

# Quantitative Feuchtesensorik mit lumineszierenden Ln-MOFs und Polymer-MOF-Matrix-Membranen



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Johannes Maria Stangl M. Sc.

aus

Marktheidenfeld

Würzburg 2018

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 Kolloquiums

\_\_\_\_\_

Doktorurkunde ausgehändigt am

\_\_\_\_\_

## **Erklärung**

Ich erkläre hiermit eidesstattlich, dass ich diese Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form in einem anderen Prüfungsvorhaben vorgelegen hat.

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

Würzburg, den

---

Johannes Stangl

This is 10% luck, 20% skill  
15% concentrated power of will  
5% pleasure, 50% pain  
and 100% reason to remember the name.

-Fort Minor, Remember the Name



## Danksagung

Danken möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Müller-Buschbaum für die Betreuung und Unterstützung, aber auch für die Freiheit, die ich bei der Erstellung dieser Arbeit erfahren habe. Es war faszinierend, diesem Projekt bei der Entwicklung zuzusehen, von den ersten Ideen bis hin zum vorläufigen Abschluss.

Ebenso möchte ich dem Zweitgutachter und dem Drittprüfer dafür danken, dass sie sich die Zeit genommen haben, sich mit meiner Arbeit zu befassen, auch wenn ihre Identität zu diesem Zeitpunkt noch nicht enthüllt ist.

Auch möchte ich unseren Kooperationspartnern danken, Prof. Dr. Dr. Lorenz Meinel von der Universität Würzburg, Prof. Dr. Christoph Janiak von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf sowie Dr. Thomas Benett von der University of Cambridge.

Des Weiteren gilt mein Dank den Praktikanten, die ich während der Promotion betreuen durfte und die mir Arbeit abgenommen haben.

Ich bedanke mich auch bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, aktuellen sowie ehemaligen, für ihre Hilfe bei wissenschaftlichen Fragen. Besonders möchte ich mich hier bei meinem Kollegen und Freund Alex bedanken. Danke Alex!

Zusätzlich bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des Instituts für anorganische Chemie, den Serviceabteilungen und den Handwerkern für die Hilfe bei technischen Problemen und die Übernahme von Messtätigkeiten.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Ihr habt mir mehr geholfen als ihr vielleicht glaubt. Hier geht es nicht nur ums Korrekturlesen oder den ein oder anderen Geldschein, wenn mal wieder Ebbe war. Hier geht es um all das, was das Leben lebenswert macht - jenseits der größten Aufgabe, die ich bisher bewältigt habe. Ohne euch wäre ich heute nicht hier und würde diese Zeilen schreiben. Danke!

Ich bin mir sicher, dass ich jemanden vergessen habe. So viele Menschen haben in den letzten Jahren meinen Weg gekreuzt und mir mit einer Vielzahl kleiner Hilfestellungen geholfen, an mein Ziel zu gelangen. Auch euch sei gedankt.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Sensorikeigenschaften der lumineszierenden metallorganischen Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs)  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**),  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**),  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**), sowohl in Form der Bulksubstanzen als auch in Form von *mixed-matrix membranes* (MMMs) gegenüber den Analyten Wasser, Methanol, Ethanol und Isopropanol untersucht und mittels kinetischer Betrachtungen quantitativ beschrieben.

Hierfür wurde ein Versuchsaufbau konstruiert, der den Anforderungen einer quantitativen Erfassung der Sensorikeigenschaften genügt und einflussgebende externe und interne Parameter, wie die Konzentration des Analyten, Temperatur, Druck, Probenmenge und Probenoberfläche standardisiert, um eine möglichst genaue Erfassung der auftretenden Veränderung der Lumineszenzintensität zu ermöglichen. Zusätzlich wurde eine mathematische Betrachtung genutzt, um die Ergebnisse der Experimente zu interpretieren und in einen Gesamtkontext zu setzen.

Für jedes der fünf Modellsysteme wurde je eine Messreihe gegen ein breites Spektrum an relativen Feuchten (Wasser als Analyt) bei 25 °C durchgeführt. Der in allen Fällen auftretende Lumineszenzverlust ließ sich jeweils mittels einer Exponentialfunktion beschreiben und zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten sowie der Halbwertszeiten nutzen. Die gewonnenen Informationen wurden verwendet, um die Reaktionskonstanten und die Schwellenwerte der Sensorik der jeweiligen Systeme zu bestimmen.

In weiteren Versuchsreihen wurde der Messaufbau genutzt und der Einfluss der Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol auf die Lumineszenz der MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) bei verschiedenen Konzentrationen in der Gasphase und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht, quantitativ bestimmt und gemäß der vorangegangenen Messreihen für Feuchte beschrieben. Zusätzlich wurde die Veränderung des Lumineszenzmusters der MOFs  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) untersucht.

Die Möglichkeiten der Prozessierung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**), und  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) wurden im Hinblick auf eine praktische Anwendung im Bereich der Sensorik hin untersucht. Hierfür wurden die jeweiligen Bulksubstanzen via Dropcoating in die drei Polymere Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylpenten (TPX) eingebettet. Die so dargestellten MMMs wurden auf ihre Sensorikeigenschaften hin untersucht und der Lumineszenzverlust wurde quantitativ beschrieben. Des Weiteren wurde die korrespondierende Bulksubstanz, in Bezug auf die (konzentrationsabhängigen) Reaktionskonstanten und Halbwertszeiten, mit den MMMs verglichen. Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janiak der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf wurden die MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**) und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**) in Polysulfon (PSF) eingebettet und ebenfalls auf ihre Fähigkeit zur Feuchtesensorik hin untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war es erstmals möglich, die Sensoreigenschaften der genutzten MOFs und CPs (**1 - 5**) quantitativ zu erfassen und mathematisch zu beschreiben. Ebenso konnte das entwickelte Sensorikkonzept erfolgreich auf die Erfassung von verschiedenen Alkoholen in der Gasphase übertragen werden (für System **1**, **4** und **5**). Anschließend war es möglich, die genutzten Modellsysteme **1**, **2** und **4** unter dem Erhalt der Lumineszenzeigenschaft in verschiedene Polymere einzubetten und deren Eigenschaften zur Feuchtesensorik ebenfalls quantitativ zu erfassen und mathematisch zu beschreiben.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurden die beiden porösen ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) Na-Rho-ZMOF (**6**) und  $\text{Zn}(\text{nIm})_2$  (**7**) mit einer Terbiumnitratlösung behandelt, um durch die Füllung der Kavitäten die Lumineszenzeigenschaft der Terbiumionen in das ZIF zu implementieren. Der Grad und die Qualität der Befüllung wurden anschließend analytisch auf Lumineszenzeigenschaften hin untersucht. Hierbei konnte die Befüllung von Na-Rho-ZMOF (**6**) erfolgreich nachgewiesen werden, während es bei  $\text{Zn}(\text{nIm})_2$  (**7**) nicht zu einer Befüllung des Porensystems kam.

## Abstract

In the present work, the sensor properties of luminescent metal-organic frameworks (MOFs)  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**),  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**),  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**), and  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) were investigated and quantitatively described. Therefore, bulk substances and MMMs (*mixed-matrix membranes*) were generated and tested against different analytes like water (relative humidity) and alcohols like, methanol, ethanol and isopropanol.

For this purpose, a special experimental setup was constructed, which meets the requirements of a quantitative detection of the sensor properties and influential environmental parameters, such as the concentration of the analyte (e.g. in the form of relative humidity of the atmosphere), temperature, pressure, sample mass and sample surface. This standardized method allowed a precise determination of the occurring luminescence changes. In addition, a mathematical methodology was used to interpret the results of the experiments and place them in an overall context.

For each of the five model systems, a series of measurements were carried out against a wide range of relative humidity at 25 °C. In all cases the occurring "turn-off"-effect could be described for each experiment with an exponential function and used to determine the concentration-dependent reaction constants and the half-lives. The obtained information was used to determine the reaction constants and the thresholds of the sensor properties of the respective systems.

In a further series of experiments, the influence of the alcohols methanol, ethanol, and isopropanol onto the luminescence of the MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**), and  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) at various concentrations and temperatures, was quantitatively determined and described mathematically. The relevant properties, such as concentration-dependent reaction constants and half-lives, were determined. In addition, changes in the luminescence pattern of the MOFs were observed, studied, and described for  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) and  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**).

To enable a real application, the possibilities of processing  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**) and  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) were investigated. For this purpose, the respective bulk substances were embedded in the three polymers polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC), and polymethylpentene (TPX) via dropcoating. The MMMs were tested for their ability of sensing humidity. The "turn-off"-effect was quantitatively described and analyzed. The corresponding bulk substance was set in relation to point out the occurring changes in stability (concentration-dependent reaction constants and half-lives). Within a cooperation with the working group Prof. Janiak of the Heinrich Heine University, the MOFs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**) and  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**) were embedded into polysulfone (PSF) and also tested for their ability to sense humidity.

In this work it was possible to quantify and mathematically describe the sensor properties of the MOFs and CPs used (**1 - 5**) for the first time. The developed sensing concept was successfully transferred to detect various alcohols in the gas phase (for systems **1**, **4**, and **5**). Subsequently, it was possible to embed the model systems (**1**, **2**, and **4**) used in different polymers, while obtaining the luminescence property. Subsequent, it was possible to record quantitatively and describe mathematically their properties for humidity sensing.

In the last part of the work, the two porous ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) Na-Rho-ZMOF (**6**) and  $\text{Zn}(\text{nmlm})_2$  (**7**) were mixed with a terbium nitrate solution to implement the luminescence properties into the ZIFs by filling the cavities. The degree and the quality of the filling were then checked by a number of analytical methods and the luminescence properties were investigated. The filling of the pore system was detected successfully for Na-Rho-ZMOF (**6**). For  $\text{Zn}(\text{nmlm})_2$  (**7**) no evidence of pore filling was found.

# Inhaltsverzeichnis

|  |     |
|--|-----|
| 1. Einleitung.....   | 1   |
| 2. Allgemeiner Teil.....   | 7   |
| 2.1 Für die Sensorik genutzte Modellsysteme .....  | 7   |
| 2.1.1 Lumineszierende lanthanidhaltige metal-organic frameworks (MOFs) und<br>Koordinationspolymere (CPs).....   | 7   |
| 2.1.2 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs).....  | 12  |
| 2.2 Grundlagen der Lumineszenz.....  | 15  |
| 2.3 Feuchtesensorik mittels CPs und MOFs .....   | 19  |
| 3. Analytische Methoden .....  | 22  |
| 3.1 Photolumineszenz .....   | 22  |
| 3.1.1 Photolumineszenzspektroskopie.....   | 22  |
| 3.1.2 Photolumineszenzmikroskopie.....   | 23  |
| 3.1.3 Lebensdauerbestimmungen.....   | 23  |
| 3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie .....   | 24  |
| 3.3 Infrarotspektroskopie.....   | 24  |
| 3.4 Elementaranalyse .....   | 25  |
| 3.5 Partikelgrößenbestimmung.....  | 26  |
| 3.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie .....   | 26  |
| 3.7 Differenzthermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie .....   | 27  |
| 4. Spezieller Teil.....  | 29  |
| 4.1 Vergleich der Sensorikeigenschaften der untersuchten Verbindungen .....  | 29  |
| 4.2 Bestimmung der Hydrolyseeigenschaften von (1 - 5) .....  | 36  |
| 4.2.1 Aufbau der Messkammer und der Probenträger .....   | 37  |
| 4.2.2 Präparation der Sensorikproben .....   | 43  |
| 4.3. Mathematische Betrachtungen.....  | 46  |
| 4.4. Bestimmung der Sensoreigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ (1) und ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -<br>haltiger MMMs.....  | 48  |
| 4.4.1 Sensorik von gasförmigem Wasser.....   | 48  |
| 4.4.2. Sensorik von gasförmigen Alkoholen .....  | 59  |
| 4.4.3 Sensorikeigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs.....   | 68  |
| 4.5 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ (2) und von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ -<br>haltigen MMMs..... | 94  |
| 4.6 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (3).....  | 108 |
| 4.6.1 Sensorik von gasförmigem Wasser.....   | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.7 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von $\overset{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \bullet 2(4,4'\text{-bipy})$ (4) und $\overset{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \bullet 2(4,4'\text{-bipy})$ -haltiger MMMs ..... | 115 |
| 4.7.1 Sensorik von gasförmigem Wasser.....  | 115 |
| 4.7.2. Sensorik von gasförmigen Alkoholen .....   | 125 |
| 4.7.3 Sensorikeigenschaften von $\overset{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \bullet 2(4,4'\text{-bipy})$ -haltigen MMMs .....  | 137 |
| 4.8 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von $\overset{2}{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \bullet 2(4,4'\text{-bipy})$ (5).....   | 153 |
| 4.8.1 Sensorik von gasförmigem Wasser.....  | 153 |
| 4.8.2. Sensorik von gasförmigen Alkoholen .....   | 162 |
| 4.9. Beladung von ZIFs mit lanthanidhaltigen Precursorn .....   | 175 |
| 5. Zusammenfassung der Ergebnisse .....   | 197 |
| 6. Experimentelle Methoden und Synthesevorschriften .....   | 201 |
| 7. Literaturverzeichnis.....  | 210 |
| 8. Publikationsliste .....  | 217 |
| 9. Anhang.....  | 218 |

# 1. Einleitung

Die Welt, die den Menschen umgibt, ist stetig in Bewegung und im Großen wie im Kleinen Veränderungen unterworfen. Um diesen Wandel wahrzunehmen, ist der Mensch mit einer Reihe hochkomplexer Sinnesorgane ausgestattet<sup>[1-5]</sup> und dennoch ist er in seiner Wahrnehmung limitiert.<sup>[6-7]</sup> So begrenzt sich die visuelle Wahrnehmung des Menschen nur auf einen minimalen Bereich des möglichen Spektrums des Lichts, das sich von kurzwelligen, energetischen Strahlen wie Gamma- und Röntgenstrahlen bis hin zur langwelligen Strahlung im Mikrowellen- und Radiowellenbereich erstreckt<sup>[8]</sup> (Abb. 1.1).

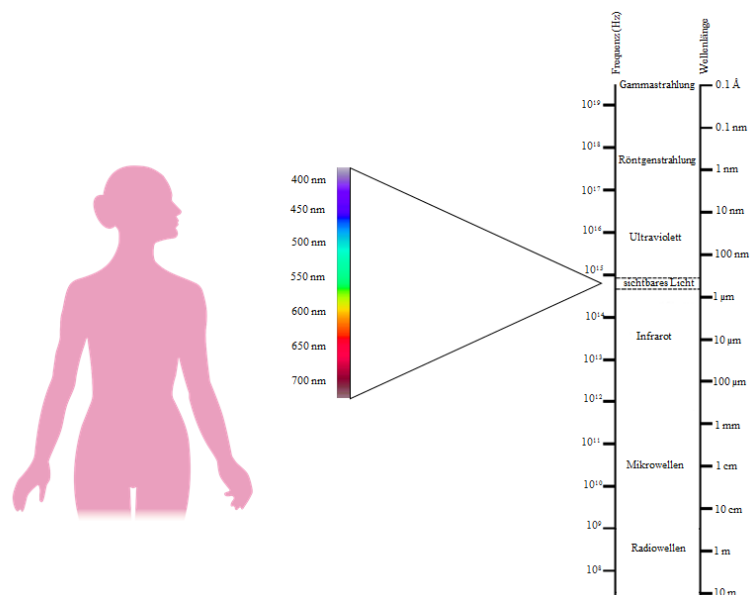


Abb. 1.1: Spektrum des Lichts, mit Hervorhebung des für den Menschen sichtbaren Bereichs.

Auch wenn es für den Menschen unmöglich ist, alle Reizquellen, nicht nur visuelle sondern auch z. B. akustische oder olfaktorische, über seine natürlichen Sinnesorgane sinnvoll zu detektieren, ist es möglich, mit ihnen über einen Zwischenschritt, einen Sensor oder Detektor, zu interagieren. Ein Sensor (vom lat. sentire „fühlen“) nimmt eine chemische oder physikalische Messgröße quantitativ oder qualitativ auf und wandelt sie in ein elektronisches Signal um, welches dann in einen Messwert umgewandelt wird. Hierbei ist die Bandbreite der messbaren Parameter immens. Physikalische Größen wie Druck<sup>[9]</sup> (Manometer), Temperatur<sup>[10]</sup> (Thermometer), Helligkeit<sup>[11]</sup> (Luxmeter), Luftfeuchte<sup>[12-14]</sup> (Hygrometer) oder magnetische Felder<sup>[15]</sup> (Magnetometer) lassen sich ebenso schnell und exakt bestimmen wie chemische Parameter wie pH-Wert<sup>[16]</sup> (pH-Meter) oder Konzentration<sup>[17-18]</sup>. Die enorme



Vielfalt der zu erfassenden Parameter und damit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten für Sensoren führt dazu, dass deren Entwicklung ein wichtiges, wachsendes und aktuelles Forschungsthema ist. Ein aktuelles Beispiel ist dabei die erste erfolgreiche Detektion von Gravitationswellen<sup>[19-20]</sup>.

Es zeigt sich, dass die Anforderungen an die Sensorik in Wissenschaft und Industrie immer weiter wachsen, sie lassen sich klar definieren, sind aber schwer umsetzbar. Definierte Schwellenwerte, Spezifität, Stabilität und geringe Kosten sind einige Beispiele elementarer Parameter<sup>[21-23]</sup>, weswegen immer neue Materialgruppen und ihre mögliche Verwendung im Bereich der Sensorik in den Fokus des Interesses rücken. So wurde in den letzten Jahren der Einsatz von weiteren mehrdimensionalen Strukturen, wie z. B. Nano-Rods<sup>[24-25]</sup>, Mikropartikeln<sup>[26]</sup> oder Carbon Dots<sup>[27-28]</sup> im Bereich der Sensorik intensiv beforscht.

Die Gruppe der Koordinationspolymere (*coordination polymers*, CPs) und deren poröse Untergruppe der metallorganischen Gerüstverbindungen (*metal-organic frameworks*, MOFs) sind selbst nach über 20 Jahren eins der stetig wachsenden Forschungsgebiete<sup>[29-39]</sup>, da sie über eine Vielzahl von möglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften und daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten verfügen. Jeder dieser Verbindungen liegt die Koordination von Metallionen oder Metallclustern mit organischen Linkern zugrunde<sup>[40]</sup>, die mindestens zwei Donorfunktionen besitzen und an das Metallzentrum koordinieren. Die Verknüpfung kann über Sauerstoffatome<sup>[41-42]</sup> (z. B. Carboxylate) oder Stickstoffatome<sup>[43-44]</sup> (z. B. stickstoffhaltige Heteroaromaten) geschehen. Durch den Einsatz von Linkern mit mehreren Donorfunktionen kommt es zur Ausbildung von ein-, zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken<sup>[45-48]</sup>. Bei geschickter Kombination von möglichen Metallzentren und Linkern ist die Darstellung einer Vielzahl von Verbindungen mit den unterschiedlichsten Eigenschaften und Anwendungsbereichen gegeben. Von magnetischen<sup>[49-50]</sup>, optischen<sup>[51-52]</sup> oder elektronischen Eigenschaften<sup>[53-54]</sup> über Porosität<sup>[55-56]</sup> und einer großen, zugänglichen inneren Oberfläche<sup>[57-58]</sup> bis hin zur Lumineszenz, die sich vom UV-Bereich bis in den NIR-Bereich<sup>[59-63]</sup> erstrecken kann, ergeben sich viele Ansätze für die Verwendung solcher Verbindungen auf dem Gebiet der Sensorik. Die intrinsischen Lumineszenzeigenschaften der lanthanidhaltigen MOFs (auch bei Dotierungen<sup>[64-65]</sup>) lassen sich beliebig simpel als Konzept für einen Sensor oder Detektor vorstellen, bei dem die Lumineszenz im sichtbaren Spektrum des Lichtes die Observable für die Statusveränderung des Systems darstellt. Dies kann

entweder über die starken, da paritätserlaubten  $5d-4f$ -Übergänge der Lanthanide geschehen, oder über die schwachen, da paritätsverbotenen  $4f-4f$ -Übergänge. Letztere können durch den Einsatz von „Sensitizer-Liganden“ und dem daraus resultierenden Antenneneffekt (Ligand zu Metall Energietransfer) enorm intensiviert werden<sup>[66-69]</sup>. Die der Lumineszenz der Lanthanide zugrunde liegenden Abläufe werden in Kapitel 2.2 ausgiebig behandelt.

Kommt es durch die Anwesenheit eines Analyten zu einer Zunahme der Lumineszenzintensität wird das als hyperchromer Effekt („turn-on“-Effekt) bezeichnet<sup>[70-76]</sup>, eine Abnahme wird als hypochromer Effekt<sup>[77-82]</sup> bezeichnet, gerade bei sehr starker Abnahme, bis hin zum kompletten Erlöschen der Lumineszenz, wird von einem „turn-off“-Effekt gesprochen, da der Analyt als Quencher agiert. Neben der reinen Intensitätsveränderung ist auch eine Verschiebung der Lumineszenzfarbe möglich, der eine Veränderung des Grundzustands oder der angeregten Zustände zugrunde liegt<sup>[83-86]</sup>. Die Interaktionen der Analyten mit dem jeweiligen MOF oder CP kann auf vielen verschiedenen Wegen stattfinden. So kann die Anregung des Fluorophors durch den Analyten verhindert werden (statisches Quenchen) oder angeregte Fluorophore können die Energie strahlungslos durch Stöße mit dem Analyten abgeben (dynamisches Quenchen), um nur zwei Möglichkeiten zu nennen. Starke und/oder schnelle Veränderungen können leicht mit dem bloßen Auge und ohne einen großen Messaufbau erfasst werden; eine einfache Nutzung durch mögliche Observatoren ist somit gewährleistet, was einen enormen Vorteil gegenüber den bisherigen aufwendigen Erfassungsmöglichkeiten für Feuchte, wie der Karl-Fischer-Titration, darstellt<sup>[90-91]</sup>.

Auf diesem Sensorik-Prinzip basieren eine Reihe von Verfahren, wie zum Beispiel die Detektion mittels MOFs von Sprengstoffen und Munitionsrückständen auf Nitroaromat-Basis<sup>[92-95]</sup> oder die Detektion von Gasen sowie kleiner organischer Moleküle<sup>[96-100]</sup>. Ebenso sind pH-Wert induzierte Veränderungen der Lumineszenz möglich<sup>[101-103]</sup>, die durch Spuren von Feuchtigkeit in organischen Lösungsmitteln verursacht werden können. Gerade für die Detektion von Feuchtigkeit eignen sich Ln-MOFs (*lanthanidhaltige metal-organic frameworks*), da sie neben der intrinsischen Lumineszenz, die die Grundlage zur Verwendung als Sensor bildet, noch eine weitere sonst negativ konnotierte Eigenschaft teilen, nämlich häufig stark ausgeprägte Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit lanthanidhaltiger Verbindungen. Dieses Verhalten ist auf die hohe Oxophilie der Lanthanide im Allgemeinen zurückzuführen<sup>[104]</sup>. Liganden, die über Stickstoff koordinieren, werden aufgrund der

Oxophilie bei Kontakt mit der Atmosphäre schnell durch Wasser und Sauerstoff verdrängt. Da die Lumineszenzeigenschaft der Ln-MOFs jedoch an die chemische Umgebung des jeweiligen Lanthanidzentrums gekoppelt ist, erlischt die Lumineszenz bei Anwesenheit von Wasser oder sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln schnell. Der Verlust des Antenneneffekts ist maßgeblich für diesen Effekt verantwortlich. Durch den Einsatz dieser Verbindungen als Sensor für Feuchtigkeit, kann dieser Nachteil nicht nur in einen Vorteil, sondern in eine nützliche Anwendung umgemünzt werden. Geeignete, sensorisch aktive MOFs können im Bereich des „real life monitoring“ eingesetzt werden, bei dem die Veränderung des Umweltparameters sofort erfasst werden kann. Eine besonders interessante Anwendung kann der Einsatz zur Überprüfung der Stabilität hydrolyseempfindlicher Medikamente sein. Hierbei kann ein lumineszierendes MOF als Statusanzeige für einen ähnlich hydrolyseempfindlichen Wirkstoff dienen. Liegen die beiden Systeme nebeneinander vor (sowohl das Medikament als auch das MOF als Statusanzeige in einer Blisterpackung), sind sie bei der Anwesenheit von Feuchte demselben Degradationsprozess unterworfen. Während der Wirkstoff, für einen Verbraucher nicht detektierbar seine Wirksamkeit verliert, kann der Degradationsprozess des MOFs mittels der Lumineszenz leicht beobachtet oder nachgewiesen werden. Somit sind ebenso Rückschlüsse auf den Status des Wirkstoffs möglich. Dieses Anwendungsbeispiel zeigt, wie wichtig das Verständnis über die Kinetik in diesem Sensorik-konzept ist. Aus ihr ergeben sich die relevanten Parameter, wie etwa Schwellenwerte und Halbwertszeiten.

Auch Systeme, die nicht über die intrinsische Fähigkeit der Lumineszenz verfügen (CPs und MOFs, aber auch organische Membranen oder Polymere), können als Basis für Sensorik via Lumineszenz dienen. Bei solchen Systemen kann die Lumineszenz extrinsisch eingebracht werden<sup>[105-108]</sup>. Hier sind die Fluorophore nicht Teil der eigentlichen Struktur. Stattdessen sind sie von ihr umschlossen oder auf sie aufgebracht<sup>[109-111]</sup> (Abb. 1.2). Dies kann sowohl während der Bildung der Struktur geschehen als auch nachträglich<sup>[112-113]</sup>. Bei Letzterem kann das MOF z. B. mit einer Lösung, die den lumineszierenden Precursor enthält, versetzt werden und vorhandene Porensysteme durch Diffusion und Lösungsmittelaustausch gefüllt werden. Nach anschließender Entfernung des Lösungsmittels bleiben die eingebrachten, eigenschaftgebenden Spezies zurück.

Das Prinzip der Befüllung oder Beschichtung eines Wirtsgitters (Imprägnierung, Abb. 1.2) zum Schutz oder Transport einer weiteren chemischen Spezies beschränkt sich nicht alleine auf den Einsatz im Bereich der Sensorik. Auf dem Sektor der medizinischen Forschung kann dieses Prinzip genutzt werden, um Wirkstoffe zu transportieren (*Drug-Delivery-Systeme*<sup>[114-117]</sup>) oder eine zeitversetzte Freisetzung der transportierten Spezies zu erreichen. Ebenso ist der Einsatz im Bereich der Katalyse möglich, bei dem die Vergrößerung der Oberfläche genutzt wird<sup>[118-120]</sup>.

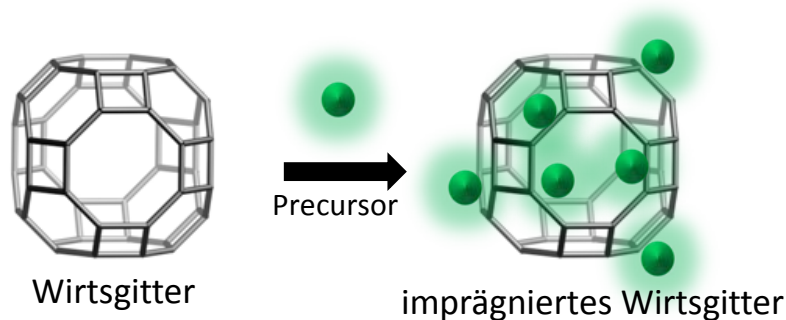


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Imprägnierung eines Porensystems mit lumineszierenden Precursoren.

Diese Methode der Imprägnierung stellt durchaus interessante Anforderungen an die jeweiligen genutzten Komponenten. Neben der Kombination von passenden Systemen ist die analytische Bestimmung des Befüllungs- bzw. Beschichtungsgrades eine zu beantwortende Frage. Hierbei liefert häufig kein analytisches Verfahren allein einen eindeutigen Befund. Einzig die Kombination mehrerer analytischer Ergebnisse führt zu einer verlässlichen Aussage, weswegen im Rahmen dieses Projektes ein Analytikkanon zusammengestellt wurde, der eine klare Aussage über den Befüllungs- bzw. Beschichtungsgrad zulässt.

Das nachträgliche Einbringen eines Fluorophors als Sensor bietet den Vorteil der flexiblen Kombination von passenden Wirtsgittern und dazugehörigen Lumineszenzzentren. Hierbei können hydrolyse stabile Systeme hydrolyseempfindliche Komponenten schützen. Die Sensorikschwelle, die Reaktionszeit und die Zeitskala des Sensors können so für jede Einsatzmöglichkeit passen gewählt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die literaturbekannten MOFs bzw. CPs  $^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**)<sup>[121-122]</sup>,  $^3[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**)<sup>[123-125]</sup>,  $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**)<sup>[126]</sup>,  $^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  $^2[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**)<sup>[127-130]</sup> auf ihre Sensoreigenschaften hin geprüft. Im Fokus stand hierbei die mögliche Veränderung der

spezifischen Lanthanid-Lumineszenz bei einer Exposition mit Luftfeuchtigkeit und Alkoholdämpfen via Gasphasensensorik. Hierfür wurden ein Versuchsaufbau und eine Probenkammer konstruiert, die den Anforderungen der Aufgabenstellung genügen sowie eine quantitative Erfassung ermöglichen. Die relevanten Parameter wurden standardisiert, um reproduzierbare Ergebnisse bei verschiedenen, definierten Luftfeuchtigkeiten<sup>[131]</sup> zu ermöglichen. Für jedes der Systeme wurden der Schwellenwert der Sensorik, die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Halbwertszeit der Lumineszenz erfasst. Für die Systeme **1**, **3** und **4** wurde des Weiteren die Einwirkung verschiedener Alkoholdämpfe (Methanol, Ethanol und Isopropanol) auf die Lumineszenz untersucht. Als „proof of principle“ der Prozessierung wurden **1** und **3** in drei verschiedene Polymermatrizen eingebracht und geprüft, inwieweit der Eigenschaftserhalt gewährleistet ist. Anschließend wurde auch hier das Hydrolyseverhalten erfasst. Alle gemessenen Proben wurden analytisch mittels Pulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse (bei den Bulksubstanzen) untersucht. Zusätzlich wurden die sensorischen Eigenschaften von **1** und **2** nach der Einbettung in einen Polymer (Polysulfon) untersucht. Diese beiden MMM Systeme (*mixed-matrix membranes*)<sup>[132-134]</sup> wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janiak an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf dargestellt.

Neben der Sensorik via Lumineszenz wurde in dieser Arbeit zusätzlich auch die Imprägnierung von MOFs mit eigenschaftsgebenden Precursoren untersucht. Hierbei wurden die literaturbekannten ZIFs (zeolitic imidazolate frameworks) Na-Rho-ZMOF (**6**)<sup>[135]</sup> und Zn(nmlm)<sub>2</sub> (**7**)<sup>[136]</sup> mit einer Terbiumnitratlösung behandelt, um extrinsische Lumineszenz in die Systeme einzubringen. Der Nachweis der Imprägnierung bzw. Befüllung der Poren wurde mittels eines ineinandergreifenden Analytikkanons geprüft.

## 2. Allgemeiner Teil

### 2.1 Für die Sensorik genutzte Modellsysteme

#### 2.1.1 Lumineszierende lanthanidhaltige metal-organic frameworks (MOFs) und Koordinationspolymere (CPs)

Die im Verlauf dieser Arbeit genutzten Koordinationspolymere (CPs) und metall-organischen Gerüstverbindungen (metal-organic frameworks, kurz MOFs) sind alle literaturbekannt<sup>[121-130]</sup> und in Bezug auf die Struktur und intrinsische Lumineszenz gut untersucht. Diese Vorarbeiten sind unerlässlich für die Deutung und das Verständnis der durch die Sensorikexperimente erhaltenen Befunde. Im Allgemeinen werden CPs und MOFs durch die Kombination von Metallionen oder metallhaltigen Precursoren<sup>[40]</sup> mit organischen Linkern, die über zwei oder mehr Donorfunktionen verfügen<sup>[41-44]</sup>, hergestellt. Solche Kombinationen führen zur Ausbildung von ein-, zwei- oder dreidimensionalen Verbindungen<sup>[45-48]</sup>. Dieses Baukasten-Prinzip ermöglicht eine schier unendliche Anzahl verschiedener Kombinationsmöglichkeiten. Durch die geschickte Wahl der Metallzentren und der organischen Komponenten können gezielt MOFs und CPs mit verschiedensten Lumineszenzeigenschaften generiert werden<sup>[59-63]</sup>. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Systeme wurden alle mittels solvensfreier Schmelzsynthese dargestellt<sup>[137]</sup> und werden im Folgenden kurz vorgestellt, wobei der Schwerpunkt auf der jeweiligen Struktur und den Lumineszenzeigenschaften liegt.

Bei dem Modellsystem  $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**) (Abb.2.1.) handelt es sich um eine mit 2 % Europium dotierte Variante von  $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}(\text{Im})_2]$ . Hierbei besetzen die  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen anteilig Gitterplätze von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen. Je drei Metallzentren werden durch sechs Imidazolat-Anionen (Im<sup>-</sup>) zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft. Es können zwei verschiedene Koordinationsmuster beschrieben werden, einmal eine verzerrt oktaedrische Koordination, bei der alle Liganden auf die gleiche Weise koordinieren ( $\mu_3\text{-}1\kappa\text{N}^1\text{:}2\kappa\text{N}^1\text{:}3\kappa\text{N}^3$ , Koordinationszahl 6), sowie eine zweite quadratisch bipyrimidale Koordinationsvariante, bei der die fünf Liganden  $\mu_3\text{-}1\kappa\text{N}^1\text{:}2\kappa\text{N}^1\text{:}3\kappa\text{N}^3$  koordinieren. Mit einem weiteren axial  $\eta^5$ -koordinierenden Liganden kommt es zu  $\pi$ -Wechselwirkungen ( $\mu_3\text{-}1\kappa\text{N}^5\text{:}2\kappa\text{N}^1\text{:}3\kappa\text{N}^3$  Verbrückung), was zur Aufspannung einer Art von verzerrtem oktaedrischen Koordinationspolyeder führt (Koordinationszahl 8).

Die statistisch eingebrachten  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen führen zu einer intrinsischen Lumineszenz. Bei einer Anregung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$ ) kann eine einzelne, breite Emissionsbande im Bereich von 450 - 700 nm detektiert werden. Das Maximum der Emission befindet sich bei 555 nm, was zu einer intensiv gelben Lumineszenz führt. Hierbei handelt es sich um  $5d-4f$ -Übergänge der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen. Diese Übergänge sind paritätserlaubt und deshalb sehr intensiv<sup>[138]</sup>.

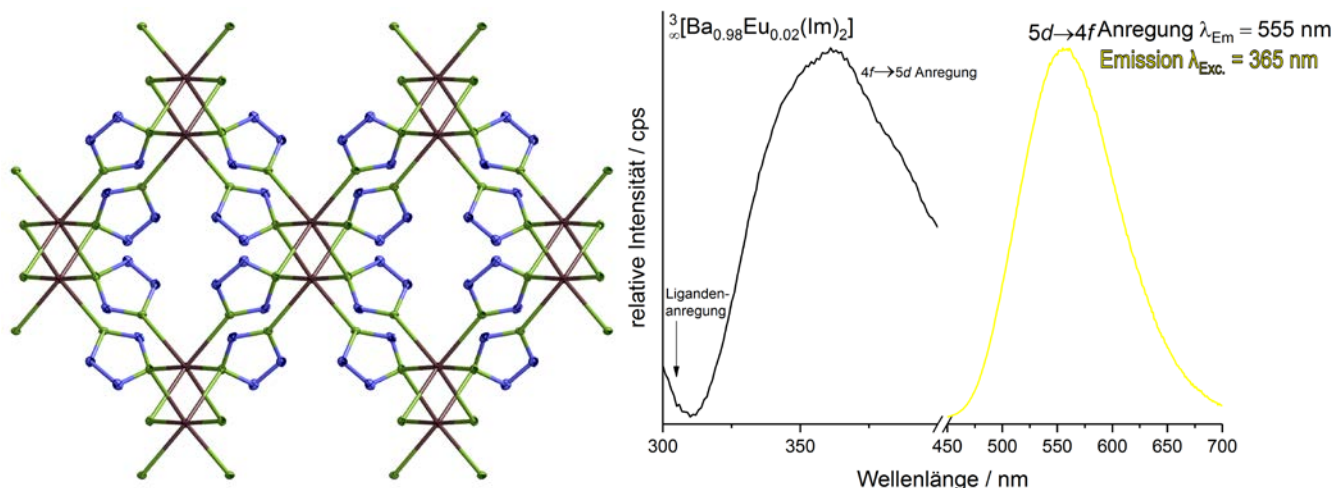


Abb. 2.1: Kristallstruktur von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**) mit Ba/Eu = rot, N = grün und C = blau, der Übersicht halber wurde auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet (links), sowie das normierte Anregungs- und Emissionsspektrum (rechts).

Bei dem zweiten genutzten Modellsystem handelt es sich um  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  (**2**), (Abb.2.2.) einer zu **1** verwandten Verbindung, jedoch sind die beiden Strukturen nicht isostrukturell. Ausgehend von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}(\text{Im})_2]$  wurden 10 % der  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen statistisch durch  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen ersetzt. Die Metallzentren sind oktaedrisch von sechs Imidazolat-Anionen koordiniert ( $\mu_3-1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^1:3\kappa\text{N}^3$ ), was zur Bildung einer dichten, dreidimensionalen Struktur führt.  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  zeigt bei einer Anregung mit UV-Licht ( $\lambda_{\text{Exc.}} = 366 \text{ nm}$ ) eine einzige, breite Emissionsbande, die im Bereich von 435 – 605 nm detektiert werden kann. Das Maximum der Emission befindet sich bei 495 nm, was zu einer intensiven türkisfarbenen Lumineszenz führt. Hierbei handelt es sich um die  $5d-4f$ -Übergänge, der in das Strontium-Wirtsgitter eingebrachten  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen. Diese Übergänge sind paritätserlaubt und deshalb sehr intensiv<sup>[138]</sup>.

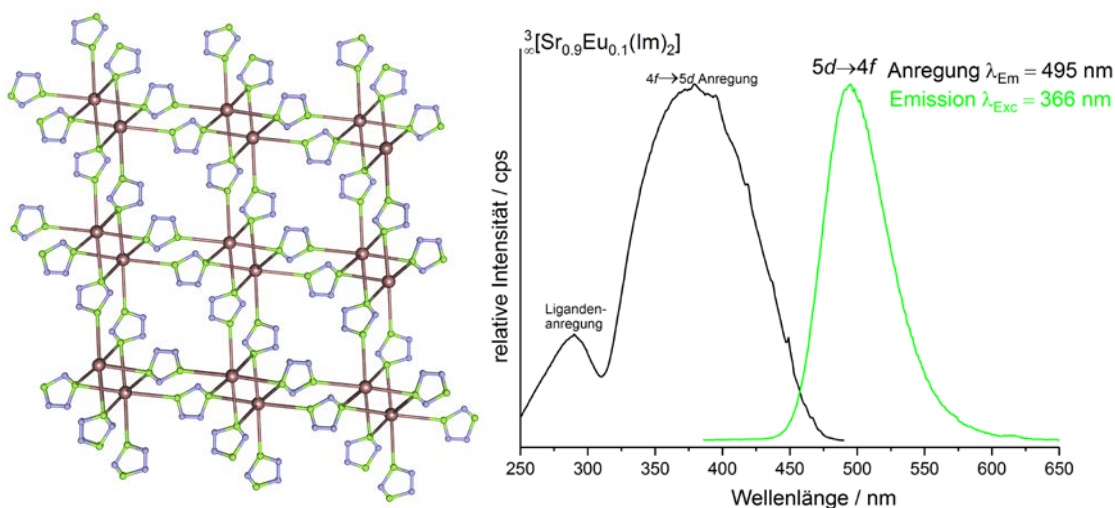


Abb. 2.2: Kristallstruktur von  ${}^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  (**2**) mit Sr/Eu = rot, N = grün und C = blau, der Übersicht halber wurde auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet (links) sowie das normierte Anregungs- und Emissionsspektrum (rechts).

Das letzte auf der Koordination von Imidazolat Anionen basierende MOF,  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**) (Abb.2.3.), unterscheidet sich stark von den bisher vorgestellten Systemen in Bezug auf seine Struktur und die Lumineszenzeigenschaften. Die  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen werden homoleptisch von jeweils sechs Imidazolat-Liganden verbrückend, dreidimensional koordiniert, sodass ein trigonales Prisma als Koordinationssphäre entsteht ( $\mu\text{-}1\kappa\text{N}^1:2\kappa\text{N}^3$ ). Das Netzwerk besitzt Kavitäten, die groß genug für  $\text{NH}_3$ -Moleküle sind.

Da die  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen für die Lumineszenz verantwortlich sind, lässt sich diese auf die schwachen, paritätsverbotenen  $4f\text{-}4f$ -Übergänge zurückführen, die durch Ligand-to-metal-energy-transfer (Antenneneffekt) gespeist werden. Die Emission der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen liegt im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums und kann bei  $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$  nm angeregt werden. Für **3** lassen sich die in Tab. 2.1. aufgeführten Übergänge detektieren.



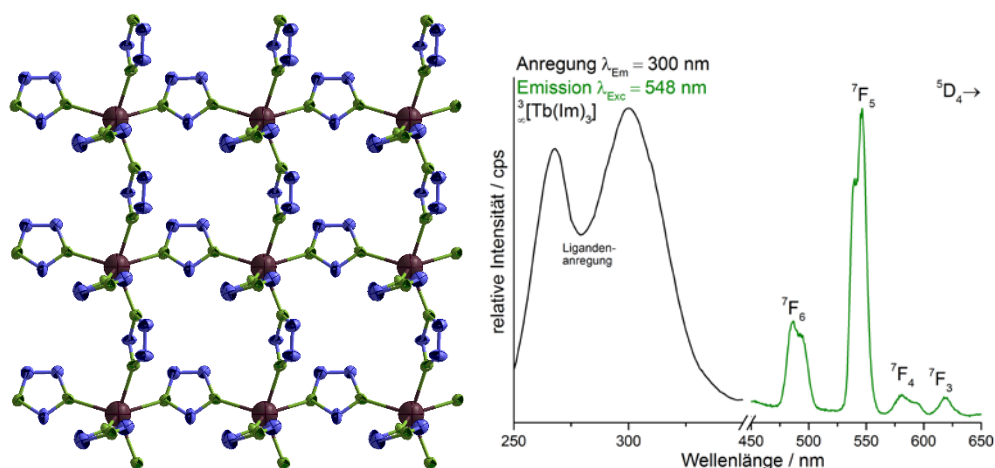


Abb. 2.3: Kristallstruktur von  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]_3$  (**3**), mit Tb = rot, N = grün und C = blau, der Übersicht halber wurde auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet (links) sowie das normierte Anregungs- und Emissionsspektrum von  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]_3$  (**3**) (rechts).

Tab. 2.1:  $4f$ - $4f$ -Übergänge der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen von  ${}^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]_3$  (**3**) bei  $\lambda_{\text{Exc.}} = 300$  nm.

| Übergang                                    | Emissionsmaximum (nm) |
|---|-----------------------|
| ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ | 487                   |
| ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ | 547                   |
| ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ | 581                   |
| ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ | 619                   |

Neben den auf der Koordination von Imidazolat basierenden CPs wurden zwei weitere MOFs im Rahmen der Sensorikexperimente genutzt. Hierbei handelt es sich um die isostrukturellen, zweidimensionalen Netzwerke  ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  ${}^2[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) (Abb. 2.4). Die Schichtstruktur wird durch die Koordination von 4,4'-Bipyridin an die jeweiligen Lanthanidchloride aufgespannt. Dabei sind die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen von drei Chloridionen und vier Stickstoffatomen pentagonal-bipyrimidal umgeben. Die Verbrückung zweier  $\text{Ln}^{3+}$ -Zentren durch zwei Chloridionen führt zu einer Dimerisierung. Die zweidimensionale Struktur wird anschließend durch die Verknüpfung über die 4,4'-Bipyridin-Liganden gebildet. Die Kavitäten des MOFs sind mit je einem Äquivalent 4,4'-Bipyridin besetzt. Je nachdem, welche Lanthanid-Ionen genutzt und/oder kombiniert werden, können dezidierte Lumineszenzeigenschaften geschaffen werden. So emittieren  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  und  $\text{Tm}^{3+}$  im sichtbaren Bereich des Spektrums,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  und  $\text{Tm}^{3+}$  im NIR-Bereich und  $\text{Gd}^{3+}$  im UV-Bereich. Durch die Kombination verschiedener Lanthanide ist

die Emissionsfarbe bestimmbar<sup>[130]</sup>. So ist es durch den Einsatz von  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  in einem IFP-1-Netzwerk möglich, einen weißen Emittor zu generieren<sup>[129]</sup>.

Für die Sensorikexperimente wurden die MOFs mit  $\text{Tb}^{3+}$  **4** und  $\text{Eu}^{3+}$  **5** genutzt. Wie bei **3** kann die Lumineszenz von **4** und **5** auf  $4f-4f$ -Übergänge zurückgeführt werden. Diese sind paritätsverboten und schwach, können jedoch durch den Antenneneffekt der Liganden gespeist werden ( $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$ ). Die Übergänge der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen liegen im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums. Im Speziellen lassen sich für **4** folgende Übergängen detektieren (Tab. 2.2).

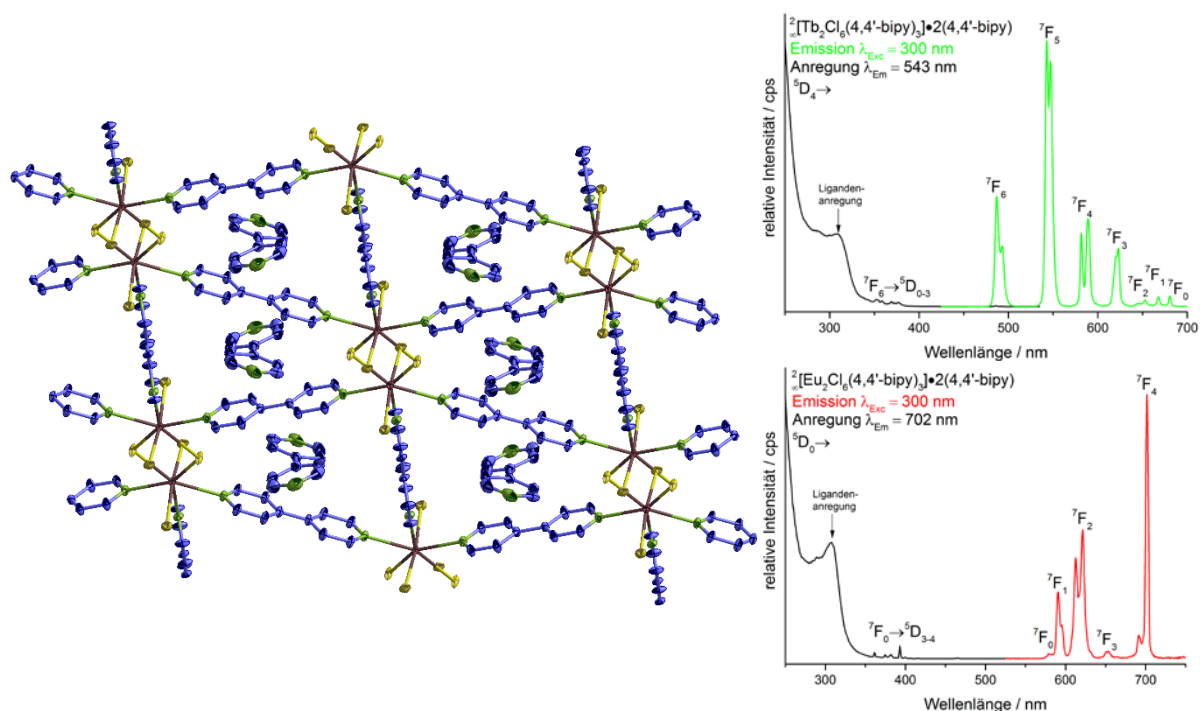


Abb. 2.4: Koordinationssphäre der isostrukturellen MOFs  $2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$  (**4**)  $2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$  (**5**) mit Ln = rot, Cl = gelb, N = grün, C = blau, der Übersicht halber wurde auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet (links), sowie die Emissions- und Anregungsspektren von  $2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$  (**4**) (rechts oben) und  $2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(\text{bipy})_3] \cdot 2(\text{bipy})$  (**5**) (rechts unten).

Tab. 2.2:  $4f-4f$ -Übergänge der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen von  $2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'-\text{bipy})_3] \cdot 2(4,4'-\text{bipy})$  (**4**) bei  $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$ .

| Übergang                                | Emissionsmaximum (nm) |
|---|-----------------------|
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ | 487                   |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ | 543                   |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ | 582                   |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ | 624                   |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ | 653                   |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ | 669                   |
| $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ | 681                   |

Die Übergänge der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen liegen im roten Bereich des sichtbaren Spektrums. Es lassen sich für **5** folgende Übergänge detektieren (Tab. 2.3).

Tab. 2.3:  $4f$ - $4f$ -Übergänge der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) bei  $\lambda_{\text{Exc.}} = 300 \text{ nm}$ .

| Übergang                                    | Emissionsmaximum (nm) |
|---|-----------------------|
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ | 580                   |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ | 591                   |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ | 621                   |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ | 654                   |
| ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ | 702                   |

### 2.1.2 Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)

Bei den sogenannten Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) handelt es sich um eine Unterkategorie der CPs. Diese weisen strukturelle Gemeinsamkeiten mit den namensgebenden Zeolithen auf. Hierbei handelt es sich um Alumosilikate, die aus eckenverknüpften Sauerstofftetraedern aufgebaut sind. Das jeweilige Kation befindet sich in der Mitte, wobei es sich um  $\text{Si}^{4+}$  oder  $\text{Al}^{3+}$  handelt. Die fehlende positive Ladung der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen wird durch das Einlagern ionischer Spezies in die Kavitäten kompensiert. Zeolithen bilden poröse Strukturen, die mit Kanälen und Poren durchzogen sind<sup>[139-140]</sup>.

Die Analogie zwischen ZIFs und Zeolithen ist der Winkel zwischen M-Im-M bzw. Si-O-Si. Beide Winkel betragen  $145^\circ$ , was zu einem ähnlichen strukturellen Aufbau führt (Abb. 2.5).

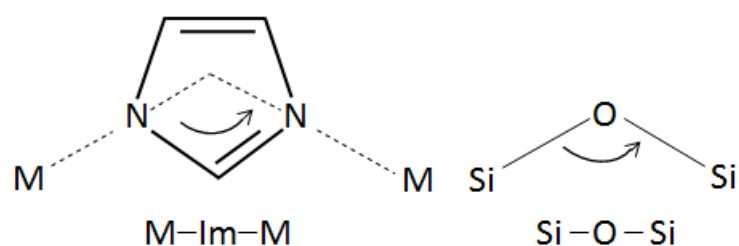


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des strukturellen Winkels M-Im-M eines ZIFs (links) bzw. Si-O-Si eines Zeolithes (rechts). Abbildung in Anlehnung an Referenz<sup>[141]</sup>.

Aufgrund dieser Gemeinsamkeit folgt der allgemeine Aufbau der ZIFs dem der Zeolithe. Die jeweiligen Kationen (z. B.  $\text{Zn}^{2+}$ <sup>[142]</sup>,  $\text{Co}^{2+}$ <sup>[143]</sup>,  $\text{In}^{3+}$ <sup>[144]</sup>) werden meist tetraedrisch von vier Imidazol-Anionen (oder Derivaten davon<sup>[145-148]</sup>) koordiniert, welche die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen ersetzen. Sie bilden die SBUs (secondary building units), die sich wiederum zu einer dreidimensionalen Topologie zusammenlagern. Bisher wurden über 100 verschiedene Topologien beschrieben

[149]. Durch die Wahl geeigneter Linker ist es möglich diese und damit die Materialeigenschaften wie z. B. die Porengröße zu variieren<sup>[150]</sup>. ZIFs zeichnen sich im Allgemeinen durch eine große Oberfläche sowie Porosität (ZIF-8: BET-Oberfläche 1583 cm<sup>2</sup>/g, N<sub>2</sub> Aufnahme 982 cm<sup>3</sup>/g)<sup>[151-155]</sup> aus. Darüber hinaus sind sie häufig temperatur- (ZIF-zni: stabil bis 800 K) und chemisch stabil<sup>[156-160]</sup>. Die Menge an verschiedenen Materialeigenschaften führt zu einer Vielzahl von Anwendungen wie z. B. im Bereich Gasspeicherung für CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> sowie bei der Trennung von Gasen oder als irreversibler Speicher<sup>[161-168]</sup>. ZIFs werden ebenfalls in den Bereichen Katalyse<sup>[169-174]</sup>, chemischen Transport<sup>[175-177]</sup>, Sensorik<sup>[178-182]</sup> oder Diodentechnologie<sup>[183-185]</sup> verwendet. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ZIFs handelt es sich um Na-Rho-ZMOF<sup>[135]</sup> (**6**) sowie Zn(nmlm)<sub>2</sub><sup>[136]</sup> (**7**). Sie wurden in der Arbeitsgruppe von Dr. Thomas Benett von der University of Cambridge synthetisiert. Die chemische Zusammensetzung sowie die Topologie der genutzten ZIFs werden im Folgenden kurz beschrieben.

Bei Na-Rho-ZMOF werden die In<sup>3+</sup>-Ionen von jeweils vier HImDC Dianionen (H<sub>3</sub>ImDC = 4,5-Biscarboxyl-imidazol) über vier Stickstoff- und vier Sauerstoffatome kuboktaedrisch koordiniert. Jeder Linker koordiniert, unter Ausbildung zweier Fünfringe, an zwei In<sup>3+</sup>-Ionen. Die Kuboktaeder beinhalten 48 In<sup>3+</sup>-Ionen, was zu einer chemischen Zusammensetzung von Na<sub>48</sub>[In<sub>48</sub>(HImDC)<sub>96</sub>]•96 EtOH pro Kuboktaeder führt. Zwei exakt gegenüberliegende Achtringe lagern sich zu einer rho-Topologie (Abb. 2.6) zusammen. Die SBUs sind hierbei Dodekaeder statt Tetraeder. Die relevanten Parameter der Struktur sind in Tabelle 2.4 aufgeführt<sup>[135]</sup>.

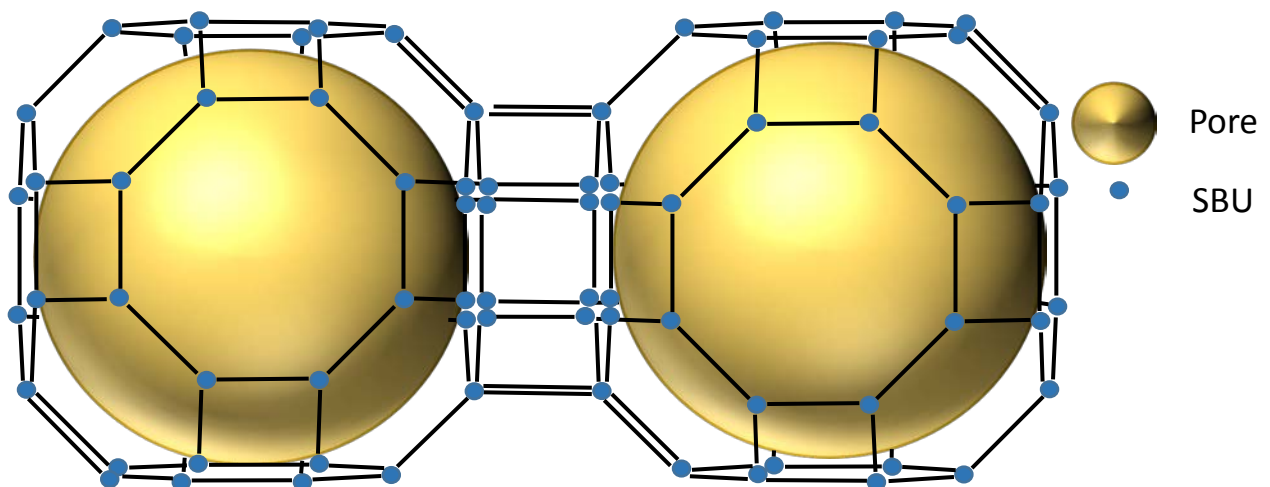


Abb. 2.6: Vereinfachte Darstellung der rho-Topologie von Na-Rho-ZMOF (**6**). Abbildung in Anlehnung an Referenz<sup>[135]</sup>.

Bei dem zweiten genutzten ZIF,  $\text{Zn}(\text{nmIm})_2$ , werden die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen von jeweils vier nmIm Anionen (nmIm = 4'-methyl-5-nitroimidazol) tetraedrisch koordiniert und mittels eines Anions verbrückt. Die *secondary building units* lagern sich zu einer sod-Topologie zusammen (Abb. 2.7). Bei dieser handelt es sich um eine dreidimensionale Verknüpfung von Vier- und Sechsringen welche in der Natur für das Mineral Sodalith zu finden sind. Der größte Hohlraum wird von acht Sechs- und sechs Vierringen gebildet, wobei die Größe der Porenöffnung nur 3.1 Å beträgt. Die relevanten Parameter der Struktur sind in Tabelle 2.4 aufgeführt<sup>[136]</sup>.

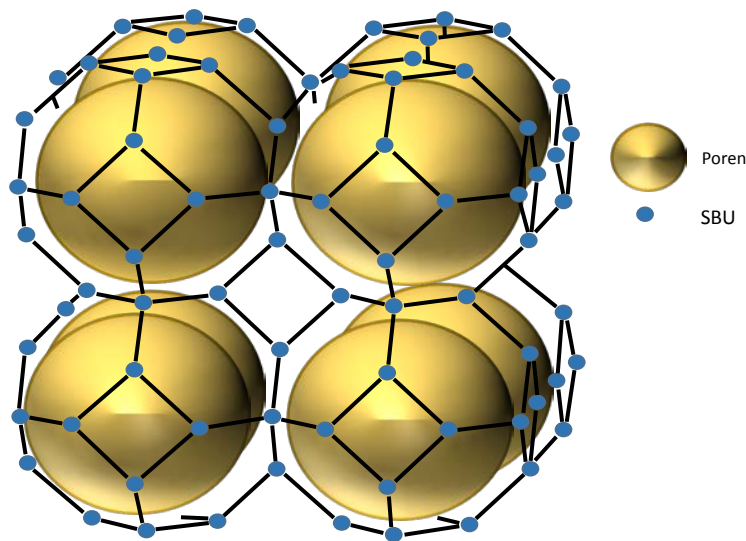


Abb. 2.7: Vereinfachte Darstellung der sod-Topologie von  $\text{Zn}(\text{nmIm})_2$  (**7**). Abbildung in Anlehnung an Referenz<sup>[136]</sup>.

Tab. 2.4: Relevante, strukturelle Parameter von Na-Rho-ZMOF (**6**) und  $\text{Zn}(\text{nmIm})_2$  (**7**).

| Parameter      | Na-Rho-ZMOF ( <b>6</b> )                     | $\text{Zn}(\text{nmIm})_2$ ( <b>7</b> )     |
|----------------|--|---|
| Topologie      | rho  | sod   |
| Raumgruppe     | $Im\bar{3}m$<br>$a = 31.0622(7) \text{ \AA}$ | $I\bar{4}3$<br>$a = 16.7541(4) \text{ \AA}$ |
| Elementarzelle | kubisch                                      | kubisch                                     |
| Zellvolumen    | $29970.7(12) \text{ \AA}^3$                  | $4702.87(19) \text{ \AA}^3$                 |
| Porengröße     | 18.2 Å                                       | 9.1 Å                                       |
| Porenöffnung   | 9.0 Å  | 3.1 Å                                       |

## 2.2 Grundlagen der Lumineszenz

Die intrinsischen Lumineszenzeigenschaften der eingesetzten MOFs bilden die Basis, auf der die Sensorikexperimente fußen. Diese wird durch die eingesetzten Lanthanid-Ionen gespeist. Hierbei spielen sowohl  $4f$ - als auch  $5d$ -Orbitale eine große Rolle, was sie stark von Metallionen auf alleiniger  $d$ -Orbital-Basis unterscheidet. In der weiteren Betrachtung der Lumineszenz muss daher zwischen zwei unterschiedlichen Übergangstypen unterschieden werden: Den  $4f$ - $4f$ -Übergängen, bei denen nur  $4f$ -Orbitale involviert sind und den  $4f$ - $5d$ -Übergängen bei denen es zu Wechselwirkungen zwischen den  $4f$ - und  $5d$ -Orbitalen kommt<sup>[137, 188]</sup>.

Bei dem Grundzustand der elektronischen Konfiguration der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen handelt es sich um  $[\text{Xe}]4f^n$ , wobei  $n$  Werte von 0 - 14 einnehmen kann. Diese  $4f$ -Elektronen werden sowohl von den 54  $s$ -,  $p$ - und  $d$ -Elektronen der  $[\text{Xe}]$ -Konfiguration, als auch von den weiter ausgedehnten  $5s^2$ - und  $5p^6$ -Elektronen abgeschirmt, wobei der Einfluss der chemischen Umgebung (z. B. Liganden) auf die  $4f$ -Elektronen minimiert wird. Diese Abschirmung führt zu einer geringen Aufspaltung der  $4f$ -Zustände und spiegelt sich im Emissionsspektrum in schmalbandigen Übergängen wieder. Nur wenige Übergänge bestimmter Ionen sind stärker von der chemischen Umgebung abhängig. Diese werden als hypersensitive Übergänge bezeichnet<sup>[187]</sup>. Die hohe Varianz der  $\text{Ln}^{3+}$ -Lumineszenz ist in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt.

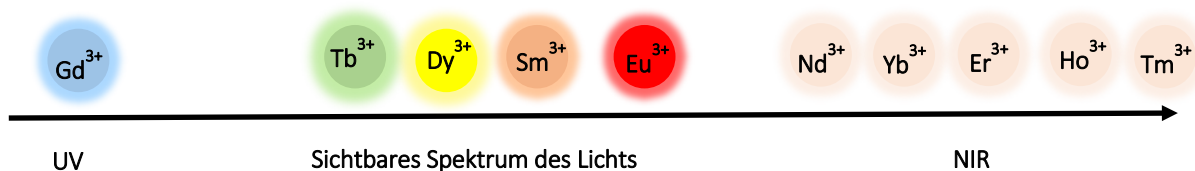


Abb. 2.8: Auswahl verschiedener  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen und deren Emissionseigenschaften<sup>[186]</sup>.

Die Basis der Photolumineszenz bildet die Absorption eines Photons, durch die ein Elektron aus dem elektronischen Grundzustand in einen höheren Zustand angeregt wird. Die aufgenommene Energie wird im weiteren Verlauf wieder abgegeben. Dies kann strahlungslos geschehen durch Schwingungs- oder Rotationsprozesse (z. B. internal conversion oder intersystem crossing) oder strahlend, durch die Abgabe eines Photons einer bestimmten Wellenlänge (Emission).

Für die Anregung eines Elektrons können zwei grundlegende Annahmen herangezogen werden: Zum einen die *Born-Oppenheimer-Näherung*<sup>[189]</sup>, die besagt, dass die Anregung eines Elektrons im Vergleich zu der Bewegung der Kerne einen sehr viel schnelleren Prozess darstellt

( $t < 10^{-15}$  s). Zum anderen das *Franck-Condon-Prinzip*<sup>[190]</sup>, das besagt, dass die Anregung vertikal geschieht. Somit kommt es während des Übergangs kaum zu einer Veränderung der Kern-Kern-Abstände. Die Wahrscheinlichkeit einer Anregung wird durch den Überlapp der Integrale der ursprünglichen und resultierenden Wellenfunktion beschrieben, welche die Potentialkurven der elektronischen Zustände darstellen. Hierbei ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang am höchsten, wenn sich der Grundzustand und der angeregte Zustand sehr ähnlich sind. Die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang nimmt dabei mit steigender Energiedifferenz der Energieniveaus zu. Nach Kasha's Regel<sup>[191]</sup> kommt es dabei ausschließlich zur Emission aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustands<sup>[192-194]</sup>.

Die Laporte-Regel<sup>[195]</sup> stellt eine weitere, vor allem für die  $\text{Ln}^{3+}$ -Lumineszenz wichtige Auswahlregel für die Wahrscheinlichkeit von Elektronenübergängen dar. Sie besagt, dass elektronische Dipolübergänge mit gleicher Parität verboten sind, was auch  $4f$ - $4f$ -Übergänge einschließt, weswegen diese Übergänge nur eine schwache Intensität besitzen. Eine Lockerung des Verbots kann durch das gewählte Ligandenfeld erreicht werden oder es kann durch andere Wege des Energieübertrags (z. B. Antenneneffekt<sup>[67]</sup>) umgangen werden. Basierend auf der Laporte-Regel sind die  $4f$ - $5d$ -Übergänge dagegen paritätserlaubt und somit intensiv. Da  $5d$ -Orbitale an chemischen Bindungen teilhaben, ist der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand größer als der des Grundzustands, dies führt zu einem, im Vergleich zu den  $4f$ - $4f$ -Übergängen, größeren Stokes Shift<sup>[196]</sup> und einer breitbandigeren Emission. Die meisten  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen emittieren im sichtbaren Bereich<sup>[189]</sup> oder im NIR-Bereich. Die Energielücke der  $4f$ - $5d$ -Übergänge ist bei  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen jedoch größer und befindet sich im UV-Bereich ( $\lambda < 200$  nm)<sup>[197]</sup>. Eine Ausnahme hiervon bilden  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen deren auf  $5d$ - $4f$  basierte Emission im sichtbaren Spektrum liegen kann<sup>[137]</sup>. Abbildung 2.9 zeigt einen visualisierten Vergleich der  $4f$ - $4f$ -Übergänge und  $5d$ - $4f$ -Übergänge von  $\text{Eu}^{2+}$  bzw.  $\text{Eu}^{3+}$ .

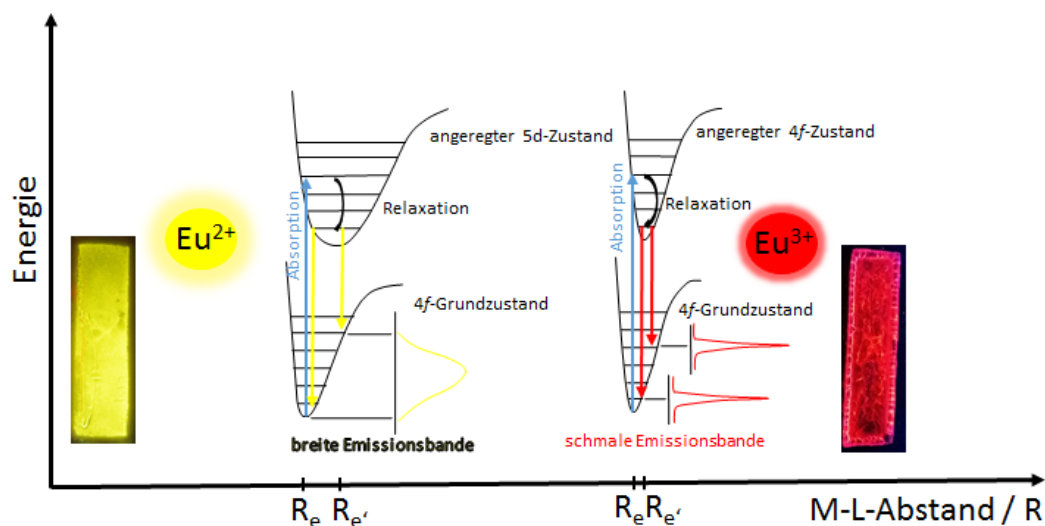


Abb. 2.9: Abhängigkeit der Emission von  $5d-4f$ -Übergängen ( $\text{Eu}^{2+}$ , links) und  $4f-4f$ -Übergängen ( $\text{Eu}^{3+}$ , rechts) von der Lage und Breite des Grundzustands und des angeregten Zustands. Abbildung in Anlehnung an Referenz.<sup>[137]</sup>

Die  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen zeigen eine intensive rote Lumineszenz, obwohl die zugrunde liegenden  $4f-4f$ -Übergänge paritätsverboten sind. Dies ist möglich, da es hierbei zu einem Energieübertrag mittels eines Antenneneffekts kommt. Im ersten Schritt wird dabei der Ligand bei einer passenden Wellenlänge in höher liegende Singulettzustände ( $S_1$ ) angeregt. Diese zeichnen sich durch eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit und eine kurze Lebenszeit aus. Ein direkter Energieübertrag aus dem  $S_1$ -Zustand auf das  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion ist unwahrscheinlich. Im zweiten Schritt kommt es zu einem strahlungsfreien Energieübertrag auf den angeregten Triplettzustand ( $S_1 \rightarrow T_1$ ), dies geschieht via eines *Inter System Crossing*. Die Lebensdauer eines angeregten Triplettzustands ist im Vergleich zu einem angeregten Singulettzustand sehr lang, da die Emission aus einem Triplettzustand spinverboten ist. Somit kommt es mit einer hohen Wahrscheinlichkeit zu Schritt drei, dem Energieübertrag aus dem Triplettzustand des Liganden auf die angeregten  $4f$ -Zustände des  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions<sup>[137]</sup>.

Der in Schritt drei beschriebene Energietransfer kann über zwei verschiedene Mechanismen geschehen. Via eines *Förster-Resonanzenergietransfers*<sup>[198]</sup>, bei dem es zu Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Donor und Akzeptor kommt oder dem *Dexter-Energietransfer*, bei dem es zum Austausch von Elektronen kommt<sup>[199]</sup>. Der die Transferrate bestimmende Parameter ist hierbei der interatomare Abstand zwischen Metall und Ligand. So läuft der *Dexter-Energietransfer* bei Metall-Ligand-Abständen unterhalb von 1000 pm bevorzugt ab, da



die Effizienz des Prozesses exponentiell mit dem Abstand abnimmt. Für den Förster-Energietransfer geht die Abhängigkeit des Abstands nur mit  $1/R^6$  ein, was ihn für größere Abstände attraktiver macht.

Zur besseren Übersicht sind die möglichen Lumineszenzprozesse in lanthanidhaltigen Koordinationsverbindungen in Abbildung 2.10 schematisch für  $Tb^{3+}$  dargestellt.

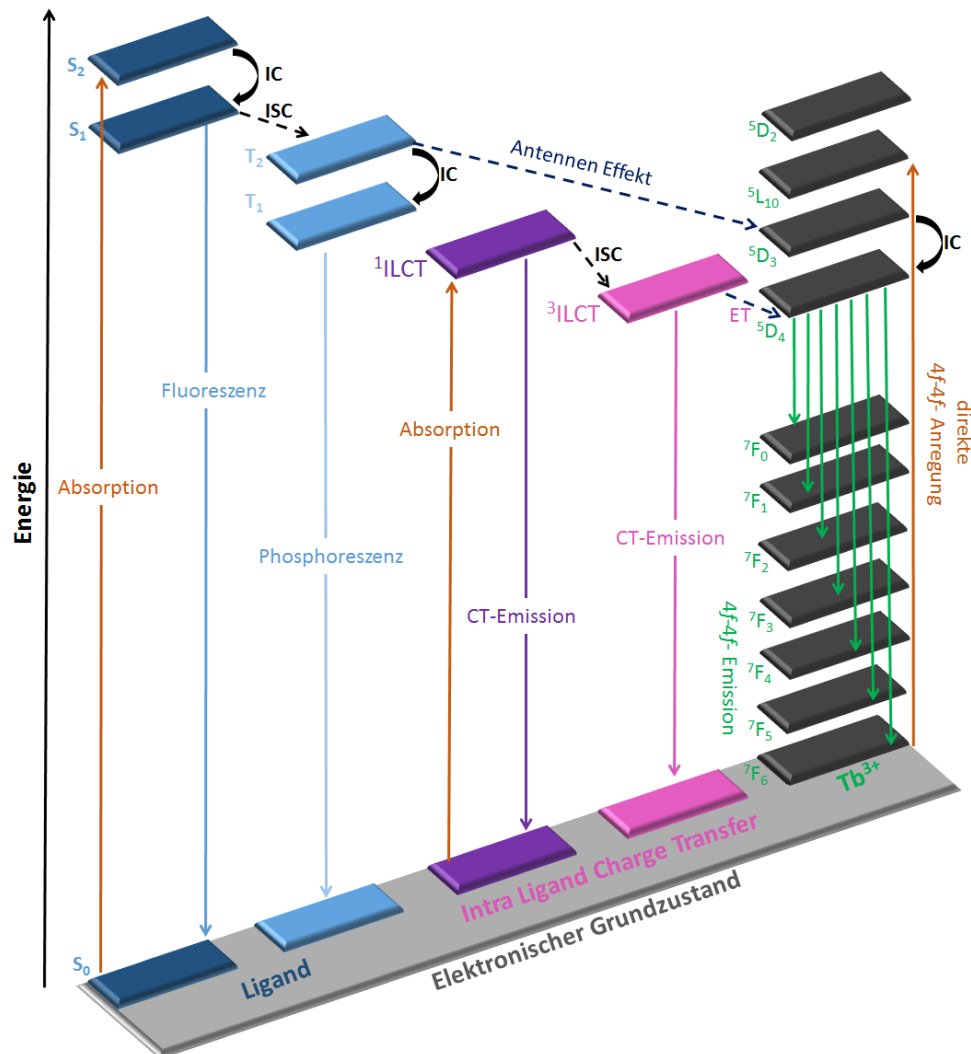


Abb. 2.10: Schema zur Darstellung der ablaufenden Absorptions-, Energietransfer- und Emissionsprozesse am Beispiel einer  $Tb^{3+}$ -haltigen Verbindung. CT = Charge Transfer, ET = Energietransfer, IC = interne Konversion, ILCT = Intra Ligand Charge Transfer, ISC = Inter System Crossing, S = Singulettzustände, T = Triplettzustände. Abbildung in Anlehnung an Referenz<sup>[77]</sup>.

Bei Bestrahlung einer lanthanidhaltigen Verbindung mit Licht einer passenden Wellenlänge kommt es zur Absorption eines Photons durch den Liganden. Die Energie wird zuerst mittels  $IC$  in den  $S_1$ -Zustand und anschließend via  $ISC$  in den  $T_1$ -Zustand übertragen. Mittels Antenneneffekt wird die Energie auf das  $Ln^{3+}$ -Ion übertragen, anschließend wird diese durch

eine Emission im sichtbaren Spektralbereich des Lichts abgegeben. Bei dem hier beschriebenen Prozess handelt es sich um den Idealfall, da es in der Praxis noch andere Relaxationsprozesse gibt. So kann es sowohl aus dem  $S_1$ -Zustand des Liganden zur Emission kommen (Fluoreszenz), als auch aus dem  $T_1$ -Zustand (Phosphoreszenz). Zusätzlich sind bei verschiedenen Systemen auch *Charge-Transfer*-Zustände wie Intra-Ligand-Energietransfer (*ILCT*)- oder Metall-Ligand-Energietransfer (*MLCT*)-Übergänge möglich, die ebenfalls unter Abgabe von Photonen relaxieren können. Alle hier beschriebenen Prozesse konkurrieren mit dem Energieübertrag auf das  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion via Antenneneffekt. Damit dieser genutzt werden kann, müssen die beteiligten Niveaus energetisch kompatibel sein, das heißt, die Energiedifferenz muss stimmen. Die Tripletzustände des Liganden müssen energetisch ca.  $2000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  über den angeregten  $4f$ -Niveaus liegen, damit ein Übertrag gewährleistet ist und ein Rücktransfer vermieden wird. Zusätzlich sollten die Singulett- und Triplettniveaus des Liganden ca.  $5000 \text{ cm}^{-1}$  betragen, um ein ideales *ISC* zu gewährleisten.

### 2.3 Feuchtesensorik mittels CPs und MOFs

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die sensorische Erfassung von Wasser als Feuchte in der Gasphase, wobei die Veränderung der intrinsischen Lumineszenz der genutzten Ln-MOFs und Ln-CPs die relevante Observable darstellt. Hierbei kommt die chemische Sensorik über eine sofortige Wechselwirkung des eingesetzten Analyten (Wasser, aber auch verschiedene Alkohole) mit der jeweiligen Substanz zustande. Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Möglichkeiten der Feuchtesensorik mittels optischer Eigenschaften, MOFs oder lanthanidenbasierter Lumineszenz<sup>[200-205]</sup>, die sich zum Teil nur auf die Sensorik in der flüssigen Phase beschränken<sup>[206-209]</sup>, liegt der Fokus der folgenden Untersuchungen auf dem irreversiblen Erfassen von dezidierten Mengen an Feuchte in der Atmosphäre, welches zum Verlust der Lumineszenzeigenschaft des Sensors führen sollte.

Eine Vielzahl von möglichen Wechselwirkungen, die das Lumineszenzverhalten beeinflussen, sind denkbar. Diese Wechselwirkungen können sich in einer Veränderung der Lumineszenzeigenschaft des genutzten Systems niederschlagen. Dabei kann es sich um einen hypochromen Effekt bei teilweisem Verlust der Lumineszenz oder einen „turn-off“-Effekt bei vollständigem Verlust der Intensität handeln (der Analyt fungiert als Quencher)<sup>[77-82]</sup>. Ein „turn-on“ oder hyperchromer Effekt bezeichnet die Zunahme der Intensität (der Analyt fungiert als Sensitizer)<sup>[70-76]</sup>. Ebenso sind Verschiebungen der Emissionswellenlänge

möglich<sup>[83-86]</sup>. Alle beschriebenen Prozesse können entweder reversibel (die Materialeigenschaft kann nach dem Entfernen des Analyten wieder hergestellt werden) oder irreversibel sein (die Materialeigenschaft kann nach dem Entfernen des Analyten nicht wieder hergestellt werden).

In Bezug auf die genutzten Ln-MOFs und Ln-CPs kann ein irreversibles Quenchen der Lumineszenz durch die Reaktion des jeweiligen Analyten mit den Lanthanidzentren verursacht werden. Hierbei kommt es durch die Veränderung der Koordinationssphäre (die jeweiligen stickstoffhaltigen Linker werden durch Moleküle des Analyten ausgetauscht) zu einem Verlust des Antenneneffekts. Dies ist besonders wahrscheinlich, wenn der Analyt über die Möglichkeit verfügt, mit einem Sauerstoffatom an das Lanthanid-Ion zu binden, da diese eine starke Oxophilie<sup>[104]</sup> aufweisen. Durch den Wegfall des alternativen Energieübertrags nimmt die Intensität der paritätsverbotenen  $4f-4f$ -Übergänge stark ab. Zusätzlich sind neue strahlungslose Relaxationsmöglichkeiten über die verschiedenen Vibrationszustände der Wassermoleküle möglich. Dieses Erklärungsmodell ist nicht eins zu eins auf  $\text{Eu}^{2+}$  übertragbar, da in diesem Fall  $5d-4f$ -Übergänge für die intensive Lumineszenz verantwortlich sind. Diese sind per se nicht auf einen Antenneneffekt angewiesen, da sie paritätserlaubt sind. Jedoch zeigt sich  $\text{Eu}^{2+}$  im Allgemeinen oxidierbar, da  $\text{Eu}^{3+}$  die stabilere mögliche, ionische Spezies darstellt<sup>[210]</sup>. In beiden Fällen ist es jedoch auch möglich, dass sich durch die Einwirkung des Analyten eine neue, ebenfalls lumineszierende Phase bildet. In diesem Fall kann es zu Veränderungen im Emissionsspektrum kommen<sup>[187]</sup>. Reversibel ablaufende Quenching-Prozesse basieren hauptsächlich auf, durch die Anwesenheit des Analyten zurückzuführende, neue Wege der strahlungsfreien Relaxation. Diese kommen hauptsächlich durch Stöße in der Gasphase zustande, die zu einem Energieübertrag zwischen angeregtem Fluorophor und quenchemdem Analyten führen (Abb. 2.11).

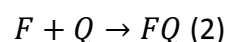
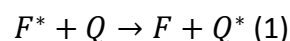


Abb. 2.11: Schematische Reaktionsgleichung möglicher reversibler (1) und irreversibler (2) Quenchingprozesse. Mit  $F^*$  = Fluorophor im angeregten Zustand,  $Q$  = quenchender Analyt,  $Q^*$  = quenchender Analyt im angeregten Zustand und  $FQ$  = durch Reaktion zwischen Fluorophor und Analyt neu entstandene, nicht-lumineszierende Verbindung.

Das Ausmaß und die Geschwindigkeit der ablaufenden, quencheden Prozesse hängen direkt von relevanten Parametern der Messung ab. So spielen Temperatur, Druck und allen voran die Konzentration des jeweilig zu detektierenden Analyten eine große Rolle. Ein relevanter Punkt für den Einsatz als Sensoren ist die möglichst genaue Beschreibung der ablaufenden Prozesse über die Erfassung der Lumineszenzveränderung hinaus, damit ein anwendungsbezogenes Design möglich ist. Hierbei sind Lanthanide besonders gut als Sensoren für den medizinischen Bereich geeignet, da sie kaum mit dem menschlichen Organismus interagieren und somit zunächst eine geringe Toxizität aufweisen<sup>[211]</sup>. Dies sollte auch auf die genutzten Linker zutreffen.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden die Sensoreigenschaften der fünf MOFs bzw. CPs  $^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  $^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**),  $^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**),  $^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  $^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) gegen die gasförmigen Analyten Wasser, Methanol, Ethanol und Isopropanol bei verschiedenen einflussgebenden Parametern untersucht. Hierbei wurden sowohl die Bulksubstanzen als auch verschiedene MOF- bzw. CP-haltige MMMs getestet, und deren Sensoreigenschaften über den „*proof of principle*“ hinaus quantitativ bestimmt und kinetisch beschrieben. Dieser konnte im Rahmen verschiedener wissenschaftlicher Arbeiten von Müller-Buschbaum et. al. erbracht werden. Zum Beispiel für die MOFs bzw. CPs  $^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  $^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**) im Bereich der Feuchtesensorik in der Gasphase und Prozessierung, sowie für  $^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{Im})_2]$  (**2**) und  $^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**) im Bereich der Feuchtesensorik bzw. Sensorik von organischen Solventien in flüssiger Phase, sowie für die Sensorik von Sauerstoff und Kohlendioxid erbracht werden<sup>[125, 212]</sup>.

### 3. Analytische Methoden

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten MOFs, CPs und lanthanidhaltigen MMMs sowie die Produkte der Imprägnierungen und die Rückstände der einzelnen sensorischen Experimente wurden mittels einer Reihe von analytischen Methoden untersucht, deren zugrunde liegende Prinzipien nachfolgend beschrieben werden.

#### 3.1 Photolumineszenz

##### 3.1.1 Photolumineszenzspektroskopie

Eine viel genutzte analytische Methodik in dieser Arbeit ist die Photolumineszenzspektroskopie. Hierbei können durch die Bestrahlung der Probe mit UV-Strahlung (Anregung) und der darauffolgenden Emittierung von Licht im sichtbaren Spektrum (Emission) Rückschlüsse auf die Struktur der Probe gezogen werden. Die Wellenlänge und die Struktur der Emission sind typisch für bestimmte Lanthanide und deren Oxidationsstufe. Kommt es im Rahmen der Sensorikexperimente zu einer Veränderung, kann diese durch die Intensität, die Feinaufspaltung oder Verschiebungen der Wellenlängebereiche erkannt werden. Auch erfolgreiche Befüllungs- bzw. Beschichtungsexperimente können über die Lumineszenz des Precursors nachgewiesen werden.

Für die Messungen der Emissions- und Anregungsspektren wurde ein Photolumineszenzspektrometer Jobin Yvon Horiba Fluorolog 3 genutzt, welches mit einer 450 W Xenonlampe sowie Doppelmonochromatoren im Anregungs- und Emissionsstrahlengang und einem Photomultiplier als Detektor ausgestattet ist. Die ausführliche Beschreibung der Präparation der Proben für die Sensorikexperimente findet sich in Kapitel 4.2. Eventuell auftretende Ordnungseffekte der Anregungsstrahlung wurden mittels Kantenfiltern (Fa. Reichmann-Optik) auf Gelbglas-Basis unterdrückt.

### 3.1.2 Photolumineszenzmikroskopie

Die physikalischen Grundlagen, die dem Konzept der Photolumineszenz zu Grunde liegen, sind ausführlich in Kapitel 2.2 beschrieben. Durch die Photolumineszenzmikroskopie ist es möglich, die Verteilung der MOF-Partikel in der Polymermatrix oder dem Wirtsgitter über die Lumineszenzintensität zu beschreiben. Für die Aufnahmen wurde ein Axiovert 200 Inversem Fluoreszenzmikroskop der Firma Zeiss verwendet, welches mit einer HXP R 120 W/45 C VIS Xenon Gasentladungslampe von Osram ausgestattet ist. Zusätzlich wurde ein EGFP-Filter mit Durchlichtmikroskop benutzt. Die Bilder wurden anschließend mit der ZEN 2011 Software (Zeiss) bearbeitet. Die Belichtungszeit der einzelnen Aufnahmen variiert und wird bei den einzelnen Aufnahmen angegeben.

### 3.1.3 Lebensdauerbestimmungen

Um zu prüfen, ob die Einbettung der MOF-Partikel in die Matrizen die Lumineszenzeigenschaften verändert, wurden stichprobenartig Lebensdauern ermittelt und mit der Lebensdauer der Bulksubstanz verglichen. Hierbei wird bei einem definierten Übergang, bei fixer Anregungs- und Emissionswellenlänge, die Abklingzeit gemessen, die Zeit, die der Fluorophor im angeregten Zustand verbleibt, bevor er unter Aussendung von Photonen (oder durch strahlungsfreie Prozesse) in den Grundzustand zurückkehrt. Die so bestimmten Lebensdauern geben einen Einblick in die vorherrschenden Relaxationsprozesse und in die Natur der jeweiligen Übergänge. So haben die erlaubten  $5d-4f$ -Übergänge der Lanthanide im Speziellen und Singulettübergänge im Allgemeinen Lebensdauern im Nanosekundenbereich ( $10^{-9}$  s) während die paritätsverbotenen  $4f-4f$ -Übergänge Lebensdauern von bis zu mehreren Millisekunden haben können ( $10^{-3}$  s). Die Messung der Lebensdauern geschieht zeitabhängig über Einzelphotonenzählung. Die zu messende Probe wird periodisch mit kurzen Laserimpulsen angeregt. Die dadurch emittierten Photonen werden mit einem Photomultiplier oder einer Photodiode detektiert<sup>[213]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein FLS920 Spektrometer (Fa. Edinburgh Instruments) verwendet. Zur Anregung der Proben wurde ein gepulster Pikosekunden-Laser ( $\lambda = 375$  nm, 5 mW) genutzt. Detektiert wurde mittels einer Avalanche-Photodiode. Die gemessenen Substanzen wurden in verschraubbaren Quarzküvetten unter Schutzgas präpariert. Für die mathematische Bestimmung der Lebensdauern wurde die *Tail Fit* Analysemethode (Edinburgh F900 Software) herangezogen. Dabei wurde die Qualität des Fits durch einen  $\chi^2$ -Wert ( $<1.5$ ) bestätigt.

### 3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die im Verlauf der Arbeit dargestellten MOFs und CPs sowie die Rückstände der Sensorikexperimente wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Die Röntgenpulverdiffraktometrie basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristallgitter, das aus periodisch angeordneten Atomen aufgebaut ist. Wird die Braggsche Gleichung erfüllt, kommt es zur Beugung der Röntgenstrahlen an den Netzebenen des Gitters. Die Messungen werden an mikrokristallinen Proben durchgeführt. Dabei handelt es sich um Bulksubstanzen, die aus vielen einzelnen Kristalliten bestehen. In der Summe werden alle makroskopischen Orientierungen abgedeckt. Die Proben, sofern in eine Kapillare eingebracht, rotieren, um die statistische Orientierung zu erhöhen. Anhand der Lage der detektierten Beugungsmaxima können die Netzebenenabstände  $d$  berechnet werden. Die gewonnenen Diffraktogramme geben Auskunft über Kristallinität und Phasenreinheit der Probe und lassen Rückschlüsse auf die Kristallstruktur zu<sup>[214-215]</sup>.

Die luftempfindlichen Proben wurden entweder in ein Markröhrchen aus Lindemanglas (Fa. Hilgenberg,  $\varnothing$  0,5 mm) überführt und luftdicht mit Picein versiegelt oder sie wurden auf einem Siliziumwaver (Flächenträger) positioniert, welcher mit einem speziell geformten Überbau aus Kunststoff hermetisch verschlossen wurde. In beiden Fällen geschah die Probenpräparation unter Inertgas-Bedingungen. Luftstabile Proben wurden ebenfalls auf einem Siliziumwaver positioniert und ohne Überbau vermessen.

Für sämtliche Messungen wurde ein Bruker D8 Discover Pulverdiffraktometer mit *DaVinci-Design*, linearem LynxEye-Detektor und fokussierendem Göbel-Spiegel genutzt. Kapillaren wurden in Transmissionsgeometrie gemessen, Flächenträger in Reflexionsgeometrie. In allen Fällen wurde  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154,06 \text{ pm}$ ) genutzt. Für die graphische Präsentation der Diffraktogramme wurde das Programm Origin 8.6 der Firma OriginLab Corporation verwendet.

### 3.3 Infrarotspektroskopie

Die für diese Arbeit aufgenommenen IR-Spektren konnten dort Informationen beisteuern, wo andere analytische Methoden wie Röntgenpulverdiffraktometrie aufgrund der Beschaffenheit der Proben an ihre Grenzen stießen. Zum besseren Verständnis der Befüllungs- und Hydrolyseprozesse wurden die entstandenen Produkte mittels IR-Spektroskopie untersucht.

Der IR-Spektroskopie liegt das Prinzip der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich zugrunde. Die Absorption führt zur Anregung von verschieden gearteten Bewegungen, wie zum Beispiel symmetrischen oder asymmetrischen Streckenschwingungen, Biegungen oder Deformationen. Diese ist jedoch nur möglich, wenn das zu untersuchende Molekül über ein permanentes Dipolmoment verfügt, tut es dies nicht (wie bei N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>), wird von IR-inaktiven Substanzen gesprochen. Die Energien zur Anregung der jeweiligen Molekülniveaus sind charakteristisch für eine Reihe von funktionellen Gruppen. Dadurch kann die IR-Spektroskopie zur Aufklärung von unbekanntem Strukturen oder zur Detektion von Veränderungen von bekannten Strukturen genutzt werden. Die Lage einer Absorptionsbande wird in Wellenzahlen angegeben (Symbol:  $\bar{\nu}$ , Einheit: cm<sup>-1</sup>), diese sind direkt proportional zur Energie und Frequenz der absorbierten Strahlung<sup>[216]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde besonderes Augenmerk auf die Veränderung von Schwingungsbanden gelegt. Koordiniert ein organisches Molekül an ein Metallzentrum, kommt es zu einer Veränderung der charakteristischen Schwingungsbanden durch die Verschiebung der Elektronendichte vom Molekül auf das Metallion. Im Allgemeinen werden die vorhandenen Banden bathochrom verschoben. Werden im Verlauf der Hydrolyse organische Liganden durch Wassermoleküle verdrängt, wird diese bathochrome Verschiebung teilweise oder komplett aufgehoben. Des Weiteren ist es auch möglich, durch neu hinzukommende Banden wie OH-Schwingungen oder N-H-Schwingungen (für ungebundenes Imidazol), Aussagen über den Hydrolyseprozess zu treffen. Die Messungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Nicolet 380 (Fa. Thermo) in einem Bereich von 700 - 4000 cm<sup>-1</sup> durchgeführt.

### 3.4 Elementaranalyse

Die eingesetzten Modellsysteme, die imprägnierten ZIFs und die Rückstände der Sensorikexperimente wurden mittels Verbrennungsanalyse untersucht. Dabei wurde der Anteil von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Proben bestimmt. 2-3 mg der luftempfindlichen Proben wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein Aluminiumschiffchen eingebracht, welches anschließend in einer Sauerstoffatmosphäre bei über 1500 °C verbrannt wurde. Luftstabile Proben wurden in Schnappdeckelgläser abgefüllt und ohne weitere Präparationen untersucht. Die entstanden Verbrennungsgase (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>) werden durch einen Heliumstrom auf eine Kupferoberfläche geleitet. Dort werden die Stickoxide zu



elementarem Stickstoff reduziert und überschüssiger Sauerstoff durch die Oxidation von Kupfer zu Kupferoxid entfernt. Im letzten Schritt werden die Verbrennungsgase einer gaschromatographischen Auftrennung unterworfen und mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektoren quantifiziert<sup>[217]</sup>. Für die Analyse wurden die Geräte ELEMENTAR Vario El und Vario Micro Cube Analyser genutzt.

### 3.5 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgröße der Bulksubstanzen wurde mittels statischer Lichtstreuung (SLS) bestimmt. Hierbei wird mit einem Helium-Neon-Laser ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) monochromatisches Licht auf eine suspendierte Probe eingestrahlt, wodurch Beugungseffekte entstehen. Interferenzen des gebeugten Streulichts führen dazu, dass sich die Streuintensität über die Zeit ändert. Dies lässt sich auf die Bewegung der Partikel in der Suspension zurückführen. Werden diese Veränderungen über die Zeit aufgetragen, lässt sich (unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln) die Partikelgröße bestimmen<sup>[218-219]</sup>. Die Messungen wurden im Fraunhofer-Insitut Würzburg unter Verwendung eines Mastersizer S MAM5005 (Fa. Malvern Instruments GmbH) durchgeführt. Um vorhandene Agglomerate aufzubrechen, wurde die Probe während der Messung mit Ultraschall behandelt und gerührt. Zum Suspendieren wurde trockenes Toluol genutzt.

### 3.6 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Gerade bei der Darstellung von MMMs und der Befüllung bzw. Beschichtung von Trägermaterialien ist die Beschreibung der Elementverteilung und der Oberflächentopologie von entscheidendem Interesse. Deshalb wurden die im Rahmen der Arbeit dargestellten MMMs und imprägnierten ZIFs mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) untersucht. Beide Methoden basieren auf der Interaktion der Probe mit einem Elektronenstrahl. Als Elektronenquelle dient eine Kathode, die Elektronen mittels thermischer Emission emittiert. Diese werden zum sogenannten Primärstrahl gebündelt und mit magnetischen Linsen auf der zu untersuchenden Oberfläche, die als Anode fungiert, fokussiert. Dies geschieht im Normalfall bei  $>100 \text{ kV}$ . Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Proben um nichtleitende Materialien handelt, die die Elektronen schlecht ableiten, ist es zwingend notwendig die Spannung auf bis zu  $1 \text{ kV}$  zu reduzieren, um

Aufladungseffekte zu verhindern, da diese die Qualität der Bildgebung stark beeinflussen kann. Für die Bildgebung sind im Allgemeinen zwei Prozesse verantwortlich: Die elastische Streuung der Elektronen des Primärstrahls an der Probe (*back scattered electrons*, BSE), dabei kommt es zu einer minimalen Änderung des Impulsbetrags und zweitens die Wechselwirkung des Primärstrahls mit der Oberfläche (die Eindringtiefe des Primärstrahls variiert von Probe zu Probe) und die dadurch entstehende Emission von Sekundärelektronen (SE). Diese SE verfügen über weit weniger Energie als die des Primärstrahls. Sowohl die BSE als auch die SE werden anschließend mittels eines Everhart-Thornley-Detektors (ETD) detektiert und in ein schwarz-weiß kontrastiertes Helligkeitssignal umgewandelt. Die Plastizität der Aufnahmen ergibt sich aus der Position des Detektors zur Probe. Da die Anzahl der SE eine materialspezifische Eigenschaft ist, können Kontrast und Helligkeit nicht beliebig angepasst werden.

Neben der Topologie lässt sich auch die Elementzusammensetzung durch die Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls mit der Probe ermitteln. Die sogenannte energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie (*energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) basiert auf der Tatsache, dass jedes Element Röntgenstrahlen charakteristischer Wellenlänge aussendet, wenn es mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl beschossen wird. Die aufprallenden Elektronen schlagen durch die hohe kinetische Energie Elektronen aus den Schalen der Elemente. Diese Lücken werden von energetisch höher liegenden Elektronen geschlossen. Bei diesem Schritt wird die charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Die Valenzelektronen sind an diesem Prozess nicht beteiligt, sodass EDX unabhängig von der chemischen Umgebung des Atoms funktioniert<sup>[220-221]</sup>. Die Proben, für die REM- und EDX-Messungen durchgeführt wurden, wurden unter Schutzgas auf ein selbstklebendes Graphitpatch aufgebracht (Plano), welches auf einer Aluminiumhalterung befestigt ist.

### 3.7 Differenzthermoanalyse gekoppelt mit Thermogravimetrie

Hierbei handelt es sich um die Kombination von zwei verschiedenen, parallel durchgeführten Analysemethoden; die der differentiellen Thermoanalyse und der Thermogravimetrie (DTA/TG). Erstere erfasst chemische und physikalische Prozesse, die sich durch Temperaturänderungen durch Änderungen im Wärmefluss auszeichnen (exotherm und/oder endotherm). Dies können im physikalischen Bereich Änderungen des Aggregatzustands (Schmelzen oder Verdampfen) oder der kristallinen Struktur (Kristallisation oder

Phasenübergänge) sein oder chemische Prozesse wie Zerfallsreaktionen oder Oxidation. Der Einfluss solcher Prozesse auf die Masse der Probe wird mit der Thermogravimetrie ermittelt. Das Gewicht der Probe, sowie die Änderungen im Wärmefluss werden bei konstant steigender Temperatur und definierter Atmosphäre aufgezeichnet. Somit kann das Verhalten der Proben über einen großen Temperaturbereich beschrieben werden<sup>[222-223]</sup>.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde eine DTA-TG-Thermowaage STA 409 (Fa. Netzsch) genutzt. Circa 25 mg der zu messenden Probe wurden in einem Korundtiegel eingewogen und anschließend in das Ofenrohr eingebracht. Die Messungen fanden unter einer Argon-Stickstoff-Atmosphäre statt (1 zu 1), der Temperaturbereich erstreckte sich von 50 - 800 °C.

## 4. Spezieller Teil

### 4.1 Vergleich der Sensorikeigenschaften der untersuchten Verbindungen

Der thematische Schwerpunkt, dem im Rahmen dieser Promotion der meiste Raum eingeräumt wurde, war die quantitative Erfassung von Sensoreigenschaften ausgewählter MOFs über den schon erbrachten „*proof of principle*“<sup>[224]</sup> hinaus, da es bei diesem nicht möglich war, die untersuchten Sensoreigenschaften hinreichend gut zu erfassen. Hierfür wurden fünf verschiedene CPs bzw. MOFs ausgewählt ( ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**),  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**),  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**)) und deren Veränderungen der Lumineszenzeigenschaften (Intensität und Emissionsprofil) beim Kontakt mit quenchenden Analyten über die Gasphase in verschiedenen Konzentrationen von Wasser, Methanol, Ethanol und Isopropanol in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Alle Modellsysteme wurden gegen verschiedene Luftfeuchten gemessen. Für **1**, **4** und **5** wurde zusätzlich der Einfluss von gasförmigen Alkoholen untersucht und die Systeme **1**, **2** und **4** wurden zusätzlich in verschiedene Polymere eingebettet. Die gewonnenen Daten wurden mittels eines mathematischen Modells ausgewertet, um die den quenchenden Prozessen zugrunde liegenden Vorgänge kinetisch zu beschreiben.

Zu Beginn der Arbeit wurde ein Spektrometereinsatz konstruiert, der die Erfassung der Veränderung der Lumineszenz unter standardisierten Bedingungen ermöglicht. So konnten Fehlerquellen, die auf der Varianz der verschiedenen Umgebungsparameter basieren (wie z. B. Temperatur, Druck und Oberfläche der Probe), ausgeschlossen werden und der Lumineszenzverlust ausschließlich der konstanten Konzentration des jeweiligen Analyten zugeschrieben werden.

Für alle mit den Bulksubstanzen (**1 - 5**) durchgeführten Experimente mit dem Analyten Wasser konnte ein „turn-off“-Effekt beobachtet werden (Abb. 4.1), dessen Stärke sich von Modellsystem zu Modellsystem unterschied, jedoch immer stärker ausgeprägt war, je höher die relative Luftfeuchte war. Zur mathematischen Betrachtung wurde jeweils das Intensitätsmaximum genutzt und dessen Veränderung gegen die Zeit aufgetragen. Der sich daraus ergebende Verlauf kann in allen Fällen mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden, aus

der die konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten berechnet werden konnten. Daraus ließen sich anschließend die Halbwertszeiten, visuellen Sensorikschwellen, Schwellenwerte der Sensorik und Reaktionskonstanten ermitteln.

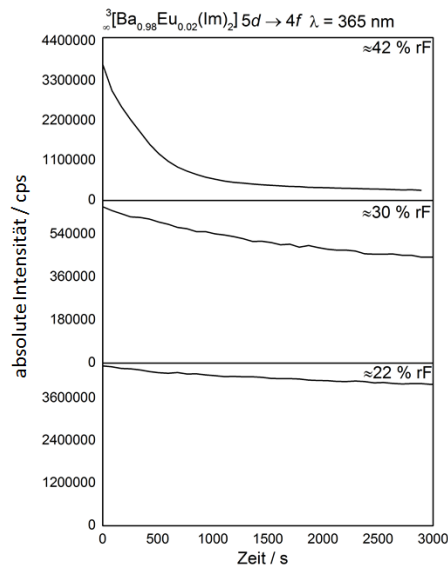


Abb. 4.1: Abnahme der Lumineszenzintensität des Maximums der  $5d-4f$ -Übergänge ( $\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$ ) von **1** über die Zeit bei verschiedenen relativen Feuchten.

Die relevanten Eigenschaften der genutzten Modellsysteme sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Jedes der Systeme besitzt mindestens einen Schwellenwert. Dieser spiegelt eine definierte relative Luftfeuchte (bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wieder, ab diesem Wert setzt der Verlust der Lumineszenz mit einer bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit ein. Unterhalb dieser Schwelle kommt es zu keiner erkennbaren Degradation. Die Systeme **1**, **4** und **5** besitzen zwei Schwellenwerte, zwischen denen es zu einem langsamen Verlust der Lumineszenz kommt. Wird der zweite Schwellenwert überschritten, führt dies zu einem weitaus schnelleren Verlust der Lumineszenz (z. B. Faktor 27.3 für **4**). Sämtliche Verbindungen zersetzen sich im Verlauf der Hydrolyse in Hydroxide bzw. Hydrate der Metallionen und die organischen Linker.

Werden die konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten der Systeme **1** - **5** gegen die Konzentration aufgetragen (Abb. 4.2), kann gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der maßgebliche Faktor ist, der die Hydrolyseeigenschaften bestimmt. So zeigen die isostrukturellen Verbindungen **4** und **5** eine ähnliche Hydrolyseanfälligkeit, die nur an den Rändern des Messbereichs divergiert (besonders niedrige oder besonders hohe relative Feuchten). Die verwandten, jedoch mit unterschiedlichen Mengen  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierten

Systeme **1** und **2** unterscheiden sich stark in Bezug auf die Hydrolyseempfindlichkeit. Modellsystem **2** zeigt eine mehr als doppelt so schnelle Hydrolyse im Vergleich zu **1**, was auf den fünfmal höheren  $\text{Eu}^{2+}$ -Anteil zurückzuführen sein dürfte. Dass die beiden mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten MOFs im Rahmen dieser Arbeit, bei hohen relativen Luftfeuchten, sowohl das stabilste System **1** als auch das instabilste **2** in Bezug auf die Hydrolyseanfälligkeit darstellen, zeigt die breite Varianz der sensorischen Eigenschaften von MOFs und wie diese durch kleine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung an eine mögliche Applikation angepasst werden kann. Somit ist es mittels einer geschickten Kombination von organischen Linkern, Metallionen bzw. Metallprecursoren und/oder Dotierungsgrad möglich, für jede Anwendung einen passenden Sensor zu designen.

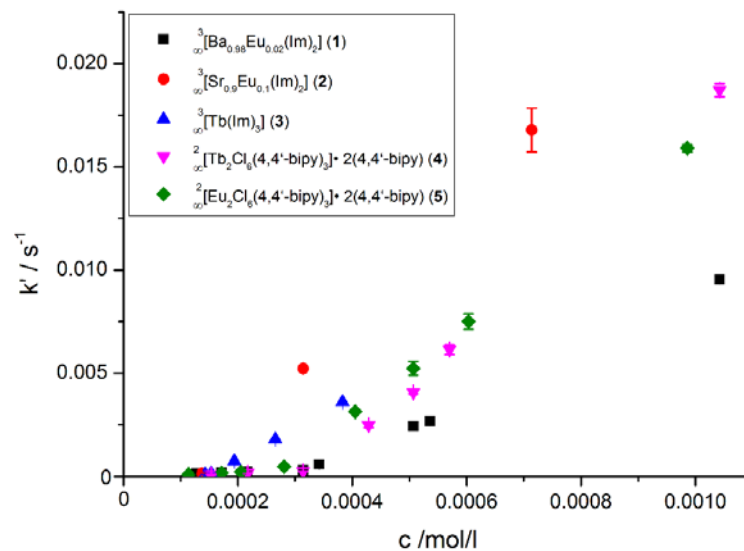


Abb. 4.2: Empirisch bestimmte konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten  $k'$  (inkl. mathematisch bestimmter Abweichung) von **1** - **5** in Abhängigkeit der Wasserkonzentration ( $c$ ) in der Atmosphäre.

Tab. 4.1: Auflistung der Sensorikschwellen der Bulksubstanzen **1**–**5** und der zugehörigen Reaktionskonstanten ( $k$ ). Wird die erste Sensorikschwelle überschritten, kommt es zu einem detektierbaren Verlust der Lumineszenzeigenschaft, wird die zweite Sensorikschwelle überschritten, nimmt die Geschwindigkeit des Lumineszenzverlustes stark zu.

| MOF (Bulk) | Erste Sensorikschwelle (rF/%) | Zweite Sensorikschwelle (rF/%) | Reaktionskonstante erste Sensorikschwelle (k/mol/l*s) | Reaktionskonstante zweite Sensorikschwelle (k/mol/l*s) |
|------------|-------------------------------|--------------------------------|---|--|
| <b>1</b>   | 0 - 2*                        | 23.5                           | $0.9 \pm 0.1$   | $12.8 \pm 0.4$   |
| <b>2</b>   | 2                             | -                              | $28.7 \pm 0.1$  | -  |
| <b>3</b>   | 9.5                           | -                              | $14.5 \pm 0.6$  | -  |
| <b>4</b>   | 4                             | 25                             | $1.0 \pm 0.1$   | $25.9 \pm 0.9$   |
| <b>5</b>   | 2.5                           | 16.5                           | $1.2 \pm 0.1$   | $21.8 \pm 0.2$   |

\*Aufgrund der Genauigkeit des Hygrometers ( $\pm 2\%$ ) ist eine genaue Benennung der relativen Feuchten im Bereich von 0 - 2 % nicht aussagekräftig, weswegen Werte in diesem Bereich mittels Intervall beschrieben werden.

Ein Schlüssel zu einer möglichen weiteren Anwendung der genutzten MOFs als Sensoren liegt in der Prozessierung. Unprozessierte Bulkschüttungen sind im Rahmen der alltäglichen Anwendung als Sensoren aufgrund der komplizierten Handhabung, die aus der Gefahr des Verlusts durch Abtragung oder Verschütten folgt, ungeeignet, weswegen im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Sensoreigenschaften von MOF-haltigen *mixed-matrix membranes* (MMMs) untersucht wurden. Hierfür wurden die Systeme **1** und **4** mittels Dropcoating in die Polymere Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylpenten (TPX) eingebracht. Zusätzlich wurden die von der Arbeitsgruppe Janiak (Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf) dargestellten **1**- und **2**-haltigen Polysulfon-Membranen (PSF, siehe Anhang 1 - 6) untersucht. Nachdem der Erhalt der Identität der MOFs analytisch bestätigt wurde, wurden diese Proben derselben Prozedur wie die Bulksubstanz unterworfen. Die kinetische Betrachtung, basierend auf der mathematischen Beschreibung der auftretenden, exponentiell verlaufenden Intensitätsverluste, muss für die prozessierten Proben jedoch teilweise um einen zweiten exponentiellen Term erweitert werden, um den stattfindenden Diffusionsprozess der Wassermoleküle durch das jeweilige Polymer gerecht zu werden. Dies ist nur nötig, wenn sich die Prozesse der Hydrolyse und Diffusion strikt auf der Zeitskala trennen lassen. Durch das Vorhandensein zweier exponentieller Terme, lassen sich zwei Reaktionskonstanten bestimmen. Eine konzentrationsabhängige Reaktionskonstante, die die Hydrolyse der MOF-Partikel beschreibt, und eine konzentrationsunabhängige Reaktionskonstante, die die Diffusion durch das jeweilige Polymer beschreibt. Die Einbettung der MOF-Partikel führt für alle gemessenen Verbindungen zu einer vom Polymer abhängigen Erhöhung der Stabilität der MOF-Partikel. So zeigt z. B. **1@PVC** eine um den Faktor 14.5 erhöhte Stabilität im Vergleich zur korrespondierenden Bulksubstanz (Abb. 4.3).

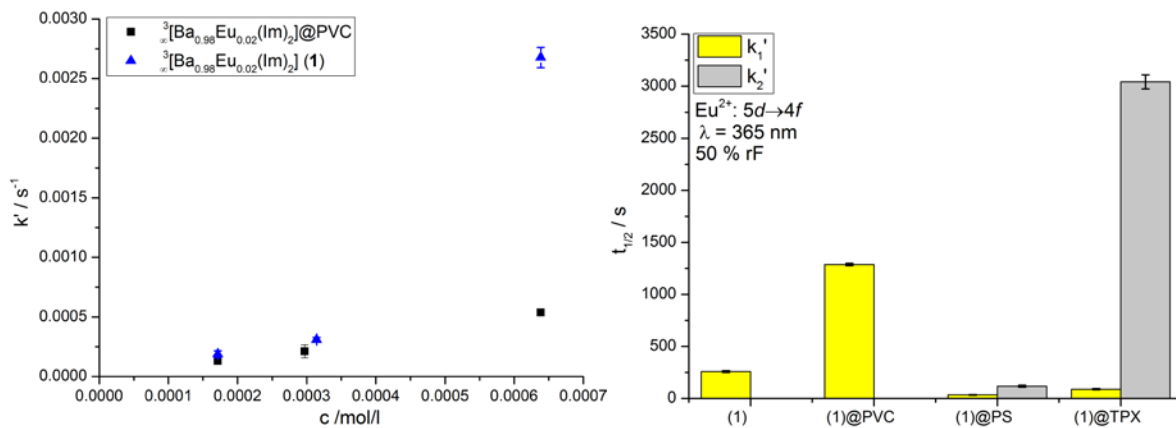


Abb. 4.3: Konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten ( $k'$ ) von **1** und **1@PVC** in Abhängigkeit der Wasserkonzentration ( $c$ ) in der Atmosphäre (links) und über  $k_1'$  und  $k_2'$  berechnete Halbwertszeiten der Bulksubstanz und der MMMs.

Somit kann die Darstellung von sensorisch aktiven MMMs sowie die kinetische Beschreibung des Verhaltens als Erfolg bezeichnet werden. Die Wahl des Polymers ist ein weiteres Kriterium, welches zum anwendungsbezogenen Design herangezogen werden kann, um den Sensor perfekt auf die Anforderungen der Applikation zuzuschneiden. Die relevanten Parameter für die MMMs wurden wie für die Bulksubstanzen ermittelt und in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2: Auflistung der Sensorikschwellen der MMMs und der zugehörigen Reaktionskonstanten. Wird die Sensorikschwelle überschritten, kommt es zu einem detektierbaren Verlust der Lumineszenzeigenschaft.

| MMMs         | Sensorikschwelle (rF/%) | Reaktionskonstanten ( $k/\text{mol/l*s}$ ) |
|--------------|-------------------------|--|
| <b>1@PSF</b> | 0 - 2*                  | $37.49 \pm 0$                              |
| <b>2@PSF</b> | 0 - 2*                  | $1.28 \pm 0.14$                            |
| <b>4@PVC</b> | 0                       | $0.38 \pm 0.03$                            |
| <b>4@TPX</b> | 0 - 2*                  | $1.57 \pm 0.08$                            |
| <b>4@PS</b>  | 0 - 2*                  | $19.51 \pm 1.55$                           |
| <b>1@PVC</b> | 0 - 2*                  | $0.88 \pm 0.02$                            |
| <b>1@PS</b>  | 0 - 2*                  | $2.05 \pm 0$                               |
| <b>1@TPX</b> | 0 - 2*                  | $6.07 \pm 1.61$                            |

\*Aufgrund der Genauigkeit des Hygrometers ( $\pm 2\%$ ) ist eine genaue Benennung der relativen Feuchten im Bereich von 0 – 2 % nicht aussagekräftig, weswegen Werte in diesem Bereich mittels Intervall beschrieben werden.

Neben Wasser als zu erfassendem Analyt wurde die Sensoreigenschaft der Bulksubstanz der Systeme **1**, **4** und **5** auch für die Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol bei konstanter Temperatur bzw. konstanter Konzentration bestimmt. Bei Kontakt mit den Alkoholen kommt es bei den getesteten Systemen zu einem „turn-off“-Effekt. Werden die Reaktionsraten und Halbwertszeiten der Experimente verglichen, können für **1** und **4** generell zwei Trends



herausgearbeitet werden. Die Reaktionsratenkonstanten der Sensorikexperimente steigen wie erwartet für die jeweiligen Alkohole mit steigender Temperatur an. Bei isothermen Bedingungen sinken die Reaktionsratenkonstanten, wenn die aliphatischen Reste länger werden oder beginnen sich zu verzweigen (k-Werte nehmen für die getesteten Analyten wie folgt ab: MeOH > EtOH > *i*-PrOH).

Bei **5** kommt es im Vergleich **1** und **4** zu einer deutlichen Abweichung vom beobachteten Verlauf. Neben dem erwarteten Abfall der Lumineszenzintensität kommt es zu einer starken Veränderung des Emissionsprofils bei Kontakt mit den verschiedenen Alkoholen (Abb. 4.4), wobei die Geschwindigkeit der Veränderung sowie die Veränderung selbst von den jeweiligen Alkoholen abhängig sind.

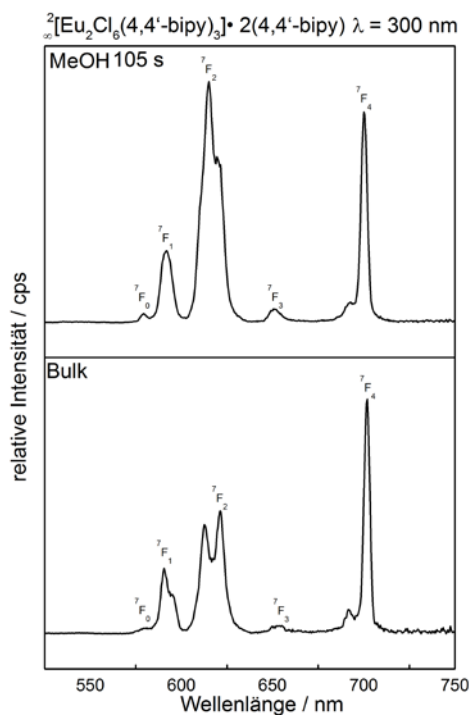


Abb. 4.4: Vergleich des Emissionsprofils der Bulksubstanz **5** (unten) mit dem veränderten Emissionsprofil von **5** nach Kontakt mit gasförmigem Methanol über 105 s (oben) bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es möglich war, den Hydrolyseprozess der genutzten Modellsysteme kinetisch und chemisch zu beschreiben und so relevante Parameter (Schwellenwerte, Halbwertszeiten, Reaktionskinetik und Abbauprodukte) zu bestimmen und zu vergleichen. Die erarbeiteten Daten belegen, dass die einzelnen MOF-Systeme im Bereich der Feuchtesensorik einsetzbar sind, da jedes System ein spezifisches Sensorikverhalten zeigt, das aus intrinsischen Eigenschaften, wie der Wahl des Koordinationszentrums, des

organischen Linkers, eventueller Porosität sowie den Umweltbedingungen (Temperatur, Druck und relativer Luftfeuchte) gespeist wird. Der Einsatz von lanthanidhaltigen Spezies im Bereich der Feuchtesensorik ist literaturbekannt<sup>[204,205,229-231]</sup>, wobei der Fokus hierbei häufig auf Ln-haltigen Komplexen und der reversiblen Erfassung von Feuchte im flüssigen oder gasförmigen Medium liegt<sup>[232,233]</sup>. Eine umfassende, systematische, kinetische Beschreibung der irreversiblen Hydrolyseeigenschaften von Ln-MOFs wie sie in dieser Arbeit präsentiert wird, wird nicht geboten. Neben dieser vertieften Auseinandersetzung mit der Materie ist auch die Ausrichtung hin zu einem irreversiblen „*on-the-fly*“- Sensor für Lagerung und Transport ein Novum, da eine simple Anwendung der Feuchtesensoren häufig relevant und wünschenswert für eine alltägliche Applikation ist, bei der eine Veränderung mit dem bloßen Auge erfasst werden soll.

Ebenso war es möglich, MOF-Partikel in Polymere einzubetten und somit lumineszierende MMMs zu erzeugen. Diese stellen nach aktuellem Stand der Forschung zum Zeitpunkt der Publikation die ersten lumineszierenden lanthanidhaltigen MMMs dar<sup>[132]</sup>. Somit ist auch deren Beschreibung als Feuchtesensoren<sup>[234]</sup> ein Novum, welches bisweilen nicht in der Literatur beschrieben wurde. Dass die Darstellung und Optimierung solcher lumineszierenden lanthanidhaltigen MMMs jedoch ein interessantes und zukunftssträchtiges Forschungsgebiet ist, wird durch Zunahme der Publikationen zum Thema MMMs deutlich. So wurde erst vor Kurzem die Einbettung lanthanidhaltiger Komplexe in Polymethylmethacrylat (PMMA) beschrieben<sup>[235]</sup>. Die in dieser Arbeit vorgestellten MMMs zeigen, wie die Bulksubstanzen, ebenfalls ein spezifisches Hydrolyseverhalten, welches durch die Wahl des Polymers definiert wird. Diese Prozessierung führt zu einer vereinfachten Handhabung. Die erhaltenen Ergebnisse stoßen das Tor zum anwendungsbezogenen Design für lanthanidhaltige MOF-Sensoren auf.

Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass neben der Erfassung von Feuchte auch die qualitative, quantitative und einfache Erfassung von Alkoholen möglich ist und für die Bulksubstanzen auch gezeigt wurde. Die bisher in der Literatur beschriebenen Einsätze lumineszierender Ln-MOFs als Sensoren für Alkohole beschränken sich, wie bei der Erfassung von Feuchte, häufig auf die Detektion in der flüssigen Phase<sup>[81]</sup>, sind reversibel, da inerte Lanthanidspezies wie wasserhaltige MOFs bzw. Komplexe genutzt werden<sup>[236,237]</sup> oder sind für die Erfassung von Aminoalkoholen in biologischen Systemen ausgelegt, wobei hierfür nur teilweise die

Lumineszenzeigenschaften der Lanthanide genutzt werden<sup>[238,239]</sup>. Alle diese Punkte sprechen gegen den Einsatz solcher Sensoren für „*on-the-fly*“ - Messungen, bei denen die sensorische Erfassung leicht, schnell und irreversibel ausgelesen werden soll, und für den Einsatz der in dieser Arbeit genutzten LnMOFs als lumineszierende Sensoren für die schnelle Erfassung von Alkoholen. Da es neben dem Verlust der Lumineszenz auch zu einer analytenspezifischen Veränderung der Struktur der MOFs kommt, welche in den Emissionsprofilen zu beobachten ist, ist es auch möglich den jeweiligen Analyten nach Verlust der Lumineszenz analytisch zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, dass die genutzten MOF-Systeme zusätzlich für die Sensorik von organischen Lösungsmitteln geeignet sind.

Für weitere Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Sensorik von MMMs und LnMOFs wäre es interessant, weitere MMMs für noch nicht prozessierte Systeme zu generieren, besonders **5** bietet sich hierbei als Vergleichssystem für **4** an, und diese auf ihre Sensorikeigenschaften hin zu untersuchen, sowie den Einfluss der Änderung des Dotierungsgrads in Bezug auf die Feuchtesensorik für **1** oder **2** zu ermitteln. Ebenfalls bietet sich die Untersuchung des Einflusses weiterer häufig in industriellen Prozessen vorkommender Analyten wie stickstoffhaltige Lösungsmittel (z. B. Pyridin) oder Gase (O<sub>2</sub>, CO etc.) auf die Lumineszenz an.

## 4.2 Bestimmung der Hydrolyseeigenschaften von (1 - 5)

Für die Verwendung von MOFs oder CPs als quantitative Sensoren, ist es unabdingbar, eine Reihe von spezifischen Parametern quantitativ zu erfassen. Der reine Verlust der Lumineszenzeigenschaft hat keine Aussagekraft, wenn es nicht möglich ist, die relevanten Einflussfaktoren davon abzuleiten. Der wichtigste Faktor, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Sensorikexperimente, ist die Konzentration des quencheden Analyten. Reaktionsgeschwindigkeiten, Halbwertszeiten und mögliche Schwellenwerte hängen direkt von der Konzentration des jeweiligen Analyten ab, weshalb es zwingend notwendig ist, diese möglichst genau zu erfassen, um eine unbekannte Konzentration eines Analyten möglichst quantitativ zu bestimmen. Der Fokus der durchgeführten Messungen liegt auf der Sensorik von Wasser in Form der relativen Luftfeuchte (Menge von gasförmigem Wasser in der Atmosphäre).

Der Wassergehalt in der Atmosphäre wird im Allgemeinen als relative Luftfeuchtigkeit in Prozent angegeben und beschreibt das Massenverhältnis von dem in der Luft vorhandenen

Wasser zu der maximal möglichen Menge bei vorhandener Temperatur und Druck. Sinkt die Temperatur, sinkt bei gleichbleibender relativer Luftfeuchte und gleichbleibendem Druck die aufgenommene Wassermenge. Steigt die Temperatur, steigt auch die Menge an Wasser in der Luft an (Abb.4.5).

|               | Temperatur (°C) | Relative Luftfeuchte (%) | Konzentration (mol/l) |
|---------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|
| Nimmt zu<br>↓ | 10              | 35                       | $1.83 \cdot 10^{-4}$  |
|               | 15              | 35                       | $2.50 \cdot 10^{-4}$  |
|               | 20              | 35                       | $3.36 \cdot 10^{-4}$  |
|               | 25              | 35                       | $4.47 \cdot 10^{-4}$  |
|               | 30              | 35                       | $5.89 \cdot 10^{-4}$  |
|               | 35              | 35                       | $7.69 \cdot 10^{-4}$  |
|               |                 |                          | ↑<br>Nimmt ab         |

Abb. 4.5: Veränderung der absoluten Wasserkonzentration bei gleichbleibender relativen Feuchte und schwankender Temperatur.

Im Verlauf dieses Kapitels wird die Entwicklung eines Messaufbaus für die quantitative, reproduzierbare und systematische Erfassung der Hydrolyseeigenschaften der Verbindungen **1 - 5** vorgestellt, der an die spezifischen Anforderungen der verschiedenen relevanten Parameter angepasst wurde. Im Weiteren werden grundlegende Konzepte zu dessen Aufbau, Konzept und Funktionsweise erläutert.

#### 4.2.1 Aufbau der Messkammer und der Probenträger

Neben der Notwendigkeit, sowohl die Temperatur als auch die relative Luftfeuchtigkeit während der Messungen genau zu erfassen, gibt es eine Reihe weiterer Einflussfaktoren, die die Ergebnisse verfälschen können und die Reproduzierbarkeit der Experimente beeinträchtigen. Im Folgenden sind die relevanten Einflussfaktoren und deren Standardisierung aufgelistet:

- **Definierte Luftfeuchte:** Eine über Stunden konstante relative Luftfeuchte schnell einzustellen, ist ein essentieller Bestandteil des Experiments, vor allem, da im Verlauf des sensorischen Prozesses Wassermoleküle mit den MOF-Partikeln reagieren und somit aus der Atmosphäre entfernt werden. Die Lösung für das Problem ist der Einsatz von bei 25 °C gesättigten Salzlösungen. Jede dieser Lösungen stellt in einem geschlossenen System eine spezifische, konstante Luftfeuchtigkeit ein<sup>[131]</sup>. Die relative

Luftfeuchte wurde mittels eines Hygrometers überwacht. Für eine möglichst genaue Abbildung der Realität wurde die Luftfeuchte möglichst nah an der Probe gemessen.

- **Trocknungseffekte:** Der Hydrolyseprozess kann auf zwei Weisen enden: die vollständige Hydrolyse des MOFs oder die Trocknung der Atmosphäre durch den Sensor. Um die Verfälschung durch Trocknungsprozesse zu vermeiden, enthält die Probenkammer ein Reservoir mit einem Überschuss (ca. 80 ml) der jeweiligen kalt gesättigten Salzlösung (Sättigung bei Raumtemperatur). Abreagierte Wassermoleküle werden so über das Gleichgewicht des Dampfdrucks „ersetzt“.
- **Konstante Temperatur:** Wie in Tabelle von Abbildung 4.5 beschrieben, beeinflusst die Temperatur in der Messkammer die Konzentration des Wassers in der Atmosphäre, selbst bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit. Darüber hinaus wird auch der Gleichgewichtswert der genutzten Salzlösungen durch Temperaturschwankungen beeinflusst. Um die Temperatur konstant zu halten, wurde die Probenkammer in einer temperaturisolierten Box platziert und die Temperatur nah an der zu messenden Probe mittels eines Temperaturfühlers überwacht.
- **Konstanter Druck:** Die Probenkammer wurde im Rahmen des Versuchsaufbaus unter einem konstantem Druck von einer Atmosphäre befüllt.
- **Partikelgröße:** Synthesebedingt schwanken die Partikelgrößen der genutzten Systeme stark. Diese Inhomogenität der Proben beeinflusst die Größe der Oberfläche, die für die Interaktion und Reaktion des Analyten mit dem Sensor zu Verfügung steht, und kann so das Ergebnis verfälschen. Zwecks Anpassung der Partikelgröße wurden die Proben unter Nutzung eines standardisierten Parametersatzes in einer Kugelmühle gemahlen.
- **Grenzflächenreaktion:** Um den Verlauf der Hydrolyse realitätsgetreu beschreiben zu können, muss die Messung der Veränderung der Lumineszenzen an derselben Grenzfläche wie die Hydrolysereaktion geschehen. Hierfür wurde ein Probenträger entwickelt, der aus einer an einer Seite schräg eingeschnittenen Röhre besteht. Durch die konkave Form kann die Probe mit einer großen und leicht zugänglichen Oberfläche präpariert werden, sowohl für die Lumineszenzmessung als auch für die Hydrolyse.
- **Lumineszenzmessung:** Um systematische Fehler und Schwankungen in der Lumineszenzintensität zu vermeiden, wurden sowohl die außerhalb des Spektrometers positionierte Probenkammer als auch der zur Verbindung genutzte

Lichtleiter vor jeder Messung fixiert. Der Großteil des Lichtleiters wurde dauerhaft fixiert, nur das ca. 30 cm lange Endstück blieb zum Zweck der Feinjustierung beweglich. In das Glas der äußeren Wand der Messkammer wurde eine Vertiefung mit planem Boden eingelassen. Diese Vertiefung dient der Verkürzung des Abstands zwischen Lichtleiter und Probe und somit zu einer Erhöhung der Lumineszenzintensität bei gleichzeitiger Reduktion von Streulichteffekten.

Um allen genannten Anforderungen gerecht zu werden, wurde ein spezieller Messaufbau entwickelt, welcher in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt ist.

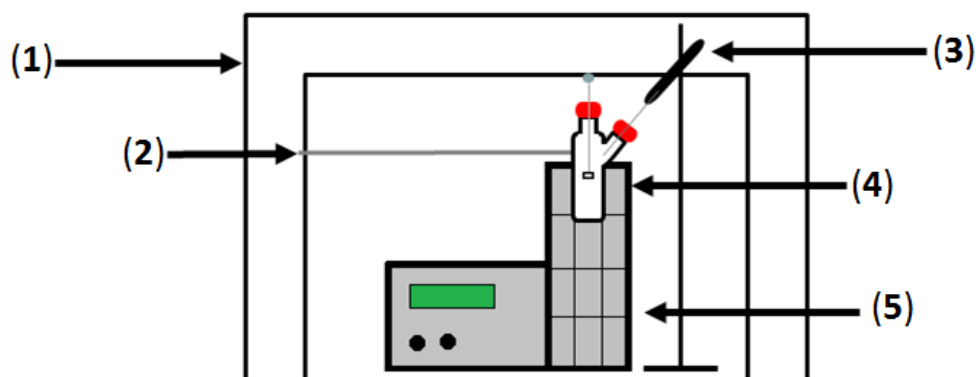


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Messaufbaus: (1) Lichtundurchlässige Probenkammer, (2) Glasfaserkabel, das mit dem Spektrometer verbunden ist, (3) Feuchte- und Temperatursensor, (4) gläserne Probenkammer und (5) Glasofen zur Temperaturregelung.

Die gläserne Probenkammer besteht aus zwei ineinander angebrachten Glasröhren, wobei die innere Röhre, in der der Probenträger eingebracht werden kann, nur über die Atmosphäre mit dem Reservoir in der äußeren Röhre interagieren kann. Die innere Röhre samt Probenträger kann unter Schutzgas befüllt und verschlossen werden, um eine Hydrolyse während der Einstellung des Gleichgewichts zu verhindern (Abb. 4.7). Ist der gewünschte Wert der relativen Luftfeuchtigkeit erreicht, kann der Probenträger, ohne die hermetisch abgeschlossene Messkammer noch einmal öffnen zu müssen, von außen in Position gebracht werden. Zusätzlich zu den Messungen der Bulksubstanzschüttungen wurde ein Probeträger für MMMs konstruiert, welcher auf denselben Grundprinzipien basiert, wie der der Bulkmessungen. Der

einzigem Unterschied zwischen den beiden Messaufbauten war, dass der Probenhalter für die MMMs aus einer Metallklammer besteht, die die zu messenden Proben hält.

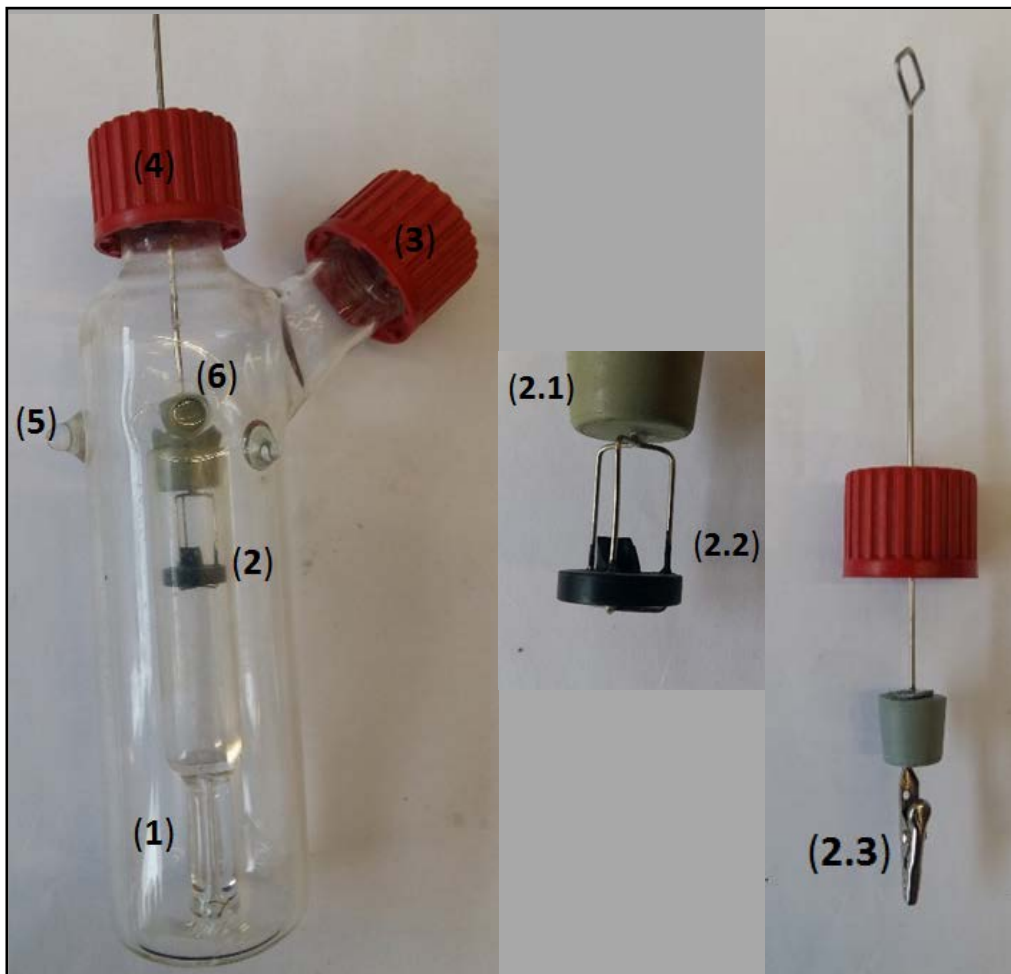


Abb. 4.7: Gläserne Messkammer (links), Einsatz für Bulkmessungen (mittig), Einsatz für MMMs (rechts), bestehend aus (1) Reservoir für gesättigte Salzlösungen, (2) Probenhalter für Bulkmessungen, (2.1) Gummistopfen zum Schutz vor vorzeitiger Hydrolyse, (2.2) schräg angebrachter Probenhalter zur Vergrößerung der Grenzfläche, (2.3) Klammer zur Messung von MMMs, (3) Anschluss für Feuchte und Temperatursensor, (4) Metallstab zur Exposition der Probe von außen, (5) Glasstützen zur Halterung im Ofen, (6) Glasvertiefung zur Fixierung des Lichtleiters.

Zur Erfassung der Hydrolysegeschwindigkeit wurde die Abnahme der Lumineszenzintensität der Bulksubstanzen bei bis zu acht verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten bei 25 °C bestimmt. Hierfür wurde ein „Netz“ aus relativen Luftfeuchten aufgebaut, mit 10 % rF als geringste gemessene relative Feuchte und 73 % als höchste gemessene relative Feuchte. Die Löslichkeit, Bezugsquelle und Reinheit der zur Einstellung der Gleichgewichte genutzten Salze sind in Tabelle 4.3. angegeben.

Tab. 4.3: Genutzte Chemikalien zum Einstellen der definierten, relativen Luftfeuchten.

| Salz                              | Relative Feuchte (%) | Löslichkeit (g/l) bei 20 °C* | Löslichkeit (mol/l) bei 20 °C | Hersteller        | Reinheit (%) |
|-----------------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------|
| ZnBr <sub>2</sub>                 | ≈ 10                 | 4470                         | 19.9                          | Riedel-de Häen    | >98          |
| LiCl                              | ≈ 12                 | 832                          | 19.6                          | Grüssing          | 99           |
| CaBr <sub>2</sub>                 | ≈ 17                 | 1420                         | 7.1                           | Sigma Aldrich     | 98           |
| K(CH <sub>3</sub> COO)            | ≈ 22                 | 2560                         | 26.1                          | Grüssing          | 99           |
| KF                                | ≈ 30                 | 485                          | 8.4                           | Grüssing          | 99           |
| K <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) | ≈ 42                 | 1120                         | 8.1                           | Fisher Scientific | 99.94        |
| Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | ≈ 50                 | 420                          | 2.8                           | Fluka             | >99          |
| NaCl                              | ≈ 73                 | 358                          | 6.1                           | KB                | 99.5         |

\*Alle Löslichkeiten wurden der GESTIS-Stoffdatenbank entnommen (Stand 26.09.2017).

Die Auswahl der Salze geschah anhand verschiedener Gesichtspunkte. Der Erste und Wichtigste ist die sinnvolle, prozentuale Lage der jeweiligen relativen Luftfeuchten. Die Anzahl der Messpunkte nimmt zu höheren relativen Luftfeuchten ab. So werden ab 42 % relativer Feuchte (rF) bis zum Maximum von 73 % rF nur drei Messwerte erfasst, während unterhalb von 30 % rF fünf Messwerte erfasst werden. Diese Aufteilung folgt der Annahme bzw. der Beobachtung, dass die Bulksubstanzen im Bereich bis 30 % rF ein eindeutiges Hydrolyseverhalten zeigen, welches sich zu höheren relativen Feuchten beschleunigt. Zur exakten Erfassung von möglichen Schwellenwerten ist demnach die genaue Aufschlüsselung gerade bei niedrigen relativen Feuchten nötig. Weitere Faktoren, die die Wahl der Salze beeinflussen, sind die Verfügbarkeit und der Preis, sowie die Vermeidung einer Gefährdung. Von den acht gewählten Salzen ist einzig Kaliumfluorid als giftig eingestuft.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden auch die Sensoreigenschaften verschiedener MOFs gegenüber Alkoholen getestet, deren Bezugsquellen und Reinheit in Tabelle 4.4 angegeben werden.

Tab. 4.4: Für die Sensorikexperimente genutzte Alkohole.

| Alkohol     | Hersteller | Reinheit (%) |
|-------------|------------|--------------|
| Methanol    | VWR        | ≥99.5        |
| Ethanol     | Honeywell  | 99.8         |
| Isopropanol | VWR        | 99.95        |



Zur Überwachung der relativen Luftfeuchten und der Temperatur wurde ein Hygrometer der Firma Testo (Testo 645) mit integriertem Temperaturfühler genutzt (Abb. 4.8). Das Gerät erfasst einen Messbereich von 0 – 100 % rF über einen Temperaturbereich von -20 °C bis +70 °C, bei einer Genauigkeit von  $\pm 2$  % rF und  $\pm 2$  °C. Der Sensor wurde mittels einer GL 25-Verschlusskappe aus Polytetrafluorethylen (PTFE) in Position gebracht. Hierfür wurde der Sensor durch eine Bohrung in der Kappe geschoben und diese mittels einer Quetschdichtung hermetisch verschlossen.

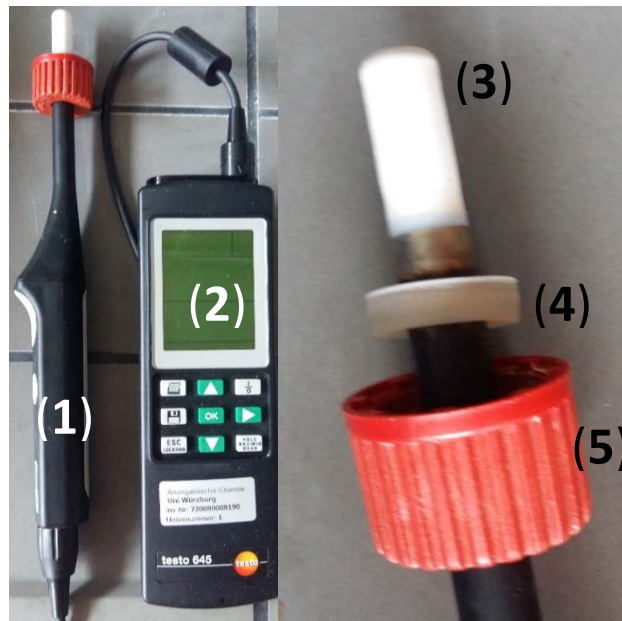


Abb. 4.8: (1) Kombiniertes Temperatur- und Feuchtefühler sowie (2) Hygrometer (links). Mit Kunststoffmantel geschützte (3) Sensoreinheit, (4) Quetschdichtung und (5) angepasster Schraubverschluss aus PTFE (rechts).

Es war aufgrund der Abmessung nicht möglich, die Kombination aus Messzelle und Hygrometer in der Messkammer des Photolumineszenzspektrometers zu positionieren. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem der Messaufbau in einer lichtundurchlässigen Box positioniert wurde und dieser durch einen Lichtleiter mit dem Spektrometer verbunden wurde. Die Messzelle wurde in einem Glasofen (Modell B-585, Büchi Labortechnik AG, Schweiz) positioniert, um eventuelle Temperaturschwankungen auszugleichen. Nach Beginn der Messung wurde alle 60 s ein Emissionsspektrum gemessen. Aufgrund der variierenden Wellenlängenbereiche, die für die einzelnen MOF-Emissionsspektren gemessen werden, kommt es bei gleichbleibendem Zeitinkrement zu Varianzen auf der Zeitskala. Die genaue Aufschlüsselung der Zeitskalen findet sich in den Unterkapiteln der jeweiligen Sensorikexperimente.

#### 4.2.2 Präparation der Sensorikproben

Die Verbindungen **1 - 5** wurden nach der Synthese via Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) erfolgreich auf Phasenreinheit überprüft. Um die Homogenität der eingesetzten Proben zu gewährleisten, wurden die Partikelgrößen der MOFs **1 - 2** und **4 - 5** mittels Kugelmühle angepasst (15 Hz, 150 s, 5 Kugeln mit  $\varnothing$  3 mm). Anschließend wurden mittels Fraunhofer-Beugung die Partikelgrößen bestimmt (Tab. 4.9). Für jedes MOF wurde das Maximum der Volumengrößenverteilung in der Tabelle angegeben (weitere Ergebnisse befinden sich im Anhang). Hierbei bildet **3** einen Sonderfall: Da die Substanz beim Mahlen vollkommen amorphisiert wird, wurde die Verbindung ungemahlen vermessen.

Der Probenträger wurde unter Schutzgasatmosphäre innerhalb des Handschuhkastens mit einer definierten Menge Bulksubstanz gefüllt (Tab. 4.5) und in die hermetisch abgeschlossene innere Röhre der Messkammer eingebracht. Anschließend wurde der Probenträger aus dem Handschuhkasten ausgeschleust. Das Reservoir der Messkammer wurde mit der gewünschten Salzlösung befüllt und in den Spektrometeraufbau eingebracht. Nachdem sich die gewünschte relative Feuchte eingestellt hatte, konnte die Messung gestartet werden.

Tab. 4.5: Pro Sensorikmessung eingesetzte Menge an Bulksubstanz und deren Partikelgrößen.

| Substanz   | Molare Masse (g/mol) | Ansatzgröße (mmol & mg)    | Partikelgröße ( $\mu\text{m}$ ) |
|--|----------------------|----------------------------|---------------------------------|
| $^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ( <b>1</b> )                        | 271.75               | 0.026 / 7.0                | 52.3                            |
| $^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$ ( <b>2</b> )                        | 228.22               | 0.031 / 7.0                | 13.08                           |
| $^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ ( <b>3</b> )   | 360.14               | 0.019 / 7.0                | 31.1                            |
| $^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ ( <b>4</b> ) | 1311.50              | $5.54 \cdot 10^{-3}$ / 7.0 | 12.00                           |
| $^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ ( <b>5</b> ) | 1297.58              | $5.39 \cdot 10^{-3}$ / 7.0 | 18.5                            |

Neben den reinen Bulksubstanzen wurden auch verschiedene MOF-haltige MMMs vermessen. Die Systeme **1** und **4** wurden hierfür in je drei verschiedene Polymere eingebettet. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylpenten (TPX). Diese wurden aufgrund ihres Lösungsverhaltens gewählt, da im Verlauf der Prozessierung aufgrund der Oxophilie der Lanthanide auf den Einsatz sauerstoffhaltiger Lösungsmittel verzichtet werden musste. Die Einbettung der Partikel soll sowohl die Hydrolysebeständigkeit der MOF-Partikel erhöhen als auch die Handhabung für sensorische Anwendungen erleichtern.

Bei der Darstellung der MMMs wurde auf die direkte Polymerisation aus den jeweiligen Monomerbausteinen verzichtet, da eine unerwünschte Reaktion mit den einzubringenden MOF-Partikeln nicht ausgeschlossen werden konnte. Stattdessen wurde auf Polymergranulat zurückgegriffen, welches in Dichlormethan (PS und PVC) bzw. in Cyclohexan (TPX) gelöst wurde. Die anschließende Darstellung der MMMs erfolgte mittels Dropcoating.

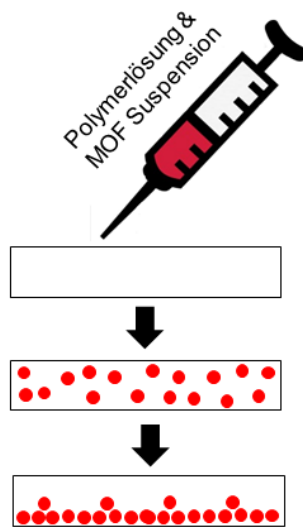


Abb. 4.9 Schematische Darstellung der Drop-Coating Problematik

Beim Dropcoating wird eine Suspension aus einer Polymerlösung und den MOF-Partikeln angefertigt und in eine Form gespritzt. Das überschüssige Lösungsmittel wird anschließend bei reduziertem Druck und/oder erhöhter Temperatur abgedampft. Das Problem bei

diesem Ansatz ist, dass im Verlauf des Trocknungsprozesses die schwereren MOF-Partikel auf den Boden der Form sinken und sich dort akkumulieren. Dies führt zu einer inhomogenen Verteilung der Partikel in der Matrix, was die anschließende Bestimmung der Hydrolyseeigenschaften negativ beeinflusst (Abb. 4.9). Wird die inhomogene Schicht dem Hydrolyseprozess unterworfen, wird dieser durch das Auftreten zweier gegenläufiger Prozesse verzerrt. Zum einen werden die an der Oberfläche befindlichen großen Partikel früher, jedoch aufgrund der kleineren Partikeloberfläche, langsamer hydrolysiert, während die schnellere Hydrolyse der kleineren Partikel durch ihre Positionierung in der Matrix und den längeren Diffusionsweg später einsetzt.

Um diese Problematik zu umgehen und um die durchschnittliche Weglänge der Wassermoleküle zu den MOF-Partikeln zu standardisieren, wurde ein dreistufiger Darstellungsprozess entwickelt. Die Darstellung der MMMs erfolgte unter Schutzgas und mit trockenen Lösungsmitteln, um die vorzeitige Hydrolyse der MOF-Partikel zu verhindern. Die einzelnen Schritte gliedern sich wie folgt.

1. 0.5 ml einer Polymerlösung wurden mittels einer Glasspritze in eine Teflonform (10 mm x 25 mm) gegeben, die auf einem Glaträger fixiert wurde. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur abgedampft, um Spannungsrisse und Defekte in den MMMs zu verhindern.

2. Nach dem Trocknen wurden 0.5 ml einer Suspension aus MOF-Partikeln in die Form gegeben. Die vorhandene MMM ist durch das genutzte Suspensionsmedium (Cyclohexan) nicht lösbar.
3. Anschließend wurden die MOF-Partikel mit einer Deckschicht aus 0.5 ml Polymerlösung versiegelt. Hierbei wurde darauf geachtet, die MOF-Partikel weder von dem Träger zu waschen noch an die Oberfläche der MMM zu spülen (Abb. 4.10).  
Genauere Angaben zur eingesetzten Menge an Polymer, MOF und Lösungsmittel finden sich im Experimentalteil (6. Synthesevorschriften).

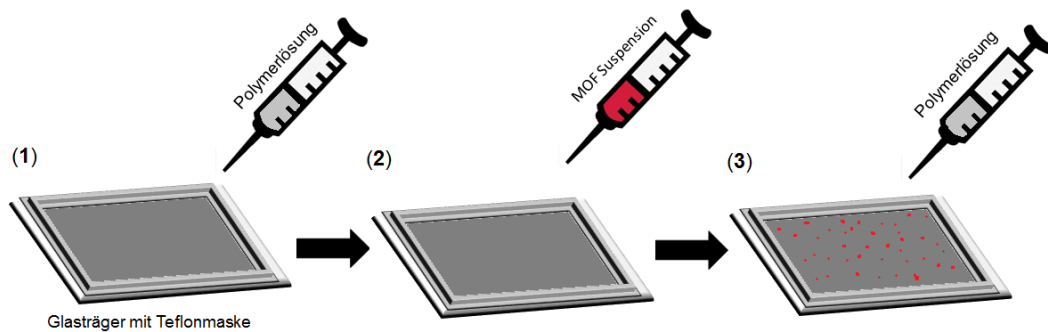


Abb. 4.10: Schematische Darstellung der mehrschichtigen MMMs via Dropcoating nach dem oben beschriebenen Prozess: **(1)** Auftragen der unteren Deckschicht, **(2)** Einbringen der MOF-Suspension, **(3)** Versiegelung der MOF-Partikel durch die obere Deckschicht.

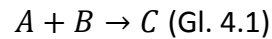
Die durchschnittliche Massenzusammensetzung der dargestellten MMMs für **1** und **4** ist in Tabelle 4.6. angegeben. Für die weiteren Sensorikexperimente wurden die MMMs in vier gleich große Stücke geschnitten.

Tab. 4.6: Zusammensetzung und Massenprozent der genutzten MMMs.

| Durchschnitt                 | <b>1@PVC</b> | <b>4@PVC</b>        | <b>1@PS</b>  | <b>4@PS</b>         | <b>1@TPX</b> | <b>4@TPX</b>        |
|------------------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|
| Deckschicht (mg)             | 10.40        | 11.72               | 36.60        | 37.10               | 20.40        | 19.87               |
| MOF (mg)                     | 3.22         | 2.75                | 17.30        | 8.03                | 2.63         | 3.57                |
| MOF (mmol)                   | 0.01         | $2.1 \cdot 10^{-3}$ | 0.06         | $6.1 \cdot 10^{-3}$ | 0.01         | $2.7 \cdot 10^{-3}$ |
| Deckschicht (mg)             | 11.47        | 11.55               | 34.37        | 33.53               | 20.03        | 18.47               |
| Gesamt (mg)                  | 25.09        | 26.02               | 88.27        | 78.66               | 43.06        | 41.91               |
| <b>Massenprozent MOF (%)</b> | <b>12.83</b> | <b>10.57</b>        | <b>19.59</b> | <b>10.21</b>        | <b>6.11</b>  | <b>8.52</b>         |

### 4.3. Mathematische Betrachtungen

Für eine akkurate und quantitative Erfassung des kinetischen Verhaltens der MOFs während des Hydrolyseprozesses ist eine mathematische Beschreibung unumgänglich. Hierbei muss zuerst die Frage nach der Reaktionsordnung geklärt werden. Die zu erwartende Reaktion lässt sich mit Gleichung 4.1 beschreiben.



Wobei A das lumineszierende MOF bzw. CP ist, B der quenchende Analyt und C das durch die Reaktion gequenchte MOF bzw. CP. Diese Reaktionsgleichung beschreibt eine Reaktion zweiter Ordnung, jedoch trifft diese Beschreibung nicht auf die durchgeführten Experimente zu, da B (der quenchende Analyt) in allen Fällen in einem solchen Überschuss eingesetzt wird, dass seine Konzentration als konstant angesehen werden kann. Dadurch wird der Prozess (obwohl es sich um eine „bimolekulare“ Reaktion handelt), mathematisch besser mit dem Prinzip einer Reaktion erster Ordnung beschrieben (Pseudoerste Ordnung)<sup>[225-226]</sup>.

Im Rahmen der erfolgten Sensorikexperimente konnte gezeigt werden, dass sich der Abfall der Lumineszenzintensität in nahezu allen Fällen mittels einer Exponentialfunktion oder einer Kombination aus zwei Exponentialfunktionen beschreiben lässt (Gleichung 4.2 und 4.3). Diese Beschreibung lässt Rückschlüsse auf die ablaufenden Prozesse zu. Wenn das Sensorikexperiment mittels Gleichung 4.2 beschrieben werden kann, wird die zugrunde liegende Kinetik von einem einzigen Desaktivierungsprozess dominiert. Gibt es mehrere Prozesse unterschiedlicher Geschwindigkeit wie z. B. schnelle Oberflächenreaktionen und langsame Diffusionsreaktionen, schließt sich für jede dieser Reaktionen ein weiterer exponentieller Term an die mathematische Beschreibung an.

$$y = A_1 * \exp(-k't) + y_0 \text{ (Gl. 4.2)}$$

$$y = A_1 * \exp(-k_1't) + A_2 * \exp(-k_2't) + y_0 \text{ (Gl. 4.3)}$$

$y_0$  = Intensität der Lumineszenz zu Beginn der Messung (cps)

$t$  = Zeit (s)

$y$  = Intensität der Lumineszenz zum Zeitpunkt  $t$  (cps)

$A_1, A_2$  = Anfangsintensität zu Beginn des entsprechend exp. Abfalls (cps)

$k', k_1', k_2'$  = Reaktionskonstanten ( $s^{-1}$ )

Basierend auf der Tatsache, dass das Argument einer Exponentialfunktion einheitenlos sein muss, folgt, dass die konzentrationsabhängige Reaktionskonstante ( $k'$ ) in der Einheit  $s^{-1}$  angegeben wird. Zur Ermittlung des jeweiligen  $k'$ -Wertes wurde aus den Parametern der Ausgleichsfunktionen der Mittelwert samt Varianz gebildet. Diese Technik wurde auch für die Ermittlung der Halbwertzeiten und der visuellen Sensorikschwellen genutzt. Hierbei handelt es sich um den Zeitpunkt, an dem nur noch 80 % der Anfangsintensität vorhanden sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass dieser Verlust vom menschlichen Auge detektiert werden kann. Zusätzlich zu der Bestimmung der Halbwertszeit über die Ausgleichsfunktion ist es möglich, diese über das Verhältnis zur Reaktionskonstante ( $k'$ ) zu berechnen (Gl. 4.4)<sup>[227]</sup>.

$$\frac{\ln(2)}{k'} = t_{1/2} \text{ (Gl. 4.4)}$$

Je besser die Ausgleichsfunktion den Hydrolyseprozess widerspiegelt, desto geringer ist die Differenz zwischen den über die Ausgleichsfunktion und die Reaktionskonstante ermittelten Werten für  $t_{1/2}$ . Die größtmögliche Differenz entsteht, wenn die Hydrolysegeschwindigkeit so gering ist, dass der sinnvolle zeitliche Rahmen der Experimente gesprengt wird. In diesem Fall wurden die Experimente nach circa drei Stunden gestoppt, um einer Überhitzung der Lampe und einer möglichen Beschädigung vorzubeugen. In diesen Fällen wurden die bis zum Zeitpunkt des Abbruchs gesammelten Daten zur kinetischen und mathematischen Betrachtung der Hydrolyse herangezogen.

#### 4.4. Bestimmung der Sensoreigenschaften von ${}^3\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2$ (**1**) und ${}^3\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2$ -haltiger MMMs

Zur Bestimmung der Ratenkonstante der Hydrolyse von **1** wurden insgesamt acht Sensorikexperimente bei verschiedenen relativen Feuchten durchgeführt, von denen im Folgenden drei relevante Messungen sowie die gesamten kinetischen Betrachtungen präsentiert werden. Die restlichen spektralen Daten befinden sich der Übersichtlichkeit halber im Anhang A2. Des Weiteren wurden Kinetik und Sensoreigenschaften in Anwesenheit verschiedener Alkohole sowie nach Einbettung in genannte Polymere untersucht.

##### 4.4.1 Sensorik von gasförmigem Wasser

Die mithilfe des im Vorfeld konstruierten und in Kapitel 4.2 präsentierten Spektrometeraufbaus gewonnenen Daten werden im Folgenden einer genauen Betrachtung unterzogen, um die relevanten Materialeigenschaften herauszuarbeiten. Zur besseren Visualisierung des Lumineszenzverlustes wurden die gemessenen Spektren dreidimensional, mit der Zeit (s) als z-Achse, aufgetragen. Hierbei setzt sich der Wert der z-Achse aus der 60 s Pause zwischen den Messungen und der Aufnahmedauer eines kompletten Spektrums zusammen (Wellenlängeninkrement \* Integrationszeit). Dies führt zu einem Zeitinkrement von 85 s. Sämtliche Experimente wurden unter Verwendung desselben Parametersatzes durchgeführt, eine tabellarische Auflistung der verwendeten Parameter befindet sich im Anhang (Tab A2. A2-1).

Für die gesamten durchgeführten Messungen werden im Folgenden exemplarisch die drei Experimente für 12, 30 und 50 % relative Feuchte präsentiert (Abb. 4.11) und die relevanten kinetischen Prozesse herausgearbeitet.

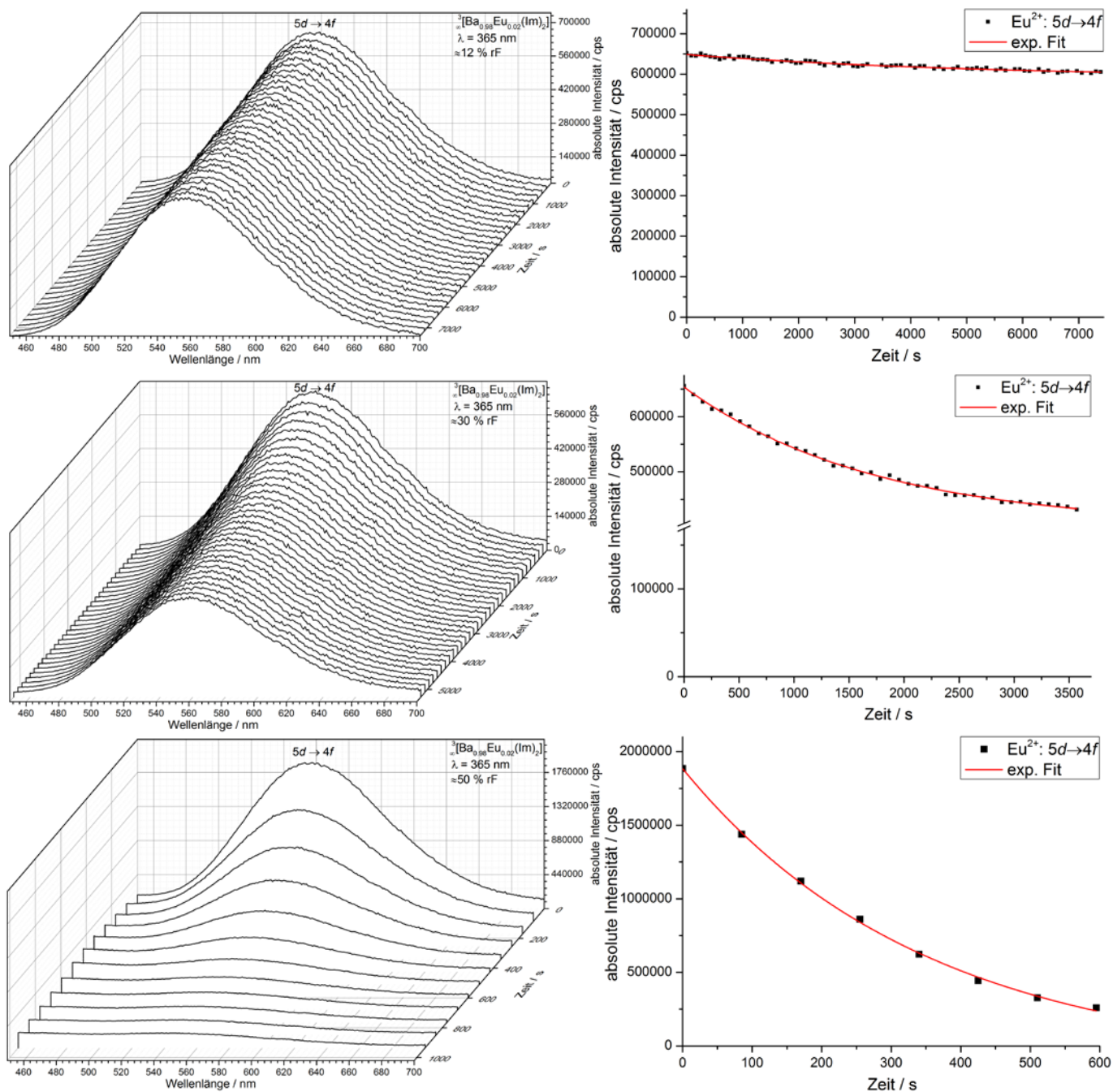


Abb. 4.11: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **1** (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion (rechts) über die Zeit bei 12, 30 und 50 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

Es zeigt sich, dass es bei den Spektren während des Hydrolyseprozesses einzig zu einer Veränderung der Intensität kommt. In jedem Moment der Messungen bleibt die charakteristische, breite Bande der  $5d-4f$ -Übergänge erhalten. Dies lässt den Rückschluss zu, dass im Verlauf des Hydrolyseprozesses einzig die Anzahl an Fluorophoren über die Zeit reduziert wird, bis die Messung beendet wurde oder alle Fluorophoren deaktiviert wurden, und sich keine anderweitig lumineszierende Phase bildet. Anschließend wurde die



Intensitätsveränderung des Emissionsmaximums (555 nm) über die Zeit aufgetragen und mittels einer exponentiellen Ausgleichsfunktion mathematisch beschrieben (Gl. 4.2, Kap. 4.3).

Im Rahmen der Sensorikexperimente ist die Zeitskala ein limitierender Faktor, der gerade bei niedrigen relativen Feuchten (10 - 12 %) ins Gewicht fällt. Hier war es nicht möglich, den vollständigen Lumineszenzverlust zu erfassen, da dieser sich über einen dem Spektrometer nicht zumutbar langen Zeitraum erstreckt. Die Experimente wurden daher nach zwei bis drei Stunden gestoppt, als genug Daten zur Bestimmung der gewünschten Materialeigenschaften gesammelt worden waren. Basierend auf den schneller abgeschlossenen Experimenten bei höheren relativen Feuchten wurde der weitere Verlauf des Hydrolyseprozesses abgeleitet.

Mittels der in Kapitel 4.2.3 vorgestellten mathematischen Betrachtungen wurden die konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten der einzelnen Sensorikexperimente ermittelt (Tab. 4.7) und gegen die relative Feuchte und die zugehörige Konzentration (mol/l) aufgetragen (Abb. 4.12). Hierbei ist im Idealfall ein linearer Zusammenhang zu erwarten, dessen Ausgleichsgerade den Ursprung schneidet. Selbst kleinste Spuren von Feuchtigkeit würden somit einen Hydrolyseprozess in Gang setzen, der sofort über die Abnahme der Lumineszenzintensität erfassbar wäre und dessen Reaktionsgeschwindigkeit bei steigenden Konzentrationen linear steigt. Dies ist nicht der Fall. Zwar kann im Allgemeinen der lineare Trend bei der Auswertung der Daten bestätigt werden, jedoch kommt es bei geringen Konzentrationen zu einer Abweichung von dem erwarteten linearen Verlauf, und der daraus resultierende, extrapolierte Schnittpunkt mit der horizontalen Achse ist zu höheren Konzentrationen hin verschoben.

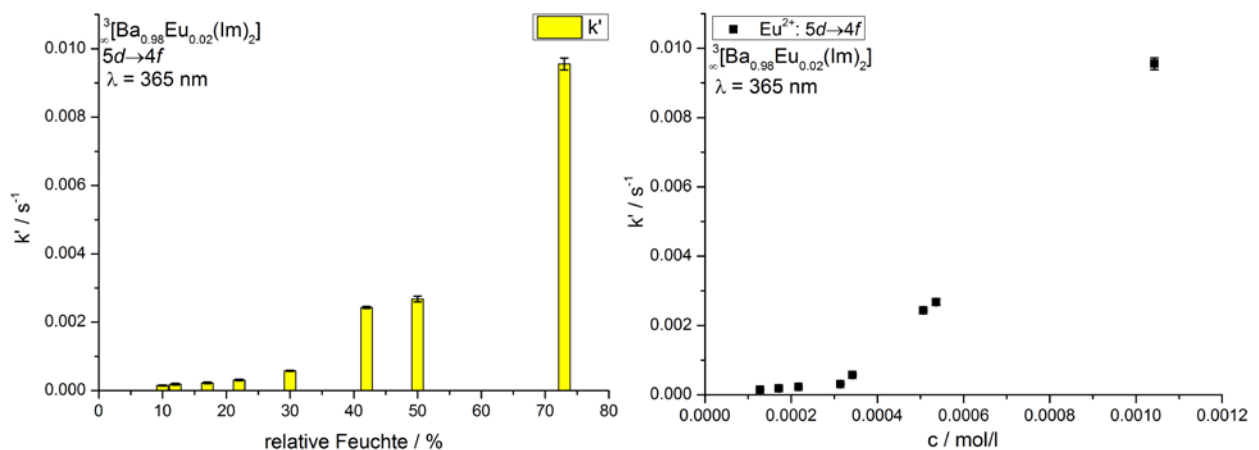


Abb. 4.12: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) von **1** mit steigender relativer Luftfeuchte (links). Linearer Zusammenhang von  $k'$  und der Konzentration ( $c$ , rechts).

Tab. 4.7: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante ( $k'$ ) und deren Abweichung ( $\sigma$ ) von **1** bei den gemessenen relativen Luftfeuchten.

| <b>5d→4f</b>                 | <b>10 %</b>          | <b>12 %</b>          | <b>17 %</b>          | <b>22 %</b>          | <b>30 %</b>          | <b>42 %</b>          | <b>50 %</b>          | <b>73 %</b>          |
|------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k' \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $1.47 \cdot 10^{-4}$ | $1.87 \cdot 10^{-4}$ | $2.26 \cdot 10^{-4}$ | $3.09 \cdot 10^{-4}$ | $5.77 \cdot 10^{-4}$ | $24.0 \cdot 10^{-4}$ | $26.9 \cdot 10^{-4}$ | $9.60 \cdot 10^{-4}$ |
| $\sigma$                     | $0.13 \cdot 10^{-4}$ | $0.24 \cdot 10^{-4}$ | $0.18 \cdot 10^{-4}$ | $0.18 \cdot 10^{-4}$ | $0.18 \cdot 10^{-4}$ | $0.32 \cdot 10^{-4}$ | $0.85 \cdot 10^{-4}$ | $0.17 \cdot 10^{-4}$ |

Die Auftragung der ermittelten  $k'$  - Werte für 22 - 73 % rF zeigt einen klaren linearen Trend mit einem extrapolierten horizontalen Achsenschnittpunkt bei  $3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l. Dies entspricht einer relativen Luftfeuchtigkeit von 23.5 % bei 25 °C. Fällt die relative Luftfeuchtigkeit unter 17 %, kommt es zu einem Bruch mit dem bisher beobachteten Trend, die Geschwindigkeit der Hydrolysereaktion nimmt ab und die Dauer der Sensorikexperimente steigt stark an. Dies hat direkten Einfluss auf die ermittelten Reaktionskonstanten, diese weichen ebenfalls von dem linearen Verlauf ab und flachen stark ab, sodass sich zwei Bereiche bilden, die sich jeweils mit einer Geraden als Ausgleichsfunktion anpassen lassen. Diese Aufteilung in zwei Bereiche wird nicht durch den Abbruch der Experimente bei geringen Luftfeuchten verursacht, da der Abbruch nur zu einer Verschiebung der ermittelten  $k'$  - Werte auf der vertikalen Achse führen kann. Die Position auf der horizontalen Achse ist durch die jeweilige konstante Konzentration an Feuchte definiert. Da die Ausgleichsgerade der  $k'$  - Werte der Messungen von 22 % - 73 % rF die horizontale Achse bei  $3.0 \cdot 10^{-4}$  mol/l schneidet, müssten die für die Messungen von 10 % - 17 % ermittelten  $k'$  - Werte negative sein, um auf dieser ermittelten Ausgleichsgeraden zu liegen. Da dies nicht sinnvoll ist, ist eine getrennte Betrachtung dieser Bereiche notwendig und sinnvoll.

Im Einzelnen lassen sich diese beiden Bereiche so beschreiben, dass selbst bei geringen Konzentrationen an Feuchte ein langsamer Hydrolyseprozess einsetzt. Dies wird durch die Tatsache untermauert, dass es im Bereich des linearen Trends bei niedrigen Konzentrationen zu keinem Schnittpunkt mit der horizontalen Achse kommt (Abb. 4.13). Selbst bei minimalen Spuren kommt es somit zu einer detektierbaren Reaktion mit einer Grundgeschwindigkeit, die durch den Schnittpunkt mit der vertikalen Achse definiert ist. Die Hydrolysegeschwindigkeit nimmt bei einer Konzentrationserhöhung bis zu einem Schwellenwert nur unmerklich zu. Wird dieser Schwellenwert überschritten - in Fall von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  liegt dieser Wert bei 23.5 % rF bei 25 °C - , kommt es zu einer rapiden Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Schwellenwert wird durch den Schnittpunkt mit der horizontalen Achse definiert und bildet

die reale Sensorikschwelle des Systems ab. Ab diesem Bereich ist eine sinnvolle Sensorik in wenigen Minuten möglich.

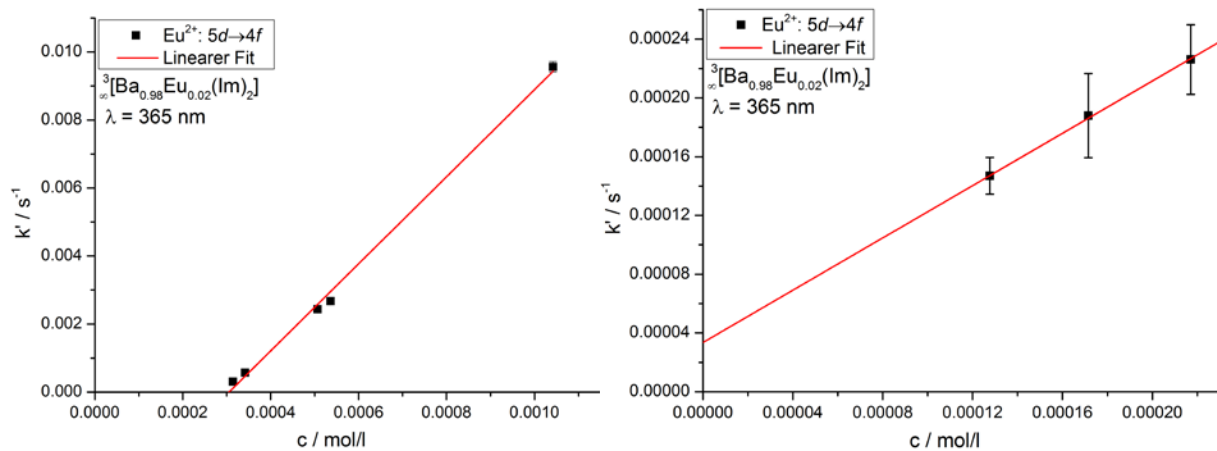


Abb. 4.13: Lineare Ausgleichsfunktion der geplotteten  $k'$ -Werte von **1** gegen die Konzentration ( $c$ ) von 22 - 73 % (links) und 10 - 17 % (rechts).

Die Aufspaltung des Hydrolyseverhaltens in zwei Bereiche führt dazu, dass es nicht möglich ist, eine einzelne konzentrationsabhängige Reaktionskonstante für den gesamten Konzentrationsbereich zu bestimmen, da diese sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt. Die für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  ermittelten Reaktionskonstanten sind in Tabelle 4.8 zu finden. Es zeigt sich, dass ab der Überschreitung des Schwellenwertes die Geschwindigkeitskonstante um mehr als den Faktor 14 ansteigt.

Tabelle 4.8: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante ( $k$ ) von **1** und deren Abweichung ( $\sigma$ ).

| Relative Feuchte | $k$ [mol/l*s] | $\sigma$ |
|------------------|---------------|----------|
| 10 – 17 %        | 0.89          | 0.02     |
| 22 – 100 %       | 12.80         | 0.40     |

Basierend auf den gewonnenen Ergebnissen wurde die Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) und die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) mittels  $k'$  bzw. den Ausgleichsfunktionen bestimmt (Tab. 4.13) und graphisch aufgetragen (Abb. 4.14). Bemerkenswert ist, dass die kürzeste bestimmte Halbwertszeit mehr als 63-mal kürzer ist, als die längste Halbwertszeit. Dies zeigt, wie breit das zeitliche Spektrum der Sensorik von  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  aufgestellt ist, und dass eine vielschichtige Applikation im Bereich der Sensorik möglich ist.

Bei der Ermittlung der Halbwertszeiten ist zu beachten, dass gerade bei geringen relativen Feuchten (10 - 22 % rF) die Werte stärker divergieren als bei höheren relativen Feuchten, was auf die unvollständige (Lumineszenz am Ende des Experiments nicht komplett erloschen), da

zu langsame, Hydrolyse und auf die daraus folgende größere Abweichung bei den Ausgleichsfunktionen zurückzuführen ist. So unterscheiden sich die über die Ausgleichfunktion bestimmten Halbwertszeiten im Bereich von 10-22 % relativer Feuchte von den über  $k'$  bestimmten Halbwertszeiten circa um den Faktor 1.5 (Tab. 4.9), nähern sich jedoch bei höheren relativen Feuchten (>30 %) einander an.

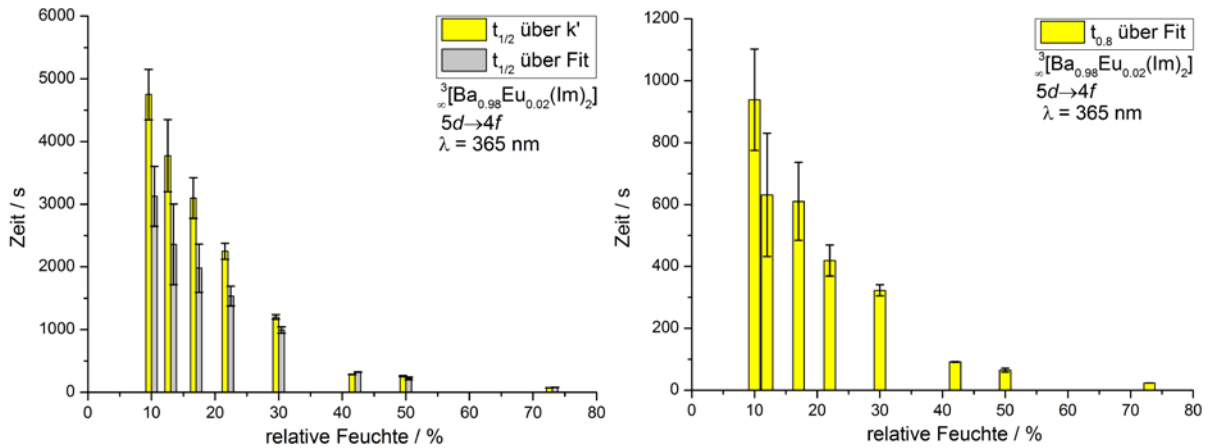


Abb. 4.14: Auf Basis der exponentiellen Ausgleichsfunktionen und  $k'$  berechnete Halbwertszeiten von **1** (links) sowie mittels der Ausgleichsfunktionen bestimmte visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) (rechts).

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass sich bei Sensorikexperimenten mit vollständig abgelaufener Hydrolyse (Lumineszenz am Ende des Experiments komplett erloschen) die Werte für  $t_{1/2}$  angleichen, was für die Wahl der richtigen Methodik im kinetischen und mathematischen Bereich spricht, da die zu erwartenden Ergebnisse mit den empirischen übereinstimmen.

Tab. 4.9: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten von **1**, deren Vergleich sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) und die ermittelten Abweichungen ( $\sigma$ ).

| t (s)              | 10 % | 12 % | 17 % | 22 % | 30 % | 42 % | 50 % | 73 % |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $t_{1/2}$ ( $k'$ ) | 4750 | 3776 | 3100 | 2249 | 1202 | 285  | 259  | 73   |
| $\sigma$           | 403  | 574  | 324  | 129  | 37   | 4    | 8    | 2    |
| $t_{1/2}$ (AGF)    | 3126 | 2359 | 1979 | 1536 | 993  | 322  | 221  | 81   |
| $\sigma$           | 477  | 643  | 383  | 158  | 51   | 4    | 22   | 2    |
| Faktor             | 1.5  | 1.6  | 1.6  | 1.5  | 1.2  | 0.9  | 1.1  | 0.9  |
| $t_{0.8}$ (AGF)    | 938  | 631  | 610  | 419  | 323  | 91   | 65   | 24   |
| $\sigma$           | 164  | 199  | 126  | 50   | 18   | 1    | 7    | 0    |

Zur Aufklärung der während der Hydrolyse ablaufenden Prozesse wurden die wiedergewonnenen Bulksubstanzen mittels IR-Spektroskopie, Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse untersucht.

Werden die IR-Spektren der Bulksubstanz mit den Proben der Sensorikexperimente verglichen (Abb. 4.15), zeigt sich, dass es durch die Einwirkung der Wassermoleküle zu starken Veränderungen im Spektrum der Bulksubstanz kommt. Zu Beginn der Sensorikexperimente wird das IR-Spektrum der Bulksubstanz durch die Banden des koordinierten Imidazols definiert. Durch die Koordination des Liganden an das Metall und der damit einhergehenden Verschiebung der Elektronendichte kommt es zu einer Verschiebung der Schwingungsbanden im IR-Spektrum hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Ein weiterer gravierender Unterschied zum reinen Imidazol ist das vollkommene Fehlen der charakteristischen N-H-Valenzschwingungen im Bereich von ca.  $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ , da der Wasserstoff während der Koordination an das Metallzentrum abgespalten wurde. Wenn es im Verlauf der Hydrolysereaktion zu einer Freisetzung von Imidazol kommt, muss sich dieser Schritt durch das Erscheinen dieser Banden bemerkbar machen.

Selbst bei geringen relativen Luftfeuchten (10 - 12 % rF) können beim Vergleich der Bulksubstanz mit den Rückständen der Sensorikexperimente leichte Veränderungen detektiert werden. Zwar bleibt der spezifische *fingerprint*-Bereich unverändert, aber im Bereich der N-H-Valenzschwingungen (ca.  $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ ) zeigen sich erste Banden, die sich ungebundenem Imidazol zuordnen lassen. Jedoch können keine OH-Banden detektiert werden, die sich freiem, eingelagertem  $\text{H}_2\text{O}$  zuordnen lassen. Dieser Trend setzt sich verstärkend fort, wenn die relative Feuchte auf 17 % erhöht wird. Wird die relative Feuchte auf 22 % bzw. 30 % erhöht, lässt sich bei ca.  $3600 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande detektieren, die sich gebundenem OH zuordnen lässt. Dies spricht für die Bildung von Bariumhydroxid jedoch gegen die Anwesenheit von freiem, eingelagertem  $\text{H}_2\text{O}$ . Ebenso bleibt die bathochrome Verschiebung der zum Imidazol gehörenden Schwingungsbanden im *fingerprint*-Bereich bestehen, was auf die Koordination der Mehrzahl der Liganden an die Metallzentren schließen lässt, jedoch nimmt die Intensität der Valenzbanden der N-H-Schwingung zu. Dies spricht für eine vermehrt ablaufende Hydrolyse der MOF-Struktur. Für 42 % und 50% relativer Feuchte lassen sich fast alle vorhandenen Banden ungebundenem Imidazol zuordnen, die bathochrome Verschiebung ist komplett aufgehoben und die N-H-Valenzschwingungen sind sehr stark ausgeprägt, zusätzlich ist die intensive, scharfe Bande von gebundenem OH bei  $3581 \text{ cm}^{-1}$  zu detektieren. Ab diesem Punkt kann von der kompletten Hydrolyse der Bulksubstanz ausgegangen werden. Auffällig ist, dass trotz der vollständigen Hydrolyse die charakteristische Bande von freiem Wasser nicht zu detektieren ist. Dies spricht dafür, dass

im Verlauf der Hydrolyse gerade so viel Wasser in die Struktur gelangt, um sie vollständig zu hydrolysieren, die würde zwei Äquivalenten Wasser entsprechen. Erst ab einer relativen Feuchte von 73 %, kann die Bande für freies Wasser bei ca.  $3330\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, diese überlappt mit den stark ausgeprägten Banden für freies Imidazol. Ebenso ist es möglich die Bande für gebundenes OH bei  $3567\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren.

Eine weitere mögliche Erklärung für das Fehlen der OH-Banden können Diffusionsprozesse sein, die bei der Probenpräparation ablaufen, da die Luftfeuchtigkeit in den Laborräumlichkeiten, in denen die IR-Spektren gemessen wurden, gering ist (ca. 30 % rF), könnten sich ungebundene Wassermoleküle wieder aus der Struktur lösen und im Rahmen einer Konzentrationsanpassung in die Atmosphäre übergehen. Diese Überlegung kann jedoch bei der Betrachtung der weiteren Modellsysteme widerlegt werden, da diese bei identischer Behandlung klare Wassereinlagerungen bzw. Anhaftungen zeigen.

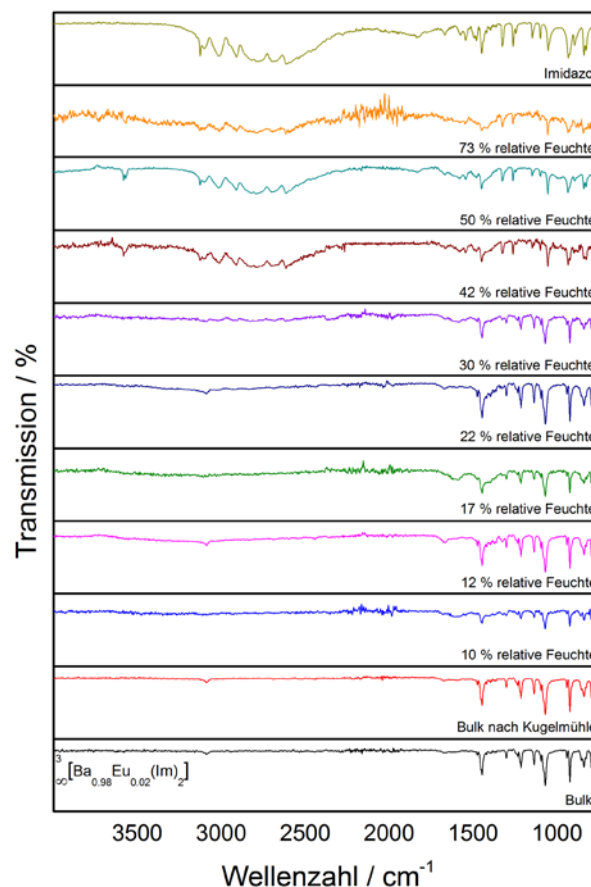


Abb. 4.15: IR-Spektren der Rückstände von **1** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten sowie Imidazol im Vergleich zum Bulkmaterial.

Im nächsten Schritt wurden die Diffraktogramme der Rückstände der Bulksubstanz miteinander verglichen. Im Verlauf des Hydrolyseprozesses kommt es zur Amorphisierung von

${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ , welche sich negativ auf die Qualität der gemessenen Diffraktogramme auswirkt. Die Reflexintensitäten der Bulksubstanz werden reduziert, verschwinden jedoch selbst bei 73 % rF nicht vollkommen. Die gemessenen Diffraktogramme untermauern die Befunde der IR-Spektroskopie. Es zeigt sich, dass bei niedrigen relativen Feuchten (10 % rF), keine Unterschiede zwischen dem Bulk und dem Hydrolyseprodukt festzustellen sind. Steigt die relative Feuchte an, lassen sich zwei neue Phasen identifizieren, Imidazol sowie Bariumhydroxid ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Im Rahmen der PXRD-Untersuchungen wurden die Diffraktogramme verschiedener Bariumhydroxid Phasen mit verschiedenem Wassergehalt verglichen. Hierbei konnte einzig  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als kristalline Phase identifiziert werden.

Im Bereich von 12 - 30 % rF sind die charakteristischen Reflexlagen für Imidazol (\*20.4, 20.8, 25.7 und 25.9° in 2 $\theta$ ) klar in den Diffraktogrammen zu erkennen. Die während der Hydrolyse durch Wasser verdrängten Linker bilden eine kristalline Phase, deren Präsenz in den Diffraktogrammen ab 42 % rF stark abnimmt. Durch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Kristallisation der Imidazolmoleküle teilweise unterbunden. In diesem Feuchtebereich kann die Mehrheit der detektierten Reflexe Bariumhydroxid zugeordnet werden (\*13.9, 18.9, 22.9, 25.8, 29.9, 31.0, 34.7 und 38.9° in 2 $\theta$ ). Die Reflexe sind breit (0.46 - 0.68° in 2 $\theta$  für 42 % rF; 0.23 - 0.51° in 2 $\theta$  für 50 % rF und 0.61 - 1.08° in 2 $\theta$  für 73 % rF) und im Mittel um 0.15° im Vergleich zu dem simulierten Diffraktogramm verschoben. Diese Entwicklung lässt sich ebenfalls mit der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der damit defektbeladenen Kristallisation erklären. Die pulverdiffraktometrischen Befunde zeigen, dass es selbst nach der vollständigen Hydrolyse möglich ist, die einwirkende Luftfeuchte nachträglich abzuschätzen, da die entstehenden Produkte bei unterschiedlichen relativen Feuchten ein differenziertes Kristallisationsverhalten zeigen.

Aufgrund der analytischen Grenzen der Pulverdiffraktometrie - Phasen unter einem Anteil von 5 % sind zumeist nicht detektierbar - ist es nicht möglich, entstandenes Europium(II)-hydroxid nachzuweisen. Da sich jedoch im großen Rahmen Bariumhydroxid gebildet hat, liegt die Bildung von europiumhaltigen Hydroxiden nahe.

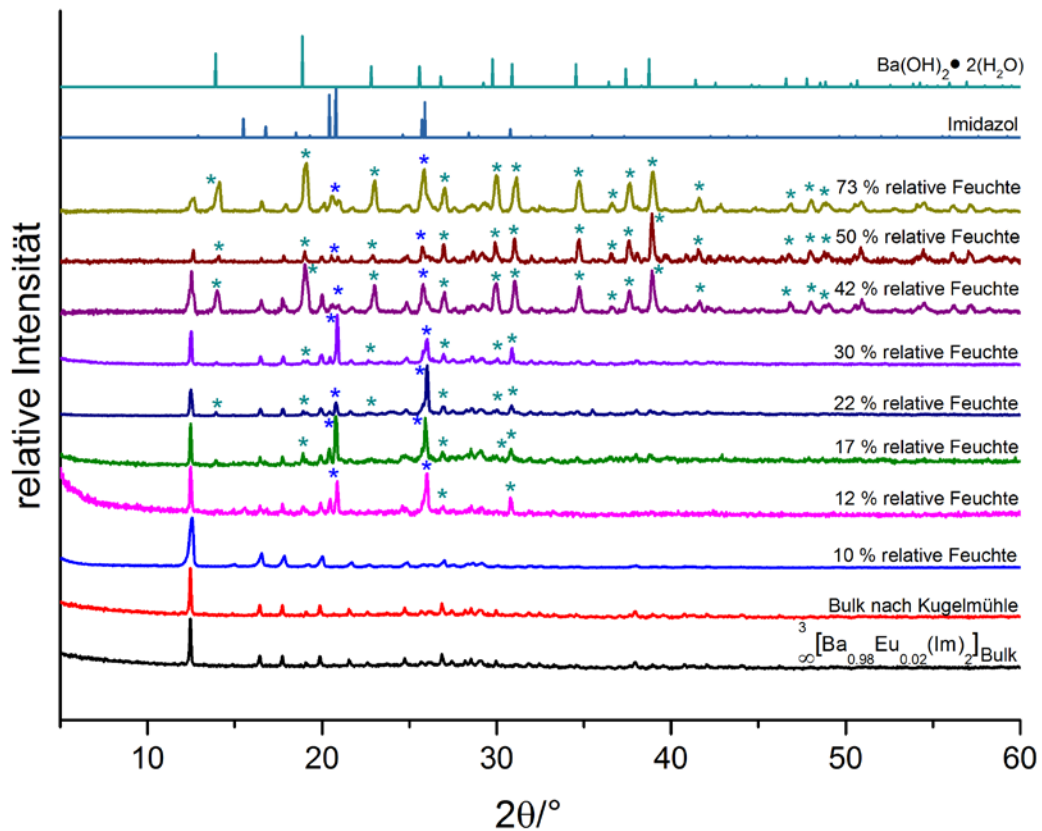


Abb. 4.16: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **1** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zum Bulkmaterial sowie Imidazol und Bariumhydroxid als mögliche Abbauprodukte.

Im letzten Schritt wurde die hydrolysierte Bulksubstanz mittels Elementaranalyse untersucht. Durch die Reaktion mit Wasser und der damit verbundenen Bildung von Hydroxiden und der Freisetzung des Imidazols müssen sich die prozentualen Werte für Kohlenstoff und Stickstoff senken, der für Wasserstoff jedoch steigen. Der neu ermittelte Kohlenstoffanteil wurde als Grundlage für die Berechnung des Wasseranteils in den Proben genutzt (Tab. 4.10). Da sich die absolute Menge an Kohlenstoffatomen in der elementaren Zusammensetzung nicht ändert, ist es möglich, von der Veränderung der Prozentangaben auf die „neue“ molare Masse der metallhaltigen Abbauprodukte zu schließen. Unter der Prämisse, dass es sich bei den eingebrachten Gastmolekülen ausschließlich um Wassermoleküle handelt, lässt sich die Menge an eingelagertem Wasser berechnen. Für  $\frac{3}{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]_{\text{Bulk}}$  liegt die berechnete Menge an Wassermolekülen pro Formeleinheit zwischen 0.5 (bei 10 % rF) und 5.5 (73 % rF). Pro Formeleinheit stehen zwei Äquivalente Imidazol für eine Reaktion zur Verfügung. Es zeigt sich, dass ab 42 % rF mindestens zwei Äquivalente Wasser pro Formeleinheit vorhanden sind.



Tab. 4.10: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben sowie die über den veränderten Prozentwert für Kohlenstoff berechnete Menge an eingelagertem Wasser.

| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Wasser berechnet über C-Anteil |
|--|-------|------|-------|-------------------------------------|
| Bulk   | 26.52 | 2.95 | 20.61 | 0                                   |
| 10 %   | 27.06 | 2.94 | 19.06 | 0.5                                 |
| 12 %   | 26.13 | 3.21 | 18.75 | 0.5                                 |
| 17 %   | 24.18 | 3.12 | 18.56 | 1.5                                 |
| 22 %   | 25.18 | 3.08 | 18.46 | 1                                   |
| 30 %   | 24.49 | 3.08 | 18.75 | 1.5                                 |
| 42 %   | 22.74 | 3.47 | 17.26 | 2                                   |
| 50 %   | 22.70 | 3.44 | 16.89 | 2                                   |
| 73 %   | 19.75 | 4.66 | 14.72 | 5.5                                 |

Es zeigt sich, dass bei den Sensorikexperimenten, bei denen es binnen kürzester Zeit zu einem totalen Lumineszenzverlust kommt, mindestens zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit angelagert werden. Dieser Befund harmoniert ebenfalls mit den Ergebnissen der IR-Spektroskopie, da ab diesem Zeitpunkt ungebundenes Imidazol die IR-Spektren dominiert, sich jedoch keine Banden für ungebundenes Wasser finden lassen. Bei der höchsten gemessenen relativen Feuchte (73 % rF) steigt dieser Wert auf 5.5 Wassermoleküle pro Formeleinheit an, ab diesem Zeitpunkt lässt sich auch ungebundenes Wasser im IR-Spektrum nachweisen. Bleibt nach dem Abbruch des Experimentes ein Teil der Lumineszenzeigenschaft erhalten, zeigt sich dies auch in den berechneten Wasseräquivalenten pro Formeleinheit, die zwischen 0.5 - 1.5 liegen. Die Veränderung der elementaren Zusammensetzung von **1** während der Hydrolyse ist graphisch in Abbildung 4.17 dargestellt.

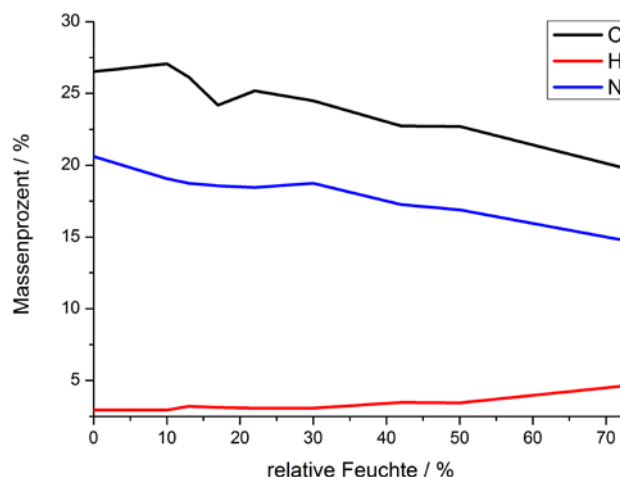


Abb. 4.17: Graphische Auftragung der Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff in den Rückständen der Sensorikexperimente von **1**.

Unter Betrachtung der vorhandenen Reaktionspartner und der analytischen Befunde lässt sich ein Reaktionsprozess postulieren, bei dem Imidazolatligenanden von Wassermolekülen verdrängt werden und sich durch den Übertrag eines H<sup>+</sup>-Ions ungebundenes Imidazol sowie Barium- und Europiumhydroxide bilden, die zudem als Hydrat kristallisieren können (Abb. 4.18).

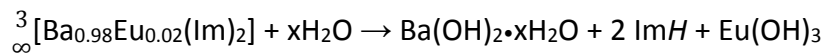


Abb. 4.18: Postulierte Reaktionsgleichung des Hydrolyse Prozesses von **1**.

#### 4.4.2. Sensorik von gasförmigen Alkoholen

Da die bisher vorgestellte Sensorik von Feuchte im Grunde auf der Reaktion der Lanthanide mit einer Hydroxylgruppe basiert, ist der Schritt zu Alkoholen als zu detektierender Analyt eine sinnvolle Folge, weswegen im weiteren Verlauf der systematischen Feststellung der Sensorikeigenschaften von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  die Reaktion mit den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol untersucht wurde. Hierbei gibt es zwei signifikante Abweichungen zu dem bisher genutzten experimentellen Aufbau. Zum Ersten stand im Rahmen dieser Arbeit kein Alkoholmeter zur Feststellung des Alkoholgehalts in der Atmosphäre zur Verfügung und zweitens definiert sich die Alkoholkonzentration der Gasphase über den Dampfdruck der jeweiligen Alkohole und ist somit konstant für jeden Alkohol. Daher wurde die Alkoholkonzentration anhand des Dampfdrucks des jeweiligen Alkohols und der herrschenden Temperatur berechnet. Mittels Temperaturerhöhung wurde zusätzlich versucht, die Gasphasenkonzentration von Ethanol ( $6.51 \cdot 10^{-3}$  mol/l bei 39 °C) und Isopropanol ( $6.24 \cdot 10^{-3}$  mol/l bei 43 °C) an die von Methanol ( $6.82 \cdot 10^{-3}$  mol/l bei 25 °C) anzupassen, auch wenn die erhöhte Temperatur direkt Auswirkungen auf die Reaktionskinetik hat. Die durch die höhere Temperatur eingebrachte zusätzliche Energie der Moleküle kann durch vermehrte Molekularbewegungen in der Gasphase zu einer steigenden Zahl an Stößen mit der Bulksubstanz führen. Dieser vermehrte Kontakt kann wiederum Quenching-Prozesse und Reaktionen zwischen Analyt und Sensor beschleunigen, die bei geringeren Temperaturen nicht oder nur sehr langsam ablaufen würden. Um den Einfluss von Temperatur und Konzentration auf das Sensorverhalten zu prüfen, wurden insgesamt fünf Messungen im Rahmen der Alkoholsensorik durchgeführt, wobei die jeweiligen Messungen mit Ethanol und Isopropanol zweifach durchgeführt wurden. Bei jedem dieser Experimente wurde entweder die Temperatur (25 °C) bzw. die Konzentration ( $\approx 6.82 \cdot 10^{-3}$  mol/l) konstant gehalten.

Zur Durchführung der Messungen wurden jeweils 85 ml Alkohol in die Messkammer gefüllt, diese wurde hermetisch verschlossen und für die Untersuchungen bei höheren Temperaturen mittels eines Ofens auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Messung wurde nach einer 60-minütigen Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gasphase und Flüssigkeit gestartet. Für die Experimente wurde derselbe Geräteparametersatz wie für die Feuchtesensorik genutzt.

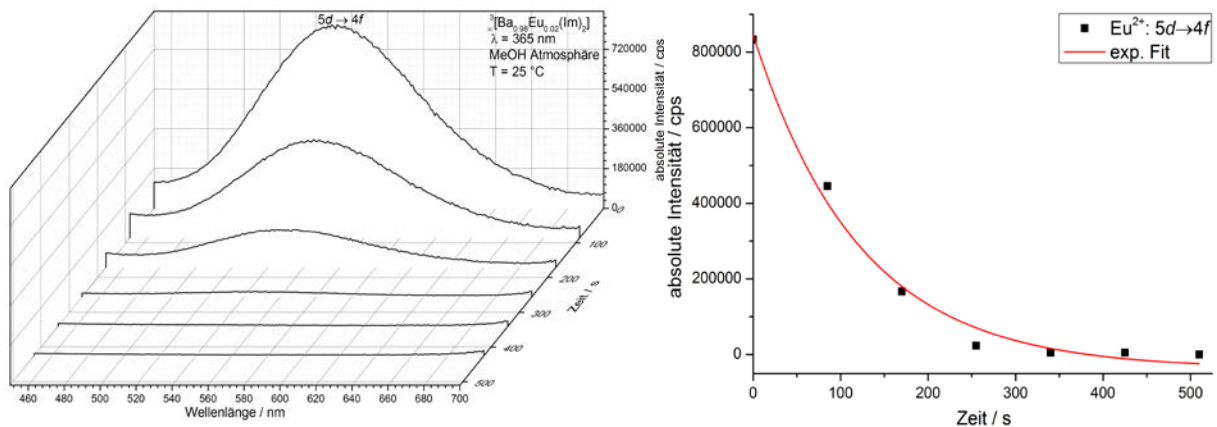


Abb. 4.19: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **1** (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) bei Exposition in einer Methanol-Atmosphäre bei 25 °C.

Die gewonnenen spektralen Daten wurden in Abbildung 4.19 und 4.20 gegen die Zeit aufgetragen. Die graphischen Darstellungen der Ergebnisse für Ethanol befinden sich zwecks Übersichtlichkeit im Anhang 2 (Abb. A2-3). Wie bei der Sensorik von Feuchte kommt es einzig zu einem Verlust der Lumineszenzintensität über die Zeit. Dieser Abfall lässt sich ebenfalls mittels der zuvor genutzten exponentiellen Ausgleichsfunktion beschreiben

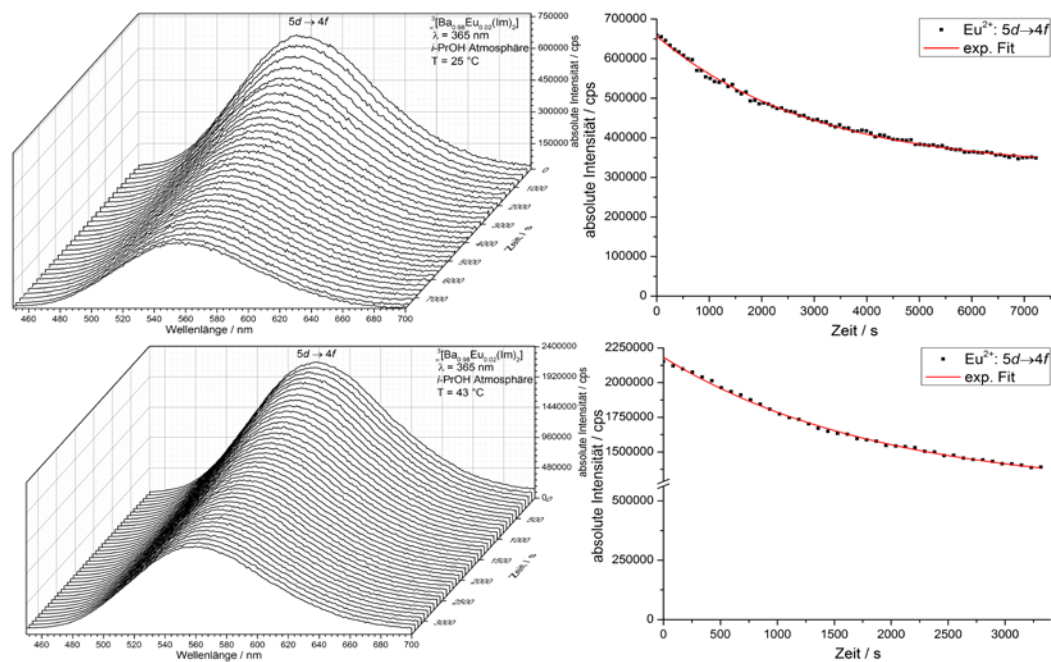


Abb. 4.20: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **1** (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) bei Exposition in einer Isopropanol-Atmosphäre bei 25 °C (oben) bzw. 39 °C (unten).

Vergleicht man die Reaktionsraten und die Halbwertszeiten der einzelnen Messungen, können im Generellen zwei Trends herausgearbeitet werden. Die Reaktionsratenkonstanten der Sensorikexperimente steigen wie erwartet für die jeweiligen Alkohole bei ansteigenden Temperaturen an (Faktor 1.49 für Ethanol bzw. 1.58 für Isopropanol). Bei isothermen Bedingungen sinken die Reaktionsratenkonstanten, wenn die aliphatischen Reste der Analyten länger werden, oder beginnen sich zu verzweigen ( $k$ -Werte nehmen wie folgt ab: MeOH > EtOH > *i*-PrOH). Die graphische Auftragung der Reaktionskonstanten veranschaulicht, wie stark die Divergenz zwischen den einzelnen Analyten ist (Abb. 4.21). Eine weitere Möglichkeit, die bestimmten Reaktionskonstanten in einen Kontext zu setzen, ist der Vergleich mit den  $k'$ -Werten der Hydrolysemessungen. Setzt man die  $k$ -Werte der Alkoholsensorikexperimente in die lineare Ausgleichsfunktion der Hydrolysemessungen ein, lässt sich daraus die äquivalente Luftfeuchte bei 25 °C errechnen. Diese betragen für Methanol 75 % ± 5.7 % rF, für Ethanol 32.3 % ± 0.6 % rF und 36.4 % ± 0.7 % rF (25 °C bzw. 39 °C) und für Isopropanol 25.9 % ± 0.7 % rF und 27.1 % ± 0.8 % rF (25 °C bzw. 43 °C). Der Wechsel des Analyten vom kurzketigen Methanol hin zum verzweigten Isopropanol, ist hierbei der größte Einflussfaktor, während die Erhöhung der Temperatur nur einen geringeren Einfluss hat. Zur

besseren Übersicht sind alle relevanten Parameter der Sensorikexperimente in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

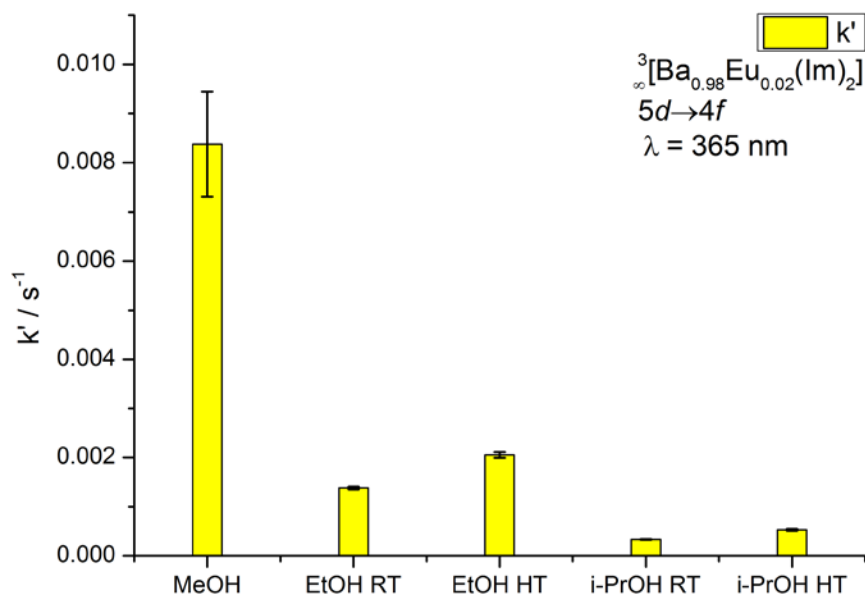


Abb. 4.21: Temperaturabhängige Reaktionskonstanten ( $k'$ ) der Alkoholsensorikexperimente von **1** (RT = 25 °C, HT = erhöhte Temperatur, 39 °C für EtOH, 43 °C für *i*-PrOH).

Tab. 4.11: Empirisch ermittelte Reaktionskonstanten ( $k'$  und  $k$ ) von **1** und deren Abweichung ( $\sigma$ ), sowie die Alkoholsensorikexperimente definierende Parameter.

| Analyt      | t/(°C) | p/(bar) | c/(mol/l)            | $k'/(s^{-1})$        | $\sigma(k')$          | $k/(mol/(l*s))$ | $\sigma(k)$        |
|-------------|--------|---------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|
| Methanol    | 25     | 0.169   | $6.82 \cdot 10^{-3}$ | $8.4 \cdot 10^{-3}$  | $1.1 \cdot 10^{-3}$   | 1.23            | $0.313$            |
| Ethanol     | 25     | 0.078   | $3.15 \cdot 10^{-3}$ | $1.4 \cdot 10^{-3}$  | $0.03 \cdot 10^{-3}$  | 0.44            | $18 \cdot 10^{-3}$ |
| Ethanol     | 39     | 0.169   | $6.51 \cdot 10^{-3}$ | $2.1 \cdot 10^{-3}$  | $0.06 \cdot 10^{-3}$  | 0.30            | $18 \cdot 10^{-3}$ |
| Isopropanol | 25     | 0.058   | $2.34 \cdot 10^{-3}$ | $0.33 \cdot 10^{-3}$ | $0.007 \cdot 10^{-3}$ | 0.14            | $6 \cdot 10^{-3}$  |
| Isopropanol | 43     | 0.164   | $6.24 \cdot 10^{-3}$ | $0.53 \cdot 10^{-3}$ | $0.02 \cdot 10^{-3}$  | 0.08            | $6 \cdot 10^{-3}$  |

Mithilfe der Ausgleichsfunktionen und der daraus resultierenden Reaktionskonstanten ( $k'$ ) wurden die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und die visuellen Sensorikschwellen ( $t_{0.8}$ ), sowie deren Abweichung für die einzelnen Experimente errechnet, graphisch aufgetragen und miteinander verglichen (Abb. 4.22). Die kürzeste und längste Halbwertszeit divergieren um den Faktor 25, von  $84 \pm 11$  s für die Messung gegen Methanol bis zu  $2074 \pm 46$  s für die Messung gegen Isopropanol bei 25 °C. Die Werte für die visuelle Sensorikschwelle folgen demselben Trend mit  $27 \pm 3$  s für Methanol und  $611 \pm 23$  s für Isopropanol bei 25 °C (Faktor 23). Wie schon bei den Hydrolysemessungen angemerkt, kommt es aufgrund der am Ende der Experimente verbleibenden Lumineszenz zu geringen Unterschieden zwischen dem über  $k'$  und dem über die Ausgleichsfunktion berechneten Wert für  $t_{1/2}$ . Die Abweichung kommt bei den Messungen

gegen Ethanol am stärksten zum Tragen, mit einem Faktor von 1.5 für 25 °C und 1.4 für 39 °C. Ein weiterer Beleg dafür, dass die Abweichung stärker ausgeprägt ist, wenn der Quenchingprozess langsam abläuft.

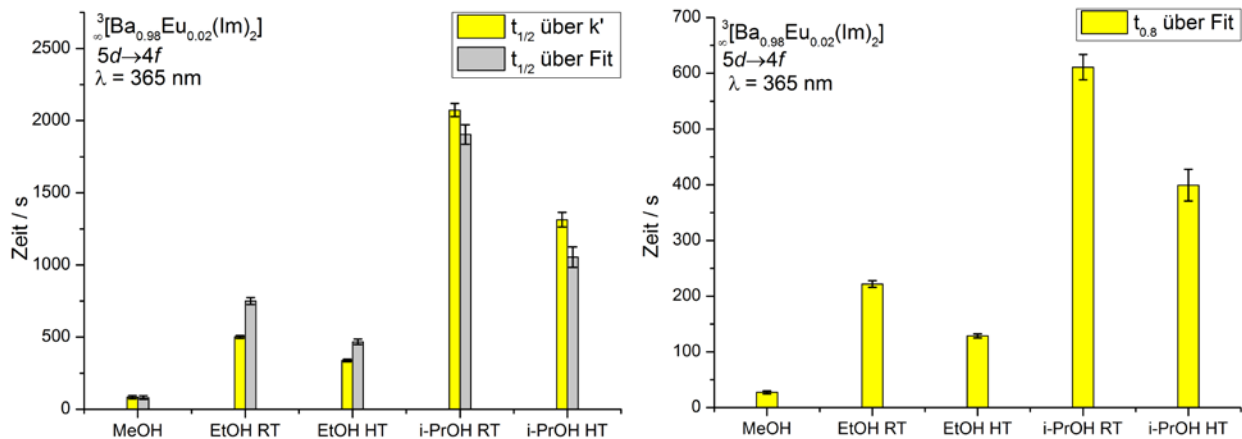


Abb. 4.22: Auf Basis der exponentiellen Ausgleichsfunktionen und  $k'$  berechnete Halbwertszeiten von **1** (links) sowie mittels Ausgleichsfunktionen berechnete visuelle Sensorikschwellen (rechts) für die durchgeführten Alkoholsensorikexperimente (RT = 25 °C, HT = erhöhte Temperatur, 39 °C für EtOH, 43 °C für *i*-PrOH).

Auch in Bezug auf  $t_{1/2}$  und  $t_{0.8}$  lassen sich für die Alkoholsensorik Vergleiche mit den Ergebnissen der Hydrolysemessungen basierend auf jeweiligen  $k'$  - Werten ziehen. Hierbei liegt der Fokus auf dem Vergleich der über  $k'$  bestimmten Zeiten für  $t_{1/2}$  und  $t_{0.8}$  mit den Zeiten einer möglichen korrespondierenden relativen Feuchte, die über die lineare Ausgleichsfunktion der Hydrolysemessungen ermittelt wurde.

Für Methanol ergibt sich bei diesem Vergleich, dass eine über  $k'$  errechnete korrespondierende relative Feuchte  $75 \% \pm 5.7 \% \text{ rF}$  betragen würde, was einen Vergleich mit einer Messung gegen eine gesättigte NaCl-Lösung ermöglicht. Vergleicht man nun die Halbwertszeiten bzw. die visuellen Sensorikschwellen der Messungen gegen Methanol ( $t_{1/2} = 81 \pm 13 \text{ s}$ ,  $t_{0.8} = 27 \pm 3 \text{ s}$ ) und die der durchgeführten Messung gegen  $73 \% \text{ rF}$  ( $t_{1/2} = 80 \pm 2 \text{ s}$ ,  $t_{0.8} = 24 \pm 0.1 \text{ s}$ ) zeigt sich, dass ein Vergleich zulässig ist. Auch für die Messung von *i*-PrOH bei 43 °C ist es möglich, diesen Vergleich anzustellen, auch wenn es aufgrund der Differenz der hypothetischen Feuchte und der realen Feuchtesensorikmessung zu größeren Abweichungen kommt, so liegt die Halbwertszeit der Alkoholsensorikmessung bei  $t_{1/2} = 1314 \pm 51 \text{ s}$ , die der Messung gegen  $30 \% \text{ rF}$  bei  $t_{1/2} = 1202 \pm 37 \text{ s}$ . Die jeweiligen visuellen Detektionsschwellen liegen bei  $t_{0.8} = 323 \pm 18 \text{ s}$  für  $30 \% \text{ rF}$  und  $t_{0.8} = 400 \pm 29 \text{ s}$  für *i*-PrOH bei

43 °C. Somit ist es möglich die getesteten Alkohole in einen sinnvollen Kontext mit den Ergebnissen der Hydrolysemessungen zu setzen, und somit die Divergenz zwischen dem geringen Einfluss der Temperatur und dem großen Einfluss des jeweiligen Analyten auf die Sensorikexperimente hervorzuheben.

Tab. 4.12: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten, deren Vergleich sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) von **1** sowie deren Vergleich und Abweichung ( $\sigma$ ).

| <b>t (s)</b>       | <b>Methanol<br/>(25 °C)</b> | <b>Ethanol<br/>(25 °C)</b> | <b>Ethanol<br/>(39 °C)</b> | <b>Isopropanol<br/>(25 °C)</b> | <b>Isopropanol<br/>(43 °C)</b> |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $t_{1/2}$ ( $k'$ ) | 84                          | 502                        | 338                        | 2074                           | 1314                           |
| $\sigma$           | 11                          | 11                         | 10                         | 46                             | 51                             |
| $t_{1/2}$ (AGF)    | 81                          | 750                        | 467                        | 1904                           | 1055                           |
| $\sigma$           | 13                          | 24                         | 19                         | 68                             | 71                             |
| Faktor             | 1.0                         | 1.5                        | 1.4                        | 1.1                            | 1.3                            |
| $t_{0.8}$ (AGF)    | 27                          | 222                        | 129                        | 611                            | 400                            |
| $\sigma$           | 3                           | 6                          | 4                          | 23                             | 29                             |

Die zurückgewonnenen Rückstände wurden anschließend mittels IR-Spektroskopie, Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse untersucht. Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen im Vergleich zu denen der Feuchtesensorik ein abweichendes Verhalten. Für alle Messungen bleibt der spezifische *fingerprint*-Bereich ( $700 - 1473 \text{ cm}^{-1}$ ) erhalten. Die bathochrome Verschiebung der zum Imidazol gehörenden Schwingungsbanden bestätigt den Erhalt der Struktur und damit die mehrheitlich verbleibende Koordination der organischen Linker an den Metallzentren. Einzig bei der Probe der 43 °C-Messung in einer Isopropanol-Atmosphäre lässt sich im *fingerprint*-Bereich ( $889 \text{ cm}^{-1}$ ) eine zum freien Imidazol gehörende Schwingungsbande detektieren. Diese Beobachtung wird durch die Anwesenheit charakteristischer, jedoch schwacher Schwingungsbanden im Bereich von  $2800 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  bestätigt, welche sich ausnahmslos der N-H-Gruppe des Imidazols zuordnen lassen. In den restlichen Spektren fehlen diese Banden vollkommen. Die mittels IR-Spektroskopie gesammelten Daten sprechen deutlich dafür, dass die Desaktivierung der Fluorophore bei dem Kontakt mit Alkoholen anders verläuft als beim Kontakt mit Wasser. Bei der Mehrzahl der gemessenen Proben lässt sich mittels IR-Spektroskopie keine Veränderung der dreidimensionalen Struktur detektieren.

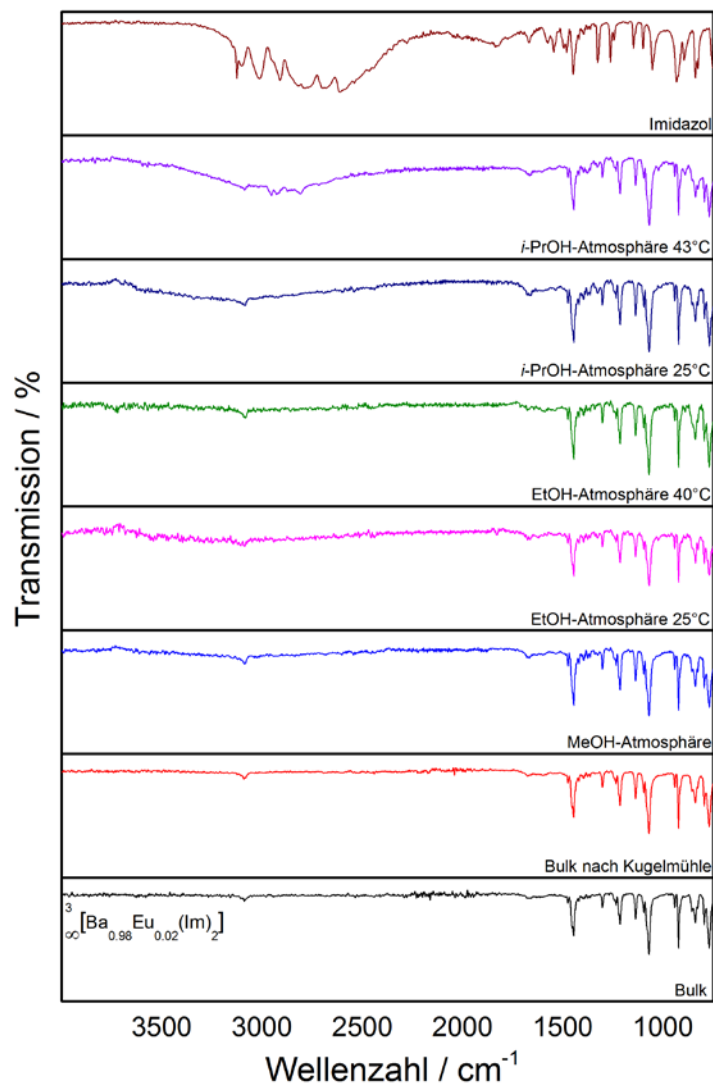


Abb. 4.23: IR-Spektren der Rückstände von **1** nach der Exposition mit verschiedenen Alkoholen sowie Imidazol im Vergleich zum Bulkmaterial.

Im zweiten Schritt wurden die Proben mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Vergleicht man die aufgenommenen Diffraktogramme untereinander, zeigt sich, dass es nicht zur Veränderung des Pulverpatterns an sich kommt, jedoch zu Veränderung der Reflexintensitäten zueinander und zu einer Verbreiterung der Reflexe. Das Pulverpattern entspricht immer noch dem der Bulksubstanz und alle Reflexe sind der Bulksubstanz zuzuordnen.

Die Verbreiterung der Reflexe zeugt von einer einsetzenden Amorphisierung. Der Prozess ist bei Weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei den Hydrolysemessungen, die Beobachtungen legen jedoch nahe, dass es auf Dauer (über die Länge der Sensorikexperimente hinaus) zu einer Degradation der dreidimensionalen Struktur kommen kann.



Vergleicht man ausgewählte Reflexe der Diffraktogramme der Sensorikexperimente (A2: Tab. A2-2), zeigt sich, dass es für MeOH, EtOH (25 °C und 39 °C) sowie *i*-PrOH (43 °C) im Allgemeinen zu einer Verbreiterung der Reflexe kommt, weswegen anzunehmen ist, dass es trotz des detektierbaren Strukturerhalts zu einer geringen Degradation des Gitters bzw. Reaktion mit dem Analyten gekommen ist. Die geringste Veränderung zeigt hierbei die Einwirkung von Isopropanol bei Raumtemperatur, hierbei kommt es zu keiner signifikanten Verbreiterung der Reflexe, dies passt zu den kinetischen Betrachtungen. Bei diesen zeigt Isopropanol als Analyt bei 25 °C den geringsten Einfluss auf die Bulksubstanz.

Da die Alkohole während der Sensorikexperimente nur wenig mit dem MOF-Gerüst reagieren, wurde getestet, ob eine Wiederherstellung der Lumineszenzeigenschaften möglich ist. Hierfür wurden die jeweiligen Sensorikrückstände unter vermindertem Druck getrocknet und deren Lumineszenzeigenschaften erneut qualitativ untersucht, hierbei zeigten die Proben die charakteristische gelbe Lumineszenz. Ein quantitativer Vergleich war aufgrund des genutzten Versuchsaufbaus nicht möglich.

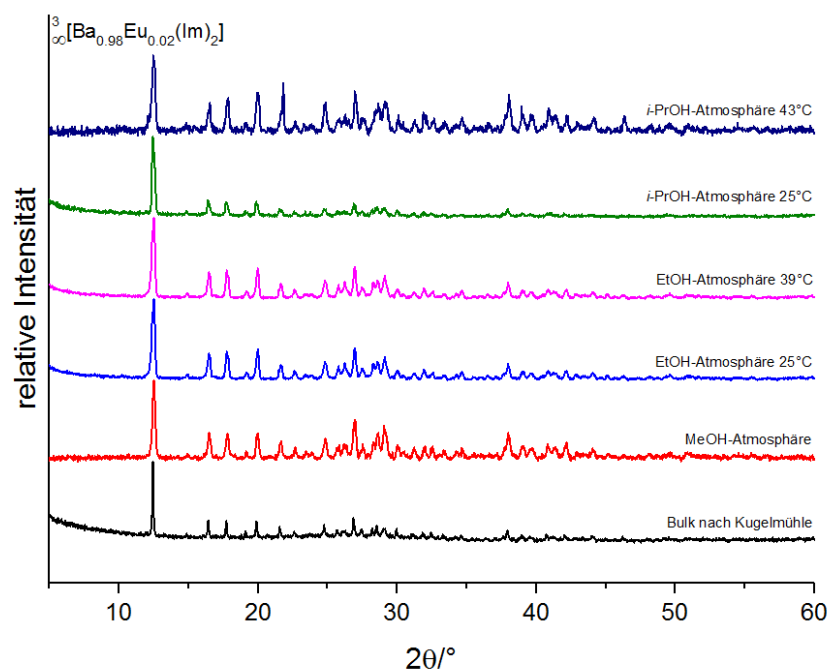


Abb. 4.24: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **1** nach der Exposition mit verschiedenen Alkoholen im Vergleich zum Bulkmaterial.

Im letzten Schritt wurden die Rückstände mittels Elementaranalyse untersucht, wobei der bisweilen beobachtete Trend der geringen Einwirkung der Analyten auf die Struktur des MOFs

bestätigt wird. Die ermittelten Werte für Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff deuten durch eine minimale Verschiebung zwar ebenfalls auf die Anlagerung bzw. Einlagerung von Alkohol hin (Tab. 4.13), jedoch sind diese im Vergleich zu der Feuchtesensorik verschwindend gering, was bei der graphischen Darstellung als Balkendiagramm in Abbildung 4.25 besonders gut ersichtlich wird. Der Kohlenstoffgehalt der gemessenen Proben divergiert im Maximum weniger als einen Prozentpunkt von dem Gehalt der reinen Bulksubstanz, der Stickstoffwert nur um 1.25 Prozentpunkte. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es keinen oder nur einen sehr geringen Austausch von Liganden in der Koordinationsphäre der Lanthanide gibt.

Tab. 4.13: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben sowie die über den veränderten Prozentwert für Stickstoff berechnete Menge an eingelagertem Alkohol.

| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Alkohol berechnet über N-Anteil |
|--|-------|------|-------|--------------------------------------|
| Bulk   | 26.52 | 2.95 | 20.61 | 0                                    |
| Methanol (25 °C)   | 27.40 | 2.38 | 19.01 | <0.5                                 |
| Ethanol (25 °C)  | 26.41 | 2.34 | 19.16 | 0                                    |
| Ethanol (39 °C)  | 26.13 | 2.32 | 19.63 | 0                                    |
| Isopropanol (25 °C)  | 27.12 | 2.53 | 18.87 | <0.15                                |
| Isopropanol (43 °C)  | 27.30 | 2.47 | 19.37 | <0.15                                |

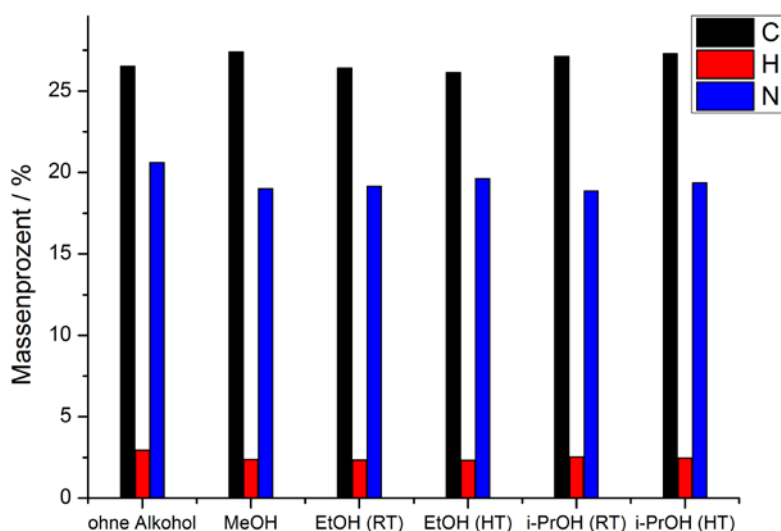


Abb. 4.25: Graphische Auftragung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Sensorikrückstände von **1** (RT = 25 °C, HT = erhöhte Temperatur, 39 °C für EtOH, 43 °C für *i*-PrOH).

In Kombination mit den analytischen Befunden der Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie zeigt sich, dass die Alkoholsensorik von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  im großen Maße über dynamisches Quenching abläuft, hierbei kommt es zur Desaktivierung angeregter Fluorophore via Energieübertrag auf den gasförmigen Analyten, dieser relaxiert anschließend via strahlungsloser Prozesse wie Rotation oder Schwingung.

Im Gegensatz zur Feuchtesensorik, bei der das Quenching statisch (mittels irreversibler Koordination des Analyten an den Fluorophor) abläuft, wird bei der Sensorik der getesteten Alkohole die dreidimensionale Struktur des Sensors kaum angegriffen und degradiert.

#### 4.4.3 Sensorikeigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs

Die Verwendung von Bulkschüttungen als Sensoren in der Anwendung ist zweifelsfrei eher umständlich und wenig praktikabel. Daher ist eine Fixierung bzw. Prozessierung der genutzten Sensoren vorzuziehen. Um dieses Ziel zu verwirklichen, wurden die MOF-Partikel im weiteren Verlauf der Arbeit in verschiedene organische Polymere eingebettet. Hierbei lag der Fokus, neben der einfachen Handhabung der generierten Sensoren, auf dem Eigenschaftserhalt einer homogenen Lumineszenz und auf der Verringerung der Hydrolyseempfindlichkeit bei einer gleichbleibenden Sensorikschwelle. Durch Letzteres, kann die Zeitskala, auf der der Sensor zur Erfassung einer ablaufenden Hydrolyse genutzt werden kann, verlängert werden, um zum Beispiel einen Einsatz im Bereich der längerfristigen Lagerung oder des Transports zu ermöglichen. Da die verschiedenen Polymere unterschiedliche Permeabilität aufweisen, ist es möglich, die Zeitskala des genutzten Sensors an die geforderten Bedingungen anzupassen. Somit kann dasselbe MOF bei einer Kombination mit verschiedenen Polymeren ein breites Anforderungsfeld abdecken.

Der Hintergrund der Darstellung der MMMs ist in Kapitel 4.2.2 ausführlich beschrieben. Das MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  wurde in der Folge in drei verschiedene, kommerziell erhältliche Polymeren eingebracht (Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylpenten (TPX)). Die dargestellten MOF-haltigen MMMs wurden nach der Darstellung auf den Eigenschaftserhalt von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  hin geprüft. Die MMMs wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, um eine prozessierungsinduzierte Amorphisierung der MOF-Partikel auszuschließen (Abb. 4.26). Es zeigt sich, dass sich alle Reflexe der aufgenommenen Diffraktogramme in Position und Intensität eindeutig der Bulksubstanz oder dem

genutzten Polymer zuordnen lassen. Es kann in allen drei Fällen von einer erfolgreichen Einbettung ausgegangen werden. So ist bei jeder der drei MMMs der Hauptreflex von  ${}^3\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2$  bei  $12.5^\circ$  in  $2\theta$  deutlich zu erkennen. Auch der Großteil der schwächeren Reflexe im Bereich von  $14.9^\circ$  bis  $33.3^\circ$  in  $2\theta$  zeichnet sich deutlich vom amorphen Untergrund der Polymermatrizen ab.

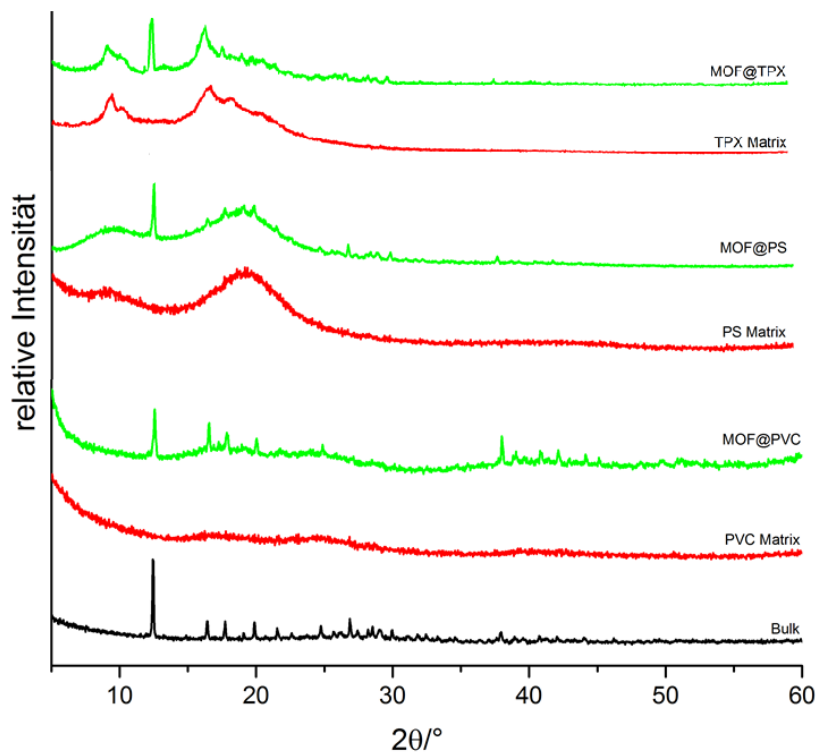


Abb. 4.26: Pulverdiffraktogramme der dargestellten MMMs von **1** im Vergleich zu den jeweilig reinen Matrizen und der korrespondierenden Bulksubstanz.

Im weiteren Verlauf des Projektes wurde die Qualität der Einbettung untersucht. Hierbei wurde besonders der Aspekt einer homogenen Verteilung der MOF-Partikel in der Membran durch REM und Fluoreszenzmikroskopie untersucht (Abb. 4.27 und 4.28, weitere Aufnahmen befinden sich im Anhang A2). Eine homogene Verteilung der MOF-Partikel ist im Bereich der Sensorik insofern relevant, da es durch Inhomogenitäten bei der Verteilung der Partikel zu falschen Interpretationen des realen Zustands des Sensors kommen kann, wenn dessen Veränderung mit dem bloßen Auge erfasst werden soll. Hierbei sind zwei Fälle denkbar, zum einen kann es durch eine Akkumulation der Partikel in einem Teil der Membran zu einer punktuell höheren Intensität kommen, in diesem Fall wäre es möglich, immer noch dann die Lumineszenz des Sensors zu erfassen, wenn die Hydrolyse schon weit vorangeschritten ist und

bei einer homogenen Distribution die gesamte Lumineszenzintensität unter die visuelle Sensorikschwelle des menschlichen Auges gefallen wäre.

Der gegenläufige Fall ist ebenfalls denkbar, hierbei ist in dem zur Sensorik genutzten Teil der MMM nur eine geringe Menge MOF-Partikel. In diesem Fall kann auch bei geringen Spuren von Feuchte und einem geringen absoluten Intensitätsverlust die visuelle Sensorikschwelle des menschlichen Auges schnell unterschritten werden. In dieser Situation zeigt der Sensor einen Hydrolyseprozess an, dessen Geschwindigkeit nicht mit der Realität übereinstimmt.

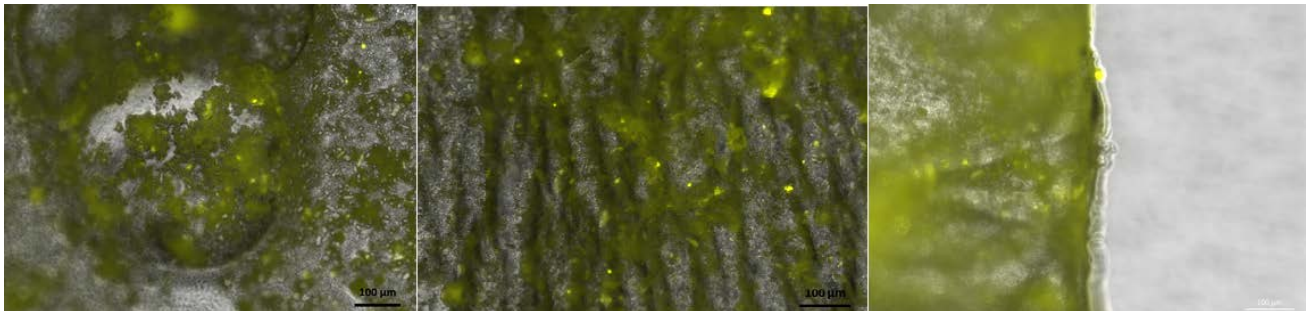


Abb. 4.27: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der MMMs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  (links),  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  (mittig) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  (rechts).

Die Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen der verschiedenen MMMs bestätigen sowohl den Eigenschaftserhalt der Lumineszenz als auch eine recht weitgehende, gewünschte, homogene Partikelverteilung. Da die MMMs nicht aus den jeweiligen Monomerbausteinen, sondern aus polymerisierten Fragmenten gebildet werden, durchdringen die MOF-Partikel nicht die gesamte MMM, sondern sind in regelmäßigen Abständen zwischen den einzelnen Polymerfragmenten eingebracht. Es kommt nur vereinzelt zur Bildung von Agglomeraten, welche intensiver emittieren. Diese Agglomerate schwanken im Schnitt zwischen  $\sim 9 - 20 \mu\text{m}$  für TPX,  $\sim 7 - 12 \mu\text{m}$  für PVC und  $\sim 8 - 12 \mu\text{m}$  für PS. Die homogene Verteilung der MOF-Partikel reicht bis zu den Rändern der MMMs, wie bei der Aufnahme von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  gut zu erkennen ist.

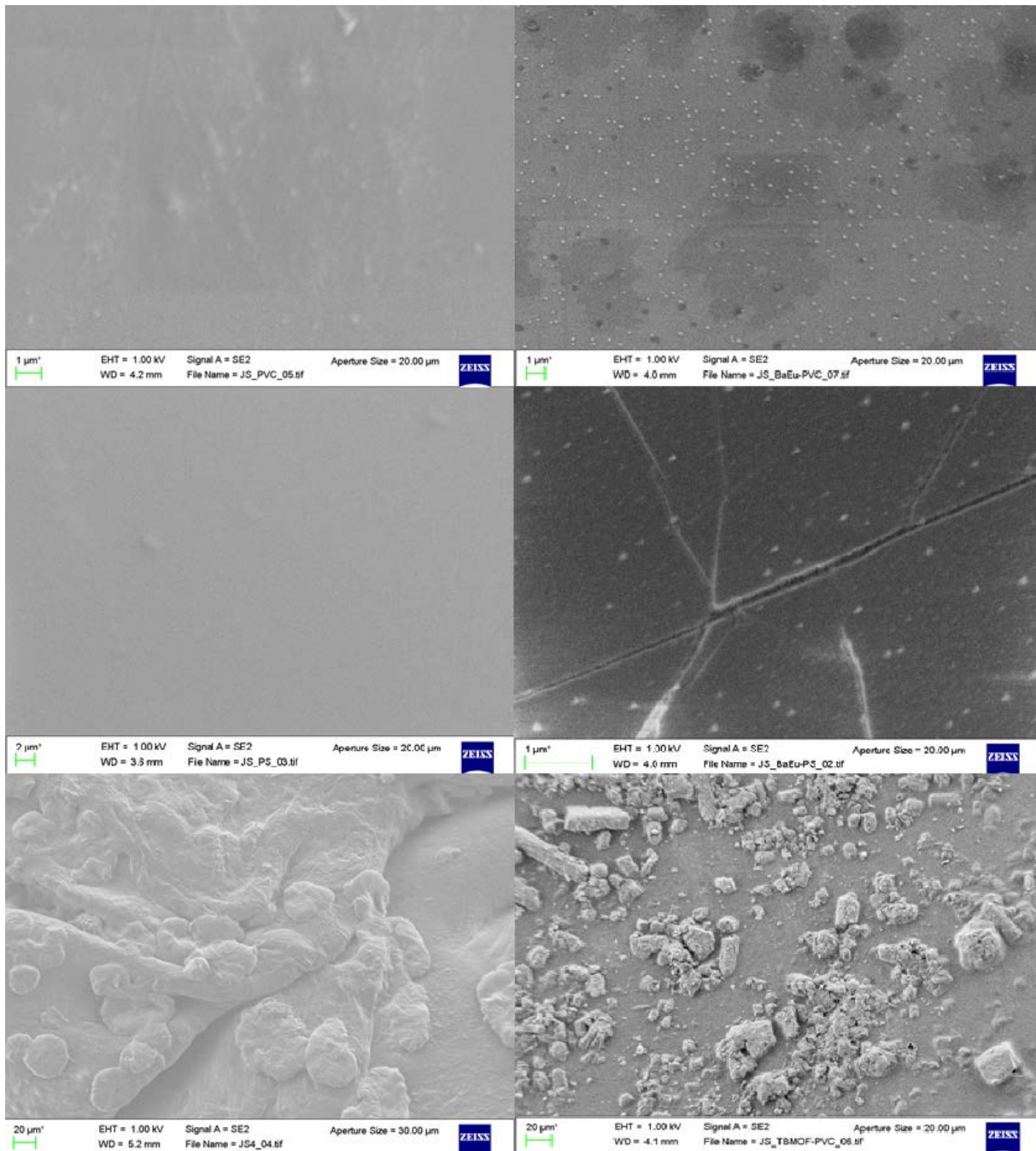


Abb. 4.28: REM-Aufnahmen der reinen PVC-Matrix (oben links) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  (oben rechts), die reine PS-Matrix (mittig links) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  (mittig rechts) sowie die reine TPX-Matrix (unten links) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  (unten rechts).

Die positiven Befunde der Fluoreszenzmikroskopie bezüglich der homogenen Verteilung der MOF-Partikel wurden zusätzlich durch REM-Aufnahmen untermauert (Abb. 4.28). Hierbei wurden zwecks besserer Deutung der Befunde gezielt die reinen Polymerfilme mit den MOF-haltigen MMMs verglichen. Besonders gut ist die homogene Partikelverteilung bei den PVC- und PS- MMMs zu erkennen. Die MOF-Partikel sind als kleine Punkte regelmäßig über den



gesamten Ausschnitt der Aufnahme verteilt. Bei der Betrachtung der PS-MMM lassen sich Risse in der Oberfläche erkennen, welche aufgrund der Prozessierung mittels Dropcoating entstehen, hierbei wird die Deckschicht während des Trocknungsprozesses von entweichenden Lösungsmittelmolekülen aufgebrochen. Selbst beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur kann die Oberfläche der MMM beschädigt werden. Aufgrund der im Vergleich zu den anderen MMMs weniger planaren Topologie der TPX-Matrix lässt sich die homogene Partikelverteilung weniger gut durch die REM-Aufnahmen untermauern. Die Partikelgröße divergiert bei dieser MMM am stärksten und die Verteilung der Partikel ist weniger homogen als bei der Einbettung des MOFs in PVC oder PS. Dennoch kann auch hier von einer erfolgreichen Einbettung gesprochen werden. Anschließend wurden zur besseren Visualisierung der makroskopischen Lumineszenz der MMMs Fotografien angefertigt (Abb. 4.29). Auch auf makroskopischer Ebene ist die homogene Lumineszenz, besonders für die PVC- und PS-MMMs gut zu erkennen, während die auf TPX-basierende MMM eine weniger homogene Partikelverteilung zeigt. Der einzige negative Punkt, der im Rahmen der Einbettung anzusprechen ist, ist, dass die Transparenz der Polymerfilme, siehe Anhang A1 Abbildung 2, durch die Einbringung der Partikel verloren geht, da diese eine milchig-gelbe undurchsichtige Schicht bilden. Einzig in Bereichen mit wenigen MOF-Partikeln besonders bei  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  bleiben die Polymerfilme transluzent.

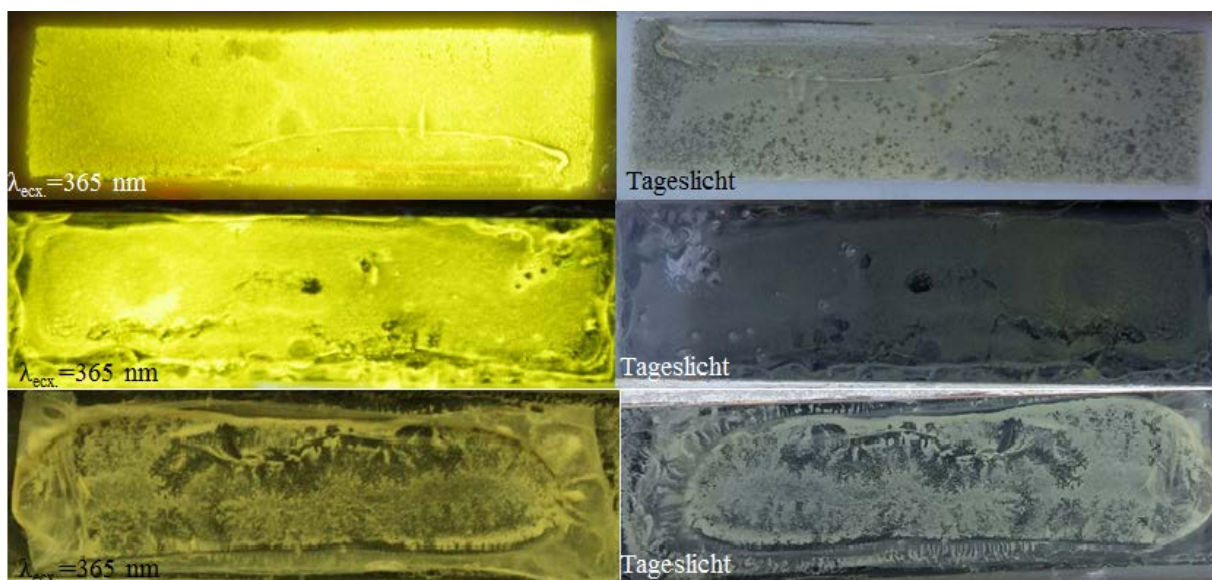


Abb. 4.29: Fotografien der MOF-haltigen MMMs,  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  mit ca. 13 m% (oben),  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  mit ca. 20 m% (mittig) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  mit ca. 6 m% (unten). Jeweils bei Tageslicht (links) und bei 365 nm angeregt (rechts).

Im letzten Schritt wurde die Lebensdauer der Lumineszenz der MMMs gemessen und mit der Lebensdauer der Bulksubstanz verglichen (Tab. 4.14, Parametersatz im Anhang A2). In allen Fällen lässt sich der beobachtete Abfall durch eine zweiteilige exponentielle Funktion beschreiben. Die Divergenz der Lebensdauern der MMMs von der der Bulksubstanz ist, bis auf  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PVC}$ , gering. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Lumineszenzeigenschaft trotz Einbettung in die verschiedenen Polymere unverändert bestehen bleibt. Die minimale Abweichung der Lebensdauer bei  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PVC}$  kann mit der Anwesenheit der Chloratome in der PVC-Matrix erklärt werden, da diese den größten Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen MMMs darstellen. Es ist möglich, dass es durch ihre Anwesenheit zu Wechselwirkungen zwischen ihnen und den  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen kommt, durch die vermehrt strahlungslose Relaxationsprozesse bedient werden, oder neue strahlungslose Relaxationsprozesse ermöglicht werden, dies führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer.

Tab. 4.14. Photolumineszenz-Lebensdauern sowie zugehörige Vorfaktoren, Gütefaktoren und Verhältnisse der verschiedenen MMMs und der Bulksubstanz.

| <b>Bulk bzw. MMMs</b>   | <b><math>\tau_1</math> (ns)</b> | <b><math>B_1</math></b> | <b><math>\tau_2</math> (ns)</b> | <b><math>B_2</math></b> | <b><math>\chi^2</math></b> | <b>Ver.</b> |
|---|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------|
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$            | 215(3)                          | 3806(64)                | 450(8)                          | 2648(70)                | 0.98                       | 41/59       |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PVC}$ | 163(1)                          | 5024(34)                | 429(2)                          | 2453(37)                | 0.91                       | 44/56       |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PS}$  | 219(3)                          | 4211(62)                | 460(3)                          | 2529(68)                | 1.06                       | 44/56       |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@TPX}$ | 220(5)                          | 1418(51)                | 440(6)                          | 1073(54)                | 0.88                       | 40/60       |

Zur quantitativen Feststellung des Hydrolyseverhaltens der MMMs wurde der in Kapitel 4.2.1 beschriebene Probenträger für MMMs genutzt. Jede der MMMs wurde, unter Verwendung des bekannten Geräteparametersatzes, bei drei relativen Feuchten (12, 30 und 50 % rF) vermessen (Abb. 4.30). Im Folgenden werden, der Übersicht halber einzig die spektralen Daten für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PVC}$  präsentiert. Die spektralen Daten für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PS}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@TPX}$  befinden sich im Anhang A2.



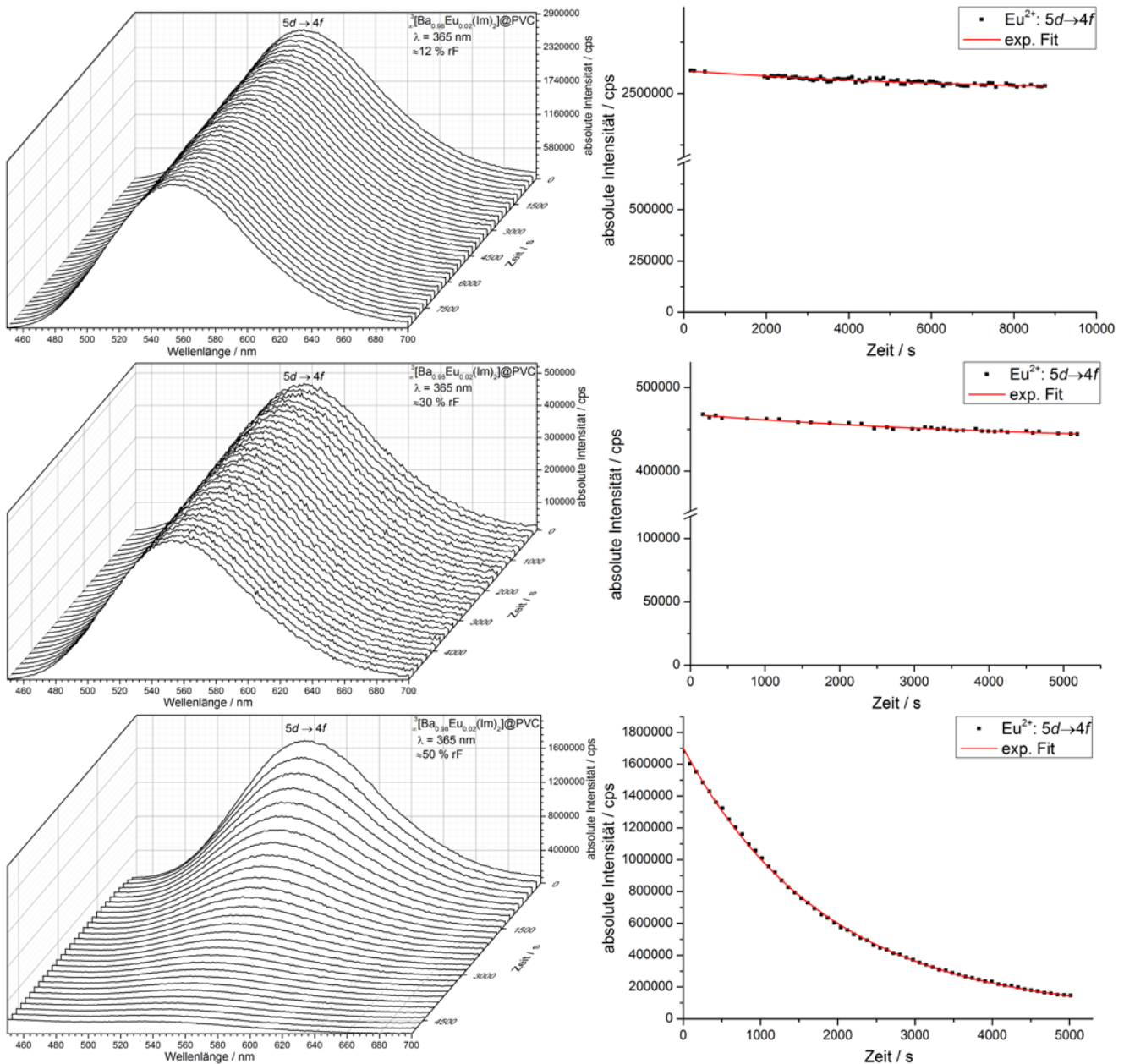


Abb. 4.30: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von  $[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@PVC$  (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 12 % (oben), 30 % (mittig) und 50 % (unten) relativer Feuchte.

Erneut lässt sich beobachten, dass sich einzig die Intensität der Lumineszenz während des Hydrolyseprozesses verändert. Die charakteristische breite Bande der  $5d-4f$ -Übergänge bleibt erhalten und ist mit der der reinen Bulksubstanz identisch (siehe Kap. 2.1.1). Auch bei diesen Experimenten kann davon ausgegangen werden, dass im Verlauf des Hydrolyseprozesses nur die Anzahl an Fluorophoren über die Zeit reduziert wird, bis alle Fluorophoren deaktiviert wurden oder bis die Messung beendet wurde. Es bildet sich keine neue lumineszierende Phase. Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten wurde die

Abnahme der Intensität des Emissionsmaximums (555 nm) über die Zeit aufgetragen und mittels einer exponentiellen Ausgleichsfunktion mathematisch beschrieben. Hierbei zeigt sich, dass im Gegensatz zur mathematischen Beschreibung der PVC-MMM und der Bulksubstanz (Gl. 4.2, Kap.4.3) für die PS-MMM und die TPX-MMM eine exponentielle Funktion mit einem weiteren Term benötigt wird (Gl. 4.3, Kap.4.3). Dies deutet darauf hin, dass im Verlauf der Hydrolyse zwei voneinander unabhängige Prozesse ablaufen (schnellere Reaktion der oberflächennahen MOF-Partikel und eine langsamere Diffusionsreaktion), die sich auf der Zeitskala trennen lassen.

Durch den zusätzlichen exponentiellen Term lassen sich für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  jeweils zwei konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten ermitteln ( $k_1'$  und  $k_2'$ , Tab. 4.15). Diese wurden sowohl gegen die relativen Feuchten als auch gegen die daraus resultierenden Konzentrationen aufgetragen (Abb. 4.31 und Abb. 4.32).

Im Falle der PVC-MMM laufen die Prozesse auf einer ähnlichen Zeitskala ab, sodass sie sich nicht sinnvoll aufschlüsseln lassen und sich somit mit einer einzelnen exponentiellen Funktion beschreiben lassen.

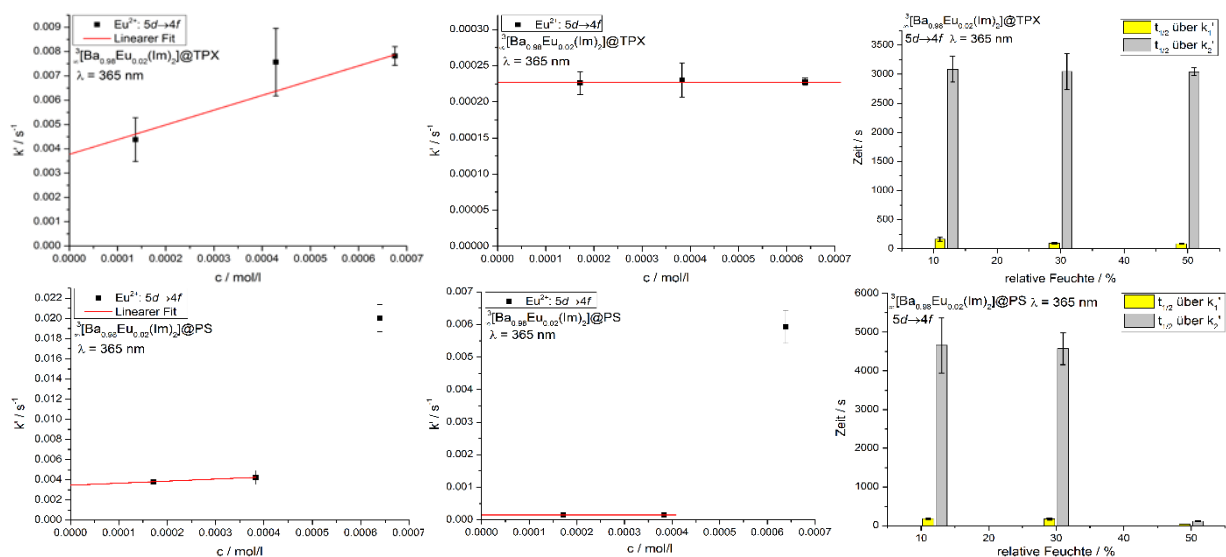


Abb. 4.31: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k_1'$ ) mit steigender Konzentration ( $c$ , links) sowie konstanter Verlauf der Reaktionskonstante ( $k_2'$ ) (mittig) und die daraus berechneten Halbwertszeiten (rechts) für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  (oben) und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  (unten).

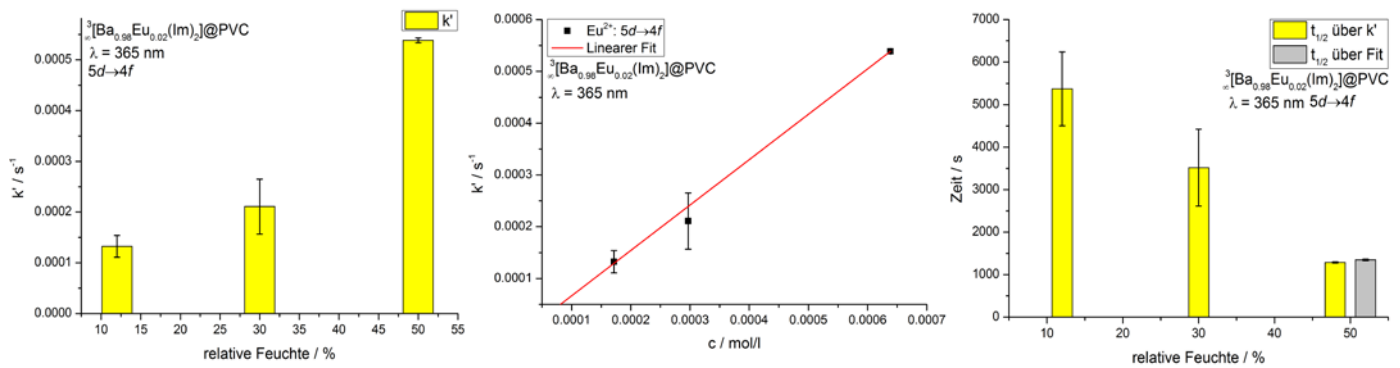


Abb. 4.32: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k_1'$ ) von  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  mit steigender relativer Luftfeuchte (links), sowie deren linearer Verlauf bei der Auftragung gegen die Konzentration ( $c$ , mittig) und die aus  $k_1'$  und der Ausgleichsfunktion ermittelten Halbwertszeiten (rechts).

Betrachtet man die ermittelten  $k_1'$  - Werte für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$ , lässt sich ein linearer Trend erkennen, der durch eine Gerade beschrieben werden kann, die die horizontale Achse bei  $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  schneidet und damit den Schwellenwert der Sensorik auf unter, die durch den Versuchsaufbau definierten 2 % rF terminiert. Für die Messungen gegen 12 % rF und gegen 30 % rF wurden bis zur Beendigung der Experimente weder die Halbwertszeit noch die visuelle Sensorikschwelle unterschritten, so wurde die Messung gegen 12 % rF nach 9065 s beendet und die gegen 30 % rF nach 5185 s. Zu diesem Zeitpunkt waren erst ca. 3 % (bei 12 % rF) und 5 % (bei 30 % rF) der Lumineszenzintensität erloschen.

Einzig für die Messung gegen 50 % rF konnte nach 5015 s (Verlust von ca. 91 % der Lumineszenzintensität) sowohl die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ :  $447 \pm 6 \text{ s}$ ) als auch die Halbwertszeit ( $t_{1/2}(k_1')$ :  $1287 \pm 11 \text{ s}$  sowie  $t_{1/2}(\text{AGF})$ :  $1346 \pm 18 \text{ s}$ ) ermittelt werden. Da sich für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  jeweils zwei  $k'$ -Werte ergeben, fällt die kinetische Auswertung komplexer aus als für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$ . So zeigt sich bei der graphischen Auftragung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k_1'$ ) zwar der bekannte lineare Verlauf, der jedoch im Gegensatz zu den Hydrolysemessungen der Bulksubstanz und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  nicht die horizontale Achse (Ermittlung des Schwellenwerts) sondern die vertikale Achse schneidet (Abb. 4.31), woraus sich schon bei kleinsten Spuren von Feuchte eine definierte Startgeschwindigkeit ableiten lässt, die durch den Schnittpunkt mit der vertikalen Achse definiert ist. Die Auftragung für  $k_2'$  führt sowohl für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  als auch für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  zu einem linearen Verlauf, parallel zur horizontalen Achse. Dies zeigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Feuchtigkeit

unabhängig von der Umgebungskonzentration ist und sich durch den Schnittpunkt der Parallelen mit der vertikalen Achse bestimmen lässt. Die Messung für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  gegen 50 % rF zeigt als Einzige eine signifikante Abweichungen von dem vorher beschriebenen Verhalten. Dies ist den Auswirkungen der Risse in der Oberfläche der MMM geschuldet. Durch die Risse, selbst im Vergleich zur Bulksubstanz, vergrößerte Oberfläche und Permeabilität der MMM steigt sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberflächenreaktion ( $k_1'$ ) als auch die der Diffusionsreaktion ( $k_2'$ ) unproportioniert schnell an, weswegen die aus diesem Experiment ermittelten Werte aus der Gesamtheit der kinetischen Betrachtung herausgelassen wurden. Die ermittelten Reaktionskonstanten für die MMMs sind in Tabelle 4.15 und 4.16 zusammengefasst.

Tab. 4.15: Reaktionskonstanten ( $k_1'$  und  $k_2'$ ) sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ) der **1**-haltigen MMMs.

| MMM                              | $k'/(s^{-1})@12\%$   | $\sigma(k')$         | $k'/(s^{-1})@30\%$   | $\sigma(k')$         | $k'/(s^{-1})@50\%$  | $\sigma(k')$          |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| <b>1@PVC</b>                     | $0.13 \cdot 10^{-3}$ | $0.02 \cdot 10^{-3}$ | $0.21 \cdot 10^{-3}$ | $0.06 \cdot 10^{-3}$ | $0.6 \cdot 10^{-3}$ | $0.005 \cdot 10^{-3}$ |
| <b>1@PS (<math>k_1'</math>)</b>  | $4 \cdot 10^{-3}$    | $0.44 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$    | $0.70 \cdot 10^{-3}$ | $20 \cdot 10^{-3}$  | $1 \cdot 10^{-3}$     |
| <b>1@PS (<math>k_2'</math>)</b>  | $0.15 \cdot 10^{-3}$ | $0.02 \cdot 10^{-3}$ | $0.15 \cdot 10^{-3}$ | $0.02 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-3}$   | $0.5 \cdot 10^{-3}$   |
| <b>1@TPX (<math>k_1'</math>)</b> | $4 \cdot 10^{-3}$    | $0.9 \cdot 10^{-3}$  | $8 \cdot 10^{-3}$    | $1.4 \cdot 10^{-3}$  | $8 \cdot 10^{-3}$   | $0.4 \cdot 10^{-3}$   |
| <b>1TPX (<math>k_2'</math>)</b>  | $0.23 \cdot 10^{-3}$ | $0.02 \cdot 10^{-3}$ | $0.23 \cdot 10^{-3}$ | $0.03 \cdot 10^{-3}$ | $0.3 \cdot 10^{-3}$ | $0.05 \cdot 10^{-3}$  |

Tab. 4.16: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante ( $k$ ) sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ) der **1**-haltigen MMMs im Bereich von < 2 - 100 % rF.

| MMM                             | $k$ [mol/l*s] | $\sigma(k)$ |
|---------------------------------|---------------|-------------|
| <b>1@PVC</b>                    | 0.88          | 0.02        |
| <b>1@PS (<math>k_1</math>)</b>  | 2.05          | -           |
| <b>1@PS (<math>k_2</math>)</b>  | 0.00015       | -           |
| <b>1@TPX (<math>k_1</math>)</b> | 6.07          | 1.61        |
| <b>1TPX (<math>k_2</math>)</b>  | 0.00023       | -           |

Im weiteren Verlauf wurden die über  $k_1'$  und  $k_2'$  berechneten Halbwertszeiten graphisch aufgetragen und miteinander verglichen. Aufgrund der mathematischen Beschreibung durch zwei exponentielle Terme ist es nicht möglich, die jeweiligen Halbwertszeiten und visuellen Sensorikschwellen unter Nutzung der Ausgleichsfunktion zu errechnen. Die unter Verwendung der Reaktionskonstanten und in Fall von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  durch die Ausgleichsfunktion ermittelten Werte für die Halbwertszeiten und die visuelle Sensorikschwelle sind in Tabelle 4.17 zusammengefasst.

Wie schon bei der Betrachtung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  hervorgehoben, wird auch für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  bei geringen relativen Feuchten die visuelle Sensorikschwelle bzw. die Halbwertszeit nicht unterschritten.

So sind bei  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  nach 10115 s (für 12 % rF) erst ca. 2.5 % und nach 10200 s (für 30 % rF) ca. 11 % der Lumineszenzintensität erloschen. Aufgrund der auftretenden Spannungsrisse beschleunigt sich der Hydrolyseprozess bei 50 % rF enorm, was zu einem Verlust von Lumineszenzintensität (ca. 94 % nach 765 s) führt.

Im Rahmen der Versuchsreihe zeigt sich, dass  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  das hydrolyseempfindlichste System ist. Dies kann durch die Betrachtung der Halbwertszeiten und der visuellen Sensorikschwelle, bei anschließendem Vergleich mit  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$ , verdeutlicht werden.

Es zeigt sich, dass es bereits für 12 % rF zu einem deutlichen Verlust der Lumineszenzintensität kommt (ca. 17 % nach 6715 s). Dieser steigt bei einer Erhöhung der relativen Feuchte auf 30 % weiter an (ca. 23 % nach 6205 s). Wird die relative Feuchte auf 50 % erhöht, kommt es über einen Zeitraum von 7565 s zu einem Intensitätsverlust von ca. 74 %.

Tab. 4.17: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten und visuelle Sensorikschwellen sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ) für die 1-haltigen MMMs.

| MMM          | $t_{1/2}$ (s) (über $k'$ ) | $\sigma$ (s) | $t_{1/2}$ (s) (über AGF) | $\sigma$ (s) | Faktor | $t_{0.8}$ (s) (über AGF) | $\sigma$ (s) |
|--------------|----------------------------|--------------|--------------------------|--------------|--------|--------------------------|--------------|
| 1@PVC 12% rF | 5370                       | 869          | nicht erreicht           | -            | -      | nicht erreicht           | -            |
| 1@PVC 30% rF | 3518                       | 904          | nicht erreicht           | -            | -      | nicht erreicht           | -            |
| 1@PVC 50% rF | 1287                       | 11           | 1346                     | 18           | 0.96   | 447                      | 6            |

| MMM          | $t_{1/2}$ (s) (über $k_1'$ ) | $\sigma$ (s) | $t_{1/2}$ (s) (über $k_2'$ ) | $\sigma$ (s) |
|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|
| 1@PS 12% rF  | 185                          | 21           | 4661                         | 718          |
| 1@PS 30% rF  | 168                          | 28           | 4573                         | 414          |
| 1@PS 50% rF  | 35                           | 3            | 118                          | 10           |
| 1@TPX 12% rF | 165                          | 34           | 3085                         | 220          |
| 1@TPX 30% rF | 95                           | 18           | 3047                         | 313          |
| 1@TPX 50% rF | 89                           | 5            | 3042                         | 68           |

Vergleicht man die ermittelten  $k'$  - Werte für die Hydrolyse der MOF-Partikel bzw. die daraus ermittelten Halbwertszeiten der Sensorikmessungen der Bulksubstanz mit denen der MMMs zeigt sich, dass es für jede der getesteten MMMs zu einer signifikanten Verlangsamung des Hydrolyseprozesses kommt. Dies lässt sich besonders gut an  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  zeigen, da für diese MMM und die Bulksubstanz dieselbe Auswertungsmethodik genutzt wurde.

So kommt es bei 12 % rF zu einer Erhöhung der über  $k'$  ermittelten Halbwertszeit von  $3776 \pm 403$  s für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  auf  $5370 \pm 869$  s für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$ , was einer Erhöhung um den Faktor 1.4 entspricht. Wird die relative Feuchte auf 30 % erhöht, wird die Halbwertszeit um den Faktor 2.9 erhöht (von  $t_{1/2} = 1202 \pm 37$  s für die Bulksubstanz auf  $t_{1/2} = 3518 \pm 904$  s für die MMM). Wobei anzumerken ist, dass die reale Erhöhung der Stabilität des Sensors größer ist, als es durch die über  $k'$  Halbwertszeiten suggeriert wird. So kam es für keine der beiden Messungen der MMMs zu einem Verlust von mehr als 50 % der Anfangsintensität. Für die Messung gegen 12 % rF waren nach 9065 s erst ca. 3 % der Lumineszenzintensität erloschen. Für die Messung gegen 30 % rF kam es nach 5185 s zu einem Verlust von ca. 5 %. Diese Werte werden bei der Bulksubstanz nach ca. 1790 s für 12 % rF und nach ca. 230 s für 30 % rF unterschritten. Was einem Faktor von 5.1 für 12 % rF und 22.5 für 30 % rF entspricht. Für 50 % relative Feuchte werden die Halbwertszeiten sowohl von der Bulksubstanz als auch von der MMM unterschritten, was den Vergleich erleichtert. Hierbei kommt es zu einer Erhöhung der Halbwertszeit von  $259 \pm 8$  s für die Bulksubstanz auf  $1287 \pm 11$  s, was eine Erhöhung um den Faktor 5 bedeutet.

Ebenso wird der Schwellenwert der Sensorik aller MMMs auf einen einzelnen Wert reduziert, der unter den durch den Versuchsaufbau definierten 2 % rF liegt, während für die Bulksubstanz zwei Schwellenwerte existieren, welche bei 0 - 2 % rF und 23.5 % rF liegen.

Die hydrolysierten MMMs wurden anschließend mittels PXRD und IR-Spektroskopie auf Hydrolyse-induzierte Veränderungen hin untersucht. Auf eine elementaranalytische Untersuchung wurde verzichtet. Da es für die MMMs nicht möglich ist, die Wasseraufnahme basierend auf den prozentualen Veränderungen von Kohlenstoff oder Stickstoff zu berechnen. Dies liegt daran, dass es keinen definierten Kohlenstoffgehalt gibt, der die Grundlage für die Berechnung bilden kann, da jeder der drei Polymere selbst Kohlenstoff enthält, setzt sich der Kohlenstoffgehalt der MMM aus dem Kohlenstoffgehalt des MOFs und dem des Polymers zusammen. Das exakte Verhältnis variiert aufgrund kleiner Inhomogenitäten der MMMs von Probe zu Probe, nicht nur im Verhältnis zu einander, sondern auch absolut. Aufgrund dieser absoluten Veränderung ist es nicht möglich, den Stickstoffgehalt (siehe Alkoholsensorik) heranzuziehen.

Mittels REM- und EDX-Messungen konnte gezeigt werden, dass die beiden MMMs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  eine ähnliche Morphologie aufweisen.

Diese Ähnlichkeit zeigt sich ebenso bei den analytischen Ergebnissen, weswegen sie im Folgenden simultan besprochen werden.

Werden die pulverdiffraktometrischen Daten der MOF-haltigen MMMs mit den Diffraktogrammen der zurückgewonnenen Sensorikproben verglichen (Abb. 4.33), kommt es schon bei 12 % rF zum Verlust aller Reflexe bis auf den Hauptreflex ( $12.6^\circ$  über  $2\theta$ ). Bei 30 % rF verschwindet auch dieser. Im Gegensatz zu den Messungen der Bulksubstanz lassen sich jedoch keine neuen Phasen in den Diffraktogrammen detektieren.

Der Verlust des Reflexpatterns, bis auf den Hauptreflex, selbst bei geringen Feuchten stellt einen Widerspruch zu den Ergebnissen der Photolumineszenzuntersuchung dar, da es für beide MMMs bei geringen Feuchten nur zu einem geringen Intensitätsverlust über die Zeit kommt. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  kommt es bei 12 % rF zu einem Verlust von ca. 3 % der Lumineszenzintensität über 9065 s, bei 30 % rF kommt es zu einem Verlust von 5 % der Lumineszenzintensität über einen Zeitraum von 5185 s. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  können ähnliche Beobachtungen gemacht werden, mit einem Verlust nur 2.5 % der Lumineszenzintensität über 10115 s bei 12 % rF bzw. 11 % über 10200 s bei 30 % rF.

Ein möglicher Erklärungsansatz für diese divergierenden Befunde ist, dass die ablaufende Hydrolyse nicht wie bei der Bulksubstanz in dem Moment stoppt, wenn die Probe aus der Messkammer entfernt wird, sondern aufgrund der bereits in die Membran diffundierten Wassermoleküle weiter geht, bis alle Wassermoleküle abreagiert haben. Zwar wurden die PXRD-Untersuchungen der MMMs zeitnah durchgeführt, jedoch ist der Verlust des Reflexpatterns durch eine voranschreitende Hydrolyse nicht auszuschließen.

Auch die Tatsache, dass sich keine neuen Phasen bilden unterscheidet die analytischen Ergebnisse der  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  von denen der reinen Bulksubstanz. Hierfür kann die homogene Verteilung der Partikel und deren Immobilisierung (und damit auch der Hydrolyseprodukte) in den MMMs als Erklärung herangezogen werden. Dem freigesetzten Imidazol und dem sich bildenden Bariumhydroxid ist es in der Matrix nicht möglich, die für die PXRD-Analytik zwingend notwendige Fernordnung aufzubauen, weswegen einzig der amorphe Untergrund des jeweiligen Polymers zu detektieren ist.

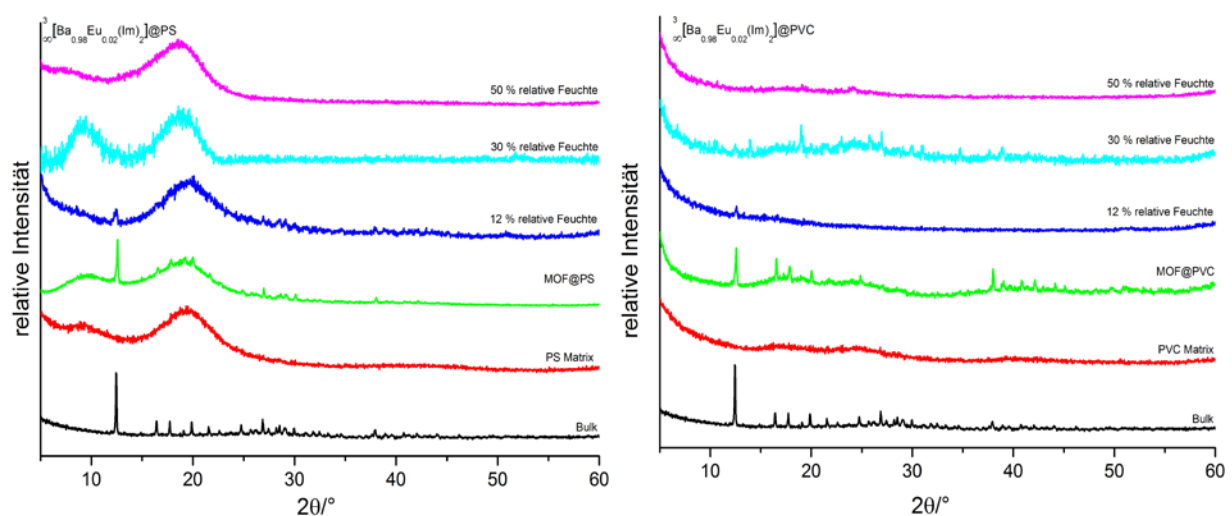


Abb. 4.33: Pulverdiffraktogramme von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  (links) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  (rechts) nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zu den nicht hydrolysierten MMMs.

Dass die MMMs demselben chemischen Degradationsprozess unterworfen sind wie die korrespondierende Bulksubstanz, lässt sich bei der Betrachtung der IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  erkennen. Die IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  werden bei allen Messungen vollkommen von den Schwingungsbanden des Polymers dominiert (es sind keine Schwingungsbanden des MOFs zu detektieren).



Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  können bei 50 % rF die charakteristischen N-H-Valenzschwingungen von Imidazol im Bereich von ca. 3500 - 3300  $\text{cm}^{-1}$  detektieren werden (Abb. 4.34). Diese lassen sich fraglos aus dem MOF-Gitter gelöstem Imidazol zuordnen. Dieses „bulktypische“ Verhalten lässt sich auf die bei den REM-Aufnahmen gut sichtbaren Risse zurückführen, die einerseits die Oberfläche, die für die Reaktion mit dem Analyten zur Verfügung steht, vergrößert und andererseits zur Freilegung von MOF-Partikeln führt, welche punktuell als Bulksubstanz betrachtet werden können.

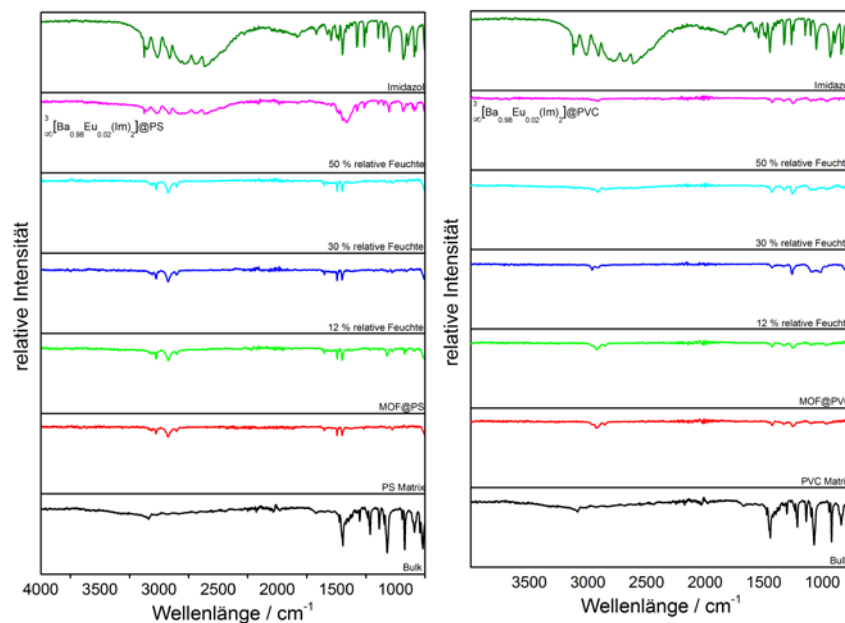


Abb. 4.34: IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  (links) und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  (rechts) nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zur Bulksubstanz und Imidazol als möglichem Abbauprodukt.

Die dritte untersuchte Kombination aus Polymer und MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  liefert im Vergleich zu den vorher betrachteten MMMs abweichende analytische Ergebnisse, welche sich mittels PXRD gut herausarbeiten lassen und mittels der unterschiedlichen Morphologie der MMMs erklären lassen.

Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  kommt es im Bereich von 12 - 30 % rF nicht zum Verlust des Reflexpatterns der in der Matrix eingebetteten Bulksubstanz, dieser tritt erst ab 50 % rF auf, außerdem kommt es bei der höchsten gemessenen relativen Feuchte zur Bildung einer neuen Phase. Die Reflexe bei 13.9° und 18.9° in  $2\theta$  sind der aus der Bulkanalytik bekannten  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Phase zuzuordnen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Hydrolyse

der eingebetteten MOF-Partikel nach demselben Mechanismus wie dem der reinen Bulksubstanz abläuft, jedoch durch die Diffusionszeit durch das Polymer verzögert wird.

Zieht man die unterschiedliche Morphologie bzw. die Unterschiede in der Homogenität der Verteilung der MOF-Partikel der MMMs heran, wird klar, wieso sich die analytischen Befunde von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  von denen der anderen beiden MMMs,  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$ , unterscheidet. So zeigt  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  eine weniger homogene Verteilung der MOF-Partikel und eine größere Akkumulation dieser zwischen den einzelnen Polymersträngen. Dies führt zu besseren Kristallisationsbedingungen, für die sich bildenden Abbauprodukte, da es einfacher ist, eine Fernordnung aufzubauen.

Der zweite große Unterschied, der Erhalt des Reflexpatterns, liegt an der schneller verfügbaren Analytik. So konnten die  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  Membran im Gegensatz zu den anderen MMMs noch am selben Tag analytisch untersucht werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass das Fehlen der MOF-Reflexe bei  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  auf eine nachträgliche Hydrolyse durch während der Sensorikexperimente in die Membran diffundiertes Wasser verursacht wurde.

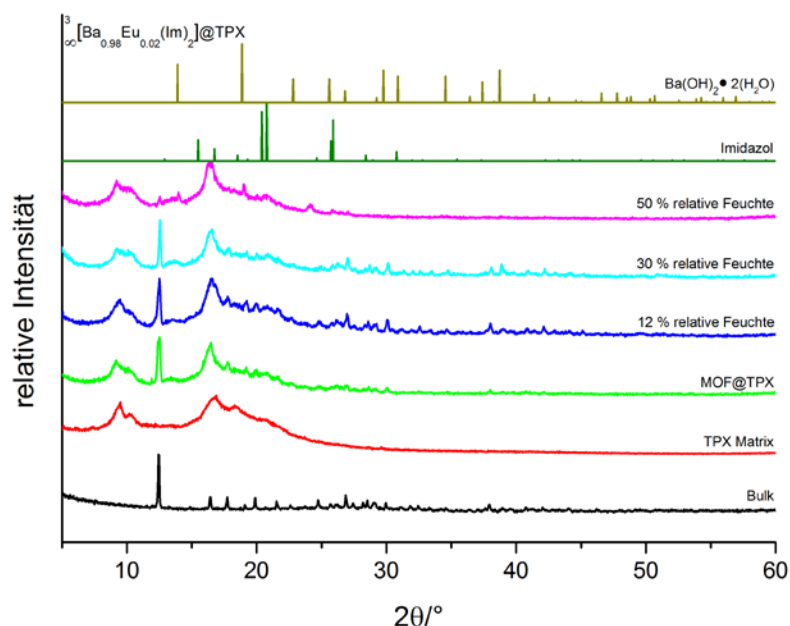


Abb. 4.35: Pulverdiffraktogramme von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zur nicht hydrolysierten MMM und Imidazol sowie  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als mögliche Abbauprodukte.

Die aufgenommenen IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  (Abb. 4.36) werden wie die der anderen MOF-MMMs von den Schwingungsbanden der Matrix dominiert. Es sind keine MOF-spezifischen Banden oder OH-Banden zu detektieren.

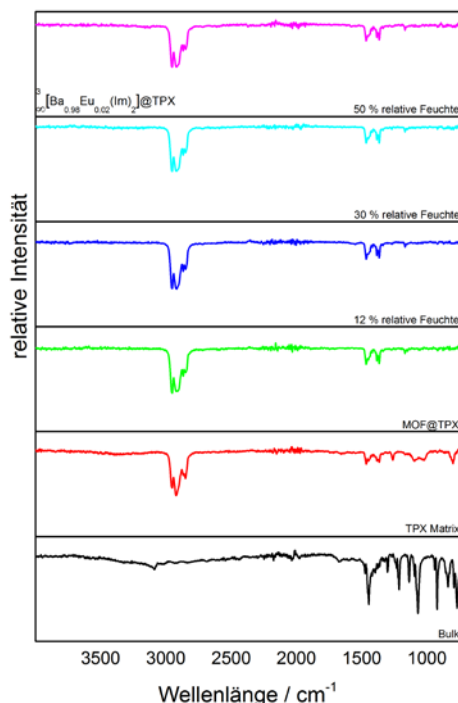


Abb. 4.36: IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zur Bulksubstanz.

Im Rahmen einer Kooperation, die im Verlauf der Promotion mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janiak der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf bestand, wurden  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltige Polysulfonmembranen dargestellt und auf ihr Sensorikverhalten hin getestet. Hierfür wurden die Membranen bei drei verschiedenen relativen Luftfeuchten (12, 42 und 50 % rF) untersucht. Die Darstellung der Membranen erfolgte in der Arbeitsgruppe Janiak und wurde von Dennis Dietrich durchgeführt. Da die Darstellung der Membranen in der Literatur<sup>[132]</sup> ausgiebig beschrieben wurde, wird diese hier nur kurz dargestellt.

Die MOF-Partikel (8 m%) wurden in einer Lösung aus Dichlormethan und Polysulfon suspendiert und unter Schutzgas in eine Form mit 5 cm Durchmesser gegossen. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur und vermindertem Druck über Nacht abgedampft. Die so dargestellten Membranen wurden, wie die zuvor vorgestellten MMMs, auf den Eigenschaftserhalt und die Verteilung der MOF-Partikel hin untersucht. Hierfür wurden neben

pulverdiffraktometrischen Daten auch fluoreszenzmikroskopische Daten erhoben sowie REM/EDX Untersuchungen durchgeführt.

Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Bulksubstanz und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  bestätigt die erfolgreiche Einbettung der MOF-Partikel in die Polysulfonmembran in Bezug auf den Erhalt der dreidimensionalen Struktur des MOFs. Neben dem charakteristischen Hauptreflex bei  $12.6^\circ$  in  $2\theta$  sind weitere Reflexe bei  $16.6^\circ$  und  $17.9^\circ$  zu finden, die sich eindeutig  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  zuordnen lassen (Abb. 4.37).

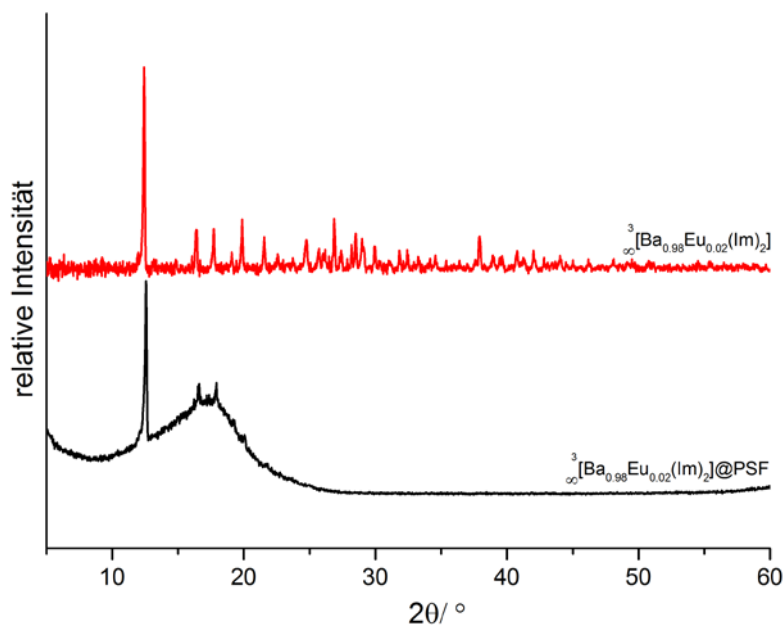


Abb. 4.37: Pulverdiffraktogramme der MOF-haltigen Polysulfonmembran von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  im Vergleich zur Bulksubstanz.

Die weitere analytische Betrachtung fokussiert sich auf die Verteilung der MOF-Partikel in der Membran. Hierfür wurden sowohl REM/EDX-Aufnahmen erstellt als auch fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Diese bestätigen eine homogene Verteilung der Partikel in der Membran sowie den Erhalt der Lumineszenzeigenschaft (Abb. 4.38). Die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die MOF-Partikel nicht nur in regelmäßigen Abständen in der Membran verteilt sind, sondern ebenfalls nur wenig in Bezug auf Größe und Lumineszenzintensität divergieren, was sich positiv auf die Qualität und die Reproduzierbarkeit der Sensorikexperimente auswirkt. Diese Beobachtung wird zusätzlich von der mittels EDX festgestellten Elementverteilung gestützt. Betrachtet man die Verteilung der Barium-Ionen (rot) und der Europium-Ionen (grün), zeigt sich ebenfalls die

homogene Verteilung der Wirtsgitter definierenden Barium-Ionen und der Leuchtzentren in der Membran.

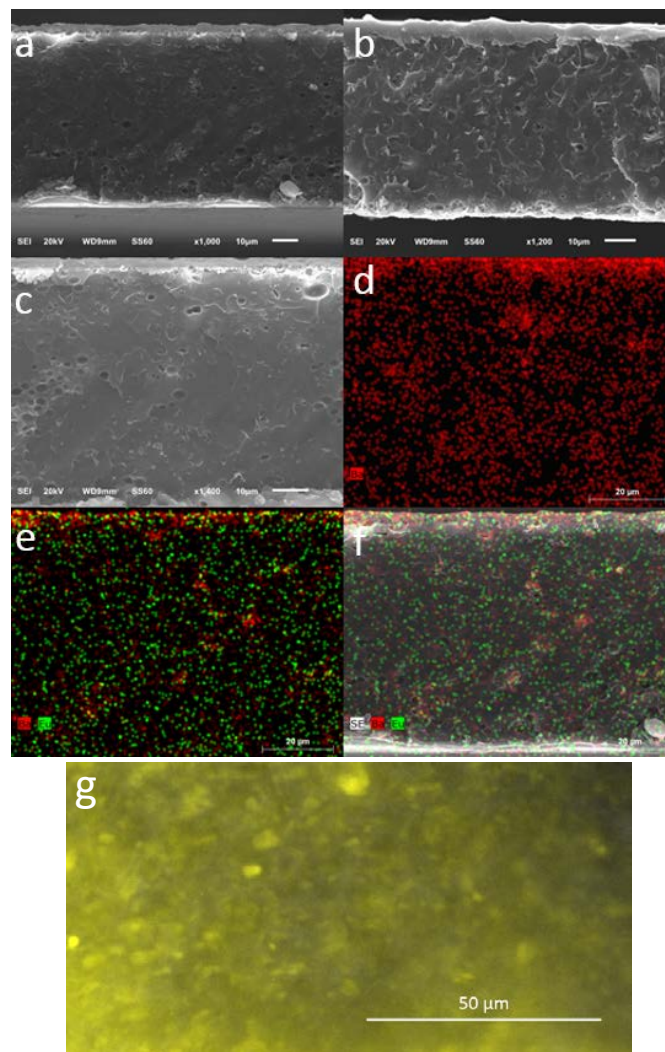


Abb. 4.38: REM-Aufnahmen (a - c) und EDX-Aufnahmen (d und e) sowie deren Kombination (f) von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$ , Fluoreszenzmikroskopieaufnahme von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  (g).

Auf makroskopischer Ebene lässt sich sowohl die homogene Distribution der MOF-Partikel als auch der Eigenschaftserhalt der Lumineszenz nach der Einbettung gut erkennen, wenn die Membran bei 365 nm angeregt wird (Abb. 4.39). Die Membran zeigt die typisch intensive gelbe Lumineszenz der  $5d-4f$ -Übergänge von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ . Vergleicht man die Emissionsspektren der Bulksubstanz mit denen der  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltigen Membran zeigt sich, dass diese übereinstimmen (Anhang: Abb. A2-9).

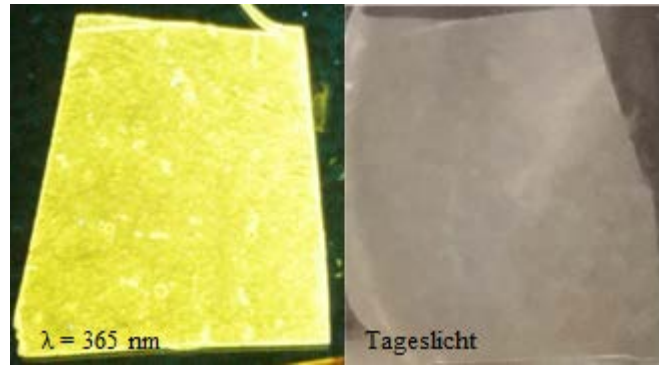


Abb. 4.39: Photographien der  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ @PSF Membran bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm (links) und bei Tageslicht (rechts).

Im letzten Schritt wurde die Lebensdauer der Lumineszenz der Polysulfonmembran gemessen und mit der Lebensdauer der Bulksubstanz verglichen (Tab. 4.18, Parametersatz im Anhang A2). Es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede, womit bewiesen ist, dass die Lumineszenzeigenschaft trotz Einbettung in die Polysulfonmembran unverändert bestehen bleibt.

Tab. 4.18: Lebensdauern sowie zugehörige Vorfaktoren, Gütefaktoren und Verhältnisse von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ @PSF und der Bulksubstanz.

| Bulk bzw. MMM   | $\tau_1$ (ns) | $B_1$    | $\tau_2$ (ns) | $B_2$    | $\chi^2$ | Ver.  |
|---|---------------|----------|---------------|----------|----------|-------|
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$      | 215(3)        | 3806(64) | 450(8)        | 2648(70) | 0.98     | 41/59 |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ @PSF | 214(3)        | 2338(36) | 472(3)        | 1741(39) | 1.13     | 38/62 |

Zur Feststellung des Hydrolyseverhaltens der MOF-haltigen Polysulfonmembran wurde der in Kapitel 4.1.1 beschriebene Probenträger für Schichten genutzt. Jede der Messungen (12, 42, und 50 % rF) wurde unter Verwendung des bekannten Geräteparametersatzes durchgeführt. Wie schon bei den zuvor vorgestellten Messungen lässt sich beobachten, dass sich die Gestalt der Spektren während des Hydrolyseprozesses nicht verändert. Die charakteristische, breite Bande des  $5d-4f$ -Übergangs bleibt erhalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Verlauf des Hydrolyseprozesses nur die Anzahl an Fluorophore über die Zeit reduziert wird, bis alle Fluorophoren deaktiviert wurden oder bis die Messung beendet wurde. Es bildet sich keine neue, lumineszierende Phase. Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten wurde die Intensitätsveränderung des Emissionsmaximums (555 nm) über die Zeit aufgetragen (Abb. 4.40) und mittels einer exponentiellen Ausgleichsfunktion



mathematisch beschrieben (Gl. 4.2, Kap.4.3). Diese setzt sich wie bei  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  ebenfalls aus zwei exponentiellen Termen zusammen, was erneut auf zwei parallel ablaufende Prozesse schließen lässt (schnellere Reaktion der oberflächennahen MOF-Partikel und eine langsamere Diffusionsreaktion).

Durch den zusätzlichen exponentiellen Term lassen sich zwei Reaktionskonstanten ermitteln ( $k_1'$  und  $k_2'$ , Tab. 4.19). Diese wurden sowohl gegen die relativen Feuchten als auch gegen die daraus resultierenden Konzentrationen aufgetragen (Abb. 4.40).

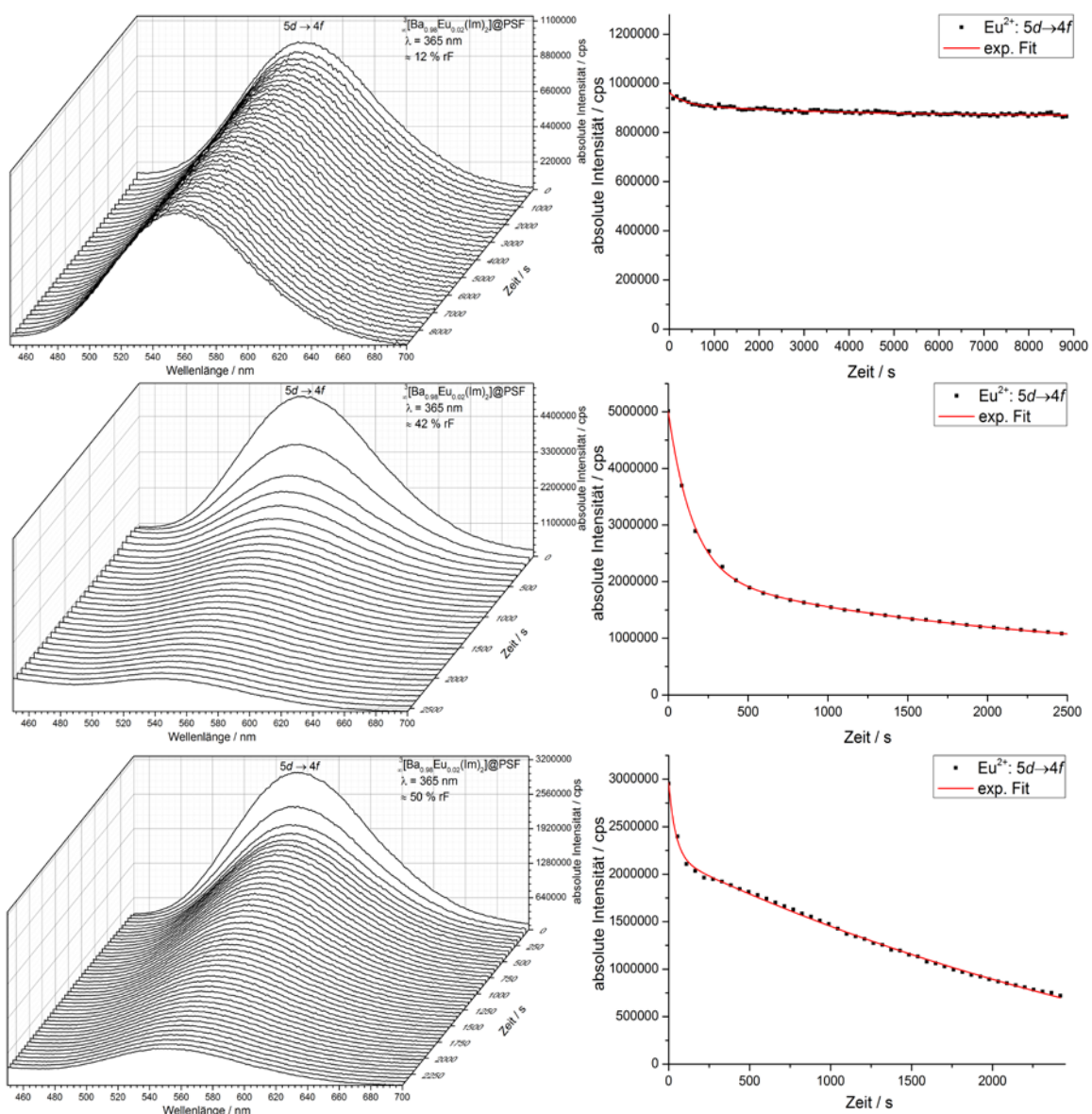


Abb. 4.40: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 12, 42 und 50 % rF (von oben nach unten).

Werden die über die Ausgleichsfunktion bestimmten Werte für  $k_1'$  und  $k_2'$  gegen die Konzentration aufgetragen, ergibt sich ein interessantes Bild, welches sowohl das Verhalten der MMMs als auch das der Bulksubstanz in sich vereint. So zeigt sich bei der graphischen Auftragung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k_1'$ ) der bekannte lineare Trend, in dessen Verlauf es zu einem Schnittpunkt mit der horizontalen Achse ( $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) kommt. Dieser Schnittpunkt definiert die Feuchtekonzentration, ab der es zu einer detektierbaren Hydrolyse der MMM kommt. Da das Hygrometer eine Messungsgenauigkeit von  $\pm 2\%$  rF besitzt, kann ein Schwellenwert einen Prozentwert von zwei nicht unterschreiten, weswegen der Schwellenwert der Sensorik von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  durch den Versuchsaufbau auf  $2\%$  rF definiert wird.

Werden die  $k_2'$ -Werte gegen die Konzentration aufgetragen, zeigt sich erneut, dass die ablaufenden Diffusionsreaktionen nur in geringem Maße von der steigenden Konzentration beeinflusst werden. Daher lassen sich die für  $k_2'$  ermittelten Werte nahezu mit einer Parallelen zur horizontalen Achse beschreiben, welche die vertikale Achse bei  $2.9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  schneidet und damit die Diffusionsgeschwindigkeit definiert. Im Rahmen der durchgeführten Experimente kommt es bei der Messung gegen  $42\%$  rF zu einer Abweichung, da sowohl  $k_1'$  als auch  $k_2'$  signifikant erhöht sind (Abb. 4.41). Dies kann durch die makroskopische Morphologie der für die Messung eingesetzten Membran erklärt werden, da diese zur Mitte zulaufend dünner wird und vermehrt Oberflächendefekte (Lösungsmittel induzierte Blasen) aufweist, die sich negativ auf die Sensoreigenschaften auswirken und sowohl die Diffusionsreaktion als auch die Oberflächenreaktion beschleunigen.

Tab. 4.19: Empirisch ermittelte Reaktionskonstanten ( $k_1'$  und  $k_2'$ ) von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ).

| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$ | $k_1'/(s^{-1})$      | $\sigma(k')$         | $k_2'/(s^{-1})$      | $\sigma(k')$         |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 12 % rF   | $2.99 \cdot 10^{-4}$ | $0.69 \cdot 10^{-4}$ | $3.3 \cdot 10^{-3}$  | $0.76 \cdot 10^{-3}$ |
| 42 % rF   | $4.86 \cdot 10^{-4}$ | $0.29 \cdot 10^{-4}$ | $6.6 \cdot 10^{-3}$  | $0.12 \cdot 10^{-3}$ |
| 50 % rF   | $2.66 \cdot 10^{-4}$ | $0.29 \cdot 10^{-4}$ | $22.5 \cdot 10^{-3}$ | $1.8 \cdot 10^{-3}$  |

Tab. 4.20: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante ( $k_1$ ) von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ).

| Relative Feuchte | $k$ [mol/l*s] | $\sigma(k)$ |
|------------------|---------------|-------------|
| 2 - 100 %        | 37.49         | -           |



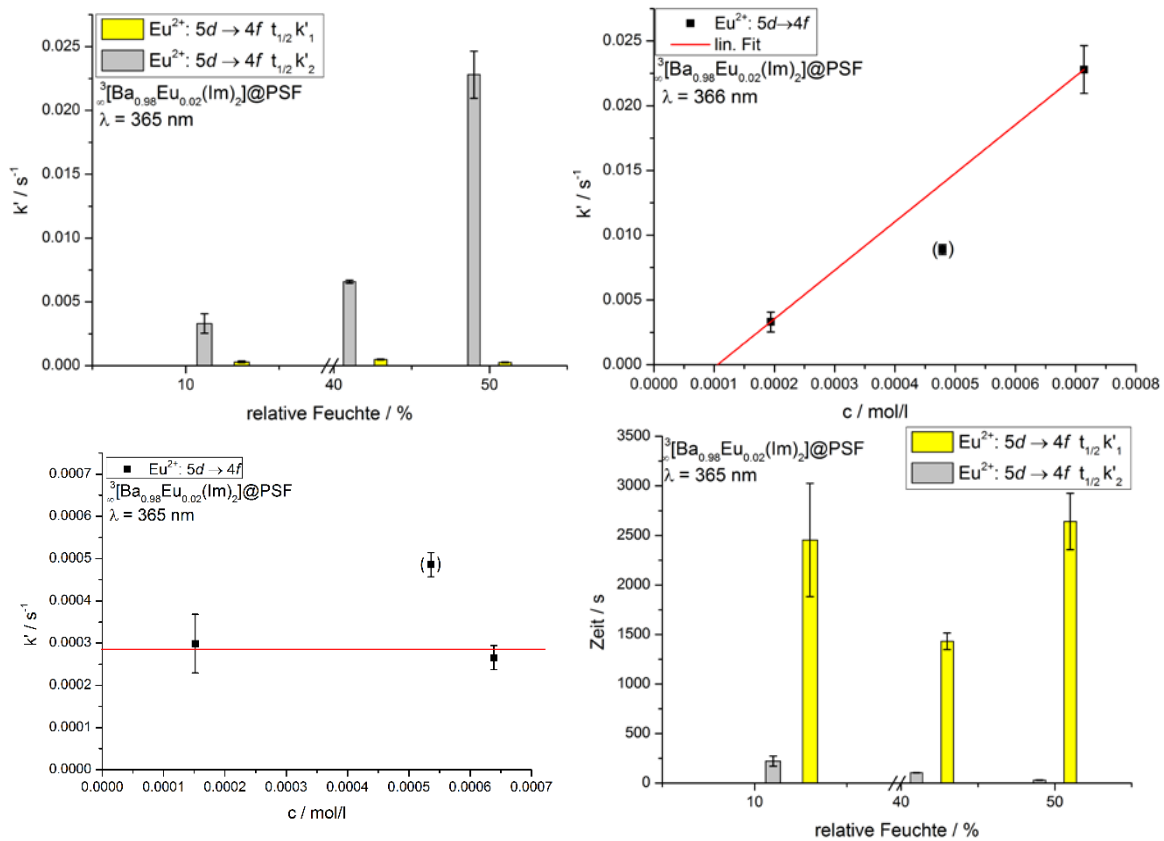


Abb. 4.41: Verlauf der Reaktionskonstanten  $k_1'$  und  $k_2'$  mit steigender relativer Luftfeuchte (oben links), sowie linearer Zusammenhang von  $k_1'$  samt Ausgleichsfunktion und der Konzentration ( $c$ , oben rechts). Konstanter Verlauf von  $k_2'$  (unten links) sowie die aus  $k_1'$  und  $k_2'$  ermittelten Halbwertszeiten (unten rechts).

Für niedrige relative Feuchten (12 %) wurden weder die Halbwertszeit noch die visuelle Sensorikschwelle unterschritten, bevor das Experiment nach 8840 s beendet wurde. Zu diesem Zeitpunkt waren erst ca. 11 % der Lumineszenzintensität erloschen. Wird die relative Feuchte auf 42 % bzw. 50 % angehoben, wird die Lumineszenz innerhalb eines deutlich kürzeren Zeitinkrements fast vollständig gequencht (ca. 80 % nach 3600 s für 42 % rF, ca. 80 % nach 2500 s für 50 % rF) dieser Trend spiegelt sich ebenfalls gut in den aus  $k_1'$  berechneten Halbwertszeiten wieder (Tab. 4.21).

Tab. 4.21: Mittels  $k_1'$  und  $k_2'$  ermittelte Halbwertszeiten für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ).

| t (s)           | 12 % | 42 % | 50 % |
|-----------------|------|------|------|
| $t_{1/2}(k_1')$ | 2454 | 1432 | 2641 |
| $\sigma(t)$     | 571  | 85   | 285  |
| $t_{1/2}(k_2')$ | 222  | 105  | 31   |
| $\sigma(t)$     | 52   | 2    | 3    |

Für den Vergleich der Sensorikeigenschaften der Polysulfonmembranen bieten sich, aufgrund der mathematischen Beschreibung, die MMMs auf der Basis von TPX und PS an. Alle Sensorikexperimente dieser drei MMMs lassen sich mit einer aus zwei Termen zusammengesetzten Exponentialfunktion beschreiben. Zusätzlich wurden die Ergebnisse der Bulkmessungen zum Vergleich herangezogen, da sie die Ermittlung des Einflusses der Prozessierung auf die Bulksubstanz ermöglichen.

Betrachtet man den Lumineszenzverlust der MMMs  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  (ca. 2.5 % nach 10115 s) und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  (ca. 17 % nach 6715 s) bei einer relativen Feuchte von 12 % zeigt sich, dass sich die Ergebnisse für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  zwischen diesen beiden Messungen einordnen lässt. So kann für die betrachtete relative Feuchte ein Verlust von 12 % der Lumineszenzintensität nach 8840 s detektiert werden. Dieser Verlust wurde für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  nicht erreicht und für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  nach ca. 6000 s, was  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  bei 12 % rF um Faktor 1.5 stabiler macht als  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$ . Der Vergleich der drei MMMs bei einer relativen Feuchte von 50 % reduziert sich auf den Vergleich von  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$ , da die bei  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  auftretenden Risse in der Membran die Hydrolyseeigenschaften verfälschen. Für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  kommt es bei 50 % rF zu einem Verlust von 74 % der Lumineszenzintensität nach 7565 s, für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  kommt es bei dieser relativen Feuchte zu einem weitaus schnelleren und stärkeren Verlust. So sind nach 2500 s ca. 80 % der Lumineszenzintensität erloschen. Dies kehrt das Verhältnis der Stabilität um, womit  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  um den Faktor 3.1 stabiler ist als  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$ .

Somit ist es nicht möglich eine MMM als absolut stabilste zu deklarieren. Viel mehr zeigt sich, dass jede der MMMs in verschiedenen Bereichen der Skala der relativen Feuchten unterschiedlich stabil oder anfällig gegen Hydrolyse ist. Diese Divergenz bietet einen großen Raum für die Anpassung der MMMs als Sensor für spezifische Anwendungen.

Abschließend wurden die Ergebnisse der Sensorikexperimente von  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  noch mit denen der unprozessierten Bulksubstanz verglichen, da es hier aufgrund der Unterschiede in der mathematischen Beschreibung der ablaufenden Prozesse nicht möglich ist dezidierte Halbwertszeiten sinnvoll zu vergleichen, wird im Folgenden der absolute Lumineszenzverlust über die Zeit verglichen. Für 12 % rF wurde weder für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$

noch für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  die visuelle Sensorikschwelle oder die Halbwertszeit unterschritten. Für die Bulksubstanz kommt es über einen Zeitraum von 7395 s zu einem Verlust von circa 8 %. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  beträgt der Verlust circa 9 %.

Somit schreitet die Hydrolyse der Bulksubstanz und der Membran bei 12 % rF im gleichen Tempo voran, was für eine Übereinstimmung der diffundierenden Menge an Wasser und vorhandener Konzentration spricht und damit für eine Akkumulation der Wassermoleküle der Atmosphäre an der hydrophilen Membran, was zu einer lokalen Konzentrationserhöhung führt. Dies ändert sich, bei einer Erhöhung der relativen Feuchte. So kommt es für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  bei 42 % rF zu einem Verlust von circa 80 % nach 3600 s, für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  wird dieser Verlust schon nach 845 s erreicht, was die MMM um den Faktor 4.3 stabiler macht. Dieser Trend setzt sich auch bei einer Erhöhung der relativen Feuchte auf 50 % fort. Hierbei kommt es für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  schon nach 2500 s zu einem Verlust von 80 % der Lumineszenzintensität, für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  tritt dieser schon nach 482 s ein. Dies entspricht einer Steigerung der Stabilität um den Faktor 5.2. Somit folgt  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  dem schon bei den anderen MMMs beobachteten Trend, dass die Prozessierung gerade bei hohen relativen Feuchten die Stabilität der MOF-Partikel gegen Hydrolyse signifikant steigert.

Im Anschluss an die jeweiligen Sensorikexperimente wurden die wiedergewonnen Membranen mittels IR-Spektroskopie und PXRD untersucht. Auf eine elementaranalytische Untersuchung wurde aufgrund der unklaren Elementzusammensetzung verzichtet.

Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel vorgestellten MMMs können im IR-Spektrum von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  Banden detektiert werden, die sich eindeutig  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  zuordnen lassen. Somit setzt sich das IR-Spektrum von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  additiv aus den IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und dem von reinem Polysulfon zusammen.

Die IR-Spektren der bei 12 % und 42 % rF behandelten Membranen stimmen mit dem der nicht hydrolysierten Membran überein. Der *fingerprint*-Bereich, der die Koordination von Imidazol an die  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen mittels einer bathochromen Verschiebung bestätigt, bleibt unverändert. Erst wenn die relative Feuchte auf 50 % erhöht wird, zeigen sich signifikante Veränderungen im IR-Spektrum. Die detektierten Banden im *fingerprint*-Bereich

sind diffus und verbreitert, teilweise erstrecken sich die Banden über einen Bereich von  $200\text{ cm}^{-1}$ . Es ist nicht möglich, die Banden dezidiert dem Produkt oder einem der bekannten Abbauprodukte zuzuordnen. Keine der Banden lässt sich  $\text{H}_2\text{O}$  oder freiem Imidazol zuordnen.

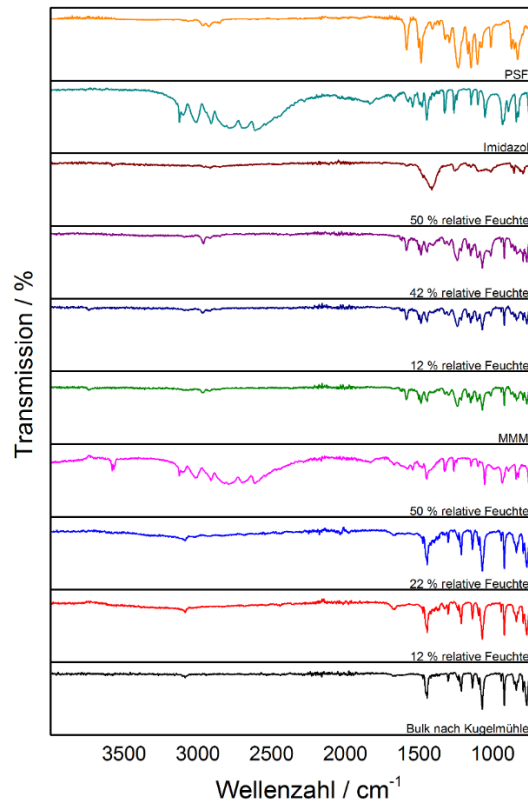


Abb. 4.42: IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten sowie von Imidazol mögliches Abbauprodukt.

Bei geringen relativen Feuchten (12 % rF) kommt es zu keiner Veränderung der Reflexlagen oder der Intensitäten, einzig die zur Bulksubstanz gehörenden Reflexe können detektiert werden. Wird die relative Feuchte auf 42 % bzw. 50 % erhöht verschwinden die zu  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  gehörenden Reflexe und eine neue Phase entsteht, deren Reflexe sich  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zuordnen lassen (42 % rF: 13.9, 18.8, 22.9, 25.6, 29.8, 30.9, 34.7, 37.5, 38.8° in  $2\theta$ ; 50%: 13.9, 18.9, 22.9° in  $2\theta$ ).

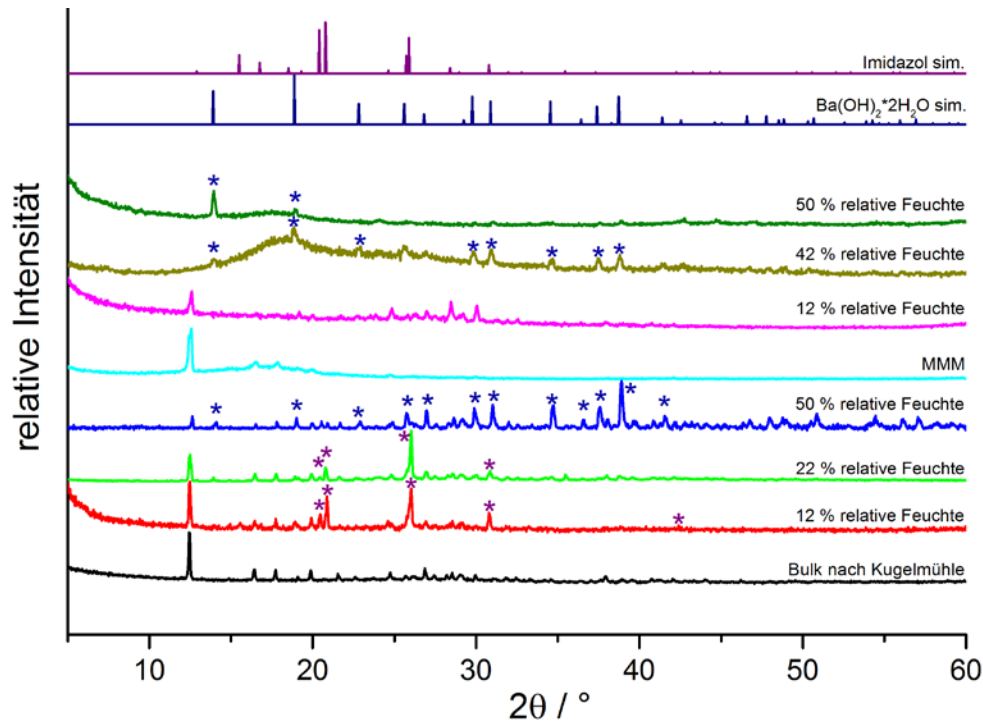


Abb. 4.43: Pulverdiffraktogramme von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten sowie von Imidazol und  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als mögliche Abbauprodukte.

#### 4.5 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ (2) und von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs

Die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janiak von der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf umfasste neben den im vorigen Kapitel vorgestellten  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  *mixed-matrix membranes* (MMM) auch die Darstellung weiterer auf  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  basierenden Membranen. Die Darstellung dieser Membranen erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die der zuvor besprochenen  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  MMMs.

Die  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ -haltigen Membranen und die korrespondierende Bulksubstanz wurden je drei verschiedenen relativen Luftfeuchten ausgesetzt (12, 22 und 50 % rF) und das Hydrolyseverhalten quantitativ untersucht.

Zur übersichtlichen Darstellung des Lumineszenzverlustes wurden die gemessenen Spektren dreidimensional, mit der Zeit (s) als z-Achse, aufgetragen. Das Inkrement der z-Achse setzt sich aus der 30 s Pause zwischen den Messungen und der Aufnahmedauer eines kompletten Spektrums zusammen (Wellenlängeninkrement \* Integrationszeit), was zu einer Dauer von 56.4 s pro Messung führt. Sämtliche Sensorikexperimente wurden unter Verwendung des in

Kapitel 4.1.1 beschrieben Messaufbaus durchgeführt. Für jedes der Experimente wurde derselbe Parametersatz genutzt. Eine tabellarische Auflistung der verwendeten Parameter befindet sich im Anhang (Tab. A6, A6-1).

Die Membranen wurden im Vorfeld der Sensorikexperimente auf den Eigenschaftserhalt und die Verteilung der MOF-Partikel in der Membran hin untersucht. Hierfür wurden neben Fluoreszenzmikroskopie auch REM/EDX Aufnahmen angefertigt und Lebensdauermessungen durchgeführt, welche für eine erfolgreiche Einbettung und eine homogene Verteilung der MOF-Partikel in der Membran sprechen. Auf makroskopischer Ebene lässt sich sowohl die homogene Distribution der MOF-Partikel als auch der Eigenschaftserhalt der Lumineszenz nach der Einbettung gut erkennen, wenn die Membran bei UV-Licht angeregt wird. Die sonst milchige Membran zeigt die typisch intensive türkise Lumineszenz der  $5d-4f$ -Übergänge der  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen.<sup>[123-125]</sup> Vergleicht man die Emissionsspektren der Bulksubstanz mit denen der  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$ -haltigen Membran zeigt sich, dass diese übereinstimmen (Anhang: Abb. A3-1). Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme der Bulksubstanz mit  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$ @PSF bestätigt eine erfolgreiche Einbettung in Bezug auf den Erhalt der dreidimensionalen Struktur des MOFs. Neben dem charakteristischen Hauptreflex der Bulksubstanz bei  $12.8^\circ$  in  $2\theta$  sind weitere Reflexe bei  $17.8, 23.1, 26.6, 27.9, 28.5, 30.2, 31.4, 40.8, 41.4, 45.7$  und  $47.1^\circ$  in  $2\theta$  zu finden, die sich eindeutig der  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$  zuordnen lassen (Abb. 4.44).

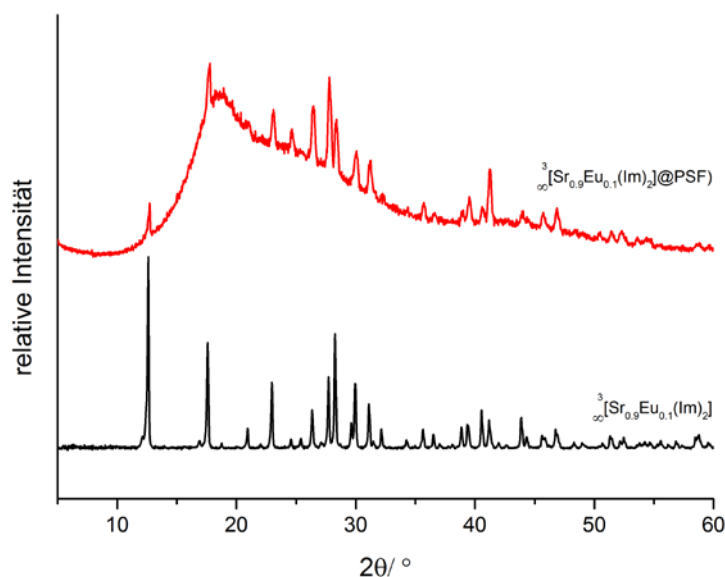


Abb. 4.44: Pulverdiffraktogramme der MOF-haltigen Polysulfonmembran von **2** im Vergleich zur Bulksubstanz.

Bei Kontakt mit Feuchte kommt es, wie bei  ${}^3\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2$ , einzig zu einem Verlust der Lumineszenzintensität. Die charakteristische breite Bande der  $5d-4f$ -Übergänge verliert kontinuierlich an Intensität, bleibt aber in ihrer Form erhalten. Anhand dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass im Verlauf des Hydrolyseprozesses nur die Anzahl an Fluorophoren über die Zeit reduziert wird, bis alle Fluorophore deaktiviert wurden oder bis die Messung beendet wurde. Es bildet sich keine neue lumineszierende Phase.

Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten ( $k'$ ) für  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$  und  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2@\text{PSF}$  wurde die Intensitätsveränderung des Emissionsmaximums (495 nm) über die Zeit aufgetragen (Abb. 4.45 und 4.47) und mittels einer exponentiellen Ausgleichsfunktion mathematisch beschrieben (Gl. 4.2, Kap.4.3). Für alle durchgeführten Experimente lässt sich der Lumineszenzverlust mit einer einzigen exponentiellen Funktion beschreiben. Diese mathematische Beschreibung war für die Bulksubstanz zu erwarten, stellt aber ein unerwartetes Ergebnis für die Membran dar und weist darauf hin, dass die beiden postulierten Prozesse aufgrund einer ähnlichen Geschwindigkeit auf der Zeitskala nicht strikt trennbar sind („schnelle“ Hydrolyse der MOF-Partikel und „langsame“ Diffusionsreaktionen des Wassers durch das Polymer).

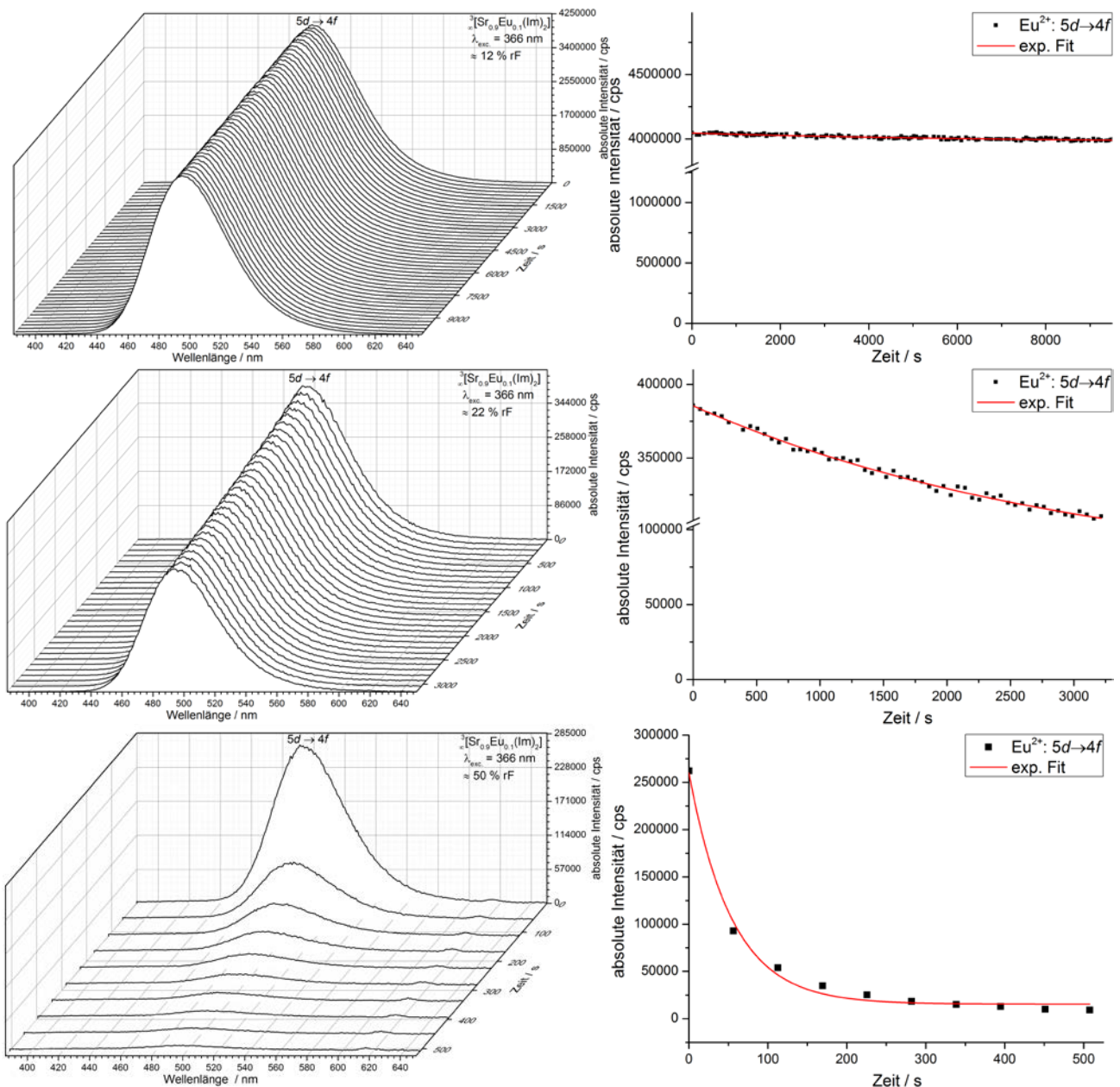


Abb. 4.45: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$  (links), sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 12, 22 und 50 % rF (von oben nach unten).

Werden die über die Ausgleichsfunktion bestimmten  $k'$ -Werte (Tab. 4.27) für die Bulksubstanz gegen die Konzentration aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang, dessen Extrapolation die horizontale Achse bei  $1.2 \cdot 10^{-4}$  mol/l schneidet. Der Schnittpunkt definiert den Schwellenwert der Sensorik. Ab dieser Konzentration an Feuchte in der Atmosphäre kann ein Lumineszenzverlust detektiert werden. Wird die ermittelte Konzentration in einen Wert für die relative Feuchte bei 25 °C umgerechnet, ergibt sich eine Sensorikschwelle von unter 2 % rF.



Für die niedrigste gemessene relative Feuchte von 12 % wurden weder die Halbwertszeit noch die visuelle Sensorikschwelle unterschritten, bevor das Experiment nach 9475 s beendet wurde. Der Gesamtverlust der Lumineszenz beläuft sich auf ca. 1.3 %. Eine Steigerung der relativen Feuchte auf 22 % führt über einen Zeitraum von ca. 3214 s zu einem Intensitätsverlust von 19.5 % und bleibt damit nur knapp unterhalb der visuellen Sensorikschwelle. Bei einer erneuten Steigerung auf 50 % relativer Feuchte kommt es binnen kürzester Zeit zum totalen Verlust der Lumineszenz. Die visuelle Sensorikschwelle wird innerhalb von ca. 13 s unterschritten, die Halbwertszeit beträgt gerade noch 40 s.

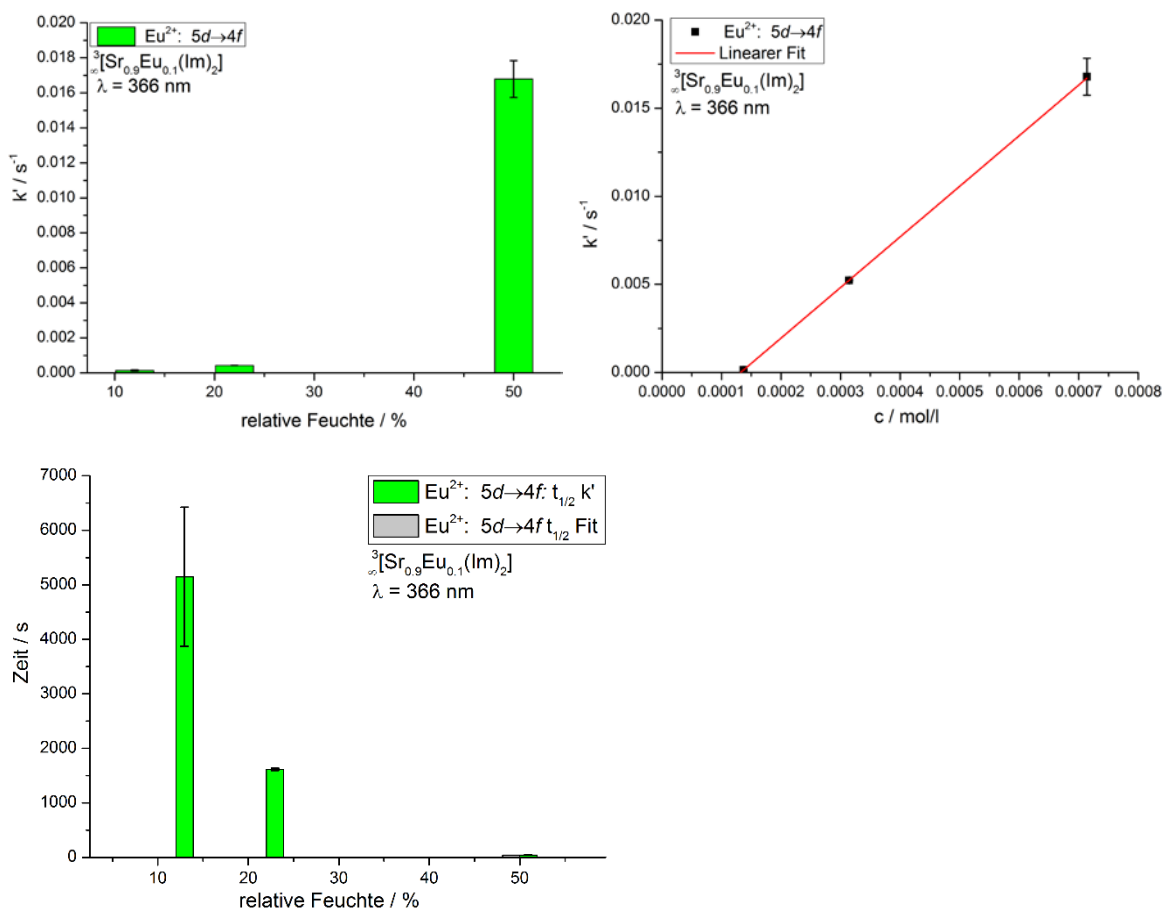


Abb. 4.46: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) von  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$  mit steigender relativer Luftfeuchte (oben links). Linearer Zusammenhang samt Ausgleichsfunktion von  $k'$  und der Konzentration ( $c$ , oben rechts), sowie die über  $k'$  und die Ausgleichsfunktionen ermittelten Halbwertszeiten (unten).

Die Einbettung der MOF-Partikel bewirkt eine Reduktion der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) bei gleichzeitigem Erhalt des bekannten linearen Verlaufs beim Auftragen gegen die Konzentration. Die Extrapolation führt zu einem Schnittpunkt der Geraden mit dem Ursprung des Koordinatensystems und zeigt damit ein ideales Verhalten

(Abb. 4.48). Somit ist theoretisch eine Sensorik via Lumineszenzverlust ab minimalen Spuren an Feuchte möglich, wird jedoch durch die Messgenauigkeit des verwendeten Hygrometers ( $\pm 2\%$  rF) auf  $2\%$  begrenzt.

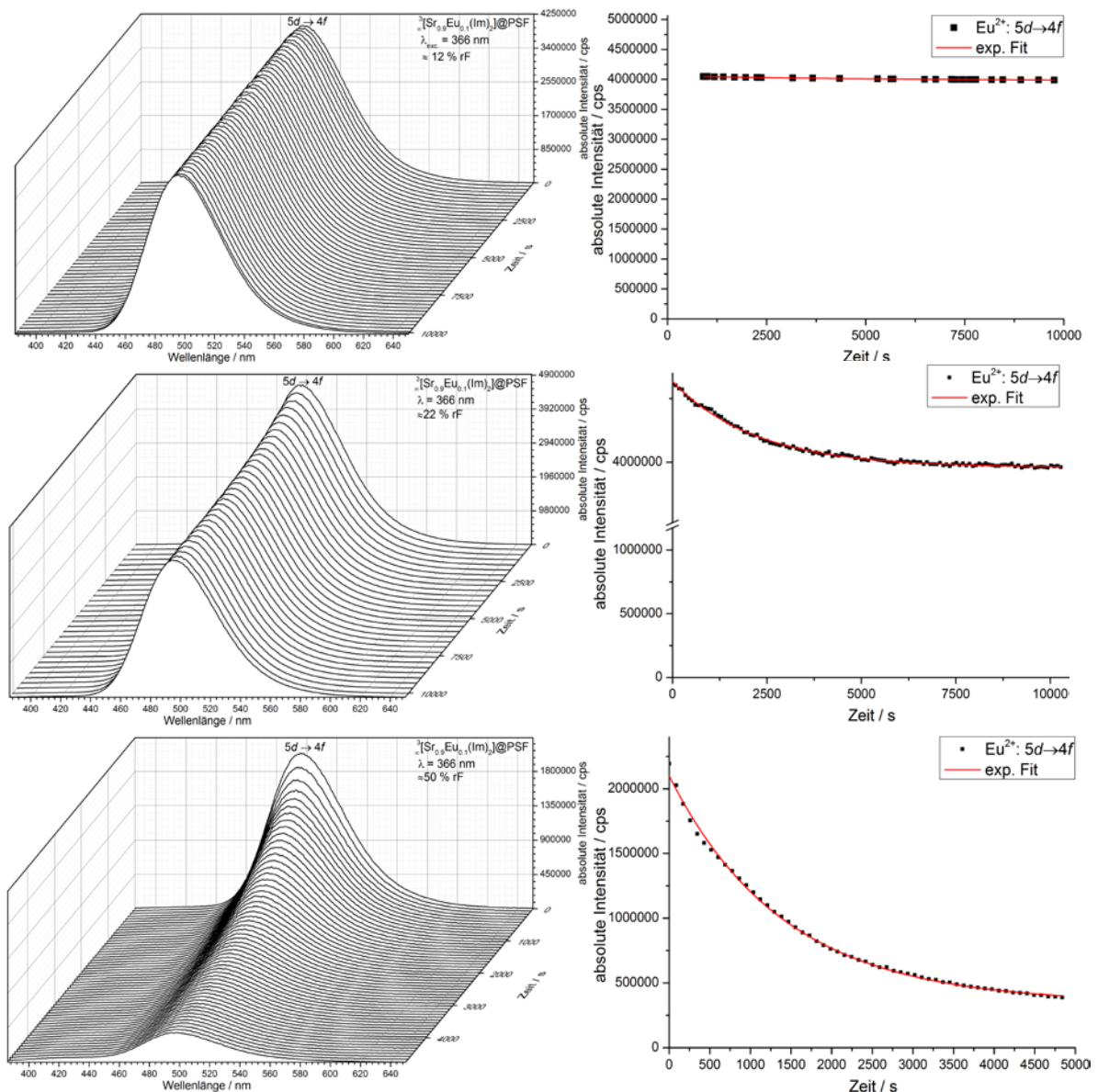


Abb. 4.47: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von  $[Sr_{0.9}Eu_{0.1}(Im)_2]@PSF$  (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 12, 22 und 50 % rF (von oben nach unten).

Ebenso wie bei der Bulksubstanz wurde für 12 % rF weder die visuelle Sensorikschwelle, noch die Halbwertszeit unterschritten. Das Experiment wurde nach 9800 s abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt waren erst 1.5 % der Lumineszenz erloschen. Somit schreitet die Hydrolyse der Bulksubstanz und der Membran bei 12 % rF im gleichen Tempo voran, was für eine Übereinstimmung der diffundierenden Menge an Wasser und vorhandener Konzentration

spricht und damit für eine Akkumulation der Wassermoleküle der Atmosphäre an der hydrophilen Membran, was zu einer lokalen Konzentrationserhöhung führt. Dies ändert sich, wenn die relative Feuchte auf 22 % erhöht wird. Während für die Bulksubstanz nach 3214 s bereits 19.5 % der Lumineszenzintensität erloschen sind, sind für die Membran zu diesem Zeitpunkt erst 11 % erloschen, was einer Steigerung der Stabilität um den Faktor 2.8 entspricht. Über die gesamte Zeit des Experimentes (10282 s) gehen nur 14 % der Lumineszenzintensität verloren.

Dieser Trend setzt sich fort, wenn die relative Feuchte auf 50 % erhöht wird, die Halbwertszeit der Lumineszenz wird erst nach ca. 1000 s unterschritten, was einer Stabilitätssteigerung um den Faktor 25 gegenüber der Bulksubstanz entspricht ( $t_{1/2} = 40$  s). Die Erhöhung der Stabilität der MOF-Partikel in der Membran lässt sich gut anhand der tabellarischen Auftragung der empirisch ermittelten Halbwertszeiten erkennen (Tab. 4.22).

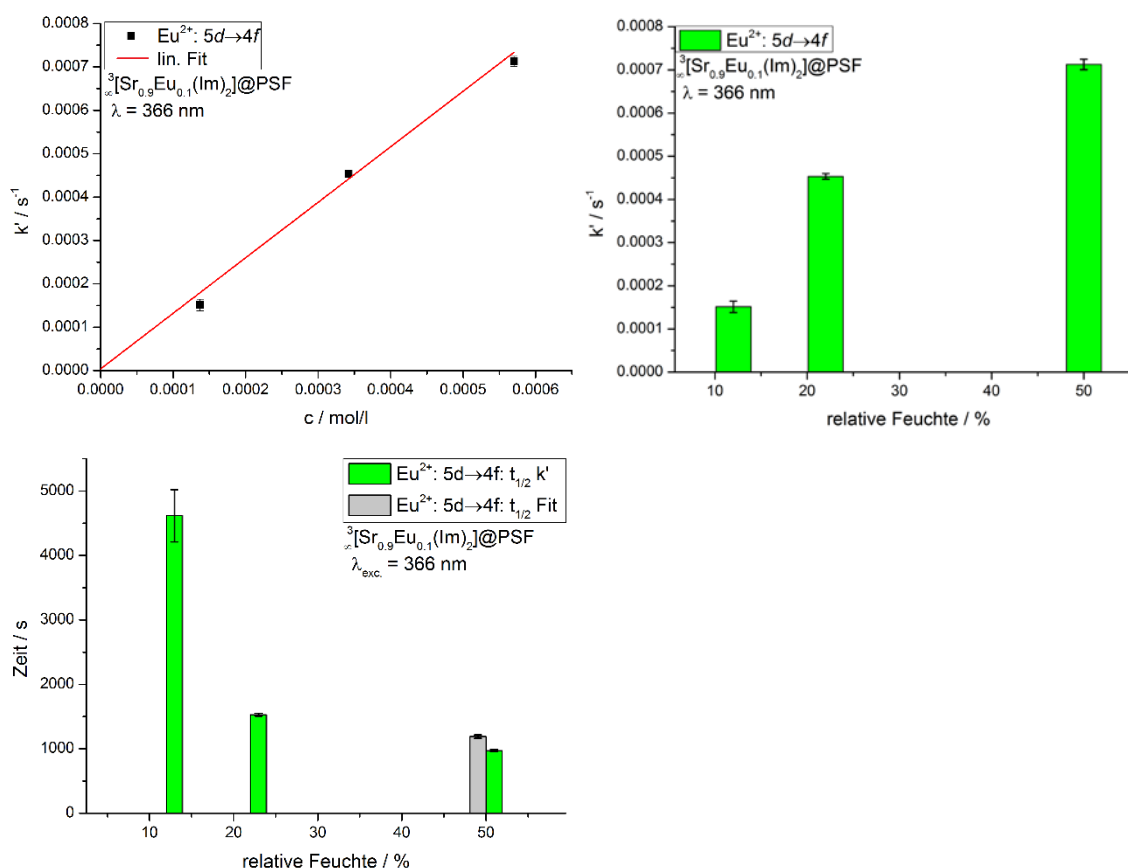


Abb. 4.48: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) von  ${}^3\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2$ @PSF mit steigender relativer Luftfeuchte (oben links). Linearer Zusammenhang mit Ausgleichsfunktion der  $k'$  - Werte und der Konzentration ( $c$ , oben rechts). sowie die über  $k'$  und die Ausgleichsfunktionen ermittelten Halbwertszeiten (unten).

Tab. 4.22: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten, deren Vergleich sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) und die ermittelten Abweichungen ( $\sigma$ ) von  ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  (links) und  ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  (rechts).

| t (s)              | 12 %           | 22 %           | 50 % |
|--------------------|----------------|----------------|------|
| $t_{1/2}$ ( $k'$ ) | 5148           | 1193           | 42   |
| $\sigma$ (t)       | 1277           | 200            | 3    |
| $t_{1/2}$ (AGF)    | nicht erreicht | nicht erreicht | 40   |
| $\sigma$ (t)       | -              | -              | 3    |
| Faktor             | -              | -              | 1.0  |
| $t_{0.8}$ (AGF)    | nicht erreicht | nicht erreicht | 13   |
| $\sigma$ (t)       | -              | -              | 0.1  |

| t (s)              | 12 %           | 22 %           | 50 % |
|--------------------|----------------|----------------|------|
| $t_{1/2}$ ( $k'$ ) | 4616           | 1529           | 973  |
| $\sigma$ (t)       | 406            | 22             | 17   |
| $t_{1/2}$ (AGF)    | nicht erreicht | nicht erreicht | 1191 |
| $\sigma$ (t)       | -              | -              | 24   |
| Faktor             | -              | -              | 0.8  |
| $t_{0.8}$ (AGF)    | nicht erreicht | nicht erreicht | 308  |
| $\sigma$ (t)       | -              | -              | 5    |

Der Vergleich der durch die Ausgleichsfunktion ermittelten  $k'$  - Werte der Bulksubstanz und der Membran (Tab. 4.23) zeigt, dass die Einbettung der Partikel die allgemeine Stabilität um den Faktor 22.5 erhöht, ohne den Schwellenwert der Sensorik zu verschieben. Hierbei ist besonders herauszuheben, dass die Divergenz der Stabilität im Bereich hoher relativer Feuchten (>50 %) besonders zum Tragen kommt. Damit kann die Darstellung der  ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs zur besseren Handhabung als Sensor als voller Erfolg betrachtet werden. Es ist gelungen, einen einfach zu handhabenden Sensor mit klar definierten Sensoreigenschaften darzustellen.

Tab. 4.23: Empirisch ermittelte konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten ( $k'$ ) und Reaktionskonstanten ( $k$ ) sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ) von  ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$ .

| ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$            | 12 %                 | 22 %                 | 50 %                 |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k'$ ( $\text{s}^{-1}$ )  | $1.43 \cdot 10^{-4}$ | 0.005                | 0.0168               |
| $\sigma$  | $3.56 \cdot 10^{-5}$ | $2.89 \cdot 10^{-5}$ | 0.001                |
| ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$ | 12 %                 | 22 %                 | 50 %                 |
| $k'$ ( $\text{s}^{-1}$ )  | $1.51 \cdot 10^{-4}$ | $4.53 \cdot 10^{-4}$ | $7.13 \cdot 10^{-4}$ |
| $\sigma$  | $0.14 \cdot 10^{-4}$ | $0.07 \cdot 10^{-4}$ | $0.12 \cdot 10^{-4}$ |

| Sensor  | k [mol/l*s] | $\sigma$ |
|---|-------------|----------|
| ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$            | 28.72       | 0.02     |
| ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$ | 1.28        | 0.14     |

Da es sich bei  ${}^3_{\infty}\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  in Bezug auf Struktur, Koordination und die Bausteine um zwei verwandte MOF-Systeme handelt, ist es sinnvoll, sie auch in Bezug auf ihre Sensorikeigenschaften hin zu vergleichen. Hierbei liegt der Fokus auf den

Halbwertszeiten und Sensorikschwellen, da ein Vergleich dieser die evtl. Gemeinsamkeiten oder Unterschiede besonders deutlich hervorheben kann.

Vergleicht man die Sensorikeigenschaften der jeweiligen Bulksubstanzen, zeigt sich, dass bei 12 % relativer Feuchte weder für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  noch  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  die visuelle Detektionsschwelle ( $t_{0.8}$ ) oder die Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) unterschritten werden. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  kommt es über einen Zeitraum von 9475 s zu einem Verlust von 1.3 % der Lumineszenzintensität. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  kommt es im Verlauf der Messung über einen Zeitraum von 7395 s zu einem Verlust von circa 8 %, der bei  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  erfasste Verlust von 1.3 % ist für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  bereits nach 525 s erreicht. Dies entspricht einem Unterschied in der Stabilität um den Faktor 18.

Wird die relative Feuchte auf 22 % erhöht, dreht sich das Stabilitätsverhältnis der MOFs um. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  kann über einen Zeitraum von 5015 s ein Verlust von 15 % der Lumineszenzintensität detektiert werden. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  kommt es über 3214 s zu einem Verlust von 19.5 % der Lumineszenzintensität. Die für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  detektierten 15 % werden schon nach 2072 s unterschritten. Dies entspricht einer um den Faktor 2.4 erhöhten Stabilität für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ . Eine weitere Steigerung der relativen Feuchte auf 50 % bestätigt den Trend. So kann für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  eine visuelle Detektionsschwelle von  $65 \pm 7$  s und eine Halbwertszeit von  $259 \pm 8$  s ermittelt werden. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  beträgt die visuelle Detektionsschwelle gerade einmal  $13 \pm 0.1$  s (Faktor 5) während die Halbwertszeit nur  $40 \pm 3$  s beträgt (Faktor 6.5).

Dieses Stabilitätsverhältnis war gerade bei höheren relativen Feuchten zu erwarten, da  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  einen fünfmal höheren  $\text{Eu}^{2+}$  Gehalt aufweist und damit per se hydrolyseempfindlicher sein sollte. Ein weiterer Unterschied zeigt sich, wenn man die Sensorikschwelle der beiden Bulksubstanzen vergleicht. Während es für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  zwei Sensorikschwellen gibt (< 2% und 23.5 % rF) gibt es für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  nur eine einzige, da alle ermittelten  $k'$  - Werte sich mit einer linearen Funktion beschreiben lassen (< 2%).

Auch wenn  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  auf dem Einbetten der MOF-Partikel in dasselbe Polymer beruhen, zeigt sich, dass es große Abweichungen bei den ablaufenden Prozessen und somit bei der mathematischen Beschreibung gibt. So lassen sich

für  ${}^3\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  alle Experimente mittels einer einzigen exponentiellen Funktion beschreiben, während für  ${}^3\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  ein zweiter exponentieller Terme gebraucht wird. Dies erschwert einen Vergleich der beiden MMMs auf der Basis der ermittelten Halbwertszeiten, da sich diese bei  ${}^3\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  nicht eins zu eins auf  ${}^3\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  übertragen lassen, weswegen erneut der absolute Verlust der Lumineszenzintensität herangezogen werden muss.

Dieser beträgt für  ${}^3\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  1.5 % nach 9800 s bei 12 % rF. Für  ${}^3\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  kommt es innerhalb von 8840 s zu einem Verlust von 11 %. Dies entspricht dem Hydrolyseverhalten der korrespondierenden Bulksubstanzen. Wird die relative Feuchte auf 50 % erhöht, zeigt sich ebenfalls das bei dem Vergleich der Bulksubstanzen beobachtete Verhalten.  ${}^3\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  (80 % Intensitätsverlust nach 2500 s) zeigt eine um den Faktor 2.9 höhere Stabilität als  ${}^3\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]\text{@PSF}$  (80 % Intensitätsverlust nach 865 s). Erneut zeigt sich, dass es nicht möglich ist, eine der MMMs als absolut stabilste zu deklarieren. Wie bei den  ${}^3\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs beschrieben ist jede der MMMs in verschiedenen Bereichen der Skala der relativen Feuchten unterschiedlich stabil oder anfällig gegen Hydrolyse. Diese Divergenz bietet einen großen Raum für die Anpassung der MMMs als Sensor für spezifische Anwendungen.

Ebenfalls ist, aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit, davon auszugehen, dass es im Verlauf des Hydrolyseprozesses zur Bildung ähnlicher Abbauprodukte kommt; namentlich Imidazol sowie Strontium- und Europiumhydroxide. Zur Verifizierung dieser Annahme und zur Aufklärung der ablaufenden Prozesse wurden die wiedergewonnen Bulksubstanzen und Membranen ebenfalls mittels IR-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie untersucht. Die Proben der Bulksubstanz wurden zusätzlich einer elementaranalytischen Untersuchung unterworfen.

Das IR-Spektrum von  ${}^3\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  wird durch die scharfen Banden des an die Metallionen koordinierten Imidazolats definiert. Durch die Koordination des Imidazolats an die Metallionen kommt es zu einer Verschiebung der Elektronendichte vom Liganden auf die Metallionen, was durch die daraus resultierende Energieveränderung zu einer Verschiebung der Schwingungsbanden des Liganden im IR-Spektrum hin zu niedrigeren Wellenzahlen führt. Werden durch die einsetzende Degradation des Wirtsgitters Linker aus der Struktur herausgelöst, wird die Verschiebung aufgehoben. Der gravierendste Unterschied zwischen

dem IR-Spektrum der Bulksubstanz und des reinen Imidazols ist jedoch das vollkommene Fehlen der charakteristischen N-H-Valenzschwingungen im Bereich von ca. 3500 - 3300 cm<sup>-1</sup>. Der Wasserstoff wird im Laufe der Synthese der Bulksubstanz abgespalten. Wenn es im Verlauf der Hydrolysereaktion zu einer Freisetzung von Imidazol kommt, muss sich dieser Schritt durch das Auftauchen der N-H-Valenzschwingungen bemerkbar machen.

Der Vergleich der IR-Spektren der Bulksubstanz mit den Proben der Sensorikexperimente (Abb. 4.49) zeigt, dass es durch die Einwirkung der Wassermoleküle nach und nach zu starken Veränderungen im IR-Spektrum der Bulksubstanz kommt. Bei 12 % rF können keine Veränderungen für die von dem Sensorikexperiment zurückgewonnen Bulksubstanz festgestellt werden. Wird die Luftfeuchte auf 22 % rF erhöht, können die ersten Veränderungen detektiert werden. Zwar bleibt der *fingerprint*-Bereich weiterhin unverändert, jedoch können im Bereich von 3500 - 3300 cm<sup>-1</sup> Banden detektiert werden, die sich der N-H-Valenzschwingungen von freiem Imidazol zuordnen lassen, was für eine teilweise Auflösung des MOFs durch die vorhandene Feuchtigkeit spricht. Wird die relative Feuchte auf 50 % erhöht, kommt es zu einer drastischen Veränderung. Die charakteristischen N-H-Valenzschwingungsbanden sind nun stark ausgeprägt und die Verschiebung der Banden im *fingerprint*-Bereich ist zum Großteil aufgehoben, was für eine stark vorangeschrittene Degradation der dreidimensionalen MOF-Struktur spricht.

Das IR-Spektrum von  $\infty^3[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  wird nicht wie das der Bulksubstanz von den Schwingungsbanden des Linkers dominiert, sondern von denen der Polysulfonmatrix. Nur eine einzige schwache Bande bei 923 cm<sup>-1</sup> lässt sich dezidiert der eingebetteten Bulksubstanz zuordnen. Dies ändert sich nicht, wenn die Membran relativen Feuchten von 12 und 22 % ausgesetzt wird. Erst ab einer relativen Feuchte von 50 % kommt es zu gravierenden Veränderungen im IR-Spektrum der Membran. Sowohl im *fingerprint*-Bereich als auch in der für die N-H-Valenzschwingungen charakteristischen Region (3500 - 3300 cm<sup>-1</sup>) sind Banden zu detektieren, die reinem Imidazol zu zuordnen sind, welches durch Protonierung aus der Struktur gelöst wurde.

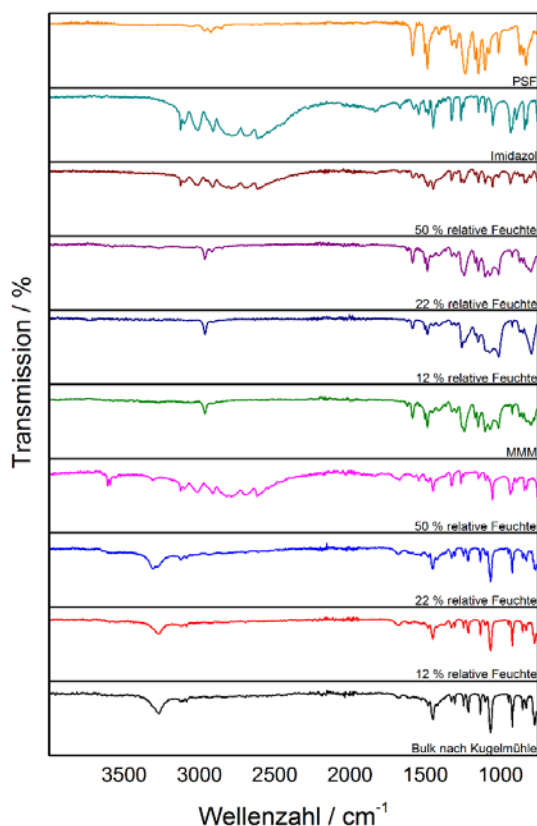


Abb. 4.49: IR-Spektren von **2** und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten sowie Imidazol als mögliches Abbauprodukt.

Der Verlauf des Hydrolyseprozesses, der durch die IR-Spektren von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  gezeichnet wird, wird durch die analytischen Befunde der Pulverdiffraktogramme bestätigt. Es zeigt sich, dass bei 12 % rF keine Unterschiede zwischen Bulk und Hydrolyseprodukt festzustellen sind. Wird die relative Feuchte auf 22 % erhöht, können neue Reflexe im Diffraktogramm gefunden werden. Diese lassen sich jedoch nur teilweise den erwarteten Abbauprodukten zuordnen. Während sich der Reflex bei  $14.7^\circ$  in  $2\theta$   $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zuordnen lässt, war es nicht möglich, die Reflexe  $10.0^\circ$  und  $13.2^\circ$  in  $2\theta$  einer definierten neuen Phase zuzuordnen. Diese unbekannte Phase lässt sich auch im Diffraktogramm der Messung gegen 50 % rF finden ( $10.0$  und  $13.1^\circ$  in  $2\theta$ ), wobei sich die Mehrheit der detektierten Reflexe der Bulksubstanz  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (\*:  $14.4$ ,  $19.6$ ,  $24.5$ ,  $31.9$ ,  $36.5$ ,  $39.4$ ,  $40.6$  und  $46.1^\circ$  in  $2\theta$ ) oder Imidazol (\*:  $16.9$ ,  $20.5$ ,  $20.9$  und  $25.9^\circ$  in  $2\theta$ ) zuordnen lässt.

Obwohl es aufgrund des zehnpromzentigen Europiumanteils analytisch möglich wäre, eine entstehende Europium(II)-hydroxid-Phase nachzuweisen, konnten keine Reflexe detektiert werden, welche sich Europium(II)-hydroxid zuordnen ließen. Die geringe Menge der Europiumionen, die unvollständige Hydrolyse und schlechte Kristallisationsbedingungen



führen dazu, dass eine evtl. gebildete Europium(II)-hydroxid-Phase nicht die Sensorikschwelle der Methodik überschreitet, auch ist es nicht auszuschließen, dass sie eine andere unbekannte europiumhaltige Spezies bildet.

Für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  können bei einer relativen Feuchte von 12 und 22 % einzig Reflexe der Bulksubstanz gefundenen werden, diese sind im Vergleich zu den korrespondierenden Messungen der Bulksubstanz jedoch schwächer, was für die schlechteren Kristallisationsbedingungen in der Polysulfonmembran spricht (12 %: 12.8, 17.9, 23.2, 26.6, 27.9, 28.5, 30.2, 31.4, 35.9, 39.1, 39.7, 41.4, 45.9 und 46.9° in 2θ; 22 %: 12.8, 17.7, 23.2, 26.5, 27.8, 28.4, 31.2, 39.5, 41.4, 45.7 und 47.0° in 2θ). Im Diffraktogramm der Messung gegen 50 % rF lassen sich keine Reflexe der Bulksubstanz oder eines anderen Abbauproduktes finden. Einzig der Reflex bei 10° in 2θ lässt sich der von der Bulkanalytik „bekanntem“ unbekanntem Phase zuordnen.

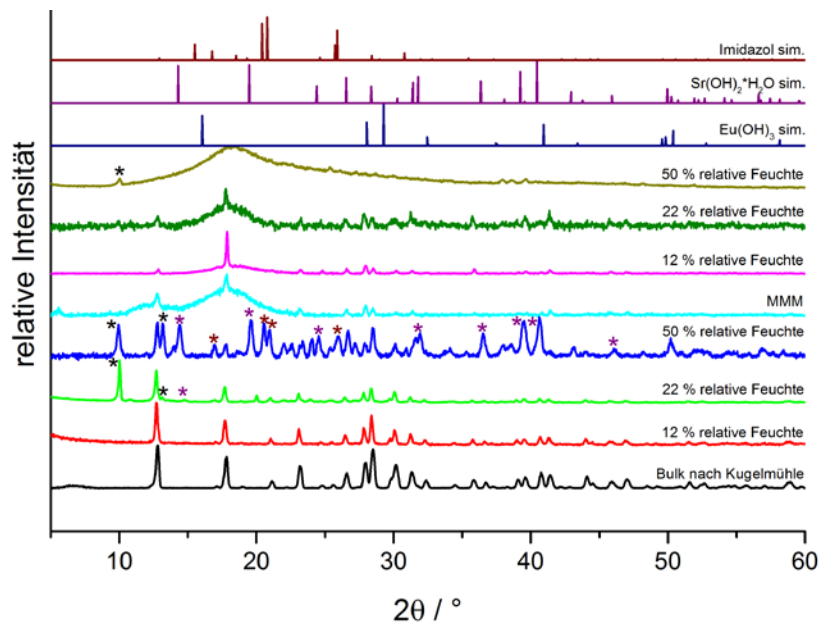


Abb. 4.50: Pulverdiffraktogramme von **2** und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten sowie von Imidazol und  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als mögliche Abbauprodukte.

Im letzten Schritt des analytischen Kanons wurden die zurückgewonnenen Bulkproben mittels Elementaranalyse untersucht, um Abweichungen der prozentualen Werte für Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Durch die Reaktion mit Wasser und der damit verbundenen Bildung von Hydroxiden und der Freisetzung des Imidazols müssen sich die prozentualen Werte für Kohlenstoff und Stickstoff senken, der für Wasserstoff jedoch steigen. Der neu ermittelte Kohlenstoffanteil wurde als Grundlage für die Berechnung des Wasseranteils in den Proben genutzt (Tab. 4.24). Da sich die absolute Menge an

Kohlenstoffatomen in der elementaren Zusammensetzung nicht ändert, ist es möglich, von der Veränderung der Prozentangaben auf die „neue“ molare Masse der metallhaltigen Abbauprodukte zu schließen. Unter der Prämisse, dass es sich bei den eingebrachten Gastmolekülen ausschließlich um Wassermoleküle handelt, lässt sich die Menge an eingelagertem Wasser berechnen. Pro Formeleinheit stehen zwei Äquivalente Imidazol für eine Reaktion zur Verfügung. Die Messung gegen 50 % rF führt bei der Bulksubstanz zum schnellen und vollständigen Verlust der Lumineszenzeigenschaft. Diese Beobachtung spiegelt sich auch in den ermittelten Wassermolekülen pro Formeleinheit wieder, welche für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  zwischen 0.5 (bei 12 % rF) und 5.5 (50 % rF) liegen. Somit stehen nur bei 50 % rF genug Reaktionspartner zur Verfügung, um die gesamte MOF-Struktur zu hydrolysieren.

Tab. 4.24: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben sowie die über den veränderten Prozentwert für Kohlenstoff berechnete Menge an eingelagertem Wasser.

| ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Wasser berechnet über C-Anteil |
|--|-------|------|-------|-------------------------------------|
| Bulk   | 32.26 | 2.84 | 24.24 | 0                                   |
| 12 %   | 31.53 | 2.92 | 23.02 | 0.5                                 |
| 22 %   | 28.30 | 4.03 | 20.56 | 1.5                                 |
| 50 %   | 22.05 | 5.88 | 14.68 | 5.5                                 |

Unter Betrachtung der vorhandenen Reaktionspartner und der analytischen Befunde lässt sich ein Reaktionsprozess postulieren, bei dem gerade bei hohen relativen Feuchten die Imidazolatligenanden von Wassermolekülen verdrängt werden, und sich durch den Übertrag eines  $\text{H}^+$ -Ions ungebundenes Imidazol sowie Strontium- und Europiumhydroxide bilden (Abb. 4.51). Somit folgen  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  demselben feuchteinduzierten Degradationsprozess.

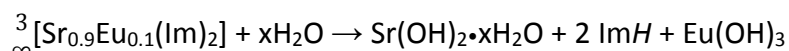


Abb. 4.51: Postulierte Reaktionsgleichung des Hydrolyse Prozesses von **2**.

## 4.6 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (3)

Für  ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$  wurden im Rahmen der Feuchtesensorik fünf Messungen gegen verschiedene relative Feuchten durchgeführt (10 %, 12 %, 17 %, 22% und 30 % rF). Auf Experimente im Bereich der Alkoholsensorik und der Einbettung in Polymere wurde verzichtet. Dies liegt an der anspruchsvollen Handhabung des Systems, so ist die Vorbehandlung mit der Kugelmühle nicht gangbar, da es zu einer Amorphisierung der Bulksubstanz kommt (Abb. 4.55), außerdem kommt es bei geringen Feuchten schon zu einer starken Hydrolyse, was eine mögliche Prozessierung erheblich erschwert. Ein weiterer Punkt, der die Sensorikexperimente erschwert, ist die Beschaffenheit des Bulkmaterials selbst. Das feinpulvrige Material kann bei den geringsten Erschütterungen (wie dem Öffnen der Probenkammer) vom Probenträger herunterrutschen.

Um den Erhalt der Feinstruktur zu garantieren, wurde erneut ein Inkrement von 0.5 nm gewählt. Der vollständige Parametersatz sowie die kompletten spektralen Daten befinden sich im Anhang (A4). Für die kinetischen Betrachtungen wurde der Übergang mit der stärksten Emissionsintensität gewählt ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ , 547 nm).

### 4.6.1 Sensorik von gasförmigem Wasser

Schon auf den ersten Blick zeigt sich, dass es sich bei  ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$  um das hydrolyseempfindlichste der getesteten Systeme handelt. Selbst bei geringen Luftfeuchten (12 % rF) kommt es in kurzer Zeit zu einem fast vollständigen Verlust der Lumineszenz (Abb. 4.52). Eine Erhöhung der relativen Feuchte bei weiteren Experimenten führt zu einer Beschleunigung des Lumineszenzverlustes.

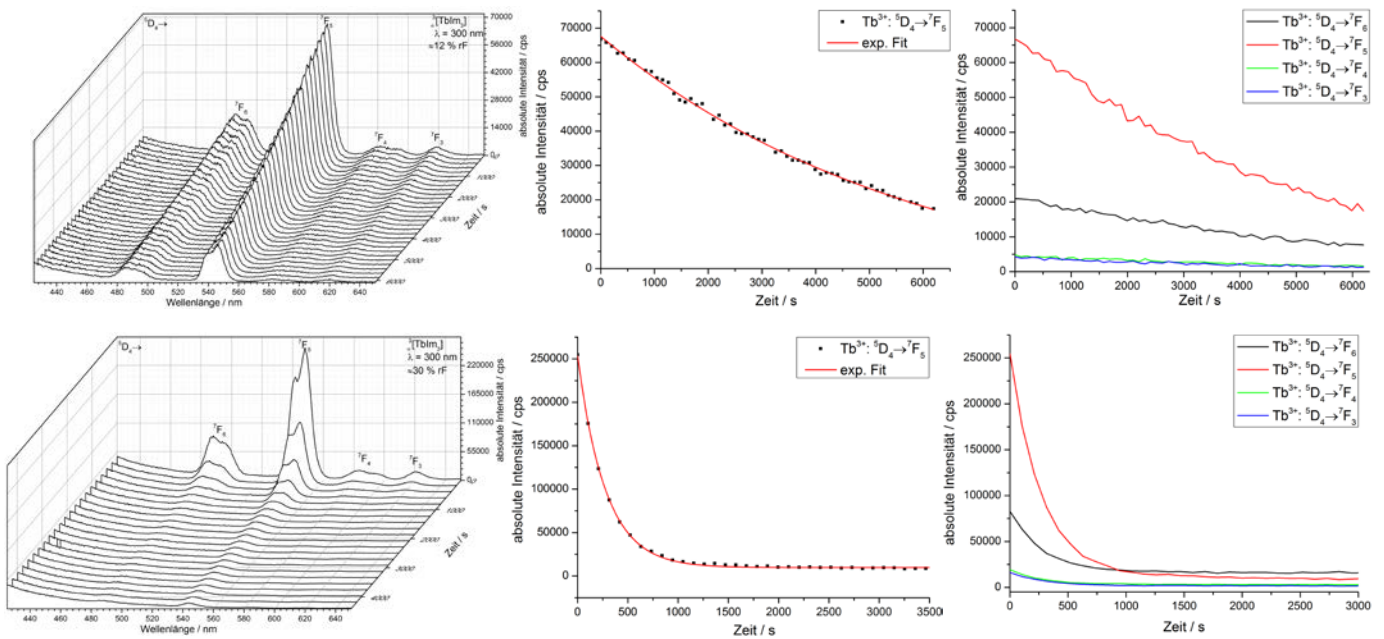


Abb. 4.52: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **3** (links), die graphische Auftragung des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) sowie der Verlauf aller relevanten Übergänge (rechts) für 12 % (oben) und 30 % (unten) relativer Feuchte.

Die schnelle und vollständige Hydrolyse des MOFs spiegelt sich auch in den konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten ( $k'$ ) wieder. Im Gegensatz zu den MOFs  ${}^3_\infty[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ,  ${}^2_\infty[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^2_\infty[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  kommt es bei  ${}^3_\infty[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  selbst bei niedrigen Luftfeuchten (10 % rF) nicht zu einem Bruch mit dem linearen Trend und zum abflachenden Auslaufen der aufgetragenen Messpunkte (Abb. 4.53). Sämtliche über die exponentielle Ausgleichsfunktion ermittelten  $k'$ -Werte (Tab. 4.25) liegen, wie bei  ${}^3_\infty[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$ , auf einer Geraden, die die horizontale Achse bei  $1.4 \cdot 10^{-4}$  mol/l schneidet. Daraus ergibt sich eine Sensorikschwelle von 9.4 % rF und eine Reaktionskonstante von  $14.45 \pm 0.56$  mol/(l\*s) im Bereich von 10 – 100 % rF bei 25 °C.

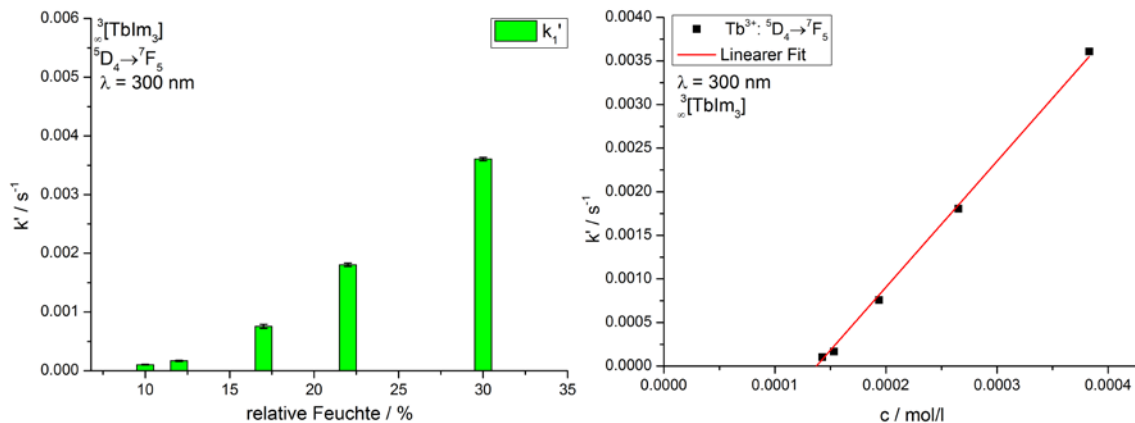


Abb. 4.53: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  Übergangs von **3** mit steigender relativer Luftfeuchte (links). Linearer Zusammenhang samt Ausgleichsfunktion von  $k'$  und der Konzentration ( $c$ , rechts).

Tab. 4.25: Empirisch ermittelte konzentrationsabhängige Reaktionskonstante ( $k'$ ) des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$  Übergangs von **3** sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ).

| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ | 10 %                 | 12 %                 | 17 %                 | 22 %                 | 30 %                 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k'$ (s <sup>-1</sup> )       | $1.04 \cdot 10^{-4}$ | $1.68 \cdot 10^{-4}$ | $7.56 \cdot 10^{-4}$ | $18.0 \cdot 10^{-4}$ | $36.0 \cdot 10^{-4}$ |
| $\sigma$ ( $k'$ )             | $0.06 \cdot 10^{-4}$ | $0.09 \cdot 10^{-4}$ | $0.04 \cdot 10^{-4}$ | $0.29 \cdot 10^{-4}$ | $0.29 \cdot 10^{-4}$ |

Basierend auf den empirisch bestimmten  $k'$ -Werten und den Ausgleichsfunktionen wurden die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) der Experimente bestimmt (Abb. 4.54 und Tab. 4.26). Hierbei kann die schnelle und vollständige Hydrolyse durch den Vergleich der aus  $k'$  und der Ausgleichsfunktion ermittelten Halbwertszeiten hervorgehoben werden, da diese schon bei niedrigen relativen Feuchten übereinstimmen. Aufgrund des von den anderen Systemen ( ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ,  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ ) abweichenden Verhaltens besitzt  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  eine einzige Reaktionskonstante über den gesamten Feuchtebereich. So sind die Halbwertszeiten im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ,  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  im Bereich von 10 - 22 % rF um den Faktor 3.3 bis 4.5 kürzer; mit  $918 \pm 42$  s bei 17 % rF für  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  im Vergleich zu  $3100 \pm 324$  s für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ,  $4087 \pm 259$  s für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  $3245 \pm 201$  s für  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  jeweils bei 17 % rF.

Die Halbwertszeiten der verschiedenen Systeme gleichen sich ab 30 % rF jedoch wieder an, einzig  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  sticht mit einer Halbwertszeit von  $1202 \pm 37$  s heraus. Die Halbwertszeiten von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  ( $279 \pm 14$  s) und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  ( $221 \pm 4$  s) hingegen stimmte mit der von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  ( $290 \pm 5$  s) nahezu

überein. Die verschiedenen ermittelten Werte für die Halbwertszeiten (über  $k'$  bzw. die Ausgleichsfunktion) divergieren bei den weniger hydrolyseempfindlichen Systemen  ${}^3\text{[Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ,  ${}^2\text{[Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^2\text{[Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  stärker, solange der zweite Schwellenwert nicht überschritten wird. Da dieser für  ${}^3\text{[Tb}(\text{Im})_3]$  nicht existent ist, ist die Divergenz der Werte hier von Anfang an minimal.

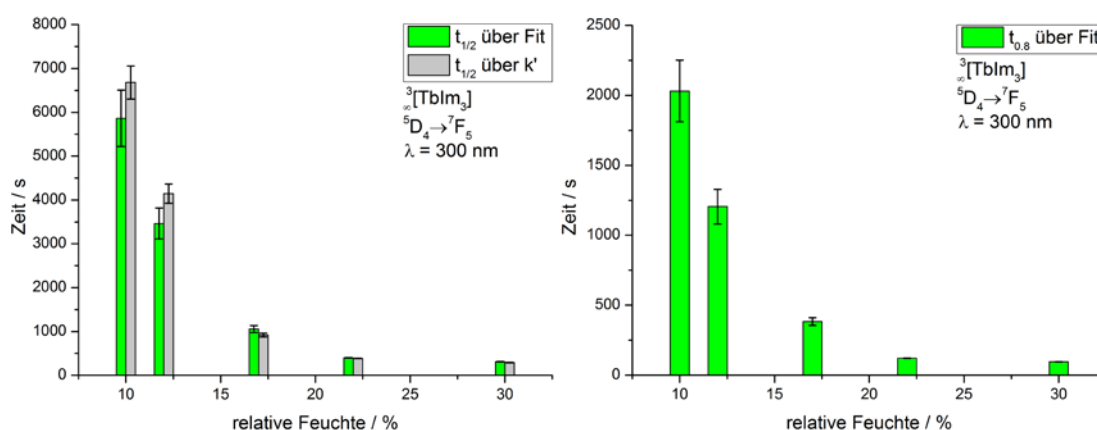


Abb. 4.54: Auf Basis der exponentiellen Ausgleichsfunktionen und  $k'$  berechneten Halbwertszeiten von **3** (links) sowie mittels Ausgleichsfunktionen berechnete visuelle Sensorikschwelle (rechts) des  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  Übergangs.

Tab. 4.26: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten, visuelle Sensorikschwelle des  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  Übergangs von **3** sowie deren Vergleich und Abweichung ( $\sigma$ ).

| <b>t (s)</b>           | <b>10 %</b> | <b>12 %</b> | <b>17 %</b> | <b>22 %</b> | <b>30 %</b> |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t_{1/2} (k')$         | 6679        | 4145        | 918         | 385         | 290         |
| $\sigma (t)$           | 378         | 221         | 42          | 7           | 5           |
| $t_{1/2} (\text{AGF})$ | 5864        | 3462        | 1055        | 401         | 309         |
| $\sigma (t)$           | 645         | 355         | 79          | 5           | 6           |
| Faktor                 | 1.1         | 1.2         | 1.1         | 1.0         | 1.1         |
| $t_{0.8} (\text{AGF})$ | 2031        | 1205        | 384         | 122         | 97          |
| $\sigma (t)$           | 220         | 123         | 28          | 1           | 1           |

Die Sensorikrückstände wurden anschließend dem gewohnten analytischen Prozedere von PXRD, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse unterworfen.

Die IR-Spektren unterstreichen deutlich die Befunde der kinetischen Betrachtungen (Abb. 4.55). Schon bei 10 % rF zeigen sich im Bereich von  $2800 - 3800 \text{ cm}^{-1}$  die charakteristischen Banden der N-H-Schwingung des Imidazols. Auch im *fingerprint*-Bereich taucht bei  $1329 \text{ cm}^{-1}$  die erste, wenn auch schwache Schwingungsbande von Imidazol auf. Diese früh einsetzende Hydrolyse setzt sich fort, und im *fingerprint*-Bereich kann ab 17 % rF neben den bisher

vorhandenen Schwingungsbanden eine weitere Bande bei  $895\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Es kommt vermehrt zur Freisetzung von Imidazol, was sich an der Aufspaltung der Banden erkennen lässt. Durch den Verlust der bathochromen Verschiebung gibt es zwei unterschiedliche Spezies, die in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich detektierbar sind und teilweise überlappen. Ab 22 % rF lassen sich alle in den Spektren vorhandenen Banden Imidazol zuordnen. Ab diesem Punkt ist die Probe vollständig hydrolysiert.

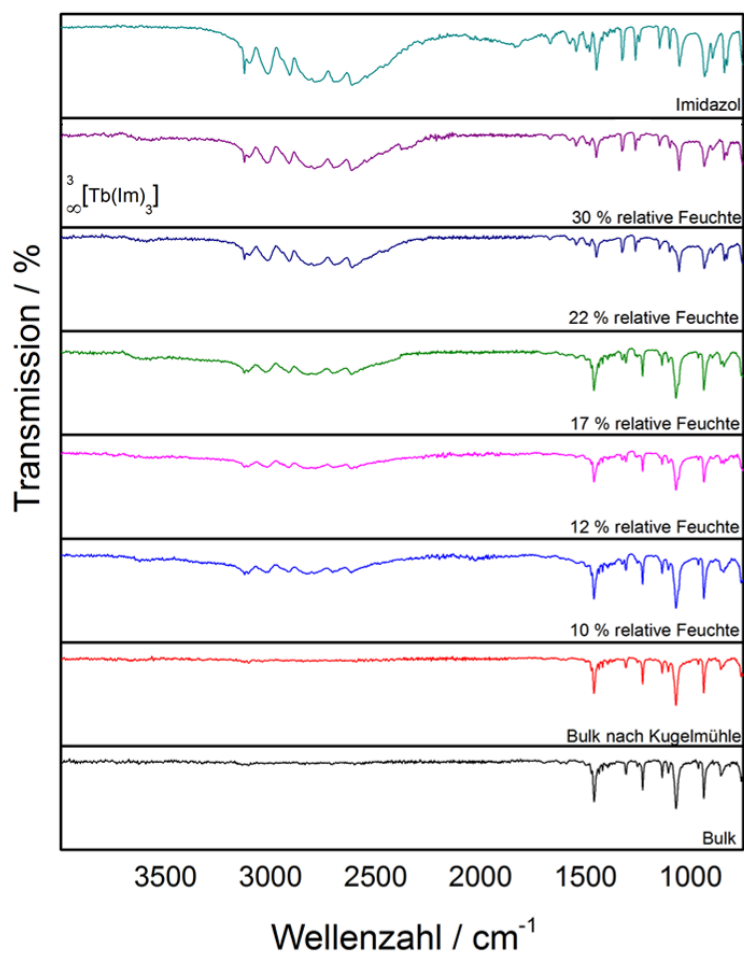


Abb. 4.55: IR-Spektren der Rückstände von **3** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten sowie Imidazol im Vergleich zum Bulkmaterial.

Die Ergebnisse der PXRD-Analytik untermauern die Befunde der IR-spektroskopischen Untersuchungen. Schon bei niedrigen relativen Feuchten (12 % rF) kommt es zur vollständigen Amorphisierung und dem Verlust aller Reflexe des MOFs und zur Kristallisation des freigesetzten Linkers. Sämtliche detektierten Reflexe lassen sich Imidazol zuordnen (Abb. 4.56). Keiner der Reflexe konnte einer terbiumhaltigen Spezies zugeordnet werden.

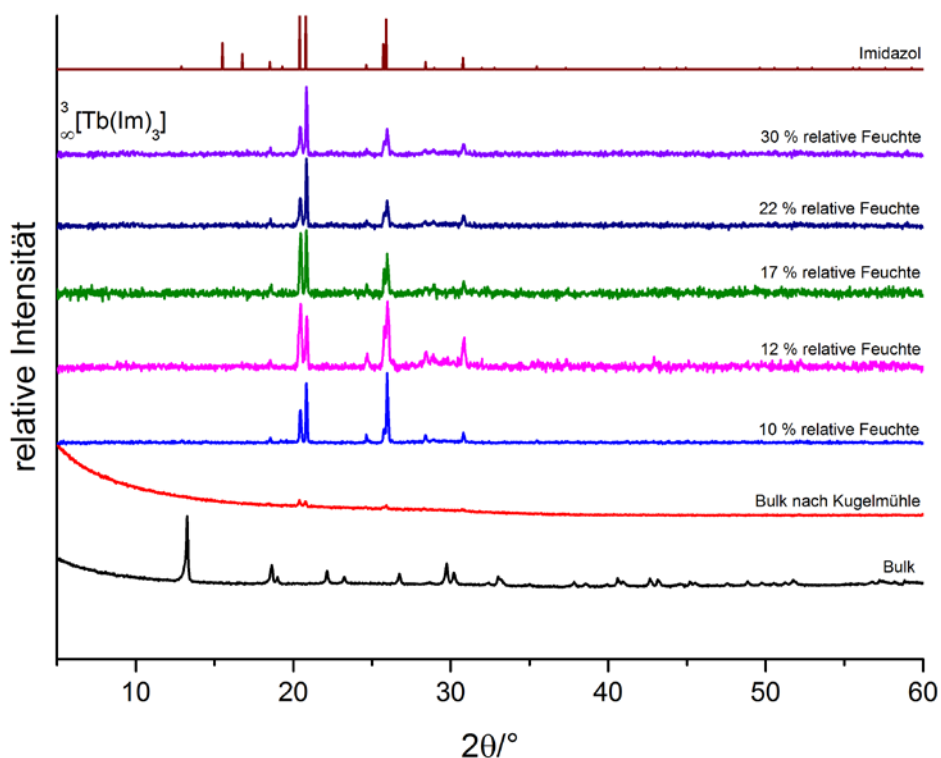


Abb. 4.56: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **3** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten sowie Imidazol als mögliches Abbauprodukt im Vergleich zum Bulkmaterial.

Die über den Kohlenstoffanteil berechneten Äquivalente Wasser pro Formeleinheit (siehe Kap. 4.4.1) zeigen, dass eine vollständige Hydrolyse mittels CHN schon kurz über der mathematisch ermittelten Erfassungsgrenze, bei 10 % rF nachweisbar ist, dies liegt an der schnelleren Hydrolyse von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  und der damit verbundenen Möglichkeit auch Experimente bei geringer relativer Luftfeuchte bis zur vollständigen Hydrolyse des Systems zu erfassen (Tab. 4.27, Abb. 4.57). Pro Formeleinheit  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  steht ein  $\text{Tb}^{3+}$ -Ion und drei Imidazolanionen für die Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung. Für die vollständige Umwandlung des MOFs in  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  und Imidazol werden somit drei Äquivalente Wasser pro Formeleinheit benötigt, welche sich mittels Elementaranalyse schon bei der Sensorikprobe der 10 % rF-Messung nachweisen lassen. Ab 22 % rF nehmen die Äquivalente Wasser pro Formeleinheit auf 5 - 6.5 Äquivalente zu.



Tab. 4.27: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben von **3** sowie die über den veränderten Prozentwert für Kohlenstoff berechnete Menge an eingelagertem Wasser.

| $\overset{3}{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Wasser berechnet über C-Anteil |
|---|-------|------|-------|-------------------------------------|
| Bulk (berechnet)                              | 30.02 | 2.52 | 23.33 | 0                                   |
| Bulk (gemessen)*                              | 27.80 | 2.49 | 22.77 | 0                                   |
| 10 %  | 26.15 | 2.38 | 17.13 | 3                                   |
| 12 %  | 26.30 | 2.69 | 16.59 | 3                                   |
| 17 %  | 25.74 | 2.50 | 16.88 | 3.5                                 |
| 22 %  | 23.81 | 3.15 | 16.85 | 5                                   |
| 30 %  | 22.78 | 3.10 | 16.44 | 6.5                                 |

\*Wert für Kohlenstoff systematisch zu niedrig wegen unvollständiger Verbrennung, weitere Informationen im Experimenterteilabschnitt der Verbindung (Kap. 6).

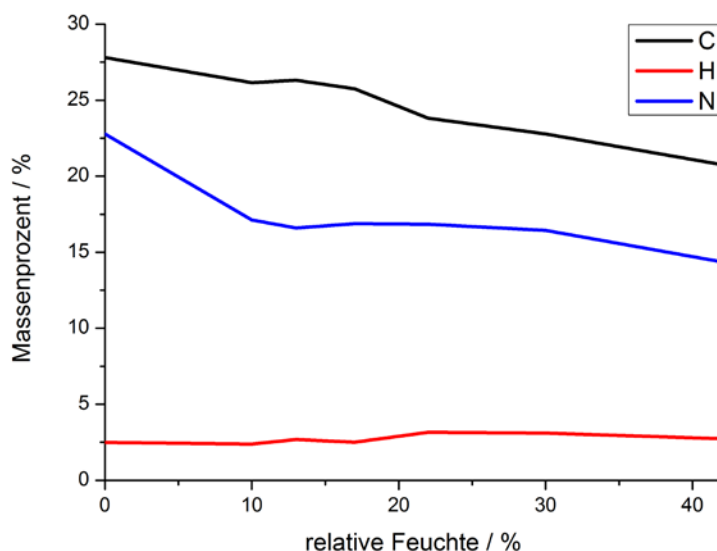


Abb. 4.57: Graphische Auftragung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Rückstände der Sensorikexperimente von **3**.

Unter Betrachtung der vorhandenen Reaktionspartner und der analytischen Befunde lässt sich auch für das dritte auf der Koordination von Imidazol basierende MOF ein Reaktionsprozess postulieren, bei dem ähnlich wie bei  $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$ , Imidazolatligenanden von Wassermolekülen verdrängt werden, und sich durch den Übertrag eines  $\text{H}^+$ -Ions ungebundenes Imidazol sowie Terbiumhydroxid bilden (Abb. 4.58).

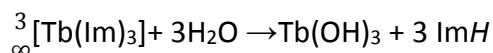


Abb. 4.58: Postulierte Reaktionsgleichung des Hydrolyseprozesses von **3**.

## 4.7 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ (4) und ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ -haltiger MMMs

Im folgenden Kapitel werden die Sensoreigenschaften von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  für die quantitative Erfassung von Wasser als Luftfeuchtigkeit und für die Erfassung verschiedener Alkohole (MeOH, EtOH und i-PrOH) beschrieben.

Zur Bestimmung der Ratenkonstante der Hydrolyse von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  wurden insgesamt sieben Sensorikexperimente bei verschiedenen relativen Feuchten durchgeführt, von denen im Folgenden drei relevante Messungen (12, 30 und 50 % rF) sowie die gesamte kinetische Betrachtung präsentiert werden. Die restlichen spektralen Daten befinden sich der Übersichtlichkeit halber im Anhang (A5). Alle Messungen für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  wurden unter Nutzung desselben Parametersatzes durchgeführt. Hierbei ist zu erwähnen, dass dieser in zwei relevanten Punkten von dem Parametersatz abweicht, der für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  genutzt wurde. Die Wahl des kleineren Inkrementes (0.5 nm anstatt 1 nm) sowie die der kleineren Slits (2 nm anstatt 5 nm) wirkt in Bezug auf die allgemein schwächere Lumineszenz kontraproduktiv, jedoch sind diese notwendig zum Erhalt der Feinstruktur der Emission. Da die Struktur und Intensität der einzelnen Banden zueinander stark von der chemischen Umgebung der lumineszierenden Ionen abhängt und diese durch die Analyten verändert werden kann, ist es zwingend notwendig die Feinstruktur möglichst genau zu erfassen. Daher wurden die Messparameter so gewählt, dass das Verhältnis von Emissionsintensität und Auflösung der Spektren optimal ist. Die Halbierung des Inkrements bei konstanter Integrationszeit (0.1 s) führt zu einem Zeitinkrement von 105 s pro aufgenommenem Spektrum. Für die kinetischen Berechnungen wurde der intensivste Übergang gewählt ( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ , 563 nm).

### 4.7.1 Sensorik von gasförmigem Wasser

Für die Sensorikexperimente wurde der in 4.1. beschriebene Spektrometeraufbau genutzt. Die aufgenommenen Spektren wurden über die Zeit aufgetragen und die Intensitätsveränderung des  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  Übergangs genauer betrachtet (Abb. 4.59). Hierfür wurde erneut eine exponentielle Ausgleichsfunktion genutzt (Gl. 4.2, Kap. 4.3). Im Vergleich zu MOF  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  wurde auf die Messung bei 10 % rF verzichtet, da der Hydrolyseprozess so

langsam vorstättengeht, dass eine sinnvolle Beschreibung mit dem vorhandenen Messaufbau nicht möglich war.

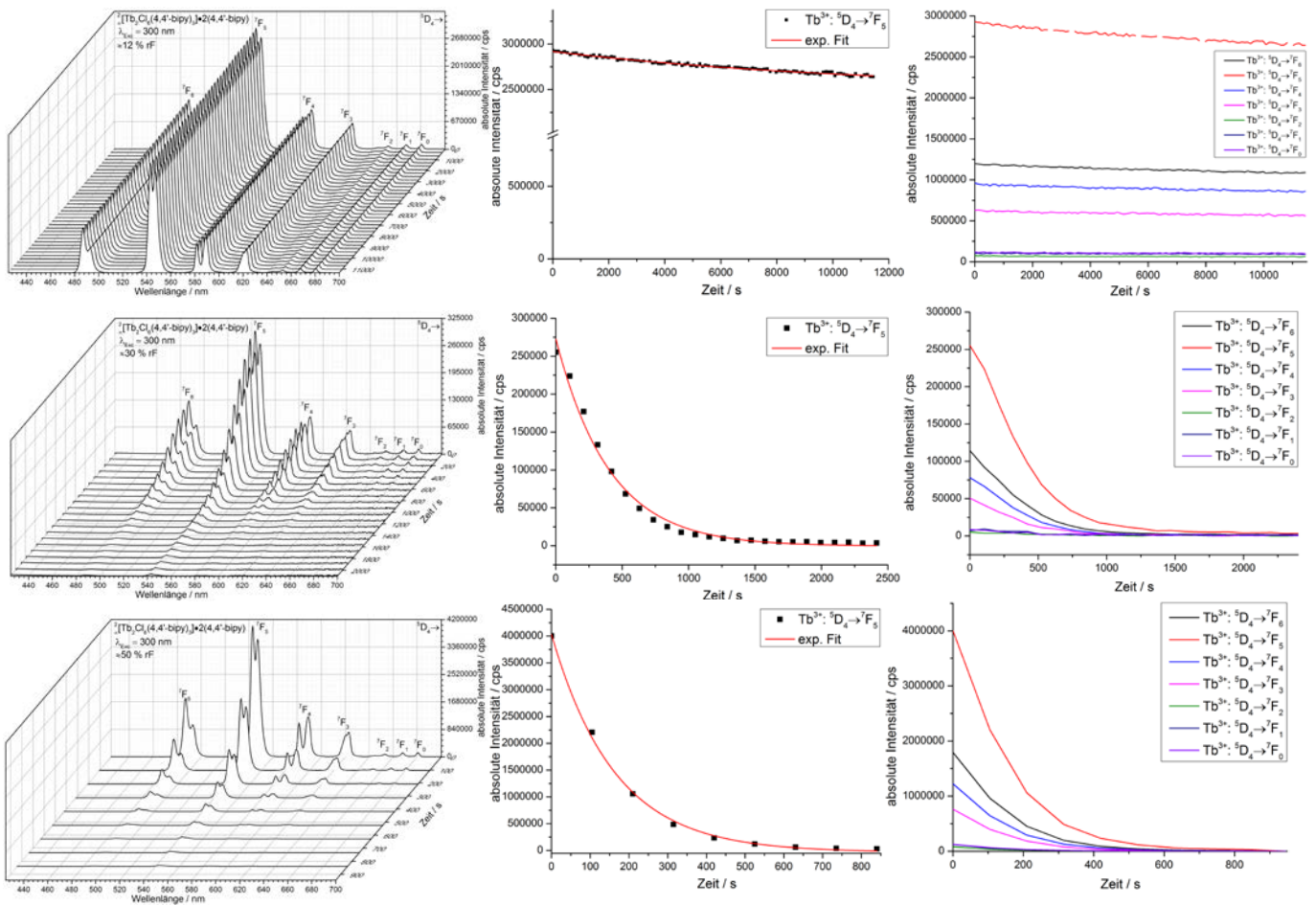


Abb. 4.59: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **4** (links) sowie die graphische Auftragung des Intensitätsverlustes des  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ -Übergangs mit Ausgleichsfunktion über die Zeit, (mittig) und graphische Auftragung aller Übergänge (rechts), bei für 12, 30 und 50 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

Die mittels der Ausgleichsfunktion bestimmten konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten wurden gegen die relativen Feuchten und den daraus resultierenden Konzentrationen aufgetragen (Abb. 4.60). Hierbei lassen sich die Messungen im Bereich von 30 - 73 % rF mit einer Geraden beschreiben. Die konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten für geringere Luftfeuchten (< 22 % rF) weichen von diesem linearen Trend ab und lassen sich mit einer zweiten, abflachenden Geraden beschreiben, diese Aufspaltung konnte bereits bei  $^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  beobachtet werden, während sich für  $^3[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  und  $^3[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  alle Messungen mit einer Geraden beschreiben ließen.

Die Steigung der jeweiligen Geraden gibt die Reaktionskonstante des Hydrolyseprozesses in diesem Bereich der relativen Feuchte wieder. Im Gegensatz zu  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  kommt es bei beiden Geraden zu einem Schnittpunkt mit der horizontalen Achse bei  $3.2 \cdot 10^{-4}$  mol/l für 30 - 73 % rF und bei  $0.5 \cdot 10^{-4}$  mol/l für < 22 % rF. Daraus ergeben sich zwei Sensorikschwellen für das System, welche bei 4 % und 25 % relativer Feuchte liegen. Unter 4 % rF kommt es zu keinerlei Hydrolyse, das MOF ist in diesem Bereich stabil gegen Feuchte. Steigt die relative Feuchte an, kommt es im Bereich von 4 - 25 % rF zur langsamen Hydrolyse des MOFs, diese findet mit einer Reaktionskonstante von  $0.95 \pm 0.08$  mol/(l\*s) statt. Wird der Schwellenwert von 25 % rF überschritten, wird eine Konzentration von Wasser in der Atmosphäre erreicht, die zu einer starken Beschleunigung der Hydrolyse führt. Diese läuft mit einer Reaktionskonstante von  $25.9 \pm 0.89$  mol/(l\*s) (Tab. 4.28) ab und ist damit um den Faktor 27 schneller als die Reaktionskonstante, die für den Bereich von 4 - 25 % rF ermittelt wurde.

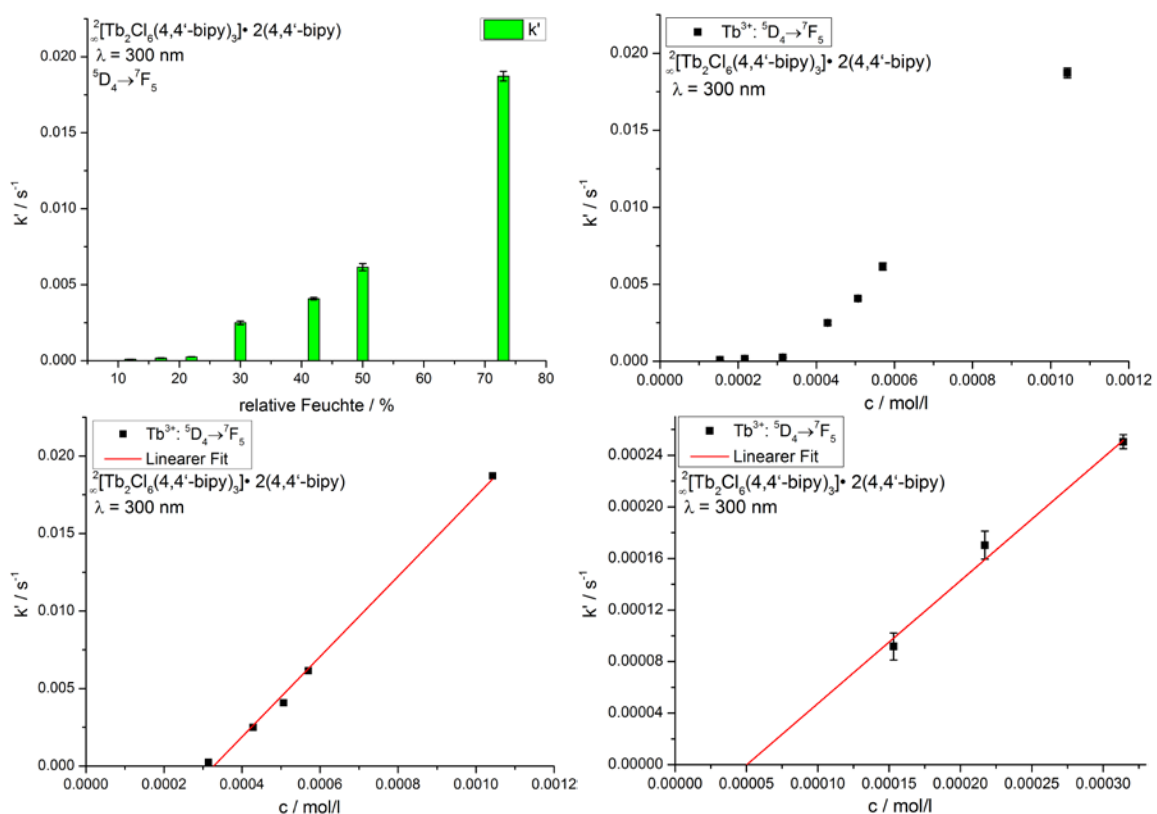


Abb. 4.60: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) von **4** mit steigender relativer Luftfeuchte (oben links), linearer Zusammenhang von  $k'$  und der Konzentration ( $c$ , oben rechts), sowie die linearen Ausgleichsfunktionen der geplotteten  $k'$ -Werte von 30 - 73 % (unten links) und 12 - 22 % (unten rechts).

Tab. 4.28: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante ( $k'$ ) und Reaktionskonstante ( $k$ ) des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  Übergangs von **4** sowie deren Abweichung ( $\sigma$ ).

| ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ | 12 %                 | 17 %                 | 22 %                 | 30 %                 | 42 %                 | 50 %                 | 73 %                 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k' (s^{-1})$                 | $0.92 \cdot 10^{-4}$ | $1.70 \cdot 10^{-4}$ | $2.50 \cdot 10^{-4}$ | $25 \cdot 10^{-4}$   | $41 \cdot 10^{-4}$   | $62 \cdot 10^{-4}$   | $187 \cdot 10^{-4}$  |
| $\sigma (k')$                 | $0.11 \cdot 10^{-4}$ | $1.10 \cdot 10^{-4}$ | $0.06 \cdot 10^{-4}$ | $1.21 \cdot 10^{-4}$ | $0.83 \cdot 10^{-4}$ | $2.37 \cdot 10^{-4}$ | $3.15 \cdot 10^{-4}$ |

| Relative Feuchte | $k (mol/(l*s))$ | $\sigma (k)$ |
|------------------|-----------------|--------------|
| 12 - 22 %        | 0.95            | 0.08         |
| 30 - 100 %       | 25.9            | 0.89         |

Basierend auf den konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten und den Ausgleichsfunktionen wurden die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) berechnet. Hierbei sind zwei Punkte besonders hervorzuheben, welche sich direkt von der Aufspaltung der  $k'$ -Werte ableiten lassen. Zum einen zeigt sich erneut, dass die Werte für  $t_{1/2}$  gerade bei niedrigen relativen Feuchten stark divergieren (Faktor 2.4 für 17 % rF, Tab. 4.33) und im Fall von 12 % rF gar nicht bestimmt werden konnten. Im Verlauf von 11445 s kam es nur zu einem Intensitätsverlust von ca. 10 % (Abb. 4.61). Zum anderen zeigt sich, dass diese starke Differenz sofort verschwindet, sobald der Grenzwert von 25 % rF überschritten wird. Die detektierten Halbwertszeiten erstrecken sich über einen Bereich von weniger als eine Minute (für 73 % rF) bis hin zu mehreren Stunden (< 17 % rF).

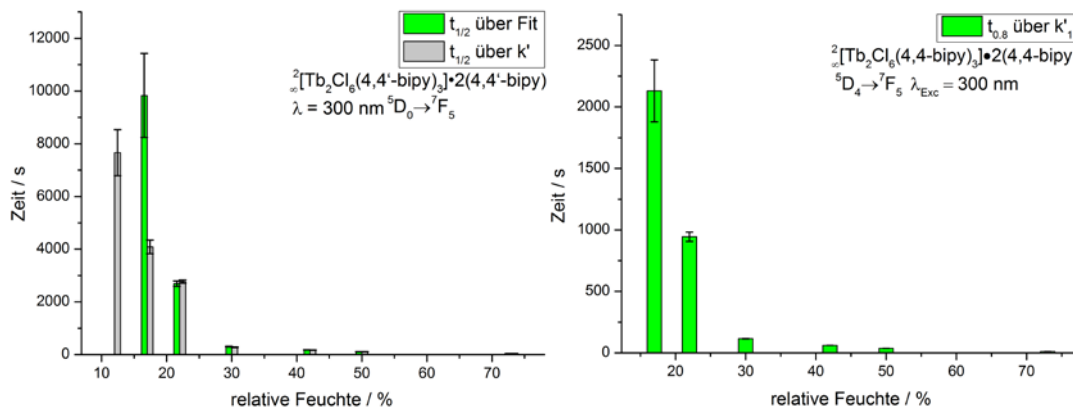


Abb. 4.61: Auf Basis der exponentiellen Ausgleichsfunktionen und  $k'$  berechneten Halbwertszeiten von **4** (links) sowie mittels Ausgleichsfunktionen berechneten visuelle Sensorikschwelle (rechts).

Tab. 4.29: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten, deren Vergleich sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) und die ermittelten Abweichungen ( $\sigma$ ) von **4**.

| <b>t (s)</b>    | <b>12 %</b> | <b>17 %</b> | <b>22 %</b> | <b>30 %</b> | <b>42 %</b> | <b>50 %</b> | <b>73 %</b> |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t_{1/2} (k')$  | 7661        | 4087        | 2769        | 279         | 170         | 113         | 37          |
| $\sigma (t)$    | 874         | 259         | 60          | 14          | 4           | 5           | 1           |
| $t_{1/2} (AGF)$ | -           | 9834        | 2690        | 305         | 183         | 113         | 38          |
| $\sigma (t)$    | -           | 1595        | 105         | 14          | 3           | 4           | 1           |
| Faktor          | -           | 2.4         | 1.0         | 1.1         | 1.1         | 1.0         | 1.0         |
| $t_{0.8} (AGF)$ | -           | 2131        | 944         | 117         | 62          | 38          | 12          |
| $\sigma (t)$    | -           | 251         | 38          | 2           | 1           | 1           | 0.1         |

Der Vergleich der Sensorikeigenschaften von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  mit den bisher betrachteten Modellsystemen  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ,  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  ist besonders interessant, da sich neben der Dimensionalität (2D anstatt 3D) auch der organische Linker (4,4'-Bipyridin anstatt Imidazolot) und das Koordinationszentrum ändert ( $\text{TbCl}_3$  anstatt  $\text{M}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ ). Hierbei liegt der Fokus auf dem Vergleich der jeweiligen Bulksubstanzen, da für jede der Bulksubstanzen dasselbe Modell zur mathematischen Auswertung genutzt wurde, ist es möglich, die ermittelten visuellen Detektionsschwellen ( $t_{0.8}$ ) sowie die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) als vergleichbares Element heranzuziehen.

Neben dem sowohl zu  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  als auch zu  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  abweichenden linearen Verlauf der  $k'$  - Werte (Abb. 4.60), zeigt sich, dass sich  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  gerade bei geringen Feuchten (< 17 % rF) als überaus hydrolysestabil erweist. So kommt es für 12 % rF im Verlauf von 11445 s nur zu einem Verlust von circa 10 %, dies macht  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  um Faktor 19 stabiler als  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ , da für dieses System ein Verlust von 10 % der Lumineszenzintensität schon nach 602 s erreicht ist. Für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  kommt es bei einer relativen Feuchte von 12 % bis zum Ende des jeweiligen Experiments nicht zum Verlust von mehr als 10 % der Lumineszenzintensität. Weswegen der prozentuale Verlust (1.3 % der Lumineszenzintensität) des stabilsten Systems  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  zum Vergleich herangezogen wurde. Es zeigt sich, dass sich  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  hierbei zwischen den beiden anderen Systemen einordnen lässt. So ist es um den Faktor 11.3 weniger stabil als  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$ , jedoch um den Faktor 1.6 stabiler als  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ .

Wird die relative Feuchte auf 30 % erhöht, was eine Überschreitung des zweiten Schwellenwerts für  $\overset{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  darstellt, kommt es zu einer vollständigen Hydrolyse der Bulksubstanz mit einer visuellen Detektionsschwelle von  $t_{0,8} = 117 \pm 2$  s und einer Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 279 \pm 14$  s. Was eine ähnliche Stabilität wie  $\overset{3}{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  ( $t_{0,8} = 97 \pm 1$  s,  $t_{1/2} = 290 \pm 5$  s) bedeutet und im Vergleich zu  $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}(\text{Im})_2]$  ( $t_{0,8} = 323 \pm 18$  s,  $t_{1/2} = 1202 \pm 37$  s) eine um den Faktor 4.1 höherer Empfindlichkeit. Dieser Trend setzt sich auch bei der weiteren Erhöhung der Luftfeuchtigkeit fort. Womit auch für dieses Modellsystem eine divergente Entwicklung des Hydrolyseverhaltens im Vergleich zu den anderen Modellsystemen beobachtet werden kann.

Im Anschluss wurden die zurückgewonnenen Rückstände dem analytischen Kanon aus IR-Spektroskopie, Pulverdiffraktometrie und Elementaranalyse unterworfen, um den Ablauf des Hydrolyseprozesses genauer zu beschreiben.

Werden die aufgenommenen IR-Spektren mit denen der Bulksubstanz und dem des organischen Linkers 4,4'-Bipyridin (Abb. 4.62) verglichen, lässt sich ein Trend festhalten, der sich durchaus von  $\overset{3}{\infty}[\text{Ba}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}(\text{Im})_2]$ ,  $\overset{3}{\infty}[\text{Sr}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}(\text{Im})_2]$  und  $\overset{3}{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  unterscheidet. So bleibt über den ganzen gemessenen Bereich der relativen Feuchte der *fingerprint*-Bereich bestehen ( $700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ), auch wenn die Banden bei steigender relativer Luftfeuchtigkeit diffuser und breiter werden. Dadurch ist es nicht möglich, einzelne Banden direkt freiem 4,4'-Bipyridin zuzuordnen, da die Aufhebung einer möglichen bathochromen Verschiebung durch die Verbreiterung der Banden nicht bestätigt werden kann. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich die verbreiterten Banden aus einem Überlappen von freiem und koordiniertem 4,4'-Bipyridin zusammensetzen. Die Bestätigung einer möglichen Freisetzung von 4,4'-Bipyridin ist auch mittels des Auftretens der für freies 4,4'-Bipyridin charakteristischen Banden im Bereich von  $2897 - 3076 \text{ cm}^{-1}$  nicht einwandfrei möglich, da diese im Verlauf der fortschreitenden Hydrolyse von breiten OH-Banden überdeckt werden. Diese gut sichtbaren OH-Banden lassen sich auf zwei mögliche Wege interpretieren. Es kann sowohl zur Einlagerung von  $\text{H}_2\text{O}$  in die Kavitäten der zweidimensionalen MOF-Struktur kommen, durch die es nur zu einer geringen Degradation der MOF-Struktur kommt, dies kann bei geringen relativen Feuchten der Fall sein, oder es kommt zu einer schnellen, vollständigen Auflösung unter Bildung einer wasserhaltigen Lanthanidspezies ( $\text{TbCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und freien organischen Linkern.

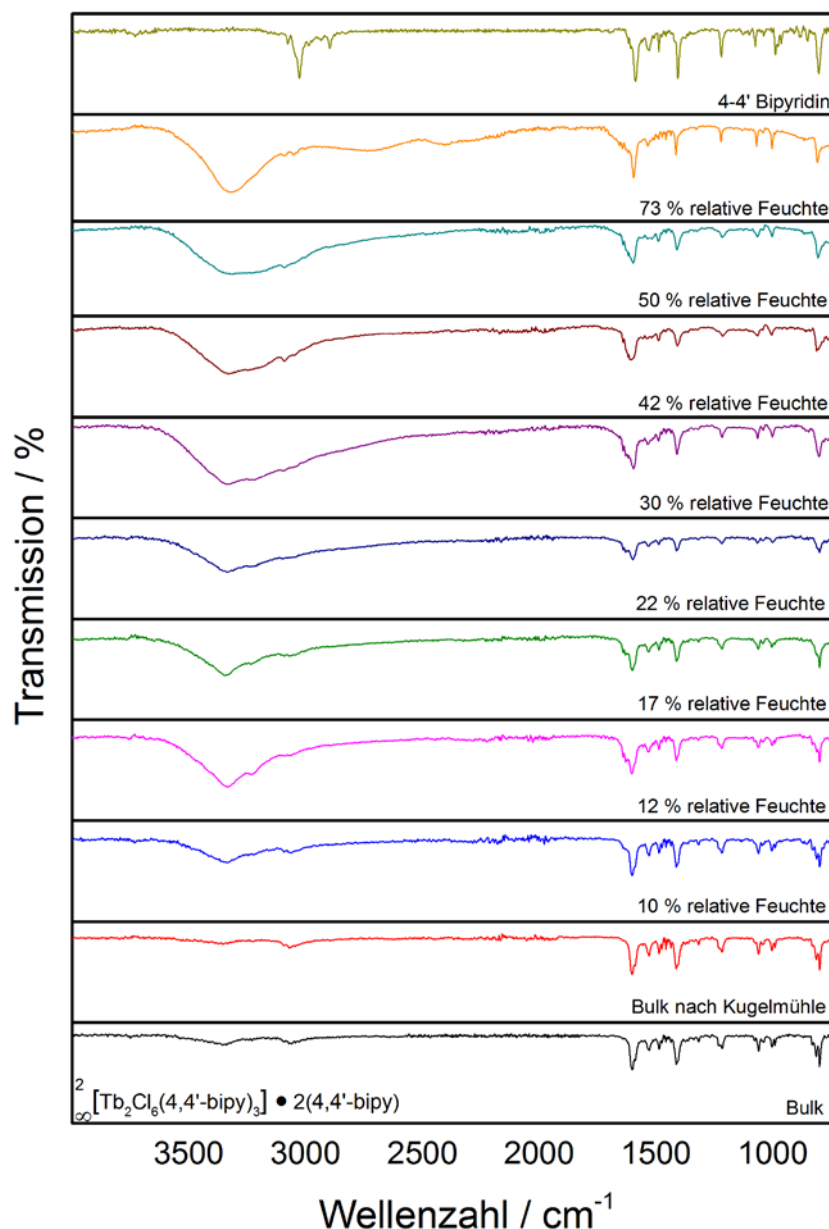


Abb. 4.62: IR-Spektren der Rückstände von **4** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zum Bulkmaterial sowie 4,4'-Bipyridin als mögliches Abbauprodukt.

Die mittels IR-Spektroskopie gewonnenen Erkenntnisse konnten durch die Ergebnisse der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen untermauert werden. Hierbei wurden die Diffraktogramme der zurückgewonnenen Sensorikproben mit dem der Bulksubstanz und den möglichen Abbauprodukten (4,4'-Bipyridin und  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) verglichen (Abb. 4.63). Es zeigt sich, dass sich selbst bei geringen relativen Feuchten (10 - 12 %) neben den dominanten Reflexen der Bulksubstanz (7.8, 8.4, 9.8, 12.8 und 15.6° in  $2\theta$ ) auch Reflexe von  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (\*: 13.5, 14.1, 14.9, 16.7, 18.51, 19.8, 22.7 und 25.2° in  $2\theta$ ) detektieren lassen. Besonders hervorzuheben ist die Intensität der  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Reflexe hin zu größeren Winkeln. Selbst



weniger intensive Reflexe sind klar zu erkennen, was für eine hochkristalline  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Phase spricht, deren Kristallisation durch den langsam voranschreitenden Hydrolyseprozess begünstigt wird. Diese Reflexe verschwinden, wenn die relative Feuchte auf 17 % erhöht wird. Einzig die Hauptreflexe der Bulksubstanz (7.9, 8.6, 9.8, 12.9, 15.7, 18.0, 21.0 und 23.7° in  $2\theta$ ) und von  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (\*: 13.3, 14.0, 14.6, 16.6, 17.3, 19.6, 22.8, 25.3 und 26.2° in  $2\theta$ ) sind unverändert detektierbar. Im weiteren Verlauf der Hydrolyse zwischen 22 - 30 % rF nimmt jedoch auch die Intensität dieser Reflexe deutlich ab, sodass schwächere Reflexe im amorphen Untergrundrauschen verschwinden, dennoch sind weiterhin alle vorhandenen Reflexe entweder der Bulksubstanz oder freigesetztem  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zuzuordnen. Dies ändert sich ab 42 % rF. Wird diese relative Feuchte erreicht, kommt es zu einer Veränderung der Reflexlagen im Diffraktogramm, was auf eine strukturelle Veränderung hindeutet. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, diese neu entstandenen Reflexe (\*:12.9, 15.2, 19.9, 21.0, 21.9 und 23.3° in  $2\theta$ ) einem spezifischen oder mehreren verschiedenen Abbauprodukten wie 4,4'-Bipyridin,  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zuzuordnen. Sämtliche Reflexe der Bulksubstanz sind verschwunden. Ein weiterer Anstieg auf 50 % rF führt zu einem fast vollkommen amorphen Diffraktogramm, einzig schwache  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Reflexe heben sich von dem amorphen Untergrund ab. Die letzte Erhöhung der relativen Feuchte auf 73 % führt zu einer vollständigen Amorphisierung der Substanz und dem totalen Verlust aller Reflexe.

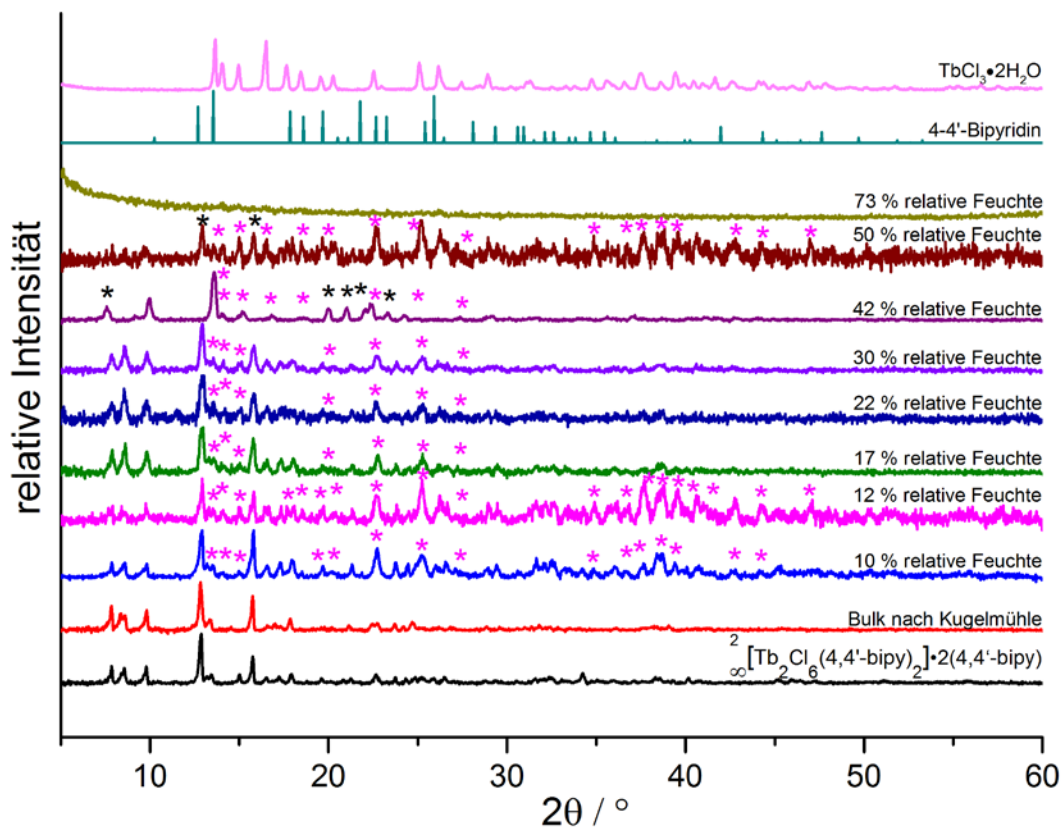


Abb. 4.63: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **4** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten sowie von 4,4'-Bipyridin und  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  als mögliche Abbauprodukte im Vergleich zum Bulkmaterial.

Die verbrennungsanalytischen Ergebnisse belegen eine Reduktion des prozentualen Anteils von Kohlenstoff und Stickstoff bei einem steigenden Anteil von Wasserstoff. Dies lässt auf einen steigenden Wasseranteil in der Probe schließen. Die ermittelten Kohlenstoffwerte der Elementaranalysen wurden wie in Kapitel 4.4.1 zur Berechnung der Wassereinlagerungen bzw. Wasseranhaftungen genutzt, da die terbiumhaltigen Proben zu einer unvollständigen Verbrennung neigen, wurde der empirisch bestimmte Prozentwert für Kohlenstoff als Basis für die Berechnungen genutzt, um einen systematischen Fehler zu vermeiden. Die Einlagerung variiert von einem Äquivalent Wasser bei 10 % rF bis zu 27 Äquivalenten pro Formeleinheit bei 73 % rF (Tab. 4.30), was eine enorme Steigerung im Vergleich zu den anderen Modellsystemen darstellt. So wurden für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  maximal 5.5 Äq. (bei 73 % rF), für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  ebenfalls 5.5 Äq. (bei 50 % rF) und für  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  maximal 6.5 Äq. (bei 73 % rF) nachgewiesen. Diese starke Zunahme lässt sich nur teilweise mit der erhöhten Hydrolyseanfälligkeit von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_2] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  erklären, da diese im Vergleich zu  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  nicht so stark ist. Hauptsächlich verantwortlich für die größere Menge an Wasser

ist, dass  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  über Kavitäten verfügt, in die Wasser eingelagert werden kann. Der Sprung zwischen den Reaktionskonstanten lässt sich ebenfalls in der Elementaranalytik wiederfinden. Zwischen der Messung für 17 % rF und der schwellenwertnahen Messung für 22 % rF steigt die Anzahl der im MOF-Gitter eingelagerten Wassermoleküle von drei auf zehn sprunghaft an, was zu einem steilen Abfall des Kohlenstoffwertes führt (Abb. 4.64).

Tab. 4.30: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben von **4** sowie die über den veränderten Prozentwert für Kohlenstoff berechnete Menge an eingelagertem Wasser.

| ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Wasser berechnet über C-Anteil |
|--|-------|------|-------|-------------------------------------|
| Bulk (berechnet)   | 45.79 | 3.07 | 10.68 | 0                                   |
| Bulk (gemessen)*   | 41.90 | 2.91 | 9.74  | 0                                   |
| 10 %   | 41.19 | 3.48 | 9.76  | 1                                   |
| 12 %   | 40.24 | 3.18 | 9.49  | 3                                   |
| 17 %   | 40.24 | 3.06 | 9.23  | 3                                   |
| 22 %   | 36.77 | 5.33 | 7.61  | 10                                  |
| 30 %   | 36.10 | 4.37 | 6.80  | 11.5                                |
| 42 %   | 35.24 | 4.18 | 7.57  | 13.5                                |
| 50 %   | 34.17 | 4.30 | 7.64  | 15.5                                |
| 73 %   | 30.55 | 4.23 | 6.76  | 27                                  |

\*Wert für Kohlenstoff systematisch zu niedrig wegen unvollständiger Verbrennung, weitere Informationen im Experimenterteilabschnitt der Verbindung (Kap. 6).

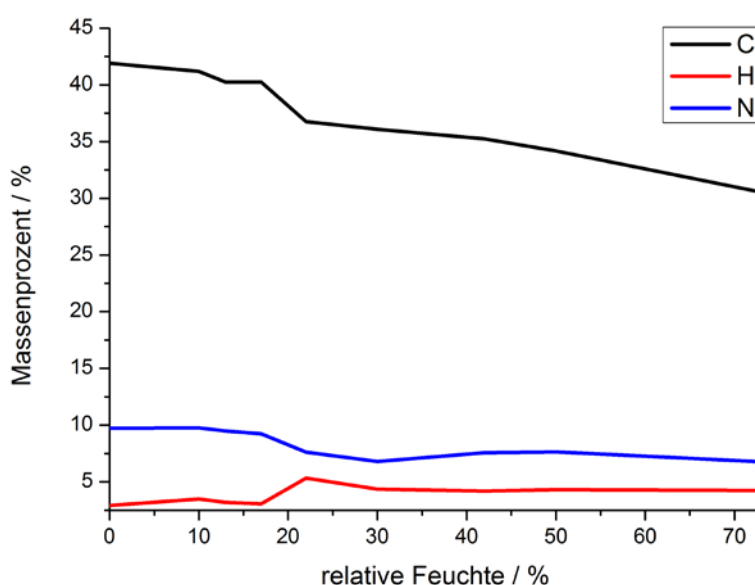


Abb. 4.64: Graphische Auftragung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff von **4** gegen die relative Feuchte.

Unter Betrachtung der vorhandenen Reaktionspartner und der analytischen Befunde lässt sich ein Reaktionsprozess postulieren, bei dem die 4,4'-Bipyridin-Linker teilweise von Wassermolekülen verdrängt werden und sich  $\text{TbCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet, diese nimmt in weiteren Verlauf der Hydrolyse weiteres Wasser auf und bildet Mischhydrate (Abb. 4.65).

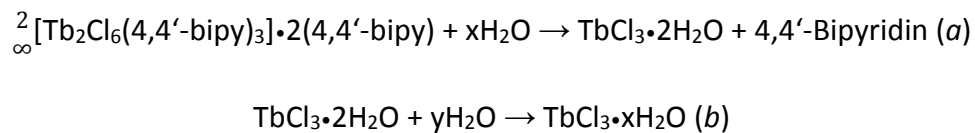


Abb. 4.65: Postulierte Reaktionsgleichung des Hydrolyseprozesses von  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (a) sowie anschließender Bildung weiterer verschiedener Mischhydrate (b).

#### 4.7.2. Sensorik von gasförmigen Alkoholen

Im Weiteren wurden die Sensorikeigenschaften von  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (4) gegenüber den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol untersucht. Für diese Untersuchungen wurde auf das in Kapitel 4.3.2 vorgestellte Konzept zurückgegriffen. Es wurden insgesamt fünf verschiedene Experimente durchgeführt, wobei für Ethanol und Isopropanol jeweils zwei Messungen durchgeführt wurden. Bei jeder dieser Messungen wurde entweder die Temperatur (25 °C) oder die Konzentration an Alkoholmolekülen in der Atmosphäre ( $\approx 6.82 \cdot 10^{-3}$  mol/l) konstant gehalten. Zur Durchführung der Messungen wurden jeweils 85 ml Alkohol in die Messkammer gefüllt. Diese wurde hermetisch verschlossen und für die Messungen bei höheren Temperaturen mittels eines Ofens auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Messung wurde nach einer 60-minütigen Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gasphase und Flüssigkeit gestartet. Für die Alkoholsensorik Experimente wurden dieselben Geräteeinstellungen für das Photolumineszenzspektrometer genutzt wie für die Feuchtesensorik. Im Folgenden werden die Messungen gegen Methanol sowie Ethanol bei 25 °C und 39 °C vorgestellt. Die gesamten spektralen Daten befinden sich der Übersicht halber im Anhang (A5). Für die kinetischen Berechnungen wurde der intensivste Übergang gewählt ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , 563 nm).

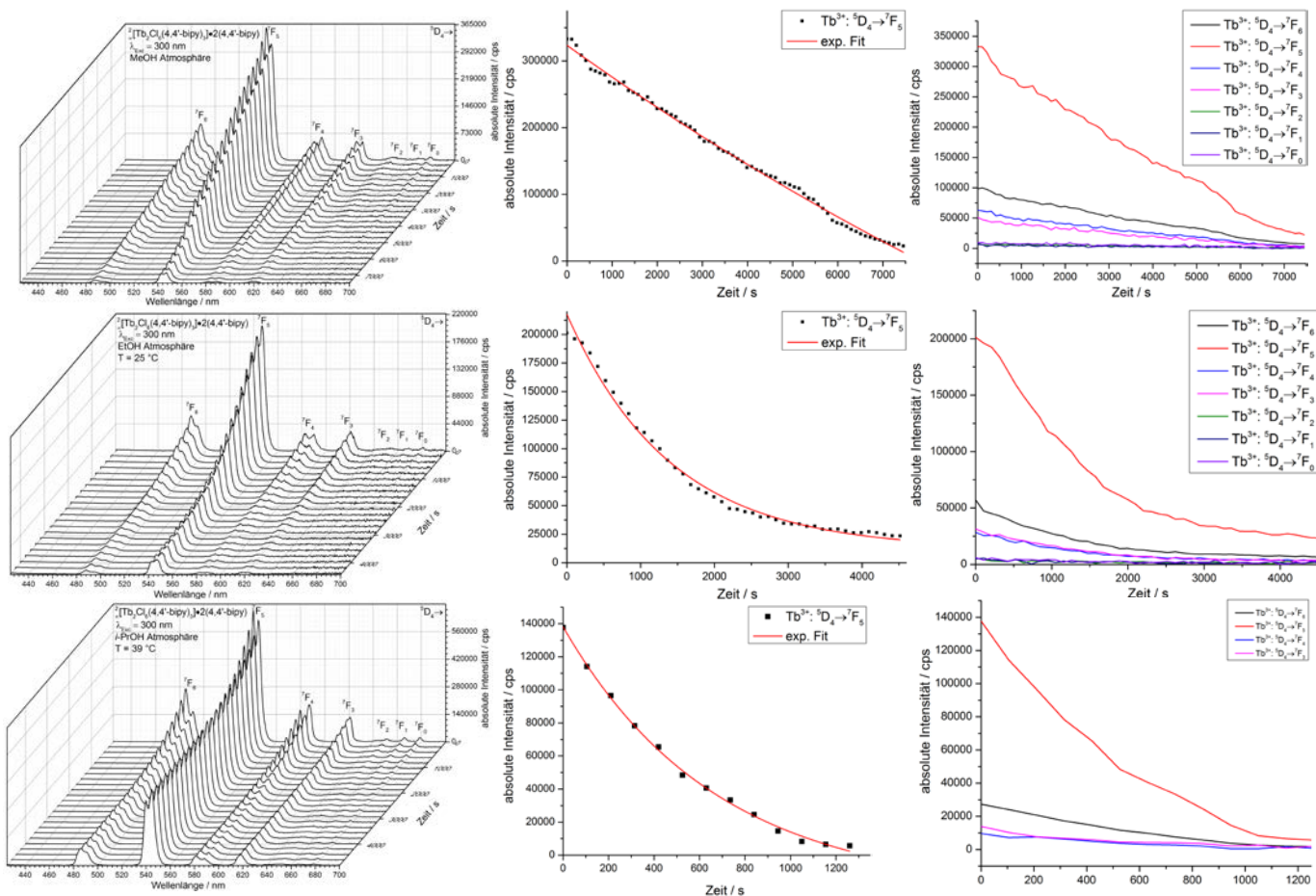


Abb. 4.66: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **4** (links) sowie die graphische Auftragung des  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) und graphische Auftragung aller Übergänge (rechts) bei Exposition in einer Methanol-Atmosphäre sowie einer Ethanol-Atmosphäre bei 25 °C und 39 °C (von oben nach unten).

Die gewonnenen spektralen Daten wurden gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 4.66). Hierbei können im Vergleich zur Feuchtesensorik kleinere Abweichungen sowohl in der Feinstruktur der Lumineszenz als auch im Verlauf des Lumineszenzverlustes beobachtet werden. Diese Veränderungen zeigen sich sowohl bei der Messung gegen eine Methanol-Atmosphäre als auch bei beiden Messungen mit Ethanol als Analyt (Abb. 4.67). Aufgrund dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass sich die chemische Umgebung der  $Tb^{3+}$ -Ionen durch das Einwirken der Alkoholmoleküle leicht verändert. Diese Veränderung geschieht initial, sobald die Bulksubstanz der Alkoholatmosphäre ausgesetzt wird und so schnell, dass nur das Endergebnis detektiert werden kann. Dies zeigt, dass sich  ${}_{\infty}^2[Tb_2Cl_6(4,4'-bipy)_3] \cdot 2(4,4'-bipy)$  auch zu einer potentiellen, schnellen Unterscheidung des anwesenden Analyten eignet, da verschiedene Alkohole zu spezifischen Veränderungen in der Feinaufspaltung der Lumineszenz führen, wobei im Rahmen dieser Arbeit die Selektivität einzelner Analyten und

deren Konkurrenz miteinander nicht untersucht wurden. Nach der Umwandlung kommt es bei allen Messungen zu einem kontinuierlichen Verlust der Lumineszenz, bei unveränderter Feinstruktur.

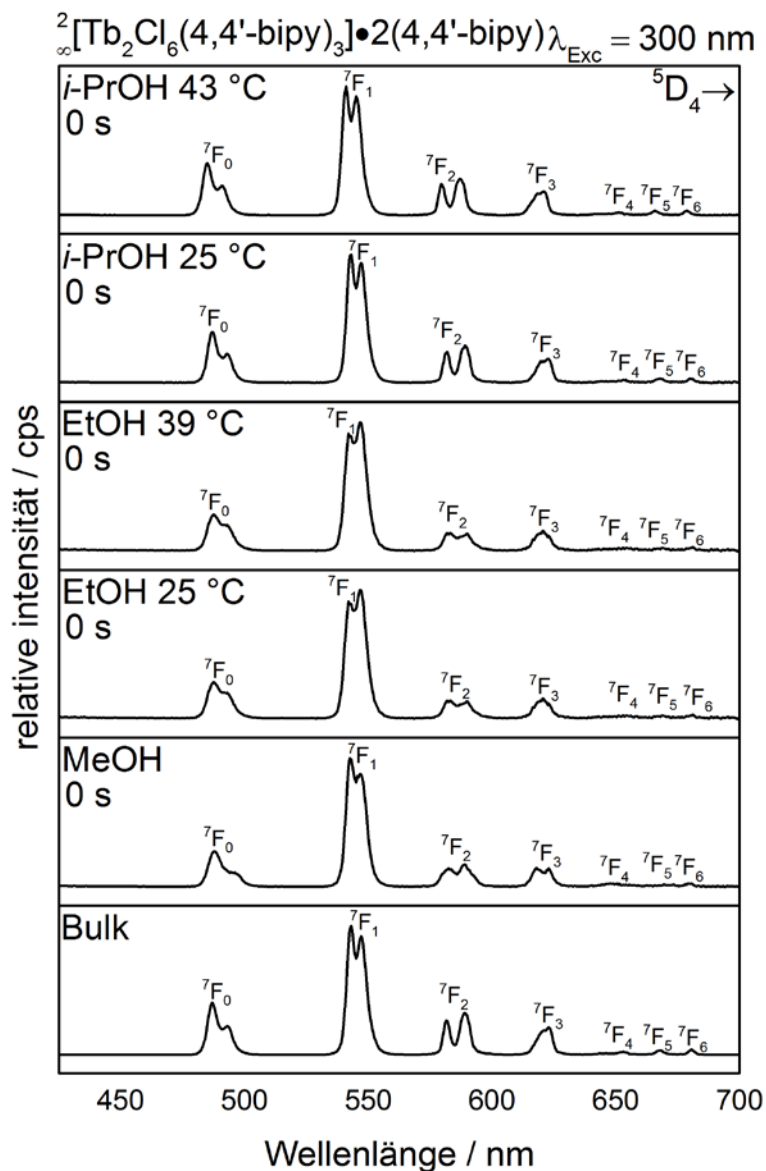


Abb. 4.67: Veränderung der Feinaufspaltung der  $\text{Tb}^{3+}$ -Emission von **4** beim Kontakt mit verschiedenen Alkoholen in der Atmosphäre.

Der Lumineszenzverlust lässt sich trotz des zweiten vorhandenen Prozesses (Veränderung in der Koordinationssphäre) für die Experimente gegen Ethanol und Isopropanol mit der bisher genutzten Funktion mit einem exponentiellen Term beschreiben, woraus sich für jedes Experiment die konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten ( $k'$ ) ermitteln lässt (Abb. 4.68). Es war nicht möglich, eine Ausgleichsfunktion zu finden mit der sich die Degradation von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  durch das Einwirken von Methanol akkurat beschreiben

lässt. Hierbei wurden eine Reihe verschiedener, mathematischer Funktionen bemüht um den Lumineszenz Abfall zu beschreiben. Jedoch führte keine dieser Ausgleichsfunktionen zu einer sinnvollen Beschreibung der empirischen Ergebnisse. Das Hauptproblem hierbei war, dass die genutzten mathematischen Beschreibungen sehr stark fehlerbehaftet waren, weswegen es nicht möglich war, die temperaturabhängige Reaktionsratenkonstante  $k'$  für diese Messung zu ermitteln.

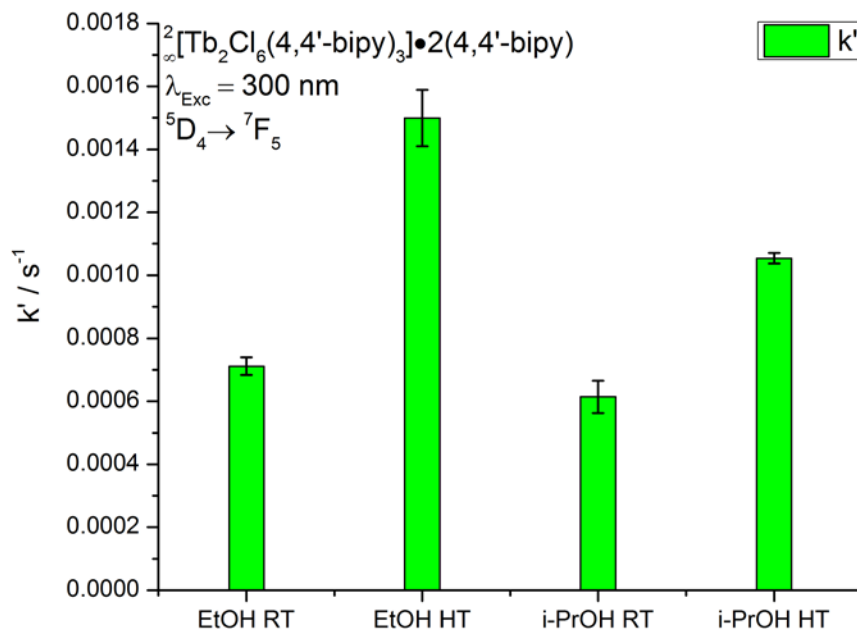


Abb. 4.68: Temperaturabhängige Reaktionskonstanten der Alkoholsensorikexperimente von **4** (HT = erhöhte Temperatur EtOH = 39 °C, i-PrOH = 43 °C, RT = 25 °C).

Vergleicht man die temperaturabhängigen Reaktionskonstanten der verschiedenen Messungen, können im Generellen zwei Trends herausgearbeitet werden. Die Reaktionsratenkonstanten der Sensorikexperimente steigen wie erwartet für die jeweiligen Alkohole bei ansteigenden Temperaturen an (Faktor 2.11 für Ethanol und 1.71 für Isopropanol). Bei isothermen Bedingungen sinken die Reaktionsratenkonstanten wenn die aliphatischen Reste länger werden oder beginnen sich zu verzweigen (EtOH > *i*-PrOH). Da es für die Messung gegen Methanol nicht möglich war, eine Reaktionsratenkonstante zu bestimmen, fällt dieses Sensorexperiment aus der kinetischen Betrachtung heraus. Aufgrund der enormen Verlängerung der Zeitskala (> 7000 s bevor die Intensität erloschen ist) kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Quenchingprozess für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  beim Kontakt mit MeOH von den bisher beschriebenen Quenchingprozessen (Quenching durch Koordination am Metallion bzw. Quenching durch Energie-

übertragung mittels Stöße in der Gasphase) abweicht. So stellt MeOH für das bisher untersuchte System  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  ( $t_{1/2} = 84 \pm 11$  s beim Kontakt mit MeOH) den stärksten Quencher da. Da dies für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  nicht der Fall ist, und es zu einer signifikanten Abweichung von der kinetischen Beschreibung kommt, liegt der Schluss nahe, dass im Verlauf der sensorischen Erfassung von MeOH Prozesse und Reaktionen ablaufen, die von den bisher beschrieben stark abweichen. Leider war es nicht möglich diese Prozesse analytisch aufzuklären.

Eine weitere Möglichkeit, die bestimmten Reaktionskonstanten in einen Kontext zu setzen, ist der Vergleich mit den korrespondierenden  $k'$  - Werten der Hydrolysemessungen. Werden die für die Alkoholsensorik ermittelten  $k'$  - Werte in die lineare Ausgleichsfunktion der Hydrolysemessungen eingesetzt, lässt sich daraus die äquivalente Luftfeuchte bei 25 °C errechnen. Diese beträgt für Ethanol  $27.8 \% \pm 0.1 \% \text{ rF}$  und  $30.1 \% \pm 0.3 \% \text{ rF}$  (25 °C bzw. 39 °C) und für Isopropanol  $27.5 \% \pm 0.2 \% \text{ rF}$  und  $28.8 \% \pm 0.1 \% \text{ rF}$  (25 °C bzw. 43 °C). Somit liegen die Werte der hypothetischen relativen Feuchten für EtOH und *i*-PrOH für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  nahe an denen, die für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  ermittelt wurden diese betragen für Ethanol  $32.3 \% \pm 0.6 \% \text{ rF}$  und  $36.4 \% \pm 0.7 \% \text{ rF}$  (25 °C bzw. 39 °C) und für Isopropanol  $25.9 \% \pm 0.7 \% \text{ rF}$  und  $27.1 \% \pm 0.8 \% \text{ rF}$  (25 °C bzw. 43 °C).

Der Wechsel des Analyten, von Ethanol hin zum verzweigten Isopropanol fällt für die Reaktion mit  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  kaum ins Gewicht, während die Erhöhung der Temperatur einen größeren Einfluss auf die Veränderung der  $k'$  - Werte hat. Zur besseren Übersicht sind alle relevanten Parameter der Sensorikexperimente in Tabelle 4.31 zusammengefasst.

Tab. 4.31: Empirisch ermittelte Reaktionskonstanten ( $k'$  und  $k$ ) von **4** und deren Abweichung ( $\sigma$ ), sowie die Alkoholsensorikexperimente definierende Parameter.

| Analyt      | t/(°C) | p/(bar) | c/(mol/l)            | $k'/(s^{-1})$        | $\sigma(k')$         | $k/(\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s}))$ | $\sigma(k)$ |
|-------------|--------|---------|----------------------|----------------------|----------------------|--|-------------|
| Methanol    | 25     | 0.169   | $6.82 \cdot 10^{-3}$ | -                    | -                    | -  | -           |
| Ethanol     | 25     | 0.078   | $3.15 \cdot 10^{-3}$ | $7.12 \cdot 10^{-4}$ | $0.28 \cdot 10^{-4}$ | 0.226                                      | 0.009       |
| Ethanol     | 39     | 0.169   | $6.51 \cdot 10^{-3}$ | $15.0 \cdot 10^{-4}$ | $0.90 \cdot 10^{-4}$ | 0.219                                      | 0.013       |
| Isopropanol | 25     | 0.058   | $2.34 \cdot 10^{-3}$ | $6.15 \cdot 10^{-4}$ | $0.52 \cdot 10^{-4}$ | 0.263                                      | 0.022       |
| Isopropanol | 43     | 0.164   | $6.24 \cdot 10^{-3}$ | $10.5 \cdot 10^{-4}$ | $0.17 \cdot 10^{-4}$ | 0.169                                      | 0.003       |



Basierend auf den ermittelten  $k'$ -Werten und der Ausgleichsfunktion wurden die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) für die Messungen gegen Ethanol und Isopropanol ermittelt und graphisch (Abb. 4.69) sowie tabellarisch (Tab. 4.36) aufgetragen.

Die für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  bestimmten Halbwertszeiten liegen für die Messungen gegen Ethanol und Isopropanol bei 25 °C bei ca. 1000 s und werden bei einer Erhöhung der Temperatur um circa die Hälfte verkürzt. Diese Beobachtung harmoniert gut mit den von  $k'$  abgeleiteten relativen Feuchten und den damit verknüpften Halbwertszeiten. Die jeweiligen Analyten werden dabei mit den Halbwertszeiten der korrespondierenden relativen Feuchte verglichen. Als Beispiel sei die Messung gegen Ethanol bei 39 °C angeführt. Die korrespondierende relative Luftfeuchte dieses Experiments beträgt 30.1 %  $\pm$  0.3 % und die Halbwertszeit beträgt  $t_{1/2} = 381 \pm 39$  s, die der Hydrolysemessung gegen 30 % rF beträgt  $t_{1/2} = 305 \pm 14$  s. Dies beweist, dass ein Vergleich zwischen den Experimenten der Feuchte-sensorik und der Alkoholsensorik zulässig ist und damit die Möglichkeit besteht die getesteten Alkohole in einen sinnvollen Kontext mit den Ergebnissen der Hydrolysemessungen zusetzen. Über den Vergleich der hypothetischen relativen Feuchten ist es möglich den geringen Einfluss der Temperatur auf den Alkoholsensorikprozess heraus zuarbeiten. Dieser beträgt für EtOH als Analyt 2.3 Prozentpunkte und für *i*-PrOH 1.3 Prozentpunkte zwischen den Messungen für 25 °C und denen bei erhöhten Temperaturen.

Der Vergleich der über die Ausgleichsfunktion und über  $k'$  ermittelten Halbwertszeiten der Alkoholsensorikexperimente zeigt nur geringe Abweichungen (max. Abweichung Faktor 1.2 für Ethanol bei 39 °C), was für eine gute Übereinstimmung zwischen dem beobachteten Prozess und dessen mathematischen Beschreibung spricht (Tab.4.32).

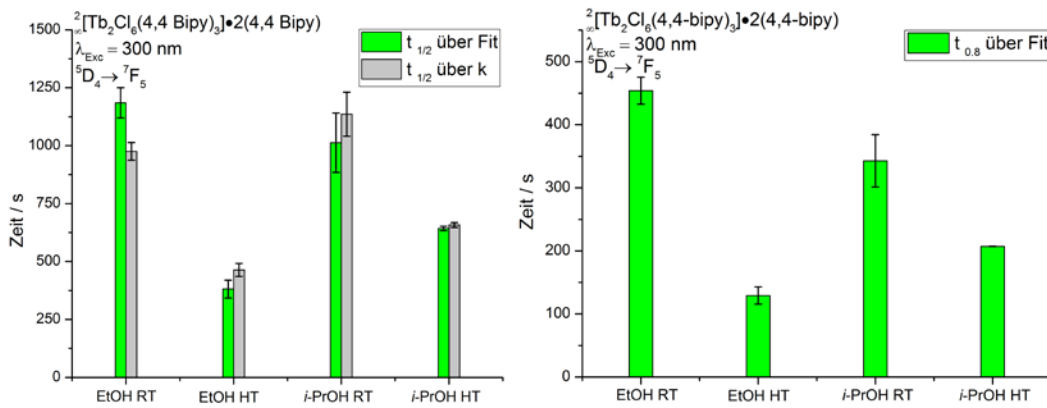


Abb. 4.69: Auf Basis der exponentiellen Ausgleichsfunktionen und  $k'$  berechneten Halbwertszeiten von **4** (links) sowie mittels der Ausgleichsfunktionen berechnete visuelle Sensorikschwelle bei Alkoholexposition (rechts, HT = erhöhte Temperatur EtOH = 39 °C, *i*-PrOH = 43 °C, RT = 25 °C).

Da es nicht möglich war, eine Reaktionskonstante für die Messung gegen eine Methanol-Atmosphäre zu ermitteln, konnte die Halbwertszeit des Lumineszenzverlustes einzig über Ausgleichsfunktionen ermittelt werden, die von den bisher genutzten mathematischen Beschreibungen abweicht. Die ermittelten Werte für  $t_{1/2}$  ( $3682 \pm 1230$  s) und  $t_{0.8}$  ( $1281 \pm 437$  s) sind nicht nur ungewöhnlich lang, sondern auch mit ca. 33 % Abweichung stark fehlerbehaftet und untermauern die Vermutung, dass es beim Kontakt von  ${}^{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  mit Methanol zu Wechselwirkungen und Reaktionen kommt, die über das bisher beschriebene reine Quenchen der Lumineszenz, welches mit der Zersetzung der MOF-Struktur in die jeweiligen Edukte einhergeht, hinausgeht.

Tab. 4.32: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und visuelle Sensorikschwellen ( $t_{0.8}$ ) von **4** sowie deren Vergleich und Abweichung ( $\sigma$ ).

| t (s)              | Methanol (25 °C) | Ethanol (25 °C) | Ethanol (39 °C) | Isopropanol (25 °C) | Isopropanol (43 °C) |
|--------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| $t_{1/2}$ ( $k'$ ) | -                | 975             | 464             | 1136                | 658                 |
| $\sigma$ (t)       | -                | 38              | 28              | 96                  | 11                  |
| $t_{1/2}$ (AGF)    | 3682             | 1185            | 381             | 1013                | 643                 |
| $\sigma$ (t)       | 1230             | 66              | 39              | 128                 | 10                  |
| Faktor             | -                | 1.2             | 1.2             | 1.1                 | 1.0                 |
| $t_{0.8}$ (AGF)    | 1281             | 454             | 129             | 343                 | 207                 |
| $\sigma$ (t)       | 437              | 22              | 14              | 42                  | 1                   |

Abschließend bietet sich ein Vergleich der Sensorikmessungen für EtOH und *i*-PrOH von  ${}^{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  an. Hierbei zeigt sich, dass  ${}^{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  weniger anfällig für den Analyten *i*-PrOH ist. Es ist um den Faktor 1.8 stabiler bei 25 °C und um den Faktor 2 stabiler bei 43 °C. Jedoch ist  ${}^{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$

anfälliger für EtOH, um den Faktor 1.9 anfälliger bei 25 °C und um den Faktor 1.4 anfälliger bei 39 °C, was die Geschwindigkeit des Lumineszenzverlustes betrifft.

Die von den Sensorikexperimenten zurückgewonnene Bulksubstanz wurde im Folgenden mittels einer Kombination aus IR-Spektroskopie, PXRD und Elementaranalyse auf Veränderungen der Struktur hin untersucht.

Der Vergleich des IR-Spektrums der reinen Bulksubstanz mit dem der Methanol-Atmosphäre ausgesetzten Bulksubstanz zeigt, dass es zu einer eindeutigen Degradation der Struktur des MOFs kommt (Abb. 4.70). Die Banden des *fingerprint*-Bereichs (808, 1000 und 1070  $\text{cm}^{-1}$ ) werden breiter und unscharf, Schultern verschwinden. Es können neu entstandene Banden detektiert werden bzw. bisher schwache Banden sind stärker ausgeprägt (850, 869, 885 und 1141  $\text{cm}^{-1}$ ). Diese Veränderungen lassen auf die teilweise Freisetzung des Linkers schließen. Bei 3415  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich der Ansatz einer OH-Schwingungsbande, die sich dem detektierten Analyten Methanol zuordnen lässt.

Für die Messungen gegen Ethanol, lässt sich für beide Experimente eine intensive OH-Bande in den IR-Spektren detektieren (3340  $\text{cm}^{-1}$  für EtOH bei 25 °C bzw. 3396  $\text{cm}^{-1}$  für EtOH bei 39 °C). Diese Intensitätsteigerung geht mit der bereits für Methanol beobachteten Degradierung des *fingerprint*-Bereichs einher, welche jedoch für Ethanol nicht so stark ausgeprägt ist wie für Methanol.

Ein Blick auf die IR-Spektren für die Messungen gegen *i*-PrOH bestätigt den beobachteten Trend. Die charakteristischen OH-Banden sind weiterhin stark ausgeprägt (3336  $\text{cm}^{-1}$  für *i*-PrOH bei 25 °C bzw. 3375  $\text{cm}^{-1}$  für *i*-PrOH bei 43 °C). Eine Degradation des *fingerprint*-Bereichs ist nicht zu beobachten, die detektierten Banden sind scharf und lassen sich der Bulksubstanz zuordnen.

Somit zeigt sich, dass MeOH trotz des langsamen Lumineszenzverlustes den stärksten Einfluss auf die Struktur des MOFs hat, dies stimmt mit der stark divergierenden kinetischen Betrachtung überein, die nahe legt, dass es bei der Erfassung von MeOH zu mehreren Prozessen kommt, die einen signifikanten Einfluss auf den Sensor haben.

Auch die Befunde der IR-spektroskopischen Untersuchungen der Rückstände von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  für die Messungen gegen EtOH und *i*-PrOH, passen gut zu den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen, so ist die Degradation des MOF-Gitters für

die Rückstände der EtOH Sensorikexperimente stärker vorangeschritten als für die der *i*-PrOH Sensorikexperimente was sich direkt aus den kürzeren Halbwertszeiten für die Messungen gegen EtOH ableiten lässt.

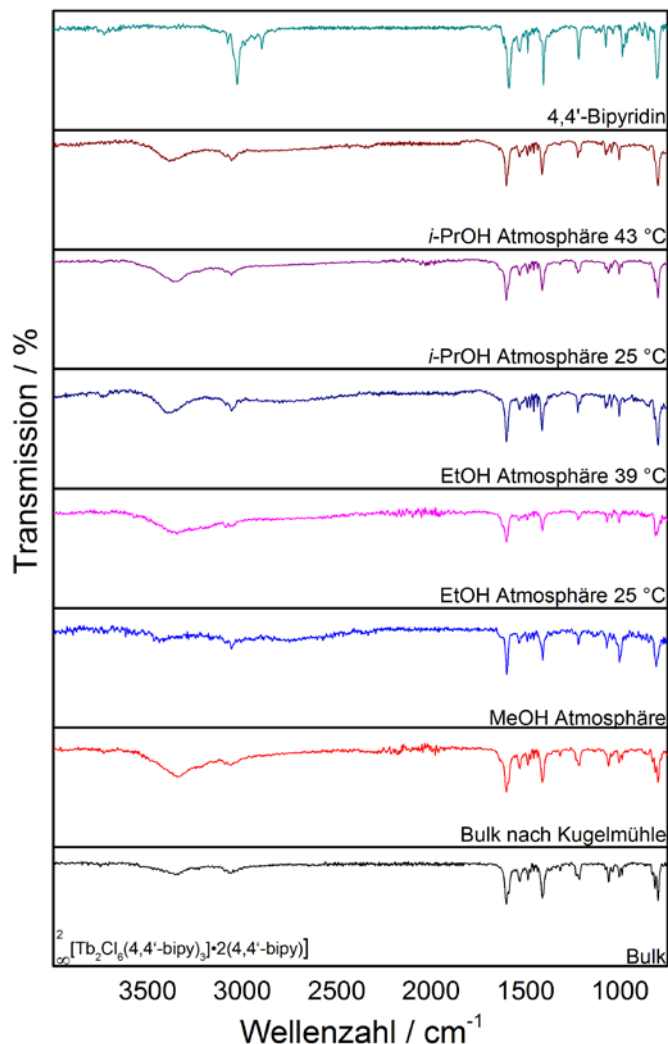


Abb. 4.70: IR-Spektren der Rückstände von **4** nach der Exposition mit verschiedenen Alkoholen im Vergleich zum Bulkmaterial und 4,4'-Bipyridin als mögliches Abbauprodukt.

Werden die Pulverdiffraktogramme der Rückstände mit dem der Bulksubstanz oder möglicher Abbauprodukte wie 4,4'-Bipyridin oder Terbiumchlorid verglichen (Abb. 4.71) fällt auf, dass sich für die Messungen gegen Methanol und Ethanol keiner der gemessenen Reflexe der Bulksubstanz oder freiem 4,4'-Bipyridin zuordnen lässt. Augenscheinlich kommt es zur Bildung von einer oder mehrerer neuer unbekannter Phasen, was sich bereits durch die Veränderung der Feinstruktur der Emission angedeutet hatte. Die Reflexe der neuen Phasen sind breit und von niedriger Intensität. Dies spricht dafür, dass keine der neuen Phasen eine hohe

Kristallinität aufweist. Die gefundenen Reflexlagen der einzelnen Diffraktogrammen sind im Anhang A5 zu finden.

Die Diffraktogramme der Rückstände der Sensorikexperimente gegen Isopropanol, zeichnen sich im Vergleich zu den bisher präsentierten Diffraktogrammen durch eine höhere Kristallinität aus. Zudem lassen sich die Reflexe dezidiert der Bulksubstanz (\*) oder einer unbekannt Phase (\*) zuordnen, welche sich in beiden Diffraktogrammen finden lässt. Die gefundenen Reflexlagen der einzelnen Diffraktogramme sind im Anhang A5 zu finden. Die Bildung neuer Phasen aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Analyten stellt einen gravierenden Unterschied zu den für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  ermittelten analytischen Befunden dar, da für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  keine neuen Phasen detektiert werden konnten und alle vorhandenen Reflexe der Bulksubstanz zugeordnet werden konnten.

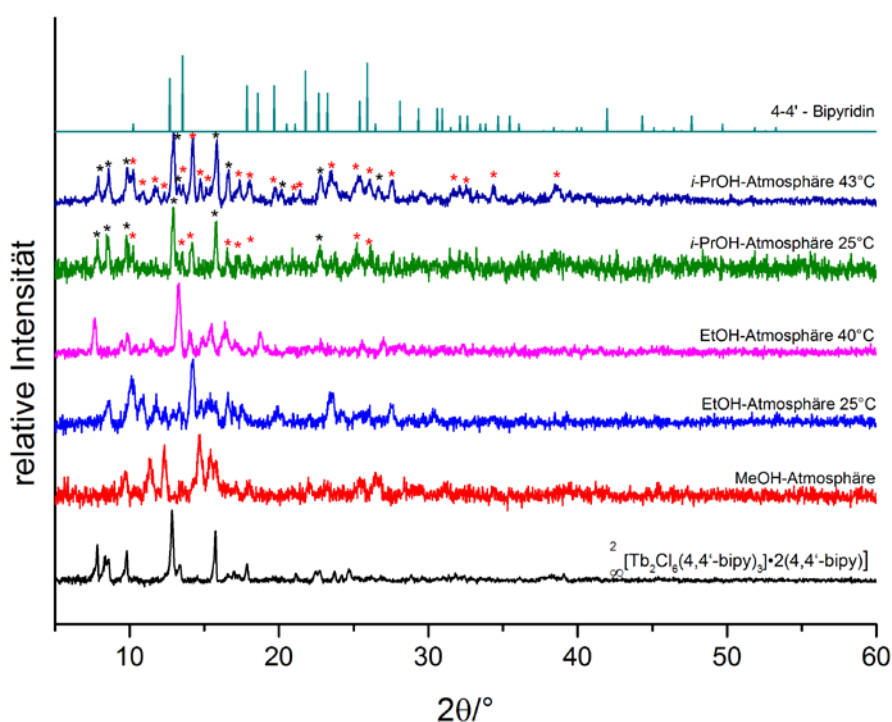


Abb. 4.72: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **4** nach der Exposition mit verschiedenen Alkoholen im Vergleich zum Bulkmaterial und 4,4'-Bipyridin als mögliches Abbauprodukt.

Im letzten Schritt des analytischen Kanons wurden die Rückstände mittels Elementaranalyse untersucht und die Ergebnisse tabellarisch (Tab. 4.33) und graphisch (Abb. 4.72) aufgetragen.

Für die Berechnung der in die Bulksubstanz eingebrachten Alkoholmoleküle wurde der prozentuale Anteil an Stickstoff herangezogen. Da sich der Kohlenstoffgehalt der jeweiligen

Abbauprodukte additiv aus dem der Bulksubstanz und dem der ein- und angelagerten Alkoholmoleküle zusammensetzt, ist dieser als Startpunkt einer Berechnung nicht geeignet.

Tab. 4.33: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben sowie die über den veränderten Prozentwert für Stickstoff berechnete Menge an eingelagertem Alkohol.

| ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Alkohol berechnet über N-Anteil |
|--|-------|------|-------|--------------------------------------|
| Bulk berechnet   | 45.79 | 3.07 | 10.68 | 0                                    |
| Bulk gemessen*   | 41.90 | 2.91 | 9.74  | 0                                    |
| Methanol (25 °C)   | 36.18 | 3.36 | 6.99  | 14                                   |
| Ethanol (25 °C)  | 41.19 | 3.48 | 8.76  | 3                                    |
| Ethanol (39 °C)  | 34.21 | 3.08 | 7.21  | 9                                    |
| Isopropanol (25 °C)  | 35.53 | 3.21 | 8.45  | 3                                    |
| Isopropanol (43 °C)  | 38.99 | 2.90 | 7.67  | 5                                    |

Die Anzahl, der über den Verlauf der jeweiligen Sensorikexperimente in die Struktur eingebrachten (durch Einlagerung und/oder Reaktion) Molekülen, liegt zwischen 14 für Methanol und drei für Ethanol (25 °C) und Isopropanol (43 °C). Erneut zeigt sich ein gravierender Unterschied zu dem zuvor getesteten Modellsystem  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ . Für diese konnte für MeOH, mit weniger als 0.5 Äquivalenten, die meisten Äquivalenten nachgewiesen werden.

Für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  sticht MeOH ebenfalls heraus, da hierfür mit Abstand die meisten Äquivalente an Alkohol nachgewiesen werden können. Dies ist insofern ungewöhnlich, da die bisherigen Ergebnisse der Alkohol und Feuchtesensorik gezeigt haben, dass eine große Menge an nachgewiesenem Analyten mit einem schnellen Verlust der Lumineszenzintensität einhergeht. So können für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  bei einer relativen Feuchte von 42 % 13.5 Äquivalente an Wasser gefunden werden, die Halbwertszeit dieser Messung beträgt  $170 \pm 5$  s. Dieser Befund unterstützt den Schluss, dass die Erfassung von MeOH für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  nicht nach den bisherigen Quenchingmechanismen abläuft (Quenching durch Koordination am Metallion bzw. Quenching durch Energieübertragung mittels Stöße in der Gasphase).

Aus den ermittelten Werten lassen sich zwei ausschlaggebende Einflussfaktoren herausarbeiten. Je kleiner die räumliche Ausdehnung des Analyten ist (Isopropanol >> Ethanol >

Methanol), desto mehr Moleküle können in den Sensorikrückständen nachgewiesen werden. Der zweite Faktor, der bei der Auswertung beachtet werden muss, ist der Dampfdruck. Steigt der Dampfdruck (und damit die Konzentration des Analyten in der Atmosphäre) für einen Analyten an, steigt auch die Anzahl der pro Formeleinheit eingebrachten Moleküle des jeweiligen Analyten. Dieser Zusammenhang ermöglicht nicht nur eine quantitative Erfassung des Analyten über den Lumineszenzverlust, sondern auch eine Abschätzung der Konzentration nach dem der Prozess der Sensorik schon abgelaufen ist.

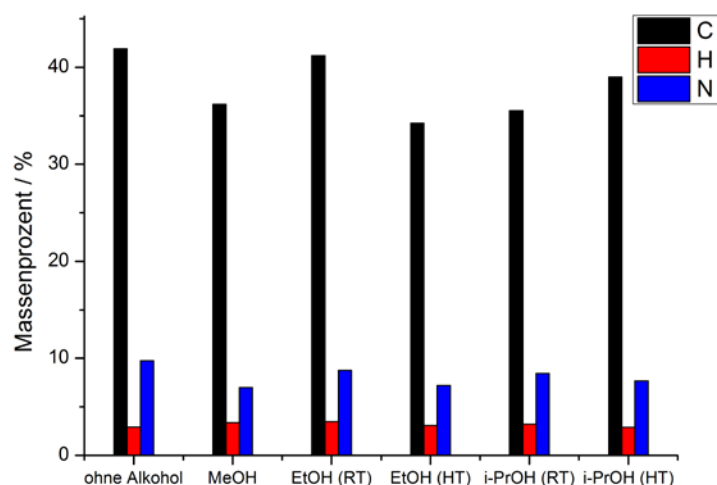


Abb. 4.72: Graphische Auftragung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Rückstände der Sensorikexperimente von **4** (HT = erhöhte Temperatur 39 °C für EtOH bzw. 43 °C für *i*-PrOH, RT = 25°C).

Die Kombination der analytischen Befunde der Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigen, dass es bei der Alkoholsensorik von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zu einer vom Analyten abhängig Änderung der Koordinationssphäre der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen kommt. Diese geschieht initial beim Kontakt mit dem Analyten und läuft so schnell ab, dass der Prozess abgeschlossen ist, bevor er mittels Photolumineszenzspektroskopie erfasst werden kann. Anschließend kommt es bei allen Experimenten zu einem Verlust der Lumineszenzintensität, der jedoch nicht wie bei der Sensorik von Feuchte, zu einer vollständigen Degradation des MOF-Gitters führt, so kommt es für jeden der Analyten zur Bildung einer neuen, lumineszierenden Phase, die mittels PXRD nachweisbar ist, und die bei längerer Exposition mit dem jeweiligen Alkohol an Intensität verliert.

#### 4.7.3 Sensorikeigenschaften von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ -haltigen MMMs

Im nächsten Schritt wurde die Einbettung von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  in die drei, zuvor für **1** genutzten, Polymere Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) und Polymethylpenten (TPX) untersucht. Gemäß der gewünschten Verwendung als Sensor lag der Fokus, neben einer simplen Handhabung der MMMs, auf dem Eigenschaftserhalt einer homogenen Lumineszenz und auf der Verringerung der Hydrolyseempfindlichkeit im Vergleich zur Bulksubstanz, um ein breiteres Sensorfeld aufzuspannen. Der Hintergrund der Darstellung der MMMs ist in Kapitel 4.2.2 ausführlich beschrieben, weswegen im Folgenden nicht weiter darauf eingegangen wird. Die dargestellten MOF-haltigen MMMs wurden anschließend auf den Eigenschaftserhalt von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  geprüft.

Die MMMs wurden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht, um eine prozessierungsinduzierte Amorphisierung der MOF-Partikel auszuschließen (Abb. 4.73). Die Diffraktogramme der MMMs weisen deutliche Unterschiede in der Anzahl und der Intensität der Reflexe auf, so ist für **4@PVC** nur ein einzelner schwacher Reflex der Bulksubstanz bei  $8.6^\circ$  in  $2\theta$  zu sehen. Das Diffraktogramm von **4@PS** zeigt ebenso wenige, breite und schwache Reflexe bei  $8.4, 12.9, 13.4, 17.7$  und  $23.0^\circ$  in  $2\theta$ . Nicht alle Reflexe lassen sich der Bulksubstanz zuordnen ( $17.7$  und  $23^\circ$  in  $2\theta$ ). Somit konnte mittels PXRD kein Nachweis erbracht werden, dass es für Polystyrol und Polyvinylchlorid erfolgreich möglich war,  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  unter Erhalt der Struktur in die beiden Polymere einzubetten.

Die auf Polymethylpenten (TPX) basierende MMM unterscheidet sich in puncto Reflexanzahl und Intensität stark von den anderen. Das typische Reflexmuster der Bulksubstanz ist klar zu erkennen und alle detektierten Reflexe lassen sich eindeutig dieser zuordnen ( $7.9, 8.7, 9.9, 12.9, 15.0, 15.9$  und  $16.6^\circ$  in  $2\theta$ ). Für Polymethylpenten kann definitiv von einer erfolgreichen Einbettung von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  in das Polymer gesprochen werden.



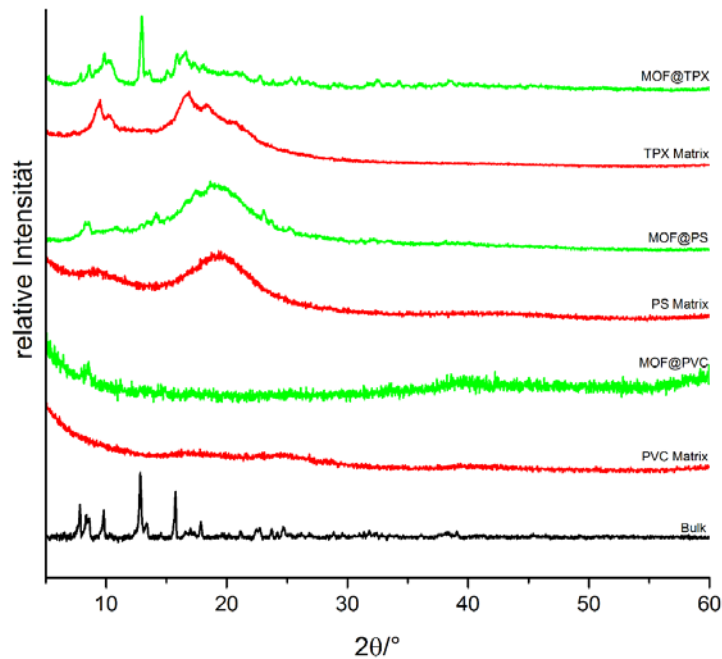


Abb. 4.73: Pulverdiffraktogramme der dargestellten MMMs von **4** im Vergleich zu den reinen Matrizen und der Bulksubstanz.

Auch wenn es nicht möglich war  $\infty[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  unter dem Erhalt der MOF-Struktur in die PVC bzw. PS Matrizen einzubetten blieb die charakteristische grüne Lumineszenz erhalten. Die Emissionsspektren der drei MMMs unterscheiden sich nicht von dem der reinen Bulksubstanz (Abb. A5-5), weswegen die Sensorikeigenschaften der MMMs, trotz des fehlenden Belegs für den strukturellen Erhalt des MOFs, untersucht wurden.

Inwiefern es sich um eine homogene Distribution der Leuchtzentren in den MMMs handelt, wurde im Weiteren mittels Fluoreszenzmikroskopie und REM-Messungen untersucht. Eine homogene Verteilung der MOF-Partikel ist im Bereich der Sensorik insofern relevant, da es durch Inhomogenitäten bei der Verteilung der Partikel zu falschen Interpretationen des realen Zustands des Sensors kommen kann, wenn dessen Veränderung mit dem bloßen Auge erfasst werden soll. Hierbei sind zwei Fälle denkbar, zum einen kann es durch eine Akkumulation der Partikel in einem Teil der Membran zu einer punktuell höheren Intensität kommen, in diesem Fall wäre es möglich immer noch dann die Lumineszenz des Sensors zu erfassen, wenn die Hydrolyse schon weit vorangeschritten ist und bei einer homogenen Distribution die gesamte Lumineszenzintensität unter die visuelle Sensorikschwelle des menschlichen Auges gefallen wäre.

Der gegenläufige Fall ist ebenfalls denkbar, hierbei ist in dem zur Sensorik genutzten Teil der MMMs nur eine geringe Menge MOF-Partikel. In diesem Fall kann auch bei geringen Spuren von Feuchte und einem geringen absoluten Intensitätsverlust die visuelle Sensorikschwelle des menschlichen Auges schnell unterschritten werden. In dieser Situation zeigt der Sensor einen Hydrolyseprozess an, dessen Geschwindigkeit nicht mit der Realität übereinstimmt.

Die Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen bestätigen ebenfalls den Eigenschaftserhalt der Lumineszenz. Die intensive grüne Lumineszenz der  $Tb^{3+}$ -Ionen ist eindeutig zu erkennen (Abb. 4.74). Da die MMMs nicht aus Monomerbausteinen polymerisieren, sondern aus gelösten langkettigen Fragmenten gebildet werden, durchdringen die lumineszierenden Partikel nicht die gesamten MMM, sondern sind zwischen den einzelnen Polymerfragmenten eingeschlossen. Hierbei zeigt sich eine homogene Verteilung und eine bis auf wenige Stellen gleichmäßig intensive Lumineszenz über den gesamten Bereich der MMMs. An wenigen Stellen können einzelne Partikel oder Partikelkonglomerate erfasst werden. Diese schwanken zwischen  $\sim 15 - 45 \mu m$  für **4@PVC**,  $\sim 8 - 16 \mu m$  für **4@PS** und  $\sim 14 - 21 \mu m$  für  $\frac{2}{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'-bipy)_3] \cdot 2(4,4'-bipy)@TPX$ .

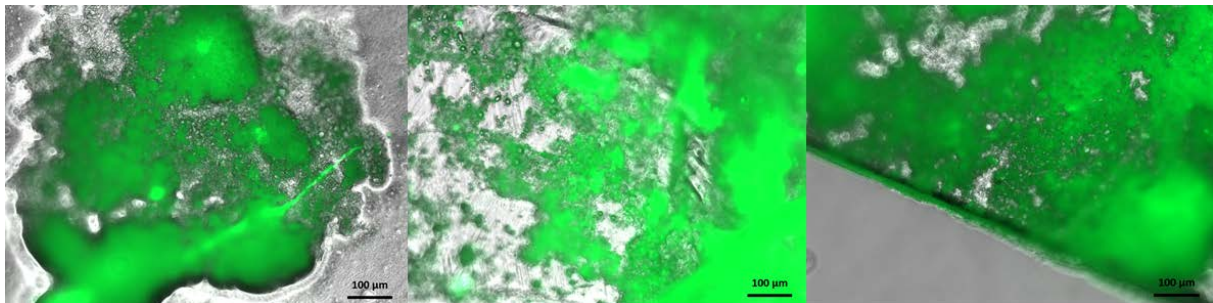


Abb. 4.74: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von **4@PVC** (links), **4@PS** (mittig) und  $\frac{2}{\infty}[Tb_2Cl_6(4,4'-bipy)_3] \cdot 2(4,4'-bipy)@TPX$  (rechts).

Die Ergebnisse der Fluoreszenzmikroskopie wurden zusätzlich durch REM-Aufnahmen bestätigt (Abb. 4.75). Zwecks besserer Deutung der Befunde wurden gezielt die reinen Polymerfilme mit den MOF-haltigen MMMs verglichen, um dezidiert Unterschiede herausarbeiten zu können. Es zeigt sich, dass für **4@PVC** und **4@PS**, bis auf wenige Ausnahmen (Partikelkonglomerat  $\varnothing 45 \mu m$ ), die Partikel in einer Größenordnung von  $\sim 5 - 6 \mu m$  über die gesamte Fläche verteilt sind. Da es sich bei REM um eine Oberflächenmethode handelt und größere bzw. schwere Partikel schneller absinken und nicht an der Oberfläche verbleiben, können diese weniger gut mittels REM beschrieben werden.

Wie schon bei  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  beobachtet (Kap. 4.4.3) kommt es für die PS-MMM zur Bildung von Rissen in der Oberfläche, welche aufgrund der Prozessierung mittels Dropcoating entstehen. Selbst beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur kann die Oberfläche der MMM durch verdampfendes Lösungsmittel aufgebrochen werden. TPX weist im Vergleich zu den anderen MMMs eine weniger planare Topologie auf, dadurch lässt sich die homogene Partikelverteilung weniger gut durch die REM-Aufnahmen untermauern.

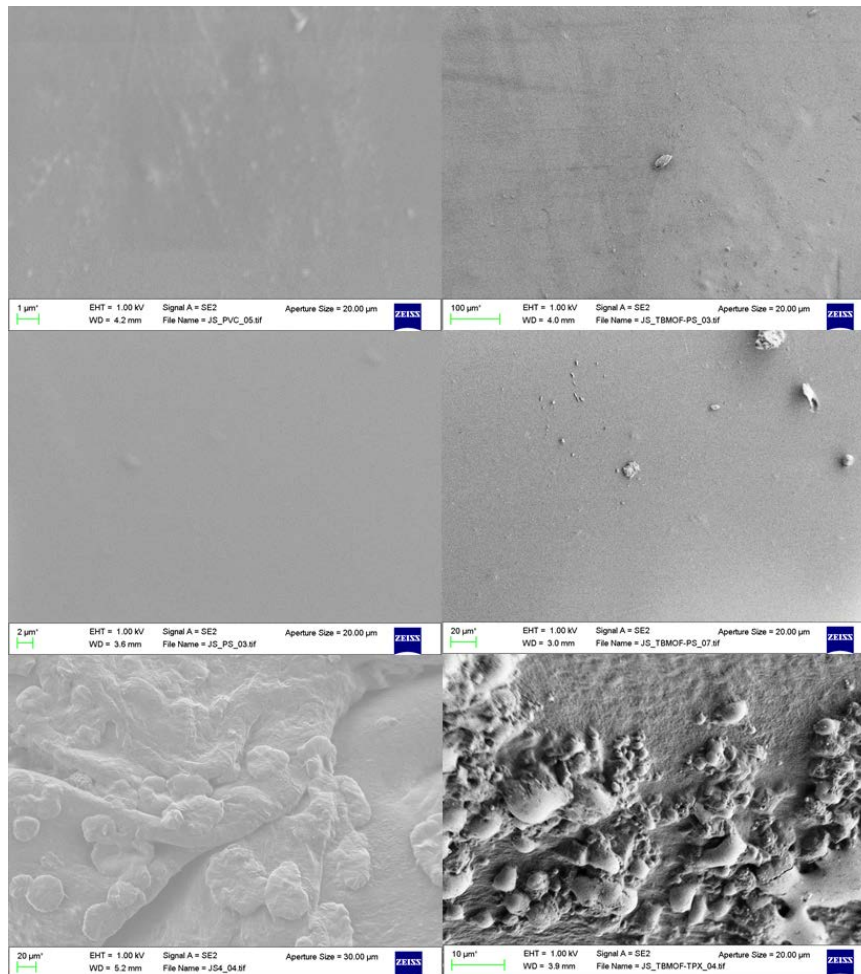


Abb. 4.75: REM-Aufnahmen einer reinen PVC-Matrix (oben links) und von **4**@PVC (oben rechts), die reine PS-Matrix (Mitte links) und von **4**@PS (Mitte rechts) sowie die reine TPX-Matrix (unten links) und von  ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ @TPX (unten rechts).

Zur besseren Visualisierung wurde die makroskopische Lumineszenz der MMMs mittels Fotografie festgehalten (Abb. 4.76). Auch hier ist die homogene Lumineszenz besonders für die PVC- und PS-MMM gut zu erkennen, während die auf TPX-basierende MMM eine weniger homogene Partikelverteilung zeigt. Der einzige negative Punkt, der im Rahmen der Einbettung anzusprechen ist, dass die Transparenz der Polymerfilme, siehe Anhang A1 Abbildung 2, durch

die Einbringung der Partikel verloren geht, da diese eine milchig-weiße undurchsichtige Schicht bilden. Jedoch bleibt im Gegensatz zu den  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ -haltigen MMMs (Kap. 4.3.3) über den Großteil der MMMs die Transparenz vorhanden.

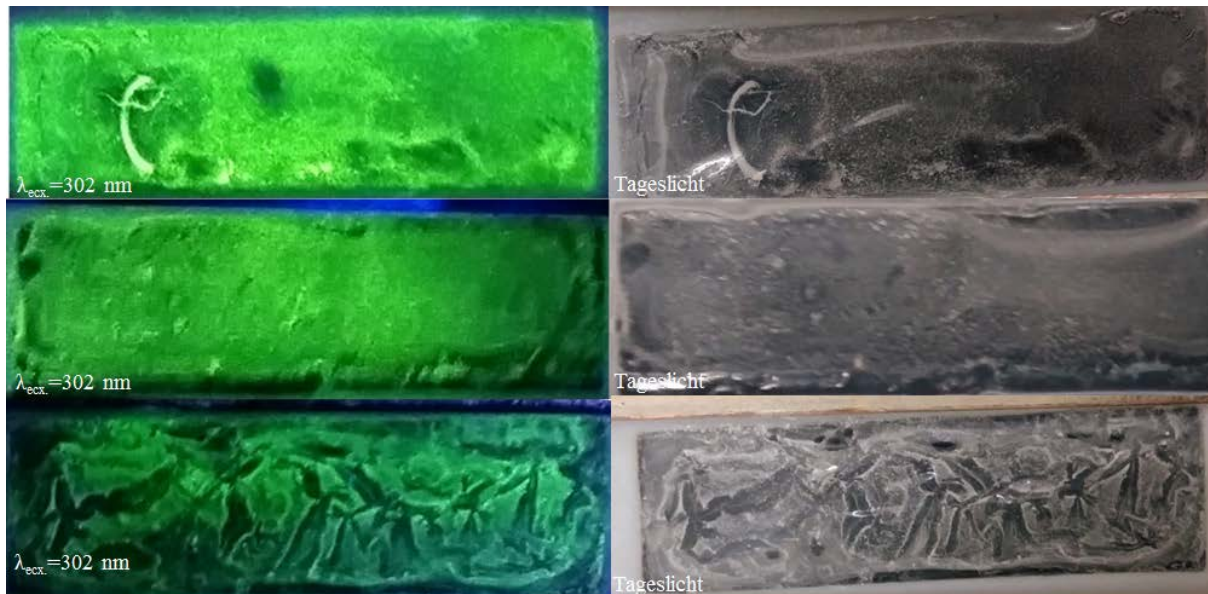


Abb. 4.76: Photographien der MOF-haltigen MMMs, **4**@PVC mit 10.5 m% (oben), **4**@PS mit 10.2 m% (mittig) und  ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\text{-}2(4,4'\text{-bipy})$ @TPX mit 8.5 m% (unten). Jeweils bei Tageslicht (links) und bei einer Wellenlänge von 302 nm angeregt (rechts).

Zuletzt wurde die Lebensdauer der Lumineszenz der MMMs gemessen und mit der Lebensdauer der Bulksubstanz verglichen (Tab. 4.34, Parametersatz im Anhang A5). Der beobachtete Abfall lässt sich in allen Fällen durch eine Funktion, die sich aus zwei exponentiellen Termen zusammensetzt, beschreiben. Einzig für **4**@PVC kommt es zu einer Divergenz der Lebensdauern zwischen der MMM und der Bulksubstanz. Da eine ähnliche Verkürzung der Lebensdauer auch für  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ @PVC beobachtet werden konnte (Kap. 4.4.3) kann davon ausgegangen werden, dass die Verkürzung der Lebensdauer bei **4**@PVC nicht dem Strukturverlust geschuldet ist, sondern wie bei  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ @PVC auf Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen und den Chloratomen der Matrix zurückzuführen ist.

Tab. 4.34: Lebensdauern sowie zugehörige Vorfaktoren, Gütefaktoren und Verhältnisse der verschiedenen MMMs von **4** und der Bulksubstanz.

| Substanz     | $\tau_1$ (ns) | $B_1$      | $\tau_2$ (ns) | $B_2$      | $\chi^2$ | Ver.  |
|--------------|---------------|------------|---------------|------------|----------|-------|
| <b>4</b>     | 1647(69)      | 4086(1178) | 2175(52)      | 5748(1187) | 1.008    | 35/65 |
| <b>4@PVC</b> | 861(10)       | 4878(77)   | 1783(10)      | 3950(84)   | 0.083    | 37/63 |
| <b>4@PS</b>  | 1603(84)      | 5605(2571) | 1997(117)     | 4681(2580) | 0.951    | 49/51 |
| <b>4@TPX</b> | 1603(84)      | 5605(2570) | 1997(117)     | 4681(2580) | 0.951    | 49/51 |

Im Allgemeinen kann die Einbettung der MOF-Partikel in die verschiedenen Polymerfilme als erfolgreich bezeichnet werden. Obwohl es für **4@PS** und **4@PVC** nicht möglich war, den Strukturerehalt mittels PXRD nachzuweisen, zeigen die einzelnen MMMs eine homogene, unverfälschte Lumineszenz, die eindeutig der eingesetzten Bulksubstanz zugeordnet werden kann, hierbei stimmen sowohl die Lebensdauern als auch die Emissionsspektren der MMMs mit dem von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  überein, weswegen im Folgenden die Sensoreigenschaften der dargestellten MOF-haltigen MMMs erfasst und beschrieben werden. Zur Feststellung des quantitativen Hydrolyseverhaltens der MMMs wurde der Probenträger genutzt, welcher in Kapitel 4.1.1 ausführlich beschrieben ist. Jede der MMMs wurde, unter Verwendung des bekannten Geräteparametersatzes, bei drei relativen Feuchten (12, 30 und 50 % rF) vermessen (Abb. 4.77). Im Folgenden werden, der Übersicht halber, einzig die spektralen Daten für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@TPX$  präsentiert. Die spektralen Daten für **4@PS** und **4@PVC** befinden sich im Anhang (A5).



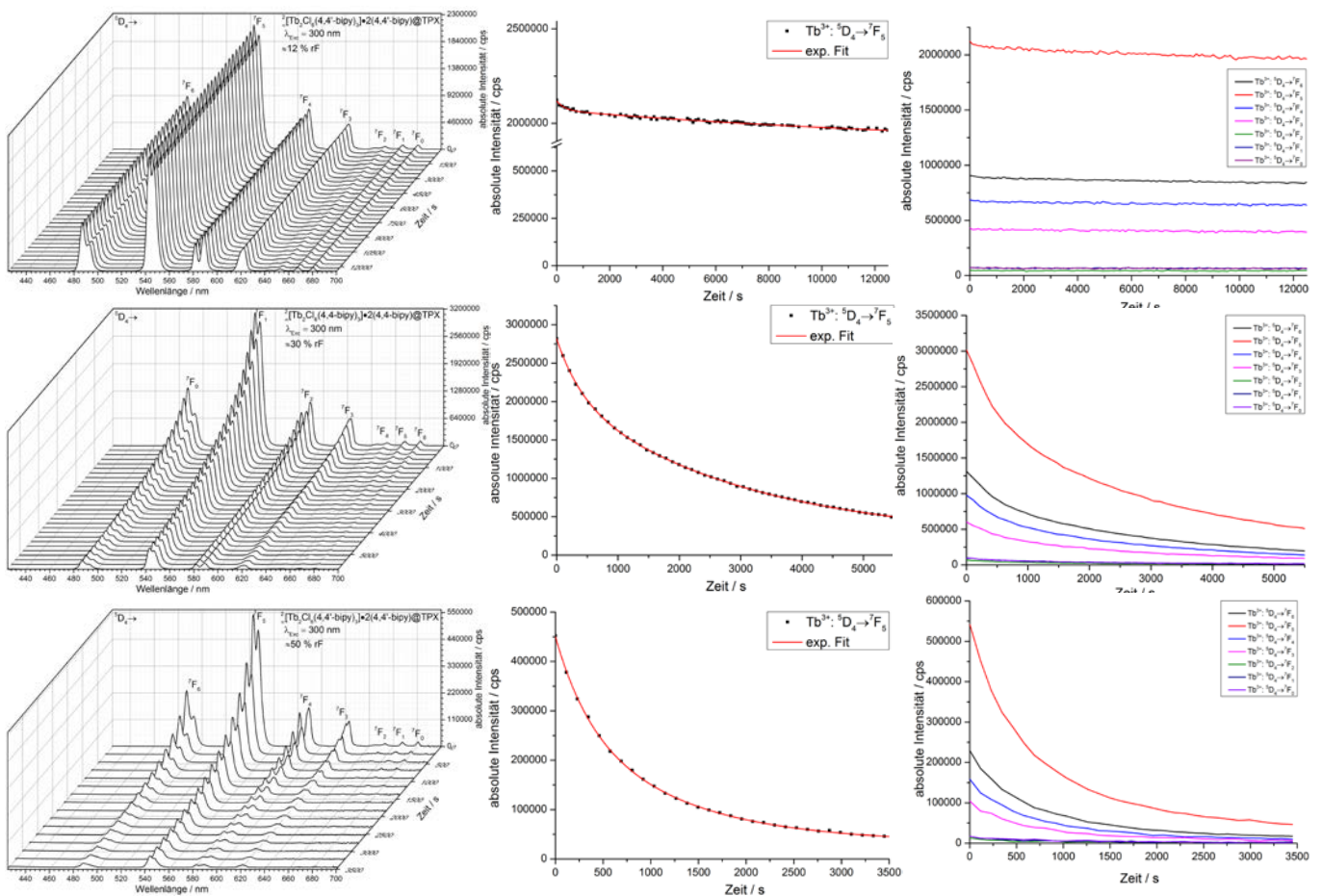


Abb. 4.77: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von  ${}_{\infty}^{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})\text{@TPX}$  (links) sowie die graphische Auftragung des  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) sowie graphische Auftragung aller Übergänge bei Exposition (rechts) jeweils bei 12 %, 30 % und 50 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

Auf den ersten Blick fällt auf, dass sich über den gesamten Verlauf der Hydrolyse die Feinaufspaltung und das Intensitätsverhältnis der Übergänge nicht verändern. Die charakteristischen, scharfen Banden der  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_X$ -Übergänge bleiben erhalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass im Verlauf nur die Anzahl an Fluorophoren über die Zeit reduziert wird, bis alle Fluorophoren deaktiviert wurden oder bis die Messung beendet wurde. Es bildet sich keine neue lumineszierende Phase. Zur Bestimmung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten wurde die Intensitätsveränderung des Emissionsmaximums des  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ -Übergangs (543 nm) über die Zeit aufgetragen und mathematisch beschrieben.

Das Hydrolyseverhalten der drei MMMs lässt sich jeweils mit einer aus zwei exponentiellen Termen zusammengesetzten Funktion mathematisch beschreiben (Gl. 4.3, Kap.4.3). Dies deutet darauf hin, dass im Verlauf der Hydrolyse zwei voneinander unabhängige Prozesse ablaufen (schnelle Oberflächenreaktionen und langsame Diffusionsreaktionen), die sich auf

der Zeitskala strikt trennen lassen. Mittels des zusätzlichen exponentiellen Terms lässt sich eine zweite konzentrationsabhängige Reaktionskonstante ermitteln ( $k_1'$  und  $k_2'$ , Tab. 4.38). Diese wurden für alle MMMs sowohl gegen die drei relativen Feuchten als auch gegen die daraus resultierenden Konzentrationen aufgetragen und miteinander verglichen (Abb. 4.78).

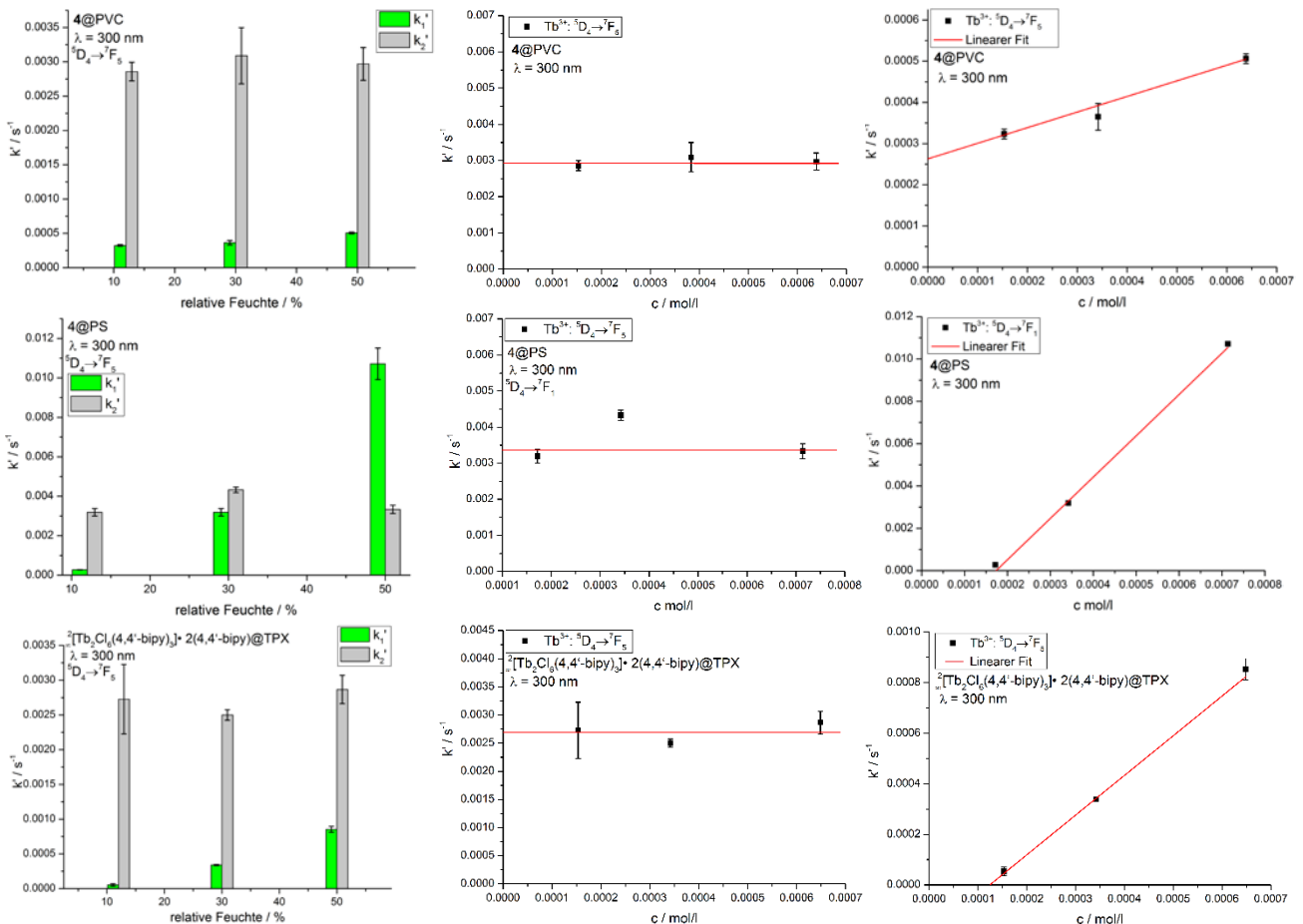


Abb. 4.78: Verlauf der zwei verschiedenen konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten ( $k_1'$  und  $k_2'$ ) mit steigender Konzentration ( $c$ ) für **4@PVC** (oben),  $[Tb_2Cl_6(4,4'-bipy)_3] \cdot 2(4,4'-bipy)@TPX$  (mittig) und **4@PS** (unten) sowie die jeweiligen linearen Ausgleichsfunktionen der geplotteten  $k'$ -Werte von 12 - 50 % (mittig und rechts).

Für jede der MMMs lässt sich über  $k_1'$  und  $k_2'$  je ein linearer Trend ermitteln, der für  $k_1'$  die Geschwindigkeit des Hydrolyseprozesses der MOF-Partikel und für  $k_2'$  die Geschwindigkeit der Diffusion der Wassermoleküle durch das Polymer beschreibt. Die durch Extrapolation ermittelten Achsenschnittpunkte ergeben die Sensorikschwelle des Sensors ( $k_1'$ ) bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle ( $k_2'$ ). Während die Hydrolysegeschwindigkeit mit steigender relativer Feuchte ansteigt, bleibt der Wert welcher den Diffusionsprozess beschreibt, für das jeweilige Polymer im Verlauf der Experimente konstant. Im Einzelnen kommt es bei einer linearen Extrapolation für **4@PS** und  $[Tb_2Cl_6(4,4'-bipy)_3] \cdot 2(4,4'-bipy)@TPX$

zu einem Schnittpunkt mit der horizontalen Achse bei  $1.7 \cdot 10^{-5}$  mol/l (1.3 % rF bei 25 °C) bzw. bei  $1.2 \cdot 10^{-5}$  mol/l (0.9 % rF bei 25 °C). Da der gerätespezifische Fehler des Hygrometers  $\pm 2$  % ist, wird der Schwellenwert der Sensorik durch den Versuchsaufbau auf 2 % rF terminiert. Die Diffusionsgeschwindigkeit der MMMs (Schnittpunkt der vertikalen Achse) beträgt  $3.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  für Polystyrol und  $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  Polymethylpenten.

**4@PVC** zeigt eine Abweichung von dem bisher beschriebenen Verhalten, da es zu zwei Schnittpunkten mit der vertikalen Achse kommt. Während damit der Diffusionsprozess wie bei den zwei anderen MMMs beschrieben werden kann ( $2.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), kann für den Hydrolyseprozess kein Schwellenwert ermittelt werden. Hieraus lässt sich bei kleinsten Spuren von Feuchte eine definierte „Startgeschwindigkeit“ der Hydrolyse ableiten. Die empirisch ermittelten Reaktionskonstanten für die MMMs sind in Tabelle 4.35 zusammengefasst. Die über die Steigung der Ausgleichsfunktion ermittelten konzentrationsunabhängigen Reaktionskonstanten  $k$  sind in Tabelle 4.36 zu finden.

Tab. 4.35: Reaktionskonstanten ( $k_1'$  und  $k_2'$ ) der **4**-haltigen MMMs bei verschiedenen relativen Feuchten sowie deren ermittelte Abweichung ( $\sigma$ ).

| MMM          | $k'/(s^{-1})@12\%$                                       | $\sigma(k')$                                 | $k'/(s^{-1})@30\%$                                       | $\sigma(k')$                                 | $k'/(s^{-1})@50\%$                                       | $\sigma(k')$                                 |
|--------------|--|--|--|--|--|--|
| <b>4@PVC</b> | $k'_1: 3.23 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 28.6 \cdot 10^{-4}$ | $0.12 \cdot 10^{-4}$<br>$1.36 \cdot 10^{-4}$ | $k'_1: 3.65 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 30.9 \cdot 10^{-4}$ | $0.33 \cdot 10^{-4}$<br>$4.09 \cdot 10^{-4}$ | $k'_1: 5.06 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 29.7 \cdot 10^{-4}$ | $0.12 \cdot 10^{-4}$<br>$2.39 \cdot 10^{-4}$ |
| <b>4@PS</b>  | $k'_1: 2.77 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 31.9 \cdot 10^{-4}$ | $0.08 \cdot 10^{-4}$<br>$2.09 \cdot 10^{-4}$ | $k'_1: 31.9 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 43.3 \cdot 10^{-4}$ | $1.91 \cdot 10^{-4}$<br>$1.42 \cdot 10^{-4}$ | $k'_1: 111 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 33.4 \cdot 10^{-4}$  | $7.98 \cdot 10^{-4}$<br>$2.09 \cdot 10^{-4}$ |
| <b>4@TPX</b> | $k'_1: 0.54 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 27.3 \cdot 10^{-4}$ | $0.18 \cdot 10^{-4}$<br>$5.00 \cdot 10^{-4}$ | $k'_1: 3.39 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 25.0 \cdot 10^{-4}$ | $0.08 \cdot 10^{-4}$<br>$0.76 \cdot 10^{-4}$ | $k'_1: 8.53 \cdot 10^{-4}$<br>$k'_2: 28.7 \cdot 10^{-4}$ | $0.42 \cdot 10^{-4}$<br>$2.03 \cdot 10^{-4}$ |

Tab. 4.36: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante ( $k_1$ ) der  ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ -haltigen MMMs sowie deren ermittelte Abweichung ( $\sigma$ ).

| MMM          | $k(\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s}))$ | $\sigma(k)$ |
|--------------|---|-------------|
| <b>4@PVC</b> | 0.38                                      | 0.03        |
| <b>4@PS</b>  | 19.51                                     | 1.55        |
| <b>4@TPX</b> | 1.57                                      | 0.08        |

Anhand der empirisch ermittelten Reaktionskonstanten wurden über den bekannten mathematischen Zusammenhang (Gl. 4.4, Kap.4.3) die Halbwertszeiten der Sensorikexperimente ermittelt. Im Gegensatz zur Bulksubstanz ist es bei den MMMs aufgrund des zweiten exponentiellen Terms nicht möglich die Halbwertszeiten und die visuelle Sensorikschwelle über die Ausgleichsfunktion zu berechnen, weswegen diese nur aus den jeweiligen Graphen abgeleitet wurden.



Für 4@PS wird im Laufe des Experiments gegen 12 % rF nur die visuelle Sensorikschwelle unterschritten (ca. 1030 s), die Halbwertszeit wird über die gesamte Dauer (8300 s) nicht erreicht. Am Ende des Experiments waren ca. 40 % der Lumineszenz erloschen. Beim Schritt zur nächsthöheren relativen Feuchte (30 %) wird sowohl die visuelle Sensorikschwelle (ca. 90 s) als auch die Halbwertszeit der Hydrolyse erreicht (ca. 325 s) und unterschritten. Am Ende des Experiments nach 5040 s waren ca. 95 % der Lumineszenzintensität erloschen. Im Rahmen des letzten Experiments bei 50 % rF wurden sowohl die visuelle Sensorikschwelle (ca. 30 s) als auch die Halbwertszeit (ca. 110 s) zügig unterschritten. Über den Zeitraum des Experiments (ca. 1785 s) kommt es zu einem Verlust von über 98 % der Lumineszenzintensität, hierbei kann von einer totalen Hydrolyse des Sensors gesprochen werden. Besonders positiv hervorzuheben ist, dass sich die Hydrolysegeschwindigkeit von 4@PS selbst bei der höchsten gemessenen relativen Feuchte weiter auf dem erwarteten linearen Trend bewegt. Es konnte kein Einfluss von möglichen Rissen in der Oberfläche des Polymers auf die Ergebnisse beobachtet werden.

Es fällt auf, dass sich die anhand des Graphen abgeschätzte Halbwertszeit und die über  $k_1'$  und  $k_2'$  ermittelten Halbwertszeiten divergieren. Während die Abschätzung von  $t_{1/2}$  über die Ausgleichsfunktion die Realität gut abbildet, bildet die Berechnung von  $t_{1/2}$  über  $k_1'$  und  $k_2'$  nur einen, der jeweiligen MMM inliegenden Trend ab. So zeigt sich, dass die über  $k_2'$  ermittelten Zeiten für jedes Polymer konstant und damit konzentrationsunabhängig sind, was bei einem Diffusionsprozess zu erwarten ist. Die über  $k_1'$  ermittelte Halbwertszeit reduziert sich bei steigender relativer Feuchte, jedoch nicht im zu erwartenden Maße. So divergiert die errechnete Halbwertszeit von der realen Halbwertszeit der drei MMMs um den Faktor 1.5 - 2.5. Diese Abweichung ist gut zu erkennen, wenn die jeweiligen Halbwertszeiten graphisch aufgetragen werden (Abb. 4.79).

4@PVC, zeigt sich im Vergleich zu 4@PS weniger hydrolyseempfindlich in Bezug auf die visuellen Sensorikschwellen und die ermittelten realen Halbwertszeiten. Zwar werden bereits für die Messung gegen 12 % rF beide Werte unterschritten ( $t_{0.8} \approx 220$  s,  $t_{1/2} \approx 1300$  s), was an der „höheren Startgeschwindigkeit“ liegt, jedoch steigt die Hydrolysegeschwindigkeit bei der Erhöhung der relativen Feuchte langsamer an, was zu späteren visuellen Sensorikschwellen und längeren Halbwertszeiten führt (30 % rF:  $t_{0.8} \approx 205$  s,  $t_{1/2} \approx 1150$ ; 50 % rF:  $t_{0.8} \approx 30$  s,  $t_{1/2} \approx 600$ ). Jedes der drei Experimente endete mit dem fast vollständigen Verlust der gesamten Lumineszenz (> 80 %) über einen Zeitraum von 6100 - 8500 s.

${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$ , zeichnet sich vor allem bei geringen relativen Feuchten durch eine hohe Stabilität aus, so werden bei 12 % rF nach 12500 s weder die Halbwertszeit noch visuelle Sensorikschwelle erreicht. Nach Abbruch des Experiments waren erst 7.5 % der Lumineszenz erloschen. Auch bei der Erhöhung der relativen Feuchte auf 30 % zeigt die TPX-MMM eine erhöhte Stabilität im Vergleich zu den anderen (30 % rF:  $t_{0.8} \approx 305$  s,  $t_{1/2} \approx 1425$  s). Nach Beendigung des Experiments (5460 s) waren 82 % der Lumineszenz erloschen. Eine letzte Erhöhung der relativen Feuchte auf 50 % führt zu einem Verlust von 90 % der Lumineszenz innerhalb von 3565 s bei einer visuellen Sensorikschwelle von 150 s und einer Halbwertszeit von 550 s. Die im Vergleich zu den anderen MMMs erhöhte Stabilität, liegt womöglich darin begründet, dass es sich bei  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  um die Einzige MMM handelt, bei der der Strukturverlust nachgewiesen werden konnte.

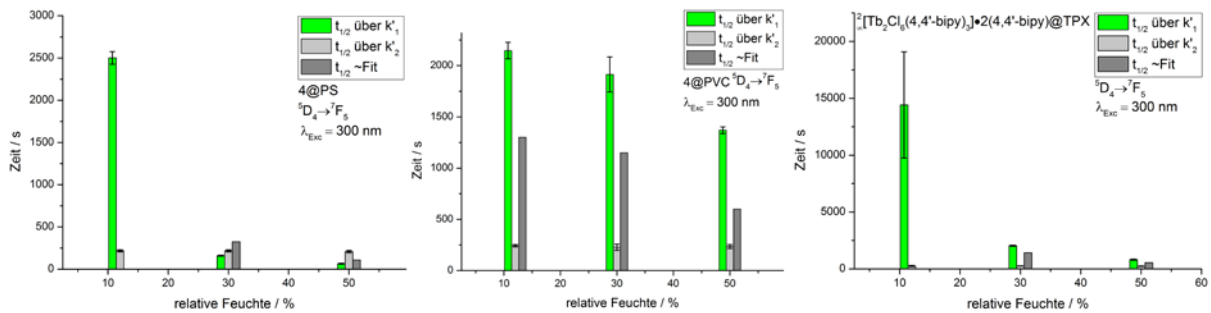


Abb. 4.79: Auf Basis von  $k_1'$  und  $k_2'$  berechnete sowie mittels der Ausgleichsfunktion abgeleitete Halbwertszeiten von 4@PS (links), 4@PVC (mittig) und  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  (rechts).

Tabelle 4.37: Mittels ( $k_1'$  und  $k_2'$ ) und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) der MMMs sowie deren ermittelte Abweichung ( $\sigma$ ).

| MMM                 | $t_{1/2}$ ( $k'$ )           | $\sigma$ ( $k'$ ) | $\sim t_{0.8}$ (AGF) | $\sim t_{1/2}$ (AGF) |
|---------------------|------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| <b>4@PS 12% rF</b>  | $k_1$ : 2501<br>$k_2$ : 218  | 75<br>13          | 1030                 | nicht erreicht       |
| <b>4@PS 30% rF</b>  | $k_1$ : 160<br>$k_2$ : 209   | 6<br>13           | 90                   | 325                  |
| <b>4@PS 50% rF</b>  | $k_1$ : 65<br>$k_2$ : 209    | 5<br>13           | 30                   | 110                  |
| <b>4@PVC 12% rF</b> | $k_1$ : 2147<br>$k_2$ : 243  | 80<br>12          | 220                  | 1300                 |
| <b>4@PVC 30% rF</b> | $k_1$ : 1914<br>$k_2$ : 228  | 171<br>31         | 205                  | 1150                 |
| <b>4@PVC 50% rF</b> | $k_1$ : 1370<br>$k_2$ : 235  | 33<br>19          | 30                   | 600                  |
| <b>4@TPX 12% rF</b> | $k_1$ : 14418<br>$k_2$ : 263 | 4668<br>49        | nicht erreicht       | nicht erreicht       |
| <b>4@TPX 30% rF</b> | $k_1$ : 2043<br>$k_2$ : 278  | 44<br>9           | 305                  | 1425                 |
| <b>4@TPX 50% rF</b> | $k_1$ : 815<br>$k_2$ : 243   | 40<br>18          | 153                  | 550                  |

Da der strukturelle Erhalt von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  für **4@PS** und **4@PVC** nicht erreicht werden konnte, beschränkt sich der Vergleich mit der Bulksubstanz auf  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@TPX$ . Hierbei muss bedacht werden, dass für die MMM zwei konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten ermittelt werden konnten, da nicht dieselbe Auswertungsmethodik wie für die Bulksubstanz genutzt wurde. Somit lässt sich der Einfluss der Prozessierung auf den Lumineszenzverlust einzig durch den Vergleich des absolut beobachteten Verlustes der jeweiligen Messungen vergleichen. Für 12 % rF kommt es für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zu einem Verlust von 7.5 % der Lumineszenzintensität über einen Zeitraum von circa 7770 s, derselbe prozentuale Verlust kann für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@TPX$  erst nach circa 12495 s detektiert werden, was die MMM und den Faktor 1.7 stabiler macht. Wie bei  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  ebenfalls beobachtet zeigt sich, dass MMM und Bulksubstanz bei niedrigen relativen Feuchten eine ähnliche Stabilität aufweisen. Dies ändert sich, wenn die relative Feuchte auf 30 % erhöht wird. Hierbei kommt es sowohl für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  als auch für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@TPX$  zu einem Verlust von circa 80 % der Lumineszenzintensität über den Zeitraum der Messung, wobei dieser für die Bulksubstanz nach circa 723 s eintritt und für

${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  nach circa 5460 s (Faktor 7.6 stabiler). Bei hohen relativen Feuchten (50 %) kommt es für die Bulksubstanz zu einem fast vollständigen Verlust der Lumineszenz (circa 89 %) innerhalb von circa 175 s. Für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  wird dieser Wert erst nach circa 3450 s unterschritten (Faktor 19.7 stabiler).

Ebenso kann die Aufhebung der Aufteilung in zwei Schwellenwerte bei  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  beobachtet werden. Für die MMM kann der Schwellenwert auf den Bereich von 0 - 2% rF definiert werden. Sowohl die enorme Steigerung der Stabilität der MOF-Partikel gegen Hydrolyse als auch die klare Definition eines niedrigen Schwellenwertes belegen, dass die Prozessierung von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  als MMM die Sensoreigenschaften stark verbessert und somit als Erfolg angesehen werden kann.

Vergleicht man die mittels desselben Polymers erzeugten MMMs  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  zeigt sich, dass die MMMs dem Trend der Bulksubstanzen folgen. So ist bei niedrigen relativen Feuchten (12 %)  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  stabiler als  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (Faktor 1.2), ebenso ist  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  stabiler als  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  (Faktor 1.6). Dies ändert sich jedoch bei einer Erhöhung der relativen Feuchte. Betrachtet man die Stabilität der Bulksubstanzen und der MMMs bei 50 % rF, zeigt sich, dass sich das Stabilitätsverhältnis umdreht.  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  ist um den Faktor 2 stabiler als  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  ist sogar um den Faktor 5.6 stabiler als  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  bezogen auf den jeweiligen absoluten Verlust der Lumineszenzintensität (- 7% bei 12 % rF bzw. - 74 % bei 50 % rF).

Im Rahmen einer übersichtlichen Besprechung der folgenden analytischen Ergebnisse werden die MMMs **4@PS** und **4@PVC** aufgrund ähnlicher Problematik der Darstellung und der ähnlichen Ergebnisse der Sensorikexperimente parallel besprochen.

Die IR-Spektren der jeweiligen MMMs werden durch die Schwingungsbanden der Polymere dominiert. Keine der detektierten Banden kann dem MOF zugeordnet werden. Dies liegt jedoch nicht am Verlust der Struktur, da dieser Befund auch für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  gefunden werden kann. Dadurch beschränkt sich die Auswertung der IR-Spektren der MMMs auf die Erfassung von Wassereinlagerungen und potentieller Abbauprodukte. Bei

12 % relativer Feuchte lassen sich für keine der beiden MMMs Veränderungen im IR-Spektrum detektieren. Steigt die relative Feuchte auf 30 %, kann in beiden IR-Spektren jeweils eine Bande im Bereich von  $3300\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden, die sich bei 50 % verstärkt ausprägt. Diese Banden lassen sich eindeutig der OH-Schwingung von in der MMM eingelagertem Wasser zuordnen (Abb. 4.80).

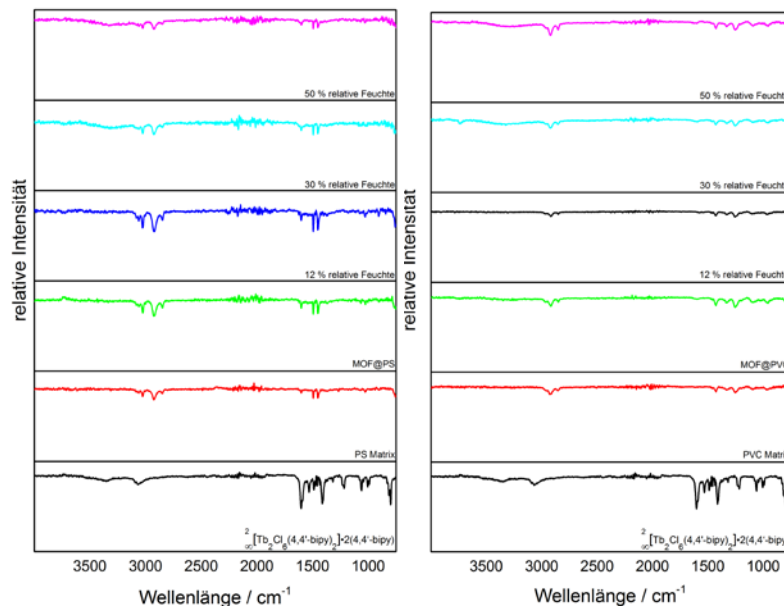


Abb. 4.80: IR-Spektren von **4**@PS (links) und **4**@PVC (rechts) nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich mit der eingesetzten MMM und der Bulksubstanz.

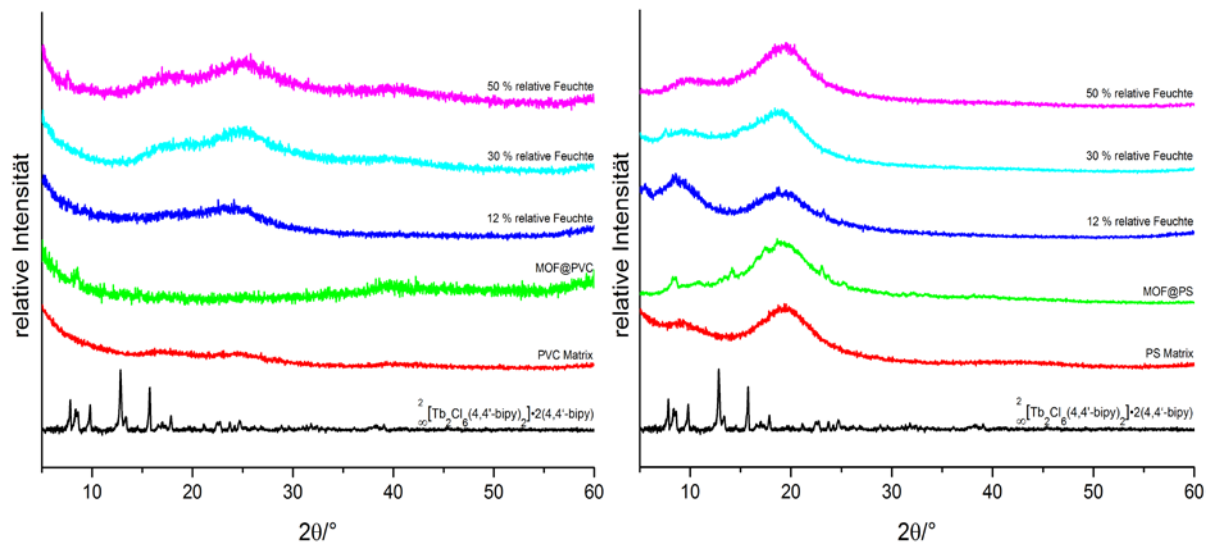


Abb. 4.81: Pulverdiffraktogramme von **4**@PS (links) und **4**@PVC (rechts) nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich mit der eingesetzten MMM und der Bulksubstanz.

Mittels PXRD lassen sich in keiner der untersuchten MMMs Reflexe finden. Die bereits vor den Sensorikexperimenten hauptsächlich amorphen MMMs werden während der Hydrolyse vollständig amorphisiert. Einzig der Untergrund der jeweiligen Polymerfilme lässt sich detektieren (Abb. 4.81).

$\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  folgt bei der Betrachtung der IR-Spektren dem Trend der zuvor besprochenen MMMs (Abb. 4.82), mit dem Unterschied, dass es schon bei geringen relativen Feuchten (12 %) zur Ausprägung der charakteristischen OH-Bande (3405  $\text{cm}^{-1}$ ) kommt. Bei einer Erhöhung der relativen Feuchte nimmt diese in der Intensität zu (30 %: 3336  $\text{cm}^{-1}$ ) und ist bei 50 % rF sehr stark ausgeprägt (3329  $\text{cm}^{-1}$ ).

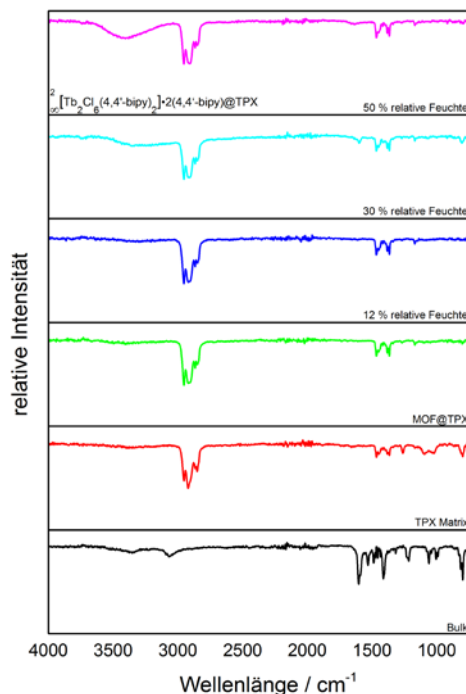


Abb. 4.82: IR-Spektren von  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich mit der eingesetzten MMM und der Bulksubstanz.

Der signifikante Unterschied zwischen den PVC- und PS-MMMs und  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  liegt in den Ergebnissen der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen. Hierbei lassen sich für die Messung gegen 12 % rF sämtliche Reflexe der eingesetzten MMM detektieren. Das Diffraktogramm liegt unverändert vor. Erst bei der Messung gegen 30 % rF kommt es zu einer vollständigen Amorphisierung des Diffraktogramms, welche sich ebenfalls für die Messung gegen 50 % rF beobachten lässt (Abb. 4.83).

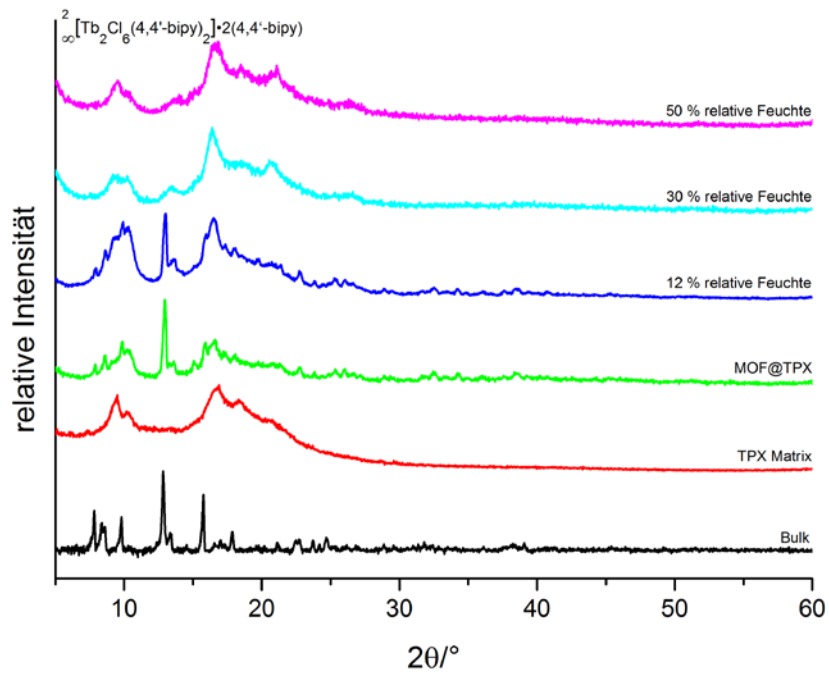


Abb. 4.83: Pulverdiffraktogramme von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})\text{@TPX}$  nach der Exposition mit verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich mit der eingesetzten MMM und der Bulksubstanz.

## 4.8 Bestimmung der Sensorikeigenschaften von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ (5)

Zur Bestimmung der Ratenkonstante der Hydrolyse von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  wurden insgesamt acht Sensorikexperimente bei verschiedenen relativen Feuchten durchgeführt, von denen im Folgenden drei relevante Messungen (12, 30 und 50% rF) sowie die gesamte kinetische Betrachtung präsentiert werden. Die restlichen spektralen Daten befinden sich der Übersichtlichkeit halber im Anhang (A6). Des Weiteren wurden die Sensorikeigenschaften gegenüber verschiedenen Alkoholen getestet. Alle Messungen wurden unter Nutzung desselben Parametersatzes durchgeführt (siehe Anhang Tab. A6-1). Dieser ist ebenso wie der von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  in Bezug auf das Inkrement (0.5 nm anstatt 1 nm) sowie in Bezug auf die Slits (3 nm anstatt 5 nm) angepasst, um eine Balance zwischen der Intensität der Lumineszenz und der gut erkennbaren Feinstruktur der Emission zu garantieren. Die Halbierung des Inkrements bei konstanter Integrationszeit (0.1 s) führt zu einem Zeitinkrement von 105 s pro aufgenommenem Spektrum. Für die kinetischen Berechnungen wurde der intensivste Übergang gewählt ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , 702 nm).

### 4.8.1 Sensorik von gasförmigem Wasser

Für die Sensorikexperimente wurde der in 4.1. beschriebene Spektrometeraufbau genutzt. Die aufgenommenen Spektren wurden über die Zeit (z-Achse) geplottet und die Intensitätsveränderung des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergangs genau untersucht (Abb. 4.84). Hierfür wurde zur mathematischen Beschreibung des Hydrolyseprozesses erneut eine exponentielle Ausgleichsfunktion genutzt (Gl. 4.2, Kap.4.3).



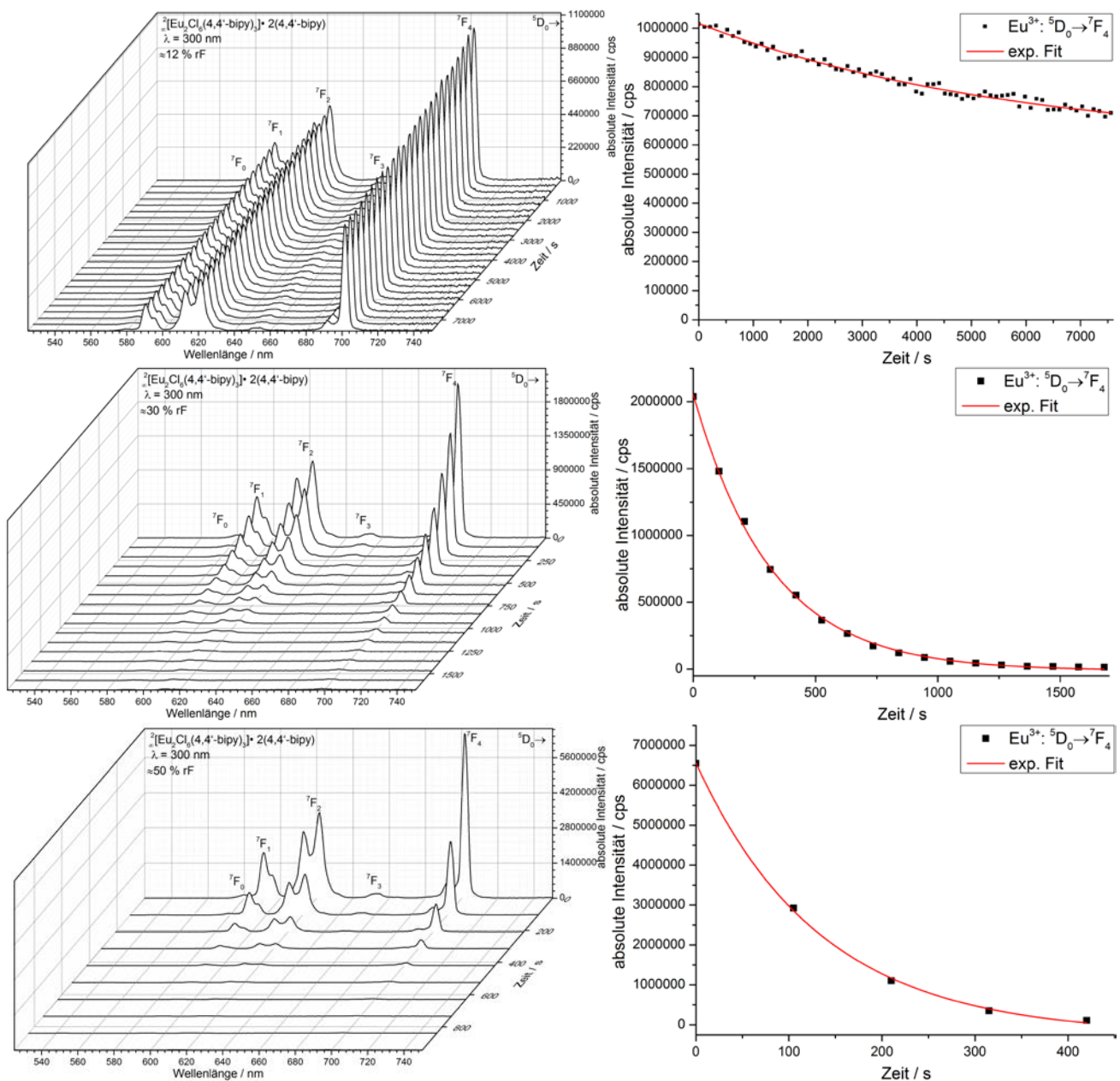


Abb. 4.84: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **5** (links) sowie die graphische Auftragung des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (links) für 12 %, 30 % und 50 % relative Feuchte (von oben nach unten).

Die über die Ausgleichsfunktion ermittelten konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten ( $k'$ ) wurden im nächsten Schritt gegen die zugehörige Konzentration aufgetragen (Abb. 4.85). Es ergibt sich der erwartete und bekannte lineare Zusammenhang, der zu niedrigen relativen Feuchten hin abflacht, woraus sich zwei relevante Punkte herausarbeiten lassen, die die rF-Skala in zwei Bereiche einteilt. Wie für  ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  und  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  lassen sich beide Bereiche mit einer Geraden beschreiben, deren Extrapolation die horizontale Achse schneidet. Der erste Bereich umfasst die Messungen von 10 - 17 % rF, mit einem Achsenschnittpunkt von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Dies entspricht einer relativen Feuchte von 2.3 % bei 25 °C. Unter 2.3 % rF kommt es zu keinerlei Hydrolyse. Das MOF ist in

diesem Bereich unempfindlich für Hydrolyse. Ab diesem Schwellenwert kommt es zu einer langsamen, jedoch stetig schneller werdenden Hydrolyse. Der zweite Bereich umfasst die Messungen von 22 - 73 % rF. Die Extrapolation der Gerade schneidet die horizontale Achse bei  $2.1 \cdot 10^{-4}$  mol/l, was einer relativen Feuchte von 16.4 % entspricht und den zweiten Schwellenwert festlegt. In diesem Bereich kommt es zu einer um den Faktor 18 schnelleren Hydrolyse der Bulksubstanz. Die sensorische Erfassung von Feuchte ist in diesem Bereich innerhalb von wenigen Stunden bis hin zu wenigen Minuten möglich (Tab. 4.38 und Tab 4.39).

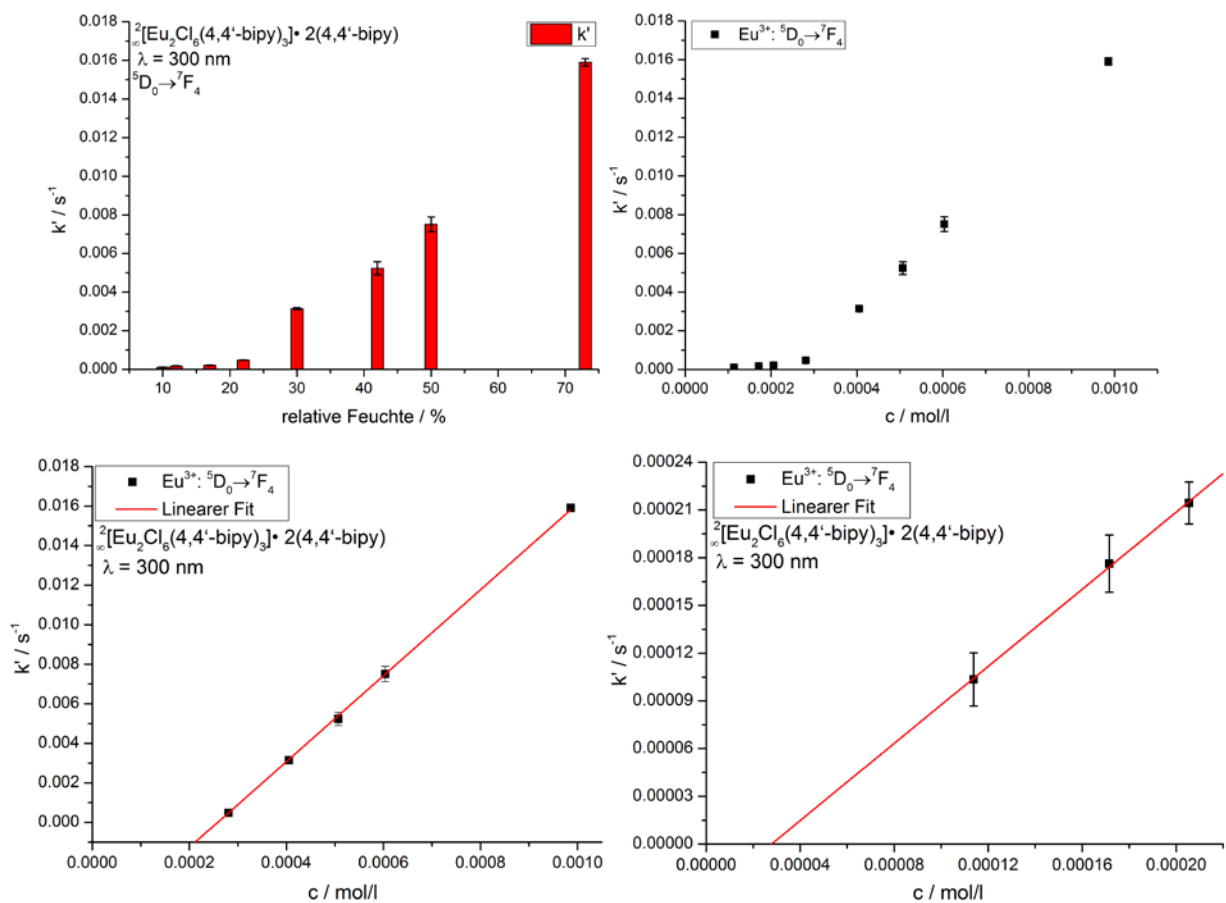


Abb. 4.85: Anstieg der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) von **5** mit steigender relativer Luftfeuchte (oben links). Linearer Zusammenhang von  $k'$  und der Konzentration ( $c$ , oben rechts). Lineare Ausgleichsfunktion der geplotteten  $k'$ -Werte von 22 - 73 % (unten links) und 10 - 17 % (unten rechts).

Tab. 4.38: Empirisch ermittelte konzentrationsabhängige Reaktionskonstante ( $k'$ ) von **5** sowie deren ermittelte Abweichung ( $\sigma$ ).

| ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ | 10 %                 | 12 %                 | 17 %                 | 22 %                 | 30 %                 | 42 %                 | 50 %                 | 73 %                 |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $k'$ (s <sup>-1</sup> )       | $1.03 \cdot 10^{-4}$ | $1.76 \cdot 10^{-4}$ | $2.14 \cdot 10^{-4}$ | $4.81 \cdot 10^{-4}$ | $31 \cdot 10^{-4}$   | $52 \cdot 10^{-4}$   | $75 \cdot 10^{-4}$   | $160 \cdot 10^{-4}$  |
| $\sigma$ ( $k'$ )             | $0.17 \cdot 10^{-4}$ | $0.18 \cdot 10^{-4}$ | $0.13 \cdot 10^{-4}$ | $0.07 \cdot 10^{-4}$ | $0.56 \cdot 10^{-4}$ | $3.35 \cdot 10^{-4}$ | $3.82 \cdot 10^{-4}$ | $1.88 \cdot 10^{-4}$ |

Tab. 4.39: Empirisch ermittelte Reaktionskonstante (k) von 5 sowie deren ermittelte Abweichung ( $\sigma$ ).

| Relative Feuchte | k (mol/(l*s)) | $\sigma$ (k) |
|------------------|---------------|--------------|
| 2.3 - 17 %       | 1.21          | 0.04         |
| 17 - 100 %       | 21.75         | 0.14         |

Der mathematische Zusammenhang zwischen der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstante ( $k'$ ) und der Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ) (Gl. 4.4, Kap. 4.3) wurde genutzt, um diese zu errechnen, zusätzlich wurde die Halbwertszeit sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) der Lumineszenz über die Ausgleichsfunktionen bestimmt (Tab. 4.40). Hierbei sind zwei Punkte besonders hervorzuheben, welche sich direkt von der Aufspaltung der  $k'$ -Werte ableiten lassen. Erneut zeigt sich, dass bei niedrigen relativen Feuchten, im Bereich 10 - 17 % rF, die Halbwertszeit nicht über die Ausgleichsfunktion zu bestimmen ist, da bis zum Abbruch der jeweiligen Experimente diese noch nicht erreicht war. So waren bei 10 % rF nach 9240 s erst ca. 27 % der Lumineszenz erloschen, bei 12 bzw. 17 % rF nach ca. 7500 s ca. 31 % bzw. ca. 37 %. Ebenso zeigt sich, dass sich die aus den beiden verschiedenen Quelle errechneten Halbwertszeiten bei höheren relativen Feuchten (> 22 %) annähern bzw. gleichen (Abb. 4.86). Dies spricht dafür, dass die genutzte mathematische Beschreibung gut geeignet ist, um die ablaufenden Prozesse zu beschreiben. Die größte Divergenz zwischen den beiden Halbwertszeiten ergibt sich bei 22 % rF. Hier ist der über die Ausgleichsfunktion berechnete Wert um den Faktor 1.3 höher als der über  $k'$  bestimmte. Im weiteren Verlauf der Messungen verschwindet diese Abweichung vollkommen. Die Halbwertszeit bewegt sich bei diesen Messungen im Bereich von  $221 \pm 4$  s (30 % rF) bis  $44 \pm 1$  s (73 % rF).

Mit den ermittelten Sensorikschwellen und den über  $k'$  ermittelten Halbwertszeiten zeigt sich  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  im Vergleich zu  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  im Bereich der ersten Sensorikschwelle (2.3 - 16.4 % rF) als weniger stabil, da es schon bei 10 % über einen Zeitraum von 9240 s zu einem Verlust von 27 % der Lumineszenzintensität kommt und der bei 10 % rF für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  maximal zu detektierende Verlust nur circa 10 % über 10115 s beträgt (Faktor 3.9 stabiler). Im Vergleich zu  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (circa 69 % Lumineszenzverlust über 9345 s) zeigt sich  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  um den Faktor 2.3 stabiler.

Eine Erhöhung der relativen Feuchte auf 17 % lässt einen Vergleich mit  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zu. So kommt es für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zu einem Verlust von 42 % der Lumineszenzintensität über 6300 s, im selben Zeitraum kommt es für  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-$

bipy)<sub>3</sub>]•2(4,4'-bipy) zu einem Verlust von 29 %, was es um den Faktor 1.5 stabiler macht. Ebenso ist  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy)}$  um den Faktor 4.7 stabiler als  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ , jedoch weniger stabil als  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (Faktor 4).

Dieser Trend setzt sich zu höheren relativen Luftfeuchten (50 %) teilweise fort, erneut zeigt sich  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  als stabilstes System ( $t_{1/2} = 259 \pm 8$  s), jedoch ist bei hohen Luftfeuchten  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy)}$  ( $t_{1/2} = 113 \pm 5$  s) stabiler als  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy)}$  ( $t_{1/2} = 93 \pm 5$  s), als hydrolyseempfindlichstes System dass bei dieser Luftfeuchte gemessen wurde, zeigt sich  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$  ( $t_{1/2} = 42 \pm 3$  s). Erneut zeigt sich, dass sich die Hydrolyseanfälligkeit der einzelnen Systeme zueinander bei einer Erhöhung ändert.

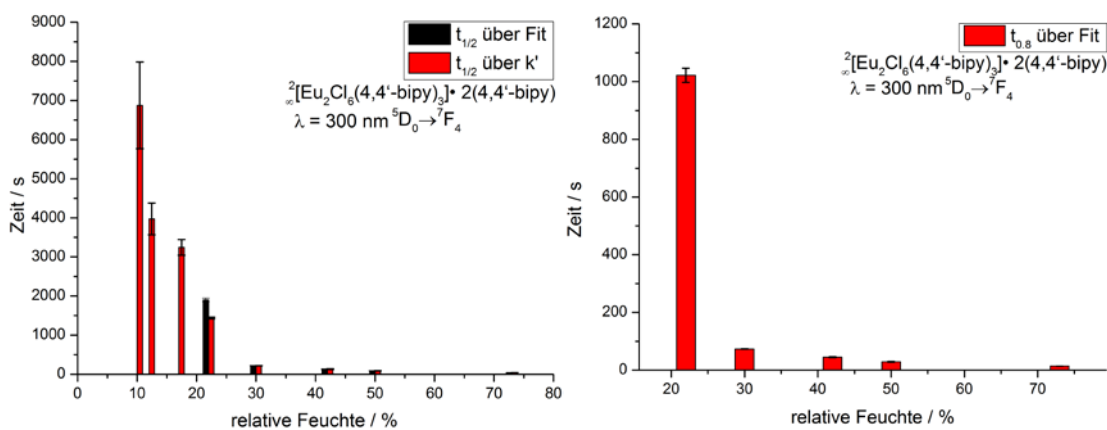


Abb. 4.86: Auf Basis der exponentiellen Ausgleichsfunktionen und  $k'$  berechnete Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) von **5** (links) sowie mittels Ausgleichsfunktionen berechnete visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ).

Tab. 4.40: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) von **5** sowie deren Vergleich und ermittelte Abweichung ( $\sigma$ ).

| <b>t (s)</b>       | <b>10 %</b> | <b>12 %</b> | <b>17 %</b> | <b>22 %</b> | <b>30 %</b> | <b>42 %</b> | <b>50 %</b> | <b>73 %</b> |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $t_{1/2}$ ( $k'$ ) | 6877        | 3972        | 3245        | 1440        | 221         | 133         | 93          | 44          |
| $\sigma$ (t)       | 1111        | 407         | 201         | 22          | 4           | 9           | 5           | 1           |
| $t_{1/2}$ (AGF)    | -           | -           | -           | 1900        | 222         | 132         | 88          | 44          |
| $\sigma$ (t)       | -           | -           | -           | 49          | 4           | 7           | 6.17        | 4           |
| Faktor             | -           | -           | -           | 1.3         | 1.0         | 1.0         | 1.1         | 1.0         |
| $t_{0.8}$ (AGF)    | -           | -           | 2904        | 1022        | 73          | 45          | 29          | 14.         |
| $\sigma$ (t)       | -           | -           | 319         | 25          | 1           | 2           | 2           | 0.1         |

Die zurückgewonnene Bulksubstanz wurde jeweils mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abb. 4.87). Hierbei liegt der Fokus auf der Veränderung des *fingerprint*-Bereichs sowie auf dem Auftauchen einer möglichen OH-Bande, welche schon stark ausgeprägt bei dem verwandten System  $2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  beobachtet werden konnte, jedoch weniger stark bei den auf der Koordination von Imidazolat basierenden Modellsystemen. Im Bereich von 10 - 17 % rF bleibt der *fingerprint*-Bereich unverändert, was für die Stabilität der MOF-Struktur spricht und mit dem Verhalten der ermittelten Reaktionskonstanten ( $k'$ ) übereinstimmt. In allen drei Spektren ist der Ansatz einer charakteristischen OH-Schwingungsbande ( $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Ab 22 % rF bis 30 % rF kommt es zu Veränderungen im *fingerprint*-Bereich. Die bathochrome Verschiebung der Schwingungsbanden der organischen Linker hin zu niedrigeren Wellenzahlen nimmt ab, was für deren Freisetzung aus dem MOF-Gitter spricht. Die Schwingungsbanden der gebundenen und ungebundenen Linker überlappen, was zu einer Verbreiterung der Banden führt. Die OH-Bande bei  $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$  ist stark ausgeprägt. Ab 42 % rF werden die Spektren von stark ausgeprägten OH-Banden dominiert. Die Intensität der Schwingungsbanden im *fingerprint*-Bereich nimmt ab, die bathochrome Verschiebung verschwindet vollständig. Die vorhandenen Schwingungsbanden überlappen vollständig mit den Schwingungsbanden von freiem 4,4'-Bipyridin, was auf eine vollständige Hydrolyse der Bulksubstanz schließen lässt. Diese Beobachtungen werden durch die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrimessungen bestätigt.

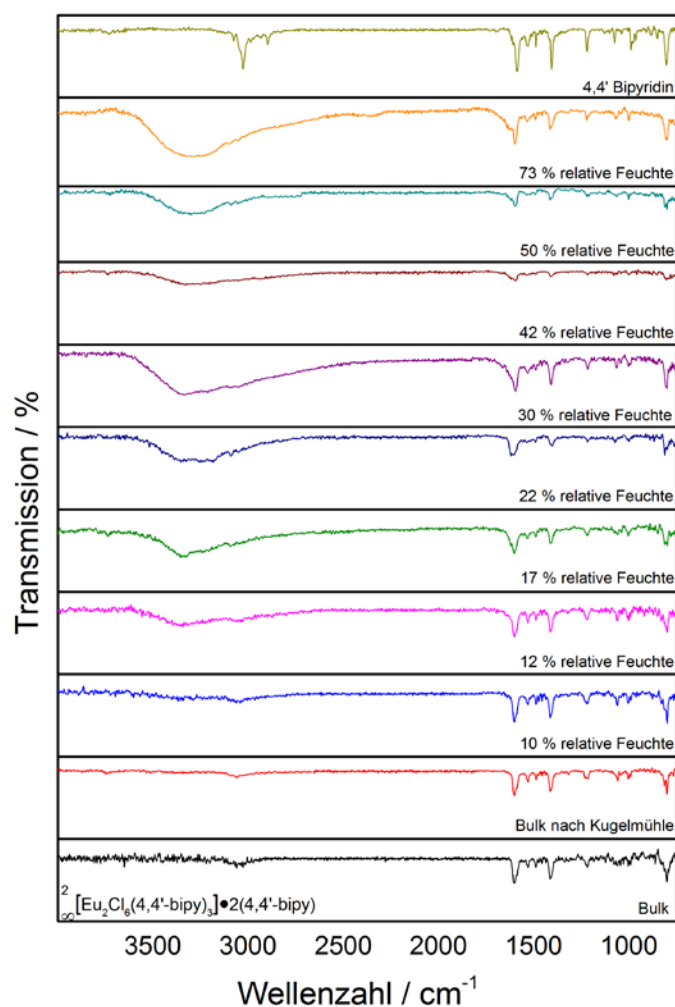


Abb. 4.87: IR-Spektren der Rückstände von **5** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten sowie 4,4'-Bipyridin als mögliches Abbauprodukt, im Vergleich zur Bulksubstanz.

Im Gegensatz zu dem verwandten System  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zeigt  $\frac{2}{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  ein anderes Verhalten im Rahmen der PXRD-Analytik (Abb. 4.88). Über den gesamten Bereich der relativen Feuchten kann keine neue Phase detektiert werden. Es kommt weder zur Kristallisation des  $\text{EuCl}_3$  als Hydrat (während es bei  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zur Kristallisation von  $\text{TbCl}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kommt) oder des Linkers noch zur Bildung eines Hydroxids (wie bei  $\frac{3}{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ ). Einzig die stetige Amorphisierung des Kristallgitters lässt sich beobachten. Diese lässt sich in drei Bereiche einteilen. Im Bereich von 10 - 30 % rF schlägt sich der Hydrolyseprozess nur bedingt im Diffraktogramm nieder, da nur schwache Reflexe bei hohen Winkeln durch den Intensitätsverlust verschwinden. Wird die relative Feuchte auf 42 % erhöht, verschwinden sämtliche Reflexe bis auf vier ( $8.4$ ,  $9.8$ ,  $12.9$  und  $15.8^\circ$  in  $2\theta$ ). Wird die relative Luftfeuchte noch einmal erhöht (50 - 73 %) kommt es zur vollständigen Amorphisierung der Bulksubstanz. Es können keine Reflexe mehr detektiert

werden. Diese Dreiteilung des Hydrolyseprozesses bestätigt den Trend der IR-Spektren und den Verlauf der Reaktionsratenkonstanten ( $k'$ ).

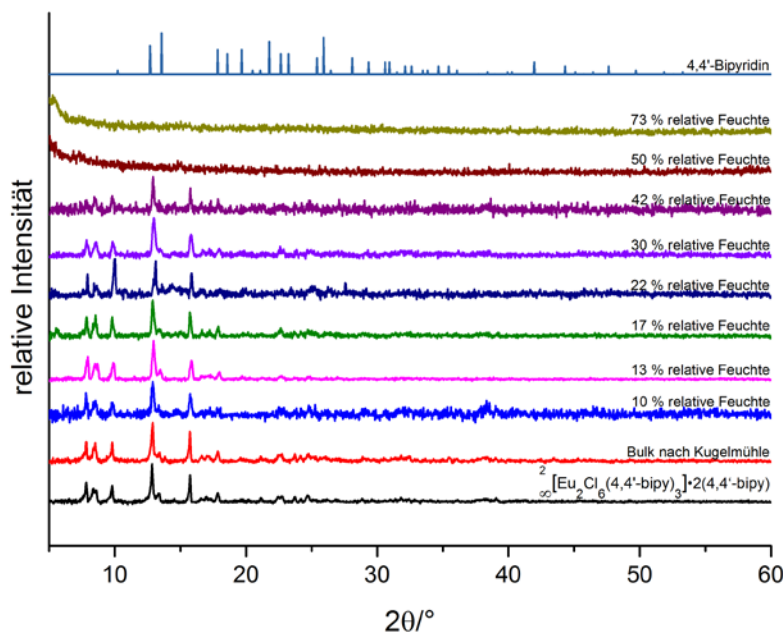


Abb. 4.88: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **5** nach der Exposition von verschiedenen relativen Feuchten im Vergleich zum Bulkmaterial sowie 4,4'-Bipyridin als mögliches Abbauprodukt.

Auch die Ergebnisse der Elementaranalytik folgen dem Trend der bisherigen analytischen Befunde. Über den Kohlenstoffanteil wurden die Äquivalente an Wassermolekülen pro Formeleinheit bestimmt (siehe Kap. 4.4.1), verglichen und sowohl tabellarisch (Tab. 4.41) als auch graphisch (Abb. 4.89) aufgetragen, wobei erneut eine Einteilung in drei Bereiche möglich ist. Für den Bereich von 10 - 17 % rF können jeweils weniger als zehn Äquivalenten Wasser nachgewiesen werden. Es findet im geringen Maße eine langsam verlaufende Hydrolyse statt (niedrige  $k'$  - Werte), das Kristallgitter bleibt zum Großteil intakt. Im Bereich von 22 - 42 % rF können zwischen 10 und 20 Äquivalenten Wasser mittels CHN gefunden werden. Der Hydrolyseprozess ist fortgeschritten, die  $k'$  - Werte sind erhöht und das Kristallgitter teilweise hydrolysiert. Für relative Feuchten über 50 % kommt es zur vollständigen Hydrolyse des Kristallgitters, mit hohen  $k'$  - Werte. Es können 20 oder mehr Äquivalenten Wasser mittels CHN nachgewiesen werden.

Wie bei  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  beobachtet (maximal 27 Äquivalente pro Formeleinheit bei 73 % rF) ist die Menge an eingelagertem Wasser für  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  größer als die der anderen Modellsysteme. So wurden für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  maximal 5.5 Äq. (bei 73 % rF), für  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  ebenfalls 5.5 Äq. (bei

50 % rF) und für  ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$  maximal 6.5 Äq. (bei 73 % rF) nachgewiesen. Diese starke Zunahme lässt erneut mittels den vorhandenen Kavitäten erklären.

Tab. 4.41: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben von **5** sowie die über den veränderten Prozentwert für Kohlenstoff berechnete Menge an eingelagertem Wasser.

| ${}^2_\infty[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Wasser berechnet über C-Anteil |
|--|-------|------|-------|-------------------------------------|
| Bulk (berechnet)   | 46.28 | 3.11 | 10.79 | 0                                   |
| Bulk (gemessen)  | 46.86 | 3.59 | 9.95  | 0                                   |
| 10 %   | 44.50 | 4.11 | 7.79  | 3                                   |
| 12 %   | 42.04 | 3.82 | 7.74  | 7                                   |
| 17 %   | 41.82 | 3.85 | 7.55  | 7.5                                 |
| 22 %   | 40.06 | 3.43 | 8.48  | 11                                  |
| 30 %   | 40.29 | 4.13 | 8.96  | 10.5                                |
| 42 %   | 39.17 | 3.65 | 7.59  | 13                                  |
| 50 %   | 36.17 | 3.98 | 8.18  | 20                                  |
| 73 %   | 36.29 | 3.89 | 7.93  | 20                                  |

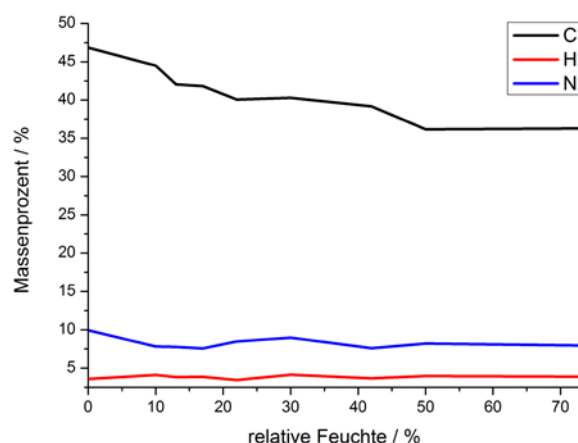


Abb. 4.89: Graphische Auftragung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Rückstände der Sensorikexperimente von **5**.

Unter Betrachtung der vorhandenen Reaktionspartner und der analytischen Befunde lässt sich ein Reaktionsprozess postulieren, bei dem die 4,4'-Bipyridin-Linker von Wassermolekülen verdrängt werden, dass sich mit hoher Wahrscheinlichkeit bildende  $\text{EuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  konnte nicht nachgewiesen werden, da die wasserhaltigen Chloride der Lanthanide häufig kein gutes Kristallisationsverhalten zeigen (Abb. 4.90).

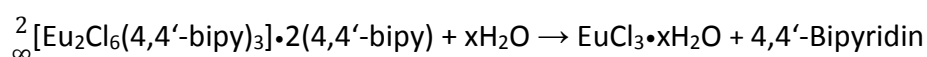


Abb. 4.90: Postulierte Reaktionsgleichung des Hydrolyseprozesses von **5**.



#### 4.8.2. Sensorik von gasförmigen Alkoholen

Im weiteren Verlauf wurden die Sensorikeigenschaften von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  gegenüber den Alkoholen Methanol, Ethanol und Isopropanol bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Für diese Untersuchungen wurde auf das in Kapitel 4.3.2 vorgestellte Konzept zurückgegriffen. Es wurden insgesamt fünf Messungen durchgeführt, wobei für Ethanol und Isopropanol jeweils zwei Messungen durchgeführt wurden. Bei jeder dieser Messungen wurde entweder die Temperatur (25 °C) oder die Konzentration an Alkoholmolekülen in der Atmosphäre ( $\approx 6.82 \cdot 10^{-3}$  mol/l) konstant gehalten.

Zu Beginn der Messung wurden 85 ml Alkohol in die Messkammer gefüllt, diese wurde hermetisch verschlossen und für die Messungen bei höheren Temperaturen mittels eines Ofens auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Messung wurde nach einer 60-minütigen Wartezeit zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen Gasphase und Flüssigkeit gestartet. Für die Alkoholsensorik Experimente wurden dieselben Geräteeinstellungen für das Photolumineszenzspektrometer genutzt wie für die Feuchtesensorik. Im Folgenden werden die Messungen gegen Methanol sowie Ethanol bei 25 °C und 39 °C vorgestellt, die Spektren für die Messungen gegen Isopropanol bei 25 °C und 43 °C befinden sich im Anhang (A6). Für die kinetischen Berechnungen wurde der intensivste Übergang gewählt ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , 702 nm).

Die kinetische Betrachtung der Alkoholsensorik von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  weicht signifikant von der in Kapitel 4.8.1 beschriebenen Feuchtesensorik ab. So kommt es bei den Messungen gegen Methanol, Ethanol und Isopropanol (bei 43 °C) neben der zu erwartenden Reduktion der Intensität auch zu einer starken Veränderung der Feinaufspaltung des Emissionsspektrums (Abb. 4.91). Diese tritt je nach Analyt früher oder später zutage und ist besonders deutlich für die Messung gegen Methanol zu erkennen (Abb. 4.92). Hierbei kommt es nicht nur zu einer Veränderung der Feinaufspaltung an sich, sondern auch zu einer Verschiebung der Intensitäten der einzelnen Übergänge untereinander. Während für  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$   ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  den intensivsten Übergang darstellt, verschiebt sich das Verhältnis der Intensität bei Kontakt mit der Methanol-Atmosphäre zugunsten von  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  als intensivster Übergang. Dies ist ein Indiz dafür, dass es neben der Desaktivierung der einzelnen Leuchtzentren auch zu einer Veränderung der Koordinationssphäre der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen kommt. Während es bei der Wechselwirkung von Ethanol mit dem MOF nach 315 s (sowohl bei 25 °C als auch bei 39 °C) neben einer Verschiebung der relativen Intensitäten

( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 \geq ^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ) auch zu einem Verlust der Feinstruktur der Emission kommt, was gegen das Vorhandensein einer einzigen, klar definierten Koordinationssphäre spricht, bilden sich für Methanol und Isopropanol (bei 43 °C) neue, dezidierte Feinstrukturen aus, die für die Bildung einer definierten neuen Koordinationssphäre der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen sprechen.

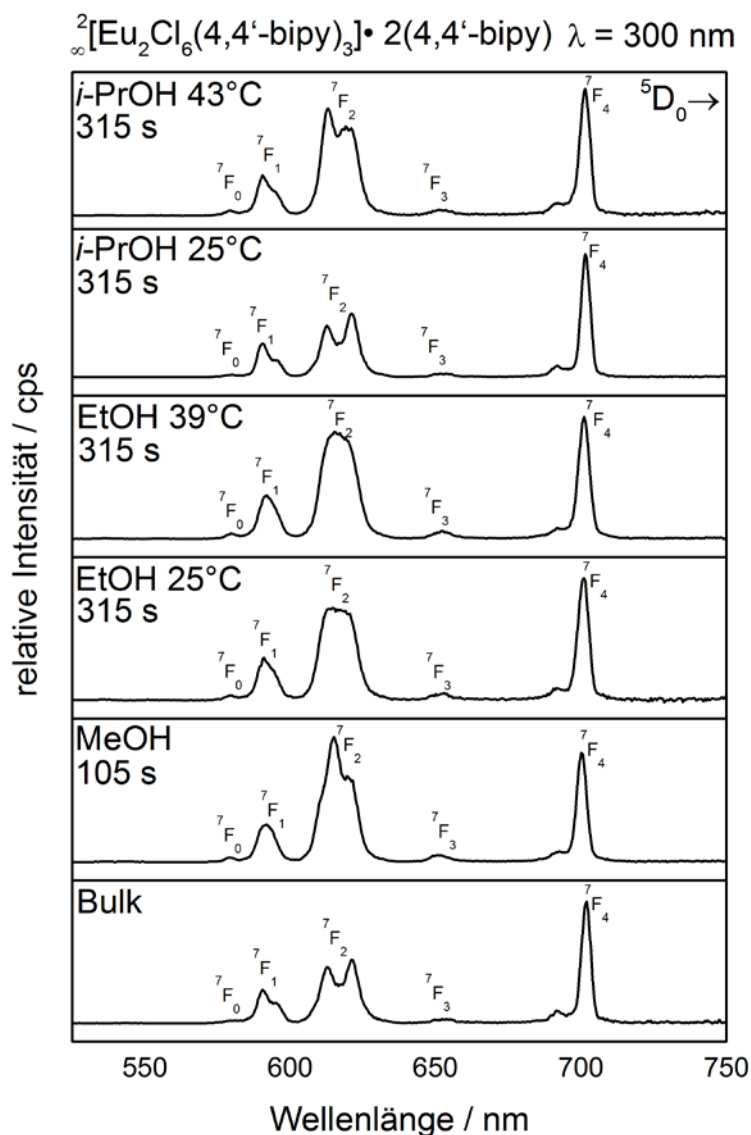


Abb. 4.91: Veränderung der Feinaufspaltung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Emission von **5** beim Kontakt mit verschiedenen Alkoholen in der Atmosphäre nach 105 - 315 s.

Sowohl die Bildung neuer lumineszierender Spezies als auch die Degradation der bestehenden MOF-Struktur unter teilweiser Erhaltung der Lumineszenzeigenschaft führen dazu, dass die kinetische Beschreibung des real ablaufenden Prozesses deutlich erschwert wird. So konnte für die Messung gegen Methanol keine sinnvolle mathematische Funktion gefunden werden mit der die verschiedenen ablaufenden Prozesse beschrieben werden konnten, weswegen es

nicht möglich war, die zu dem Experiment gehörenden Reaktionskonstanten zu berechnen. Einzig eine qualitative Ermittlung der visuellen Sensorikschwelle und der Halbwertszeit mittels der gewonnenen Rohdaten war möglich (Tab. 4.45).

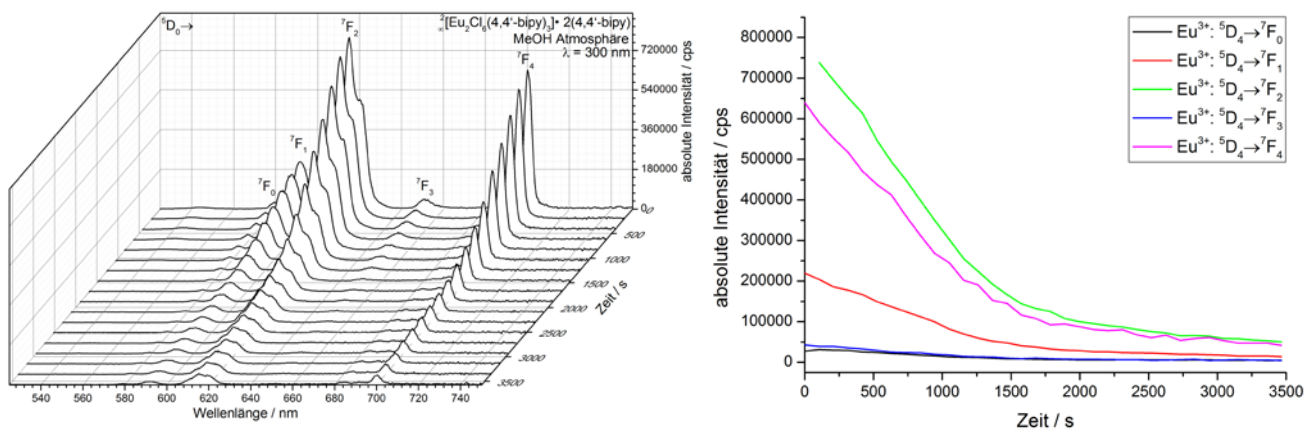


Abb. 4.92: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **5** (links), sowie der Verlauf der  $\text{Eu}^{3+}$ -Übergänge über die Zeit (rechts) bei Exposition in einer Methanol-Atmosphäre bei 25 °C.

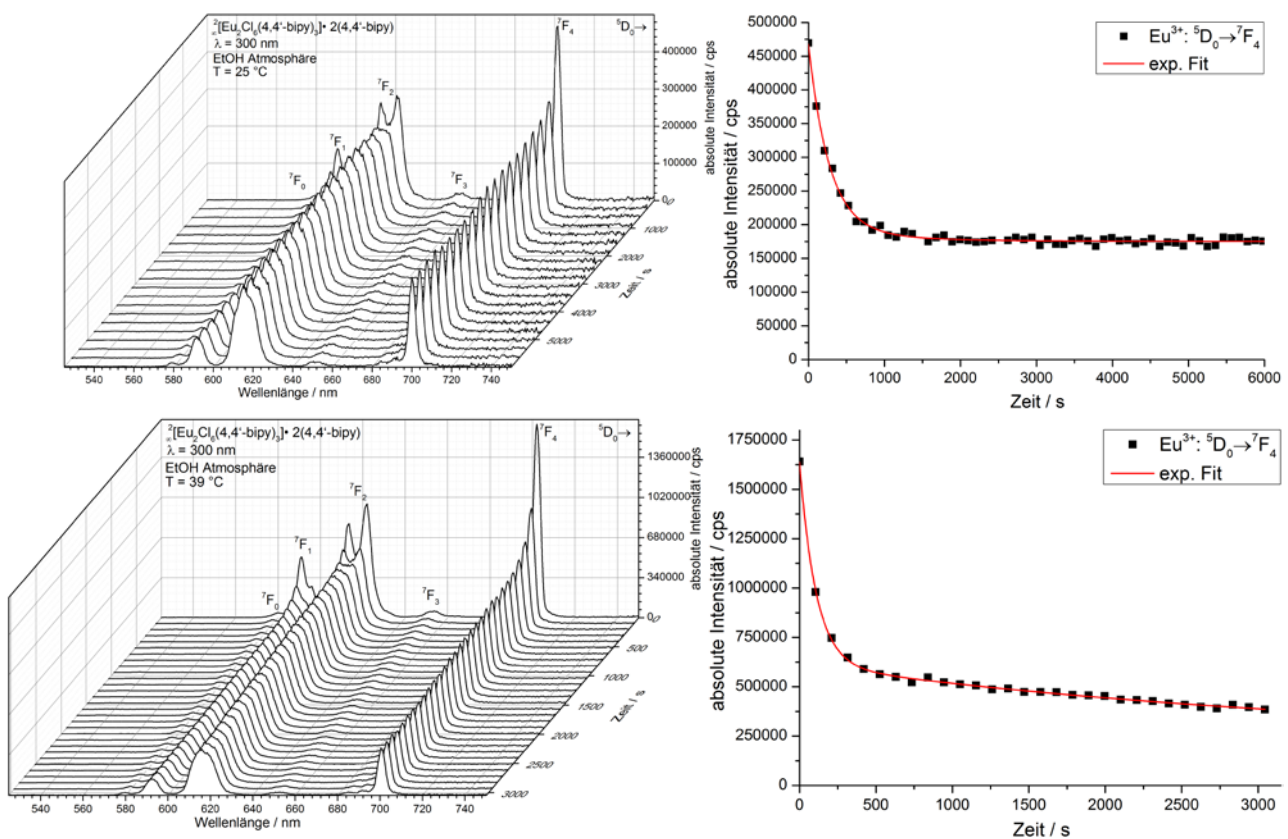


Abb. 4.93: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **5** (links) sowie die graphische Auftragung des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) bei Exposition in einer Ethanol-Atmosphäre bei 25 °C (oben) bzw. 39 °C (unten).

Der bisher genutzte Ansatz zur Auswertung der empirisch gewonnenen Daten war für die Messungen von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  gegen eine Ethanol-Atmosphäre wieder anwendbar.

Es war möglich, den Verlust der Lumineszenzintensität mit einer aus zwei Termen bestehenden Exponentialfunktion zu beschreiben, was im Rahmen der Bulksubstanzsensorik ein Novum darstellt. Bisweilen konnte jedes Experiment, bei dem der Sensor als Bulksubstanz vorlag mit einer, aus einem Term bestehender, Exponentialfunktion beschrieben werden. Einzig für einen Teil der MMMs wurde ein zweiter exponentieller Term benötigt um die ablaufenden Prozesse zu beschreiben. Die beiden Terme stehen bei den zuvor besprochenen MMMs für die Prozesse der Hydrolyse und der Diffusion. Da es sich bei den hier betrachteten Messungen jedoch um Schüttungen einer Bulksubstanz handelt, ist diese Deutung nicht zielführend, da es im Vergleich zu den MMMs nicht zu einem langsamen Diffusionsprozess kommt, sondern ein direkter Kontakt zwischen MOF und Analyt von Anfang an vorhanden ist. Vielmehr beschreiben die beiden Terme zwei klar in den Emissionsspektren identifizierbare Prozesse. Eine schnelle Umlagerung der Koordinationssphäre, die mit der Veränderung der Feinstruktur einhergeht, gefolgt von einem langsamen kontinuierlichen Verlust der Lumineszenz. Diese Zweiteilung des Sensorikverlaufs lässt sich in den durchgeführten Experimenten in verschiedenen Ausprägungen beobachten.

So tritt bei den Messungen bei 25 °C gegen eine Isopropanol-Atmosphäre keine Veränderung der Feinstruktur auf, bei der 25 °C Messung gegen Ethanol jedoch sehr wohl. Hierbei laufen die Prozesse auf einer ähnlichen Zeitskala ab. Hervorzuheben ist die Tatsache, dass die Geschwindigkeit des Lumineszenzverlustes beschreibende Reaktionskonstante für dieses Experiment eine ungewöhnlich große Fehlerbehaftung aufweist, was für einen Übergangsprozess zwischen einer möglichen mathematischen Beschreibung mit einem bzw. zwei exponentiellen Termen spricht. Betrachtet man nun im Vergleich dazu die Messungen bei erhöhter Temperatur, zeigt sich, dass der Prozess der Umwandlung um ein Vielfaches schneller abläuft als der eigentliche Intensitätsverlust (circa Faktor 30 für Ethanol, ca. Faktor 5.5 für Isopropanol).

Dies stellt eine Abweichung von dem Sensorikverhalten der bisher untersuchten Systeme **1 - 4** und dem daraus ermittelten kinetischen Verhalten dar und lässt sich besonders gut durch eine Visualisierung darstellen (Abb. 4.94).

Hierbei werden die ermittelten Reaktionskonstanten  $k_1'$  (Umlagerung der Koordinations-sphäre) und  $k_2'$  (Lumineszenzverlust) für die einzelnen Experimente aufgetragen. Der zu Beginn des Experiments zu beobachtende drastische Verlust der Lumineszenzintensität lässt sich auf den Verlust des Antenneneffekts durch eine mögliche Substitution der 4,4'-Bipyridin-liganden in der Koordinationssphäre der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen oder auf die Öffnung eines strahlungsfreien Relaxationsweges zurückführen.

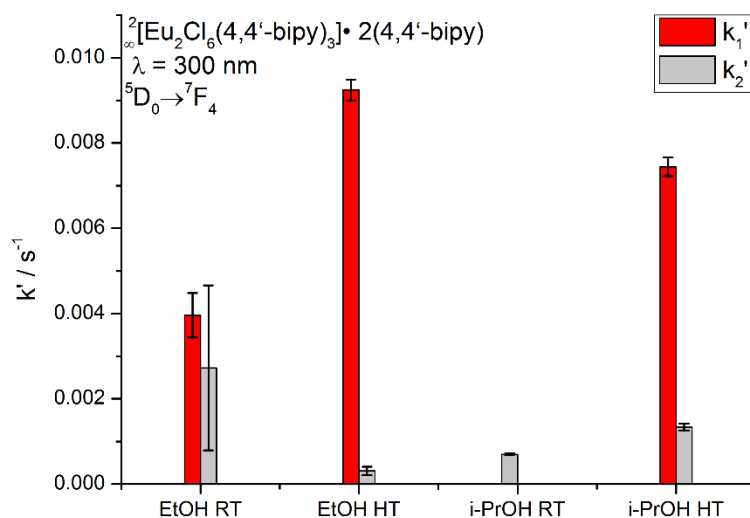


Abb. 4.94: Temperaturabhängige Reaktionskonstanten  $k_1'$  und  $k_2'$  der Alkoholsensorikexperimente von **5** (HT = erhöhte Temperatur 39 °C für EtOH bzw. 43 °C für *i*-PrOH, RT = 25 °C).

Der bei den MOFs  ${}^3[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  ${}^2[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  genutzte Ansatz, die Reaktionskonstanten mittels der korrespondierenden  $k'$  - Werte der Hydrolysemessungen in einen Kontext zu setzen, ist aufgrund der verschiedenen Ansätze der kinetischen Beschreibung nicht eins zu eins umsetzbar. Dennoch wurden die den Lumineszenzverlust beschreibenden Reaktionskonstanten  $k_2'$  in die korrespondierende Ausgleichsfunktion der Hydrolysemessungen für  ${}^2[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  eingesetzt (Kap. 4.8.1). Hierbei kann von  $k_2'$  für jeden Alkohol auf eine hypothetische relative Luftfeuchte bei 25 °C geschlossen werden. Diese Betrachtung erleichtert die Vergleichbarkeit der Alkoholsensorikexperimente untereinander, aber auch mit den Messungen für die Feuchtesensorik für  ${}^2[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ . Die jeweiligen errechneten relativen Feuchten betragen für Ethanol 30 % ± 6.9 % rF und 21.4 % ± 0.4 % rF (25 °C bzw. 39 °C) und für Isopropanol 22.8 % ± 0.1 % rF und 23.9 % ± 0.3 % rF (25 °C bzw. 43 °C).

Der Wechsel des Analyten, von Ethanol hin zu Isopropanol, fällt kaum ins Gewicht, da sich alle errechneten Werte in einem ähnlichen Bereich bewegen, sobald es zu der Umlagerung in der

Koordinationsphäre gekommen ist, bemerkenswert hierbei ist, dass die Messung von EtOH bei 39 °C eine geringere errechnete relative Luftfeuchte aufweist als die Messung bei 25 °C. Dies zeigt, dass sich das genutzte Konzept nicht eins zu eins auf die Ergebnisse von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  übertragen lässt. Zur besseren Übersicht der Ergebnisse sind alle relevanten Parameter der Sensorikexperimente in Tabelle 4.42 zusammengefasst.

Tab. 4.42: Empirisch ermittelte Reaktionskonstanten ( $k_1'$  und  $k_2'$ ) von **5** und deren Abweichung ( $\sigma$ ), sowie die Alkoholsensorikexperimente definierende Parameter.

| Analyt      | t/(°C) | p/(bar) | c/(mol/l)            | k'/(s <sup>-1</sup> )  | $\sigma$ (k')                                | k/(mol/(l*s)) | $\sigma$ (k)   |
|-------------|--------|---------|----------------------|--|--|---------------|----------------|
| Methanol    | 25     | 0.169   | $6.82 \cdot 10^{-3}$ | -  | -  | -             | -              |
| Ethanol     | 25     | 0.078   | $3.15 \cdot 10^{-3}$ | $k_1'$ : $3.96 \cdot 10^{-3}$<br>$k_2'$ : $2.73 \cdot 10^{-3}$ | $0.52 \cdot 10^{-3}$<br>$1.93 \cdot 10^{-3}$ | 0.58<br>0.39  | 0.08<br>0.28   |
| Ethanol     | 39     | 0.169   | $6.51 \cdot 10^{-3}$ | $k_1'$ : $9.0 \cdot 10^{-3}$<br>$k_2'$ : $0.31 \cdot 10^{-3}$  | $0.25 \cdot 10^{-3}$<br>$0.10 \cdot 10^{-3}$ | 2.94<br>0.09  | 0.08<br>0.03   |
| Isopropanol | 25     | 0.058   | $2.34 \cdot 10^{-3}$ | $0.70 \cdot 10^{-3}$   | $0.03 \cdot 10^{-3}$                         | 0.30          | 0.01           |
| Isopropanol | 43     | 0.164   | $6.24 \cdot 10^{-3}$ | $k_1'$ : $7.0 \cdot 10^{-3}$<br>$k_2'$ : $1.0 \cdot 10^{-3}$   | $0.32 \cdot 10^{-3}$<br>$0.84 \cdot 10^{-3}$ | 1.19<br>0.21  | 0.035<br>0.013 |

Basierend auf den ermittelten  $k'$  - Werten wurden die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) bestimmt, die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) abgeleitet und graphisch (Abb. 4.95), sowie tabellarisch (Tab. 4.43) aufgetragen. Die für die Koordinationsreaktionen bestimmten Halbwertszeiten sind im Vergleich zu den Hydrolysemessungen, im Bereich von 42 % rF und mehr ( $t_{1/2} = 178 \pm 24$  s für EtOH bei 25 °C) und werden bei Erhöhung der Temperatur weiter gesenkt ( $t_{1/2} = 75 \pm 2$  s für EtOH bei 39 °C,  $t_{1/2} = 93 \pm 3$  s für *i*-PrOH bei 43 °C). Die Betrachtung der über  $k_2'$  berechneten Halbwertszeiten zeigt, dass diese nur bedingt mit der über die Ausgleichsfunktion berechneten relativen Feuchte übereinstimmen ( $1440 \pm 22$  s für 22 % rF) und untereinander divergieren ( $t_{1/2} = 521 \pm 32$  s für *i*-PrOH bei 43 °C und  $2494 \pm 798$  s für EtOH bei 39 °C, was dafür spricht, dass sich die Alkoholsensorik nur begrenzt mit der Erfassung von Feuchte vergleichen lässt, da sich die zwei ablaufenden Prozesse (Umlagerung der Koordinationsphäre und Lumineszenzverlust) nicht stringent voneinander trennen lassen können.

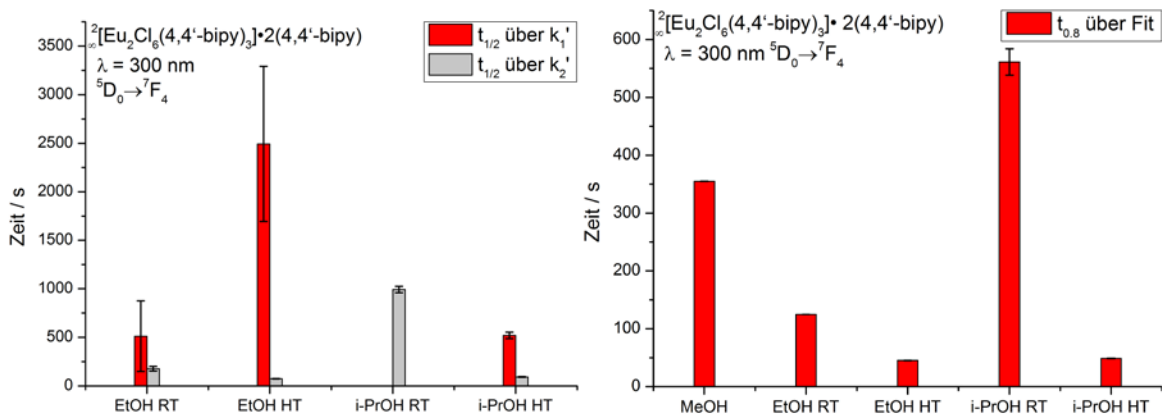


Abb. 4.95: Auf Basis der Reaktionskonstanten  $k_1'$  und  $k_2'$  berechnete Halbwertszeiten von **5** (links) sowie mittels der Ausgleichsfunktionen bestimmte visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) der Alkoholexposition (HT = erhöhte Temperatur 39 °C für EtOH bzw. 43 °C für *i*-PrOH, RT = 25 °C).

Tab. 4.43: Mittels  $k'$  und der exponentiellen Ausgleichsfunktion ermittelte Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) von **5**, deren Vergleich sowie die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8}$ ) und die ermittelten Abweichungen ( $\sigma$ ).

| t (s)            | Methanol (25 °C) | Ethanol (25 °C) | Ethanol (39 °C) | Isopropanol (25 °C) | Isopropanol (43 °C) |
|------------------|------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------------|
| $t_{1/2} (k_1')$ | -                | 178             | 75              | -                   | 93                  |
| $\sigma (t)$     | -                | 24              | 2               | -                   | 3                   |
| $t_{1/2} (k_2')$ | -                | 513             | 2494            | 993                 | 521                 |
| $\sigma (t)$     | -                | 364             | 798             | 33                  | 32                  |
| $t_{0.8} (AGF)$  | 355              | 125             | 45              | 561                 | 49                  |
| $\sigma (t)$     | 1                | 1               | 1               | 23                  | 1                   |

Aufgrund der abweichenden mathematischen Betrachtung für die Alkoholsensorikexperimente von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  ist ein sinnvoller Vergleich mit den zuvor untersuchten Systemen  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  nicht möglich. Weder lassen sich sinnvoll die über  $k'$  ermittelten visuellen Sensorikschwellen oder Halbwertszeiten vergleichen, noch der absolute Lumineszenzverlust der einzelnen Messungen, da dieser stark durch den Verlust des Antenneneffekts geprägt ist. Die einzige Messung die für einen Vergleich herangezogen werden kann, ist die von Isopropanol bei 25 °C, da es für diese weder zu einer starken Veränderung der Feinstruktur noch zu einer Erweiterung der mathematischen Beschreibung kommt. Für dieses Experiment wurden sowohl die visuelle Sensorikschwelle ( $t_{0.8} = 561 \pm 23$  s) als auch die Halbwertszeit ( $t_{1/2} = 993 \pm 33$  s) unterschritten.

Im Vergleich zu  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  und  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zeigt sich  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  weniger stabil gegen Isopropanol bei 25 °C. Dies zeigt sich an

den Halbwertszeiten, die bezogen auf  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  um den Faktor 2.1 und bezogen auf  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  um den Faktor 1.2 kürzer ist. Somit stellt  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  von den drei untersuchten Systemen das empfindlichste gegenüber den getesteten Alkoholen dar.

In Folge der Veränderung der Koordinationssphäre der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen kommt es zum Teil zu Veränderungen der Lage und Intensität der Schwingungsbanden in den aufgenommenen IR-Spektren (Abb. 4.96), im Vergleich kam es für  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  zu keiner signifikanten Veränderung und für  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  zur teilweisen Degradation der IR-Spektren. Die durch die Wechselwirkung mit Methanol und Ethanol bzw. Isopropanol bei erhöhten Temperaturen neu entstandenen Spezies besitzen jeweils ein spezifisches IR-Pattern mit einem von der Bulksubstanz abweichenden *fingerprint*-Bereich, so kommt es für alle Messungen zum Verlust oder zur Verschiebung der Schwingungsbanden der Bulksubstanz im Bereich von  $700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich kommt es zur Ausbildung von charakteristischen OH-Schwingungsbanden im Bereich von  $3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ . Dass die Veränderung in den Spektren auf die Art des jeweiligen Analyten zurückzuführen ist, zeigt sich besonders gut für die beiden Messungen gegen Ethanol, bei der die Lagen der Schwingungsbanden nahezu übereinstimmen. Im Verlauf der Experimente bildet sich für beide Messungen dieselbe neue, sich vom Bulk unterscheidende, ethanolhaltige Spezies in unterschiedlich starken Ausprägungen, während die Messung gegen Isopropanol bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , bei der keine neue Spezies entsteht, ausschließlich Schwingungsbanden aufweist, welche der Bulksubstanz zuzuordnen sind. Die exakten Lagen der für die vermessenen Substanzen gefundenen Schwingungsbanden befinden sich im Anhang (A6)



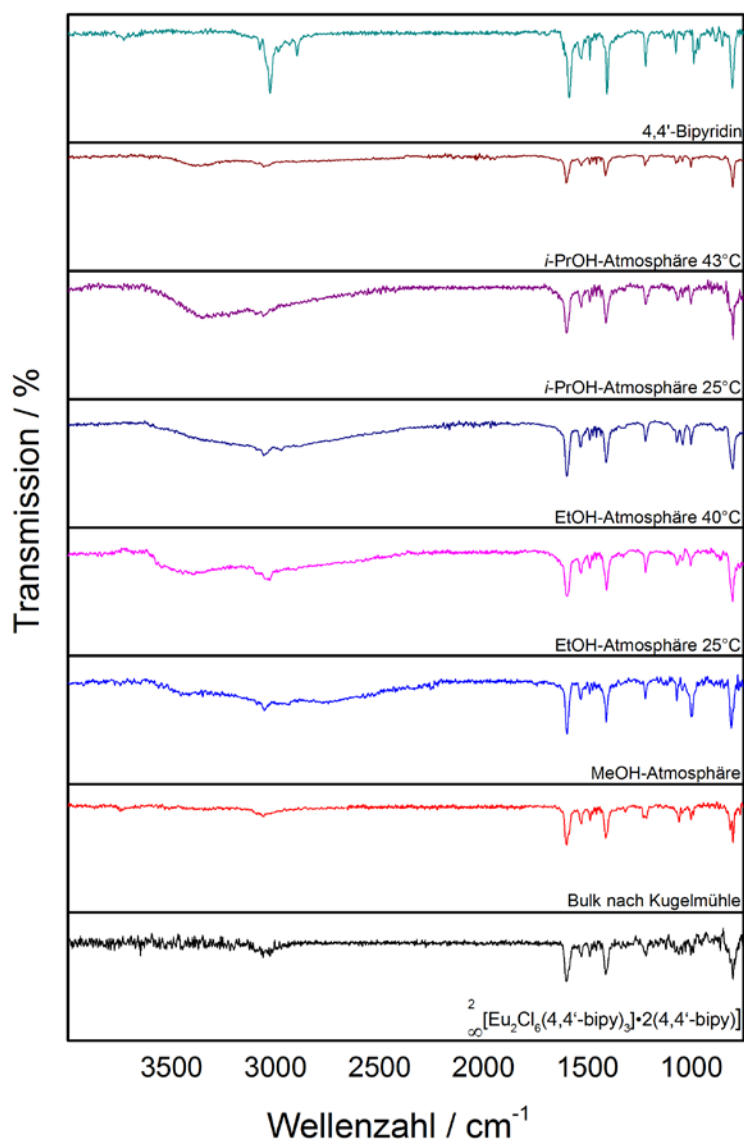


Abb. 4.96: IR-Spektren der Rückstände von **5** nach der Exposition mit verschiedenen Alkoholen sowie Imidazol im Vergleich zum Bulkmaterial.

Die Rückstände der Sensorikexperimente wurden mittels PXRD untersucht und miteinander verglichen (Abb. 4.97). Hierbei werden die aus den Emissionsspektren abgeleiteten Befunde untermauert. So zeigt sich für den Rückstand der Messungen gegen Methanol, dass sich eine neue, unbekannte Phase mit den folgenden Reflexlagen gebildet hat: 9.7, 10.4, 11.3, 12.2, 13.3, 13.6, 14.6, 15.3, 15.6, 16.4, 16.9, 17.9, 20.8, 21.9, 23.1, 25.2 und 26.2° in  $2\theta$ . Keiner der gefundenen Reflexe kann der Bulksubstanz oder 4,4'-Bipyridin zugeordnet werden. Die im Emissionsspektrum beobachtete sofortige Umwandlung der Koordinationssphäre der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen schlägt sich damit ebenfalls in dem aufgenommenen Diffraktogramm nieder, welches im Vergleich zu den Feuchtesensorikexperimenten ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist.

Eine vollständige Veränderung der Diffraktogramme der Bulksubstanz im Verlauf der Sensorikexperimente lässt sich ebenfalls unter dem Einfluss von Ethanol als Analyt feststellen. In keinem der beiden korrespondierenden Diffraktogramme lassen sich Reflexe finden, die sich eindeutig der Bulksubstanz zuordnen lassen. Während das Diffraktogramm der Messung bei Raumtemperatur ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist, in dem die Reflexe der neu gebildeten Ethanol-induzierten Phase gut zu erkennen sind (\*: 9.4, 9.8, 10.3, 10.8, 11.4, 13.2, 13.9, 14.7, 15.4, 16.3, 17.0, 17.9, 18.7, 19.6, 22.7, 25.4 und 26.9° in 2θ), leidet die Qualität des Diffraktogramms der Messung bei erhöhter Temperatur trotz Akkumulation der mehrfach durchgeführten Messungen stark unter einem geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Obwohl die kinetische Betrachtung des Experiments für eine schnelle und vollständige Reaktion spricht, lässt sich das aufgenommene Diffraktogramm nur bedingt zur Bestätigung dieses Prozesses heranziehen. Neben den scharfen Reflexen der neuen, unbekannt Phase (\*: 10.3, 14.1 und 14.7° in 2θ) können weitere Reflexe detektiert werden, die durch eine geringe Intensität oder eine enorme Verbreiterung schlecht interpretierbar sind (8.7, 11.7, 13.2, 14.3, 15.7, 16.1, 17.2, 17.4, 18.3, 19.6, 22.0 und 23.4° in 2θ).

Da es im Rahmen des Experiments mit Isopropanol bei 25 °C nicht zu einer sofortigen Veränderung der MOF-Struktur kommt, ist es möglich, im vom Rückstand aufgenommenen Diffraktogramm Reflexe der Bulksubstanz zu detektieren (\*: 7.9, 8.5, 9.9, 12.9, 13.4, 16.6, 17.3, 17.9, 19.7, 21.2, 22.6, 24.2 und 24.9° in 2θ). Zusätzlich können drei weitere, schwächere Reflexe gefunden werden (\*: 10.1, 14.2 und 14.6 in 2θ), die sich der unbekannt Phase zuordnen lassen, die bei der Reaktion der Bulksubstanz mit Isopropanol entsteht. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 43 °C bilden sich diese und weitere neue Reflexe stärker heraus, die Reflexe der Bulksubstanz verschwinden vollständig, wie es die Betrachtung der Emissionsspektren vermuten lässt (10.1, 11.7, 14.2, 14.6, 15.5, 18.3, 23.4, 26.0, 27.6, 29.6 und 31.9° in 2θ). Die Bildung neuer Phasen durch den Kontakt mit den Analyten konnte auch für  $\frac{2}{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  beobachtet werden.

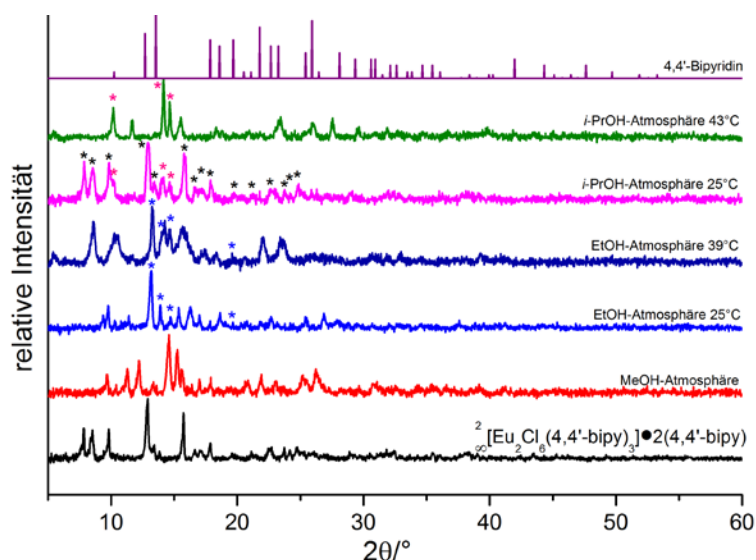


Abb. 4.97: Pulverdiffraktogramme der Rückstände von **5** nach der Exposition mit verschiedenen Alkoholen im Vergleich zum Bulkmaterial und 4,4'-Bipyridin als mögliches Abbauprodukt.

Anschließend wurden die Sensorikrückstände mittels Elementaranalyse untersucht und die Ergebnisse tabellarisch (Tab. 4.44) und graphisch (Abb. 4.98) aufgetragen. Für die Berechnung der in die Bulksubstanz eingebrachten Alkoholmoleküle wurde der prozentuale Anteil an Stickstoff herangezogen. Da sich der Kohlenstoffgehalt der jeweiligen Abbauprodukte additiv aus dem der Bulksubstanz und dem der ein- und angelagerten Alkoholmoleküle zusammensetzt, ist dieser als Startpunkt einer Berechnung nicht geeignet.

Tabelle 4.44: Veränderung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der zurückgewonnenen Sensorikproben sowie die über den veränderten Prozentwert für Stickstoff berechnete Menge an eingelagertem Alkohol.

| $2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ | C/%   | H/%  | N/%   | Äqu. Alkohol<br>berechnet über<br>N-Anteil |
|---|-------|------|-------|--|
| Bulk berechnet  | 46.28 | 3.11 | 10.79 | 0  |
| Bulk gemessen   | 46.86 | 3.59 | 9.95  | 0  |
| Methanol (25 °C)  | 41.87 | 3.84 | 10.32 | 2  |
| Ethanol (25 °C)   | 43.53 | 3.43 | 10.52 | 1  |
| Ethanol (39 °C)   | 44.45 | 3.72 | 9.73  | 3  |
| Isopropanol (25 °C)   | 44.32 | 2.79 | 10.93 | 0.3  |
| Isopropanol (43 °C)   | 44.03 | 3.45 | 9.48  | 3  |

Sowohl die tabellarische als auch die graphische Auftragung zeigen, dass sich die prozentuale Zusammensetzung der Elemente nur im geringen Maße ändert, dies steht den analytischen Ergebnissen von  $2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  gegenüber, für welches zwischen 3 - 14

Äquivalente Alkohol errechnet werden konnten, dies stellt erneut den unterschiedlich ablaufenden Sensorikprozess heraus. Die anhand der CHN-Messungen berechnete Menge aus koordiniertem oder eingelagertem Analyt pro Formeleinheit untermauern die bisherigen Beobachtungen. Kommt es während der Sensorikexperimente zu starken Veränderungen der Feinstruktur der Emission (Methanol, Ethanol und Isopropanol bei erhöhter Temperatur), können mittels CHN mindestens zwei Moleküle des Analyten pro Formeleinheit nachgewiesen werden, somit steht für jedes der zwei pro Formeleinheit vorhandenen Emissionszentren mindestens ein neuer Koordinationspartner zu Verfügung.

Die im Rahmen der kinetischen Betrachtungen fehlerhafteste Messung (Ethanol bei 25 °C) weicht ebenfalls bei den elementaranalytischen Untersuchungen ab. So kann nur ein Gastmolekül pro Formeleinheit nachgewiesen werden, was eine mögliche Begründung für die schwierige kinetische Einordnung darstellt, da durch die unvollständige Koordination ein Zwischenzustand erzeugt wird, der weder mit einer Exponentialfunktion noch mittels einer aus zwei exponentiellen Termen bestehenden Funktion adäquat beschrieben werden kann. Hierbei sind zwei Betrachtungsweisen möglich, zum einen kann für das gesamte MOF jeweils immer eines der beiden dimerisierten  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen von einem EtOH Molekül koordiniert werden, oder bei der Hälfte der gesamten Dimere sind beide  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen von jeweils einem EtOH Molekül koordiniert. Da es sich um die jeweiligen Grenzfälle handelt, ist anzunehmen, dass der reale Zustand sich anteilig aus beiden Koordinationsmöglichkeiten zusammensetzt.

Die geringste Menge an koordiniertem bzw. eingelagertem Analyt (0.3 Moleküle Isopropanol pro Formeleinheit MOF) ist die, welche gegen eine Isopropanol Atmosphäre bei 25 °C durchgeführt wurde. Dieses Experiment ist ebenso das Einzige, das sich kinetisch mit einer aus einem einzigen Term bestehenden exponentiellen Funktion beschreiben lässt. Daraus lässt sich schließen, dass es nicht zu einer Koordination des Analyten während des Sensorikprozesses kommt, weswegen dem Lumineszenzverlust nur ein einziger kinetisch beschreibbarer Prozess zugrunde liegt.

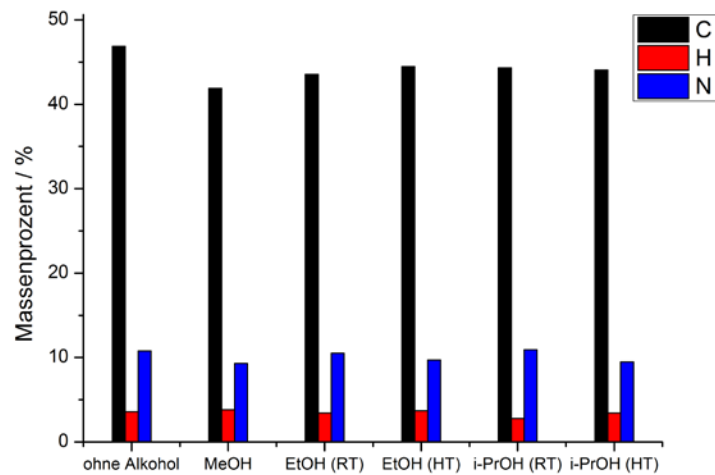


Abb. 4.98: Graphische Auftragung der prozentualen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff der Rückstände der Sensorikexperimente von **5** (HT = erhöhte Temperatur 39 °C für EtOH bzw. 43 °C für *i*-PrOH, RT = 25°C).

Die Kombination der analytischen Befunde der Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse zeigt, dass die Alkoholsensorik von **5** stark von dem jeweilig vorliegenden Analyten und der vorherrschenden Temperatur abhängig ist. Für jeden der genutzten Alkohole konnte die Bildung einer neuen, spezifischen, teilweise kristallinen Phase nachgewiesen werden, deren Ausprägung sich bei einer Erhöhung der Temperatur ändert. Somit ist es nach Abschluss des Sensorikprozesses möglich, zu eruieren, welcher Analyt für den Verlust der Lumineszenzeigenschaft des Sensors verantwortlich ist.

Zu Beginn der Messungen kommt es zu einer schnellen Koordination der jeweiligen Analyten an einen Teil der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen (beschrieben durch  $k_1'$ ), anschließend kommt es zu einem kontinuierlichen Verlust der Lumineszenzintensität (beschrieben durch  $k_2'$ ). Es ist nicht möglich, den Prozess durch Entfernen der jeweiligen Alkoholmoleküle zu revidieren.

## 4.9. Beladung von ZIFs mit lanthanidhaltigen Precursorn

Während die Lumineszenzeigenschaft, auf die sich die Feuchtesensorik mittels CPs und MOFs in den vorangegangenen Kapiteln fußt, eine intrinsische Materialeigenschaft ist, die durch die Degradation der MOF-Struktur verloren geht, behandelt die Imprägnierung von *Zeolitic imidazolate frameworks* (ZIFs) mit lanthanidhaltigen Precursorn die Einbringung der Lumineszenz als extrinsische Eigenschaft.

Die Materialklasse der ZIFs eignet sich besonders gut für diese Art von Imprägnierungsexperimenten, da viele ZIFs sowohl hydrolysestabil sind, als auch über Poren bzw. Kavitäten verfügen die groß genug sind, um befüllt zu werden. Diese Loslösung der Lumineszenzeigenschaft von der mehrdimensionalen Struktur des jeweiligen ZIFs ermöglicht die Darstellung von robusteren Sensoren, bei denen das Quenching der Lumineszenz einzig auf die Interaktion der Analyten mit der lumineszierenden Spezies zurückzuführen ist (z. B. reversible Koordination an die in den ZIF eingebrachten Lanthanidionen) und nicht auf eine Degradation der Struktur und den Wegfall möglicher Energietransferwege. Somit ist es ebenfalls möglich, durch Entfernung des jeweiligen Analyten die Lumineszenzeigenschaft wiederherzustellen und Sensor wieder zu verwenden.

Hierbei sollen die Kavitäten der jeweiligen Modellsysteme mit lumineszierenden Lanthanidspezies befüllt werden. Im Verlauf dieses Projekts wurde versucht, die Befüllung der Kavitäten mittels einer Austauschreaktion zu erreichen. Hierbei wurde der lanthanidhaltige Precursor ( $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) in Wasser gelöst und der gewählte ZIF in dieser Lösung für 168 h suspendiert. Anschließend wurde die Lösung abgezogen und das ZIF bei 80 °C unter vermindertem Druck getrocknet.

Hierfür müssen ZIFs nach mehreren Kriterien selektiert werden, zum einen muss, dass ZIF hydrolysestabil sein, zum anderen werden Kavitäten mit geeigneter Größe benötigt. Hierbei ist zu beachten, dass das zur Befüllung verfügbare Volumen durch die Öffnungen der Kavitäten bestimmt wird, die eine Engstelle bildet. Im ersten Schritt wurde daher die Größe der Kavitäten der ZIFs mit der Größe des Precursors verglichen (Tab. 4.45), wobei zu beachten ist, dass die Komplexe der hydratisierten Ionen kleinere Radien als das ungelöste Salz besitzen. Es wurde die größtmögliche sinnvolle Ausdehnung des Komplexes gewählt, da dieser nach Abzug des Lösungsmittels in den Kavitäten ausordnen soll. Eine genaue Beschreibung der genutzten Modellsysteme findet sich in Kapitel 2.1.2.

Tab. 4.45: Imprägnierungsexperimente definierende Parameter der genutzten Modellsysteme, sowie die Größe des  $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Komplexes.<sup>[228]</sup>

| ZIF                       | Molare Masse<br>(g/mol) | Porenöffnung<br>(pm) | Porendurchmesser<br>(pm) |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------------|
| Na-Rho-ZMOF (6)           | 542.14                  | 570                  | 1890                     |
| Zn(nmlm) <sub>2</sub> (7) | 319.59                  | 310                  | 931                      |

| Precursor  | Ø (pm) |
|--|--------|
| $[\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 495    |

Die genutzten Modellsysteme unterscheiden sich stark in der Möglichkeit, den Precursor aufzunehmen. So ist das Porenvolumen des genutzten Na-Rho-ZMOFs (6) mehr als doppelt so groß wie das von Zn(nmlm)<sub>2</sub> (7). Ebenso ist die relevante Engstelle, die ein Gast passieren muss, um in die Poren eingelagert zu werden, für Zn(nmlm)<sub>2</sub> statistisch nicht groß genug, um einen hohen Grad an Befüllung zu gewährleisten, während dies für Na-Rho-ZMOF kein Problem darstellt. Neben diesen topologischen Gründen, die für eine Befüllung der Kavitäten von Na-Rho-ZMOF sprechen, gibt es noch einen signifikanten weiteren Grund. Bei dem verwendeten Rho-ZOF handelt es sich um ein einfach negativ geladenes Netzwerk. Zum Ladungsausgleich wurden postsynthetisch Na<sup>+</sup>-Ionen in die Struktur eingelagert. Diese können im Verlauf der Befüllung gegen Tb<sup>3+</sup>-Ionen ausgetauscht werden und mittels elektronischer Wechselwirkungen in den Kavitäten gehalten werden.

Werden diese Erkenntnisse zugrunde gelegt, ist zu erwarten, dass es bei Behandlung der Proben zu signifikant unterschiedlichen Ergebnissen kommen muss. So ist für Na-Rho-ZMOF eine Befüllung der Kavitäten zu erwarten, während für Zn(nmlm)<sub>2</sub> einzig eine Beschichtung der Oberfläche des ZIFs zu erwarten ist, da sich die unterschiedliche Verortung des Precursors in den analytischen Befunden widerspiegeln muss, kann Zn(nmlm)<sub>2</sub> im weiteren Verlauf zur Kontrolle und besseren Einordnung der analytischen Ergebnisse genutzt werden.

Um den Einfluss der kommenden Imprägnierungsexperimente auf die Wirtsgitter zu untersuchen, wurden diese zuerst ohne Zugabe des Precursors 168 h in Wasser suspendiert, anschließend getrocknet und auf den Erhalt der dreidimensionalen Struktur mittel PXRD und IR-Spektroskopie hin untersucht (Abb. 4.99). Es zeigt sich, dass es weder in den Pulverdiffraktogrammen noch in den IR-Spektren zu Abweichungen von der eingesetzten Substanz kommt, woraus sich schließen lässt, dass die dreidimensionale Struktur der ZIFs nach einer Imprägnierung unverändert vorliegt.

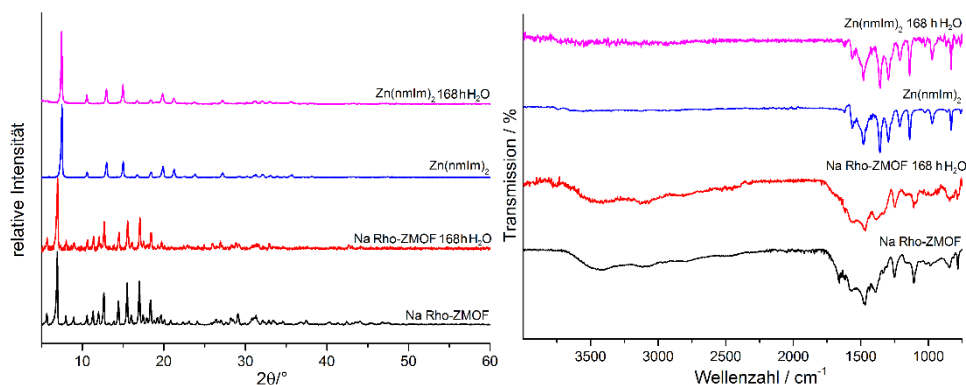


Abb. 4.99: Pulverdiffraktogramme (links) und IR-Spektren (rechts) von **6** und **7** pur und nach Suspension in Wasser über 168 h.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass beide ZIFs über die nötige Stabilität verfügen, wurden die Imprägnierungsexperimente durchgeführt. Hierfür wurde ein Verhältnis von eins zu zwei zwischen den Tb<sup>3+</sup>-Ionen und den die Struktur gebenden Metallzentren (In<sup>3+</sup> bzw. Zn<sup>2+</sup>) gewählt. Der geringe Überschuss an Precursor dient dazu, dass ein analytisch nachweisbarer Befüllungsgrad erreicht werden kann, ohne dass gleichzeitig eine massive Beschichtung der Oberfläche des ZIFs erfolgt, da diese die analytische Detektion einer Befüllung erschwert und in einem weiteren Schritt heruntergewaschen werden müsste.

Im Rahmen der Experimente zeigte sich, dass Terbiumnitrat nicht nur zur Bildung von Mischhydraten neigt, sondern auch hygroskopische Eigenschaften aufweist, weswegen die genaue Zusammensetzung des eingesetzten Precursor mittels Elementaranalyse aufgeklärt wurde. Hierbei wurde der Wasseranteil wie schon bei den Feuchtesensorikexperimenten über die Veränderung des prozentualen Stickstoffgehalts bestimmt, wobei eine Zusammensetzung von Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8.4 H<sub>2</sub>O (497.69 g/mol) ermittelt werden konnte.

Die ZIFs wurden jeweils in einer Lösung aus dem Precursor und 1.5 ml Wasser für 168 h suspendiert. Anschließend wurde die Lösung mittels einer Fritte abgezogen und der Überstand mit 0.5 ml Wasser gewaschen, um Anhaftungen zu entfernen. Durch das abrupte



Entfernen des Lösungsmittels werden die Ionen zur Ausordnung in den Poren oder zur Kristallisation auf der Oberfläche gezwungen. Dieser Effekt wird durch die anschließende Trocknung bei vermindertem Druck verstärkt. Sämtliche für die durchgeführten Experimente wichtigen Parameter sind in Tabelle 4.46 zusammengefasst. Im Weiteren werden die mit Terbiumnitrat behandelten ZIFs als Tb@ZIF bezeichnet, um eine einheitliche Schreibweise zu nutzen, die mit der Schreibweise der ZIFs kohärent ist, wurde auf die Angabe der Ladung der Terbiumionen verzichtet. Bei der vorliegenden ionischen Spezies handelt es sich in allen Fällen um Tb<sup>3+</sup>.

Tab. 4.46: Parameter der Imprägnierung von **6** und **7** mit Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*8.4H<sub>2</sub>O.

| ZIF                   | Precursor  | Menge ZIF (mg/mmol) | Menge Precursor (mg/mmol) | Verhältnis In <sup>3+</sup> /Zn <sup>2+</sup> : Tb <sup>3+</sup> | Lösungsmittel             | Zeit (h) |
|-----------------------|--|---------------------|---------------------------|--|---------------------------|----------|
| Na-Rho-ZMOF           | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *8.4H <sub>2</sub> O | 75 / 0.14           | 139 / 0.28                | 1:2  | H <sub>2</sub> O / 1.5 ml | 168      |
| Zn(nmIm) <sub>2</sub> | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *8.4H <sub>2</sub> O | 75 / 0.23           | 228 / 0.46                | 1:2  | H <sub>2</sub> O / 1.5 ml | 168      |

Keine der im Anschluss durchgeführten analytischen Methoden kann für sich alleine den Beweis für eine Befüllung von Kavitäten liefern. Durch die Kombination verschiedener analytischer Methoden ist es jedoch möglich, eine Aussage über die Befüllung bzw. Beschichtung zu treffen. Im Folgenden wurden die Proben einem analytischen Kanon aus PXRD, IR, CHN, REM, EDX, DTA/TG und Photolumineszenz Untersuchungen unterworfen.

Basierend auf der Funktionsweise der pulverdiffraktometrischen Untersuchungen sollte es nicht möglich sein, in den Poren vorhandenes Terbiumnitrat nachzuweisen. Die Poren sind nicht groß genug, dass es zu der Ausbildung der benötigten Fernordnung kommen kann. Dies ist nur möglich, wenn sich der Großteil des Terbiumnitrats auf der Oberfläche des ZIFs abscheidet. Jedoch ist das Fehlen von Reflexen, bei gleichzeitiger Implementierung der Lumineszenzeigenschaft, nur ein Indiz für eine Füllung der Kavitäten, da auch die Erfassungsgrenze der Methodik nicht unterschritten werden kann bzw. amorphe Phasen, die sich beim schnellen Entfernen des Lösungsmittels vermehrt bilden, nicht detektiert werden können.

Der Vergleich der Diffraktogramme der reinen ZIF-Spezies mit den Diffraktogrammen des Precursors und der befüllten ZIF-Spezies zeigt, dass sich keine Reflexe finden lassen, die sich dem eingesetzten Terbiumnitrat zuordnen lassen (Abb. 4.100), weswegen die Abscheidung

einer erfassbaren Menge dieser kristallinen Phase auf der Oberfläche der jeweiligen ZIFs ausgeschlossen werden kann.

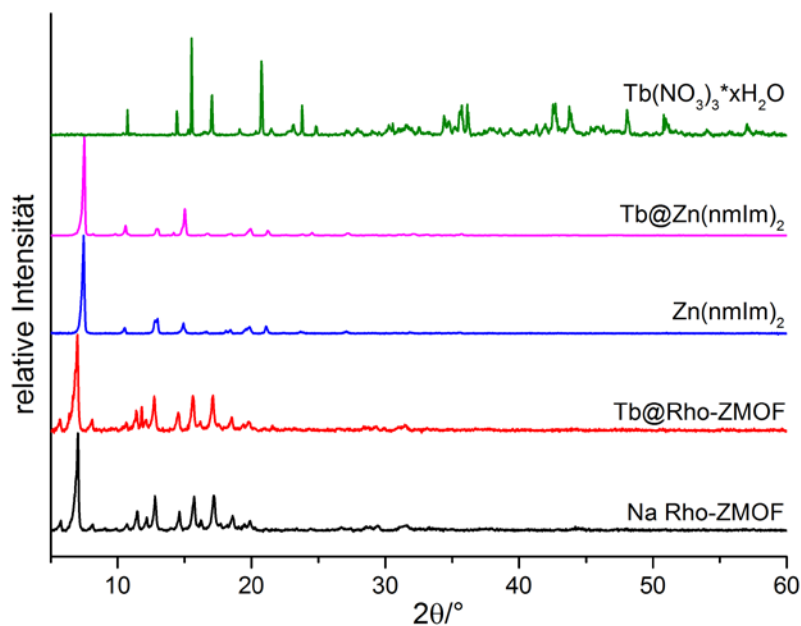


Abb. 4.100: Pulverdiffraktogramme von Tb@Rho-ZMOF und Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen und dem eingesetzten Terbiumnitrat.

Eine weitere Möglichkeit zur qualitativen Feststellung einer möglichen Befüllung ist der Vergleich der IR-Spektren der reinen ZIFs mit den prozessierten Systemen Tb@Rho-ZMOF und Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> (Abb. 4.101). Es zeigt sich, dass es zwischen den IR-Spektren von Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> und Zn(nmlm)<sub>2</sub> kaum Unterschiede zu erkennen gibt. Einzig eine zusätzliche Schwingungsbande bei 1211 cm<sup>-1</sup> kann detektiert werden. Jedoch lassen sich keine Banden dem Nitrat-Anion zuordnen. Der Vergleich der Spektren von Rho-ZMOF und Tb@Rho-ZMOF hingegen zeigt, dass sich das IR-Spektrum der beladenen Spezies additiv aus dem von Nitrat und dem des reinen ZIFs zusammensetzt. Hierbei lassen sich die Schwingungsbanden bei 1033, 1307 und 1479 cm<sup>-1</sup> dezidiert in der Probe vorhandenem Nitrat zuordnen. Durch den Überlapp der Schwingungsbanden im *fingerprint*-Bereich kommt es zur Bildung einer breiten Bande im Bereich von 1230 bis 1680 cm<sup>-1</sup>. Diese stellt den Überlapp der im Nitrat dominanten NO<sub>2</sub>-Schwingungsbanden mit denen des ZIFs da. Die Ergebnisse, die mittels IR-Spektroskopie gewonnen wurden, untermauern die These, dass es für Na-Rho-ZMOF zu einer Befüllung gekommen ist, bei Zn(nmlm)<sub>2</sub> jedoch nicht.

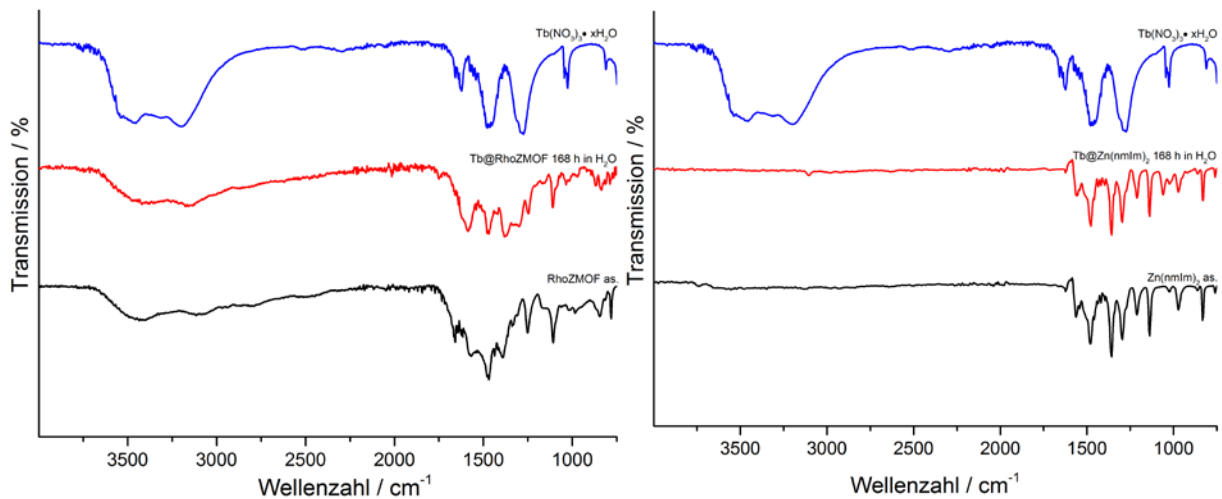


Abb. 4.101: IR-Spektren von Tb@Rho-ZMOF (links) und Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> (rechts) im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen und dem eingesetzten Terbiumnitrat.

Einen im wahrsten Sinne des Wortes guten Einblick in eine mögliche Befüllung der Kavitäten bietet der Vergleich der REM- und EDX-Aufnahmen der Modellsysteme. Hierbei kann nicht nur geprüft werden, ob es zu einer Beschichtung der Oberfläche kommt oder nicht, Mithilfe von EDX-Untersuchungen ist es ebenfalls möglich, die Elementverteilung innerhalb der gemessenen Probe zu visualisieren, wodurch gezielt Aussagen über die homogene oder heterogene Verteilung der Precursor getroffen werden können. Wobei anzumerken ist, dass es im Rahmen der REM- und EDX-Messungen nicht möglich ist, die genaue Eindringtiefe des Elektronenstrahls zu ermitteln, da diese sich von Material zu Material unterscheiden kann, somit spiegeln die jeweiligen Aufnahmen nur einen Teil der Zusammensetzung der gemessenen Proben wieder. Da eine Befüllung der Poren jedoch von außen nach innen stattfindet (Poren in der Nähe der Oberfläche werden zuerst befüllt), ist eine Erfassung des realen Befüllungsgrades der ZIFs via REM- und EDX-Messungen möglich. Sowohl Na-Rho-ZMOF (Abb. 4.102) als auch Zn(nmlm)<sub>2</sub> (Abb. 4.105) zeichnen sich durch eine hohe Kristallinität aus, die sich in der Morphologie der REM-Aufnahmen widerspiegelt.

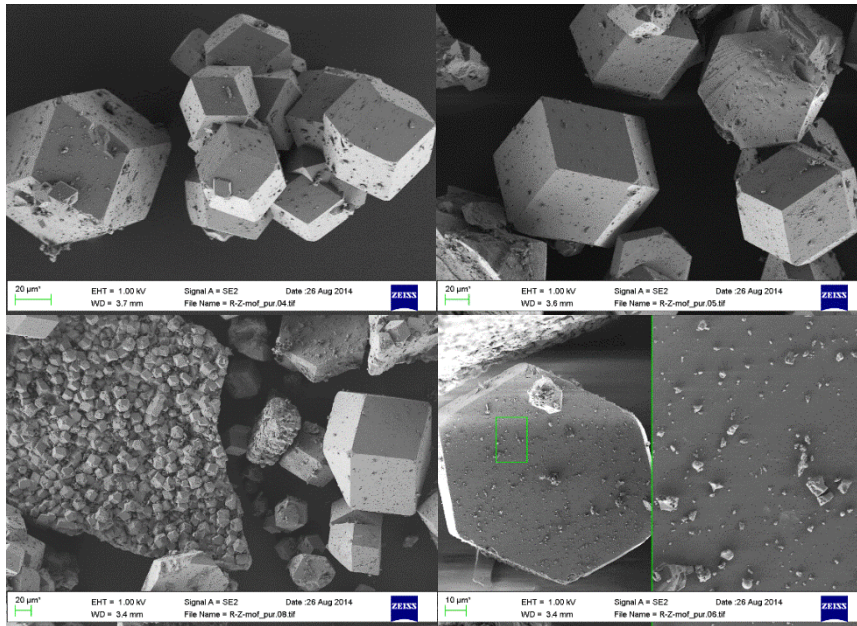


Abb. 4.102: REM-Aufnahmen von **6**.

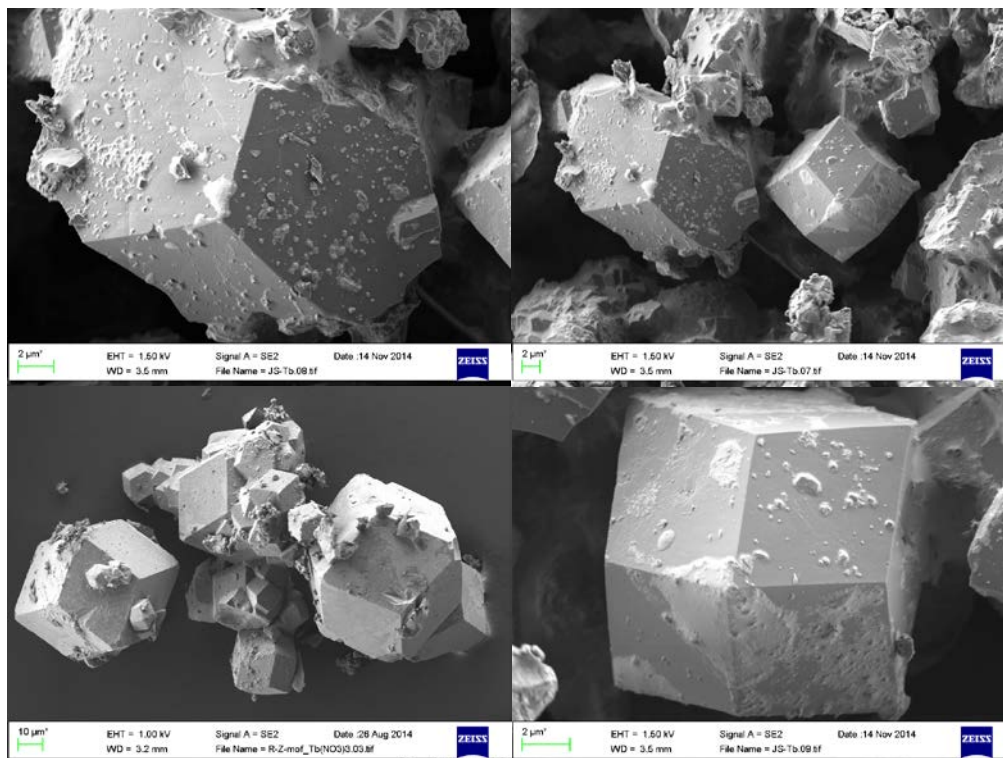


Abb. 4.103: REM-Aufnahmen von Tb@Rho-ZMOF.

Die REM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass der Großteil von Na-Rho-ZMOF aus quaderförmigen Kristalliten besteht, die nur minimale Anhaftungen kleiner Kristalle auf den Oberflächen aufweisen. Diese großen Kristallite bleiben auch nach der Imprägnierung mit Terbiumnitrat erhalten (Abb. 4.103), wobei nun deutlich mehr Anlagerungen auf den Oberflächen zu erkennen sind. Diese sind im Vergleich zu dem reinen Na-Rho-ZMOF weniger

kristallin und heterogen verteilt. Bei diesen handelt es sich um Terbiumnitrat, was durch die orts aufgelösten EDX-Messungen bestätigt werden kann (Abb. 4.104). Neben der erwarteten homogenen Verteilung der im reinen ZIF vorkommenden Elemente (C, N, O und In) kann für Tb@Rho-ZMOF eine nahezu homogene Verteilung von Terbiurmionen detektiert werden, was im ersten Moment den Ergebnissen der REM-Aufnahmen widerspricht. Jedoch ist darauf hinzuweisen, dass es sich zum einen bei der Rasterelektronenmikroskopie um eine Oberflächenanalytik handelt, mit der es nur schwerlich möglich ist, eine tiefe Befüllung der Poren zu beurteilen. Zum anderen wurde für die beiden analytischen Methoden ein anderer Maßstab genutzt, um spezifische Eigenschaften der Proben zu betonen. So liegt der Fokus der REM-Aufnahmen auf einer Visualisierung möglicher Anhaftungen, wofür ein kleiner Maßstab von Nutzen ist, während für eine sinnvolle Beurteilung der Elementverteilung ein möglichst großer Ausschnitt der Probe untersucht werden sollte, um Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Die durch die REM/EDX Messungen gewonnenen Informationen fügen sich nahtlos in die bisher gewonnenen Ergebnisse ein, die für Tb@Rho-ZMOF eine Befüllung der Kavitäten bei gleichzeitiger minimaler Beschichtung der Oberfläche vermuten lassen.

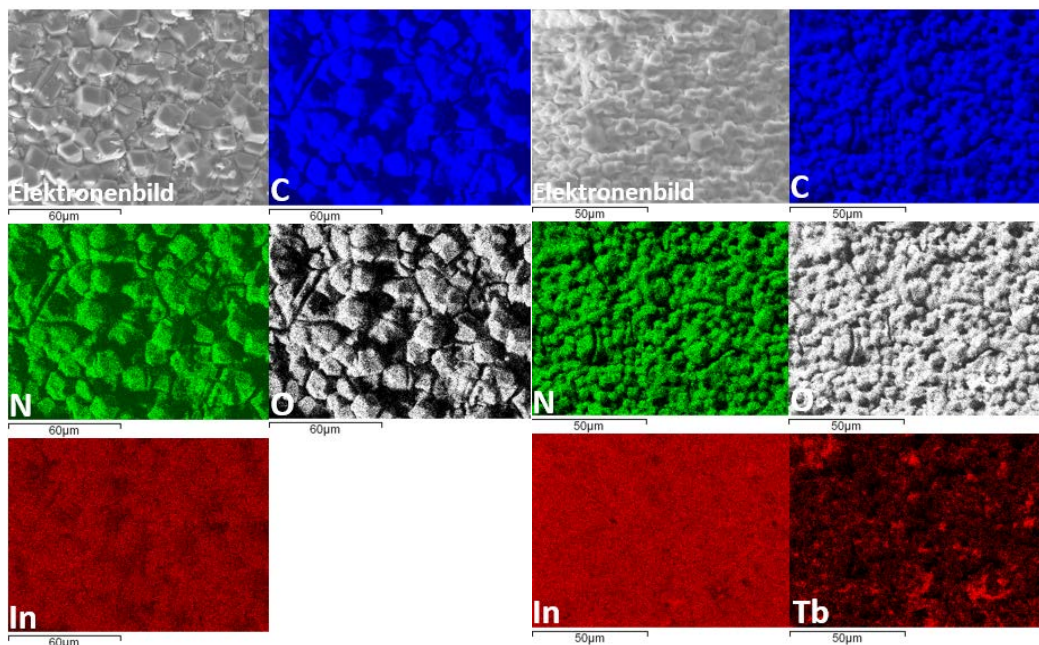


Abb. 4.104: Mittels EDX ermittelte Elementverteilung von **6** (links) und Tb@Rho-ZMOF (rechts).

Trotz der zu Na-Rho-ZMOF unterschiedlichen Topologie sind mittels REM auch für Zn(nmIm)<sub>2</sub> quaderförmige Kristallite zu erkennen. Diese sind jedoch weit weniger dominant. Der Großteil



der Probe besteht aus kleineren, weniger stark definierten Kristalliten die vermehrt über Anhaftungen kleiner Fragmente verfügen.

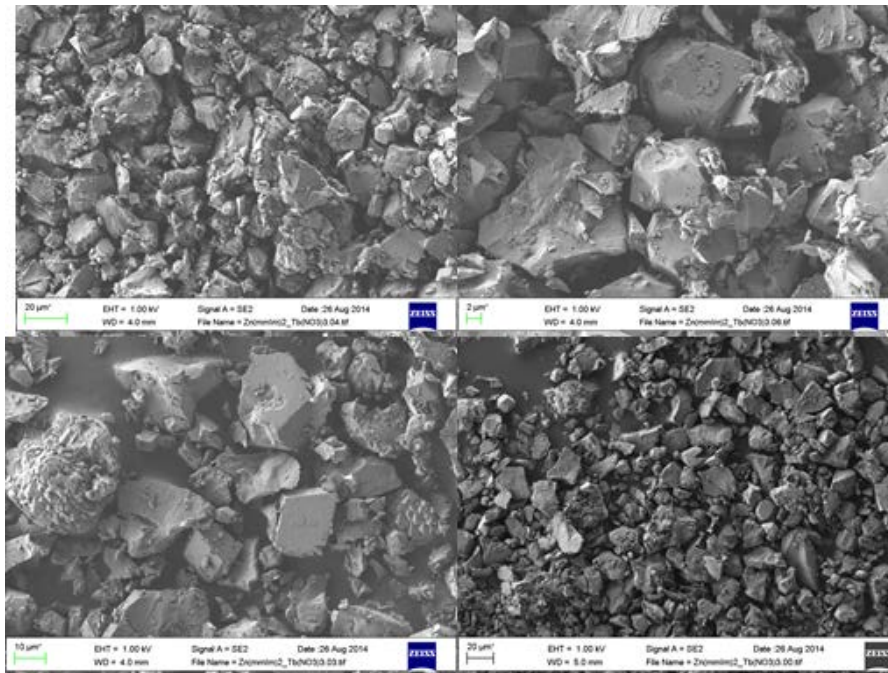


Abb. 4.105: REM-Aufnahmen von **7**.

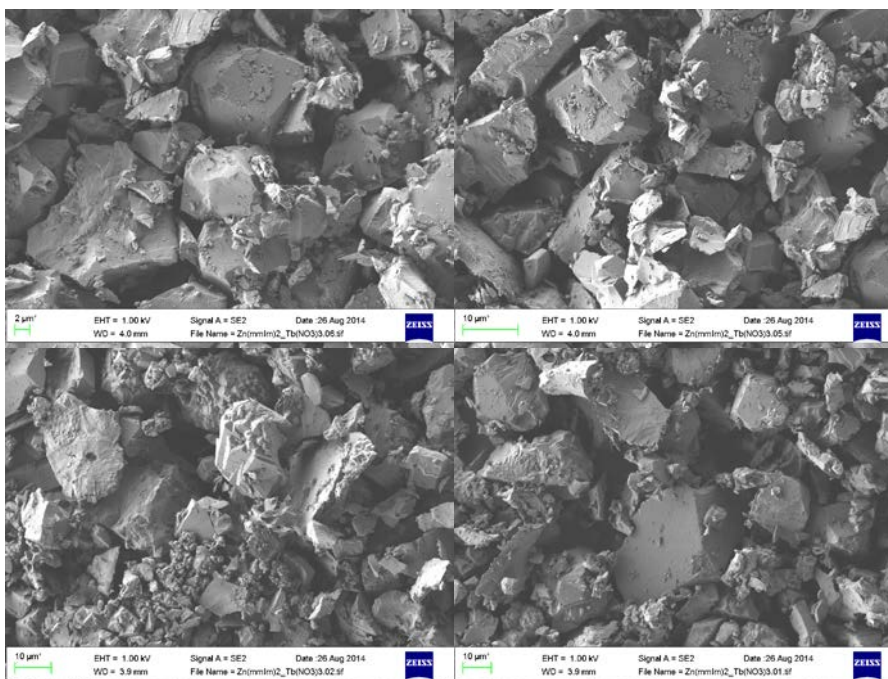


Abb. 4.106: REM-Aufnahmen von Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub>.

Im Verlauf der Imprägnierung verändert sich dieses Bild wenig. So bleiben sowohl die „scharfkantigen Bruchkanten“ der Kristallite als auch die Anhaftungen an diesen bestehen. Wobei es visuell nicht möglich ist, die Anhaftungen kleinere Mengen von **7** von denen von

Terbiumnitrat zu unterscheiden, wodurch mittels REM nicht abschließend geklärt werden kann, ob es sich um eine Beschichtung mit Terbiumnitrat handelt. Um die Natur der Anhaftungen genau zu erfassen, wurden diese punktuell genauer untersucht (Abb. 4.107 und Tab. 4.47). Hierbei wurden gezielt vier Punkte der Probe gewählt, die sich visuell unterscheiden lassen. Der Diskriminator bezüglich der Auswahl war die augenscheinliche Kristallinität. So zeichnen sich die Punkte 1 und 2 jeweils durch eine kristalline Morphologie aus, während die Punkte 3 und 4 in einem eher amorphen Bereich der Probe liegen.

Tabelle 4.47: Prozentuales Verhältnis von Zink und Terbium der vier gewählten Stichproben.

| Punkt | Zn (%) | Tb (%) |
|-------|--------|--------|
| 1     | 91.87  | 8.13   |
| 2     | 96.49  | 3.51   |
| 3     | 53.42  | 46.58  |
| 4     | 46.58  | 26.40  |

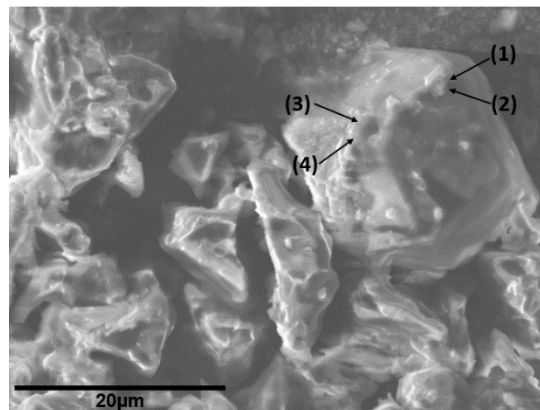


Abb. 4.107 Lage der vier Stichproben auf der Oberfläche von Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub>.

Die Zusammensetzung der gewählten Stichproben zeigt, dass die aus dem kristallin wirkenden Bereich genommenen Proben kaum Terbium enthalten, während die aus dem amorphen Teil der Probe um ein Vielfaches mehr Terbium enthalten (circa 50 % für Punkt 3). Dies spricht dafür, dass es im Verlauf der Imprägnierung zu einer minimalen, heterogenen Beschichtung der Oberfläche des ZIFs kommt. Diese bleibt auch nach dem Waschen der Probe teilweise erhalten. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil des eingesetzten Precursors bei der Entfernung des Lösungsmittels ebenfalls entfernt wird und nur geringe Reste auf der Oberfläche des ZIFs verbleiben.

Zum Abschluss der Oberflächenuntersuchung wurde für  $\text{Tb@Zn(nmlm)}_2$  ein orts aufgelöstes EDX-Mapping durchgeführt (Abb. 4.108). Im Gegensatz zu  $\text{Tb@Rho-ZMOF}$  ergibt sich bei  $\text{Tb@Zn(nmlm)}_2$  ein weniger homogenes Bild in Bezug auf die Verteilung der Terbiumionen. So kommt es auf den Flächen der Kristallite kaum zu Abscheidungen von Terbiumnitrat, während dieses sich an den Kanten vermehrt abscheidet, dies ist besonders gut für die EDX-Aufnahme für Terbium zuerkennen. Hierbei spiegeln die Bereiche, in denen mehr Terbium zu detektieren ist, die scharfen Kanten der Kristallite von **7** wieder, die in dem korrespondierenden Elektronenbild zu finden sind (Abb. 4.107). Dies harmoniert gut mit den Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie und den ermittelten Elementverteilungen für Zink und Terbium.

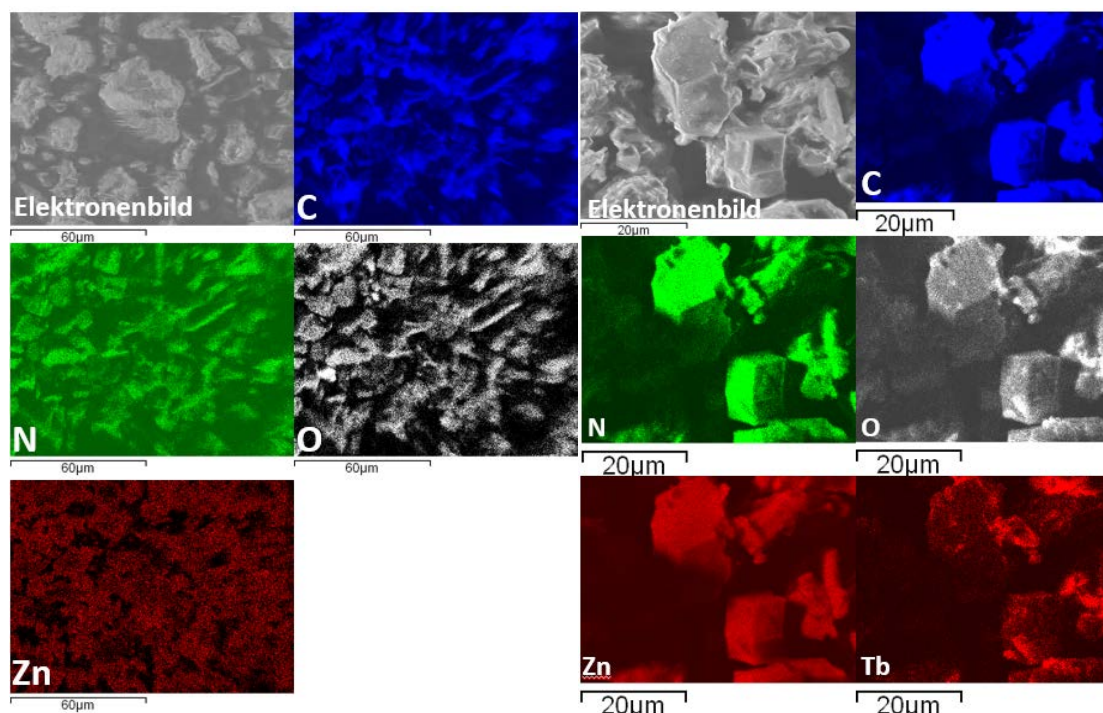


Abb. 4.108: Mittels EDX ermittelte Elementverteilung von **7** (links) und  $\text{Tb@Zn(nmlm)}_2$  (rechts).

Die bisher genutzten analytischen Methoden können nur eine qualitative Aussage über den Befüllungs- oder Beschichtungsgrad treffen. Eine absolute Aussage über die Menge des eingebrachten Precursors ist somit nicht möglich. Im Gegensatz zur Feuchtesensorik ist es für die Imprägnierungsexperimente nicht möglich, die Menge an eingebrachten Spezies mittels Elementaranalyse abzuschätzen, da sich das Verhältnis von eingebrachtem Terbiumnitrat zu anhaftendem Wasser nicht ermitteln lässt. Einzig die relative Veränderung der Verhältnisse kann betrachtet werden. Hierbei zeigt sich, dass es bei beiden ZIFs zu einer Absenkung der prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff kommt. Diese betragen für  $\text{Tb@Rho-ZMOF}$  im Vergleich zu  $\text{Na-Rho-ZMOF}$  ca. 34 % für Kohlenstoff, ca. 53 % für Wasser-



stoff und ca. 21 % für Stickstoff. Die Absenkung der prozentualen Anteile ist für Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> im Vergleich zu Zn(nmlm)<sub>2</sub> weniger hoch (ca. 2.6 % für Kohlenstoff und ca. 12.2 % für Stickstoff), was für die Anwesenheit einer geringeren Menge von Terbiumnitrat im Vergleich mit Na-Rho-ZMOF spricht (Tab. 4.48).

Tab. 4.48: Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen der zur Befüllung genutzten Modellsysteme und der imprägnierten Systeme.

| ZIF                               | C/%   | H/%  | N/%   |
|-----------------------------------|-------|------|-------|
| Na-Rho-ZMOF (berechnet)           | 30.49 | 4.02 | 14.11 |
| Na-Rho-ZMOF (gemessen)            | 30.97 | 4.29 | 14.01 |
| Zn(nmlm) <sub>2</sub> (berechnet) | 30.07 | 3.15 | 26.30 |
| Zn(nmlm) <sub>2</sub> (gemessen)  | 30.25 | 2.54 | 26.40 |
| Tb@Rho-ZMOF                       | 19.86 | 2.03 | 11.09 |
| Tb@Zn(nmlm) <sub>2</sub>          | 29.45 | 3.69 | 23.19 |

Zusätzlich zu den elementaranalytischen Untersuchungen wurden sowohl für die reinen ZIFs und den Precursor als auch für Tb@Rho-ZMOF und Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> simultane differenzthermoanalytische und thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt (Abb. 109). Der Fokus bei dieser Analytikmethode liegt auf einer möglichen Abweichung des Verhaltens vom Tb@Rho-ZMOF bzw. Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> im Vergleich zu den beiden Ausgangskomponenten.

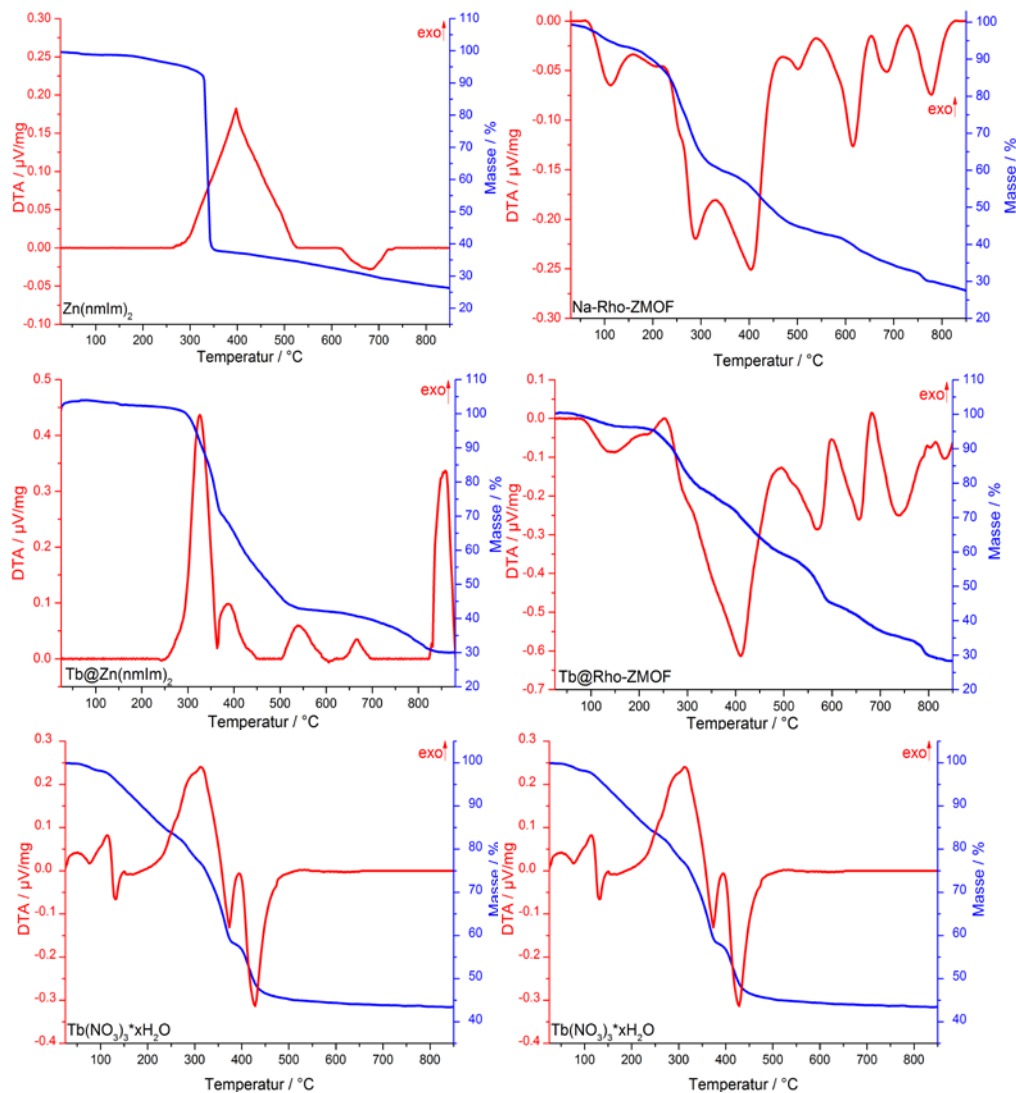


Abb. 4.109: Simultane DTA/TG Messungen von **7** Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> und Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (links) sowie **6**, Tb@Rho-ZMOF und Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (rechts).

Für den genutzten Terbiumnitrat-Precursor kann im Bereich von 55 °C - 135 °C eine Reihe überlappender endothermer und exothermer Prozesse detektiert werden. Diese gehen mit einem Massenverlust einher und setzen sich aus dem Entweichen von Methanol, welches für die Umkristallisation genutzt wurde (Sdp: 65 °C), dem Schmelzen des Terbiumnitrats (Smp: 93 °C) und dem Entweichen von Kristallwasser (Sdp: 100 °C) zusammen. Im Bereich von 150 °C - 450 °C kommt es zu dem mehrstufigen Zersetzungsprozess des Nitrat-Anions (exothermer Prozess im Bereich 185 °C - 360 °C) und zur Bildung verschiedener Verbrennungsrückstände (endotherme Prozesse im Bereich 365 °C - 450 °C).

Die gekoppelte DTA/TG Messung für Zn(nmlm)<sub>2</sub> weist ein starkes exothermes Signal im Bereich von 269 °C - 527 °C auf (Maximum bei 397 °C), welches an einen Massenverlust von 55 % gekoppelt ist. Hierbei findet die exotherme Zersetzung des ZIFs statt, wobei der Linker in

elementaren Stickstoff, verschiedene Stickoxide sowie kurzketten Kohlenwasserstoffe zerfallen kann, während die Metallionen zurückbleiben. Die Masse des Rückstandes beläuft sich auf nur circa 25 % der Ausgangsmasse, was für die Bildung einer  $Zn^{2+}$ -haltigen Spezies mit einem geringen Anteil an Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff spricht. Bei einem Bereich von 617 °C - 717°C kommt es zu einer Phasenumwandlung, die mit einem endothermen Signal einhergeht.

Wird nun die gekoppelte DTA/TG Messung von  $Tb@Zn(nmIm)_2$  mit denen der jeweiligen einzelnen Komponenten verglichen, zeigt sich, dass sich diese nicht nur additiv aus den Zersetzungsprozessen der beiden Komponenten zusammensetzt. Im Bereich von 60 - 150 °C kann weder ein Signal für entweichendes Methanol (welches zur Umkristallisation des Terbiumnitrats verwendet wurde), noch ein Signal für entweichendes Wasser (Bestandteil des eingesetzten Hydrats) detektiert werden. Im Bereich von 250 °C - 450 °C kommt es zur Zersetzung des ZIFs und des Terbiumnitrats. Da sich die ablaufenden Prozesse teilweise energetisch diametral gegenüberstehen, kommt es zur Detektion von zwei exothermen Signalen, die durch das Überlappen der verschiedenen Prozesse entstehen. So kann von 250 °C - 363 °C (Maximum bei 326 °C) ein stark exothermes Signal detektiert werden, dass mit circa 38 % Massenverlust einhergeht. In diesem Bereich kommt es sowohl bei  $Zn(nmIm)_2$  als auch bei Terbiumnitrat zu einem exothermen Zersetzungsprozess. Darauf folgt ein schwächeres exothermes Signal 365 °C - 450 °C (Maximum bei 385 °C, Masseverlust circa 20 %), welches durch die Überlappung des weiterhin exotherm verlaufenden Zerfalls des ZIFs und der endotherm ablaufenden Bildung von Verbrennungsrückständen basiert, die für reines Terbiumnitrat beobachtet werden konnten.

Während für Terbiumnitrat keine weiteren Signale mehr detektiert werden konnten und es bei  $Zn(nmIm)_2$  nur noch zu einer endothermen Phasenumwandlung kam, können für  $Tb@Zn(nmIm)_2$  noch drei weitere exotherme Signale bei höheren Temperaturen detektiert werden. Diese liegen im Bereich von 506 °C - 600 °C (Maximum bei 538 °C, Masseverlust circa 10 %), 641 °C - 695 °C (Maximum bei 666 °C, Masseverlust circa 9 %) und 823 °C - 880 °C (Maximum bei 858 °C, Masseverlust circa 2 %). Diese Prozesse lassen sich mit der Bildung bzw. dem Zerfall verschiedener Verbrennungsrückstände erklären. Am Ende der Messung bleiben für  $Tb@Zn(nmIm)_2$  circa 30 % der Masse zurück, während für  $Zn(nmIm)_2$  circa 25 % der Masse zurückblieben.

Für Na-Rho-ZMOF lassen sich über den gesamten Temperaturbereich acht endotherme Signale detektieren. Während sich die beiden Signale im Bereich von 60 °C - 158 °C (Maximum bei 113 °C, Masseverlust ca. 8 %) und 158 °C - 223 °C (Maximum bei 203 °C, Masseverlust ca. 7 %) jeweils aus den Kavitäten entweichendem Ethanol zuordnen lassen, was gut zu den circa 17 % der Masse passt, die beiden Moleküle Ethanol von der Probe ausmachen, gestaltet sich die weitere Zuordnung der Signale als schwierig. Im Bereich von 223 °C - 468 °C kommt es zur Detektion eines starken endothermen Signals mit zwei Maxima bei 228 °C und 403 °C und einem starken Massenverlust von 39 %, was dem Verlust von ungefähr einem der organischen Linker entspricht. Diese Signale lassen sich der Zersetzung des ZIFs zuordnen. Die darauf folgenden endothermen Signale im Bereich von 470 °C - 538 °C (Maximum bei 501 °C, Massenverlust ca. 4 %), 540 °C - 653 °C (Maximum bei 615 °C, Massenverlust ca. 6 %), 653 °C - 728 °C (Maximum bei 685 °C, Massenverlust ca. 3 %), 729 °C - 828 °C (Maximum bei 778 °C, Massenverlust ca. 5 %) lassen sich wie bei Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> mit der Bildung bzw. dem Zerfall verschiedener Verbrennungsrückstände erklären. Am Ende der Messungen bleiben ca. 28 % der Masse erhalten, was für die Bildung einer Na<sup>+</sup>/In<sup>3+</sup>-haltigen Spezies mit einem geringen Anteil an Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff spricht.

Auch für Tb@RhoZMOF setzt sich die DTA/TG Messung teilweise additiv aus denen der Komponenten zusammen. Wobei das erste der acht endothermen Signale mit einem Massenverlust von 4 % im Bereich von 60 °C - 192 °C dem Entweichen von EtOH bzw. Wasser aus den Kavitäten zugeordnet werden kann (Maximum bei 142 °C). Bei dem zweiten endothermen Signal im Bereich von 193 °C - 249 °C (Maximum bei 218 °C) kommt es zu keinem Massenverlust. Dies deutet darauf hin, dass hier das Schmelzen des Terbiumnitrats beobachtet werden kann, ein Prozess, der bei Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> nicht zu finden ist und somit bestätigt, dass es für Tb@RhoZMOF vermehrt zur Einlagerung von Terbiumnitrat in den Kavitäten gekommen ist. Anschließend kommt es zur Zersetzung des Nitrats und des ZIFs im Bereich von 252 °C - 492 °C (Maximum bei 410 °C, Massenverlust 33 %). Da diese beiden Prozesse sich energetisch diametral gegenüber stehen, kommt es zur Überlappung der Signale. Hierbei wird der exotherme Zerfall der Nitratanionen von dem endothermen Zerfall des ZIFs überkompensiert, wodurch es nicht zur Detektion eines exothermen Signals kommt, jedoch verschwindet eines der beiden endothermen Signale welches bei der Messung von Na-RhoZMOF detektiert werden kann. Auf die Zersetzung des ZIFs folgen fünf weitere, teilweise ineinander übergehende endotherme Signale im Bereich von 496 °C - 597 °C (Maximum bei

568 °C, Massenverlust ca. 6 %), 599 °C - 681°C (Maximum bei 656 °C, Massenverlust ca. 6 %), 682 °C - 795°C (Maximum bei 738 °C, Massenverlust ca. 9 %), 798 °C - 815°C (Maximum bei 804 °C, Massenverlust ca. 1 %) sowie 816 °C - 850°C (Maximum bei 832 °C, Massenverlust ca. 1 %). Diese Signale lassen sich auch in der DTA/TG Messung von Na-RhoZMOF detektieren, jedoch sind sie dort zu geringeren Temperaturen verschoben. Da sich die Signale mit der Bildung bzw. dem Zerfall verschiedener Verbrennungsrückstände erklären lassen und sich zusätzlich Terbiumionen in der Probe befinden, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich die Änderung auf der Temperaturskala auf die Anwesenheit der Terbiumionen zurückführen lässt.

Somit zeigt sich, dass es für Tb@RhoZMOF möglich war, die Anwesenheit von größeren Mengen Terbiumnitrat mittels DTA/TG nachzuweisen, da neben der detektierbaren Zersetzung auch das Schmelzen der Nitrate in den Kavitäten detektiert werden konnte. Für Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> konnte einzig die Zersetzung geringerer Mengen Terbiumnitrats beobachtet werden.

Im letzten Schritt wurden die Lumineszenzeigenschaften von Na-Rho-ZMOF und Zn(nmlm)<sub>2</sub> untersucht und mit Tb@Rho-ZMOF und Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> verglichen, sowie fotografisch festgehalten (Abb. 110). Hierbei zeigt sich, dass Na-Rho-ZMOF selbst über eine durch den Linker gespeiste Lumineszenzeigenschaft verfügt. Hierbei kommt es bei einer Anregung mit UV-Licht im Bereich von 254 - 365 nm zu einer schwachen bläulichen Lumineszenz. Zn(nmlm)<sub>2</sub> zeigt hingegen über den gesamten Bereich keine nennenswerte Lumineszenz, einzig eine schwach blaue Emission der organischen Linker kann spektroskopisch erfasst werden (Anhang 7: A7-1 und A7-2). In beiden Fällen kommt die Lumineszenz durch die Anregung in einen der höher liegenden Singulettzustände des Linkers zustande, nach einer *internal conversion* (IC) in das niedrigste energetische Niveau des angeregten Zustands kommt es zur Deaktivierung in den Grundzustand via Emission.

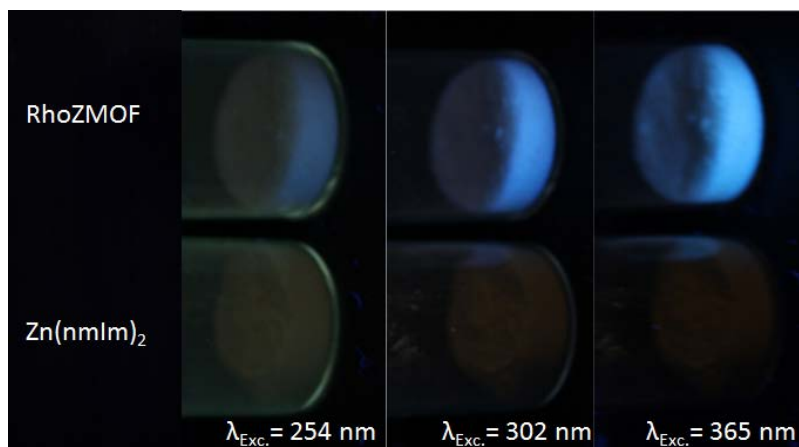


Abb. 4.110: Photographien der Lumineszenzeigenschaften von **6** und **7** bei verschiedenen Wellenlängen.

Das genutzte Terbiumnitrat zeigt bei einer Anregung bei 302 nm und 365 nm die typische grüne Lumineszenz der Tb<sup>3+</sup>-Ionen, bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm ist keine nennenswerte Lumineszenz zu detektieren (Abb. 4.111). Es lassen sich folgende Übergänge detektieren (Tab. 4.49).

Tab. 4.49: 4f-4f-Übergänge der Tb<sup>3+</sup>-Ionen von Terbiumnitrat bei  $\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$ .

| Übergang                  | Emissionsmaximum (nm) |
|---------------------------|-----------------------|
| $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ | 489                   |
| $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ | 542                   |
| $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ | 585                   |
| $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ | 621                   |

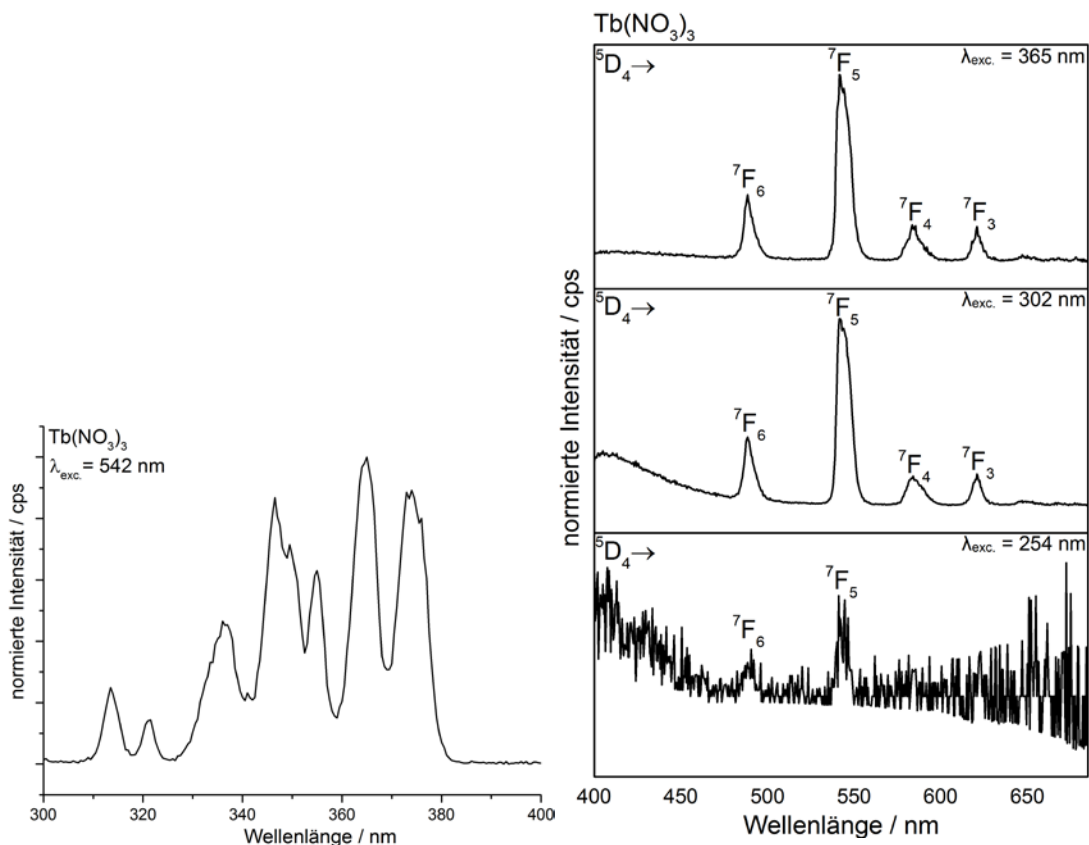


Abb. 4.111: Anregungsspektrum (links) von Terbiumnitrat sowie die Emissionsspektren bei einer Anregung mit 365 nm, 302 nm und 254 nm (rechts, von oben nach unten).

Die Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften von  $\text{Tb@Zn(nmIm)}_2$  bestätigen die bisherigen erfassten analytischen Befunde. Während visuell keine Lumineszenz zu erkennen ist (Abb. 4.112), können spektroskopisch zumindest teilweise die  $\text{Tb}^{3+}$ -typischen  $4f-4f$ -Übergänge detektiert werden (Abb. 4.113). Diese sind jedoch so schwach, dass sie von der ebenfalls schwachen Lumineszenz der organischen Linker überlagert werden. Somit zeigt sich, dass es für das System  $\text{Zn(nmIm)}_2$  nicht möglich war, die Kavitäten mit dem lanthanidhaltigen Precursor Terbiumnitrat zu befüllen, einzig die geringe Beschichtung der Oberfläche des ZIFs kann detektiert werden. Sowohl die schwache Lumineszenz als auch die weiteren positiven analytischen Befunde für Terbium zeigen lediglich eine geringe Beschichtung der Oberfläche des ZIFs.

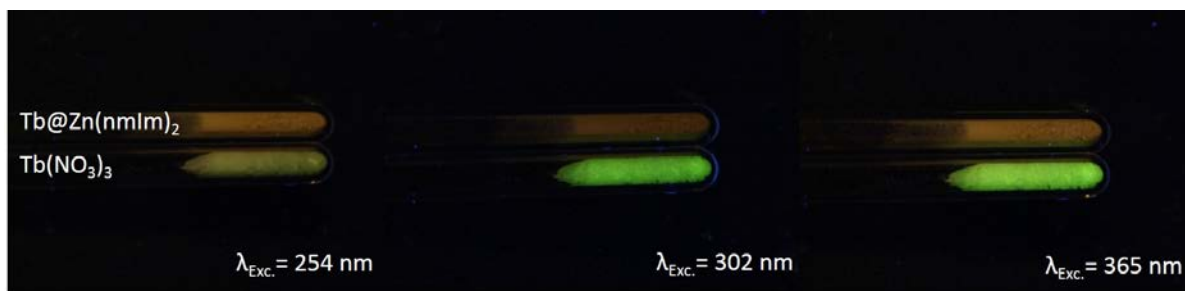


Abb. 4.112: Fotografien der Lumineszenzeigenschaften von Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> und Terbiurnitrat bei einer Anregung mit 254 nm, 302 nm und 365 nm (von links nach rechts).

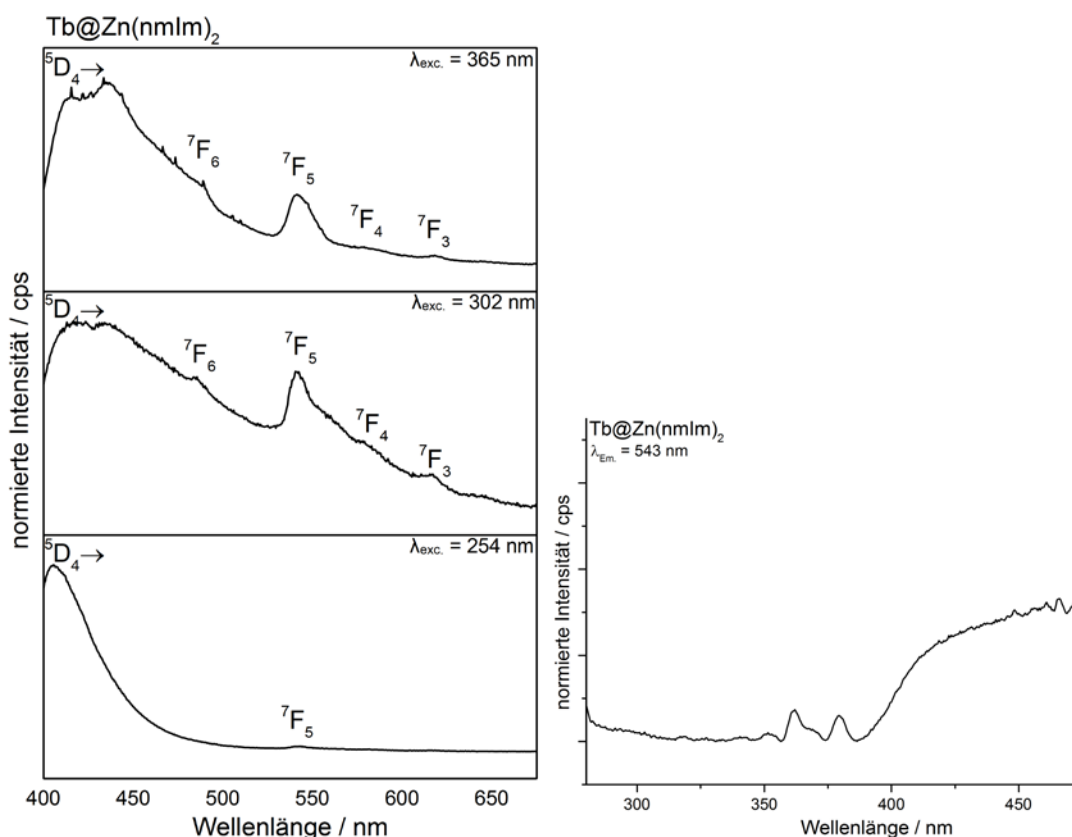


Abb. 4.113: Emissionsspektren (links) von Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> bei 365 nm, 302 nm und 254 nm (von oben nach unten) sowie das korrespondierende Anregungsspektrum (rechts).

Für Tb@Rho-ZMOF lässt sich sowohl visuell als auch mittels Photolumineszenzspektrometer die Anwesenheit von Tb<sup>3+</sup>-Ionen detektieren (Abb. 4.114 und 4.115), was im Gegensatz zu Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub> für eine Befüllung der Kavitäten spricht. Hierbei ist anzumerken, dass die visuelle Abbildung der Lumineszenz doppelt verzerrt ist. Zum einen kommt es zu einer Überlappung der blauen Lumineszenz der organischen Linker und der grünen Lumineszenz der Tb<sup>3+</sup>-Ionen, was von vornherein zu einer Mischfarbe führt, zum anderen konnte die genutzte Kamera diesen Farbton nicht farbecht wiedergeben, weswegen die grüne Lumineszenz der Tb<sup>3+</sup>-Ionen einzig bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm zu erkennen ist, bei den



anderere beiden genutzten Anregungswellenlängen ( $\lambda_{\text{Exc.}} = 302 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{Exc.}} = 365 \text{ nm}$ ) wird photographisch ein heller Blauton festgehalten.



Abb. 4.114: Fotografien der Lumineszenzeigenschaften von Tb@Rho-ZMOF und Terbiumnitrat bei einer Anregung mit 254 nm, 302 nm und 365 nm (von links nach rechts).

Mittels Photolumineszenzspektroskopie ist es hingegen möglich, die Anwesenheit der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen zweifelsfrei nachzuweisen. Bei allen drei genutzten Anregungswellenlängen lassen sich die intensiven  $4f-4f$ -Übergänge detektieren. Die stark ausgeprägte Lumineszenz von Tb@Rho-ZMOF bestätigt die mittels der zuvor gezeigten analytischen Befunde vermutete Befüllung der Kavitäten.

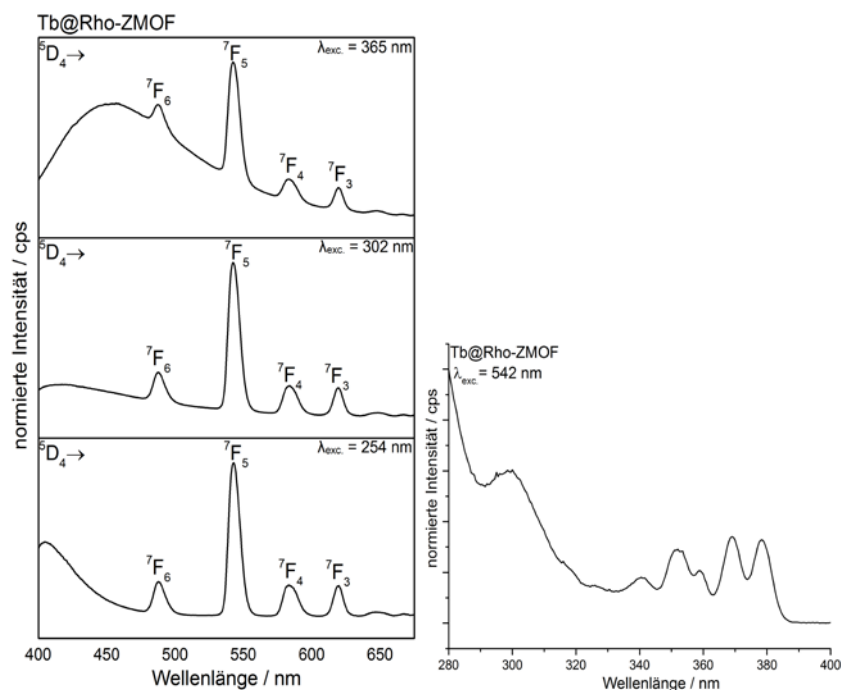


Abb. 4.115: Emissionsspektren (links) von Tb@Rho-ZMOF bei 365 nm, 302 nm und 254 nm (von oben nach unten) sowie das korrespondierende Anregungsspektrum (rechts).

Neben der abweichenden Farbdarstellung der Emission stellt die starke Emission der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm eine weitere Abweichung der zu für die  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen erwartenden Lumineszenzeigenschaften dar. Energetisch ist es nicht möglich, die  $4f-4f$ -Übergänge der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen mit einer Wellenlänge von 254 nm anzuregen, da sich dort keine Energieniveaus befinden (Abb. 4.116). Dies deutet auf einen anderen Anregungs-

mechanismus hin, bei dem es zu einem Energieübertrag zwischen ZIF und  $Tb^{3+}$ -Ionen kommt. Hierfür sind zwei mögliche Prozesse denkbar.

Die erste Möglichkeit basiert auf der teilweisen Überlappung des Emissionsspektrums des organischen Linkers und dem Anregungsspektrum von  $Tb^{3+}$ -Ionen (Abb. 4.116). Hier ist eine Reabsorption der Emission des Linkers durch die  $Tb^{3+}$ -Ionen möglich, die wiederum zur beobachteten grünen Lumineszenz führt. Dies müsste sich in dem Emissionsspektrum von  $Tb@RhoZMOF$  dadurch bemerkbar machen, dass in den Bereichen in denen die Emissionswellenlänge des Linkers mit der Anregungswellenlänge der  $Tb^{3+}$ -Ionen überlappt zu einem Abfall der detektierten Photonen kommt, da diese von den  $Tb^{3+}$ -Ionen absorbiert werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, weshalb ein Reabsorptionsprozess als Quelle für die unerwartete Lumineszenz ausscheidet.

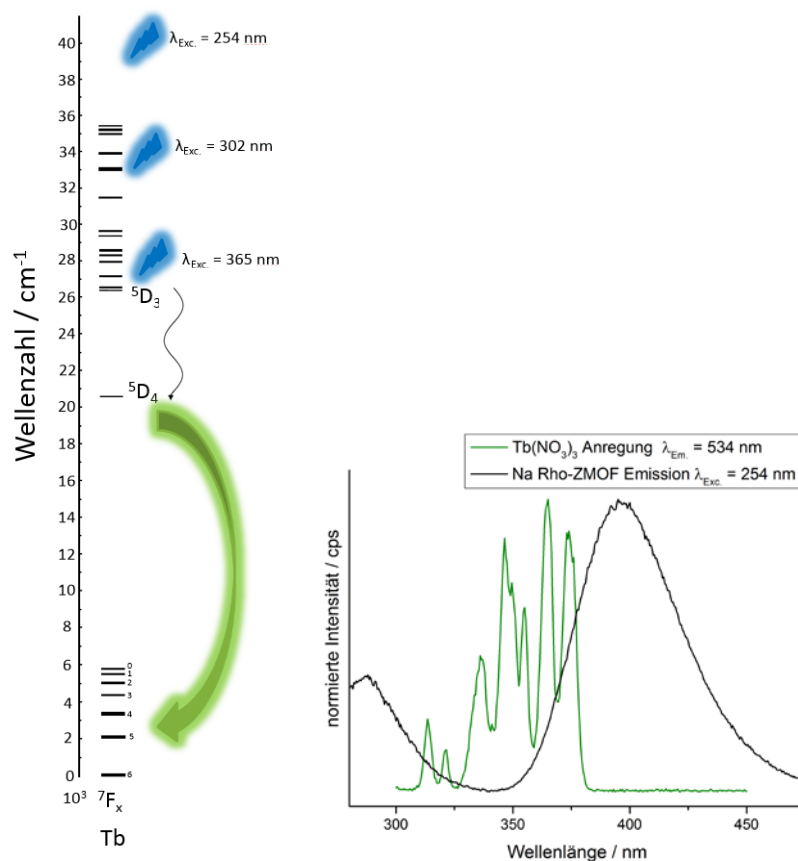


Abb. 4.116: Schematische Darstellung der Lage der Energieniveaus von  $Tb^{3+}$ -Ionen im Vergleich zur den drei zur Anregung genutzten Wellenlängen und daraus folgenden Emission (links) sowie der Überlapp des Anregungsspektrums von Terbiumnitrat und Na-Rho-ZMOF (rechts).

Wahrscheinlicher ist, dass es wie für die MOFs und CPs beschrieben zu einem Antenneneffekt kommt, bei dem der organische Linker des ZIF-Wirtsgitters als Sensitizer fungiert. Die

absorbierten Photonen werden zuerst mittels *internal conversion* (IC) in den  $S_1$ -Zustand und anschließend via *inter system crossing* (ISC) in den  $T_1$ -Zustand des Linkers übertragen. Der anschließende Antenneneffekt überträgt die Energie auf die  $Tb^{3+}$ -Ionen. Die Energie wird abschließend durch eine Emission im sichtbaren Spektralbereich des Lichts abgegeben. Eine schematische Darstellung der beschriebenen Prozesse ist in Kapitel 2.2 (Abb. 2.10) zu finden.

## 5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die quantitative und kinetische Beschreibung der Lumineszenz-Sensoreigenschaften verschiedener MOFs und CPs ( ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (**1**),  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$  (**2**),  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  (**3**),  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**4**) und  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  (**5**)) zur Erfassung gasförmiger Analyte über den schon erbrachten „*proof of principle*“ hinaus. Hierbei bildet die Veränderung der intrinsischen Lumineszenzeigenschaft der genutzten Lanthanide die zur Sensorik genutzte Observable. Der Fokus der Sensorikexperimente richtete sich auf die Erfassung von Wasser, welches in Form einer definierten relativen Luftfeuchtigkeit in der Atmosphäre vorliegt sowie die Untersuchung des Einflusses der gasförmigen Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol auf die Lumineszenz der MOFs und CPs. Eine anschließende analytische Untersuchung der Rückstände der Sensorik wurde zum besseren Verständnis der während der Sensorik ablaufenden Prozesse und der Aufklärung der chemischen Abläufe während der Experimente abgeschlossen.

Um eine fehlerfreie sowie reproduzierbare Erfassung der Lumineszenzveränderung zu garantieren, wurde eigens Versuchsaufbau geplant und konstruiert, dessen Eigenschaften den hohen Anforderungen einer quantitativen Sensorik gerecht werden. Die die Sensorik direkt oder indirekt beeinflussenden Umweltparameter wie Druck, Temperatur und relative Luftfeuchte konnten ebenso standardisiert werden wie die probenspezifischen Parameter Probenmenge und Oberfläche. Der Versuchsaufbau wurde an ein Photolumineszenzspektrometer gekoppelt, um die ablaufenden Sensorikprozesse in situ und unverfälscht zu erfassen.

Für jede der untersuchten Verbindungen **1 - 5** wurde eine Messreihe gegen eine Reihe verschiedener relativer Feuchten (im Bereich von 10 – 73 % rF bei 25 °C) durchgeführt. Zusätzlich wurde für die Verbindungen **1**, **4** und **5** der Einfluss von Alkoholen auf die Lumineszenzeigenschaften untersucht.

Neben den jeweiligen Bulksubstanzuntersuchungen wurden die Verbindungen **1** und **4**, jeweils via Dropcoating, in die Polymere Polystyrol, Polyvinylchlorid und Polymethylpenten eingebracht. Die so generierten *mixed-matrix membranes* (MMMs) wurden auf den Erhalt der Lumineszenzeigenschaft und eine homogene Verteilung der Partikel in der Matrix hin untersucht. Anschließend wurden die Sensorikeigenschaften der MOF-haltigen MMMs

bestimmt und der Rückstand der Sensorikexperimente untersucht. Ebenso wurden die im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Janiak der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf dargestellten MMMs der CPs **1** und **2** auf ihre Sensorikeigenschaften zur Erfassung von gasförmigem Wasser hin untersucht.

Bei jedem der durchgeführten Experimente, betreffend Bulksubstanz sowie MMMs, konnte eine Abnahme der Lumineszenzintensität beobachtet werden (hypochromer Effekt). Bei hohen relativen Luftfeuchten oder bei niedrigeren relativen Luftfeuchten über einen längeren Zeitraum konnte ein „turn-off“-Effekt detektiert werden (vollständiger Verlust der Lumineszenzintensität). Die, diesen Intensitätsverlust definierenden Parameter variieren hierbei von System zu System, wobei die Emissionsprofile bei jeder Messung erhalten geblieben sind. Für jeden der ablaufenden Sensorikprozesse konnte eine Reaktionsgleichung postuliert werden, die den Einfluss des Analyten auf die Verbindung beschreibt.

Ebenso wie Wasser führt auch der Kontakt der Alkohole Methanol, Ethanol und Isopropanol mit den Verbindungen **1**, **4** und **5** zu einem teilweisen Verlust der Lumineszenzeigenschaft. Dieser unterscheidet sich, zumindest für **4** und **5**, jedoch in dem Punkt, dass es ebenfalls zu einer Veränderung der Emissionsprofile der jeweiligen Emissionsspektren kommt, besonders starke Veränderungen zeigen sich hierbei bei den hypersensitiven Übergängen, was für die Entstehung von neuen lumineszierenden Verbindungen spricht. Deren Bildung konnte anschließend auch via PXRD analytisch nachgewiesen werden, jedoch konnten sie nicht aufgeklärt werden.

Die Einbettung der MOFs bzw. CPs in die ausgewählten Polymere führt im Allgemeinen in Abhängigkeit des gewählten Polymers zu einer Erhöhung der Stabilität der MOF-Partikel bei gleichzeitigem Erhalt des Emissionsmusters und der Sensorikschwellen, was neben einer leichteren Handhabung auch eine Erweiterung des Anwendungsfeldes auf Langzeit Monitoring ermöglicht.

Im Anschluss zu der Erfassung der Lumineszenzabnahme wurden die gewonnenen Daten für alle untersuchten Systeme mittels eines geeigneten mathematischen Ansatzes ausgewertet. Dabei lag der Fokus auf der Ermittlung der konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten (für jedes einzelne Experiment) und der konzentrationsunabhängigen Reaktionskonstanten (für jede Messreihe) sowie der Halbwertszeiten. Unter Verwendung dieser Reaktionsparameter war es möglich, die Schwellenwerte der Sensorikeigenschaften der jeweiligen

Systeme zu ermitteln sowie die Diffusionsgeschwindigkeit für die Polymere abzuschätzen. Die Sensorikschwellen bestimmen, ab welcher Analyt-Konzentration eine auf der Zeitskala sinnvolle sensorische Erfassung möglich ist. Im Vergleich zu den Bulksubstanzen zeigen die MMMs eine höhere Stabilität, bei einer gleichzeitigen Verschiebung der Sensorikschwelle hin zu minimalen Spuren an Feuchtigkeit. Somit ist eine sinnvolle Erfassung des gesamten prozentualen Bereichs der relativen Feuchte möglich.

Es konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Systeme, je nach eingesetztem Linker, Lanthanidion, Oxidationsstufe und Dotierungsgrad unterschiedliche Sensorikschwellen besitzen und unterschiedlich schnell hydrolysiert werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Schwellenwerte und Hydrolysegeschwindigkeiten nicht zwingend aneinandergekoppelt sein müssen. So zeigen die chemisch verwandten Systeme **4** und **5** ein ähnliches Hydrolyseverhalten, bezogen auf die konzentrationsabhängigen Reaktionskonstanten und Schwellenwerte, indes unterscheiden sich die beiden  $\text{Eu}^{2+}$  dotierten Systeme **1** und **2** stark in ihrem Verhalten (Abb. 5.1).

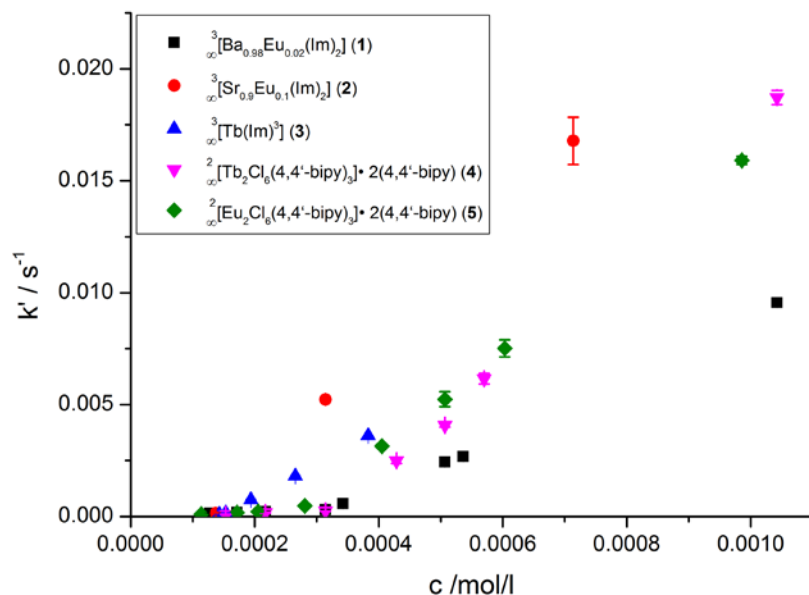


Abb. 5.1: Konzentrationsabhängige Reaktionskonstanten ( $k'$ ) von **1** - **5** in Abhängigkeit der Wasserkonzentration ( $c$ ) in der Atmosphäre.

Zusätzlich zu der Erfassung der Sensoreigenschaften der Verbindungen **1** - **5** wurde versucht, eine lanthanidbasierte Lumineszenzeigenschaft in die porösen ZIFs Na-Rho-ZMOF (**6**) und  $\text{Zn}(\text{nIm})_2$  (**7**) zu implementieren. Wobei die Modellsysteme so gewählt wurden, dass für **6** eine Befüllung der Poren zu erwarten war, für **7** jedoch nicht. System **7** diente zur Kontrolle und Hilfe bei der Interpretation der analytischen Befunde.

Zur Imprägnierung wurden die ZIFs mit einer wässrigen Terbiumnitrat-Lösung behandelt. Der Erfolg der Befüllungsexperimente konnte anschließend für **6** mittels einer kombinierten Analytik aus PXRD, IR, CHN, REM, EDX, DTA/TG und Photolumineszenzuntersuchungen bestätigt werden. Für **7** konnte dieser positive Befund wie erwartet nicht bestätigt werden.

Zusammenfassend war es im Rahmen dieser Arbeit nicht nur möglich, die Sensoreigenschaften der Systeme **1 - 5** quantitativ zu erfassen und kinetisch zu beschreiben, es war auch möglich, die sensoraktiven Substanzen mittels Dropcoating zu prozessieren und lumineszierende, als Sensoren nutzbare MMMs zu generieren. Dieser Kombination von klar definierten Materialeigenschaften und applikationsfreundlicher Prozessierung stößt ein Tor zu einer Anwendung lanthanidhaltiger CPs und MOFs im Bereich Sensorik auf.

## 6. Experimentelle Methoden und Synthesevorschriften

Für die unter Schutzgas durchgeführten Arbeitsschritte zur Synthese, Aufreinigung und Analytik wurden Schlenk- und Youngtechniken sowie Handschuhkästen genutzt. Für die Synthesen in den Duranglas™-Ampullen (Länge ca. 10 - 15 cm,  $\varnothing$  10 mm) wurden asymmetrisch gewickelte Korundöfen genutzt. Zur Aufreinigung mittels Sublimation wurden Glasöfen der Firma Büchi verwendet.

Tab. 6.1: Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

| Chemikalie                              | Hersteller         | Reinheit |
|---|--------------------|----------|
| Europiumchlorid ( $\text{EuCl}_3$ )     | Eigene Herstellung | -        |
| Terbiumchlorid ( $\text{TbCl}_3$ )      | Eigene Herstellung | -        |
| Terbium                                 | Smart Elements     | 99,95 %  |
| Europium                                | Smart Elements     | 99,99 %  |
| Barium                                  | Sigma Aldrich      | 99,99 %  |
| Strontium                               | Sigma Aldrich      | 99,99 %  |
| 1 <i>H</i> -Imidazol                    | ACROS              | 99 %     |
| 4,4' Bipyridin                          | Alfa Aesar         | 98 %     |
| Quecksilber                             | Riedel-de Haën     | 99,5 %   |
| Polystyrol (PS)                         | Sigma Aldrich      | -        |
| Polymethylpenten (TPX)                  | Goodfellow         | -        |
| Polyvinylchlorid (PVC)                  | Hausbestand        | -        |
| Dichlormethan                           | Hausbestand        | -        |
| Cyclohexan                              | Hausbestand        | -        |
| Hexan                                   | Hausbestand        | -        |
| Methanol                                | VWR                | 99,8%    |
| Terbiumoxid ( $\text{Tb}_2\text{O}_7$ ) | Sigma Aldrich      | 99,9 %   |

Alle in Tabelle 6.1 aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung genutzt. Sämtliche Reinmetalle (Quecksilber ausgenommen) wurden vor der Synthese in kleine Stücke geschnitten.

### **Synthese von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ (1)**

Elementares Barium (269.16 mg, 1.96 mmol) und Europium (6.08 mg, 0.04 mmol) wurden unter Schutzgas innig in einem Edelmörser vermengt. 408.8 mg (6.00 mol) Imidazol wurden in einer Ampulle aus Duranglas™ vorgelegt und mit den Metallspänen überschichtet. Die Ampulle wurde evakuiert und abgeschmolzen (Abschmelzdruck  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) und folgendem Temperaturprogramm unterworfen (Tab. 6.2).



Tab. 6.2: Temperaturprogramm für die Synthese von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ .

| Heizschritt | Temperaturverlauf | Heizrate | Zeit |
|-------------|-------------------|----------|------|
| Heizen      | 25 °C → 225 °C    | 100 °C/h | 2 h  |
| Halten      | 225 °C            | -        | 48 h |
| Abkühlen    | 225 °C → 60 °C    | 28 °C/h  | 6 h  |
| Abkühlen    | 60 °C → 25 °C     | 35 °C/h  | 1 h  |

Das Produkt wurde mittels Sublimation (140 °C für 48 h) aufgereinigt und mittels PXRD auf Phasenreinheit untersucht.

Ausbeute: 351 mg (87 %)

CHN-Analyse:  $\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ : (M: 271.75 g/mol<sup>-1</sup>): Berechnet C: 26.52 % H: 2.95 % N: 20.61 % Gefunden: C: 26.89 % H: 2.23 % N: 19.78 %

IR (ATR): (769 s, 795 m, 839 m, 922 s, 1095 w, 1138 m, 1213 m, 1234 w, 1304 w, 1444 s, 3087 w) cm<sup>-1</sup>

### **Synthese von ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ (2)**

Elementares Strontium (78.85 mg, 0.90 mmol) und Europium (15.2 mg, 0.1 mmol) wurden unter Schutzgas innig in einem Edelmörser vermengt. 204.24 mg (3.00 mol) Imidazol wurden in einer Ampulle aus Duranglas™ vorgelegt und mit den Metallspänen überschichtet. Die Ampulle wurde evakuiert und abgeschmolzen (Abschmelzdruck 1•10<sup>-3</sup> mbar) und folgendem Temperaturprogramm unterworfen (Tab. 6.3).

Tab. 6.3: Temperaturprogramm für die Synthese von  ${}^3_{\infty}[\text{Sr}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}(\text{Im})_2]$ .

| Heizschritt | Temperaturverlauf | Heizrate | Zeit |
|-------------|-------------------|----------|------|
| Heizen      | 25 °C → 225 °C    | 100 °C/h | 2 h  |
| Halten      | 225 °C            | -        | 48 h |
| Abkühlen    | 225 °C → 60 °C    | 28 °C/h  | 6 h  |
| Abkühlen    | 60 °C → 25 °C     | 35 °C/h  | 1 h  |

Das Produkt wurde mittels Sublimation (140 °C für 48 h) aufgereinigt und mittels PXRD auf Phasenreinheit untersucht.

Ausbeute: 221 mg (97 %)

CHN-Analyse:  $\text{Sr}_{0.10}\text{Eu}_{0.10}\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$ : (M: 225.21 g/mol<sup>-1</sup>): Berechnet C: 31.58 % H: 2.65 % N: 24.55 % Gefunden: C: 32.26 % H: 2.84 % N: 24.24 %

IR (ATR): (773 s, 831 m, 854 m, 922 s, 1066 vs, 1103 w, 1134 m, 1213 m, 1246 m, 1303 w, 1325 w, 1450 s, 1482 w, 1527 w, 1604 w, 1677 w, 3086 w, 3112 w, 3124 w, 3275 m)  $\text{cm}^{-1}$

### **Synthese von ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ (**3**)**

Elementares Terbium (79.5 mg, 0.5 mmol) wurde zu feinen Spänen gefeilt und zusammen mit 122.5 mg (1.8 mmol) Imidazol und einem Tropfen Quecksilber unter Schutzgas in eine Ampulle aus Duranglas™ überführt, welche evakuiert und abgeschmolzen wurde (Abschmelzdruck  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar). Die Ampulle wurde folgendem Temperaturprogramm unterworfen (Tab. 6.4).

Tab. 6.4: Temperaturprogramm für die Synthese von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$ .

| Heizschritt | Temperaturverlauf | Heizrate | Zeit |
|-------------|-------------------|----------|------|
| Heizen      | 25 °C → 140 °C    | 38 °C/h  | 3 h  |
| Halten      | 140 °C            | -        | 96 h |
| Abkühlen    | 140 °C → 25 °C    | 19 °C/h  | 6 h  |

Anschließend wurde das Produkt mit einem Äquivalent Imidazol versetzt (34.0 mg, 0.5 mmol) und gemörsert. Das Gemisch wurde erneut in eine Ampulle überführt, abgeschmolzen und demselben Temperaturprogramm unterworfen. Dieser Schritt wurde im Anschluss ein weiteres Mal wiederholt, um vollständigen Umsatz zu garantieren.

Das Produkt wurde mittels Sublimation (140 °C für 48 h) aufgereinigt und mittels PXRD auf Phasenreinheit untersucht. Die katalytische Menge Quecksilber konnte im Ganzen mechanisch entfernt werden.

Ausbeute 129 mg (72%)

CHN-Analyse:  $\text{TbC}_9\text{H}_9\text{N}_6$  (M:  $360.14 \text{ g/mol}^{-1}$ ): Berechnet C: 30.02 % H: 2.52 % N: 23.33 %  
Gefunden: C: 27.80 % H: 2.49 % N: 22.77 %

Der Wert für den prozentualen Kohlenstoffgehalt von  ${}^3_{\infty}[\text{Tb}(\text{Im})_3]$  war im Rahmen dieser Arbeit für alle gemessenen Proben zu niedrig, obwohl die weitere durchgeführte Analytik (PXRD, IR und Photolumineszenzuntersuchungen) die phasenreine Darstellung von **3** belegt haben. Um systematisch Fehler auszuschließen, wurde die Verbrennungsanalytik auf allen verfügbaren Geräten durchgeführt. Zur Optimierung wurde sowohl  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Katalysator genutzt als auch die maximal mögliche Menge an Sauerstoff zugeführt, trotzdem wurde der berechnete Kohlenstoffgehalt nicht erreicht. Es ist davon auszugehen, dass es zu einer unvollständigen

Verbrennung und/oder zu Bildung eines kohlenstoffhaltigen Rückstands kommt, weswegen der Kohlenstoffgehalt für alle Proben systematisch unterbestimmt wurde.

IR (ATR): (712 w, 750 m, 856 m, 937 s, 962 w, 1070 vs, 1107 m, 1136 m, 1228 s, 1251 w, 1308 m, 1394 w, 1419 w, 1460 vs, 1590 w, 1617 w, 1698 w, 3168 w)  $\text{cm}^{-1}$

### **Synthese von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ (**4**)**

Wasserfreies  $\text{TbCl}_3$  (201.6 mg, 0.76 mmol) und 4,4'-Bipyridin (356.1 mg, 2.28 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein Kugelmühlengefäß überführt und gemahlen (20 Hz, 2.5 min, 5 Mahlkugeln mit 3 mm Durchmesser). Das Gemenge wurde unter Schutzgas in eine Ampulle aus Duranglas™ überführt, welche evakuiert und abgeschmolzen wurde (Abschmelzdruck  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Die Ampulle wurde folgendem Temperaturprogramm unterworfen (Tab. 6.5).

Tab. 6.5: Temperaturprogramm für die Synthese von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ .

| Heizschritt | Temperaturverlauf | Heizrate | Zeit   |
|-------------|-------------------|----------|--------|
| Heizen      | 25 °C → 160 °C    | 10 °C/h  | 13.5 h |
| Halten      | 160 °C            | -        | 96 h   |
| Abkühlen    | 160 °C → 100 °C   | 3 °C/h   | 20 h   |
| Abkühlen    | 100 °C → 25 °C    | 10 °C/h  | 7.5 h  |

Das Produkt wurde mittels Sublimation (120 °C für 48 h) aufgereinigt und mittels PXRD auf Phasenreinheit untersucht.

Ausbeute: 432 mg (87 %)

CHN-Analyse:  $\text{Tb}_2\text{Cl}_6\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{N}_{10}$  (M: 1311,50  $\text{g/mol}^{-1}$ ): Berechnet C: 45.79 % H: 3.07 % N: 10.68 %  
Gefunden: C: 41.90 % H: 2.91 % N: 9.74 %

Der Wert für den prozentualen Kohlenstoffgehalt von  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$  war im Rahmen dieser Arbeit für alle gemessenen Proben zu niedrig, obwohl die weitere durchgeführte Analytik (PXRD, IR und Photolumineszenzuntersuchungen) die phasenreine Darstellung von **4** belegt haben. Um systematisch Fehler auszuschließen, wurde die Verbrennungsanalytik auf allen verfügbaren Geräten durchgeführt. Zur Optimierung wurde sowohl  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Katalysator genutzt als auch die maximal mögliche Menge an Sauerstoff zugeführt, trotzdem wurde der berechnete Kohlenstoffgehalt nicht erreicht. Es ist davon auszugehen, dass es zu einer unvollständigen Verbrennung und/oder zu Bildung eines

kohlenstoffhaltigen Rückstands kommt, weswegen der Kohlenstoffgehalt für alle Proben systematisch unterbestimmt wurde.

IR (ATR): (731 m, 800 s, 1003 m, 1061 m, 1217 m, 1319 m, 1414 s, 1437 m, 1458 m, 1473 m, 1487 s, 1531 s, 1603 vs, 3068 m, 3352 w)  $\text{cm}^{-1}$

### **Synthese von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ (5)**

Wasserfreies  $\text{EuCl}_3$  (201.5 mg, 0.78 mmol) und 4,4'-Bipyridin (365.5 mg, 2.34 mmol) wurden unter Schutzgasatmosphäre in ein Kugelmühlengefäß überführt und gemahlen (20 Hz, 2.5 min, 5 Mahlkugeln mit 3 mm Durchmesser). Das Gemenge wurde unter Schutzgas in eine Ampulle aus Duranglas™ überführt, welche evakuiert und abgeschmolzen wurde (Abschmelzdruck  $1\cdot 10^{-3}$  mbar). Die Ampulle wurde folgendem Temperaturprogramm unterworfen (Tab. 6.6).

Tabelle 6.6: Temperaturprogramm für die Synthese von  ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ .

| Heizschritt | Temperaturverlauf | Heizrate | Zeit   |
|-------------|-------------------|----------|--------|
| Heizen      | 25 °C → 150 °C    | 10 °C/h  | 12.5 h |
| Halten      | 150 °C            | -        | 96 h   |
| Abkühlen    | 150 °C → 100 °C   | 3 °C/h   | 17 h   |
| Abkühlen    | 100 °C → 25 °C    | 10 °C/h  | 7.5 h  |

Das Produkt wurde mittels Sublimation (120 °C für 48 h) aufgereinigt und mittels PXRD auf Phasenreinheit untersucht.

Ausbeute: 387 mg (77 %)

CHN-Analyse:  $\text{Eu}_2\text{Cl}_6\text{C}_{10}\text{H}_{40}\text{N}_{10}$  (M: 1297.58  $\text{g/mol}^{-1}$ ): Berechnet C: 46.28 % H: 3.11 % N: 10.79 %  
Gefunden: C: 46.86 % H: 3.59 % N: 9.95 %

IR (ATR): (730 m, 767 w, 800 s, 1003 m, 1045 w, 1058 m, 1215 m, 1317 w, 1413 s, 1437 w, 1458 w, 1487 m, 1529 m, 1600 s, 3057 w, 3747 w)  $\text{cm}^{-1}$

### **Präparation von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$**

25 mg  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$  (1) (0.092 mmol) wurden in der Kugelmühle (15 Hz, 150 s, 5 Kugeln mit 3 mm Durchmesser) gemahlen und in 3 ml trockenem Hexan suspendiert. 100 mg PVC Granulat wurden in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Die Teflonmaske wurde mit Klammern so auf einem Objektträger fixiert, dass sich der Glasträger parallel zum Boden befand. Unter Schutzgas wurden mit einer Glasspritze 0.5 ml der Polymerlösung in die Form

gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass sich die gesamte Lösung homogen verteilt und es nicht zu Gaseinschlüssen kam. Das Lösungsmittel wurde über 30 min bei Raumtemperatur abgedampft. Anschließend wurden 0.5 ml der frisch aufgeschüttelten Suspension ebenfalls mit einer Glasspritze tropfenweise in die Form gegeben. Hierbei ist zu beachten, dass die MOF-Partikel bei zu schneller Befüllung der Form an den Rand gespült werden. Anschließend wurde das Lösungsmittel für 30 min bei Raumtemperatur abgedampft. Im letzten Schritt wurden erneut 0.5 ml Polymerlösung als Deckschicht aufgetragen. Auch hier muss darauf geachtet werden, dass die MOF-Partikel nicht an den Rand gespült werden. Nach weiteren 30 min Trocknung kann die MMM mit einem Skalpell aus der Teflonform gelöst werden. Die jeweiligen Zusammensetzungen der dargestellten MMMs können der unten stehenden Tabelle 6.7 entnommen werden.

Tab. 6.7: Gewichtszusammensetzungen der dargestellten  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  MMMs.

| Zusammensetzung       | 1@PVC_1              | 1@PVC_2 | 1@PVC_3 | 1@PVC_4 | 1@PVC_5 | 1@PVC_6 |
|-----------------------|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Deckschicht (mg)      | 10.9                 | 10.7    | 11.0    | 10.2    | 10.2    | 9.4     |
| MOF (mg)              | 2.4                  | 2.8     | 3.8     | 3.7     | 3.2     | 3.4     |
| MOF (mmol)            | $8.83 \cdot 10^{-3}$ | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    | 0.01    |
| Deckschicht (mg)      | 12.5                 | 11.7    | 11.7    | 10.6    | 12.5    | 9.8     |
| Gesamt (mg)           | 25.8                 | 27.7    | 26.5    | 24.5    | 25.9    | 22.6    |
| Massenprozent MOF (%) | 9.3                  | 10.1    | 14.3    | 15.1    | 12.4    | 15.0    |

### **Präparation von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$**

Die Darstellung der  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$ -MMM folgte derselben Methodik, welche bei der Darstellung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  beschrieben ist, mit folgender Ausnahme: Die in diesem Fall genutzte Polymerlösung bestand aus 250 mg Polystyrol, welches in 5 ml Dichlormethan gelöst wurde. Für das Einbringen der MOF-Partikel wurde 1 ml der Suspension genutzt. Die jeweiligen Zusammensetzungen der dargestellten MMMs können der unten stehenden Tabelle 6.8 entnommen werden.

Tab. 6.8: Gewichtszusammensetzungen der dargestellten  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  MMMs.

| Zusammensetzung       | 1@PS_1 | 1@PS_2 | 1@PS_3 |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| Deckschicht (mg)      | 36.5   | 37.6   | 35.7   |
| MOF (mg)              | 17.7   | 16.0   | 18.2   |
| MOF (mmol)            | 0.07   | 0.06   | 0.07   |
| Deckschicht (mg)      | 34.2   | 34.0   | 34.9   |
| Gesamt (mg)           | 88.4   | 87.6   | 88.8   |
| Massenprozent MOF (%) | 20.02  | 18.26  | 20.50  |

### **Präparation von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$**

Die Darstellung der  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$ -MMMs folgte derselben Methodik, welche bei der Darstellung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  beschrieben ist, mit folgender Änderung: Da sich das TPX Granulat nicht vollständig in Cyclohexan löst, wurden die unlöslichen Teile abfiltriert, um eine klare Polymerlösung mit der Zusammensetzung 26 mg/ml zu erhalten. Die jeweiligen Zusammensetzungen der dargestellten MMMs können der unten stehenden Tabelle 6.9 entnommen werden.

Tab. 6.9: Gewichtszusammensetzungen der dargestellten  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$  MMMs.

| Zusammensetzung       | 1@TPX_1 | 1@TPX_2              | 1@TPX_3              |
|-----------------------|---------|----------------------|----------------------|
| Deckschicht (mg)      | 20.3    | 21.0                 | 19.9                 |
| MOF (mg)              | 3.1     | 2.4                  | 2.4                  |
| MOF (mmol)            | 0.01    | $8.83 \cdot 10^{-3}$ | $8.83 \cdot 10^{-3}$ |
| Deckschicht (mg)      | 21.7    | 20.9                 | 17.5                 |
| Gesamt (mg)           | 45.1    | 44.3                 | 39.8                 |
| Massenprozent MOF (%) | 6.87    | 5.42                 | 6.03                 |

### **Präparation von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{PVC}$**

Die Darstellung der  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{PVC}$  MMMs folgte derselben Methodik, welche bei der Darstellung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  beschrieben ist. Es wurden ebenfalls 25 mg MOF (0.019 mmol) für die Suspension verwendet. Die jeweiligen Zusammensetzungen der dargestellten MMMs können der unten stehenden Tabelle 6.10 entnommen werden.

Tab. 6.10: Gewichtszusammensetzungen der dargestellten  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3] \cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{PVC}$  MMMs

| Zusammensetzung       | 4@PVC_1              | 4@PVC_2              | 4@PVC_3              | 4@PVC_4              | 4@PVC_5              | 4@PVC_6              |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Deckschicht (mg)      | 12.3                 | 11.1                 | 12.0                 | 11.5                 | 12.2                 | 11.2                 |
| MOF (mg)              | 2.3                  | 3.3                  | 2.7                  | 2.6                  | 2.9                  | 2.5                  |
| MOF (mmol)            | $1.75 \cdot 10^{-3}$ | $2.52 \cdot 10^{-3}$ | $2.06 \cdot 10^{-3}$ | $1.98 \cdot 10^{-3}$ | $2.21 \cdot 10^{-3}$ | $1.91 \cdot 10^{-3}$ |
| Deckschicht (mg)      | 11.5                 | 10.6                 | 10.3                 | 12.3                 | 12.1                 | 12.5                 |
| Gesamt (mg)           | 26.1                 | 25                   | 25                   | 26.4                 | 27.2                 | 26.2                 |
| Massenprozent MOF (%) | 8.8                  | 13.2                 | 10.8                 | 9.8                  | 10.7                 | 9.5                  |

### **Präparation von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{PS}$**

Die Darstellung der  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{PS}$  MMMs folgte derselben Methodik, welche bei der Darstellung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  beschrieben ist. Es wurden ebenfalls 25 mg MOF (0.019 mmol) für die Suspension verwendet. Die in diesem Fall genutzte Polymerlösung bestand aus 250 mg Polystyrol, welches in 5 ml Dichlormethan gelöst wurde. Für das Einbringen der MOF-Partikel wurde 1 ml der Suspension genutzt. Die jeweiligen Zusammensetzungen der dargestellten MMMs können der unten stehenden Tabelle 6.11 entnommen werden.

Tab. 6.11: Gewichtszusammensetzungen der dargestellten  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{PS}$  MMMs

| Zusammensetzung       | <b>4@PS_1</b>        | <b>4@PS_2</b>        | <b>4@PS_3</b>       |
|-----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| Deckschicht (mg)      | 38.4                 | 36.8                 | 36.1                |
| MOF (mg)              | 7.4                  | 8.0                  | 8.7                 |
| MOF (mmol)            | $5.64 \cdot 10^{-3}$ | $6.10 \cdot 10^{-3}$ | $6.6 \cdot 10^{-3}$ |
| Deckschicht (mg)      | 35.3                 | 32.3                 | 33.0                |
| Gesamt (mg)           | 81.10                | 77.1                 | 78.80               |
| Massenprozent MOF (%) | 9.12                 | 10.37                | 11.04               |

### **Präparation von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$**

Die Darstellung der  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  MMMs folgte derselben Methodik, welche bei der Darstellung von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$  beschrieben ist. Es wurden ebenfalls 25 mg MOF (0.019 mmol) für die Suspension verwendet. Da sich das TPX-Granulat nicht vollständig in Cyclohexan löst, wurden die unlöslichen Teile abfiltriert, um eine klare Polymerlösung mit der Zusammensetzung 26 mg/ml zu erhalten. Die jeweiligen Zusammensetzungen der dargestellten MMMs können der unten stehenden Tabelle 6.12 entnommen werden.

Tab. 6.12: Gewichtszusammensetzungen der dargestellten  ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})@\text{TPX}$  MMMs

|                       | <b>4@TPX_1</b>       | <b>4@TPX_2</b>       | <b>4@TPX_3</b>       |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Deckschicht (mg)      | 19.3                 | 20.5                 | 19.8                 |
| MOF (mg)              | 3.1                  | 4.0                  | 3.6                  |
| MOF (mmol)            | $2.36 \cdot 10^{-3}$ | $3.05 \cdot 10^{-3}$ | $2.75 \cdot 10^{-3}$ |
| Deckschicht (mg)      | 17.4                 | 18.5                 | 19.5                 |
| Gesamt (mg)           | 39.8                 | 43                   | 42.9                 |
| Massenprozent MOF (%) | 7.79                 | 9.30                 | 8.39                 |

### **Präparation von Tb@Rho-ZMOF und Tb@Zn(nmlm)<sub>2</sub>**

75 mg ZIF (0.21 mmol Na-Rho-ZMOF, 0.23 mmol Zn(nmlm)<sub>2</sub>) wurden 168 h in einer Lösung aus 1.5 ml Wasser und zwei Äquivalenten Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8.4 H<sub>2</sub>O (208 mg / 0.42 mmol für Na-Rho-ZMOF bzw. 228 mg / 0.46 mmol für Zn(nmlm)<sub>2</sub>) suspendiert. Die ZIFs wurden mittels vermindertem Druck über eine Fritte trocken gezogen und mit 0.5 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, um Anhaftungen an der Oberfläche zu entfernen. Anschließend wurde der gewonnene Feststoff unter vermindertem Druck bei 80 °C 24 h lang getrocknet.

### **Synthese von Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O**

500 mg (0.67 mmol) Terbiumpulver (Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) wurden in 2 ml 65 %-iger HNO<sub>3</sub> bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf 70 °C erhitzt und solange eingedampft, bis eine pastöse Masse entstand. Diese wurde unter reduziertem Druck getrocknet. Das entstandene Mischhydrat wurde aus Methanol umkristallisiert und getrocknet. Die vollständige Entfernung des Lösungsmittels wurde mittels CHN überprüft.

CHN-Analyse: TbN<sub>3</sub>O<sub>x</sub>H<sub>y</sub>: H: 2.38 %, N: 8.46 % (Entspricht Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8.4 H<sub>2</sub>O / 497.69 g/mol)



## 7. Literaturverzeichnis

- (1) R. Snowden, P. Thompson, T. Troscianko: *Basic Vision: An Introduction to Visual Perception*, Oxford University press, **2012**.
- (2) J. Hellbrück, W. Ellermeier, *Hören: Physiologie, Psychologie und Pathologie*, Hogrefe Verlag, Göttingen, **2004**.
- (3) C. Bushdid, M. O. Magnasco, L. B. Vosshall, A. Keller: *Humans Can Discriminate More than 1 Trillion Olfactory Stimuli*, *Science*, **2014**, 343, 1370 - 1372
- (4) M. Grunwald, *Human Haptic Perception - Basics and Applications*, Birkhäuser, **2008**.
- (5) D.V. Smith, J. D. Boughter jr, *Neurochemistry of the Gustatory System*, Handbook of Neurochemistry and Molecular Neurobiology. Springer US, **2007**, 109 - 135.
- (6) S. Frings, F. Müller, *Biologie der Sinne: Vom Molekül zur Wahrnehmung*, Springer Spektrum, **2014**.
- (7) D.R. Williams, J. Porter, G. Yoon, A. Guirao, H. Hofer, L. Chen, I. Cox, S. M. MacRae, Slack Incorporated, **2004**, 19 - 38.
- (8) M.C. Petty, *Materials for Electronic and Optoelectronic Applications Molecular Electronics*, John Wiley & Sons, **2007**.
- (9) P. Profos, *Handbuch der industriellen Messtechnik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, **2002**.
- (10) F. Bernhard, *Handbuch der technischen Temperaturmessung*, Springer Vieweg, **2014**.
- (11) M.K. Shepard, *Introduction to Planetary Photometry*, Cambridge University Press, Cambridge **2017**.
- (12) D.K. Roveti, *Choosing a Humidity Sensor: A Review of Three Technologies*, *Sensors Magazine*, **2001**.
- (13) F. A. Keidel, *Journal Anal. Chem.*, **31**, **1959**, 2043 - 2048.
- (14) D. Weber, *Technische Feuchtemessung in Gasen und Festkörpern*, Vulkan-Verlag Essen, **2008**.
- (15) P. Ripka, *Magnetic sensors and magnetometers*, Artech House, **2001**.
- (16) Thermo Fisher Scientific Inc, *pH Measurement Handbook*, **2014**.
- (17) S. R. Narayanan, T. I. Valdez, W. Chun, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2000**, 3, 117 - 120.
- (18) Z.Qi, C. He, M. Hollett, A. Attia, A. Kaufman, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, 88 - 90.
- (19) B. Willke, K. Danzmann, M. Frede, P. King, D. Kracht, P. Kwee, O. Puncken, R. L. Savage (Jr, B. Schulz, F. Seifert, C. Veltkamp, S. Wagner, P. Weißels, L. Winkelmann, *Stabilized lasers for advanced gravitational wave detectors. Classical and Quantum Gravity*, **2008**, 25, 114040 - 114049.
- (20) <https://www.mpg.de/11317015/karsten-danzmann-koerber-preis>, letzter Aufruf 09.04.218.
- (21) J. Niebuhr, G. Lindner, *Physikalische Messtechnik mit Sensoren*, Oldenbourg, **2011**.
- (22) NAMUR/GMA-Roadmap Prozess-Sensoren 2015+, *Technologie-Roadmap für Prozess-Sensoren in der chemisch-pharmazeutischen Industrie*, **2009**.
- (23) C. Chong, P. Kumar, *Proceedings of the IEEE*, **2003**, 91.
- (24) S. Zhang, J. Lim, J. Huh, W. Lee, *IEEE SENSORS JOURNAL*, **12**, **2012**, 3143 - 3148.
- (25) K. Shingange, G.H. Mhlongo, D.E. Motaung, O.M. Ntwaeaborwa, *Journal of Alloys and Compounds*, **657**, **2016**, 917 - 926.
- (26) T. Wehner, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**.
- (27) M. Wang, M. Li, J. Lu, B. Fan, Y. He, Y. Huang, F. Wang, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 11551 - 11556.
- (28) Y. Wang, M. Myers, J. A. Staser, *Journal of the Electrochemical Society*, **2018**, 165, 3001 - 3005.
- (29) J. T. Hupp *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450 - 1459
- (30) S. Roy, A. Chakraborty and T.K. Maji, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 273, 139 - 164.
- (31) T. Wehner, M. T. Seuffert, J. R. Sorg, M. Schneider, K. Mandel, G. Sextl, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C.*, **2017**, 5, 10133 - 10142.
- (32) 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 - 3654.
- (33) R. Canioni, C. Roch-Marchal, M. Haouas, A. Vimont, P. Horcajada, F. Sécheresse, C. Serre, *Current Inorganic Chemistry*, **2017**, 7, 145 - 156.

- (34) W. Xu, S. He, C. Lin, Y. Qiu, X. Liu, T. Jiang, W. Liu, X- Zhang, J. Jiang, *Inorganic Chemistry Communications*, **2018**, 92, 1 - 4.
- (35) O. Abuzalata, D. Wonga, M. Elsayeda, S. Parka, S. Kim, *Ultrasonics - Sonochemistry*, **2018**, 45, 180 - 188.
- (36) L. J. Brower, L. K. Gentry, A. L. Napier, M. E. Anderson, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, 8, 2307 - 2314.
- (37) L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 8093 - 8108.
- (38) Q. Ren, H. Wang, X.Lu, Y.Tong, G.Li, *Adv.Sci.*, **2018**, 5, 170051 - 170071.
- (39) H. Molavia, A. Hakimianb, A. Shojaeia, M. Raeiszadeh, *Applied Surface Science*, **2018**, 445, 424 - 436.
- (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 - 1724.
- (41) J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, 73, 3 - 14.
- (42) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, 283, 1148 - 1150.
- (43) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191 - 214.
- (44) N. Dannenbauer, A. Kuzmanoski, C. Feldmann, Klaus Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* 69b, **2014**, 255 - 262.
- (45) C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781 - 2804.
- (46) J.-C. Rybak, I. Schellenberg, R. Pöttgen, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 636, **2010**, 1720 - 1725.
- (47) D. Yue, Y. Huang, J. Zhang, X. Zhang, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 173 - 177.
- (48) H. Kim, S. Huh, D. Lee, Y. Kim, *Dalton Trans.*, 47, **2018**, 4820 - 4826.
- (49) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 13530 - 13791.
- (50) E. Coronado und G. M. Espallargas, *Chem. Soc. Rev.*, 42, **2013**, 1525 - 1539.
- (51) D. Fischer, L. V. Meyer, M. Jansen, K. Müller-Buschbaum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, **2014**, 706 - 710.
- (52) K. Kim, P. Lu, J. T. Culp, P. R. Ohodnicki, *ACS Sens.*, 3, **2018**, 386 - 394.
- (53) M. G. Campbell, M. Dincă, *Sensors*, 17, **2017**, 1108 - 1119.
- (54) M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chemistry*, 17, **2011**, 11372 - 11388.
- (55) A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17998 - 17999.
- (56) S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, 23, **2011**, 249 - 267.
- (57) 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.*, 134, **2012**, 15016 - 15021.
- (58) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 427, **2004**, 523 - 527.
- (59) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhaktaa, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1330 - 1352.
- (60) B. Xiao, H. Hou, Y. Fan, M. Tang, *Inorg. Chem. Commun.*, 10, **2007**, 376 - 380.
- (61) D. F. Sava, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, **2012**, 3983 - 3986.
- (62) J. Heine, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, 42, **2013**, 9232 - 9242.
- (63) N. Dannenbauer, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2017**.
- (64) J. Heine, T. Wehner, R. Bertermann, A. Steffen, K. Müller-Buschbaum, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 7197 - 7203.
- (65) P. Falcaro, S. Furukawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, **2012**, 8431 - 8433.
- (66) S.I. Weissman, *J. Chem. Phys.*, 10, **1942**, 214 - 217.
- (67) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 109, **2009**, 4283 - 4374.
- (68) P. R. Matthes, J. Eyley, J. H. Klein, A. Kuzmanoski, C. Lambert, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5, **2015**, 826 - 836.
- (69) K. N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, K. Park, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2012**.
- (70) Y. Li, S. Zhang, D. Song, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 738 - 741.

- (71) M. Wang, L. Guo, D. Cao, *Anal. Chem.*, 90, **2018**, 3608 - 3614.
- (72) S. Bhattacharyya, A. Chakraborty, K. Jayaramulu, A. Hazra, D. K. Singha, P. Mahata, *Inorg. Chem.*, 54, **2015**, 6373 - 6379.
- (73) N. B. Shustova, A. F. Cozzolino, S. Reineke, M. Baldo, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, **2013**, 13326 - 13329.
- (74) Z. Shojaeifard, B. Hemmateenejad, M. Shamsipur, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, **2016**, 15177 – 15186.
- (75) S. Shuhua, H. Wenting, G. Hongfang, Q. Honglan, D. Liping, *Spectrochimica Acta Part A*, 184, **2017**, 30 - 37.
- (76) D. Masih, V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi, O. F. Mohammed, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, **2018**, 11399 - 11405.
- (77) L. V. Meyer, F. Schönfeld, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, 50, **2014**, 8093 - 8108.
- (78) X.-H. Zhou, L. Li, H.-H. Li, A. Li, T. Yang, W. Huang, *Dalton Trans.*, 42, **2013**, 12403 - 12409.
- (79) S. Bhattacharyya, A. Chakraborty, K. Jayaramulu, A. Hazra, T. K. Maji, *Chem. Commun.*, 50, **2014**, 13567 - 13570.
- (80) J. C. Sanchez, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, W. C. Trogler, *Chem. Mater.*, 19, **2007**, 6459 – 6470.
- (81) L. V. Meyer, F. Schönfeld, A. Zurawski, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.*, 44, **2015**, 4070 - 4079.
- (82) M. Han, G. Xu, D. Li, L. M. Azofra, J. Zhao, B. Chen, C. Sun, *ChemistrySelect*, 1, **2016**, 3555 – 3561.
- (83) L. E. Kreno, O. K. Farha, M. Allendorf, C. R. R. P. Van Duyne, J. T. Hupp *Chem. Rev.*, 112 (2), **2012**, 1105 - 1125.
- (84) Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, **2012**, 3979 - 3982.
- (85) M.-J. Dong, M. Zhao, S. Ou, C. Zou, C.-D. Wu, *Angew. Chem.*, 126, **2014**, 1601 – 1605.
- (86) R. Haldar, R. Matsuda, S. Kitagawa, S. J. George, T. K. Maji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, **2014**, 11772 – 11777.
- (87) Y. Yu, X.-M. Zhang, J.-P. Ma, Q.-K. Liu, P. Wang, Y.-B. Dong, *Chem. Commun.*, 50, **2014**, 1444 – 1446.
- (88) Joseph R. Lakowicz: *“Principles of Fluorescence Spectroscopy”*, 3. Auflage, Springer, **2006**.
- (89) O. Stern, M. Volmer, *Physikalische Zeitschrift*, **1919**, 20, 183 - 188.
- (90) K. Schoffski, *Chem. unserer Zeit*, 34, **2000**, 170 - 175.
- (91) C. Harris, *Talanta*, 19, **1972**, 1523 - 1545.
- (92) B. Joarder, A. V. Desai, P. Samanta, S. Mukherjee, S. K. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 965 - 969
- (93) L. Liu, X. Chen, J. Qiu, C. Hao, *Dalton Trans.*, 44, **2015**, 2897 - 2906.
- (94) J. Ye, L. Zhao, R. F. Bogale, Y. Gao, X. Wang, X. Qian, S. Guo, J. Zhao, G. Ning, *Chem. Eur. J.*, 21, **2015**, 2029 - 2037.
- (95) C. Zhang, L. Sun, Y. Yan, J. Li, X. Song, Y. Liu, Z. Liang, *Dalton Trans.*, 44, **2015**, 230 - 236.
- (96) J. Wang, M. Li, D. Li, *Chem. Sci.*, 4, **2013**, 1793 - 1801.
- (97) X. Liu, H. Wang, B. Chen, Y. Zou, Z. Gu, Z. Zhao, L. Shen, *Chem. Commun.*, 51, **2015**, 1677 - 1680.
- (98) H. Tian, C. Gao, Y. Yang, J. Ai, C. Liu, Z. Xua, Z. Sun, *New J. Chem.*, 41, **2017**, 1137 - 1141.
- (99) F. Schönfeld, L. V. Meyer, F. Mühlbach, S. H. Zottnick, K. Müller-Buschbaum, *J. Mater. Chem. C*, 6, **2018**, 2588 - 2595.
- (100) F. Yi, M. Gu, S. Wang, J. Zheng, L. Pan, *Inorg. Chem.*, 57, **2018**, 2654 - 2662.
- (101) T. Xia, F. Zhu, K. Jiang, Y. Cui, Y. Yang, G. Qian, *Dalton Trans.*, 46, **2017**, 7549 - 7555.
- (102) Y. Han, C. Tian, Q. Lia, S. Du, *J. Mater. Chem. C*, 2, **2014**, 8065 - 8070.
- (103) H. Li, Y. Wei, X. Dong, S. Zang, T. C. W. Mak; *Chem. Mater.*, 27, **2015**, 1327 – 1331.
- (104) S. Kaskel “The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications, 1”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2016**.
- (105) M. Müller, A. Devaux, C. Yang, L. De Cola, R. A. Fischer *Photochem. Photobiol. Sci.*, 9, **2010**, 846 - 853.
- (106) G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, **2003**, 3732 - 3758.

- (107) M. Wu, J. Wang, R. Sun, C. Zhao, J. Zhao, G. Che, Fu. Liu, *Inorg. Chem.*, 56, **2017**, 9555 - 9562.
- (108) X. Hu, C. Qin, X. Wang, K. Shao, Z. Su, *Chem. Commun.*, 51, **2015**, 17521 - 17524.
- (109) D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- (110) G. W. Milton, *The Theory of Composites*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- (111) D. Gay, S. V. Hoa, S. W. Tsai, *Composite Materials: Design and Applications*, CRC Press, Boca Raton, **2002**.
- (112) G. Yang, M. Li, S. Li, Y. Lan, W. He, X. Wang, J. Qin, Z. Su, *J. Mater. Chem.*, 22, **2012**, 17947 - 17953.
- (113) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, 40, **2011**, 1081 - 1106.
- (114) C. S. S. R. Kumar, F. Mohammad, *Adv. Drug Del. Rev.*, 63, **2011**, 789 - 808.
- (115) R. C Huxford, J. Della Rocca, W. Lin, *Current Opinion in Chemical Biology*, 14, **2010**, 262 - 268.
- (116) P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur, R. Gref, *Nature Mater.*, 9, **2010**, 172 - 178.
- (117) Q. Hu, J. Yu, M. Liu, A. Liu, Z. Dou, Y. Yang, *J. Med. Chem.*, 57, **2014**, 5679 - 5685.
- (118) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, **1994**, 1151 - 1152.
- (119) J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1450 - 1459.
- (120) C. D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, **2005**, 8940 - 8941.
- (121) 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.*, 135, **2013**, 6896 - 6902.
- (122) J.-C. Rybak, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**.
- (123) A. Zurawski, M. Mai, D. Baumann, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 496 - 498.
- (124) A. Zurawski, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2010**.
- (125) L. V. Meyer, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- (126) K. Müller-Buschbaum, S. G. Torres, P. Larsen, C. Wickleder, *Chem. Mat.*, 19, **2007**, 655 - 659.
- (127) P. R. Matthes, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- (128) C. J. Höller, M. Mai, C. Feldmann, K. Müller-Buschbaum, *Dalton Trans.*, 39, **2010**, 461 - 468.
- (129) S. S. Mondal, K. Behrens, P. R. Matthes, F. Schönfeld, J. Nitsch, A. Steffen, P.-A. Primus, M. U. Kumke, K. Müller-Buschbaum, H.-J. Holdt, *J. Mater. Chem. C*, 3, **2015**, 4623 - 4631.
- (130) 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.*, 22, **2012**, 10179 - 10187.
- (131) A. Wexler, S. Hasegawa, *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 53, 1, **1954** 19 - 26.
- (132) J. Dechnik, F. Mühlbach, D. Dietrich, T. Wehner, M. Gutmann, T. Lühmann, L. Meinel, C. Janiak, K. Müller-Buschbaum, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 27, **2016**, 4408 - 4415.
- (133) H. B. T. Jeazet, C. Staudt, C. Janiak, *Dalton Trans.*, 41, **2012**, 14003 - 14027.
- (134) E. V. Perez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman, *Journal of Membrane Science*, 328, **2009**, 165 - 173.
- (135) K. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsena, M. Eddaoudi, *Chem. Commun.*, **2006**, 1488 - 1490.
- (136) K. S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS*, 27, **2006**, 103, 10186 - 10191.
- (137) K. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, **2005**, 811 - 828.
- (138) J. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics in Springer Series on Fluorescence: Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer Verlag, **2011**.
- (139) M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*. 2. Auflage, Spektrum, **2010**.
- (140) E. A. Moore, L. E. Smart, *Solid state chemistry an introduction*. 4. Auflage., CRC Press, **2012**.
- (141) M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *American Crystallographic Association*, **2010**.

- (142) T. D. Bennett, P. Simoncic, S. A. Moggach, F. Gozzo, P. Macchi, D. A. Keen, J. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 47, **2011**, 7983 - 7985.
- (143) J. Qian, F. Sun, L. Qin, *Mater. Lett.*, 82, **2012**, 220 - 223.
- (144) M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillermin, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, **2015**, 228 - 249.
- (145) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 319, **2008**, 939 - 943.
- (146) X. Huang, J. Zhang, X. Chen, *Chin. Sci. Bull.*, 48, **2003**, 1531 - 1534.
- (147) H. Hayashi, A. P. Côte, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.*, 6, **2007**, 501 - 506.
- (148) J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Chem. Commun.*, **2006**, 1689 - 1699.
- (149) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 43, **2010**, 58 - 67.
- (150) R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **2009**, 3875 - 3877.
- (151) S. Cao, T. D. Bennett, D. A. Keen, A. L. Goodwin, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 48, **2012**, 7805 - 7807.
- (152) K. Zhou, B. Mousavi, Z. Luo, S. Phatanasri, S. Chaemchuen, F. Verpoort, *J. Mater. Chem. A*, 5, **2017**, 952 - 957.
- (153) Q. Wang, W. Xia, W. Guo, L. An, D. Xia, R. Zou, *Chem. Asian J.*, 8, **2013**, 1879 - 1885.
- (154) S. Horike, K. Kadota, T. Itakura, M. Inukai, S. Kitagawa, *Dalton Trans.*, 44, 2015, 15107 - 15110.
- (155) C. He, L. Jiang, Z. Ye, R. Krishna, Z.-S. Zhong, P. Liao, J. Xu, G. Ouyang, J. Zhang, X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, **2015**, 7217 - 7223.
- (156) T. D. Bennett, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, M. G. Tucker, E. R. Barney, A. K. Soper, E. G. Bithell, J.-C. Tan, A. K. Cheetham, *Phys. Rev. Lett.*, 104, 2010, 115503 - 115507.
- (157) C. Han, C. Zhang, N. Tyminska, J. R. Schmidt, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem.*, 122, **2018**, 4339 - 4348.
- (158) S. Lee, J. Kim, J. Kim, D. Lee, *Chem. Mater.*, 30, **2018**, 447 - 455.
- (159) S. R. Tavares, N. Ramsahye, G. Maurin, A. A. Leitao, *Microporous and Mesoporous Materials*, 254, **2017**, 170 - 177.
- (160) K. Leus, T. Bogaerts, J. De Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, **2016**, 110 - 116.
- (161) D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, **2009**, 3875 - 3877.
- (162) T. D. Bennett, S. Cao, J. C. Tan, D. A. Keen, E. G. Bithell, P. J. Beldon, T. Friscic, A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2011**, 14546 - 14549.
- (163) J. Li, R. J. Kuppler, H. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 38, **2009**, 1477 - 1504.
- (164) X. Wua, W. Liua, H. Wua, X. Zonga, L. Yanga, Y. Wua, Y. Rena, C. Shia, S. Wangc, Z. Jianga, *Journal of Membrane Science*, 548, **2018**, 309 - 318.
- (165) X. Gong, Y. Wang, T. Kuang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, **2017**, 11204 - 11214.
- (166) G. Ramua, M. Leea, H.-K. Jeonga, *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 2018, 155 - 162.
- (167) T. D. Bennett, P. J. Saines, D. A. Keen, J. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Eur. J.*, 19, **2013**, 7049 - 7055.
- (168) K. W. Chapman, D. F. Sava, G. J. Halder, P. J. Chupas, T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, **2011**, 18583 - 18585.
- (169) Y. Wang, Y. Zeng, X. Wu, M. Mu, L. Chen, *Materials Letters*, **2018**, **220**, 321 - 324.
- (170) V. D. Nguyena, C. K. Nguyena, K. N. Trana, T. N. Tub, T. T. Nguyena, H. V. Danga, T. Truonga, N. T.S. Phana, *Applied Catalysis A*, **2018**, 555, 20 - 26.
- (171) A. V. Stepanov, K. E. Mel’nik, V. I. Isaeva, G. I. Kapustin, V. V. Chernyshevc, V. V. Veselovsky, *Mendeleev Commun.*, 28, **2018**, 88 - 90.
- (172) W. Konga, J. Li, Y. Chena, Y. Rena, Y. Guoa, S. Niuc, Y. Yanga, *Applied Surface Science*, 437, **2018**, 161 - 168.
- (173) A. Zanon, S. Chaemchuen, F. Verpoort, *Catal Lett.*, 147, **2017**, 2410 - 2420.
- (174) A. Zanon, F. Verpoort, *Coordination Chemistry Reviews*, **2017**, 353, 201 - 222.

- (175) M. Song, D. Li, F. Nian, J. Xue, J. Chen, *J Mater Sci.*, **53**, **2018**, 2351 - 2361.
- (176) H. Sun, B. Tang, P. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, **2017**, 35075 - 35085.
- (177) H. R. Amedi, M. Aghajani, *Microporous and Mesoporous Materials*, **247**, **2017**, 124 - 135.
- (178) J. Hromadka, B. Tokay, R. Correia, S. P. Morgan, S. Korposh, *Sensors and Actuators B*, **260**, **2018**, 685 - 692.
- (179) Y. Chen, H. Li, Q. Ma, Q. Che, J. Wang, G. Wang, P. Yang, *Applied Surface Science*, **439**, **2018**, 649 - 659.
- (180) L. Shi, Y. Li, X. Cai, H. Zhao, M. Lan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **799**, **2017**, 512 - 518.
- (181) T. Zhoua, Y. Sanga, X. Wanga, C. Wua, D. Zenga, C. Xie, *Sensors and Actuators B*, **258**, **2018**, 1099 - 1106.
- (182) G. Lu, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, **2010**, 7832 - 7833.
- (183) C.-C. Shen, W.-T. Chen and R.-S. Liu, *Dalton Trans.*, **2012**, **41**, 11885 - 11888.
- (184) D. Pan, L. Wang, Z. Li, B. Geng, C. Zhang, J. Zhan, L. Yin, L. Wang, *New J. Chem.*, **42**, **2018**, 5083 - 5089.
- (185) E. Madrid, M. A. Buckingham, J. M. Stone, A. T. Rogers, W. J. Gee, A. D. Burrows, P. R. Raithby, V. Celorrio, D. J. Fermind, F. Marken, *Chem. Commun.*, **52**, **2016**, 2792 - 2794.
- (186) S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, **2010**, 189 - 227.
- (187) D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, **1976**, 199 - 224.
- (188) B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, **2001**.
- (189) M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* Band 389, **20**, **1927**, 457 - 484.
- (190) H. Haken, H.-C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie, Vol. 5. Auflage*, Springer-Verlag, **2006**.
- (191) M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, **1950**, 14 - 19.
- (192) P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, A. Schleitzer, C. Heinisch, *Physikalische Chemie*, Wiley, **2006**.
- (193) J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.*, **21**, **1926**, 536 - 542.
- (194) B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley, **2012**.
- (195) O. Laporte, W.F. Meggers, *Journal of the Optical Society of America*, **11**, **1925**, 459 - 463.
- (196) J. R Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, **1983**.
- (197) P. Dorenbos, *J. Lumin.* **2000**, 91 - 106.
- (198) T. Förster, *Ann. Phys.*, **437**, **1948**, 55 - 75.
- (199) D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, **21**, **1953**, 836 - 850.
- (200) F. Boltinghouse, K. Abel, *Anal. Chem.*, **1989**, **61**, 1863 - 1866.
- (201) A. Tsigara, G. Mountrichas, K. Gatsouli, A. Nichelatti, S. Pispas, N. Madamopoulos, N.A.Vainos, H.L. Du, F. Roubani-Kalantzopoulou, *Sensors and Actuators B*, **120**, **2007**, 481 - 486.
- (202) A. Weiss, N. Reimer, N. Stock, M. Tiemann, T. Wagner, *Microporous Mesoporous Mater.*, **220**, **2016**, 39 - 43.
- (203) Y. Yu, X. Zhang, J. Ma, Q. Liu, P. Wang, Y. Dong, *Chem. Commun.*, **50**, **2014**, 1444 - 1446.
- (204) D. Wang, Q. Tan, J. Liu, Z. Liu, *Dalton Trans.*, **45**, **2016**, 18450 - 18454.
- (205) F.Y. Yi, D. Chen, M.K. Wu, L. Han, H.L. Jiang, *ChemPlusChem*, **81**, **2016**, 675 - 690.
- (206) J. Wu, B. Yan, *Dalton Trans.*, **46**, **2017**, 7098 - 7105.
- (207) F. Wang, Y.-T. Wang, H. Yu, J.-X. Chen, B.-B. Gao, J.-P. Lang, *Inorg. Chem.*, **55**, **2016**, 9417 - 9423.
- (208) 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.*, **127**, **2015**, 1671 - 1676.
- (209) A. L. Robinson, V. Stavila, T. R. Zeitler, M. I. White, S. M. Thornberg, J. A. Great-house, M. D. Allendorf, *Anal. Chem.*, **84**, **2012**, 7043 - 7051.
- (210) S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, **2006**.
- (211) K. T. Rim, K. H. Koo, J. S. Park, *Safe Health Work*, **4**, **2013**, 12 - 26.
- (212) F. Schönfeld, *Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, **2014**.

- (213) R. A. Sá Ferreira, S. S. Nobre, C. M. Granadeiro, H. I. S. Nogueira, L. D. Carlos, O. L. Malta, *J. Lumin.*, **121**, **2006**, 561- 567.
- (214) D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik, Vol. 6. Auflage*, Springer-Verlag, **2013**.
- (215) G. Schwedt, *Analytische Chemie, Vol. 2. Auflage*, Wiley-VCH, **2008**.
- (216) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, **2005**.
- (217) D. A. Skoog, J. J. Leary, Springer Verlage Heidelberg, **1996**.
- (218) D. E. Hirleman, W. D. Bachalo, P. G. Feldon, *Liquid particle size measurement techniques*, 2. Auflage, American Society for Testing and Materials, **1988**.
- (219) B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover, Publications, **2000**.
- (220) DC Bell, AJ Garratt-Reed, *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. Garland Science, **2003**.
- (221) H. Biermann, L. Krüger, *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*, Wiley VCH, **2015**.
- (222) W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, **1989**.
- (223) D. A. Skoog, J. J. Leary, D. Brendel, S. Hoffstetter-Kuhn, *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, **1996**.
- (224) J. M. Stangl, Masterarbeit, Universität Würzburg, 2013.
- (225) P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, W.H. Freeman, **2006**.
- (226) J.I. Steinfeld, J.S. Francisco, W.L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice-Hall, **1999**.
- (227) P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, **2010**.
- (228) E. Moret, J-C. Bünzli, *Inorganica Chimica Acta*, **178**, **1990**, 83 - 88.
- (229) Y. Gao, P. Jing, N. Yan, M. Hilbers, H. Zhang, G. Rothenberg, S. Tanase, *Chem. Commun.*, **53**, **2017**, 4465 - 4468.
- (230) Y. Yu, J. Ma, Y. Dong, *CrystEngComm*, **14**, **2012**, 7157 - 7160.
- (231) J. Park, M. Suh, Y. Kwon, *Microporous and Mesoporous Materials*, **127**, 1-2, **2010**, 147 - 151.
- (232) C. Spangler, M. Schäferling, *Lanthanide Luminescence*, 235 - 262, Springer Verlag, **2011**.
- (233) G. Ji, J. Wang, X. Gao, J. Liu, W. Guan, H. Liu, Z. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 1998 - 2003.
- (234) J. M. Stangl, D. Dietrich, A. E. Sedykh, C. Janiak, K. MüllerBuschbaum, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, DOI: 10.1039/C8TC01454J
- (235) D. Yang, D. Liu, C. Tian, S. Wang, H. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **519**, **2018**, 11 - 17.
- (236) P. Du, S. Liao, W. Gu, X. Liu, *Journal of Solid State Chemistry*, **244**, **2016**, 31 - 34.
- (237) H. Ma, L. Wang, J. Chen, X. Zhang, L. Wang, N. Xu, G. Yang, P. Cheng, *Dalton Trans.*, **46**, 2017, 3526 - 3534.
- (238) H. Tsukube, M. Hosokubo, M. Wada, S. Shinoda, H. Tamiaki, *Inorg. Chem.*, **40**, **2001**, 740 - 745.
- (239) H. Tsukube, S. Shinoda, *Enantiomer*, **5**, **2000**, 13 - 22.

## 8. Publikationsliste

### Publikationen

**1** A. Kraft, P. Roth, D. Schmidt, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle "*Three-Dimensional Metal-Fullerene Frameworks*", *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5982.

**2** H. Schäfer, D. M. Chevrier, K. Kuepper, P. Zhang, J. Wollschlaeger, D. Daum, M. Steinhart, C. Heß, U. Krupp, K. Müller-Buschbaum, J. Stangl, M. Schmidt, "*X<sub>20</sub>CoCrWMo<sub>10-9</sub>//Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: a metal-ceramic composite with unique efficiency values for water-splitting in the neutral regime*", *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 2609.

**3** H. Schäfer, D. M. Chevrier, P. Zhang, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, J. D. Hardege, K. Kuepper, J. Wollschläger, U. Krupp, S. Dühren, M. Steinhart, L. Walder, S. Sadaf, M. Schmidt, "*Electro-Oxidation of Ni<sub>42</sub> Steel: A Highly Active Bifunctional Electrocatalyst*", *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 6402.

**4** A. Kraft, J. Stangl, A.-M. Krause, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle "*Supramolecular frameworks based on [60]fullerene hexakisadducts*", *Beilstein J. Org. Chem.* **2017**, DOI: 10.3762/bjoc.13.1.

**5** A. Kraft, C. Roger, D. Schmidt, J. Stangl, K. Müller-Buschbaum, F. Beuerle "*Metal-Based Diversity for Crystalline Metal-Fullerene Frameworks*", *Chem. Eur. J.* **2017**, DOI: 10.1002/chem.201703709.

**6** J. M. Stangl, D. Dietrich, A. E. Sedykh, C. Janiak, K. Müller-Buschbaum "*Luminescent MOF polymer mixed matrix membranes for humidity sensing in real status analysis*" *J. Mater. Chem. C*, **2018**, DOI: 10.1039/C8TC01454J



# 9. Anhang

## Anhang 1 - Einstellung der relativen Luftfeuchtigkeit mittels kaltgesättigter Salzlösungen

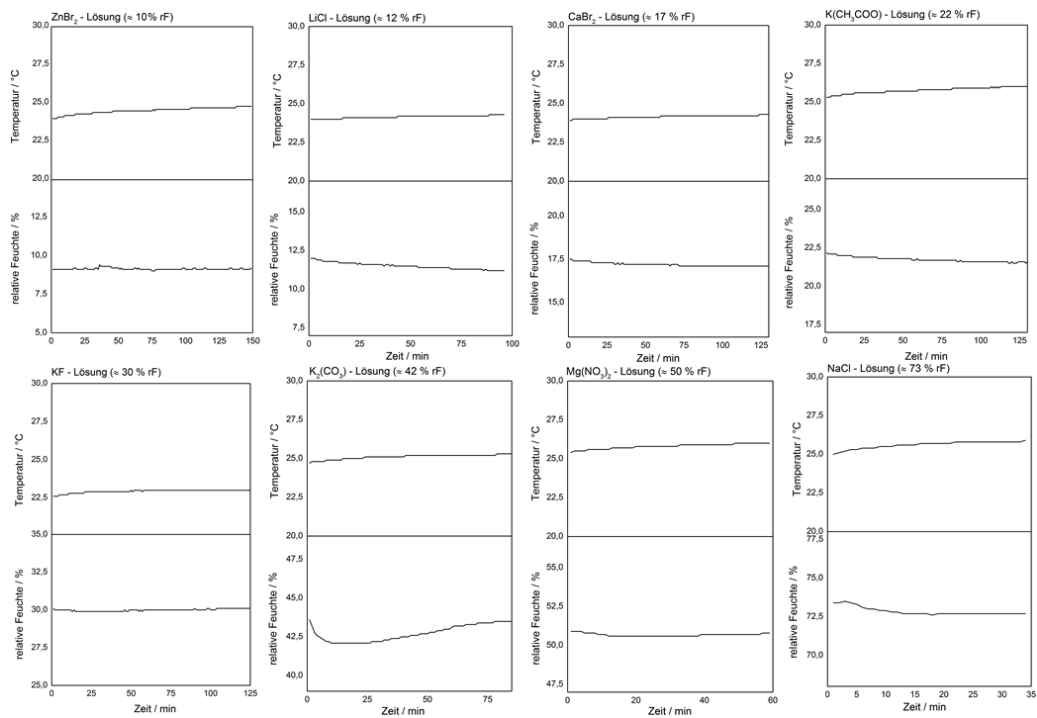


Abb. A1-1: Verlauf der Einstellung der Gleichgewichte genutzter Salzlösungen über die Zeit bei 25 °C



Abb. A1-2: Transparente Polymermatrizen, PVC (links), PS (mittig) und TPX (rechts).

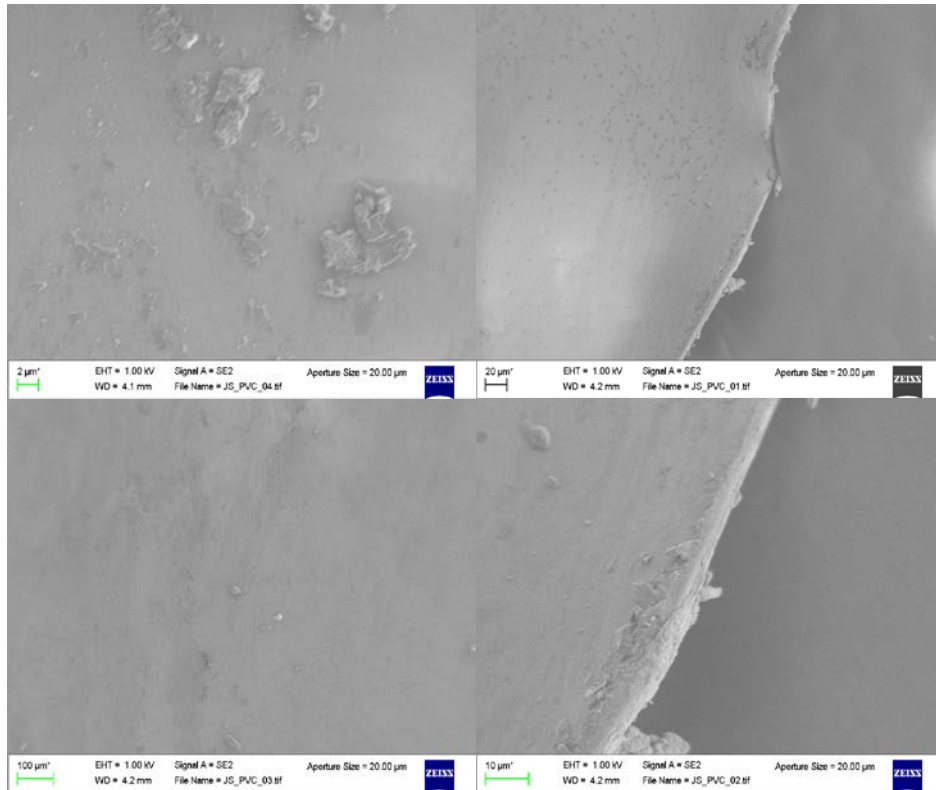


Abb. A1-3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Polyvinylchloridmatrizen.

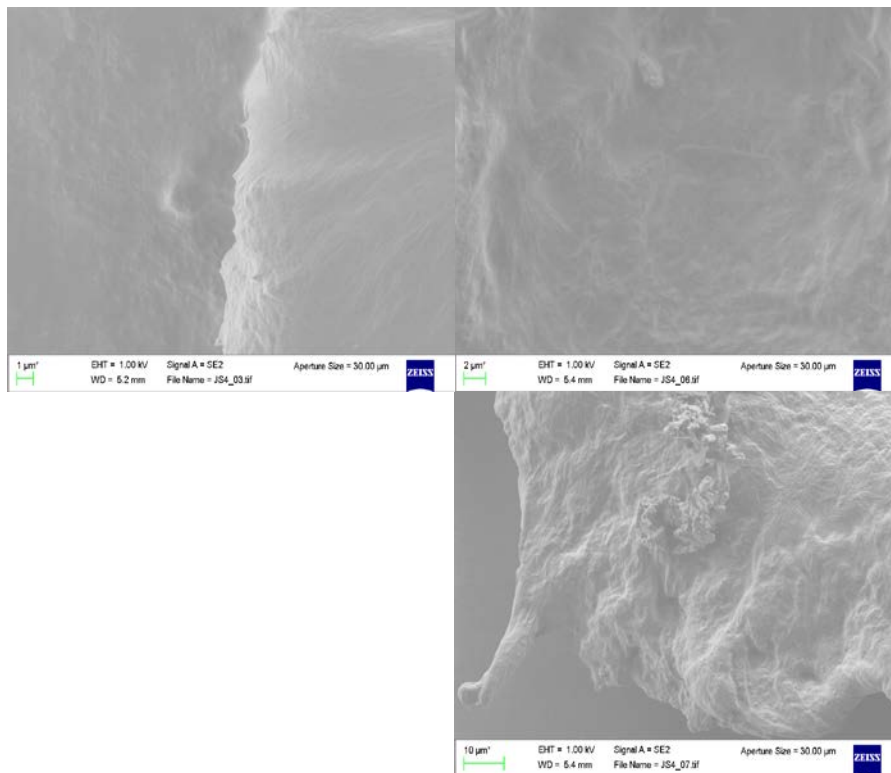


Abb. A1-4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Polymethylpentenmatrizen.

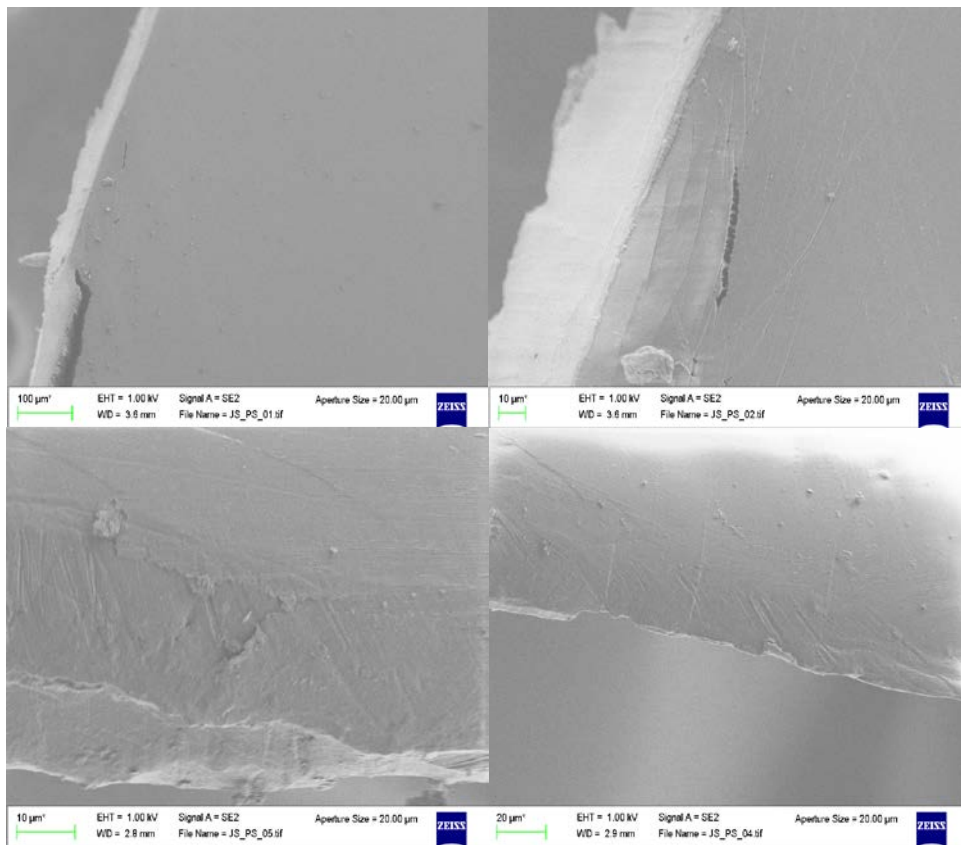


Abb. A1-5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Polystyrolmatrizen.

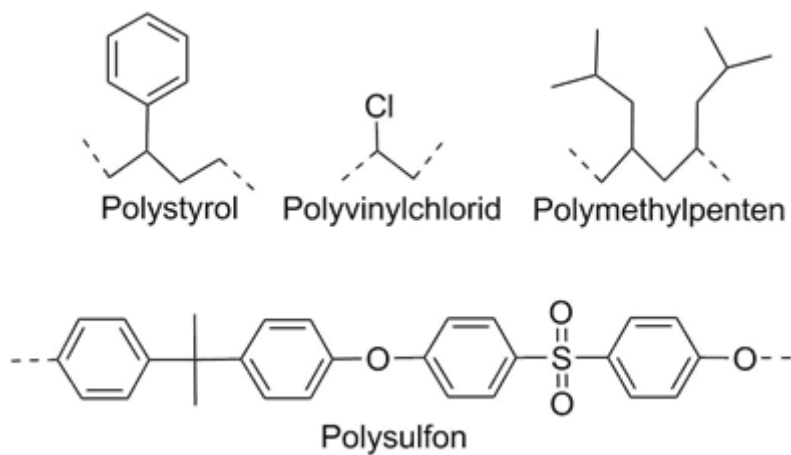


Abb. A1-6: Monomerbaustein der zur Einbettung genutzten Polymere.

## Anhang 2 – Sensorikmessungen von ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ (1)

Tab. A2-1 Geräteparameter für die Photolumineszenzmessungen von  ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$ .

| Parameter            | Wert         |
|----------------------|--------------|
| Integrationszeit     | 0.1 s        |
| Anregungswellenlänge | 365 nm       |
| Slit (Eingang)       | 5 nm         |
| Slit (Ausgang)       | 5 nm         |
| Emissionsbereich     | 450 - 700 nm |
| Inkrement            | 1 nm         |
| Kantenfilter         | Nein         |

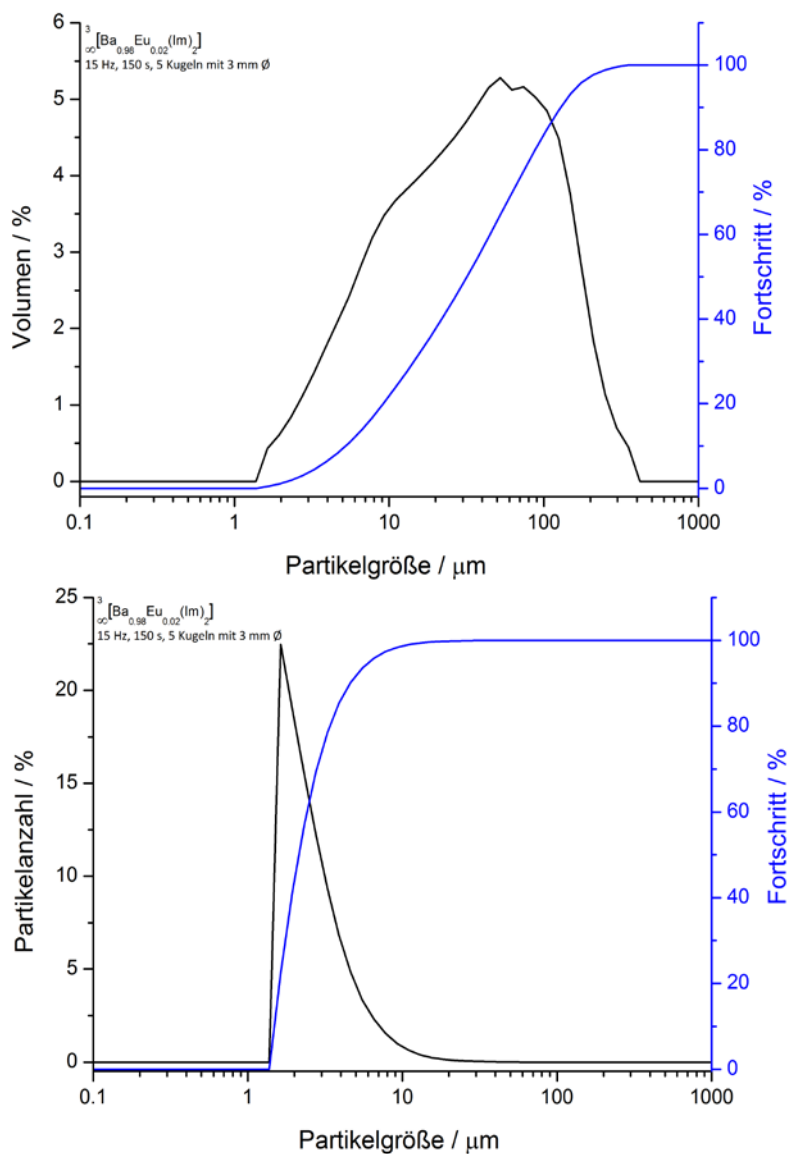


Abb. A2-1: Volumenverteilung (oben) und Partikelgrößenverteilung (unten) für 1.

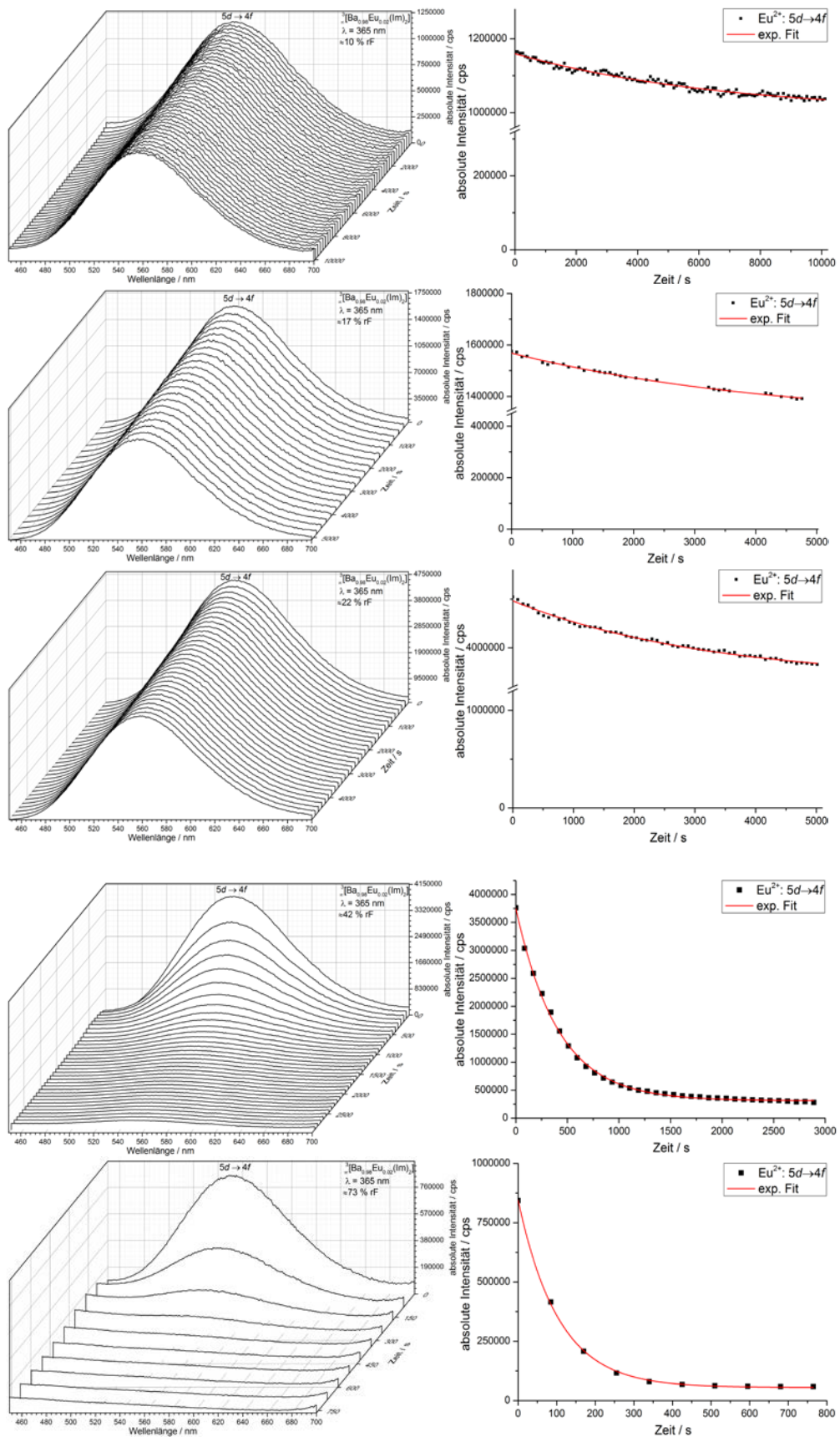


Abb. A2-2: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **1** (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 10 %, 17 %, 22 %, 42 % und 73 % relativer Feuchte bei 25 °C (von oben nach unten).

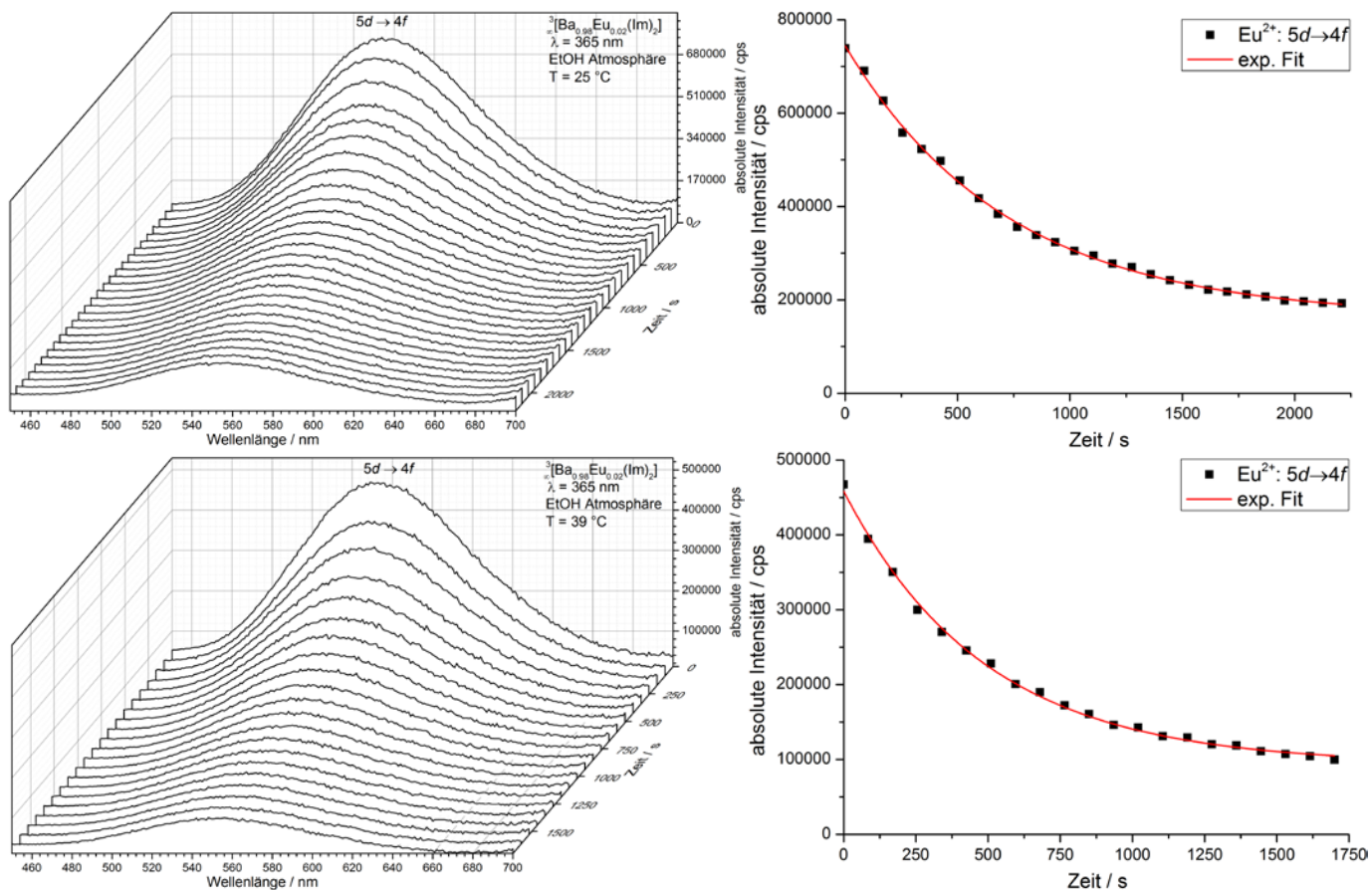


Abb. A2-3: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **1** (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) bei Exposition in einer Ethanol-Atmosphäre bei 25 °C (oben) bzw. 39 °C (unten).

Tab. A2-2: Verbreiterung ausgewählter Reflexe von **1** vor und nach den Alkoholsensorikexperimenten.

| Reflexlage<br>(°/2θ) Bulk | Reflexbreite<br>(°/2θ) Bulk | Reflexbreite<br>(°/2θ) MeOH | Reflexbreite<br>(°/2θ) EtOH<br>(25 °C) | Reflexbreite<br>(°/2θ) EtOH<br>(39 °C) | Reflexbreite<br>(°/2θ) <i>i</i> -PrOH<br>(25 °C) | Reflexbreite<br>(°/2θ) <i>i</i> -PrOH<br>(43 °C) |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|
| 12.5                      | 0.4                         | 0.7                         | 0.8                                    | 0.8                                    | 0.4  | 0.7  |
| 16.4                      | 0.3                         | 0.5                         | 0.7                                    | 0.9                                    | 0.3  | 0.5  |
| 17.7                      | 0.3                         | 0.5                         | 0.5                                    | 0.5                                    | 0.3  | 0.5  |
| 19.9                      | 0.3                         | 0.5                         | 0.5                                    | 0.6                                    | 0.3  | 0.5  |
| 24.6                      | 0.3                         | 0.6                         | 0.6                                    | 0.5                                    | 0.2  | 0.6  |
| 26.7                      | 0.3                         | 0.5                         | 0.5                                    | 0.5                                    | 0.4  | 0.5  |
| 27.4                      | 0.3                         | 0.5                         | 0.5                                    | 0.5                                    | 0.4  | 0.3  |
| 37.9                      | 0.3                         | 0.3                         | 0.7                                    | 0.7                                    | 0.3  | 0.7  |



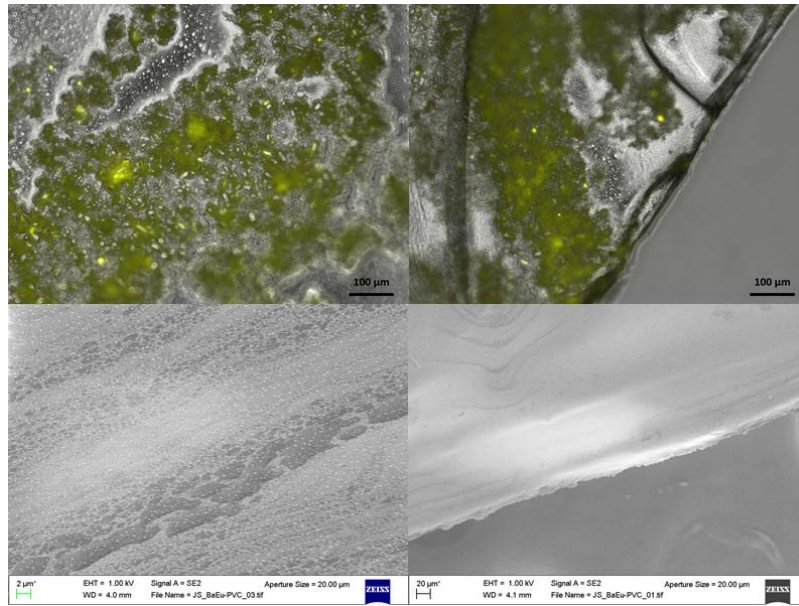


Abb. A2-4: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen (oben) und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (unten) von 1@PVC.

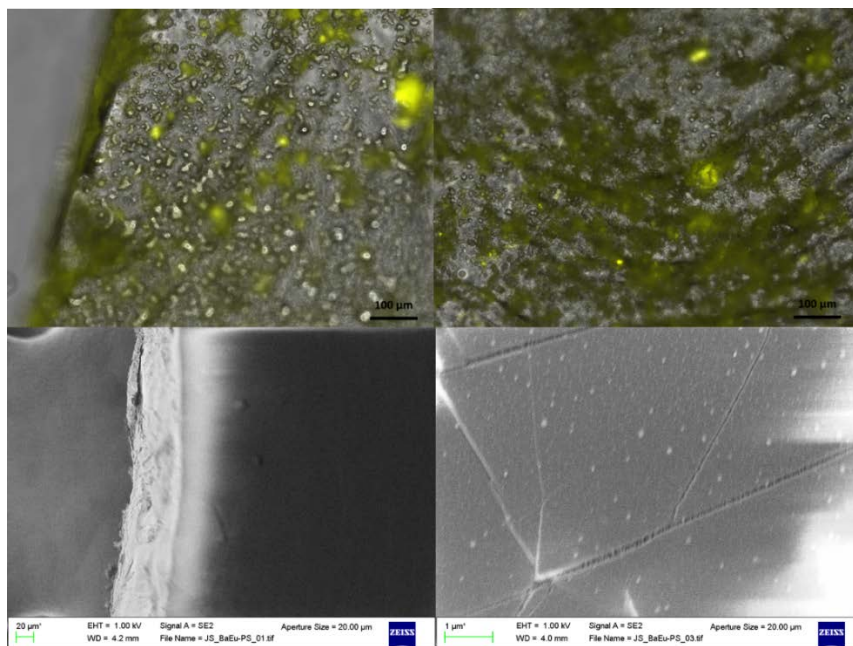


Abb. A2-5: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen (oben) und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (unten) von 1@PS.

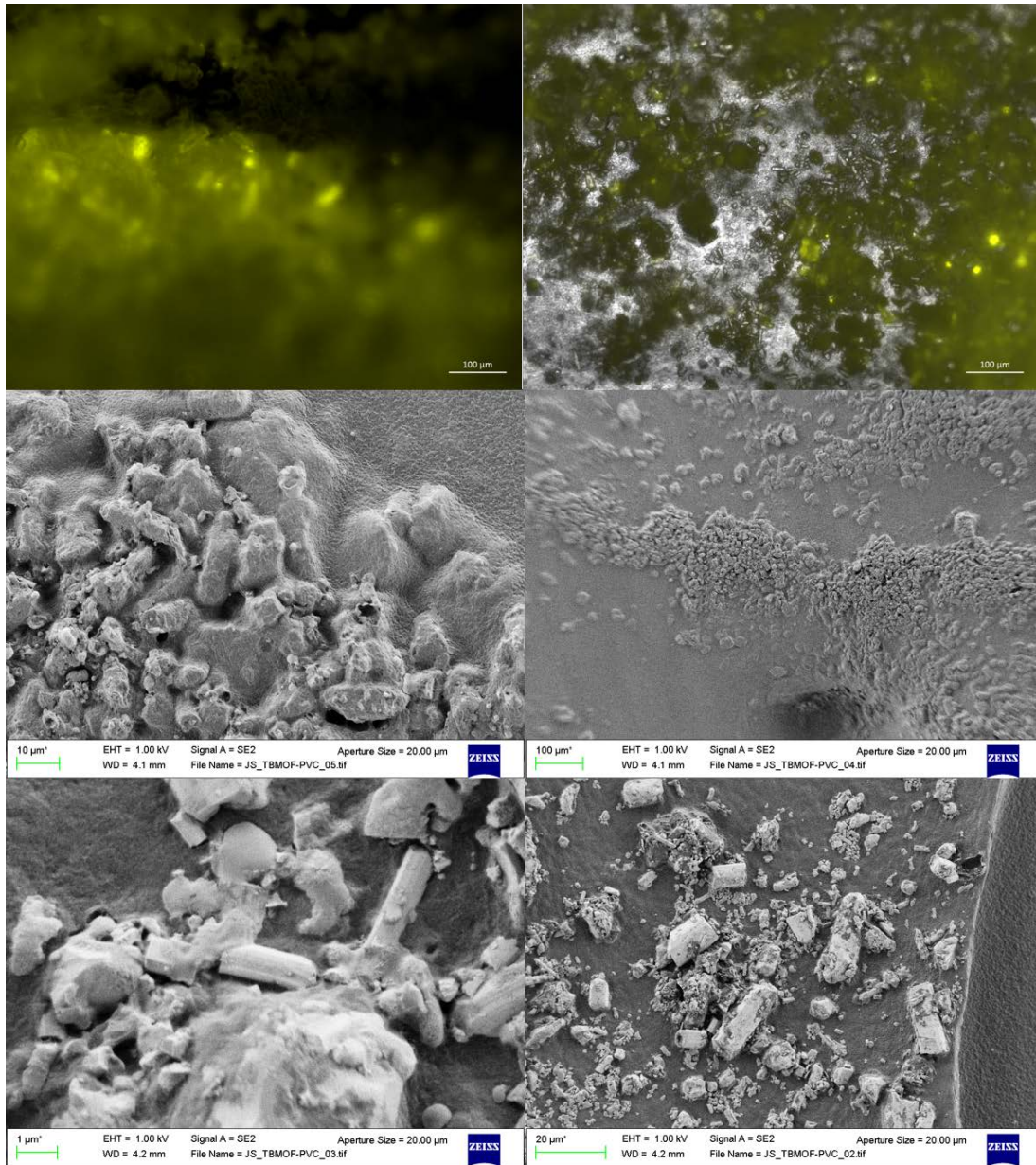


Abb. A2-6: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen (oben) und Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (unten) von **1@TPX**.



Tab. A2-3: Geräteparameter der Lebensdauermessungen von **1** und der zugehörigen MMMs.

| Substanz  | $\lambda_{\text{Exc.}}$ (nm) | $\lambda_{\text{Em.}}$ (nm) | Pulsfrequenz (micron) | Zeitspanne (micron) | Durbin-Watson |
|---|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------------|---------------|
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PVC}$ | 376.6                        | 555                         | 10                    | 10                  | 1.772         |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PS}$  | 376.6                        | 555                         | 10                    | 10                  | 1.824         |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{TPX}$ | 376.6                        | 555                         | 10                    | 10                  | 1.913         |
| Substanz  | $\lambda_{\text{Exc.}}$ (nm) | $\lambda_{\text{Em.}}$ (nm) | Pulsfrequenz (ns)     | Zeitspanne (ns)     |               |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]$            | 375                          | 560                         | 10000                 | 10000               |               |
| ${}^3_{\infty}[\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}(\text{Im})_2]@\text{PSF}$ | 375                          | 560                         | 5000                  | 5000                |               |

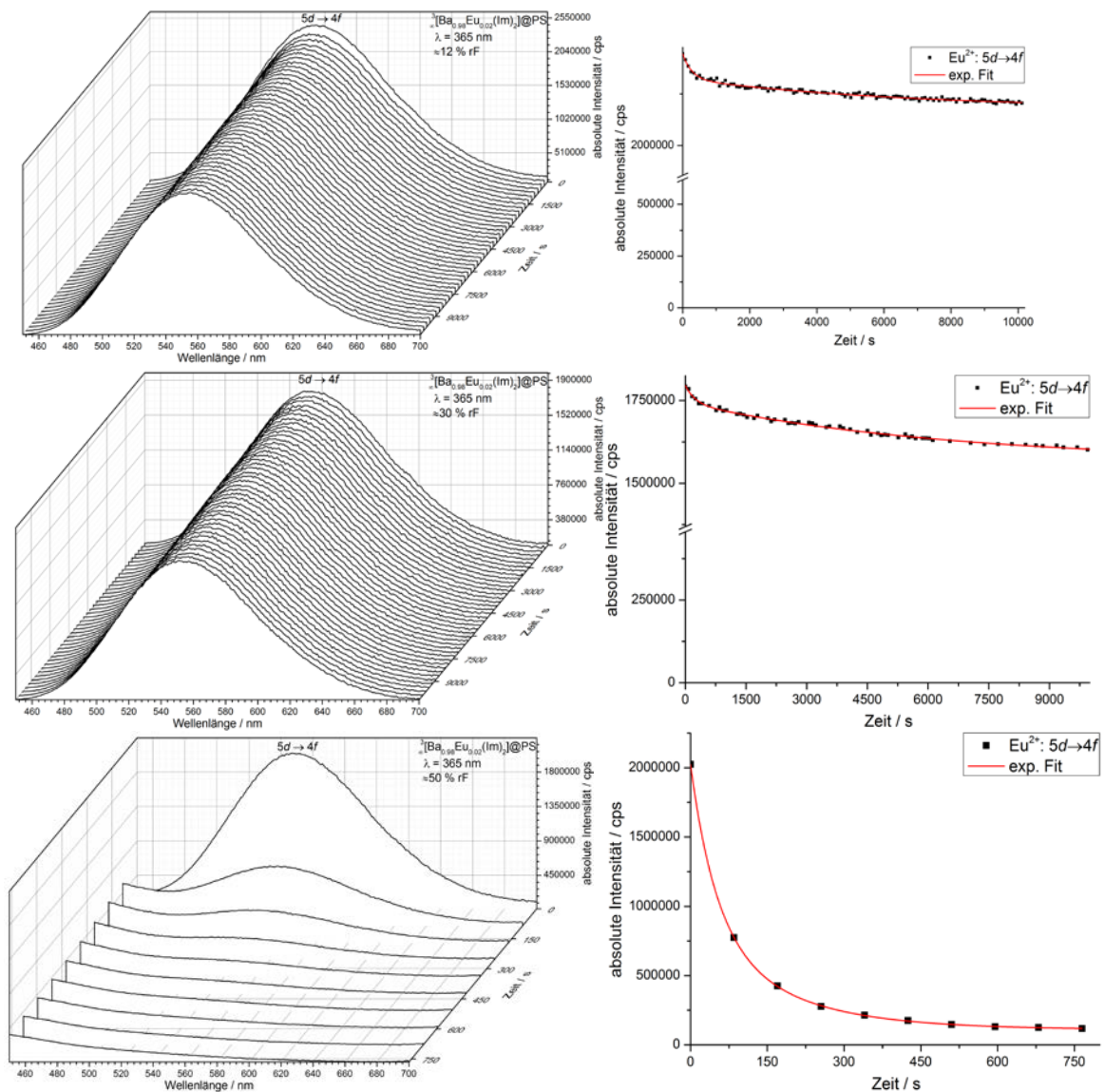


Abb. A2-7: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **1**@PS (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 12 %, 30 % und 50 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

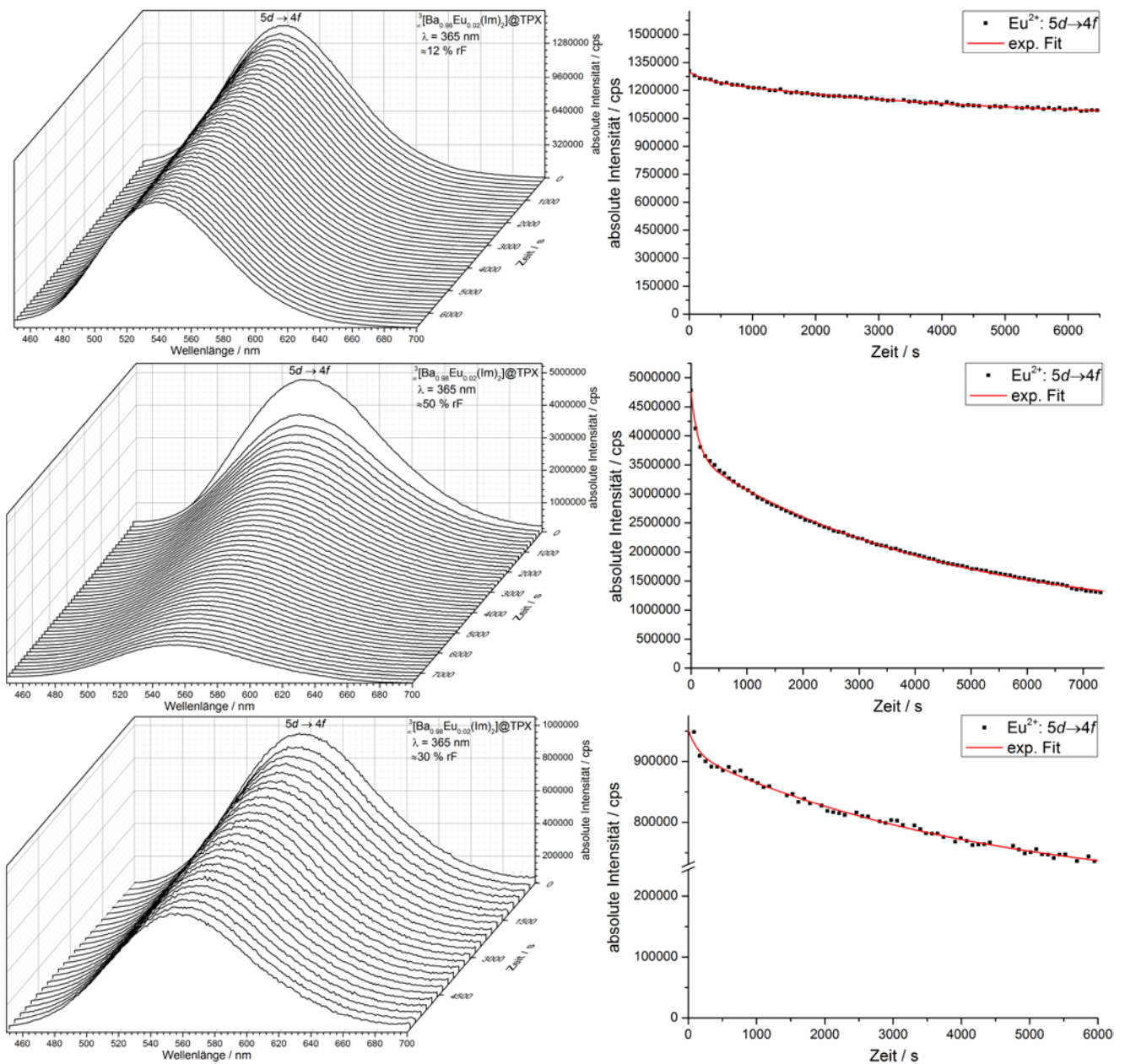


Abb. A2-8: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von  $1@TPX$  (links) sowie die graphische Auftragung des Emissionsmaximums und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (rechts) für 12 %, 30 % und 50 % relative Feuchte (von oben nach unten).

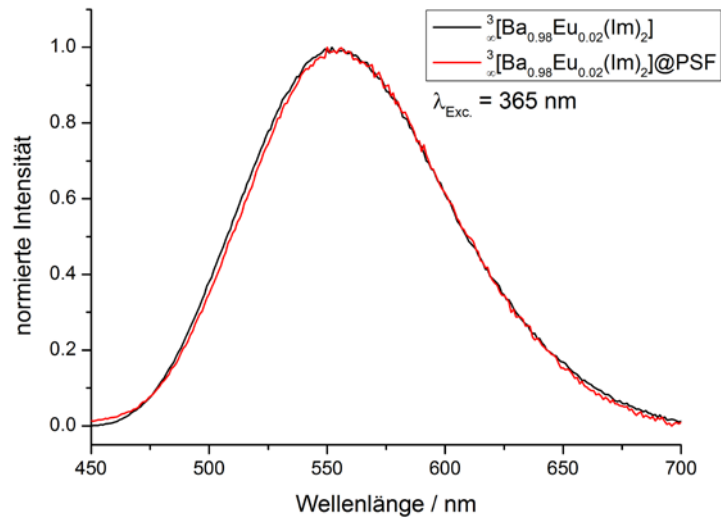


Abb. A2-9: Vergleich der normierten Emissionsspektren von **1** (schwarz) und **1@PSF** (rot).

### Anhang 3 – Sensorikmessungen von ${}^3\text{[Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{Im})_2]$ (**2**)

Tab. A3-1: Geräteparameter für die Photolumineszenzmessungen von **2**.

| Parameter            | Wert         |
|----------------------|--------------|
| Integrationszeit     | 0.1 s        |
| Anregungswellenlänge | 366 nm       |
| Slit (Eingang)       | 2 nm         |
| Slit (Ausgang)       | 2 nm         |
| Emissionsbereich     | 386 - 650 nm |
| Inkrement            | 1 nm         |
| Kantenfilter         | Nein         |

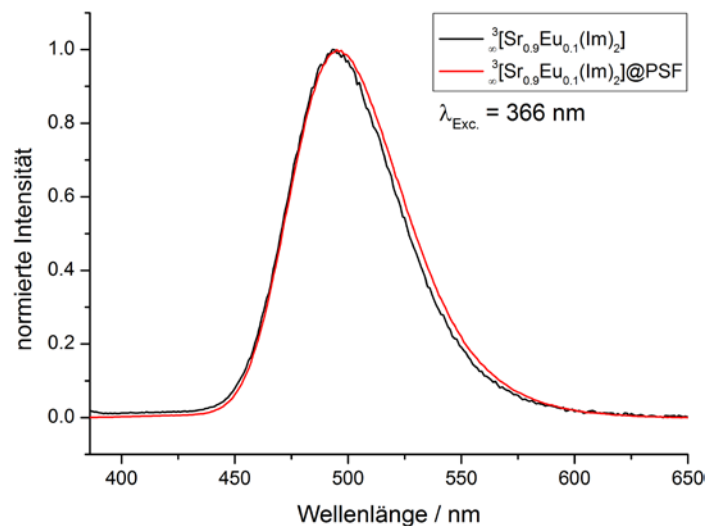


Abb. A3-1: Vergleich der normierten Emissionsspektren von **2** (schwarz) und **2@PSF** (rot).

## Anhang 4 – Sensorikmessungen von ${}^3\text{Tb}(\text{Im})_3$ (3)

Tab. A4-1: Geräteparameter für die Photolumineszenzmessungen von **3**.

| Parameter            | Wert         |
|----------------------|--------------|
| Integrationszeit     | 0.1 s        |
| Anregungswellenlänge | 300 nm       |
| Slit (Eingang)       | 5 nm         |
| Slit (Ausgang)       | 5 nm         |
| Emissionsbereich     | 525 - 650 nm |
| Inkrement            | 0.5 nm       |
| Kantenfilter         | Ja (400 nm)  |

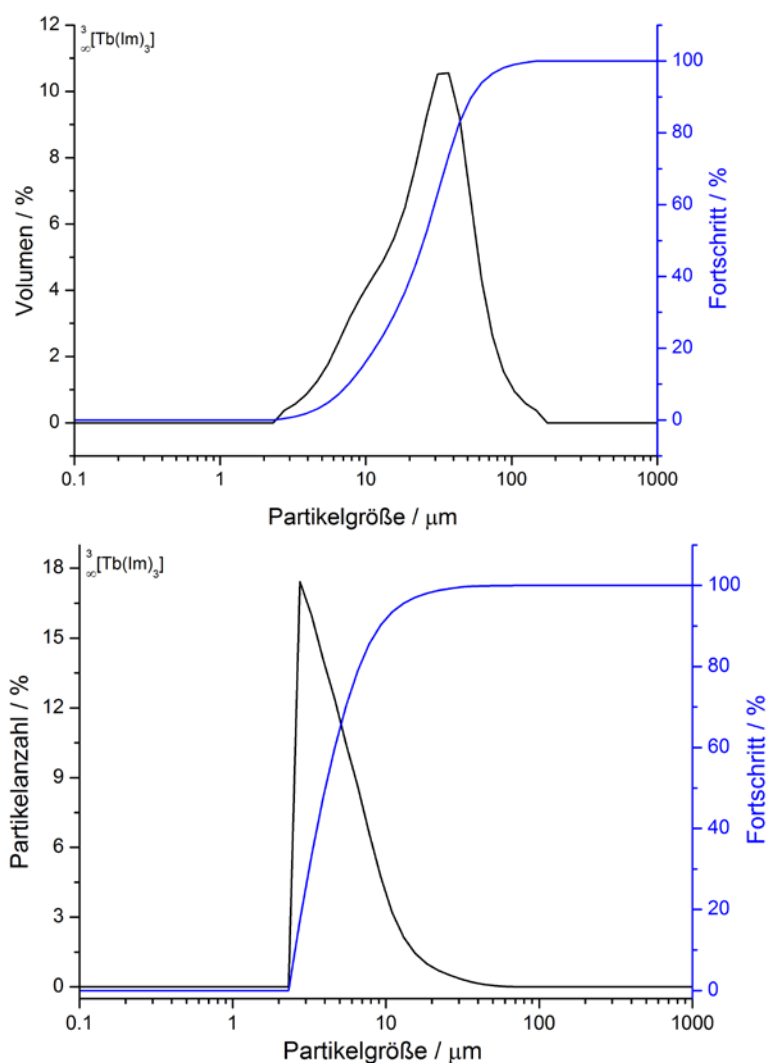


Abb. A4-1: Volumenverteilung (oben) und Partikelgrößenverteilung (unten) für **3**.

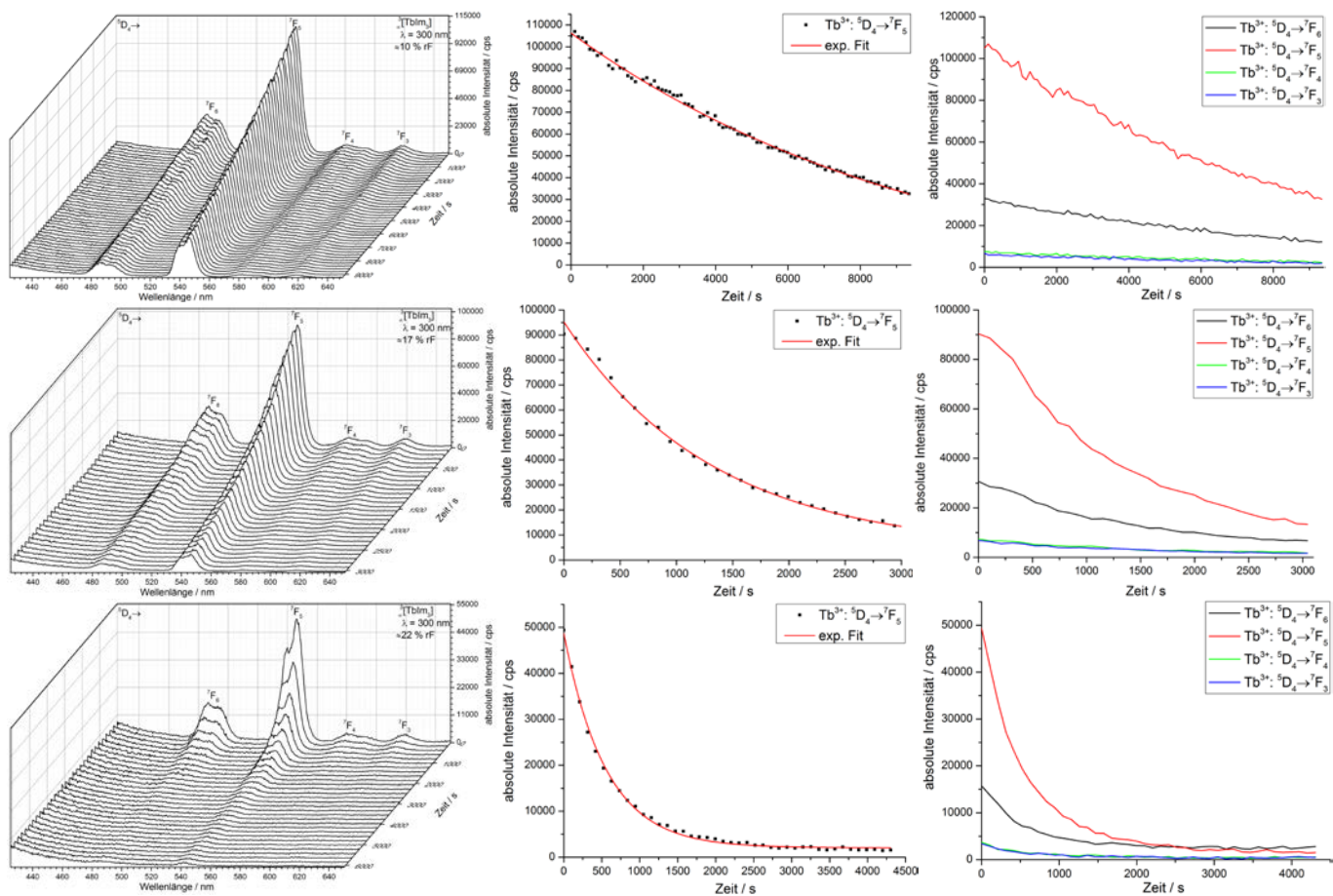


Abb. A4-2 Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **3** (links) sowie die graphische Auftragung des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) sowie graphische Auftragung aller Übergänge bei Exposition bei 10 %, 17 % und 22 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

## Anhang 5 – Sensorikmessungen von ${}^2_{\infty}[\text{Tb}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ (4)

Tab. A5-1: Geräteparameter für die Photolumineszenzmessungen von 4.

| Parameter            | Wert         |
|----------------------|--------------|
| Integrationszeit     | 0.1 s        |
| Anregungswellenlänge | 300 nm       |
| Slit (Eingang)       | 2 nm         |
| Slit (Ausgang)       | 2 nm         |
| Emissionsbereich     | 425 – 700 nm |
| Inkrement            | 0.5 nm       |
| Kantenfilter         | Ja (400 nm)  |

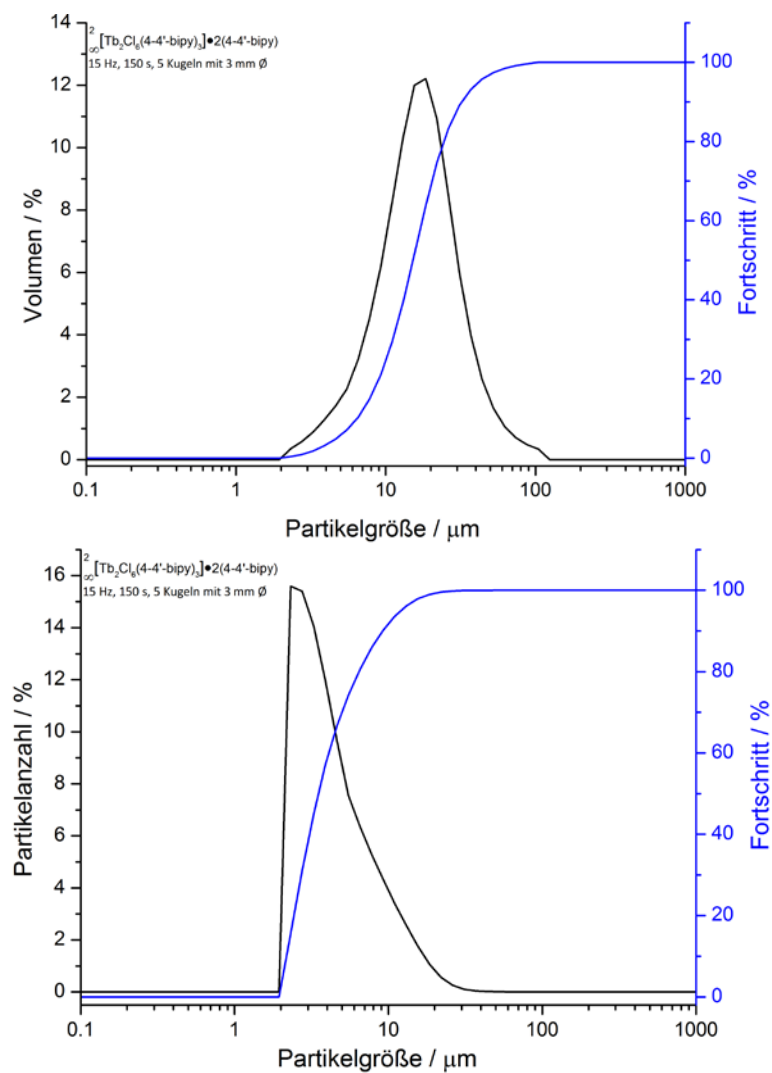


Abb. A5-2: Volumenverteilung (oben) und Partikelgrößenverteilung (unten) für 4.



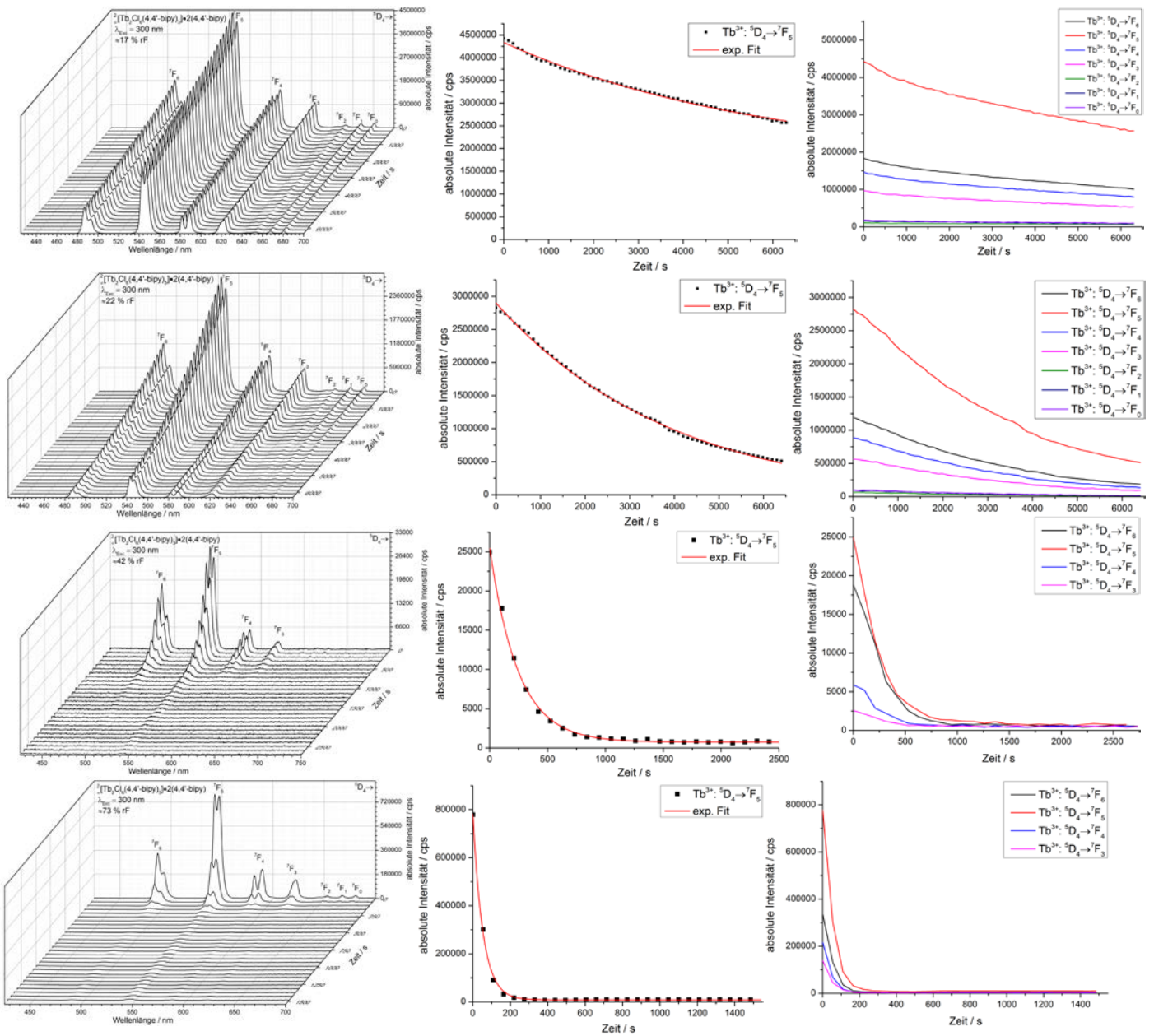


Abb. A5-3: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren der Sensorikexperimente von **4** (links) für 17 %, 22 %, 42 % und 73 % relativer Feuchte bei 25 °C (von oben nach unten, links) graphische Auftragung und exponentieller Fit des <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>-Übergangs sowie graphische Auftragung aller Übergänge (mittig und rechts).

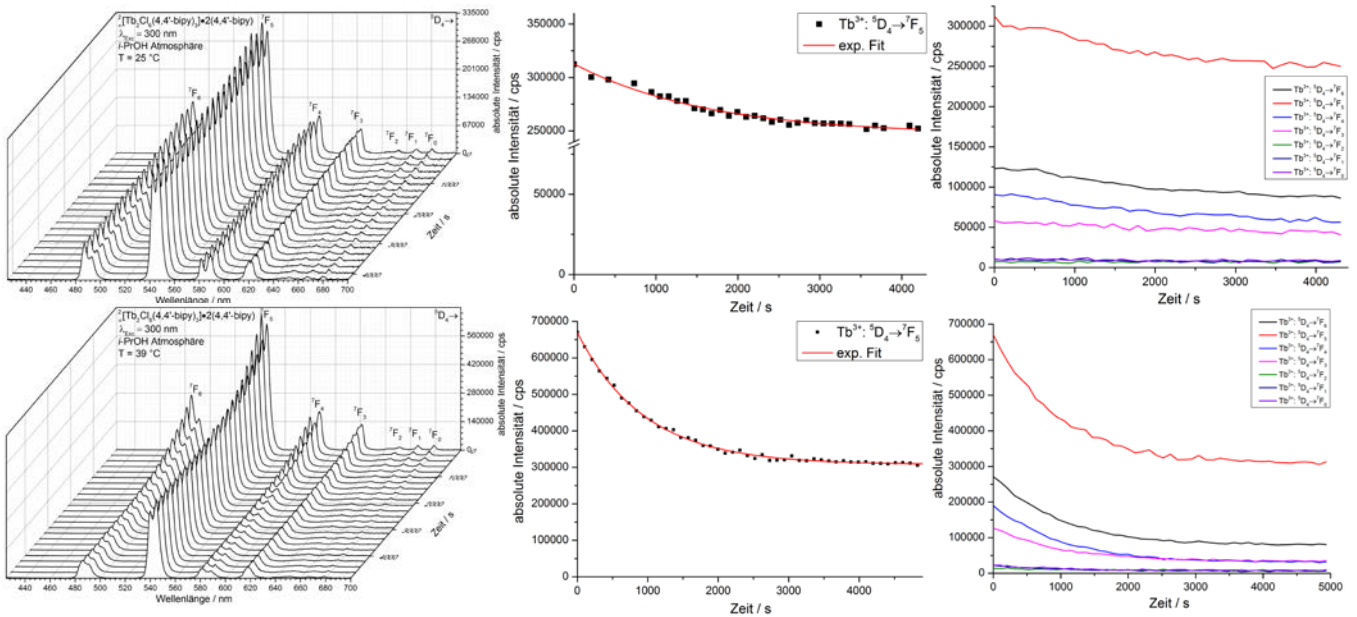


Abb. A5-4: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **4** (links) sowie die graphische Auftragung des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) sowie graphische Auftragung aller Übergänge bei Exposition einer Isopropanol-Atmosphäre bei 25 °C (oben) bzw. 39 °C (unten).

Reflexlagen der Diffraktogramme der Alkoholsensoren Rückstände von **4**, mit (\*) Bulksubstanz und (\*) unbekannte neue Phase:

Methanol Atmosphäre: 9.7, 11.3, 12.3, 14.7, 15.4, 15.8, 17.1, 18.0, 21.9, 25.4, 26.4, 26.8 und 28.4° in  $2\theta$ .

Ethanol Atmosphäre (25 °C): 8.7, 10.1, 10.9, 11.8, 12.4, 12.9, 13.3, 14.2, 14.8, 15.4, 16.6, 16.9, 17.5, 19.9, 23.4, 26.1, 27.5 und 30.3° in  $2\theta$ .

Ethanol Atmosphäre (39 °C): 7.7, 9.5, 9.8, 10.5, 11.4, 13.3, 14.0, 14.9, 15.5, 16.4, 17.0, 17.9, 18.7, 22.8, 25.6 und 27° in  $2\theta$ .

Isopropanol Atmosphäre (25 °C)

(\*): 7.8, 8.5, 9.8, 12.9, 15.8 und 22.8° in  $2\theta$ .

(\*): 10.2, 13.6, 14.1, 16.5, 17.2, 17.9, 25.2 und 26.2° in  $2\theta$ .

Isopropanol Atmosphäre (39 °C)

(\*): 7.9, 8.6, 9.8, 12.9, 13.3, 15.6, 17.2, 17.9, 25.2 und 26.7° in  $2\theta$ .

(\*): 10.2, 10.9, 11.7, 12.3, 13.6, 14.2, 14.7, 15.2, 17.4, 18.1, 19.7, 20.9, 21.4, 23.4, 25.3, 26.1, 27.6, 31.7, 32.5, 34.3 und 38.5° in  $2\theta$ .



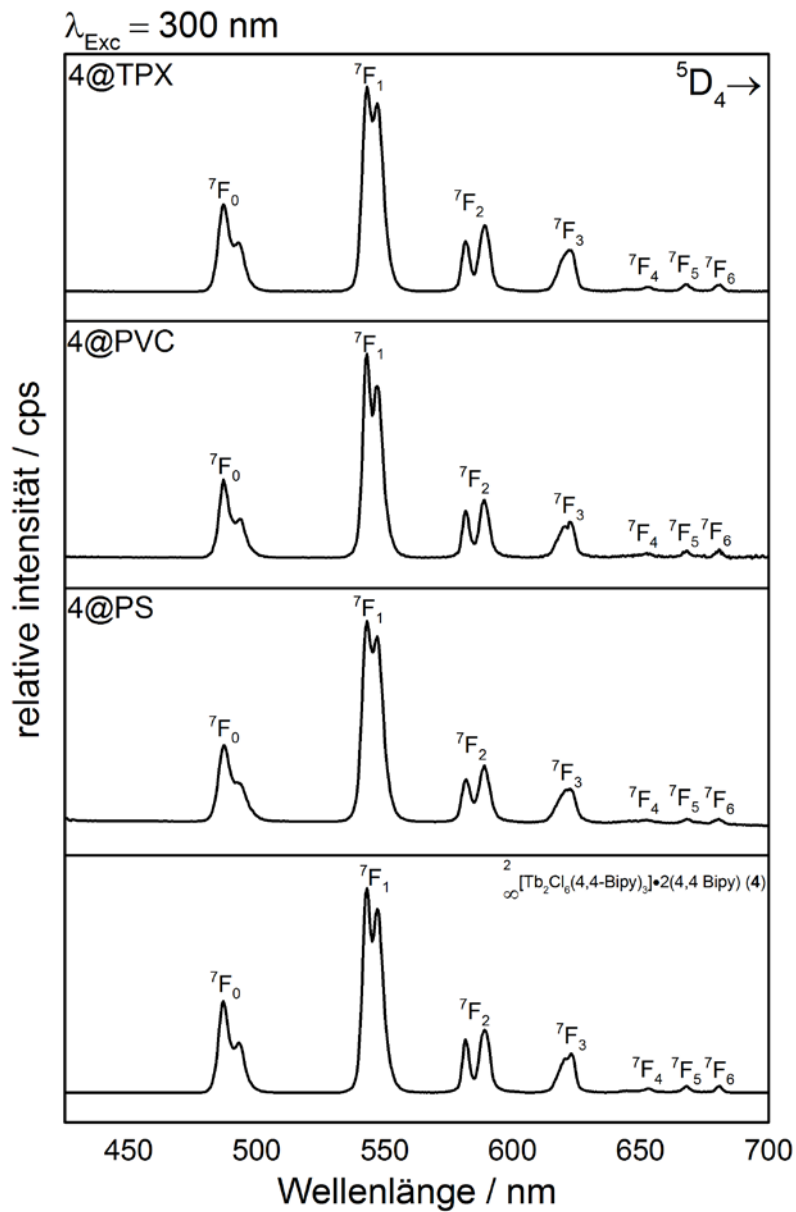


Abb. A5-5: Vergleich der Emissionsprofile von **4** mit den MOF-haltigen MMMs **4@PS**, **4@PVC** und **4@TPX**.

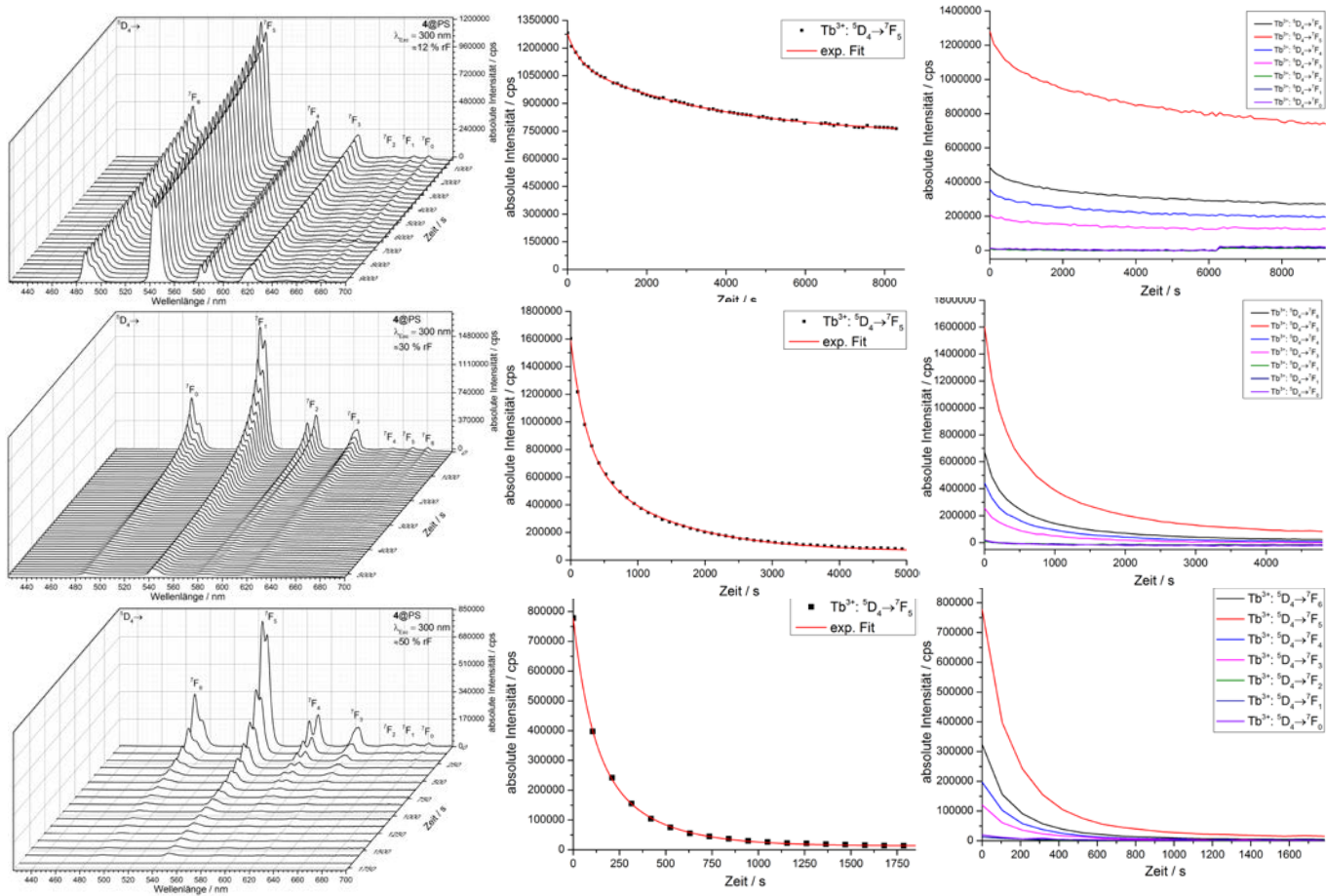


Abb. A5-6: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von 4@PS (links) die graphische Auftragung des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) sowie graphische Auftragung aller Übergänge bei Exposition bei 12 %, 30 % und 50 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

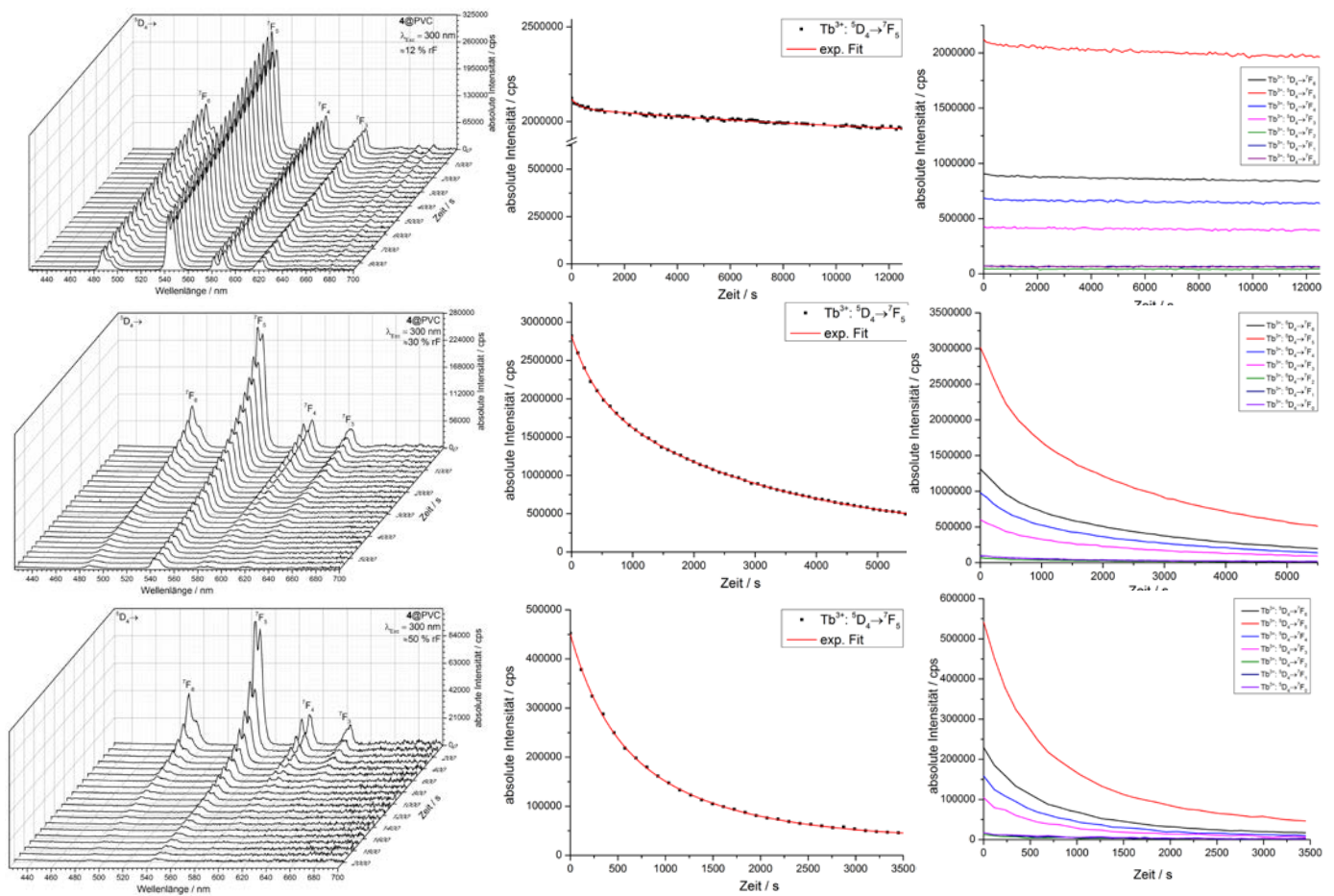


Abb. A5-7 Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **4@PVC** (links) die graphische Auftragung des  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichfunktion über die Zeit (mittig) sowie graphische Auftragung aller Übergänge bei Exposition bei 12 %, 30 % und 50 % relativer Feuchte (von oben nach unten).

Tab. A5- 2: Geräteparameter der Lebensdaueremessungen von **4** und der zugehörigen MMMs.

| Substanz     | $\lambda_{Exc.}$ (nm) | $\lambda_{Em.}$ (nm) | Pulsfrequenz (Hz) | Zeitspanne (ms) | Durbin-Watson |
|--------------|-----------------------|----------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| <b>4</b>     | 543                   | 300                  | 25                | 40              | 1.905         |
| <b>4@PVC</b> | 543                   | 300                  | 25                | 40              | 1.873         |
| <b>4@PS</b>  | 543                   | 300                  | 25                | 40              | 1.935         |
| <b>4@TPX</b> | 543                   | 300                  | 25                | 40              | 1.886         |

## Anhang 6 – Sensorikmessungen von ${}^2_{\infty}[\text{Eu}_2\text{Cl}_6(4,4'\text{-bipy})_3]\cdot 2(4,4'\text{-bipy})$ (5)

Tab. A6-1: Geräteparameter für die Photolumineszenzmessungen von 5.

| Parameter            | Wert         |
|----------------------|--------------|
| Integrationszeit     | 0.1 s        |
| Anregungswellenlänge | 300 nm       |
| Slit (Eingang)       | 3 nm         |
| Slit (Ausgang)       | 3 nm         |
| Emissionsbereich     | 525 – 700 nm |
| Inkrement            | 0.5 nm       |
| Kantenfilter         | Ja (400 nm)  |

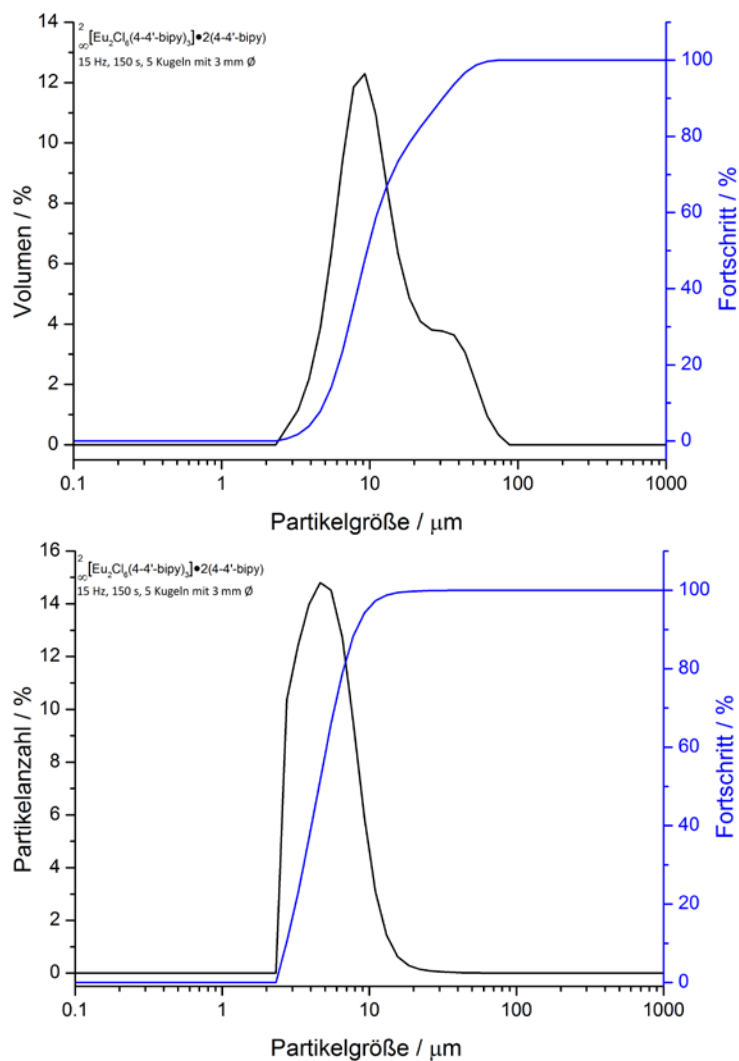


Abb. A6-1: Volumenverteilung (oben) und Partikelgrößenverteilung (unten) für 5.

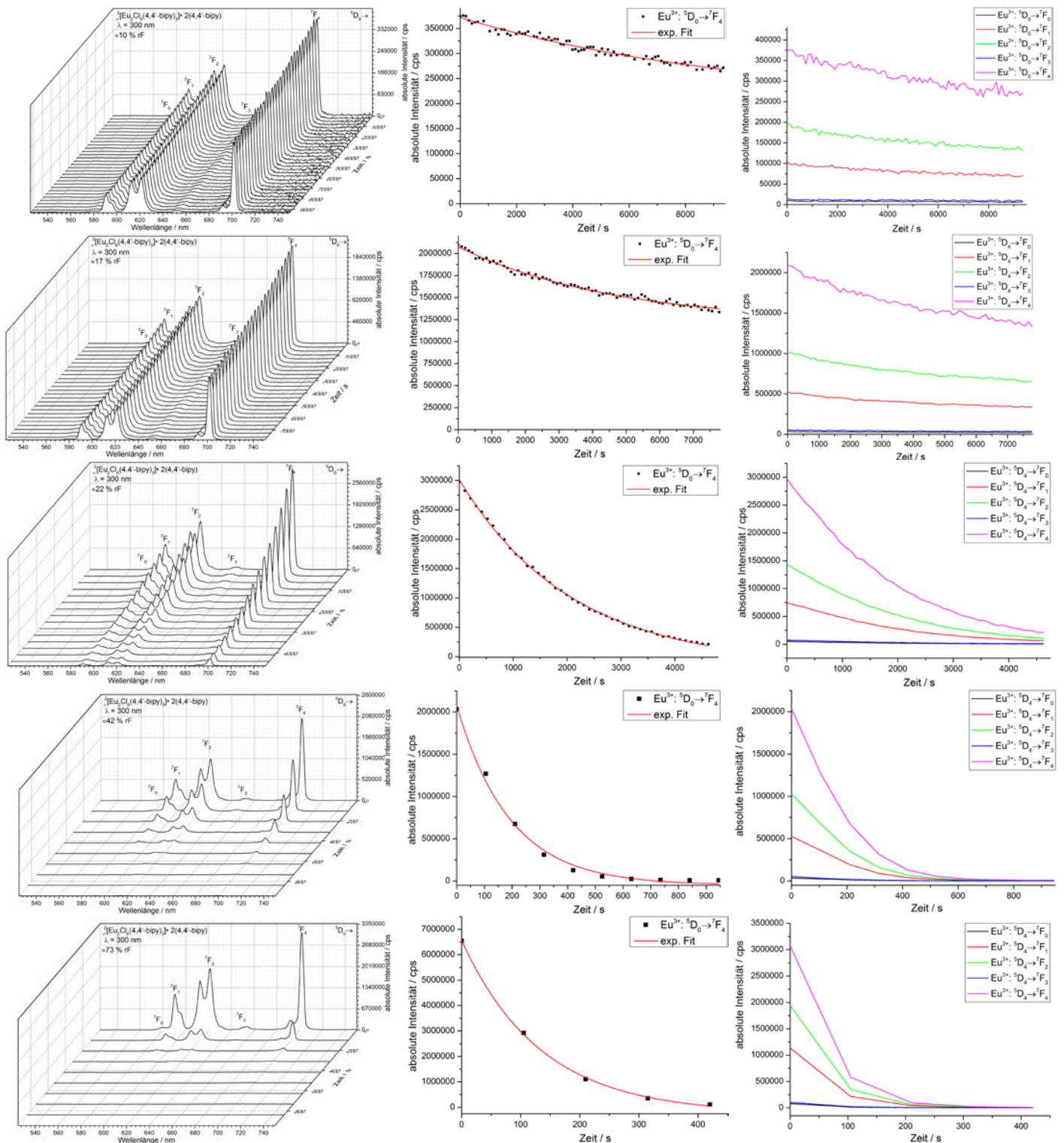


Abb. A6-2: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren der Sensorikexperimente von **5** für bei 17 %, 22 %, 42 % und 73 % relativer Feuchte bei 25 °C (von oben nach unten, links) graphische Auftragung und exponentieller Fit des  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergangs sowie graphische Auftragung aller Übergänge (mittig und rechts).

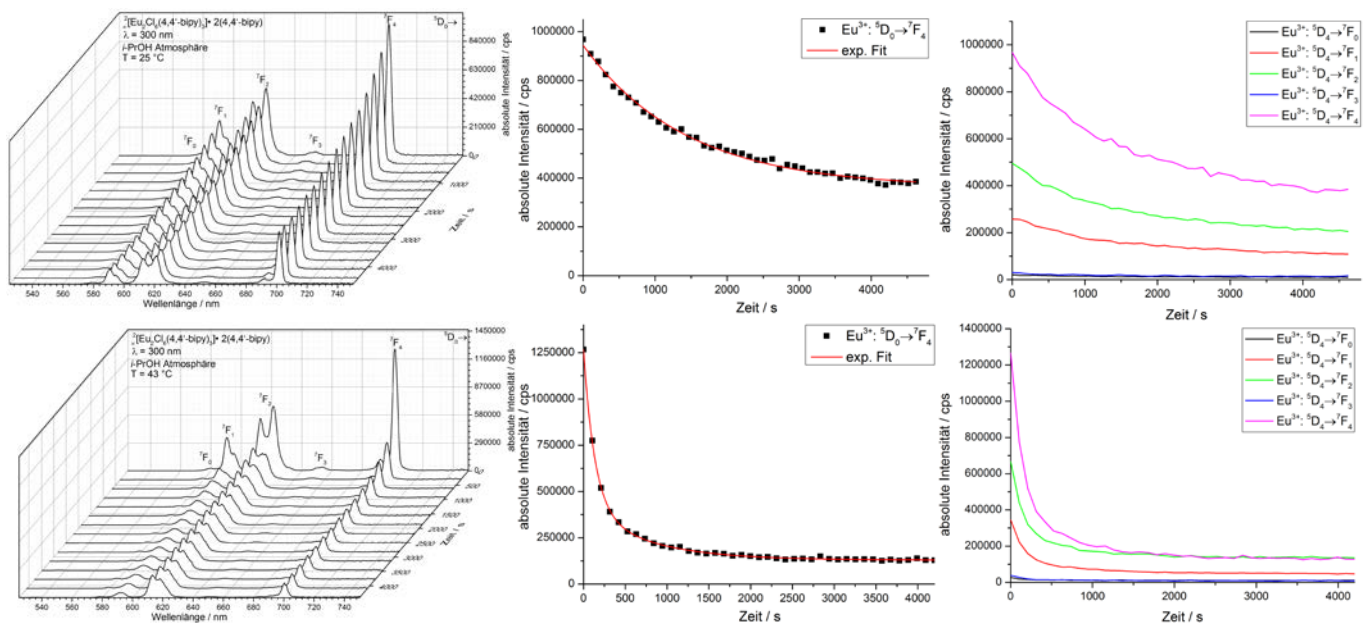


Abb. A6-3: Dreidimensionale Darstellung der Emissionsspektren von **5** (links) die graphische Auftragung des  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergangs und der exponentiellen Ausgleichsfunktion über die Zeit (mittig) sowie graphische Auftragung aller Übergänge bei Exposition einer Isopropanol-Atmosphäre bei 25 °C (oben) bzw. 39 °C (unten).

Lage der IR - Schwingungsbanden für **5** und der Rückstände der Alkoholsensorikexperimenten:

Bulk ( $\text{cm}^{-1}$ ): 766 (w), 800 (s), 815 (m), 991 (w), 1003 (m), 1045 (w), 1058 (m), 1215 (m), 1317 (w), 1414 (s), 1487 (m), 1529 (m), 1601 (s), 3057 (w)

MeOH ( $\text{cm}^{-1}$ ): 810 (s), 1002 (s), 1045 (w), 1070 (m), 1223 (m), 1410 (s), 1489 (w), 1533 (m), 1598 (s), 2933 (w und breit), 3054 (m), 3454 (m und breit)

EtOH 25 °C ( $\text{cm}^{-1}$ ): 731 (m), 802 (s), 864 (w), 1004 (w), 1045 (w), 1070 (w), 1220 (m), 1329 (w), 1408 (s), 1489 (m), 1531 (m), 1598 (s), 2900 (w und breit), 3027 (m), 3396 (m und breit)

EtOH 39 °C ( $\text{cm}^{-1}$ ): 729 (w), 802 (s), 1003 (m), 1043 (m), 1072 (m), 1223 (m), 1410 (s), 1489 (w), 1535 (m), 1601 (s), 2888 (m und breit) 3057 (m), 3392 (w und breit)

*i*-PrOH 25 °C ( $\text{cm}^{-1}$ ): 730 (m), 800 (s), 1003 (w), 1068 (w), 1221 (w), 1410 (s), 1489 (w), 1531 (w), 1600 (s), 3059 (w), 3356 (s und breit)

*i*-PrOH 39 °C ( $\text{cm}^{-1}$ ): 732 (w), 802 (s), 1003 (m), 1045 (w), 1076 (w), 1225 (m), 1414 (s), 1531 (w), 1603 (s), 3057 (w), 3398 (w und breit)



## Anhang 7 – Imprägnierung von ZIFs

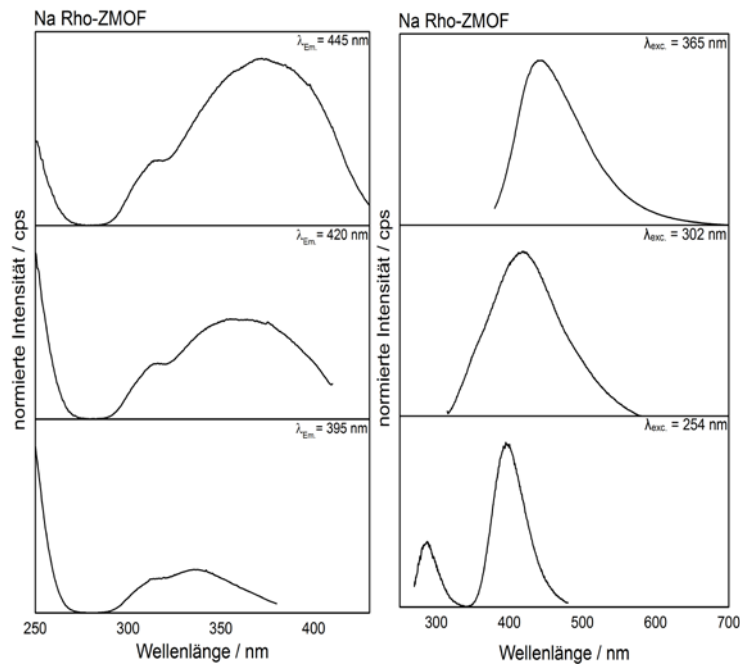


Abb. A7-1: Anregungsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) von Na-Rho-ZMOF bei 365 nm, 302 nm und 254 nm (von oben nach unten). Wobei es bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm zu einem gerätbedingten Shift zu niedrigeren Wellenlängen kommt.

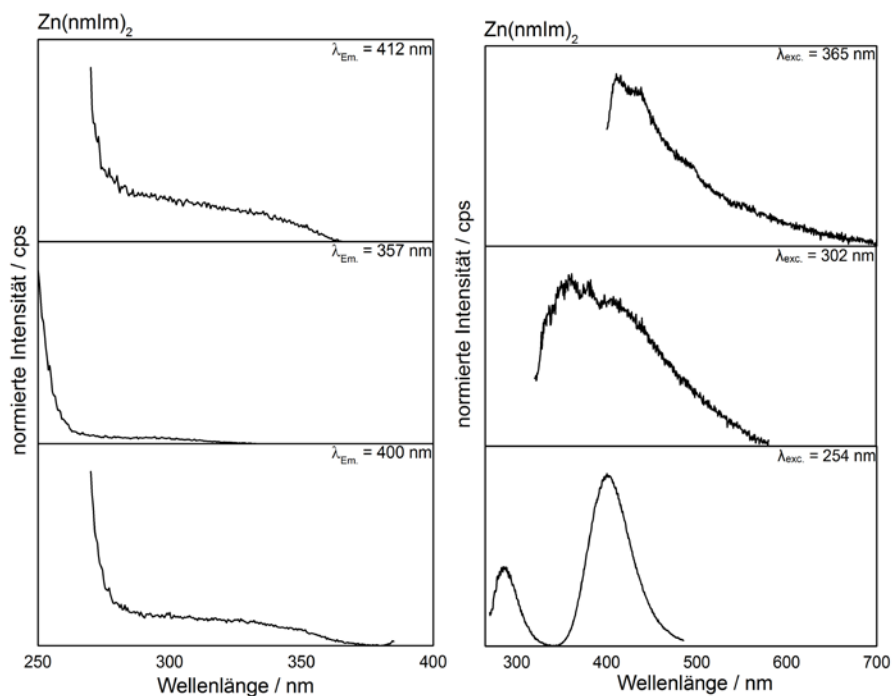


Abb. A7-2: Anregungsspektren (links) und Emissionsspektren (rechts) von Zn(nmIm)<sub>2</sub> bei 365 nm, 302 nm und 254 nm (von oben nach unten). Wobei es bei einer Anregungswellenlänge von 254 nm zu einem gerätbedingten Shift zu niedrigeren Wellenlängen kommt.