ho^{3+} -Ionen zu führen.

Um den Einfluss weiterer Parameter auf die erhaltenen Reaktionsprodukte zu untersuchen, wurden weitere Umsetzungen der MOF-Edukte mit unterschiedlicher Mahlfrequenz durchgeführt (s. Abb. 4.33). Hierbei wurden für alle Ansätze drei Mahlkugeln mit 10 mm Durchmesser sowie eine Mahldauer von 10 min verwendet.

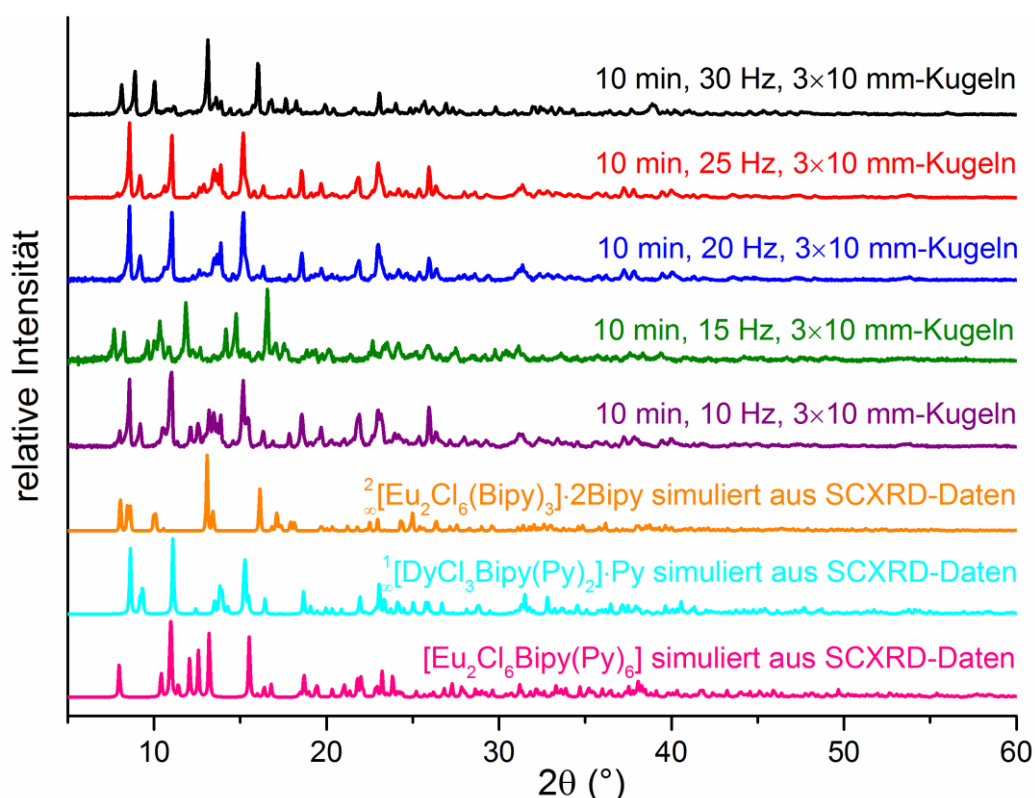


Abb. 4.33: PXR-D Untersuchungen der mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin für verschiedene Mahlfrequenzen im Vergleich mit ${}^2_6[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$, ${}^1_3[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot \text{Py}$ und $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$.

Eine hohe Mahlfrequenz von 30 Hz resultiert in der phasenreinen Darstellung des MOFs $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$, die sich erneut durch eine Übereinstimmung aller Reflexlagen und -intensitäten im Vergleich mit dem simulierten Pulverdiffraktogramm äußert.

Wird $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ zusammen mit 4,4'-Bipyridin bei 25 Hz oder 20 Hz in der Kugelmühle umgesetzt, so kann bei pulverdiffraktometrischer Untersuchung die phasenreine Synthese des Koordinationspolymers $\frac{1}{3}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ belegt werden.⁴⁰⁴ Dies zeigt sich beispielsweise durch die Haupt- und Nebenreflexe bei $2\theta = 8.6^\circ$, 11.0° und 15.2° sowie alle weiteren charakteristischen Reflexe, die auch hinsichtlich ihrer Intensitätsverhältnisse eine gute Übereinstimmung mit dem simulierten Diffraktogramm aufweisen.

Das literaturbekannte, eindimensionale Koordinationspolymer bildet zick-zack-förmige Stränge, in denen jedes Ho^{3+} -Ion von jeweils zwei verbrückenden 4,4'-Bipyridin-Liganden koordiniert wird. Des Weiteren ist jedes Metallion von zwei terminalen Pyridinliganden und drei terminalen Chloridoliganden umgeben, was wiederum eine pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre zur Folge hat. Zwischen den polymeren Ketten ergeben sich Hohlräume, die durch die Einlagerung eines Äquivalents Pyridin pro Formeleinheit aufgefüllt werden (s. Abb. 4.31).⁴⁰⁴ Die Entstehung des eindimensionalen Koordinationspolymers kann, in Analogie zur Darstellung des dinuklearen Komplexes $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$, durch den Austausch terminal koordinierender Pyridinliganden in $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ durch den verbrückenden Linker 4,4'-Bipyridin erklärt werden. Im Unterschied zur Bildung des dinuklearen Komplexes werden bei Bildung des eindimensionalen Stranges zwei Äquivalente Pyridin pro Metallzentrum ausgetauscht, was auf eine höhere Aktivierungsenergie während der Synthese zurückzuführen ist.

Bei einer Frequenz von 15 Hz kann im Pulverdiffraktogramm die Bildung einer unbekannt Phase nachgewiesen werden, deren Reflexpositionen und Intensitäten eine zu $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ ähnliche Struktur vermuten lassen. Bei der erhaltenen Substanz handelt es sich um dieselbe unbekannt Verbindung, die bei einer Mahlzeit von 3 min, einer Frequenz von 20 Hz und 30 x 3 mm-Mahlkugeln dargestellt und bereits im vorigen Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wurde.

Eine Mahlfrequenz von 10 Hz führt erneut zur Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{3}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$. Dieses kann unter den verwendeten Synthesebedingungen allerdings nicht phasenrein dargestellt werden, sondern wird zusammen mit dem dinuklearen Komplex $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$ als Nebenphase gebildet. Dieser lässt sich

durch die Detektion charakteristischer Reflexe bei $2\theta = 8.0^\circ$, 12.1° , 12.6° und 13.2° identifizieren.

Durch Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ mit 4,4'-Bipyridin bei variierender Mahlfrequenz lassen sich somit unterschiedliche Produkte, deren Dimensionalität von dinuklearen Komplexen über eindimensionale Stränge bis hin zu zweidimensionalen MOFs reicht, erhalten. Hierbei hat eine Steigerung der Frequenz einen erhöhten Energieeintrag auf die Edukte zur Folge. Mit zunehmender Reaktionsenergie kann wiederum eine zunehmende Verknüpfung der Ho^{3+} -Ionen, die auf einen vermehrten Austausch der Pyridinliganden des Präkursors durch 4,4'-Bipyridin zurückzuführen ist, beobachtet werden.

Als weiterer Reaktionsparameter wurde die Mahldauer während der Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ mit 4,4'-Bipyridin bei gleichbleibender Frequenz (20 Hz) sowie Kugelgröße und -anzahl variiert. Die Messreihe wurde für zwei verschiedene Kugelgrößen und -anzahlen ($3 \times 10 \text{ mm}$ und $30 \times 3 \text{ mm}$) durchgeführt. Die pulverdiffraktometrische Untersuchung der erhaltenen Umsetzungsprodukte ist in Abb. 4.34 dargestellt.

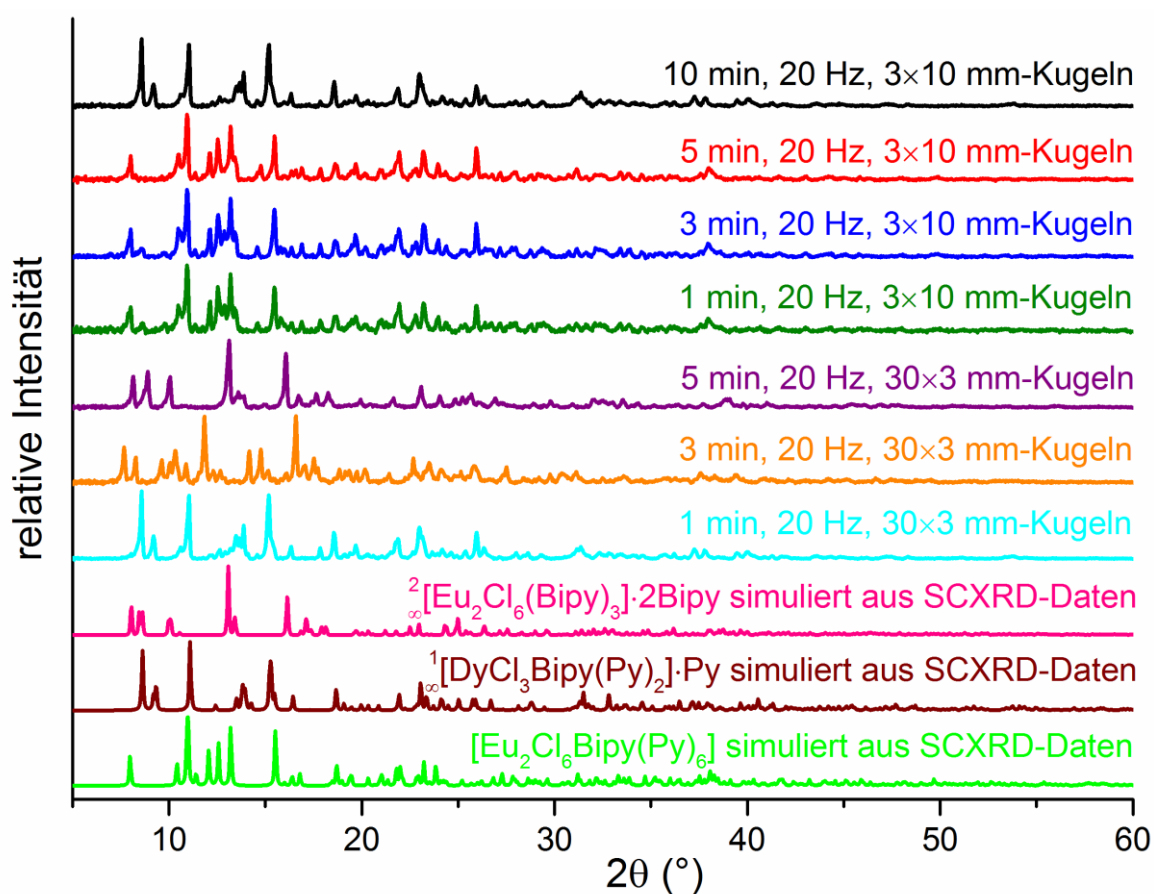


Abb. 4.34: PXRD-Untersuchungen der mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin mit $3 \times 10 \text{ mm}$ -Kugeln und $30 \times 3 \text{ mm}$ -Kugeln für verschiedene Mahlzeiten im Vergleich mit $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$, $\frac{1}{\infty}[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ und $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$.

Werden drei Mahlkugeln von jeweils 10 mm Durchmesser während der Umsetzung verwendet, so kann für Mahlzeiten von 1 min, 3 min und 5 min der dinukleare Komplex $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$ phasenrein dargestellt werden. Eine Erhöhung der Mahldauer auf 10 min resultiert in der phasenreinen Synthese des eindimensionalen Koordinationspolymers $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot\text{Py}$. Beide Verbindungen zeigen hinsichtlich ihrer Reflexlagen und -intensitäten eine gute Übereinstimmung mit den jeweiligen aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen.

Werden kleinere Mahlkugeln (30 x 3 mm) verwendet, so führt dies je nach Mahlzeit zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten. Bei einer Mahldauer von 1 min kann hier die Bildung von $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot\text{Py}$ ohne Verunreinigungen durch Nebenphasen nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Mahlzeit auf 3 min führt zur Bildung einer unbekanntenen Nebenphase, die bereits im vorigen Abschnitt dieses Kapitels diskutiert wurde. Eine Mahlzeit von 5 min dagegen führt zur phasenreinen Bildung des zweidimensionalen MOFs $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$.

Ähnlich zur Variation der Frequenz führt auch eine Erhöhung der Mahlzeit zu einer gesteigerten Reaktionsenergie, die wiederum eine zunehmende Verknüpfung der Ho^{3+} -Ionen zur Folge hat. So kann eine Steigerung der Mahlzeit in der Bildung des eindimensionalen Koordinationspolymers anstelle des dinuklearen Komplexes (3 x 10 mm-Kugeln) oder in der Synthese eines zweidimensionalen Netzwerks anstelle der eindimensional verknüpften Verbindung (30 x 3 mm-Kugeln) resultieren.

Neben den untersuchten geräteabhängigen Parametern kann auch eine Variation der MOF-Edukte eine Beeinflussung der resultierenden Produkte zur Folge haben. Um einen Einfluss des Lanthanidions auf die Umsetzung zu untersuchen, wurde anstelle des Ho-haltigen Pyridinkomplexes der isotype Eu-haltige Komplex $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ mechanochemisch mit 4,4'-Bipyridin umgesetzt. Um eine Vergleichbarkeit der Synthesebedingungen mit der Umsetzung des Ho-Komplexes zu gewährleisten, wurden die bereits untersuchten Kugelgrößen (30 x 3 mm, 4 x 8 mm, 3 x 10 mm, 2 x 15 mm) bei konstanter Frequenz (20 Hz) und Mahldauer (3 min) zur Umsetzung des europiumhaltigen Komplexes verwendet (s. Abb. 4.35).

Während die Reaktion von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ mit 4,4'-Bipyridin bei den genannten Parametern in Verbindungen mit verschiedener Dimensionalität resultiert, hat die Reaktion des isotypen Eu^{3+} -haltigen Komplexes in allen Fällen die Bildung des MOFs $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ zur Folge. Dieses ist durch die charakteristischen Reflexe

bei $2\theta = 8.6^\circ, 11.1^\circ, 13.8^\circ, 15.2^\circ$ und 18.2° , die hinsichtlich ihrer Intensität mit dem aus SCXRD-Daten simulierten Diffraktogramm übereinstimmen, nachweisbar und kann für alle Umsetzungsbedingungen phasenrein detektiert werden. Folglich ist die Bildung des zweidimensionalen Eu^{3+} -haltigen Netzwerks weniger stark von den verwendeten Syntheseparametern abhängig als die entsprechende isotype Ho^{3+} -haltige Verbindung.

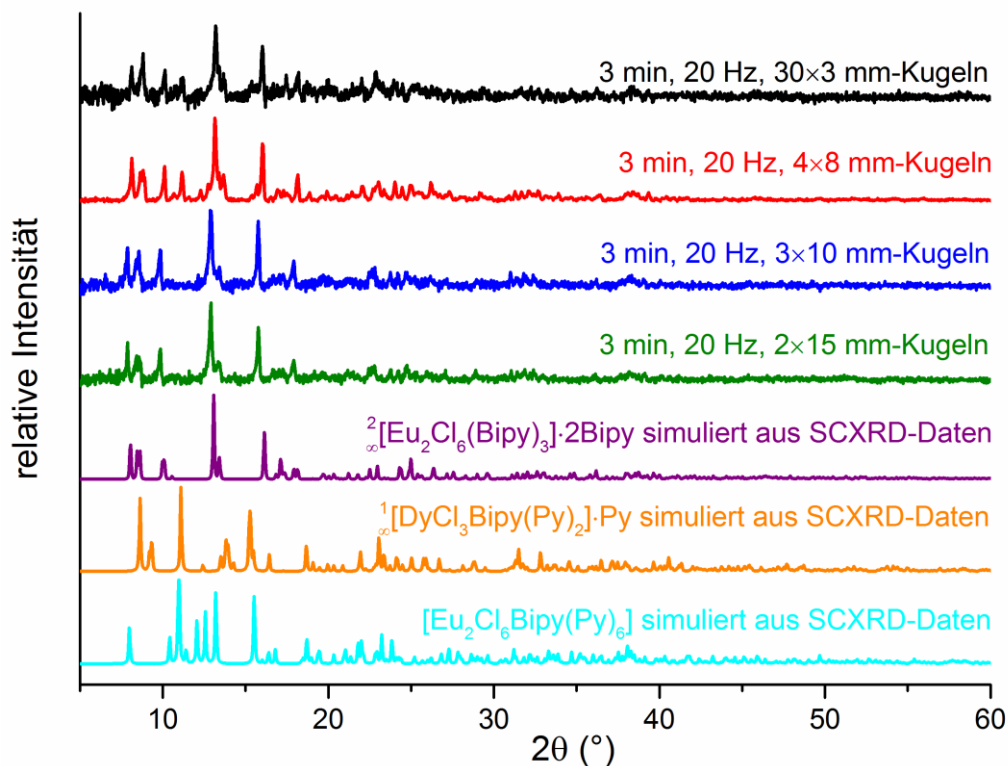


Abb. 4.35: PXRD-Untersuchungen der mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin für verschiedene Kugelgrößen und -anzahlen im Vergleich mit ${}^2_2[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$, ${}^1_2[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot \text{Py}$ und $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$.

Demzufolge hat neben den Parametern der Kugelmühle auch das verwendete Seltenerd-Ion einen Einfluss auf die Bildung der entsprechenden Produkte. Dies lässt sich durch unterschiedliche Bildungsenthalpien und verschiedene Gitterenergien der Produkte in Abhängigkeit vom jeweiligen Metallzentrum begründen. So erfordert die Bildung der Eu-haltigen Verbindungen im Allgemeinen offenbar einen geringeren Energieaufwand als die Entstehung der isotypen Ho-haltigen Komplexe bzw. *CPS*.

Der gebildete dinukleare Komplex sowie das eindimensionale Koordinationspolymer können als metastabile Phasen angesehen werden, die sich durch den sukzessiven Austausch von Pyridin durch 4,4'-Bipyridin ausgehend vom mononuklearen Komplex bilden und bei weiterer Energiezufuhr in der Bildung des zweidimensionalen Netzwerks resultieren. Hierbei besitzen die isotypen Ho- und Eu-haltigen Verbindungen eine unterschiedliche thermodynamische Stabilität. So kann bei bestimmten Reaktionsbedingun-

gen für die Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ die zur Bildung des 2D-MOFs erforderliche Energiebarriere nicht überwunden werden, weshalb die metastabilen Zwischenprodukte $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$ sowie $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ entstehen. Bei den durchgeführten Umsetzungen von $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ kann die für die Bildung des zweidimensionalen Netzwerks erforderliche Energie in allen Fällen aufgebracht werden.

Zusammenfassend führt die Variation verschiedener Geräteparameter der Kugelmühle zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten, die alle durch einen Ligandenaustausch des mononuklearen Komplexes $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ durch den verbrückenden Liganden 4,4'-Bipyridin entstehen. Alle dargestellten Verbindungen behalten dabei die pentagonal-bipyramidale Koordinationssphäre der Ho^{3+} -Ionen bei, die bereits im mononuklearen Pyridinkomplex vorliegt. Bei Reaktion mit 4,4'-Bipyridin wird eine variierende Anzahl von Pyridinliganden pro Metallzentrum substituiert, was in einer unterschiedlichen Verknüpfung der Ho^{3+} -Ionen resultiert. So führt der Austausch eines Liganden zum dinuklearen Komplex $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$, während die Substitution von zwei Pyridinliganden die Bildung von $\frac{1}{2}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ zur Folge hat. Werden alle an Ho^{3+} koordinierenden Pyridinliganden mittels 4,4'-Bipyridin substituiert, so kann die Entstehung des MOFs $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ nachgewiesen werden.

Die Anzahl der substituierten Liganden und somit der Grad der Verknüpfung kann durch die Wahl geeigneter Kugelmühlenparameter gesteuert werden. So führt ein gesteigerter Energieeintrag, der beispielsweise über eine Erhöhung der Mahlfrequenz oder -zeit erfolgen kann, zu einer höheren Dimensionalität der resultierenden Produkte (s. Abb. 4.31). Auch die Änderung der Kugelgröße und damit der Kugelmasse bewirkt eine unterschiedliche Reaktionsenergie, wobei hier zusätzlich eine Abhängigkeit von der Anzahl der Mahlkugeln festgestellt werden konnte.

Durch geeignete Wahl der analysierten Reaktionsparameter lassen sich folglich die drei genannten Ho^{3+} -basierten Verbindungen phasenrein darstellen. Die hier aufgezeigte mechanochemische Darstellungsmethode erfordert einen deutlich geringeren Zeitaufwand als die literaturbekannte Synthese der Komplexe und Koordinationspolymere, die mittels solvothermalen Methoden oder schmelzsynthetischer Verfahren erfolgt und eine Zeit von mehreren Tagen bis Wochen beansprucht.^{113,403-404} Die mechanochemische Umsetzung dagegen kann innerhalb weniger Minuten zur erfolgreichen Synthese der verschiedenen Produkte eingesetzt werden.

Allerdings konnte in Ergänzung zu den geräteabhängigen Parametern ein Einfluss der verwendeten Lanthanidionen auf die resultierenden Produkte beschrieben werden. So führt die Verwendung von $[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ anstelle der isotypen Ho-haltigen Verbindung unter allen getesteten Bedingungen zum entsprechenden zweidimensionalen MOF. Daher ist selbst bei der chemischen Ähnlichkeit dreiwertiger Lanthanide eine Ermittlung der Reaktionsparameter in Abhängigkeit von Ln^{3+} notwendig.

4.4.2 Solvensassistierte mechanochemische Umsetzung von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ mit 4,4'-Bipyridin

Um den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Bildung der resultierenden Reaktionsprodukte der MOF-Präkursoren $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin zu untersuchen, wurden diese in einer solvensassistierten, mechanochemischen Synthese miteinander umgesetzt. Dazu wurden zwei Tropfen des zu untersuchenden Lösungsmittels vor der Reaktion zu den Edukten hinzugefügt. Um die Auswirkung verschieden polarer Lösungsmittel auf die Synthese zu analysieren, wurden Pyridin, Dichlormethan und Toluol als Solvens getestet.

Im Gegensatz zum in Kapitel 4.4.1 beschriebenen Vorgehen wurden hier keine kompletten Messreihen für einzelne geräteabhängige Parameter durchgeführt, sondern einige ausgewählte Kombinationen von Reaktionsparametern wurden stichprobenartig untersucht. So wurden die Umsetzungen mittels *Liquid Assisted Grinding* für eine Mahlzeit von 1 min, einer Frequenz von 15 Hz und mit 15 Mahlkugeln von 3 mm Durchmesser durchgeführt. Zu einer Variation der Reaktionsparameter wurden die Mahlkugeln durch drei 10 mm-Kugeln ausgetauscht. Für eine dritte Abwandlung der Parameter wurde eine Mahlzeit von 3 min, eine Frequenz von 15 Hz sowie 15 Mahlkugeln mit 3 mm Durchmesser verwendet.

Das Lösungsmittel wurde nach der Synthese im Vakuum entfernt und das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mittels Sublimation des nicht-umgesetzten Liganden aufgereinigt. Die erhaltenen Substanzen wurden mittels PXRD auf ihre Identität und Reinheit überprüft und zu diesem Zweck mit den aus SCXRD-Daten simulierten Pulverdiffraktogrammen der Edukte und verschiedener lanthanidhaltiger Verbindungen verglichen. In allen Fällen konnte durch einen negativen Phasenabgleich mit den Edukten eine vollständige Umsetzung Präkursoren $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin nachgewiesen werden. Die Diffraktogramme beider Präkursoren sind in Abb. 4.36 abgebildet und wer-

den in den darauf folgenden Abbildungen nicht aufgeführt, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin in Anwesenheit von Pyridin sind in Abb. 4.36 dargestellt.

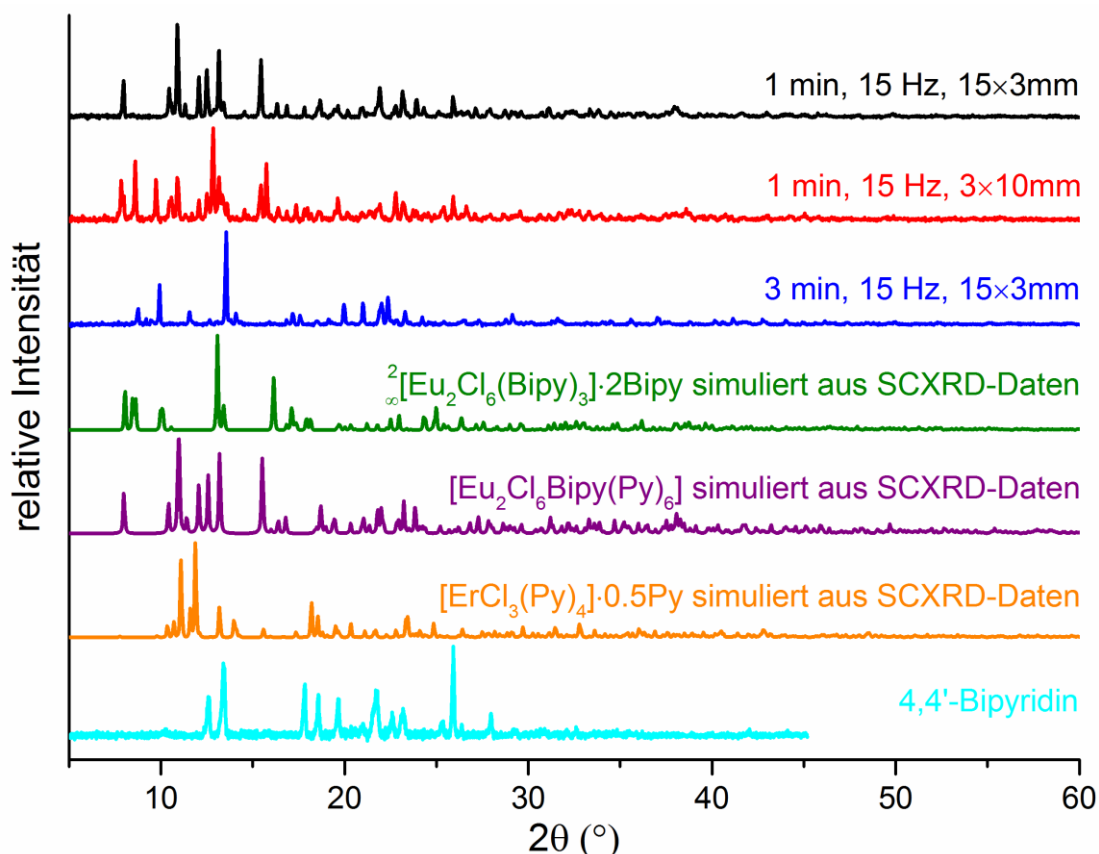


Abb. 4.36: PXRD-Untersuchungen der solvensunterstützten mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin mit Pyridin für verschiedene Synthesebedingungen im Vergleich mit ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$, $[\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$, $[\text{ErCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin.

Nach mechanochemischer Behandlung bei 1 min Mahldauer, 15 Hz Mahlfrequenz und mit 15 x 3 mm-Mahlkugeln kann die phasenreine Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py})_6]$ nachgewiesen werden. So können die charakteristischen Reflexe der Verbindung, die hinsichtlich ihrer relativen Intensitäten mit dem entsprechenden simulierten Diffraktogramm übereinstimmen, bei Positionen von $2\theta = 8.0^\circ$, 10.9° , 12.1° , 12.5° , 13.1° und 15.4° im resultierenden Pulverdiffraktogramm detektiert werden. Da keine zusätzlichen Fremdreﬂexe zu beobachten sind, kann eine Phasenreinheit der Verbindung unter den gegebenen Synthesebedingungen angenommen werden.

Werden die Mahl­kugeln durch drei Kugeln mit 10 mm Durchmesser ersetzt, so kann im Pulverdiffraktogramm des Umsetzungsproduktes ebenfalls der dinukleare Komplex

$[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$ durch die charakteristischen Reflexe detektiert werden. Allerdings tritt der Komplex hier nur als Nebenphase auf, während das zweidimensionale Netzwerk $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ als Hauptprodukt der Umsetzung entsteht. Dies ist durch die intensiven Reflexe bei $2\theta = 8.6^\circ$, 12.8° und 15.8° , deren Intensität deutlich höher als die Reflexintensitäten des dinuklearen Komplexes sind, ersichtlich.

Wird die mechanochemische Umsetzung in Pyridin bei einer Mahldauer von 3 min mit 15 Mahlkugeln von 3 mm Durchmesser durchgeführt, so können eine oder mehrere kristalline Phasen detektiert werden. Die beobachteten Reflexe konnten keinen bekannten Verbindungen, die auf Lanthanidionen, 4,4'-Bipyridin und Pyridin basieren, zugeordnet werden.

Zur Variation des Lösungsmittels wurden die Umsetzungen der MOF-Präkursoren bei identischen Geräteparametern mit Dichlormethan durchgeführt (s. Abb. 4.37).

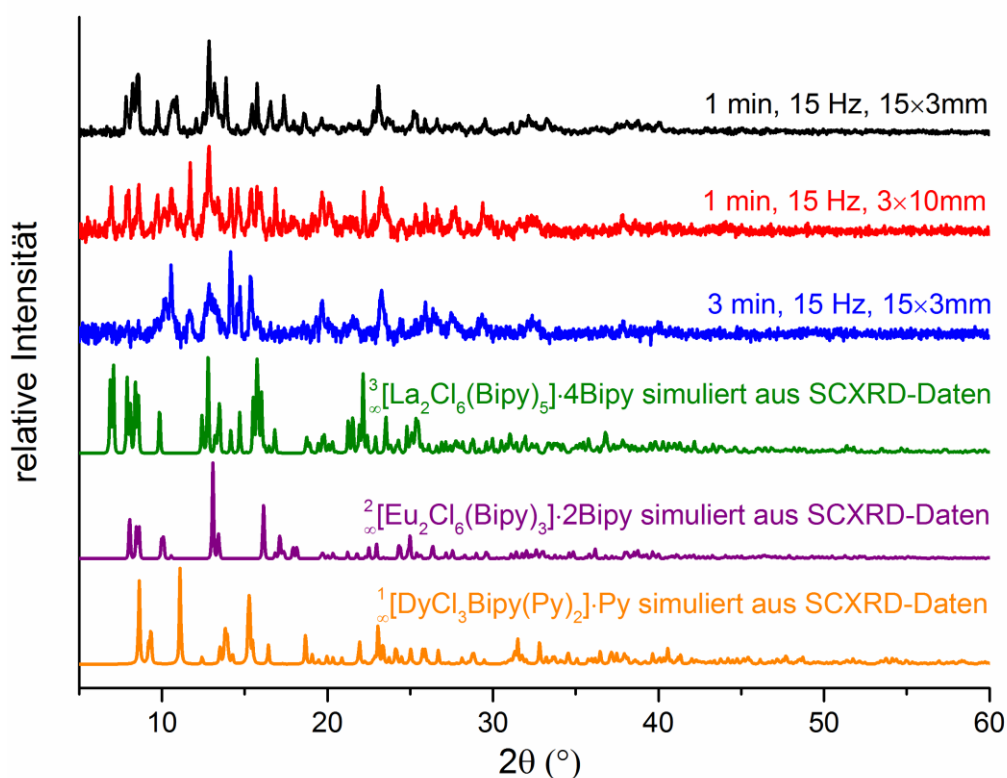


Abb. 4.37: PXRD-Untersuchungen der solvensunterstützten mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin mit Dichlormethan für verschiedene Synthesebedingungen im Vergleich mit $\frac{3}{2}[\text{La}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_5]\cdot 4\text{Bipy}$, $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ und $\frac{1}{3}[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot \text{Py}$.

Nach der Umsetzung bei 1 min, 15 Hz und mit 15 3 mm Stahlkugeln kann erneut die Bildung von $\frac{2}{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ durch die Übereinstimmung aller Reflexpositionen und -intensitäten mit dem entsprechenden simulierten Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden. Zusätzlich zu den Reflexen des MOFs können Reflexe bei 2θ -Winkeln

von 8.6° , 10.9° und 13.9° detektiert werden, die den Positionen der charakteristischen Reflexe von $\text{[HoCl}_3\text{Bipy(Py)}_2\text{]}\cdot\text{Py}$ entsprechen. Folglich entsteht unter den verwendeten Synthesebedingungen ein Phasengemenge beider Komponenten, wobei das 2D-MOF, dessen Reflexe eine deutlich höhere Intensität besitzen als die des 1D-Koordinationspolymers, als Hauptprodukt gebildet wird.

Bei der Verwendung von drei Mahlkugeln mit 10 mm Durchmesser treten Reflexe im Pulverdiffraktogramm auf, die mit keinem der bisher diskutierten Komplexe und Koordinationspolymere übereinstimmen. Durch einen Abgleich mit verschiedenen aus SCXRD-Daten simulierten Diffraktogrammen literaturbekannter Verbindungen, die auf Lanthanidionen und 4,4'-Bipyridin basieren, konnte die Bildung des dreidimensionalen MOFs $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_5\text{]}\cdot 4\text{Bipy}$ nachgewiesen werden.⁴⁰⁵ So sind die charakteristischen Reflexpositionen des MOFs bei $2\theta = 6.9^\circ$, 8.0° , 8.6° , 12.9° , 13.4° und 15.7° im gemessenen Pulverdiffraktogramm vorhanden; des Weiteren stimmen die relativen Intensitäten der Reflexe gut mit dem simulierten Diffraktogramm überein. Neben den Reflexen des dreidimensionalen MOFs sind darüber hinaus Nebenreflexe bei $2\theta = 10.6^\circ$ und 10.7° , die keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten und auf eine weitere Nebenphase hinweisen, sichtbar.

In der Literatur konnte bisher nur die zum Ho-haltigen MOF isotypische Verbindung $\text{[La}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_5\text{]}\cdot 4\text{Bipy}$ beschrieben werden, während das entsprechende 3D-MOF mit anderen Lanthanidionen noch nicht charakterisiert wurde.⁴⁰⁵ In $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_5\text{]}\cdot 4\text{Bipy}$ ist jedes Ho^{3+} -Zentrum von jeweils vier Chloridoliganden und vier 4,4'-Bipyridinliganden koordiniert, die ein zweifach überkapptes trigonales Prisma als Koordinationssphäre um die Metallionen herum bilden. Während je ein Bipyridin- und zwei Chloridoliganden terminal koordiniert sind, verbrücken die restlichen fünf Liganden mehrere Metallzentren miteinander, was in der Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks resultiert. In den Kavitäten des MOFs sind vier Äquivalente 4,4'-Bipyridin pro Formeleinheit interkaliert (s. Abb. 4.31).⁴⁰⁵

Mit der Synthese von $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_5\text{]}\cdot 4\text{Bipy}$ kann somit ein Wechsel in der Koordinationssphäre des Lanthanidions ausgehend von der pentagonal-bipyramidalen Koordinationssphäre in $\text{[HoCl}_3\text{(Py)}_4\text{]}\cdot 0.5\text{Py}$ nachgewiesen werden. Eine Änderung der Koordinationsumgebung des Ho^{3+} -Ions konnte für alle anderen Synthesebedingungen der im Rahmen der Kapitel 4.4.1-2 durchgeführten mechanochemischen Umsetzungen nicht beobachtet werden.

Für eine weitere Variation der Synthesebedingungen wurde die mit Dichlormethan durchgeführte mechanochemische Umsetzung der MOF-Edukte bei einer Mahldauer von 3 min, einer Frequenz von 15 Hz und mit 15 3 mm-Stahlkugeln durchgeführt. Das erhaltene Pulverdiffraktogramm zeigt bei vollständiger Umsetzung der Edukte Reflexe, die keiner der bisher diskutierten Verbindungen zugeordnet werden konnten.

Um die Auswirkung von unpolaren Lösungsmitteln beim *Liquid Assisted Grinding* von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin zu untersuchen, wurde die Umsetzung beider Komponenten auch mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt (s. Abb. 4.38).

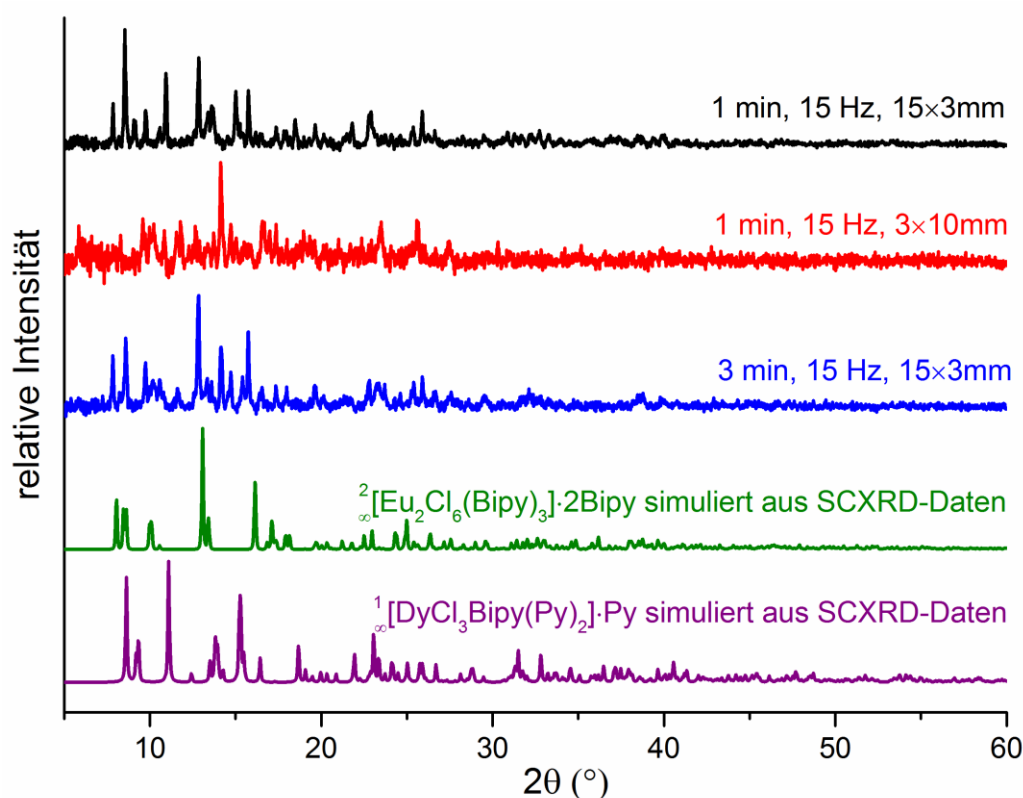


Abb. 4.38: PXR-D Untersuchungen der solvensunterstützten mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin mit Toluol für verschiedene Synthesebedingungen im Vergleich mit ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ und ${}^1_{\infty}[\text{DyCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$.

Bei einer Mahldauer von 1 min, einer Frequenz von 15 Hz und bei Verwendung von 15 Mahlkugeln mit 3 mm Durchmesser konnte mittels PXR ein Phasengemisch des 2D-MOFs ${}^2_{\infty}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ und des 1D-Koordinationspolymers ${}^1_{\infty}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ detektiert werden. Im Gegensatz zur analogen Umsetzung mit Dichlormethan besitzen hier die Reflexe des eindimensionalen Koordinationspolymers die höhere Intensität, während das zweidimensionale Netzwerk als Nebenphase gebildet wird. So weisen die für ${}^1_{\infty}[\text{HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2] \cdot \text{Py}$ charakteristischen Reflexe bei $2\theta = 8.6^\circ$, 10.9° und 15.0° im Pulverdiffraktogramm des Umsetzungsproduktes die höchste Intensität auf.

Die Verwendung von drei 10 mm-Mahlkugeln führt zu einem Produkt mit hohem amorphen Anteil, dessen Reflexe keinen bekannten Verbindungen zugeordnet werden konnten.

Eine Mahldauer von 3 min bei einer Frequenz von 15 Hz und mit 15 3 mm-Mahlkugeln führt erneut zur Bildung des MOFs $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$. Neben den für das 2D-MOF charakteristischen Reflexe können mehrere Nebenreflexe ($2\theta = 10.7^\circ, 14.2^\circ, 14.7^\circ$) detektiert werden, die auf eine zusätzliche Phase hinweisen, die nicht näher identifiziert werden konnte.

Zusammenfassend konnte ein signifikanter Einfluss des Lösungsmittels auf die resultierenden mechanochemischen Umsetzungsprodukte von $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin festgestellt werden. So konnten durch Variation des Lösungsmittels eine Vielzahl 4,4'-Bipyridin-basierter Komplexe und Koordinationspolymere wie $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$, $\text{[HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot \text{Py}$, $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ und $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_5]\cdot 4\text{Bipy}$ synthetisiert und mittels PXRD charakterisiert werden. Hierbei lässt sich ein Einfluss der Polarität des Lösungsmittels auf die Bildung der resultierenden Produkte vermuten. Beispielsweise resultiert die Verwendung von Pyridin, das die höchste Polarität der getesteten Solventien besitzt, bei einer Mahlzeit von 1 min, einer Frequenz von 15 Hz und mit 15 x 3 mm-Mahlkugeln in der Bildung des dinuklearen Komplexes $[\text{Ho}_2\text{Cl}_6\text{Bipy}(\text{Py}_6)]$. Die Verwendung der weniger polaren Lösungsmittel Dichlormethan und Toluol hat bei gleichbleibenden Synthesebedingungen die Bildung eines Phasengemischs der ein- und zweidimensionalen Koordinationspolymere und somit eine höhere Verknüpfung der Metallionen zur Folge.

Die hier beschriebenen solvensassistierten Umsetzungen können nicht direkt mit den in Kapitel 4.4.1 diskutierten, solvensfreien mechanochemischen Umsetzungen der MOF-Präkursoren verglichen werden. Trotzdem lässt sich prinzipiell eine höhere Verknüpfung der Lanthanidionen bei der Umsetzung mittels *Liquid Assisted Grinding* feststellen. So können in Anwesenheit eines Lösungsmittels schon bei einem vergleichsweise geringen Energieeintrag höher verknüpfte Koordinationspolymere wie $\text{[HoCl}_3\text{Bipy}(\text{Py})_2]\cdot \text{Py}$ und $\text{[Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ detektiert werden. Folglich bilden sich die genannten Produkte auf solvensassistiertem Reaktionsweg schon bei geringen Mahldauern von 1 min, während die Darstellung dieser Produkte bei der solvensfreien Umsetzung dagegen höhere Reaktionszeiten erfordert.

Somit lässt sich ein beschleunigender Einfluss des Lösungsmittel auf den Austausch der Pyridinliganden durch 4,4'-Bipyridin und damit verbunden eine Steigerung der Verknüpfung der Lanthanidzentren gegenüber der solvensfreien Umsetzung belegen. So können sowohl der Pyridinkomplex als auch 4,4'-Bipyridin als Präkursoren in allen verwendeten Lösungsmitteln zumindest anteilig gelöst werden, wobei die Löslichkeit beider Edukte in Pyridin am höchsten ist. Die Moleküle der MOF-Edukte besitzen im gelösten Zustand einen höheren Freiheitsgrad der Orientierung und können somit wahrscheinlicher in Kontakt miteinander treten,⁴⁰² was eine geringere Bildungsenergie der Produkte im Vergleich mit der Reaktion ohne Solvens zur Folge hat.

Auch die Darstellung des dreidimensionalen MOFs $\text{3}[\text{Ho}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_5] \cdot 4\text{Bipy}$, die eine Änderung der Koordinationssphäre der Lanthanidionen erfordert und nur in Gegenwart von Dichlormethan nachgewiesen werden konnte, belegt den fördernden Einfluss des Lösungsmittels auf die Dimensionalität der Verknüpfung.

Die Verwendung von Lösungsmitteln während der mechanochemischen Umsetzung der MOF-Edukte $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin führte auch zu mehreren unbekanntem Nebenphasen, die nicht identifiziert werden konnten. Diese Phasen können durch eine Wechselwirkung der verwendeten Lösungsmittel mit den lanthanidhaltigen Verbindungen entstehen. So ist beispielsweise die Interkalation der verwendeten Lösungsmittel innerhalb der Strukturen der Koordinationspolymere, aber auch eine direkte Koordination des Lewis-basischen Lösungsmittels Pyridin an die Metallzentren denkbar. Folglich kann mittels *Liquid Assisted Grinding* gegenüber der solvensfreien mechanochemischen Umsetzung eine Verringerung der Reaktionszeit für die Bildung bestimmter Produkte erreicht werden. Allerdings führt die Anwesenheit der Lösungsmittel zu einer höheren Anzahl möglicher Produkte, weshalb im Einzelfall zu überprüfen ist, welches Verfahren geeigneter durchgeführt werden kann.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine Vielzahl neuartiger, multifunktionaler Kompositmaterialien basierend auf verschiedenen Nano- bzw. Mikropartikeln sowie Lanthanidchloriden und lanthanidhaltigen MOFs synthetisiert und charakterisiert werden. Bei allen dargestellten Materialien handelt es sich um Core/Shell-Systeme, bei denen der Kern des Komposits von den Nano-/Mikropartikeln gebildet und von einer lanthanidhaltigen Hülle umschlossen wird. Durch die Kombination verschiedener Komponenten innerhalb eines Kompositmaterials konnten die spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Bestandteile wie Lumineszenzeigenschaften, Superparamagnetismus oder Reflexionseigenschaften miteinander vereint werden. Die erhaltenen multifunktionalen Kompositsysteme besitzen ein breites Feld an Applikationsmöglichkeiten als optisch schaltbare Materialien oder als Sensoren.

Die Synthese der Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) erfolgte ausgehend von zirconylhaltigen, lumineszierenden $ZrO(\text{FMN})$ -Nanopartikeln und wasserfreien Lanthanidchloriden in Pyridin. Hierbei konnte abhängig von der verwendeten Reaktionstemperatur sowie dem verwendeten Selten-Erd-Ion eine gezielte Modifizierung der Lumineszenzeigenschaften, die sich durch eine hypsochrome Verschiebung der Chromatizität äußert, bewerkstelligt werden. Durch Wahl geeigneter Reaktionsparameter konnten im blauen Wellenlängenbereich lumineszierende Materialien sowie Weißlichtemitter mit hohen Farbwiedergabeindizes erhalten werden.

Durch die Verwendung des Nanopartikelfluorophors $ZrO(\text{MFP})$, das eine ähnliche Chromatizität der Lumineszenz wie $ZrO(\text{FMN})$, aber zusätzlich einen intensiven solvatochromen Effekt aufweist, wurden die Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{MFP})$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (7), Eu (8), Ho (9)) in THF, Toluol und Dichlormethan synthetisiert. So konnte die Lumineszenz abhängig vom verwendeten Selten-Erd-Ion sowie von der Polarität des verwendeten Lösungsmittel ausgehend vom grünen Wellenlängenbereich hypsochrom oder bathochrom verschoben werden.

Um eine zu $ZrO(\text{FMN})$ und $ZrO(\text{MFP})$ unterschiedliche Leuchtfarbe der Komposite zugänglich zu machen, wurden die rot lumineszierenden $ZrO(\text{RP})$ -Nanopartikel durch eine solvothermale Umsetzung mit YCl_3 in Pyridin modifiziert. Die Chromatizität des resultierenden Kompositsystems $\text{YCl}_3@ZrO(\text{RP})$ (10) wird dabei abhängig von der Reaktionstemperatur hypsochrom in den violetten Wellenlängenbereich verschoben. Des Weiter-

ren konnte eine potentielle Applikation von ZrO(RP) als pH-Sensor durch einen signifikanten *turn-on*-Effekt der Lumineszenz bei Interaktion mit den Brønstedtsäuren bzw. -basen NEt_3 , H_2O und HCl nachgewiesen werden.

Während die Lumineszenz der Kompositmaterialien **1-10** primär auf den Lumineszenzeigenschaften der Nanopartikelkomponente basiert, konnte durch Modifikation zirconylhaltiger Nanopartikel mit einem Eu^{3+} -haltigen MOF die intensive Lumineszenz des MOFs als zusätzliche Eigenschaft innerhalb der Komposite ergänzt werden. Durch Funktionalisierung der Nanopartikel mit dem Netzwerk $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*EuBDC*) in Pyridin konnte das Kompositmaterial *EuBDC@ZrO(FMN)* (**11**), das zwei verschiedene Lumineszenzprozesse mit unterschiedlicher Chromatizität sowie unterschiedlicher Anregbarkeit miteinander vereint, erhalten werden. Durch die Variation der Anregungswellenlänge wird eine optische Schaltbarkeit der Chromatizität des Komposits zwischen dem roten und grünen Spektralbereich zugänglich gemacht.

Das Kompositmaterial *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) kombiniert die verschiedenen Lumineszenzeigenschaften beider Einzelkomponenten nach demselben Prinzip, ergänzt diese aber um den solvatochromen Effekt des Nanopartikelfluorophors. So kann durch Wahl der Anregungswellenlänge ein Chromatizitätswechsel der Lumineszenz des Komposits von Orange nach Grün in Toluol oder von Rosa nach Blau in THF erfolgen, wodurch eine Ausdehnung der Chromatizität auf nahezu den gesamten sichtbaren Spektralbereich ermöglicht wird. Der stufenlose Farbwechsel erfolgt in einem geringen Anregungswellenlängenbereich von ca. 20 nm und ermöglicht daher innerhalb dieses Bereichs eine exakte Bestimmung der verwendeten Anregungswellenlänge anhand der Chromatizität der Lumineszenz.

Zur Erweiterung der Funktionalität der Kompositmaterialien wurden anstelle von lumineszierenden Nanopartikeln superparamagnetische $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel als Ausgangskomponente der Kompositssysteme verwendet. Durch Modifikation mit lumineszierenden, lanthanidhaltigen MOFs konnten so unterschiedliche luminomagnetische Core/Shell-Materialien synthetisiert und charakterisiert werden. Die Darstellung der Kompositmaterialien konnte hierbei auf unterschiedlichsten Reaktionswegen erfolgen. So wurden eine direkte Umsetzung der Mikropartikel mit den jeweiligen Netzwerken sowie eine *in-situ*-Bildung der MOFs mit simultaner Modifizierung der Partikel im Rahmen einer Eintopfsynthese erfolgreich umgesetzt, wobei sowohl solvothermale als auch mechanochemische Synthesemethoden verwendet wurden.

Bei Modifizierung der Mikropartikel mittels der 2D-MOFs $\text{Zn}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (*LnBipy*) konnten so die Kompositmaterialien $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (*Ln* = Eu (**13**), Tb (**14**), Nd (**15**), Sm (**16**), Er (**17**)), deren Emission auf den *4f-4f*-Übergängen von Ln^{3+} basiert und in Abhängigkeit vom Lanthanidion im sichtbaren Spektralbereich oder NIR-Bereich liegt, dargestellt werden.

Zur weiteren Variation der Lumineszenzeigenschaften wurden die Kompositmaterialien $\text{EuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**18**) bzw. $\text{BaEuIm}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**19**) ($\text{EuIm} = \text{Zn}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$, $\text{BaEuIm} = \text{Zn}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$) dargestellt. Diese zeigen eine intensive Lumineszenz mit einer türkisfarbenen (**18**) bzw. gelben (**19**) Chromatizität, die durch die *4f-5d*- bzw. *5d-4f*-Übergänge von Eu^{2+} hervorgerufen wird.

Um neben den luft- und wasserempfindlichen Kompositmaterialien **13-19** ein luminomagnetisches System, das sich für den Einsatz in unterschiedlichen Lösungsmitteln und unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre eignet, darzustellen, wurde das Kompositmaterial $\text{EuBDC}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**20**) ($\text{EuBDC} = \text{Zn}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) synthetisiert. Dieses weist die hohe Oxidations- und Hydrolysestabilität sowie die intensive rote Lumineszenz der MOF-Komponente auf.

Mit Darstellung der luminomagnetischen Systeme $\text{EuBipy}, \text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**21**) und $\text{EuBDC}, \text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**22**) konnte die Kombination zweier MOFs mit unterschiedlicher Chromatizität in einem Kompositmaterial ermöglicht werden. In beiden Systemen kann die Chromatizität der Lumineszenz durch Variation der Stoffmengenverhältnisse beider Komponenten zwischen dem roten und grünen Spektralbereich variiert werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit dargestellte, luminomagnetische Kompositmaterial $\text{EuBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) eignet sich zur Detektion von Wasserverunreinigungen in organischen Lösungsmitteln im Rahmen eines *turn-off*-Effekts. Hierbei wurden vier unterschiedliche Lösungsmittel (Hexan, Toluol, THF, Dichlormethan) als Testsysteme verwendet. Als alternativer Sensor mit ähnlichen Detektionslimits, aber einer Chromatizität im gelben Spektralbereich, konnte das zweifach MOF-modifizierte Material $\text{EuBipy}, \text{TbBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**21**) in Hexan erfolgreich eingesetzt werden.

Die superparamagnetischen Eigenschaften der Komposite ermöglichen eine Entfernung der Materialien aus dem Dispersionsmedium sowie eine Verstärkung des Lumineszenzsignals durch das Anlegen eines externen Magnetfelds, wodurch die Verwendung von geringen Mengen an Sensor ermöglicht wird. Die Methode zeichnet sich durch eine hohe Mobilität sowie eine simple Anwendbarkeit aus, ermöglicht eine grobe Abschätzung des

Wassergehalts mit dem bloßen Auge und besitzt mit der Karl-Fischer-Titration vergleichbare Detektionslimits.

Das Kompositmaterial *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**), das zwei verschiedene MOFs mit einer unterschiedlichen Stabilität gegenüber Wasser vereint, eignet sich als ratiometrischer Sensor, der mögliche instrument- und probenabhängige Fehler der Methode minimiert. Hierbei wurde in Hexan eine Chromatizitätsverschiebung der Lumineszenz mit steigendem Wassergehalt detektiert, die eine qualitative und quantitative Bestimmung des H₂O-Anteils ermöglicht.

Durch die Verwendung von anisotropen stäbchenförmigen Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikeln anstelle ihrer sphärischen Analoga konnten *EuBDC@Fe₃O₄/SiO₂*-Mikrostäbchen (**23**) durch Funktionalisierung der Partikel in DMF dargestellt werden. In diesem Kompositmaterial wird die anisotrope Reflexion von sichtbarem Licht der Mikrostäbchen, die abhängig von der Richtung eines externen Magnetfelds ist, mit der isotropen Lumineszenz der MOF-Hülle vereint. Die Variation der Anregungswellenlänge ermöglicht eine stufenlose Durchstimbarkeit zwischen isotropen und anisotropen Eigenschaften. Somit konnte erfolgreich ein neuartiges *Smart Material* mit potentiellen Applikationsmöglichkeiten als optischer Kompass oder als optisch schaltbare Blende erhalten und charakterisiert werden.

Mechanochemische Umsetzungen nehmen in dieser Arbeit eine entscheidende Rolle ein, führten aber teilweise zu unerwünschten Nebenprodukten, weshalb das mechanochemische Verhalten der MOF-Edukte [LnCl₃(Py)₄] \cdot 0,5Py (Ln = Eu, Ho) und 4,4'-Bipyridin durch Umsetzung beider Komponenten in der Kugelmühle bei verschiedenen Reaktionsparametern solvensfrei sowie solvensassistent untersucht wurde. Im Zuge dieser Versuchsreihen konnten neue, zeiteffiziente Syntheserouten für die Komplexe und Koordinationspolymere [Ho₂Cl₆Bipy(Py₆)], $\frac{1}{2}$ [HoCl₃Bipy(Py)₂] \cdot Py, $\frac{2}{3}$ [Ln₂Cl₆(Bipy)₃] \cdot 2Bipy (Ln = Eu, Ho) und $\frac{3}{2}$ [Ho₂Cl₆(Bipy)₅] \cdot 4Bipy erschlossen werden. Die Verknüpfungsdimension der entstehenden Verbindungen ist dabei durch den Energieeintrag der Kugelmühle steuerbar.

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieser Arbeit die Vielseitigkeit von multifunktionalen, lumineszierenden Kompositmaterialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften und daraus resultierender Applikationsmöglichkeiten anhand von 23 neuartigen Kompositen nach dem Prinzip der Eigenschaftskombination verschiedener Einzelkomponenten demonstriert werden.

6 Anhang

6.1 Analytische Methoden

Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Struktur der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Materialien wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) analysiert. Diese Analysemethode basiert auf dem Prinzip der Beugung monochromatisierter Röntgenstrahlen an einem periodischen dreidimensionalen Kristallgitter. Voraussetzung für das Zustandekommen eines Beugungsbildes ist eine konstruktive Interferenz der gebeugten Strahlung. Die Bedingungen hierfür werden in der Bragg-Gleichung definiert:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Gl. 2}$$

Die Bedingungen für das Auftreten konstruktiver Interferenz am Kristallgitter werden erfüllt, sobald der Gangunterschied der am Gitter gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Alle Reflexe werden mithilfe der Miller'schen Indizes hkl beschrieben, die die Lage einer Schar paralleler Netzebenen im reziproken Gitter definieren. Für jede Schar paralleler Netzebenen hkl existieren hierbei definierte Winkel θ , unter denen eine Beugung stattfinden kann – die sogenannten Bragg'schen Winkel. Konstruktive und destruktive Interferenzen erzeugen für das Kristallgitter charakteristische Beugungsbilder, welche auf einem Detektor abgebildet werden können. Ausgehend von der gemessenen Wellenlänge λ und dem Winkel θ lassen sich mithilfe der Bragg-Gleichung nun die Gitternetzebenenabstände d_{hkl} ermitteln.²⁷⁹

Während bei der Einkristalldiffraktometrie ein einzelnes Kristallindividuum untersucht wird, werden pulverdiffraktometrische Messungen an mikrokristallinen Pulvern durchgeführt, in denen die einzelnen Kristallite zufällig ausgerichtet sind. Der Grad der statistischen Orientierung der Probe und somit die Anzahl der Netzebenen, die in der für konstruktive Interferenz benötigten Winkellage zur Röntgenstrahlung ausgerichtet sind, werden dabei durch eine zusätzliche Rotation der Probe weiter erhöht. Während der Messung wird der Winkel θ der einfallenden Röntgenstrahlung kontinuierlich durch eine Positionsänderung der Röntgenröhre und des Detektors variiert. Bei bestimmten Bragg-Winkeln erfüllt eine Vielzahl an Kristallen die Bragg'sche Gleichung, was in einer Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter resultiert.

Die Intensität der detektierten Reflexe wird in einem Pulverdiffraktogramm gegenüber dem Winkel zwischen Röntgenröhre, Probe und Detektor aufgetragen. Die detektierten

Reflexpositionen sind abhängig von den Gitterkonstanten sowie der Symmetrie der jeweiligen Elementarzelle, während die Reflexintensitäten auf die Atompositionen innerhalb der Elementarzelle und die thermischen Auslenkungsparameter zurückzuführen sind. Aus einem Pulverdiffraktogramm können somit Informationen über die Kristallinität, Kristallstruktur und Phasenzusammensetzung einer Probe gewonnen werden. Da jede kristalline Substanz ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm besitzt, lassen sich die Proben durch Datenabgleich des gemessenen Diffraktogramms mit aus Einkristallstrukturdaten simulierten Diffraktogrammen auf ihre Identität und Phasenreinheit überprüfen.³⁸⁸

Alle pulverdiffraktometrischen Messungen wurden auf einem D8 Discover Pulverdiffraktometer (Fa. Bruker AXS) mit *DaVinci*-Design und linearem *LynxEye*-Detektor durchgeführt. Alle Proben wurden mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) in Parallelstrahlgeometrie vermessen, wobei die divergente Röntgenstrahlung über einen fokussierenden Göbelspiegel sowie primäre und sekundäre Soller-Blenden mit einem Öffnungswinkel von 2.5° parallelisiert wurde. Luftempfindliche Proben wurden unter Schutzgasatmosphäre durch mechanische Behandlung zerkleinert und in Markröhrchen aus Lindemannglas (Fa. Hilgenberg) mit einem Innendurchmesser von 0.3 mm bzw. 0.5 mm überführt, welche anschließend luftdicht mit Picein verschlossen wurden. Die Messung der Proben erfolgte unter Transmission (Debye-Scherrer-Geometrie).

Luftstabile Proben sowie luftempfindliche Proben, die nur in sehr geringen Mengen vorlagen, wurden auf einem Silicium-Wafer präpariert. Dieser Probenträger ist kristallin und verursacht Reflexe im Beugungsbild erst bei höheren Winkeln. Somit werden im Vergleich mit amorphen Probenträgern die Untergrundsignale im Messbereich deutlich reduziert. Luftempfindliche Proben wurden unter Inertatmosphäre auf dem Probenträger platziert, der anschließend mit einem Kunststoffgehäuse luftdicht verschlossen wurde. Die entsprechenden Messungen wurden in Reflexionsgeometrie durchgeführt.

Die gemessenen Diffraktogramme wurden mit Daten der PDF (*Powder Diffraction Files*)-Datenbank des ICDD (*International Center of Diffraction Data*) verglichen. Zur Auswertung der Diffraktogramme wurde die Software DIFFRAC.EVA (Fa. Bruker AXS) und zur graphischen Darstellung der Daten das Programm OriginPro (Fa. OriginLab Corporation) verwendet.

Photolumineszenzspektroskopie

Die Lumineszenzeigenschaften der dargestellten Kompositmaterialien im sichtbaren Spektralbereich sowie im NIR-Bereich wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Auf Grundlage der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie lassen sich mithilfe dieser Methode Informationen bezüglich der elektronischen Struktur eines Materials erhalten. Durch Bestrahlung mit monochromatisiertem Licht wird ein Elektron in einen angeregten Zustand versetzt und kann aus diesem unter Emission von Lichtquanten wieder in den Grundzustand zurückkehren. Mittels Photolumineszenzspektroskopie lassen sich sowohl die emittierte Strahlung bei einer konstanten Anregungswellenlänge als auch die zur Anregung benötigte Strahlung einer diskreten Emissionswellenlänge detektieren. Weitere Informationen zu Lumineszenzprozessen im Allgemeinen und insbesondere zu den Lumineszenzeigenschaften lanthanidhaltiger Verbindungen finden sich in Kapitel 2.3.^{279,282}

Zur Aufnahme von Photolumineszenzspektren wurde ein Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon) mit einer 450 W Xenon-Gasentladungslampe als Lichtquelle verwendet. Die Anregungs- und Emissionsstrahlung wurde über Czerny-Turner-Doppelmonochromatoren (1200 Linien pro mm) monochromatisiert. Als Detektor diente eine FL-1073 Photomultiplier-Röhre. Luftempfindliche Proben wurden unter Inertatmosphäre in Quarzglas-küvetten gefüllt, die mit einem Teflondeckel sowie Parafilm luftdicht verschlossen und anschließend in die Probenkammer eingebracht wurden. Wenn benötigt, wurde zur Vermeidung von Ordnungseffekten der Anregungsstrahlung ($300 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Exc}} \leq 365 \text{ nm}$) ein Kantenfilter (GG400, Fa. Reichmann Feinoptik GmbH), der alle Signale unterhalb von 400 nm unterdrückt, im Strahlengang platziert. Tieftemperaturmessungen bei 77 K wurden unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff in einem teilverspiegelten Quarz-Dewar (Fa. Horiba Jobin Yvon) in mit Parafilm verschlossenen Suprasil-Küvetten durchgeführt.

Für photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen im Nahinfrarot-Bereich wurde ein Spektrometer des Typs QuantaMaster™ QM-2000-4 (Fa. Photon Technology) mit InGaAs-Detektor, 75 W Xenon-Kurzbogen-Lampe und Czerny-Turner-Einfachmonochromatoren verwendet (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Lambert, Julius-Maximilians-Universität Würzburg). Zur Steigerung der Monochromatisierung der Anregungsstrahlung wurden zwei Bandpassfilter ($\lambda = 300 \text{ nm}, 350 \text{ nm}$) im Strahlengang platziert. Die zu mes-

senden Proben wurden unter Inertatmosphäre in Suprasil-Küvetten gefüllt, die anschließend mit Parafilm verschlossen wurden.

Chromatizitätsbestimmung nach CIE 1931

Die Chromatizität der in dieser Arbeit synthetisierten lumineszierenden Substanzen wurde aus den jeweiligen Emissionsspektren mithilfe des Normvalenzsystems der CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) ermittelt. Das Normvalenzsystem wurde 1931 festgesetzt und ermöglicht eine Relation zwischen der menschlichen Farbwahrnehmung und deren physikalischen Ursachen. Das System beruht dabei auf den Tristimuluswerten, die mithilfe der Farbabstimmungsfunktionen $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ und $\bar{z}(\lambda)$ beschrieben werden. Diese können den drei Grundfarben rot, grün und blau zugeordnet werden und ermöglichen die Beschreibung sämtlicher Mischfarben. Die Stäbchen des menschlichen Auges haben ihre maximale Empfindlichkeit im grünen Spektralbereich, weshalb diese Farbe als heller wahrgenommen wird. Mithilfe der Tristimuluskurven erfolgt daher eine unterschiedliche Gewichtung der Farbintensitäten (s. Abb. 6.1a).^{333,406-407}

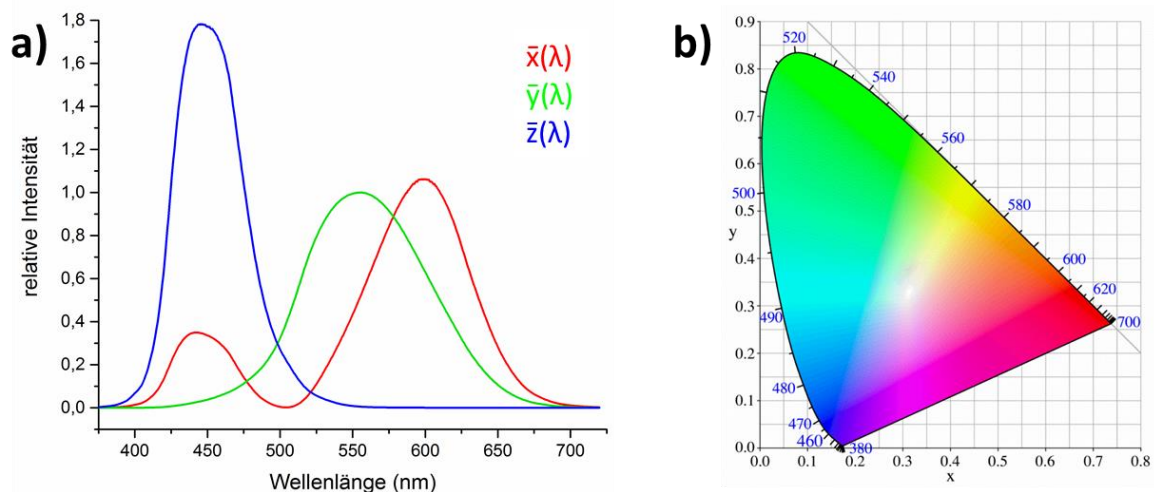


Abb. 6.1: Tristimuluswerte des menschlichen Auges (a) und CIE-Normfarbtafel (b).

Zur übersichtlichen Darstellung des Farbraums wurde die in Abb. 6.1b gezeigte, parabel-förmige CIE-Normfarbtafel entwickelt, die eine Beschreibung jedes Farbtons mittels der Normfarbwerte x und y , die Informationen über Farbton und Sättigung erhalten, ermöglicht. Zur Berechnung der Normfarbwerte x , y und z werden die gemessenen Emissionsspektren mit den Tristimuluswerten multipliziert und anschließend integriert. Die dritte Koordinate z beschreibt die Helligkeit der Farbe und ergibt sich rechnerisch mithilfe der Beziehung $x + y + z = 1$. Das Farbpunktdiagramm wird durch die parabolische Spekt-rallinie sowie die vom kurzwelligen violetten bis in den langwelligen roten Bereich rei-

chende Purpurlinie begrenzt. In der Mitte des Farbpunktdiagramms befindet sich der Weißpunkt, der die geringste Farbsättigung aufweist und bei dem alle Koordinaten denselben Wert besitzen ($x = y = z = 0.33$).^{333,406-407}

Bestimmung des Farbwiedergabeindex

Um die Farbwiedergabe der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Weißlichtemitter zu kalkulieren, wurde der Farbwiedergabeindex (*Color Rendering Index, CRI*) der in dieser Arbeit synthetisierten Kompositpartikel ermittelt. Mithilfe des *CRI* lässt sich bestimmen, wie eine Lichtquelle Farben im Vergleich mit einer idealen oder natürlichen Lichtquelle wiedergeben kann. Der Farbwiedergabeindex ist eine prozentuale Größe und kann folglich Werte bis 100 annehmen, wobei ein *CRI* von 100 einer der Referenzbeleuchtung identischen Farbwiedergabe entspricht.

Zur theoretischen Berechnung des Farbwiedergabeindex wird der Einfluss der zu untersuchenden Lichtquelle auf 14 Testfarben untersucht, die durch die DIN 6169 definiert sind und einen genormten Remissionsverlauf besitzen. Dazu werden das Emissionsspektrum der zu analysierenden Lichtquelle und der Referenzlichtquelle mit jeweils einem Spektrum der 14 Testfarben multipliziert und anschließend die Tristimuluswerte x , y und z nach CIE 1931 kalkuliert. Anschließend wird die euklidische Distanz beider Farbpunkte berechnet, aus der sich für jede Testfarbe ein spezieller Farbwiedergabeindex R_i ergibt, der die Abweichung zwischen beiden Lichtquellen in Bezug auf eine Testfarbe beschreibt. Zur Kalkulation des allgemeinen *CRI* R_a wird der Mittelwert der 14 speziellen Farbwiedergabeindizes berechnet. Zur theoretischen Ermittlung der *CRIs* im Rahmen dieser Arbeit wurde Sonnenlicht als Referenzlichtquelle verwendet.⁴⁰⁸

Messung der Lumineszenzlebensdauer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Lebensdauern einzelner lumineszierender Übergänge bei gegebenen Anregungs- und Emissionswellenlängen bestimmt. Die Lumineszenzlebensdauer gibt an, wie lange ein System in einem angeregten Zustand verbleibt, bevor es unter Emission eines Photons oder durch strahlungslose Prozesse in den Grundzustand zurückkehrt. Mittels der Bestimmung der Abklingzeiten lassen sich Rückschlüsse auf die an der Desaktivierung beteiligten Mechanismen ziehen. So besitzen erlaubte Übergänge wie Singulett- oder $4f-5d$ - bzw. $5d-4f$ -Übergänge üblicherweise Lebensdauern im Nanosekundenbereich, während beispielsweise die paritätsverbotenen $4f-4f$ -Übergänge Lebenszeiten von bis zu mehreren Millisekunden aufweisen können.

Die experimentelle Bestimmung der Lumineszenzlebensdauern erfolgt mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung. Hierbei wird die Probe periodisch mit kurzen Lichtpulsen geringer Intensität angeregt, woraufhin die einzelnen von der Probe emittierten Photonen mittels eines Photomultipliers oder einer Photodiode bei der jeweiligen Emissionswellenlänge zeitabhängig detektiert werden.⁴⁰⁹

Zur Messung der Lumineszenzabklingzeiten wurde ein FLS920 Spektrometer (Fa. Edinburgh Instruments) verwendet (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Marder, Julius-Maximilians-Universität Würzburg). Die Anregung der Probe erfolgte mittels einer Mikrosekunden-Xenon-Blitzlampe (100 W) oder mittels eines gepulsten PikosekundenLasers ($\lambda = 375$ nm, 5 mW), während eine Avalanche-Photodiode als Detektor verwendet wurde. Die zu analysierenden Substanzen wurden als Feststoff oder als Suspension unter Inertatmosphäre in verschraubbare Quarzglasküvetten gefüllt. Die Abklingzeiten wurden mittels der *Tail Fit* Analysemethode (Edinburgh F900 Software) berechnet, wobei die Qualität des Fits durch einen geringen χ^2 -Wert ($\chi^2 < 1.5$) bestätigt wurde.

Fluoreszenzmikroskopie

Zur Bestimmung der Verteilung lumineszierender Komponenten in den in dieser Arbeit dargestellten Kompositmaterialien wurden fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Auch diese Methode beruht auf dem Prozess der Emission von Photonen nach Anregung der Probe mit Strahlung monochromatisierter Wellenlänge (s. Kapitel 2.3). Während der Belichtung des zu untersuchenden Luminophors kann dieses simultan mittels eines Mikroskops vergrößert betrachtet und das Bild der lumineszierenden Substanz detektiert werden. Durch die Verwendung von Farbfiltern wird sichergestellt, dass kein Streulicht der Anregungsquelle zum Detektor gelangt.⁴¹⁰

Zur Messung der Kompositmaterialien wurde das Gerät Axiovert 200M (Fa. Zeiss) mit 120 W Xenon-Gasentladungslampe, EGFP (*Enhanced Green Fluorescent Protein*)-Filtern ($\lambda = 509$ nm) und einer Ortsauflösung von 625 nm verwendet (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Dr. Meinel, Julius-Maximilians-Universität Würzburg). Die zu untersuchenden getrockneten Proben wurde unter Inertatmosphäre auf einem Objektträger präpariert und mithilfe eines Deckglases und Tesafilm abgedichtet.

Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Oberflächentopographie sowie die Elementverteilung der in dieser Arbeit dargestellten Kompositmaterialien wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) bzw. Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) bestimmt.

Mithilfe eines Elektronenmikroskops wird ein gebündelter Elektronenstrahl, der mittels Magnetlinsen fokussiert wird, über die zu untersuchende Probe geführt. Die daraus resultierenden Wechselwirkungen zwischen Substanz und Elektronen können detektiert und zur Bildgebung verwendet werden. Diese basiert auf der Rückstreuung des Primärstrahls an der Probe sowie auf der Emission von Sekundärelektronen, die durch Interaktion des Primärstrahls mit der zu untersuchenden Substanz entstehen. Während Rückstreuerelektronen eine hohe Energie ($>50\text{eV}$) besitzen, weisen Sekundärelektronen eine Energie von nur wenigen Elektronenvolt auf, da sie aus den oberen Nanometern der Probenoberfläche emittiert werden. Somit lässt die Detektion von Sekundärelektronen Rückschlüsse auf die Topographie einer Substanz zu.

Die freiwerdenden Elektronen werden mittels eines Everhart-Thornley-Detektors gemessen, der diese als Helligkeitssignal wiedergeben kann und somit ein Schwarz-Weiß-Bild der Oberfläche erzeugt. Bei hoher Energie des Elektronenstrahls ist dieser in der Lage, die Probe aufgrund der gesteigerten Eindringtiefe zu durchdringen. Mithilfe eines Elektronenmikroskops lassen sich beispielsweise Vergrößerungen der zu untersuchenden Probe von bis zu 10^6 realisieren, während der Vergrößerungsfaktor bei Lichtmikroskopen höchstens 2000 beträgt.³⁴³

Die Elementverteilung der dargestellten Kompositpartikel wurde mittels EDX untersucht. Diese Analysemethode basiert auf der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung der jeweiligen Elemente nach Kontakt mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl. Durch die hohe kinetische Energie der Primärstrahlelektronen werden Elektronen aus den Atomen der Probe herausgeschlagen, woraufhin die entstehenden Lücken durch Elektronen aus höherliegenden Schalen unter Emission von Röntgenstrahlung wieder besetzt werden. Die Wellenlänge der emittierten Strahlung ist dabei abhängig von den beteiligten Energieniveaus sowie der Kernladung des Atoms und somit charakteristisch für jedes Element.

Einige Proben wurden als Alternative zu EDX mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) untersucht. Auch diese Methode basiert auf der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung nach Anregung der Probe. Im Unterschied zu EDX wird bei XRF kein Elektronenstrahl, sondern Röntgenstrahlung zur Anregung der Probe verwendet. Diese besitzt eine deutlich höhere Eindringtiefe, die abhängig vom Beugungswinkel mehrere hundert Nanometer betragen kann, und erwies sich daher als geeigneter zur Charakterisierung von Core-Shell-Systemen.³⁴³

Für REM/EDX-Untersuchungen wurde ein Elektronenmikroskop des Typs Ultra Plus (Fa. Zeiss) mit Gemini-Optik und einem Schottky-Emitter, der auf ca. 1800 K geheizt wurde, verwendet (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Würthner, Julius-Maximilians-Universität Würzburg). Einige Proben wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Feldmann (KIT Karlsruhe) auf einem Supra 40 VP Elektronenmikroskop (Fa. Zeiss) analysiert. Die zu untersuchende Probe wurde unter Schutzgas-Atmosphäre als Feststoff oder als Suspension auf einen selbstklebenden Graphitpatch (Fa. Plano) aufgebracht. Bei der Untersuchung von Suspensionen wurde das Lösungsmittel nach Auftragen der Probe im Vakuum entfernt.

Für XRF-Analysen wurde ein Micro-XRF-Messgerät Orbis (Fa. Edax) mit 30 μm Polykapillaren-Optik, Rhodium-Röntgenröhre (50 W) und einem 50 mm^2 Siliciumdriftdetektor verwendet. Die Rh-L-Strahlung wurde mittels 25 μm Al-Filter gefiltert.

Dynamische Lichtstreuung

Zur Bestimmung der Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung der in dieser Arbeit dargestellten nano- und mikropartikulären Kompositmaterialien wurden diese mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert. Diese Analysemethode basiert auf der Rayleigh-Streuung von Licht an kleinen Partikeln. Bei der Messung wird eine dispergierte oder gelöste Probe mittels eines monochromatisierten Laserstrahls bestrahlt, der nach Kontakt mit den Partikeln in alle Richtungen gestreut wird. Hierbei kann es zu Interferenzen der gestreuten Lichtwellen kommen. Trifft das Licht auf Streuzentren an zwei verschiedenen Partikeln, so resultiert dies in Intensitätsfluktuationen der Strahlung, da die dispergierten oder gelösten Moleküle ständig in Bewegung sind und sich somit die Orientierung sowie der Abstand der Streuzentren in Abhängigkeit von der Zeit ändern. Aufgrund der schnelleren Bewegung von kleinen Partikeln in flüssigen Medien kommt es zu unterschiedlich starken Intensitätsschwankungen, die sich überlagern und nach der Detektion mittels mathematischer Methoden (z. B. Autokorrelationsanalyse)

separiert werden können, um Informationen über die Partikelgrößenverteilung zu erhalten.⁴¹¹

Zur Analyse mittels DLS wurde in dieser Arbeit ein *Zetasizer Nano ZS* (Fa. Malvern Instruments) mit He-Ne-Laser verwendet (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Feldmann, KIT Karlsruhe). Die Detektion erfolgte mittels nicht-invasiver Rückstreuung bei einem Winkel von 173° mithilfe eines Detektors mit 256 Einzelkanälen. Die zu untersuchenden Proben wurden als Dispersionen unter Inertatmosphäre in Quarzglasküvetten gefüllt.

Messung der Magnetisierung

Um die magnetischen Eigenschaften der auf Magnetitpartikeln basierenden Kompositmaterialien zu untersuchen, wurden die Partikel mittels eines *Vibrating Sample Magnetometers (VSM)* analysiert. Im Rahmen dieser Arbeit ließen sich anhand dieser Methode die Hysterese und somit der superparamagnetische Charakter der Komposite sowie ihre Sättigungsmagnetisierung analysieren. Mithilfe eines Magnetometers lassen sich Informationen über das magnetische Moment in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld und der Temperatur erhalten. In einem *VSM* wird mittels eines Elektromagneten ein homogenes Magnetfeld erzeugt, in dem die zu untersuchende Probe in einem Probenhalter platziert wird. Durch einen Aktor oder ein Piezo-Element wird die Probe in periodische Schwingungen versetzt. Nach dem Faraday'schen Gesetz führt das Schwingen der Substanz zu einer Änderung der magnetischen Flussdichte, die über Pickup-Spulen detektiert werden kann und somit Informationen über das magnetische Moment der Probe liefert.⁴¹²

Zur Messung der Magnetisierung wurde ein kryogenfreies *Vibrating Sample Magnetometer VersaLab™* (Fa. Quantum Design, Inc.) mit einem Feldbereich von 3 Tesla verwendet (Arbeitsgruppe Dr. Mandel, Fraunhofer ISC Würzburg). Hierbei wurde die Feldstärke des angelegten Magnetfelds mit einer Schrittweite von 100 Oe/s innerhalb des Messbereichs erhöht, wobei mehrere Messzyklen durchlaufen wurden. Die Proben wurden zuvor unter Vakuum getrocknet und als Feststoff in den Probenhalter eingebracht.

Differenzielle Thermoanalyse und Thermogravimetrie

Mithilfe der kombinierten Analyseverfahren Differenzielle Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) lassen sich Informationen über die thermischen Eigenschaften einer Substanz erhalten.

Mittels DTA lässt sich der Wärmefluss einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur messen, wodurch sich Rückschlüsse über ablaufende physikalische und chemische Prozesse wie beispielsweise die Änderung des Aggregatzustands, Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen ziehen lassen. Hierzu wird die Temperaturänderung der Probe mit einer Referenzsubstanz, die keine Phasenumwandlungen zeigt, verglichen und der Temperaturunterschied zwischen beiden Substanzen durch Thermoelemente aufgezeichnet.

Mittels thermogravimetrischer Analyse lassen sich Informationen über die thermische Zersetzung einer Substanz erhalten, indem die Masse einer Probe bei kontinuierlich steigender Temperatur ermittelt wird. Durch die Kombination von DTA und TG lässt sich demzufolge feststellen, wie sich die Masse der zu untersuchenden Substanz bei steigender Temperatur ändert und ob der jeweilige Prozess endotherm oder exotherm verläuft.⁴¹³

Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem kombinierten DTA/TG-Analysegerät STA 409 (Fa. Netzsch) unter Ar/N₂-Atmosphäre (Verhältnis 1:1) durchgeführt. Dazu wurde die Probe unter Schutzgasatmosphäre in einen Korund-Tiegel mit Deckel gefüllt, der daraufhin im verschließbaren Ofenrohr des Geräts platziert wurde. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min auf bis zu 900 °C erhitzt.

Infrarotspektroskopie

Mittels Infrarotspektroskopie lassen sich die funktionellen Gruppen der zu untersuchenden Substanzen durch Anregungen von Molekülschwingungen der Probe durch IR-Strahlung (Wellenlängenbereich 0,78 µm – 1 mm) identifizieren. Hierbei lassen sich nur Moleküle anregen, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, das sich während der Molekülschwingung periodisch ändert. Bei Wechselwirkung mit IR-Strahlung wird ein IR-aktives Molekül durch Absorption eines Lichtquants in einen angeregten Schwingungszustand überführt. Nach Wechselwirkung mit der Probe wird die Absorption des IR-Strahls gemessen, wobei der Intensitätsunterschied als Absorptionsbande im Spektrum ersichtlich wird.

Die angeregten Schwingungen können verschiedenen Schwingungstypen wie Valenz- oder Deformationsschwingungen zugeordnet werden und treten nur in einem charakteristischen Wellenzahlbereich des Spektrums auf. Daher lassen sich mittels IR-Spektroskopie verschiedene funktionelle Gruppen identifizieren, wodurch sich diese Methode zur ergänzenden Charakterisierung und Strukturaufklärung eignet.⁴¹⁴

Zur Messung der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen wurde eine FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo Fisher Scientific) verwendet (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Radius, Julius-Maximilians-Universität Würzburg). 2 mg der zu untersuchenden Substanz wurden entweder unter Inertatmosphäre mit KBr in einer hydraulischen Presse (Druck: 10 kN) zu einer Tablette gepresst oder ohne weitere Präparation auf einem ATR-Kristall platziert und innerhalb eines Messbereichs von 400-4000 cm^{-1} (KBr) bzw. 700-4000 cm^{-1} (ATR) untersucht.

Elementaranalyse

Mithilfe der Elementaranalyse lässt sich der Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen ermitteln. Hierbei wird die zu untersuchende Probe in einer automatisierten Verbrennungsanlage unter Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen von bis zu 1800 °C verbrannt. Die entstehenden Verbrennungsgase NO_x , H_2O und CO_2 werden mittels eines Trägergases (He/O_2 -Gemisch) zu einem Kupferkatalysator geleitet, an dem die Stickstoffoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden. Die definierten Verbrennungsgase (N_2 , CO_2 und H_2O) werden durch eine Gaschromatographiesäule getrennt und mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors identifiziert und quantifiziert.⁴¹³

Hierzu wurden die vollautomatischen Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementaranalysesysteme GmbH) verwendet. Die Proben wurden unter Inertatmosphäre mit einer definierten Menge V_2O_5 als Katalysator in einem Zinnschiffchen präpariert.

6.2 Allgemeine Arbeitsmethoden

Handschuhkästen

Aufgrund der Sauerstoff- und Hydrolyseempfindlichkeit lanthanidhaltiger Verbindungen war für einen Großteil der dargestellten Kompositmaterialien die Präparation sowie Lagerung unter Schutzgasatmosphäre erforderlich. Zu diesem Zwecke wurden Handschuhkästen des Typs LABMaster SP (Fa. MBraun) und Pure Lab HE 2GB (Fa. Innovative Technology) verwendet (s. Abb. 6.2). Als Schutzgas diente hierbei Argon (99,999% Reinheit, Fa. Linde), das unter permanenter Umwälzung über ein Molekularsieb und einen aufgeheizten Kupferkatalysator geleitet wurde, um Restfeuchtigkeit und Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Somit konnte eine Inertatmosphäre mit einem Wasser- und Sauerstoffgehalt von weniger als 0.1 ppm realisiert werden.

Arbeitsgeräte und Chemikalien wurden vor dem Einbringen in die Handschuhkästen bei 130 °C (Metall- und Glasgeräte) bzw. 60 °C (Achatmörser) in Trockenschränken ausgeheizt. Anschließend wurde das Arbeitsmaterial über zwei Vakuumschleusen in die Handschuhkästen eingebracht, wobei die Schleusen dreimal für jeweils ca. fünf Minuten evakuiert und anschließend wieder mit Argon geflutet wurden.



Abb. 6.2: Handschuhkasten LABMaster SP (Fa. MBraun) zur Analyse von Produkten.

Vakuum-Schutzgasanlage

Präparative Arbeiten außerhalb der Handschuhkästen wurden an einer Vollglas-Vakuum-Schutzgasanlage durchgeführt, die aus einer Vakuum- und einer Schutzgaslinie besteht, mit deren Hilfe angeschlossene Glasgeräte abwechselnd evakuiert und mit Inertgas geflutet werden können (s. Abb. 6.3).

Mithilfe einer Drehschieberpumpe (Fa. Vacuubrand) wurde ein Vakuum von $< 1 \cdot 10^{-3}$ mbar erzeugt. Um verdampfendes Lösungsmittel abzufangen, wurden vor die

Pumpe zwei Kühlfallen, die mit flüssigem Stickstoff ausgefroren wurden, geschaltet. Als Schutzgas diente Argon mit einer Reinheit von 99.999% (Fa. Linde), das zur Entfernung von Restfeuchtigkeit über vier Trockentürme mit Silikagel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (4 Å) und P_2O_5 geleitet wurde. Anschließend wurde das Schutzgas zur Entfernung von Sauerstoff über einen Titanschwamm, der mittels eines Röhrenofens auf 650 °C erhitzt wurde, geleitet.



Abb. 6.3: Vakuum-Schutzgasanlage mit Drehschieberpumpe (a), Kühlfalle (b), Vakuumlinie (c), Schutzgaslinie (d), Glasrohr mit Titanschwamm (e) und Trockentürmen mit Silikagel (f), Kaliumhydroxid (g), Molekularsieb (h) und P_2O_5 (i).

Glasampullentechnik

Als Reaktionsgefäße wurden selbsthergestellte Ampullen, die aus einem Duran®-Glasrohr mit 10 mm Außendurchmesser und 1.6 mm Wandstärke geschmolzen wurden, verwendet. Hierzu stand ein Sauerstoff-Erdgas-Brenner mit Druckluftgebläse zur Verfügung. Um das spätere Abschmelzen zu erleichtern, wurden alle Ampullen mit Verjüngungen versehen. Dabei ließen sich die Ampullen hinsichtlich der Anzahl ihrer Verjüngungen sowie ihrer Länge variieren.

Einkammerampullen (s. Abb. 6.4a) besitzen eine Länge von ca. 15 cm sowie eine Verjüngung und wurden nach Befüllen mit den Reaktanden als hermetisch abgeschlossene Gefäße zur Durchführung von Reaktionen unter solvothermalen Bedingungen oder in der Ligandenschmelze eingesetzt. Doppelkammerampullen (s. Abb. 6.4b), die eine Länge von ca. 19 cm und zwei Verjüngungen besitzen, wurden zur Aufreinigung der Produkte mittels Sublimation verwendet. Hierbei wurde die Ampulle waagrecht in einem Röhrenofen platziert, sodass ca. 1 cm aus dem Ofen herausragte, wodurch ein Gasphasentransport von überschüssigem Liganden von einem Ende der Ampulle zum anderen ermöglicht wurde.



Abb. 6.4: Reaktionsampulle (a), Sublimationsampulle (b) sowie *Quickfit* mit Lösungsmittelaufsatz (c).

Die Ampullen wurden innerhalb der Handschuhkästen befüllt und mit einem *Quickfit*-Aufsatz, der eine Quetschdichtung mit einfacher Verschraubung sowie einen Glasschliff zum Anschluss an eine Vakuum-Schutzgasanlage besitzt, verschlossen. Für die Zugabe von Lösungsmitteln unter Schutzgasatmosphäre außerhalb der Handschuhkästen wurden *Quickfits*, welche über einen zusätzlich hierfür vorgesehenen Glasschliff verfügen, verwendet (s. Abb. 6.4c).

Röhrenöfen mit Widerstandsheizung

Zum Erhitzen der Reaktanden in Glasampullen standen verschiedene Röhrenöfen zur Verfügung. Diese bestehen aus einem zylinderförmigen Ofenrohr aus hochtemperaturstabiler Korund-Keramik, das in eine Metallverschalung eingefasst wurde (s. Abb. 6.5a). Um das Ofenrohr wurde Kanthal-Heizdraht in einer asymmetrischen Wicklung angebracht, sodass ein Temperaturgradient innerhalb des Ofens geniert wurde. Dies wiederum hatte zur Folge, dass die Ampulle im oberen Teil eine höhere Temperatur besaß und sich flüchtiger Ligand somit nicht außerhalb des Reaktionsgemisches abscheiden konnte.

Die Öfen wurden manuell über Regler (Fa. Eurotherm) gesteuert, die mit in den Öfen platzierten Thermoelementen verbunden waren (s. Abb. 6.5b). Die Thermoelemente basieren auf Ni-Cr/Ni- oder Pt-Rh/Pt-Legierungen, die in Korundrohre eingebettet sind. Somit war es möglich, Temperaturprogramme mit individuellen Heiz- und Abkühlraten sowie Haltezeiten zu definieren.

Als Alternative zu Röhrenöfen konnten Glasrohröfen des Typs B-585 (Fa. Büchi Labor-technik) verwendet werden, die eine Beobachtung des Reaktionsansatzes zuließen. Zur Temperaturkontrolle wurden externe Digitalthermometer des Typs GMH 3210 mit Temperaturfühler (Fa. Greisinger Electronic) verwendet (s. Abb. 6.5c).

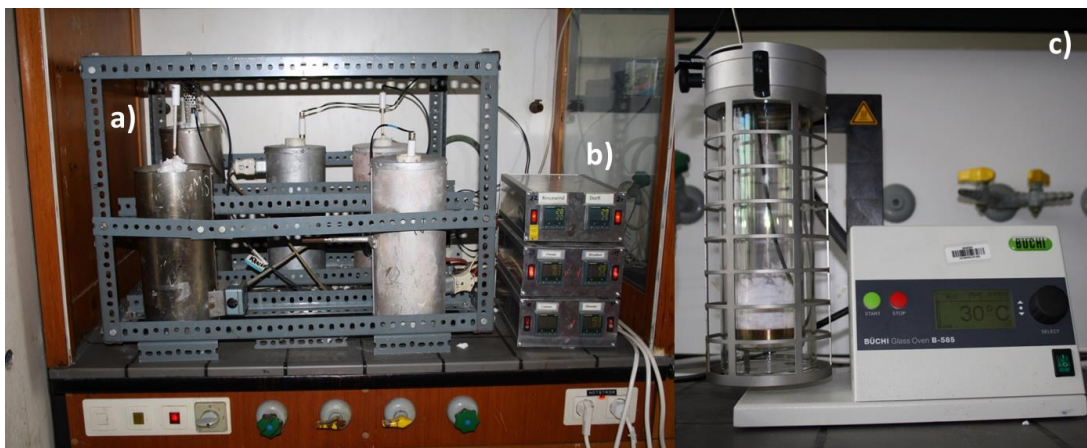


Abb. 6.5: Korundröhrenöfen (a) mit zugehörigen Temperaturreglern (Fa. Eurotherm) (b) und Glasrohröfen (FA. Büchi Labortechnik) mit externem Digitalthermometer (Fa. Greisinger Electronic) (c).

6.3 Verwendete Chemikalien, Geräte und Software

Verwendete Chemikalien

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind mit Hersteller- und Reinheitsangaben in Tab. 6.1 sowie Tab. 6.2 aufgeführt. 4,4'-Bipyridin wurde vor der Verwendung im Hochvakuum (10^{-5} mbar) bei 150 °C sublimiert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Synthese aller selbst dargestellten Chemikalien wird in Kapitel 6.4.1 im Detail beschrieben.

Die zur Synthese der Kompositmaterialien und zur Detektion von Wasser (s. Kapitel 4.2) verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung nach den folgenden Standardmethoden getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) unter Schutzgasatmosphäre gelagert:

- Pyridin: mehrtägige Trocknung über KOH
- n-Hexan: Vortrocknung über CaCl_2 und anschließende Destillation über P_2O_5
- Toluol: Destillation über CaH_2
- THF: Vortrocknung über CuCl und KOH und anschließende Destillation
- Acetonitril: Destillation über P_2O_5
- DMF: Destillation über P_2O_5 und Lagerung in dunklen Flaschen
- Dichlormethan: Vortrocknung über CaCl_2 und anschließende Destillation über P_2O_5

Tab. 6.1: Zur MOF-Synthese und Nanopartikel-Funktionalisierung verwendete Selten-Erd-Präkursoren und Liganden.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Sc ₂ O ₃	Fluka® Analytical	99%
La ₂ O ₃	Merck KGaA	99.5%
Nd ₂ O ₃	Auer-Remy GmbH	99%
Sm ₂ O ₃	Auer-Remy GmbH	99.9%
Eu ₂ O ₃	Research Chemicals	99%
Tb ₄ O ₇	Auer-Remy GmbH	99.9%
Ho ₂ O ₃	Research Chemicals	99.9%
Er ₂ O ₃	Fluka® Analytical	99.9%
Yb ₂ O ₃	Merck KGaA	99.9%
Lu ₂ O ₃	Research Chemicals	99.9%
Ammoniumchlorid	Grüssing GmbH	99.5%
Salzsäure	Alfa Aesar	37%
Salpetersäure	Otto Fischar GmbH & Co. KG	65%
Natriumhydroxid	Sigma-Aldrich	98%
Terephthalsäure	abcr GmbH	98%
LnCl ₃ (Ln = Sc, La, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Yb, Lu)	Eigene Darstellung ⁴¹⁵	/
YCl ₃	Strem Chemicals	99.9%
CeCl ₃	abcr GmbH	99.9%
PrCl ₃	Strem Chemicals	99.9%
GdCl ₃	Strem Chemicals	99.9%
DyCl ₃	Strem Chemicals	99.9%
Eu	Strem Chemicals	99.95%
Ba	Sigma-Aldrich	99.99%
Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	Eigene Darstellung ⁴¹⁶	/
[LnCl ₃ (Py) ₄]·0.5Py (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er)	Eigene Darstellung ³⁴⁶	/
4,4'-Bipyridin	Sigma-Aldrich	98%
1H-Imidazol	Sigma-Aldrich	99.5%
Dinatriumterephthalat	Eigene Darstellung ⁴¹⁷	/

Tab. 6.2: Zur Kompositpartikel-Synthese verwendete Nano- und Mikropartikel, MOFs, und Lösungsmittel.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
ZrO(FMN)-Nanopartikel suspendiert in Pyridin	Darstellung durch die Arbeitsgruppe Prof. Dr. Feldmann (KIT Karlsruhe) ¹⁴⁰	/
ZrO(MFP)-Nanopartikel suspendiert in Toluol, THF und Dichlormethan	Darstellung durch die Arbeitsgruppe Prof. Dr. Feldmann (KIT Karlsruhe) ¹⁴¹	/
ZrO(RP)-Nanopartikel suspendiert in Pyridin	Darstellung durch die Arbeitsgruppe Prof. Dr. Feldmann (KIT Karlsruhe) ¹⁴¹	/

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -Mikropartikel	Darstellung durch die Arbeitsgruppe Dr. Mandel (Fraunhofer ISC Würzburg) ¹⁷⁷⁻¹⁷⁸	/
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -Mikrostäbchen suspendiert in DMF	Darstellung durch die Arbeitsgruppe Dr. Mandel (Fraunhofer ISC Würzburg) ³⁹¹	/
$\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3] \cdot 2\text{Bipy}$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Er)	Eigene Darstellung ¹¹³	/
$\frac{3}{2}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$	Eigene Darstellung ¹¹⁴	/
$\frac{3}{2}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$	Eigene Darstellung ²⁷¹	/
$\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Eigene Darstellung ²⁷⁴	/
Pyridin	Hausbestand	/
<i>n</i> -Hexan	Hausbestand	/
Toluol	Hausbestand	/
THF	Hausbestand	/
Acetonitril	Hausbestand	/
DMF	Hausbestand	/
Dichlormethan	Hausbestand	/

Verwendete Geräte

- Differenzthermoanalysegerät STA 409 (Fa. Netzsch)
- Elementaranalysatoren Vario Microcube und Vario EL (Fa. Elementaranalysensysteme GmbH)
- Fluoreszenzmikroskop Axiovert 200M (Fa. Zeiss)
- FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo Fisher Scientific)
- Glasöfen B-585 (Fa. Büchi Labortechnik)
- Handschuhkasten LABMaster (Fa. MBraun)
- Handschuhkasten Pure Lab HE 2GB (Fa. Innovative Technology)
- Korund-Röhrenöfen mit asymmetrischer Wicklung, Induktionsheizung (Eigenbau) und zugehörige Temperaturregler (Fa. Eurotherm)
- Kugelmühle LabWizz LMLW 320/2 (Fa. Laarmann)
- Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer Orbis (Fa. Edax)
- Mikrowelle Discover S-Klasse Plus (Fa. CEM)
- Photolumineszenzspektrometer FLS920 (Fa. Edinburgh Instruments)
- Photolumineszenzspektrometer Fluorolog 3 (Fa. Horiba Jobin Yvon)
- Photolumineszenzspektrometer QuantaMaster™ QM-2000-4 (Fa. Photon Technology)
- Pulverdiffraktometer D8 Discover (Fa. Bruker AXS)

- Rasterelektronenmikroskop Supra 40 VP (Fa. Zeiss)
- Rasterelektronenmikroskop Ultra Plus (Fa. Zeiss)
- *Vibrating Sample Magnetometer* VersaLab™ (Fa. Quantum Design, Inc.)
- *Zetasizer* Nano ZS (Fa. Malvern Instruments)

Verwendete Software

- ChemBioDraw Ultra V14.0.0.117: Programm zur Visualisierung von Molekülen und Reaktionsschemata (Fa. Cambridge Soft Corporation)
- Diamond V3.2k: Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturdaten (Fa. Crystal Impact GbR)
- DIFFRAC.EVA V4.1.1: Programm zur Auswertung von pulverdiffraktometrischen Daten (Fa. Bruker AXS)
- DIFFRAC.FileExchange V5.0: Programm zur Umwandlung von Dateiformaten (Fa. Bruker AXS)
- EndNote™ VX8: Programm zur Verwaltung und Bearbeitung von Literaturstellen (Fa. Clarivate Analytics)
- FluorEssence V3.5.8.63: Programm zur Auswertung von Photolumineszenzspektren (Fa. Horiba Jobin Yvon)
- iTools V7.00: Programm zur Steuerung von Eurotherm-Temperaturreglern (Fa. Eurotherm, Modell 2416)
- Mercury V3.8: Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturdaten (Fa. CCDC)
- Microsoft Office 2010 V14.0.7184.5000: Text- und Datenverarbeitungsprogramme (Fa. Microsoft)
- NETZSCH-Proteus V5.2: Programm zur Auswertung von differenzthermo-gravimetrischen Untersuchungen (Fa. Netzsch)
- OMNIC 32 V7.3.1.109: Programm zur Auswertung von Schwingungsspektren (Fa. Thermo Fisher Scientific)
- OriginPro V9.3.226: Programm zur Auswertung von graphischen Messdaten (Fa. OriginLab Corporation)

6.4 Synthesevorschriften und Analyseergebnisse

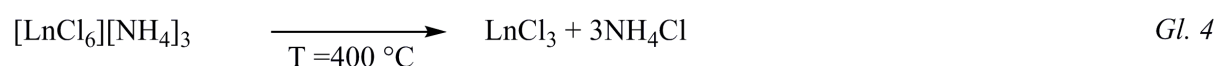
6.4.1 Synthese der Kompositpartikel-Edukte

Alle zur Präparation der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Kompositmaterialien benötigten MOFs sowie deren Präkursoren wurden in Anlehnung an literaturbekannte Synthesevorschriften dargestellt. Die Synthesen aller eingesetzten MOFs und MOF-Präkursoren sollen im Folgenden zusammenfassend beschrieben werden. Alle erhaltenen Substanzen wurden mittels pulverdiffraktometrischer Untersuchungen auf Identität und Reinheit überprüft.

Synthese von LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{Sc, La, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Yb, Lu}$)

Die zur Synthese von lanthanidhaltigen MOFs und Komplexen benötigten wasserfreien Selten-Erd-Chloride LnCl_3 wurden nach der Ammoniumhalogenidroute von Taylor *et al.* dargestellt.⁴¹⁵ Im Gegensatz zu anderen Methoden zur Darstellung wasserfreier Selten-Erd-Chloride werden hierbei keine korrosiven Gase benötigt, weshalb sich die Ammoniumhalogenidmethode als praktikabler erwiesen hat.

Hierbei wird Ln_2O_3 in Salzsäure gelöst und mit einem Überschuss an Ammoniumchlorid umgesetzt, um die Koordination von Wasser an das Selten-Erd-Ion zu verhindern. Dies resultiert in der Bildung des Ammoniumkomplexes $[\text{NH}_4]_3[\text{MCl}_6]$ (s. Gl. 3). Durch thermische Zersetzung des zuvor isolierten Komplexes bei 400 °C bilden sich unter Abgabe von NH_4Cl die wasserfreien Selten-Erd-Chloride LnCl_3 (s. Gl. 4). Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von unerwünschten Nebenprodukten wie LnOCl oder nicht umgesetztem Ln_2O_3 im Hochvakuum sublimiert.



Zur Synthese der Chloride wurde Ln_2O_3 (8.0 mmol) ($\text{Ln} = \text{Sc, La, Nd, Sm, Eu, Ho, Er, Yb, Lu}$) bzw. Tb_4O_7 (4.00 mmol) in ca. 50 mL konzentrierter HCl unter Rückfluss erhitzt, bis das Oxid vollständig gelöst war (30-60 min). Anschließend wurde NH_4Cl (112 mmol) hinzugefügt und die entstandene Lösung eingedampft, bis der Rückstand eine hohe Viskosität aufwies. Der entstandene Komplex $[\text{NH}_4]_3[\text{MCl}_6]$ wurde in Korundschiffchen überführt, die unter Schutzgasatmosphäre in einem Reaktionsrohr platziert wurden. Dieses wurde waagrecht so in einem Röhrenofen positioniert, dass ein Teil der Appara-

tur aus dem Ofen herausragte. Zwischen Reaktionsrohr und Pumpe wurde eine Kühlfalle geschaltet. Die Reaktionsmischung wurde schrittweise auf 400 °C erhitzt, woraufhin sich Ammoniumchlorid an der kälteren Stelle des Reaktionsrohrs abschied.

Das entstandene wasserfreie LnCl_3 wurde innerhalb eines Handschuhkastens in ein Sublimationsrohr überführt. Zur Aufreinigung wurde das isolierte Produkt im Hochvakuum einer Turbopumpe (10^{-6} mbar) sublimiert. Dazu wurde das Sublimationsrohr in einen Röhrenofen eingebracht, wobei die Temperatur ca. 50 °C oberhalb des Schmelzpunkts des jeweiligen Lanthanidchlorids lag. Anschließend wurde das erhaltene LnCl_3 im Handschuhkasten von nicht-sublimierten Verunreinigungen separiert.

EuCl_3 wird bei thermischer Behandlung zu EuCl_2 reduziert.⁴¹⁸ Um dies zu vermeiden wurde die Synthese von EuCl_3 bei 100 °C durchgeführt und es erfolgte keine Aufreinigung mittels Sublimation.

Synthese von $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$)

Die zur *in-situ*-Funktionalisierung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel und zur mechanochemischen Darstellung von lanthanidhaltigen Komplexen und Koordinationspolymeren eingesetzten Lanthanid-Pyridinkomplexe $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4] \cdot 0.5\text{Py}$ wurden in Anlehnung an Referenz³⁴⁶ synthetisiert. Dazu wurde unter Schutzgasatmosphäre LnCl_3 (2.75 mmol) ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) in einen Schlenkkolben eingewogen und mit 7 mL Pyridin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss für 6 h auf 130 °C erhitzt; anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Synthese von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Das als Vorstufe von $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benötigte $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wurde analog zu Referenz⁴¹⁶ dargestellt. Hierzu wurde Eu_2O_3 (2.00 mmol, 765 mg) in 25 mL Salpetersäure (65%) unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum auf etwa 5 mL eingeeengt und für 12 h im Kühlschrank gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde über eine Glasfritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Synthese von Na_2BDC

Das als Vorstufe von $\frac{3}{2}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ benötigte Na_2BDC wurde in Analogie zu Referenz⁴¹⁷ synthetisiert. NaOH (34.5 mmol, 1.38 g) wurde in 40 mL H_2O unter Rühren gelöst; anschließend wurde Terephthalsäure (10.4 mmol, 1.73 g) hinzugegeben. Die Lösung wurde so lange erhitzt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. 30 mL Ethanol wurden langsam zu der Lösung hinzugegeben, bis sich ein weißer Feststoff bildete. Nach

30 min Erhitzen unter Rückfluss wurde der Feststoff über eine Glasfritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Synthese von $\mathbb{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$)

Die Darstellung der zur Funktionalisierung der Mikro- und Nanopartikel eingesetzten MOFs $\mathbb{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ erfolgte in Anlehnung an Referenz ¹¹³. Hierzu wurde wasserfreies LnCl_3 (1.50 mmol) ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Er}$) unter Schutzgasatmosphäre in einem Mörser mit 4,4'-Bipyridin (4.50 mmol, 703 mg) vermengt und in eine Glasampulle überführt. Die Ampulle wurde anschließend evakuiert, mithilfe eines Sauerstoff-Erdgasbrenners luftdicht verschlossen und in einem Röhrenofen erhitzt. Dabei wurde die Temperatur zunächst mit 20 °C/h auf 140 °C erhöht, für 120 h gehalten und mit einer Rate von 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung wurde das Reaktionsgemisch im Handschuhkasten in eine Doppelkammerampulle überführt. Diese wurde evakuiert, abgeschmolzen und waagrecht in einem Glasrohrföfen platziert, sodass ein Teil der Ampulle aus dem Ofen herausragte. Überschüssiger Ligand wurde 12 h bei 130 °C durch Sublimation entfernt.

Synthese von $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$

Das 3D-Netzwerk $\mathbb{3}[\text{Eu}(\text{Im})_2]$ wurde in Anlehnung an Referenz ¹¹⁴ dargestellt. Europium (1.00 mmol, 152 mg) wurde unter Argonatmosphäre mithilfe einer Zange in kleine Stücke zerteilt und anschließend in einem Stahlmörser weiter zerkleinert. 1*H*-Imidazol (3.00 mmol, 204 mg) wurde hinzugefügt und beide Substanzen wurden in einem Achatmörser miteinander vermengt. Das Substanzgemisch wurde in eine Einkammerampulle überführt, die anschließend evakuiert und mit einem Gasbrenner abgeschmolzen wurde. Die Reaktionsmischung wurde in einem Röhrenofen innerhalb von 3 h auf 190 °C erhitzt, 96 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Überführen des Reaktionsgemischs in eine Doppelkammerampulle wurde diese waagrecht in einem Glasrohrföfen platziert, sodass ein Teil der Ampulle aus dem Ofen herausragte. Überschüssiges Imidazol wurde bei 140 °C innerhalb von 24 h durch Sublimation entfernt.

Synthese von $\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$

$\mathbb{3}[\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$ wurde nach der Synthesevorschrift der Referenz ²⁷¹ synthetisiert. Barium (950 µmol, 130 mg) und Europium (50.0 µmol, 7.60 mg) wurden im Handschuhkasten mit einer Zange in kleine Stücke zerteilt und in einem Stahlmörser vermengt. An-

schließend wurden die Metalle zusammen mit 1*H*-Imidazol (3.00 mmol, 204 mg) in einen Achatmörser miteinander vermischt und in eine Duran®-Glasampulle überführt. Nach dem Evakuieren und Versiegeln der Ampulle wurde diese in einem Röhrenofen mit 20 °C/h auf 100 °C erhitzt, die Temperatur für 48 h gehalten und anschließend mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Schutzgasatmosphäre in eine Doppelkammerampulle überführt; diese wurde waagrecht in einem Glasrohrföfen platziert, sodass ein Ende aus dem Ofen herausragte. Nicht umgesetztes Imidazol wurde 24 h lang bei 140 °C absublimiert.

Synthese von $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zur Synthese von $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in Anlehnung an Referenz²⁷⁴ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (117 μmol , 50.0 mg) und Na_2BDC (175 μmol , 36.8 mg) separat jeweils in 6 mL einer 1:1-Mischung von DMF und H_2O gelöst. Die resultierenden Lösungen wurden unter Röhren langsam vereinigt. Die entstehende Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur geröhrt und der ausgefallene Feststoff wurde mithilfe einer Glasfritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

6.4.2 Synthese der Kompositmaterialien

Im Folgenden sind die Synthesevorschriften der im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Kompositpartikel mit den zugehörigen Ausbeuten sowie Ergebnissen der CHN-Analyse und IR-Spektroskopie aufgeführt.

Synthese von $\text{LnCl}_3@Zr\text{O}(\text{FMN})$ (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Ce, Pr, Nd, Sm, Eu (4), Gd, Tb (5), Dy, Ho (6), Er, Yb, Lu) zur Lumineszenzmodifizierung der Nanopartikel

LnCl_3 (18.8 μmol , 2.84 mg (Ln = Sc), 3.66 mg (Ln = Y), 4.60 mg (Ln = La), 4.63 mg (Ln = Ce), 4.65 mg (Ln = Pr), 4.71 mg (Ln = Nd), 4.82 mg (Ln = Sm), 4.86 mg (Ln = Eu), 4.96 mg (Ln = Gd), 4.99 mg (Ln = Tb), 5.05 mg (Ln = Dy), 5.09 mg (Ln = Ho), 5.14 mg (Ln = Er), 5.25 mg (Ln = Yb), 5.29 mg (Ln = Lu)) wurde zusammen mit 0.5 mL einer Dispersion von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ (6.25 μmol , 3.50 mg) in Pyridin unter Schutzgasatmosphäre in eine Duran®-Glasampulle gegeben. Zur Entgasung des Lösungsmittels wurde die Ampulle in flüssigem Stickstoff dreimal eingefroren und anschließend aufgetaut. Nachdem die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen wurde, wurde sie in einem Röhrenofen platziert und mit einer Rate von 20 °C/h auf die jeweilige Reaktionstemperatur (T = 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 220 °C, 250 °C) geheizt. Nach 72 h Halten der Temperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abge-

kühlt. Die überstehende Dispersion wurde unter Inertatmosphäre vom ausgefallenen Feststoff abgetrennt und für die Analyse der Lumineszenzeigenschaften verwendet.

Synthese von LnCl₃@ZrO(FMN) (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) zur analytischen Untersuchung der Fällungsprodukte und Dispersionen

LnCl₃ (62.5 μmol, 9.46 mg (Ln = Sc), 12.2 mg (Ln = Y), 15.3 mg (Ln = La), 16.1 mg (Ln = Eu), 16.6 mg (Ln = Tb), 17.0 mg (Ln = Ho)) wurde zusammen mit 5 mL einer Dispersion von ZrO(FMN) (62.5 μmol, 35.0 mg) in Pyridin in einen Schlenkkolben gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss und unter stetigem Argon-Strom auf die jeweilige Reaktionstemperatur (180 °C bzw. 230 °C) erhitzt. Die Dispersionen wurden unter Inertatmosphäre vom Fällungsprodukt getrennt und das erhaltene orangefarbene Pulver wurde im Vakuum getrocknet.

YCl₃@ZrO(FMN) (1):

Ausbeute: 40.3 mg (81%)

Elementaranalyse: YCl₃C_{19.5}H_{21.5}N_{4.5}O₁₀PZr (= (YCl₃)(ZrO(FMN))·0.5Py, M_r = 796.36 g·mol⁻¹): berechnet: C: 29.38, H: 2.70, N: 7.91 %, gemessen: C: 30.64, H: 3.35, N: 6.88 %.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 (m), 2962 (m), 1721 (m), 1635 (m), 1552, (s), 1441 (m), 1403 (w), 1354 (w), 1261 (m), 1223 (w), 1095 (s), 1030 (s), 806 (m), 706 (w), 610 (w), 450 (w) cm⁻¹.

ScCl₃@ZrO(FMN) (2):

Ausbeute: 43.7 mg (88%)

Elementaranalyse: ScCl₃C₂₂H₂₄N₅O₁₀PZr (= (ScCl₃)(ZrO(FMN))·Py, M_r = 790.40 g·mol⁻¹): berechnet: C: 33.43, H: 3.06, N: 8.86 %, gemessen: C: 34.47, H: 3.55, N: 8.51 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2934 (w), 1632 (m), 1485 (m), 1361 (w), 1215 (w), 1099 (s), 1042 (s), 767 (w) cm⁻¹.

LaCl₃@ZrO(FMN) (3):

Ausbeute: 48.4 mg (91.5%)

Elementaranalyse: LaCl₃C_{19.5}H_{21.5}N_{4.5}O₁₀PZr (= (LaCl₃)(ZrO(FMN))·0.5Py, M_r = 846.36 g·mol⁻¹): berechnet: C: 27.65, H: 2.54, N: 7.44 %, gemessen: C: 27.86, H: 2.33, N: 7.80 %.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3474 (s), 3417 (s), 2961 (m), 1722 (w), 1637 (m), 1629 (m), 1581 (m), 1557 (s), 1440 (w), 1403 (w), 1354 (w), 1261 (m), 1101 (s), 1021 (s), 804 (s), 615 (w), 471 (w), 450 (w) cm^{-1} .

EuCl₃@ZrO(FMN) (4):

Ausbeute: 55.1 mg (94%)

Elementaranalyse: $\text{EuCl}_3\text{C}_{24.5}\text{H}_{26.5}\text{N}_{5.5}\text{O}_{10}\text{PZr}$ (= $(\text{EuCl}_3)(\text{ZrO}(\text{FMN})) \cdot 1.5\text{Py}$, $M_r = 936.96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 31.41, H: 2.85, N: 8.22 %, gemessen: C: 31.69, H: 3.21, N: 8.45 %.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2933 (w), 1659 (m), 1640 (m), 1580 (m), 1546 (m), 1503 (m), 1443 (w), 1054 (s), 1006 (s) cm^{-1} .

TbCl₃@ZrO(FMN) (5):

Ausbeute: 48.2 mg (85%)

Elementaranalyse: $\text{TbCl}_3\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{PZr}$ (= $(\text{TbCl}_3)(\text{ZrO}(\text{FMN})) \cdot \text{Py}$, $M_r = 904.37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 29.22, H: 2.67, N: 7.74 %, gemessen: C: 29.60, H: 3.39, N: 6.54 %.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2943 (m), 1697 (w), 1659 (m), 1632 (m), 1486 (w), 1444 (w), 1391 (w), 1048 (s), 1016 (s) cm^{-1} .

HoCl₃@ZrO(FMN)(6):

Ausbeute: 53.8 mg (94%)

Elementaranalyse: $\text{HoCl}_3\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_{10}\text{PZr}$ (= $(\text{HoCl}_3)(\text{ZrO}(\text{FMN})) \cdot \text{Py}$, $M_r = 911.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 28.85, H: 2.63, N: 7.68 %, gemessen: C: 28.71, H: 2.92, N: 7.26 %.

MIR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3402 (m), 2961 (m), 1720 (m), 1633 (m), 1587 (m), 1550 (s), 1440 (m), 1402 (m), 1354 (w), 1261 (m), 1095 (s), 1019 (s), 805 (w), 705 (w), 611 (w), 512 (w) cm^{-1} .

Synthese von LnCl₃@ZrO(MFP) (Ln = La (7), Eu (8), Ho (9)) zur Lumineszenz-modifizierung der Nanopartikel

LnCl_3 (3.76 μmol , 922 μg (Ln = La), 972 μg (Ln = Eu), 1.29 mg (Ln = Ho)) wurde zusammen mit 0.5 mL einer Dispersion von $\text{ZrO}(\text{MFP})$ (1.88 μmol , 1.00 mg) in THF, Toluol oder Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre in eine Duran[®]-Glasampulle geben. Nachfolgend wurde das Lösungsmittel durch dreimaliges Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und anschließendes Auftauen entgast und die Ampulle evakuiert und abgeschmolzen. Nach 1 h bei Raumtemperatur konnte eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften

ten der Dispersionen beobachtet werden. Diese wurden unter Inertatmosphäre abgetrennt und für die Analyse der Lumineszenzeigenschaften präpariert.

Synthese von $\text{YCl}_3\text{@ZrO(RP)}$ (10) zur analytischen Untersuchung der Dispersion

YCl_3 (75.3 μmol , 14.7 mg) wurde zusammen mit 5.0 mL einer Dispersion von ZrO(RP) (75.3 μmol , 30.0 mg) in Pyridin unter Inertatmosphäre in einen Schlenkkolben eingebracht und unter Rückfluss für 24 h auf 100 °C erhitzt. 1 mL der erhaltenen Dispersion wurde zur Untersuchungen mittels Photolumineszenzspektroskopie, DLS und REM unter Inertatmosphäre abgetrennt, während für die Untersuchung des Präzipitates das Lösungsmittel der restlichen Dispersion im Vakuum entfernt wurde. Der erhaltene rote Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.3 mg (26%)

Elementaranalyse: $\text{YCl}_3\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_7\text{PZr}$ (= $(\text{YCl}_3)(\text{ZrO(RP)})\cdot\text{Py}$, $M_r = 672.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 30.35, H: 1.65, N: 4.16 %, gemessen: C: 29.16, H: 2.42, N: 4.40 %.

MIR (KBr): $\tilde{\nu} = 3418$ (m), 2963 (m), 1613 (w), 1535 (w), 1485 (w), 1413 (w), 1262 (s), 1098 (s), 1022 (s), 801 (s), 676 (w), 485 (w) cm^{-1} .

Synthese von $\frac{3}{5}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{@ZrO(FMN)}$ (11) zur analytischen Untersuchung der Dispersionen und Fällungsprodukte

$\frac{3}{5}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.50 μmol , 2.45 mg) wurde zusammen mit 1.0 mL einer Dispersion von ZrO(FMN) (12.5 μmol , 7.00 mg) in eine Duran®-Glasampulle gegeben und anschließend durch dreimaliges Ausfrieren und Auftauen des Reaktionsgemisches entgast. Die Ampulle wurde evakuiert, mittels eines Gasbrenners versiegelt und in einem Glasrohrföfen für 24 h auf 180 °C erhitzt. Die überstehende Dispersion wurde vom Präzipitat zur Untersuchung mittels Photolumineszenzspektroskopie abgetrennt und der erhaltene orange-braune Feststoff wurde für die restliche Analytik im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.7 mg (60%)

Elementaranalyse: $\text{Eu}_2\text{C}_{115}\text{H}_{125}\text{N}_{22}\text{O}_{66}\text{P}_5\text{Zr}_5$ (= $(\text{EuBDC})(\text{ZrO(FMN)})_5$, $M_r = 3778.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 36.56, H: 3.33, N: 8.16 %, gemessen: C: 36.52, H: 4.18, N: 9.07 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3179$ (w), 2924 (w), 2853 (w), 1709 (m), 1580 (w), 1546 (m), 1466 (w), 1357 (w), 1221 (w), 1008 (s), 887 (w) cm^{-1} .

Synthese von $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{@ZrO(MFP)}$ (12) zur Lumineszenz-modifizierung der Nanopartikel

$\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.87 μmol , 1.83 mg) wurde zusammen mit 0.5 mL einer Dispersion von ZrO(MFP) (1.87 μmol , 1.00 mg) in THF bzw. Toluol in einen Rundkolben gegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend konnte eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften der Dispersion beobachtet werden, die für die Analyse mittels Photolumineszenzspektroskopie präpariert wurde.

Synthese von $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{@ZrO(MFP)}$ (12) zur analytischen Untersuchung der Dispersion

$\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (37.6 μmol , 36.8 mg) wurde zusammen mit 10 mL einer Dispersion von ZrO(MFP) (37.6 μmol , 20.00 mg) in THF in einen Schlenkkolben gegeben und 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das nach der Reaktion erhaltene, gelbe Produkt besitzt eine viskose Konsistenz und konnte auch nach mehreren Stunden Behandlung mittels Vakuum und erhöhten Temperaturen ($T = 150\text{ }^\circ\text{C}$) nicht von Lösungsmittelrückständen befreit werden.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 2963$ (m), 1410 (w), 1258 (s), 1080 (m), 1008 (s), 849 (w), 787 (s), 728 (w) cm^{-1} .

Synthese von $\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}\text{@Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (Ln = Eu (13), Tb (14))

Direkte Funktionalisierung der Mikropartikel mittels mechanochemischer Umsetzung

$\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$ (64.8 μmol , 84.0 mg (Ln = Eu), 85.0 mg (Ln = Tb)) wurde unter Inertatmosphäre zusammen mit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (64.8 μmol , 18.9 mg) und vier Stahlkugeln mit 5 mm Durchmesser in ein Kugelmühlengefäß gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 min lang bei einer Frequenz von 15 Hz gemahlen (horizontale Vibration). Der erhaltene braune Feststoff wurde durch Anlegen eines Magnetfelds von nicht umgesetztem Edukt abgetrennt.

Direkte Funktionalisierung der Mikropartikel mittels solvothermalen Umsetzung

$\text{[Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$ (64.8 μmol , 84.0 mg (Ln = Eu), 85.0 mg (Ln = Tb)) und $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (64.8 μmol , 18.9 mg) wurden zusammen mit 0.8 mL Hexan unter Schutzgasatmosphäre in eine Duran®-Glasampulle gegeben. Nach dreimaligem Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff und anschließendem Evakuieren und Auftauen der Ampulle wurde diese erneut evakuiert und mithilfe eines Sauerstoff-Erdgasbrenners luftdicht versiegelt. Die Mikropartikel wurden 10 min lang in einem Ultraschallbad dispergiert und nachfol-

gend in einem Röhrenofen mit 20 °C/h auf 90 °C erhitzt. Die Temperatur wurde für 36 h gehalten und das Reaktionsgemisch wurde mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die braunen Kompositpartikel wurden unter Argonatmosphäre magnetisch abgetrennt, zweimal in je 1 mL Hexan gewaschen und nach erneuter magnetischer Separation und nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum getrocknet.

In-situ-Funktionalisierung der Mikropartikel mittels solvothormaler Umsetzung

[LnCl₃(Py)₄]₂·0.5Py (64.8 μmol, 39.8 mg (Ln = Eu), 40.3 mg (Ln = Tb)) wurde zusammen mit 4,4'-Bipyridin (194 μmol, 30.3 mg), Fe₃O₄/SiO₂-Mikropartikeln (64.8 μmol, 18.9 mg) und 0.8 mL Hexan in eine Duran®-Glasampulle gegeben, die zum Entgasen des Reaktionsgemischs dreimal mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend evakuiert und aufgetaut wurde. Die Ampulle wurde erneut evakuiert, mithilfe eines Sauerstoff-Erdgasbrenners luftdicht abgeschmolzen und für 10 min in einem Ultraschallbad behandelt. Nachfolgend wurde das Reaktionsgemisch in einem Röhrenofen platziert, mit 20 °C/h auf 90 °C erhitzt und nach 36 h konstanter Temperatur wieder mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Kompositmaterial wurde unter Inertatmosphäre magnetisch abgetrennt und zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Trocknen des braunen Feststoffs im Vakuum, wurde dieser für die nachfolgende Analytik präpariert.

⌘[Eu₂Cl₆(Bipy)₃]₂·2Bipy@Fe₃O₄/SiO₂ (13):

Ausbeute: 121 mg (86%)

Elementaranalyse: Eu₂Cl₆C₅₀H₄₀N₁₀Fe₉Si₃O₁₈ (= (EuBipy)(Fe₃O₄/SiO₂)₃), M_r = 2172.41 g·mol⁻¹): berechnet: C: 27.64, H: 1.86, N: 6.45 %, gemessen: C: 28.49, H: 2.12, N: 7.17 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3349 (s), 3227 (s), 3058 (s), 2055 (w), 1600 (s), 1532 (m), 1489 (w), 1474 (w), 1457 (w), 1411 (m), 1217 (m), 1064 (s), 1003 (m), 801 (s), 731 (w) cm⁻¹.

⌘[Tb₂Cl₆(Bipy)₃]₂·2Bipy@Fe₃O₄/SiO₂ (14):

Ausbeute: 130 mg (81%)

Elementaranalyse: Tb₂Cl₆C₅₀H₄₀N₁₀Fe₉Si₃O₁₈ (= (TbBipy)(Fe₃O₄/SiO₂)₄), M_r = 2477.94 g·mol⁻¹): berechnet: C: 24.24, H: 1.63, N: 5.65 %, gemessen: C: 23.94, H: 1.76, N: 5.90 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3319 (s), 3052 (m), 2946 (m), 2850 (w), 1600 (s), 1412 (m), 1217 (m), 1065 (s), 1003 (m), 801 (s), 730 (w) cm⁻¹.

Synthese von $\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/\text{SiO}_2$ (Ln = Nd (15), Sm (16), Er (17))

Direkte Funktionalisierung der Mikropartikel mittels solvothormaler Umsetzung

$\frac{2}{3}[\text{Ln}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ (40.0 μmol , 51.3 mg (Ln = Nd), 51.8 mg (Ln = Sm), 53.1 mg (Er)) wurde zusammen mit $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (40.0 μmol , 11.6 mg) und 0.7 mL Hexan unter Argonatmosphäre in eine Duran[®]-Glasampulle gegeben. Zur Entgasung des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, evakuiert und anschließend aufgetaut. Nach Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle wurde diese in einem Röhrenofen platziert und folgendem Temperaturprogramm ausgesetzt: Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 °C/h auf 75 °C und mit 1 °C/h auf 90 °C erhitzt; die Temperatur wurde 120 h lang gehalten und die Probe wurde anschließend mit 1 °C/h auf 75 °C und mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufreinigung der Partikel wurden diese magnetisch vom Lösungsmittel separiert, zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen, erneut magnetisch abgetrennt und anschließend im Vakuum getrocknet.

In-situ-Funktionalisierung der Mikropartikel mittels solvothormaler Umsetzung

$[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ (78.2 μmol , 47.4 mg (Ln = Nd), 47.9 mg (Ln = Sm), 49.2 mg (Ln = Er)) wurde mit 4,4'-Bipyridin (196 μmol , 30.6 mg), $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikeln (78.2 μmol , 22.8 mg) und 0.7 mL Hexan unter Inertatmosphäre in eine Duran[®]-Glasampulle eingewogen. Das Lösungsmittel wurde durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen entgast und die Ampulle wurde luftdicht versiegelt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch in einem Röhrenofen mit 20 °C/h auf 75 °C und mit 1 °C/h auf 90 °C erhitzt. Nach 96 h bei konstanter Temperatur wurde die Ampulle mit 1 °C/h auf 75 °C und anschließend mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der erhaltene braune Feststoff wurde mittels eines Magneten vom Lösungsmittel entfernt, zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen und nach anschließender magnetischer Separation im Vakuum getrocknet.

$\frac{2}{3}[\text{Nd}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/\text{SiO}_2$ (**15**):

Ausbeute: 43.3 mg (63%)

Elementaranalyse: $\text{Nd}_2\text{Cl}_6\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{N}_{10}\text{Fe}_{4.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_9$ (= $(\text{NdBipy})(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2)_{1.5}$), $M_r = 1719.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: berechnet: C: 34.92, H: 2.34, N: 8.14 %, gemessen: C: 35.65, H: 2.43, N: 8.58 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3060$ (w), 1606 (m), 1531 (w), 1493 (w), 1416 (w), 1223 (m), 1071 (s), 1006 (m), 949 (w), 808 (m), 721 (w) cm^{-1} .

$\text{3}[Sm_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy @ Fe_3O_4/SiO_2$ (**16**):

Ausbeute: 51.0 mg (80%)

Elementaranalyse: $Sm_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}Fe_{4.5}Si_{1.5}O_9$ (= $(SmBipy)(Fe_3O_4/SiO_2)$), $M_r = 1585.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: berechnet: C: 37.87, H: 2.54, N: 8.83 %, gemessen: C: 38.48, H: 3.39, N: 9.45 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3556$ (w), 3058 (w), 1602 (s), 1531 (w), 1474 (w), 1437 (w), 1414 (w), 1223 (m), 1071 (s), 1003 (m), 807 (m), 790 (m), 718 (w) cm^{-1} .

$\text{3}[Er_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy @ Fe_3O_4/SiO_2$ (**17**):

Ausbeute: 47.8 mg (74%)

Elementaranalyse: $Er_2Cl_6C_{50}H_{40}N_{10}Fe_{4.5}Si_{1.5}O_9$ (= $(ErBipy)(Fe_3O_4/SiO_2)$), $M_r = 1619.77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: berechnet: C: 37.08, H: 2.50, N: 8.65 %, gemessen: C: 36.09, H: 2.64, N: 8.43 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058$ (w), 1992 (w), 1606 (m), 1530 (w), 1491 (w), 1414 (m), 1070 (s), 806 (m) cm^{-1} .

Synthese von $\text{3}[Eu(Im)_2] @ Fe_3O_4/SiO_2$ (18**) und $\text{3}[Ba_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2] @ Fe_3O_4/SiO_2$ (**19**)**

Direkte Funktionalisierung der Mikropartikel mittels mechanochemischer Umsetzung

$\text{3}[Eu(Im)_2]$ (69.2 μmol , 20.0 mg) bzw. $\text{3}[Ba_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (69.2 μmol , 19.7 mg) wurde zusammen mit Fe_3O_4/SiO_2 (69.2 μmol , 20.2 mg) und zehn Stahlkugeln mit 3 mm Durchmesser in ein Kugelmühlengefäß gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min bei 15 Hz gemahlen (horizontale Vibration). Der erhaltene braune Feststoff wurde durch ein äußeres Magnetfeld von nicht umgesetztem Edukt abgetrennt.

Direkte Funktionalisierung der Mikropartikel mittels solvothermalen Umsetzung

Fe_3O_4/SiO_2 -Mikropartikel (103 μmol , 30.0 mg) wurden zusammen mit $\text{3}[Eu(Im)_2]$ (103 μmol , 29.6 mg) bzw. $\text{3}[Ba_{0.95}Eu_{0.05}(Im)_2]$ (103 μmol , 28.0 mg) und 1 mL Hexan unter Argonatmosphäre in eine Duran®-Glasampulle gegeben, die anschließend durch dreimaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast wurde. Nachdem die Ampulle erneut evakuiert und mittels eines Sauerstoff-Erdgas-Brenners luftdicht verschlossen wurde, wurde sie in einem Röhrenofen mit 20 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ auf 90 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt und nach 96 h bei konstanter Temperatur wieder mit 20 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Befreiung von nicht umgesetztem Edukt wurden die Partikel zweimal mit je 1 mL Hexan gewaschen und durch ein externes Magnetfeld abgetrennt. Der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

$\text{[Eu(Im)}_2\text{]@Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (18):

Ausbeute: 52.3 mg (88%)

Elementaranalyse: $\text{EuC}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Fe}_3\text{SiO}_6$ (= $(\text{EuIm})(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2)$), $M_r = 577.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:
berechnet: C: 12.47, H: 1.05, N: 9.70 %, gemessen: C: 12.75, H: 1.96, N: 10.25 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 2013$ (w), 1974 (w), 1446 (w), 1323 (w), 1204 (m), 1055 (s), 936 (m),
921 (m), 868 (w), 826 (m), 812 (m), 776 (m), 757 (m) cm^{-1} .

$\text{[Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{(Im)}_2\text{]@Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (19):

Ausbeute: 48.7 mg (82%)

Elementaranalyse: $\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Fe}_3\text{SiO}_6$ (= $(\text{BaEuIm})(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2)$), $M_r =$
 $577.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: berechnet: C: 12.49, H: 1.05, N: 9.71 %, gemessen: C: 11.53, H: 1.47,
N: 9.25 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 2030$ (w), 1454 (m), 1215 (m) 1137 (m), 1069 (s), 943 (w), 922 (m), 841
(w), 793 (w), 771 (m) cm^{-1} .

Synthese von $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O@Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (20)

Zu einer Suspension von $\text{[Eu}_2\text{(BDC)}_3\text{]}\cdot\text{2DMF}\cdot\text{2H}_2\text{O}$ (25.0 μmol , 24.5 mg) in 3.0 mL DMF wurde langsam unter Rühren eine Suspension von $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (25.0 μmol , 7.30 mg) in 2 mL DMF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h lang in einem Rundkolben unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene braune Reaktionsprodukt wurde mittels eines Magneten abgetrennt, zweimal mit je 0.5 mL DMF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 15.8 mg (40%)

Elementaranalyse: $\text{Eu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{Fe}_6\text{Si}_2$ (= $(\text{EuBDC})(\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2)_2$), $M_r =$
 $1561.70 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: berechnet: C: 23.07, H: 1.94, N: 1.80 %, gemessen: C: 21.56, H: 2.36,
N: 2.01 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 1643$ (m), 1562 (m), 1506 (m), 1474 (m), 1436 (m) 1381 (s), 1317 (w),
1258 (w), 1058 (s), 1025 (m), 952 (w), 838 (m), 804 (w), 749 (m) cm^{-1} .

Synthese von $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_3\text{]}\cdot\text{2Bipy}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_3\text{]}\cdot\text{2Bipy@Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (21)

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ (456 μmol , 133 mg) wurde zusammen mit $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_3\text{]}\cdot\text{2Bipy}$ (152 μmol , 198 mg), $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6\text{(Bipy)}_3\text{]}\cdot\text{2Bipy}$ (152 μmol , 200 mg) und 1 mL Hexan in eine Duran[®]-Glasampulle gegeben. Zur Entgasung des Lösungsmittels wurde die Ampulle dreimal eingefroren und aufgetaut. Nach Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle wurde diese in einem Röhrenofen mit 20 °C/h auf 100 °C erhitzt und nach 72 h bei

100 °C mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kompositpartikel wurden magnetisch separiert und dreimal mit je 0.5 mL Hexan gewaschen. Der braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und für die nachfolgende Analytik präpariert.

Ausbeute: 387 mg (42%)

Elementaranalyse: $\text{Eu}_2\text{Tb}_2\text{Cl}_{12}\text{N}_{20}\text{C}_{100}\text{H}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Si}_5\text{O}_{30}$ (= $(\text{EuBipy})(\text{TbBipy})(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2)_5$), $M_r = 4067.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 29.53, H: 1.98, N: 6.89 %, gemessen: C: 28.86, H: 2.36, N: 7.28 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 2029$ (w), 2008 (w), 1674 (w), 1624 (w), 1553 (m), 1405 (m), 1204 (m), 1064 (s), 959 (w), 815 (m), 745 (w) cm^{-1} .

Synthese von $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}, \frac{2}{3}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (22)

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (274 μmol , 79.8 mg) wurde zusammen mit $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3]\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30. μmol , 30.0 mg), $\frac{2}{3}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}$ (91.2 μmol , 120 mg) und 0.8 mL Hexan in einer Duran[®]-Glasampulle platziert. Nachdem das Reaktionsgemisch dreimal mit flüssigem Stickstoff eingefroren und aufgetaut wurde, wurde die Ampulle evakuiert und mit einem Sauerstoff-Erdgas-Brenner versiegelt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Röhrenofen mit 20 °C/h auf 100 °C erhitzt und nach 72 h wieder mit 20 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Kompositpartikel wurden magnetisch abgetrennt und nach dreimaligem Waschen mit je 0.5 mL Hexan erneut magnetisch separiert. Der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 143 mg (68%)

Elementaranalyse: $\text{Eu}_2\text{Tb}_8\text{Cl}_{24}\text{N}_{42}\text{C}_{230}\text{H}_{190}\text{Fe}_{39}\text{Si}_{13}\text{O}_{94}$ (= $(\text{EuBDC})(\text{TbBipy})_4(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2)_{13}$), $M_r = 10015.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): berechnet: C: 27.58, H: 1.91, N: 5.87%, gemessen: C: 27.08, H: 2.43, N: 6.37 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 2038$ (m), 2006 (w), 1674 (w), 1604 (w), 1555 (m), 1473 (w), 1404 (m), 1207 (m), 1065 (s), 816 (m), 800 (m), 748 (w) cm^{-1} .

Wasserdetektionsanalyse von $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3]\cdot 2\text{Bipy}@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (13)

Zum Einstellen des Wassergehalts der verwendeten trockenen Lösungsmittel wurden mittels einer Eppendorf-Pipette (Standardabweichung: $\pm 8\%$ für 0.1% Wassergehalt, $\pm 2.5\%$ für 0.7% Wassergehalt, $\pm 1.5\%$ für 1.4% und 2.9% Wassergehalt und $\pm 1\%$ für 10% Wassergehalt) die entsprechende Menge H_2O (0.1%, 0.7%, 1.4%, 2.9%, 10%) hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde dabei konstant gerührt, um eine Phasenseparation zu vermeiden.

$\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**13**) (0.921 μmol , 2.00 mg) wurde in einer Doppelkammerampulle mit 0.5 mL des zu untersuchenden Lösungsmittels (Hexan, Toluol, THF, Acetonitril) platziert. Nach Einfrieren des Lösungsmittels und Evakuieren der Ampulle, wurde diese mittels eines Sauerstoff-Erdgas-Brenners versiegelt. Die Kompositpartikel wurden in einem Ultraschallbad 10 min lang dispergiert und anschließend durch Anlegen eines Magnetfelds und anschließendes Abschmelzen der Doppelkammerampulle vom Lösungsmittel entfernt. Nachfolgend wurden die Kompositpartikel photolumineszenzspektroskopisch bei identischen Geräteparametern untersucht.

Wasserdetektionsanalyse von $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (21**) und $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**22**)**

Der Wassergehalt von Hexan wurde durch die Zugabe der entsprechenden Menge an Wasser mittels einer Eppendorf-Pipette (Standardabweichung: $\pm 8\%$ für 0.05% und 0.1% Wassergehalt, $\pm 1.5\%$ für 1.4%, 2.9% und 5% Wassergehalt und $\pm 1\%$ für 10% Wassergehalt) unter Schutzgasatmosphäre auf 0.05%, 0.1%, 1.4%, 2.9%, 5% und 10% festgesetzt. Anschließend wurde das Solvens ca. 1 h gerührt um eine Phasentrennung zu vermeiden.

Die Kompositpartikel $\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**21**) ($7.38\cdot 10^{-7}$ mol, 3.00 mg) bzw. $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(\text{Bipy})_3\text{]}\cdot 2\text{Bipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**22**) ($3.00\cdot 10^{-7}$ mol, 3.00 mg) wurden zusammen mit 0.5 mL Hexan mit definiertem Wassergehalt in eine Doppelkammerampulle gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch eingefroren und evakuiert, die Ampulle wurde luftdicht versiegelt und die Partikel wurden 10 min in einem Ultraschallbad dispergiert. Nachfolgend wurden die Partikel durch einen externen Magneten und Abschmelzen der Doppelkammerampulle in der Mitte vom Lösungsmittel separiert und in einem Photolumineszenzspektrometer bei gleichbleibenden Geräteparametern für alle Wassergehälter untersucht.

Synthese von $\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}@Fe_3O_4/SiO_2$ -Mikrostäbchen (23**)**

$\text{[Eu}_2(\text{BDC})_3\text{]}\cdot 2\text{DMF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.40 μmol , 2.35 mg) wurde mit einer Dispersion von Fe_3O_4/SiO_2 -Mikrostäbchen (24.0 μmol , 7.00 mg) in 1 mL DMF in einer Duran®-Glasampulle platziert. Die Ampulle wurde zur Entgasung des Lösungsmittels dreimal mit flüssigem Stickstoff eingefroren und aufgetaut und anschließend mittels eines Sauer-

stoff-Erdgas-Brenners luftdicht verschlossen. Das Reaktionsgemisch wurde bei 60 °C für 6 h in einem Ultraschallbad behandelt. Zur Aufreinigung der Kompositpartikel wurden diese magnetisch separiert und dreimal mit je 1 mL Hexan gewaschen. Für die Analyse mittels PXRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und die Partikel wurden getrocknet.

Elementaranalyse: $\text{Eu}_2\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Fe}_6\text{Si}_2\text{O}_{28}$ ($= (\text{EuBDC})(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2)_2$), $M_r = 1561.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: berechnet: C: 23.07, H: 1.94, N: 1.79%, gemessen: C: 21.88, H: 2.42, N: 2.06 %.

MIR (ATR): $\tilde{\nu} = 2056$ (w), 2030 (w), 1678 (m), 1631 (m), 1551 (s), 1505 (m), 1378 (s), 1318 (w), 1154 (m), 1068 (s), 832 (w), 814 (w), 745 (m) cm^{-1} .

Mechanochemische Umsetzungen von $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ho}$) und 4,4'-Bipyridin

$[\text{EuCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ (163 μmol , 100 mg) wurde zusammen mit 4,4'-Bipyridin (488 μmol , 76.3 mg) im Handschuhkasten in einen Edelmahlbecher gegeben. $[\text{HoCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ (159 μmol , 100 mg) wurde ebenfalls zusammen mit 4,4'-Bipyridin (478 μmol , 74.7 mg) unter Schutzgasatmosphäre in einem Edelmahlgefäß platziert. Nach der Zugabe verschiedener Mahlkugeln wurden die Gefäße luftdicht verschlossen und bei einer definierten Frequenz und Mahldauer gemahlen. Alle verwendeten Reaktionsparameter sind in Tab. 6.3 aufgeführt. Nach erfolgter Umsetzung wurde das Reaktionsprodukt unter Schutzgasatmosphäre in eine Doppelkammerampulle überführt, die anschließend evakuiert und mittels eines Sauerstoff-Erdgas-Brenners luftdicht verschlossen wurde. Der überschüssige Ligand wurde für 12 h in einem Büchi-Ofen bei 130 °C durch Sublimation entfernt.

Tab. 6.3: Reaktionsparameter der mechanochemischen Umsetzung von $[\text{LnCl}_3(\text{Py})_4]\cdot 0.5\text{Py}$ und 4,4'-Bipyridin.

Ln	Mahldauer (min)	Mahlfrequenz (Hz)	Kugelanzahl	Kugeldurchmesser (mm)
Eu	3	20	30	3
	3	20	4	8
	3	20	3	10
	3	20	2	15
Ho	1	20	30	3
	1	20	3	10
	3	20	30	3
	3	20	4	8
	3	20	3	10
	3	20	2	15
	5	20	30	3
	5	20	3	10

Ln	Mahldauer (min)	Mahlfrequenz (Hz)	Kugelanzahl	Kugeldurchmesser (mm)
Ho	10	10	3	10
	10	15	3	10
	10	20	3	10
	10	25	3	10
	10	30	3	10

Solvensassistierte mechanochemische Umsetzungen von [HoCl₃(Py)₄] \cdot 0.5Py und 4,4'-Bipyridin

[HoCl₃(Py)₄] \cdot 0.5Py (79.7 μ mol, 50 mg) und 4,4'-Bipyridin (239 μ mol, 37.2 mg) wurden in einem Handschuhkasten zusammen mit jeweils zwei Tropfen Pyridin, Dichlormethan oder Toluol und verschiedenen Mahlkugeln in einen Edelmahlbecher gegeben. Der Reaktionsansatz wurde bei einer definierten Frequenz und Mahlzeit in der Kugelmühle gemahlen. Alle für die Synthese eingesetzten Reaktionsparameter sind in Tab. 6.4 gezeigt. Nach erfolgter Reaktion wurden die Umsetzungsprodukte unter Argonatmosphäre in eine Doppelkammerampulle überführt. Nach Evakuieren und Abschmelzen der Ampulle wurde diese waagrecht in einem Büchi-Ofen platziert und der überschüssige Ligand wurde 12 h bei 130 °C absublimiert.

Tab. 6.4: Reaktionsparameter der solvensassistierten mechanochemischen Umsetzung von [HoCl₃(Py)₄] \cdot 0.5Py und 4,4'-Bipyridin mit Pyridin, Dichlormethan und Toluol.

Mahldauer (min)	Mahlfrequenz (Hz)	Kugelanzahl	Kugeldurchmesser (mm)
1	15	15	3
1	15	3	10
3	15	15	3

6.5 Zusätzliche analytische Untersuchungen

6.5.1 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6))

In Kapitel 3.1.1.1 werden die mittels LnCl_3 modifizierten Kompositmaterialien des Typs $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften am Beispiel des Y^{3+} -haltigen Komposits **1** sowie einiger weiterer Systeme bei ausgewählten Reaktionstemperaturen charakterisiert und diskutiert. Dieses Kapitel beinhaltet ergänzende photolumineszenzspektroskopische Untersuchungen der Kompositsysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Sc}$ (2), La (3), Eu (5), Tb (4), Ho (6)) bei verschiedenen Reaktionstemperaturen zwischen 160 °C und 250 °C sowie den temperaturabhängigen Verlauf der zugehörigen Farbpunkte (Abb. 6.6-6.10).

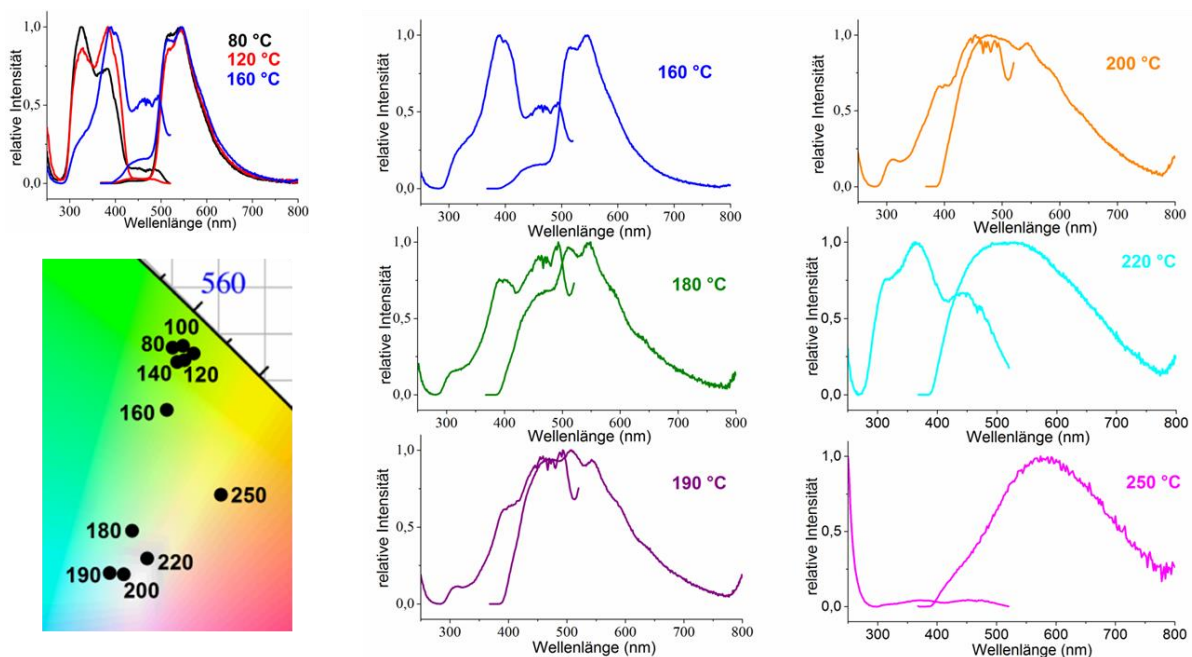


Abb. 6.6: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{ScCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (2) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (80 °C bis 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530 \text{ nm}$) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten links).

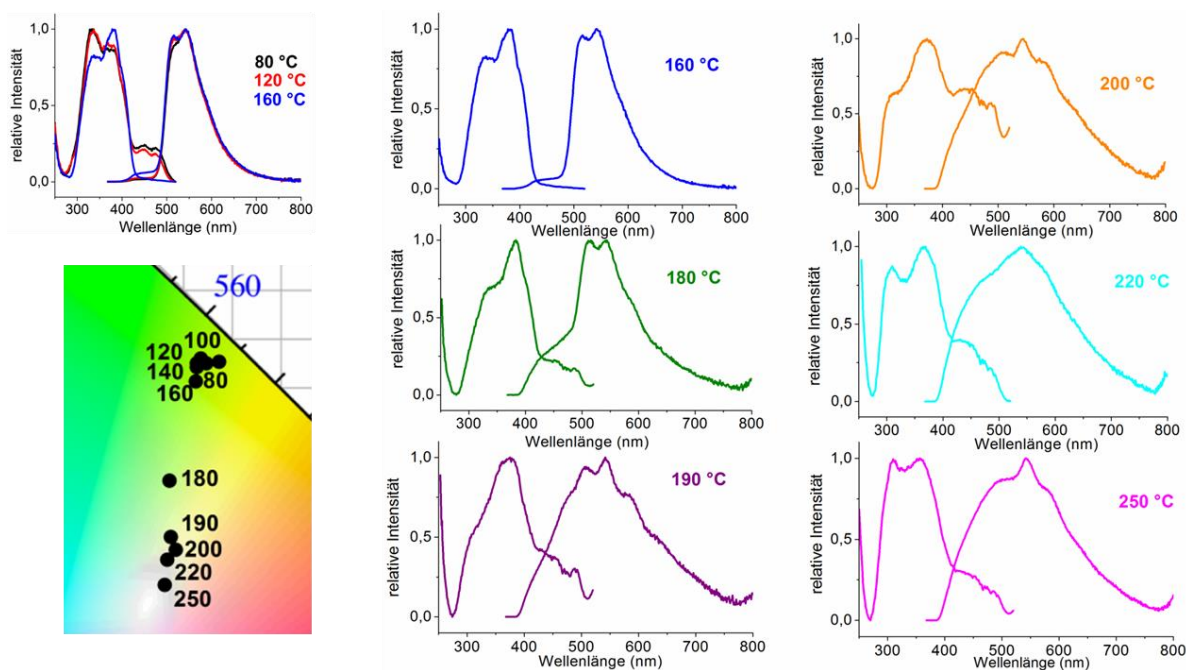


Abb. 6.7: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{LaCl}_3@\text{ZrO}(\text{FMN})$ (**3**) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (80 °C bis 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530 \text{ nm}$) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten links).

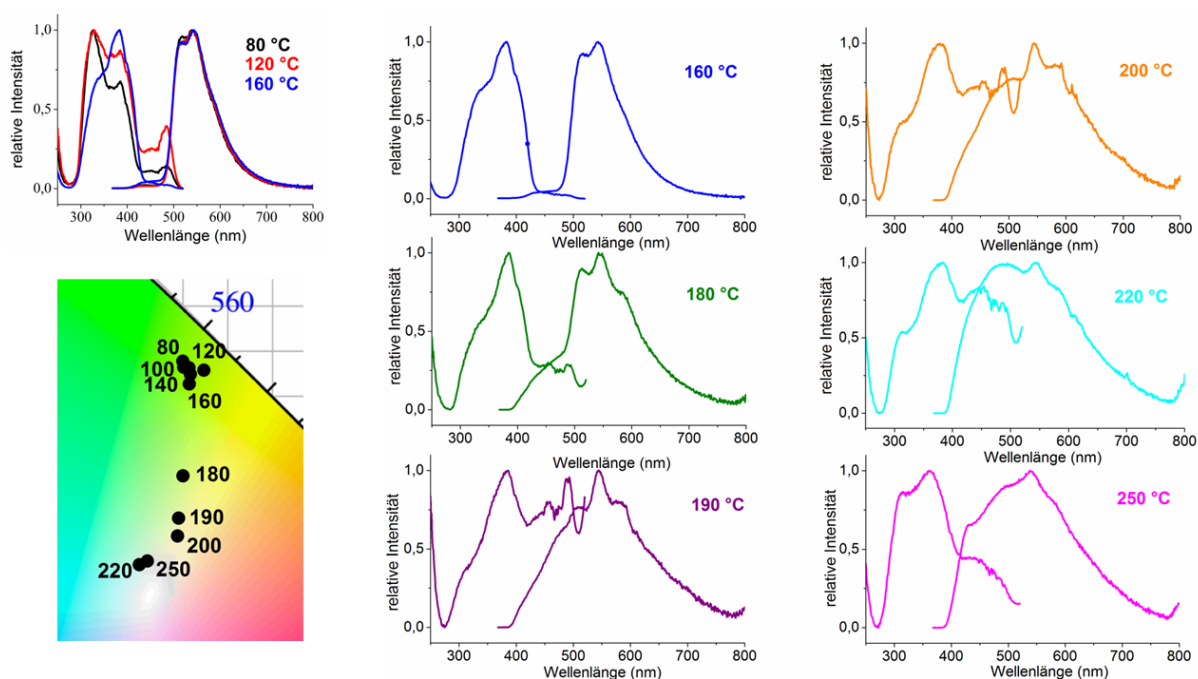


Abb. 6.8: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{EuCl}_3@\text{ZrO}(\text{FMN})$ (**4**) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (80 °C bis 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530 \text{ nm}$) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten links).

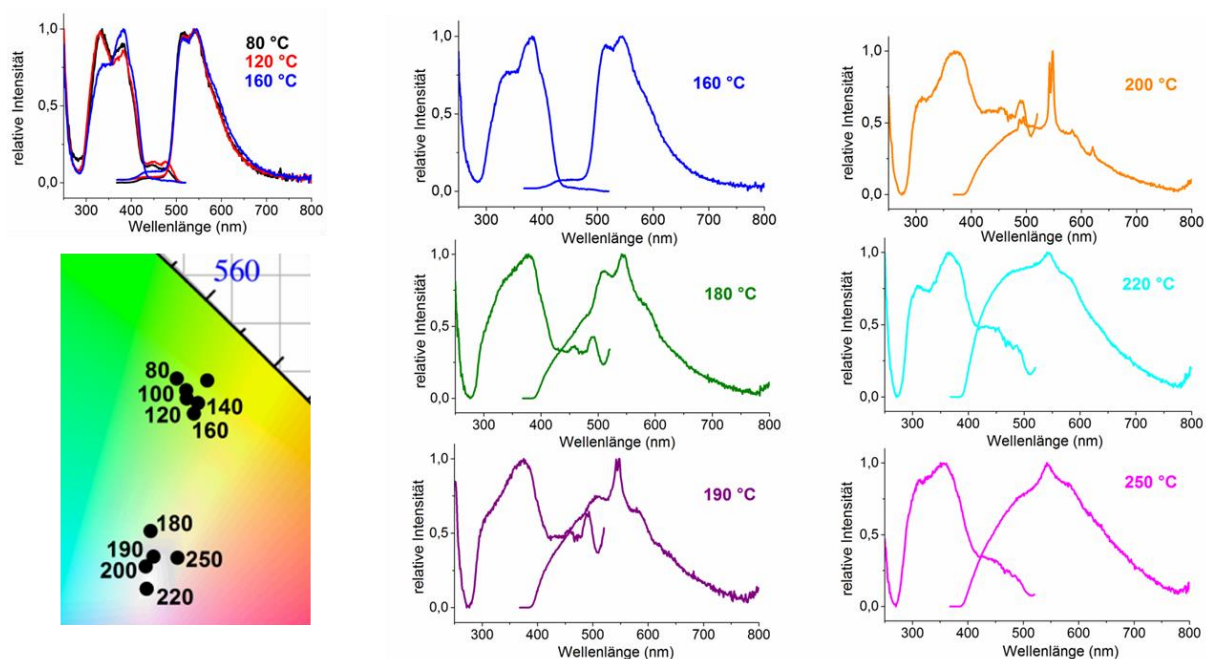


Abb. 6.9: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{TbCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**5**) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (80 °C bis 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530 \text{ nm}$) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten links).

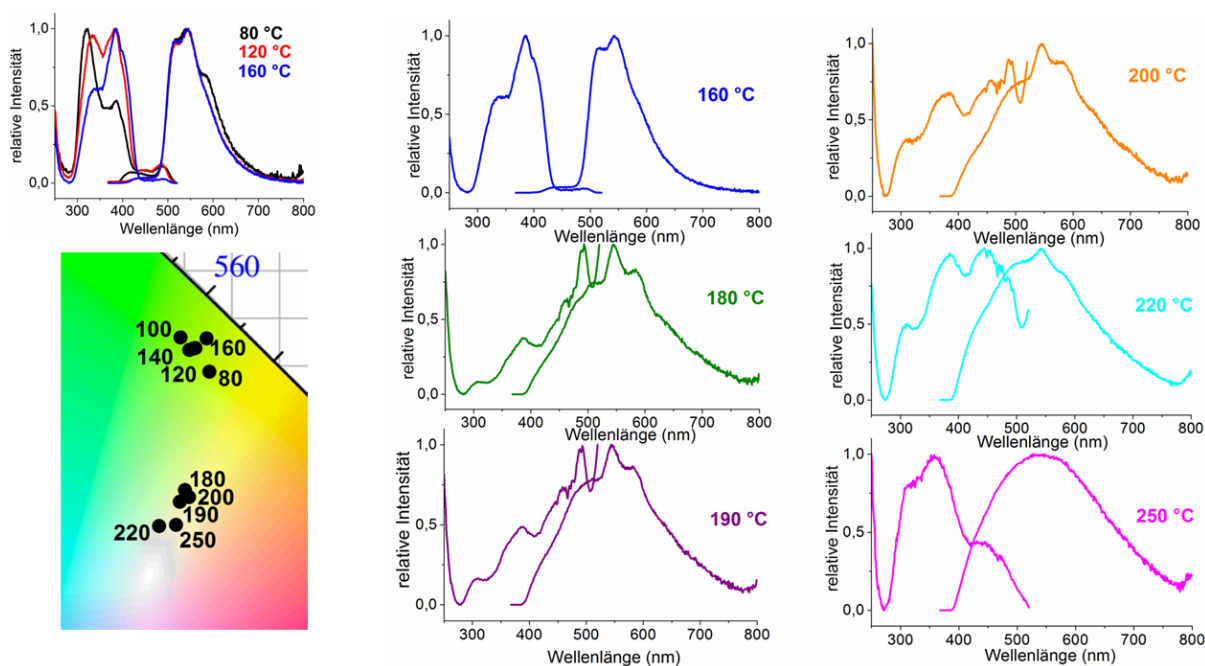


Abb. 6.10: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (**6**) in Pyridin für verschiedene Reaktionstemperaturen (80 °C bis 250 °C) ($\lambda_{\text{Exc}} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Em}} = 530 \text{ nm}$) und Ausschnitt des CIE-Diagramms mit den resultierenden Farbpunkten (unten links).

Die Abklingzeiten der Nanopartikelfluoreszenz für die Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) wurden bei zwei repräsentativen Temperaturen (180 °C, 230 °C) untersucht. Als Emissionswellenlänge wurde das lokale Maximum der Nanopartikelemission $\lambda_{\text{Em}} = 550$ nm gewählt. Die bei höheren Temperaturen auftretende Emission im blauen Wellenlängenbereich ($\lambda_{\text{Em}} = 450$ nm) wurde ebenfalls analysiert und weist identische Abklingzeiten auf, weshalb in Tab. 6.5 nur die Lebensdauern für $\lambda_{\text{Em}} = 550$ nm aufgeführt sind.

Des Weiteren wurden die Lebensdauern der Phosphoreszenz ($\lambda_{\text{Em}} = 600$ nm) des FMN-Fluorophors für eine Reaktionstemperatur von 230 °C ermittelt (s. Tab. 6.6). Für die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -haltigen Kompositmaterialien **4** und **5** konnten keine Abklingzeiten, die auf die Ln^{3+} -Ionen zurückzuführen sind ($\lambda_{\text{Em}} = 700$ nm für **4**, $\lambda_{\text{Em}} = 545$ nm für **5**), detektiert werden.

Tab. 6.5: Fluoreszenzlebensdauern von $ZrO(\text{FMN})$ und $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (**1**), Sc (**2**), La (**3**), Eu (**4**), Tb (**5**), Ho (**6**)) in Pyridin für Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C ($\lambda_{\text{Exc}} = 375$ nm, $\lambda_{\text{Em}} = 550$ nm).

Probe	B ₁ /%	τ_1 (ns)	B ₂ /%	τ_2 (ns)	B ₃ /%	τ_3 (ns)	χ^2
ZrO(FMN)	30.09	1.349 (0.010)	69.91	5.585 (0.015)	/	/	1.48
$\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (1) (T = 180 °C)	100	5.163 (0.004)	/	/	/	/	1.19
$\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (1) (T = 230 °C)	60.02	4.010 (0.023)	39.98	8.897 (0.065)	/	/	1.14
$\text{ScCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (2) (T = 180 °C)	100	4.94 (0.004)	/	/	/	/	1.12
$\text{ScCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (2) (T = 230 °C)	58.47	4.367 (0.060)	41.53	6.911 (0.117)	/	/	1.14
$\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3) (T = 180 °C)	100	4.775 (0.004)	/	/	/	/	1.22
$\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3) (T = 230 °C)	7.46	0.904 (0.021)	59.28	4.769 (0.067)	33.27	9.992 (0.162)	1.05
$\text{EuCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (4) (T = 180 °C)	100	5.014 (0.004)	/	/	/	/	1.16
$\text{EuCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (4) (T = 230 °C)	69.91	3.469 (0.073)	30.09	5.704 (0.232)	/	/	1.04
$\text{TbCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (5) (T = 180 °C)	100	4.855 (0.004)	/	/	/	/	1.21

Probe	B ₁ /%	τ ₁ (ns)	B ₂ /%	τ ₂ (ns)	B ₃ /%	τ ₃ (ns)	χ ²
TbCl ₃ @ZrO(FMN) (5) (T = 230 °C)	86.68	4.879 (0.025)	13.32	8.231 (0.239)	/	/	1.05
HoCl ₃ @ZrO(FMN) (6) (T = 180 °C)	100	5.03 (0.004)	/	/	/	/	1.18
HoCl ₃ @ZrO(FMN) (6) (T = 230 °C)	3.14	0.981 (0.029)	66.51	4.519 (0.025)	30.35	10.125 (0.073)	1.02

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ²: Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

Tab. 6.6: Phosphoreszenzlebensdauern von LnCl₃@ZrO(FMN) (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) in Pyridin für eine Reaktionstemperatur von 230 °C (λ_{Exc} = 365 nm, λ_{Em} = 600 nm).

Probe	B ₁ /%	τ ₁ (μs)	B ₂ /%	τ ₂ (μs)	B ₃ /%	τ ₃ (μs)	χ ²
YCl ₃ @ZrO(FMN) (1)	24.41	275.4 (15.73)	30.08	1617 (154.5)	45.51	11370 (1360)	1.26
ScCl ₃ @ZrO(FMN) (2)	27.47	283.6 (12.38)	30.89	1682 (138.4)	41.65	10945 (1209)	1.12
LaCl ₃ @ZrO(FMN) (3)	33.29	236.5 (5.122)	31.42	1137 (40.92)	35.29	8319 (279.3)	1.22
EuCl ₃ @ZrO(FMN) (4)	29.25	272.7 (6.805)	30.48	1407 (61.70)	40.27	9737 (450.7)	1.10
TbCl ₃ @ZrO(FMN) (5)	30.52	293.4 (6.140)	31.25	1294 (45.08)	38.23	9019 (286.8)	1.09
HoCl ₃ @ZrO(FMN) (6)	22.44	216.4 (12.96)	30.76	1075 (82.05)	46.80	7679 (412.5)	1.24

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ²: Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

Die in Kapitel 3.1.1.2 beschriebenen Kompositmaterialien des Typs LnCl₃@ZrO(FMN) (Ln = Y (1), Sc (2), La (3), Eu (5), Tb (4), Ho (6)) wurden in Fällungsprodukte und Dispersionen aufgeteilt und mittels EDX, PXRD und IR-Spektroskopie und DTA/TG untersucht.

Die mittels EDX ermittelten Elementverhältnisse der Kompositmaterialien sind in Tab. 6.7 dargestellt.

In Abb. 6.11-12 und Tab. 6.8 findet sich eine Zuordnung verschiedener kristalliner Nebenphasen zu den untergrundkorrigierten Pulverdiffraktogrammen. Alle Diffraktogramme wurden zusätzlich auf die Anwesenheit von LnCl₃ sowie [LnCl₃(Py)₄]-0.5Py überprüft, zeigten aber keine Übereinstimmung mit den beiden Substanzen. Diese wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit daher nicht mit abgebildet. Die PXRD-Analytik

der getrockneten Dispersionen (Abb. 6.12) wurde teilweise in einem luftdicht verschließbaren Probenträger durchgeführt, der durch eine Kunststoffabdeckung einen breiten Reflex im Bereich von 6 ° bis 11 ° verursacht. Die entsprechenden Pulver werden daher nur im Bereich von 11 ° bis 60 °C abgebildet.

Die IR-Spektren der dispergierten Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), La (3), Ho (6)) bei 180 °C und 230 °C sind in Abb. 6.13 dargestellt.

Die Untersuchung mittels DTA/TG liefert keine exothermen oder endothermen Signale, weshalb keine Basislinienkorrektur der DTA-Kurve durchgeführt wurde (s. Abb. 6.14).

Tab. 6.7: EDX-Untersuchungen der Kompositmaterialien $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), Eu (4), Tb (5)) mit relativem Verhältnis der jeweiligen detektierten Elemente.

Element	Ln = Y L (1)		Ln = Sc K (2)		Ln = Eu L (4)		Ln = Tb L (5)	
	At%	Verhältnis	At%	Verhältnis	At%	Verhältnis	At%	Verhältnis
Cl K	2.21	0.7	2.18	1.1	0.31	0.5	1.08	0.4
Ln	1.54	0.5	1.92	1	0.35	0.6	1.78	0.6
Zr L	3.36	1	1.92	1	0.62	1	2.81	1
P K	3.44	1	1.81	1	0.82	1.3	2.65	0.9
C K	62.06		77.82		77.68		64.72	
O	20.18		9.73		14.67		20.71	
N K	7.22		4.62		5.54		6.23	

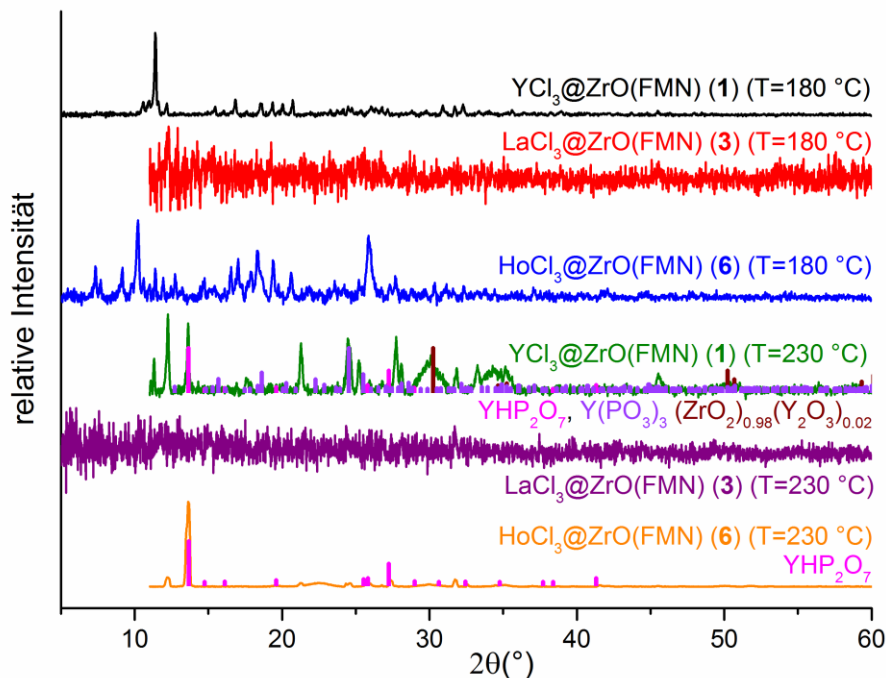


Abb. 6.11: PXRD-Untersuchungen der getrockneten dispergierten Komposite $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), La (3), Ho (6)) für Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C im Vergleich mit verschiedenen Ln- und Zr-haltigen Oxiden und Phosphaten.

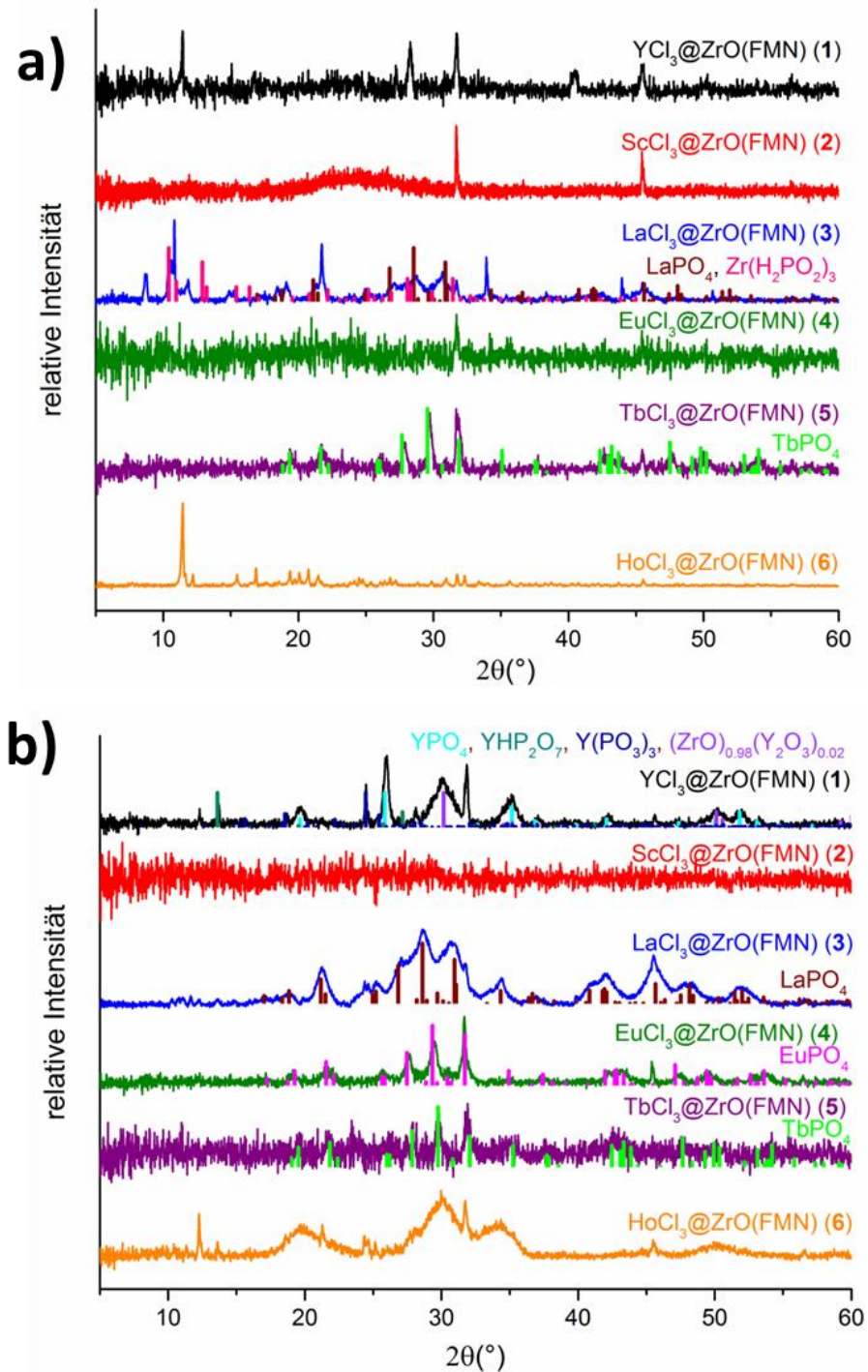


Abb. 6.12: PXRD-Untersuchungen der präzipitierten Composite $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) für Reaktionstemperaturen von 180 °C (a) und 230 °C (b) im Vergleich mit verschiedenen Ln- und Zr-haltigen Chloriden, Oxiden und Phosphaten.

Tab. 6.8: Zuordnung der präzipitierten und dispergierten Kompositsysteme $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), Sc (2), La (3), Eu (4), Tb (5), Ho (6)) für Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C zu den verschiedenen mittels PXRD identifizierten Nebenphasen.

	180 °C	230 °C
$\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (1)	unbekannte Phase(n)	YPO_4 , YHP_2O_7 , $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{ZrO})_{0.98}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$
$\text{YCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (1) (Dispersion)	unbekannte Phase(n)	YHP_2O_7 , $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$, $(\text{ZrO})_{0.98}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$
$\text{ScCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (2)	unbekannte Phase(n)	vollständig amorph
$\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3)	LaPO_4 , $\text{Zr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$	LaPO_4
$\text{LaCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (3) (Dispersion)	vollständig amorph	vollständig amorph
$\text{EuCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (4)	vollständig amorph	EuPO_4
$\text{TbCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (5)	TbPO_4	TbPO_4
$\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (6)	unbekannte Phase(n)	unbekannte Phase(n)
$\text{HoCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ (6) (Dispersion)	unbekannte Phase(n)	HoHP_2O_7

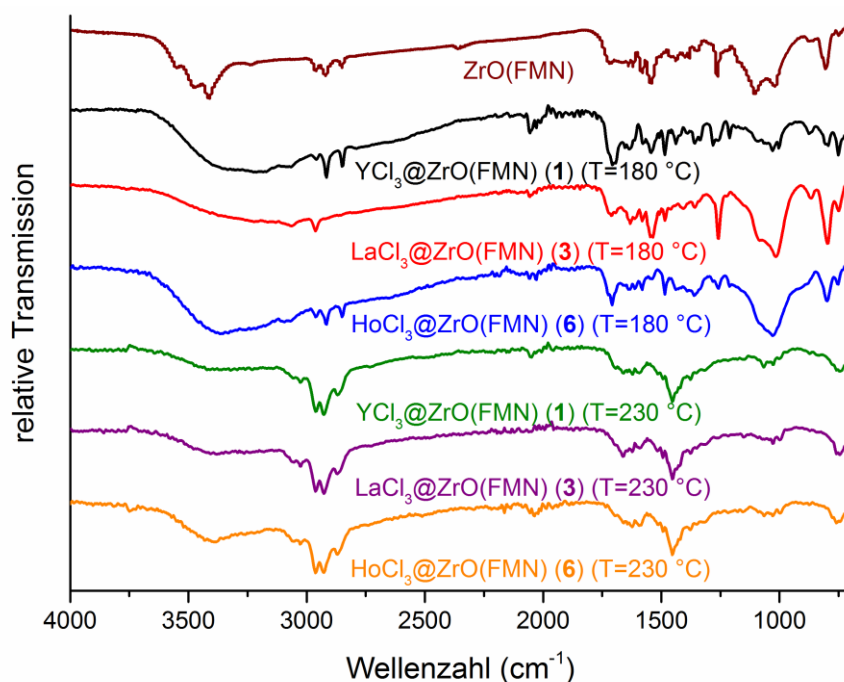


Abb. 6.13: IR-Spektren der getrockneten dispergierten Komposite $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1), La (3), Ho (6)) für Reaktionstemperaturen von 180 °C und 230 °C im Vergleich mit $\text{ZrO}(\text{FMN})$ (getrocknet aus einer Dispersion in Pyridin).

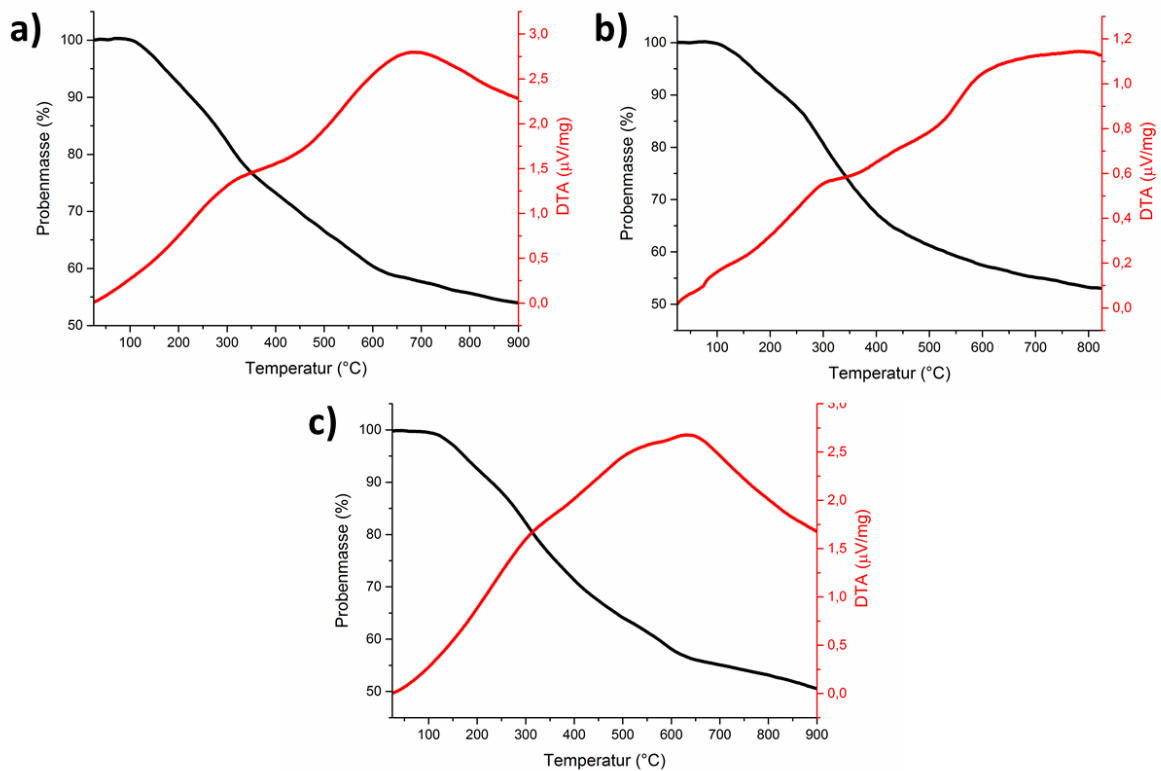


Abb. 6.14: Simultane DTA/TG-Untersuchung von $\text{LnCl}_3@ZrO(\text{FMN})$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ (1) (a), La (3) (b), Ho (6) (c)).

6.5.2 Ergänzende Analytik des Kompositystems $\text{EuBDC}@ZrO(\text{FMN})$ (11)

Dieses Kapitel beinhaltet ergänzende analytische Untersuchungen des in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Kompositmaterials $\text{EuBDC}@ZrO(\text{FMN})$ (11), das eine reversibel schaltbare Lumineszenz aufweist, deren Chromatizität durch die Wahl der Anregungswellenlänge zwischen rot und grün verschoben werden kann.

Im Folgenden findet sich eine Auflistung der jeweiligen Lumineszenzlebenszeiten der dispergierten Kompositpartikel für die Emissionsbande der Nanopartikel ($\lambda_{\text{Em}} = 545 \text{ nm}$) sowie des Eu^{3+} -haltigen MOFs ($\lambda_{\text{Em}} = 612 \text{ nm}$) (s. Tab. 6.9).

Des Weiteren wurden die Fällungsprodukte der Dispersion mittels EDX und REM charakterisiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tab. 6.10 und Abb. 6.15 gezeigt.

Tab. 6.9: Lumineszenzlebensdauern von $\text{EuBDC}@ZrO(\text{FMN})$ (11) in Pyridin für verschiedene Anregungs- und Emissionswellenlängen

λ_{Exc} (nm)	λ_{Em} (nm)	$B_1/\%$	τ_1	$B_2/\%$	τ_2	χ^2
300	612	10.48	409.8 (19.39) μs	89.52	1206 (6.245) μs	1.35
375	545	20.01	4.358 (0.171) ns	79.99	6.966 (0.061) ns	1.10

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ^2 : Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

Tab. 6.10: EDX-Untersuchungen des Kompositmaterials EuBDC@ZrO(FMN) (**11**) mit relativem Verhältnis der jeweiligen detektierten Elemente.

Element	At%	Verhältnis
C K	56.47	
N K	22.02	
O K	19.98	
P K	0.71	1.1
Zr L	0.64	1
Eu L	0.18	0.3

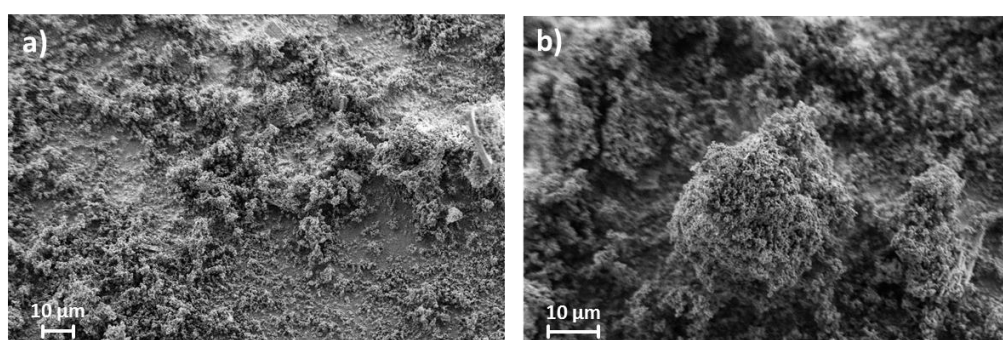


Abb. 6.15: REM-Bilder des Komposits EuBDC@ZrO(FMN) (**11**) als Übersicht (a) und mit Fokussierung auf ein einzelnes Agglomerat (b).

6.5.3 Ergänzende Analytik des Kompositsystems EuBDC@ZrO(MFP) (**12**)

Im Folgenden sind ergänzende analytische Untersuchungen des in Kapitel 3.2.2 charakterisierten Kompositmaterials $\frac{2}{3}[\text{Eu}_2(\text{BDC})_3] \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O@ZrO(MFP)}$ (**12**), das sowohl eine anregungswellenlängenabhängig schaltbare Lumineszenz als auch einen solvatochromen Effekt der Partikel miteinander vereint, aufgeführt.

Die Lumineszenzlebensdauern des Kompositmaterials wurden für das Emissionsmaximum der $4f-4f$ -Übergänge des Eu-MOFs ($\lambda_{\text{Em}} = 615 \text{ nm}$) sowie für die Fluoreszenzbande der ZrO(MFP) -Partikel, die zwei lokale Emissionsmaxima aufweist ($\lambda_{\text{Em}} = 420 \text{ nm}$, 540 nm), bestimmt (s. Tab 6.11).

Des Weiteren sind in Abb. 6.16 REM-Untersuchungen, die Aufschluss über die Partikelgestalt geben, dargestellt.

Tab. 6.11: Lumineszenzlebensdauern von *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) in THF für verschiedene Anregungs- und Emissionswellenlängen

λ_{Exc} (nm)	λ_{Em} (nm)	B ₁ /%	τ_1	B ₂ /%	τ_2	B ₃ /%	τ_3	χ^2
300	615	42.03	525.1 (3.887) μs	57.97	1222 (4.766) μs	/	/	1.15
375	420	6.58	0.678 (0.020) ns	87.75	3.226 (0.012) ns	5.67	11.189 (0.246) ns	1.10
375	540	18.62	0.972 (0.019) ns	73.60	3.215 (0.034) ns	7.78	9.429 (0.394) ns	1.07

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ^2 : Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

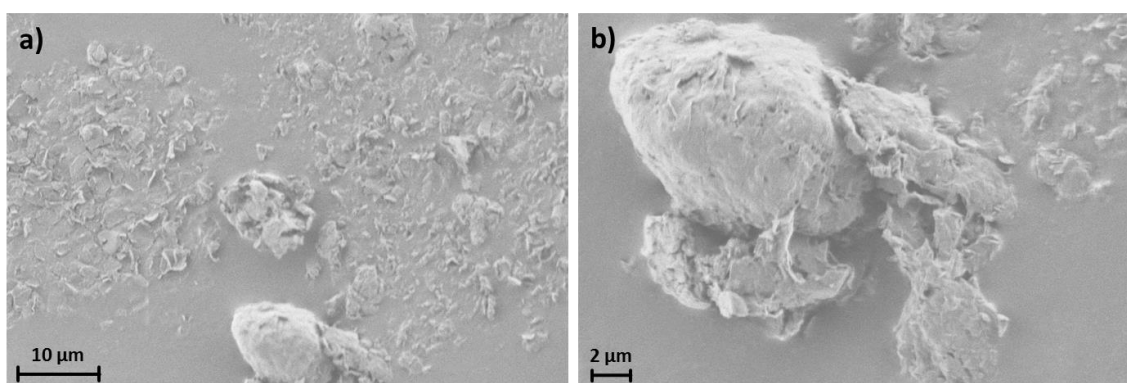


Abb. 6.16: REM-Bilder des Komposits *EuBDC@ZrO(MFP)* (**12**) als Übersicht (a) und mit Fokussierung auf ein einzelnes Agglomerat (b).

6.5.4 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme *LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (Ln = Eu (**13**), Tb (**14**), Nd (**15**), Sm (**16**), Er (**17**))

Dieses Kapitel beinhaltet ergänzende analytische Untersuchungen der in Kapitel 4.1.1 diskutierten Kompositmaterialien *LnBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (Ln = Eu (**13**), Tb (**14**), Nd (**15**), Sm (**16**), Er (**17**)).

Mittels fluoreszenzmikroskopischer Untersuchungen der nicht-modifizierten *Fe₃O₄/SiO₂*-Partikel kann belegt werden, dass die Mikropartikel keinerlei Lumineszenz zeigen und die Lumineszenz der Komposite somit ausschließlich auf die MOF-Hülle zurückzuführen ist (s. Abb. 6.17).

Die Lumineszenzlebensdauern der im sichtbaren Bereich lumineszierenden Komposite **13**, **14** und **16** wurden für die jeweils dominante Emissionsbande des Ln^{3+} -Ions ermittelt (s. Tab. 6.12).

Des Weiteren zeigt Abb. 6.18 die Anregungs- und Emissionsspektren des Er^{3+} -haltigen Komposits **17**, das keine auswertbaren Lumineszenzsignale lieferte.

Ergänzende IR-spektroskopische Untersuchungen der Kompositmaterialien **15-17**, die die Identität der Einzelkomponenten belegen, sind in Abb. 6.19 dargestellt.

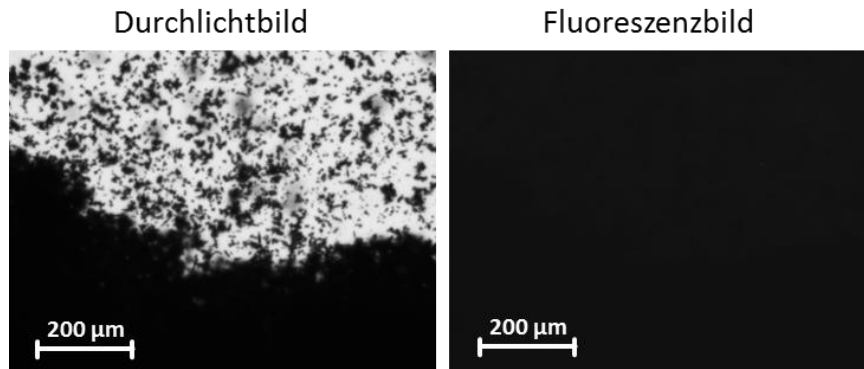


Abb. 6.17: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchung der $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -Mikropartikel, die belegt, dass die nicht-funktionalisierten Partikel keine Lumineszenz aufweisen.

Tab. 6.12: Lumineszenzlebensdauern von $\text{LnBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (Ln = Eu (**13**), Tb (**14**), Sm (**16**)).

Probe	λ_{Exc} (nm)	λ_{Em} (nm)	$B_1/\%$	τ_1 (μs)	$B_2/\%$	τ_2 (μs)	$B_3/\%$	τ_3 (μs)	χ^2
13	300	700	19.11	367.9 (7.223)	80.89	1516 (5.912)	/	/	1.09
14	300	545	6.43	1993 (15.76)	33.09	5015 (14.61)	/	/	1.07
16	300	700	17.83	124.3 (6.517)	38.85	596.2 (25.52)	43.32	4273 (184.1)	1.13

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ^2 : Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

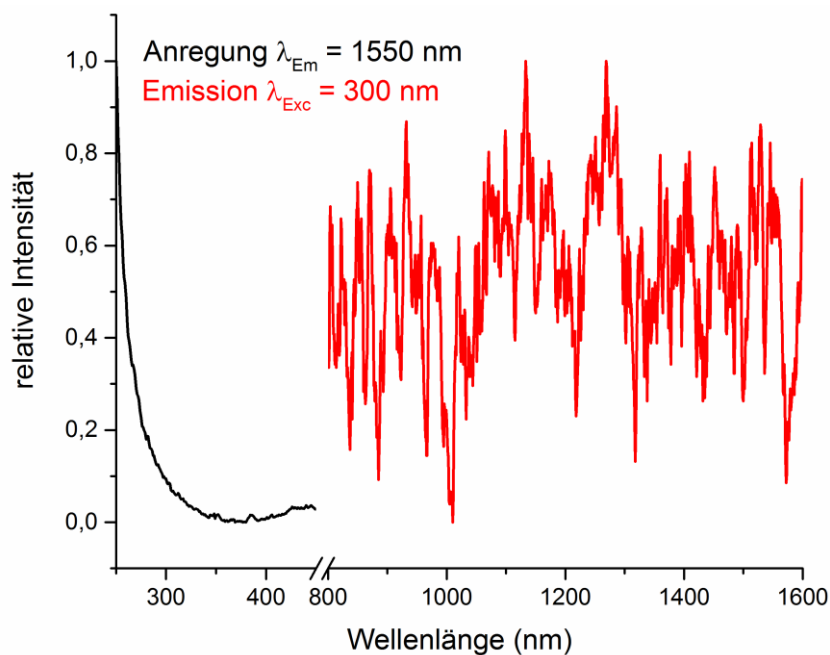


Abb. 6.18: Anregungs- und Emissionsspektren des Kompositmaterials $\text{ErBipy}@Fe_3O_4/SiO_2$ (**17**).

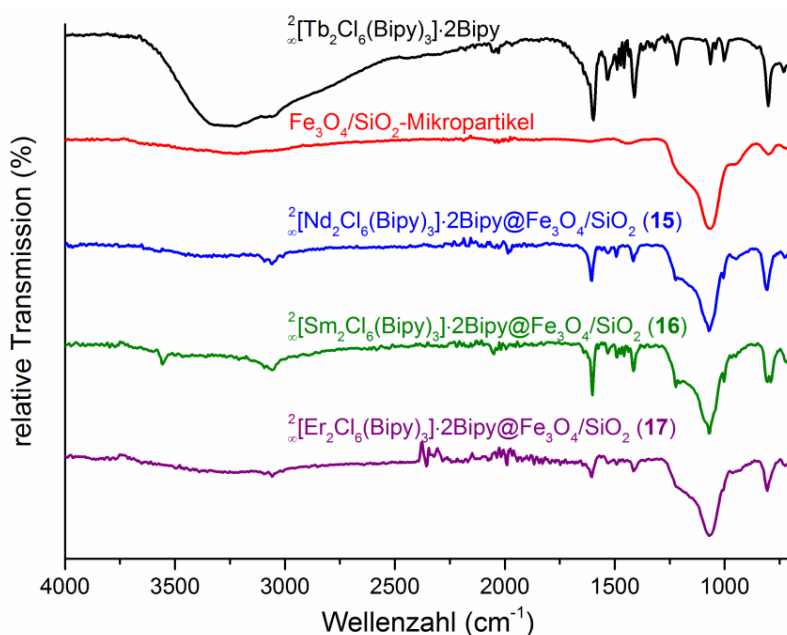


Abb. 6.19: IR-Spektren der Kompositmaterialien $LnBipy@Fe_3O_4/SiO_2$ ($Ln = Nd$ (15), Sm (16), Er (17)) im Vergleich mit Fe_3O_4/SiO_2 und ${}^2[Tb_2Cl_6(Bipy)_3] \cdot 2Bipy$.

6.5.5 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme $EuIm@Fe_3O_4/SiO_2$ (18), $BaEuIm@Fe_3O_4/SiO_2$ (19) und $EuBDC@Fe_3O_4/SiO_2$ (20)

Die in Kapitel 4.1.2-3 charakterisierten, auf imidazolathaltigen bzw. carboxylathaltigen MOFs basierenden Kompositmaterialien $EuIm@Fe_3O_4/SiO_2$ (18), $BaEuIm@Fe_3O_4/SiO_2$ (19) und $EuBDC@Fe_3O_4/SiO_2$ (20) wurden neben der dort aufgeführten Analytik mittels Lumineszenzlebensdauer messungen untersucht (s. Tab. 6.13). Hierbei wurden die Lebenszeiten für die Maxima der Eu^{2+} -Emissionsbande (18, 19) bzw. für den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergang der Eu^{3+} -Emission (20) bestimmt.

Tab. 6.13: Lumineszenzlebensdauern von $EuIm@Fe_3O_4/SiO_2$ (18) und $BaEuIm@Fe_3O_4/SiO_2$ (19).

Probe	λ_{Exc} (nm)	λ_{Em} (nm)	$B_1/\%$	τ_1 (μs)	$B_2/\%$	τ_2 (μs)	χ^2
18	365	500	8.16	7.352 (0.065)	91.84	8.351 (0.047)	2.14
19	365	560	9.52	3.218 (0.227)	90.48	8.747 (0.052)	1.19
20	300	615	100	502.2 (0.314)	/	/	1.46

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ^2 : Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

6.5.6 Ergänzende Analytik der Kompositsysteme *EuBipy*, *TbBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (21) und *EuBDC*, *TbBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (22)

Im Folgenden ist ergänzende Analytik der in Kapitel 4.1.4 charakterisierten, mittels zwei MOFs funktionalisierten Kompositmaterialien *EuBipy*, *TbBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (21) und *EuBDC*, *TbBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (22) aufgeführt.

Mittels IR-Spektroskopie konnte die Identität aller verwendeten Ausgangskomponenten in den MOF@Mikropartikel-Systemen bestätigt werden (s. Abb. 6.20).

Die Lumineszenzlebensdauern wurden jeweils für das Emissionsmaximum der Eu-haltigen Komponente ($\lambda_{Em} = 700$ nm) sowie des Tb-haltigen MOFs ($\lambda_{Em} = 545$ nm) ermittelt (s. Tab. 6.14).

In Tab. 6.15 sind die Elementverhältnisse für die in Kapitel 4.1.4 gezeigten, orts aufgelösten EDX-Messungen aufgeführt.

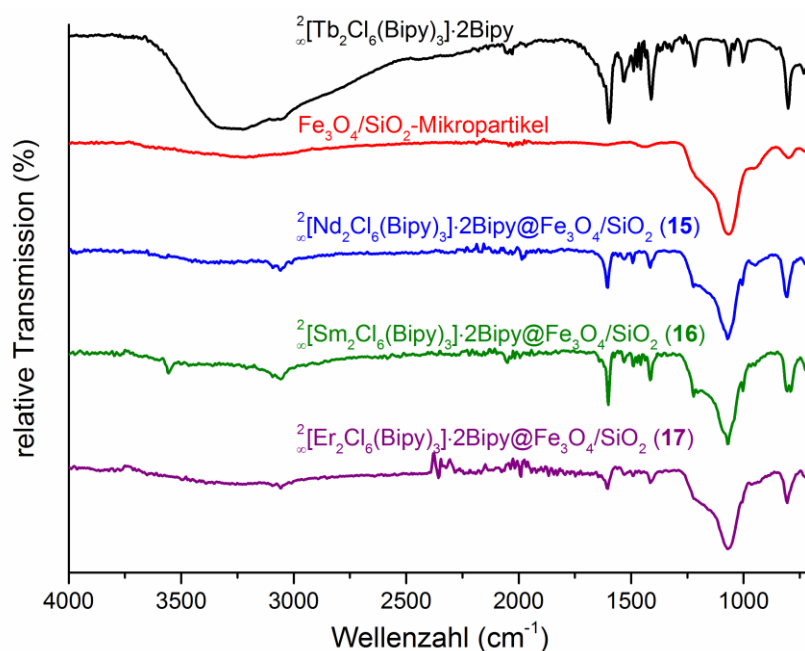


Abb. 6.20: IR-Spektren der Kompositmaterialien *EuBipy*, *TbBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (21) (a) und *EuBDC*, *TbBipy*@Fe₃O₄/SiO₂ (22) (b) im Vergleich mit Fe₃O₄/SiO₂, $\frac{2}{3}$ [Tb₂Cl₆(Bipy)₃]·2Bipy und $\frac{3}{2}$ [Eu₂(BDC)₃]·2DMF·2H₂O.

Tab. 6.14: Lumineszenzlebensdauern von *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**).

Probe	λ_{Exc} (nm)	λ_{Em} (nm)	B ₁ /%	τ_1 (μs)	B ₂ /%	τ_2 (μs)	χ^2
21	300	545	76.14	1836 (32.47)	23.86	2591 (141.6)	1.16
	300	700	50.39	1232 (30.19)	49.61	1693 (37.77)	1.13
22	300	545	81.89	1936 (6.888)	18.11	4084 (46.21)	1.06
	300	700	67.59	1238 (17.21)	32.41	1774 (43.12)	1.12

B: Prozentualer Anteil verschiedener Abklingprozesse.

χ^2 : Gütefaktor der Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten.

Tab. 6.15: EDX-Untersuchungen der Kompositmaterialien *EuBipy,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**21**) und *EuBDC,TbBipy@Fe₃O₄/SiO₂* (**22**) mit relativem Verhältnis der jeweiligen detektierten Elemente.

Element	21		22	
	At%	Verhältnis	At%	Verhältnis
C K	77.31		68.87	
O K	20.30		23.36	
Si K	0.85	1.60	1.41	1.42
Cl K	0.65	1.22	1.24	1.25
Fe K	0.53	1	0.99	1
Eu L	0.12	0.23	0.14	0.14
Tb L	0.15	0.28	0.57	0.58

7 Literaturverzeichnis

1. D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
2. G. W. Milton, *The Theory of Composites*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
3. Z. Hashin, *J. Appl. Mech.* **1983**, *50*, 481.
4. D. Gay, S. V. Hoa, S. W. Tsai, *Composite Materials: Design and Applications*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
5. I. M. Viest, *ACI J. Proceedings* **1956**, *52*, 875.
6. L. Ascione, L. Feo, *Compos. Part B Eng.* **2000**, *31*, 535.
7. J. S. Mundy, P. W. Bonfield, *Wood Sci. Technol.* **1998**, *32*, 237.
8. C. E. Bakis, C. B. Lawrence, V. L. Brown, E. Cosenza, J. F. Davalos, J. J. Lesko, A. Machida, S. H. Rizkalla, T. C. Triantafillou, *J. Compos. Constr.* **2002**, *6*, 73.
9. D. N. Saheb, J. P. Jog, *Adv. Polym. Tech.* **1999**, *18*, 351.
10. I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed, E. J. Lavernia, *J. Mater. Sci.* **1991**, *26*, 1137.
11. R. F. Gibson, *Compos. Struct.* **2010**, *92*, 2793.
12. R. M. Christensen, *Mechanics of Composite Materials*, Wiley, New York, **1979**.
13. S. W. Tsai, E. M. Wu, *J. Compos. Mater.* **1971**, *5*, 58.
14. C. Zweben, B. W. Rosen, *J. Mech. Phys. Solids* **1970**, *18*, 189.
15. M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *Carbon* **2009**, *47*, 2.
16. R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 638.
17. W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1486.
18. L. Fan, J. M. Khodadadi, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 24.
19. Z. Han, A. Fina, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 914.
20. R. C. Progelhof, J. L. Throne, R. R. Ruetsch, *Polym. Eng. Sci.* **1976**, *16*, 615.
21. K. Arshak, E. Moore, G. M. Lyons, J. Harris, S. Clifford, *Sensor Rev.* **2004**, *24*, 181.
22. C. Li, E. T. Thostenson, T.-W. Chou, *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1227.
23. C. I. Merzbacher, A. D. Kersey, E. J. Friebale, *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 196.
24. M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Petrella, A. Agostiano, *Nanotechnology* **2004**, *15*, S240.
25. T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi, K.-i. Machida, G.-y. Adachi, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *223*, 123.
26. P. Yang, Z. Quan, Z. Hou, C. Li, X. Kang, Z. Cheng, J. Lin, *Biomaterials* **2009**, *30*, 4786.
27. K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283.
28. P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, J. H. Ploehn, H.-C. Zur Loye, *Materials* **2009**, *2*.
29. Z.-S. Wu, G. Zhou, L.-C. Yin, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, *Nano Energy* **2012**, *1*, 107.
30. Z. Zhang, X. Fang, *Energy Convers. Manage.* **2006**, *47*, 303.
31. D. D. L. Chung, *Carbon* **2001**, *39*, 279.
32. N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, P. C. Eklund, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1141.
33. D.-X. Yan, P.-G. Ren, H. Pang, Q. Fu, M.-B. Yang, Z.-M. Li, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18772.
34. W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature* **2006**, *442*, 759.
35. H. Shokrollahi, K. Janghorban, *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *189*, 1.
36. J. Thevenot, H. Oliveira, O. Sandre, S. Lecommandoux, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7099.
37. J. Venkatesan, S.-K. Kim, *J. Biomed. Nanotech.* **2014**, *10*, 3124.
38. K. Rezwan, Q. Z. Chen, J. J. Blaker, A. R. Boccaccini, *Biomaterials* **2006**, *27*, 3413.
39. A. K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.* **2000**, *276-277*, 1.
40. S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.
41. S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739.
42. J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1213.
43. G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
44. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.

45. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
46. O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016.
47. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040.
48. H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2004**, *427*, 523.
49. T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J. M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9621.
50. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217.
51. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469.
52. D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123.
53. Y.-X. Tan, Y.-P. He, J. Zhang, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9649.
54. T. Düren, Y.-S. Bae, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1237.
55. A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
56. E. Coronado, G. Minguez Espallargas, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1525.
57. Y. Tian, J. Cong, S. Shen, Y. Chai, L. Yan, S. Wang, Y. Sun, *Phys. Status Solidi RRL* **2014**, *8*, 91.
58. S. I. Vasylevs'kyi, G. A. Senchyk, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, J. Jezierska, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3642.
59. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666.
60. S. Ma, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 44.
61. C. Tan, S. Yang, N. R. Champness, X. Lin, A. J. Blake, W. Lewis, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4487.
62. J. Y. Lee, D. H. Olson, L. Pan, T. J. Emge, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1255.
63. P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5974.
64. M. Vallet-Regi, F. Balas, D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7548.
65. R. C. Huxford, J. Della Rocca, W.-B. Lin, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2010**, *14*, 262.
66. C.-Y. Sun, C. Qin, C.-G. Wang, Z.-M. Su, S. Wang, X.-L. Wang, G.-S. Yang, K.-Z. Shao, Y.-Q. Lan, E.-B. Wang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5629.
67. J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. B. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1450.
68. F. X. Llabres i. Xamena, O. Casanova, R. Galiasso Tailleur, H. Garcia, A. Corma, *J. Catal.* **2008**, *255*, 220.
69. A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284.
70. M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1196.
71. V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994.
72. K. T. Butler, C. H. Hendon, A. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2703.
73. S. Delgado, P. J. Sanz Miguel, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9128.
74. J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5311.
75. I. Rosca, L. Oprea, D. Sutiman, A. Cailean, E. Neagu, M. Vizitiu, D. Sibiescu, G. Apostolescu, *Ferroelectrics* **2003**, *294*, 155.
76. K. A. White, D. A. Chengelis, K. A. Gogick, J. Stehman, N. L. Rosi, S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18069.
77. M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330.
78. J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232.
79. L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8093.
80. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1126.
81. R. F. D'Vries, S. Alvarez-Garcia, N. Snejko, L. E. Bausa, E. Gutierrez-Puebla, A. de Andres, M. A. Monge, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6316.
82. Y. Wei, Q. Li, R. Sa, K. Wu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1820.
83. D. F. Sava Gallis, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez, T. M. Nenoff, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2943.

84. L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
85. Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5815.
86. S. Achmann, G. Hagen, J. Kita, I. M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, *Sensors* **2009**, *9*, 1574.
87. K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 171.
88. A. Douvali, A. C. Tsipis, S. V. Eliseeva, S. Petoud, G. S. Papaefstathiou, C. D. Malliakas, I. Papadas, G. S. Armatas, I. Margiolaki, M. G. Kanatzidis, T. Lazarides, M. J. Manos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1651.
89. D. Liu, K. Lu, C. Poon, W. Lin, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1916.
90. Y. Yu, J.-P. Ma, Y.-B. Dong, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7157.
91. L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4070.
92. C. A. Bauer, T. V. Timofeeva, T. B. Settersten, B. D. Patterson, V. H. Liu, B. A. Simmons, M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7136.
93. W. Feng, Y. Xu, G. Zhou, C. Zhang, X. Zheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 49.
94. D. P. Martin, M. A. Braverman, R. L. LaDuca, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2609.
95. B. Xiao, H. Hou, Y. Fan, M. Tang, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 376.
96. J.-C. Dai, X.-T. Wu, Z.-Y. Fu, S.-M. Hu, W.-X. Du, C.-P. Cui, L.-M. Wu, H.-H. Zhang, R.-Q. Sun, *Chem. Commun.* **2002**, 12.
97. J. Fan, H.-F. Zhu, T.-a. Okamura, W.-Y. Sun, W.-X. Tang, N. Ueyama, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1409.
98. Q. Fang, G. Zhu, X. Shi, G. Wu, G. Tian, R. Wang, S. Qiu, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1060.
99. Y. Xu, D. Yuan, B. Wu, L. Han, M. Wu, F. Jiang, M. Hong, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1168.
100. J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926.
101. Y. Li, S. Zhang, D. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 710.
102. J.-W. Cheng, S.-T. Zheng, E. Ma, G.-Y. Yang, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10534.
103. Q. Yue, J. Yang, G.-H. Li, G.-D. Li, J.-S. Chen, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4431.
104. F. Luo, S. R. Batten, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4485.
105. S.-N. Zhao, L.-J. Li, X.-Z. Song, M. Zhu, Z.-M. Hao, X. Meng, L.-L. Wu, J. Feng, S.-Y. Song, C. Wang, H.-J. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1463.
106. P. R. Matthes, C. J. Höller, M. Mai, J. Heck, S. J. Sedlmaier, S. Schmiechen, C. Feldmann, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10179.
107. A. Thirumurugan, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1736.
108. J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics in *Springer Series on Fluorescence: Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer Verlag, Berlin, **2011**.
109. B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 299.
110. Y. Huang, B. Yan, M. Shao, Z. Chen, *J. Mol. Struct.* **2007**, *871*, 59.
111. K. A. White, D. A. Chengelis, M. Zeller, S. J. Geib, J. Szakos, S. Petoud, N. L. Rosi, *Chem. Commun.* **2009**, 4506.
112. H. Xu, F. Liu, Y.-J. Cui, B.-L. Chen, G.-D. Qian, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3153.
113. C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 461.
114. A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 496.
115. H. Hong, Y. Zhang, J. W. Engle, T. R. Nayak, C. P. Theuer, R. J. Nickles, T. E. Barnhart, W. Cai, *Biomaterials* **2012**, *33*, 4147.
116. Y. Sun, M. Yu, S. Liang, Y. Zhang, C. Li, T. Mou, W. Yang, X. Zhang, B. Li, C. Huang, F. Li, *Biomaterials* **2011**, *32*, 2999.
117. C. Alric, J. Taleb, G. L. Duc, C. Mandon, C. Billotey, A. L. Meur-Herland, T. Brochard, F. Vocanson, M. Janier, P. Perriat, S. Roux, O. Tillement, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5908.
118. J. Kim, H. S. Kim, N. Lee, T. Kim, H. Kim, T. Yu, I. C. Song, W. K. Moon, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8438.

119. Q.-Y. Cai, S. H. Kim, K. S. Choi, S. Y. Kim, S. J. Byun, K. W. Kim, S. H. Park, S. K. Juhng, K.-H. Yoon, *Invest. Radiol.* **2007**, *42*.
120. O. Rabin, J. Manuel Perez, J. Grimm, G. Wojtkiewicz, R. Weissleder, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 118.
121. J. A. Barreto, W. O'Malley, M. Kubeil, B. Graham, H. Stephan, L. Spiccia, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, H18.
122. S. A. Hilderbrand, F. Shao, C. Salthouse, U. Mahmood, R. Weissleder, *Chem. Commun.* **2009**, 4188.
123. J. G. Fujimoto, D. Farkas, *Biomedical Optical Imaging*, Oxford University Press, Oxford, **2009**.
124. J. L. West, N. J. Halas, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285.
125. W. Feng, T. Wee Beng, Z. Yong, F. Xianping, W. Minquan, *Nanotechnology* **2006**, *17*, R1.
126. M. De, P. S. Ghosh, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225.
127. H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1402.
128. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
129. A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
130. W. C. W. Chan, D. J. Maxwell, X. Gao, R. E. Bailey, M. Han, S. Nie, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2002**, *13*, 40.
131. J. M. Costa-Fernández, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2006**, *25*, 207.
132. S. J. Clarke, C. A. Hollmann, Z. Zhang, D. Suffern, S. E. Bradforth, N. M. Dimitrijevic, W. G. Minarik, J. L. Nadeau, *Nat Mater* **2006**, *5*, 409.
133. L. Wang, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4203.
134. J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4604.
135. F. Vetrone, R. Naccache, V. Mahalingam, C. G. Morgan, J. A. Capobianco, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2924.
136. F. Wang, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642.
137. X.-F. Yu, L.-D. Chen, M. Li, M.-Y. Xie, L. Zhou, Y. Li, Q.-Q. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4118.
138. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J. P. Boilot, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1969.
139. K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, R. C. Huxford, W. Lin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5832.
140. M. Roming, H. Lünsdorf, K. E. J. Dittmar, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 632.
141. J. G. Heck, J. Napp, S. Simonato, J. Möllmer, M. Lange, H. M. Reichardt, R. Staudt, F. Alves, C. Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7329.
142. W. J. Rieter, J. S. Kim, K. M. L. Taylor, H. An, W. Lin, T. Tarrant, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3680.
143. M. Runowski, T. Grzyb, S. Lis, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1188.
144. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Science* **2003**, *299*, 1719.
145. S. W. Jung, S. J. An, G.-C. Yi, C. U. Jung, S.-I. Lee, S. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4561.
146. M. K. Lee, T. K. Nath, C. B. Eom, M. C. Smoak, F. Tsui, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 3547.
147. S.-K. Kim, J.-W. Lee, S.-C. Shin, H. W. Song, C. H. Lee, K. No, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, *267*, 127.
148. V. Novosad, Y. Otani, A. Ohsawa, S. G. Kim, K. Fukamichi, J. Koike, K. Maruyama, O. Kitakami, Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6400.
149. K. Schröder, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 2759.
150. L. Svensson, K. Frogner, P. Jeppsson, T. Cedell, M. Andersson, *J. Magn. Magn. Mater.* **2012**, *324*, 2717.
151. L. A. Dobrzański, M. Drak, B. Ziębowicz, *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *191*, 352.
152. B. Yang, Z. Wu, Z. Zou, R. Yu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 365003.
153. R. Nowosielski, J. J. Wysocki, I. Wnuk, P. Gramatyka, *J. Mater. Process. Technol.* **2006**, *175*, 324.
154. Y. W. Zhao, X. K. Zhang, J. Q. Xiao, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 915.

155. I. Chicinas, O. Geoffroy, O. Isnard, V. Pop, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 290–291, Part 2, 1531.
156. R. Koohkan, S. Sharafi, H. Shokrollahi, K. Janghorban, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, 320, 1089.
157. X. G. Liu, B. Li, D. Y. Geng, W. B. Cui, F. Yang, Z. G. Xie, D. J. Kang, Z. D. Zhang, *Carbon* **2009**, 47, 470.
158. C. S. S. R. Kumar, F. Mohammad, *Adv. Drug Del. Rev.* **2011**, 63, 789.
159. S. J. Son, J. Reichel, B. He, M. Schuchman, S. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7316.
160. J. Cheng, B. A. Teply, S. Y. Jeong, C. H. Yim, D. Ho, I. Sherifi, S. Jon, O. C. Farokhzad, A. Khademhosseini, R. S. Langer, *Pharm. Res.* **2006**, 23, 557.
161. M. Chorny, I. Fishbein, B. B. Yellen, I. S. Alferiev, M. Bakay, S. Ganta, R. Adamo, M. Amiji, G. Friedman, R. J. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 8346.
162. S. Purushotham, R. V. Ramanujan, *Acta Biomater.* **2010**, 6, 502.
163. R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, S2919.
164. X. Shi, H. Gong, Y. Li, C. Wang, L. Cheng, Z. Liu, *Biomaterials* **2013**, 34, 4786.
165. C. C. Berry, A. S. G. Curtis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R198.
166. P. Tartaj, M. d. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R182.
167. K. Yan, P. Li, H. Zhu, Y. Zhou, J. Ding, J. Shen, Z. Li, Z. Xu, P. K. Chu, *RSC Adv.* **2013**, 3, 10598.
168. I. J. Bruce, T. Sen, *Langmuir* **2005**, 21, 7029.
169. J. J. Lai, K. E. Nelson, M. A. Nash, A. S. Hoffman, P. Yager, P. S. Stayton, *Lab Chip* **2009**, 9, 1997.
170. T. Sen, A. Sebastianelli, I. J. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7130.
171. R. D. Ambashta, M. Sillanpää, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 180, 38.
172. L. C. A. Oliveira, R. V. R. A. Rios, J. D. Fabris, V. Garg, K. Sapag, R. M. Lago, *Carbon* **2002**, 40, 2177.
173. C. Chen, J. Hu, D. Shao, J. Li, X. Wang, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 164, 923.
174. X. Guo, B. Du, Q. Wei, J. Yang, L. Hu, L. Yan, W. Xu, *J. Hazard. Mater.* **2014**, 278, 211.
175. R. Wu, J. Qu, Y. Chen, *Water Res.* **2005**, 39, 630.
176. K. Mandel, A. Drenkova-Tuhtan, F. Hutter, C. Gellermann, H. Steinmetz, G. Sextl, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 1840.
177. K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5633.
178. K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2011**, 390, 173.
179. K. Mandel, F. Hutter, *Nano Today* **2012**, 7, 485.
180. K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *J. Magn. Magn. Mater.* **2013**, 331, 269.
181. K. Mandel, F. Hutter, C. Gellermann, G. Sextl, *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 109, 144.
182. A. Kaeser, A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2985.
183. M. J. Ruedas-Rama, J. D. Walters, A. Orte, E. A. H. Hall, *Anal. Chim. Acta* **2012**, 751, 1.
184. A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1028.
185. Z. Guo, H. Xu, S. Su, J. Cai, S. Dang, S. Xiang, G. Qian, H. Zhang, M. O'Keeffe, B. Chen, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5551.
186. J.-H. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1793.
187. A. M. Marti, N. Nijem, Y. J. Chabal, K. J. Balkus, Jr., *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 174, 100.
188. R. M. Adhikari, B. K. Shah, S. S. Palayangoda, D. C. Neckers, *Langmuir* **2009**, 25, 2402.
189. A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1057.
190. R.-B. Lin, F. Li, S.-Y. Liu, X.-L. Qi, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13429.
191. Y.-N. Gong, T.-B. Lu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7711.
192. D. E. Achatz, R. J. Meier, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 260.
193. Y. Liu, Y. Tang, N. N. Barashkov, I. S. Irgibaeva, J. W. Y. Lam, R. Hu, D. Birimzhanova, Y. Yu, B. Z. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13951.
194. Y. Wu, G.-P. Yang, Y. Zhao, W.-P. Wu, B. Liu, Y.-Y. Wang, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 3271.
195. X.-H. Zhou, L. Li, H.-H. Li, A. Li, T. Yang, W. Huang, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12403.

196. Q. Tang, S. Liu, Y. Liu, J. Miao, S. Li, L. Zhang, Z. Shi, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2799.
197. C.-C. Huang, H.-T. Chang, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 8332.
198. R. Meallet-Renault, R. Pansu, S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent, *Chem. Commun.* **2004**, 2344.
199. J. Aguilera-Sigalat, D. Bradshaw, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4711.
200. F. Gao, L. Tang, L. Dai, L. Wang, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *67*, 517.
201. Y.-S. Liu, Y. Sun, P. T. Vernier, C.-H. Liang, S. Y. C. Chong, M. A. Gundersen, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2872.
202. Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3979.
203. F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. Martínez Maestro, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, J. García Solé, J. A. Capobianco, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3254.
204. H. Peng, M. I. J. Stich, J. Yu, L.-n. Sun, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 716.
205. N. B. Shustova, A. F. Cozzolino, S. Reineke, M. Baldo, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13326.
206. D. K. Singha, P. Mahata, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6373.
207. Y. Wang, J.-T. Chen, X.-P. Yan, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2529.
208. S. Bhattacharyya, A. Chakraborty, K. Jayaramulu, A. Hazra, T. K. Maji, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13567.
209. J. C. Sanchez, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6459.
210. R. Haldar, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. J. George, T. K. Maji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11772.
211. Y. Yu, X.-M. Zhang, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, P. Wang, Y.-B. Dong, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1444.
212. M.-J. Dong, M. Zhao, S. Ou, C. Zou, C.-D. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1575.
213. A. Cadiou, C. D. S. Brites, P. M. F. J. Costa, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7213.
214. K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6413.
215. Y. Cui, R. Song, J. Yu, M. Liu, Z. Wang, C. Wu, Y. Yang, Z. Wang, B. Chen, G. Qian, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 1420.
216. C.-S. Chu, Y.-L. Lo, *Sensors Actuators B: Chem.* **2008**, *134*, 711.
217. A. Zhu, Q. Qu, X. Shao, B. Kong, Y. Tian, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7297.
218. H. Chen, H. Lin, J. Xu, B. Wang, Z. Lin, J. Zhou, Y. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8080.
219. K. Jiang, S. Sun, L. Zhang, Y. Lu, A. Wu, C. Cai, H. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5360.
220. I. Kanelidis, Y. Ren, V. Lesnyak, J.-C. Gasse, R. Frahm, A. Eychmüller, E. Holder, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 392.
221. Z. Sun, F. Bai, H. Wu, D. M. Boye, H. Fan, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3415.
222. D. S. Ballantine, H. Wohltjen, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2883.
223. K. Schoffski, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 170.
224. C. Harris, *Talanta* **1972**, *19*, 1523.
225. T. Wehner, K. Mandel, M. Schneider, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5445.
226. S. J. Glenn, B. M. Cullum, R. B. Nair, D. A. Nivens, C. J. Murphy, S. M. Angel, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *448*, 1.
227. A. M. E. S. Raj, C. M. Magdalane, K. S. Nagaraja, *Phys. Status Solidi A* **2002**, *191*, 230.
228. F. Gao, F. Luo, X. Chen, W. Yao, J. Yin, Z. Yao, L. Wang, *Microchim. Acta* **2009**, *166*, 163.
229. I. Klimant, O. S. Wolfbeis, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3160.
230. C. P. L. Rubinger, C. R. Martins, M. A. De Paoli, R. M. Rubinger, *Sensors Actuators B: Chem.* **2007**, *123*, 42.
231. Y. Sakai, Y. Sadaoka, M. Matsuguchi, *Sensors Actuators B: Chem.* **1996**, *35*, 85.
232. K.-S. Chou, T.-K. Lee, F.-J. Liu, *Sensors Actuators B: Chem.* **1999**, *56*, 106.
233. T. Nitta, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 669.
234. Y.-C. Yeh, T.-Y. Tseng, D.-A. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, *73*, 1992.

235. M. M. F. Choi, O. Ling Tse, *Anal. Chim. Acta* **1999**, *378*, 127.
236. D. Citterio, K. Minamihashi, Y. Kuniyoshi, H. Hisamoto, S.-i. Sasaki, K. Suzuki, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5339.
237. M. Shinzo, F. Akihiko, K. Mitsuharu, S. Fumihide, I. Hiroshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1065.
238. C. Huang, Z. Bian, in *Rare Earth Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Singapur, **2010**.
239. C. Yi, L. Liu, C.-W. Li, J. Zhang, M. Yang, *Mater. Sci. Eng., C* **2015**, *46*, 32.
240. S. S. Syamchand, G. Sony, *J. Lumin.* **2015**, *165*, 190.
241. J. Ferrando-Soria, H. Khajavi, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, M. Julve, F. Lloret, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, Y. Journaux, E. Pardo, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2012**, *24*, 5625.
242. J. Guo, W. Yang, C. Wang, J. He, J. Chen, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5554.
243. L. Zhang, B. Liu, S. Dong, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 10448.
244. D. Dosev, M. Nichkova, R. K. Dumas, S. J. Gee, B. D. Hammock, K. Liu, I. M. Kennedy, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 055102/1.
245. P. Lu, J.-L. Zhang, Y.-L. Liu, D.-H. Sun, G.-X. Liu, G.-Y. Hong, J.-Z. Ni, *Talanta* **2010**, *82*, 450.
246. J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7572.
247. Y. Hu, L. He, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3747.
248. J. Ge, H. Lee, L. He, J. Kim, Z. Lu, H. Kim, J. Goebel, S. Kwon, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15687.
249. M. Wang, L. He, S. Zorba, Y. Yin, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 3966.
250. M. Meilikhov, K. Yusenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3701.
251. C. M. Doherty, D. Buso, A. J. Hill, S. Furukawa, S. Kitagawa, P. Falcaro, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 396.
252. Y. Liu, Z. Tang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5819.
253. S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237.
254. M. Müller, S. Hermes, K. Kähler, M. W. E. van den Berg, M. Muhler, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4576.
255. M. S. El-Shall, V. Abdelsayed, A. E. R. S. Khder, H. M. A. Hassan, H. M. El-Kaderi, T. E. Reich, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7625.
256. Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2943.
257. D. Esken, X. Zhang, O. I. Lebedev, F. Schroder, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1314.
258. T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, *Gold Bull.* **2009**, *42*, 267.
259. T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8456.
260. P. Falcaro, A. J. Hill, K. M. Nairn, J. Jasieniak, J. I. Mardel, T. J. Bastow, S. C. Mayo, M. Gimona, D. Gomez, H. J. Whitfield, R. Riccò, A. Patelli, B. Marmiroli, H. Amenitsch, T. Colson, L. Villanova, D. Buso, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 237.
261. R. Ricco, L. Malfatti, M. Takahashi, A. J. Hill, P. Falcaro, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13033.
262. S. J. Yang, J. Y. Choi, H. K. Chae, J. H. Cho, K. S. Nahm, C. R. Park, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 1893.
263. A. Bétard, R. A. Fischer, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1055.
264. P. Horcajada, C. Serre, D. Grosso, C. Boissiere, S. Perruchas, C. Sanchez, G. Ferey, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1931.
265. Y. Hu, X. Dong, J. Nan, W. Jin, X. Ren, N. Xu, Y. M. Lee, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 737.
266. J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 90.
267. D. Buso, K. M. Nairn, M. Gimona, A. J. Hill, P. Falcaro, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 929.
268. K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 811.
269. P. R. Matthes, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
270. A. Zurawski, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2010**.
271. J.-C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Götzendörfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6896.

272. J.-C. Rybak, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
273. T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.
274. Z.-H. Zhang, S.-Y. Wan, T.-a. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 679.
275. Y. Han, X. Li, L. Li, C. Ma, Z. Shen, Y. Song, X. You, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10781.
276. C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gerault, A. Deluzet, O. Guillou, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5399.
277. D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 199.
278. S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 189.
279. P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*, Wiley, Weinheim, **2006**.
280. J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, *21*, 536.
281. M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
282. B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley, Weinheim, **2012**.
283. O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 459.
284. V. Bachmann, C. Ronda, A. Meijerink, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2077.
285. R. Müller-Mach, G. Müller, M. R. Krames, H. A. Höpfe, F. Stadler, W. Schnick, T. Jüstel, P. Schmidt, *Phys. Status Solidi A* **2005**, *202*, 1727.
286. A. Diaz, D. A. Keszler, *Mater. Res. Bull.* **1996**, *31*, 147.
287. T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55.
288. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836.
289. A. M. Smith, S. Dave, S. Nie, L. True, X. Gao, *Expert Rev. Mol. Diagn.* **2006**, *6*, 231.
290. T. T. Tan, S. T. Selvan, L. Zhao, S. Gao, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3112.
291. X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59.
292. R. Hardman, *Environ. Health Perspect.* **2006**, *114*, 165.
293. J. Curtis, M. Greenberg, J. Kester, S. Phillips, G. Krieger, *Toxicol. Rev.* **2006**, *25*, 245.
294. Y. Su, Y. He, H. Lu, L. Sai, Q. Li, W. Li, L. Wang, P. Shen, Q. Huang, C. Fan, *Biomaterials* **2009**, *30*, 19.
295. A. Clearfield, R. H. Blessing, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 2249.
296. J. F. Callan, A. P. de Silva, D. C. Magri, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8551.
297. L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 993.
298. H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke, Y. Urano, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2620.
299. J. P. Geue, N. J. Head, A. D. Ward, S. F. Lincoln, *Dalton Trans.* **2003**, 521.
300. Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2036.
301. C. Lee, D. H. Lee, J.-I. Hong, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8665.
302. A. C. Benniston, A. Harriman, D. J. Lawrie, A. Mayeux, K. Rafferty, O. D. Russell, *Dalton Trans.* **2003**, 4762.
303. Z. Zhang, Y. Shi, Y. Pan, X. Cheng, L. Zhang, J. Chen, M.-J. Li, C. Yi, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 5020.
304. E. M. Nolan, J. Jaworski, K.-I. Okamoto, Y. Hayashi, M. Sheng, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16812.
305. K. M. K. Swamy, H. N. Kim, J. H. Soh, Y. Kim, S.-J. Kim, J. Yoon, *Chem. Commun.* **2009**, 1234.
306. A. P. de Silva, T. S. Moody, G. D. Wright, *Analyst* **2009**, *134*, 2385.
307. Z. Liu, W. He, Z. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1568.
308. L. Zang, R. Liu, M. W. Holman, K. T. Nguyen, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10640.
309. C. J. Fahrni, L. Yang, D. G. VanDerveer, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3799.
310. H. He, M. A. Mortellaro, M. J. P. Leiner, R. J. Fraatz, J. K. Tusa, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1468.
311. A. J. Pearson, W. Xiao, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 5369.

312. C. J. Chang, E. M. Nolan, J. Jaworski, S. C. Burdette, M. Sheng, S. J. Lippard, *Chem. Biol.* **2004**, *11*, 203.
313. S. K. S. Kumar, G. Singh, *Supramol. Chem.* **2003**, *15*, 65.
314. D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1257.
315. K. Okamoto, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13922.
316. I. J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M. J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *284*, 145.
317. D. Horák, M. Babič, H. Macková, M. J. Beneš, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1751.
318. Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yarkov, S. P. Gubin, *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 489.
319. M. M. Can, S. Ozcan, A. Ceylan, T. Firat, *Materials Science and Engineering: B* **2010**, *172*, 72.
320. J. F. de Carvalho, S. N. de Medeiros, M. A. Morales, A. L. Dantas, A. S. Carriço, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *275*, 84.
321. V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5140.
322. S. Basak, D.-R. Chen, P. Biswas, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 1263.
323. Y.-H. Deng, C.-C. Wang, J.-H. Hu, W.-L. Yang, S.-K. Fu, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, *262*, 87.
324. Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 183.
325. A. Bee, R. Massart, S. Neveu, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *149*, 6.
326. J. Lee, T. Isobe, M. Senna, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 490.
327. J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **2010**.
328. C.-G. Stefanita, *Magnetism - Basics and Applications*, Springer Verlag, Heidelberg, **2012**.
329. L. Néel, *Ann. Geophys* **1949**, *5*, 41.
330. C. S. R. R. Kumar, *Magnetic Nanomaterials*, Wiley, Weinheim, **2009**.
331. T. Wehner, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
332. T. Wehner, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7735.
333. D. Pascale, *A Review of RGB Color Spaces ...from xyY to R'G'B'*, The BabelColor Company, Montreal, **2003**.
334. N. Narendran, L. Deng in *Color rendering properties of LED light sources*, Solid State Lighting II, **2002**, 61.
335. A. J. Wilkins, C. Clark, *Lighting Res. Technol.* **1990**, *22*, 103.
336. A. Penzkofer, *Chem. Phys.* **2012**, *400*, 142.
337. G. Oster, J. S. Bellin, B. Holmström, *Experientia* **1962**, *18*, 249.
338. R. Leenders, M. Kooijman, A. van Hoek, C. Veeger, A. J. W. G. Visser, *Eur. J. Biochem.* **1993**, *211*, 37.
339. R. D. Spencer, G. Weber, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1969**, *158*, 361.
340. M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7540.
341. R. G. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2373.
342. R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1357*, 36.
343. H. Biermann, L. Krüger, *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
344. A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.
345. L. J. Basile, J. R. Ferraro, D. Gronert, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 1047.
346. J.-S. Li, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 45.
347. M. M. McBride, D. E. Metzler, *Photochem. Photobiol.* **1967**, *6*, 113.
348. P. D. McQueen, S. Sagoo, H. Yao, R. A. Jockusch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9193.
349. V. R. Batistela, J. da Costa Cedran, H. P. M. de Oliveira, I. S. Scarminio, L. T. Ueno, A. E. da Hora Machado, N. Hioka, *Dyes Pigm.* **2010**, *86*, 15.
350. F. Naderi, A. Farajtabar, F. Gharib, *J. Mol. Liq.* **2014**, *190*, 126.
351. T. Tang, Y.-Q. Chen, B.-S. Fu, Z.-Y. He, H. Xiao, F. Wu, J.-Q. Wang, S.-R. Wang, X. Zhou, *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 540.
352. K. N. Bobba, Y. Zhou, L. E. Guo, T. N. Zang, J. F. Zhang, S. Bhuniya, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84543.
353. K. Cui, Z. Chen, Z. Wang, G. Zhang, D. Zhang, *Analyst* **2011**, *136*, 191.

354. K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 295, 1.
355. G. Blasse, G. J. Dirksen, F. Zonnevijlle, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 2847.
356. B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 750.
357. G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 511.
358. A. de Bettencourt-Dias, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2734.
359. Y. Hasegawa, M. Yamamuro, Y. Wada, N. Kanehisa, Y. Kai, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 1697.
360. M. Andresen, A. C. Stiel, J. Folling, D. Wenzel, A. Schonle, A. Egner, C. Eggeling, S. W. Hell, S. Jakobs, *Nat. Biotechnol.* **2008**, 26, 1035.
361. D. Lee, S. Khaja, J. C. Velasquez-Castano, M. Dasari, C. Sun, J. Petros, W. R. Taylor, N. Murthy, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 765.
362. M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1683.
363. D. M. Chudakov, V. V. Verkhusha, D. B. Staroverov, E. A. Souslova, S. Lukyanov, K. A. Lukyanov, *Nat. Biotechnol.* **2004**, 22, 1435.
364. J. Wiedenmann, S. Ivanchenko, F. Oswald, F. Schmitt, C. Röcker, A. Salih, K.-D. Spindler, G. U. Nienhaus, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, 101, 15905.
365. R. Ando, H. Mizuno, A. Miyawaki, *Science* **2004**, 306, 1370.
366. M.-Q. Zhu, L. Zhu, J. J. Han, W. Wu, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4303.
367. I. L. Medintz, S. A. Trammell, H. Mattoussi, J. M. Mauro, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 30.
368. D. Magde, G. E. Rojas, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **1999**, 70, 737.
369. A. Zurawski, J. C. Rybak, L. V. Meyer, P. R. Matthes, V. Stepanenko, N. Dannenbauer, F. Würthner, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4067.
370. L. V. Meyer, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
371. T. Wehner, M. T. Seuffert, J. R. Sorg, M. Schneider, K. Mandel, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 10133.
372. W. Qiu, T. Endo, T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 1326.
373. M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*, Woodhead Publishing, Cambridge, **2010**.
374. H. Xia, Q. Wang, K. Li, G.-H. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 378.
375. O. L. Malta, S. J. L. Ribeiro, M. Faucher, P. Porcher, *J. Phys. Chem. Solids* **1991**, 52, 587.
376. R. A. Sá Ferreira, S. S. Nobre, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, L. D. Carlos, O. L. Malta, *J. Lumin.* **2006**, 121, 561.
377. S. Maji, K. Sundararajan, K. S. Viswanathan, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* **2003**, 59, 455.
378. C. Kittipong, P. Khemthong, F. Kielar, Y. Zhou, *Acta Crystallographica Section E* **2016**, 72, 87.
379. T. J. Sorensen, M. Tropiano, O. A. Blackburn, J. A. Tilney, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 783.
380. M. H. V. Werts, R. T. F. Jukes, J. W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1542.
381. R. A. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley, Weinheim, **2015**.
382. A. T. Bui, A. Grichine, S. Brasselet, A. Duperray, C. Andraud, O. Maury, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 17757.
383. Y. Lu, B. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 7411.
384. S. Nakamura, N. Iwasa, M. Senoh, T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **1992**, 31, 1258.
385. E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
386. T. Kobayasi, S. Mroczkowski, J. F. Owen, L. H. Brixner, *J. Lumin.* **1980**, 21, 247.
387. S. H. M. Poort, A. Meyerink, G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, 58, 1451.
388. R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, RSC Publishing, Cambridge, **2008**.
389. G. H. Dieke, L. A. Hall, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 465.
390. I. M. Smallwood, *Handbook of Organic Solvent Properties*, Butterworth-Heinemann, Oxford, **1996**.
391. K. Mandel, T. Granath, T. Wehner, M. Rey, W. Stracke, N. Vogel, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *ACS Nano* **2017**, 11, 779.

392. M. Zborowski, J. J. Chalmers, J. G. Webster, Magnetophoresis: Fundamentals and Applications in *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*, Wiley, Weinheim, **1999**.
393. J. Lim, C. Lanni, E. R. Evarts, F. Lanni, R. D. Tilton, S. A. Majetich, *ACS Nano* **2011**, *5*, 217.
394. H. Yan, H. Wu, Magnetophoresis in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, Springer US, New York, **2008**.
395. H. Worch, W. Pompe, W. Schatt, *Werkstoffwissenschaft*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
396. R. Hamzaoui, O. Elkedim, E. Gaffet, *Materials Science and Engineering: A* **2004**, *381*, 363.
397. S. Palaniandy, N. H. Jamil, *J. Alloys Compd.* **2009**, *476*, 894.
398. M. Polanski, J. Bystrzycki, T. Plocinski, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 1859.
399. K. Wolski, G. L. Caër, P. Delcroix, R. Fillit, F. Thévenot, J. L. Coze, *Materials Science and Engineering: A* **1996**, *207*, 97.
400. S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413.
401. T. Friščić, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 712.
402. N. Shan, F. Toda, W. Jones, *Chem. Commun.* **2002**, 2372.
403. P. R. Matthes, J. Nitsch, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, A. Steffen, T. B. Marder, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 17369.
404. P. R. Matthes, J. Eyley, J. H. Klein, A. Kuzmanoski, C. Lambert, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 826.
405. C. J. Höller, P. Matthes, J. Beckmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 395.
406. T. Smith, J. Guild, *Trans. Opt. Soc.* **1931**, *33*, 73.
407. A. D. Broadbent, *Color Res. Appl.* **2004**, *29*, 267.
408. B. H. Crawford, *J. Opt. Soc. Am.* **1959**, *49*, 1147.
409. M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules*, Wiley, Weinheim, **2010**.
410. J. Haus, *Optische Mikroskopie - Funktionsweise und Kontrastierverfahren*, Wiley, Weinheim, **2014**.
411. B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover Publications, New York, **2000**.
412. P. Ripka, *Magnetic Sensors and Magnetometers*, Artech House, Norwood, **2001**.
413. D. A. Skoog, J. J. Leary, D. Brendel, S. Hoffstetter-Kuhn, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, Heidelberg, **1996**.
414. H. Günzler, H. U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Wiley, Weinheim, **2012**.
415. M. D. Taylor, C. P. Carter, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 387.
416. P. Bag, U. Florke, K. Nag, *Dalton Trans.* **2006**, 3236.
417. J. Kaduk, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2000**, *56*, 474.
418. H. Oppermann, C. Hennig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 450.

8 Publikationsliste und Tagungsbeiträge

Publikationen

11. *"Composite Materials Combining Multiple Luminescent MOFs and Superparamagnetic Microparticles for Ratiometric Water Detection"*
T. Wehner, M. T. Seuffert, J. R. Sorg, M. Schneider, K. Mandel, G. SEXTL, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 10133.
10. *"Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Water Dispersible Red-Emitting Eu³⁺-Modified Carbon Dots"*
H. Dong, A. Kuzmanoski, T. Wehner, K. Müller-Buschbaum, C. Feldmann, *Materials* **2017**, 10, 25.
9. *"Smart Optical Composite Materials: Dispersions of Metal-Organic Framework@Superparamagnetic Microrods for Switchable Isotropic-Anisotropic Optical Properties"*
K. Mandel, T. Granath, T. Wehner, M. Rey, W. Stracke, N. Vogel, G. SEXTL, K. Müller-Buschbaum, *ACS Nano* **2017**, 11, 779.
8. *"Superparamagnetische Mikropartikel, die mit feuchtigkeitsempfindlichen lumineszierenden Verbindungen belegt sind, und deren Anwendbarkeit als Feuchtigkeitssensoren"*
T. Wehner, K. Mandel, M. Schneider, K. Müller-Buschbaum, **2016**, Patent Nr. DE102015109637 A1.
7. *"Multifunctional Core/Shell-Structures of Luminescent MOFs and Superparamagnetic Fe₃O₄/SiO₂ Microparticles"*
T. Wehner, M. Schneider, K. Mandel, G. SEXTL, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 18, 1006.
6. *"Luminescent Metal-Organic Framework Mixed-Matrix Membranes from Lanthanide Metal-Organic Frameworks in Polysulfone and Matrimid"*
J. Dechnik, F. Mühlbach, D. Dietrich, T. Wehner, M. Gutmann, T. Lühmann, L. Meinel, C. Janiak, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 27, 4408.
5. *"White Light Emission and Temperature Dependent Chromaticity Shifts by Modification of Luminescent ZrO(FMN) Nanoparticles with Rare Earth Halides"*
T. Wehner, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 7735.
4. *"Synthesis and properties of organic hexahalocerate salts"*
K. Pohako-Esko, T. Wehner, P. S. Schulz, F. W. Heinemann, K. Müller-Buschbaum, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 9, 1333.

3. "Superparamagnetic luminescent MOF@Fe₃O₄/SiO₂ composite particles for signal augmentation by magnetic harvesting as potential water detectors"
T. Wehner, K. Mandel, M. Schneider, G. SEXTL, K. Müller-Buschbaum, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 5445.
2. "Modification of Luminescent ZrO[FMN]-Nanoparticles by Rare Earth Chlorides"
T. Wehner, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2401.
1. "[Bi₂Cl₆(pyz)₄]: A 2D-Pyrazine Coordination Polymer As Soft Host Lattice for the Luminescence of the Lanthanide Ions Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ and Dy³⁺"
J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7197.

Fachvorträge/Posterbeiträge/Tagungen

12. "Superparamagnetische, lumineszierende MOF@Fe₃O₄/SiO₂ Kompositpartikel"
(Fachvortrag)
T. Wehner, 13. Koordinationschemie-Treffen, Potsdam, 05.-07.03.2017.
11. "Superparamagnetic Luminescent MOF@Fe₃O₄/SiO₂ Composite Particles"
(Posterbeitrag)
T. Wehner, K. Mandel, M. Schneider, G. SEXTL, K. Müller-Buschbaum, *Chem-SyStM* 2016, Würzburg, 06.12.2016.
10. "Lumineszierende, superparamagnetische Kompositpartikel" (Fachvortrag)
T. Wehner, *Institutsseminar - Institut für anorganische Chemie*, Würzburg, 29.06.2016.
9. "Lumineszierende, superparamagnetische Kompositpartikel" (Fachvortrag)
T. Wehner, 42. Festkörperchemiesymposium Hirschegg, Hirschegg, 26.-28.05.2016.
8. "Inorganic-Organic Hybrid Materials - Research Group Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum" (Posterbeitrag)
T. Wehner, K. Müller-Buschbaum, *Advances in Organic and Inorganic Chemistry - Enhancing International Cooperation*, Würzburg, 16.11.2015.
7. "Composite Core/Shell-Materials by Modification of Luminescent Zirconyl-Based Nanoparticles with Lanthanides" (Posterbeitrag)
T. Wehner, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem-SyStM* 2014, Würzburg, 02.12.2014.
6. "Summer School: Theory and Practice of Modern Powder Diffraction" (Teilnahme), Ellwangen, 05.-08.10.2014.

5. *"Modification of Luminescent ZrO[FMN]-Nanoparticles by Rare Earth Chloride"* (Posterbeitrag)
T. Wehner, J. Heck, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *17. Vortragstagung Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung*, Dresden, 15.-17.09.2014.
4. *"Inorganic-Organic Hybrid Materials - AK Müller-Buschbaum"* (Posterbeitrag)
T. Wehner, K. Müller-Buschbaum, *Informationsveranstaltung - Bachelorarbeit/Vorstellung der Arbeitsgruppen*, Würzburg, 11.12.2013.
3. *XXV. Tage der Seltenen Erden - Terrae Rarae 2013* (Teilnahme), Stuttgart, 05.-07.12.2013.
2. *"Modifikation lumineszierender zirconiumhaltiger Nanopartikel durch Anbindung an Selten-Erd-Ionen* (Fachvortrag),
T. Wehner, *Institutsseminar - Institut für anorganische Chemie*, Würzburg, 27.11.2013.
1. *"Coupling of Luminescent Nanoparticles to Ln-N-MOFs"* (Fachvortrag)
T. Wehner, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, J. Heck, F. Beuerle, A. Kraft, *MOF Status Report Meeting der DFG 2012*, Dresden, 28.11.2012.