

Synthese neuartiger unsymmetrischer und symmetrischer multidentater *N*-Donor-Liganden zur selektiven Lanthanoid- und Actinoid-Separation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Gerlinde Greif

1. Referent: Prof. Dr. Peter W. Roesky

2. Referentin: Prof. Dr. Annie K. Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2025

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. September 2021 bis zum 16. September 2025 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Prof. Dr. Peter W. Roesky durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1 Grundlagen.....	1
1.1 <i>f</i> -Block-Elemente.....	1
1.1.1 Die Lanthanoide.....	1
1.1.2 Die Actinoide.....	6
1.2 Lanthanoiden-/Actinoiden-Trennung.....	8
1.2.1 Partitionierung und Transmutation.....	9
1.2.2 Selektive Extraktion der Actinoide im SANEX-Prozess.....	13
2 Themenstellung.....	19
3 Ergebnisse und Diskussion.....	20
3.1 Unsymmetrische Ligandensysteme basierend auf einem Php-Gerüst.....	20
3.1.1 Einleitung.....	20
3.1.2 Synthese unsymmetrischer Php-Triazol-Liganden.....	22
3.1.3 Komplexierung von PPTMP mit Lanthanoidverbindungen.....	26
3.1.4 Lösungsmitlextraktions-Studien zu PPTMP.....	34
3.1.5 NMR-Spektroskopie und TRLFS-Studien.....	39
3.1.6 Magnetische Messungen von 4-Er	41
3.1.7 Zusammenfassung.....	44
3.2 Unsymmetrische Ligandensysteme basierend auf einem bipy-Gerüst.....	46
3.2.1 Einleitung.....	46
3.2.2 Synthese unsymmetrischer Bipyridin-Tetrazin Liganden.....	47
3.2.3 Komplexierung von MTB und ^t Bu-MTB mit Lanthanoidverbindungen.....	51
3.2.4 Untersuchungen der Lanthanoidverbindungen mit MTB und ^t Bu-MTB mittels UV/Vis-Spektroskopie.....	58
3.2.5 TRLFS Studien und quantenchemische Rechnungen zu MTB.....	60

3.2.6	Lösungsmittlextraktions-Studien zu MTB	63
3.2.7	Zusammenfassung.....	67
3.3	Symmetrische Ligandensysteme mit btp-Gerüst.....	68
3.3.1	Einleitung.....	68
3.3.2	Synthese symmetrischer Ligandensysteme mit btp-Gerüst	69
3.3.3	Komplexierung von BMP-btp mit Lanthanoidverbindungen	73
3.3.4	Komplexierung von TEG-btp mit Lanthanoidverbindungen	79
3.3.5	Zusammenfassung.....	80
3.4	Makrocyclische Liganden	81
3.4.1	Einleitung.....	81
3.4.2	Synthese eines 4,10,16-Triaza-18-krone-basierten Ligandes	82
3.4.3	Untersuchung der Reaktivität mit Lanthanoidverbindungen	85
3.4.4	Zusammenfassung.....	87
4	Experimentalteil	88
4.1	Allgemeine Bemerkungen	88
4.1.1	Arbeitstechnik	88
4.1.2	Trocknung der Lösungsmittel.....	88
4.1.3	NMR-Spektroskopie	88
4.1.4	IR-Spektroskopie	89
4.1.5	Massenspektrometrie	89
4.1.6	Elementaranalyse.....	89
4.1.7	UV/Vis-Spektroskopie	89
4.1.8	Dünnschichtchromatographie.....	89
4.1.9	Säulenchromatographie.....	89
4.1.10	Pulverdiffraktometrie.....	90
4.2	Synthesevorschriften und analytische Daten	91

4.2.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen	91
4.2.2	Synthese von 2-(6-Bromopyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (1).....	91
4.2.3	Synthese von (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, 4).....	92
4.2.4	Synthese von [La(PPTMP) ₂ (OTf)(H ₂ O)][OTf] ₂ /[La(PPTMP) ₂ (H ₂ O) ₂][OTf] ₃ (4-La) ..	93
4.2.5	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von [Ln(PPTMP)]-Komplexen (4-Ln)	94
4.2.6	Synthese von [Nd(PPTMP) ₂ (OTf)][OTf] ₂ (4-Nd)	95
4.2.7	Synthese von [Eu(PPTMP) ₂ (OTf)][OTf] ₂ (4-Eu)	95
4.2.8	Synthese von [Er(PPTMP) ₂ (H ₂ O)][OTf] ₃ (4-Er)	96
4.2.9	Synthese von 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB, 9).....	96
4.2.10	Synthese von 4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin-6-carbonitril (7b)	97
4.2.11	Synthese von 4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (<i>t</i> Bu-MTB, 10).....	98
4.2.12	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von [Ln(MTB)(NO ₃) ₃]-Komplexen (9-Ln) ...	100
4.2.13	Synthese von [La(MTB) ₂ (NO ₃) ₃] (9-La)	100
4.2.14	Synthese von [Nd(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Nd)	101
4.2.15	Synthese von [Sm(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Sm)	101
4.2.16	Synthese von [Eu(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Eu)	102
4.2.17	Synthese von [Gd(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Gd)	102
4.2.18	Synthese von Pyridin-2,6-diylbis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)bis(2,2-dimethylpropanoat (BMP- <i>bt</i> p, 12).....	103
4.2.19	Synthese von 2,6-Bis(1-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (TEG- <i>bt</i> p, 13)	104
4.2.20	Allgemeine Vorschrift zur Synthese von [Ln(BMP- <i>bt</i> p)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)]-Komplexen (12-Ln)	105
4.2.21	Synthese von [La(BMP- <i>bt</i> p)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-La).....	105
4.2.22	Synthese von [Nd(BMP- <i>bt</i> p)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-Nd).....	106

4.2.23	Synthese von [Sm(BMP-btp)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-Sm)	106
4.2.24	Synthese von [Eu(BMP-btp)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-Eu)	107
4.2.25	Synthese von [La(BMP-btp) ₂ (H ₂ O) ₂ (OTf)][OTf] ₂ (12-LaOTf).....	107
4.2.26	Synthese von <i>N,N</i> -Bis(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-4-methylbenzensulfonamid (16)	107
4.2.27	Synthes von (((Tosylazanediy))bis(ethan-2,1-diy))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diy)) dimethanesulfonat (18).....	108
4.2.28	Synthese von 4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (21)....	109
4.2.29	Synthese von 1,7,13-Trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (22).....	110
4.3	Kristallographischer Anhang	111
4.3.1	Datensammlung und Verfeinerung.....	111
4.3.2	(4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, 4)	112
4.3.3	[La(PPTMP) ₂ (OTf)(H ₂ O)][OTf] ₂ /[La(PPTMP) ₂ (H ₂ O) ₂][OTf] ₃ (4-La).....	113
4.3.4	[Nd(PPTMP) ₂ (OTf)][OTf] ₂ (4-Nd)	114
4.3.5	[Eu(PPTMP) ₂ (OTf)][OTf] ₂ (4-Eu).....	115
4.3.6	[Er(PPTMP) ₂ (H ₂ O)][OTf] ₃ (4-Er).....	116
4.3.7	6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB, 9)	117
4.3.8	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (^t Bu-MTB, 10)..	118
4.3.9	[La(MTB) ₂ (NO ₃) ₃] (9-La)	119
4.3.10	[Ce(MTB) ₂ (NO ₃) ₃] (9-Ce)	120
4.3.11	[Pr(MTB)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (9-Pr).....	121
4.3.12	[Nd(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Nd).....	122
4.3.13	[Sm(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Sm).....	123
4.3.14	[Eu(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Eu).....	124

4.3.15	[Gd(MTB)(NO ₃) ₃ (MeCN)] (9-Gd).....	125
4.3.16	Pyridin-2,6-diylbis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)bis(2,2-dimethylpropanoat (BMP-btp, 12).....	126
4.3.17	[La(BMP-btp)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-La)	127
4.3.18	[Nd(BMP-btp)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-Nd)	128
4.3.19	[Sm(BMP-btp)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-Sm).....	129
4.3.20	[Eu(BMP-btp)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)] (12-Eu).....	130
4.3.21	[La(BMP-btp) ₂ (H ₂ O) ₂ (OTf)][OTf] ₂ (12-LaOTf).....	131
4.3.22	4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (21).....	132
5	Zusammenfassung (Summary).....	133
5.1	Zusammenfassung.....	133
5.2	Summary	137
6	Literaturverzeichnis.....	141
7	Anhang	150
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	150
7.2	Persönliche Angaben.....	154
7.2.1	Konferenzbesuche.....	154
7.2.2	Publikationsliste	155

1 Grundlagen

1.1 *f*-Block-Elemente

Die *f*-Block-Elemente, bestehend aus den Lanthanoiden und Actinoiden, bilden eine einzigartige Elementklasse im Periodensystem, die durch die sukzessive Befüllung von 4*f*- bzw. 5*f*-Orbitalen charakterisiert ist. Ihre außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften machen sie für eine Vielzahl moderner Technologien unverzichtbar. Die Lanthanoide finden insbesondere in Hochtechnologien wie der Elektromobilität, erneuerbaren Energien und der Medizintechnik Anwendung, wohingegen die Actinoide im Fokus der Kernenergie, der Nukleartechnik und sicherheitsrelevanter Forschung liegen. Beide Elementgruppen zeichnen sich durch charakteristische Koordinationschemie und komplexe Trennprozesse aus. Diese Faktoren machen die industrielle Nutzung der Elemente gleichermaßen herausfordernd wie essenziell.

1.1.1 Die Lanthanoide

Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) zählen zu den Lanthanoiden (Ln, Ordnungszahl 58 – 71), die 14 auf das Lanthan (La) folgende Elemente Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutetium (Lu) und stellen eine Gruppe chemisch ähnlicher Elemente dar. Lanthan selbst zählt streng genommen nicht zu den Lanthanoiden, da der Begriff ursprünglich die dem Lanthan ähnlichen Elemente beschreibt. Allerdings wird es nach heutiger Definition ebenfalls zu dieser Gruppe dazugezählt.¹ Zusammen mit den Elementen der 3. Gruppe Scandium (Sc) und Yttrium (Y) werden sie auch als „Seltene Erden“ bezeichnet. Aufgrund der Ähnlichkeit ihrer chemischen Eigenschaften kommen sie oft gemeinsam in Mineralien vor, was zu dieser gemeinsamen Sammelbezeichnung führte. Diese Mineralien sind hauptsächlich Bastnäsit [(Ln,Y)^{III}(CO₃F)], Monazit [(Ln,Th)^{III}(P,Si)O₄] und Xenotim [(Ln,Y)^{III}PO₄]. Grundsätzlich lässt sich unterscheiden zwischen den frühen Ceriterden (Ce bis Gd) mit größeren Ionenradien, die typischerweise mit Lanthan vergesellschaftet auftreten, und den späteren Yttererden (Tb bis Lu) mit kleineren Ionenradien, die bevorzugt gemeinsam mit Yttrium vorkommen.²⁻⁴ Entgegen der Vermutung bezieht sich der Name der seltenen Erden aber nicht darauf, dass sie in der Natur selten vorzufinden sind, sondern darauf, dass sie nur in geringen Konzentrationen in Lagerstätten vorkommen. Deshalb ist ihre Förderung sowohl ökonomisch als auch ökologisch erschwert.^{3,5} Tatsächlich kommen viele Lanthanoide in der Erdkruste häufiger vor als manche

Edelmetalle oder andere wirtschaftlich wichtige Metalle. So kommt Cer mit einem höheren Massenanteil in der Erdkruste vor als Kupfer und ein Vielfaches mehr als Blei oder Silber. Auch Neodym, das vor allem in Hochleistungsmagneten verwendet wird, ist häufiger als viele industrielle relevante Metalle (Tabelle 1.1).⁶⁻⁷

Tabelle 1.1: Vorkommen in ppm der Lanthanoide in der Erdkruste.^{2,6}

Elemente	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Vorkommen	35	66	9.2	41	0	7.1	2.1	6.1	1.2	5.2	1.3	3.5	0.5	3.2	0.8

Hierbei kann beobachtet werden, dass die Konzentration innerhalb der Erdkruste mit steigender Ordnungszahl abnimmt. Grund dafür ist, dass die Entstehung der schwereren Lanthanoide im Kosmos durch Neutroneneinfangprozesse weniger wahrscheinlich ist. Ihre geringere Kernbildungswahrscheinlichkeit trägt somit zu einer niedrigeren kosmischen Häufigkeit bei. Zusätzlich erschwert die Lanthanoidenkontraktion aufgrund der abnehmenden Ionenradien den Einbau der schwereren Lanthanoide in Kristallstrukturen gängiger Minerale, da sie schlechter zu den üblichen Wirtskationen wie Ca^{+II} passen, was ihre geochemische Anreicherung weiter reduziert.⁸ Eine Besonderheit stellt das Promethium dar. Dieses besitzt kein stabiles Nuklid und tritt in der Natur nur in Spuren als Zerfallsprodukt anderer Elemente auf und ist somit das einzige natürliche radioaktive Lanthanoid. Sein Gehalt in der Erdkruste ist daher vernachlässigbar und liegt bei praktisch 0 ppm.⁹ Ein weiteres auffälliges Muster ist, dass die Elemente mit gerader Ordnungszahl im Allgemeinen häufiger auftreten als benachbarte mit ungerader Ordnungszahl. Dieses Phänomen wird durch die Oddo-Harkins-Regel beschrieben. Diese besagt, dass Elemente mit gerader Ordnungszahl häufiger vorkommen als solche mit ungerader. Eine Ursache ist, dass Elemente mit gerader Ordnungszahl aufgrund ihrer günstigeren Protonenspin-Parität häufiger gebildet werden. Der ausgeglichene Spin dieser Kerne erhöht ihre Stabilität und sorgt dafür, dass sie bei der Nukleosynthese bevorzugt entstehen. Elemente mit ungerader Ordnungszahl werden dagegen seltener produziert.^{3,10,1011}

Die Aufbereitung der Lanthanoide erfolgt zunächst durch mechanische Verfahren wie Zerkleinerung und Flotation. Anschließend werden die Mineralien entweder durch saure oder basische Aufschlüsse in lösliche Sulfate überführt. Historisch wurden durch Löslichkeitsunterschiede die Cerit- von den Yttererden getrennt und in Oxidgemische überführt. Über fraktionierende Kristallisationen oder Fällung erfolgte die weitere

Auftrennung. Diese Verfahren wurden inzwischen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Ionenaustauschverfahren ersetzt, wobei die Lanthanoide aus der Lösung abgetrennt und fraktioniert werden.^{2,9,12}

Aufgrund ihrer einzigartigen chemischen und physikalischen Eigenschaften spielen Lanthanoide eine zentrale Rolle in zahlreichen Schlüsseltechnologien. Trotz der aufwendigen und komplexen Separationsprozesse sind sie aus der modernen Industrie und Gesellschaft kaum noch wegzudenken. Ihre Anwendungen reichen von Katalysatoren in der Abgasreinigung, über Permanentmagnete in Elektromotoren, Windkraftanlagen und Lautsprechern, bis hin zu Leuchtstoffen in LEDs und Displays. Ein bekanntes Beispiel sind NdFeB-Magnete (Neodym-Eisen-Bor-Magnete), die aufgrund des enthaltenen Neodyms zu den stärksten technisch verfügbaren Permanentmagneten zählen. Darüber hinaus werden Gadoliniumverbindungen, meist in chelatisierter Form wie Gd-DTPA (Gadolinium-Diethylentriaminpentaacetat), als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie (MRT) eingesetzt. Weitere wichtige Anwendungen von Lanthanoiden finden sich in Nd:YAG-Lasern (Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Kristalle), in Spezialkeramiken (zum Beispiel Ceroxid als Katalysatorträger oder in Poliermitteln), in Legierungen (zum Beispiel mischmetallhaltige Feuerzeuge) sowie in Halbleiterbauteilen (zum Beispiel Europium- und Terbium-dotierte Phosphore für Leuchtstofflampen und Displays).^{2,5,12-14} Die größten natürlichen Vorkommen der seltenen Erden befinden sich in China, Australien, den USA, Brasilien und Vietnam. China verfügt über einen weltweiten Spitzenanteil von rund 44 Millionen Tonnen an Ressourcen der seltenen Erden und weist damit das höchste Vorkommen weltweit auf. Gleichzeitig produziert das Land etwa 69 % der globalen Fördermenge und dominierte zuletzt etwa 85 % der weltweiten Raffination dieser Metalle. Die starke geografische Konzentration auf China resultiert in regelmäßigen geopolitischen Spannungen, welche Staaten dazu veranlassen, ihre Versorgung durch neue Bergbauprojekte und verstärkte Recyclingstrategien (beispielsweise aus elektronischen Altgeräten) breiter aufzustellen.¹⁵

Die Lanthanoide zeichnen sich wie bereits erwähnt durch sehr ähnliche chemische Eigenschaften aus. Dies ist vor allem die schrittweise Befüllung der $4f$ -Orbitale zurückzuführen. Diese Orbitale liegen energetisch nahe bei den $5d$ - und $6s$ -Orbitalen, weisen jedoch eine geringere radiale Ausdehnung und eine diffuse Form auf. Infolgedessen befinden sich die $4f$ -Elektronen näher am Atomkern und führen durch die diffuse

Elektronendichteverteilung nur zu einer geringen Abschirmung der Kernladung. Stattdessen übernehmen die äußeren Elektronenschalen einen größeren Anteil der Abschirmung. Aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnung und schlechten Überlappung mit Ligandenorbitalen nehmen die 4f-Elektronen nur in geringem Maße an chemischen Bindungen teil, weshalb sich ihre Koordination und Reaktivität fundamental von der der Übergangsmetalle unterscheidet. Die Chemie der Lanthanoide ist daher primär von elektrostatischen Wechselwirkungen geprägt, während kovalente Bindungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.^{2-3,16-18} Ein zentrales Phänomen innerhalb der Lanthanoidreihe ist die sogenannte Lanthanoidenkontraktion. Sie beschreibt die kontinuierliche Abnahme der Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide mit steigender Ordnungszahl (vgl. Tabelle 1.2). Diese Kontraktion resultiert aus der ineffektiven Abschirmung der zunehmenden Kernladung durch die 4f-Elektronen. Die daraus folgende Erhöhung der effektiven Kernladung führt zu einer Kontraktion der Orbitale und somit zu kleineren Ionenradien. Die Lanthanoidenkontraktion ist eine wichtige, nichtperiodische Eigenschaft, die auch über die Lanthanoide hinaus Auswirkungen hat. So sind beispielsweise die Atom- und Ionenradien der 4d- und 5d-Übergangsmetalle nahezu identisch, obwohl innerhalb einer Gruppe im Periodensystem typischerweise ein Anstieg der Radien mit zunehmender Ordnungszahl beobachtet wird. Eine vergleichbare Kontraktion findet sich auch bei den Actinoiden, die sogenannte Actinoidenkontraktion.^{3,17} Nach dem HSAB-Prinzip (*Hard and Soft Acids and Bases*) gelten Ln^{III}- und Ln^{II}-Kationen als harte Lewis-Säuren, die bevorzugt mit harten Lewis-Basen wie Halogeniden, Alkoholaten, Oxiden, Hydroxiden, Amiden oder Carboxylaten stabile Komplexe bilden.^{2-3,19-21} Komplexe mit weichen, neutralen Liganden, wie Phosphanen, Carbonylen, Arenen oder N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) sind hingegen selten. Diese Liganden sind auf ausgeprägte Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen angewiesen, die bei den Lanthanoiden kaum ausgebildet sind.²²⁻²³ Zudem bevorzugen Lanthanoide aufgrund ihrer Ionengröße typischerweise hohe Koordinationszahlen (KZ) zwischen acht und zehn, was sie deutlich von den Übergangsmetallen unterscheidet. Niedrigere Koordinationszahlen lassen sich bei Lanthanoiden meist nur durch sterisch anspruchsvolle Liganden realisieren.^{18,24}

Die bevorzugte Oxidationsstufe +III bei Lanthanoid-Kationen ist auf die vorrangige Abgabe der energetisch höher liegenden 6s- und 5d-Elektronen im Oxidationsprozess zurückzuführen. Sie stellt daher die thermodynamisch und kinetisch stabilste Form dar. Dennoch sind auch Verbindungen in den Oxidationsstufen 0, +I, +II, +IV und vereinzelt sogar +V bekannt.²⁵⁻²⁹

Tabelle 1.2: Elektronenkonfiguration der Seltenerdmetalle, sowie die Ionenradien bei der KZ = 6.^{3,30}

Element	Elektronen- konfiguration Ln	Elektronen- konfiguration Ln ^{III}	Ionenradius in [Å] bei KZ = 6
Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]	0.745
Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	0.90
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	1.032
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	1.01
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	0.99
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	0.983
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	0.97
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	0.958
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	0.947
Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	0.938
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	0.923
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	0.912
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	0.901
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	0.89
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	0.88
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	0.868
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	0.861

Bereits früh konnten zweiwertige Verbindungen bestimmter Lanthanoide synthetisiert werden. Besonders stabil sind sie für Europium ([Xe]4f⁷) und Ytterbium ([Xe]4f¹⁴), da diese Konfigurationen halb- bzw. vollbesetzte 4f-Schalen aufweisen. So lässt sich Eu^{II} in wässriger Lösung stabil darstellen. Auch für die übrigen Lanthanoide, mit Ausnahme des radioaktiven Promethiums, sind divalente Spezies im Festkörper beschrieben worden.²⁵⁻²⁹ In inerten, organischen Lösungsmitteln konnten insbesondere Sm^{II}, Eu^{II} und Yb^{II} stabilisiert werden.³¹⁻³³ Ein möglicher Zugang zu divalenten Lanthanoidverbindungen ist die Reduktion trivalenter Ausgangsverbindungen durch Kaliumgraphit in Anwesenheit von Kaliumkation-Wirten wie 18-Krone-6 oder [2.2.2]-Kryptand. Dabei entstehen anionische Fragmente vom Typ [Ln^{II}(L)_n]^{m-}

(L = monoanionischer Ligand), die räumlich vom Kaliumkation getrennt sind, das wiederum durch den Kryptanden komplexiert wird.³⁴⁻³⁷ Aufgrund ihres vergleichsweise hohen Reduktionspotenzials werden zweiwertige Lanthanoid-Ionen als Reagenzien für den Ein-Elektronen-Transfer (SET) verwendet. Ein häufig eingesetztes Beispiel ist Samarium(II)-iodid (SmI_2), das auch als Kagan-Reagenz bekannt ist und insbesondere in der organischen Synthese Anwendung findet. Das Redoxpotential von $\text{Sm}^{+II}/\text{Sm}^{+III}$ beträgt etwa $-1,55$ V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE).³⁸⁻⁴¹ Zweiwertige Lanthanoide werden in klassische (Nd^{II} , Sm^{II} , Eu^{II} , Dy^{II} , Tm^{II} , Yb^{II}) und nicht-klassische unterschieden. Bei klassischen zweiwertigen Lanthanoiden liegt die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^n$ vor, während bei den nicht-klassischen eine $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^1$ -Konfiguration dominiert. Für Nd^{II} und Dy^{II} ist eine eindeutige Zuordnung schwierig, da ihre Elektronenkonfiguration ligandfeldabhängig variieren kann.^{35-37,42-43}

Cer ($[\text{Xe}]$) kann die Oxidationsstufe +IV stabil einnehmen, was auf die Stabilität der leeren $4f$ -Schale zurückzuführen ist. Terbium besitzt zwar in der Oxidationsstufe +IV eine halbgefüllte $4f^7$ -Schale, tritt jedoch unter Normalbedingungen fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +III auf. Tb^{IV} ist nur in speziellen Verbindungen stabil. Ein wichtiges Oxidationsmittel in der organischen Chemie ist beispielsweise Cerammoniumnitrat $[(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, das vielfach für Ein-Elektronen-Oxidationen genutzt wird.⁴⁴⁻⁴⁵ Cerdioxid (CeO_2) findet zudem Anwendung in Abgaskatalysatoren zur Sauerstoffspeicherung.⁴⁶ Höhere Oxidationsstufen sind oft nur mit geeigneten, meist sterisch anspruchsvollen Liganden zugänglich. Generell sind Spezies mit stabilen Elektronenkonfigurationen (halb- oder vollbesetzte Schalen) synthetisch leichter zugänglich und einfacher handhabbar. Dies spiegelt sich auch in den vergleichsweise geringen Reduktionspotentialen von Eu^{II} und Yb^{II} wieder.⁴²

1.1.2 Die Actinoide

Die Actinoide (An, Ordnungszahl 89 - 103) bilden nach den Lanthanoiden die zweite Reihe der f -Elemente und sind durch die sukzessive Befüllung der $5f$ -Orbitale charakterisiert. Sie umfassen die 14 auf das Actinium (Ac) folgende Elemente Thorium (Th), Protactinium (Pa), Uran (U), Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am), Curium (Cm), Berkelium (Bk), Californium (Cf), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Mendelevium (Md), Nobelium (No) und Lawrencium (Lr). Während Actinium, Thorium und Uran in der Natur in relevanten Mengen vorkommen, werden die schwereren Actinoide wie Neptunium, Plutonium oder Americium überwiegend künstlich in Kernreaktoren oder Teilchenbeschleunigern erzeugt.⁴⁷⁻⁴⁸

Im Gegensatz zu den Lanthanoiden beteiligen sich die 5f-Elektronen der Actinoide stärker an chemischen Bindungen, da sie weniger effektiv abgeschirmt sind und radial weiter nach außen ragen. Das führt zu einer größeren Vielfalt an Oxidationsstufen, während die Lanthanoide fast ausschließlich in der stabilen +III-Stufe auftreten. Diese verstärkte kovalente Komponente in den Actinoid-Bindungen ist der Grund für die deutlich reichhaltigere Koordinationschemie der Actinoide im Vergleich zu den Lanthanoiden. So treten Uran und Plutonium typischerweise in den Oxidationsstufen +III bis +VI auf. Uran ist in der Oxidationsstufe +VI besonders stabil und bildet das charakteristische lineare Uranyl-Kation $[\text{UO}_2]^{2+}$.^{2,49-50} Analog zu den Lanthanoiden nimmt der Ionenradius der dreiwertigen Actinoid-Ionen mit zunehmender Ordnungszahl kontinuierlich ab. Dieses Phänomen wird als Actinoidenkontraktion bezeichnet. Ursache ist die ineffektive Abschirmung der Kernladung durch die 5f-Elektronen. Dadurch werden die Elektronen stärker vom Kern angezogen und die Orbitale kontrahieren. Diese Kontraktion beeinflusst sowohl die Koordinationszahlen als auch die Bindungslängen in Actinoidverbindungen. Dadurch ähneln bestimmte chemische Trends der Actinoide denen der Übergangsmetalle.^{2,49-50} In Bezug auf ihre Anwendungen stehen Radioaktivität und Kernspaltbarkeit im Vordergrund. Außerhalb der Nuklearforschung besitzen sie hingegen nur eine eingeschränkte praktische Bedeutung. Die Nuklide Uran-235 (^{235}U) und Plutonium-239 (^{239}Pu) sind die zentralen Spaltstoffe für Kernreaktoren und Kernwaffen. Aufgrund seiner extrem hohen Dichte und pyrophoren Eigenschaften kommt abgereichertes Uran darüber hinaus auch in panzerbrechender Munition (*Armor-Piercing Ammunition*) zum Einsatz.⁵¹ Thorium wird dagegen zunehmend als Ausgangsmaterial für den Thorium-Uran-Brennstoffkreislauf diskutiert. Aufgrund seiner Eigenschaft, intensive und kompakte Neutronenstrahlung zu erzeugen, besitzt Californium-252 (^{252}Cf) darüber hinaus technologische Relevanz, beispielsweise in der Prompt-Gamma-Neutronenaktivierungsanalyse (PGNAA), in der Radiographie oder als Start-up-Quelle für Kernreaktoren. Auch Actinoide wie Americium-241 (^{241}Am) finden Anwendung in der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und anderen spezialisierten Materialanalysen.⁵² Daher ist die Nutzung der Actinoide untrennbar mit strengen Sicherheitsanforderungen und Entsorgungsfragen verbunden.⁵³

1.2 Lanthanoiden-/Actinoiden-Trennung

Die Entsorgung von entstandenen Abfällen aus industriellen Prozessen stellt eine zentrale Aufgabe für die Gesellschaft dar, besonders in Bezug auf gefährliche oder langlebige Stoffe. Die Kernenergie spielte über Jahrzehnte eine bedeutende Rolle in der weltweiten Energieversorgung und ist in vielen Ländern immer noch ein zentraler Bestandteil der Stromversorgung, der weiter ausgebaut wird.⁵⁴ Auch in Deutschland hatte die Kernenergie bis zuletzt einen spürbaren Anteil. So stammten im Jahr 2022 noch rund 6.4 % des Bruttostrommixes aus der Kernkraft, bevor im April 2023 die letzten drei Atomkraftwerke endgültig abgeschaltet wurden.⁵⁵ Ein großer Vorteil der Kernenergie liegt in der CO₂-armen Stromproduktion. Gleichzeitig stellen die entstehenden radioaktiven Abfälle eine enorme Herausforderung für Umwelt und Gesellschaft dar. Die Abfälle entstehen dadurch, dass radioaktive Stoffe nach ihrer Nutzung nicht weiterverwendet werden können. Hierbei fallen sie aus unterschiedlichsten Gebieten an, wie zum Beispiel verbrauchte Brennelemente aus Kernkraftwerken, kontaminierte Materialien aus Laboren, medizinischen Einrichtungen oder anderen Betrieben.⁵⁶⁻⁵⁷ So fielen im Jahr 2021 rund 300 Tonnen radioaktive Abfälle an, wovon rund 5 % als hochreaktiv gelten. Besonders problematisch sind langlebige Radionuklide wie Neptunium-237 (²³⁷Np) oder Americium-241. Sie entstehen durch Neutroneneinfang in Reaktoren und besitzen Halbwertszeiten von mehreren tausenden Jahren. Diese Stoffe sind vor allem im hochreaktiven Abfall enthalten, der bei der Wiederaufarbeitung oder dem Rückbau von Kernkraftwerken anfällt.⁵⁸

Eine der größten Herausforderungen besteht in der sicheren Langzeitlagerung dieser hochradioaktiven Stoffe. Da ihre Strahlung über Zeiträume von Hunderttausenden Jahren gefährlich bleibt, ist die einzig verfügbare Lösung bislang die Endlagerung in tiefen geologischen Formationen. Hierbei gibt es aber enorme technische und gesellschaftliche Anforderungen.⁵⁸ Dabei ist nicht allein die Halbwertszeit ausschlaggebend für das Gefährdungspotential, sondern vor allem die sogenannte Radiotoxizität. Der Begriff bezeichnet ein Maß für die gesundheitliche Gefährdung, die von einem radioaktiven Stoff ausgeht. Sie ist abhängig von der Strahlenart, der Strahlenenergie, dem Inkorporationsweg, der Organkonzentration, der Verweildauer im Körper und somit auch von der Halbwertszeit des jeweiligen Radionuklids.⁵⁹⁻⁶⁰

Wie kritisch die Radiotoxizität abgebrannter Brennelemente ist, zeigt sich in ihrer Entwicklung über die Zeit, die in Abbildung 1.1 zu sehen ist. Als Referenz dient die Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, welche zur Herstellung von einer Tonne angereichertem Brennstoff benötigt wird (U nat). Die Gesamtradiotoxizität setzt sich aus den kurzlebigen Spaltprodukten (SP), den sogenannten minoren Actinoiden (MA) und dem Plutoniumanteil (Pu) zusammen. In den ersten 100 Jahren nach der Entnahme aus dem Reaktor dominieren die Spaltprodukte die Radiotoxizität. Nach 200 Jahren bestimmt Plutonium und in geringen Maßen die minoren Actinoide den Hauptbestandteil der Radiotoxizität. Erst nach 100 000 Jahren ist diese auf ein Niveau, das mit natürlichem Uran vergleichbar ist.

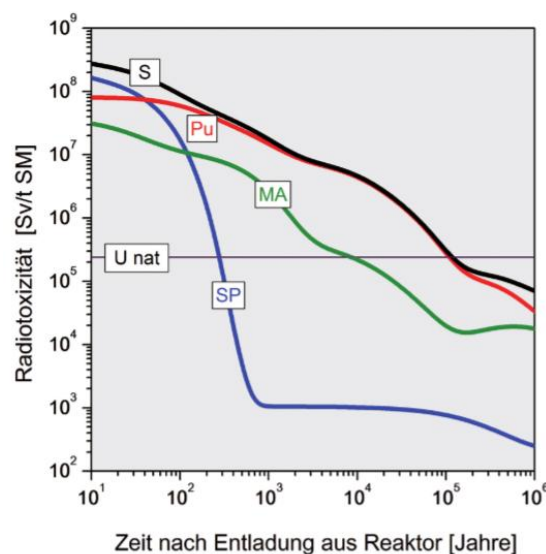


Abbildung 1.1: Entwicklung der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs (t SM) in Abhängigkeit von der Zeit nach Entnahme aus dem Reaktor. S: Gesamtradiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs. U nat: Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, das zur Herstellung einer Tonne frischem, angereichertem Kernbrennstoff benötigt wird. SP: Radiotoxizität der kurzlebigen Spaltprodukte, vor allem Cäsium-137 (^{137}Cs) und Strontium-90 (^{90}Sr), MA: Radiotoxizität der minoren Actinoide wie Np, Am und Cm, Pu: Plutonium.⁵⁹

Zur Entsorgung abgebrannter Brennelemente existieren derzeit die drei grundlegenden Strategien der direkten Endlagerung, der allgemeinen Wiederaufarbeitung (WAA) und des erweiterten Brennstoffkreislaufs.⁵⁴

1.2.1 Partitionierung und Transmutation

Ein international intensiv erforschtes Konzept zur Reduzierung der Langzeitriskien radioaktiver Abfälle ist die Partitionierung und Transmutation (P&T).⁶¹⁻⁶² Ziel dieser Technologie ist es, langlebige Radionuklide gezielt aus dem Abfallstrom zu entfernen (Partitionierung) und durch Neutronenbeschuss in kurzlebige oder stabile Nuklide umzuwandeln (Transmutation).

Dadurch wird nicht nur die Langzeitradiotoxizität deutlich verringert, sondern auch die Nachwärmeentwicklung des Abfalls reduziert, welche einen wesentlichen Faktor für die Sicherheit und Auslegung von Endlagern darstellt. Bei der Partitionierung werden insbesondere langlebige, hochradiotoxische minore Actinoide wie Neptunium, Americium und Curium selektiv abgetrennt. Obwohl sie nur etwa 0.084 % der Gesamtmasse des Abfalls ausmachen, tragen sie maßgeblich zur langfristigen Radiotoxizität bei. Bei der anschließenden Transmutation werden diese Nuklide gezielt mit Neutronen bestrahlt, zum Beispiel in schnellen Reaktoren oder Beschleuniger-gesteuerten Systemen. Dadurch lassen sie sich in kurzlebige oder stabile Nuklide umwandeln, die eine deutlich geringere radiotoxische Wirkung besitzen.^{59-60,63}

Der Nutzen von P&T wird in Abbildung 1.2 deutlich. Bereits die Abtrennung von Plutonium kann die Langzeitradiotoxizität erheblich reduzieren. Statt erst nach etwa 100 000 Jahren erreicht die Radiotoxizität des verbleibenden Abfalls bereits nach rund 14 000 Jahren das Niveau von natürlichem Uran. Wird zusätzlich eine nahezu vollständige Abtrennung und Transmutation der minore Actinoide erreicht (bei einer Gesamteffizienz von mindestens 99.5 %), lässt sich dieser Zeitraum sogar auf unter 1 000 Jahre verkürzen. Bei geringerer Effizienz (z. B. 95 %) bleibt die Radiotoxizität deutlich länger auf einem erhöhten Niveau. Zusätzlich verringert sich durch die Abtrennung der wärmeerzeugenden Radionuklide auch die Wärmeleistung des Abfalls, was die Anforderungen an ein geologisches Endlager weiter reduziert.^{59-60,64-66}

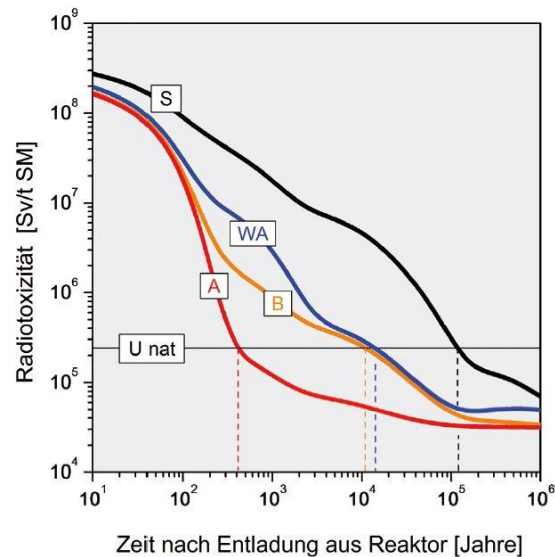


Abbildung 1.2: Radiotoxizität und die zeitabhängige Auswirkung der Abtrennung und Transmutation von Plutonium und minoren Actinoiden. S: radioaktiver Abfall ohne Abtrennungen, WA: Radiotoxizität nach der Abtrennung von 99 % des Plutoniums, A: Radiotoxizität nach der Abtrennung von Plutonium und minoren Actinoiden mit einer P&T-Effizienz von 99,5 %, B: Radiotoxizität nach der Abtrennung von Plutonium und minoren Actinoiden mit einer P&T-Effizienz von 95 %.⁵⁹

Ein zentraler Bestandteil der Partitionierungsstrategie zur Reduktion der Langzeitradiotoxizität radioaktiver Abfälle ist die schrittweise Abtrennung einzelner Nuklidgruppen durch aufeinander abgestimmte Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren. Ausgangspunkt ist dabei die Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffs in Salpetersäure.^{60,63} Der Partitionierungsprozess gliedert sich hierbei in Europa in drei aufeinanderfolgende Teilschritte, den PUREX- (*Plutonium and Uranium Recovery by Extraction*), DIAMEX- (*Diamide Extraction*) und SANEX-Prozess (*Selective Actinide Extraction*) (Abbildung 1.3).

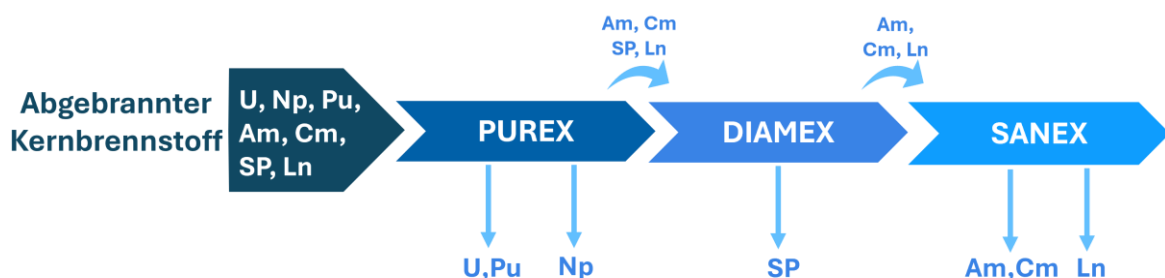


Abbildung 1.3: Prozessschema zur Abtrennung von Plutonium und minoren Actinoiden durch den PUREX-, DIAMEX- und SANEX-Prozess. Ln = Lanthanoide, SP = Spaltprodukte.

Im ersten Prozessschritt, dem sogenannten PUREX-Prozess, werden Uran und Plutonium selektiv von Spaltprodukten und minoren Actinoiden abgetrennt. Dabei werden die Zielnuklide mithilfe von in Kerosin gelöstem Tri-*n*-butyl-phosphat (TBP) als Uranyl- und

Plutoniumnitrat in eine organische Phase überführt. Auch Neptunium kann durch eine Modifikation des PUREX-Verfahrens abgetrennt werden, da es in der Lösung sowohl fünf- als auch sechswertig vorliegt und durch quantitative Oxidation zu Np^{VI} selektiv extrahiert werden kann. Der PUREX-Prozess ist industriell etabliert und wird beispielsweise in den Wiederaufbereitungsanlagen La Hague (Frankreich), Sellafield (Großbritannien) und Rokkasho (Japan) großtechnisch angewendet.⁵⁹

Im Anschluss erfolgt die gemeinsame Abtrennung der minoren Actinoide (Americium, Curium) zusammen mit den Lanthanoiden aus dem verbleibenden Raffinat. Hierfür wird auf europäischer Ebene der DIAMEX-Prozess favorisiert. In den ersten Generationen nutzt er spezielle, alkylierten Malonamide wie zum Beispiel DMDOHEMA (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dioctyl[(hexyloxy)ethyl]malonamid, **I**, Abbildung 1.4)⁶⁷ als Extraktionsmittel. Diese bestehen ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, was eine vollständige Verbrennung nach der Anwendung ermöglicht und die Bildung fester Sekundärabfälle verhindert. Als heutiger Standard dient der Ligand TODGA (*N,N,N',N'*-Tetraoctyldiglycolamid, **II**) als Referenz, aufgrund seiner besseren Leistung als Extraktionsmittel.⁶⁸⁻⁷⁰ Der DIAMEX-Prozess wurde bereits im halbertechnischen Maßstab erfolgreich erprobt.^{59-60,64,71-72}

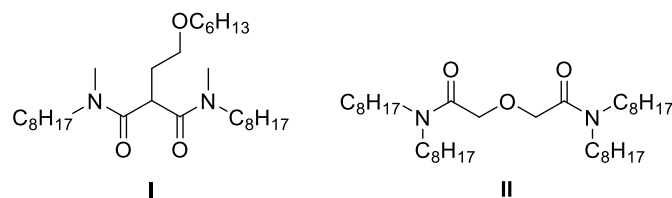


Abbildung 1.4: Extraktionsreagenzien DMDOHEMA (**I**) und TODGA (**II**) für den DIAMEX-Prozess.

Im letzten Schritt, dem sogenannten SANEX-Prozess, erfolgt die Trennung der minoren Actinoide von im Überschuss vorhandenen Lanthanoiden, damit die darauffolgende Transmutation der Actinoide ungehindert ablaufen kann. Der große Neutroneneinfangquerschnitt der Lanthanoide bedingt die Notwendigkeit dieses Schritts, da er den effektiven Neutronenbeschuss behindert. Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit zu den Actinoiden ist eine selektive Abtrennung aus einem stark salpetersauren Medium nur mithilfe geeigneter Liganden möglich. Durch den Einsatz von sogenannten soft Donor-Liganden, die über Stickstoff- oder Schwefelatome die Actinoide bevorzugt koordinieren, konnten erste Erfolge verzeichnet werden. Der SANEX-Prozess findet derzeit noch im

Labormaßstab statt, ist jedoch ein vielversprechendes Verfahren zur weiteren Verbesserung der Abfallbehandlung.^{60,64,71-75}

1.2.2 Selektive Extraktion der Actinoide im SANEX-Prozess

Aufgrund seiner zentralen Rolle bei der Reduktion der Radiotoxizität und der Transmutation minorer Actinoide in kurzlebige Nuklide stellt der SANEX-Prozess einen entscheidenden Schritt innerhalb des Partitionierungs- und Transmutationsverfahrens dar.^{63,66,71-72} Dabei stellt die Abtrennung von Americium und Curium von den Lanthanoiden eine besondere Herausforderung dar.⁶³ Frühere Untersuchungen konzentrierten sich auf Liganden mit harter Lewis-Base-Charakteristik wie zum Beispiel *O*-Donor-Liganden. Diese zeigten jedoch aufgrund ihrer hohen Affinität zu den harten Ln^{III}-Ionen nur eine geringe Selektivität.⁷⁶⁻⁷⁷ Einen wesentlichen Fortschritt brachte der Einsatz von Liganden mit weicheren Donoratomen wie Stickstoff und Schwefel (*N*- und *S*-Donoren), welche gemäß der HSAB-Theorie eine höhere Affinität zu den weicheren An^{III}-Ionen aufweisen.^{64,72,77} Die Trennung erfolgt somit unter Ausnutzung der Neigung der Actinoide zur Ausbildung stärkerer kovalenter Bindungen mit weichen Donoratomen.⁷⁸⁻⁸¹ Eine weitere zentrale Herausforderung stellt die selektive Extraktion der Actinoide aus der salpetersauren DIAMEX-Lösung dar. Die eingesetzten Ligandensysteme müssen somit eine Reihe von Anforderungen erfüllen.^{64,77,82} Zunächst ist eine hohe Selektivität gegenüber den Actinoiden entscheidend, damit diese in wenigen Zyklen vollständig abgetrennt werden können. Gleichzeitig ist jedoch darauf zu achten, dass die Affinität nicht zu stark ausgeprägt ist. Andernfalls würden eine effiziente Rückextraktion und die Wiederverwendung der organischen Phase erschwert werden. Darüber hinaus ist eine gute Löslichkeit in unpolaren und polaren organischen Lösungsmitteln erforderlich, um eine flexible Einsetzbarkeit sicherzustellen. Ebenso wichtig ist eine hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse und Radiolyse, um auch unter den stark sauren Bedingungen der DIAMEX-Lösung eine zuverlässige Extraktion zu gewährleisten. Zudem muss das CHON-Prinzip eingehalten werden. Demzufolge sollen die verwendeten Prozesschemikalien ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, um eine rückstandsfreie thermische Entsorgung der Prozessrückstände zu ermöglichen. Schließlich sollte die Synthese der Liganden kostengünstig und technisch unkompliziert in großen Mengen durchführbar sein, um den Einsatz in großtechnischen Verfahren zu ermöglichen.^{64,77,82}

Einer der ersten *N*-Donor-Liganden war der dreizählige aromatische Ligand 2,2':6',2''-Terpyridin (TERPY, **III**, Abbildung 1.5), der zusammen mit verschiedenen Derivaten hinsichtlich

seiner Fähigkeit geprüft wurde, Am^{III} selektiv von Eu^{III} zu trennen. Für eine erfolgreiche Extraktion waren jedoch Synergisten wie 3-Bromdecansäure erforderlich. Dabei handelt es sich um Zusatzstoffe, die die Wirkung des Extraktionsmittels durch verbesserte Löslichkeit oder Stabilität verstärken. Zudem neigte der Ligand bei höheren Konzentrationen von Salpetersäure zu vollständiger Protonierung, die zu seiner Zersetzung führte. Untersuchte Derivate von TERPY zeigten eine noch geringere Extraktionseffizienz. Dies wurde auf eine erhöhte Basizität infolge der Alkylsubstitutionen zurückgeführt, wodurch die Liganden bevorzugt protoniert wurden, anstatt Metallionen zu koordinieren. Aufgrund dieser ungünstigen Eigenschaften wurde die Ligandenklasse nicht weiterverfolgt.^{64,77,83-85}

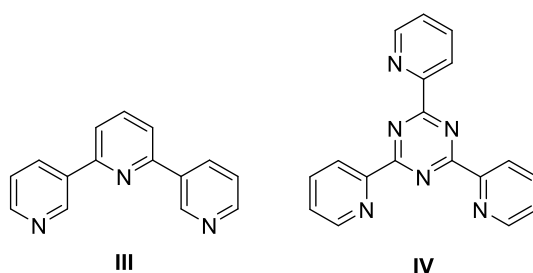


Abbildung 1.5: Allgemeine Strukturformel von TERPY (III) und TPTZ (IV).

Um die hohe Basizität von TERPY und seinen Derivaten zu verringern, wurden der Ligand 2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin (TPTZ, IV, Abbildung 1.5) sowie darauf basierende Derivate entwickelt. In Extraktionstests zeigten diese Liganden im Vergleich zu TERPY eine verbesserte Selektivität gegenüber Am^{III}. Allerdings konnte auch hier bei höheren Konzentrationen von Salpetersäure, bereits ab 0.1 mol L⁻¹ HNO₃, keine Extraktion mehr beobachtet werden. Einige Derivate wiesen zwar eine nochmals gesteigerte Extraktionsleistung auf, jedoch sind zwei wesentliche Nachteile zu nennen, die ihren Einsatz im industriellen Maßstab einschränken. Erstens gelingt mit diesen Liganden keine effiziente Extraktion von Am^{III} aus Salpetersäurelösungen mit Konzentrationen über 1 mol L⁻¹. Zweitens ist der Zusatz einer hydrophoben Anionenquelle als Synergist erforderlich, was den Prozess zusätzlich verkompliziert.^{64,77,86-87}

Die ersten großen Durchbrüche konnten mit den sogenannten Bis(triazinyl)pyridinen (BTP, V, Abbildung 1.6) erzielt werden. Die Verbindungen wurden erstmals 1971 von Case *et al.*⁸⁸ synthetisiert und erlangten allgemeines Interesse als Kolarik *et al.* 1999 diese als mögliche Extraktionsreagenzien untersuchte.⁷⁴ Diese BTP-Liganden sind dreizählige Liganden, die über das Stickstoffatom des zentralen Pyridinrings sowie die beiden Stickstoffatome in 2-Position der Triazinringe an das Metallzentrum koordinieren. Untersuchungen haben gezeigt, dass

BTP-Liganden in der Lage sind, Am^{III} und Cm^{III} selektiv gegenüber Lanthanoiden aus Lösungen mit bis zu 1 mol L⁻¹ Salpetersäure zu extrahieren. Der Trennfaktor (*SF*) für Am^{III} gegenüber Eu^{III} liegt dabei bei über 100. *SF* ist hierbei als das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten zweier Stoffe definiert und beschreibt damit die Selektivität einer Extraktion.^{59,89} Extraktionsversuche verdeutlichten, dass die sterisch modifizierbaren Alkylreste an den Triazinringen einen erheblichen Einfluss auf Lipophilie und Löslichkeit in organischen Phasen haben, wodurch die praktische Anwendbarkeit stark verbessert werden konnte. Neben der Koordination von zwei Ligandenmolekülen pro Metallzentrum ist auch die Bindung von drei Ligandenmolekülen möglich. Im Gegensatz zu TERPY (**III**) und TPTZ (**IV**) können BTP-Liganden Americium-Komplexe bilden, die als Nitratsalze extrahierbar sind, wodurch keine zusätzlichen Synergisten mehr erforderlich sind.⁸⁹⁻⁹⁰ Ein Nachteil der BTP-Liganden ist jedoch ihre geringe Hydrolyse- und Radiolysestabilität, die zu Zersetzungsprozessen führt. Zur Erhöhung der Stabilität wurden anellierte Ringsysteme eingeführt, was zur Entwicklung des Liganden CyMe₄-BTP (2,6-Bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin, **VI**, Abbildung 1.6) führte. Dieser Ligand weist aufgrund des Fehlens triazinischer Wasserstoffatome eine höhere Stabilität auf und bleibt in Salpetersäurelösungen bis zu einem Monat intakt, ist jedoch weiterhin empfindlich gegenüber Radiolyse. Zwar konnte durch diese Modifikation auch die Selektivität gesteigert werden, allerdings führten die sehr hohen Extraktionsverteilungskoeffizienten (*D*), das Verhältnis der Konzentrationen einer Spezies in der organischen und der wässrigen Phase, dazu, dass eine Rückextraktion nicht mehr möglich war.^{64,71,77,90-92}

Ausgehend von den BTP- und Terpyridin-Liganden wurden ebenfalls asymmetrische Liganden wie Hemi-BTP (**VII**, Abbildung 1.6) entwickelt, deren Eigenschaften zwischen denen von BTPs und Terpy-Systemen liegen. Ein Nachteil dieser Liganden ist jedoch, dass sie nur aus Lösungen mit geringer Säurekonzentration extrahieren können und zusätzlich Synergisten benötigen. Die Extraktionseigenschaften der Hemi-BTPs hängen dabei stark von den an das Grundgerüst gebundenen Seitenketten ab. Ein Vergleich von unterschiedlichen Hemi-BTP-Derivaten in verschiedenen Lösungsmitteln unter Verwendung von α -Bromodecansäure zeigte, dass sowohl die Wahl der Substituenten als auch des Lösungsmittels einen entscheidenden Einfluss auf die Extraktion von Actinoiden und Lanthanoiden hat.^{64,90,93-96}

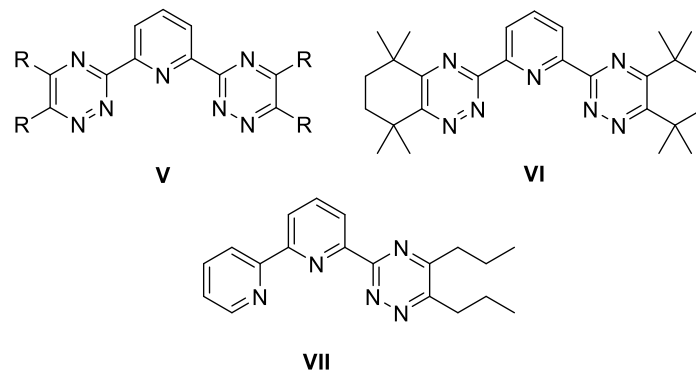


Abbildung 1.6: Allgemeine Strukturformel von BTP (V), CyMe₄-BTP (VI) und Hemi-BTP (VII).

Die Modifikation des BTP-Systems führte zur Entwicklung der Bis(triazinyl)bipyridine (BTBP, VIII, Abbildung 1.7), die aufgrund ihres tetradentaten Koordinationsverhaltens eine deutlich höhere Stabilität der Actinoidkomplexen aufweisen. In Lösungsmittel-Extraktionsexperimenten zeigten BTBPs eine vergleichbare Selektivität für Am^{III} gegenüber Eu^{III} wie die BTP-Liganden. Ein entscheidender Vorteil der BTBP-Liganden besteht jedoch darin, dass die extrahierten Metallionen aus der organischen Phase effizient rückextrahiert werden können, wodurch der Ligand für weitere Extraktionszyklen wiederverwendbar ist. Obwohl die Extraktionskinetik langsamer ist als bei vielen BTP-Derivaten, kann diese durch den Zusatz von Diamiden wie DMDOHEMA oder TODGA als Phasentransfermittel sowie durch den Einsatz von Cyclohexanon als Verdünnungsmittel signifikant beschleunigt werden.⁹⁷⁻¹⁰¹ Besonders intensiv untersucht wurde der Ligand CyMe₄-BTBP (6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridin, IX, Abbildung 1.7), der sich als eines der stabilsten Extraktionsmittel erwiesen hat und als Referenzligand dient. IX zeigt herausragende Extraktionseigenschaften in Nitratmedien, insbesondere in Kombination mit Co-Lösungsmitteln wie 1-Octanol. Er ermöglicht eine nahezu vollständige Extraktion von Am^{III} und Cm^{III} in die organische Phase, während die Lanthanoide weitgehend in der wässrigen Phase verbleiben. Dies erlaubt eine hochselektive Abtrennung der langlebigen minoren Actinoide. Erste Prozesstests im Labormaßstab zeigten, dass mit CyMe₄-BTBP Am^{III} und Cm^{III} zu über 99.9 % von den Lanthanoiden abgetrennt werden können. Auffällig ist zudem, dass die Extraktionseffizienz von Am^{III} mit steigender Salpetersäurekonzentration zunimmt. Das kinetische Verhalten hängt dabei stark vom gewählten Lösungsmittel ab. Ein weiterer Vorteil liegt in seiner hohen chemischen und radiolytischen Stabilität. Nach zweimonatiger Exposition gegenüber Salpetersäure blieb der Ligand in einer nicht-radioaktiven Simulation industrieller Bedingungen unverändert. Radiolyse-Experimente in Hexanol und Cyclohexanon belegten,

dass bei niedrigen Strahlendosen (< 20 kGy) kein Verlust der Extraktionsleistung auftritt.^{77,90,101-107}

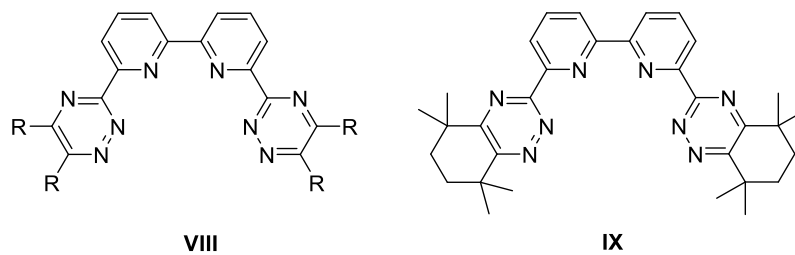


Abbildung 1.7: Strukturformel von BTBP (VIII) und CyMe₄-BTBP (IX).

Neben den weit verbreiteten *N*-Donor-Liganden wurden auch schwefelhaltige Liganden (*S*-Donoren) untersucht. Aufgrund ihrer weicheren Lewis-Base-Eigenschaften stellen sie eine interessante Alternative oder Ergänzung zur *N*-Donor-Chemie dar und können eine verbesserte Selektivität für Actinoide ermöglichen. Ein typisches Beispiel sind Dithiophosphinsäure-Derivate oder Thioamid-Liganden, die Schwefel als koordinierendes Atom enthalten. Ein Beispiel für die aliphatischen Dithiophosphinsäuren ist die von Zuh *et al.* synthetisierte Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure (Cyanex 301, X, Abbildung 1.8),¹⁰⁸ die eine effektive Trennung von Actinoiden und Lanthanoiden erzielen konnte. Darüber hinaus wurde eine synergetische Kombination aus Di(chlorphenyl)dithiophosphinsäure und Tri-*n*-octyl-phosphinoxid (TOPO, XI, Abbildung 1.8) entwickelt, die in der Lage ist, Am^{III} selektiv aus Salpetersäurelösungen bis zu 1 mol L⁻¹ zu extrahieren. Im Labormaßstab gelang damit eine nahezu vollständige Abtrennung von Am^{III} (99.9 %). Durch die zusätzliche Verwendung von Tris(2-ethyl-hexyl)-phosphat (T2EHP, XII, Abbildung 1.8) als Synergist war es sogar möglich, Am^{III} und Cm^{III} voneinander zu trennen. Ein weiteres Beispiel ist die Bis(*o*-trifluormethylphenyl)dithiophosphinsäure (XIII, Abbildung 1.8), die hohe Trennfaktoren für Am^{III} gegenüber Eu^{III} erreicht und damit zu den bislang leistungsfähigsten aromatischen Dithiophosphinsäuren zählt.^{64,71-72}

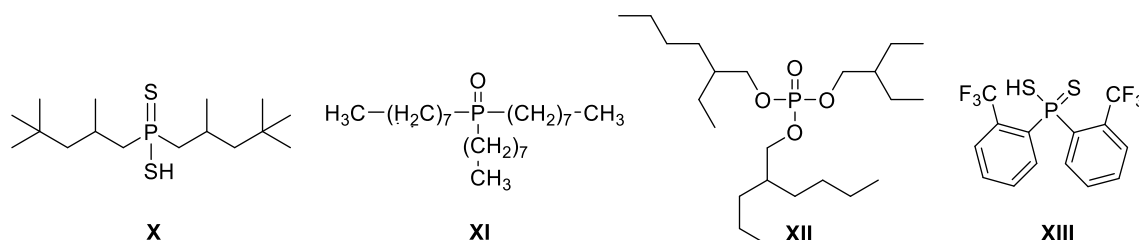


Abbildung 1.8: Strukturformel von Cyanex 301 (X), TOPO (XI), T2EHP (XII) und Bis(*o*-trifluormethylphenyl)dithiophosphinsäure (XIII).

Auch etablierte Liganden wie TODGA (II), der in Prozessen wie TALSPEAK (*Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Complexes*) oder *i*-SANEX (*innovative Selective Actinide Extraction*) Anwendung findet, wurden durch Einführung von Schwefelatomen modifiziert. Diese Anpassungen führten zu sulfidischen Diglycolamiden, deren „Ligandenkäfig“ weicher ist und dadurch eine verbesserte Selektivität für An^{III} zeigt. Trotz dieser Fortschritte ist die Forschung an S-Donor-Liganden im Vergleich zu N-Donor-Systemen noch weniger weit entwickelt. Zu den größten Nachteilen zählen die geringere chemische und radiolytische Stabilität vieler S-Donor-Liganden unter den extremen Bedingungen der Nuklearchemie (z. B. starke Strahlenbelastung, hohe Salpetersäurekonzentrationen). Zudem ist ihre Selektivität gegenüber Am^{III} und Cm^{III} meist geringer als die von N-Donor-Systemen wie BTBP oder BTP, weshalb S-Donoren bislang vor allem als Ergänzung oder in Kombination mit anderen Ligandenklassen eingesetzt werden.^{64,71-}
⁷² Die Ursache für die hohe Selektivität von Ligandensystemen wie BTP und BTBP ist bis heute nicht vollständig geklärt. Um dieses Verständnis zu verbessern, wurden am BTP-System systematische Modifikationen sowohl am zentralen Pyridinring als auch an den Triazinyl-Einheiten und der Ligandenperipherie durchgeführt. Trotz erheblicher Fortschritte bestehen weiterhin Herausforderungen, insbesondere hinsichtlich Komplexierungsgeschwindigkeit, Stabilität unter radiolytischen Bedingungen und industrieller Skalierbarkeit.^{64,90,102}

2 Themenstellung

Die kontinuierlichen Weiterentwicklungen, insbesondere im Bereich der *N*-Donor-Chemie, zeigt ein großes Potenzial für die nachhaltige und selektive Trennung von Actinoiden und Lanthanoiden. Daher besteht der erste Teil dieser Arbeit über die Synthese neuer unsymmetrischer Liganden auf Basis eines Phenanthrolinpyridin-Grundgerüsts (Abbildung 2.1, links) untersuchen. Bislang wurden nur wenige dieser Liganden für die Separation von Lanthanoiden und Actinoiden synthetisiert. Durch das Einführen eines Triazolrings mit unterschiedlichen Resten soll Einfluss auf die Löslichkeit und Selektivität ausgeübt werden.

Im zweiten Teil sollen ebenfalls neue unsymmetrische Liganden auf Basis eines Bipyridin-Grundgerüsts mit einer Tetrazin-Einheit synthetisiert werden, wie in der Abbildung 2.1 (zentral) dargestellt. Dies soll zudem mit zusätzlichen *tert*-Butylgruppen am Rückgrat des Bipyridins durchgeführt werden, um den Einfluss der *tert*-Butylgruppe auf das Komplexierungsverhalten und die selektive Extraktion zu untersuchen.

Im dritten Teil werden symmetrische Liganden auf Basis eines btp-Grundgerüsts (Abbildung 2.1, rechts) untersucht. Dabei sollen die im ersten Teil eingeführten Substituenten erneut aufgegriffen werden, um die strukturellen und elektronischen Effekte zu untersuchen und Parallelen und Unterschiede im Komplexierungsverhalten zu evaluieren. Die synthetisierten Liganden sollen wiederum mit verschiedenen Lanthanoidverbindungen auf ihr Komplexierungsverhalten untersucht werden. Zudem sollen Lösungsmittel-extraktions- und TRLFS-Studien (zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie) zu den entsprechenden Liganden durchgeführt werden, um die Selektivität und Extraktionsleistung zu untersuchen.

Im abschließenden vierten Teil wird die Komplexierung von Lanthanoidverbindungen mit etablierten makrocyclischen Liganden analysiert.

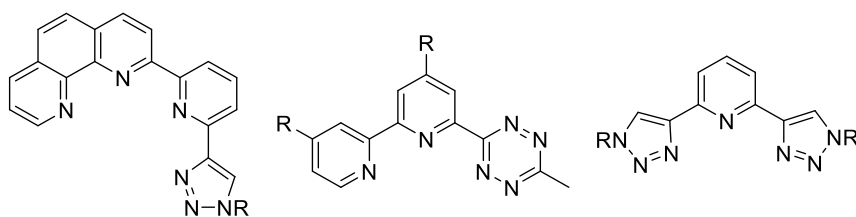


Abbildung 2.1: Mögliche Struktur motive von neuen Liganden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Unsymmetrische Ligandensysteme basierend auf einem Php-Gerüst

Teile der in den Kapiteln 3.1.2 bis 3.1.6 dargestellten Ergebnisse sowie die dazugehörigen experimentellen Daten sind bereits in zwei Manuskripten zur Publikation vorgesehen.

Die Arbeiten zur Synthese und Komplexierung der Liganden sowie die Untersuchungen mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion, NMR-Spektroskopie und TRLFS erfolgten in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Modolo vom Institute of Fusion Energy and Nuclear Waste Management am Forschungszentrum Jülich und der Arbeitsgruppe Panak vom Pysikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie und wurden in einem Manuskript zusammengefasst:

G. Greif, F.S. Sauerwein, T. Sittel, T. Floethe, A. Wilden, G. Modolo, P.J. Panak, P. W. Roesky; "PPTMP: An Asymmetric Tetradentate Ligand for Trivalent Actinide/Lanthanide Separation in Nuclear Waste Management"

Das Manuskript war zum Zeitpunkt der Abgabe in Vorbereitung.

Die magnetischen Charakterisierungen des Komplexes **4-Er** in Kapitel 3.1.6 wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Fink am INT des Karlsruher Institut für Technologie und der Arbeitsgruppe Klingeler am Kirchhoff-Institut für Physik durchgeführt und als Manuskript zusammengefasst:

J. Arneth, C. Pahl, G. Greif, B. Beier, P. W. Roesky, K. Fink, R. Klingeler; "Towards Understanding Prolate 4f Monomers: Numerical Predictions and Experimental Validation of Electronic Properties and Slow Relaxation in a Muffin-shaped Er^{III} Complex."

Das Manuskript war zum Zeitpunkt der Abgabe bereits in Revision.

3.1.1 Einleitung

Im Hinblick auf ihre Eignung zur Separation von Actinoiden und Lanthanoiden mittels Lösungsmittel-extraktion wurden zahlreiche stickstoffhaltige Heterozyklen in der Literatur als Liganden untersucht. Die Anwendung von 1,10-Phenanthrolin fand durch seine strukturelle Ähnlichkeit unmittelbar nach der Synthese von Bipyridin-Liganden statt. Aufbauend auf den Liganden Terpy (**III**) und BTP (**V**, siehe Kapitel 1.2.2) wurde 6-(1,2,4-Triazinyl)-2,2'-bipyridin (TBipy) synthetisiert, welches ein Bipyridin sowie eine Triazin-Einheit enthält.^{72,75} Anschließend ersetzte man das Bipyridin durch ein Phenanthrolin-Grundgerüst, um die freie

Rotation zwischen den Pyridinringen einzuschränken, woraus 2-(1,2,4-Triazinyl)-1,10-phenanthrolin (TPhen, **XIV**, Abbildung 3.1) entstand. In nachfolgenden Untersuchungen wurde ersichtlich, dass TPhen sowohl eine höhere Extraktionseffizienz als auch eine verbesserte Selektivität gegenüber Actinoiden im Vergleich zu TBipy aufweist.^{89,109} Nachdem sich die beiden Ligandenklassen BTP und BTBP (siehe Kapitel 1.2.2) als besonders geeignet für den SANEX-Prozess erwiesen haben, rückte die Frage nach der Verbesserung der Extraktionskinetik in den Fokus. Die langsame Extraktionskinetik bei CyMe₄-BTBP wird der Überführung seiner bevorzugten *trans*- in die für die Metallbindung erforderliche *cis*-Konformation zugeschrieben. 1,10-Penanthrolin ist dagegen präorganisiert, was eine schnellere Komplexbildung ermöglicht.¹¹⁰ Die daraus abgeleitete Verbindung CyMe₄-BTPPhen (2,9-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin, **XV**, Abbildung 3.1) ermöglichte eine besonders effiziente und selektive Abtrennung von Am^{III} und Cm^{III} von den Lanthanoiden, mit Erreichen des Extraktionsgleichgewichts innerhalb von 15 Minuten.^{64,107,111-112}

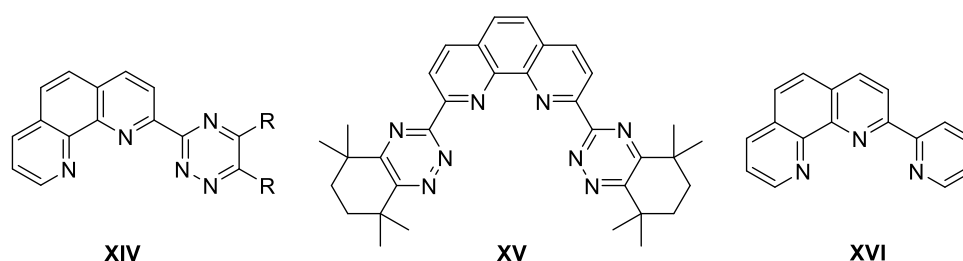


Abbildung 3.1: Die Strukturformeln von TPhen (**XIV**), CyMe₄-BTPPhen (**XV**) und Php (**XVI**).

BTPPhen-Liganden zeichnen sich durch hohe thermodynamische Stabilität, ausgeprägte Actinoiden-Selektivität und gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus, sind jedoch strukturell nur begrenzt modifizierbar.¹¹³ Phenanthroline- und Pyridin-basierte Liganden wie phenylsubstituiertes Phenanthrolinepyridin (Php, **XVI**, Abbildung 3.1) gewinnen dagegen in der *f*-Element-Koordinations- und Supramolekularchemie immer mehr an Bedeutung.¹¹⁴⁻¹¹⁵ Diese Liganden besitzen eine tridentate Koordinationseinheit und eine unsymmetrische, erweiterte π -konjugierte Grundstruktur, was die Stabilität und elektronische Anpassungsfähigkeit steigert. Funktionalisierungen an Phenyl- oder Pyridin-Einheiten erlauben gezielte elektronische und sterische Feinabstimmungen, wodurch sich die Selektivität und Stabilität ihrer Lanthanoid- und Actinoid-Komplexe steigern lassen. Ein attraktiver Ansatz zur strukturellen Erweiterung und funktionellen Diversifizierung dieser Liganden ist die Anbindung von 1,2,3-Triazol-Einheiten an den Pyridinring. Diese fungieren nicht nur als zusätzliche *N*-Donoren, sondern tragen zur Delokalisierung der Elektronendichte bei und

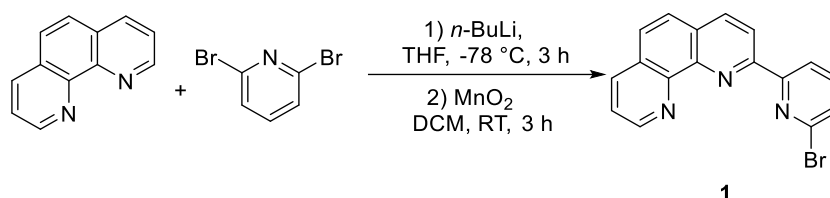
ermöglichen durch unterschiedliche Substituenten eine gezielte Modulation der Ligandeneigenschaften.

Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Komponenten wird die Synthese eines neuen asymmetrischen Liganden aufbauend auf einem Phenanthrolinpyridin angestrebt. Die Eigenschaften des Phenanthrolins und des Pyridins sollen demnach genutzt werden und zusätzlich durch die Einführung der Triazol-Einheit eine gute Funktionalisierbarkeit ermöglicht werden. Darüber hinaus soll der neue Ligand hinsichtlich seiner Selektivität bei der Extraktion getestet werden. Zu diesem Zweck wurden Komplexe mit Lanthanoiden synthetisiert und Röntgenstrukturanalysen durchgeführt, um Einblick in das Koordinationsverhalten zu erlangen. Darüber hinaus sollten die magnetischen Eigenschaften des Erbium-basierten Komplexes untersucht werden.

3.1.2 Synthese unsymmetrischer Php-Triazol-Liganden

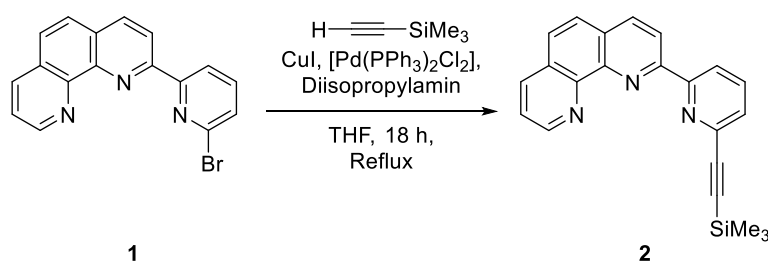
Die Synthese unsymmetrischer Phenanthrolinpyridin-Triazol-Liganden wurde in einer dreistufigen Synthese durchgeführt. Als Ausgangsverbindungen dienten 1,10-Phenanthrolin und 2,6-Dibrompyridin, die im Rahmen einer nucleophilen aromatischen Substitution umgesetzt wurden. Die Reaktion zu dem gewünschten Produkt 2-(6-Bromopyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (**1**) basiert auf einer modifizierten Vorschrift von Katoh *et al.*,¹¹⁶ welches auch bereits über alternative Syntheserouten dargestellt wurde.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Zunächst wurde 2,6-Dibrompyridin mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) bei -78 °C in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt, um das Lithiumorganyl von 2,6-Dibrompyridin zu synthetisieren. Dieses wurde anschließend bei gleicher Temperatur langsam zu einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin in THF gegeben, wobei sich die Lösung von farblos zu dunkelrot färbte. Nach entsprechender Reaktionszeit bei -78 °C wurde das überschüssige Lithiumorganyl mit Wasser reprotoniert und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung nach einiger Zeit von dunkelrot nach orange verfärbte. Die Reaktion erwies sich als stark temperaturempfindlich. Insbesondere eine zu schnelle Zugabe der Lithiumverbindung führte zu erheblicher Wärmeentwicklung und zur Zersetzung des Zielprodukts, erkennbar an einer dunkelbraunen Färbung nach dem Erwärmen. Die organische Phase wurde anschließend mit Dichlormethan (DCM) extrahiert und von der wässrigen Phase abgetrennt. Durch die Zugabe von aktiviertem Mangandioxid (MnO₂) kommt es zur Oxidation und der Wiederherstellung des aromatischen Systems. Nach Filtration über eine Glasfritte mit Kieselgel konnte das Rohprodukt von MnO₂ abgetrennt und als hellgelbe Lösung erhalten werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter

vermindertem Druck wurde das Rohprodukt als gelblicher Feststoff erhalten. Durch Umkristallisation in THF und *n*-Hexan (2:5, v/v) konnte das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoff erhalten werden (Schema 3.1). Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum (Kernspinresonanzspektrum) ist mit der Literatur im Einklang.¹¹⁶



Schema 3.1: Synthese von 2-(6-Bromopyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (**1**).

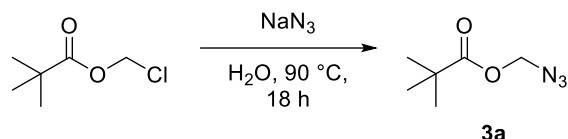
Das zuvor synthetisierte Bromopyridin **1** sollte nun in einer Sonogashira-Kreuzkupplung zu einem Alkin umgesetzt werden (Schema 3.2). Hierfür wurden Kupferiodid und Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid als Katalysatoren und Diisopropylamin und Trimethylsilylacetylen (TMSA) als Reaktanten in THF umgesetzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die Lösung nahm hierbei eine dunkelbraune Färbung an. Nach der wässrigen Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt, um die zurückgebliebenen Reaktanten zu entfernen. Das Produkt 2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (**2**) konnte in Form eines braunen Feststoff erhalten werden. Diese Synthese wurde dabei nach bekannten Vorschriften durchgeführt und das Produkt durch ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.^{118,120}



Schema 3.2: Synthese von 2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (**2**).

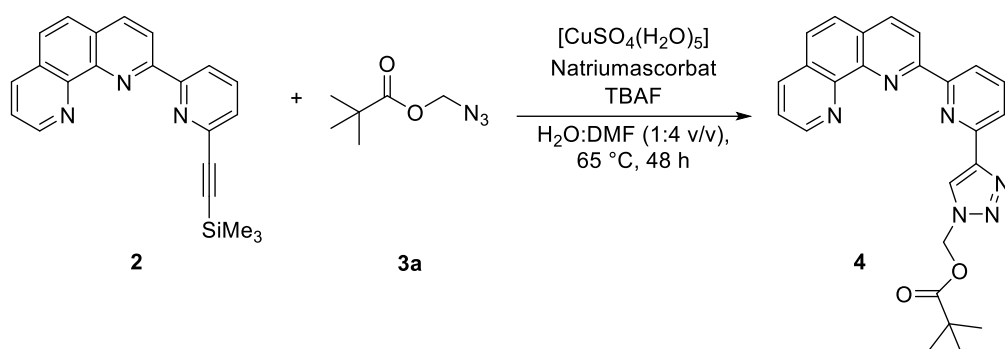
Die Synthese des 1,2,3-Triazolrings erfolgte in dieser Arbeit über eine Cu^I-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC-Reaktion).¹²¹⁻¹²³ Als Ausgangssubstanz für die Synthese diente das Alkin **2** und ein Azid mit dem gewünschten Substituenten. Für die Synthese von (4-(6-(1,10-phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, **4**) wurde das bereits literaturbekannte Azidomethylpivalat (**3a**) verwendet. Hierfür wurde es nach einer Synthese von England *et al.* synthetisiert.¹²⁰ Dies geschah durch Umsetzung von Pivalinsäure-

Chlormethylester und Natriumazid in Wasser über Nacht bei 90 °C. Durch die Extraktion konnte aus der organischen Phase das gewünschte Azid in Form eines farblosen Öls gewonnen werden (Schema 3.3).



Schema 3.3: Synthese von Azidomethylpivalat (**3a**).

Die Synthese des Liganden **4** wurde in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid (DMF) und Wasser im Volumenverhältnis 4:1 durchgeführt. Als Reagenzien kamen das zuvor synthetisierte Alkin **2**, **3a** sowie Kupfersulfat-Pentahydrat ($[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5]$) und Natriumascorbat zum Einsatz. Zur Entschützung des Alkins wurde zu Beginn der Reaktion langsam Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für zwei Tage bei 65 °C gerührt, hierbei färbte sich die Lösung schon nach kurzer Zeit dunkelbraun. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Mischung mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung versetzt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mehrfach gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie aufgereinigt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen unter vermindertem Druck konnte der Ligand PPTMP (**4**) in Form eines hellbrauner Feststoffs erhalten werden (Schema 3.4).



Schema 3.4: Synthese von (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, **4**).

Charakterisiert werden konnte der Ligand durch NMR-Spektroskopie, indem sowohl die ^1H - als auch die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektren aufgenommen und mit den bereits bekannten Vorstufen, sowie mit bekannten Triazol-Methylpivalat-Verbindungen^{120,124} verglichen wurden. Im ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **4** erscheinen die aromatischen Protonen der Phenanthrolin-Pyridin-

Einheit, analog zu den Vorstufen, im Bereich von 9.25 bis 7.65 ppm. Das Singulett der CH₂-Gruppe tritt bei 6.35 ppm auf, während die Signale der *tert*-Butylgruppen (*t*-Bu) bei 1.22 ppm liegen. Diese chemischen Verschiebungen sind mit denen ähnlicher Triazol-Methylpivalat-Einheiten vergleichbar.^{120,124} Durch Lösen in THF und anschließendem langsamen Verdampfen des Lösungsmittels konnte die Verbindung in Form farbloser Kristalle erhalten werden und mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden. PPTMP kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.2). Hierbei liegt die Verbindung **4** in einer *anti-anti*-Konformation vor. Dies ist eine bekannte Eigenschaft von btp-Ligandensystemen (siehe Kapitel 3.3.2) um die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome zu minimieren.

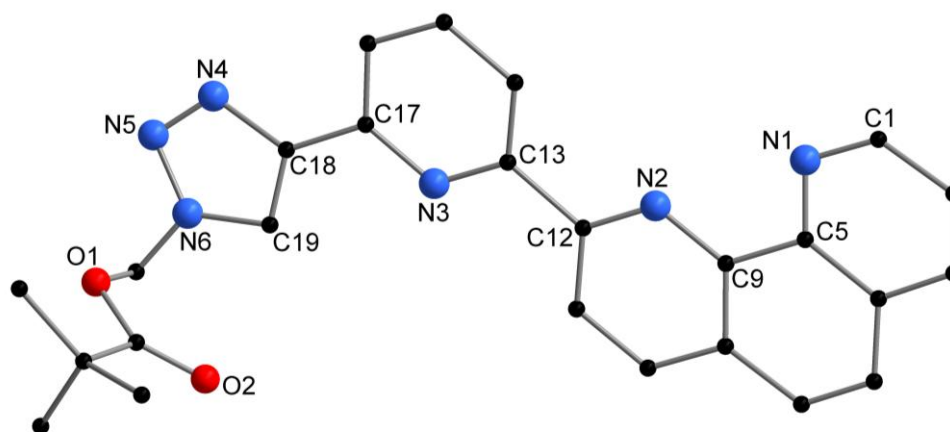


Abbildung 3.2: Molekülstruktur von PPTMP (**4**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C1 1.327(3), N1-C5 1.358(3), C5-C9 1.453(), N2-C9 1.358(2), N2-C12 1.330(3), C12-C13 1.491(3), N3-C13 1.343(3), N3-C17 1.345(2), C18-C19 1.467(3), N4-C18 1.378(2), N4-N5 1.304(2), N5-N6 1.355(2), N6-C19 1.349(2), N6-C20 1.444(3), O1-C20 1.433(2), O1-C21 1.355(2), O2-C21 1.200(2), C1-N1-C5 117.5(2), C5-C9-N2 118.8(2), C9-N2-C12 118.6(2), C12-C13-N3 116.3(2), C13-N3-C17 117.6(2), N3-C17-C18 116.3(2), C18-N4-N5 108.9(2), N4-N5-N6 107.3(2), N5-N6-C19 111.1(2), N5-N6-C20 119.3(2).

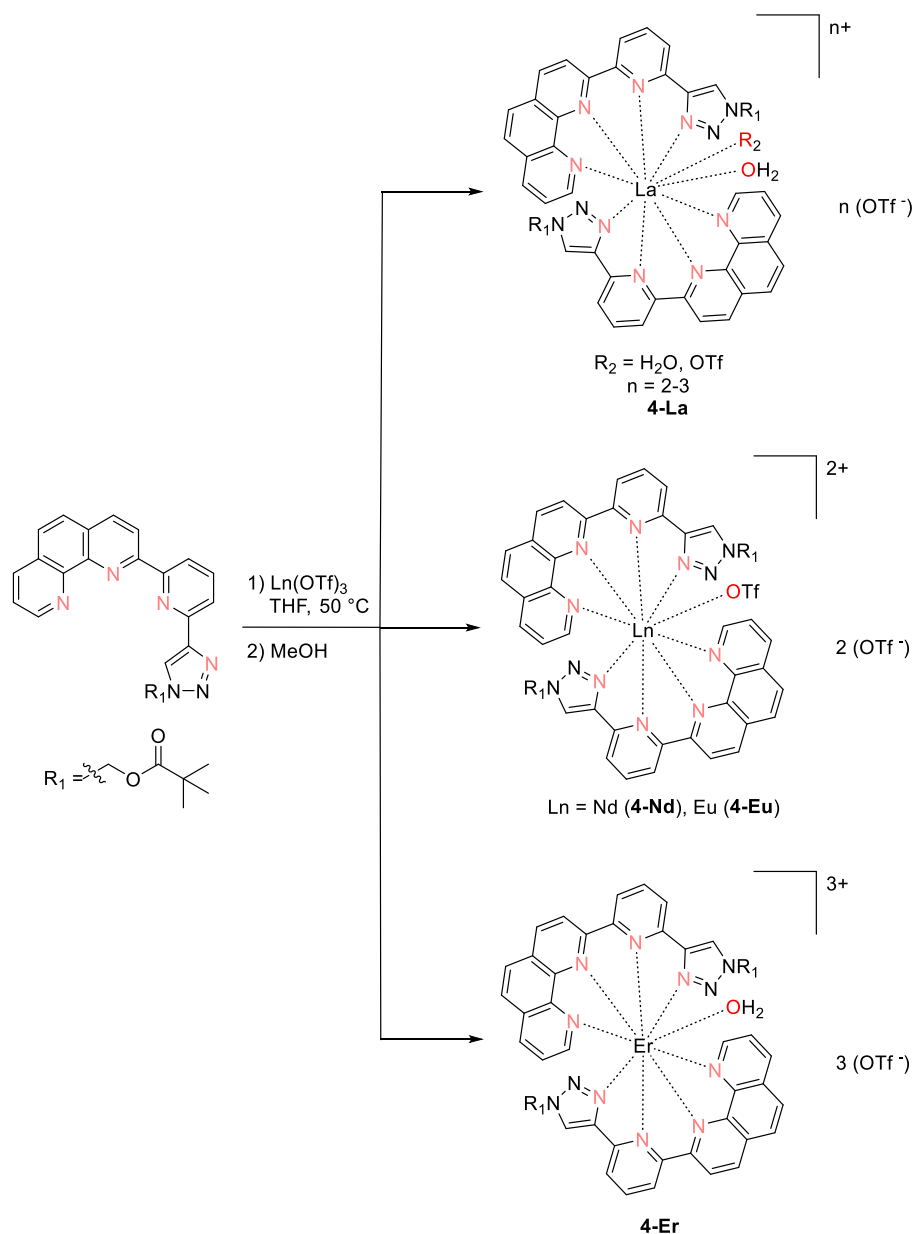
Im Weiteren wurde versucht, einen analogen Liganden zu synthetisieren, der eine erhöhte Wasserlöslichkeit durch die Einführung einer Polyethylenglykolkette aufweist, um so eine effizientere Extraktion an der Phasengrenze zu ermöglichen. Hierfür wurde das bereits etablierte Azid 3,6,9-Trioxadecylazid (**3b**) verwendet.¹²⁵ Allerdings konnte der resultierende Ligand nicht rein isoliert werden. Entgegen der Erwartung verblieb der Ligand zunächst in der wässrigen Phase und konnte erst durch das Entfernen der wässrigen Phase unter vermindertem Druck in die organische Phase überführt werden. Auch bei der anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung, konnte der Ligand nicht isoliert werden.

3.1.3 Komplexierung von PPTMP mit Lanthanoidverbindungen

Der zuvor synthetisierte Ligand **4** sollte nun in Komplexierungsreaktionen mit Lanthanoidverbindungen umgesetzt werden. Dabei kamen Lanthanoidnitrate ($[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$), -triflate ($\text{Ln}(\text{OTf})_3$) und -chloride (LnCl_3) zum Einsatz, mit dem Ziel, eine Koordination des neutralen Liganden über die Stickstoffatome zu erreichen. Dazu wurde Verbindung **4** mit den verschiedenen Lanthanoidverbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln umgesetzt und über längere Zeit unter Rühren bei konstanter Temperatur gehalten. Trotz Variation der Reaktionsbedingungen, sowie unterschiedlicher Aufarbeitungsmethoden wie Überschichten oder langsames Abdampfen des Lösungsmittels, konnten aus den Lösungen keine kristallinen Produkte isoliert werden. Allerdings konnte bei der Umsetzung mit $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ in THF die Bildung eines Niederschlags beobachtet werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wurde **4** mit Lanthan-, Neodym-, Europium- und Erbiumtriflat in THF bei 50 °C über einen Zeitraum von 18 bis 36 h gerührt. Bei allen vier Komplexierungsreaktionen fiel ein leicht rosafarbener Niederschlag mit einer hellgelben überstehenden Lösung aus. Anschließend wurde das Lösungsmittel dekantiert und der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Untersuchungen zur Löslichkeit zeigten, dass sich der Niederschlag ausschließlich in stark polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid (DMSO), Methanol und in geringem Maße auch in Aceton lösen lässt. Zur Kristallisation wurde der jeweilige Niederschlag in heißem Methanol gelöst. Durch das langsame Verdampfen des Lösungsmittels konnten die Verbindungen in Form von farblosen Kristallen erhalten werden und mithilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden. So wurden die Verbindungen $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ / $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_3$ (**4-La**), $[\text{Ln}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (Ln = Nd (**4-Nd**), Eu (**4-Eu**)) und $[\text{Er}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_3$ (**4-Er**) erhalten (Schema 3.5).

Die Verbindungen kristallisieren alle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit von **4-La** befinden sich zwei unterschiedliche Moleküle. In beiden Komplexmolekülen weist das zentrale Lanthan eine Koordinationszahl von zehn auf, die sich aus der Koordination von insgesamt acht Stickstoffatomen zweier PPTMP-Liganden sowie zwei zusätzlichen Sauerstoffatomen ergibt. Der Unterschied zwischen den beiden Molekülen liegt in der Herkunft der Sauerstoffatome. In einem Fall stammen beide Sauerstoffatome von zwei koordinierten Wassermolekülen, während im anderen Fall ein Wassermolekül und ein Triflat-Anion als Koordinationspartner

fungieren. Die gebundenen Wassermoleküle stammen vermutlich aus den verwendeten Lösungsmitteln, da die Komplexreaktionen nicht unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt wurden. Zum Ladungsausgleich befinden sich in der Elementarzelle zusätzlich fünf nicht koordinierte Triflat-Anionen. Darüber hinaus enthält die Struktur drei weitere, unkoordinierte Wassermoleküle sowie vier Methanolmoleküle.



Schema 3.5: Synthese der Komplexe **4-La**, **4-Nd**, **4-Eu** und **4-Er**.

In Abbildung 3.3 ist die Molekülstruktur im Festkörper von **4-La** dargestellt. Im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse zeigte sich, dass in der Kristallstruktur mehrere Fehlordnungen vorliegen. Eine *tert*-Butylgruppe ist über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 0.65:0.35 fehlgeordnet. Ebenso ist eine CF₃-Gruppe eines Triflat-Anions mit einem Verhältnis

von 0.57:0.43 fehlgeordnet. Die SO_3 -Gruppe eines weiteren Triflat-Anions zeigt eine Fehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 0.53:0.47. Auch ein vollständiges Triflat-Anion ist über zwei Lagen mit einem Verhältnis von 0.55:0.45 verteilt. Darüber hinaus weist eine COtBu -Gruppe eine Fehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 0.79:0.21 auf.

Zusätzlich zur Röntgenstrukturanalyse wurden eine Elementaranalyse durchgeführt sowie IR-Spektren, ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen.

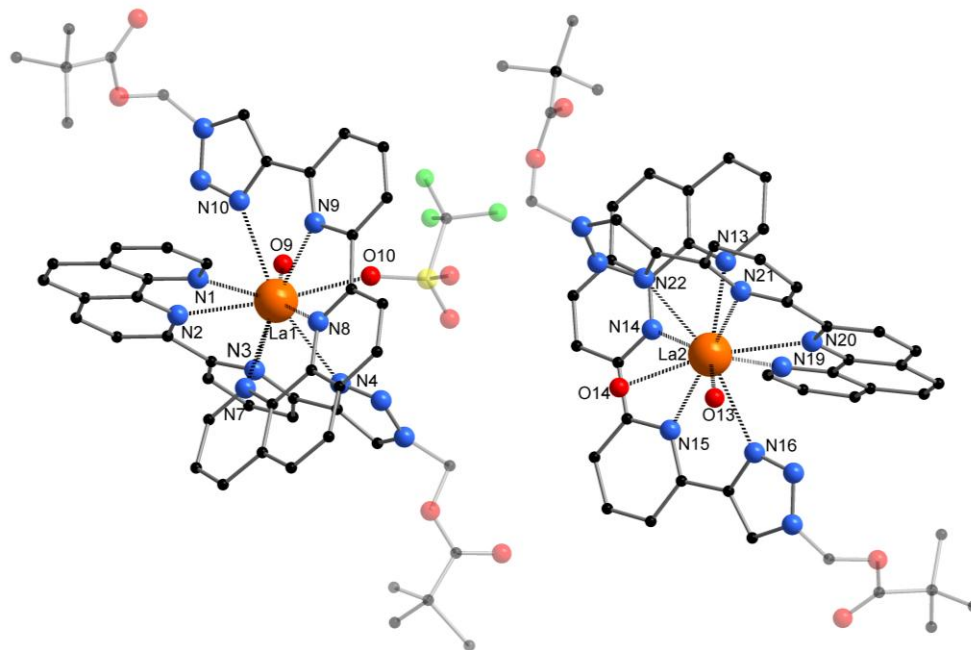


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **4-La** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Triflate und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: La1-N1 2.685(4), La1-N2 2.676(4), La1-N3 2.724(4), La1-N4 2.721(4), La1-N7 2.702(4), La1-N8 2.680(4), La1-N9 2.735(4), La1-N10 2.754(4), La2-N13 2.694(4), La2-N14 2.696(4), La2-N15 2.747(3), La2-N16 2.743(4), La2-N19 2.681(4), La2-N20 2.684(4), La2-N21 2.741(3), La2-N22 2.763(4), La1-O9 2.574(3), La1-O10 2.560(3), La2-O13 2.566(3), La2-O14 2.529(3), N1-C1 1.338(6), N1-C5 1.369(6), N2-C9 1.366(6), N2-C12 1.348(6), N3-C13 1.351(6), N3-C17 1.344(6), N4-C18 1.361(6), N7-C26 1.317(6), N7-C30 1.365(6), N8-C34 1.368(6), N8-C37 1.322(6), N9-C38 1.350(5), N9-C42 1.357(6), N10-C43 1.361(5), N13-C51 1.325(6), N13-C55 1.361(6), N14-C59 1.360(6), N14-C62 1.339(6), N15-C63 1.355(6), N15-C67 1.352(6), N16-C68 1.371(5), N19-C76 1.337(6), N19-C80 1.366(6), N20-C84 1.364(5), N20-C87 1.318(5), N21-C88 1.354(5), N21-C92 1.353(5), N22-C93 1.362(5), N4-N5 1.305(5), N5-N6 1.357(5), N10-N11 1.320(5), N11-N12 1.347(5), N16-N17 1.316(5), N17-N18 1.350(5), N22-N23 1.311(5), N23-N24 1.344(5), C5-C9 1.428(7), C12-C13 1.470(7), C17-C18 1.470(7), C30-C34 1.438(7), C37-C38 1.472(6), C42-C43 1.452(6), C55-C59 1.438(7), C62-C63 1.476(7), C68-C67 1.444(7), C80-C84 1.446(6), C87-C88 1.489(6), C92-C93 1.463(6), N1-La1-N2 61.65(12), N2-La1-N3 59.66(12), N3-La1-N4 60.17(11), N7-La1-N8 61.74(12), N8-La1-N9 58.98(11), N9-La1-N10 60.36(11), N13-La2-N14 60.84(12), N14-La2-N15 58.99(12), N15-La2-N16 60.65(12), N19-La2-N20 61.86(11), N20-La2-N21 58.88(11), N21-La2-N22 60.68(11).

Die Zentralatome der Verbindungen **4-Nd** – **4-Er** sind ebenfalls durch zwei Liganden koordiniert, weisen allerdings nur eine Koordinationszahl von neun auf. Diese ergibt sich auch hier aus der Koordination von insgesamt acht Stickstoffatomen zweier PPTMP-Liganden, sowie einem zusätzlichen Sauerstoffatom. Im Falle der Komplexe **4-Nd** und **4-Eu** stammt dieses Sauerstoffatom von einem koordinierten Triflat-Anion (Abbildung 3.4 und Abbildung 3.5). Darüber hinaus befinden sich in der Elementarzelle zwei weitere, unkoordinierte Triflat-Anionen in beiden Verbindungen.

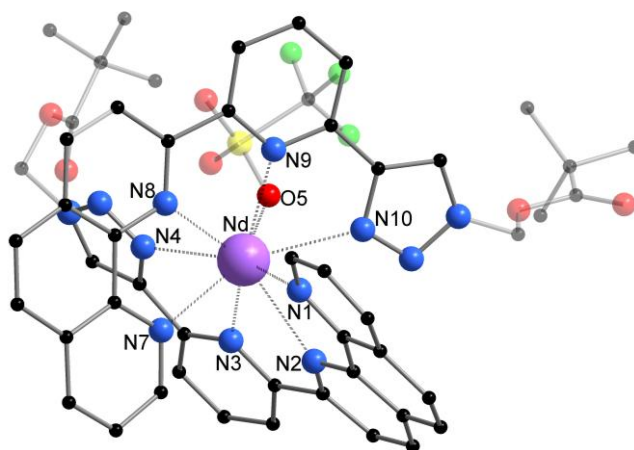


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von **4-Nd** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Triflate nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Nd-N1 2.598(3), Nd-N2 2.631(3), Nd-N3 2.651(3), Nd-N4 2.635(3), Nd-N7 2.597(3), Nd-N8 2.573(3), Nd-N9 2.601(3), Nd-N10 2.620(3), Nd-O5 2.464(2), N1-C1 1.325(5), N1-C37 1.375(4), N2-C9 1.350(4), N2-C12 1.334(5), N3-C13 1.350(4), N3-C17 1.342(4), N4-C18 1.371(5), N6-C19 1.339(5), N7-C25 1.324(5), N7-C29 1.363(4), N8-C33 1.358(4), N8-C36 1.338(4), N9-C5 1.349(4), N9-C40 1.344(4), N10-C41 1.371(4), N4-N5 1.311(4), N5-N6 1.350(4), N10-N11 1.306(4), N11-N12 1.347(4), N12-C42 1.342(5), N1-Nd-N2 63.25(9), N2-Nd-N3 60.76(9), N3-Nd-N4 63.38(9), N7-Nd-N8 63.75(9), N8-Nd-N9 61.75(9), N9-Nd-N10 63.76(9), C1-N1-C37 117.7(3); C9-N2-C12 118.7(3), C13-N3-N17 118.2(3), C19-N4-N5 109.5(3), N4-N5-N6 105.8(3), N5-N6-C19 112.0(3), C25-N7-C29 117.7(3), C33-N8-C36 118.9(3), C5-N9-C40 118.1(3), C41-N10-N11 110.2(3), N10-N11-N12 105.8(3), N11-N12-C42 112.0(3).

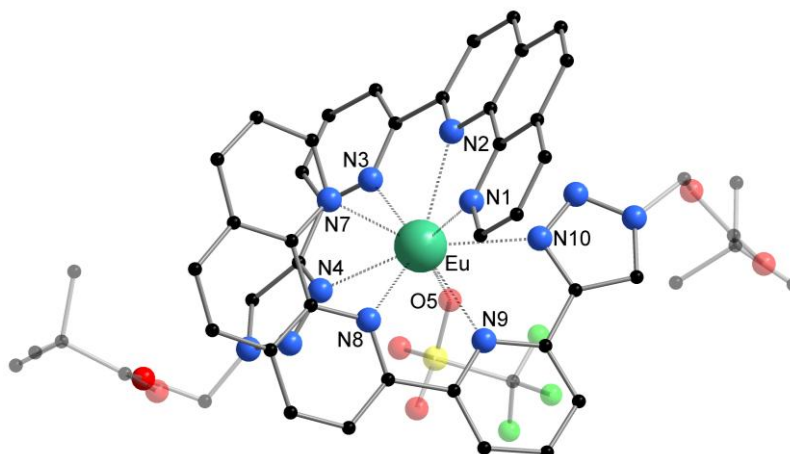


Abbildung 3.5: Molekülstruktur von **4-Eu** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Triflate und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Eu-N1 2.544(2), Eu-N2 2.527(2), Eu-N3 2.577(2), Eu-N4 2.567(2), Eu-N7 2.544(3), Eu-N8 2.503(2), Eu-N9 2.541(2), Eu-N10 2.567(2), Eu-O5 2.428(2), N1-C1 1.326(4), N1-C5 1.360(3), N2-C9 1.358(3), N2-C12 1.342(4), N3-C13 1.347(3), N3-C17 1.346(3), N4-C18 1.360(4), N4-N5 1.313(3), N5-N6 1.347(3), N6-C19 1.346(4), N7-C26 1.328(4), N7-C30 1.366(3), N8-C34 1.353(4), N8-C37 1.340(4), N9-C38 1.352(3), N9-C42 1.343(4), N10-C43 1.365(4), N10-N11 1.315(3), N11-N12 1.343(3), N12-C44 1.346(4), N1-Eu-N2 64.79(7), N2-Eu-N3 62.60(7), N3-Eu-N4 63.86(7), N7-Eu-N8 64.81(8), N8-Eu-N9 62.88(8), N9-Eu-N10 64.32(7), C1-N1-C5 118.1(2), C9-N2-C12 118.0(2), C13-N3-C17 118.4(2), C18-N4-N5 109.7(2), N4-N5-N6 105.8(2), N5-N6-C19 111.9(2), C26-N7-C30 117.8(2), C34-N8-C37 118.5(2), C38-N9-C42 118.0(2), C43-N10-N11 109.5(2), N10-N11-N12 106.3(2), N11-N12-C44 112.0(2).

In der Struktur von **4-Eu** sind zudem drei unkoordinierte Methanolmoleküle. Zusätzlich zeigt eines der unkoordinierten Triflat-Anionen eine Fehlordnung über zwei Positionen mit einem Besetzungsverhältnis von 0.8:0.2.

In der Molekülstruktur von **4-Er** im Festkörper stammt das koordinierte Sauerstoffatom von einem Wassermolekül, wie in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Im Gegensatz zu den beiden zuvor beschriebenen Komplexen befinden sich in der Elementarzelle drei unkoordinierte Triflat-Anionen. In dieser Verbindung führt zudem die neunfache Koordination zu einer Koordinationsgeometrie, die einer Muffinform entspricht (Abbildung 3.6). Darüber hinaus enthält die Elementarzelle von **4-Er** ein nicht koordiniertes Methanolmolekül, das über eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem an das Erbium koordinierten Wassermolekül interagiert. Der Abstand zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen beträgt 1.815(1) Å, was auf eine starke Wasserstoffbrücke hindeutet. Zwei der drei Triflat-Anionen weisen zudem H-O-Brückenbindungen auf, eine mit einem Abstand von 1.859(6) Å zum koordinierten Wassermolekül und eine mit einem Abstand von 1.919(1) Å zum Methanolmolekül. Die starken H-O-Brücken basieren auf dem ionischen Charakter der Verbindung. Das

Wassermolekül stammt, wie vermutlich auch schon bei Verbindung **4-La**, aus den nicht trockenen Lösungsmitteln und der Kristallisation unter Luftatmosphäre.

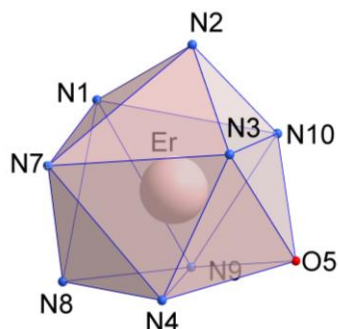


Abbildung 3.6: Koordinationsgeometrie von **4-Er** als überdreifach gekapptes, leicht verzerrtes trigonales Prisma.

Zusätzlich lässt sich in den Verbindungen **4-La** und **4-Er** eine stärkere Verzerrung des Liganden beobachten. Die Torsionswinkel zwischen den Phenanthrolin- und den Pyridin-Ringebenen betragen bei diesen Komplexen bis zu 12° , während sie bei **4-Nd** und **4-Eu** nur Werte bis zu 6° erreichen. Diese Verzerrungen sind insgesamt noch als gering einzustufen und die Liganden nahezu planar. Zurückzuführen lässt sich diese Verzerrung auf die sterischen Wechselwirkungen benachbarter Wasserstoffatome. Die stärkere Verzerrung in **4-La** und **4-Er** könnte auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen sein. Im Fall von **4-La** ist sie vermutlich eine Folge der höheren Koordinationszahl und des dadurch reduzierten Platzangebots am Metallzentrum, bei **4-Er** hingegen dürfte der kleinere Ionenradius des Zentralatoms eine stärkere Verkrümmung verursachen.

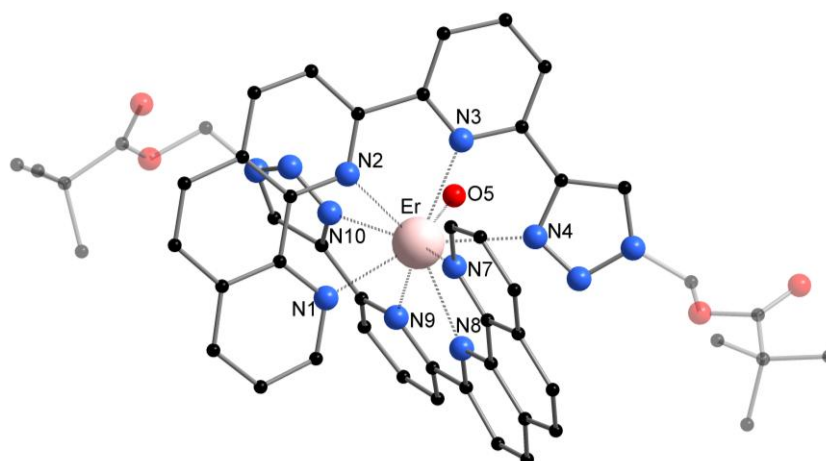


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von **4-Er** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Triflate und Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Er-N1 2.507(2), Er-N2 2.473(2), Er-N3 2.508(2), Er-N4 2.529(2), Er-N7 2.481(2), Er-N8 2.473(2), Er-N9 2.510(2), Er-N10 2.496(2), Er-O5 2.356(2), H5A-O6 1.816(2), H5B-O7 1.86(2), H6-O10 1.92(2),

N1-C1 1.328(3), N1-C5 1.370(3), N2-C9 1.362(3), N2-C12 1.327(3), N3-C13 1.343(3), N3-C17 1.351(3), N4-C18 1.363(3), N4-N5 1.319(3), N5-N6 1.347(3), N6-C19 1.340(3), N7-C26 1.328(4), N7-C30 1.371(3), N8-C34 1.358(3), N8-C37 1.340(3), N9-C38 1.353(3), N9-C42 1.354(3), N10-C43 1.373(3), N10-N11 1.311(3), N11-N12 1.341(3), N12-C44 1.348(3), N1-Er-N2 66.54(7), N2-Er-N3 63.67(7), N3-Er-N4 65.39(7), N7-Er-N8 66.68(7), N8-Er-N9 63.45(7), N9-Er-N10 65.43(7), C1-N1-C5 117.8(2), C9-N2-C12 119.2(2), C13-N3-C17 118.5(2), C18-N4-N5 109.9(2), N4-N5-N6 105.6(2), N5-N6-C19 112.4(2), C26-N7-C30 117.9(2), C34-N8-C37 118.2(2), C38-N9-C42 118.3(2), C43-N10-N11 110.2(2), N10-N11-N12 105.7(2), N11-N12-C44 112.7(2).

Die Bindungsabstände der koordinierenden Stickstoffatome und Sauerstoffatomen zu den verschiedenen Metallzentren wurden untersucht und sind in der Tabelle 3.1 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Abstände zwischen den koordinierten Stickstoffatomen und dem Zentralatom kontinuierlich abnehmen. Dieser Trend wurde bereits in strukturellen und rechnerischen Untersuchungen mit vielen verschiedenen *N*-Donor-Liganden gezeigt.^{126,127-128} Dabei korreliert er stark mit der Lanthanoidenkontraktion wodurch kürzere Ln-N-Abstände auch mit einer größeren Bindungsstärke korrelieren.¹²⁹ Ebenso nehmen die Abstände zwischen den koordinierten Sauerstoffatomen vom Komplex **4-La** mit einer La-O-Bindungslänge von 2.528(3) – 2.580(3) Å über **4-Nd** mit Nd-O 2.464(2) Å und **4-Eu** mit Eu-O 2.428(2) Å bis hin zur Verbindung **4-Er** mit Er-O 2.3551(2) Å kontinuierlich ab.

Tabelle 3.1: Vergleich ausgewählter Bindungslängen (in Å) zwischen den koordinierten Stickstoff- und Sauerstoffatomen und den jeweiligen Metallzentren der Verbindungen **4-Ln**.

Verbindung	Ionenradius, KZ = 9 ³⁰	Ln1-N1/N7	Ln1-N2/N8	Ln1-N3/N9	Ln1-N4/N10
		Ln2-N13/N19	Ln2-N14/N20	Ln2-N15/N21	Ln2-N16/N22
4-La	La ³⁺ = 1.216	2.685/2.702	2.676/2.680	2.724/2.735	2.721/2.754
		2.694/2.681	2.696/2.684	2.747/2.741	2.743/2.763
4-Nd	Nd ³⁺ = 1.163	2.598/2.597	2.631/2.573	2.651/2.601	2.635/ 2.620
4-Eu	Eu ³⁺ = 1.12	2.544/2.544	2.527/2.503	2.577/ 2.541	2.567/ 2.567
4-Er	Er ³⁺ = 1.062	2.507/ 2.481	2.473/ 2.473	2.508/ 2.510	2.529/ 2.496

Darüber hinaus zeigen alle Verbindungen die Tendenz, dass die Bindungslängen ausgehend vom Stickstoff des 1,10-Phenanthrolins in Richtung des Triazolrings zunehmen. Zudem zeigt sich, dass die Bindung zwischen den Lanthanoiden und dem zweiten Stickstoffatom der Phenanthrolin-Einheit (N2/N8 und N14/N20) häufig am kürzesten ist. Dieses Verhalten entspricht Beobachtungen an vergleichbaren Übergangsmetall-Komplexen mit einem Php-

Ligandensystem.^{117,130,131} In diesen Komplexen weist ebenfalls das zentrale Stickstoffatom des Phenanthrolins die kürzeste und das Pyridin-Stickstoffatom hingegen die längste Bindungslänge zum Metallzentrum auf. Auch die N-C-Bindungslängen innerhalb der Liganden sind in den Komplexen **4-La–Er** vergleichbar und liegen in einem Bereich von 1.325 Å bis 1.375 Å. Somit liegen sie im gleichen Bereich wie die des freien Liganden **4** mit 1,327 Å und 1,378 Å. Im Vergleich dazu zeigt sich bei symmetrischen tetradentaten *N*-Donor-Liganden wie [Eu(CyMe₄-BTBP)₂(NO₃)](NO₃)₂·4EtOH·2H₂O¹³² und [Eu(CyMe₄-BTBP)(NO₃)₃]·Toluol,¹³² dass die Ln-N-Abstände des Bipyridins in der Mitte am längsten sind und zu den Enden hin abnehmen. Die Eu-N-Bindungslängen in [Eu(CyMe₄-BTBP)(NO₃)₃]·Toluol¹³² (Eu-N 2.533 – 2.545 Å) sind mit denen von **4-Eu** vergleichbar, obwohl diese nur durch einen Liganden koordiniert sind. Im Komplex mit den zwei koordinierten BTBP-Liganden am Europium sind die Bindungslängen entsprechen länger, was allerdings auch auf die höhere Koordinationszahl von zehn zurückzuführen ist.

Tabelle 3.2: Vergleich der Bindungswinkel (in Grad) zwischen den koordinierten Stickstoff- und Sauerstoffatomen und den jeweiligen Metallzentren der Verbindungen **4-Ln**.

Winkel [°]	4-La	4-Nd	4-Eu	4-Er
Ionenradius, KZ = 9 ³⁰	La ³⁺ = 1.216	Nd ³⁺ = 1.163	Eu ³⁺ = 1.12	Er ³⁺ = 1.062
N1-Ln1-N2/	61.65/			
N13-Ln2-N14	60.84	63.25	64.79	66.54
N2-Ln1-N3/	59.66/			
N14-Ln2-N15	58.99	60.76	62.60	63.67
N3-Ln1-N4/	60.17/			
N15-Ln2-N16	60.65	63.38	63.86	65.39
N7-Ln1-N8/	61.74/			
N19-Ln2-N20	61.86	63.75	64.81	66.68
N8-Ln1-N9/	59.98/			
N20-Ln2-N21	58.88	61.75	62.88	63.45
N9-Ln1-N10/	61.86/			
N21-Ln2-N22	60.68	63.76	64.32	65.43

Zusätzlich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden die Verbindungen durch IR-Beim Vergleich der Bindungswinkel fällt zudem auf, dass die kleineren Ln^{III}-Zentren einen stärker gekrümmten N-Ln-N-Winkel aufweisen (Tabelle 3.2). Dies ist auf die höhere Ladungsdichte der schwereren Lanthanoide zurückzuführen, die eine stärkere elektrostatische

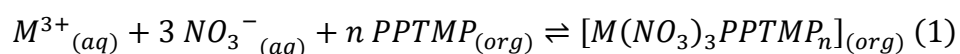
Wechselwirkung mit den Donoratomen der Liganden bewirkt und die Koordination dadurch enger an das Metallzentrum herangezogen wird.¹³³⁻¹³⁴ Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert (Kapitel 4.2).

3.1.4 Lösungsmittlextraktions-Studien zu PPTMP

Die in diesem Unterkapitel diskutierten Lösungsmittlextraktions-Studien wurden von Dr. Fynn S. Sauerwein unter der Leitung von Dr. Andreas Wilden am Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

Die Untersuchung des PPTMP-Liganden als Extraktionsmittel für die Separation von An^{III}- und Ln^{III}-Ionen mittels Lösungsmittlextraktion erfolgte unter Berücksichtigung seiner Komplexbildungseigenschaften in Lösung. Aus diesem Grund wurde zur ergänzenden Charakterisierung des Komplexbildungsverhalten mittels NMR-Spektroskopie sowie TRLFS in Kapitel 3.1.5 untersucht.

Zunächst wurde PPTMP hinsichtlich seiner Löslichkeit in verschiedenen Verdünnungsmitteln getestet. Er erwies sich als unlöslich in Wasser und wässriger 0.1 mol L⁻¹ HNO₃-Lösung, löste sich aber in einer wässriger 3 mol L⁻¹ HNO₃-Lösung bis zu ca. 4 mmol L⁻¹. In *n*-Dodecan ist seine Löslichkeit gering, in *n*-Octanol ist PPTMP dagegen besser löslich. Bei aromatischen Verdünnungsmitteln nahm die Löslichkeit mit der Polarität zu (*tert*-Butylbenzol < Toluol < Chlorbenzol < Phenyltrifluormethylsulfon (FS-13) < Nitrobenzol). Aufgrund der guten Löslichkeit wurde Nitrobenzol für weitere Extraktionsstudien gewählt, wo keine Ausfällungen auftraten. Allerdings zeigte sich bei 10 mol L⁻¹ PPTMP aus einer wässrigen 10⁻⁴ mol L⁻¹ bis 3 mol L⁻¹ Salpetersäurelösung keine signifikante Metallextraktion ($D < 10^2$). Erst die Zugabe von LiNO₃ zur wässrigen Phase erleichtert die Überführung dreiwertiger Metallionen in die organische Phase. Abbildung 3.8 (links) zeigt die Verteilungsverhältnisse von dreiwertigen Metallen (Am, Cm, Y und Ln ohne Pm) bei der Extraktion mit PPTMP aus einer wässrigen Salpetersäurelösung mit 1.0×10⁻³ mol L⁻¹ HNO₃ und unterschiedlicher LiNO₃-Konzentration. Die Verteilungsverhältnisse nehmen mit steigender Nitratkonzentration zu. Dies zeigt, dass Metallionen mit PPTMP aus Nitratmedien über einen Solvatisierungsmechanismus extrahiert werden.^{135,136}



Da die Extraktion dreiwertiger Metallionen die Extraktion von drei Nitrat-Ionen zum Ladungsausgleich erfordert (Gleichung (Gl.) 1), ist eine Steigung (Zahl der mitextrahierten Nitrate) von 3 zu erwarten. Tatsächlich wurde nur eine Steigung von 1.7 für Am und Cm sowie ≥ 1.8 für Ln und Y erhalten (Abbildung 3.8 (a)) Vermutlich liegt dies an der Verwendung von Konzentrationen statt Aktivitäten. Für ähnliche Systeme in der Literatur wurde unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten eine Steigung von etwa 3 gefunden.¹³⁵⁻¹³⁶

Darüber hinaus deuten pH-Messungen auf die Extraktion von HNO_3 in die organische Phase hin, da die Protonenkonzentration der wässrigen Phase nach dem Mischen und der Phasentrennung niedriger war als die anfängliche Protonenkonzentration ($1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$). Mit steigender LiNO_3 -Konzentration sank die Gleichgewichtsprotonenkonzentration von $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ auf $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, was auf eine zunehmende Extraktion von HNO_3 in Nitrobenzol hindeutet. Die Extraktion von Salpetersäure in organische Verdünnungsmittel und die Bildung von HNO_3 -Addukten mit dem Extraktionsmittel sind bekannte Phänomene bei der Lösungsmittlextraktion.¹³⁷⁻¹³⁹ In Bezug auf die Trennung von *f*-Elementen unter Verwendung von PPTMP ist die Trennung von Actinoiden/Lanthanoiden bei der niedrigsten Nitratkonzentration am höchsten (z. B. $SF_{\text{Am/Eu}} = 140$ bei $1.3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1} \text{ LiNO}_3$) und nimmt mit steigender Nitratkonzentration ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die D_{Ln} -Werte im Vergleich zu D_{Am} und D_{Cm} steiler ansteigen (siehe Abbildung 3.8 (a)). Das An/Ln-Trennverhalten von PPTMP ist vergleichbar mit $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ (**IX**)¹³⁵ und $\text{C}_5\text{-BTBP}$,⁹⁸ aber geringer bei $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ (**XV**).¹⁰⁷ Für die Am/Cm-Trennung erreicht PPTMP ein Trennungsfaktor $SF_{\text{Am/Cm}}$ von 2.0, ähnlich wie $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ ¹³⁵ und höher als bei $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$.¹⁰⁷ Ein direkter Vergleich der Trennfaktoren verschiedener Liganden ist jedoch immer mit Vorsicht zu genießen, da unterschiedliche Verdünnungsmittel und Additive verwendet wurden, welche die Selektivität beeinflussen können. Dennoch ist mit PPTMP unter diesen Versuchsbedingungen sowohl eine An/Ln- als auch eine Am/Cm-Trennung möglich. Die Verwendung von Nitrobenzol und die Zugabe eines Aussalzungsreagenz sind im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der nuklearen Abfallentsorgung jedoch ungünstig.

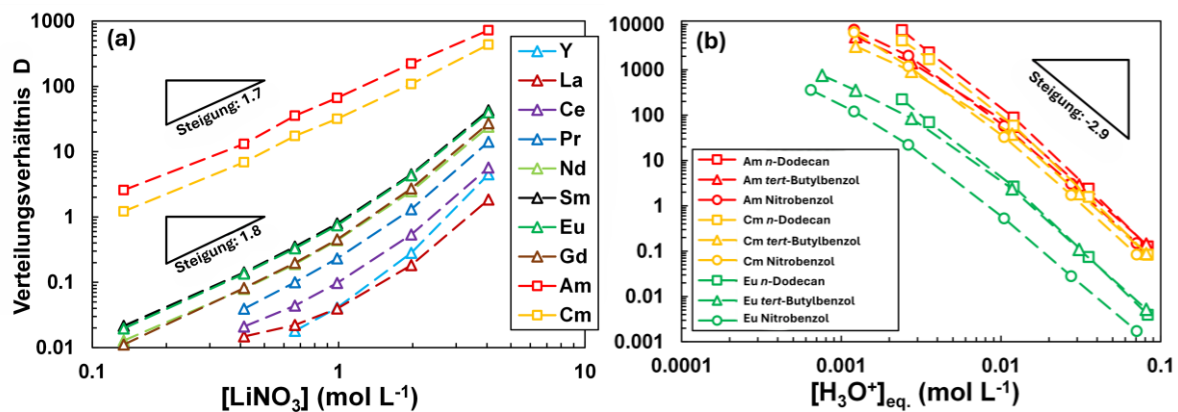


Abbildung 3.8: (a) Verteilungsverhältnisse von Ln^{III} (La-Gd, ohne Pm), Y^{III}, Am^{III}, and Cm^{III} als Funktion der LiNO₃-Konzentration bei der Extraktion mit 10 mmol L⁻¹ PPTMP in Nitrobenzol aus einer 1.0×10⁻³ mol L⁻¹ HNO₃-Lösung einschließlich LiNO₃, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$: 2.2×10⁻⁴ mol L⁻¹, 1.5×10⁻⁴ mol L⁻¹, 1.2×10⁻⁴ mol L⁻¹, 1.2×10⁻⁴ mol L⁻¹, 1.0×10⁻⁴ mol L⁻¹, 9.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ (von links nach rechts). (b) Verteilungsverhältnisse von ¹⁵²Eu^{III}, ²⁴¹Am^{III} und ²⁴⁴Cm^{III} als Funktion der Salpetersäurekonzentration bei der Extraktion mit 10 mmol L⁻¹ PPTMP in *n*-Dodecan (\square), *tert*-Butylbenzol (Δ) and Nitrobenzol (\circ), jeweils unter Zugabe von 0.5 mol L⁻¹ 2-Bromodecansäure.

Zur Vermeidung von Nitratzusätzen und zur Verbesserung der Löslichkeit wurde 2-Bromodecansäure (HA) als lipophile Anionenquelle getestet. HA sollte als Synergist für die Metallextraktion mit PPTMP fungieren. Abbildung 3.8 (b) zeigt die Eu-, Am- und Cm-Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit 0.01 mol L⁻¹ PPTMP in verschiedenen Verdünnungsmitteln (Nitrobenzol, *tert*-Butylbenzol und *n*-Dodecan), jeweils unter Zugabe von 0.5 mol L⁻¹ HA im Bereich von 10⁻⁴ bis 10⁻¹ mol L⁻¹ HNO₃. Eine signifikante Metallextraktion ($D > 1$) wird für $\leq 3 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ HNO₃ beobachtet, wobei die maximalen Verteilungsverhältnisse bei der niedrigsten getesteten Salpetersäurekonzentration erreicht werden (z. B. max. $D_{\text{Eu}} = 3.6 \times 10^2$ bei 6×10⁻⁴ mol L⁻¹ HNO₃ unter Verwendung von Nitrobenzol). Die Verteilungskoeffizienten nehmen mit zunehmender Säurekonzentration zu, was typisch für einen Kationenaustauschmechanismus ist. Während der Extraktion verteilt sich HA auf beide Phasen und dissoziiert in der wässrigen Phase. 2-Bromodecanat-Anionen bilden Komplexe mit dreiwertigen Metallionen, die anschließend in die organische Phase extrahiert werden können. Mit zunehmendem Säuregrad steht weniger deprotoniertes HA in der wässrigen Phase zur Verfügung. Dadurch wird die Komplexbildung und Extraktion von Metallionen verringert. Für dreiwertige Metallionen wird der Austausch von drei Protonen erwartet, was durch Steigungen von -2.9 in Abbildung 3.8 (b) bestätigt wird. Der Vergleich der Verteilungsverhältnisse von Am^{III}, Cm^{III} und Ln^{III} in Nitrobenzol, *tert*-Butylbenzol und *n*-Dodecan (Abbildung 3.8 (b) und Abbildung 3.9) zeigt, dass Am und Cm in allen Verdünnungsmitteln ähnliche Werte aufweisen. Die Ln-Verteilungsverhältnisse in *n*-Dodecan

und *tert*-Butylbenzol sind vergleichbar, in Nitrobenzol mindestens um den Faktor 2 niedriger. Dadurch ergeben sich höhere An/Ln-Trennfaktoren in Nitrobenzol (max. $SF_{Am/Eu} = 120$) gegenüber *n*-Dodecan und *tert*-Butylbenzol (max. $SF_{Am/Eu} = 30$). Auch die Am/Cm-Trennung ist in Nitrobenzol ($SF_{Am/Cm} = 1.8$) höher als in den beiden anderen Verdünnungsmitteln, bleibt aber unter dem Wert, der bei der Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol unter Zugabe von $LiNO_3$ erreicht wurde.

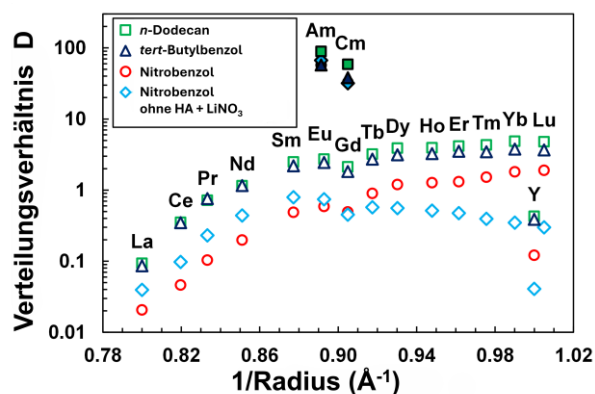


Abbildung 3.9: Verteilungsverhältnisse von Ln^{III} (ohne Pm, einschließlich Y, offene Symbole) sowie $^{241}\text{Am}^{III}$ und $^{244}\text{Cm}^{III}$ (geschlossene Symbole) als Funktion des inversen Ionenradius für die neunfache Koordinierung¹⁴⁰⁻¹⁴² bei der Extraktion mit 10 mmol L^{-1} PPTMP plus 0.5 mol L^{-1} 2-Bromodecansäure (HA) in *n*-Dodecan (\square), in *tert*-Butylbenzol (Δ) und in Nitrobenzol (\circ), jeweils bei $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq.}} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, und für die Extraktion unter Verwendung von 10 mmol L^{-1} PPTMP ohne HA in Nitrobenzol (\diamond) aus 1 mol L^{-1} $LiNO_3$ -Lösung bei $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq.}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

In Abbildung 3.9 werden die Verteilungsverhältnisse von Lanthanoiden (ohne Pm) sowie Y, Am und Cm für die Extraktion mit PPTMP und HA in verschiedenen Verdünnungsmitteln (*n*-Dodecan, *tert*-Butylbenzol und Nitrobenzol) mit den Verteilungsverhältnissen bei der Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol ohne HA, jedoch unter Zugabe von $LiNO_3$ als Ausscheidungsreagenz, verglichen. Bei Verwendung von HA als lipophile Anionenquelle steigen die Verteilungsverhältnisse über die gesamte Lanthanoidenreihe an und erreichen ein Maximum für Lu in Nitrobenzol sowie bei Yb in *n*-Dodecan und *tert*-Butylbenzol. Interessanterweise steigen die Ln-Verteilungsverhältnisse bei der Extraktion in Nitrobenzol ohne HA aber mit Zugabe von $LiNO_3$ von La bis Sm an und nehmen dann bis Lu wieder ab (Abbildung 3.9). Es konnte festgestellt werden, dass der PPTMP-Komplex mit Sm in Nitrobenzol ohne HA die stabilste Form aufweist. In Gegenwart von HA werden jedoch kleinere Lanthanidionen bevorzugt durch PPTMP extrahiert. Dieser Trend wurde bei keinem anderen drei- oder vierzähligen *N*-Donor-Liganden beobachtet, der in Gegenwart einer lipophilen Anionenquelle untersucht wurde.¹⁴³⁻¹⁴⁷ TRFLS-Untersuchungen für andere *N*-

Donorsysteme zeigen eine direkte Koordination von 2-Bromalkensäuren an das Metallion.^{96,143} Die Steigungsanalyse zeigt die Dominanz der 1:1-Komplexspezies mit dem Lanthanoid in Nitrobenzol (Abbildung 3.10). Dies lässt die Annahme zu, dass eine direkte Koordination von 2-Bromdecanoat-Anionen an die Lanthanoide wahrscheinlich ist. Dies könnte zu einer bevorzugten Extraktion kleinerer Lanthanid-Ionen mit PPTMP führen.

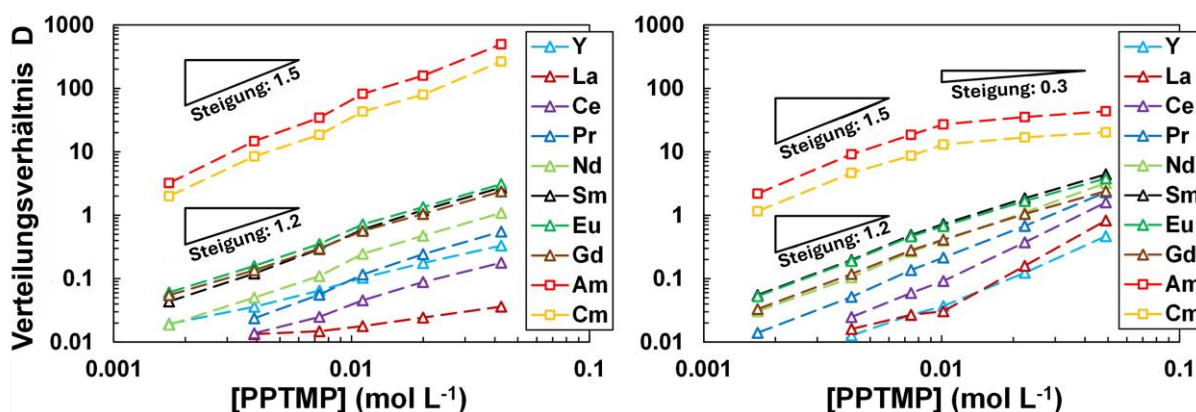


Abbildung 3.10: Verteilungsverhältnisse verschiedener Ln^{III} (La-Gd, ohne Pm) sowie Am^{III} und Cm^{III} in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration. Links: Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol einschließlich 0.5 mol L⁻¹ 2-Bromodecansäure bei $[H_3O^+]_{eq.} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. Rechts: Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol aus einer 1.0 × 10⁻³ mol L⁻¹ HNO₃-Lösung mit 1 mol L⁻¹ LiNO₃, $[H_3O^+]_{eq.}$: 3.2 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, 1.9 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, 1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹, 9.3 × 10⁻⁵ mol L⁻¹, 5.1 × 10⁻⁵ mol L⁻¹, 3.2 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ (von links nach rechts).

Im Rahmen der Untersuchung wurde eine Steigungsanalyse der Metallionenverteilungsverhältnisse in Abhängigkeit der Ligandenkonzentration durchgeführt, um die Stöchiometrie von PPTMP-Komplexen in der organischen Phase zu analysieren. In Abbildung 3.10 werden die Verteilungsverhältnisse von Ln (ohne Pm), Am und Cm für die Extraktion mit PPTMP in Nitrobenzol in Gegenwart von HA (links) und in Abwesenheit von HA einschließlich LiNO₃ (rechts) als Funktion der PPTMP-Konzentration verglichen. Aufgrund der TRIFS-Untersuchungen, welche die Bildung von Komplexen mit einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 aufzeigten, wurden Steigungen von 2 prognostiziert. Für Ln und Y weisen Steigungen ≤ 1.2 auf überwiegend 1:1-Komplexe hin, während Werte auf 1.5 auch 1:2-Komplexe hinweisen. Bei Am und Cm steigt der Verteilungskoeffizient ohne 2-Bromodecansäure bei > 0.01 mol L⁻¹ PPTMP nur mit einer Steigung von 0.3 (Abbildung 3.10, rechts), was auf dimerisierte Spezies hindeutet. Diese Hypothese wird durch die TRIFS-Untersuchungen bestätigt, die neben 1:1- und 1:2-Komplexen auch eine dimere Cm-PPTMP-Spezies nachweisen (Kapitel 3.1.5).

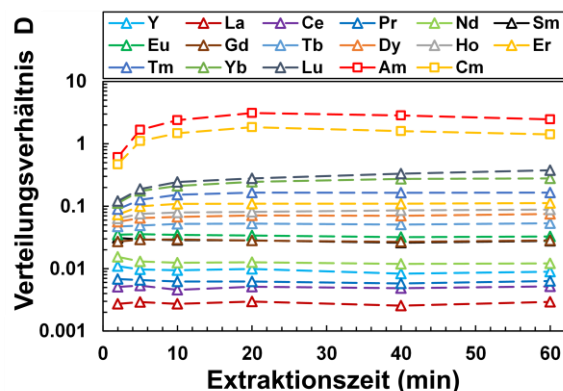


Abbildung 3.11: Verteilungsverhältnis von Ln^{III} (ohne Pm), Y^{III} , Am^{III} , und Cm^{III} als Funktion der Extraktionszeit bei der Extraktion mit 10 mmol L^{-1} PPTMP in Nitrobenzol unter Zugabe von 0.5 mol L^{-1} 2-Bromodecansäure bei $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq.}} = (2.9 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Die Extraktionskinetik erwies sich sowohl für Ln^{III} als auch für Am^{III} und Cm^{III} als sehr schnell ($< 5 \text{ min}$), wenn LiNO_3 als Ausscheidungsreagenz verwendet wurde. Im Vergleich dazu ist die Extraktionskinetik deutlich langsamer, wenn die Metallextraktion über einen Kationenaustauschmechanismus unter Verwendung von 2-Bromodecansäure erfolgt. Abbildung 3.11 zeigt die Verteilungsverhältnisse als Funktion der Extraktionszeit für die Metallionenextraktion in Nitrobenzol unter Verwendung von 0.01 mol L^{-1} PPTMP einschließlich 0.5 mol L^{-1} HA aus Salpetersäurelösung bei $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq.}} = (2.9 \pm 0.2) \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Unter diesen Bedingungen wird das Gleichgewicht für die größeren Ln^{III} (La-Gd) und Y^{III} nach $< 5 \text{ min}$ erreicht, während die kleineren Ln^{III} (Tb-Lu) sowie Am^{III} und Cm^{III} 10 bis 60 min benötigen, um das Gleichgewicht zu erreichen. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die langsamere Extraktion der 2-Bromodecanoat-Metallkomplexe in die organische Phase. Ähnliche Beobachtungen wurden jedoch bisher noch nicht für die Extraktion mit anderen *N*-Donor-Liganden in Kombination mit 2-Bromalkansäuren gemacht.^{144-145,148-149}

3.1.5 NMR-Spektroskopie und TRLFS-Studien

Die in diesem Unterkapitel diskutierten NMR- und TRLFS-Studien wurden von Dr. Thomas Sittel unter der Leitung von Dr. Petra J. Panak am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie und dem Pysikalsich-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Die durchgeführten NMR- und TRLFS-Studien verdeutlichen, dass das Komplexierungsverhalten von PPTMP maßgeblich durch den Ionenradius sowie die Natur des Zentralions bestimmt wird. Für die Lanthanoide konnten sowohl 1:1- als auch 1:2-Komplexe identifiziert werden. Mit abnehmendem Ionenradius zeigt sich eine zunehmende Stabilität der

1:2-Komplexe, wobei insbesondere bei La^{III} Linienverbreiterungen auftreten, die auf die Bildung mehrerer Isomere oder Aggregation hindeuten. Der Vergleich entlang der Ln^{III} -Reihe bestätigt die wachsende Präferenz für 1:2-Komplexe selbst unter substöchiometrischen Bedingungen und unterstreicht den Einfluss des Ionenradius auf die Speziation.

Im Fall der Actinoide gestaltete sich die Analyse komplexer. Die NMR-Spektroskopie mit Am^{III} war aufgrund paramagnetischer Effekte und niedriger Konzentrationen nur eingeschränkt aussagekräftig, sodass lediglich Signale nicht-koordinierender Stickstoffatome detektiert werden konnten. Ergänzende TRLFS-Messungen mit Cm^{III} lieferten hingegen eindeutige Ergebnisse. Es konnten sukzessiv 1:1- und 1:2-Komplexe identifiziert werden, die durch charakteristische Emissionsbänder bei 609.3 nm und 616.4 nm beschrieben sind. Die Speziesverteilung, die rechts in Abbildung 3.12 dargestellt ist, bestätigt die schrittweise Bildung dieser Komplexe und unterstreicht die Aussagekraft der TRLFS-Daten. Die berechneten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_1 = 5.9 \pm 0.3$, $\log \beta_2 = 10.6 \pm 0.5$) zeigen, dass PPTMP als vergleichsweise schwächerer Ligand im Vergleich zu strukturell verwandten BTPPhen- und BTBP-Derivaten einzuordnen ist.

Der direkte Vergleich zwischen Lanthanoiden und Actinoiden weist trotz der Bildung isostruktureller Komplexe auf signifikante Unterschiede hin. Die abweichenden chemischen Verschiebungen deuten auf einen höheren kovalenten Bindungsanteil der Am^{III} -N-Wechselwirkungen hin. Dieser Befund liefert eine plausible Erklärung für die im Allgemeinen erhöhte Stabilität sowie die verbesserte Selektivität der Am^{III} -Komplexe im Vergleich zu Ln^{III} . Insgesamt tragen die Ergebnisse entscheidend zum Verständnis der Rolle des Ionenradius und der elektronischen Eigenschaften bei der Komplexbildung von N-Donorliganden bei und liefern wertvolle Einblicke für die Entwicklung effizienter Extraktionssysteme.

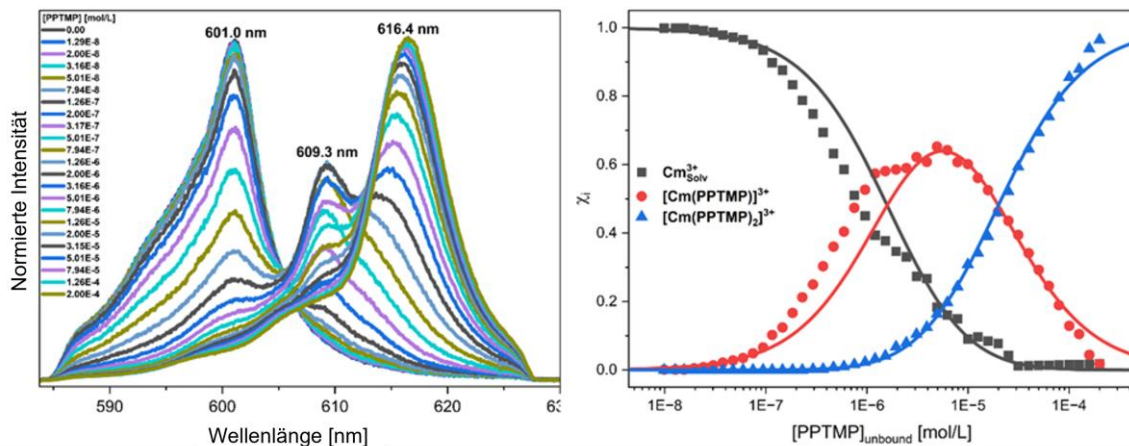


Abbildung 3.12: Links: Normierte Cm^{III}-Emissionsspektren in *i*PrOH + 5 vol.-% H₂O in Gegenwart von 10⁻³ mol L⁻¹ HNO₃ in Abhängigkeit von der PPTMP-Konzentration. Rechts: [Cm(III)]_{ini} = 10⁻⁷ M. Speziesverteilung von Cm^{III} and [Cm(PPTMP)_n]³⁺-Komplexe (n = 1, 2). Die Datenpunkte stellen die erfassten Daten dar; die Linien stellen die berechnete Speziesverteilung mit logβ₁ = 5.8 und logβ₂ = 10.5 mit Fluoreszenzfaktoren f_i(1:1) = 1.6 und f_i(1:2) = 11.8.

3.1.6 Magnetische Messungen von 4-Er

Die in diesem Unterkapitel diskutierten Magnetische Messungen wurden von Jan Arneth, Christian Pachl und Birte Beier unter der Leitung Prof. Dr. Karin Fink am Institut für Nanotechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie und Prof. Dr. Rüdiger Klingeler am Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg durchgeführt.

Hier wird über die magnetische Charakterisierung des muffinförmigen Komplexes **4-Er** berichtet. Die statische magnetische Suszeptibilität $\chi = M/B$ von **4-Er** in einem externen Magnetfeld von $B = 0.1$ T, dargestellt in Abbildung 3.13 durch sein $\chi T(T)$ -Profil, ist typisch für mononukleare Er^{III}-Komplexe.¹⁵⁰⁻¹⁵² Bei 300 K liegt der gemessener Wert von $\chi T = 10.71$ ergK/G²mol nahe bei dem für ein freies Er^{III}-Ion erwarteten Wert $\chi T_{free} = 11.48$ ergK/G²mol. Aufgrund der numerischen Berechnungen, die einen signifikanten Abfall durch Kristallfeldeffekte ausschließen, lässt sich die verbleibende Abweichung als Folge von Lösungsmittelmolekülen interpretieren, die im Kristallgitter mitkristallisieren. Im Zuge des Abkühlungsprozesses verzeichnet χT eine initiale Abnahme, die sich sukzessiv verringert, bevor sie unterhalb einer Temperatur von 30 K eine rapide Reduktion aufweist. Dieser Vorgang wird als Abwanderung der Stark-Niveaus bezeichnet. Die isotherme Magnetisierung bei $T = 1.8$ K (siehe Einsatz in Abbildung 3.13) ist durch einen steilen Anstieg bei niedrigen Feldern gekennzeichnet, gefolgt von einem plateauartigen Verlauf oberhalb von 1 T. Bis zum höchsten zugänglichen Feld von 14 T steigt die Magnetisierung allmählich an auf $M(14 T, 1.8 K) = 5.5 \mu_B$ pro Formeleinheit (f.u.), erreicht also nicht den vollständigen Sättigungswert

($M_{\text{sat}} = 9 \mu_B/\text{f.u.}$) und bestätigt damit das Vorliegen einer ausgeprägten magnetischen Anisotropie.

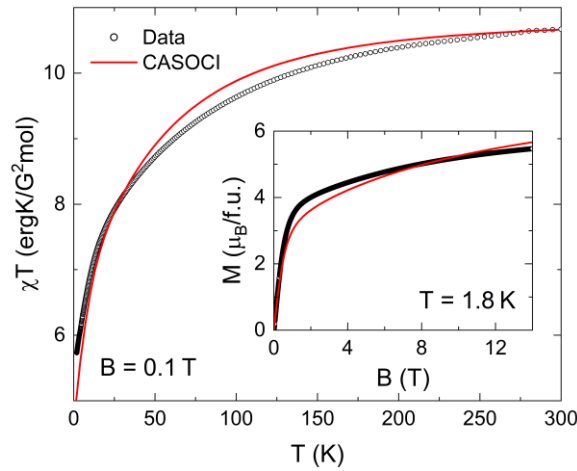


Abbildung 3.13: Temperaturabhängigkeit des Produkts χT bei $B = 0.1 \text{ T}$ und isotherme Magnetisierung bei $T = 1.8 \text{ K}$ (Einschub) von **4-Er**. Die roten Linien stellen die numerischen Ergebnisse von *ab initio* CASOCI-Berechnungen dar.

Während **4-Er** bei $B = 0$ keine langsame magnetische Relaxation (bis zu 1 kHz) aufweist, wird bei niedrigen Temperaturen ein deutliches phasenverschobenes Wechselstrom-Suszeptibilitätssignal festgestellt, wenn ein kleines statisches externes Feld von $B_{\text{dc}} = 0.1 \text{ T}$ angelegt wird (Abbildung 3.14). Aus der Frequenzabhängigkeit von $\chi''(a)$ lassen sich zwei Maxima klar erkennen, was durch das Auftreten von zwei deutlichen Lappen im Cole-Cole-Diagramm (b) bestätigt wird. Daher relaxiert die Magnetisierung in **4-Er** über zwei separate Pfade mit unterschiedlichen Relaxationsraten. Um unsere Zuordnung zu bestätigen, wurden die Wechselstromsuszeptibilitätsdaten durch die Summe zweier verallgemeinerter Debye-Funktionen angepasst:

$$\chi_{ac}(f) = \sum_{n=1}^2 \left(\chi_{S,n} + \frac{\chi_{T,n} - \chi_{S,n}}{1 + (if\tau_n)^{1-\alpha_n}} \right) \quad (2)$$

Wobei χ_S und χ_T die adiabatische und isothermische Suszeptibilität bezeichnen, τ die Relaxationszeit ist und $0 \leq \alpha \leq 1$ qualitativ die Verteilung der Relaxationszeiten innerhalb der Pulverprobe darstellt. Wie in Abbildung 3.14 zu sehen ist, werden die Daten durch das verwendete Modell gut beschrieben. Obwohl der begrenzte Frequenzbereich keine quantitative Analyse zulässt, wird qualitativ festgestellt, dass beide Relaxationsprozesse mit steigender Temperatur schneller werden. Das Fehlen eines SMM-Verhaltens im Nullfeld impliziert direkt eine beträchtliche transversale magnetische Anisotropie, die auf das Er^{III} -Moment wirkt. Solche Nebendiagonalelemente im Anisotropietensor einzelner Ionen führen

zu einer Vermischung der m_J -Zustände und damit zu einem schnellen QTM (Quanten-Tunneln der Magnetisierung), der durch ein externes Magnetfeld effektiv gelöscht werden kann.¹⁵³

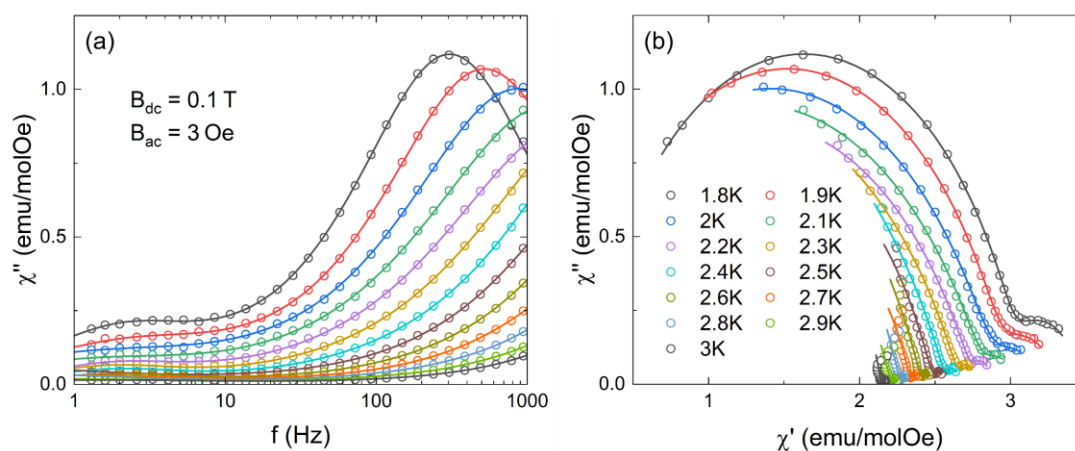


Abbildung 3.14: (a) Phasenverschobene Wechselstromempfindlichkeit (b) Cole-Cole-Diagramm von **4-Er** bei ausgewählten Temperaturen und einem externen statischen Magnetfeld $B_{dc} = 0.1 \text{ T}$. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung der Daten anhand von Gleichung 2 dar, wie im Text beschrieben.

Um einen umfassenden Einblick in die magnetischen Eigenschaften von Verbindung **4-Er** zu erhalten, wurden Hochfeld-Elektronenspinresonanz-Messungen (HF-EPR) sowie quantenchemische Berechnungen mit dem Programm CASOCI durchgeführt. Eine Zusammenfassung der effektiven g -Tensoren und Kristallfeldaufspaltungen, die durch HF-EPR-Messungen und *ab initio*-Berechnungen ermittelt wurden, ist in Tabelle 3.3 aufgeführt. Die erhaltenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse belegen eindeutig ein ausgeprägtes uniaxiales Verhalten, d. h. $g_{eff,z} \gg g_{eff,x}, g_{eff,y}$, des energetisch niedrigsten Kramers-Dubletts in **4-Er**. Damit implizieren sie einen Ising-ähnlichen Charakter im magnetischen Grundzustand. Den Berechnungen zufolge ist der Wasserligand für den größten elektrostatischen Beitrag zum Ligandenfeld verantwortlich. Daher ist die Richtung der Ising-Achse senkrecht dazu (Abbildung 3.15). Die Beobachtung beträchtlicher $g_{eff,x/y}$ -Komponenten im effektiven g -Tensor (siehe Tabelle 3.3) zeigt jedoch eine signifikante Abweichung vom perfekten Ising-Szenario aufgrund des Vorhandenseins eines beträchtlichen transversalen Kristallfeldes. Solche Nebendiagonalelemente im Einzelionen-Anisotropietensor führen zu einer Vermischung verschiedener m_J -Zustände und damit zu vermiedenen Überkreuzungen und schneller magnetischer Relaxation über QTM im Nullfeld. Die Daten zur Wechselstromsuszeptibilität zeigen, das QTM in **4-Er** durch Verschiebung der Energieniveaus des Anfangs- und Endzustandes durch ein schwaches Magnetfeld wirksam vermieden werden kann. Im externen Magnetfeld wird die magnetische Relaxation von temperaturaktivierten

Prozessen dominiert, wie z.B. Orbach, Raman oder thermisch unterstütztes QTM. Während das energetisch drittniedrigste Kramers-Dublett (KD3) energetisch deutlich über dem ersten angeregten Kramers-Dublett (KD2) liegt ($\Delta_{2 \rightarrow 3} \gg 1$ THz), liegt KD2 nur etwa 37 K (780 GHz) über dem Grundzustand und kann somit leicht zur beobachteten langsamen magnetischen Relaxation beitragen (siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Experimentell und theoretisch ermittelte effektive g -Tensoren und Nullfeld-Aufspaltungen der beiden niedrigsten Kramers-Dubletts (KDs) in **4-Er**.

		HF-EPR	CASOCI
KD1	$g_{\text{eff},x}$	1.2(3)	1.1
	$g_{\text{eff},y}$	2.6(4)	2.0
	$g_{\text{eff},z}$	11.8(2)	12.6
$\Delta_{1 \rightarrow 2}$	(GHz)	780(5)	788
KD2	$g_{\text{eff},z}$	5.4(3)	7.0
$\Delta_{2 \rightarrow 3}$	(GHz)	$\gg 1000$	2495

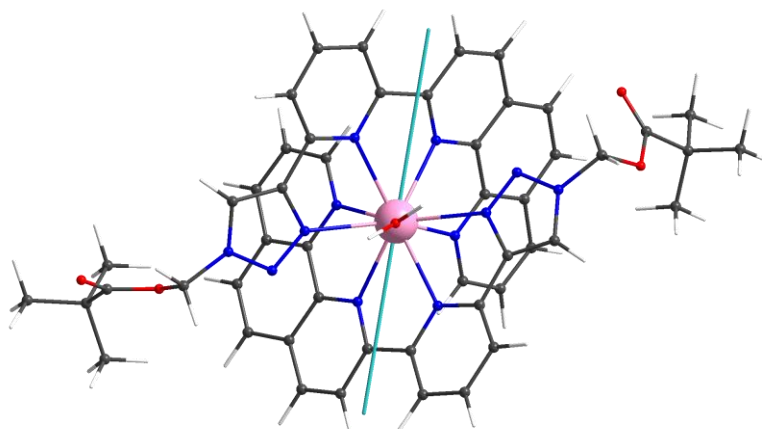


Abbildung 3.15: Ausrichtung der leichten Achse der magnetischen Anisotropie (hellblaue Achse). Gegenionen und Methanol sind der Einfachheit halber nicht dargestellt, aber in der Berechnung enthalten.

3.1.7 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels wurde zunächst aufbauend auf einem bromierten Phenanthrolinpyridin der Ligand (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, **4**) synthetisiert und charakterisiert. Anschließend konnte dieser zur Komplexierung von Lanthanoidtriflaten verwendet werden, was zu den Komplexen der Zusammensetzung $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ / $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_3$ (**4-La**), $[\text{Ln}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (Ln = Nd (**4-Nd**), Eu (**4-Eu**)) und $[\text{Er}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_3$ (**4-Er**)

fürte. In sämtlichen analysierten Komplexen konnte ein Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte die erwartete Abnahme der Ln-N-Abstände mit sinkendem Ionenradius beobachtet werden. Darüber hinaus ist auch die prognostizierte Zunahme der Bisswinkel zu beobachten. Im Rahmen dieser Kapitel wurde ebenfalls die Eignung von PPTM als Extraktionsmittel für die Separation von *f*-Elementen mittels Lösungsmittelextraktion evaluiert. Der Ligand zeigt eine gute An/Ln-Trennung und eine leichte Selektivität für Am gegenüber Cm, wenn LiNO₃ oder 2-Bromdecansäure als Additive verwendet werden. Im Allgemeinen ist sowohl die Separation von Actinoiden/Lanthanoiden als auch die Separation von Am/Cm bei Salpetersäurekonzentrationen von $\leq 10^{-2}$ mol L⁻¹ HNO₃ möglich, sofern entweder Lithiumnitrat zugesetzt oder 2-Bromdecansäure als lipophile Anionenquelle verwendet wird. Der muffinförmige Er^{III}-Komplex **4-Er** wurde zusätzlich mittels magnetischer Messungen charakterisiert. Der Komplex **4-Er** ist aufgrund von QTM im Nullfeld SMM-still, zeigt jedoch eine feldinduzierte langsame Relaxation der Magnetisierung bei $B = 0.1$ T. Die Dominanz der Unterbarrierenrelaxation lässt sich durch das Vorhandensein beträchtlicher transversaler Komponenten im *g*-Tensor des Grundzustands KD1 erklären. Wenn QTM durch das Anlegen eines externen Magnetfelds unterbunden wird, erfolgt eine langsame magnetische Relaxation über thermisch aktivierte Prozesse, an denen das erste angeregte Kramers-Dublett KD2 (780 GHz über dem Grundzustand) beteiligt ist. Insbesondere ermöglichen die detaillierten spektroskopischen Untersuchungen eine direkte experimentelle Bestimmung der effektiven *g*-Tensoren und Nullfeld-Aufspaltungen der drei energetisch niedrigsten Kramers-Dubletts. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und den Ergebnissen der CASOCI-Berechnungen für *g*-Tensoren und Nullfeld-Aufspaltung untermauert die Zuverlässigkeit beider Ansätze.

3.2 Unsymmetrische Ligandensysteme basierend auf einem bipy-Gerüst

Teile der in den Kapiteln 3.2.3 bis 3.1.6 diskutierten Ergebnisse sowie die dazugehörigen experimentellen Daten wurden bereits publiziert unter:

G. Greif, F. S. Sauerwein, P. Weßling, T. M. Duckworth, M. Patzschke, R. Gericke, T. Sittel, J. März, A. Wilden, G. Mdolo, P. J. Panak, P. W. Roesky; *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 15259-15269. 6-(6-Methyl-1,2,4,5-Tetrazine-3-yl)-2,2'-Bipyridine: A *N*-Donor Ligand for the Separation of Lanthanoides(III) and Actinides(III).¹⁴⁴

Die Arbeiten erfolgten in Kooperation mit Fynn Sauerwein, Dr. Patrik Weßling und Tamara Duckworth. Die Diskussion der Verbindung aus dem Kapitel 3.2.3 erfolgt aufbauend auf Ergebnissen der dieser Dissertation vorangegangenen Masterarbeit.¹⁵⁴ Die endgültige Charakterisierung der Verbindungen und Interpretation der Ergebnisse erfolgt im Rahmen dieser Dissertation.

3.2.1 Einleitung

Neben der Forschung nach neuen Liganden auf der Basis des Grundgerüsts von Php (**XVI**) werden auch bipyridinbasierte Systeme untersucht, um alternative Ligandentypen zu entwickeln. Das Ziel besteht darin, die Einflüsse struktureller Modifikationen auf das Koordinationsverhalten und die daraus resultierende Selektivität besser zu verstehen. Bipyridinbasierte Liganden weisen im Vergleich zum rigiden BTP-System eine höhere geometrische Flexibilität auf, was den selektiven Einschluss größerer Actinoide begünstigen kann. Darüber hinaus erlaubt ihre strukturelle Modularität eine gezielte elektronische und sterische Feinabstimmung der Koordinationssphäre. Roesky *et al.* synthetisierten hierzu die Verbindungen 6-(3,5-Dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-2,2'-bipyridin (dmpbipy, **XVII**, Abbildung 3.16)¹⁵⁵ und 6-(Tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin (HN₄bipy, **XVIII**, Abbildung 3.16).¹⁵⁶ Letzteres stellt ein flexibles, tetradentates Ligandensystem dar, das sich gut an unterschiedliche Ionenradien anpasst. Im Gegensatz zu dmpbipy, bildet es zudem mit Sm^{III} Komplexe mit zwei N₄bipy-Anionen. Der Ligand zeigte zudem eine hohe Selektivität, weist jedoch aufgrund seiner geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln nur schwache Extraktionseigenschaften aus Salpetersäure in die organische Phase auf.¹⁵⁶ Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde der Ligand 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(1*H*-tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin (HN₄⁺bubipy, **XIX**, Abbildung 3.16) synthetisiert und hinsichtlich Koordinations- und Extraktionseigenschaften untersucht. Die Einführung der *tert*-Butyl-Gruppe (^tBu) im Rückgrat

des Bipy wurde als potenzielle Maßnahme zur Optimierung der Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erörtert. Die Ergebnisse der Untersuchung ergaben jedoch eine nur marginale Steigerung der Löslichkeit und gleichzeitig einen vollständigen Verlust der Selektivität für Am^{III} gegenüber Ln^{III}.¹⁵⁷

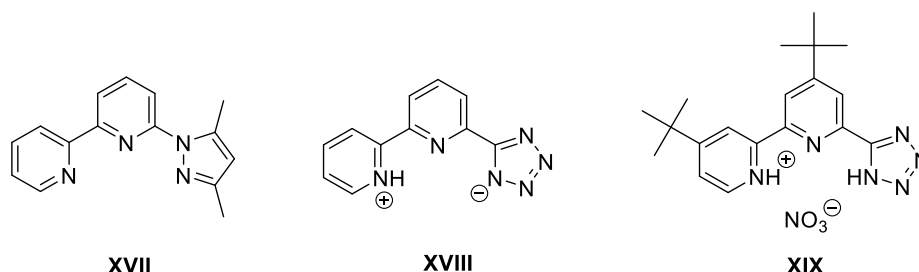


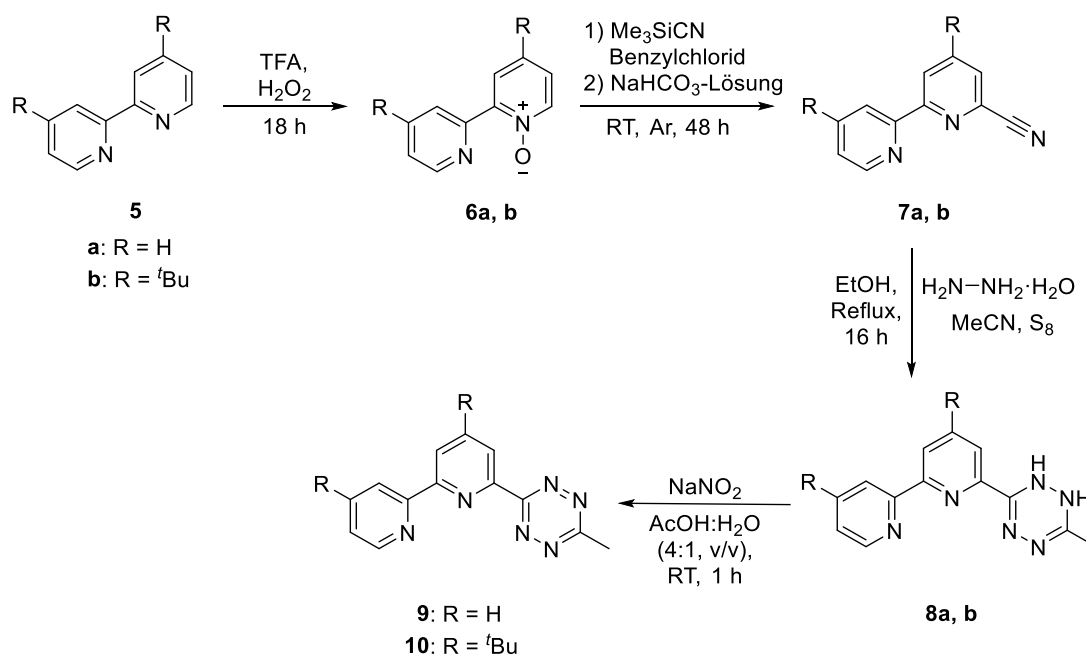
Abbildung 3.16: Strukturformeln der Liganden dmpbipy (**XVII**), HN₄bipy (**XVIII**) und HN₄^tbubipy (**XIX**).

Um ein tieferes Verständnis der Beziehung zwischen Bindungseigenschaften, Strukturen und Extraktionsleistung zu erlangen, soll auf der Basis von HN₄bipy anstelle des Tetrazols ein 1,2,4,5-Tetrazin verwendet werden. Tetrazine sind stark elektronenziehende Liganden mit ausgeprägter Fähigkeit zur Ausbildung von π -Akzeptor-Wechselwirkungen. Durch die Delokalisierung von Elektronendichte in ihre niedrigen π^* -Orbitale können sie die kovalente Bindungskomponente in Metallkomplexen verstärken. Dieser Effekt tritt bei Actinoiden deutlich stärker auf als bei Lanthanoiden, da die räumlich ausgedehnten 5*f*-Orbitale der Actinoide eine effektivere Wechselwirkung mit den π^* -Orbitalen der Tetrazine ermöglichen. Infolgedessen zeigen Tetrazin-Liganden eine erhöhte Selektivität zugunsten von Actinoiden gegenüber Lanthanoiden, deren Bindungen überwiegend ionischen Charakter besitzen.^{158,159} Darüber hinaus repräsentieren sie eine vielseitige Ligandenklasse, da sie die Möglichkeit zur Substitution aufweisen.¹⁵⁹ Im folgenden Kapitel werden daher Liganden synthetisiert, die ein Bipyridin-Grundgerüst aufweisen und zusätzlich eine Tetrazin-Einheit enthalten. Im Anschluss an die Synthese der Liganden erfolgt die Untersuchung des Koordinationsverhaltens mit Lanthanoidverbindungen. Darüber hinaus sollen durch den Einsatz von integralen thermodynamischen Daten zur Komplexbildung von MTB mit Lanthanoiden und Curium mittels TRLFS, Lösungsmittlextraktion und rechnerischer Studien neue Erkenntnisse gewonnen werden.

3.2.2 Synthese unsymmetrischer Bipyridin-Tetrazin Liganden

Die Synthese von asymmetrischen Bipyridin-Tetrazin-Liganden erfolgt in dieser Arbeit in einer vierstufigen Synthese. Als Ausgangsbasis für die Synthese dient das jeweils entsprechende

N-Oxid. Hierfür wurden die beiden bereits bekannten *N*-Oxide 2,2'-Bipyridin-*N*-oxid (**6a**)¹⁶⁰⁻¹⁶¹ und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (**6b**)¹⁵⁷ hergestellt. Dies geschah durch Umsetzung der entsprechenden Bipyridine (**5a**, **b**) mit Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Trifluoressigsäure (TFA). Anschließend wurde zur Synthese von 2,2'-Bipyridin-6-carbonitril (**7a**) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-6-carbonitril (**7b**) eine *N*-Oxid-Cyanierung der *N*-Oxide unter Verwendung von Trimethylsilylcyanid und Benzoylchlorid durchgeführt, wobei eine modifizierte Reissert-Henze-Reaktion zum Einsatz kam (Schema 3.6).^{157,161} Im Gegensatz zur Literatur wurde auch **7b** isoliert und charakterisiert, ebenso konnte jeweils eine höhere Ausbeute erzielt werden.



Schema 3.6: Synthese der asymmetrischen Bipyridin-Tetrazin Liganden MTB (**9**) und ^tBu-MTB (**10**).

Der Aufbau der Tetrazin-Einheit erfolgte in einem von Polezhaev *et al.* beschriebenen Verfahren.¹⁶² Hierfür wurde das jeweilige Carbonitril mit Schwefel, Hydrazinmonohydrat und Acetonitril in Ethanol zur Reaktion gebracht um die Zwischenprodukte (6-Methyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (**8a**) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(6-methyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (**8b**) zu erhalten. Diese wurden wiederum direkt weiter mit Natriumnitrit in einer Essigsäure-Wasser-Mischung umgesetzt, wobei sich die Lösung über rot und nach einer vollständigen Umsetzung zu violett färbte. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnten die Liganden 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB, **9**) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (^tBu-MTB, **10**) erhalten werden. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte MTB in einer Gesamtausbeute von 51 % über alle vier Syntheseschritte erhalten

werden. Im Vergleich wurde der Ligand ^tBu-MTB in einer geringeren Gesamtausbeute von 33 % erhalten. Die erfolgreiche Synthese der Liganden wurde durch ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie und Elektronspray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI) bestätigt. Eine Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren, wie sie in Abbildung 3.17 dargestellt sind, zeigt, dass sich die Methyl-Gruppe des Tetrazins bei 3.17 ppm (MTB) beziehungsweise 3.18 ppm (^tBu-MTB) befindet und somit kaum verschoben ist. Die Analyse der Daten zeigt, dass die *tert*-Butyl-Gruppen bei **10** zu einer anderen Aufspaltung führen, die dem bereits bekannten HN₄^tbubipy Liganden ähnelt.¹⁵⁷ Ebenfalls stimmen die Signale der beiden *tert*-Butyl-Gruppen mit diesem Liganden überein.

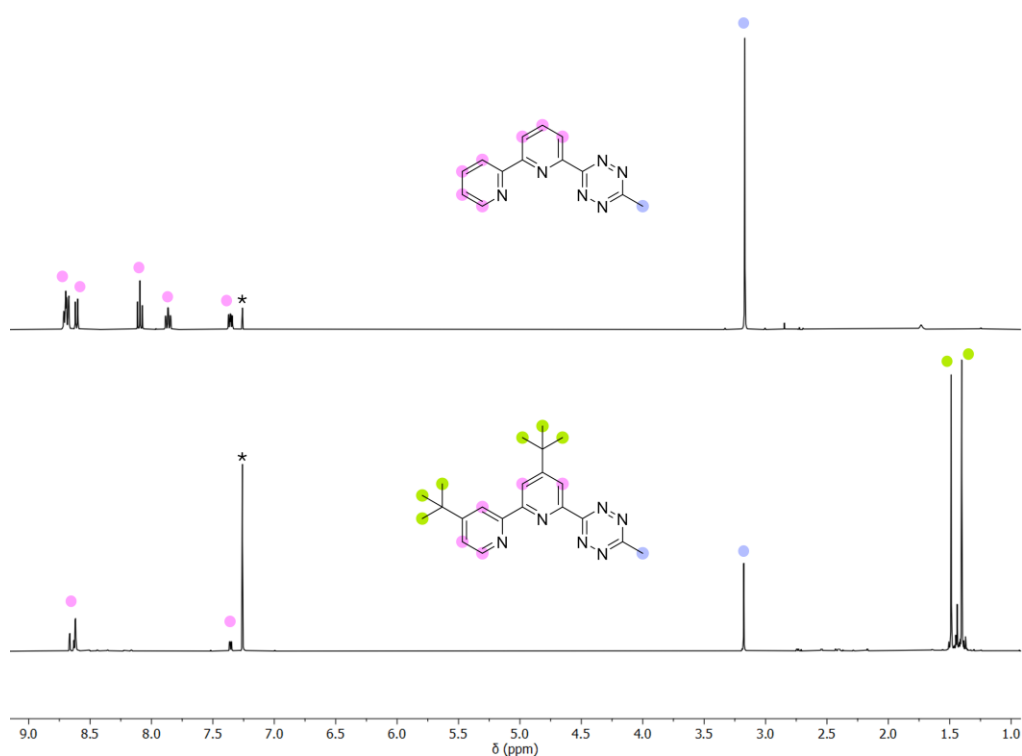


Abbildung 3.17: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃, 298 K) der Verbindung **9** (oben) und **10** (unten) in CDCl₃. *: CDCl₃.

Durch Lösen in Chloroform und anschließendes langsames Abdampfen des Lösungsmittels konnten die Verbindungen in Form von einkristallinen violetten Nadeln erhalten werden und mithilfe von Einkristallröntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden. Auffällig ist hierbei, dass **9** im Vergleich zu **10** deutlich leichter und schneller kristallisiert. Die Verbindung **9** kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c*, mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.18).

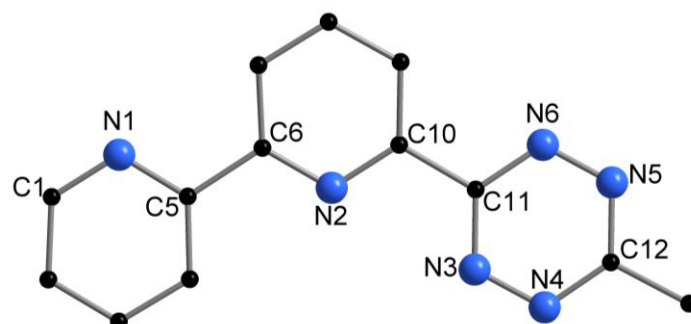


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von MTB (**9**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C5 1.343(3), N2-C6 1.340(3), N2-C10 1.338(3), N3-C11 1.335(2), N4-C12 1.338(3), N5-C12 1.336(3), N6-C11 1.348(2), N3-N4 1.331(2), N5-N6 1.317(3), C1-N1-C5 116.8(2), N1-C5-C6 115.73(18), C5-C6-N2 116.8(2), C6-N2-C10 117.3(2), N2-C10-C11 117.2(2), C10-C11-N3 119.6(2), C10-C11-N6 116.2(2), C11-N3-N4 117.6(2), C11-N6-N5 117.8(2), N3-N4-C12 117.5(2), C12-N5-N6 117.7(2), N4-C12-C13 118.1(2), N5-C12-C13 117.1(2).

Die Verbindung **10** kristallisiert im Gegensatz dazu in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit ebenfalls vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.19). Wie auch schon beim zuvor synthetisierten PPTMP-Liganden, liegen auch hier beide Liganden in der *anti-anti*-Konformation vor.

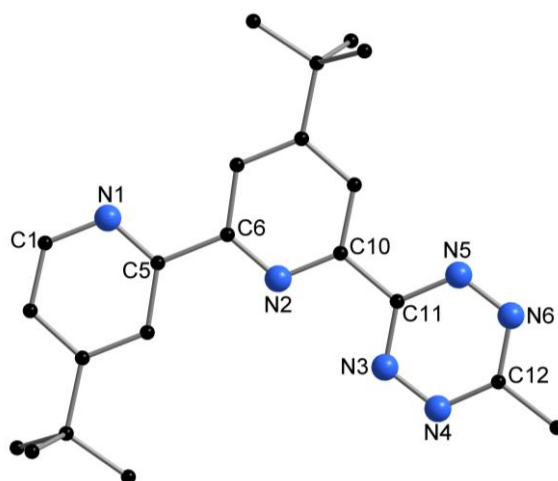


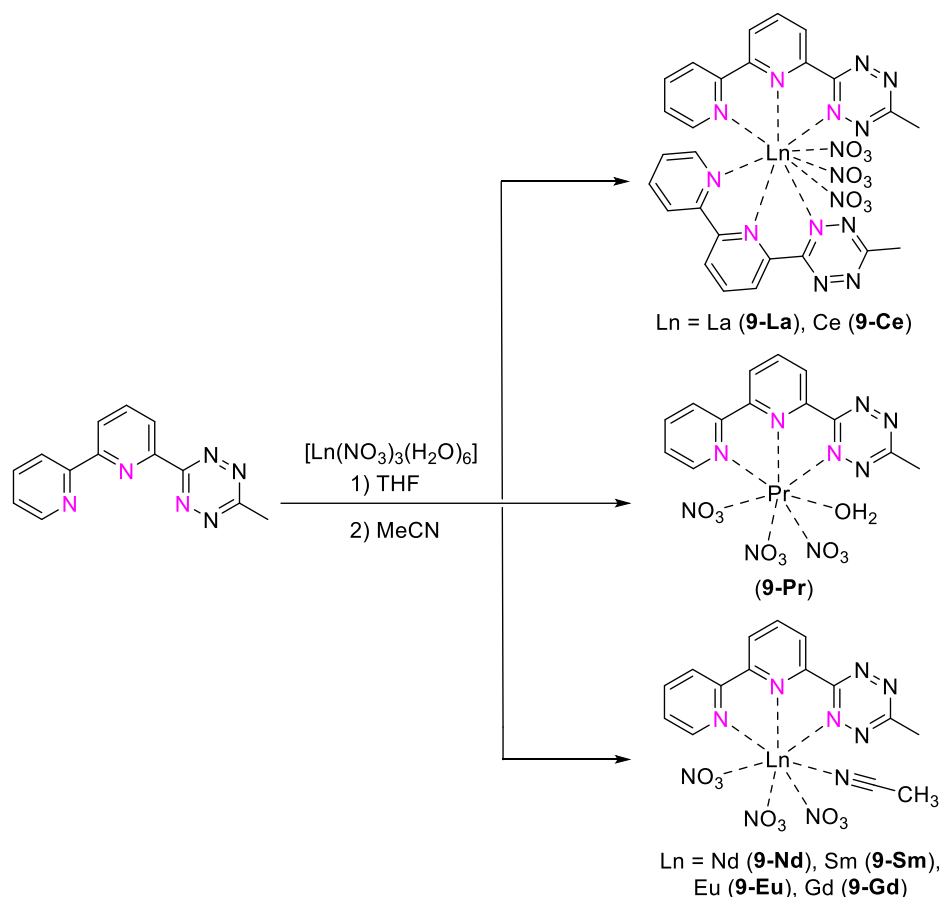
Abbildung 3.19: Molekülstruktur von ^tBu-MTB (**10**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C5 1.3437(2), N2-C6 1.337(2), N2-C10 1.344(3), N3-C11 1.343(3), N4-C12 1.337(3), N5-C12 1.343(3), N6-C11 1.342(3), N3-N4 1.343(2), N5-N6 1.317(3), C1-N1-C5 116.3(2), N1-C5-C6 115.98(16), C5-C6-N2 116.8(2), C6-N2-C10 116.6(2), N2-C10-C11 117.4(2), C10-C11-N3 119.4(2), C10-C11-N6 116.4(2), C11-N3-N4 116.6(2), C11-N6-N5 119.1(2), N3-N4-C12 118.34(2), C12-N5-N6 116.92(2), N4-C12-C13 118.73(2), N5-C12-C13 116.6(2).

Beim Vergleich der Kristallstrukturen zeigt sich, dass die Bindungslängen und -winkel nahezu identisch sind und keine großen Abweichungen voneinander haben. Auch sind die N-C-

Abstände im Bipyridin den beiden verwandten Ligandensystemen HN_4bipy und $\text{HN}_4^t\text{bubipy}$ sehr ähnlich und unterstreichen die strukturelle Ähnlichkeit zwischen den Liganden **9** und **10** und den literaturbekannten Verbindungen.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷

3.2.3 Komplexierung von MTB und ^tBu-MTB mit Lanthanoidverbindungen

Um das Koordinationsverhalten der Liganden mit Lanthanoiden zu untersuchen, sollten Komplexe mit $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ und LnCl_3 synthetisiert werden. Zuerst wurden mit Verbindung **9** Komplexierungsreaktionen durchgeführt. Da MTB für Extraktionsstudien entwickelt wurde, wurde eine dynamische Koordination in Lösung angestrebt. Dies führte jedoch zu einer ausgeprägten Dissoziation der Komplexe in der Lösung, wodurch nach gängigen Komplexierungsmethoden für ähnliche Liganden bei Kristallisationsversuchen lediglich der Ligand kristallisierte. Zur Isolierung der gewünschten Lanthanoidkomplexe musste daher eine Synthese entwickelt werden, um die Dissoziation der Komplexe in der Lösung zu verringern. Aus diesem Grund wurde $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) zunächst in THF aufgeschlämmt. In der Folge konnte das THF zunächst an das Lanthanoid koordiniert werden, woraufhin das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Im Anschluss wurde MTB zugegeben und das Reaktionsgemisch in heißem Acetonitril gelöst. Die Lösung färbte sich unmittelbar von violett zu hellrosa. Durch Ruhen der Lösung bei Raumtemperatur wurden nach zwei Tagen die Verbindungen $[\text{Ln}(\text{MTB})_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**9-La**), Ce (**9-Ce**)), $[\text{Pr}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**9-Pr**) und $[\text{Ln}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3(\text{MeCN})]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**9-Nd**), Sm (**9-Sm**), Eu (**9-Eu**), Gd (**9-Gd**)) in Form von pinken Kristallen erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Schema 3.7).



Schema 3.7: Synthese der Komplexe **9-Ln**.

Die Verbindungen **9-Ln** kristallisieren hierbei alle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils zwei Molekülen in der Elementarzelle, abgesehen von **9-Ce** mit nur einem Molekül in der Elementarzelle. Darüber hinaus sind bei Letzterem 2 nicht-kordinierende Acetonitrilmoleküle in der Elementarzelle vorhanden, wobei sich ein MeCN an einem Inversionszentrum entlang der kristallographischen α -Achse befindet. Auch beim Lanthan-Komplex (**9-La**) (Abbildung 3.20) befinden sich zwei Acetonitrilmoleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei eines eine Fehlordnung mit einem Besetzungsverhältnis von 0.6:0.4 aufweist. Die Verbindungen **9-La** und **9-Ce** weisen eine 1:2-Koordination (Ln:MTB) auf und erreichen somit eine Koordinationszahl von 12. Diese resultiert aus der Bindung von sechs Stickstoffatomen zweier MTB-Moleküle und sechs Sauerstoffatomen dreier koordinierter Nitrat-Anionen.

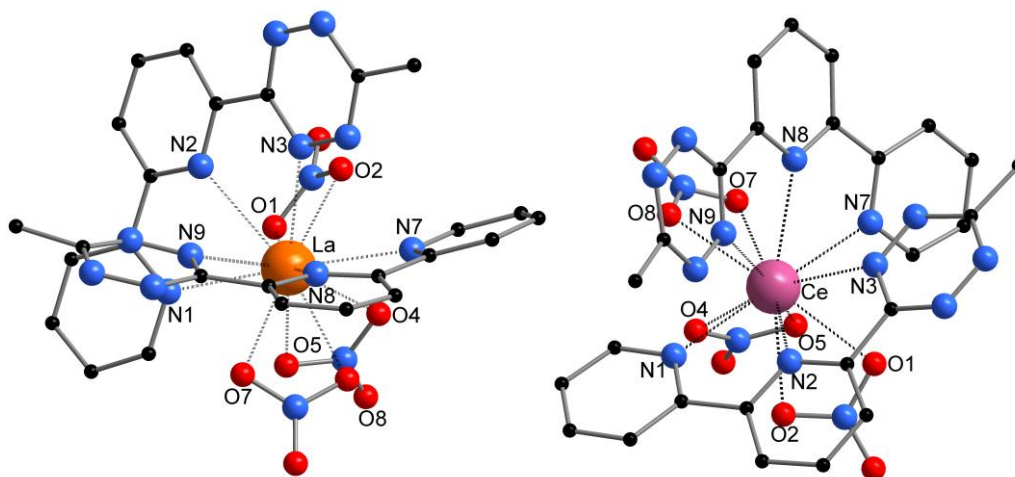


Abbildung 3.20: Molekülstruktur von **9-La** (links) und **9-Ce** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: La-N1 2.717(3), La-N2 2.794(2), La-N3 2.819(3), La-N7 2.706(3), La-N8 2.787(2), La-N9 2.796(3), La-O1 2.698(2), La-O2 2.646(2), La-O4 2.678(2), La-O5 2.642(2), La-O7 2.642(2), La-O8 2.705(2), N1-La-N3 114.61(8), N7-La-N9 115.62(8), Ce-N1 2.701(2), Ce-N2 2.769(2), Ce-N3 2.788(2), Ce-N7 2.688(2), Ce-N8 2.756(2), Ce-N9 2.770(2), Ce-O1 2.6385(14), Ce-O2 2.6825(14), Ce-O4 2.6252(14), Ce-O5 2.6437(15), Ce-O7 2.6925(14), Ce-O8 2.6407(14), N1-Ce-N3 115.7(15), N7-Ce1-N9 116.59(5).

Im Gegensatz dazu sind die Metallzentren in den Verbindungen **9-Pr** – **9-Gd** jeweils von nur einem MTB-Molekül koordiniert. In diesen Verbindungen ist das zehnfach koordinierte Metallatom durch drei Stickstoffatome des Liganden, sechs Sauerstoffatome der drei zweizähligen Nitrat-Anionen und ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül (Wasser in **9-Pr**, Acetonitril in **9-Nd** – **9-Gd**) gebunden (Abbildung 3.21 und Abbildung 3.22). Die Bindungsabstände der koordinierenden Stickstoffatome zu den verschiedenen Lanthanoidionen sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

In den Strukturen **9-La** und **9-Ce** liegen die Ln-N-Abstände zwischen 2.68 bis 2.82 Å. Diese Werte entsprechen weitgehend der bereits beschriebenen Verbindung $[\text{Sm}(\text{N}_4\text{bipy})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$.¹⁵⁶ Auffällig ist dabei, dass in dieser Struktur der kürzeste Bindungsabstand zum Stickstoffatom des Tetrazolrings gehört. Im Gegensatz dazu zeigen die Verbindungen **9-La**, **9-Ce** und **9-Nd** – **9-Gd**, dass der längste Ln–N-Abstand jeweils vom Stickstoffatom des Tetrazinrings (Ln1–N3/N9) stammt. Diese Beobachtung lässt sich vermutlich auf die unterschiedliche Geometrie der Liganden zurückführen.

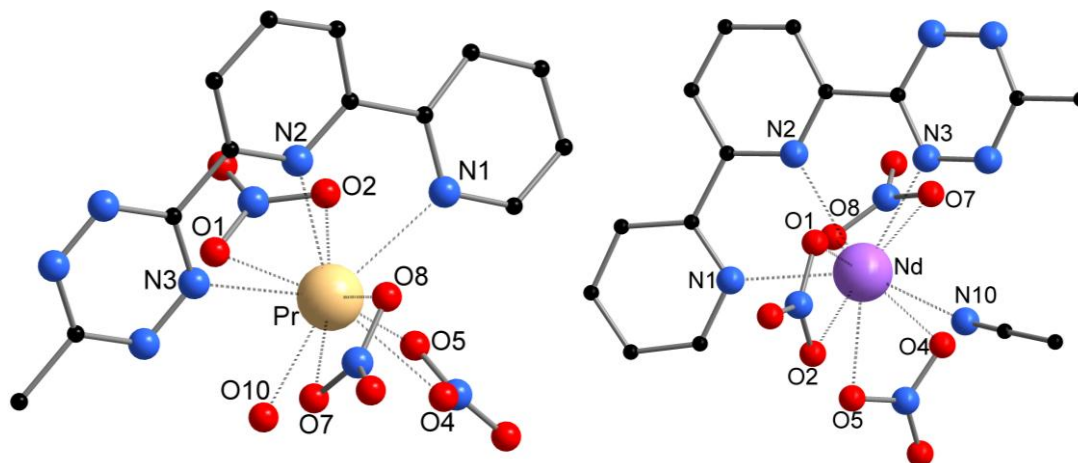


Abbildung 3.21: Molekülstruktur von **9-Pr** (links) und **9-Nd** (rechts) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Pr-N1 2.623(2), Pr-N2 2.630(2), Pr-N3 2.626(2), Pr-O1 2.570(2), Pr-O2 2.573(2), Pr-O4 2.544(2), Pr-O5 2.568(2), Pr-O7 2.570(2), Pr-O8 2.553(2), Pr-O10 2.469(2), N1-Pr-N3 124.15(6), Nd-N1 2.558(2), Nd-N2 2.602(2), Nd-N3 2.686(2), Nd-O1 2.501(2), Nd-O2 2.555(2), Nd-O4 2.585(2), Nd-O5 2.512(2), Nd-O7 2.551(2), Nd-O8 2.529(2), Nd-N10 2.604(2), N1-Nd-N3 123.80(6).

Im Vergleich sind auch die koordinierenden Ln-N-Bindungsabstände in den Verbindungen **9-Pr – Gd** signifikant kürzer als bei **9-La** und **9-Ce**. Grund für die starke Abweichung ist das unterschiedliche Koordinationsverhältnis mit 1:1 und 1:2 (Ln:MTB), wodurch eine engere Koordination des Liganden ermöglicht wird. Die Bindungsabstände weisen ebenfalls eine Ähnlichkeit zu denen des Komplexes $[\text{Sm}(\text{N}_4^t\text{bubipy})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^- [\text{HN}_4^t\text{bubipyH}]^+$ auf,¹⁵⁷ bei dem das Zentralatom ebenso von lediglich einem Liganden koordiniert wird. Die in Tabelle 3.4 dargestellten Ln-N-Bindungsabstände in den Komplexen zeigen die erwartete Abnahme des Abstands zwischen dem Liganden und dem Zentralatom mit abnehmenden Ionenradius des Zentralatoms. Auffallend ist, dass der Bindungsabstand von Ln-N3 in der Verbindung **9-Pr** (2.626(2) Å) kürzer ist als der Bindungsabstand in **9-Nd** (2.686(2) Å). Dieser Unterschied lässt sich durch die Koordination eines Wassermoleküls anstelle von Acetonitril erklären. Die Abnahme der Bindungslänge in Bezug auf die Ionenradien ist ebenfalls für das koordinierte Stickstoffatom des Acetonitrils in den Verbindungen **9-Nd – Gd** zu beobachten (Abbildung 3.22). Zudem konnte eine leichte Verdrehung des Liganden mit einem Torsionswinkel zwischen den Bipyridin- und Tetrazin-Ringebenen von 20.3° beobachtet werden.

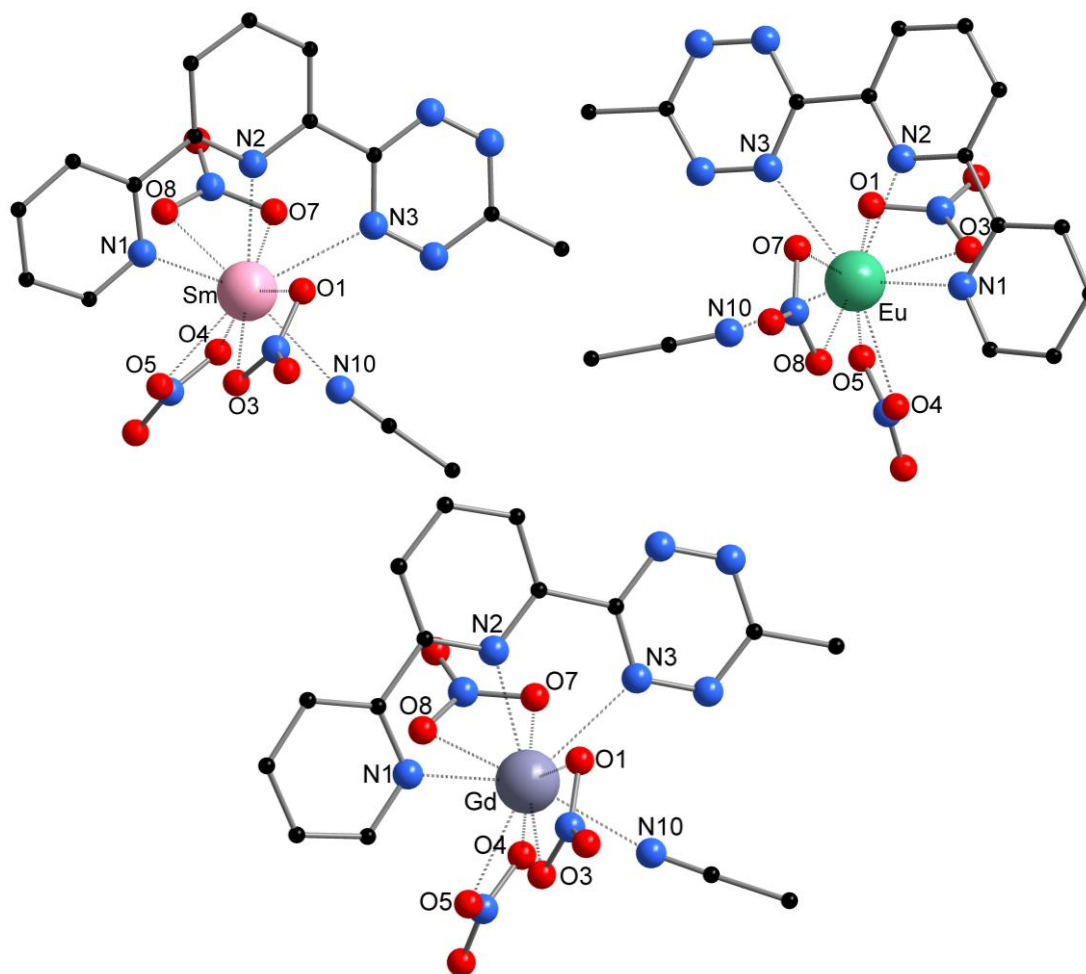


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von **9-Sm** (links oben), **9-Eu** (rechts oben) und **9-Gd** (unten) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sm-N1 2.535(2), Sm-N2 2.569(2), Sm-N3 2.669(2), Sm-O1 2.471(2), Sm-O3 2.529(2), Sm-O4 2.569(2), Sm-O5 2.473(2), Sm-O7 2.524(2), Sm-O8 2.50(2), Sm-N10 2.564(3), N1-Sm-N3 124.87(7), Eu-N1 2.521(2), Eu-N2 2.557(2), Eu-N3 2.661(2), Eu-O1 2.515(2), Eu-O3 2.488(2), Eu-O4 2.459(2), Eu-O5 2.5695(20), Eu-O7 2.457(2), Eu-O8 2.519(2), Eu-N10 2.552(2), N1-Eu-N3 125.38(6), Gd-N1 2.504(2), Gd-N2 2.58(2), Gd-N3 2.649(2), Gd-O1 2.440(2), Gd-O3 2.506(2), Gd-O4 2.555(2), Gd-O5 2.442(2), Gd-O7 2.502(2), Gd-O8 2.461(2), Gd-N10 2.524(2), N1-Gd-N3 126.07(3).

Die Bindungsabstände der koordinierenden Sauerstoffatome des Nitrats zum Zentralatom der einzelnen Verbindungen liegen alle im Bereich von 2.44(2) bis 2.58(2) Å. Es konnte eine Ähnlichkeit zu den entsprechenden Bindungslängen in dem bereits erwähnten Komplex $[\text{Sm}(\text{N}_4^t\text{bubipy})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^- [\text{HN}_4^t\text{bubipyH}]^+$ festgestellt werden.¹⁵⁷ Zusätzlich zeigt sich, dass die Verbindungen **9-La** und **9-Ce** aufgrund ihrer höheren Koordinationszahl größere Ln-O-Bindungsabstände aufweisen. Diese liegen in einem Bereich zwischen 2.62(14) und 2.705(2) Å. Dieser Aspekt verdeutlicht zudem den Unterschied zwischen der Koordination von einem oder zwei Liganden an das Lanthanoid.

Tabelle 3.4: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände (in Å) der koordinierten Stickstoffatome und dem Bisswinkel (in Grad) der Verbindungen **9-Ln**.

Verbindung	Ionenradius, KZ = 9 ³⁰	Ln-N1/N7	Ln-N2/N8	Ln-N3/N9	N1/7-Ln-N3/9
9-La	La ³⁺ = 1.216	2.717(3)	2.794(2)	2.819(3)	114.61(8)
		2.706(3)	2.787(2)	2.796(3)	115.62(8)
9-Ce	Ce ³⁺ = 1.196	2.701(2)	2.769(2)	2.788(2)	115.7(15)
		2.688(2)	2.756(2)	2.770(2)	116.59(5)
9-Pr	Pr ³⁺ = 1.179	2.623(2)	2.630(2)	2.626(2)	124.15(6)
9-Nd	Nd ³⁺ = 1.163	2.558(2)	2.602(2)	2.686(2)	123.80(6)
9-Sm	Sm ³⁺ = 1.132	2.535(2)	2.569(2)	2.669(2)	124.87(7)
9-Eu	Eu ³⁺ = 1.12	2.521(2)	2.557(2)	2.661(2)	125.38(6)
9-Gd	Gd ³⁺ = 1.107	2.504(2)	2.528(2)	2.649(2)	126.07(6)

Die Beobachtung der Zunahme des Bisswinkels zwischen den äußeren koordinierenden Stickstoffatomen des Liganden und dem jeweiligen Zentralatom entspricht den Erwartungen. Diese nehmen mit abnehmendem Ionenradius zu, wie in Tabelle 3.4 dargestellt. In diesem Kontext zeigt sich ebenfalls eine Abweichung von **9-Pr**, die auf die strukturellen Unterschiede zurückzuführen ist. Es konnte festgestellt werden, dass die Bisswinkel bei **9-La** mit 114.61(8)° und 115.62(8)° und **9-Ce** mit 115.7(15)° und 116.59(5)° durch die Doppelkoordination signifikant geringer sind. Zusätzlich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden die Verbindungen **9-Ln** durch IR-Spektren und Elementaranalyse charakterisiert (Kapitel 4.2.9. und 4.2.11). Demgegenüber waren bei der ESI-Massenspektrometrie lediglich dissoziierte Komplexfragmente detektierbar.

Nachdem es mit dem Liganden MTB möglich war, Lanthanoidkomplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren, wurden in gleichem Maße Versuche unternommen, mit dem Liganden ^tBu-MTB (**10**) solche Komplexe zu synthetisieren. Auch an dieser Stelle erfolgte die Umsetzung von Lanthanoidverbindungen mit **10** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Darüber hinaus wurden Kristallisationsansätze vergleichbarer Liganden durchgeführt sowie die analoge Synthesemethode wie zuvor bereits für die MTB-Komplexe angewendet. Allerdings trat auch hier das Problem auf, dass bei einer Kristallisation ausschließlich der Ligand kristallisiert werden konnte. In den meisten Fällen kam es allerdings zu keiner Kristallbildung, selbst nach

unterschiedlichen Abwandlungen der Aufarbeitungsmethode. Es wurde festgestellt, dass in der überwiegenden Anzahl der Fälle, mit Ausnahme von Lanthanoidchloriden, eine unmittelbare Farbänderung von violett zu pink oder orange eintrat. Diese Beobachtung zeigt eine Übereinstimmung mit den Farbänderungen der Komplexe **9-Ln**, was auf eine vergleichbare Komplexierung hindeutet. In der Folge wurden in diversen deuterierten Lösungsmitteln NMR-Reaktionen angesetzt, um eine potenzielle Komplexierungsreaktion zu untersuchen.

Die ^1H -NMR-Experimente wurden zunächst in deuteriertem Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt und anschließend ausgewertet. Im Rahmen der experimentellen Untersuchung wurde ein 1:1-Ansatz aus Ligand und $\text{La}(\text{OTf})_3$ oder $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ verwendet. In beiden Fällen konnte unmittelbar nach dem Mischen eine deutliche Farbänderung der Lösung beobachtet werden. Nichtsdestotrotz wurden die Proben jeweils für eine weitere halbe Stunde bei Raumtemperatur stehen gelassen, bevor die Messungen erfolgten. Sowohl bei $\text{La}(\text{OTf})_3$ als auch bei $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ wurde im ^1H -Spektrum eine signifikante Verschiebung der aromatischen Protonensignale festgestellt (Abbildung 3.23). Abgesehen vom Kristallwasser des Lanthannitrats gibt es keine weiteren Protonenquellen, wodurch die chemische Verschiebung im aromatischen Bereich auf eine Komplexierung hindeutet. Die Signale der *tert*-Butylgruppen des Bipyridinrückgrats zeigen hingegen keine messbare Änderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zum freien Liganden. Diese Beobachtung lässt sich womöglich auf den größeren räumlichen Abstand zum Koordinationszentrum zurückführen. Es konnte festgestellt werden, dass die CH_3 -Gruppe am Tetrazin ebenfalls keine Änderung der chemischen Verschiebung bei Koordination aufweist. Auffällig ist nur, dass es bei Komplexierungsversuchen mit Lanthannitrat zu einer Verbreiterung der Resonanz kommt. Des Weiteren zeigt sich bei Versuchen mit Lanthantriflat, dass es zwar zu keiner Änderung der chemischen Verschiebung der Resonanz der *tert*-Butyl-Gruppe kommt, diese allerdings ein abweichendes Aufspaltungsmuster aufweist.

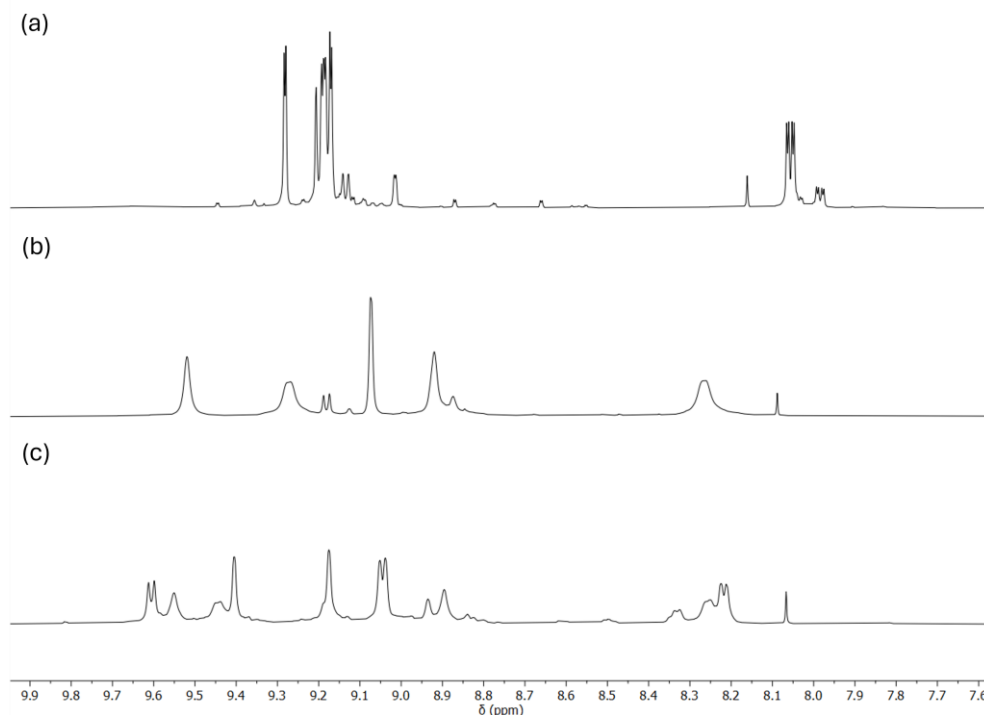


Abbildung 3.23: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_3CN , 298 K) von **10** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ und $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ im aromatischen Bereich. (a) **10** (b) **10** mit $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 (c) **10** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1.

Aufgrund der Tatsache, dass bei ESI-Massenspektrometrie-Messungen lediglich dissoziierte Komplexfragmente sichtbar waren, konnte die erfolgreiche Synthese der Komplexe nicht weitergehend bestätigt werden. Da die NMR-Spektren auf eine Komplexbildung hindeuten und Farbumschläge identisch denen der Synthese der Komplexe **9-Ln** auftreten, wurden im weiteren Verlauf die Komplexbildungsreaktionen mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

3.2.4 Untersuchungen der Lanthanoidverbindungen mit MTB und $t\text{Bu}$ -MTB mittels UV/Vis-Spektroskopie

Im Rahmen der Untersuchung wurden zunächst die UV/Vis-Spektren der freien Liganden MTB und $t\text{Bu}$ -MTB in Acetonitril gemessen (Abbildung 3.24). Die Spektren weisen nahezu identische Absorptionsverläufe auf, deren Intensitätsmaximum sich bei ca. 525 nm befindet. Dies bestätigt, dass beide Liganden im gewählten Lösungsmittel und bei vergleichbarer Konzentration ein ähnliches elektronisches Absorptionsverhalten aufweisen. Zur Untersuchung des Einflusses der Lanthanoidkomplexbildung auf die optischen Eigenschaften wurden daher zunächst die Spektren der bekannten Komplexe **9-La**, **9-Sm** – **Gd** gemessen.

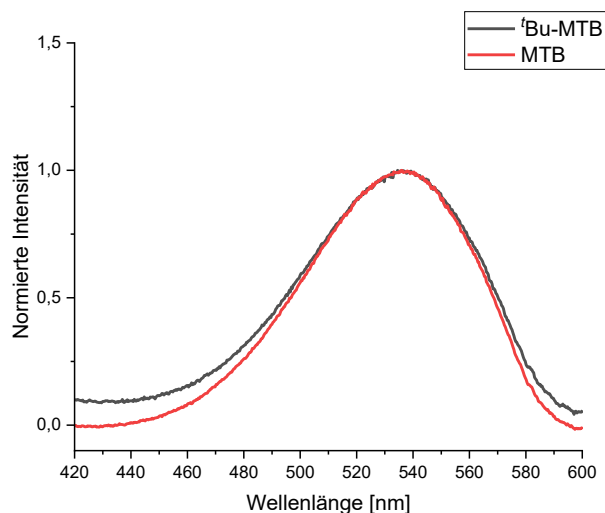


Abbildung 3.24: Normiertes Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur von MTB und ^tBu-MTB in Acetonitril.

Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 3.25 dargestellt und zeigt eine systematische Verschiebung ($\Delta\lambda$) der Banden zu niedrigeren Wellenlängen. Im Vergleich zum freien Liganden liegt $\Delta\lambda$ dabei in einer Größenordnung von 16 bis 24 nm.

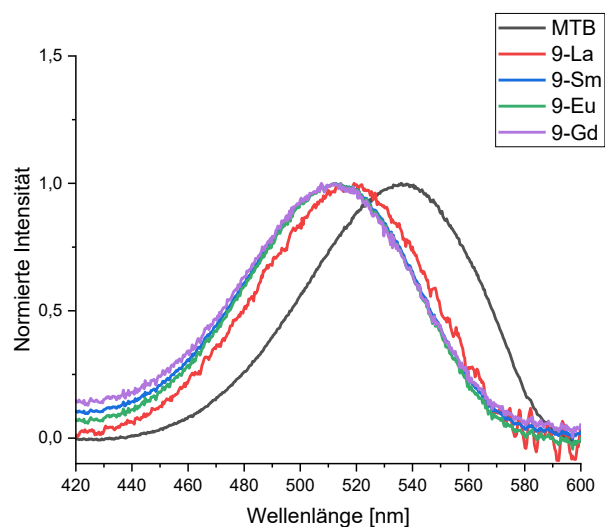


Abbildung 3.25: Normiertes Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur von MTB, **9-La** und **9-Sm – Gd** gemessen in Acetonitril.

Anschließend wurden die UV/Vis-Spektren von ^tBu-MTB in Anwesenheit verschiedener $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) in Acetonitril gemessen. Die resultierenden Spektren (Abbildung 3.26) zeigen auch hier eine deutliche hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zu dem freien Liganden ^tBu-MTB. Auch hier liegt $\Delta\lambda$ in

einer Größenordnung von 19 bis 24 nm. Dies zeigt, dass die Verschiebung bei beiden Liganden nahezu identisch ausfällt.

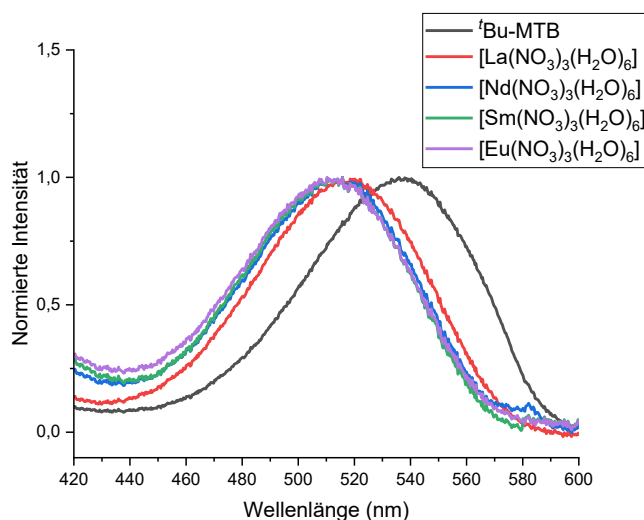


Abbildung 3.26: Normiertes Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur von ^tBu-MTB den Produkten von Komplexbildungsreaktionen mit $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ gemessen in Acetonitril.

Die vergleichbare spektrale Verschiebung deutet darauf hin, dass trotz der strukturellen Unterschiede am Bipyridinrückgrat sowie der fehlenden kristallographischen Aufklärung der Strukturen der ^tBu-MTB-Komplexe ähnliche elektronische Wechselwirkungen zwischen Ligand und Lanthanoid vorliegen. Dies legt nahe, dass beide Ligandensysteme in Lösung vergleichbare Koordinationsmodi ausbilden. Nach der Komplexbildung mit unterschiedlichen $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ verschiebt sich die entsprechende Bande in den vorliegenden Messdaten systematisch zu kleineren Wellenlängen. Die meisten gefundenen Verschiebungen $\Delta\lambda$ liegen im Bereich von etwa 16 bis 25 nm und sind für MTB und ^tBu-MTB vergleichbar.

3.2.5 TRLFS Studien und quantenchemische Rechnungen zu MTB

Die in diesem Unterkapitel diskutierten TRLFS-Studien wurden von Dr. Patrik Weßling unter der Leitung von Dr. Petra J. Panak am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie und dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg und Dr. Michael Patzschke am Institut für Ressourcenökologie des Helmholtz Zentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt.

Die TRLFS-Studien zur Komplexbildung von Cm^{III} mit MTB in *i*PrOH mit 50 vol.-% H_2O zeigen, dass nach Zugabe des Liganden neben dem Emissionsband des solvatisierten Cm^{III} -Ions bei 594,4 nm sukzessive neue Emissionsbanden auftreten. Mit zunehmender Reaktionszeit

verschwindet das Signal des freien Cm^{III} , während sich stabile Komplexe bilden, das Gleichgewicht stellt sich erst nach etwa 266 Stunden ein (Abbildung 3.27). Die Komplexbildungskinetik ist vergleichbar mit den strukturell ähnlichen Liganden 6-(5,6-Dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (C5-Hemi-BTP)⁹⁶ und 2,6-Bis(6-propyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)pyridin (*n*Pr-Tetrazin).¹⁶³ Durch den Vergleich mit den Emissionsbanden der Komplexe $[\text{Cm}(\text{C5-hemi-BTP})_n]^{3+}$ ($n = 1: \lambda_{\text{max}} = 599.9 \text{ nm}$, $n = 2: \lambda_{\text{max}} = 607.3 \text{ nm}$, $n = 3: \lambda_{\text{max}} = 612.8 \text{ nm}$) und $[\text{Cm}(n\text{Pr-Tetrazin})_n]^{3+}$ ($n = 1: \lambda_{\text{max}} = 599.7 \text{ nm}$, $n = 2: \lambda_{\text{max}} = 606.0 \text{ nm}$, $n = 3: \lambda_{\text{max}} = 611.0 \text{ nm}$) lässt sich darauf schließen, dass die beobachteten Emissionsbanden zu den $[\text{Cm}(\text{MTB})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1-3$) gehören.

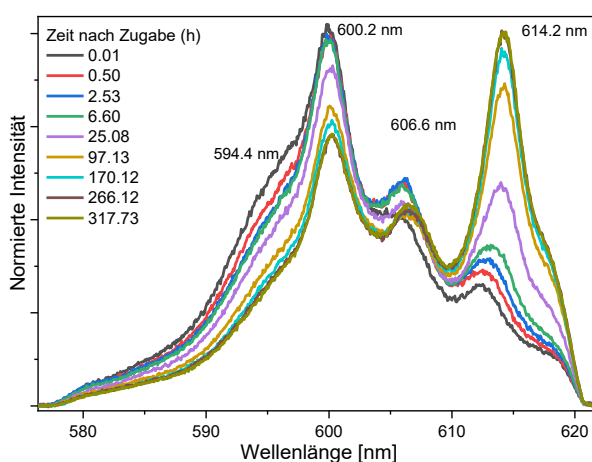


Abbildung 3.27: Normierte Cm^{III} -Emissionsspektren in *i*PrOH mit 50 vol.-% H_2O als Funktion der Zeit nach Zugabe von MTB. $[\text{Cm}(\text{III})]_{\text{ini}} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{MTB}] = 3.42 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Auffällig ist, dass bei Emissionsspektren als Funktion der MTB-Konzentration die Emissionsmaxima mit steigender Ligandenkonzentration ungewöhnlich stark verschoben werden, was auf die Existenz verschiedener Konfigurationsisomere hinweist. Mangels konstanter Emissionsmaxima war eine Spektralanalyse durch Peak-Dekonvolution nicht möglich. Dies verhinderte die Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten. Daher wurden für den $[\text{Cm}(\text{MTB})_3]^{3+}$ -Komplex zwei mögliche Isomere vorgeschlagen, die sich in der Orientierung der terminalen Methylgruppen unterscheiden (Abbildung 3.28).

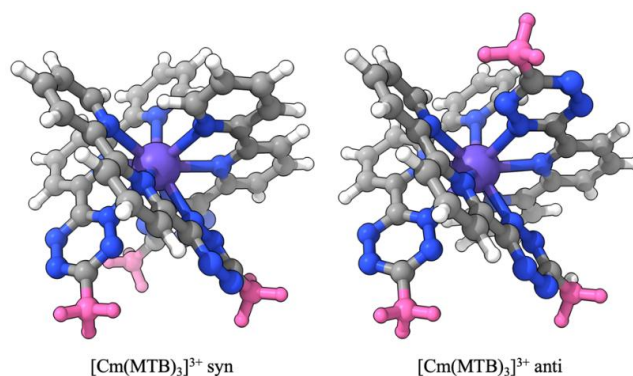


Abbildung 3.28: Die zwei Konfigurationsisomere von $[\text{Cm}(\text{MTB})_3]^{3+}$.

Begleitende quantenchemische Rechnungen an den Komplexen **9-Ce-9-Gd**, wobei für **9-Ce** und **9-Pr** zusätzlich hypothetische Modelle mit der Zusammensetzung $[\text{Ln}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3(\text{MeCN})]$ berechnet wurden, verdeutlichen die schwache Natur der Ln-N-Bindungen. Die effektive Ladung der Lanthanoide variiert innerhalb der Reihe nur geringfügig, liegt aber deutlich unter der formalen Ladung +III. Dies weist auf einen Elektronentransfer vom Liganden zum Metallzentrum hin, was auch an den Orbitalbesetzungen sichtbar wird. Die Analyse nach der Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAIM) bestätigt dies. Die Delokalisierungsindizes (DI) für die Ln-N-Bindungen sind niedrig, die Bindungen somit überwiegend ionisch und nur schwach kovalent. Ein Sonderfall ergibt sich beim Ce-Komplex, bei dem die Anlagerung eines zweiten MTB-Liganden zu einer sterischen Überfrachtung führt, wodurch die Bindung zum ersten MTB-Liganden geschwächt wird. Das erklärt, warum mit Cer kein stabiler 1:3-Komplex entstehen kann.

Im Gegensatz dazu zeigt der $[\text{Cm}(\text{MTB})_3]^{3+}$ -Komplex deutlich höhere DI-Werte, was auf eine stärkere kovalente Bindung zwischen Actinoid und Ligand schließen lässt. Für diesen Komplex sind die zwei Isomere möglich (Abbildung 3.28). Der berechnete ΔG -Wert zwischen den beiden Strukturen beträgt nur $12.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zugunsten der *syn*-Struktur. Unter Verwendung einer einfachen Boltzmann-Verteilung würde dies bedeuten, dass etwa 1 % des gelösten Komplexes in der *anti*-Form und 99 % in der *syn*-Form vorliegen. Diese geringe, aber vorhandene anti-Population kann sich vor allem in der Anfangsphase der Komplexbildungsreaktion spektroskopisch bemerkbar machen, bevor sich das thermodynamische Gleichgewicht vollständig einstellt.

3.2.6 Lösungsmittlextraktions-Studien zu MTB

Die in diesem Unterkapitel diskutierten Lösungsmittlextraktions-Studien wurden von Dr. Fynn S. Sauerwein unter der Leitung von Dr. Andreas Wilden am Forschungszentrum Jülich durchgeführt.

MTB wurde als Extraktionsmittel für dreiwertige *f*-Block-Metallionen getestet. Die Löslichkeit von MTB in den aliphatischen Lösungsmitteln *n*-Dodecan und *n*-Octanol ist mit Werten von jeweils unter 3 mmol L^{-1} sehr gering. Bei den aromatischen Lösungsmitteln nahm die Löslichkeit von MTB mit zunehmender Polarität in der Reihenfolge *tert*-Butylbenzol < Phenyltrifluormethylsulfon (FS-13) < Toluol < Chlorbenzol < Nitrobenzol zu. Nach dem Mischen der MTB-Lösungen in verschiedenen organischen Verdünnungsmitteln gegen unterschiedliche HNO_3 -Konzentrationen und dem darauffolgenden Zentrifugieren wurde eine zunehmende Rosafärbung der wässrigen Phase beobachtet. Dies wird auf eine bessere Löslichkeit von MTB in der wässrigen Phase mit steigender Salpetersäurekonzentration zurückgeführt. Obwohl MTB nicht wasserlöslich ist, kann es in einer 0.1 mol L^{-1} wässrigen HNO_3 -Lösung bis zu ca. 48 mmol L^{-1} gelöst werden. Abbildung 3.29 (a) zeigt die Eu-, Am- und Cm-Verteilungsverhältnisse für die Extraktion mit MTB in *tert*-Butylbenzol mit und ohne Zugabe der lipophilen Anionenquelle 2-Bromodecansäure (HA) im Bereich von 10^{-4} bis $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ HNO_3 -Lösung. Ohne HA war MTB nicht in der Lage, dreiwertige Metallionen zu extrahieren ($D < 10^{-3}$). Bei Zugabe von 0.5 mol L^{-1} HA zur organischen Phase wurde die Extraktion dreiwertiger Metallionen in die organische Phase beobachtet.

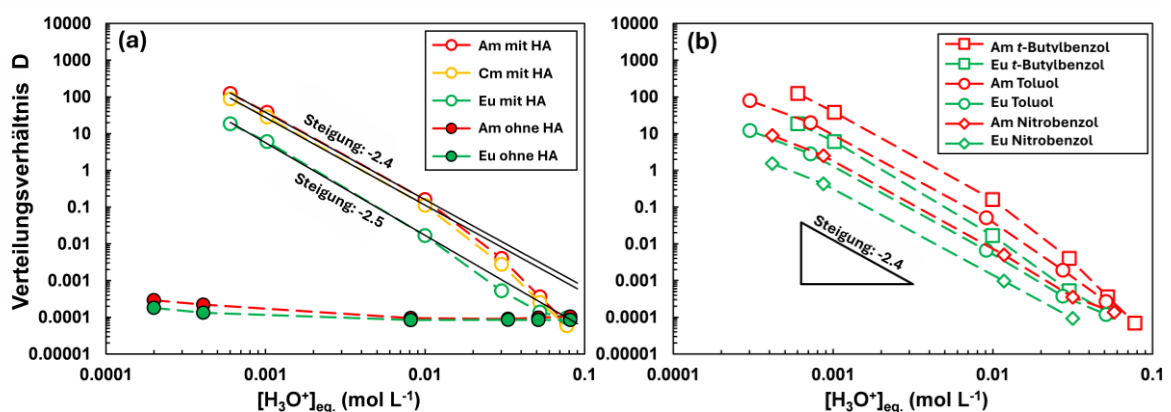


Abbildung 3.29: Verteilungsverhältnisse verschiedener Metallionen in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Links: Von $^{152}\text{Eu}^{\text{III}}$, $^{241}\text{Am}^{\text{III}}$ und $^{244}\text{Cm}^{\text{III}}$ unter Verwendung von 6.8 mmol L^{-1} MTB in *tert*-Butylbenzol mit (ungefüllte Symbole) oder ohne (ausgefüllte Symbole) Zugabe von 0.5 mol L^{-1} 2-Bromodecansäure (HA). Rechts: Von $^{152}\text{Eu}^{\text{III}}$ und $^{241}\text{Am}^{\text{III}}$ für die Extraktion von 6.8 mmol L^{-1} MTB in *tert*-Butylbenzol (\square), 10 mmol L^{-1} MTB in Toluol (\circ) und 10 mmol L^{-1} MTB in Nitrobenzol (\diamond), jeweils unter Zugabe von 0.5 mol L^{-1} 2-Bromodecansäure.

Die maximalen Verteilungsverhältnisse ($D_{Am} = 123$, $D_{Cm} = 87$, $D_{Eu} = 18$) wurden bei der niedrigsten getesteten Salpetersäurekonzentration ($6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) erreicht. Mit zunehmender Salpetersäurekonzentration nehmen die Verteilungsverhältnisse ab. Dies ist typisch für einen Kationenaustauschmechanismus, da sich das Gleichgewicht mit zunehmender Protonenkonzentration auf die Seite der Reaktanten verschiebt. Eine signifikante Extraktion mit MTB mit Verteilungsverhältnissen $D > 1$ ist nur bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen von maximal $< 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ möglich. Allerdings führt MTB bei höheren Salpetersäurekonzentrationen, die für die Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen relevanter sind, zu niedrigen Verteilungsverhältnissen. HA selbst extrahiert dreiwertige *f*-Block-Ionen nur bei Salpetersäurekonzentrationen kleiner $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in signifikantem Umfang.^{83,164} HA wirkt aber als Synergist für die Extraktion mit *N*-Donorliganden über einen Kationenaustauschmechanismus.^{146,165-166}

HA dissoziiert bekanntermaßen in der wässrigen Phase, wobei die 2-Bromdecanoat-Anionen Komplexe mit den dreiwertigen Metallionen bilden. Diese können dann in die organische Phase überführt werden. Nilsson *et al.* untersuchten einige chemische Eigenschaften von 2-Bromdecansäure, die deren Extraktionseigenschaften beeinflussen.¹⁶⁷ Einerseits bildet HA Dimere, wobei die Dimerisierung in unpolaren Verdünnungsmitteln üblicherweise stärker ausgeprägt ist. Andererseits verteilt sich monomere HA zwischen beiden Phasen, wobei HA generell stärker mit polarereren Verdünnungsmitteln interagiert, was die Verteilung in die wässrige Phase unterdrückt. Diese beiden konkurrierenden Eigenschaften beeinflussen die Konzentration der dissoziierten HA in der wässrigen Phase. Abbildung 3.29 (b) vergleicht die Verteilungsverhältnisse von Am^{III} und Eu^{III} bei der MTB-Extraktion in *tert*-Butylbenzol, Toluol und Nitrobenzol unter Zugabe von 0.5 mol L^{-1} HA. Obwohl die MTB-Löslichkeit in polarereren Lösungsmitteln (Nitrobenzol > Toluol > *tert*-Butylbenzol) höher ist, führt dies nicht zu höheren Verteilungsverhältnissen. Stattdessen wurde festgestellt, dass die Verteilungsverhältnisse mit zunehmender Lösungsmittelpolarität abnehmen (*tert*-Butylbenzol > Toluol > Nitrobenzol). Diese Beobachtung lässt sich durch eine reduzierte synergistische Komplexierung des 2-Bromdecanoat-Anions bei Verwendung polarerer Lösungsmittel erklären, welche die bessere MTB-Löslichkeit übertrifft. Um den Einfluss von HA weiter zu untersuchen, wurden die Verteilungsverhältnisse von Am und Eu für die Extraktion mit 0.5 mol L^{-1} HA allein (ohne MTB) in verschiedenen Verdünnungsmitteln verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass die gleiche Reihenfolge (*n*-Dodecan > *tert*-Butylbenzol > Toluol > Nitrobenzol) vorliegt wie in Abbildung 3.29 (b). Daher ist zu erwarten, dass der synergistische Effekt von HA in unpolaren

Verdünnungsmitteln am höchsten ist, wie dies bereits bei anderen Liganden beobachtet wurde, z. B. liefert 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (C5-BPP) mit HA die höchsten Verteilungsverhältnisse für die Extraktion in Kerosin.¹⁴⁶ Abbildung 3.29 zeigt die Metallionenverteilungsverhältnisse als Funktion der Acidität. Mittels einer Steigungsanalyse wird die Anzahl der ausgetauschten Protonen bestimmt. Da der Austausch von drei Protonen erwartet wird, werden Steigungen von -3 erwartet. Es wurden jedoch Steigungen von -2.3 bis -2.5 gefunden. Diese Abweichung kann auf nicht ideale experimentelle Bedingungen zurückzuführen sein, da Konzentrationen anstelle von Aktivitäten verwendet wurden, oder auf noch unbekannte Unterschiede im Mechanismus, beispielsweise die Protonierung des Liganden selbst. Bei höheren Aciditäten ($> 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) wurden steilere Steigungen beobachtet, die wahrscheinlich auf eine erhöhte Löslichkeit von MTB in Salpetersäurelösung zurückzuführen sind.

Die Am^{III}/Eu^{III}-Selektivität nahm mit zunehmender Lösungsmittelpolarität in der Reihenfolge *tert*-Butylbenzol > Toluol > Nitrobenzol ab. Die maximalen $SF_{Am/Eu}$ betragen dabei 8.3 in *tert*-Butylbenzol, 7.7 in Toluol und 5.8 in Nitrobenzol. Dies ist vergleichbar mit anderen 1,2,4,5-Tetrazinyl-Extraktionsmitteln wie *n*Pr-Tetrazin ($SF_{Am/Eu} = 9$)¹⁶⁸ aber erheblich niedriger als bei zu Bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridinen wie *n*Pr-BTP ($SF_{Am/Eu} > 100$).⁷⁴ MTB zeigte keine erhöhte Selektivität für die Trennung von Am und Cm ($SF_{Am/Cm} = 1.4$). Darüber hinaus wurde die Extraktion aller Lanthanoide (außer Pm, einschließlich Y) getestet. Die Verteilungsverhältnisse steigen von La zu Sm an und bleiben dann bis Lu auf dem gleichen Niveau. Im Allgemeinen liegen die Ln^{III}-Verteilungsverhältnisse alle innerhalb einer Größenordnung, was auf eine schlechte Selektivität von MTB hinsichtlich der Trennung der Ln^{III} hindeutet. Die Extraktionskinetik erwies sich als schnell, da das Extraktionsgleichgewicht innerhalb von 5 bis 10 Minuten erreicht wird.

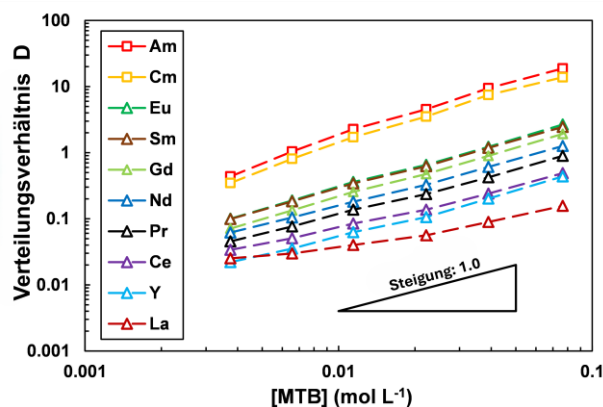


Abbildung 3.30 Verteilungsverhältnisse von La^{III} zu Gd^{III} (ohne Pm) und Y^{III}, Am^{III}, und Cm^{III} als Funktion der MTB-Konzentration für die Extraktion von MTB in Nitrobenzol unter Zugabe von 0.5 mol L⁻¹ 2-Bromdecansäure bei pH_{eq.} 3.1±0.1.

Die komplexe Stöchiometrie in der organischen Phase wurde mithilfe einer Steigungsanalyse der Metallverteilungsverhältnisse als Funktion der Ligandenkonzentration untersucht. Abbildung 3.30 zeigt die Verteilungsverhältnisse von La zu Gd und Y, Am und Cm für die MTB-Extraktion in Nitrobenzol (in Anwesenheit von 0.5 mol L⁻¹ HA) als Funktion der MTB-Konzentration bei einem pH-Wert von 3.1 ±0.1. Steigungen von ca. 1.0 deuten auf die Bildung eines 1:1-Komplexes hin. Dies steht im Einklang mit den für die Komplexe **9-Pr – Gd** erhaltenen Kristallstrukturen. Im Gegensatz dazu zeigen TRIFS-Studien in iPrOH mit 50 vol.-% H₂O, jedoch ohne Zugabe einer lipophilen Anionenquelle, die Bildung von 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen mit Cm. Abweichungen in der Komplexspeziation für verschiedene Lösungsmittel sind wahrscheinlich.

Aufgrund seiner Löslichkeit in Salpetersäurelösungen wurde MTB als hydrophiler Komplexbildner in Kombination mit dem bewährten, lipophilen An^{III}/Ln^{III}-Co-Extraktionsmittel TODGA (**II**) in Betracht gezogen. Die Kombination zweier Liganden mit unterschiedlicher Löslichkeit und Affinität ist ein gängiger Ansatz zur Verbesserung der Gesamtselektivität.¹⁶⁹⁻¹⁷² Die Kombination von TODGA in *n*-Dodecan und MTB in einer Salpetersäurelösung wurde getestet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von MTB in *n*-Dodecan und seiner guten Löslichkeit in Salpetersäurelösungen verblieb MTB in der wässrigen Phase, was durch die rosa Färbung ersichtlich wurde. Bei einer HNO₃-Konzentration von 4.1 mol L⁻¹ verschwand die Rosafärbung jedoch, was wahrscheinlich auf eine weitere Protonierung des MTB-Liganden zurückzuführen ist. Die Verteilungsverhältnisse von Eu^{III}, Cm^{III} und Am^{III} für eine Extraktion von TODGA in *n*-Dodecan in Kombination mit MTB in Salpetersäurelösung wurden mit Daten der TODGA-Extraktion in Abwesenheit von MTB verglichen. Die Verteilungsverhältnisse waren für

beide Extraktionsreihen vergleichbar und zeigten nur einen geringen Einfluss der MTB-Zugabe sowie keinen Einfluss auf die Selektivität. Es wird angenommen, dass bei Konzentration $\geq 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ überwiegend protoniertes MTB vorliegt, welches die Metallkomplexierung mit dem freien Liganden unterdrückt, wie dies bereits von anderen hydrophilen *N*-Donorliganden bekannt ist.¹⁷³⁻¹⁷⁴

3.2.7 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels wurde ausgehend von unterschiedlichen Bipyridinen die Liganden 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB) und 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (*t*Bu-MTB) synthetisiert. Als Modellkomplexe für die Lanthanoiden wurden mit MTB acht verschiedene Komplexe **9-Ln** (Ln = Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) mit einem Liganden-Metall-Verhältnis von 2:1 oder 1:1 synthetisiert. Für *t*Bu-MTB konnten hingegen keine Kristalle isoliert werden. NMR- und UV/Vis-Daten deuten jedoch auf eine vergleichbare Koordination in Lösung hin. Für die Actinoide wurde die Komplexierung von Cm^{III} mit MTB in Lösung mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie untersucht. Es wurden [Cm(MTB)₁₋₃]³⁺-Komplexe mit einem Liganden-Metall-Verhältnis von 3:1, 2:1 und 1:1 gebildet. Die Verschiebungen der Emissionsmaxima der verschiedenen Cm^{III}-Komplexspezies wurden auf die Existenz verschiedener Konfigurationsisomere von [Cm(MTB)_n]³⁺ (n = 2-3)-Komplexen zurückgeführt, was durch quantenchemische Berechnungen weiter untersucht wurde. Extraktionsstudien zeigten, dass MTB An^{III} von Ln^{III} bei niedrigen HNO₃-Konzentrationen in Gegenwart einer lipophilen Anionenquelle trennt. Die ermittelten Trennfaktoren sind jedoch erheblich kleiner als in vergleichbaren *N*-Donorsystemen. Dies könnte auf ungünstige Komplexierungseigenschaften zurückzuführen sein, wie in einer umfangreichen spektroskopischen Studie und durch quantenchemische Berechnungen der Komplexierung von MTB mit dreiwertigen Metallionen hervorgehoben wurde. Dennoch resultiert die beobachtete Selektivität aus einem stärkeren kovalenten Beitrag in der An-*N*-Wechselwirkung im Vergleich zur jeweiligen Ln-*N*-Wechselwirkung, wie durch QTAIM-Analyse aufgezeigt wurde.

3.3 Symmetrische Ligandensysteme mit btp-Gerüst

3.3.1 Einleitung

Nachdem in Kapitel 3.1. die Synthese und Charakterisierung unsymmetrischer Ligandensysteme im Fokus standen, sollen hier symmetrische Liganden auf Basis des sogenannten btp-Liganden (2,6-Bis(1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin) vorgestellt werden. In der vorliegenden Arbeit wird der Ligand zur Vermeidung von Verwechslungen mit Bis(triazinyl)pyridinen (BTP) im Folgenden als btp abgekürzt. Der btp-Ligand (**XX**, Abbildung 3.31)¹⁷⁵ ist ein multidentater Ligand, der über ein zentrales Pyridin und Triazol-Substituenten eine definierte Koordinationssphäre ausbildet. Er ist zur Komplexbildung von Kationen und Anionen geeignet. Die stark polarisierten NH-Gruppen ermöglichen ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen sowohl mit Anionen als auch durch Selbstassoziation. Aufgrund dieser dualen Bindungseigenschaften ist diese Ligandenklasse vielseitig einsetzbar, unter anderem in den Bereichen Katalyse, Metallkoordination, Magnetismus, Sensorik und molekularer Bildgebung.¹⁷⁶⁻¹⁸¹

Ein wesentlicher Vorteil ist die einfache Synthese über die kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC). Der aktive Kupfer(I)-Katalysator kann dabei beispielsweise aus Kupfersulfat-Pentahydrat durch Reduktion mit Natriumascorbat generiert werden. Der Einsatz dieser Reagenzien liefert hohe Ausbeuten, ausgezeichnete Regioselektivitäten und vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten in wässrigen Medien.¹⁸² Auch senkt es die Aktivierungsbarriere im Vergleich zu klassischen 1,3-dipolaren Cycloadditionen nach Huisgen.¹²³ Zudem sorgt die Kombination mit dem Reduktionsmittel für eine gleichbleibend hohe Konzentration an Cu^I-Ionen.¹²¹⁻¹²² Substitutionen an den Triazolringen erlauben die gezielte Modifikation physikochemischer Eigenschaften wie Löslichkeit, Lipophilie und Extraktionsverhalten.¹⁸² btp-Liganden sind zunehmend relevant für die Separation von Lanthanoiden und Actinoiden, da die weichen *N*-Donoratome der 1,2,3-Triazoleinheiten die Selektivität für Actinoide erhöhen. Durch Variation elektronenziehender bzw. elektronenschiebender Substituenten lässt sich die Basizität gezielt regulieren. Dies verbessert die Stabilität unter sauren Extraktionsbedingungen.^{77,182}

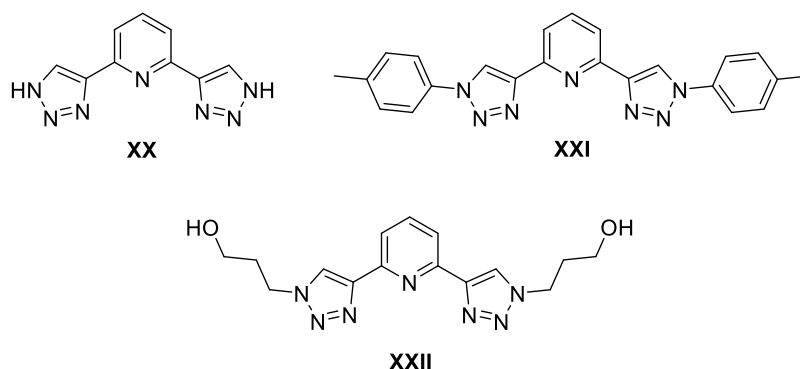


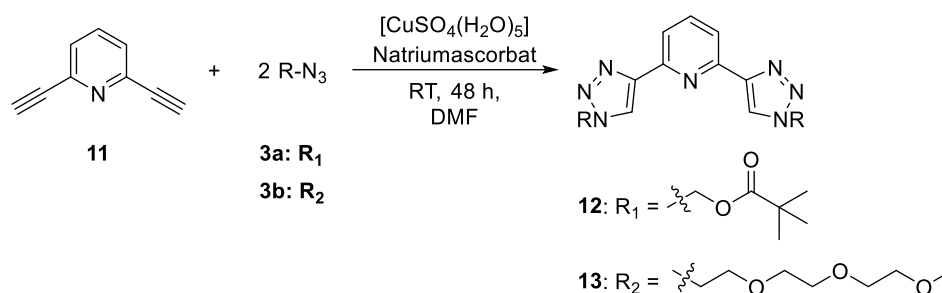
Abbildung 3.31: Strukturformeln der Liganden btp (**XX**), BTTP (**XXI**) und PyTri-Diol (**XXII**).

Im Rahmen der Lösungsmittlextraktion wurde der Ligand 2,6-Bis(1-(*p*-tolyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (BTTP, **XXI**, Abbildung 3.31) von Roesky *et al.* synthetisiert und untersucht.¹⁸³ Dabei wurde festgestellt, dass Cm^{III} eine höhere Bindungsaffinität zu BTTP aufweist als Eu^{III}. Dies unterstreicht das Potenzial dieser Ligandenklasse zur selektiven Trennung von Actinoiden und Lanthanoiden. Hydrophil funktionalisierte btp-Liganden wie beispielsweise das PyTri-Diol (2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin, **XXII**, Abbildung 3.31)¹⁷¹ wiesen unter Flüssig-Flüssig-Extraktionsbedingungen eine ausgeprägte Selektivität für Actinoiden auf. Insbesondere Am^{III} wurde mit hoher Effizienz extrahiert, während Eu^{III} überwiegend in der wässrigen Phase verblieb. Darüber hinaus konnte die Extraktionsleistung durch weitere btp-Derivate mit lipophilen Seitenketten gesteigert werden, was eine Am^{III}-Extraktion von bis zu 80 % ermöglichte. Nach der erfolgreichen Synthese eines neuen unsymmetrischen Ligandensystems mit einem Triazol in Kapitel 3.1.2, sowie dessen Verwendung zur Komplexierung von Lanthanoidverbindungen, wurden in diesem Kapitel neue symmetrische Liganden auf Basis eines klassischen btp-Gerüsts entwickelt. Dabei wurden die strukturellen Elemente des Triazols aus dem Kapitel 3.1.2 erneut aufgegriffen. Auch hier sollte das Koordinationsverhalten von Lanthanoiden untersucht werden.

3.3.2 Synthese symmetrischer Ligandensysteme mit btp-Gerüst

Im Rahmen der Synthese dieser btp-Liganden wurde eine erhöhte Löslichkeit sowohl in wässrigen als auch in organischen Medien angestrebt. Zu diesem Zweck wurden der Methylpivalat-Substituent und der Polyglycol-Substituent eingesetzt. Für die Synthese von (Pyridin-2,6-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)bis(2,2-dimethylpropanoat) (BMP-btp, **12**) wurde auch hier das zuvor synthetisierte Azidomethylpivalat (**3a**, Kapitel 3.1.2) verwendet. Für den Liganden 2,6-Bis(1-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (TEG-btp, **13**) wurde das bereits bekannte 3,6,9-Trioxodecylazid (**3b**,

Kapitel 3.1.2) eingesetzt.¹²⁵ Um die gewünschten Liganden zu erhalten, wurden die genannten Azide im Folgenden mit 2,6-Diethinylpyridin (**11**), Kupfersulfat-Pentahydrat und Natriumascorbat im Rahmen einer CuAAC in DMF unter Rühren über zwei Tage bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 3.8). Nach kurzer Zeit wiesen beide Lösungen eine dunkelrot bis dunkelbraune Färbung auf. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein dunkelroter Feststoff zurückblieb. Durch Extrahieren mit Dichlormethan und anschließendes Waschen konnte der Ligand **12** ohne weitere Aufarbeitung in Form eines beigen Feststoff erhalten werden. Der Ligand **13** erforderte darüber hinaus eine säulenchromatographische Aufreinigung. In der Literatur wurde bereits im Jahr 2020 von Xu *et al.* eine polymere Struktur beschrieben, die dem Liganden **13** ähnelt.¹⁸⁴ Die erfolgreiche Synthese der Liganden **12** und **13** wurde durch ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie validiert.



Schema 3.8: Synthese der Liganden BMP-btp (**12**) und TEG-btp (**13**).

Durch Lösen in Acetonitril und Aceton sowie anschließendem langsamen Abdampfen des Lösungsmittels konnte **12** in Form von farblosen Kristallen erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Der Ligand **12** kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe *C2/c*, mit zwölf Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.32).

Aufgrund der freien Rotationsfähigkeit der *tert*-Butylgruppen liegen diese in der Struktur mit einem Besetzungsverhältnis von 0.5:0.5 fehlgeordnet vor. Ein Hauptmerkmal von btp-basierten Liganden ist die Fähigkeit zwei Hauptkonformationen einnehmen. Dieser Effekt lässt sich durch die freie Rotation um die C-C-Bindungen erklären, welche die Pyridyl- und Triazoleinheiten verbinden. Die vorliegende Konformation wird dabei maßgeblich von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen beeinflusst, zu denen beispielsweise die Elektrostatik, Lösungsmittel- oder Wasserstoffbrücken zählen.

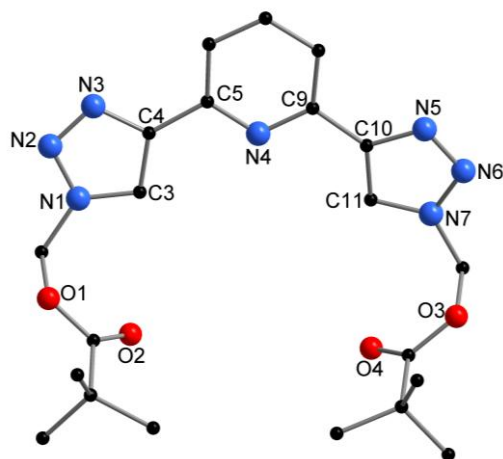


Abbildung 3.32: Molekülstruktur von BMP-btp (**12**) im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: O1-C1 1.360(3), O1-C2 1.430(2), O2-C1 1.206(3), O3-C12 1.432(2), O3-C12 1.432(2), O4-C13 1.204(3), N1-N2 1.350(2), N1-C2 1.450(2), N1-C3 1.348(2), N2-N3 1.310(2), N3-C4 1.363(2), N4-C5 1.346(2), N4-C9 1.342(2), N5-N6 1.307(2), N5-C10 1.371(2), N6-N7 1.352(2), N7-C11 1.347(2), N7-C12 1.447(2), N3-N2-N1 107.43(15), N5-N6-N7 107.45(14), N2-N1-C2 119.71(15), N6-N7-C12 118.90(15), N2-N3-C4 108.69(2), N6-N5-C10 108.77(15), C9-N4-C5 117.45(2), C11-N7-N6 110.80(15), C3-N1-N2 110.77(2), C11-N7-C12 130.07(2), C3-N1-C2 129.49(2).

Der freie Ligand zeigt sowohl im Festkörper als auch in Lösung eine deutliche Präferenz für die *anti-anti*-Konformation, in der die Stickstoffatome der Triazol-Einheiten dem Stickstoff des Pyridins abgewandt sind (Abbildung 3.32). In der Folge reduziert sich die elektrostatische Abstoßung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs im zentralen Pyridin und der Stickstoffatome der Triazole.^{182,185-188} Neben unterschiedlichen Konformationen wurde auch von der Bildung von Dimeren in der Molekülstruktur im Festkörper berichtet.^{182,185-188} In diesem Kontext konnte eine Wasserstoffbrücke zwischen den Stickstoffatomen des Pyridins und den CH-Atomengruppen des Tiazol-Substituenten eines benachbarten btp-Liganden beobachtet werden.^{182,185-188} Auch bei **12** konnte die Bildung eines Dimeres beobachtet werden, wodurch sich eine Schichtstruktur in der Zelle ergibt, die in Abbildung 3.33 genauer dargestellt ist.

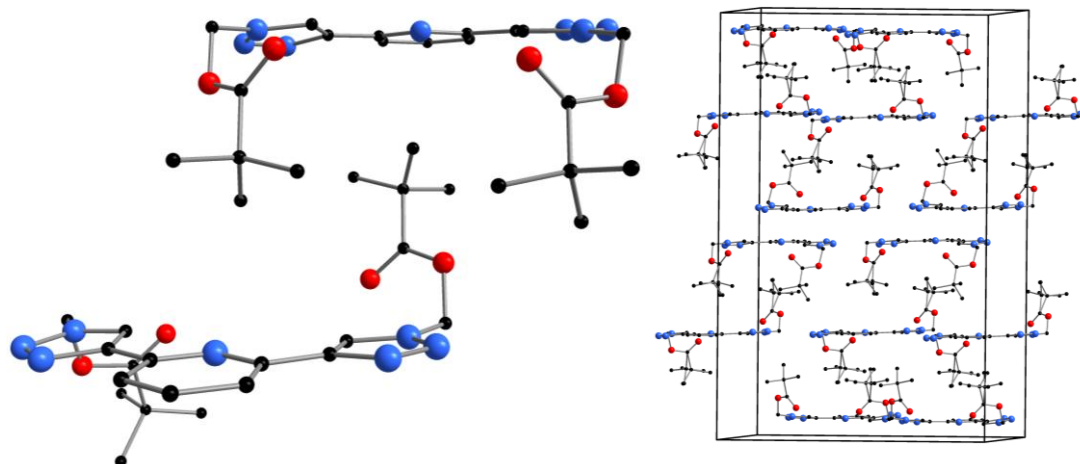


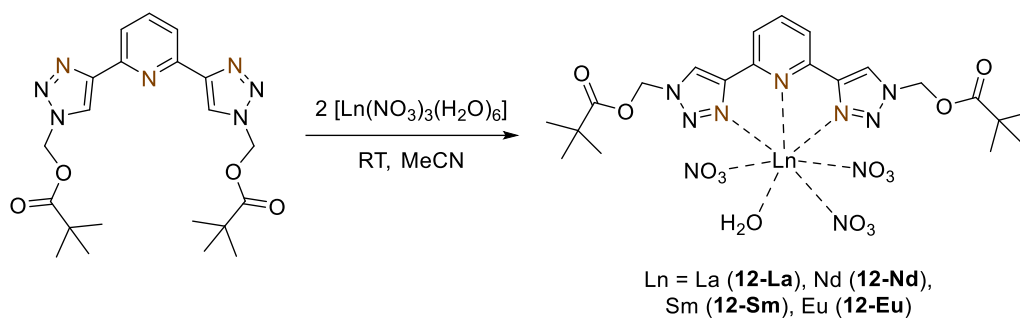
Abbildung 3.33: Darstellung des Dimers des BMP-btp Liganden und der Schichtstruktur im Festkörper.

In der Zelle befinden sich alle Liganden in der *anti-anti*-Konformation. Innerhalb der Schichtstruktur zeigt sich eine regelmäßige Anordnung, bei der sich ein *tert*-Butylrest eines Moleküls zwischen die beiden *tert*-Butylgruppen eines benachbarten Moleküls einfügt. Die H-H-Abstände zwischen den *tert*-Butylgruppen liegen zwischen 2.4063 und 2.8733 Å. Dieses Muster wiederholt sich mit einer ...ABCABC...-Schichtenfolge in der Kristallstruktur. In der oberen Schicht zeigen die Moleküle eine hufeisenförmige Ausrichtung, wobei die Triazol-Substituenten in die gleiche Richtung zeigen. Die unterste Schicht stellt ein leicht versetztes Spiegelbild der oberen dar. Die Verbindung beider Schichten wird durch die mittlere Schicht gewährleistet. In dieser ist jeweils einer der Triazol-Substituenten um 180° um die N-C-Bindung zur Triazolyleinheit (N1/N7) verdreht. Diese regelmäßige Anordnung lässt vermuten, dass es zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem freien Elektronenpaar der Pyridin-Stickstoffatome benachbarter Moleküle zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen kommt. Die Analyse der Kristallstruktur ergab H-N-Bindungslängen von 2.5228 bis 2.6233 Å. Die vorliegenden Untersuchungen lassen vermuten, dass die beobachteten Wechselwirkungen dazu beitragen, die Packungsform zu stabilisieren. Die C-C-Bindungslängen des btp-Gerüsts von **12** im Festkörper liegen zwischen 1.307(2) Å bis 1.450(2) Å. Diese sind vergleichbar mit (BTTP¹⁸⁹ und Dimethyl-4,4'-[(Pyridin-2,6-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)]-dibenzoat (BMDB-btp).¹²² Des Weiteren weisen die Bindungswinkel eine hohe Ähnlichkeit zu denen von BTTP und BMDB-btp auf. Infolgedessen liegen die Bindungswinkel im typischen Bereich symmetrisch substituierter btp-Liganden. Zusätzlich weist BMDB-btp ebenso eine hufeisenförmige *anti-anti*-Konformation auf.

Trotz Anwendung verschiedenster Kristallisationsmethoden wie z. B. lagern bei niedrigen Temperaturen, Überschichten und langsames verdampfen des Lösungsmittels in diversen Lösungsmitteln konnten von Verbindung **13** bislang keine Einkristalle zur Strukturaufklärung erhalten werden.

3.3.3 Komplexierung von BMP-btp mit Lanthanoidverbindungen

Nachdem der Ligand **12** synthetisiert wurde, sollte auch dessen Komplexierungsverhalten mit Lanthanoiden untersucht werden. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 und 3.2.3, erfolgte die Umsetzung des Liganden mit $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ und LnCl_3 . Zunächst wurde **12**, in Analogie zu den zuvor synthetisierten dreizähligen Liganden MTB und *t*Bu-MTB (Kapitel 3.2.3) mit $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ umgesetzt. Hierfür wurde **12** mit $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in Acetonitril für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung von farblos zu gelb färbte. Durch das langsame Abdampfen des Lösungsmittels und die anschließende Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ konnten farblose Kristalle gewonnen werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstrukturanalyse ergab den Komplex $[\text{Sm}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$. Allerdings konnte mit diesen Kristallen kein guter Datensatz gewonnen werden, unter anderem, weil sich nur wenige, verwachsene Kristalle gebildet hatten. Daraufhin wurde die die Synthese mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen durchgeführt. Bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ bei Raumtemperatur, konnte über Nacht das Ausfällen eines gelblichen Niederschlags beobachtet werden. Durch Umkristallisieren, heißes Filtrieren und langsames Abdampfen des Acetonitrils bei Raumtemperatur konnten farblose Kristalle der Verbindung $[\text{Sm}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**12-Sm**) erhalten werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Über diese Syntheseroute konnten anschließend auch durch Reaktion von **12** mit Lanthan-, Neodym- und Europiumnitrat-Hexahydrat die Verbindungen $[\text{Ln}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**12-La**), Nd (**12-Nd**), Eu (**12-Eu**)) erhalten werden (Schema 3.9).



Schema 3.9: Synthese der Komplexe **12-Ln**.

Die Verbindungen kristallisieren hierbei alle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit jeweils zwei Molekülen in der Elementarzelle. Aus der Koordination des dreizähligen Liganden **12** und der bidentaten Koordination der drei Nitrat-Anionen und eines Wassermoleküls, ergibt sich eine Gesamtkoordinationszahl von zehn, identisch zu den MTB-Komplexen **9-Nd – Gd**. Allerdings koordiniert bei **12-La** lediglich ein BMP-btp Ligand (Abbildung 3.34) an das Metallzentrum, während im Falle von **9-La** zwei MTB-Liganden koordinieren.

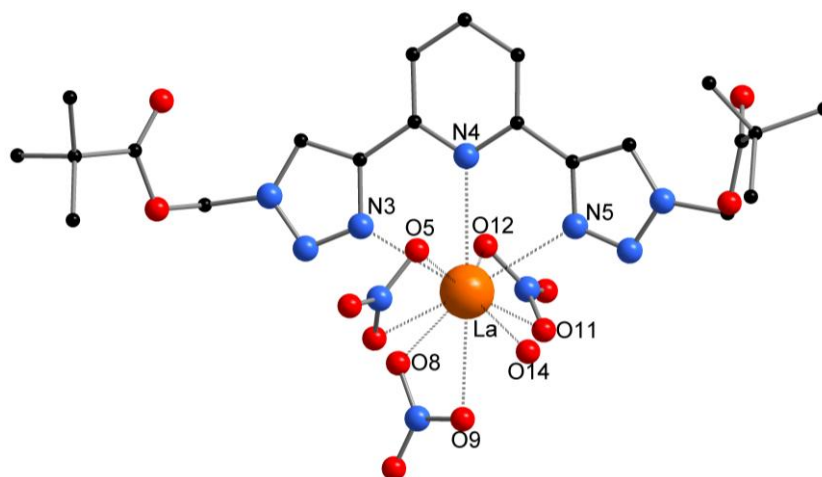


Abbildung 3.34: Molekülstruktur von **12-La** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: La-N3 2.708(6), La-N4 2.803(3), La-N5 2.723(6), La-O5 2.58(6), La-O6 2.577(5), La-O8 2.566(6), La-O9 2.644(5), La-O11 2.587(6), La-O12 2.573(6), La-O14 2.509(6), N3-La-N5 120.21(2), O5-La-O6 49.61(2), O8-La-O9 49.83(2), O11-La-O12 49.73(2).

Zudem befindet sich bei allen Verbindungen ein unkoordiniertes Acetonitril-Molekül in der Elementarzelle. In **12-La** und **12-Nd** (Abbildung 3.35) interagiert dabei das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms des Acetonitrils mit einem Wasserstoff des koordinierten Wassermoleküls mit einer N-H-Bindungslänge von 2.3307 bzw. 2.3460 Å. Bei den Verbindungen **12-Sm** (Abbildung 3.36) und **12-Eu** (Abbildung 3.37) wurde eine kürzere N-H-Bindungslänge von 1.9219 Å bzw. 1.9227 Å beobachtet.

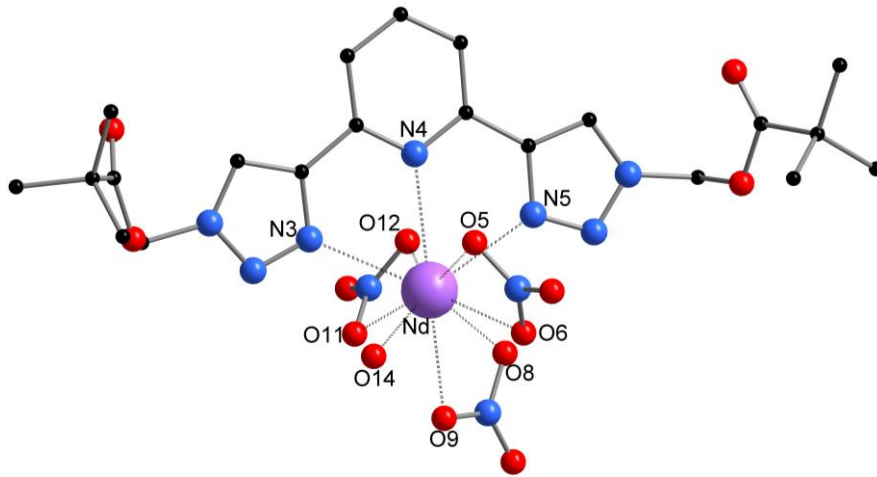


Abbildung 3.35: Molekülstruktur von **12-Nd** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Nd-N3 2.657(2), Nd-N4 2.728(2), Nd-N5 2.631(2), Nd-O5 2.520(2), Nd-O6 2.501(2), Nd-O8 2.493(2), Nd-O9 2.5810(19), Nd-O11 2.533(2), Nd-O12 2.518(2), Nd-O14 2.427(2), N3-Nd-N5 122.56(7), O5-Nd-O6 51.16(7), O8-Nd-O9 50.23(6), O11-Nd-O12 50.56(6).

Es wurde festgestellt, dass alle Komplexe in der *syn-syn*-Konformation vorliegen. Dies resultiert aus der Wechselwirkung mit dem Metallzentrum und ermöglicht die Koordination der Kationen über die Stickstoffatome der Triazolringe. Dabei spielen die CH-Wasserstoffatome der Triazolringe eine zentrale Rolle, da sie aufgrund ihrer leichten Polarisierung schwache Wasserstoffbrücken ausbilden können, sowohl intramolekular mit den Stickstoffatomen desselben Liganden als auch extramolekular mit Anionen im System. Die intramolekularen H-Brücken stabilisieren die *syn-syn*-Konformation und führen gleichzeitig zu einer günstigeren Anordnung der Donoratome, wodurch die Koordination an Kationen verstärkt wird. Ein weiterer Unterschied der Komplexe ist, dass **12-La**, **12-Sm** und **12-Eu** gespiegelt zu **12-Nd** sind und sich in der räumlichen Positionierung des koordinierten Wassermoleküls unterscheiden.

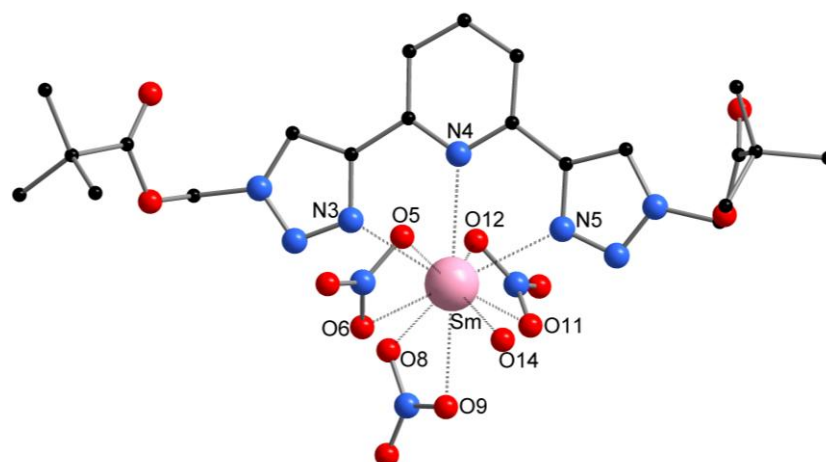


Abbildung 3.36: Molekülstruktur von **12-Sm** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Sm-N3 2.608(3), Sm-N4 2.702(3), Sm-N5 2.637(3), Sm-O5 2.492(3), Sm-O6 2.470(2), Sm-O8 2.475(2), Sm-O9 2.565(2), Sm-O11 2.515(2), Sm-O12 2.483(2), Sm-O14 2.397(2), N3-Sm-N5 123.58(8), O5-Sm-O6 51.76(8), O8-Sm-O9 50.65(7), O11-Sm-O12 51.19(7).

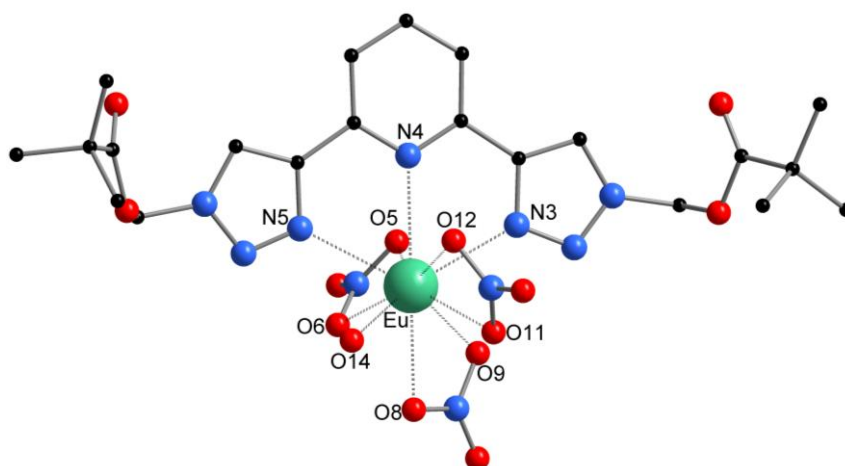


Abbildung 3.37: Molekülstruktur von **12-Eu** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt, ebenso sind die unkoordinierten Lösungsmittelmoleküle nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Eu-N3 2.595(2), Eu-N4 2.696(2), Eu-N5 2.623(2), Eu-O5 2.469(2), Eu-O6 2.50(2), Eu-O8 2.569(2), Eu-O9 2.452(2), Eu-O11 2.455(2), Eu-O12 2.480(2), Eu-O14 2.380(2), N3-Eu-N5 123.93(6), O5-Eu-O6 51.56(6), O8-Eu-O9 50.87(5), O11-Eu-O12 51.92(6).

Der Vergleich der Bindungslängen des freien Liganden mit denen in den entsprechenden Komplexen ergibt, dass sowohl in den Triazol- als auch in den Pyridin-Substrukturen keine signifikanten Abweichungen auftreten. Die Bindungslängen weisen dabei nur eine minimale Veränderung auf. Es konnte festgestellt werden, dass die Bindungswinkel in beiden Fällen weitgehend übereinstimmen. Im Gegensatz dazu wurde bei den unsymmetrischen Ligandensystemen in einigen Fällen noch eine gewisse Torsion beobachtet, während die

Liganden in den hier untersuchten Komplexen planar vorliegen. Bei der Betrachtung der Komplexe untereinander fällt ebenfalls auf, dass die Bindung vom Stickstoffatom der Pyridineinheit (Ln-N4) zum Metallzentrum den größten Abstand aufweist. Diese Beobachtung wurde zuvor bereits im Zusammenhang mit anderen btp-Liganden beschrieben.¹⁸² Die in Tabelle 3.5 dargestellte Übersicht, bietet eine detaillierte Analyse der Bindungslängen zwischen den koordinierenden Stickstoffdonoratomen und dem koordinierten Wassermolekül. Zudem sind die gemessenen Bisswinkel dargestellt. Entsprechend der Erwartungen weist **12-Eu** die kürzesten Ln-N-Abstände auf, wohingegen **12-La** die größten Abstände aufweist. Somit korrelieren auch hier die Ln-N-Bindungsabstände mit der Lanthanoidenkontraktion. Auch die erwartete Zunahme des Bisswinkels N3-Ln-N5 von 49.73° auf 51.92° kann hierbei beobachtet werden. Nur der Bindungsabstand vom Zentralatom zu N5 im Festkörper des Neodymkomplexes weist mit 2.631(2) Å einen kürzeren Abstand auf als der Samariumkomplex mit Sm-N5 2.637(3) Å. Die Ursache könnte die Koordination des Wassermolekül näher bei N3 sein, wodurch es durch die leicht andere räumliche Anordnung der Nitrat-Anionen zu einem kürzeren Bindungsabstand kommt.

Tabelle 3.5: Vergleich ausgewählter Bindungsabstände (in Å) der koordinierten Stickstoffatome und Sauerstoffatome und der Bisswinkel des BMP-btp-Liganden (in Grad) der Verbindungen **12-Ln**.

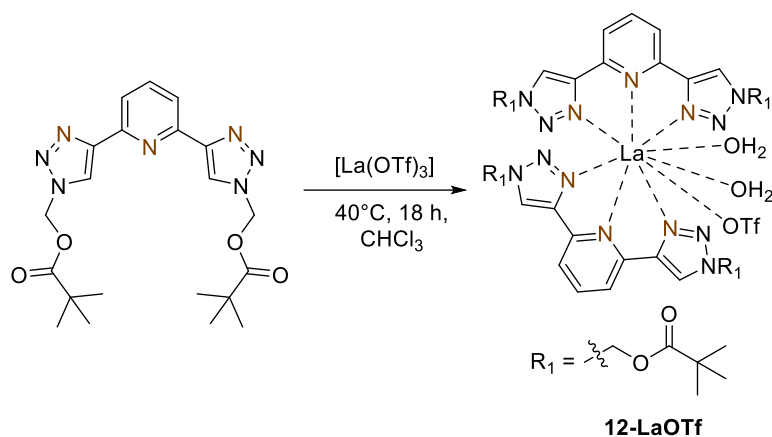
Verbindung	Ionenradius, KZ = 9 ³⁰	Ln-N3	Ln-N4	Ln-N5	Ln-O14	N3-Ln-N5
12-La	La ³⁺ = 1.216	2.708(6)	2.803(3)	2.723(6),	2.509(6)	120.21(2)
12-Nd	Nd ³⁺ = 1.163	2.657(2)	2.728(2)	2.631(2)	2.427(2)	122.56(7)
12-Sm	Sm ³⁺ = 1.132	2.608(3)	2.702(3)	2.637(3)	2.397(2)	123.58(8)
12-Eu	Eu ³⁺ = 1.12	2.595(2)	2.696(2)	2.623(2)	2.380(2)	123.93(6)

Die Analyse der Ln-O-Abstände zwischen den koordinierten Sauerstoffatomen der Nitrat-Anionen und dem Zentralatom lagen in den Verbindungen **12-Ln** alle zwischen 2.469(2) und 2.586(6) Å und zeigen somit keine Veränderung der Bindungsabstände untereinander. Auch liegen sie damit in einem ähnlichen Bereich wie in den MTB-Komplexen **9-Ln**. Eine Zunahme mit sinkendem Ionenradius ist lediglich bei den O–Ln–O-Winkeln der Nitrate festzustellen, die vom kleinsten beobachteten Wert von 49.61° (**12-La**) auf bis zu 51.91° (**12-Eu**) ansteigen.

Bei Lanthanoidkomplexen bereits bekannter btp-Liganden fällt auf, dass diese ausschließlich mit einem 1:3 Metall-Ligand-Verhältnis in der Kristallstruktur vorliegen.^{183,190-191} Dies gilt auch

für den bereits erwähnten Liganden BTTP (**XXI**), der den Komplex $[\text{Eu}(\text{BTTP})_3][\text{OTf}]_3$ bildet.¹⁸³ Aufgrund der dreifachen Koordination von dreizähligen Liganden ergibt sich eine Koordinationszahl von neun. Der Vergleich der Eu-N-Abstände mit denen von **12-Eu** zeigt, dass diese kürzer ausfallen und im Bereich von 2.505(7) bis 2.597(7) Å liegen. Dies lässt sich vermutlich durch die geringere Koordinationszahl und die daraus resultierende unterschiedliche Koordinationsgeometrie erklären. Auch hier ist der längste Ln-N-Abstand der des Zentralatom zum Stickstoff des Pyridins. Eine strukturell vergleichbare Verbindung ist der Komplex $[\text{Sm}(\text{C5-BPP})(\text{NO}_3)_3(\text{DMF})]$.¹⁶⁶ Der Ligand C5-BPP ähnelt btp, trägt jedoch anstelle der Triazolringe jeweils Pyrazole mit Dimethylpropylsubstituenten und stellt somit eine stickstoffärmere Variante von btp dar. Auch in diesem Fall ist das Zentralatom lediglich von einem Liganden koordiniert, zusätzlich jedoch von jeweils zwei Sauerstoffatomen der drei Nitrat-Anionen sowie von einem Sauerstoffatom eines koordinierten DMF-Moleküls. Dies resultiert in einer Koordinationszahl von zehn. Die Sm-O-Bindungslängen zu den Nitrat-Anionen (2.497(3) bis 2.604(4) Å) weisen eine hohe Ähnlichkeit zu denen von Komplex **12-Sm** auf. Der Abstand zum koordinierten DMF-Molekül beträgt 2.348(3) Å und ist damit mit dem des Wassermoleküls in **12-Sm** (2.397(2) Å) vergleichbar, wobei es sich jeweils um die kürzeste Sm-O-Bindung im Komplex handelt.

Bei der Umsetzung mit Lanthanoidchloriden konnte keine Reaktion beobachtet werden und auch bei der Untersuchung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie konnte keine Verschiebung der Protonenresonanzen festgestellt werden. Demgegenüber konnte mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ in CDCl_3 die Bildung eines sehr feinen farblosen Niederschlags beobachtet werden, sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten $\text{La}(\text{OTf})_3$ und Ligand. Dieser erwies sich als kristallin, allerdings konnten diese Kristalle aufgrund ihrer geringen Größe und schlechte Streuung nicht für eine Röntgenstrukturanalyse genutzt werden. Daraufhin wurde **12** zusammen mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ in Chloroform über Nacht bei 40 °C gerührt und anschließend heiß filtriert (Schema 3.10). Zur Kristallisation wurde die Lösung bei Raumtemperatur stehen gelassen. Es bildeten sich farblose Kristalle der Verbindung $[\text{La}(\text{BMP-btp})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (**12-LaOTf**). Mittels einer Röntgenstrukturanalyse konnte die Molekülstruktur im Festkörper dieser Kristalle bestimmt werden. Allerdings war die Qualität des erhaltenen Datensatzes aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse **12-LaOTf** unzureichend, sodass nur die bei der Messung ermittelten Zellkonstanten angegeben werden (Abschnitt 4.3.21). Des Weiteren war eine vollständige Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie nicht möglich, da der Komplex in Lösung wieder dissoziiert.



Schema 3.10: Synthese des Komplexes **12-LaOTf**.

Die Röntgenstrukturanalyse des vorliegenden Komplexes offenbart eine zweifache Koordination des Liganden an das Zentralatom, was eine Abweichung von den übrigen **12-Ln**-Komplexen darstellt. Zusätzlich koordinieren ein Triflat-Anion und zwei Wassermoleküle an das Zentralatom, das somit eine Koordinationszahl von 9 aufweist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit anderen bekannten Lanthanoid-btp-Komplexen, bei denen eine dreifache Koordination des jeweiligen Liganden nachweisbar ist.^{183,190-191} Aus zeitlichen Gründen konnten bislang keine weiteren Kristallisationsversuche durchgeführt werden, auch nicht mit anderen Lanthanoiden, um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Nach Abschluss der Ligandensynthese und der Untersuchung des Koordinationsverhaltens soll zudem die Selektivität der Extraktion mit diesem Liganden getestet werden.

3.3.4 Komplexierung von TEG-btp mit Lanthanoidverbindungen

Nach der Synthese der Lanthanoidkomplexe mit dem Liganden **12**, wurden analoge Versuche mit dem Liganden TEG-btp (**13**) unternommen. Die Umsetzung erfolgte mit Lanthanoid-Vorstufen und **13** in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Darüber hinaus wurden Kristallisationsansätze vergleichbarer Liganden mit Polyglycolresten durchgeführt.^{188,191} Allerdings konnten keine Kristalle erhalten werden, es wurden lediglich ölige Produkte erhalten, deren Zusammensetzung bislang nicht aufgeklärt werden konnte. In der Folge wurden in diversen deuterierten Lösungsmitteln NMR-Reaktionen angesetzt, um eine potenzielle Komplexierungsreaktion zu untersuchen.

So konnte im ¹H-NMR-Spektrum von **13** in deuteriertem Acetonitril in Anwesenheit von La(OTf)₃ eine signifikante Verschiebung sowohl der aromatischen Protonensignale als auch der CH₂-Gruppen im Vergleich zum freien Liganden festgestellt werden (Abbildung 3.38). Die Verschiebung der Signale im aromatischen Bereich, deutet auf eine Komplexierung hin.

Zudem ist anzunehmen, dass das Zentralatom von den Polyglycolresten koordiniert wird, da auch hier eine deutliche Verschiebung und Änderung der Aufspaltung der assoziierten Resonanzen beobachtet werden kann.

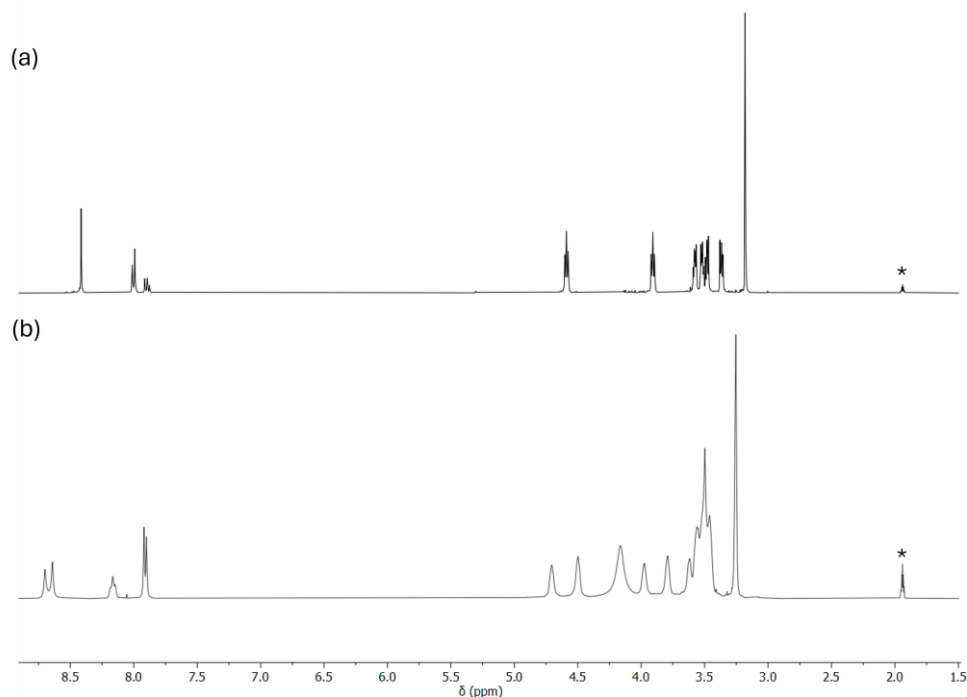


Abbildung 3.38: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CD_3CN , 298 K), (a) der Verbindung **13**. (b) **13** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ in einem Verhältnis von 1:1. *: Unvollständiges CD_3CN .

Somit scheint **13** mit Lanthanoidtriflaten Komplexe zu bilden, allerdings konnten bislang keine Kristallstrukturen erhalten werden.

3.3.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnten zu Beginn die Liganden (Pyridin-2,6-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)bis(2,2-dimethylpropanoat) (BMP-btp, **12**) und 2,6-Bis(1-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (TEG-btp, **13**) synthetisiert und charakterisiert werden. Des Weiteren konnte die Komplexierung von $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ mit BMP-btp realisiert werden und eine Aufklärung der Molekülstrukturen im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Die Analyse zeigte, dass in den Komplexe **12-Ln** ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) ein 1:1 Metall-BMT-btp-Verhältnis vorliegt. Zusätzlich tragen drei Nitrat-Anionen und ein Wassermolekül zur Gesamtkoordinationsphäre bei. Die Bindungslängen und -winkel zeigen dabei die erwarteten Eigenschaften und spiegeln die Lanthanoidenkontraktion wider. Für TEG-btp konnte eine Komplexierung in Lösung durch NMR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden.

3.4 Makrocyclische Liganden

3.4.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden makrocyclischen Liganden behandelt, die seit Jahrzehnten eine zentrale Rolle in der Koordinationschemie spielen. Makrozyklen wie Kronenether (**XXIII**, Abbildung 3.39) und Kryptanden (**XXIV**, Abbildung 3.39) zeichnen sich durch ihre ringförmige Struktur und eine Vielzahl an Donoratomen aus. Diese vororganisierten Hohlräume ermöglichen eine besonders stabile und selektive Koordination, ein Effekt, der als makrozyklischer Effekt bezeichnet wird.^{18,192} Die Selektivität gegenüber Lanthanoid^{III}-Ionen ergibt sich dabei aus zwei Faktoren, zum einen passen die Sauerstoff- und Stickstoff-Donoratome der Makrozyklen ideal zu den Ln^{III}-Kationen. Zum anderen erlaubt die definierte Größe des Hohlraums eine Anpassung an den Ionenradius der Lanthanoide, sodass bestimmte Radien besonders effektiv gebunden werden können (Ionengrößenselektivität). Auf diese Weise lässt sich die Koordination gezielt steuern und die Stabilität der entstehenden Komplexe erheblich steigern. Dies wird in vielfältigen Anwendungen genutzt, beispielsweise kontrastmittelaktive Gd-Komplexe in der Medizin sowie Systeme für Sensorik, Katalyse und Trennverfahren.^{18,192}

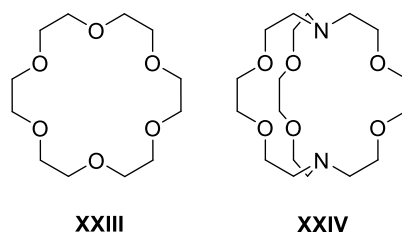


Abbildung 3.39: Strukturformel der Liganden 18-Krone-6 (**XXIII**) und 2.2.2.-Kryptand (**XXIV**).

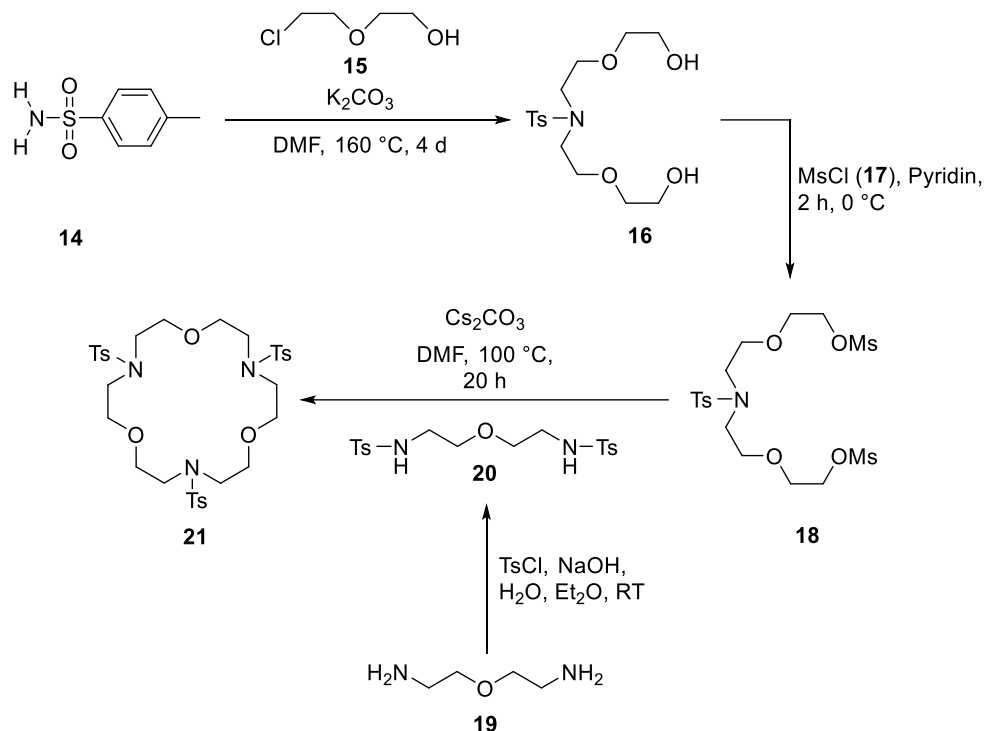
Ein zentrales Ziel des Ligandendesigns besteht neben der Entwicklung innovativer Selektivitätsmechanismen in der Optimierung der thermodynamischen Stabilität und der kinetischen Inertheit der gebildeten Komplexe. Für makrocyclische Lanthanoidliganden sind Faktoren wie Ringgröße, Donoratomspezies, Stereochemie und die Funktionalisierung durch Seitenarme von entscheidender Bedeutung. Mittels gezielter Substitutionen durch Heteroatome sowie Variation der Ringgröße lassen sich die Koordinationseigenschaften feinjustieren, was eine Anpassung an spezifische Metallionen ermöglicht und Anwendungen in der selektiven Extraktion oder Sensorik eröffnet.¹⁹²⁻¹⁹³ Aktuelle Übersichtsarbeiten zur lanthanoidbasierten Makrozyklus-Chemie heben zudem die Relevanz stabiler Chelatkomplexe für Diagnostik und Separation hervor. Neuere Studien zeigen, dass insbesondere die

strukturelle Rigidität des Liganden und die elektronische Feinabstimmung der Donoratome für die Stabilität und Selektivität der Komplexe von entscheidender Bedeutung sind.¹⁹⁴⁻¹⁹⁵ In diesem Kapitel werden daher die Synthese und die Eigenschaften von Liganden, die auf 4,10,16-Triaza-18-kronen basieren, dargestellt und deren Komplexierungsverhalten mit Lanthanoidverbindungen systematisch untersucht, um eine mögliche Eignung als Chelatligand für die Diagnostik zu testen.

3.4.2 Synthese eines 4,10,16-Triaza-18-krone-basierten Ligandes

Die Synthese des 4,10,16-Triaza-18-krone-basierten Liganden erfolgt in dieser Arbeit in einer dreistufigen Synthese, analog zu einem bereits in der Literatur beschriebenen Verfahren.¹⁹⁶⁻¹⁹⁷ Als Ausgangsbasis für die Synthese dienen *p*-Toloulsulfonamid (**14**) und 2-Chlorethoxyethanol (**15**). Zusammen mit Kaliumcarbonat wurden **14** und **15** für vier Tage bei 160 °C in DMF umgesetzt, wobei sich eine Suspension mit dem nicht gelösten Carbonat bildete. Nach entsprechender Reaktionszeit und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt über eine Glasfritte mit Kieselgel filtriert und so das Kaliumcarbonat abgetrennt. Zusätzlich wurde der Filterkuchen mit DCM gewaschen, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt *N,N*-Bis(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-4-methylbenzolsulfonamid (**16**, Schema 3.11) als trübes Öl erhalten. Entgegen den bekannten Verfahren wurde **16** nicht säulenchromatographisch aufgereinigt, sondern in Anwesenheit des Nebenprodukts *N*-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-4-methylbenzolsulfonamid weiter umgesetzt.

Im darauffolgenden Schritt erfolgte die weitere Umsetzung zu (((Tosylazandiyl)bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl)dimethansulfonat (**18**, Schema 3.11). Hierfür wurde **16** in Pyridin gelöst und auf 0 °C mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurde das Methansulfonylchlorid (**17**) langsam zur Reaktionslösung gegeben und das Gemisch zunächst bei niedriger Temperatur gerührt, bevor es über Nacht im Kühlschrank weiterreagierte. Dabei nahm die Lösung eine gelbliche Färbung. Nach der Aufarbeitung mit Salzsäure und Extraktion in DCM konnte das Produkt **18** als trübes Öl erhalten werden. Auch in diesem Schritt erfolgte keine säulenchromatographische Aufreinigung, stattdessen sollten die entstanden Nebenprodukte im letzten Schritt entfernt werden.

Schema 3.11: Synthese von **21**.

Für die Synthese von 4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**21**) wurde zunächst das *N,N'*-(Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(4-methylbenzolsulfonamid) (**20**) nach einer bekannten Vorschrift synthetisiert.¹⁹⁸ Dies geschah durch Umsetzung von Bis-(2-aminoethyl)-ether (**19**) und Natriumhydroxid in Wasser, wobei 4-Tosylchlorid als Lösung in Diethylether tropfenweise dazugegeben wurde. Mit dem Verdampfen des Ethers bildete sich das gewünschte Produkt **20** in Form eines farblosen Niederschlags. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden und dem Filtrieren und Waschen mit Wasser wurde dieser im Vakuum getrocknet und mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert. Für die Synthese des makrocyclischen Liganden **21** wurde das entsprechende Dimesylat **18** mit **20** und Cäsiumcarbonat in DMF für mindestens 20 Stunden bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde mit DCM extrahiert. Die resultierende milchige Suspension wurde über eine Glasfritte mit Kieselgel filtriert, um das Cäsiumcarbonat zu entfernen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das erhaltene Rohprodukt in Form eines beigen Öls in Methanol unter Rückfluss gerührt, bis eine vollständige Lösung des Öls erreicht wurde. Im Anschluss wurde das Rohprodukt für 24 Stunden bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Gefrierschrank gelagert. Durch diesen Schritt fällt das Produkt **21** als weißes Öl in Methanol aus und die Nebenprodukte 4,10-Ditosyl-1,7-dioxa-4,10-diazacyclododecan und 4-

Tosylmerpholin bleiben in Lösung. Nach dem Abdekantieren der kalten Lösung und dem anschließenden Trocknen unter vermindertem Druck konnte der Ligand **21** als beiger Feststoff erhalten werden (Schema 3.11). Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H - sowie die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie. Die aufgenommenen Spektren wurden mit der Literatur verglichen und bestätigten die erfolgreiche Synthese von **21**.¹⁹⁶⁻¹⁹⁷ Durch Lösen in Aceton und anschließendes langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnte die Verbindung in Form farbloser Kristalle erhalten werden und mithilfe von Röntgenstrukturanalyse die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden. **21** kristallisiert hierbei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.40). Die Nebenprodukte konnten ebenfalls aus der Methanollösung als farblose Kristalle erhalten werden.

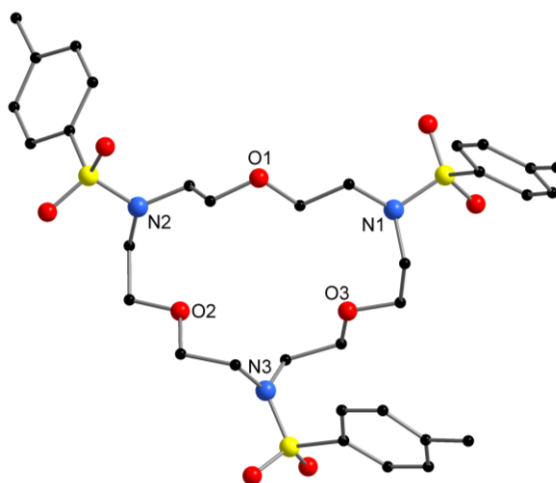
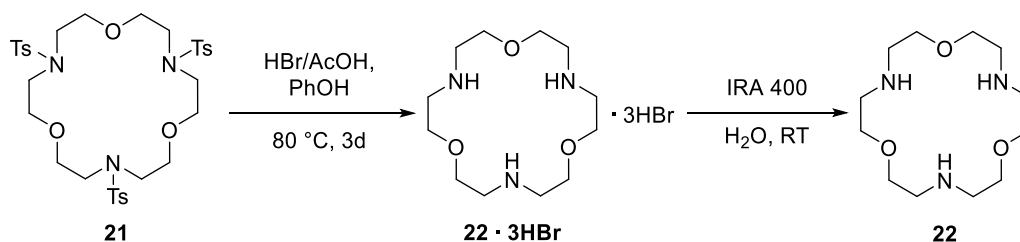


Abbildung 3.40: Molekülstruktur von **21** im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind keine Wasserstoffatome dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: N1-C1 1.474(2), N1-C12 1.486(2), N2-C4 1.469(2), N2-C5 1.479(2), N3-C8 1.476(2), N3-C9 1.478(2), O1-C2 1.419(2), O1-C3 1.422(2), O2-C6 1.428(2), O2-C7 1.419(2), O3-C10 1.419(2), O3-O11 1.419(2), C1-C2 1.518(2), C3-C4 1.533(2), C5-C6 1.501(2), C7-C8 1.511(2), C9-C10 1.509(2), C11-C12 1.508(2), C12-N1-C1 117.03(13), C4-N2-C5 120.58(13), C8-N3-C9 119.32(13), C2-O1-C3 112.85(13), C6-O2-C7 111.76(12), C10-O3-C11 111.53(12).

Die Kristallstruktur zeigt den achtzehngliedrigen Makrozyklus, in dem je drei Stickstoff- und Sauerstoffatome durch zwei Kohlenstoffatome verbrückt werden. Die Stickstoffatome sind hierbei jeweils mit einer Tosylgruppe funktionalisiert. Der Ring weist eine deutliche Faltung auf und weicht somit von einer planaren Geometrie ab. Die N-C-Bindungslängen liegen mit 1.469(2) bis 1.486(2) Å im Bereich normaler sp^3 -C-N-Einfachbindungen, während die C-O-Bindungen mit 1.419(2) bis 1.428(2) Å leicht kürzer sind, als für Ether zu erwarten.¹⁹⁹ Die C-C-Abstände innerhalb des Rings bewegen sich zwischen 1.501(2) und 1.533(2) Å. Die Bindungswinkel an den Stickstoffatomen betragen 117.03(13) bis 120.58(13)° und liegen

damit im trigonal-planaren Bereich. dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nicht lokalisiert vorliegt, sondern in das π -System der benachbarten S=O-Gruppen delokalisiert ist. Dadurch entsteht partieller Doppelbindungscharakter zwischen Stickstoff und Schwefel, was die beobachtete Planarisierung der Sulfonamideinheiten erklärt. Die Sauerstoffatome zeigen mit $111.53(12)^\circ$ bis $112.85(13)^\circ$ etwas kleinere Bindungswinkel, als sie für sp^3 -hybridisierte O-Zentren typisch sind. Die vorliegenden Unterschiede in den Bindungswinkeln zwischen Stickstoff und Sauerstoff resultieren in lokalen Krümmungen im Makrozyklus, die sich in einer nicht-planaren Geometrie manifestieren.

Zudem wurde **21** nach einer Vorschrift von Griffin *et al.*¹⁹⁷ weiter zu 1,7,13-Trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**22**) umgesetzt (Schema 3.12). Zu diesem Zweck wurde **21** zusammen mit Phenol in 33 %iger HBr in Eisessig gelöst und für 60 Stunden bei einer Temperatur von 80°C gerührt. Hierbei färbte sich die Lösung dunkelbraun. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und das Lösungsmittel auf ein zwanzigstel seines Volumens reduziert. Die Zugabe von Aceton führte zur Ausfällung des HBr-Salzes von **22** in Form eines feinen braunen Niederschlags. Zunächst wurde die Suspension zentrifugiert, anschließend wurde die überschüssige Lösung abgetrennt und der Niederschlag wiederholt mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum konnte das HBr-Salz von **22** als brauner Feststoff erhalten werden. Durch das Lösen in Wasser und die Zugabe des Anionenaustauscharz IRA 400 wurde **22** zu seiner basischen Form neutralisiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, konnte das Produkt **22** in Form eines farblosen Feststoffs erhalten werden. Dieser wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie charakterisiert und mit der Literatur verglichen, was die erfolgreiche Synthese bestätigte.¹⁹⁷

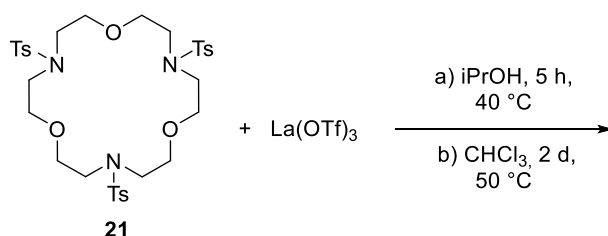


Schema 3.12: Synthese von **22**.

3.4.3 Untersuchung der Reaktivität mit Lanthanoidverbindungen

Nach der Synthese der makrocyclischen Liganden **21** und **22** erfolgte deren Umsetzung mit verschiedenen Lanthanoidverbindungen. Für die Komplexbildung wurden, analog zu den vorherigen Kapiteln, $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$, $\text{La}(\text{OTf})_3$ und LaCl_3 verwendet. Die Umsetzung von

Ligand **21** erfolgte unter variierenden Bedingungen in diversen Lösungsmitteln. Des Weiteren wurden Vergleichsreaktionen mit strukturell ähnlichen makrocyclischen Liganden durchgeführt. In einer Reihe von Fällen kristallisierte jedoch lediglich der freie Ligand. Bemerkenswert war hingegen die Beobachtung, dass sich bei der Reaktion von $\text{La}(\text{OTf})_3$ in $i\text{PrOH}$ bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von fünf Tagen ein farbloser voluminöser Niederschlag bildete. Ein vergleichbares Verhalten konnte auch in Chloroform bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ bereits nach zwei Tagen festgestellt werden (Schema 3.13). Der resultierende Niederschlag wurde jeweils abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden Versuche zur Umkristallisation in verschiedenen organischen Lösungsmitteln unternommen, jedoch konnten keine Kristalle von ausreichender Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.



Schema 3.13: Komplexierungsreaktionen von **21** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$.

Der erhaltene Niederschlag wurde zunächst mittels ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Es konnten jedoch keine signifikanten Verschiebungen der Protonensignale relativ zum freien Liganden festgestellt werden. Da der untersuchte Feststoff mikrokristallin war, wurde anschließend ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Unter beiden Reaktionsbedingungen resultierten die Messungen in identischen Spektren (Abbildung 3.41, a). Der Vergleich mit dem aus der Kristallstruktur generierten Referenzspektrum (Abbildung 3.41, b) zeigt deutliche Abweichungen sowohl in Peakpositionen als auch Intensitäten zum gemessenen Feststoff. Dies belegt, dass das nach Umsetzung mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ erhaltene Material nicht mehr der Kristallphase des freien Liganden entspricht, was die Vermutung einer Komplexierung des Lanthanoids durch den makrocyclischen Liganden unterstützt. Des Weiteren wurde die Reaktion auch mit $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ und LaCl_3 durchgeführt. Allerdings konnte weder durch NMR-Spektroskopie durch Pulverdiffraktometrie eine Veränderung der Signale beobachtet werden. Die Pulverdiffraktogramme stimmten stattdessen mit **21** überein, was darauf hinweist, dass keine Reaktion stattgefunden hat. Damit unterstützen sie ebenfalls die Vermutung, dass bei der Umsetzung mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ es zu einer Reaktion kommt und nicht nur zu einer Co-Kristallisation.

Aufgrund der geringen Ausbeute wurden für Ligand **22** ausschließlich NMR-Reaktionen durchgeführt. Infolge der stark eingeschränkten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln konnte keine eindeutige Komplexbildung beobachtet werden. Ein entsprechendes Verhalten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden und sollte in weiterführenden Untersuchungen untersucht werden.

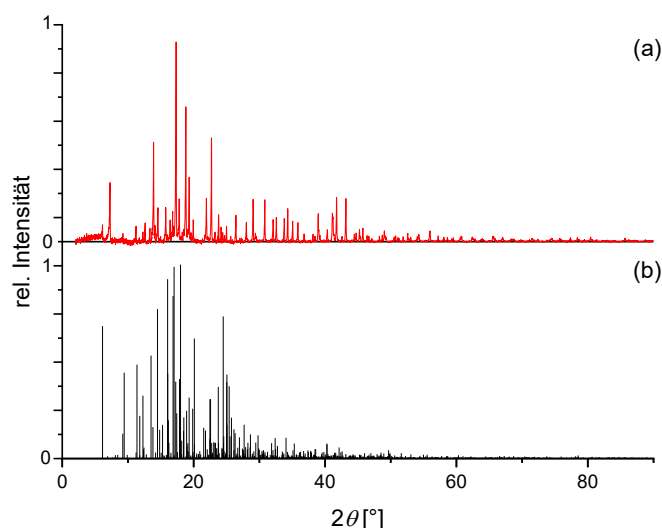


Abbildung 3.41: Pulverdiffraktogramme. (a) gemessenes Spektrum der Komplexbildungsreaktion von **21** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ im Verhältnis von 1:1. (b) generiertes Referenzspektrum basierend auf der Kristallstruktur von **21**.

3.4.4 Zusammenfassung

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurden die makrocyclischen Liganden 4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**21**) und 1,7,13-Trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**22**) synthetisiert. Die Darstellung der beiden Makrozyklen erfolgte über mehrstufige Reaktionen, wobei die Produkte durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden konnten. Insbesondere der Vergleich zwischen dem tosylgeschützten Derivat (**21**) und dem ungeschützten Liganden (**22**) erlaubte Rückschlüsse auf den Einfluss der Substituenten auf die Löslichkeit und Reaktivität der Makrozyklen. Im Anschluss wurden Komplexbildungsversuche mit verschiedenen Lanthanoidverbindungen durchgeführt. Während sich bei **21** keine eindeutige Komplexbildung nachweisen ließ, konnte für **22** eine Reaktion mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ beobachtet werden. Mittels Pulverdiffraktometrie ergaben sich hierbei Hinweise auf die Bildung eines Komplexes, der sich in seinen diffraktometrischen Mustern klar von den Edukten unterscheidet, was auf eine erfolgreiche Koordination des makrocyclischen Liganden hindeutet.

4 Experimentaltteil

4.1 Allgemeine Bemerkungen

Neben den im Folgenden beschriebenen Arbeitstechniken und Messmethoden wurden weitere Methoden wie Extraktionsstudien, TRIFS-Experimente, magnetische Messungen sowie quantenchemische Berechnungen angewendet. Methodische Details finden sich in den entsprechenden Publikationen.

4.1.1 Arbeitstechnik

Alle Manipulationen an luftempfindlichen Materialien wurden unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in Schlenkgefäßen oder in Gloveboxen der Firma *MBraun* unter Schutzgasatmosphäre (Argon bzw. Stickstoff) durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden vor der Nutzung mindestens zwölf Stunden bei 120 °C in Trockenöfen getrocknet, anschließend an Hochvakuumapparaturen mit Drehschieberpumpen und vorgeschalteten Kühlfallen mehrfach evakuiert und mit trockenem Stickstoff geflutet. Hierbei wurde ein Enddruck von mindestens 10^{-3} mbar erreicht. Die stöchiometrische Einwaage sowie Lagerung luftempfindlicher Verbindungen erfolgte in oben erwähnten Gloveboxen. PTFE-Kanülen wurden mehrere Tage bei 100 °C in Trockenöfen gelagert und vor der Nutzung mehrfach mit Stickstoff gespült.

4.1.2 Trocknung der Lösungsmittel

Etherische Lösungsmittel (THF) wurde durch ein Lösungsmittelaufreinigungssystem (*solvent purification system*) der Firma *MBraun* vorgetrocknet, anschließend über Kalium/Benzophenon getrocknet und destilliert. DCM wurde über Phosphorpentoxid (P_2O_5) getrocknet und destilliert. Die Lagerung der Lösungsmittel erfolgte über aktiviertem Molsieb (3 Å) in verschlossenen Schlenkgefäßen unter Stickstoffatmosphäre.

4.1.3 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mittels *Bruker* FT-NMR-Spektrometern (*Avance* 400 MHz oder *Avance Neo* 400 MHz) gemessen. Die chemische Verschiebung δ wird in *parts per million* [ppm] angegeben und extern auf Tetramethylsilan (1H , ^{13}C) referenziert. Hierbei werden die Signale des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels in 1H - und ^{13}C -Experimenten als interne Referenz genutzt. Die Kopplungskonstante J wird in Hertz [Hz] angegeben. Alle Spektren wurden, falls nicht anderweitig angegeben, bei 298 K aufgenommen. Zur Charakterisierung der Signalaufspaltung wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), bs (breites

Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplet), dd (Dublett vom Dublett), td (Triplet vom Dublett) usw.

4.1.4 IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektren (IR) wurden im Bereich von 3600 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} auf einem *Bruker Tensor FTIR-Spektrometer* bzw. *Alpha II-Spektrometer* mit einem *DLaTGS-Detektor* und einer *Diamant-ATR-Einheit (ATR: attenuated total reflection)* aufgenommen. Vor der Messung wurde die Messkammer eine Stunde mit Stickstoff gespült. Alle relevanten Banden werden anhand ihrer relativen Transmission eingestuft und mit der jeweiligen Wellenzahl [cm^{-1}] angegeben (vw = 1.0 - 0.9, w = 0.9 - 0.7, m = 0.7 - 0.4, s = 0.4 - 0.1, vs = 0.1 - 0.0). Die Spektren wurden vor der Auswertung mittels Basislinienkorrektur, Absorptions-/Transmissions-Konvertierung und dem Einsatz von Glättungspunkten bearbeitet.

4.1.5 Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden mit einem *Thermo Fisher Scientific DFS-Magnetic Sector GC/MS-Instrument* gemessen. Die gemessenen Signale beziehen sich auf das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z).

4.1.6 Elementaranalyse

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mit einem *Elementar Vario MICRO Cube* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* durchgeführt.

4.1.7 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Ocean Optics USS-ISS-UV/Vis-Spektrophotometer* bei Konzentrationen von ca. 10^{-4} mmol/mL gemessen.

4.1.8 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator der Firma *Merck* (Kieselgel 60, F₂₅₄, Schichtdicke: 0.25 mm) verwendet. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung unter UV-Licht bei $\lambda = 254\text{ nm}$.

4.1.9 Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die präparative Säulenchromatographie in der Variante *Flash-Chromatographie* wurden Kieselgel 60 (0.040–0.063 mm) sowie Seesand (mit Säure gereinigt,

geglüht) verwendet. Die Angabe der Laufmittel für die Chromatographie erfolgte als Volumenverhältnis.

4.1.10 Pulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit gezeigten Pulverdiffraktogramme wurden an einem *STADI-MP* Diffraktometer der Firma *Stoe & Cie* (Darmstadt) in *Deby-Scherrer*-Geometrie aufgenommen. Es wurde monochromatische Cu-K α_1 -Strahlung ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) verwendet, die durch eine *Long FineFocus PW 2783/00* Kupfer-Röntgenröhre bei einer Spannung von 40 kV und einer Stromstärke von 40 mA erzeugt wurde. Als Monochromator diente ein Germanium-Einkristall. Die Proben wurden in Transmission gemessen, indem sie auf ein Natriumacetatplättchen (*Stoe & Cie*, Darmstadt) aufgebracht und mit einem amorphen Klebestreifen fixiert wurden. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm *Win-XPOW* (Version 3.3). Zusätzlich wurde eine Grundlinienkorrektur durchgeführt.

4.2 Synthesevorschriften und analytische Daten

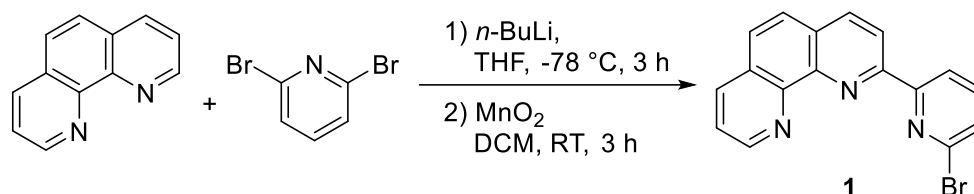
4.2.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen

2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (**2**),^{118,120} 2,2'-Bipyridin-*N*-oxid (**6a**),¹⁶¹ 2,2'-Bipyridyl-6-carbonitril (**7a**),¹⁶¹ Azidomethylpivalat (**3a**),¹²⁰ 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (**6b**)¹⁵⁷ und *N,N'*-(Oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(4-methylbenzenesulfonamid) (**20**)¹⁹⁸ wurden nach modifizierten Literaturvorschriften synthetisiert.

3,6,9-Trioxodecylazid (TEG-N₃, **3b**) wurde von Dr. Perrine Wingerling nach Literaturvorschrift synthetisiert und zur Verfügung gestellt.¹²⁵

Alle weiteren verwendeten Ausgangsverbindungen wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

4.2.2 Synthese von 2-(6-Bromopyridin-2-yl)-1,10-phenanthrolin (**1**)



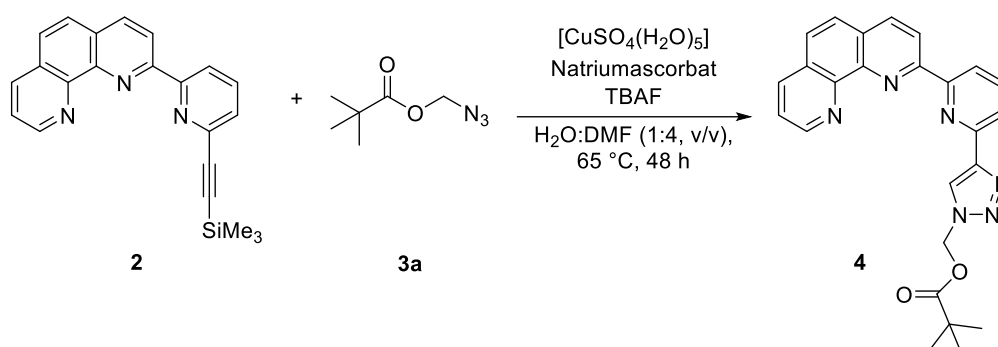
Zu einer Lösung von 2,6-Dibromopyridin (3.15 g, 13.3 mmol, 1.20 Äq.) in 30 mL THF wird bei -78 °C *n*-BuLi (6.21 mL, 15.4 mmol, 2.5 M in Hexan, 1.40 Äq.) zugegeben und 20 min gerührt. Das entstandene grün-braune Reaktionsgemisch wird zu einer Lösung von 1,10-Phenanthrolin (2.00 g, 11.1 mmol, 1.00 Äq.) in 140 mL THF langsam bei -78 °C zugegeben und die resultierende dunkelrote Lösung wird 3 h bei -78 °C gerührt. Überschüssiges Lithiumreagenz wird durch Zugabe von 20 mL Wasser bei -78 °C gequencht. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur hat die Lösung eine klare orange Färbung. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Zu den vereinigten organischen Phasen wird 18 g aktiviertes MnO₂ hinzugefügt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Feststoffs wird die hellgelbe Lösung über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in einem *n*-Hexan/THF-Gemisch umkristallisiert. Das als farbloser Feststoff ausgefallene Produkt wird mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffs unter vermindertem Druck kann das Produkt als weißer kristalliner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 69 % (1.80 g, 5.35 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.34 (dd, ³J_{HH} = 4.6, 1.7 Hz, 1H, CH_{Php}), 9.19 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.86 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.40 (dd, ³J_{HH} = 9.0, 2.0 Hz, 2H, CH_{Php}), 7.93 – 7.84 (m, 2H, CH_{Php}), 7.83 – 7.79 (m, 1H, CH_{Php}), 7.78 – 7.74 (m, 1H, CH_{Php}), 7.57 (dd, ³J_{HH} = 7.8, 0.9 Hz, 1H, CH_{Py}).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹¹⁶

4.2.3 Synthese von (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP, 4)



Zu einer Lösung von 2-(6-((Trimethylsilyl)ethynyl)pyridin-2-yl)-1,10-phenanthroline (899 mg, 2.54 mmol, 1.00 Äq.), Azidomethylpivalat (479 mg, 2.80 mmol, 1.10 Äq.), Natriumascorbat (65.5 mg, 0.331 mmol, 0.13 Äq.) und [CuSO₄(H₂O)₅] (25.4 mg, 0.102 mmol, 0.04 Äq.) in 11 mL DMF:H₂O (4:1, v/v) wird tropfenweise über 5 min Tetra-*n*-butylammoniumflourid (665 mg, 1 M in THF, 2.54 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 18 h bei 65 °C gerührt. Danach wird es mit 150 mL NaCl-Lösung verdünnt und mit Ethylacetat (2 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit wässrigen NaCl-Lösung (2 x 150 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt (Hexan:Ethylacetat 1:3 zu 1:4). Das Produkt wird als brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 65 % (718 mg, 1.64 mmol).

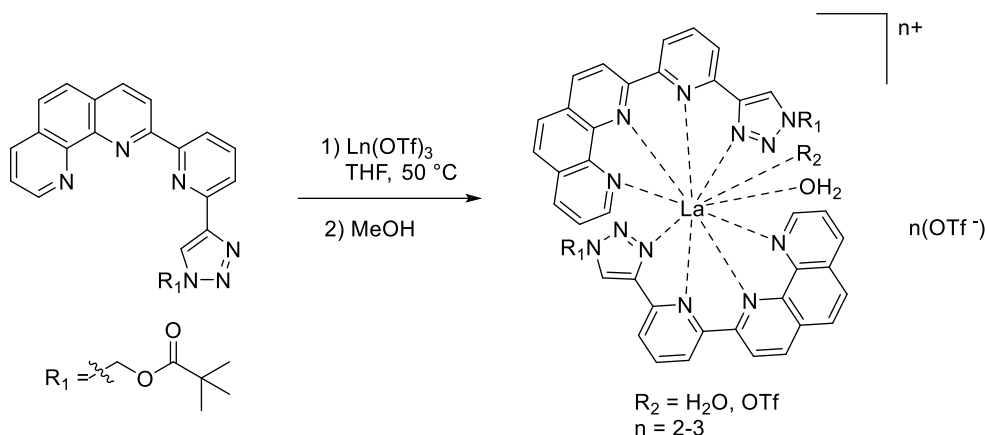
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.25 (dd, ³J_{HH} = 4.3, 1.8 Hz, 1H, CH_{Php}), 8.98 (dd, ³J_{HH} = 7.9, 1.1 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.90 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.55(s, 1H, CH_{Tri}), 8.38 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, CH_{Php}), 8.26 (ddd, ³J_{HH} = 7.8, 2.9, 1.5 Hz, 2H, CH_{Php}), 8.01 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, CH_{Php}), 7.82 (m, , 2H, CH_{Php}), 7.65 (dd, ³J_{HH} = 8.0, 4.3 Hz, 1H, CH_{Py}), 6.35 (s, 2H, CH₂), 1.22 (s, 9H, 3×CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 178.0 (C_q), 156.0 (C_q), 155.9 (C_q), 150.6 (CH_{Pht}), 149.3 (C_q), 149.2 (C_q), 146.5 (C_q), 145.8 (C_q), 138.1 (CH_{Pht}), 137.0 (CH_{Pht}), 136.4 (CH_{Pht}), 129.2 (C_q), 129.0 (C_q), 127.0 (CH_{Pht}), 126.7 (CH_{Pht}), 123.7 (CH_{Tri}), 123.1 (CH_{Py}), 122.3 (CH_{Py}), 121.3 (CH_{Py}), 120.9 (CH_{Pht}), 69.9 (CH_2), 39.0 (CH_3), 27.0 (CH_3), 14.3 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3112 (vw), 2974 (vw), 2932 (vw), 2871 (vw), 1745 (w), 1600 (vw), 1557 (vw), 1505 (vw), 1492 (vw), 1457 (vw), 1439 (vw), 1411 (w), 1367 (vw), 1276 (w), 1256 (w), 1187 (vw), 1121 (m), 1061 (vw), 1033 (w), 1015 (w), 991 (w), 943 (vw), 884 (vw), 867 (w), 828 (w), 796 (w), 772 (w), 747 (w), 720 (w), 681 (vw), 657 (vw), 645 (vw), 623 (vw), 579 (vw), 531 (vw), 509 (vw), 484 (vw), 448 (vw), 418 (vw).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$, $[\text{M}]^+$): berechnet 439.1799, gefunden 439.1864.

4.2.4 Synthese von $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2/[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_3$ (4-La)



PPTMP (70.0 mg, 0.158 mmol, 2.00 Äq.) und $\text{La}(\text{OTf})_3$ (46.3 mg, 0.079 mmol, 1.00 Äq.) werden in 10 mL THF gelöst und 36 h bei 50 °C gerührt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag bildet. Die Lösung wird abdekantiert, der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet und in heißem Methanol gelöst. Durch Abkühlen der Methanollösung sowie weiteres Abdampfen des Lösungsmittels können Kristalle des Produktes erhalten werden.

Ausbeute: 42 % (48.6 mg, 0.033 mmol), bezogen auf den PPTMP Liganden.

^1H -NMR (400 MHz, $\text{Acetone-}d_6$): δ [ppm] = 9.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2H, CH_{Pht}), 9.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 2H, CH_{Pht}), 9.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, CH_{Pht}), 8.89 (s, 2H, CH_{Tri}), 8.70 – 8.48 (m, 6H, CH_{Py}), 8.33 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.5, 8.3$ Hz, 4H, CH_{Pht}), 8.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.16$ Hz, 2H, CH_{Pht}), 5.40 (s, 4H, CH_2), 0.96 (s, 18H, 3 x CH_3).

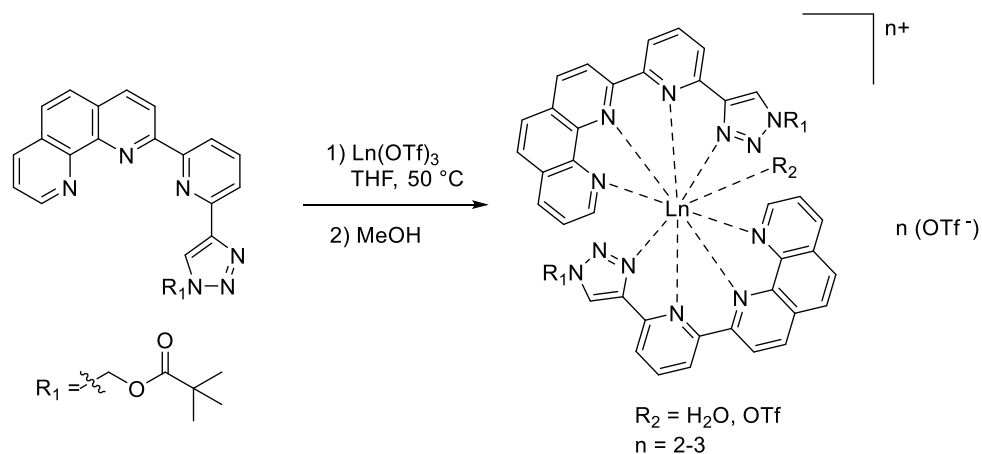
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $\text{Acetone-}d_6$): δ [ppm] = 176.1 (C_q), 149.9 (C_q), 148.3 (C_q), 146.5 (C_q), 144.8 (CH_{Py}), 142.6 (CH_{Py}), 141.9 (CH_{Pht}), 139.7 (CH_{Py}), 130.8 (C_q), 130.2 (C_q), 128.6 (CH_{Pht}),

127.3 (CH_{Php}), 125.7 (CH_{Php}), 124.7 (CH_{Php}), 124.7 (CH_{Tri}), 123.8 (CH_{Php}), 123.4 (CH_{Php}), 122. (C_q), 119.2 (C_q), 70.4 (CH₂), 68.4 (C_q), 38.2 (C_q), 26.0 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3106 (vw), 2958 (vw), 2923 (vw), 2853 (vw), 2166 (vw), 1744 (vw), 1720 (vw), 1608 (vw), 1572 (vw), 1520 (vw), 1496 (vw), 1448 (vw), 1427 (vw), 1387 (vw), 1370 (vw), 1275 (w), 1258 (w), 1258 (w), 1223 (w), 1156 (w), 1120 (w), 1106 (w), 1078 (vw), 1061 (vw), 1027 (w), 998 (vw), 891 (vw), 858 (vw), 838 (vw), 828 (vw), 802 (vw), 726 (vw), 726 (vw), 679 (vw), 667 (vw), 634 (w), 572 (vw), 516 (vw), 427 (vw).

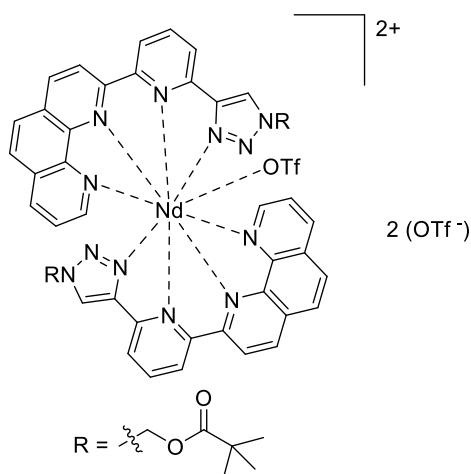
EA berechnet [%] für [C₁₁₀H₁₁₈F₁₈La₂N₂₄O₃₈S₆] (443.52 g mol⁻¹): C 41.54, H 3.74, N 10.57, S 6.05; gefunden C 41.22, H 3.39, N 9.57, S 3.617.

4.2.5 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von [Ln(PPTMP)]-Komplexen (4-Ln)



PPTMP (1.00 Äq.) und Ln(OTf)₃ (1.00 Äq.) werden in 10 mL THF gelöst und über Nacht bei 50 °C gerührt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Die Lösung wird abdekantiert und der Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet und anschließend in heißem Methanol gelöst. Anschließend können die Kristalle durch weiteres Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gewonnen werden.

4.2.6 Synthese von $[\text{Nd}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (4-Nd)



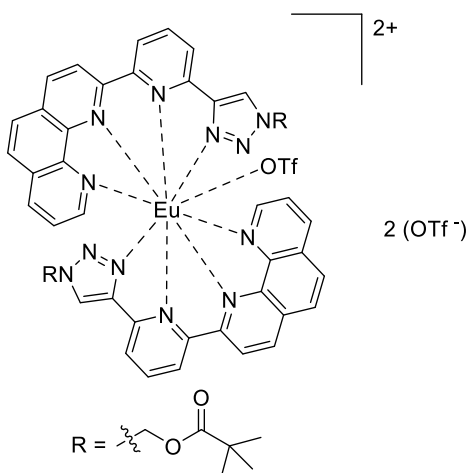
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden PPTMP (100 mg, 0.228 mmol, 1.00 Äq.) und $\text{Nd}(\text{OTf})_3$ (135 mg, 0.228 mmol, 1.00 Äq.) in THF zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 21 % (35.0 mg, 0.024 mmol), bezogen auf den PPTMP Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3449$ (vw), 3105 (vw), 2923 (w), 2853 (w), 2382 (vw), 2349 (vw), 2306 (vw), 1732 (w), 1661 (vw), 1611 (w), 1585 (w), 1573 (w), 1521 (vw), 1496 (w), 1473 (w), 1450 (vw), 1428 (vw), 1387 (vw), 1270 (m), 1228 (w), 1206 (m), 1179 (vw), 1137 (m), 1111 (w), 1080 (vw), 1060 (vw), 904 (vw), 865 (vw), 830 (vw), 801 (w), 746 (w), 726 (vw), 669 (vw), 633 (m), 572 (vw), 515 (w), 427 (vw).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{F}_6\text{N}_{12}\text{NdO}_{10}\text{S}_2$, $[\text{M} - \text{OTf}]^+$): ber. 1318.1726, gef. 1318.1669.

4.2.7 Synthese von $[\text{Eu}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (4-Eu)



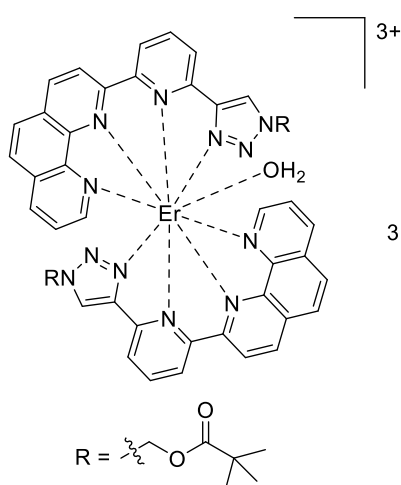
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden PPTMP (100 mg, 0.228 mmol, 1.00 Äq.) und $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ (137 mg, 0.288 mmol, 1.00 Äq.) in THF zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 19 % (31.2 mg, 0.021 mmol), bezogen auf den PPTMP Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3403$ (vw), 3108 (vw), 2980 (vw), 1742 (w), 1614 (vw), 1575 (vw), 1523 (vw), 1498 (w), 1476 (vw), 1450 (vw), 1430 (vw), 1389 (vw), 1318 (vw), 1252 (m), 1222 (m), 1151 (w), 1109 (w), 1082 (vw), 1062 (vw), 1028 (m), 895 (vw), 858 (w), 828 (vw), 808 (vw), 746 (vw), 728 (vw), 669 (vw), 634 (w), 573 (vw), 516 (w), 426 (vw).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{ErF}_6\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_2$, $[\text{M} - \text{OTf}]^+$): ber. 1327.1856, gef. 1327.1813.

4.2.8 Synthese von $[\text{Er}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_3$ (4-Er)



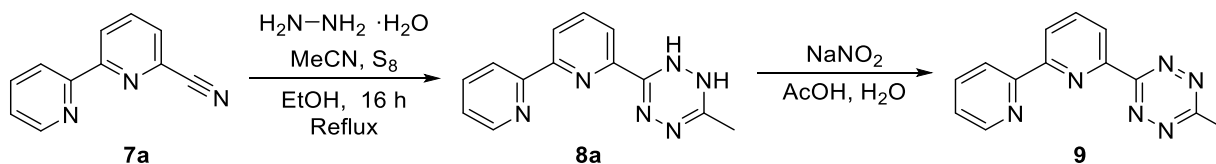
Gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden PPTMP (100 mg, 0.228 mmol, 1.00 Äq.) und $\text{Er}(\text{OTf})_3$ (140 mg, 0.288 mmol, 1.00 Äq.) in THF zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle können aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 15 % (53.0 mg, 0.034 mmol), bezogen auf den PPTMP Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3392 (m), 3257 (w), 2924 (vw), 2853 (vw), 1743 (vw), 1659 (w), 1642 (w), 1627 (w), 1576 (vw), 1523 (vw), 1499 (vw), 1476 (vw), 1431 (vw), 1391 (vw), 1223 (s), 1180 (m), 1082 (vw), 1025 (s), 859 (vw), 829 (vw), 808 (vw), 770 (vw), 746 (vw), 669 (vw), 631 (m), 577 (vw), 517 (w).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{ErF}_6\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{S}_2$, $[\text{M} - \text{OTf}]^+$): ber. 1342.1973, gef. 1342.1906.

4.2.9 Synthese von 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB, 9)



2,2'-Bipyridyl-6-carbonitril (1.00 g, 5.52 mmol, 1.00 Äq.) wird in 15 mL Ethanol gelöst und unter Rühren mit 35 mL Hydrazinmonohydrat versetzt. Die Lösung wird 4 h refluxiert und anschließend auf 50 °C abgekühlt. Zur Lösung werden rasch 45 mL Acetonitril und Schwefel (0.682 g, 2.66 mmol, 0.48 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch wird weitere 12 h refluxiert. Von der auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Zum erhaltenen Feststoff werden 50 mL eines Gemischs aus Essigsäure:H₂O (3:2, v/v) hinzugefügt und die Suspension wird bis zur vollständigen Auflösung der Feststoffe gerührt. In kleinen Mengen wird Natriumnitrit zugegeben, bis sich die Lösung über rot zu intensiv pink färbt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die resultierende Lösung wird mit CHCl₃ (3 × 40 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter

vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan, *n*-Hexan/CHCl₃ 1:1, CHCl₃ als Gradienten). Die erste Fraktion wird durch Eluieren mit CHCl₃/*n*-Hexan (1:1) abgetrennt und verworfen. Anschließend wird das Produkt durch Eluieren mit CHCl₃ erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt als lila Feststoff erhalten werden. Durch Umkristallisieren aus CHCl₃ kann das Produkt in Form von lila kristallinen Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 59 % (0.81 g, 3.25 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.72 – 8.69 (m, 2H, CH_{Py}), 8.68 – 8.66 (m, 1H, CH_{Py}), 8.61 (dd, ³J_{HH} = 7.8, 1.1 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.09 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, CH_{Py}), 7.87 (td, ³J_{HH} = 7.7, 1.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 7.36 (ddd, ³J_{HH} = 7.5, 4.7, 1.2 Hz, 1H, CH_{Py}), 3.17 (s, 3H, CH₃).

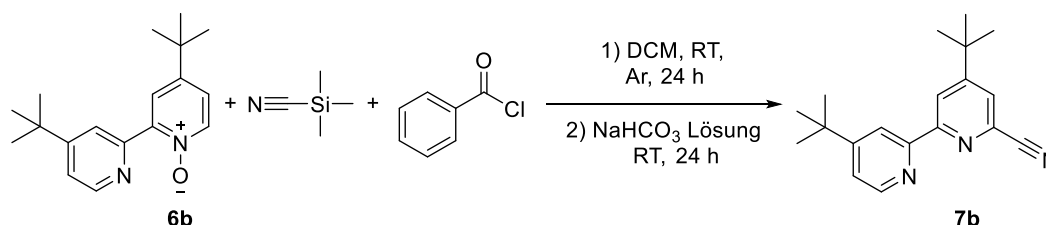
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 168.1 (C_q), 164.0 (C_q), 157.4 (C_q), 155.4 (C_q), 149.9 (CH_{Py}), 149.3 (CH_{Py}), 138.4 (CH_{Py}), 137.3 (CH_{Py}), 124.4 (CH_{Py}), 124.0 (CH_{Py}), 123.7 (CH_{Py}), 122.0 (CH_{Py}), 21.5 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3088 (vw), 3006 (vw), 2928 (vw), 1941 (vw), 1873 (vw), 1683 (vw), 1616 (vw), 1577 (w), 1557 (w), 1465 (w), 1413 (m), 1389 (w), 1359 (w), 1298 (w), 1263 (w), 1153 (w), 1112 (w), 1085 (w), 1038 (vw), 987 (w), 898 (w), 843 (vw), 805 (vw), 780 (m), 747 (vw), 704 (vw), 653 (w), 618 (vw), 519 (vw), 444 (vw).

ESI-MS [*m/z*] (C₁₃H₁₀N₆, [M]⁺): ber. 250.1040, gef. 250.1040.

EA berechnet [%] für [C₁₃H₁₀N₆] (250.27 g mol⁻¹): N 33.58, C 62.39, H 4.03; gefunden N 33.00; C 62.14, H 3.88.

4.2.10 Synthese von 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-6-carbonitril (7b)



Unter Schutzgas wird 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (5.00 g, 17.58 mmol, 1.00 Äq.) in 50 mL trockenem DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden zuerst Trimethylsilylcyanid (11.0 mL, 8.72 g, 87.9 mmol, 5.00 Äq.), dann Benzoylchlorid (4.05 mL, 4.94 g, 35.2 mmol, 2.00 Äq.) langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Anschließend wird eine gesättigte wässrige

NaHCO₃-Lösung vorsichtig zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das resultierende Zweiphasensystem wird weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird durch Waschen mit *n*-Pentan aufgereinigt und das Produkt kann nach Trocknem unter vermindertem Druck als beiger Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 77 % (2.59 g, 8.82 mmol).

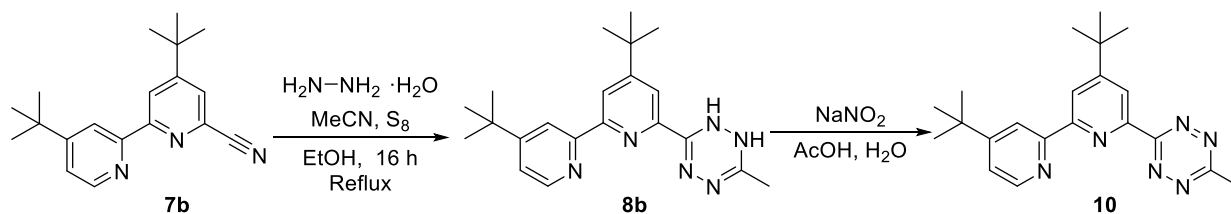
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.65 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.59 (dd, ³J_{HH} = 5.2, 0.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.45 (dd, ³J_{HH} = 2.0, 0.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 7.69 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 7.36 (dd, ³J_{HH} = 5.2, 2.0 Hz, 1H, CH_{Py}), 1.40 (d, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 1H, 3×CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162.7 (C_q), 161.6 (C_q), 158.1 (C_q), 154.5 (C_q), 149.3 (CH_{Py}), 133.3 (C_q), 125.8 (CH_{Py}), 121.8 (CH_{Py}), 121.6 (CH_{Py}), 118.9 (CH_{Py}), 118.1 (C_q), 35.5 (C_q), 35.2 (C_q), 30.7 (CH₃), 30.5 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3069 (vw), 2960 (w), 2905 (w), 2871 (w), 2236 (vw), 1756 (vw), 1728 (vw), 1661 (vw), 1588 (w), 1541 (w), 1480 (w), 1420 (vw), 1378 (w), 1330 (vw), 1271 (w), 1202 (vw), 1140 (vw), 1103 (vw), 1064 (vw), 1030 (vw), 993 (vw), 901 (w), 846 (w), 808 (vw), 726 (vw), 682 (vw), 648 (vw), 604 (vw), 590 (vw), 535 (vw).

ESI-MS [*m/z*] (C₁₉H₂₃N₃, [M + H]⁺): ber. 294.1892, gef. 294.1963.

4.2.11 Synthese von 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (*t*Bu-MTB, 10)



4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-6-carbonitril (1.02 g, 3.48 mmol, 1.00 Äq.) wird in 15 mL Ethanol gelöst und unter Rühren 19.7 mL Hydrazinmonohydrat hinzugefügt. Die Lösung wird 4 h refluxiert und anschließend auf 50 °C abgekühlt. Zur bestehenden Lösung werden rasch 50 mL Acetonitril und Schwefel (736 mg, 22.9 mmol, 6.60 Äq.) dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 h refluxiert. Von der auf Raumtemperatur abgekühlten

Lösung wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Zum erhaltenen Feststoff werden 60 mL eines Gemischs aus Essigsäure:H₂O (3:2, v/v) hinzugefügt und die Suspension wird bis zur vollständigen Auflösung der Feststoffe gerührt. Anschließend wird Natriumnitrit in kleinen Mengen zugegeben, bis sich die Lösung über rot zu stark pink färbt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die resultierende Lösung wird mit CHCl₃ (3 × 40 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan, *n*-Hexan/CHCl₃ 1:1, CHCl₃ als Gradienten). Die erste Fraktion wird durch Eluieren mit CHCl₃/*n*-Hexan (1:1) abgetrennt und verworfen. Anschließend wird das Produkt durch Eluieren mit CHCl₃ erhalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt als lila Feststoff erhalten werden. Durch Umkristallisieren aus CHCl₃ kann das Produkt in Form von lila kristallinen Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 45 % (558 mg, 1.54 mmol).

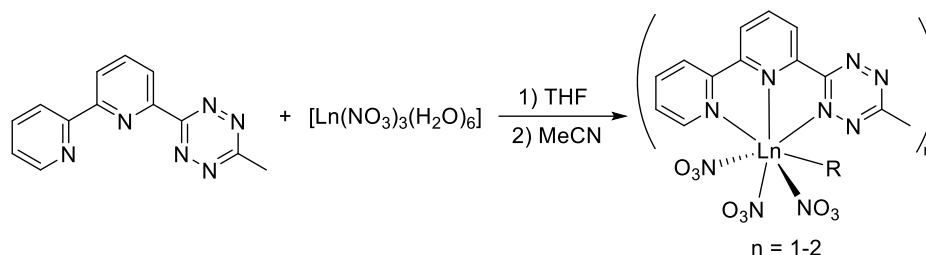
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.67 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.63 (dd, ³J_{HH} = 4.9, 1.2 Hz, 3H, CH_{Py}), 7.36 (dd, ³J_{HH} = 5.2, 2.0 Hz, 1H, CH_{Py}), 3.18 (s, 3H, CH₃), 1.49 (s, 9H, 3×CH₃), 1.40 (s, 1H, 3×CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.9 (C_q), 164.3 (C_q), 162.9 (C_q), 161.4 (C_q), 158.0 (C_q), 155.9 (C_q), 149.8 (C_q), 149.1 (CH_{Py}), 121.5 (CH_{Py}), 121.3 (CH_{Py}), 121.1 (CH_{Py}), 119.0 (CH_{Py}), 118.9 (CH_{Py}), 118.1 (C_q), 30.7 (CH₃), 30.6 (CH₃), 21.4 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3088 (vw), 3006 (vw), 2928 (vw), 1941 (vw), 1873 (vw), 1683 (vw), 1616 (vw), 1577 (w), 1557 (w), 1465 (w), 1413 (m), 1389 (w), 1359 (w), 1298 (w), 1263 (w), 1153 (w), 1112 (w), 1085 (w), 1038 (vw), 987 (w), 898 (w), 843 (vw), 805 (vw), 780 (m), 747 (vw), 704 (vw), 653 (w), 618 (vw), 519 (vw), 444 (vw).

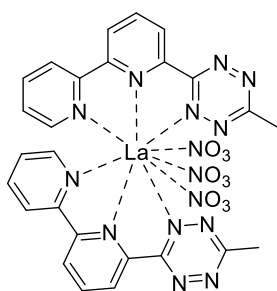
ESI-MS [*m/z*] (C₂₁H₂₇N₆, [M + H]⁺): ber. 363.2292, gef. 363.2281.

4.2.12 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[\text{Ln}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3]$ -Komplexen (9-Ln)



$[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1.00 Äq.) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd) wird in 5 mL THF aufgeschlämmt und das Lösungsmittel anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Danach wird 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (1.00 Äq.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch in Acetonitril in der Hitze gelöst. Die Kristalle können aus der konzentrierten Lösung nach 2 Tagen bei Raumtemperatur gewonnen werden.

4.2.13 Synthese von $[\text{La}(\text{MTB})_2(\text{NO}_3)_3]$ (9-La)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (121 mg, 0.28 mmol, 1.00 Äq.) und MTB (70.0 mg, 0.28 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete pinke Kristalle können aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

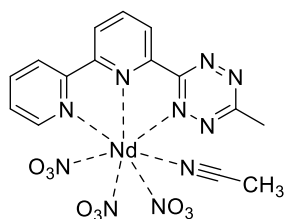
Ausbeute: 55 % (126 mg, 0.278 mmol), bezogen auf den MTB Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3547 (vw), 3326 (vw), 3201 (vw), 3087 (vw), 2979 (vw), 2931 (vw), 1677 (vw), 1621 (vw), 1598 (w), 1575 (vw), 1528 (m), 1452 (m), 1413 (m), 1389 (w), 1364 (vw), 1335 (w), 1314 (m), 1265 (m), 1188 (w), 1166 (w), 1132 (vw), 1101 (vw), 1071 (vw), 1041 (w), 1024 (w), 1011 (w), 929 (vw), 846 (vw), 819 (vw), 807 (w), 783 (w), 735 (w), 703 (vw), 648 (w), 633 (w), 519 (vw), 460 (w), 434 (vw), 412 (w).

EA berechnet [%] für $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{LaN}_9\text{O}_9]$ (575.18 g mol⁻¹): C 27.15, H 1.75, N 21.92; gefunden C 25.15, H 2.00, N 19.78.

Trotz wiederholter Versuche konnte keine bessere Elementar erhalten werden.

4.2.14 Synthese von $[\text{Nd}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3(\text{MeCN})]$ (9-Nd)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (52.6 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq.) und MTB (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete pinke Kristalle können aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

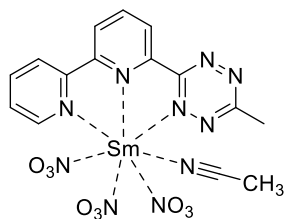
Ausbeute: 36 % (26.8 mg, 0.043 mmol), bezogen auf den MTB Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3114 (vw), 3088 (vw), 3007 (vw), 2941 (vw), 2304 (vw), 2274 (vw), 1595 (vw), 1487 (m), 1462 (m), 1412 (w), 1391 (w), 1361 (w), 1291 (m), 1269 (m), 119 (w), 1165 (w), 1132 (w), 1097 (w), 1031 (m), 1016 (m), 1006 (w), 979 (vw), 935 (vw), 908 (w), 857 (vw), 837 (vw), 815 (w), 806 (vw), 781 (m), 738 (m), 707 (m), 675 (vw).

EA berechnet [%] für $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_{10}\text{NdO}_9]$ ($621.59 \text{ g mol}^{-1}$): C 28.99, H 2.11, N22.53; gefunden C 24.95, H 2.12, N 20.01.

Trotz wiederholter Versuche konnte keine bessere Elementaranalyse erhalten werden.

4.2.15 Synthese von $[\text{Sm}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3(\text{MeCN})]$ (9-Sm)



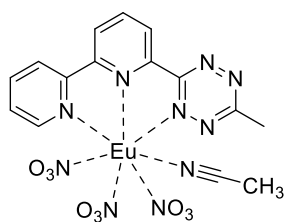
Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (53.3 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq.) und MTB (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete pinke Kristalle können aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 37 % (27.6 mg, 0.044 mmol), bezogen auf den MTB Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3113 (vw), 3093 (vw), 3006 (vw), 2942 (vw), 2305 (vw), 2274 (w), 1772 (vw), 1737 (vw), 1598 (w), 1574 (vw), 1489 (m), 1465 (m), 1412 (w), 1391 (w), 1362 (w), 1295 (m), 1272 (m), 1190 (w), 1163 (w), 1131 (vw), 1097 (vw), 1032 (w), 1012 (w), 935 (vw), 908 (vw), 856 (vw), 836 (vw), 812 (w), 779 (w), 738 (w), 706 (vw), 646 (w), 519 (vw), 459 (vw), 429 (vw), 411 (vw).

EA berechnet [%] für $[\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_{10}\text{O}_9\text{Sm}]$ ($627.70 \text{ g mol}^{-1}$): C 28.70, H 2.09, N 22.32; gefunden C 28.40, H 1.94, N 22.09.

4.2.16 Synthese von [Eu(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (9-Eu)



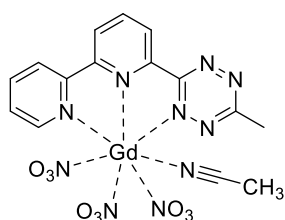
Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden [Eu(NO₃)₃(H₂O)₆] (53.5 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq.) und MTB (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete pinke Kristalle können aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 41 % (31.5 mg, 0.050 mmol), bezogen auf den MTB Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3114 (vw), 3093 (vw), 3006 (vw), 2942 (vw), 2305 (vw), 2275 (w), 1773 (vw), 1737 (vw), 1598 (w), 1574 (vw), 1492 (m), 1465 (m), 1412 (m), 1391 (w), 1362 (w), 1297 (m), 1274 (m), 1190 (w), 1163 (w), 1131 (vw), 1097 (w), 1032 (m), 1013 (w), 935 (vw), 908 (w), 856 (vw), 836 (vw), 812 (w), 779 (w), 739 (w), 706 (vw), 646 (w), 520 (vw), 460 (vw), 430 (vw), 411 (vw).

EA berechnet [%] für [C₁₅H₁₃EuN₁₀O₉] (629.31 g mol⁻¹): C 28.63, H 2.08, N 22.26; gefunden C 28.17, H 1.90, N 21.93.

4.2.17 Synthese von [Gd(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (9-Gd)



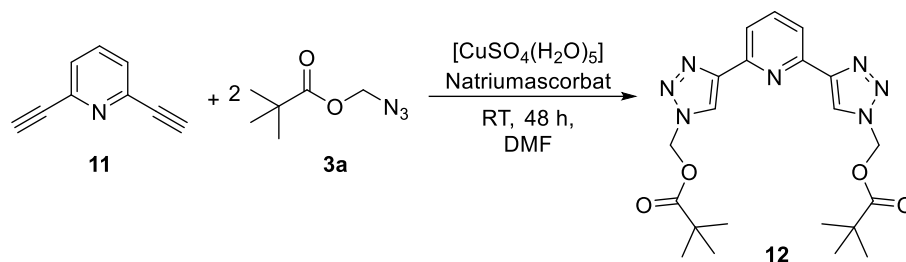
Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden [Gd(NO₃)₃(H₂O)₆] (54.51 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq.) und MTB (30.0 mg, 0.12 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete pinke Kristalle können aus einer gesättigten Acetonitrillösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 38 % (25.9 mg, 0.045 mmol), bezogen auf den MTB Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3114 (vw), 3093 (vw), 3006 (vw), 2942 (vw), 2306 (vw), 2276 (w), 1776 (vw), 1738 (vw), 1598 (w), 1573 (vw), 1491 (m), 1465 (m), 1412 (w), 1391 (w), 1362 (w), 1299 (m), 1275 (m), 1189 (vw), 1163 (vw), 1131 (vw), 1097 (w), 1033 (w), 1013 (w), 935 (vw), 909 (w), 856 (vw), 836 (vw), 812 (w), 779 (w), 741 (w), 706 (vw), 646 (w), 520 (vw), 460 (vw), 630 (vw), 412 (vw).

EA berechnet [%] für [C₁₅H₁₃N₁₀O₉Gd] (634.60 g mol⁻¹): C 28.39, H 2.06, N 22.07; gefunden C 28.01, H 1.90, N 21.80.

4.2.18 Synthese von Pyridin-2,6-diylbis(1*H*-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)bis(2,2-dimethylpropanoat (BMP-btp, 12)



2,6-Diethinylpyridin (500 mg, 3.93 mmol, 1.00 Äq.), Azidomethylpivalat (1.24 g, 7.86 mmol, 2.00 Äq.), [CuSO₄(H₂O)₅] (478 mg, 1.92 mmol, 0.49 Äq.) und Natriumascorbat (312 mg, 1.57 mmol, 0.40 Äq.) werden vorgelegt und mit 50 mL DMF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Abschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der entstandene dunkelroter Rückstand mit 200 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 50 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird erneut unter vermindertem Druck entfernt und der resultierende Feststoff unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wird als hellbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 73 % (1.26 g, 2.86 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.83 (s, 2H, 2×CH_{Tri}), 8.04 (s, 3H, 3×CH_{Py}), 6.43 (s, 4H, 3×CH₂), 1.14 (s, 18H, 6×CH₃).

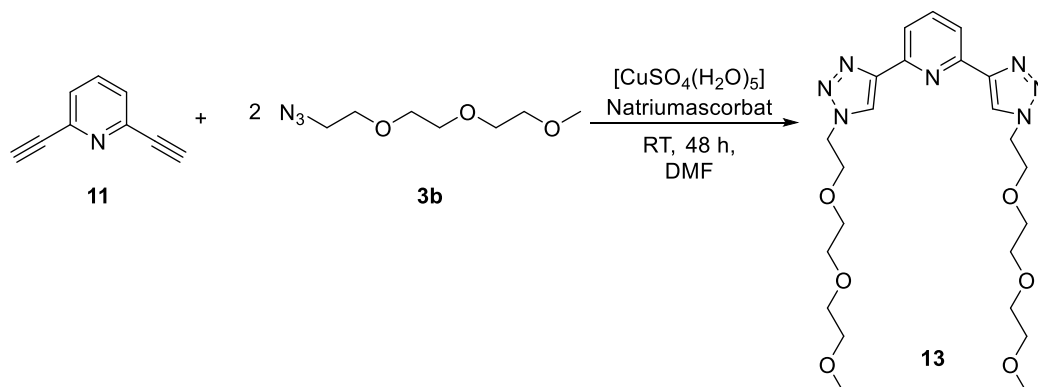
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 176.6 (C_q), 149.4 (C_q), 147.2 (C_q), 138.5 (CH_{Py}), 124.8 (CH_{Tri}), 119.0 (CH_{Py}), 70.2 (CH₂), 38.3 (C_q), 26.5 (CH₃).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2975 (vw), 1738 (m), 1610 (vw), 1573 (w), 1479 (w), 1459 (w), 1427 (w), 1389 (w), 1366 (vw), 1342 (vw), 1305 (vw), 1276 (w), 1220 (w), 1189 (w), 1124 (s), 1082 (w), 1050 (w), 1030 (m), 1020 (m), 996 (m), 941 (vw), 857 (vw), 815 (m), 794 (w), 781 (m), 752 (w), 662 (vw), 593 (vw), 540 (w), 451 (w).

ESI-MS [*m/z*] (C₂₁H₂₈N₇O₄, [M + H]⁺): ber. 442.2197, gef. 442.2186.

EA berechnet [%] für [C₂₁H₂₇N₇O₄] (441.49 g mol⁻¹): C 57.13, H 6.16, N 22.21; gefunden C 56.87, H 5.94, N 21.35.

4.2.19 Synthese von 2,6-Bis(1-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridin (TEG-btp, 13)



2,6-Diethynylpyridin (203 mg, 3.95 mmol, 1.00 Äq.), $[\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5]$ (476 mg, 1.91 mmol, 0.48 Äq.) und Natriumascorbat (317 mg, 1.60 mmol, 0.41 Äq.) werden vorgelegt und mit 3,6,9-Trioxodecylazid (1.50 g, 7.90 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Es wird 50 mL DMF zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene, dunkelrote Rückstand mit 150 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (3 x 50 mL) und NaCl-Lösung (1 x 50 mL) gewaschen und die wässrige Phase nochmals mit 60 mL DCM extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (DCM:EE:MeOH = 5:1:10). Das Produkt kann als gelb-braunes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 73 % (1.26 g, 2.86 mmol).

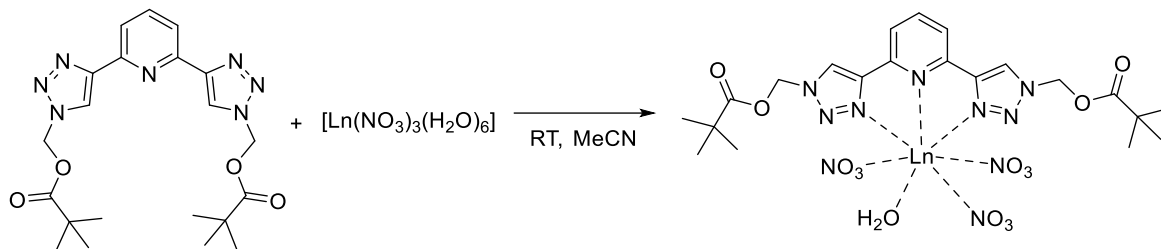
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.30 (2, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{Tri}}$), 8.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{Py}}$), 7.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 4.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3.55-3.64 (m, 12H, $6 \times \text{CH}_2$), 3.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 3.27 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.5 (C_q), 148.7 (C_q), 138.0 (CH_{Py}), 123.8 (CH_{Tri}), 119.6 (CH_{Py}), 72.2 (CH_2), 71.0 (CH_2), 70.9 (CH_2), 70.9 (CH_2), 69.9 (CH_2), 59.3 (CH_3), 50.9 (CH_2).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{O}_6$, $[\text{M} + \text{H}]^+$): ber.506.2722, gef. 506.2715.

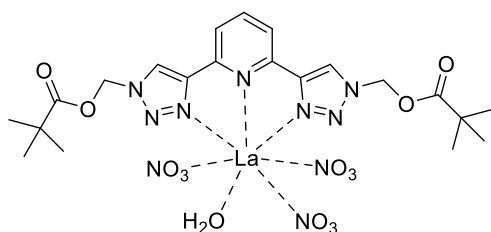
4.2.20 Allgemeine Vorschrift zur Synthese von $[\text{Ln}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ -Komplexen

(12-Ln)



BMP-btp (1.00 Äq.) und $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (2.00 Äq.) (Ln = La, Nd, Sm, Eu) werden in 5 mL Acetonitril gelöst und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wird heiß filtriert und eingeeengt. Die Kristalle können durch weiteres Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gewonnen werden.

4.2.21 Synthese von $[\text{La}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (12-La)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden BMP-btp (100 mg, 0.227 mmol, 1.00 Äq.) und $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ (296 mg, 0.453 mmol, 2.00 Äq.) in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle konnten aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 55 % (97.5 mg, 0.124 mmol), bezogen auf den BMP-btp Liganden.

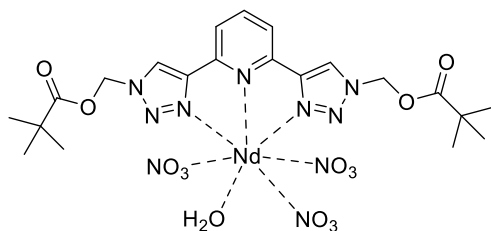
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 8.74 (s, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{Tri}}$), 8.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, $2 \times \text{CH}_{\text{Py}}$), 6.66 (s, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.18 (s, 18H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 178.0 (C_q), 148.2 (C_q), 147.8 (C_q), 142.3 (CH_{Py}), 126.5 (CH_{Tri}), 122.8 (CH_{Py}), 71.9 (CH_2), 39.4 (C_q), 26.9 (CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3548 (vw), 3417 (vw), 3127 (vw), 2978 (vw), 2361 (vw), 2338 (vw), 1963 (vw), 1939 (vw), 1919 (vw), 1760 (vw), 1725 (vw), 1629 (vw), 1584 (vw), 1456 (w), 1314 (w), 1276 (w), 1199 (vw), 1142 (w), 1105 (w), 1064 (vw), 1036 (w), 939 (vw), 852 (vw), 827 (vw), 808 (w), 770 (vw), 733 (vw), 668 (vw), 545 (vw), 529 (vw), 463 (vw), 463 (vw), 463 (vw), 463 (vw), 463 (vw), 463 (vw), 463 (vw).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{LaN}_9\text{O}_{10}$, $[\text{M} - \text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+$): ber. 704.0928, gef. 704.0933.

4.2.22 Synthese von [Nd(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-Nd)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden BMP-btp (50.0 mg, 0.113 mmol, 1.00 Äq.) und [Nd(NO₃)₃(H₂O)₆] (99.3 mg, 0.227 mmol, 2.00 Äq.) in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle

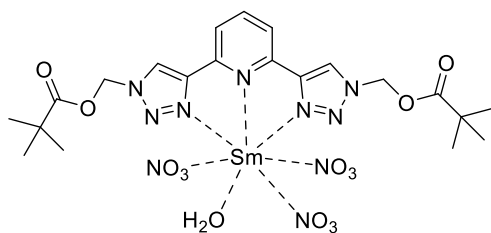
konnten aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 38 % (34.1 mg, 0.043 mmol), bezogen auf den BMP-btp Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3561 (vw), 3408 (vw), 3234 (vw), 3119 (vw), 2978 (vw), 2938 (vw), 2907 (vw), 2874 (vw), 1760 (w), 1727 (w), 1666 (vw), 1618 (vw), 1589 (vw), 1503 (w), 1460 (w), 1367 (vw), 1322 (w), 1268 (w), 1200 (w), 1143 (w), 1106 (w), 1065 (w), 1037 (w), 1001 (vw), 854 (vw), 808 (w), 770 (vw), 739 (vw), 597 (vw), 549 (vw), 531 (vw), 444 (vw).

ESI-MS [*m/z*] (C₂₁H₂₇N₁₀NdO₁₃, [M – H₂O]): ber. 773.0963, gef. 773.2465.

4.2.23 Synthese von [Sm(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-Sm)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden BMP-btp (50.0 mg, 0.113 mmol, 1.00 Äq.) und [Sm(NO₃)₃(H₂O)₆] (101 mg, 0.227 mmol, 2.00 Äq.) in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle

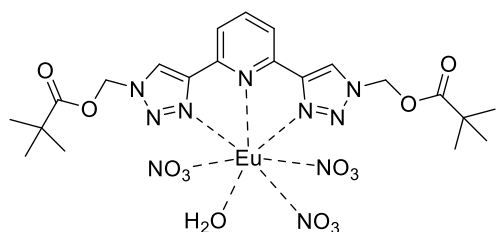
konnten aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 41 % (37.1 mg, 0.047 mmol), bezogen auf den BMP-btp Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3561(vw), 3405 (vw), 3128 (vw), 3119 (vw), 2979 (vw), 2939 (vw), 2905 (vw), 2876 (vw), 1761 (vw), 1726 (vw), 1667 (vw), 1617 (vw), 1588 (vw), 1504 (vw), 1482 (vw), 1460 (w), 1322 (vw), 1263 (vw), 1242 (vw), 1200 (vw), 1142 (vw), 1107 (vw), 1065 (vw), 1038 (vw), 853 (vw), 828 (vw), 809 (vw), 739 (vw), 668 (vw), 599 (vw).

ESI-MS [*m/z*] (C₂₁H₂₇N₇O₄Sm, [M – H₂O – (NO₃)₃]): ber. 593.132, gef. 593.2466.

4.2.24 Synthese von [Eu(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-Eu)



Gemäß der allgemeinen Vorschrift werden BMP-btp (50.0 mg, 0.113 mmol, 1.00 Äq.) und [Eu(NO₃)₃(H₂O)₆] (101 mg, 0.227 mmol, 2.00 Äq.) in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle

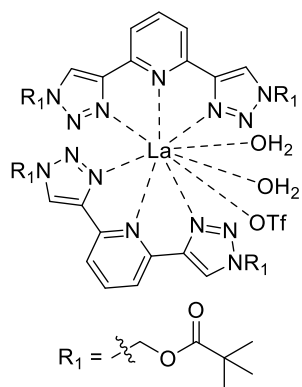
konnten aus einer gesättigten Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

Ausbeute: 36 % (32.8 mg, 0.411 mmol), bezogen auf den BMP-btp Liganden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3461 (vw), 3234 (vw), 3128 (vw), 2939 (vw), 2907 (vw), 2876 (vw), 1756 (vw), 1730 (vw), 1619 (vw), 1589 (vw), 1570 (vw), 1511 (w), 1479 (w), 1463 (w), 1308 (w), 1274 (w), 1199 (vw), 1140 (vw), 1106 (w), 1064 (vw), 1037 (w), 853 (vw), 808 (vw), 808 (vw), 739 (vw), 667 (vw).

ESI-MS [*m/z*] (C₂₁H₂₉EuN₉O₁₁, [M – NO₃]⁺): ber. 734.1242, gef. 734.9587.

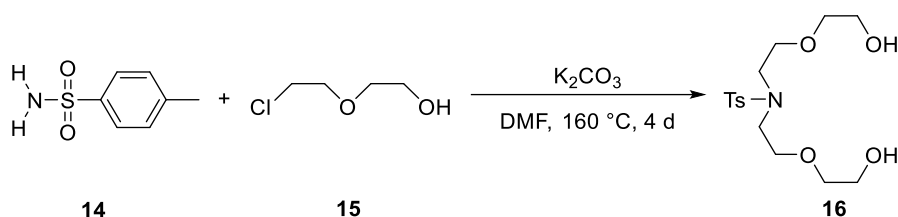
4.2.25 Synthese von [La(BMP-btp)₂(H₂O)₂(OTf)](OTf)₂ (12-LaOTf)



BMP-btp (20.0 mg, 0.045 mmol, 1.00 Äq.) und La(OTf)₃ (26.4 mg, 0.045 mmol, 1.00 Äq.) werden in 1.00 mL Chloroform gelöst für 5 min bei 50 °C erhitzt. Die Kristalle können durch Abkühlen bei Raumtemperatur und anschließendes Ruhen für 1 d gewonnen werden.

Aufgrund der geringen Ausbeute sowie der unzureichenden Reinheit der erhaltenen Verbindung war eine weiterführende Charakterisierung nicht möglich.

4.2.26 Synthese von *N,N*-Bis(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-4-methylbenzonsulfonamid (16)



Zu einer Mischung aus *p*-Toloulsulfonamid (5.00 g, 29.2 mmol, 1.00 Äq.), 2-Chlorethoxyethanol (8.02 mL, 9.46 g, 75.9 mmol, 2.60 Äq.) und K₂CO₃ (20.2 g, 146 mmol,

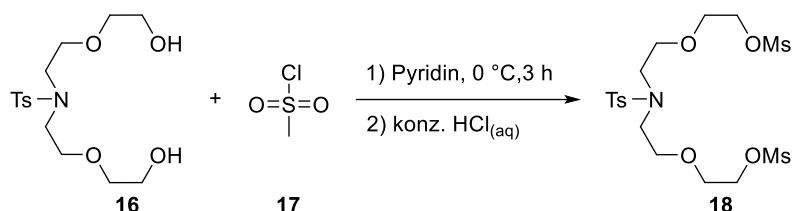
5.00 Äq.) werden 70 mL DMF dazugegeben und das Reaktionsgemisch wird vier Tage bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und der Filterkuchen mit DCM gewaschen, bis die Lösung klar bleibt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck kann das Produkt als farbloses Öl erhalten und ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet werden.

Ausbeute: 98 % (9.93 g, 28.6 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.69 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.33 – 7.28 (m, 2H, CH_{ar}), 3.68 (t, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 8H, 4×CH₂), 3.56 – 3.49 (m, 4H, 2×CH₂), 3.35 (t, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 4H, 2×CH₂), 1.22 (s, 3H, CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁹⁷

4.2.27 Synthes von (((Tosylazanediy)bis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl) dimethanesulfonat (18)

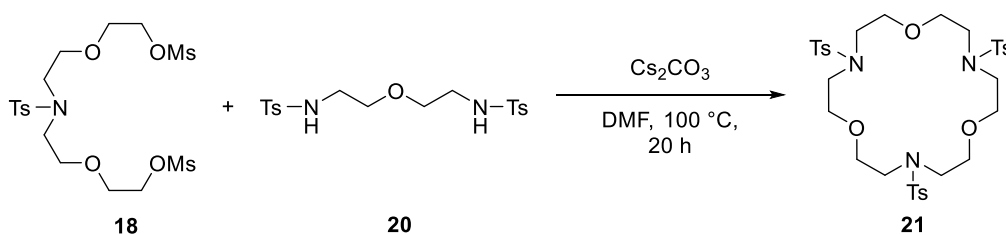


Zu einer Lösung aus *N,N*-Bis(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)-4-methylbenzenesulfonamid (3.00 g, 8.63 mmol, 1.00 Äq.) in 13 mL Pyridin wird über 30 min bei 0 °C Methansulfonylchlorid (1.47 mL, 2.18 g, 19.0 mmol, 2.20 Äq.) zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 0 °C gerührt und über Nacht im Kühlschrank (8 °C) gelagert. Die Reaktionslösung wird auf 30 g Eis und 15.8 mL konz. Salzsäure gegossen. Das Reaktionsgemisch wird mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit NaCl-Lösung (2x10 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wird das Produkt als farbloses bis leicht gelbliches Öl erhalten und kann ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet werden.

Ausbeute: 81 % (11.6 g, 23.0 mmol).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.68 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, CH_{ar}), 7.30 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, CH_{ar}), 4.34 – 4.24 (m, 4H, 2×CH₂), 3.74 – 3.66 (m, 4H, 2×CH₂), 3.64 (d, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 4H, 2×CH₂), 3.04 (s, 6H, 2×CH₃), 2.42 (s, 3H, CH₃).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁹⁷

4.2.28 Synthese von 4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (21)


Zu einer Mischung aus Dimesylat (3.87 g, 7.69 mmol, 1.00 Äq.), *N,N'*-(Oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(4-methylbenzenesulfonamid) (3.17 g, 7.69 mmol, 1.00 Äq.) und Cs_2CO_3 (10.0 g, 30.8 mmol, 4.00 Äq.) werden 200 mL DMF gegeben und das Reaktionsgemisch wird 20 h bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und zum Rückstand werden 75 mL DCM zugegeben. Die milchige Suspension wird über Celite filtriert und der Filterkuchen mit DCM gewaschen, bis die Lösung klar bleibt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck werden zum erhaltenen beigen Öl 150 mL Methanol hinzugefügt. Die entstandene Suspension wird unter Rückfluss gerührt, bis sich das Öl vollständig gelöst hat. Anschließend wird die gelbe Lösung 24 h bei -30 °C gelagert, wobei das Produkt als weißer Feststoff ausfällt. Die Lösung wird unter Kühlung abdekantiert und nach Trocknen unter vermindertem Druck wird das Produkt als farbloser bis beiger Feststoff erhalten. Durch Umkristallisation aus Aceton kann das Produkt in Form von farblosen Kristallen erhalten werden.

Ausbeute: 45 % (12.3 g, 10.3 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 6H, CH_{ar}), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H, CH_{ar}), 3.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 12H, $6 \times \text{CH}_2$), 3.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 12H, $6 \times \text{CH}_2$), 2.42 (s, 9H, $3 \times \text{CH}_3$).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3067 (vw), 3027 (vw), 2923 (vw), 2867 (vw), 2806 (vw), 1597 (vw), 1494 (vw), 1451 (vw), 1399 (vw), 1359 (vw), 1327 (vw), 1266 (vw), 1183 (vw), 1151 (vw), 1122 (vw), 1088 (vw), 1073 (vw), 1017 (vw), 998 (vw), 945 (vw), 881 (vw), 811 (vw), 732 (vw), 712 (vw), 651 (vw), 581 (vw), 545 (vw), 464 (vw).

ESI-MS [m/z] ($\text{C}_{33}\text{H}_{46}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_3$, $[\text{M} + \text{H}]^+$): ber. 724.2391, gef. 724.2391.

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.¹⁹⁷

4.3 Kristallographischer Anhang

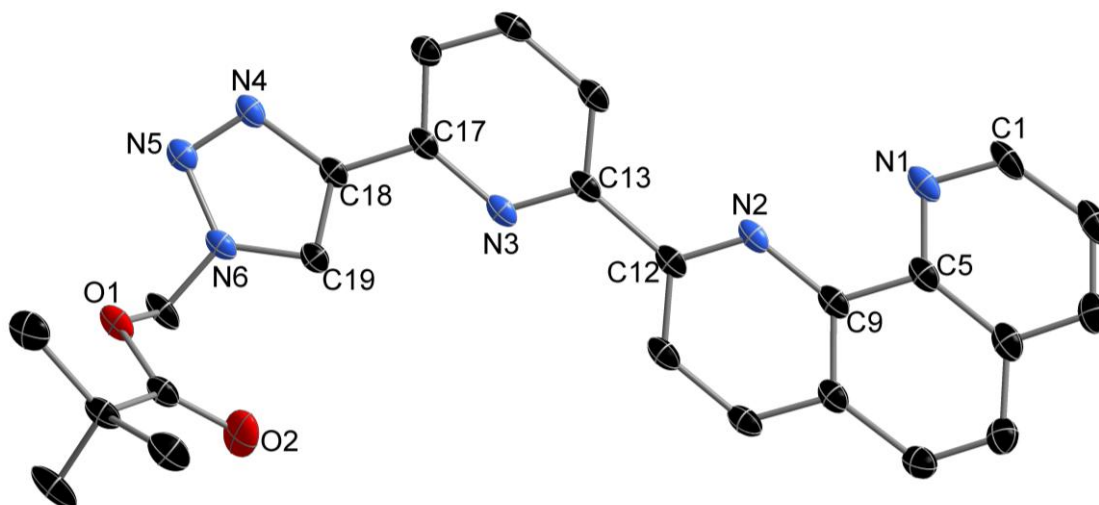
4.3.1 Datensammlung und Verfeinerung

Geeignete, mit Mineralöl bedeckte, Einkristalle wurden unter einem Polarisationsmikroskop selektiert und auf einem *MiTeGen-Holder* befestigt. Die Kristalle wurden direkt in den *Cryostream* eines *STOE IPDS 2* (150 K) oder *STOE StadiVari* (100 K oder 110 K) Diffraktometers überführt, welche mit einer *Mo-sealed tube* oder einer *MoGenix 3D HF*-Röntgenquelle ausgestattet waren (Mo-K α -Strahlung: $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

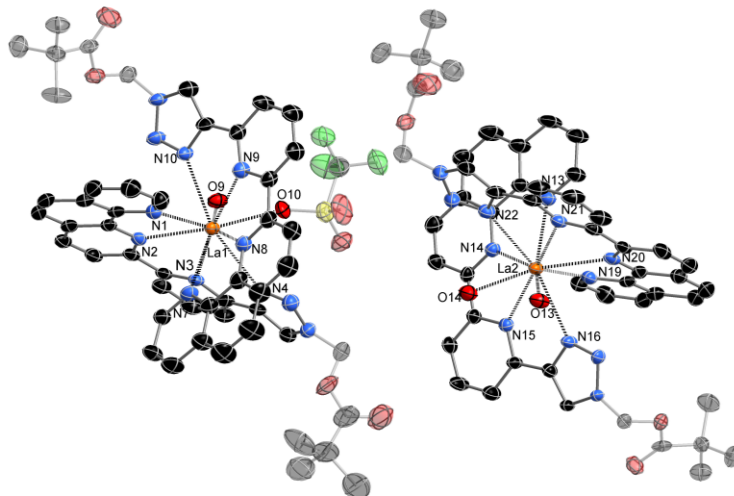
Zunächst erfolgte die Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 100-1000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen. Hiermit wurde eine geeigneter Messstrategie zur Sammlung der nötigen Daten erstellt. Nach erfolgter Messung wurden die Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil bestimmt und alle Aufnahmen ausgelesen. Die erhaltenen Daten wurden mittels Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur reduziert. Die anschließende Strukturbestimmung erfolgte für alle Strukturen mit den Programmen SHELXS/T und Olex2 1.5 mittels *Direct*-, *Patterson*- oder *Intrinsic-Phasing*-Methoden.²⁰⁰⁻²⁰² Die verbleibenden Nicht-Wasserstoffatome wurden durch aufeinanderfolgende Differenzfouriersynthesen lokalisiert. Die Verfeinerungen wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix verfeinert. In jedem Fall war die Größe der verbleibenden Restelektronendichten von keiner chemischen Bedeutung.

Bilder der Festkörperstrukturen wurden mit dem Programm *Diamond 4.6.8* erstellt.²⁰³

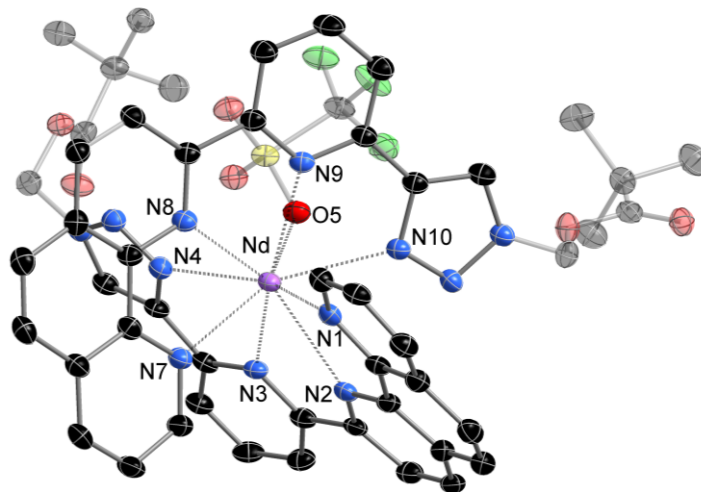
Die thermischen Auslenkungsellipsoide der folgenden molekularen Festkörperstrukturen sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit abgebildet. Wasserstoffatome – außer frei verfeinerte hydridische – sowie nicht koordinierende Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Bei fehlgeordneten Strukturen wird jeweils nur ein Part (50:50) oder der anteilig wichtigste (ungleich 50:50) gezeigt.

**4.3.2 (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat
(PPTMP, 4)**


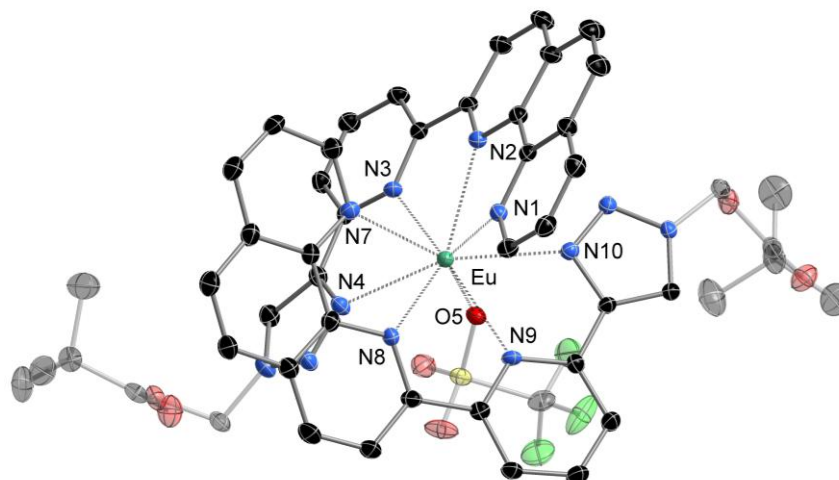
Summenformel	C ₂₅ H ₂₇ N ₆ O ₂
Molare Masse [g mol ⁻¹]	448.48
Farbe	gelb
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	12.8017(11)
<i>b</i> [Å]	16.4396(10)
<i>c</i> [Å]	10.8895(9)
α [°]	-
β [°]	110.587(7)
γ [°]	-
Zellvolumen [Å ³]	2145.4(3)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
θ_{\min} [°]	3.005
θ_{\max} [°]	30.299
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.090
Gemessene Reflexe	142488
Unabhängige Reflexe	5274
<i>R</i> _{int}	0.0357
Parameter/Beschränkungen	301/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.307/-0.284
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0562
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.1299
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0941
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1487
GoF	1.050

4.3.3 $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_2/[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_3$ (4-La)


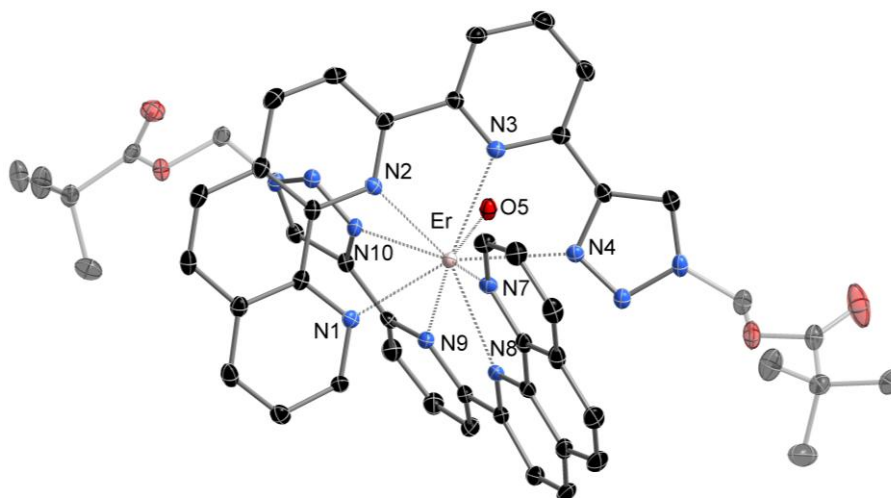
Summenformel	$\text{C}_{110}\text{H}_{118}\text{F}_{18}\text{La}_2\text{N}_{24}\text{O}_{37}\text{S}_6$
Molare Masse [g mol^{-1}]	3180.46
Farbe	farblos
Form	Block
Strahlungstyp	$\text{MoK}\alpha$
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
a [\AA]	12.4741(3)
b [\AA]	20.0236(5)
c [\AA]	29.2650(7)
α [$^\circ$]	70.964(2)
β [$^\circ$]	78.385(2)
γ [$^\circ$]	84.909(2)
Zellvolumen [\AA^3]	6766.4(3)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	2
Z'	1
θ_{min} [$^\circ$]	2.319
θ_{max} [$^\circ$]	26.000
Absorptionskoeffizient, μ [mm^{-1}]	0.826
Gemessene Reflexe	69809
Unabhängige Reflexe	26484
R_{int}	0.0447
Parameter/Beschränkungen	1929/952
Largest peak/Deepest hole	1.231/-0.789
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0543
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.1368
R_1 (alle Daten)	0.0928
wR_2 (alle Daten)	0.1486
Goof	0.949

4.3.4 [Nd(PPTMP)₂(OTf)][OTf]₂ (4-Nd)


Summenformel	C ₅₃ H ₄₄ F ₉ N ₁₂ NdO ₁₃ S ₃
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1468.42
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	12.6573(5)
<i>b</i> [Å]	13.7968(5)
<i>c</i> [Å]	17.9141(8)
<i>α</i> [°]	102.051(3)
<i>β</i> [°]	109.492(3)
<i>γ</i> [°]	97.093(3)
Zellvolumen [Å ³]	2820.0(2)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.745
<i>θ</i> _{max} [°]	30.187
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.139
Gemessene Reflexe	54141
Unabhängige Reflexe	14445
<i>R</i> _{int}	0.0572
Parameter/Beschränkungen	826/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.382/-2.064
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0497
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1277
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0681
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.136
Goof	1.060

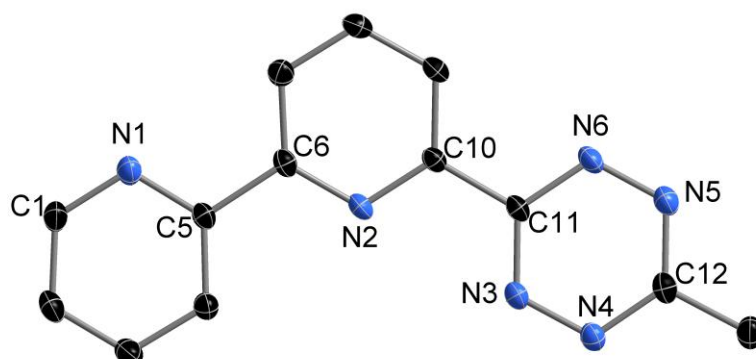
4.3.5 [Eu(PPTMP)₂(OTf)][OTf]₂ (4-Eu)


Summenformel	C ₁₁₀ H ₁₀₂ Cl ₂ Eu ₂ F ₁₈ N ₂₄ O ₂₉ S ₆
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1566.241
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	15.589(3)
<i>b</i> [Å]	15.637(3)
<i>c</i> [Å]	16.351(3)
<i>α</i> [°]	64.24(3)
<i>β</i> [°]	65.58(3)
<i>γ</i> [°]	75.86(3)
Zellvolumen [Å ³]	3258.4(16)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	1
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.122
<i>θ</i> _{max} [°]	25.250
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.158
Gemessene Reflexe	29445
Unabhängige Reflexe	11765
<i>R</i> _{int}	0.0244
Parameter/Beschränkungen	899/247
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	2.179/-1.521
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0305
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0805
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0329
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0813
Goof	1.017

4.3.6 [Er(PPTMP)₂(H₂O)]₂[OTf]₃ (4-Er)


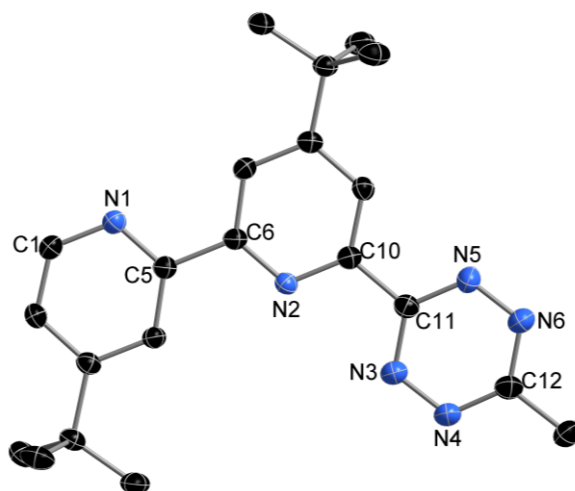
Summenformel	C ₅₄ H ₅₀ ErF ₉ N ₁₂ O ₁₅ S ₃
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1541.50
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	12.1106(4)
<i>b</i> [Å]	13.8842(5)
<i>c</i> [Å]	18.2897(7)
<i>α</i> [°]	83.778(3)
<i>β</i> [°]	82.542(3)
<i>γ</i> [°]	84.534(3)
Zellvolumen [Å ³]	3021.06(1)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.702
<i>θ</i> _{max} [°]	31.352
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.598
Gemessene Reflexe	40840
Unabhängige Reflexe	15900
<i>R</i> _{int}	0.0303
Parameter/Beschränkungen	858/1
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.887/-0.622
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0324
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0722
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0442
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0756
Goof	0.985

4.3.7 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB, 9)

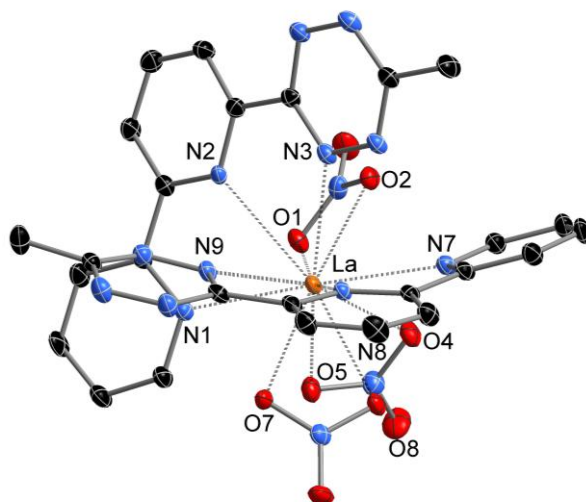


Summenformel	C ₁₃ H ₁₀ N ₆
Molare Masse [g mol ⁻¹]	250.27
Farbe	pink
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	7.2830(7)
<i>b</i> [Å]	20.140(3)
<i>c</i> [Å]	7.9643(9)
<i>α</i> [°]	-
<i>β</i> [°]	106.714(8)
<i>γ</i> [°]	-
Zellvolumen [Å ³]	1118.9(2)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.856
<i>θ</i> _{max} [°]	31.567
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.098
Gemessene Reflexe	6944
Unabhängige Reflexe	2973
<i>R</i> _{int}	0.0355
Parameter/Beschränkungen	173/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.334/-0.294
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0572
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1202
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.1131
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1467
Goof	1.020

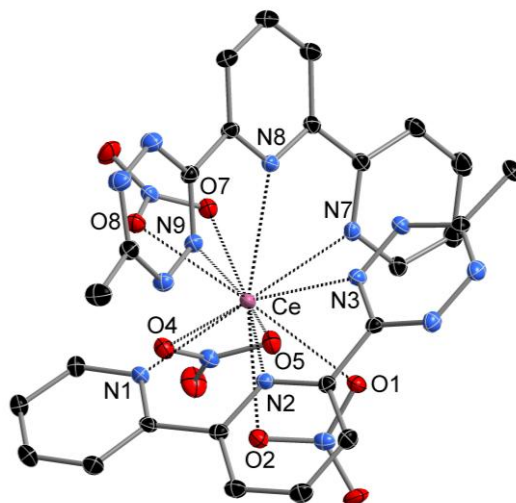
4.3.8 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (*t*Bu-MTB, 10)



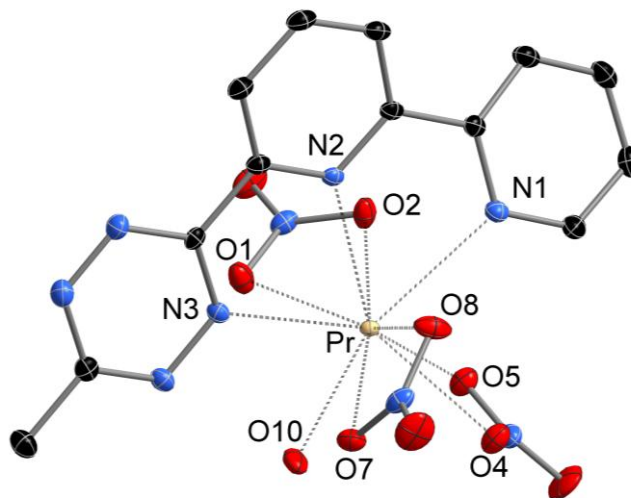
Summenformel	C ₂₁ H ₂₆ N ₆
Molare Masse [g mol ⁻¹]	362.481
Farbe	pink
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Orthorhombisch
<i>a</i> [Å]	10.9020(5)
<i>b</i> [Å]	29.5692(13)
<i>c</i> [Å]	6.0321(3)
α [°]	-
β [°]	-
γ [°]	-
Zellvolumen [Å ³]	1944.54(2)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	Pna2 ₁
<i>Z</i>	4
<i>Z'</i>	1
θ_{\min} [°]	2.32
θ_{\max} [°]	28.22
Absorptionskoeffizient, μ [mm ⁻¹]	0.077
Gemessene Reflexe	10669
Unabhängige Reflexe	3932
<i>R</i> _{int}	0.0445
Parameter/Beschränkungen	251/1
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.2545/-0.2397
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0444
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0996
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0669
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1084
Goof	1.0367

4.3.9 [La(MTB)₂(NO₃)₃] (9-La)


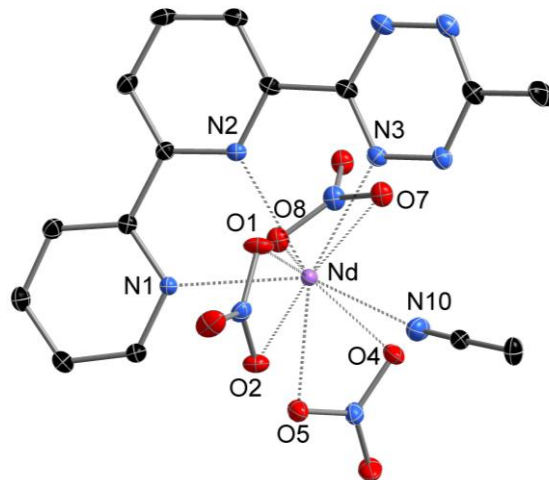
Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ LaN ₁₇ O ₉
Molare Masse [g mol ⁻¹]	909.67
Farbe	pink
Form	Block
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Trinklin
<i>a</i> [Å]	9.2362(4)
<i>b</i> [Å]	11.6132(5)
<i>c</i> [Å]	18.7710(9)
<i>α</i> [°]	78.822(4)
<i>β</i> [°]	77.253(3)
<i>γ</i> [°]	69.572(3)
Zellvolumen [Å ³]	1825.19(15)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.243
<i>θ</i> _{max} [°]	31.461
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.248
Gemessene Reflexe	44405
Unabhängige Reflexe	10380
<i>R</i> _{int}	0.0718
Parameter/Beschränkungen	537/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.661/-1.751
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0444
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1019
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0637
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1073
Goof	0.987

4.3.10 [Ce(MTB)₂(NO₃)₃] (9-Ce)


Summenformel	C ₆₂ H ₅₅ Ce ₂ N ₃₅ O ₁₈
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1858.65
Farbe	pink
Form	Block
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Trinklin
<i>a</i> [Å]	9.2529(2)
<i>b</i> [Å]	11.5282(3)
<i>c</i> [Å]	19.0149(5)
<i>α</i> [°]	78.9540(10)
<i>β</i> [°]	82.8680(10)
<i>γ</i> [°]	69.3650(10)
Zellvolumen [Å ³]	1859.47(8)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	1
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.48
<i>θ</i> _{max} [°]	33.52
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.302
Gemessene Reflexe	119883
Unabhängige Reflexe	12362
<i>R</i> _{int}	0.0522
Parameter/Beschränkungen	546/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	2.617/-0.788
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0342
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0632
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0425
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0657
Goof	1.055

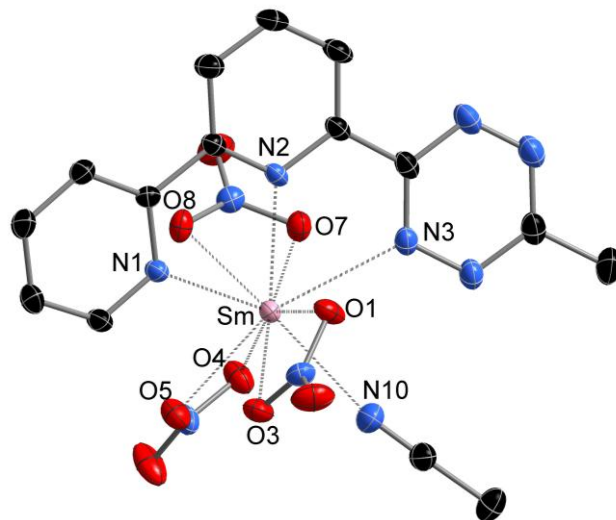
4.3.11 [Pr(MTB)(NO₃)₃(H₂O)] (9-Pr)


Summenformel	C ₁₅ H ₁₅ N ₁₀ O ₁₀ Pr
Molare Masse [g mol ⁻¹]	636.28
Farbe	pink
Form	Block
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Trinklin
<i>a</i> [Å]	9.2646(2)
<i>b</i> [Å]	11.4935(3)
<i>c</i> [Å]	11.7180(3)
<i>α</i> [°]	104.7825(16)
<i>β</i> [°]	90.4538(15)
<i>γ</i> [°]	110.3365(14)
Zellvolumen [Å ³]	1124.82(5)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.808
<i>θ</i> _{max} [°]	30.000
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.241
Gemessene Reflexe	46366
Unabhängige Reflexe	6457
<i>R</i> _{int}	0.0548
Parameter/Beschränkungen	333/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.665/-1.915
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0253
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0484
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0296
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0493
GoF	1.104

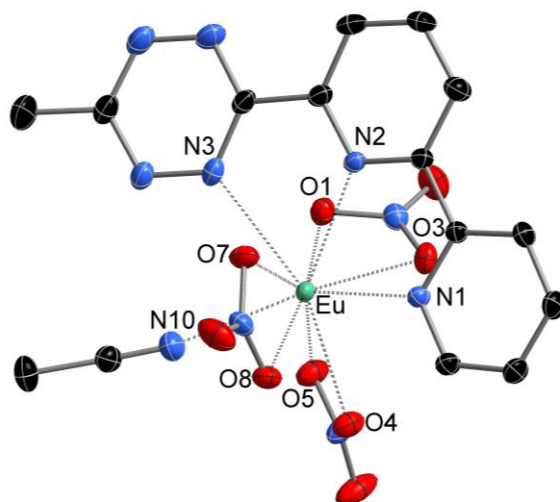
4.3.12 [Nd(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (9-Nd)


Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ N ₁₀ NdO ₉
Molare Masse [g mol ⁻¹]	621.59
Farbe	rot
Form	Block
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	7.4271(3)
<i>b</i> [Å]	9.6586(4)
<i>c</i> [Å]	14.9167(6)
<i>α</i> [°]	80.8597(19)
<i>β</i> [°]	86.746(2)
<i>γ</i> [°]	87.5167(19)
Zellvolumen [Å ³]	1054.12(7)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.137
<i>θ</i> _{max} [°]	29.997
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.537
Gemessene Reflexe	61872
Unabhängige Reflexe	6153
<i>R</i> _{int}	0.0596
Parameter/Beschränkungen	300/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.986/-1.339
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0265
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0474
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0339
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0497
Goof	1.084

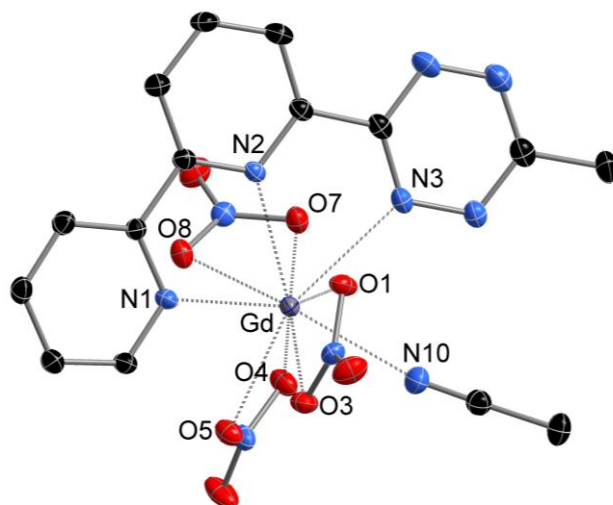
4.3.13 [Sm(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (9-Sm)



Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ N ₁₀ O ₉ Sm
Molare Masse [g mol ⁻¹]	627.70
Farbe	rot
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	7.4521(3)
<i>b</i> [Å]	9.6736(4)
<i>c</i> [Å]	14.8888(6)
<i>α</i> [°]	80.867(3)
<i>β</i> [°]	86.507(3)
<i>γ</i> [°]	87.537(3)
Zellvolumen [Å ³]	1057.13(8)
Temperatur [K]	150
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.134
<i>θ</i> _{max} [°]	29.491
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	2.851
Gemessene Reflexe	14575
Unabhängige Reflexe	5865
<i>R</i> _{int}	0.0255
Parameter/Beschränkungen	318/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.695/-1.152
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0269
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0654
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0324
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.669
Goof	1.009

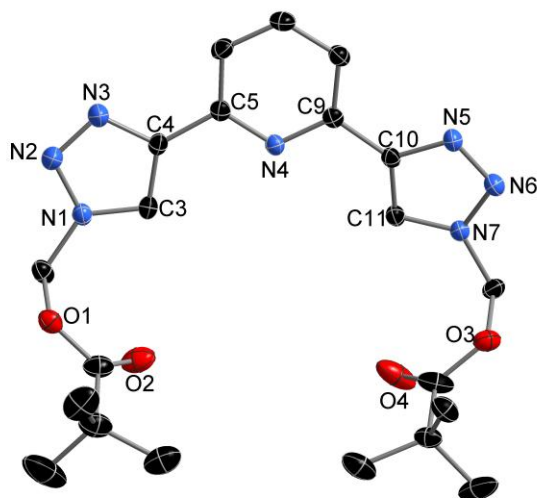
4.3.14 [Eu(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (9-Eu)


Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ EuN ₁₀ O ₉
Molare Masse [g mol ⁻¹]	629.31
Farbe	rot
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	7.4514(4)
<i>b</i> [Å]	9.6702(5)
<i>c</i> [Å]	14.8761(7)
<i>α</i> [°]	80.845(4)
<i>β</i> [°]	86.495(4)
<i>γ</i> [°]	87.497(4)
Zellvolumen [Å ³]	1055.66(9)
Temperatur [K]	150
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.134
<i>θ</i> _{max} [°]	29.485
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	3.044
Gemessene Reflexe	11940
Unabhängige Reflexe	5847
<i>R</i> _{int}	0.0202
Parameter/Beschränkungen	318/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.696/-1.065
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0242
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0591
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0280
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0599
Goof	1.068

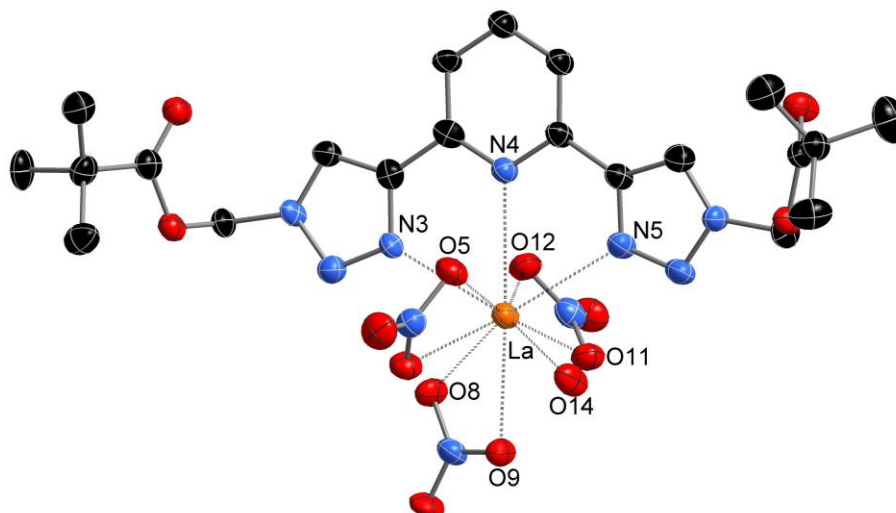
4.3.15 [Gd(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (9-Gd)


Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ GdN ₁₀ O ₉
Molare Masse [g mol ⁻¹]	634.60
Farbe	rot
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	7.3882(5)
<i>b</i> [Å]	9.5912(7)
<i>c</i> [Å]	14.7988(11)
<i>α</i> [°]	80.777(6)
<i>β</i> [°]	86.547(6)
<i>γ</i> [°]	87.568(6)
Zellvolumen [Å ³]	1032.66(13)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.152
<i>θ</i> _{max} [°]	31.676
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	3.286
Gemessene Reflexe	12332
Unabhängige Reflexe	5477
<i>R</i> _{int}	0.0204
Parameter/Beschränkungen	318/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.597/-0.706
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0221
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0577
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0125
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0588
Goof	1.052

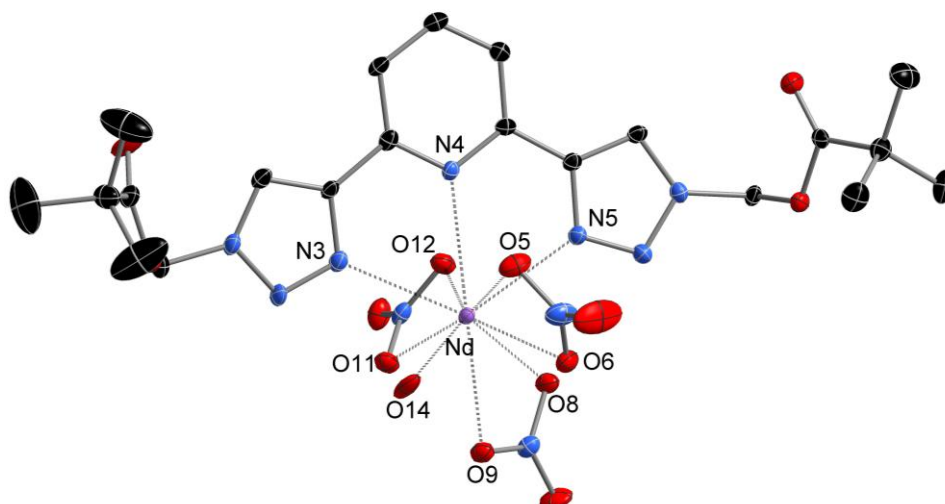
4.3.16 Pyridin-2,6-diylbis(1H-1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)bis(2,2-dimethylpropanoat (BMP-btp, 12)



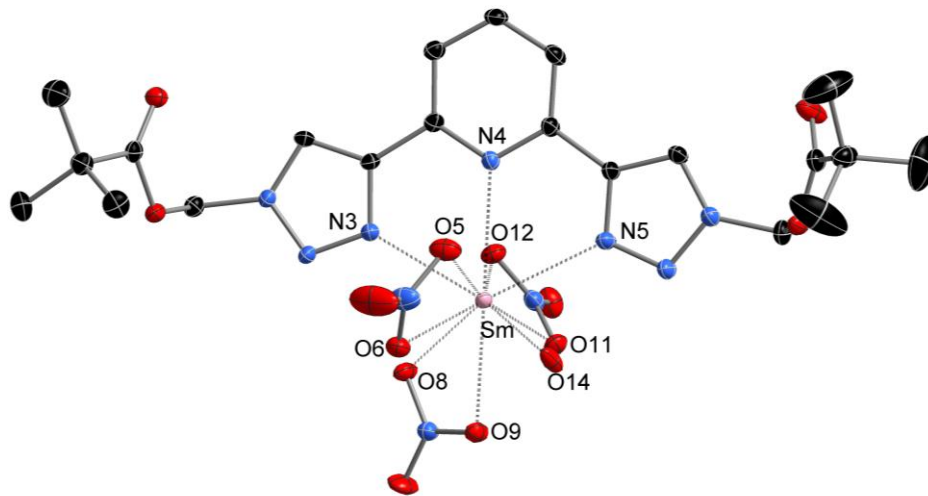
Summenformel	C ₂₁ H ₂₈ N ₇ O ₄
Molare Masse [g mol ⁻¹]	442.50
Farbe	farblos
Form	Block
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	22.2141(15)
<i>b</i> [Å]	9.4795(8)
<i>c</i> [Å]	33.4098(19)
<i>α</i> [°]	-
<i>β</i> [°]	90
<i>γ</i> [°]	-
Zellvolumen [Å ³]	7034.5(9)
Temperatur [K]	110
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	12
<i>Z'</i>	1.5
<i>θ</i> _{min} [°]	2.186
<i>θ</i> _{max} [°]	25.996
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.090
Gemessene Reflexe	2581
Unabhängige Reflexe	6665
<i>R</i> _{int}	0.0355
Parameter/Beschränkungen	523/20
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.473/-0.683
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0506
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1398
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0690
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1499
Goof	1.046

4.3.17 [La(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-La)


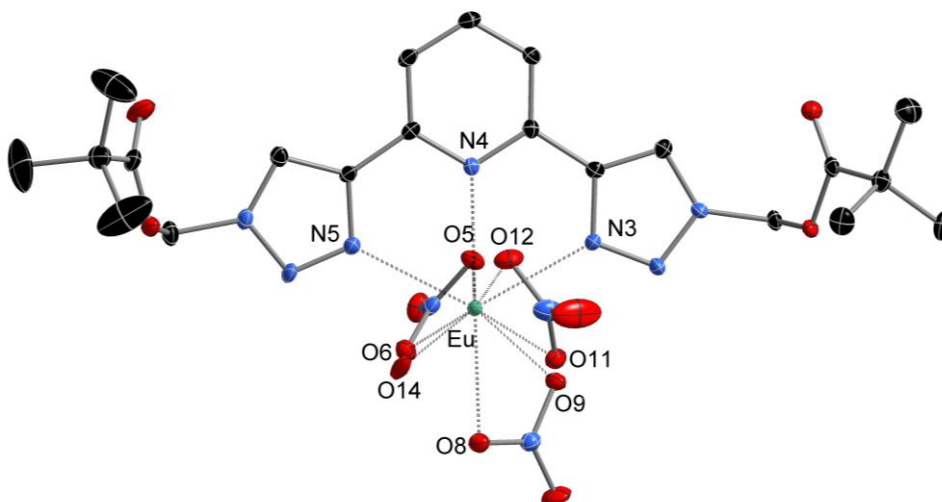
Summenformel	C ₂₃ H ₃₁ LaN ₁₁ O ₁₄
Molare Masse [g mol ⁻¹]	824.474
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	9.3789(7)
<i>b</i> [Å]	11.0857(10)
<i>c</i> [Å]	17.3258(15)
<i>α</i> [°]	98.760(7)
<i>β</i> [°]	99.675(7)
<i>γ</i> [°]	107.041(7)
Zellvolumen [Å ³]	1658.5(3)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.97
<i>θ</i> _{max} [°]	31.13
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.369
Gemessene Reflexe	17802
Unabhängige Reflexe	8670
<i>R</i> _{int}	0.0808
Parameter/Beschränkungen	450/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	3.887/-5.5272
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0873
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.2116
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.1388
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.02548
Goof	1.000

4.3.18 [Nd(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-Nd)


Summenformel	C ₂₃ H ₂₉ N ₁₁ NdO ₁₄
Molare Masse [g mol ⁻¹]	830.83
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	9.3957(4)
<i>b</i> [Å]	11.5614(5)
<i>c</i> [Å]	17.0682(8)
<i>α</i> [°]	100.928(4)
<i>β</i> [°]	9098.697(4)
<i>γ</i> [°]	110.089(4)
Zellvolumen [Å ³]	1661.99(14)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.942
<i>θ</i> _{max} [°]	25.998
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.643
Gemessene Reflexe	20800
Unabhängige Reflexe	6519
<i>R</i> _{int}	0.0314
Parameter/Beschränkungen	450/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.543/-0.734
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0277
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0636
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0372
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0676
Goof	1.033

4.3.19 [Sm(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-Sm)


Summenformel	C ₂₃ H ₃₂ N ₁₁ O ₁₄ Sm
Molare Masse [g mol ⁻¹]	836.94
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	9.3611(11)
<i>b</i> [Å]	11.6051(15)
<i>c</i> [Å]	17.029(3)
<i>α</i> [°]	101.004(12)
<i>β</i> [°]	98.658(11)
<i>γ</i> [°]	110.249(9)
Zellvolumen [Å ³]	1655.9(4)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.938
<i>θ</i> _{max} [°]	30.210
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.855
Gemessene Reflexe	21958
Unabhängige Reflexe	8002
<i>R</i> _{int}	0.0512
Parameter/Beschränkungen	452/1
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	0.841/-0.995
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0347
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0756
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0494
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0809
Goof	1.041

4.3.20 [Eu(BMP-btp)(NO₃)₃(H₂O)] (12-Eu)


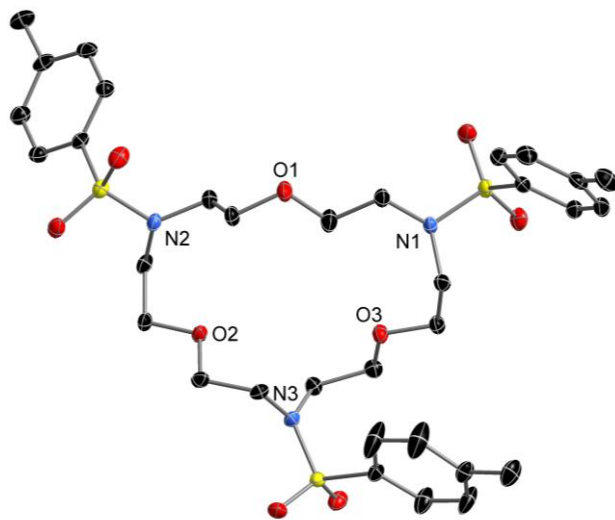
Summenformel	C ₂₃ H ₃₂ EuN ₁₁ O ₁₄
Molare Masse [g mol ⁻¹]	838.55
Farbe	farblos
Form	Nadeln
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	9.3558(7)
<i>b</i> [Å]	11.6062(10)
<i>c</i> [Å]	17.0469(14)
<i>α</i> [°]	101.323(7)
<i>β</i> [°]	98.598(6)
<i>γ</i> [°]	110.227(6)
Zellvolumen [Å ³]	1654.9(2)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	1.941
<i>θ</i> _{max} [°]	30.032
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	1.977
Gemessene Reflexe	20557
Unabhängige Reflexe	8031
<i>R</i> _{int}	0.0260
Parameter/Beschränkungen	452/1
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.012/-0.953
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0257
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0591
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0332
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0603
Goof	0.983

4.3.21 [La(BMP-btp)₂(H₂O)₂(OTf)][OTf]₂ (12-LaOTf)

Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	9.3558(7)
<i>b</i> [Å]	11.6062(10)
<i>c</i> [Å]	17.0469(14)
α [°]	101.323(7)
β [°]	98.598(6)
γ [°]	110.227(6)
Zellvolumen [Å ³]	1654.9(2)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>Z</i>	1
<i>Z'</i>	0.5

Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes werden im Rahmen dieser Arbeit nur die Zellkonstanten der Verbindung **12-LaOTf** wiedergegeben.

4.3.22 4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (21)



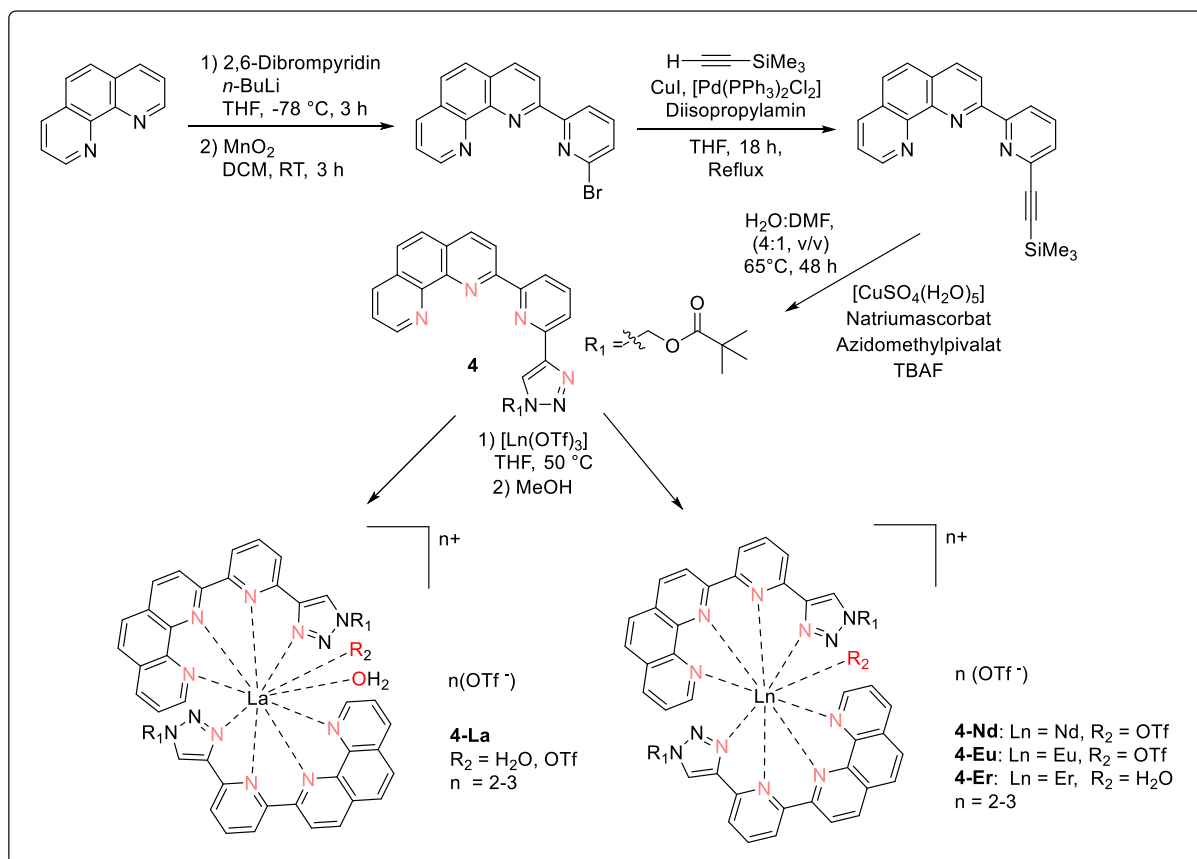
Summenformel	C ₆₆ H ₉₀ N ₆ O ₁₈ S ₆
Molare Masse [g mol ⁻¹]	1447.876
Farbe	farblos
Form	Plättchen
Strahlungstyp	MoK _α
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	12.2724(4)
<i>b</i> [Å]	15.4323(4)
<i>c</i> [Å]	20.0615(6)
<i>α</i> [°]	99.425(2)
<i>β</i> [°]	92.444(2)
<i>γ</i> [°]	108.220(2)
Zellvolumen [Å ³]	3542.4(2)
Temperatur [K]	100
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>Z'</i>	1
<i>θ</i> _{min} [°]	2.59
<i>θ</i> _{max} [°]	30.03
Absorptionskoeffizient, <i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.266
Gemessene Reflexe	44421
Unabhängige Reflexe	17177
<i>R</i> _{int}	0.0243
Parameter/Beschränkungen	871/0
<i>Largest peak/Deepest hole</i>	1.0677/-0.6097
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0385
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0989
<i>R</i> ₁ (alle Daten)	0.0599
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1071
Goof	0.9988

5 Zusammenfassung (Summary)

5.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Untersuchung neuartiger Ligandensysteme zur Separation von Lanthanoiden und Actinoiden. Ziel war es, durch strukturelle Modifikationen und den gezielten Einsatz stickstoffhaltiger Heterozyklen die Selektivität und Effizienz in der Komplexbildung und Flüssig-Flüssig-Extraktion zu verbessern. Die Arbeit ist in vier Hauptteile gegliedert, die sich mit unsymmetrischen Ligandensystemen auf Phenanthrolin-Pyridin- und 2,2'-Bipyridin-Basis, symmetrischen Liganden mit btp-Grundgerüst sowie makrocyclischen Liganden befassen.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde der unsymmetrische Phenanthrolin-Pyridin-Triazol-Ligand PPTMP (**4**, Abbildung 5.1) entwickelt, dessen Synthese über einen mehrstufigen Prozess erfolgte. Durch Reaktion mit Lanthanoidverbindungen gelang die Synthese der Komplexverbindungen $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ / $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_3$ (**4-La**), $[\text{Ln}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (Ln = Nd (**4-Nd**), Eu (**4-Eu**)) und $[\text{Er}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_3$ (**4-Er**). Die strukturellen Analysen zeigten die erwartete Verkürzung der Bindungslängen mit abnehmendem Ionenradius sowie eine Zunahme der Bindungswinkel, die mit der Lanthanoidenkontraktion korreliert. Die durchgeführten Extraktions-, NMR- und TRLS-Studien lieferten ein umfassendes Bild des Komplexbildungsverhaltens, der Selektivität und der Extraktionskinetik. Unter Verwendung von LiNO_3 oder 2-Bromdecansäure als Additive zeigt sich, dass PPTMP eine selektive Trennung von Lanthanoiden und Actinoiden ermöglicht, wobei die Selektivität mit der von anderen etablierten Ligandensystemen vergleichbar ist. Für die Am/Cm-Separation ist der Ligand jedoch nur bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen geeignet, da sich Einschränkungen durch die Löslichkeit in verschiedenen organischen Phasen sowie durch den Einfluss von Zusätzen wie LiNO_3 oder einer lipophilen Carbonsäure ergeben. Ergänzend konnten durch magnetische Messungen am Erbiumkomplex **4-Er** wertvolle Erkenntnisse zur elektronischen Struktur und Relaxationsdynamik gewonnen werden. Dieser zeigt im Nullfeld aufgrund von QTM kein SMM-Verhalten, jedoch eine feldinduzierte, langsame Relaxation der Magnetisierung. Spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen ermöglichten die direkte Bestimmung der effektiven g -Tensoren und Nullfeldaufspaltungen.


 Abbildung 5.1: Synthese von PPTMP (**4**) und dessen Lanthanoidkomplexe.

Im zweiten Abschnitt dieser Arbeit wurden die unsymmetrischen Liganden MTB (**9**) und t Bu-MTB (**10**) auf der Basis von 2,2'-Bipyridin mit einer Tetrazin-Einheit entwickelt. Durch Reaktion mit Lanthanoidverbindungen gelang die Synthese der Komplexverbindungen [Ln(MTB)₂(NO₃)₃] (Ln = La (**9-La**), Ce (**9-Ce**)), [Pr(MTB)(NO₃)₃H₂O] (**9-Pr**) und [Ln(MTB)(NO₃)₃(MeCN)] (Ln = Nd (**9-Nd**), Sm (**9-Sm**), Eu (**9-Eu**), Gd (**9-Gd**)), dargestellt in Abbildung 5.2. Auch hier konnte die erwartete Verkürzung der Bindungslängen und die Zunahme der Bindungswinkel beobachtet werden. Für t Bu-MTB ließen sich bislang keine Lanthanoidkomplexe isolieren, jedoch deuten NMR- und UV/Vis-Daten auf ein den Komplexen **9-Ln** ähnliches Koordinationsverhalten hin. Die Komplexbildung von Cm^{III} mit MTB wurde mittels TRLFS untersucht und führte zur Bildung von [Cm(MTB)_n]³⁺-Komplexen (n = 1-3). Die beobachteten spektralen Verschiebungen weisen auf verschiedene Konfigurationsisomere hin, was durch quantenchemische Berechnungen gestützt wurde. Extraktionsversuche zeigten, dass MTB eine selektive Trennung von Lanthanoiden und Actinoiden bei niedrigen HNO₃-Konzentrationen in Gegenwart einer lipophilen Anionenquelle ermöglicht. Die erzielten Trennfaktoren lagen jedoch unterhalb denen vergleichbarer *N*-Donorsysteme, was auf ungünstige Komplexierungseigenschaften zurückzuführen ist. Die selektive Bevorzugung von

Actinoiden gegenüber Lanthanoiden konnte durch einen stärkeren kovalenten Beitrag in der An–N-Wechselwirkung erklärt werden, wie QTAIM-Analysen bestätigten.

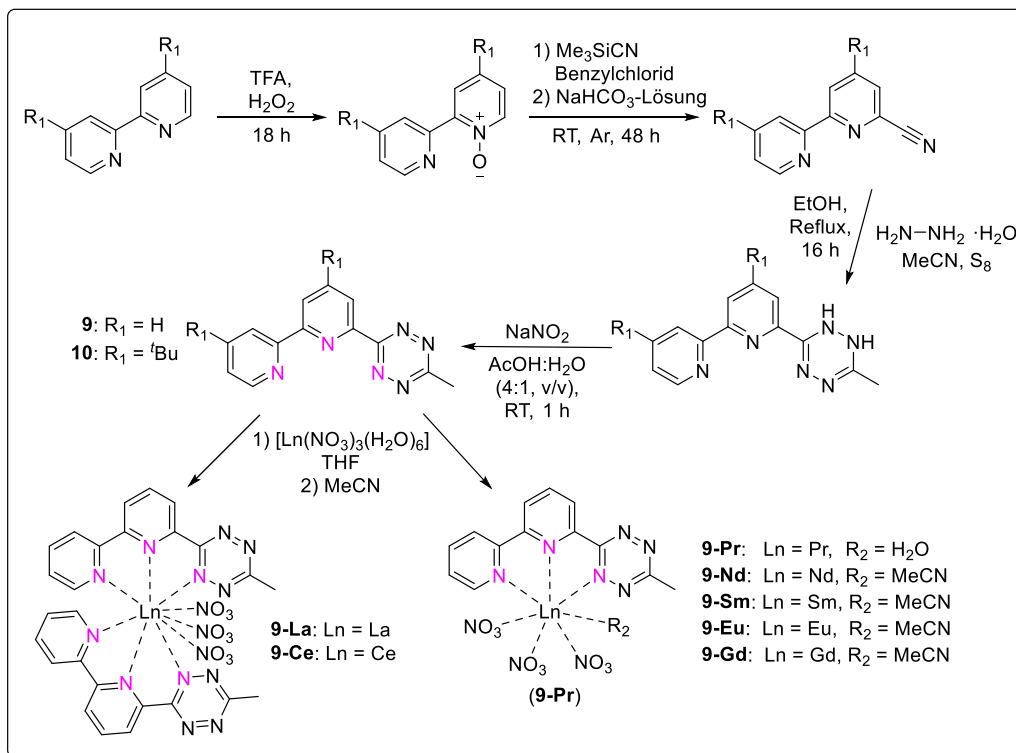


Abbildung 5.2: Synthese von MTB (**9**), ^tBu-MTB (**10**) und MTB-Lanthanoidkomplexen.

Im dritten Abschnitt sollten neue symmetrische Liganden auf Basis eines btp-Gerüsts dargestellt werden. Hierfür wurden die Liganden BMP-btp (**12**) und TEG-btp (**13**) erfolgreich synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 5.3). Mit dem Liganden BMP-btp konnten mit $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ die Lanthanoidkomplexe $[\text{Ln}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**12-Ln** (Ln = La, Nd, Sm, Eu)) synthetisiert und mittels Röntgenstrukturanalyse deren Strukturen aufgeklärt werden. Für TEG-btp konnte zwar in Lösung eine Komplexierung durch NMR-Verschiebungen nachgewiesen werden, es war jedoch keine Kristallstrukturanalyse möglich. Auch diese Liganden sollen in künftigen Studien mittels Extraktions-, NMR- und TRLFS-Studien untersucht werden um ein umfassendes Bild von deren Komplexierungsverhalten, Selektivität und Extraktionskinetik zu bekommen.

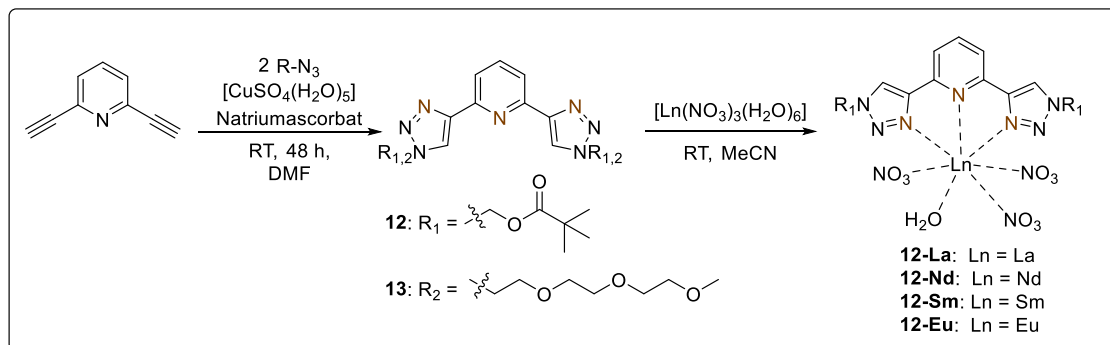


Abbildung 5.3: Synthese von BMP-btp (**12**) und TEG-btp (**13**) und BMP-btp-Komplexe.

Im letzten Abschnitt wurden die makrocyclischen Liganden 4,10,16-Tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**21**) und 1,7,13-Trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**22**) über mehrstufige Synthesen dargestellt. Der Vergleich beider Verbindungen zeigte deutliche Unterschiede in deren Löslichkeit und Reaktivität. Komplexierungsstudien mit verschiedenen Lanthanoidverbindungen ergaben für **22** keinen eindeutigen Nachweis einer Koordination, während für **21** eine Reaktion mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ beobachtet werden konnte. Pulverdiffraktometrische Analysen lieferten hierbei Hinweise auf die Bildung eines neuartigen Festkörperprodukts, was auf eine mögliche Komplexierung von **22** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$ schließen lässt.

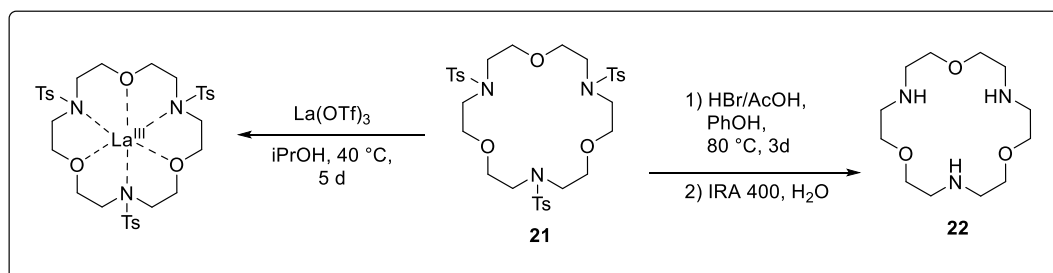


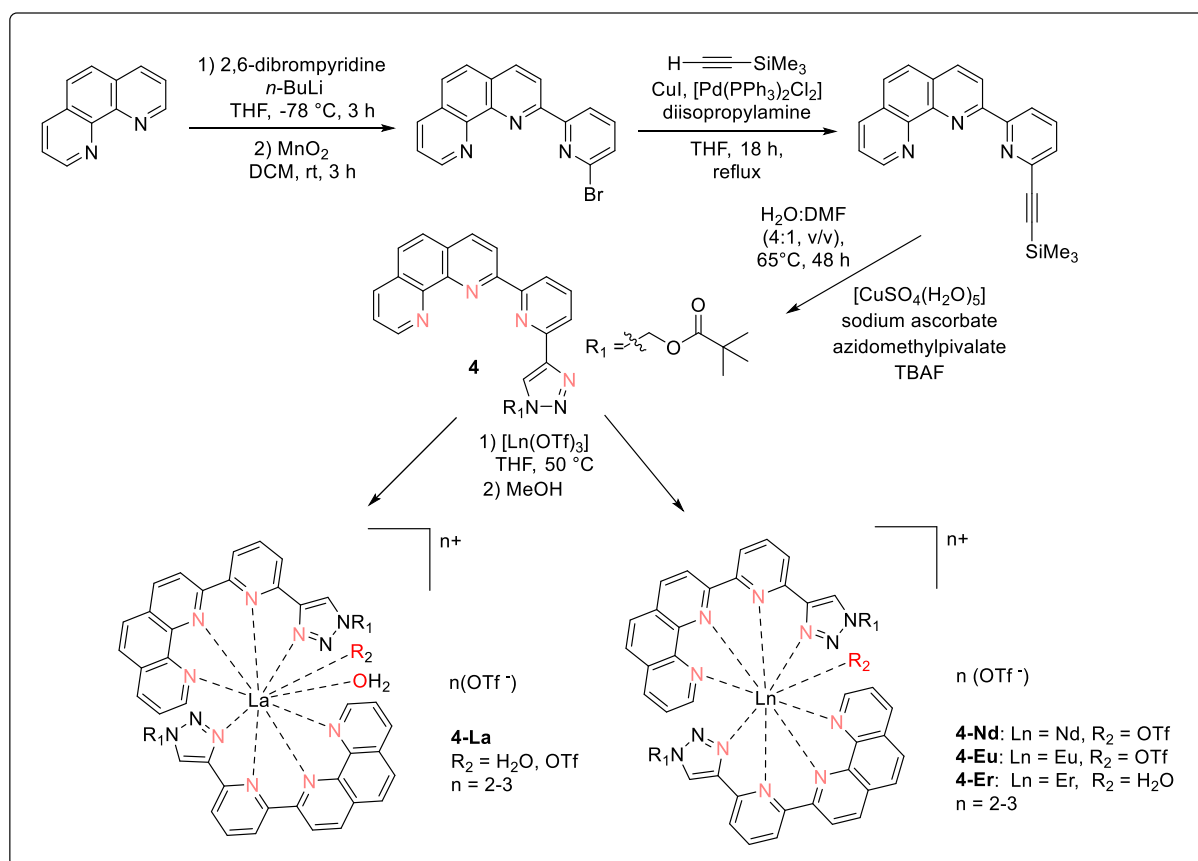
Abbildung 5.4: Synthese der makrocyclischen Liganden **21** und **22** und die Komplexierungsreaktion von **21** mit $\text{La}(\text{OTf})_3$.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass gezielte strukturelle Modifikationen von Liganden, etwa durch die Einführung von Triazol- oder Tetrazin-Einheiten, einen erheblichen Einfluss auf Selektivität, Stabilität und Extraktionsverhalten haben. Diese Ergebnisse tragen wesentlich zum Verständnis selektiver Trennprozesse im Bereich der *f*-Block-Chemie bei und eröffnen neue Perspektiven für die Entwicklung effizienter Extraktionssysteme im Rahmen der nuklearen Entsorgung.

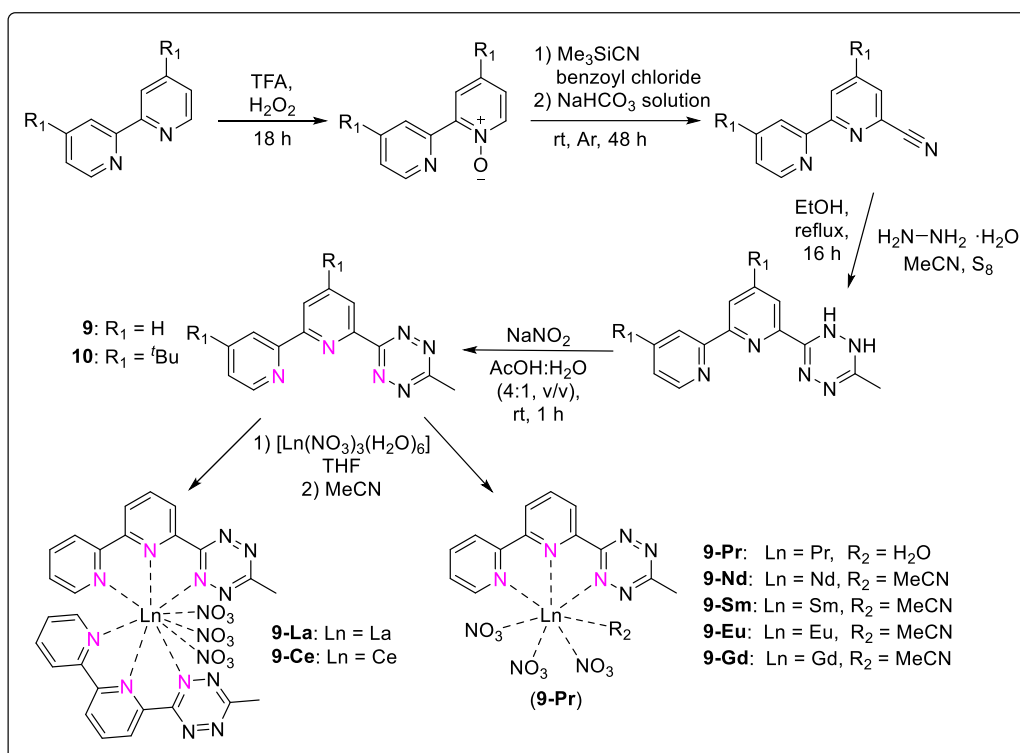
5.2 Summary

This thesis investigates novel ligand systems for the separation of lanthanides and actinides. The focus lies on targeted structural modifications and the incorporation of nitrogen-containing heterocycles to enhance the selectivity and efficiency of complexation and liquid-liquid extraction. The work is divided into four main sections: unsymmetric ligand systems based on phenanthroline-pyridine and 2,2'-bipyridine; symmetric ligands with a btp backbone; and macrocyclic ligands.

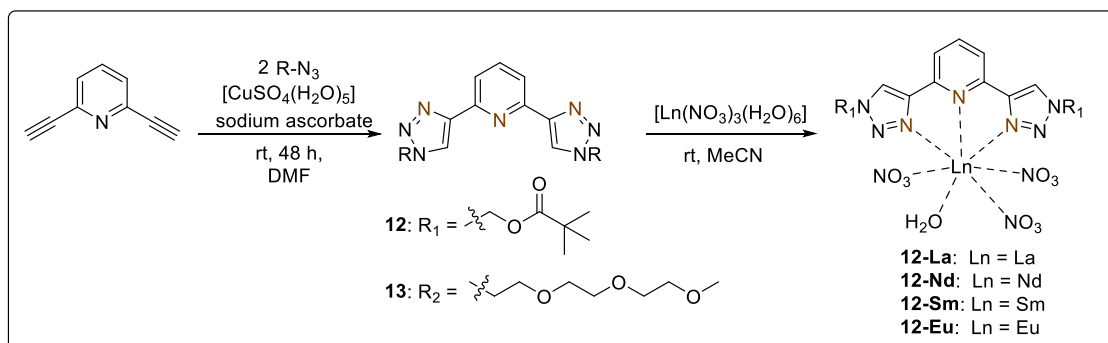
The first part of this study involved the development of the unsymmetric phenanthroline-pyridine-triazole ligand PPTMP (**4**, Scheme 5.1), which was synthesised in a multi-step process. By reacting **4** with lanthanide compounds, the complex compounds $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ / $[\text{La}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]_3$ (**4-La**), $[\text{Ln}(\text{PPTMP})_2(\text{OTf})][\text{OTf}]_2$ (Ln = Nd (**4-Nd**), Eu (**4-Eu**)) and $[\text{Er}(\text{PPTMP})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{OTf}]_3$ (**4-Er**) were synthesised. Structural analyses confirmed the expected shortening of bond lengths and the increase of bond angles with decreasing ion radius, consistent with the lanthanide contraction. The combined results of the extraction, NMR, and TRLS studies provided a comprehensive understanding of the complexation behavior, selectivity, and extraction kinetics. It was shown that using LiNO_3 or 2-bromodecanoic acid as additives enables PPTMP to selectively separate lanthanides and actinides, with comparable selectivity to that of other established ligand systems. However, the ligand is only suitable for Am/Cm separation at low nitric acid concentrations due to limitations regarding solubility in various organic phases and the influence of additives such as LiNO_3 or lipophilic carboxylic acid. Additionally, magnetic measurements on the erbium complex **4-Er** offered valuable insights into its electronic structure and relaxation dynamics. In the zero field, this complex does not exhibit SMM behaviour due to QTM but rather exhibits field-induced slow relaxation of magnetisation. Spectroscopic investigations and quantum chemical calculations enabled the direct determination of the effective g -tensors and zero-field splittings.


 Scheme 5.1: Synthesis of PPTMP (**4**) and its lanthanide complexes.

In the second section of this work, the unsymmetric ligands MTB (**9**) and t Bu-MTB (**10**) were developed based on 2,2'-bipyridine incorporating a tetrazine unit. Reaction with lanthanide compounds afforded the complex compounds $[\text{Ln}(\text{MTB})_2(\text{NO}_3)_3]$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**9-La**), Ce (**9-Ce**)), $[\text{Pr}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$ (**9-Pr**) and $[\text{Ln}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3\text{MeCN}]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}$ (**9-Nd**), Sm (**9-Sm**), Eu (**9-Eu**), Gd (**9-Gd**)), shown in Scheme 5.2. The expected decrease in bond lengths and increase in bond angles was likewise observed. Although no lanthanide complexes of t Bu-MTB could be isolated, NMR and UV/Vis data indicate a similar coordination behavior to that of the **9-Ln** complexes. The complexation of Cm^{III} with MTB was investigated using TRLFS, resulting in the formation of $[\text{Cm}(\text{MTB})_n]^{3+}$ complexes ($n = 1-3$). The observed spectral shifts indicate the presence of different configuration isomers, a finding that was supported by quantum chemical calculations. Extraction experiments demonstrated that MTB facilitates An/Ln separation at low HNO_3 concentrations in the presence of a lipophilic anion source. However, the separation factors achieved were lower than those of comparable N -donor systems, due to unfavourable complexation properties. The selective preference of actinides over lanthanides could be explained by stronger covalent contributions to the An–N interaction, as confirmed by QTAIM analyses.

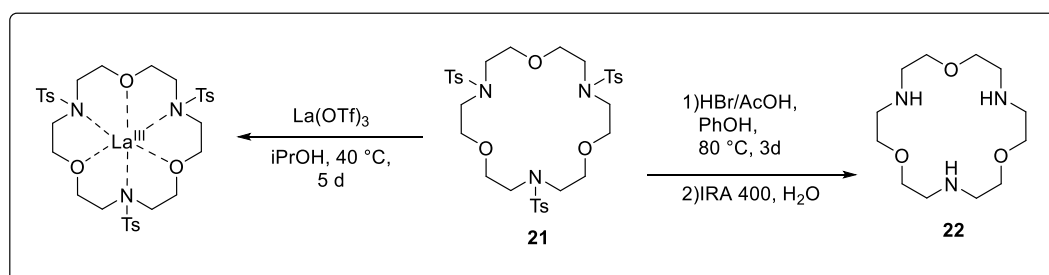

 Scheme 5.2: Synthesis of MTB (**9**), ^tBu-MTB (**10**), and MTB lanthanide complexes.

In the third section, new symmetric ligands based on a BTP framework were to be synthesized. For this purpose, the BMP-btp (**12**) and TEG-btp (**13**) ligands were successfully synthesised and characterised. The lanthanide complexes $[\text{Ln}(\text{BMP-btp})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ (**12-Ln** (Ln = La, Nd, Sm, Eu)) were synthesised using the ligand BMP-btp and their structures elucidated by single-crystal X-ray structural analysis. Although complexation was detected in solution for TEG-btp by NMR shifts, it was not possible to analyse the crystal structure. These ligands are likewise to be investigated using extraction, NMR and TRLFs studies to obtain a comprehensive understanding of their complexation behaviour, selectivity and extraction kinetics.


 Scheme 5.3: Synthesis of BMP-btp (**12**) and TEG-btp (**13**) and BMP-btp complexes.

In the final part, the macrocyclic ligands 4,10,16-tritosyl-1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**21**) and 1,7,13-trioxa-4,10,16-triazacyclooctadecan (**22**) were

synthesised in multiple steps. A comparison of the two compounds revealed significant differences in solubility and reactivity. While complexation studies with various lanthanide compounds did not provide clear evidence of coordination for compound **22**, a reaction with $\text{La}(\text{OTf})_3$ was observed for compound **21**. Powder diffractometric analyses provided evidence of the formation of a novel solid-state product, suggesting the possible complexation of **22** with $\text{La}(\text{OTf})_3$.



Scheme 5.4: Synthesis of macrocyclic ligands **21** and **22** and the complexation reaction of **21** with $\text{La}(\text{OTf})_3$.

Overall, the work demonstrates that targeted structural modifications of ligands, such as the introduction of triazole or tetrazine units, have a significant impact on selectivity, stability and extraction behaviour. These results make a substantial contribution to the understanding of selective separation processes in *f*-block chemistry and open up new possibilities for the development of efficient extraction systems in the context of nuclear waste disposal.

6 Literaturverzeichnis

- [1] T. Damhus, R. Hartshorn, A. Hutton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *27*, 25-26.
- [2] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2019**.
- [4] A. Nikanorov, in *Doklady Earth Sciences, Vol. 426*, Springer Nature BV, **2009**, p. 600.
- [5] C. S. Reiners, *Chem. unserer Zeit* **2001**, *35*, 110-115.
- [6] S. R. Taylor, S. M. McLennan, *Composition of the Continental Crust, Vol. 3*, Elsevier, Oxford, **2005**.
- [7] S. R. Taylor, S. M. McLennan, *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1985**.
- [8] J. J. Cowan, C. Sneden, J. E. Lawler, A. Aprahamian, M. Wiescher, K. Langanke, G. Martínez-Pinedo, F.-K. Thielemann, *Rev. Mod. Phys.* **2021**, *93*, 015002.
- [9] C. K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Int. Mater. Rev.* **1992**, *37*, 197-248.
- [10] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 856-879.
- [11] J. Yana Galarza, J. Meléndez, A. I. Karakas, M. Asplund, D. Lorenzo-Oliveira, *Mon. Not. R. Astron. Soc.: Lett.* **2021**, *502*, L104-L109.
- [12] V. Balaram, *Geosci. Front.* **2019**, *10*, 1285-1303.
- [13] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165-1176.
- [14] Y. Sato, J. Saikawa, I. Shoji, T. Taira, A. Ikesue, in *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, The Ceramic Society of Japan*, **2004**, pp. S313-S316.
- [15] O. Chang, *Global rare earth supply chain restructures amid nations endeavoring to curb reliance on China*, https://www.digitimes.com/news/a20240624PD201/rare-earth-supply-chain-china-ev-green-energy-drone.html?utm_source=chatgpt.com (zugegriffen am 08.Juli.2025).
- [16] H. Friedman Jr, G. Choppin, D. Feuerbacher, *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 354.
- [17] J. E. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2014**.
- [18] J.-C. G. Bünzli, *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 3706-3733.
- [19] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 403-425.
- [20] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93-98.
- [21] T. D. Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 856-859.
- [22] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6507-6508.
- [23] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270-4272.
- [24] R. Blom, K. Faegri Jr, H. V. Volden, *Organometallics* **1990**, *9*, 372-379.

- [25] G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 93-107.
- [26] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2537-2552.
- [27] M. D. Taylor, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 503-511.
- [28] S. Mishra, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1996-2025.
- [29] K. Stowe, S. Tratzky, H. Beck, A. Jungmann, R. Claessen, R. Zimmermann, G. Meng, P. Steiner, S. Hufner, *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 100-109.
- [30] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. D.* **1976**, *32*, 751-767.
- [31] W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*, 263-283.
- [32] W. J. Evans, *J. Alloys Compd.* **2009**, *488*, 493-510.
- [33] F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6589-6598.
- [34] M. E. Fieser, M. R. MacDonald, B. T. Krull, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 369-382.
- [35] M. R. MacDonald, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914-15917.
- [36] M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420-8423.
- [37] M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857-9868.
- [38] S. Maity, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021*, 5312-5319.
- [39] D. J. Procter, R. A. Flowers, T. Skrydstrup, *Organic synthesis using samarium diiodide: a practical guide*, Oxford University Press, Oxford, **2009**.
- [40] M. Szostak, D. J. Procter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9238-9256.
- [41] P. Girard, J. Namy, H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2693-2698.
- [42] W. J. Evans, *Organometallics* **2016**, *35*, 3088-3100.
- [43] G. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3550-3551.
- [44] V. Sridharan, J. C. Menéndez, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3805-3849.
- [45] V. Nair, A. Deepthi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1862-1891.
- [46] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987-6041.
- [47] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, Oxford, **2012**.
- [48] L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements Vol. 1-6*, Springer, Dordrecht, **2011**.
- [49] D. L. Clark, D. E. Hobart, M. P. Neu, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 25-48.
- [50] B. E. Cowie, J. M. Purkis, J. Austin, J. B. Love, P. L. Arnold, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10595-10637.
- [51] A. Bleise, P. R. Danesi, W. Burkart, *Journal of environmental radioactivity* **2003**, *64*, 93-112.
- [52] R. Martin, J. Knauer, P. Balo, *Appl. Radiat. Isot.* **2000**, *53*, 785-792.

- [53] G. Audi, F. Kondev, M. Wang, W. Huang, S. Naimi, *Chin. Phys. C* **2017**, *41*, 030001.
- [54] Swissnuclear, *Kernenergie weltweit*, https://www.kernenergie.ch/de/kernenergie-weltweit-_content---1--1071.html (zugegriffen am 15.Juli.2025).
- [55] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, *Strommarkt der Zukunft*, <https://www.bundeswirtschaftsministerium.de/Redaktion/DE/Dossier/strommarkt-der-zukunft.html> (zugegriffen am 15.Juli.2025).
- [56] Statistisches Bundesamt, *Statista – Das Statistik-Portal*, <https://de.statista.com/> (zugegriffen am 15.Juli.2025).
- [57] World Nuclear Association, *World Nuclear association, Plans for new reactors worldwide*, <https://www.world-nuclear.org/> (zugegriffen am 15.Juli.2025).
- [58] Bundesamt für die Sicherheit der nuklearen Entsorgung, *Radioaktiver Abfall*, https://www.endlagersuche-infoplattform.de/webs/Endlagersuche/DE/Radioaktiver-Abfall/radioaktiver-abfall_node.html;jsessionid=3F7CA9E44E689B082B1725583A805FDC.internet001 (zugegriffen am 15.Juli.2025).
- [59] K. Gompper, A. Geist, H. Geckeis, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 1015-1019.
- [60] A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, *Nachr. Forsch.zent. Karlsruhe* **2004**, *36*, 97-102.
- [61] M. Salvatores, *Nucl. Eng. Des.* **2005**, *235*, 805-816.
- [62] M. Salvatores, G. Palmiotti, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **2011**, *66*, 144-166.
- [63] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, J. Wiese, G. Heusener, J. Tommasi, G. Youinou, *Nucl. Energy (Lond.)* **2003**, *42*, 263-278.
- [64] F. W. Lewis, M. J. Hudson, L. M. Harwood, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *372*, 2609-2632.
- [65] K. J. Röhlig, H. Geckeis, K. Mengel, *Chem. unserer Zeit* **2012**, *46*, 140-149.
- [66] A. Geist, M. Weigl, K. Gompper, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 197-202.
- [67] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J.-P. Glatz, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 351-355.
- [68] G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703-721.
- [69] D. Magnusson, B. Christiansen, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 26-35.
- [70] Y. Sugo, Y. Sasaki, S. Tachimori, *Radiochim. Acta* **2002**, *90*, 161-165.
- [71] G. Modolo, A. Wilden, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, *Radiochim. Acta* **2012**, *100*, 715-725.
- [72] A. Bhattacharyya, P. K. Mohapatra, *Radiochim. Acta* **2019**, *107*, 931-949.
- [73] Z. Kolarik, R. Schuler, U. Müllich, *Partition of high-level radioactive wastes*, Elsevier, Amsterdam, **1996**.
- [74] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155-1170.
- [75] C. Madic, in *EC Nurcl. Sci. Technol.*, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, **2000**.

- [76] E. Philip Horwitz, D. C. Kalina, H. Diamond, G. F. Vandegrift, W. W. Schulz, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1985**, *3*, 75-109.
- [77] M. J. Hudson, L. M. Harwood, D. M. Laventine, F. W. Lewis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3414-3428.
- [78] K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1993**, *11*, 729-768.
- [79] J. Mathur, M. Murali, K. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 357-390.
- [80] G. R. Choppin, K. L. Nash, *Radiochim. Acta* **1995**, *70*, 225-236.
- [81] K. L. Nash, G. R. Choppin, *Sep. Sci. Technol.* **1997**, *32*, 255-274.
- [82] M. Hudson, *Czech. J. Phys.* **2003**, *53*, A305-A311.
- [83] I. Hagström, L. Spjuth, Å. Enarsson, J. Liljenzin, M. Skälberg, M. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, P.-Y. Cordier, C. Hill, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 221-242.
- [84] P. Cordier, C. Hill, P. Baron, C. Madic, M. Hudson, J. Liljenzin, *J. Alloys Compd.* **1998**, *271*, 738-741.
- [85] M. S. Grigoriev, C. Den Auwer, C. Madic, *Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 1141-1143.
- [86] X. Vitart, C. Musikas, J. Pasquiou, P. Hoel, *J. Less-Common Met.* **1986**, *122*, 275-286.
- [87] G. Y. Chan, M. G. Drew, M. J. Hudson, N. S. Isaacs, P. Byers, C. Madic, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3385-3398.
- [88] F. H. Case, *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 1043-1046.
- [89] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23-32.
- [90] C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. Foreman, M. Hudson, S. Englund, M. Nilsson, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 225-233.
- [91] M. J. Hudson, C. E. Boucher, D. Braekers, J. F. Desreux, M. G. Drew, M. R. S. J. Foreman, L. M. Harwood, C. Hill, C. Madic, F. Marken, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1171-1183.
- [92] S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 213-229.
- [93] M. J. Hudson, M. G. Drew, M. R. S. J. Foreman, C. Hill, N. Huet, C. Madic, T. G. Youngs, *Dalton Trans.* **2003**, 1675-1685.
- [94] J. Krejzler, J. Narbutt, M. S. J. Foreman, M. Hudson, B. Casensky, C. Madic, *Czech. J. Phys.* **2006**, *56*, D459-D467.
- [95] M. G. Drew, M. R. S. J. Foreman, A. Geist, M. J. Hudson, F. Marken, V. Norman, M. Weigl, *Polyhedron* **2006**, *25*, 888-900.
- [96] A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7582-7589.
- [97] M. G. Drew, M. R. S. J. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 239-241.
- [98] M. R. S. J. Foreman, M. J. Hudson, A. Geist, C. Madic, M. Weigl, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 645-662.
- [99] M. Nilsson, S. Andersson, F. Drouet, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J. O. Liljenzin, D. Magnusson, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 299-318.

- [100] M. Nilsson, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J. O. Liljenzin, G. Modolo, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 823-843.
- [101] T. Retegan, C. Ekberg, I. Dubois, A. Fermvik, G. Skarnemark, T. J. Wass, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 417-431.
- [102] P. J. Panak, A. Geist, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199-1236.
- [103] M. R. Foreman, M. J. Hudson, M. G. Drew, C. Hill, C. Madic, *Dalton Trans.* **2006**, 1645-1653.
- [104] S. Andersson, F. Drouet, C. Ekberg, J.-O. Liljenzin, D. Magnusson, M. Nilsson, T. Retegan, G. Skarnemark, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (Sweden), **2005**.
- [105] T. Retegan, C. Ekberg, S. Englund, A. Fermvik, M. Foreman, G. Skarnemark, *Radiochim. Acta* **2007**, *95*, 637-642.
- [106] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. Drew, G. Modolo, M. Sypula, J. F. Desreux, N. Bouslimani, G. Vidick, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5172-5182.
- [107] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. Drew, J. F. Desreux, G. Vidick, N. Bouslimani, G. Modolo, A. Wilden, M. Sypula, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093-13102.
- [108] Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 61-68.
- [109] A. Bhattacharyya, T. Gadly, P. Mohapatra, S. Ghosh, D. Manna, T. Ghanty, V. Manchanda, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7066-7073.
- [110] P. G. Sammes, G. Yahioğlu, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 327-334.
- [111] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. Drew, V. Hubscher-Bruder, V. Videva, F. Arnaud-Neu, K. Stamberg, S. Vyas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4993-5005.
- [112] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. Drew, A. Wilden, M. Sypula, G. Modolo, T.-H. Vu, J.-P. Simonin, G. Vidick, *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 231-238.
- [113] T. M. Trunks, J. S. Babra, J. Westwood, C. D. Smith, *SynOpen* **2022**, *6*, 16-18.
- [114] N. A. Avagyan, P. S. Lempert, M. V. Evsunina, P. I. Matveev, S. A. Aksenova, Y. V. Nelyubina, A. V. Yatsenko, V. A. Tafeenko, V. G. Petrov, Y. A. Ustynyuk, *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, *24*, 5569.
- [115] Z. Chen, F. Ding, F. Hao, M. Guan, Z. Bian, B. Ding, C. Huang, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 487-494.
- [116] K. Katoh, T. Sasamori, N. Tokitoh, N. Sato, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1122-1123.
- [117] L. Schnaubelt, H. Petzold, J. M. Speck, E. Dmitrieva, M. Rosenkranz, M. Korb, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2690-2698.
- [118] R. Zong, D. Wang, R. Hammitt, R. P. Thummel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 167-175.
- [119] B. Paul, K. Chakrabarti, S. Shee, M. Maji, A. Mishra, S. Kundu, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 100532-100545.
- [120] K. S. England, A. Tumber, T. Krojer, G. Scozzafava, S. S. Ng, M. Daniel, A. Szykowska, K. Che, F. von Delft, N. A. Burgess-Brown, *Med. Chem. Commun.* **2014**, *5*, 1879-1886.

- [121] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.
- [122] J. P. Byrne, J. A. Kitchen, O. Kotova, V. Leigh, A. P. Bell, J. J. Boland, M. Albrecht, T. Gunnlaugsson, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 196-209.
- [123] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2933-2945.
- [124] M. R. Prabhath, J. Romanova, R. J. Curry, S. R. P. Silva, P. D. Jarowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7949-7953.
- [125] R. Pöttsch, S. Fleischmann, C. Tock, H. Komber, B. I. Voit, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3260-3269.
- [126] A. Kovács, C. Apostolidis, O. Walter, P. Lindqvist-Reis, *Struct. Chem.* **2015**, *26*, 1287-1295.
- [127] D. Lundberg, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2018**, *316*, 849-854.
- [128] R. D. Hancock, L. J. Bartolotti, *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *396*, 101-107.
- [129] B. S. Zanella, S. B. Jones, H.-S. Lee, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4627-4638.
- [130] H. Petzold, P. Djomgoue, G. Hörner, S. Heider, C. Lochenie, B. Weber, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6218-6229.
- [131] H. Petzold, P. Djomgoue, G. Hörner, C. Lochenie, B. Weber, T. Ruffer, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 491-506.
- [132] D. M. Whittaker, T. L. Griffiths, M. Helliwell, A. N. Swinburne, L. S. Natrajan, F. W. Lewis, L. M. Harwood, S. A. Parry, C. A. Sharrad, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3429-3444.
- [133] H. M. Nicholas, M. Vonci, C. A. Goodwin, S. W. Loo, S. R. Murphy, D. Cassim, R. E. Winpenny, E. J. McInnes, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10493-10502.
- [134] C. A. Goodwin, R. W. Adams, A. J. Gaunt, S. K. Hanson, M. T. Janicke, N. Kaltsoyannis, S. T. Liddle, I. May, J. L. Miller, B. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 10367-10380.
- [135] A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. S. J. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463-483.
- [136] K. N. Tevepau, J. D. Carrick, S. Tai, J. G. Coonce, L. H. Delmau, D. D. Ensor, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2016**, *34*, 13-25.
- [137] A. Geist, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 596-607.
- [138] E. L. Campbell, V. E. Holfeltz, G. B. Hall, K. L. Nash, G. J. Lumetta, T. G. Levitskaia, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2017**, *35*, 586-603.
- [139] D. Woodhead, F. McLachlan, R. Taylor, U. Müllich, A. Geist, A. Wilden, G. Modolo, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2019**, *37*, 173-190.
- [140] R. Heyrovská, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 600-605.
- [141] P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, R. Spezia, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4572-4579.
- [142] P. D'Angelo, F. Martelli, R. Spezia, A. Filipponi, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10318-10324.
- [143] J. Stracke, P. Weßling, T. Sittel, P. Meiners, A. Geist, P. J. Panak, *RSC Adv.* **2024**, *14*, 28415-28422.

- [144] G. Greif, F. S. Sauerwein, P. Weßling, T. M. Duckworth, M. Patzschke, R. Gericke, T. Sittel, J. März, A. Wilden, G. Modolo, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 15259-15269.
- [145] J. M. Muller, K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2016**, *34*, 322-333.
- [146] A. Wilden, G. Modolo, P. Kaufholz, F. Sadowski, S. Lange, D. Munzel, A. Geist, *Sep. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 2467-2475.
- [147] X. Yang, D. Su, L. Song, X. Wang, Q. Xiao, Q. Feng, S. Ding, *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *232*, 115969.
- [148] A. Geist, U. Müllich, A. Wilden, S. Gülland, G. Modolo, in 19th International Solvent Extraction Conference (ISEC 2011), Santiago, Chile, Vol. 3, **2011**.
- [149] Y. Liu, X. Yang, S. Ding, Z. Wang, L. Zhang, L. Song, Z. Chen, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5782-5790.
- [150] H. Zhang, R. Nakanishi, K. Katoh, B. K. Breedlove, Y. Kitagawa, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 302-305.
- [151] Y. Rechkemmer, J. E. Fischer, R. Marx, M. a. Dörfel, P. Neugebauer, S. Horvath, M. Gysler, T. Brock-Nannestad, W. Frey, M. F. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13114-13120.
- [152] T. A. Bazhenova, V. A. Kopotkov, D. V. Korchagin, Y. V. Manakin, L. V. Zorina, S. V. Simonov, I. A. Yakushev, V. S. Mironov, A. N. Vasiliev, O. V. Maximova, *Molecules* **2021**, *26*, 6908.
- [153] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145-147.
- [154] G. Greif, *Synthese neuer Liganden für die Lanthanoid-/Actinoid-Separation*, KIT, Karlsruhe, **2021**.
- [155] D. Girnt, P. W. Roesky, A. Geist, C. M. Ruff, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9627-9635.
- [156] J. Kratsch, B. r. B. Beele, C. Koke, M. A. Denecke, A. Geist, P. J. Panak, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8949-8958.
- [157] M. M. Maiwald, A. T. Wagner, J. Kratsch, A. Skerencak-Frech, M. Trumm, A. Geist, P. W. Roesky, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 9981-9994.
- [158] A. Il'ya, D. Escudero, A. Frontera, P. V. Solntsev, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.* **2009**, 2856-2864.
- [159] O. Stetsiuk, A. Abhervé, N. Avarvari, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 5759-5777.
- [160] Z.-H. Zhu, Y. Li, Y.-B. Wang, Z.-G. Lan, X. Zhu, X.-Q. Hao, M.-P. Song, *Organometallics* **2019**, *38*, 2156-2166.
- [161] W. K. Fife, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1375-1377.
- [162] A. V. Polezhaev, N. A. Maciulis, C. H. Chen, M. Pink, R. L. Lord, K. G. Caulton, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13985-13998.
- [163] B. B. Beele, E. Rüdiger, F. Schwörer, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12139-12147.
- [164] J. Preston, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1994**, *12*, 29-54.

- [165] S. Andersson, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J. O. Liljenzin, M. Nilsson, G. Skarnemark, K. Spahiu, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2003**, *21*, 621-636.
- [166] A. Bremer, C. M. Ruff, D. Girnt, U. Müllich, J. r. Rothe, P. W. Roesky, P. J. Panak, A. Karpov, T. J. Müller, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5199-5207.
- [167] M. Nilsson, S. Andersson, C. Ekberg, J. O. Liljenzin, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 407-418.
- [168] B. B. Beele, U. Müllich, F. Schwörer, A. Geist, P. J. Panak, *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 146-151.
- [169] A. Geist, U. Müllich, D. Magnusson, P. Kaden, G. Modolo, A. Wilden, T. Zevaco, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30*, 433-444.
- [170] C. Wagner, U. Muellich, A. Geist, P. J. Panak, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2016**, *34*, 103-113.
- [171] E. Macerata, E. Mossini, S. Scaravaggi, M. Mariani, A. Mele, W. Panzeri, N. Boubals, L. Berthon, M.-C. Charbonnel, F. Sansone, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7232-7235.
- [172] P. Weßling, M. Maag, G. Baruth, T. Sittel, F. S. Sauerwein, A. Wilden, G. Modolo, A. Geist, P. J. Panak, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 17719-17729.
- [173] P. Weßling, M. Trumm, E. Macerata, A. Ossola, E. Mossini, M. C. Gullo, A. Arduini, A. Casnati, M. Mariani, C. Adam, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 14642-14651.
- [174] A. C. Edwards, P. Mocilac, A. Geist, L. M. Harwood, C. A. Sharrad, N. A. Burton, R. C. Whitehead, M. A. Denecke, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5001-5004.
- [175] J. P. Byrne, J. A. Kitchen, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5302-5325.
- [176] A. M. Kirillov, G. B. Shul'pin, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 732-754.
- [177] S. A. Babu, K. K. Krishnan, S. Ujwaldev, G. Anilkumar, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 1033-1053.
- [178] Y. Hua, A. H. Flood, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1262-1271.
- [179] Q. V. Van Hilst, N. R. Lagesse, D. Preston, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 997-1002.
- [180] H. Wang, B. Zhang, X. Yan, S. Guo, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 528-537.
- [181] A. Bosmani, S. A. Pujari, C. Besnard, L. Guénée, A. I. Poblador-Bahamonde, J. Lacour, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8678-8684.
- [182] A. F. Henwood, I. N. Hegarty, E. P. McCarney, J. I. Lovitt, S. Donohoe, T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *449*, 214206.
- [183] C. Kiefer, A. T. Wagner, B. r. B. Beele, A. Geist, P. J. Panak, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7301-7308.
- [184] X. Xu, V. V. Jerca, R. Hoogenboom, *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41*, 1900457.
- [185] J. D. Crowley, P. H. Bandeen, L. R. Hanton, *Polyhedron* **2010**, *29*, 70-83.
- [186] D. Zornik, R. M. Meudtner, T. El Malah, C. M. Thiele, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1473-1484.
- [187] N. Chandrasekhar, R. Chandrasekar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3556.

- [188] M. Ostermeier, M. A. Berlin, R. M. Meudtner, S. Demeshko, F. Meyer, C. Limberg, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10202-10213.
- [189] J. P. Byrne, M. Martínez-Calvo, R. D. Peacock, T. Gunnlaugsson, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 486-490.
- [190] Y. Li, J. C. Huffman, A. H. Flood, *Chem. Commun.* **2007**, 2692-2694.
- [191] R. M. Meudtner, M. Ostermeier, R. Goddard, C. Limberg, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9834-9840.
- [192] E. Pérez-Mayoral, E. Soriano, S. Cerdán, P. Ballesteros, *Molecules* **2006**, *11*, 345-356.
- [193] S. J. Archibald, *Annu. Rep. Sect. A Inorg. Chem.* **2009**, *105*, 297-322.
- [194] J. Corredoira-Vázquez, C. González-Barreira, P. Oreiro-Martínez, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín-Matalobos, M. Fondo, *J. Rear Earths* **2024**, *42*, 1-15.
- [195] K. Atal, U. Phageria, S. Kumari, Y. Dhayal, S. Bugalia, *Inorg. Chim. Acta* **2024**, *561*, 121857.
- [196] P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici, G. Ciani, A. Sironi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5292-5298.
- [197] J. L. Griffin, P. V. Coveney, A. Whiting, R. Davey, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1999**, 1973-1981.
- [198] D. Egyetem, USA, **2017**.
- [199] Universität Zürich, *Common Bond Lengths for Organic Functional Groups*, https://www.chem.uzh.ch/en/research/services/xray/bond_lengths.html (zugegriffen am 10. August 2025).
- [200] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [201] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3-8.
- [202] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [203] K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
%	Prozent
(m)g	(Milli)Gramm
(M)Hz	(Mega)Hertz
(m)mol	(Milli)Mol
°	Grad (Winkel)
°C	Grad Celsius
Å	Ångström
Äq.	Äquivalente
²⁴¹ Am	Americium-241
<i>Armor-Piercing Ammunition</i>	Panterbrechende Munition
ber.	Berechneter Wert
BMDB-btp	Dimethyl-4,4'-[(Pyridin-2,6-diylbis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4,1-diyl))bis(methylen)]dibenzoat
bs	breites Signal
BTBP	Bis(triazinyl)bipyridin
BTP	Bis(triazinyl)pyridin
btp	2,6-Bis(1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)pyridin
BTPP	2,6-Bis(1-(<i>p</i> -tolyl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-4-yl)pyridin
C5-Hemi-BTP	6-(5,6-Dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
ca.	circa
²⁵² Cf	Californium-252
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CeO ₂	<i>Cerdioxid</i>
CHCl ₃	Chloroform
CuAAC	Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
Cyanex 301	Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrobenzo[1,2,4]triazin-3-yl)[2,2']bipyridin
CyMe ₄ -BTP	2,6-Bis-(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin

CyMe ₄ -BTPPhen	2,9-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin
d	Tage, Dublett (NMR)
D	Extraktionsverteilungskoeffizient
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DI	Delokalisierungsindex
DIAMEX	Diamide Extraction
DMDOHEMA	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -dioctyl[(hexyloxy)ethyl]malonamid
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
dmpbipy	6-(3,5-Dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)-2,2'-bipyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere
f.u.	pro Formeleinheit
f _i	Fluoreszenzfaktoren
Gd-DTPA	Gadolinium-Diethylentriaminpentaacetat
gef.	Gefundener Wert
Gl.	Gleichung
h	Stunden
HA	2-Bromdecansäure
HF-EPR	Hochfeld-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
HN ₄ bipy	6-(Tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin
HN ₄ ^t bubipy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-6-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
IR	Infrarot Spektroskopie
IRA 400	Anionenaustauschharz
<i>i</i> -SANEX	innovative Selective Actinide Extraction
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kelvin

KD	Kramers-Dublett
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanoide
LnCl ₃	Lanthanoidchloride
Ln(OTf) ₃	Lanthanoidtriflate
M	Molar
m	Multiplett (NMR)
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
MA	Minoren Actinoide
Me	Methyl
min	Minuten
mL	Milliliter
MnO ₂	Mangandioxid
MRT	Magnetresonanztomographie
NBO	Natural-Bond-Orbital
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
Nd:YAG	Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat-Kristalle
NdFeB-Magnete	Neodym-Eisen-Bor-Magnete
²³⁷ Np	Neptunium-237
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben
NHE	Normalewasserstoffelektrode
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
<i>n</i> Pr-Tetrazin	2,6-Bis(6- <i>n</i> -propyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)pyridin
P&T	Partitionierung und Transmutation
²³⁹ Pu	Plutonium-239
PGNAA	Prompt-Gamma-Neutronenaktivierungsanalyse
Php	Phenanthrolinpyridin
ppm	<i>parts per million</i>
PPTMP	(4-(6-(1,10-phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat
PUREX	Plutonium and Uranium Recovery by Extraction

PyTri-Diol	2,6-Bis[1-(propan-1-ol)-1,2,3-triazol-4-yl]pyridin
q	Quartett
QTAIM	Quantentheorie von Atomen in Molekülen
R	Rest
Rf	<i>Retention factor</i>
RT	Raumtemperatur
Sml ₂	Samarium(II)iodid
s	Singulett (NMR), Sekunden
SANEX	Selective Actinide Extraction
SET	Ein-Elektronen-Transfer
SF	Trennfaktor
SP	Spaltprodukte
Sv	Sivat
t	Triplett
t SM	Tonne eingesetzten Schwermetall (abgebrannten Kernbrennstoff)
T2EHP	Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat
TALSPEAK	Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Komplexes
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TBipy	6-(1,2,4-Triazinyl)-2,2'-bipyridin
TBP	Tri- <i>n</i> -butyl-phosphat
^t Bu	tert-Butyl
TERPY	2,2':6',2''-Terpyridin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TODGA	<i>N,N,N'N'</i> -Tetraoctyldiglycolamid
TOPO	Tri- <i>n</i> -octyl-phosphanoxid
TPhen	2-(1,2,4-Triazinyl)-1,10-phenanthrolin
TPTZ	2,4,6-Tri-2-pyridyl-1,3,5-triazin
TRLFS	zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie

U nat	Natürliches Uran
^{235}U	Uran-235
UV	Ultraviolettes Licht ($\lambda = 100 \text{ nm} - 380 \text{ nm}$)
VIS	Sichtbares Licht ($\lambda = 380 \text{ nm} - 790 \text{ nm}$)
WAA	allgemeine Wiederaufarbeitung
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse
z.B.	zum Beispiel
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
μmol	Miromol
μs	Mirosekunde
χ_M	Molare magnetische Suszeptibilität

7.2 Persönliche Angaben

7.2.1 Konferenzbesuche

EuChemS, 8th Chemistry Congress, Lissabon, 2022

Poster: Application of the Redox-Transmetalation Procedure to Access Divalent Lanthanide and Alkaline-Earth NHC Complexes.

EuCOMC, 25th Conference on organometallic Chemistry, Madrid, 2023

Poster: 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazine-3-yl)-2,2'-bipyridine: A N-donor ligand for the separation of lanthanides(III) and actinides(III).

KERNthemen, 2023, Dresden

Teilnahme an Workshops für den wissenschaftlichen Nachwuchs.

7.2.2 Publikationsliste

[1] G. Greif, F. S. Sauerwein, P. Weißling, T. M. Duckworth, M. Patzschke, R. Gericke, T. Sittel, J. März, A. Wilden, G. Mdolo, P. J. Panak, P. W. Roesky; *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 15259-15269.

6-(6-Methyl-1,2,4,5-Tetrazine-3-yl)-2,2'-Bipyridine: A N-Donor Ligand for the Separation of Lanthanoides(III) and Actinides(III).

[2] J. Arneht, C. Pachel, G. Greif, B. Beier, P. W. Roesky, K. Fink, R. Klingeler, *Inorg. Chem.* **2026**, *65*, 3929-3939.

Towards Understanding Prolate 4f Monomers: Numerical Predictions and Experimental Validation of Electronic Properties and Slow Relaxation in a Muffin-shaped Er^{III} Complex.

[3] G. Greif, F.S. Sauerwein, T. Sittel, T. Floethe, A. Wilden, G. Modolo, P.J. Panak, P. W. Roesky; *manuscript accepted*, **2026**.

PPTMP: An Asymmetric Tetradentate Ligand for Trivalent Actinide/Lanthanide Separation in Nuclear Waste Management.