

INAUGURAL-DISSERTATION

**zur Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg**

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christian Adam

aus Hofgeismar

Tag der mündlichen Prüfung:

15. Januar 2016

Charakterisierung von partitioningrelevanten Lanthaniden- und Actinidenkomplexen mittels NMR-Spektroskopie

Erster Gutachter: Prof. Dr. Petra Panak

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Horst Geckeis

ausgeführt am

Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

und am

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung

Danksagung

Hofstadter's Law: It always takes longer than you expect, even when you take into account Hofstadter's Law.

– Douglas Hofstadter, *Gödel, Escher, Bach: An Eternal Golden Braid* (1979), 152.

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Oktober 2011 bis Oktober 2015 am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Petra Panak durchgeführt. An erster Stelle gilt ihr mein Dank für die interessante Themenstellung, die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und das große persönliche Engagement. Die zahlreichen konstruktiven und motivierenden Diskussionen mit ihr haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso gilt mein herzlicher Dank Herrn Dr. Andreas Geist, von dessen enzyklopädischem Wissen über Extraktion, Separation und die Chemie der Lanthaniden und Actiniden ich profitieren durfte.

Herrn Dr. Peter Kaden danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen zur NMR-Spektroskopie sowie die gründliche Einarbeitung in die Bedienung des Spektrometers. Nur dadurch, dass er meinen Arbeiten bei der Nutzung des Spektrometers stets Priorität einräumte, war es mir möglich, über 4000 NMR-Spektren in den vergangenen Jahren aufzunehmen und dadurch in allen Bereichen, von der Auswahl der geeignetsten Pulsprogramme bis zum Troubleshooting bei Hardwareproblemen, wichtige Erfahrungen zu sammeln.

Ich danke dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. Geckeis, dafür, dass er die Durchführung der Arbeiten am INE ermöglichte und die dafür nötigen Freiräume gewährte.

Meinem Praktikanten Kevin Synnatsche sowie Viktoria Louise Rohde, die ich während ihrer Diplomarbeit betreuen durfte, möchte ich ebenfalls einen großen Dank aussprechen. Es hat mir große Freude bereitet, einen Teil meines erworbenen Wissens an die beiden weitergeben zu dürfen.

Weiterhin möchte ich meinem Bürokollegen Christoph sowie den Teilnehmern der „Doktoranden-Kafferrunde“, die in unserem Büro tagt, einen herzlichen Dank für die angenehme Arbeits- und auch Pausenatmosphäre danken. Auch den Teilnehmern der „alternativen Kaffeerunde“ im Erdgeschoss, bei der ich hin und wieder ein Gastspiel gab, möchte ich für die angenehme Zeit danken.

Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung sowohl im Studium wie auch während der Doktorandenzeit danken. Ein ebenfalls großer Dank geht an die Familie meiner Frau Nicole.

Ihr gilt mein größter Dank, sowohl für ihre Unterstützung während all der Zeit, als auch für die große Geduld, die sie für mich und den zeitweise schleppenden Fortgang der Schreibarbeiten aufbrachte.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Aufklärung der auf molekularer Ebene bisher unverstandenen Selektivität von N-Donorliganden wie 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (*n*PrBTP) und 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1*H*-pyrazol)-3-yl-pyridin (C5-BPP) für die Komplexbildung von dreiwertigen Actinidenionen gegenüber Lanthanidenionen, die für eine selektive Abtrennung der dreiwertigen Actiniden von den Spaltlanthaniden im Rahmen des P&T-Konzepts diskutiert werden.

Ein wesentlicher Erklärungsansatz für die Selektivität der untersuchten Liganden ist, dass die Metall-Ligand-Bindung in den Actinidenkomplexen eine höhere Kovalenz aufweisen sollte als in den Lanthanidenkomplexen. In der NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen bietet sich der durch die Delokalisierung von Elektronenspinndichte mittels kovalenter Bindungen übertragene Fermi-Kontaktshift als Kriterium zum Nachweis der Kovalenz an. Verschiedene Ansätze, die diesen Anteil vom Pseudo-Kontaktshift (dipolare Kopplung des magnetischen Moments der ungepaarten Elektronen und dem Kernspin) abtrennen können, wurden angewendet und verglichen.

Hierzu wurden die Ln(III)-Komplexe mit Ausnahme von Gd(III) und Pm(III) sowie der Am(III)-Komplex mit *n*PrBTP und C5-BPP synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden vollständige Datensätze von ^1H , ^{13}C und ^{15}N -Spektren erhalten. Durch die Anreicherung mit dem NMR-aktiven Isotop ^{15}N an den Positionen 8 und 9 konnten die Resonanzsignale dieser Stickstoffatome in allen Lanthanidenkomplexen detektiert werden.

Eine Methode zur Trennung von FCS und PCS ist die Bleaney-Methode, die auf einer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von FCS (T^{-1}) und PCS (T^{-2}) bei der Entwicklung der chemischen Verschiebung in eine Reihe temperaturabhängiger Glieder beruht. Sie wurde für beide Liganden auf alle Kerne der Lanthanidenkomplexe angewandt. Für alle Kerne, insbesondere jedoch die Protonen, wurden, verglichen mit Erwartungen aus der Theorie, unrealistisch hohe Werte für den FCS berechnet.

In einigen Fällen zeigte die Bleaney-Methode das Vorliegen von Spinpolarisation als Wechselwirkungsmechanismus zwischen Metallion und Ligand an.

Zur weiteren Untersuchung wurden polynomiale Anpassungen an eine erweiterte Temperaturreihenentwicklung, bei der das temperaturunabhängige Glied a_0 nicht vernachlässigt wird, durchgeführt. Der physikalisch nicht erklärbare temperaturunabhängige Shift TIS (entspricht a_0) ist in allen Fällen nicht vernachlässigbar klein, sondern macht bis zu 50 % der beobachteten chemischen Verschiebung aus. Der errechnete PCS ist dagegen in der Regel klein, was insbesondere bei den schweren Lanthaniden nicht der gängigen Theorie entspricht. Die mit der Bleaney-Methode erkannten Trends, wie beispielsweise Spinpolarisation, konnten mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung nicht bestätigt werden. Beide temperaturabhängige Methoden zeigen ein deutliches Überwiegen des FCS gegenüber dem PCS an. Dieses Ergebnis ist ein Widerspruch zum physikalisch-chemischen Verhalten der Lanthanidenionen, bei denen die Delokalisation von Elektronenspindichte durch kovalente Bindungen gegenüber dem dipolaren PCS eine untergeordnete Rolle spielen sollte.

Eine theoretisch gut fundierte, temperaturunabhängige Methode ist die Reilley-Methode. Hier werden zwei theoretisch bestimmte Werte, der Bleaney-Parameter C_{Ln} und der Spinerwartungswert der Lanthanidenionen in z-Richtung, $\langle S_z \rangle_{Ln}$, zur Berechnung von FCS und PCS verwendet. Für diese Methode existieren zwei Datensätze und zwei Auftragungsvarianten. Die Reilley-Methode liefert plausible Werte für FCS und PCS und bildet darüber hinaus auch die magnetische Anisotropie der Komplexe richtig ab. Es zeigt sich, dass auch die Metall-Stickstoff-Bindung der Lanthanidenkomplexe einen erheblichen kovalenten Anteil besitzt, für die Protonen jedoch der PCS den maßgeblichen Wechselwirkungsmechanismus darstellt. Die Heteroatome zeigen deutliche Einflüsse des PCS und das Auftreten von Spinpolarisation wird bestätigt.

Im Rahmen der Reilley-Methode tritt eine Unterteilung der Lanthanidenserie in schwere und leichte Elemente bei Gd(III) auf. Um zu untersuchen, ob dies auf einer strukturellen oder einer elektronischen Veränderung der Komplexe beruht, wurde die Zweikernmethode nach Spiliadis und Pinkerton angewendet. Die Auswertung für die Protonen beider Komplexe ergibt, dass Isostrukturalität für alle Lanthanidenkomplexe vorliegt. Die Ergebnisse der Kohlenstoffkerne bei beiden Liganden und der Stickstoffatome bei n PrBTP deuten jedoch auf Abweichungen von der Isostrukturalität hin. Dieser scheinbare Widerspruch wird auf das Auftreten von ligandenzentriertem Pseudo-Kontaktshift in beiden Komplexsystemen zurückgeführt. Damit ist die Hypothese einer konstanten Hyperfeinkopplungskonstante für die gesamte Lanthanidenreihe zu-

mindest für Heterokerne in den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen widerlegt. Bei den Komplexen des C5-BPP-Liganden gilt dies nur für die Kohlenstoffkerne. Dies ist ein Hinweis auf unterschiedliche Bindungseigenschaften in $n\text{PrBTP}$ - und C5-BPP-Komplexen.

Da für Am(III), wie für alle Actiniden, keine Spinerwartungswerte und Bleaney-Parameter vorliegen, wurden auch für diese Komplexe die temperaturabhängigen Methoden angewendet. Obwohl sich nach der Bleaney-Methode hervorragende lineare Anpassungen ergeben, sind die Werte für FCS und PCS sehr kritisch zu betrachten: Die paramagnetische chemische Verschiebung ist nahezu temperaturindifferent und es ergibt sich für alle Kerne ein annähernd konstantes Verhältnis (70:30) von FCS zu PCS. Die erweiterte Temperaturreihenentwicklung liefert wie bei den Ln(III)-Komplexen große Werte für a_0 , die oft über 50 % der paramagnetischen Verschiebung ausmachen. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die temperaturabhängigen Methoden nur mit großen Einschränkungen zur Trennung von FCS und PCS in den Actinidenkomplexen angewendet werden können.

Ohne eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des FCS an den Ligandenkernen des Komplexes ist eine Quantifizierung der Kovalenz in der Metall-Ligand-Bindung in den Am(III)-Komplexen nicht möglich. Qualitativ kann jedoch ein erheblicher Einfluss durch Kovalenz übertragener Effekte in den Am(III)-Komplexen konstatiert werden. An den koordinierenden Stickstoffen tritt eine weitgehend lokalisierte, große Verschiebung der Resonanzsignale von über 250 ppm relativ zu den Lanthanidenkomplexen auf. Die Ursache hierfür ist die bei den Actiniden deutlich stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung, die auf den Stickstoffkern übertragen wird. Wie der FCS beruht auch dieser Mechanismus auf dem Vorhandensein einer signifikanten Kovalenz in der Metall-Ligand-Bindung. Damit ist dies der erstmalige NMR-spektroskopische Nachweis von Kovalenz in einer Actinid-Ligand-Bindung.

Mit der Analyse der ^{15}N -Verschiebungen in den Lanthaniden- und Americiumkomplexen konnten neue Daten für die Verschiebungen von direkt an das Metallion bindenden Heterokernen in organischen Liganden gewonnen werden. Diese erlauben eine Überprüfung der Theorie der paramagnetischen NMR-Spektroskopie und können als Benchmark für quantenchemische Rechnungen dienen. Darüber hinaus tragen die Ergebnisse dazu bei, ein tiefgehendes Verständnis für die Bindungs- und Extraktionseigenschaften von Liganden auf molekularer Ebene zu erreichen. Dieses ist unverzichtbar für das zielgerichtete Design verbesserter Extraktionsmittel für die Trennung von Lanthaniden und Actiniden sowie für die Optimierung von Extraktionsprozessen.

Abstract

In the present work the interaction of N-donor ligands, such as 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (*n*PrBTP) and 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1*H*-pyrazol)-3-yl-pyridine (C5-BPP), with trivalent lanthanide and actinide ions was studied. Ligands of this type show a high selectivity for the separation of trivalent actinide ions over lanthanides from nitric acid solutions. However, the reason for this selectivity, which is crucial for future partitioning and transmutation strategies for radioactive wastes, is still unknown.

So far, the selectivity of some N-donor ligands is supposed to be an effect of an increased covalency in the actinide-ligand bond, compared to the lanthanide compounds. NMR spectroscopy on paramagnetic metal complexes is an excellent tool for the elucidation of bonding modes. The overall paramagnetic chemical shift consists of two contributions, the *Fermi Contact Shift* (FCS), due to electron spin delocalisation through covalent bonds, and the *Pseudo Contact Shift* (PCS), which describes the dipolar coupling of the electron magnetic moment and the nuclear spin. By assessing the FCS share in the paramagnetic shift, the degree of covalency in the metal-ligand bond can be gauged. Several methods to discriminate FCS and PCS have been used on the data of the *n*PrBTP- and C5-BPP-complexes and were evaluated regarding their applicability on lanthanide and actinide complexes with N-donor ligands.

The study comprised the synthesis of all Ln(III) complexes with the exceptions of Pm(III) and Gd(III) as well as the Am(III) complex as a representative of the actinide series with both ligands. All complexes were fully characterised (^1H , ^{13}C and ^{15}N spectra) using NMR spectroscopy. By isotope enrichment with the NMR-active ^{15}N in positions 8 and 9 in both ligands, resonance signals of these nitrogen atoms were detected for all complexes.

The Bleaney method relies on different temperature dependencies for FCS (T^{-1}) and PCS (T^{-2}) that occur upon description of the paramagnetic shift as a series of temperature-dependent terms. This method was applied to all nuclei in both complex series. Especially for the protons, and to a slightly lesser degree also for the heteronuclei,

calculated FCS values appear unrealistically high, as they dominate the paramagnetic chemical shift. In some cases, the Bleaney method showed that spin polarisation is an important pathway for the transfer of electron spin density between metal ion and ligand.

In a further step, the temperature series describing the paramagnetic chemical shift was extended by addition of a temperature-independent term a_0 . This temperature-independent chemical shift (TIS) has no physical meaning and is supposed to be negligible in the Bleaney method. However, the results showed that this is not the case for the N-donor complexes, where the TIS comprises up to 50 % of the paramagnetic shift. Furthermore, the calculated PCS values are extremely small, which contradicts the theory of paramagnetic chemical shifts especially for the second part of the lanthanide series. Trends and patterns, such as spin polarisation, which had been observed in the Bleaney method could not be confirmed with the extended temperature series.

Both temperature-dependent methods provide a notable domination of the FCS compared to the PCS. This result is contradictory to the physico-chemical properties of lanthanide ions, as electron delocalisation through covalent bonds should not be an important interdependency compared to dipolar PCS.

The Reilley method is a temperature-independent and well established procedure. Two theoretically determined values, the spin expectation value in z-direction of the lanthanide ion, $\langle S_z \rangle_{Ln}$, and the so-called Bleaney parameter C_{Ln} , are used for the calculation of FCS and PCS. For this method, there are two sets of parameters for calculations and two variants of graphical analysis available. For all variants, the Reilley method yielded plausible values for FCS and PCS. Furthermore, the behaviour of the magnetic anisotropy of the lanthanide ions was depicted correctly. An important result is that the metal-nitrogen bonding has a notable share of covalency even in the lanthanide complexes. For the protons the PCS is the dominant interaction. The carbon atoms of the aromatic rings exhibit an influence of the PCS, while the FCS is the dominant contribution and spin polarisation patterns can be identified.

With the Reilley method, a typical separation of the data into two subsets was observed, the so-called *gadolinium break*. To investigate whether this is due to electronic or structural changes along the lanthanide series, the Pinkerton and Spiliadis' two-nuclei method was employed. For the protons in both complex series, this method proved that all lanthanide complexes are isostructural. The results for the carbon nuclei and the nitrogen nuclei of $nPrBTP$ complexes disputed this. This apparent contradiction indicates the presence of ligand-centred PCS in both sets of complexes. Thus, the hy-

pothesis of constant hyperfine coupling constants for the complete lanthanide series is not valid for heteronuclei in *n*PrBTP-complexes and carbon atoms in C5-BPP complexes. However, the hypothesis holds for nitrogen nuclei in C5-BPP complexes, thus showing that the bonding modes in the two complex series are different.

As no spin expectation values or Bleaney parameters are available for actinide ions, both temperature-dependent methods for FCS/PCS separation were employed for the Am(III) complexes. The plots of the Bleaney method showed excellent linearity, yet the results have to be treated with extreme caution: As the paramagnetic chemical shift is nearly constant and independent of the temperature, all nuclei have a nearly constant ratio of FCS and PCS (70:30). Consideration of a_0 yields high values for the TIS, often exceeding 50 % of the overall paramagnetic shift. This clearly proves that the applicability of temperature-dependent methods for shift separation in actinide complexes is very limited.

Without reliable methods for the exact determination of the FCS in Am(III) complexes, the quantification of the covalency in the metal-ligand bond is not possible. Nevertheless, we can qualitatively assess that there is a strong influence of effects relying on covalent bonds in the Am(III) complexes. The coordinating nitrogen atoms show a strong, localised shift of the resonance signals of more than 250 ppm upfield compared to the lanthanide complexes. This is attributed to a strong spin-orbit interaction, which is transmitted to the nitrogen atom. Like the FCS, this mechanism roots on the presence of a significant covalency in the metal-ligand bond. Therefore, this is the first spectroscopic proof of covalency in an actinide-ligand bond.

With the analysis of ^{15}N chemical shifts in Ln(III) and Am(III) complexes, new data for directly coordinating heteronuclei in organic N-donor ligands were obtained. These data are an important prerequisite for a critical assessment of the present NMR theory for paramagnetic substances and will also be useful as a benchmark for quantum chemical calculations. They are a valuable contribution to a better understanding of bonding and extraction behaviour of N-donor ligands on a molecular scale. This newly obtained knowledge is indispensable for the design of improved extraction ligands and the optimisation of extraction processes.

Übersicht über bereits veröffentlichte Ergebnisse

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Artikeln in Fachzeitschriften veröffentlicht:

C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. denecke: „Evidence for Covalence in a N-donor Complex of Americium(III)“, *Dalton Transactions* **2013**, 42(39), 14068-14074.

C. Adam, B. B. Beele, A. Geist, U. Müllich, P. Kaden, P. J. Panak: „NMR and TRFLS Studies of Ln(III) and An(III) C5-BPP Complexes“, *Chemical Science* **2015**, 6(2), 1548-1561.

Abbildungen 3.29, 3.30, 3.31, 3.32, 3.33 und 3.34 wurden, teils in veränderter Form, aus diesen Veröffentlichungen übernommen. Reproduced from Refs. [131] and [132] with permission from the Royal Society of Chemistry.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	7
2.1	NMR-Spektroskopie	7
2.1.1	NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen	7
2.1.2	Trennung von Fermi-Kontaktshift und Pseudo-Kontaktshift	14
2.2	Chemie der Lanthaniden und Actiniden	18
2.2.1	Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen	19
2.2.2	Koordinationschemie von Lanthaniden und Actiniden	21
2.3	Kovalenz in Lanthaniden- und Actinidenverbindungen	24
2.3.1	Theorie der Kovalenz	24
2.3.2	Bedeutung der Kovalenz in Organoactinidenverbindungen	27
2.3.3	Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Kovalenz	28
2.3.4	Ausgewählte Beispiele	31
3	Ergebnisse und Diskussion	33
3.1	NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexverbindungen	33
3.1.1	Probenvorbereitung	33
3.1.2	Akquisitionsparameter	34
3.1.3	Prozessierungsparameter	35
3.2	Synthese der ¹⁵ N-markieren Liganden	36
3.3	Wahl der diamagnetischen Referenzsubstanzen	40
3.4	Temperaturabhängige Methoden zur Trennung von FCS und PCS	42
3.4.1	Methode nach Bleaney für die <i>n</i> PrBTP-Komplexreihe	43
3.4.2	Methode nach Bleaney für die C5-BPP-Komplexreihe	57
3.4.3	Einordnung der Ergebnisse der Bleaney-Methode	66
3.4.4	Anwendung der erweiterten Temperaturreihenentwicklung auf die <i>n</i> PrBTP-Komplexreihe	67

3.4.5	Anwendung der erweiterten Temperaturreihenentwicklung auf die C5-BPP-Komplexreihe	81
3.4.6	Vergleich und Bewertung der temperaturabhängigen Methoden	91
3.5	Reilley-Methode zur Trennung von FCS und PCS	93
3.5.1	<i>n</i> PrBTP-Komplexe	94
3.5.2	C5-BPP-Komplexe	112
3.6	Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis	122
3.6.1	<i>n</i> PrBTP-Komplexe	123
3.6.2	C5-BPP-Komplexe	127
3.7	Weitere Methoden zur Trennung von FCS und PCS	134
3.8	Vergleich der verwendeten Methoden	135
3.9	NMR-spektroskopische Untersuchung der Am(III)-Komplexe	137
3.9.1	Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung in Am(III)-Komplexen	137
3.9.2	Anwendung der Bleaney-Methode auf $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	140
3.9.3	Anwendung der Bleaney-Methode auf $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$	143
3.9.4	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung an $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	146
3.9.5	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung an $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$	149
3.9.6	Bewertung der temperaturabhängigen Methoden zur Trennung von FCS und PCS in Am(III)-Komplexen	151
3.9.7	Ursachen der Verschiebungen an den koordinierenden Stickstoffen	152
4	Zusammenfassung und Ausblick	161
5	Experimenteller Teil	167
5.1	Allgemeines	167
5.2	Synthese des ^{15}N -markierten <i>n</i> PrBTP	168
5.2.1	2,6-Bis(carboximidhydrazid)pyridin	168
5.2.2	2,6-Bis(dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (<i>n</i> PrBTP)	169
5.3	Synthese des ^{15}N -markierten C5-BPP	170
5.3.1	Dimethyl-2,6-pyridindicarboxylat	170
5.3.2	1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(5,5-dimethylhexan-1,3-dion)	170
5.3.3	2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin (C5-BPP)	171

5.3.4	^{15}N -markiertes 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1 <i>H</i> -Pyrazol)- 3-yl-pyridin ($\{^{15}\text{N}_2\}\text{C5-BPP}$)	172
5.4	Synthese und Charakterisierung der $^{15}\text{N}_2$ - <i>n</i> PrBTP-Komplexe	173
5.4.1	Allgemeine Synthese der Lanthanidenkomplexe	173
5.4.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	178
5.5	Synthese und Charakterisierung der $^{15}\text{N}_2$ - C_5 -BPP-Komplexe	179
5.5.1	Allgemeine Synthese der Lanthanidenkomplexe	179
5.5.2	Synthese und Charakterisierung von $\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$	184
6	Literaturverzeichnis	187
7	Abbildungsverzeichnis	197
8	Tabellenverzeichnis	201
A	Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen	207
A.1	Chemische Verschiebungen der <i>n</i> PrBTP-Komplexe	208
A.2	Chemische Verschiebungen der C5-BPP-Komplexe	212
B	Tabellen zu den Reilley-Methoden	217
B.1	<i>n</i> PrBTP-Komplexe	217
B.1.1	Reilley-Methode, klassische Werte	217
B.1.2	Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton-Werte	226
B.1.3	Variierte Reilley-Methode, klassische Werte	235
B.1.4	Variierte Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton- Werte	244
B.2	C5-BPP-Komplexe	253
B.2.1	Reilley-Methode, klassische Werte	253
B.2.2	Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton-Werte	259
B.2.3	Variierte Reilley-Methode, klassische Werte	265
B.2.4	Variierte Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton-Werte	271

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
A_i	Hyperfeinkopplungskonstante für den Kern i
A_2^k	Kristallfeldparameter der Ranges k
B	magnetische Flussdichte
B_2^k	klassischer Kristallfeldparameter des Ranges k
μ_B	Bohr'sches Magneton
BPP	2,6-Bis(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin
BTP	2,6-Bis(1,2,4-Triazin-3-yl)pyridin
C_{Ln}	Bleaney-Parameter für ein Lanthanidenion
δ	Chemische Verschiebung in ppm
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DEPTQ	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer including Quarternary Nuclei
DIAMEX	Diamide Extraction
$E >$	Energieniveau
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FCS	FERMI-Kontaktshift
FID	Free Induction Decay, Freier Induktionsabfall
g	Landé-Faktor
γ	gyromagnetisches Verhältnis
H	Element des Hamilton-Operators
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum ($\frac{h}{2\pi}$)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Corellation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Corellation
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
nJ	Kopplungskonstante über n Bindungen
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
k	Boltzmann-Konstante
λ	störungstheoretischer Mischungskoeffizient
LIS	Lanthanideninduzierter Shift
LIFDI-MS	Liquid Injection Field Desorption Mass Spectrometry

MA	Minore Actinide
M_R	Molgewicht eines Stoffes R
μ	magnetisches Moment
μ_0	magnetische Feldkonstante
N_A	Avogadro-Zahl
ν_L	Larmor-Frequenz
NMR	Kernmagnetresonanzspektroskopie
<i>n</i> Pr	n-Propyl
PCS	Pseudo-Kontaktshift
PES	Photoelektronenspektroskopie
Φ, ϕ	Wellenfunktionen
ppm	parts per million
PUREX	Plutonium and Uranium Recovery by Extraction
P&T	Partitioning and Transmutation
r	Abstand zweier Punkte
\bar{R}^2	Korrigiertes Bestimmtheitsmaß
ρ	Elektronendichte
RT	Raumtemperatur
S	Gesamtspin
SANEX	Selective Actinides Extraction
S_{ML}	Überlappungsintegral
$\langle S_z \rangle$	Spinerwartungswert in z-Richtung
T	absolute Temperatur
TIS	Temperature Independent Shift
TMS	Tetramethylsilan
χ	magnetischer Suszeptibilitätstensor
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
ζ	Spin-Bahn-Kopplungskonstante

1 Einleitung

Im Juli 2015 waren nach Angaben der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) weltweit 438 Kernkraftwerke mit einer elektrischen Gesamtleistung von ca. 379 GW in Betrieb.^{1,2} Dazu kommen 67 derzeit im Bau befindliche Reaktoren, die Mehrzahl davon in Ostasien, insbesondere in China.² Für viele aufstrebende Schwellenländer stellt die Kernenergie eine attraktive und zuverlässige Methode zur Erzeugung elektrischer Energie dar.

In der Bundesrepublik Deutschland sind derzeit 8 Kernkraftwerke im Leistungsbetrieb und decken ca. 16 % des bundesweiten Strombedarfs.³ Diese Kraftwerke müssen jedoch nach der Novellierung des Atomgesetzes 2011 spätestens bis zum Jahresende 2022 abgeschaltet und zurückgebaut werden.⁴ Mit dieser Neuregelung der Rahmenbedingungen für die friedliche Nutzung der Kernenergie verloren 9 Kraftwerksblöcke mit sofortiger Wirkung ihre Betriebserlaubnis.

Obwohl der Ausstieg aus der Stromerzeugung durch Kernkraft in Deutschland damit beschlossen ist, fallen weltweit jedes Jahr ca. 10500 t abgebrannte Kernbrennstoffe an.^{5,6} Diese abgebrannten Brennelemente bestehen, abhängig von Reaktortyp und Abbrand, vorwiegend aus unverbrauchtem Uran, Spaltprodukten (ca. 4 %) und zu ca. 1 % aus Transuranelementen wie Neptunium, Plutonium, Americium und Curium, die durch Neutroneneinfang im Reaktor entstehen.⁷ Neptunium, Americium und Curium fallen nur in geringen Mengen an und werden daher auch als *Minore Actinide (MA)* bezeichnet. Die Langzeit-Radiotoxizität und -Wärmeleistung der abgebrannten Brennelemente wird im Wesentlichen durch Plutonium und die Minoren Actinide bestimmt.

Beide Probleme könnten mit Hilfe des „*Partitioning and Transmutation*“-Konzepts („P&T“) reduziert werden. Dieses Konzept beinhaltet die gezielte Abtrennung der langfristig wärmeentwickelnden MA und des Plutoniums (Partitioning) und deren gezielte neutroneninduzierte Umwandlung in kurzlebige oder stabile Nuklide (Transmutation). Dies könnte in speziellen Reaktoren mit schnellem Neutronenspektrum oder beschleunigergetriebenen Systemen erfolgen. Das P&T-Konzept ermöglicht so

eine Reduktion der räumlichen und materiellen Anforderungen an das Wirtsgestein eines potentiellen Endlagers.⁸⁻¹⁰ Einer der wesentlichen Schritte in diesem Konzept ist die Abtrennung der dreiwertigen Actiniden An(III) von den Spaltlanthaniden Ln(III), da die Lanthanide aufgrund ihrer Menge im radioaktiven Abfall und ihres teil sehr hohen Neutroneneinfangquerschnittes die Transmutation erheblich stören würden. Ein europäisches Konzept für einen möglichen Partitioning-Prozess ist in Abbildung 1.1 gezeigt. Nach der Abtrennung von Uran, Plutonium und Neptunium in einer modifizierten Variante des bereits industriell angewandten PUREX-Prozesses¹¹ (Plutonium and Uranium Extraction) werden in einem weiteren Prozessschritt, dem DIAMEX-Prozess (Diamide Extraction), die dreiwertigen Lanthanide und Actinide aus der salpetersauren Lösung entfernt. Im folgenden SANEX-Prozess (Selective Actinides Extraction) werden diese Stoffgruppen voneinander getrennt.

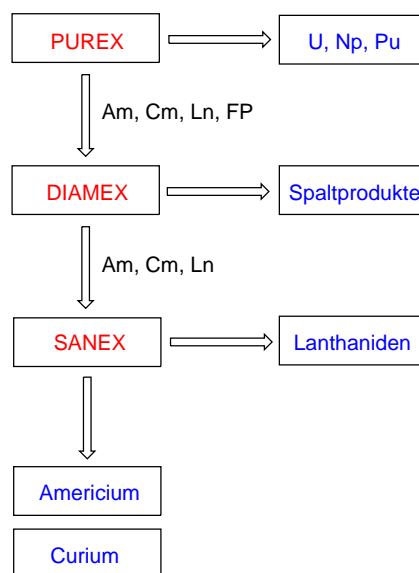


Abbildung 1.1: Vereinfachtes Schema der Prozessschritte in einem möglichen Partitioning-Prozess (Europäisches Konzept).

Da sich die dreiwertigen Lanthanide und Actinide chemisch sehr stark ähneln, sind hochselektive Extraktionsliganden für eine Flüssig-Flüssig-Extraktion erforderlich.¹² Diese Selektivität kann mit Extraktionsmitteln erreicht werden, die Stickstoff- oder Schwefelatome enthalten.¹³ Unter der großen Zahl der hierfür entwickelten Liganden^{14,15} waren die 2,6-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyrindin-Liganden (BTP) die ersten, die unter prozessrelevanten Bedingungen ($[\text{HNO}_3] = 0,5\text{-}1\text{ M}$) diese Abtrennung mit Se-

parationsfaktoren über 100 erreichten.¹⁶⁻¹⁸ Diese Ligandenklasse zeigt eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und bildet stabile, isostrukturelle 1:3-Komplexe mit dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden.¹⁹⁻²⁶ Darüber hinaus sind sie in der Lage, Nitratanionen als Gegenionen aus der wässrigen Lösung zu koextrahieren und benötigen daher keine zusätzliche lipophile Anionenquelle wie etwa 2-Bromhexansäure.¹⁴

Die Ursache der Selektivität der BTP-artigen Liganden ist auf molekularer Ebene bisher weitestgehend unverstanden. Man vermutet einen geringen Unterschied in der Kovalenz der Bindung von N-Donorliganden mit Lanthaniden beziehungsweise Actiniden als Ursache. Beide bevorzugen als chemisch harte Ionen einen chemisch harten Bindungspartner wie Sauerstoff. In der „mismatched“-Situation mit den N-Donorliganden vermutet man, dass die diffuseren *f*-Orbitale der Actinide geringfügig kovalentere Bindungen mit den chemisch weichen Stickstoffatomen eingehen können.^{27,28} Die stärker kontrahierten *f*-Orbitale der Lanthanide sind dazu nicht in der Lage, die Bindung ist vorwiegend dipolar. Ergebnisse der K-Kanten Röntgenabsorptionsspektroskopie an An(III)-Komplexen mit Liganden, die Schwefel,²⁹ Sauerstoff oder Chlor³⁰ enthalten, stützen diese These.

Die NMR-Spektroskopie ist ein ideales Werkzeug, um Bindungsverhältnisse in Koordinationsverbindungen aufzuklären. Durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare des weichen Donorliganden mit den Lanthaniden- und Actinidenkationen kommt es zu einer Restrukturierung der Elektronendichte im Liganden, die sich im NMR-Experiment als chemische Verschiebung zeigt. Insbesondere die Untersuchung paramagnetischer Komplexe bietet Vorteile, da die zusätzliche paramagnetische Verschiebung in den durch kovalente Bindungen übertragenen *Fermi-Kontaktshift* (FCS) und den *Pseudo-Kontaktshift* (PCS) aufgeteilt werden kann. Der PCS entsteht durch Kopplung des als am Lanthanidenion lokalisiert angenommenen anisotropen magnetischen Moments der Elektronen mit dem Kernmagnetmoment der NMR-aktiven Kerne und ist folglich richtungs- und winkelabhängig.³¹⁻⁴⁴ Über die Bestimmung und den Vergleich der Fermi-Kontaktshifts ist es daher prinzipiell möglich, den Grad an Kovalenz in einer koordinativen Bindung zu bestimmen.⁴⁵

Für die Charakterisierung von Actinidenkomplexen wurde die NMR-Spektroskopie bisher selten verwendet, da die Handhabung radioaktiver Proben erhöhte Sicherheitsvorkehrungen erfordert und nur wenige NMR-Spektrometer in einem radioaktiven Kontrollbereich vorhanden sind. Bisher veröffentlichte Studien beinhalten vorwiegend ¹H-NMR-Spektroskopie an Komplexen des Urans, wohingegen Studien, die

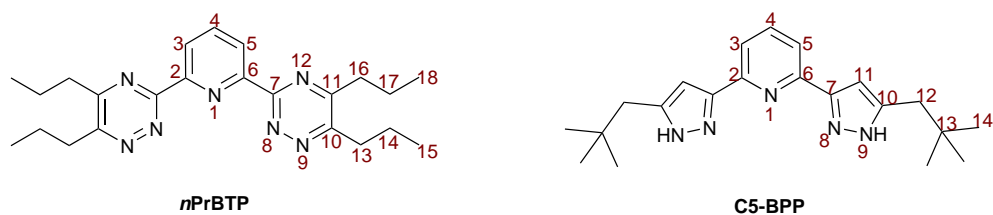


Abbildung 1.2: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Liganden mit dem verwendeten Nummerierungsschema: Links 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (*nPrBTP*), rechts 2,2-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1H-pyrazol)-3-yl (C5-BPP).

auch Heterokern-Spektroskopie enthalten, selten sind.^{46,47} Durch die Installation eines NMR-Spektrometers im Kontrollbereich des Instituts für Nukleare Entsorgung (INE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) steht nunmehr ein Spektrometer zur Verfügung, mit dem vergleichende NMR-Studien zur Bindungssituation in Lanthaniden- und Actinidenkomplexen möglich sind.

Die vorliegende Arbeit stellt die erste am INE durchgeführte NMR-spektroskopische Arbeit zur *f*-Elementkomplexierung dar. Basierend auf Vorarbeiten im Rahmen einer Diplomarbeit⁴⁸ wurden für diese Arbeit *nPrBTP*- und C5-BPP-Komplexe der gesamten Lanthanidenreihe, mit Ausnahme von Promethium und Gadolinium, synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse wurden mit denen der Americiumkomplexe verglichen und die Bindungssituation analysiert. Als Liganden für diese Studie wurden 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (*nPrBTP*) und 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1H-pyrazol)-3-yl-pyridin (C5-BPP) ausgewählt (Abbildung 1.2). Der erste Ligand wurde in Bezug auf Extraktionseigenschaften und Komplexbildung bereits mit anderen Methoden eingehend untersucht. C5-BPP ist ein neu entwickelter Ligand, der ebenfalls sehr stabile 1:3-Komplexe bildet, aber sich in den Extraktionseigenschaften deutlich unterscheidet. Beispielsweise ist dieser Ligand zur Extraktion auf eine lipophile Anionenquelle angewiesen.^{49,50}

Mit dieser Arbeit werden mehrere Ziele verfolgt: Zum einen ist die Datenlage für NMR-Spektren von Transurankomplexen sehr dürftig, was die Entwicklung von quantenchemischen Methoden zur Vorhersage und Interpretation der NMR-Spektren dieser Substanzen erschwert. Durch die vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung der Am(III)-Komplexe soll die Datenlage verbessert und ein Benchmark für quantenmechanische Rechnungen geschaffen werden. Zum anderen sollen verschiedene modellfreie Methoden zur Trennung von FCS und PCS miteinander verglichen werden. Da viele theoretisch zu bestimmende Werte für Actinide nicht vorhanden

sind, wird bei der Interpretation von NMR-Shifts von Actinidenkomplexen oft eine temperaturabhängige Methode verwendet. Die Anwendbarkeit dieser Methode wird für Lanthanidenkomplexe in der Literatur diskutiert und wurde für Actinidenkomplexe noch nicht systematisch untersucht. Durch den Vergleich verschiedener Methoden soll die Anwendbarkeit temperaturabhängiger Methoden für Lanthaniden- und Am(III)-Komplexe beurteilt werden. Die vorliegende Arbeit ist die erste Arbeit, in der für zwei große, komplexe N-Donorliganden die Komplexe der gesamten Lanthanidenreihe mittels der temperaturabhängigen Methoden untersucht werden. Andere Arbeiten beziehen sich zumeist nur auf einzelne Lanthanidenkomplexe^{51,52} und wesentlich kleinere Liganden, die keine reinen N-Donoren sind.⁵³ Außerdem sollen Aussagen zu den vorliegenden Bindungsverhältnissen in Lanthaniden- und Actiniden-N-Donorkomplexen getroffen und das Ausmaß der Kovalenz in den Bindungen abgeschätzt und verglichen werden.

2 Kenntnisstand

2.1 NMR-Spektroskopie

2.1.1 NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen

Bei der NMR-Spektroskopie wird die Resonanzfrequenz eines Ensembles von Atomkernen gemessen. Diese Frequenz ist eine Funktion des angelegten externen Magnetfelds und der Elektronenspindichte am Kern. In einem Magnetfeld erzeugen diese Elektronen ein dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtetes Feld und senken so die Resonanzfrequenz des Kerns. Dieser Effekt zeigt sich im Spektrum als chemische Verschiebung δ , die ein direktes Maß für die Elektronendichte in der Umgebung des beobachteten Kerns ist.

Die Anwesenheit ungepaarter Elektronenspindichte in einem Molekül hat im Wesentlichen zwei Einflüsse auf dessen NMR-Spektrum:^{38,54,55}

Zum Einen wird durch die Kopplung zwischen Kernspin und dem wesentlich größeren Elektronenspin die Relaxation des Kernspins stark beschleunigt (*Paramagnetic Relaxation Enhancement*, PRE). Dies führt gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation zu verbreiterten Peaks. Der Effekt kann so stark sein, dass Signale im Spektrum nicht mehr detektiert werden können. Insbesondere bei der Aufnahme mehrdimensionaler Spektren ist dies von Nachteil. Bei diesen Experimenten wird erzeugte Magnetisierung von einem Kern zu einem anderen übertragen, wobei durch schnelle Relaxation der Magnetisierung diese Übertragung jedoch ineffizient wird, und es ergeben sich keine oder nur sehr schwache Signale.

Zum Anderen führt die ungepaarte Elektronenspindichte zu zusätzlichen chemischen Verschiebungen, die den Kernpunkt dieser Arbeit darstellen. Die gesamte chemische Verschiebung δ_i^{tot} eines Kerns i in einem paramagnetischen Komplex setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen:

$$\delta_i^{\text{tot}} = \delta_i^{\text{dia}} + \delta_i^{\text{para}} = \left(\delta_i^{\text{orb}} + \delta_i^{\text{coord}} + \delta_i^{\text{anion}} \right) + \left(\delta_i^{\text{FCS}} + \delta_i^{\text{PCS}} \right) \quad (2.1.1)$$

In Gleichung (2.1.1) ist δ_i^{dia} der diamagnetische Anteil der Verschiebung, der in der linken Klammer weiter aufgeschlüsselt wird. Er besteht aus dem Orbitalbeitrag δ_i^{orb} , d.h. der „normalen“ chemischen Verschiebung jedes diamagnetischen Stoffes, einem Beitrag durch die Umverteilung der Elektronendichte bei der Koordination eines Metallions, δ_i^{coord} , und dem Einfluss des Anions δ_i^{anion} .

Für den paramagnetischen Teil δ_i^{para} gilt allgemein die Gleichung

$$\delta_i^{\text{para}} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3kT\gamma_i} \tilde{\mathbf{g}} \tilde{\mathbf{A}} \quad (2.1.2)$$

mit dem Gesamtelektronenspin S , dem Bohr'schen Magneton μ_B , dem gyromagnetischen Verhältnis des Kerns γ_i , der Boltzmannkonstante k , der absoluten Temperatur T , dem Landé'schen g -Faktor $\tilde{\mathbf{g}}$ und der Hyperfeinkopplungskonstante $\tilde{\mathbf{A}}$. Bei $\tilde{\mathbf{g}}$ und $\tilde{\mathbf{A}}$ handelt es sich um 3×3 -Matrices mit isotropen und anisotropen Tensoren, deren Multiplikation eine Reihe von Termen ergibt, die teils gemischt isotrop und anisotrop sind. Dabei kann man zwei Hauptkomponenten, den Fermi-Kontaktshift δ_i^{FCS} und den Pseudo-Kontaktshift δ_i^{PCS} bestimmen, sodass gilt:

$$\delta_i^{\text{para}} \cong \delta_i^{\text{FCS}} + \delta_i^{\text{PCS}}. \quad (2.1.3)$$

Diese Darstellung wurde bereits in Gleichung (2.1.1) gewählt. Die reine paramagnetische Verschiebung δ_i^{para} lässt sich einfach experimentell ermitteln, indem man von der gesamten gemessenen Verschiebung die Verschiebung eines isostrukturellen diamagnetischen Moleküls subtrahiert.

Fermi-Kontaktshift

Der Fermi-Kontaktshift δ_i^{FCS} entsteht durch Übertragung von ungepaarter Elektronendichte über kovalente Metall-Ligand-Bindungen und nimmt mit der Entfernung des Metallions zum beobachteten Kern stark ab.⁴⁰ Er verhält sich damit ähnlich den J -Kopplungen, das heißt den skalaren Kopplungen zwischen wechselwirkenden Kernspins.³⁹ In konjugierten Systemen kann der Fermi-Kontaktshift über deutlich mehr Bindungen übertragen werden als in nichtkonjugierten Systemen. Als Mechanismus für die Übertragung der Elektronendichte kommen drei Möglichkeiten in Frage:⁵⁴

1. Eine Übertragung von ungepaarten Metall- d - oder f -Elektronen in unbesetzte Ligandenorbitale mit σ - oder π -Charakter.

2. Die Übertragung von Elektronen aus den höchsten besetzten Ligandenorbitalen in unbesetzte oder nicht vollständig besetzte Orbitale des Metallions. Eine Unterscheidung zwischen diesen ersten beiden Varianten ist kaum möglich.
3. Teilweise besetzte d -Orbitale des Metallions überlappen mit Orbitalen des Liganden, die nicht an der Metall-Ligand-Bindung beteiligt sind und übertragen so Elektronendichte. Dies tritt beispielsweise bei Wechselwirkungen mit aromatischen π -Systemen oder freien Elektronenpaaren auf.

Mathematisch kann der Fermi-Kontaktshift am Kern i durch Gleichung (2.1.4) beschrieben werden.⁵⁶

$$\delta_{\text{Ln}}^{\text{FCS}}(i) = \langle S_z \rangle_{\text{Ln}} \cdot F(i) \quad (2.1.4)$$

Im Falle der Lanthaniden ist $\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}$ der tabellierte Spin Erwartungswert des Lanthanidions.³¹ $F(i)$ ist ein Proportionalitätsfaktor, der nur vom beobachteten Kern i abhängt. Bestimmt wird $F(i)$ lediglich durch die Hyperfeinkopplungskonstante $A(i)$:

$$F(i) = -\frac{A_i}{\hbar\gamma_i B_0}. \quad (2.1.5)$$

In Gleichung (2.1.5) ist $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum, γ_i das gyromagnetische Verhältnis des Kerns i , und B_0 die magnetische Flussdichte des externen Feldes. Für die Hyperfeinkopplungskonstante gilt:

$$A(i) = \frac{2\mu_0}{3} \gamma_i \hbar g_e \mu_B \rho_i. \quad (2.1.6)$$

In Gleichung (2.1.6) bezeichnet μ_0 die magnetische Feldkonstante (Vakuumpermeabilität), g_e ist der Landé'sche g -Faktor des Elektrons, μ_B ist das Bohr'sche Magneton und ρ_i ist die Elektronenspindichte direkt am Ort des Kerns i , für die gilt:

$$\rho = \Psi_{-\frac{1}{2}}(0)^2 - \Psi_{+\frac{1}{2}}(0)^2 \quad (2.1.7)$$

In Gleichung (2.1.7) bezeichnet $\Psi(0)^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons aus einem Molekülorbital mit dem Spin $+\frac{1}{2}$ beziehungsweise $-\frac{1}{2}$ direkt am Kern. Die Elektronenspindichte am Kern wird durch einen Transfer von Elektronenspindichte zwischen Metallion und Ligand beeinflusst. Daher ändert sich bei einem Transfer von Elektronenspindichte über kovalente Bindungen das Ausmaß des FCS, was ihn zu einem guten Maß für Kovalenz macht.

Die Stärke des FCS hängt neben der Hyperfeinkopplung auch vom verwendeten Lanthanid oder Actinid ab, und zwar über den Spinerwartungswert in z-Richtung $\langle S_z \rangle_{Ln}$ beziehungsweise $\langle S_z \rangle_{An}$ (siehe Gleichung (2.1.4)). Die Spinerwartungswerte für die Lanthaniden wurden berechnet, es existieren jedoch zwei in der Literatur parallel verwendete Datensätze.^{31,57} Neben einer unterschiedlichen Vorzeichenkonvention unterscheiden sich die Datensätze vor allem für Europium und Samarium, da hier die ersten angeregten Zustände energetisch sehr nah an den Grundzuständen liegen und möglicherweise Mischungen auftreten. Darüber hinaus sind die Werte sehr stark von der Temperatur abhängig und gelten streng genommen nur bei 300 K. Für die anderen Lanthanide sind die Spinerwartungswerte auf einen größeren Temperaturbereich anwendbar. Die Werte sind zusammen mit den Bleaney-Parametern (vgl. Gleichung (2.1.9) sowie Abschnitt 2.1.2), in Tabelle 2.1 dargestellt.

Nach Gleichung (2.1.4) ist der Fermi-Kontaktshift das Produkt aus Spinerwartungswert $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und der Proportionalitätskonstante $F(i)$. Diese setzt sich nach Gleichung (2.1.5) aus verschiedenen Konstanten und der Hyperfeinkopplungskonstante $A(i)$ zusammen. Eine nähere Betrachtung der Gleichungen (2.1.5) und (2.1.6) zeigt, dass die einzige Kernkonstante, die in die Gleichungen eingeht, das gyromagnetische Verhältnis γ_i ist, das sich herauskürzt. Daher ist der Fermi-Kontaktshift eine kernunabhängige Größe, und Protonen- und ^{13}C -paramagnetische Verschiebungen sind miteinander vergleichbar. Es ist jedoch zu beachten, dass Kohlenstoff im Gegensatz zu Protonen zugängliche p -Orbitale besitzt, in die ungepaarte Elektronenspindichte übertragen werden kann. Wenn dies geschieht, erfolgt eine Spinpolarisierung der s -Orbitale (vgl. Abbildung 2.1). Diese zusätzliche Wechselwirkungsmöglichkeit ist dafür verantwortlich, dass bei Heteroatomen stärkerer FCS auftreten kann.

Die Übertragung des Fermi-Kontaktshifts innerhalb des Liganden kann auf unterschiedlichen Wegen verlaufen. In gesättigten Systemen wird die ungepaarte Elektronenspindichte durch σ -Bindungen übertragen. Da diese bindenden Orbitale jedoch gefüllt sind und nicht selbst die ungepaarte Elektronenspindichte enthalten können, können die bindenden Elektronen lediglich durch benachbarte ungepaarte Elektronenspindichte polarisiert werden und diese Polarisation übertragen. Die ungepaarte Elektronenspindichte befindet sich dabei beispielsweise in p -Orbitalen sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome oder der bindenden Heteroatome in Liganden (entsprechend Fall C in Abbildung 2.1).^{38,55,56} Diese Art der Spinpolarisation sorgt dafür, dass der FCS an Kohlenstoffatomen und daran gebundenen Protonen unterschiedliche Vorzei-

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der verschiedenen Datensätze von Spinerwartungswerten und Bleaney-Parametern sowie deren Quotienten.^{31,33,40,57}

Ion	Golding, Bleaney			Spiliadis		
	$\langle S_z \rangle_{Ln}$	C_{Ln}	$\frac{C_{Ln}}{\langle S_z \rangle_{Ln}}$	$\langle S_z \rangle_{Ln}$	C_{Ln}	$\frac{C_{Ln}}{\langle S_z \rangle_{Ln}}$
Ce ³⁺	0,98	-6,48	-6,61	-0,97	-6,3	6,47
Pr ³⁺	2,97	-11,41	-3,84	-2,96	-11,0	3,72
Nd ³⁺	4,49	-4,46	-0,99	-4,45	-4,2	0,94
Pm ³⁺	4,02	2,00	0,50	-3,94	2,0	-0,51
Sm ³⁺	-0,06	0,52	-8,68	0,22	-0,7	-3,13
Eu ³⁺	-10,68	4,00	-0,37	7,57	4,00	0,53
Gd ³⁺	-31,50	0	—	31,50	0	—
Tb ³⁺	-31,82	-86,84	2,73	31,85	-86	-2,70
Dy ³⁺	-28,54	-100,00	3,50	28,57	-100	-3,50
Ho ³⁺	-22,63	-39,25	1,73	22,64	-39	-1,72
Er ³⁺	-15,37	32,40	-2,11	15,38	33	2,14
Tm ³⁺	-8,21	52,53	-6,40	8,21	53	6,46
Yb ³⁺	-2,59	21,64	-8,36	2,59	22	8,50

chen hat.³⁸ Darüber hinaus klingt diese Art der Polarisation schnell ab, da die Übertragung von einem σ -Orbital zum nächsten nicht effektiv ist.

Für Heterokerne in einem aromatischen Ring, in dem die ungepaarte Elektronenspinndichte in den p_z -Orbitalen delokalisiert ist, ist die Situation dagegen komplizierter. Die delokalisierte Elektronenspinndichte polarisiert hier die $1s$ - und $2s$ -Orbitale des „eigenen“ Heteroatoms (Abbildung 2.1, Fälle A und B). Daneben tritt auch über σ -Bindungen eine Polarisierung der Spins an Nachbarkernen auf (Fall C). Diese Effekte sind nicht einfach vorherzusagen und können sich auch gegenseitig kompensieren.^{55,56}

Darüber hinaus existiert auch eine dipolare Wechselwirkung zwischen der ungepaarten Elektronenspinndichte in einem nicht- s -Orbital und dem zugehörigen Kern auch benachbarten Kernen. Diese Wechselwirkung ähnelt dem Pseudo-Kontaktshift,

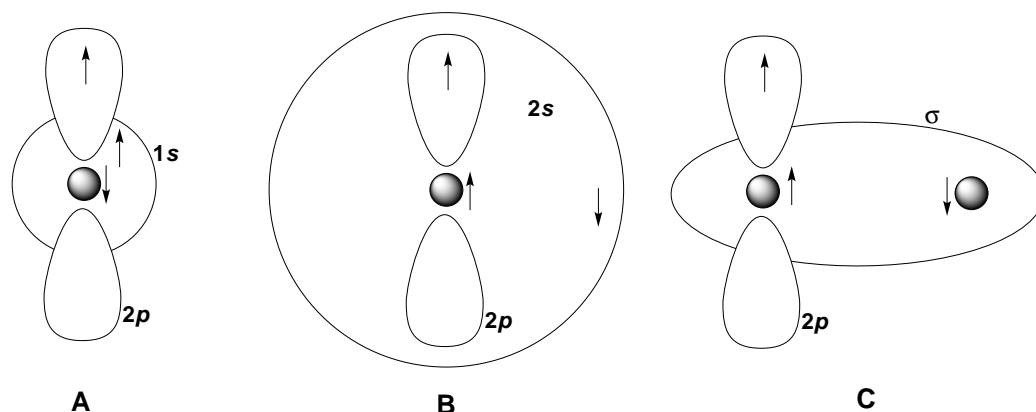


Abbildung 2.1: Polarisationsmechanismen von Heteroatomen in aromatischen Ringen. Die ungepaarte Elektronenspinndichte befindet sich in den p -Orbitalen und polarisiert im Fall A die $1s$, im Fall B die $2s$ -Elektronen und im Fall C die Elektronen einer σ -Bindung und wirkt damit auf das benachbarte Atom ein. Abbildung nach Bertini *et al.*^{55,56} Reprinted with permission from Elsevier.

beruht allerdings auf der Übertragung von Elektronenspinndichte, das heißt einem Fermi-Kontaktshift. Sie wird als *ligandenzentrierter Pseudo-Kontaktshift* bezeichnet.^{38,55,56} Die Stärke dieses Effekts ist schwer vorherzusagen, und nur in Einzelfällen konnte er von FCS und PCS getrennt werden.⁵⁸

Pseudo-Kontaktshift

Der Pseudo-Kontaktshift wird durch die dipolare Kopplung der ungepaarten Elektronenspins am Metallzentrum mit den Kernen des Liganden hervorgerufen. Er hat die Form einer dipolaren elektromagnetischen Kopplung:

$$\delta_{\text{Ln}}^{\text{PCS}}(i) = -\frac{\mu_B^2 (1+p) \zeta}{120(kT)^2} \cdot \left(\frac{1}{r^3}\right) \left[A_0^2 (3 \cos \theta_i - 1) + \sqrt{6} A_2^2 (\sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i) \right]. \quad (2.1.8)$$

In Gleichung (2.1.8) bezeichnet μ_B das Bohr'sche Magneton, $(1+p)$ die thermisch besetzten elektronischen Zustände, ζ die Spin-Bahn-Wechselwirkungskonstante, r den Abstand zwischen Metallzentrum und Kern, θ und φ den Winkel zwischen Metallzentrum und betrachtetem Kern in Polarkoordinaten (mit dem Metallion als Ursprung des Koordinatensystems) und A sind Kristallfeldparameter unterschiedlicher Ordnung. Der erste Term in (2.1.8) enthält nur Konstanten und temperaturabhängige be-

ziehungsweise lanthanidenabhängige Parameter. Man fasst ihn daher zu den sogenannten Bleaney-Parametern C_{Ln} zusammen, die auf den Wert $C_{Dy} = 100$ normiert sind:

$$C_{Ln} = -\frac{\mu_B^2 (1+p) \zeta}{120(kT)^2} \quad (2.1.9)$$

Auch für die Bleaney-Parameter existieren zwei parallel verwendete Datensätze, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind.

Die beiden in (2.1.8) vorkommenden Kristallfeldparameter A kann man nach Umrechnung in die klassischen Kristallfeldparameter B_2^k in eine Summe B zusammenfassen. Für eine ausführliche Darstellung der mathematischen Zusammenhänge sei auf die Literatur verwiesen.³⁵ Mit Hilfe der Konventionen^{35,59}

$$G_i = \frac{3\cos^2\theta_i - 1}{r_i^3} \quad (2.1.10)$$

$$H_i = \frac{\sin^2\theta_i \cos 2\varphi_i}{r_i^3} \quad (2.1.11)$$

vereinfacht sich Gleichung (2.1.8) zu

$$\delta_i^{PC} = C_{Ln} \cdot B \cdot (G_i + \sqrt{6}H_i) \quad (2.1.12)$$

In Komplexen mit einer höheren Symmetrie als C_3 , wie zum Beispiel auch in den $nPrBTP$ -Komplexen, verschwindet darüber hinaus der Term H_i . Für diese Fälle lässt sich der gesamte paramagnetische Shift wie folgt beschreiben:⁴⁰

$$\delta_{Ln}^{para} = \langle S_z \rangle_{Ln} \cdot F(i) + C_{Ln} \cdot B \cdot G(i). \quad (2.1.13)$$

Die bisher diskutierten Ergebnisse sind in Abbildung 2.2 für die Lanthanidenreihe graphisch dargestellt: In gelb-oranger Farbe sind Sphären mit gleich starker paramagnetischer Relaxationsbeschleunigung („PRE“) bei einer externen Feldstärke von 18,8 T dargestellt. In der Spalte „PCS“ sind Isoflächen mit unterschiedlichem Vorzeichen, aber gleich starkem Pseudo-Kontaktshift, in rot und blau eingezeichnet. Für Europium wurden auch Beiträge aus angeregten j -Zuständen berücksichtigt.

	f1	f2	f3	f5	f6	f7	f8	f9	f10	f11	f12	f13
	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium
J	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$\chi / 10^{-32} \text{ m}^3$	5/2 5.6	4 11.2	9/2 11.4	5/2 0.6	0 ~6	7/2 55.1	6 82.7	15/2 99.2	8 98.5	15/2 80.3	6 50.0	7/2 18.0
PRE												
$\Delta\chi_{ax} / 10^{-32} \text{ m}^3$	2.1	3.4	1.7	0.2	-2.3	0	42.1	34.7	18.5	-11.6	-21.9	-8.3
$\Delta\chi_{rh} / 10^{-32} \text{ m}^3$	0.7	2.1	0.4	-0.1	-1.6	0	11.2	20.3	5.8	-8.6	-20.1	-5.8
PCS												
τ_e / s	10^{-13}					10^{-7}	10^{-13}					

Abbildung 2.2: Eigenschaften paramagnetischer Lanthanidenionen. J ist der Gesamtdrehimpuls des Grundzustandes, χ ist die magnetische Suszeptibilität. $\Delta\chi$ bezeichnet die axiale bzw. rhombische magnetische Anisotropie. In der Zeile „PCS“ sind Isoflächen für den Pseudo-Kontaktshift gezeichnet, die auf Tensoren von Bertini *et al.* beruhen.⁶⁰ Die gelben Sphären der Zeile „PRE“ geben Abstände an, bei denen gleich starke paramagnetische Relaxationsbeschleunigung bei einer externen Feldstärke von 18,8 T nachweisbar ist. Der Wert für Europium beinhaltet Beiträge von angeregten J -Zuständen. τ_e bezeichnet elektronische Relaxationszeiten. Abbildung aus Pintacuda *et al.*³⁴

2.1.2 Trennung von Fermi-Kontaktshift und Pseudo-Kontaktshift

Gleichung (2.1.13) erlaubt die Trennung der verschiedenen Anteile am gesamten paramagnetischen Shift. Die wichtigsten modellfreien Methoden sollen hier kurz erläutert werden.

Temperaturabhängige Methode nach Bleaney

Diese Methode stellt die älteste verwendete Möglichkeit zur Trennung der Shiftanteile dar. Unter der Annahme, dass die Ligandenfeldaufspaltung ΔE_{CF} kleiner ist als kT , lassen sich nicht nur die einzelnen Komponenten des Tensors der magnetischen Suszeptibilität, sondern auch der paramagnetische Shift nach

$$\delta^{\text{para}} = \sum_{n=0}^{\infty} a^n T^{-n} = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \dots \quad (2.1.14)$$

in eine Taylorreihe entwickeln.⁵¹ Der durch die Reihenentwicklung entstehende temperaturunabhängige Parameter a_0 ist deutlich kleiner als alle anderen und kann daher vernachlässigt werden.⁵¹ Ebenso verfährt man mit Termen T^{-n} für $n > 2$, da diese für $kT > \Delta E_{CF}$ klein werden. Multiplikation der so vereinfachten Gleichung (2.1.14) mit T ergibt

$$\delta^{\text{para}} \cdot T = a_1 + \frac{a_2}{T}. \quad (2.1.15)$$

Eine Auftragung der ermittelten paramagnetischen Verschiebung, multipliziert mit der Temperatur, gegen $1/T$ ergibt lineare Graphen mit dem y-Achsenabschnitt a_1 und der Steigung a_2 . Dabei entspricht der Wert a_1 dem FCS, da dieser linear von der Temperatur abhängt. Die Konstante a_2 spiegelt den (von der Temperatur quadratisch abhängenden) PCS wider. Die Werte für δ^{FCS} und δ^{PCS} lassen sich jeweils durch Multiplikation mit T berechnen.^{52,53,61}

Bereits kurz nach ihrer Veröffentlichung wurde diese Methode jedoch kritisiert. Bei vielen Lanthanidenverbindungen (und auch Actinidenverbindungen) wird die Bedingung $kT > \Delta E_{CF}$ ($k \cdot 300 \text{ K} \approx 200 \text{ cm}^{-1}$) nicht erfüllt. Dies gilt insbesondere für Liganden mit weichen Donoratomen und Chelatliganden; hier treten Ligandenfeldaufspaltungen von etwa 400 cm^{-1} auf. In diesem Fall konvergiert die Taylorreihe nicht bereits bei T^{-2} und höhere Terme müssen berücksichtigt werden. Eine Arbeit, bei der die Kristallfeldparameter B_q^4 und B_q^6 und T^{-3} berücksichtigt wurden, lieferte Abweichungen um bis zu 10 % bei Chloridverbindungen verschiedener Lanthanide, die nur eine geringe Kristallfeldaufspaltung besitzen.⁶² Insbesondere für die schweren Lanthaniden wurden große Abweichungen zwischen Werten, bei denen T^{-2} bzw. T^{-3} berücksichtigt wurden, gefunden.⁶³ Bis heute existieren jedoch, mit Ausnahme der Arbeiten von McGarvey,⁶² keine systematischen Arbeiten zum Ausmaß der Veränderungen durch die Berücksichtigung höherer Terme der Potenzreihe.³⁵ Problematisch ist hier, dass bei Berücksichtigung höherer Terme als T^{-2} die Faktoren a_n ihre physikalischen Bedeutungen verlieren und der Rechenaufwand stark ansteigt, was Mittel der theoretischen Chemie erfordert.

Reilley-Methode

Unter der Voraussetzung, dass in einem Teil der Lanthanidenreihe bei Variation des Zentralatoms keine (großen) strukturellen Änderungen auftreten und damit auch die

Kristallfeldparameter B (Gleichung (2.1.13)) keinen großen Änderungen unterworfen sind, kann man Gleichung (2.1.13) umformen zu^{40,61}

$$\frac{\delta_{\text{Ln}}^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}} = F(i) + \frac{C_{\text{Ln}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}} B \cdot G(i). \quad (2.1.16)$$

Da es sich bei $\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}$ und C_{Ln} um bekannte Konstanten handelt, liefert eine Auftragung von $\frac{\delta_{\text{Ln}}^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}}$ gegen $\frac{C_{\text{Ln}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}}$ für eine Reihe von isostrukturellen Lanthanidenkomplexen einen linearen Graphen mit dem Achsenabschnitt $Q^{\text{Reilley}} = F(i)$ und der Steigung $M^{\text{Reilley}} = G(i) \cdot B$. Damit ergeben sich Fermi-Kontaktshift und Pseudo-Kontaktshift zu:⁴⁰

$$\delta_{\text{Ln}}^{\text{con, Reilley}} = Q^{\text{Reilley}}(i) \cdot \langle S_z \rangle_{\text{Ln}} \quad (2.1.17)$$

$$\delta_{\text{Ln}}^{\text{PC, Reilley}} = M^{\text{Reilley}}(i) \cdot C_{\text{Ln}} \quad (2.1.18)$$

Leichte Abweichungen vom erwarteten linearen Zusammenhang lassen sich durch die Lanthanidenkontraktion und damit einhergehenden sinkenden Metallion-Liganden-Abständen (strukturelle Variation) oder durch Veränderungen in der Hyperfeinkopplungskonstante A_i (elektronische Variation) erklären.

Starke Abweichungen von der Linearität deuten auf eine Änderung der Komplexgeometrie hin. Oft tritt zwischen Europium und Terbium eine deutliche Veränderung von Steigung und Achsenabschnitt auf, die in der englischsprachigen Literatur als „Gadolinium Break“ bezeichnet wird und mit dem Wechsel der bevorzugten Koordinationszahl der Lanthaniden einhergeht. Dieser „Bruch“, der zu zwei separaten Geraden führt, ist darauf zurückzuführen, dass sich die geometrieabhängigen Parameter $G(i)$ mit der Lanthanidenkontraktion geringfügig, aber stetig verändern. Dieses Verhalten wird durch die sprunghafte Änderung der Bleaney-Konstanten (siehe Tabelle 2.1, Seite 11) bei der Reilley-Auftragung deutlich verstärkt. Untersuchungen darüber, ob es sich bei dem beobachteten „Gadolinium Break“ um eine tatsächliche Änderung der Komplexstruktur handelt oder ob der Effekt durch die Bleaney-Faktoren hervorgerufen wird, kommen zu dem Ergebnis, dass *keine* Strukturänderung erfolgt. Der „Bruch“ in zwei Geraden ist somit ein Artefakt aus der theoretischen Behandlung der paramagnetischen chemischen Verschiebung.⁶⁴ Die Pinkerton-Spiliadis-Methode (siehe Kapitel 2.1.2) ermöglicht es, zwischen einer veränderten Komplexgeometrie und rein elektronischen Ursachen für den Bruch zu unterscheiden.

Statt Gleichung (2.1.13) durch $\langle S_z \rangle_{Ln}$ zu teilen, um Gleichung (2.1.16) zu erhalten, ist auch die Division durch C_{Ln} möglich. Somit ergibt sich

$$\frac{\delta_{Ln}^{para}}{C_{Ln}} = \frac{\langle S_z \rangle_{Ln}}{C_{Ln}} F(i) + B \cdot G(i). \quad (2.1.19)$$

Die Auftragung von $\frac{\delta_{Ln}^{para}}{C_{Ln}}$ gegen $\frac{\langle S_z \rangle_{Ln}}{C_{Ln}}$ liefert ebenfalls Geraden, diesmal allerdings mit der Steigung $M = F(i)$ und dem Achsenabschnitt $Q = B \cdot G(i)$. Fermi-Kontaktshift und Pseudokontaktshift ergeben sich durch Multiplikation mit den Spinnerwartungswerten bzw. den Bleaney-Parametern:

$$\delta_{Ln}^{con, Reilley} = M^{Reilley}(i) \cdot \langle S_z \rangle_{Ln} \quad (2.1.20)$$

$$\delta_{Ln}^{PC, Reilley} = Q^{Reilley}(i) \cdot C_{Ln} \quad (2.1.21)$$

Vorteil dieser Auftragung ist, dass der Fermi-Kontaktteil aus der Steigung der erhaltenen Geraden gewonnen wird, die im Allgemeinen einen geringeren Fehler aufweist als der Achsenabschnitt. Im Vergleich dazu liefert Gleichung (2.1.16) sehr genaue Werte für den Pseudo-Kontaktshift, während die Werte für den Fermi-Kontaktanteil etwas größere Fehler aufweisen.^{35,40}

Problematisch ist, dass zwei Datensätze mit Spinnerwartungswerten und Bleaney-Parametern existieren, die in der Literatur parallel verwendet werden. Zwar gibt es Untersuchungen, die zeigen, dass der neuere Datensatz von Spiliadis und Pinkerton bessere Ergebnisse liefert,⁴³ allerdings können solche Aussagen nicht verallgemeinert werden, sodass die Datensätze stets für das jeweilige System im Einzelfall geprüft werden müssen.

In einigen neueren Publikationen wurden Bedenken gegen grundlegende Annahmen bei der Herleitung der Reilley-Theorie vorgebracht.^{63,65,66} Gegenstand der Kritik sind die Annahme, dass die Ligandenfeldaufspaltung für Lanthanidenkomplexe kleiner als kT ist und dass Kristallfeldterme höherer Ordnung nicht berücksichtigt werden. Weiterhin kann die Annahme einer am Metallion lokalisierten Punktladung durch die ungepaarten Elektronen nicht in allen Fällen als gegeben gesehen werden.^{67,68} Im Rahmen der Herleitung der Reilley-Methode wird angenommen, dass die Lage der magnetischen Hauptachse in allen Lanthanidenkomplexen gleich ist. Es konnte bei Messungen in Festkörpern bei sehr niedriger Temperatur jedoch gezeigt werden, dass dies nicht immer der Fall ist.^{69,70} Inwieweit diese Ergebnisse auf Kom-

plexe in Lösungen nahe Raumtemperatur übertragbar sind, ist nicht klar. Als letzter Punkt wird angeführt, dass auch die Annahme der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J als „gute“ Quantenzahl falsch sein könnte und eventuell die Mischung verschiedener J -Terme in Betracht gezogen werden müsste.^{66,71}

Pinkerton-Spiliadis-Methode

Durch gleichzeitige Betrachtung zweier Kerne k und l kann man Gleichung (2.1.13) in

$$\frac{\delta_k^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}} = (F_k - F_l \cdot R_{kl}) + \frac{\delta_l^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}} R_{kl} \quad (2.1.22)$$

umschreiben. Dabei ist R_{kl} das Verhältnis der beiden geometrischen Faktoren G_k und G_l (vgl. Gleichung (2.1.10)). Durch diese Transformation gelingt es, den Kristallfeldparameter B zu eliminieren und mit ihm auch den elektronischen Anteil am Pseudo-Kontaktshift. Trägt man nun $\frac{\delta_k^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}}$ gegen $\frac{\delta_l^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}}$ für die gesamte Lanthanidenserie auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wenn sich die geometrischen Faktoren R_{kl} nicht ändern. Beobachtet man in der Reilley-Auftragung die Bildung zweier Untergruppen, in der Pinkerton-Spiliadis-Methode aber einen linearen Zusammenhang, bedeutet dies, dass der Bruch auf veränderte elektronische Parameter und *nicht* auf eine veränderte Komplexgeometrie zurückzuführen ist. Man kann auf diese Weise die Isostrukturalität der Komplexe zeigen. Allerdings ist es mit dieser Methode nicht möglich, Aussagen über die relativen Anteile von Fermi-Kontaktshift und Pseudo-Kontaktshift zu treffen. Die geometrischen Terme R_{kl} und die Konstanten F_{kl} , die einen Rückschluss auf die elektronische Struktur zuließen, stehen hier in einem sehr komplexen Verhältnis, sodass deren Trennung nicht möglich ist.

2.2 Chemie der Lanthaniden und Actiniden

Zu den Lanthaniden und Actiniden zählen die 14 auf Lanthan bzw. Actinium folgenden Elemente. Die Lanthanide setzen sich zusammen aus den Elementen der Ordnungszahlen 58 (Cer) bis 71 (Lutetium). Mit Ausnahme des Promethiums (Ordnungszahl 61) sind alle Elemente der Gruppe stabil. Als Actinide bezeichnet man die radioaktiven Elemente von Thorium (Ordnungszahl 90) bis Lawrencium (Ordnungszahl 103). Charakteristisch für die Lanthaniden und Actiniden ist die sukzessive Besetzung der $4f$ - bzw. $5f$ -Orbitale, weshalb sie auch unter dem Begriff der „ f -Elemente“ zusammengefasst werden.

2.2.1 Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen

Bei den Lanthaniden ist +III der stabilste Oxidationszustand, Ausnahmen treten wie bei Eu(II) oder Ce(IV) nur auf, wenn hierdurch eine leere, halb- oder vollbesetzte Schale erreicht wird. Im Gegensatz hierzu treten insbesondere die leichten Actiniden bis Am in einer Vielzahl von Oxidationsstufen auf, während bei den schweren Actiniden wiederum +III der stabilste Oxidationszustand ist.²⁷ Dies kann auf die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der $4f$ - und $5f$ -Orbitale zurückgeführt werden. Die Abschirmung der $5f$ -Elektronen durch die s - und p -Elektronen der nächsthöheren Schale ist bei den Actiniden deutlich geringer als dies für die $4f$ -Elektronen der Lanthaniden der Fall ist. Daher ist die Ausdehnung der $5f$ -Orbitale insbesondere bei den leichten Actiniden deutlich größer als die der $4f$ -Orbitale, sodass die $5f$ -Elektronen verhältnismäßig leicht aus dem Atom entfernt werden können. Mit zunehmender Kernladungszahl nimmt die Kontraktion der $5f$ -Orbitale und somit auch die Promotionsenergie der $5f$ -Elektronen zu, sodass ab Cm wie bei den Lanthaniden +III der bevorzugte Oxidationszustand ist.

Im Falle der Lanthaniden beeinflusst die Kontraktion der $4f$ -Schale die Elektronenkonfiguration. Bei Lanthan liegt das $5d$ -Orbital energetisch deutlich unter dem $4f$ -Orbital. Die Elektronenkonfiguration ist $[\text{Xe}]6s^25d^1$.⁷² Durch die Erhöhung der Kernladungszahl werden die kernnäheren $4f$ -Orbitale stärker kontrahiert als die $5d$ -Orbitale; sie werden energetisch abgesenkt und daher bevorzugt besetzt. Ausnahmen von dieser Regel ergeben sich nur, falls eine energetisch besonders begünstigte leere, halbvolle oder voll besetzte Schale erreicht werden kann. In Tabelle 2.2 sind die Elektronenkonfigurationen für die Lanthanidenatome und -ionen zusammengefasst.

Die Besetzung der elektronischen Niveaus verläuft bei den Actiniden nicht so regelmäßig wie bei den Lanthaniden (siehe Tabelle 2.2). Bei Thorium liegen die $6d$ -Orbitale energetisch unter den $5f$ -Orbitalen. Daher ist die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]6d^27s^2$. Bei den darauf folgenden Actiniden sind die Energieunterschiede zwischen den Elektronenkonfigurationen $5f^{n-1}6d7s^2$ und $5f^n7s^2$ sehr klein.⁷³ Bis zu Neptunium ist die $5f^{n-1}6d7s^2$ -Konfiguration gegenüber der $5f^n7s^2$ -Konfiguration begünstigt. Letztere findet man für Plutonium und Americium sowie für alle folgenden Actiniden mit Ausnahme des Curiums. Bei diesem Element ist die besondere Stabilität der $5f^{n-1}6d7s^2$ -Konfiguration auf die halbvolle f -Unterschale zurückzuführen. Der Verlauf der Energiedifferenz zwischen den beiden möglichen Elektronenkonfigurationen für Lanthanide und Actinide ist in Abbildung 2.3 aufgetragen.

Tabelle 2.2: Übersicht über Elektronenkonfigurationen und mögliche Oxidationsstufen (OS) von Lanthaniden und Actiniden. Die in wässrigen Lösungen bevorzugte Oxidationsstufe ist durch rote Fettschrift hervorgehoben.^{72,73}

Lanthanide			Actinide		
Element	Elektronenkonfig.	OS	Element	Elektronenkonfig.	OS
La	[Xe]5d ¹ 6s ²	3	Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²	3
Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	3,4	Th	[Rn]6d ² 7s ²	(2), (3), 4
Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	3,4	Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	(3), 4, 5
Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3	U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	2, 3, 4, 5, 6
Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	3	Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	3, 4, 5 , 6, 7
Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	2, 3	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²	3, 4 , 5, 6, 7
Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	2, 3	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²	(2), 3 , 4, 5, 6
Gd	[Xe]4f ⁶ 5d ¹ 6s ²	3	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	3 , 4
Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	3,4	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²	3 , 4
Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	3	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²	(2), 3 , 4
Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	3	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²	(2), 3
Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	3	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²	2, 3
Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	3	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²	2, 3
Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	2, 3	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²	2 , 3
Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	3	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	3

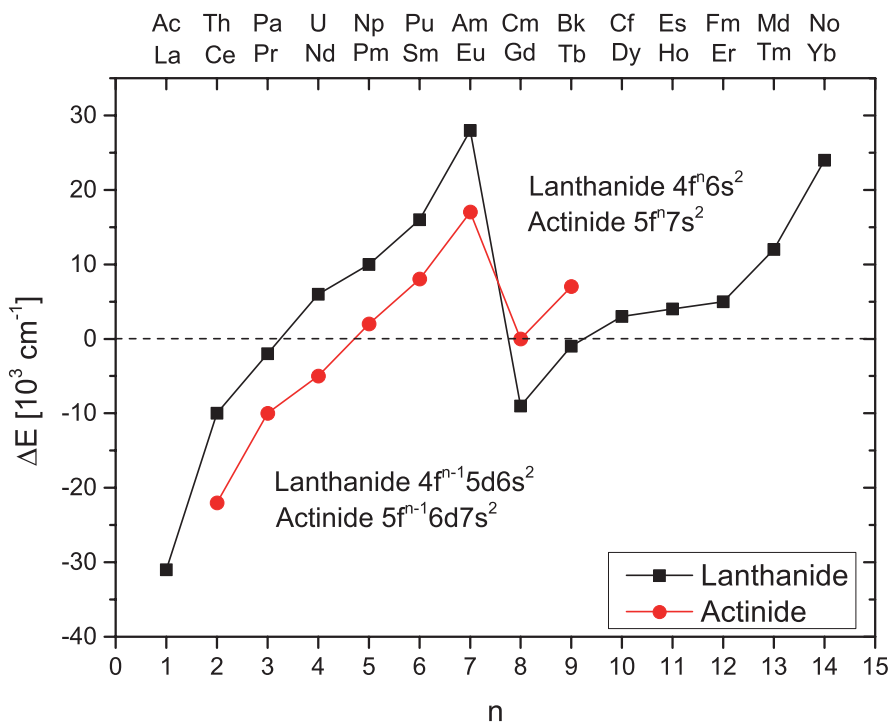


Abbildung 2.3: Energiedifferenz zwischen der $f^{n-1}ds^2$ - und der $f^n s^2$ -Elektronenkonfiguration für Lanthanide und Actinide.⁷³

Neben dem Einfluss auf die Oxidationszustände und Elektronenkonfigurationen bewirkt die stärkere Kontraktion der $4f$ - gegenüber den $5f$ -Orbitalen außerdem, dass die $4f$ -Elektronen bei den Lanthaniden aus räumlichen Gründen nicht für Bindungen zu Ligandenorbitalen zur Verfügung stehen, sie sind gewissermaßen „Zuschauer“ bei Komplexbildungsreaktionen. Im Gegensatz hierzu sind die $5f$ -Orbitale räumlich deutlich ausgeprägter und daher insbesondere bei den leichten Actiniden an der Ausbildung von Bindungen beteiligt. Zum anderen führt die Kontraktion zu abnehmenden Ionenradien, wie in Abbildung 2.4 für Lanthanid(III)- und Actinid(III)-Ionen gezeigt ist. Diesen Effekt wird als *Lanthanidenkontraktion* beziehungsweise *Actinidenkontraktion* bezeichnet.

2.2.2 Koordinationschemie von Lanthaniden und Actiniden

In einer sauren, wässrigen Lösung liegen die Lanthaniden- oder Actinidenionen als von H_2O koordinierte *Aquoionen* vor. Hierbei zeigen sich Unterschiede in der Koordinationschemie leichter und schwerer Elemente. Während die frühen Lanthanide,

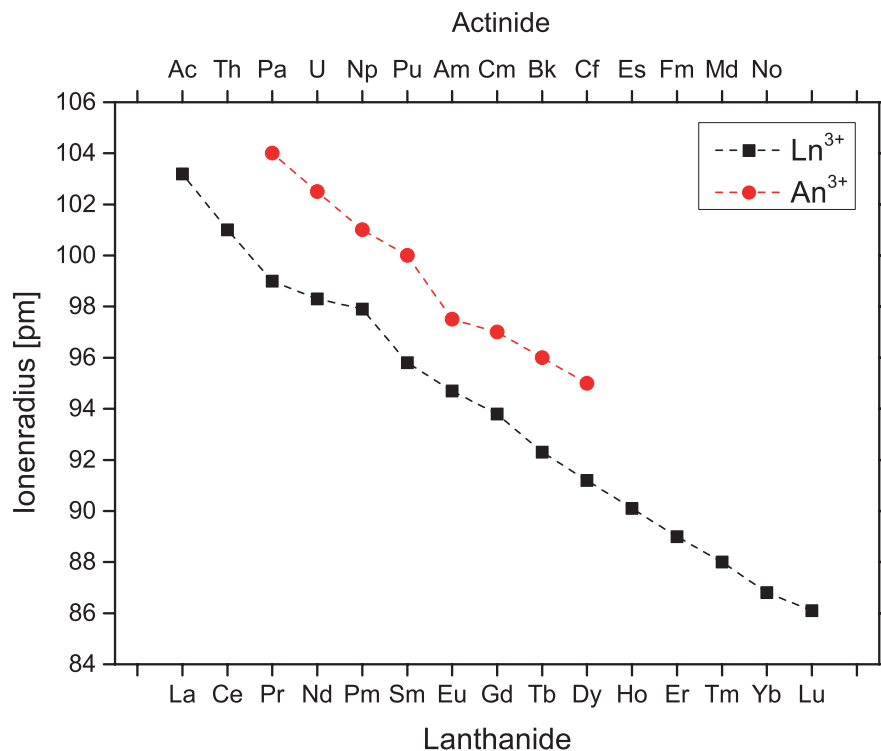


Abbildung 2.4: Ionenradien der dreiwertigen Lanthanide und Actinide im Vergleich.^{72,74}

das heißt bis zu Neodym, die Koordinationszahl neun bevorzugen, sind die späten Lanthaniden (Dysprosium bis Lutetium) üblicherweise achtfach koordiniert. Bei den dazwischenliegenden Elementen Samarium bis Terbium existiert ein Gleichgewicht zwischen beiden Koordinationszahlen.⁷² Ursache für die Abnahme der Koordinationszahl ist die zunehmende Lanthanidenkontraktion und die damit einhergehende zunehmende sterische Hinderung am kleiner werdenden Zentralatom. Bei den Actiniden in der Oxidationsstufe +III ist aufgrund der Actinidenkontraktion ein ähnlicher Trend festzustellen: Bis zum Americium wird die Koordinationszahl neun bevorzugt, ab Einsteinium liegt achtfache Koordination vor.⁷⁵

Lanthanide und Actinide bilden mit einer großen Anzahl organischer und anorganischer Liganden stabile Komplexverbindungen. Gemäß des Pearson'schen HSAB-Konzepts⁷⁶ gehören die Elemente beider Gruppen zu den harten Säuren.^{72,75} Sie bevorzugen daher eine Koordination mit harten Basen wie etwa Sauerstoff- oder Fluor-Atomen gegenüber weichen Donoratomen wie Stickstoff oder Schwefel. Die Bindung zwischen Metallion und hartem Donoratom ist dabei vorwiegend ionischer Natur.⁷⁶ Die Stärke der Bindung hängt dabei von zwei wesentlichen Aspekten ab: Zum einen

der elektrostatischen Anziehungskraft zwischen Metallkation und Donoratom. Diese ist direkt proportional zum Produkt der effektiven Ladungen der Bindungspartner dividiert durch das Quadrat ihres Abstands (COULOMB'sches Gesetz). Zum anderen spielen sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden eine Rolle. Diese werden durch den Ionenradius des Metalls und die sterischen Eigenschaften (Anzahl und räumliche Lage der Donoratome, bei Makrocyclen Größe des Chelatrings) des Liganden beeinflusst.^{27,75}

Tabelle 2.3: Reihenfolge der Komplexbildungsstärke der Actinidenionen in verschiedenen Oxidationszuständen. Für jede Oxidationsstufe ist die effektive Ladung am Metallzentrum angegeben.²⁷

	AnO_2^+	<	An^{3+}	<	AnO_2^{2+}	<	An^{4+}
Oxidationsstufe	+V		+III		+VI		+IV
effektive Ladung	+2,3		+3,0		+3,3		+4,0

In hohen Oxidationsstufen, das heißt ab +V, liegen die Actinidionen als lineare Actinylionen vor, in denen das Metallzentrum von zwei Oxoliganden koordiniert wird.⁷⁷ Aufgrund der hohen Elektronegativität der Sauerstoffatome wird die Elektronendichte am Metallion signifikant verringert. Daher haben die Metallzentren im Vergleich zu der Gesamtladung des Actinylions von +1 (in Oxidationsstufe +V) beziehungsweise +2 (Oxidationsstufe +VI) eine höhere effektive Ladung von +2,3 beziehungsweise +3,3. Da sich die Komplexbildungsstärke proportional zur effektiven Ladung verhält, ergibt sich die in Tabelle 2.3 gezeigte Reihenfolge für Actinide in verschiedenen Oxidationszuständen.

Die meisten Actinidenkomplexe in Lösung lassen sich gut durch ein ionisches Bindungsmodell beschreiben. Allerdings konnten bei einigen Verbindungen kleine kovalente Bindungsanteile nachgewiesen werden. Wahrscheinlich gehen diese kovalenten Bindungsanteile auf eine Bindung mit den $6d$ - oder $7s$ -Orbitalen der Actiniden zurück, eine Beteiligung der $5f$ -Orbitale wird dagegen bezweifelt.²⁷ Ein entscheidendes Indiz für kovalente Bindungsanteile könnten thermodynamische Unterschiede bei der Komplexbildung der Metallionen mit weichen Donoren sein. Während bei den Komplexbildungskonstanten von Ln(III) und An(III)-Komplexen mit harten Donoren bei ähnlichem Ionenradius der Metalle nur kleine Unterschiede auftreten, liegen bei einer Vielzahl von N-Donorliganden die Komplexbildungskonstanten für Actiniden deutlich höher, was auf einen höheren kovalenten Anteil hindeutet. Dieses Verhalten wurde auch für die BTP-Liganden beobachtet.

2.3 Kovalenz in Lanthaniden- und Actinidenverbindungen

Die Chemie definiert sich als die Naturwissenschaft, welche sich mit Aufbau, Eigenschaften und Umwandlung von Stoffen und ihrer Verbindungen beschäftigt. Daher war und ist bis heute die Erforschung der Bindung zwischen Atomen ein Kernpunkt jeglichen chemischen Interesses.

Ausgehend von unterschiedlichen Eigenschaften von Stoffen entwickelte sich die Vorstellung der chemischen Bindung, deren Extrema die rein elektrostatische ionische Bindung und die unpolare kovalente Bindung sind, die in einem fließenden Übergang zueinander stehen. Dieses zunächst einfache und einleuchtende Konzept ist in der Lage, verschiedene Phänomene schlüssig zu erklären. Es ergibt sich jedoch ein wesentliches Problem: „Kovalenz“ ist ein abstrakter Begriff, und die Kovalenz in einer chemischen Bindung ist keine messbare Größe. Trotz der fundamentalen Bedeutung der Bindungsbeschreibungen für die Chemie gibt es nach wie vor Definitionslücken.⁷⁸ Die theoretischen Grundlagen der Bindungsbeschreibung werden daher hier nochmals kurz zusammengefasst.

2.3.1 Theorie der Kovalenz

Die quantenmechanische Beschreibung der Bindung zwischen zwei Bindungspartnern (Atome oder Molekülfragmente) erfolgte erstmals in den 1920er Jahren. Maßgeblich war dabei zunächst die Valenzstrukturtheorie (VB-Methode) nach Heitler und London.⁷⁹ Anfang der 1930er Jahre erfolgte die Beschreibung durch Hund und Mulliken in Form der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie).⁸⁰

Für die Bindung zweier Teilchen ergeben sich als Grenzfälle eine rein ionische Bindung und eine elektrisch neutrale, rein kovalente Bindung. Die tatsächlichen Bindungsverhältnisse in Organometallverbindungen liegen zwischen diesen Extremen. Einen guten Einblick in die kovalente Bindung erhält man, wenn man der VB-Methode folgend zunächst für einen Stoff $M^{n+} - L_n^-$ eine rein ionische Bindung annimmt. Ausgehend davon kann man einen kovalenten Anteil an dieser Bindung durch ein störungstheoretisches Vorgehen einführen. Damit ein kovalenter Anteil an der Bindung auftreten kann, ist es nötig, dass das Metallorbital ϕ_M der Energie E_M mit den Ligan- denorbitalen $\phi_L(E_L)$ gemischt wird, das heißt überlappt. Das Molekülorbital σ ergibt sich damit als

$$\sigma = \frac{\phi_M + \lambda\phi_L}{\sqrt{1 + 2\lambda S_{ML} + \lambda^2}}, \quad (2.3.1)$$

wobei S_{ML} das Überlappungsintegral der beiden Atomorbitale darstellt und λ der (störungstheoretische) Mischungskoeffizient ist, der sich nach Gleichung (2.3.2) ergibt.

$$\lambda = \frac{H_{ML}}{E_M^0 - E_L^0} \quad (2.3.2)$$

In dieser Gleichung bezeichnet E^0 die Energie der ungestörten Metall- bzw. Ligandenorbitale, H_{ML} ist das Nichtdiagonalelement des Hamilton-Operators, das von der Form des gewählten elektronischen Strukturmodells abhängt. Zwischen λ_{ML} und S_{ML} besteht eine Abhängigkeit. Je nach elektronischem Strukturmodell kann eine weitere Abhängigkeit zwischen H_{ML} und S_{ML} bestehen, beispielsweise sind in der erweiterten Hückel-Theorie H_{ML} und S_{ML} direkt proportional.⁸¹

Der störungstheoretische Mischungskoeffizient λ ist ein direktes Maß für das Ausmaß der kovalenten Wechselwirkung. Für den Fall $\lambda = 0$ ergibt sich aus Gleichung (2.3.1) $\sigma = \phi_M$, das bindende Molekülorbital besteht in diesem Fall nur aus den Orbitalen des Metallions. Eine Wechselwirkung kann hier nur durch elektrostatische Kräfte beschrieben werden. Für den Fall $\lambda \neq 0$ liegt durch die Mischung der Orbitale eine kovalente Wechselwirkung im Sinne von Heitler und London vor.⁷⁹ Der Grenzfall $\lambda = 1$ ist besonders instruktiv: Gemäß des Pauli-Prinzips müssen die im bindenden Orbital vorhandenen zwei Elektronen entgegengesetzte Spins haben. In Gleichung (2.3.3) wird der entgegengesetzte Spin durch einen Strich über dem jeweiligen Symbol dargestellt:

$$\begin{aligned} \sigma\bar{\sigma} &= \left(\frac{\phi_M + \phi_L}{\sqrt{2(1+S)}} \right) \left(\frac{\overline{\phi_M + \phi_L}}{\sqrt{2(1+S)}} \right) \\ &= \frac{1}{2(1+S)} (\phi_M\bar{\phi}_M - \phi_M\bar{\phi}_L + \phi_L\bar{\phi}_M - \phi_L\bar{\phi}_L) \end{aligned} \quad (2.3.3)$$

Der erste und der letzte Term in Gleichung (2.3.3) beschreiben eine ionische Wechselwirkung (beide Elektronen sind im Metallorbital beziehungsweise im Ligandenorbital lokalisiert). Der zweite und dritte Term dagegen beschreiben die kovalente Wechselwirkung im Sinne von Heitler und London. Folglich besitzt auch eine „ideale“ kovalente Bindung zur Hälfte ionischen Charakter.

Aus Gleichung (2.3.2) ergibt sich für Werte $0 < \lambda < 1$, dass die Kovalenz einer Bindung durch den Grad der Überlappung von Atomorbitalen zu einem Molekülorbital, d.h. die Größe des nicht-verschwindenden Matrixelements H_{ML} , beschrieben werden kann. Dies wird als „Kovalenz durch Überlappung“ bezeichnet. Durch die Besetzung des

bindenden Orbitals kommt es zu einer Zunahme der Elektronendichte σ^2 in der Mitte zwischen den beiden Kernen. Dieses Ergebnis erhält man durch Integration von Gleichung (2.3.4) über den Raum.

$$\sigma^2 = \frac{\phi_M^2 + 2\lambda\phi_M\phi_L + \lambda^2\phi_L^2}{1 + 2\lambda S_{ML} + \lambda^2} \quad (2.3.4)$$

Da das Ausmaß der Kovalenz von der Überlappung abhängt, ist der Idealfall einer ionischen Bindung kaum zu realisieren: In einem Ionengitter sind sich die ionischen Bindungspartner räumlich sehr nahe. Es erscheint ausgeschlossen, dass insbesondere bei Beteiligung von Elementen aus den höheren Perioden des Periodensystem, bei denen die Atomorbitale relativ diffus sind, sich tatsächlich keine Überlappung mit den Orbitalen des Bindungspartners ergeben würde.

Eine weitere, oft vernachlässigte Möglichkeit für signifikante Kovalenz beschreibt der Nenner von Gleichung (2.3.2): Für ähnliche („entartete“) Werte von E_M^0 und E_L^0 geht der Nenner gegen 0, die Werte für λ werden sehr groß. Man bezeichnet dies auch als „Kovalenz durch Entartung“.

Die vorgestellten Theorien zeigen, dass die Kovalenz in einer chemischen Bindung gut durch die Verwendung eines störungstheoretischen Ansatzes beschrieben werden kann. Der Grad der Kovalenz wird durch den Faktor λ bestimmt. Seine Größe wird durch das Ausmaß der Mischung der Atomorbitale (Kovalenz durch Überlappung) und durch die energetische Nähe der beteiligten Orbitale (Kovalenz durch Entartung) bestimmt.

Aus dieser Betrachtung ergeben sich folgende Konsequenzen:

Zum einen muss eine stark kovalente Bindung nicht mit einer hohen Elektronendichte in der Mitte der Bindung einhergehen, da sie durch Entartung bestimmt sein kann. Bei Vorliegen dieses Bindungsmodus sollte sich die Elektronendichteverteilung nicht stark ändern, stattdessen sind die Elektronen stärker zwischen den Bindungspartnern in energetisch günstige Orbitale delokalisiert.

Zum anderen müssen kovalente Bindungen durch Orbitalmischung nicht mit einer großen energetischen Stabilisierung der Bindung einhergehen.⁸² Die Energieänderung durch die Kovalenz ergibt sich aus einem störungstheoretischen Ansatz zweiter Ordnung zu

$$\Delta E = \frac{|H_{ML}|^2}{E_M^0 - E_L^0} = \lambda H_{ML}. \quad (2.3.5)$$

Die Energieänderung der Bindung ist abhängig vom Ausmaß der Störung λ und der Größe der Matrixelemente H_{ML} , die wiederum von der Überlappung der Atomorbitale S_{ML} abhängen. Die Energieänderung wird stärker von der Überlappung beeinflusst als von der Entartung, allerdings muss stets der Einzelfall betrachtet werden. In Lanthaniden- und Actinidenverbindungen kann Kovalenz sowohl durch Überlappung als auch durch Entartung hervorgerufen werden.³⁰

2.3.2 Bedeutung der Kovalenz in Organoactinidenverbindungen

Die Actinide nehmen im Hinblick auf ihre Bindungseigenschaften eine Sonderrolle ein. Bei den Übergangsmetallen reichen die d -Orbitale noch in relativ große Entfernungen vom Kern. Sie sind daher in der Lage, mit Ligandenorbitalen zu interagieren und kovalente Bindungen (durch Überlappung) einzugehen. Im Gegensatz dazu sind die f -Orbitale bei den Lanthaniden sehr stark kontrahiert. Dies führt dazu, dass sie nahe am Kern lokalisiert sind und nicht an chemischen Bindungen teilnehmen können.^{72,83} Aus der starken Kontraktion der f -Orbitale folgt auch das chemisch sehr ähnliche Verhalten der Elemente der Lanthanidengruppe. Die chemisch harten Ionen zeigen vornehmlich ionische Wechselwirkungen mit organischen Liganden.

Die Actiniden liegen zwischen diesen beiden Extremen. Darüber hinaus ändert sich auch das chemische Verhalten innerhalb der Gruppe: Die frühen Actiniden ähneln eher den Übergangsmetallen, es gibt zum Beispiel eine große Anzahl von möglichen Oxidationszuständen. Dagegen verhalten sich die schwereren Actinide eher wie Lanthanide, sie bevorzugen die Oxidationsstufe +III und bilden bevorzugt ionische Bindungen. Aufgrund dieses Verhaltens liegt die Vermutung, dass zumindest die leichteren Actinide kovalentere Bindungen als die Lanthanide eingehen, nahe. Ihnen stehen dazu die $5f$ - oder $6d$ -Orbitale zur Verfügung, möglicherweise spielen auch beide eine Rolle.⁸⁴⁻⁹² Trotz einer wachsenden Zahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten ist der Grad der Kovalenz in Actinidenverbindungen nach wie vor umstritten.^{85,93,94}

Von Bedeutung ist die Kovalenz auch vor dem Hintergrund der Entwicklung von wirkungsvollen P&T-Strategien. Wenn die größere Kovalenz in Bindungen zwischen N-Donorliganden und Actiniden der ausschlaggebende Faktor für die Selektivität der Extraktionsliganden ist, können hierdurch bessere Extraktionsmittel durch eine Optimierung der Ligandengeometrie (Kovalenz durch Überlappung) beziehungsweise der Energien wechselwirkender Orbitale (Kovalenz durch Entartung) gezielt hergestellt werden.

2.3.3 Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Kovalenz

Es existieren verschiedene Methoden, um den Grad der Kovalenz einer Bindung zu charakterisieren. Diese werden im Folgenden kurz erläutert:

Optische Spektroskopie

Die optische oder UV-Vis-Spektroskopie kann Hinweise auf Kovalenz in Lanthaniden- und Actinidenverbindungen liefern.^{95,96} Im Gegensatz zu den breiten *d-d*-Absorptionsbanden der Übergangsmetallkomplexe zeigen *4f*- und *5f*-Komplexe scharfe Banden, die durch Komplexierung weniger stark beeinflusst werden. *f-f*-Übergänge sind Laporte-verboden. Dieses Verbot kann durch Beimischung von Zuständen anderer Parität abgeschwächt werden. Hierzu zählen permanente Effekte wie eine Änderung der Symmetrie des Ligandenfelds sowie asymmetrische Molekülschwingungen, die kurzzeitig die Symmetrie herabsetzen (vibronische Kopplung). Die geringe Halbwertsbreite der Banden wird dabei zum Beispiel im Falle der Lanthanidionen auf die Abschirmung der *4f*-Orbitale durch die $5s^2 5p_6$ -Unterschalen zurückgeführt. Durch die schmale Halbwertsbreite der Absorptionsbanden ist es möglich, für *f*-Elementkomplexe geringe Verschiebungen in der Lage der Banden zu messen. Ein Beispiel hierfür ist die Energie des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs von Eu(III) und somit die Lage der entsprechenden Emissionsbande, die durch den nephelauxetischen Effekt⁹⁷ beeinflusst wird. Dieser ist abhängig von der Koordinationszahl und dem Grad der Kovalenz in der Bindung. Eine Verschiebung der Absorptionsbanden bei gleicher Koordinationssphäre liefert einen Hinweis auf höhere Kovalenz.

Darüber hinaus treten beispielsweise bei Eu(III), Sm(III), Nd(III), Dy(III) oder Tm(III) *hypersensitive Banden* auf. Diese Absorptionsbanden sind sehr sensitiv in Bezug auf Ligandenfeldeffekte und Kovalenz.^{98,99} Grundlage für die Sensitivität dieser Banden ist die Mischung von *4f*-Zuständen des Metallions mit Ligandenzuständen. Beides korreliert mit der Polarisierbarkeit der Liganden. Bei chemisch weichen Liganden mit hoher Polarisierbarkeit ist die Kovalenz ausgeprägter als bei chemisch harten Liganden, die eher ionische Bindungen bevorzugen.

Die optische Spektroskopie lässt qualitative, aber nur sehr eingeschränkt quantitative Aussagen über den Grad der Kovalenz in einer Bindung zu. Es existiert eine Vielzahl von Modellen, die spektrale Verschiebungen und die Hypersensitivität erklären, sie sind größtenteils aber noch Gegenstand aktueller Forschung.⁹²

Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Bei der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) wird die Absorption von Mikrowellenstrahlung durch eine paramagnetische Probe (Metallionenkomplexe oder organische Radikale) in einem externen Magnetfeld gemessen.^{100,101} Übergänge treten dabei zwischen den Zeemann-aufgespaltenen elektronischen Niveaus auf. Das Verfahren ähnelt der NMR-Spektroskopie, die jedoch Kernzustände untersucht.

Die durch ESR zugänglichen Parameter sind g -Werte, Metall-Hyperfeinkopplungskonstanten und Superhyperfeinkopplungskonstanten für die zwischen Metallion und Ligand übertragene Elektronendichte. Durch kovalente Bindungen werden alle drei Parameter beeinflusst, allerdings ist die Interpretation der g -Werte und der Metall-Hyperfeinkopplungen schwierig. Die Superhyperfeinkopplung der Elektronen mit den Kernen des Liganden liefert dagegen direkte Aussagen über das Ausmaß der Kovalenz und die Hybridisierung der beteiligten Atome. Sie ist ein Maß dafür, wie stark Elektronenspindichte vom Metallzentrum auf die Valenzorbitale am Liganden übertragen wird.

Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie nutzt den nach ihrem Entdecker Rudolf Mößbauer benannten Effekt (Nobelpreis 1961).¹⁰² Es handelt sich hierbei um die rückstoßfreie Absorption und Emission von γ -Quanten in Festkörpern.¹⁰³ Geringste Änderungen in der γ -Energie erlauben hierbei Rückschlüsse auf den Oxidationszustand des Metallions sowie dessen elektronische Umgebung, insbesondere auf die Elektronegativität der Liganden und den Grad der Kovalenz in der Bindung.

Die Mößbauer-Spektroskopie ist jedoch auf nur wenige Mößbauer-aktive Kerne beschränkt. Die wichtigsten Mößbauer-aktiven f -Elemente sind ^{237}Np und ^{151}Eu .

Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt, das heißt der Emission von Elektronen aus einem Material bei Bestrahlung mit UV-, XUV- oder Röntgenstrahlung.^{104–106} Die Entwicklung der PES in den späten 50er und 60er Jahren erfolgte maßgeblich durch Kai Siegbahn (Nobelpreis 1981).¹⁰⁷

Die Energie der emittierten Photoelektronen bei der PES erlaubt Rückschlüsse auf die Energien der besetzten elektronischen Niveaus. Über die Verteilung der relativen Intensitäten als Funktion der Photonenenergie können die Atomorbitale identifiziert

werden, die die Molekülorbitale des Metallionenkomplexes ergeben. Da die *f*-Orbitale der Metallionen hierbei ein anderes Verhalten zeigen als die Ligandenorbitale, ist es möglich, den *f*-Orbitalbeitrag zu den Molekülorbitalen zu ermitteln und damit auch den Grad der Kovalenz in der Metallion-Ligand-Bindung.

K-Kanten Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Bei der K-Kanten Röntgenabsorptionsspektroskopie²⁹ nutzt man elektronische Übergänge zwischen gebundenen Zuständen, die auf der niederenergetischen Flanke der K-Kante des Ligandenspektrums auftreten. Ein am Liganden lokalisiertes *1s*-Elektron wird dabei in ein unbesetztes oder einfach besetztes (bindendes) Orbital des Komplexes angeregt. Da die innerschaligen Elektronen sehr stark gebunden sind, besitzen nur *1s-np*-Übergänge eine genügend große Oszillatorstärke, die diesen Dipolübergang erlaubt. Die Intensität des beobachteten Übergangs ist dabei zum *p*-Anteil in den vorwiegend am Metallion lokalisierten antibindenden Orbitalen proportional. Dies erlaubt ebenfalls einen Rückschluss auf die Kovalenz in der Bindung. Die Technik wurde ursprünglich für Übergangsmetalle entwickelt, fand jedoch in jüngerer Zeit auch für *f*-Elemente Verwendung.³⁰

Quantenchemische Rechnungen

Das Kerngebiet der Quantenchemie ist die Berechnung der Elektronenstrukturen von chemischen Verbindungen. Bei der Beteiligung von schweren Atomen, wie Lanthaniden und Actiniden, stößt diese Methodik jedoch an Grenzen. Dies liegt zum Einen daran, dass bei diesen Verbindungen die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen vollrelativistische Rechnungen mit einem immensen Aufwand erfordert und diese explizit nur für sehr kleine Komplexe korrekt durchgeführt werden können. Die Beschränkung auf einfach zu berechnende Parameter, beispielsweise auf Bindungslängen¹⁰⁸ als Indikator für die Kovalenz einer Bindung, liefert irreführende Ergebnisse.¹⁰⁹ Ein zusätzliches Problem ist, dass über die Elektronenstruktur einiger Actinidionen selbst im Grundzustand immer noch Unklarheiten bestehen. Dies zeigt sich beispielsweise bei Am(III), das leichten Paramagnetismus zeigt, obwohl ein diamagnetischer Grundzustand ($J = 0$) erwartet wird und keine thermische Besetzung angeregter Zustände auftreten sollte.¹¹⁰⁻¹¹⁸ Bisher ist weder experimentell noch theoretisch eine befriedigende Erklärung für das magnetische Verhalten dieses Ions gefunden worden. Darüber hinaus sind für die Actiniden kaum zufriedenstellende Basisfunktionsätze

vorhanden. Gemeinsam mit einem Mangel an experimentellen „Benchmarks“ für die quantenchemischen Rechnungen sorgt dies dafür, dass noch viel Entwicklungsarbeit zu leisten ist, bis Rechnungen für Actinidenkomplexe auf einem Niveau, wie es bisher für leichtere Übergangsmetallkomplexe erreicht wird, möglich sind.

2.3.4 Ausgewählte Beispiele

Gaunt *et al.* synthetisierten eine Reihe von Imidodiphosphinochalcogenidoliganden $M[N(EPR_2)_2]_3$, wobei E für die Chalcogene S, Se oder Te steht und R für die organischen Reste *i*Pr oder Ph.^{87,119,120} Mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten sie für die Systeme U(III)/La(III) und Pu(III)/Ce(III), in denen die Metallionen annähernd gleiche Ionenradien aufweisen, die Abstände zwischen Metallatomen und den Donoratomen der Liganden. Dabei stellten sie fest, dass die Actiniden-Ligand-Bindung stets kürzer war als die für das gleich große Lanthanidenkation. Die größten Unterschiede traten beim weichsten Donoratom, Te, auf (5,9 pm für Pu/Ce, 6,0 pm für U/La). Diese Verringerung des Bindungsabstandes deutet auf eine stärkere Kovalenz in den Actinidenverbindungen hin. DFT-Rechnungen durch Kaltsoyannis *et al.* am Modellsystem $M[N(EPH_2)_2]_3$ zeigten ebenfalls eine Zunahme der Kovalenz beim Übergang zu weicheren Donoratomen E.¹²¹ Dies kann auf eine größere Beteiligung der *6d*-Atomorbitale an den bindenden Molekülorbitalen zurückgeführt werden. Weiterhin finden sie in der M-L-Bindung eine stärkere Beteiligung der *5f*-Orbitale im Vergleich zu den *4f*-Orbitalen bei den Lanthaniden. Eine Ausweitung der Studie bis Cm zeigt, dass der *5f*-Beitrag für Am am stärksten ist. Die radiale Ausdehnung der *5f*-Orbitale reicht als Erklärung für dieses Verhalten nicht aus. Allerdings sind die Energien der Metall- und Liganden-Wellenfunktionen nahezu entartet, sodass für Americium eine Kovalenz durch Entartung angenommen werden kann (siehe Gleichung (2.3.2)).⁸⁸

Minasian *et al.* führten Cl K-Kanten XAS und DFT-Rechnungen an Komplexen des Typs MCl_6^{2-} (M = Ti, Zr, Hf, U) durch.¹²² Sie konnten nachweisen, dass in UCl_6 eine Mischung aus *5f*-Orbitalen des U und *3p*-Orbitalen der Chloridliganden vorliegt und damit auch eine *5f*-Kovalenz. Orbitalüberlappung mit den *6d*-Orbitalen des Urans spielt eine untergeordnete Rolle.

In einer Studie an Uranhexamethoxiden konnten mittels PES genaue Werte für die Beteiligung von Metallorbitalen an den Gesamtmolekülorbitalen bestimmt werden.¹²³ Im Verbund mit HF-Rechnungen zeigten die Autoren, dass in den bindenden t_{2g} -Orbitalen ein *6d*-Anteil von 10 % zu finden ist. In den t_{1u} -Orbitalen liegt der *5f*-Anteil

Tabelle 2.4: Mittels ENDOR bestimmte Hyperfeinkopplungskonstanten der Lanthaniden- und Plutoniumionen zu den nächstgelegenen Fluoridionen. Die Hyperfeinkopplungskonstante A_S ist ein Maß für die Kontaktwechselwirkung, A_P für die dipolare Wechselwirkung.¹²⁴

Ion	A_S (MHz)	A_P (MHz)
Eu ²⁺	-2.23 ± 0.01	4.01 ± 0.01
Tm ²⁺	2.58 ± 0.01	12.28 ± 0.01
Yb ³⁺	1.67 ± 0.05	17.57 ± 0.05
Pu ³⁺	-13.39 ± 0.01	-0.14 ± 0.01

bei 15 % und in den t_{2u} -MOs bei 20-23 %. Dies zeigt eine deutliche π -Bindung zwischen den Alkoxiden und den $5f$ - und $6d$ -Orbitalen des Urans.

Erste ESR-Ergebnisse von Bleaney *et al.* wiesen schon früh auf einen teilweise kovalenten Charakter der Bindung in UF_3 hin.¹²⁵ Spätere Untersuchungen der Ligandensuperhyperfeinkopplung durch Edelstein *et al.* mittels ENDOR-Spektroskopie (*Electron Nuclear Double Resonance*, eine ESR-Variante) an CaF_2 :²³⁹Pu³⁺ liefern ein genaueres Bild der An-F-Wechselwirkung.¹²⁴ Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 dargestellt. Dabei beschreibt A_S die Kontaktwechselwirkung zwischen Pu³⁺ und den $1s$ - und $2s$ -Orbitalen der Fluoridionen. A_P beschreibt die dipolare Wechselwirkung zwischen Pu³⁺ und dem Fluoridkern sowie Wechselwirkungen zwischen Pu³⁺ und den p -Orbitalen der Fluoridionen. Der hohe Wert für A_S bei dem mit Pu dotierten Kristall im Vergleich zu den Lanthanidenverbindungen ist ein deutlicher Hinweis auf die stärkere Kovalenz in dieser Verbindung. Allerdings ist die Kovalenz für Europium ebenfalls nicht vernachlässigbar. Mögliche Polarisierungseffekte durch die $6s$ - und $6d$ -Schalen wurden in dieser Studie nicht explizit in die Betrachtung mit einbezogen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexverbindungen

Die NMR-Spektroskopie an diamagnetischen Verbindungen ist die mittlerweile wichtigste analytische Methode zur Strukturaufklärung von organischen und metallorganischen Verbindungen und wird überwiegend als Routinespektroskopie durchgeführt. Mit einem Satz spektraler Parameter wie Spektrenbreite und Relaxationszeiten für 1D-Spektren und zusätzlichen Mittelwerten für erwartete heteronukleare beziehungsweise homonukleare Kopplungskonstanten für höherdimensionale Spektren ist es möglich, auch ohne tiefere Kenntnisse der NMR-Spektroskopie für eine Vielzahl von Verbindungen aussagekräftige Spektren zu gewinnen.

Die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Effekte (Relaxationsbeschleunigung und paramagnetische Verschiebung) verkomplizieren dies jedoch für paramagnetische Verbindungen erheblich. Aufnahme und Auswertung dieser Spektren erfordern eine sorgfältige Anpassung der Akquisitions- und Prozessierungsparameter, was die Aufnahme solcher Spektren im Routinebetrieb eines NMR-Labors nahezu ausschließt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten sowohl die Signale sämtlicher Protonen und ^{13}C -Kerne als auch die aller markierten ^{15}N -Kerne in den entsprechenden Spektren identifiziert werden. Die dazu nötigen Anpassungen der Akquisitions- und Prozessierungsparameter werden im Folgenden vorgestellt.

3.1.1 Probenvorbereitung

Um bei der Aufnahme der NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen eine Erhöhung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses beziehungsweise der Signalintensität zu erreichen, sollte die Konzentration des Analyten in der Probe möglichst hoch sein.³⁸ Zusätzlich beschleunigt eine hohe Konzentration durch eine Verstärkung der intermolekularen Elektronenspinwechselwirkung der ungepaarten Elektronen die elektro-

nische Spin-Gitter-Relaxationsgeschwindigkeit R_{1e} , welche sich umgekehrt proportional zu den Kernrelaxationsgeschwindigkeiten R_{1N} und R_{2N} verhält:

$$R_{1N} \approx R_{2N} \propto \frac{1}{R_{1e}} \quad (3.1.1)$$

Um die durch diesen Effekt ausgelöste Verringerung der Signalbreiten auszunutzen, wurde bei den NMR-Proben der Lanthanidenkomplexe eine Konzentration von $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ gewählt. Die radioaktiven Proben wiesen mit $7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine etwas geringere Konzentration auf, um Radiolyseeffekte in der Lösung möglichst gering zu halten.

3.1.2 Akquisitionsparameter

Für schwach paramagnetische Komplexe, wie beispielsweise Sm(III) oder Am(III)-Komplexe, konnten für alle 1D- und 2D-Experimente Routineeinstellungen von Experimenten mit diamagnetischen Analyten verwendet werden. Hier ist auch 2D-Spektroskopie möglich, so wurden beispielsweise in $\text{Sm}(\text{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ alle ^{15}N -Signale in HMQC-Spektren identifiziert. Aufgrund der schwachen PRE war es nötig, eindimensionale ^{13}C - und ^{15}N -Spektren mit einem Relaxationsdelay (Pause zwischen zwei Pulsfolgen) von 0,7 s aufzunehmen, was insbesondere im Fall der ^{15}N -Spektren (16k Akquisitionen) zu sehr langen Experimentdauern führte.

Je stärker paramagnetisch der Analyt ist, desto geringer müssen die Relaxationsdelays zwischen den einzelnen Akquisitionen gewählt werden (im Fall von Dy(III) beispielsweise 50 ms), und desto kürzer sollten die Aufnahmezeiten der Akquisitionen ausfallen. Ziel dieser Maßnahme ist es, möglichst viel der schnell abklingenden Magnetisierung von einem Scan zum nächsten erhalten zu können. Dies wird erreicht, indem man eine große spektrale Breite wählt (^1H bis zu 100 ppm, ^{13}C bis zu 1000 ppm, ^{15}N einige 1000 ppm) und gleichzeitig die Auflösung der einzelnen Spektren durch die Anzahl der pro FID aufgenommenen Datenpunkte senkt. Je nach betrachtetem Kern wurde diese Zahl von 32k (Standard für diamagnetische Proben) auf bis zu 2k gesenkt. Die resultierende Auflösung im Spektrum liegt im Bereich einiger 10 Hz für ^{15}N , wodurch keine Kopplungen mehr aufgelöst werden können. Das dadurch erreichte Zusammenfallen der Multipletts in einen einhüllenden Peak sorgt für ein verbessertes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis.

Bei Verbindungen mit starkem Paramagnetismus, das heißt insbesondere mit Tb(III), Dy(III), Ho(III) und Er(III), sollten möglichst einfache Pulsprogramme gewählt wer-

den, die ohne Magnetisierungstransfer in Form beispielsweise eines INEPT-Transfers auskommen (zg , zgd_c , zgi_g) oder in denen längere Wartezeiten für einen Magnetisierungstransfer vorgesehen sind. Durch die starke PRE klingt selbst während der einfachen und schnellen Pulsfolge eines COSY ein Großteil der Magnetisierung vor der Detektion ab. Aus diesem Grund liefern homo- und heteronukleare Korrelationsspektren allenfalls in den weit entfernten Bereichen der Moleküle (obere Seitenkette in den n PrBTP-Komplexen, $-C(CH_3)$ in den C5-BPP-Komplexen) schwache Korrelationssignale. Im Bereich der (aromatischen) Ringstrukturen lassen sich keine Signale erhalten. Auch DEPT-Experimente funktionieren hier nur eingeschränkt.

Weiterhin ist zu beachten, dass die verwendeten harten 90° -Pulse, d.h. leistungsstarke Radiofrequenzpulse kurzer Dauer, nicht über große Spektralbereiche eine homogene Anregung gewährleisten. Während bei $Dy(C5-BPP)_3(OTf)_3$ durch das bessere Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ^{15}N -Spektren mit 5000 ppm spektraler Breite erhalten werden konnten, in denen beide Signale der markierten Stickstoffkerne sichtbar sind, reicht die Anregungsintensität an den Rändern des Spektrums von $Dy(nPrBTP)_3(NO_3)_3$ dazu nicht aus. Hier mussten zwei ^{15}N -Spektren mit unterschiedlichen Offsets jeweils in der Nähe des erwarteten Signals und mit geringerer spektraler Breite (2000 ppm) aufgenommen werden. Die Verwendung von auf große Anregungsbreiten optimierten Pulsfolgen, die auf der *Optimal Control Theory*^{126,127} basieren, ist für paramagnetische Systeme aufgrund der langen Pulsdauer der verwendeten RF-Pulse nicht sinnvoll.

Für die Aufnahme der Heterokernspektren sollte ein entsprechend optimierter Probenkopf verwendet werden, da durch eine optimierte Spulenanordnung ein Intensitätsgewinn um den Faktor 2 erreicht werden kann. In der vorliegenden Arbeit kam ein BBFOplus-Probenkopf zur Anwendung, noch bessere Ergebnisse würden sich mit einem auf Heterokerne optimierten Cryo-Probenkopf erzielen lassen.

Selbst unter optimierten Bedingungen ist es nötig, eine sehr große Zahl von Spektren zu summieren, um ausreichend starke Signale zu erhalten. Die Anzahl der nötigen Scans je Spektrum skaliert dabei mit der Stärke des magnetischen Moments des Analyten. Für ^{15}N -Spektren der Dy(III)-Komplexe waren bis zu 128k Akquisitionen notwendig.

3.1.3 Prozessierungsparameter

Die Spektren wurden standardmäßig mit einer quadrierten Sinusfunktion als sogenannte *Window Function* multipliziert, *Zerofilling* (Anfügen von Datenpunkten mit dem Wert 0 an den FID zur Verbesserung der Auflösung) wurde bis zum doppelten Wert

der Akquisitionsdatenpunkte angewendet. In einzelnen Fällen wurde als *Window Function* eine Exponentialfunktion mit großem *Line Broadening* bis zu 10 Hz, das heißt einer Linienverbreiterung in der Fourier-Transformation zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses, verwendet.

Insbesondere bei den Heterokernspektren kommt es durch die breiten Spektralbereiche zu teils sehr starken Verzerrungen der Basislinie. Besonders ausgeprägt ist dies bei ^{15}N -Spektren, da hier bedingt durch das niedrige gyromagnetische Verhältnis des Kerns starkes „akkustisches Klingeln“ (*Ringing*) auftritt. Diese Verzerrungen können durch Elimination der ersten 8 - 128 Punkte des FID gefolgt von linearer Zurückberechnung (*back prediction*) aus dem restlichen FID (verwendet wurden in der Regel die ersten 2k Datenpunkte) beseitigt werden.

3.2 Synthese der ^{15}N -markieren Liganden

Zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den untersuchten Komplexen sind die chemischen Verschiebungen der koordinierenden Stickstoffe von besonderer Relevanz. Die Bestimmung dieser Verschiebungen wird jedoch durch mehrere Faktoren erschwert: Zum einen ist das Isotop ^{15}N mit einer natürlichen Häufigkeit von nur 0,364 % sehr selten. Dazu besitzt der Kern ein negatives gyromagnetisches Verhältnis von $\gamma = -0,28$, wodurch bei natürlicher Häufigkeit die Rezeptivität des Kerns bei etwa 1 % bezogen auf ^{13}C liegt. Sowohl in *nPrBTP* als auch in *C5-BPP* sind die Stickstoffatome mindestens drei Bindungen von den nächsten Protonen entfernt. Dies bedingt eine kleine Kopplungskonstante ($\leq 1,5$ Hz im Pyridinring),¹²⁸ was zu einem schwachen Magnetisierungstransfer in heteronuklearen NMR-Experimenten beziehungsweise langen Mischzeiten in HMBC-Experimenten führt. In paramagnetischen Komplexen sorgt dies für eine effektive Löschung von Signalen der koordinierenden Stickstoffatome N_1 und N_8 .

Daher wurden *C5-BPP* und *nPrBTP* als isotonenangereicherte Verbindungen mit einem ^{15}N -Gehalt von 10 % hergestellt. Die Isotopenanreicherung ermöglichte es, das koordinierende Stickstoffatom N_8 und als Vergleich das nicht-koordinierende Stickstoffatom N_9 in eindimensionalen Spektren darzustellen. Eine Isotopenanreicherung des ebenfalls koordinierenden Pyridinstickstoffs N_1 konnte bisher nicht realisiert werden. Problematisch ist hier die gewünschte kurzkettenige aliphatische 2,6-Substitution des Pyridinrings, die eine Cyclisierung und Aromatisierung aus einem aliphatischen 1,5-Diketon verhindert.¹²⁹

Für die Synthese des ^{15}N -angereicherten *n*PrBTPs wurde eine literaturbekannte Synthesevorschrift modifiziert.¹³⁰ Zur Markierung wurde $^{15}\text{N}_2$ -Hydrazinmonohydrat in einem 1:9-Verhältnis mit Hydrazinhydrat natürlichen Isotopenverhältnisses gemischt und zu einer Lösung von 2,6-Pyridindinitril gegeben. Das so erhaltene isotopenangereicherte 2,6-Bis(carboximidhydrazid)pyridin **1** wird dann in einem Schritt zu *n*PrBTP **2** umgesetzt (Abbildung 3.1).¹³¹

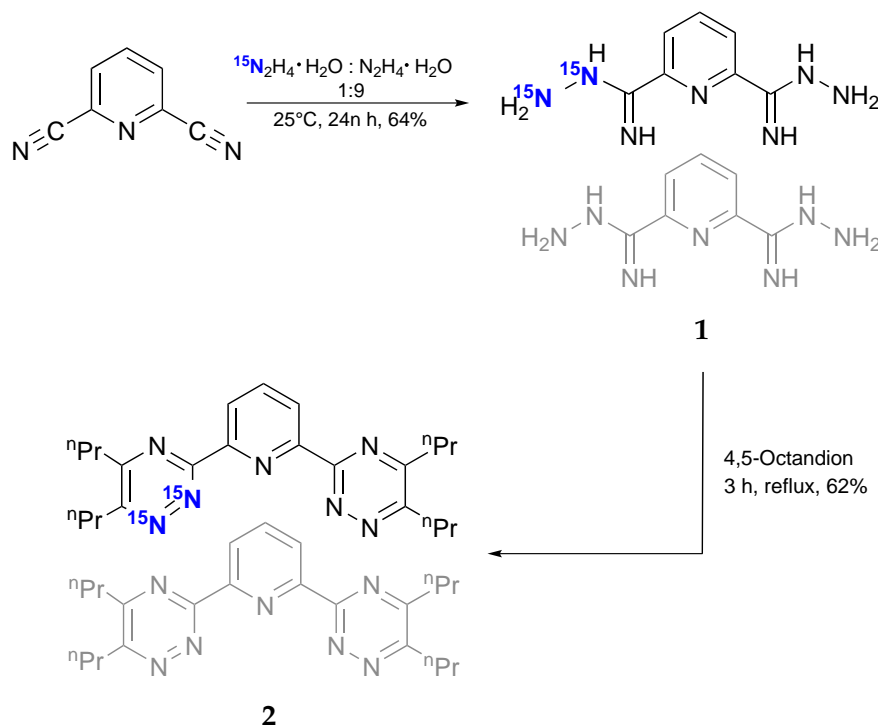


Abbildung 3.1: Synthese von ^{15}N -angereichertem *n*PrBTP.

Auch das isotopenangereicherte C5-BPP wurde durch den Einsatz von $^{15}\text{N}_2$ -Hydrazinmonohydrat nach einer bereits etablierten Syntheseroute⁴⁹ hergestellt. Hierzu wurde 2,6-Dipicolinsäuremethylester **3** mit 4,4-Dimethylpentan-2-on zu 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(5,5-dimethylhexan-1,3-dion) **4** umgesetzt. Nach sukzessiver Zugabe von einem Teil $^{15}\text{N}_2$ -Hydrazinmonohydrat und 9 Teilen unmarkiertem Hydrazinmonohydrat entstand ^{15}N -angereichertes C5-BPP **5**.¹³²

Die Produkte der Synthese wurden jeweils durch NMR-Spektroskopie und hochauflösende LIFDI-Massenspektrometrie^{133,134} charakterisiert. Der besondere Vorteil der LIFDI-MS ist, dass bevorzugt das Molekülkation gebildet wird und nur sehr wenig Fragmentierung auftritt. In den LIFDI-MS-Spektren (Abbildung 3.3) ist deutlich der

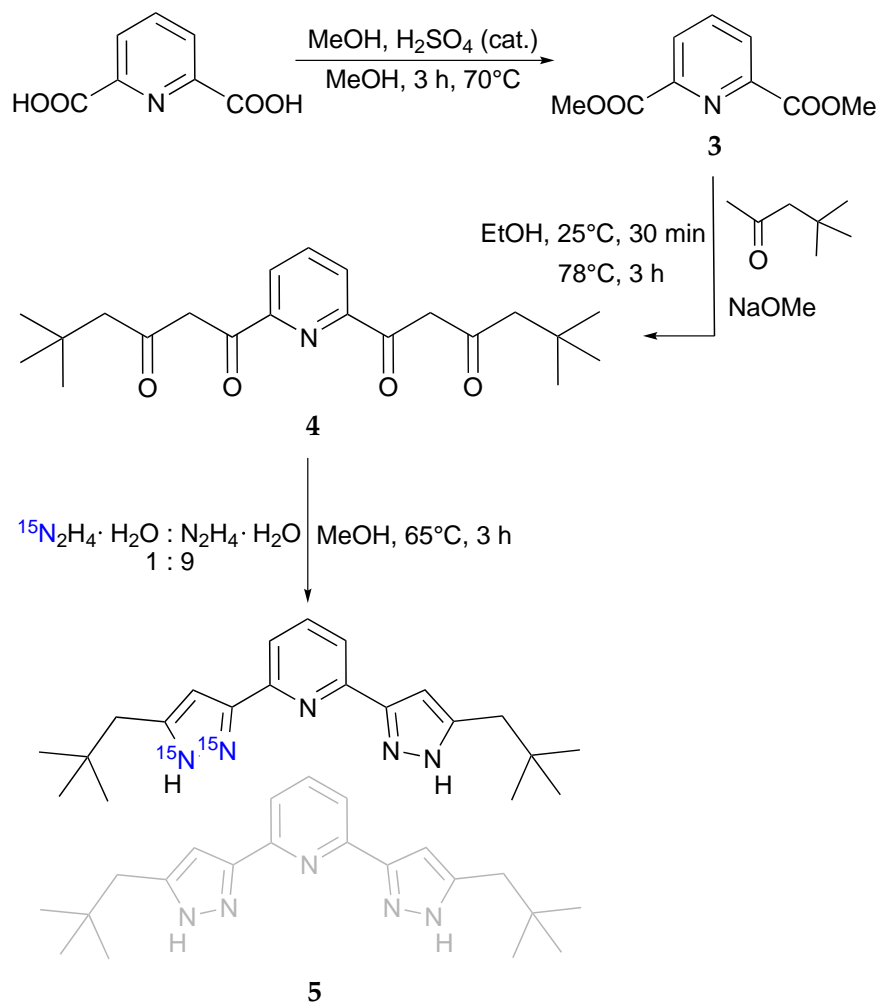


Abbildung 3.2: Synthese von ^{15}N -angereichertem C5-BPP.

Unterschied zwischen nichtmarkiertem und markiertem Liganden zu erkennen. Außerdem ist bei C5-BPP ein weitaus höherer Anteil an doppelt markiertem Liganden vorhanden als bei *n*PrBTP. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die unterschiedliche Zugabemethode (bei *n*PrBTP auf 10% verdünntes $^{15}\text{N}_2$ -Hydrazin, bei C5-BPP sukzessive Zugabe von markiertem und unmarkiertem Hydrazin). Durch den großen Überschuss an Edukt und die hohe Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion zu **5** im Gegensatz zu der langsamen Bildungsgeschwindigkeit von **1** wurde überwiegend doppelt markiertes C5-BPP erzeugt.

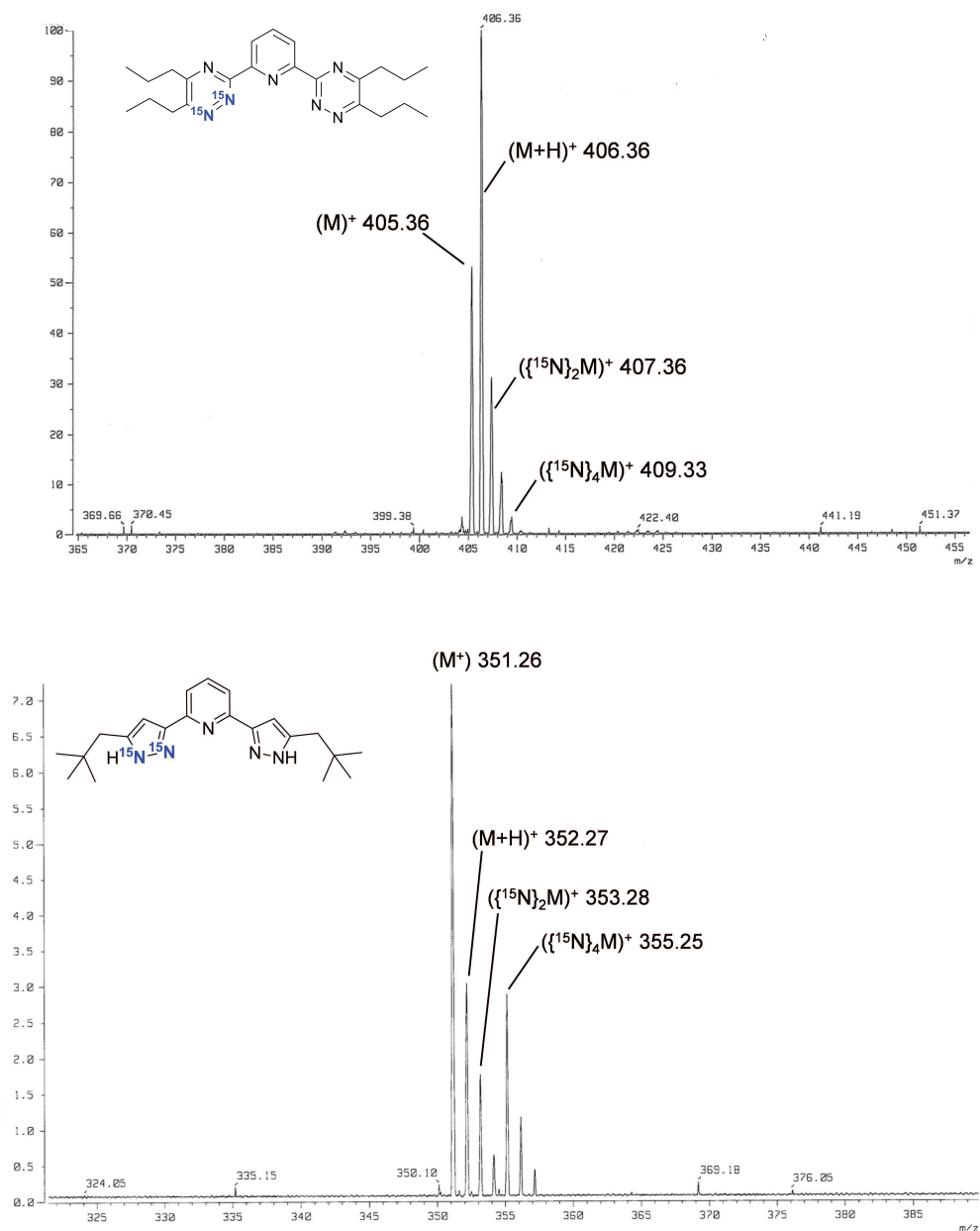


Abbildung 3.3: LIFDI-MS-Spektren von *n*PrBTP (oben) und C5-BPP (unten). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil von doppelt markiertem $^{15}\text{N}_4$ -C5-BPP deutlich höher ist als der Anteil von einfach markiertem $^{15}\text{N}_2$ -C5-BPP. Für *n*PrBTP ist dieses Verhältnis umgekehrt.

Dieser unterschiedliche Anteil an doppelt markiertem Liganden hat zur Folge, dass bei den C5-BPP-Komplexen in ^{15}N -Direktanregungsspektren ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis bei gleicher Anzahl Scans als bei den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen erhalten wird. Bei gleicher Konzentration der Ligandenmoleküle sollte jedoch die Signalintensität von der Konzentration der ^{15}N -Atome in der Probe und nicht von der Anzahl der NMR-aktiven Atome pro Molekül abhängen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass durch die doppelte Markierung innerhalb der Komplexe eine höhere Symmetrie bezogen auf die ^{15}N -Kerne (und nicht auf die Symmetrie der Liganden im Komplex insgesamt) erreicht wird. Diese höhere Symmetrie führt zu schärferen und damit intensiveren Signalen, das heißt einem besseren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis.

3.3 Wahl der diamagnetischen Referenzsubstanzen

Nach Gleichung (2.1.1) ist es möglich, den paramagnetischen Anteil δ^{para} der chemischen Verschiebung durch Subtraktion der chemischen Verschiebung einer isostrukturellen diamagnetischen Komplexverbindung δ^{dia} mit gleichem Anion von der beobachteten chemischen Verschiebung des Lanthanidenkomplexes δ^{obs} zu erhalten. In diesem einfachen Fall gilt dann

$$\delta^{\text{para}} = \delta^{\text{obs}} - \delta^{\text{dia}}. \quad (3.3.1)$$

In der Lanthanidenreihe kommen La(III) und Lu(III) als diamagnetische Kationen in Frage. Weiterhin wird auch das Übergangsmetallion Y(III) gern zur Synthese von Referenzverbindungen verwendet, da es sich chemisch den Lanthaniden ähnlich verhält und auch einen ähnlichen Ionenradius aufweist (La(III): 103,2 pm, Lu(III): 86,1 pm, Y(III): 90,0 pm).⁷²

Im Falle von $\text{La}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ wurden, insbesondere für die Protonensignale, stets nur erheblich verbreiterte, stark überlappende Signale erhalten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das relativ große La(III)-Kation nicht optimal in die „Koordinationstasche“ des $n\text{PrBTP}$ -Moleküls passt. Zwar findet eine Koordination statt, allerdings ist die effektive Komplexsymmetrie reduziert, da die Liganden untereinander keine völlig starre, definierte Anordnung haben. Durch die Reduzierung der Symmetrie kommt es zu der beobachteten Linienverbreiterung. Für die $n\text{PrBTP}$ -Komplexe wurde daher in allen Fällen $\text{Lu}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ als Referenzsubstanz verwendet.

Der größere Bisswinkel der Pyrazolstickstoffe in C5-BPP ermöglicht eine stabile Komplexierung des Liganden auch mit größeren Kationen. Daher stehen für die C5-

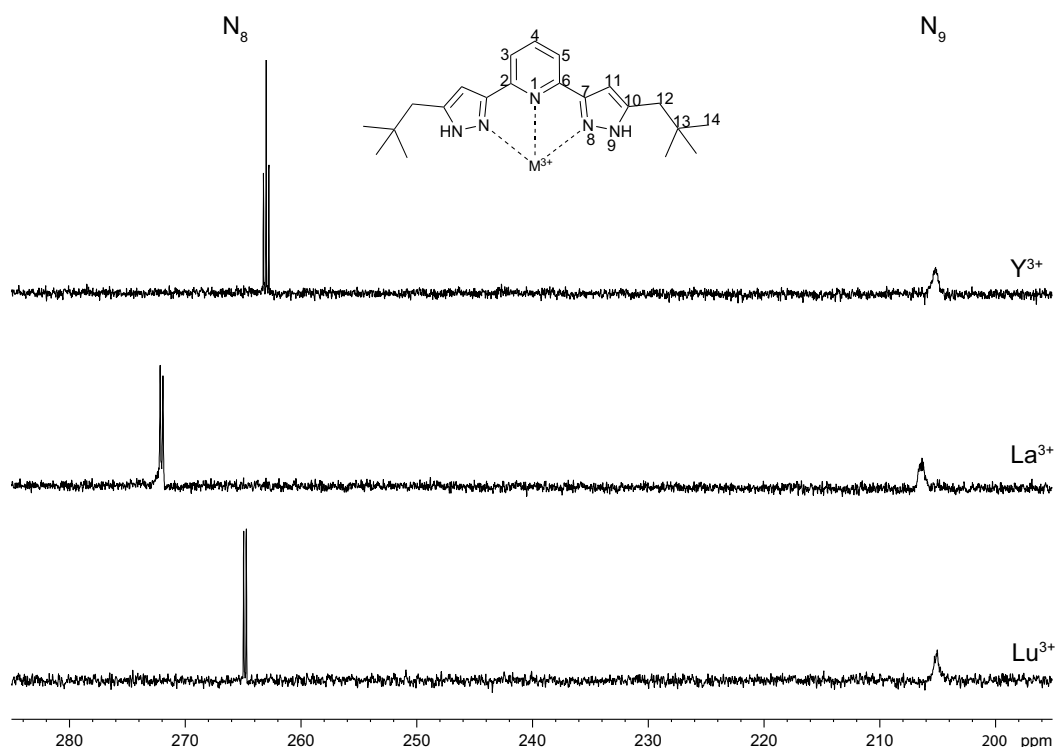


Abbildung 3.4: Ausschnitt aus den ^{15}N -Direktanregungsspektren der C5-BPP-Komplexe von Y^{3+} , La^{3+} und Lu^{3+} .

BPP-Komplexe drei mögliche Referenzverbindungen zur Verfügung. Die Unterschiede zwischen den Lu(III) und Y(III)-Komplexen sind sehr klein, was auf den vergleichbaren Ionenradius zurückzuführen ist. Bei den Protonenspektren werden die größten Unterschiede an H_4 mit $\Delta\delta = 0,01$ ppm erhalten. Auch für La(III) und Lu(III) ist der Unterschied klein, hier beläuft er sich auf maximal 0,04 ppm an $\text{H}_{3/5}$. Die Unterschiede in den ^{13}C -Spektren sind etwas größer, bei Lu(III) / Y(III) liegen sie jedoch unter 0,3 ppm ($\text{C}_{2/6}$). Die Unterschiede zwischen La(III) und Lu(III) sind wesentlich ausgeprägter, insbesondere für die quartären Kohlenstoffatome ($\Delta\delta(\text{C}_7) = 0,73$ ppm, $\Delta\delta(\text{C}_{2/6}) = 1,70$ ppm, $\Delta\delta(\text{C}_{10}) = 1,20$ ppm). Diese Unterschiede sind zwar immer noch klein, können aber bei schwach paramagnetischen Komplexen eine Fehlerquelle darstellen.

Deutlich größere Unterschiede treten in den ^{15}N -Spektren auf (vgl. Abbildung 3.4). Während die Differenzen an den nichtkoordinierenden Stickstoffen N_9 gering ausfal-

len ($\Delta\delta(\text{Y/Lu}) = 0 \text{ ppm}$, $\Delta\delta(\text{La/Lu}) = 1,2 \text{ ppm}$), sind an den koordinierten Stickstoff- N_8 deutliche Unterschiede messbar: Zwischen den Signalen des Y(III)- und des Lu(III)-Komplexes liegen 1,7 ppm, zwischen den Signalen des La(III)- und des Lu(III)-Komplexes sogar 7,2 ppm. Damit ergibt sich zwischen Y(III) und La(III) eine Differenz von 8,9 ppm. Während dies bei den stark paramagnetischen Komplexen, wo Verschiebungen von mehreren tausend ppm auftreten, nur von untergeordneter Bedeutung ist, stellt es für schwach paramagnetische Komplexe eine erhebliche Fehlerquelle dar. Aus diesem Grund wurde für die C5-BPP-Komplexe die erste Hälfte der Lanthanidenreihe (bis Gd(III)) auf den La(III)-Komplex referenziert, die zweite Hälfte der Lanthanidenreihe auf den Lu(III)-Komplex.

Ein Referenzierung auf den freien Liganden ist nicht sinnvoll, da bei der Komplexbildung eines diamagnetischen Metalls an N_9 aufgrund der Restrukturierung der Elektronendichte Verschiebungen bis zu 25 ppm auftreten. Dies stellt daher keine geeignete Möglichkeit der Referenzierung auf eine diamagnetische Verbindung dar.

3.4 Temperaturabhängige Methoden zur Trennung von FCS und PCS

Zur Anwendung der temperaturabhängigen Methoden (siehe Kapitel 2.1.2) wurden ^1H , ^{13}C und ^{15}N -Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Es wurden sowohl für die $n\text{PrBTP}$ - als auch die C5-BPP-Komplexe jeweils Temperaturinkremente von 10 K verwendet. Für NMR-Messungen muss ein Einfrieren der Probe verhindert werden, weshalb der Temperaturbereich vom verwendeten Lösungsmittel bestimmt wird. Die $n\text{PrBTP}$ -Komplexe (Lösungsmittel $\text{MeOD-d}_4:\text{D}_2\text{O}$ 3:1) wurden in einem Temperaturbereich zwischen 215 K und 335 K untersucht. Für die C5-BPP-Komplexe wurde reines MeOD-d_4 verwendet, wodurch der zugängliche Temperaturbereich bis auf 185 K ausgedehnt werden konnte. Die paramagnetische Verschiebung δ^{para} wurde nach Gleichung (3.3.1) durch Vergleich mit der jeweiligen diamagnetischen Referenzverbindung ermittelt.

Zur Beurteilung der Güte der linearen oder quadratischen Anpassungen wurde in dieser Arbeit durchgängig das *korrigierte Bestimmtheitsmaß* \bar{R}^2 verwendet:

$$\bar{R}^2 \equiv R^2 - (1 - R^2) \frac{p}{n - p - 1} \quad (3.4.1)$$

Hierbei ist R^2 das Bestimmtheitsmaß, p die Anzahl der unabhängigen Variablen und n die Stichprobengröße. Im Gegensatz zum Bestimmtheitsmaß R^2 steigt \bar{R}^2 nicht automatisch mit der Anzahl der Variablen an, weiterhin gilt $\bar{R}^2 \leq R^2$. Damit ist \bar{R}^2 ein strengeres Kriterium als das oft verwendete R^2 .

Die temperaturabhängigen Methoden zur Trennung von FCS und PCS basieren auf einer Reihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung (Gleichung (2.1.14)):

$$\delta^{\text{para}} = \sum_{n=0}^{\infty} a^n T^{-n} = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \dots \quad (2.1.14)$$

Diese Reihenentwicklung besagt, dass der FCS invers linear von der Temperatur abhängt, der PCS dagegen invers quadratisch. Die Anwendung der Bleaney-Methode beruht darauf, dass a_0 im Vergleich zu anderen Termen klein ist und daher vernachlässigt werden kann. Eine Auftragung von $\delta^{\text{para}} \cdot T$ gegen T^{-1} erlaubt die Trennung von FCS und PCS über Achsenabschnitt und Steigung.

Für den Fall, dass die Bedingung eines vernachlässigbaren temperaturunabhängigen Terms a_0 nicht streng erfüllt ist, sollte auch eine Auftragung von δ^{para} gegen T^{-1} und eine Anpassung mit einer quadratischen Funktion die Trennung ermöglichen. In diesem Fall wäre der Term $a_1 T^{-1}$ der FCS, und $a_2 T^{-2}$ entspräche dem PCS. Bei kleinem a_0 sollten beide Methoden zum gleichen Ergebnis führen.

3.4.1 Methode nach Bleaney für die $n\text{PrBTP}$ -Komplexreihe

Protonen

Da am Anfang der Lanthanidenreihe (Ce(III) - Nd(III)) durch die großen Ionenradien der Metallionen die Geometrien der $[\text{M}^{3+}(n\text{PrBTP})_3](\text{NO}_3)_3$ -Komplexe eine gewisse Flexibilität aufweisen, können die Protonenspektren nur schlecht zugeordnet werden, da die Peaks stark verbreitert sind. Bei Ce(III) beschränkt sich die Auswertung daher auf die Pyridinprotonen $H_{3/5}$ und H_4 sowie die Methylprotonen H_{15} und H_{18} . Bei diesen Signalen liefert die Auftragung des paramagnetischen Shifts δ^{para} gegen T^{-1} Geraden mit sehr guter Linearität ($\bar{R}^2 \geq 0,98$).

Bei Pr(III) und Nd(III) sind die Signale der ringnahen aliphatischen Protonen H_{13} und H_{16} stark verbreitert, sodass über den gesamten Temperaturbereich keine Zuordnung möglich ist. Die Anpassung der Messwerte der anderen aliphatischen Protonen an eine lineare Funktion gelingt für den Nd(III)-Komplex sehr gut. Mit Ausnahme von

H_{14a} ($\bar{R}^2 = 0,78$) und H_{18} ($\bar{R}^2 = 0,85$) ist das korrigierte Bestimmtheitsmaß stets größer als 0,98. Für Pr(III) sind diese Werte geringer (typischerweise $(0,8 \leq \bar{R}^2 \leq 0,9)$), auffällig ist der besonders niedrige Wert von $\bar{R}^2 = 0,76$ für H_4 .

Ab Sm(III) können alle Protonensignale gut zugeordnet und über den gesamten Temperaturbereich beobachtet werden. Für den Sm(III)-Komplex werden gute Linearitäten erzielt, H_4 bildet abermals eine Ausnahme. Dies erscheint ungewöhnlich, da H_4 am starren Pyridinring keinerlei konformationellen Änderungen unterworfen sein kann, die nicht den gesamten Ring betreffen würden. Vielmehr kommen sowohl bei Sm(III) als auch bei Pr(III) die geringe magnetische Anisotropie des Ions als Ursache in Betracht. H_4 ist weit vom paramagnetischen Zentrum entfernt und wird daher bei schwacher Anisotropie kaum noch Auswirkungen des Zentralions erfahren. Im Komplex mit Sm(III) treten an H_4 über den gesamten Temperaturbereich paramagnetische chemische Verschiebungen von lediglich 0,4 bis 0,6 ppm auf, sodass hier bereits kleine Messungenauigkeiten die Linearität stark beeinflussen können. Auch im C5-BPP-Komplex tritt an H_4 ein ähnliches Verhalten auf.

Auch für Eu(III) zeigt H_4 mit 0,84 den niedrigsten \bar{R}^2 -Wert. Ansonsten werden - mit vereinzelt Ausnahmen von Protonen in den aliphatischen Seitenketten - für die Protonen in Komplexen mit Lanthanidenionen ab Eu(III) lineare Anpassungen mit $\bar{R}^2 \geq 0,9$ erhalten.

Die hohen Werte für das Bestimmtheitsmaß werden vielfach als Hinweis darauf interpretiert, dass die Methode verlässliche Werte liefert und daher trotz Kritik an ihrer theoretischen Basis angewendet werden kann. Einen Überblick über die erhaltenen Werte für FCS und PCS der Pyridinprotonen liefert Tabelle 3.1.

Die in Tabelle 3.1 aufgeführten Verschiebungen zeigen teils gute Übereinstimmung mit der Theorie der paramagnetischen Verschiebung. Am Anfang der Lanthanidenreihe dominiert der FCS deutlich gegenüber dem PCS. Dies lässt sich mit der schwachen magnetischen Anisotropie der leichten Lanthanidenionen erklären, die durch die große Entfernung zu den Pyridinprotonen und ihre starke Abstandsabhängigkeit zu einem relativ schwachen PCS führt. Darüber hinaus lässt sich vermuten, dass am Anfang der Lanthanidenreihe die f -Orbitale noch ausreichend diffus sind, um eine gewisse Überlappung mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome und damit eine Delokalisierung der Elektronenspindichte zu ermöglichen. Bei den schweren, magnetisch stark anisotropen Lanthaniden, insbesondere Tb(III), Dy(III), Ho(III) und Tm(III) dominiert wie erwartet der PCS. Auch die für $H_{3/5}$ und H_4 beobachteten Trends entsprechen der Theorie: Da $H_{3/5}$ eine Bindung näher an den bindenden Stickstoffen bzw.

Tabelle 3.1: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄		H _{3/5}	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	3,13	-1,17	3,40	-1,31
Pr ³⁺	3,29	0,71	3,92	0,88
Nd ³⁺	1,56	0,85	2,35	1,00
Sm ³⁺	0,50	-0,03	0,33	0,17
Eu ³⁺	-2,78	-0,75	-5,39	-0,34
Tb ³⁺	4,65	23,27	0,44	27,33
Dy ³⁺	6,54	23,28	4,42	26,60
Ho ³⁺	-3,15	18,44	-5,06	20,35
Er ³⁺	-7,33	-1,45	-10,15	-1,57
Tm ³⁺	-7,62	-11,79	-9,29	-13,82
Yb ³⁺	-2,84	-4,48	-3,33	-5,13

den Lanthanidenionen ist als H₄, sind FCS und PCS an H₄ etwas schwächer als an H_{3/5}.

Bemerkenswert ist, dass über die Distanz von drei bzw. vier Bindungen immer noch ein starker FCS an den Protonen nachweisbar ist. Der FCS wird durch kovalente Bindungen übertragen und ist dadurch nur in seltenen Fällen über mehr als drei Bindungen nachweisbar. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass der FCS innerhalb eines aromatischen Systems übertragen wird, was deutlich effektiver ist als entlang kovalenter Einfachbindungen. Trotzdem erscheinen die ermittelten Werte sehr hoch. Am Anfang der Lanthanidenreihe liegt der Anteil des FCS an der Verschiebung bei ca. 75 %. Der Anteil des FCS an der chemischen Verschiebung sollte gemäß der Theorie entlang der Lanthanidenreihe abnehmen, da durch die zunehmende Kontraktion der *f*-Orbitale auch deren Anteil an der chemischen Bindung abnimmt. Als „Faustregel“ wird in der Literatur genannt, dass bei Yb(III) mit einem FCS-Anteil von maximal 5 % zu rechnen ist.⁵³ Der hier berechnete Wert liegt mit jeweils ca. 39 % an

H_{3/5} und H₄ damit deutlich über den Erwartungen. Auch die extrem hohen FCS-Werte für den Er(III)-Komplex stehen in Widerspruch zum erwarteten Trend.

Im Gegensatz zu den Pyridinprotonen kann der FCS in den aliphatischen Seitenketten nicht durch konjugierte Doppelbindungen übertragen werden und sollte daher wesentlich geringer sein und entlang der Kette abnehmen. Während aufgrund der Delokalisierung in den aromatischen Triazinringen an die ringnahen Protonen H₁₃ und H₁₆ noch ein höheres Maß an FCS übertragen werden kann, ist zu erwarten, dass die Methylprotonen H₁₅ und H₁₈ praktisch keinen FCS mehr erfahren und nur dipolar mit den ungepaarten Elektronen koppeln. Die ermittelten Werte für Fermi-Kontaktshift und Pseudo-Kontaktshift in der unteren aliphatischen Seitenkette der *n*PrBTP-Liganden (H₁₃-H₁₅) sind in Tabelle 3.2 aufgeführt, die für die obere aliphatische Seitenkette in Tabelle 3.3.

Tabelle 3.2: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen der unteren aliphatischen Seitenkette (H₁₃ bis H₁₅) in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{13a}		H _{13b}		H _{14a}		H _{14b}		H ₁₅	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	-2,44	1,45
Pr ³⁺	—	—	2,26	0,57	-3,87	1,35	-1,92	-1,41	-1,53	-0,89
Nd ³⁺	—	—	—	—	-1,07	-0,17	-0,40	-1,28	-0,45	-0,80
Sm ³⁺	-0,57	0,23	0,68	-0,32	-0,57	0,23	-0,55	0,07	-0,50	0,13
Eu ³⁺	0,25	1,31	-0,36	-0,47	0,56	1,73	1,24	0,64	0,36	1,43
Tb ³⁺	-13,88	-7,01	6,26	26,62	-11,71	-13,95	-11,14	-18,80	0,80	-25,95
Dy ³⁺	-14,17	-7,28	-8,05	-25,91	-13,89	-12,73	-11,86	-18,89	-0,64	-25,25
Ho ³⁺	-4,97	-6,47	1,61	16,91	-2,57	-11,63	-1,90	-13,55	4,80	-18,72
Er ³⁺	6,40	0,28	-2,81	-3,56	5,54	1,18	7,79	-1,93	3,24	3,04
Tm ³⁺	8,80	8,56	8,04	3,70	4,24	14,76	7,43	8,73	0,21	-15,31
Yb ³⁺	3,16	3,48	0,94	-6,67	3,03	3,07	5,54	0,36	0,18	5,60

Für einige Signale können in Tabellen 3.2 und 3.3 keine Werte für FCS und PCS angegeben werden. Dies liegt daran, dass insbesondere am Beginn der Lanthanidenreihe

Tabelle 3.3: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen der oberen aliphatischen Seitenkette (H₁₆ bis H₁₈) in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{16a}		H _{16b}		H _{17a}		H _{17b}		H ₁₈	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	-0,48	0,30
Pr ³⁺	—	—	—	—	-0,67	0,54	-0,69	0,22	-0,54	0,24
Nd ³⁺	—	—	—	—	0,72	-1,21	0,58	-1,18	-0,22	0,09
Sm ³⁺	0,19	-0,20	4,48	-6,43	—	—	1,56	-0,70	-0,07	0,03
Eu ³⁺	2,22	0,39	2,31	-0,27	0,27	0,01	0,37	-0,31	0,27	-0,08
Tb ³⁺	5,96	-1,04	-0,38	-9,76	-4,98	3,77	-1,08	-3,60	-3,45	0,93
Dy ³⁺	-0,01	-1,09	-1,21	-9,96	-5,58	4,67	-3,74	-0,70	-3,57	1,02
Ho ³⁺	1,27	-0,66	2,08	-6,87	-2,41	1,81	-1,39	-1,03	-1,85	0,50
Er ³⁺	3,84	1,45	2,48	0,65	1,52	-0,52	1,39	-1,18	1,23	-0,60
Tm ³⁺	3,50	5,70	2,71	0,81	—	—	2,98	-2,50	2,18	-0,73
Yb ³⁺	1,10	2,32	0,86	0,38	0,72	0,20	1,00	-0,84	0,62	-0,08

starke Signalüberlappungen und -verbreiterungen auftreten, weshalb die Methylenprotonensignale nicht über einen ausreichend breiten Temperaturbereich ausgewertet werden konnten.

Die beiden Methylenprotonen an C₁₃ und C₁₄ spalten in jeweils zwei verschiedene Signale auf, was im freien Liganden nicht der Fall ist. Beim diamagnetischen Lu(III)-Komplex tritt dies nur an der Position H₁₃ auf. Die Protonen der Methylengruppen im freien Liganden sind enantiotop, weshalb sie dort nur ein NMR-Signal ergeben und nicht unterscheidbar sind. Bei der Koordination an ein Metallion ergeben sich helikal chirale 1:3-Komplexe. Da sie nun in einer chiralen Umgebung vorliegen, sind die Methylenprotonen nicht mehr enantiotop sondern diastereotop und damit im NMR unterscheidbar. Dieser Effekt wird bei den Metallionen mit starker magnetischer Anisotropie durch die paramagnetische Verschiebung noch weiter verstärkt.

Prinzipiell sind in einem helikal chiralen Komplex alle Methylenprotonen diastereotop, durch die konformative Flexibilität der Seitenketten wird dieser Effekt jedoch ver-

ringert, weshalb im Lu(III)-Komplex lediglich die metallionennahen H₁₃-Signale aufgespalten werden und die restlichen Protonen ein Signal ergeben. Bei Vorhandensein eines paramagnetischen Metallions tritt die Ausspaltung auch an H₁₄ und teilweise sogar in der oberen aliphatischen Seitenkette auf.

Bei den vicinalen Protonen H_{13a} und H_{13b} bzw. H_{16a} und H_{16b} unterscheidet sich der Fermi-Kontaktshift stark, so beträgt die Differenz beispielsweise für H₁₃ im Tb(III)-Komplex fast 20 ppm. Dies widerspricht zunächst der Erwartung, dass der isotrope FCS an zwei Protonen, die am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind, gleich sein sollte. Unterschiede können darauf zurückgeführt werden, dass die Transmission des FCS in die Seitenketten einer ⁿJ-Kopplung ähnelt. Insbesondere für ³J-Kopplungen ist bekannt, dass die Größe der Kopplungskonstanten vom Diederwinkel der Protonen über die Karplus-Beziehung abhängt.^{135,136} Im Fall des FCS an den ringnächsten Protonen der Seitenketten wäre folglich der Winkel zu den aromatischen Ringen entscheidend für die Stärke des FCS. Auch der PCS unterscheidet sich sehr stark für die jeweiligen vicinalen Protonen. Im Tb(III)-Komplex beispielsweise beträgt der Unterschied zwischen den Protonen H₁₃ ca. 33 ppm. An dieser metallionennahen Position sind Unterschiede im PCS für die beiden Kerne erklärbar, da der PCS stark winkel- und abstandsabhängig ist und sich die Koordinaten der beiden Kerne H₁₃ ausreichend stark unterscheiden. Die gleichen Trends sind auch an der Position H₁₆ zu beobachten. Hier sind die Unterschiede in FCS und PCS zwar geringer, aber dennoch deutlich nachweisbar (beispielsweise im Tb(III)-Komplex: $\Delta\delta_{H_{16a}-H_{16b}}^{FCS} = 6,34$ ppm, $\Delta\delta_{H_{16a}-H_{16b}}^{PCS} = 8,72$ ppm).

Auch bei den mittleren Protonen in den aliphatischen Seitenketten, H₁₄ und H₁₇, treten Unterschiede in FCS und PCS zwischen vicinalen Protonen auf, zumeist sind die Unterschiede jedoch geringer als an H₁₃ und H₁₆. Allerdings werfen die Werte an einigen Stellen neue Fragen auf: Zum einen erscheint insbesondere im Bereich der schweren Lanthanide der Abfall des FCS in der Seitenkette nicht stark genug. In den Komplexen mit Tb(III) und Dy(III) verringert sich der FCS von H_{13a} zu H_{14a} maximal um 2 ppm, wodurch FCS und PCS an diesen Protonen fast gleich stark sind. Im Komplex mit Er(III) dominiert der FCS die chemischen Verschiebung. Für den Yb(III)-Komplex sollte der Anteil des FCS in aliphatischen Molekülbereichen unter 5 % liegen. Allerdings sind im vorliegenden Fall an H_{14a} FCS und PCS gleich groß, an H_{14b} tritt fast reiner FCS auf. Auch in der oberen Seitenkette ist der FCS selbst bei den schweren Lanthanidenkomplexen der betragsmäßig größte Beitrag zur paramagnetischen chemischen Verschiebung.

Aufgrund der Aufhebung der Enantiotopizität der einzelnen Protonen, der hohen konformativen Flexibilität der Seitenketten und der häufigen Signalüberlappungen ist die Auswertung der Verschiebungen der Methylenprotonen insgesamt sehr schwierig und hat daher eine geringere Aussagekraft als beispielsweise die Auswertungen der Protonen an den Ringen. Anders verhalten sich hingegen die Methylprotonen H₁₅ und H₁₈: Durch die schnelle Rotation der Protonen um die C-C-Bindungsachse ergeben sie ein kräftiges, gemittelt Signal.

Die in FCS und PCS aufgeteilten chemischen Verschiebungen der Methylprotonen sind ebenfalls in Tabellen 3.2 und 3.3 angegeben. Die beobachteten Trends entsprechen den bisherigen Beobachtungen: Ce(III) zeigt einen hohen Anteil an FCS am metallnäheren H₁₅, das heißt der Methylgruppe der „unteren“ *n*Pr-Seitenkette. Für die nachfolgenden Lanthaniden nimmt die Fermi-Kontaktverschiebung auf meist deutlich unter 1 ppm ab, während der Pseudo-Kontaktshift stärker wird. Allerdings sind die Werte für Ho(III) und Er(III) auffällig, da bei ihnen der FCS mit 4,80 ppm bzw. 3,24 ppm sehr groß ist und im Fall von Er(III) sogar den dominierenden Anteil an der paramagnetischen Verschiebung darstellt. Für Yb(III) ist der FCS mit 0,18 ppm und 3,2 % Anteil an der Gesamtverschiebung sehr gering, was auch der Theorie entspricht.

Am weiter entfernten Proton H₁₈ ergibt sich für die leichten Lanthaniden ein ähnliches Bild, der FCS liefert einen wesentlichen Anteil zur paramagnetischen Verschiebung, während die Kerne kaum vom PCS erfasst werden. Beim Übergang zu den schweren Lanthaniden steigt der FCS weitaus stärker an als der PCS. Zwar ist ein Anstieg des FCS aufgrund des höheren Spinerwartungswertes $\langle S_z \rangle_{Ln}$ bei annähernd gleichem Proportionalitätsfaktor $F(i)$ erklärbar (Gleichung (2.1.4)). Aus der Theorie wäre allerdings zu erwarten, dass der PCS erheblich stärker ansteigen sollte. Der FCS ist für H₁₈ durchgängig der größte Anteil an der paramagnetischen chemischen Verschiebung. Dies gilt auch für Yb(III), das eigentlich kaum oder gar keinen FCS zeigen sollte. Es ist zu vermuten, dass die Bleaney-Methode für H₁₈ aus ungeklärten Gründen falsche Werte liefert.

Daneben existiert eine weitere Auffälligkeit in Tabelle 3.2: Für die Komplexe aus der Mitte der Lanthanidenreihe, das heißt Eu(III) bis Ho(III), nimmt der PCS stetig von H₁₃ zu H₁₅ zu. Da der PCS nach Gleichung (2.1.8) mit r^{-3} vom Abstand der Protonen vom Metallzentrum abhängt, ist dieses Ergebnis nicht ohne weiteres zu erklären. Zwar könnte die Komplexstruktur hierfür verantwortlich sein, indem ein geometrischer Parameter G_i nahe 1 erreicht wird, vermutlich sind aber noch weitere Faktoren für diese Abweichung verantwortlich.

Kohlenstoffe

Da die paramagnetische chemische Verschiebung von der Kernart unabhängig ist (vgl. Kapitel 2.1.1), bietet der Vergleich der für die Protonen erhaltenen Ergebnisse mit denen für die Kohlenstoffkerne ein Korrektiv für die beobachteten Trends. Dabei sind die zusätzlichen Delokalisationsmöglichkeiten in p -Orbitale zu beachten, die zu einem stärkeren FCS (eventuell in Form eines ligandenzentrierten PCS) führen sollten.

Im Durchschnitt ist das korrigierte Bestimmtheitsmaß der Anpassungen der paramagnetischen Kohlenstoffverschiebungen etwas geringer als bei den Protonen. Bei den Kohlenstoffen des Pyridinringes und der Triazinringe dagegen werden insbesondere bei den schweren Lanthaniden Werte erhalten, die nahezu gegen 1 gehen. Dies spiegelt zum einen die gut definierte Komplexgeometrie und zum anderen die geringe Flexibilität der aromatischen Ringsysteme wider. Ausnahmen sind die linearen Anpassungen für den Pr(III)- und den Er(III)Komplex. Bei den Kohlenstoffen der aliphatischen Seitenketten sind die ermittelten Bestimmtheitsmaße am Anfang der Lanthanidenserie etwas geringer als für die schweren Lanthanidenkomplexe. Eine mögliche Ursache ist, dass die größeren Komplexe der leichten Lanthaniden den Seitenarmen noch größeren „Bewegungsspielraum“ bieten als in den kleineren, dichter gepackten Komplexen der schweren Lanthanide. Generell liegen die Bestimmtheitsmaße der Kohlenstoffatome in den Seitenketten unter denen der aromatischen Ringe.

Die Trennung der paramagnetischen chemischen Verschiebung in FCS und PCS für die Kohlenstoffkerne des Pyridinrings ist in Tabelle 3.4 dargestellt. Im Bereich der leichten Lanthanidenkomplexe überwiegt (mit Ausnahme von C_4 im Pr(III)-Komplex und $C_{3/5}$ im Sm(III)-Komplex) der Fermi-Kontaktshift. Dieses Verhalten lässt sich an C_4 bis zum Dy(III)-Komplex beobachten. Im zweiten Teil der Lanthanidenserie gewinnt der PCS erwartungsgemäß aber ohne klare Systematik an Bedeutung.

Leider zeichnet sich über die gesamte Lanthanidenreihe kein Trend ab, der das Verhalten des FCS innerhalb des Ringsystems beschreibt. Da der FCS von der Transmission durch kovalente Bindungen abhängt, sollte sein Anteil an den stickstoffnahen Kohlenstoffatomen am höchsten und an C_4 am geringsten sein. Andererseits ist auch eine davon abweichende Verteilung erklärbar, bei der an $C_{3/5}$ besonders starker FCS, dagegen ein vergleichsweise schwächerer FCS an C_4 und $C_{2/6}$ auftritt. In diesem Fall läge Spinpolarisation durch das Lanthanidenion vor; aufgrund der Abstandsabhängigkeit wäre aber auch in diesem Fall $\delta^{\text{FCS}}(C_4) < \delta^{\text{FCS}}(C_{2/6})$. Die Werte in Tabelle 3.4 zeigen, dass hier alle beschriebenen Varianten vorkommen: Bei Ce(III) fällt der FCS von $C_{2/6}$ zu C_4 stetig ab, bei Pr(III), Nd(III) und Eu(III) ergibt sich ein Maximum bei

Tabelle 3.4: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffatome des Pyridinrings in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_4		$C_{3/5}$		$C_{2/6}$	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce^{3+}	4,4	-2,3	9,2	-3,0	13,2	-6,4
Pr^{3+}	0,3	1,2	16,1	1,1	8,3	1,5
Nd^{3+}	-2,1	1,4	16,7	1,6	-0,5	0,5
Sm^{3+}	2,7	-1,7	-2,1	2,8	9,3	-4,4
Eu^{3+}	11,2	-5,2	-40,1	7,2	18,4	-15,8
Tb^{3+}	39,6	39,2	-18,8	-9,5	77,3	121,9
Dy^{3+}	39,9	37,7	3,4	-11,5	99,6	100,1
Ho^{3+}	15,7	29,1	12,2	-51,0	31,3	75,9
Er^{3+}	-2,2	-2,0	-43,9	-0,6	-30,3	-2,4
Tm^{3+}	-9,5	-20,0	-30,9	-23,2	-33,4	-64,0
Yb^{3+}	-4,0	-8,2	-9,7	-8,3	-13,6	-25,0

$C_{3/5}$. Dieser Kohlenstoff weist bei Tb(III), Dy(III) und Ho(III) die kleinsten Werte auf, bei Er(III) dagegen wieder ein Maximum. Das Verhalten bei Tm(III) und Yb(III) entspricht dem des Ce(III). Offensichtlich spielen bei der Delokalisation von ungepaarter Elektronenspindichte im Pyridinring des BTPs mehrere Mechanismen eine Rolle, die vom jeweiligen Ion abhängig sind.

Die Ergebnisse für die Kohlenstoffe der Triazinringe sind in Tabelle 3.5 aufgeführt. Besonders hohe Werte für den FCS werden am Kohlenstoffatom C_7 ermittelt, das genau wie $C_{2/6}$ zwischen den beiden koordinierenden Stickstoffatomen N_1 und N_8 liegt und daher einen starken Einfluss der übertragenen Elektronenspindichte erfahren sollte. Im Gegensatz zu $C_{2/6}$ ist jedoch mit Ausnahme von Sm(III) stets der FCS der dominierende Anteil an der chemischen Verschiebung. Der hohe FCS im Yb(III)-Komplex ist nach der Theorie der paramagnetischen Verschiebung nicht zu erklären. Weitere Ausnahmen sind Nd(III) und Er(III) mit sehr schwachem PCS.

Tabelle 3.5: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffatome des Triazinrings in n PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇		C ₁₀		C ₁₁	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	5,4	-3,5	-3,3	3,1	-7,5	5,3
Pr ³⁺	13,7	-0,2	-1,9	2,9	-6,2	0,3
Nd ³⁺	17,6	0,1	8,5	-1,1	-5,6	0,2
Sm ³⁺	-0,7	2,0	-4,9	3,3	1,2	-1,3
Eu ³⁺	-39,0	8,7	-30,5	10,2	15,8	-3,0
Tb ³⁺	-127,9	80,4	-85,4	-35,5	19,1	-12,8
Dy ³⁺	-109,9	80,8	-81,8	-31,5	14,2	-11,9
Ho ³⁺	-86,2	48,6	—	—	16,5	-8,7
Er ³⁺	-39,0	-3,5	-16,0	0,9	14,9	2,3
Tm ³⁺	-32,3	-10,4	-0,1	19,7	10,5	7,2
Yb ³⁺	-10,2	-5,4	2,1	7,7	3,0	3,0

Der höhere FCS an C₇ im Vergleich zu C_{2/6} sollte jedoch nicht zwingend als Hinweis auf eine stärkere Bindung des Metallions N₈, verglichen mit der Bindung an N₁ im Pyridinring, gewertet werden. Durch die unmittelbare Nähe der beiden koordinierenden Stickstoffe können sich die Koordinationseffekte von beiden Stickstoffen in C_{2/6} und C₇ überlagern, eine Trennung der Einflüsse der einzelnen Stickstoffatome ist nicht möglich.

Auch am Kohlenstoffatom C₁₀ überwiegt in allen Komplexen mit Ausnahme von Pr(III), Tm(III) und Yb(III) der Fermi-Kontaktshift deutlich über den Pseudo-Kontaktshift. Die Werte sind dabei etwas geringer als bei C_{2/6}, aber größer als bei C_{3/5} oder C₄. Folglich wird der FCS über das nichtkoordinierende Stickstoffatom N₉ besser weitergegeben als über Kohlenstoffatome. Normalerweise erfolgen Kopplungen und auch die Transmission von FCS über Heteroatome, die elektronegativer als Kohlenstoff sind, nicht oder nur schlecht. Im vorliegenden Fall ist wahrscheinlich die Aromatizität des Triazinrings der entscheidende Faktor bei der Transmission des FCS. Einen

geringeren FCS findet man an der Position C_{11} , hier liegen die Werte für FCS und PCS meist unter denen des Pyridinrings. Auch hier zeigt sich, dass in allen Fällen außer Sm(III) der FCS größer ist als der PCS. Insgesamt fällt der PCS mit einem Maximum von -12,8 ppm im Tb(III)-Komplex eher klein aus.

In Tabelle 3.6 sind die Werte für die aliphatischen Seitenketten angegeben. In der „unteren“ aliphatischen Seitenkette zeigt sich beim FCS der erwartete Trend: Von C_{13} , das mit bis zu 10 ppm teils hohe Werte für die kovalent übertragene Elektronendichte aufweist, fällt diese in allen Fällen zum Methylkohlenstoff C_{15} hin ab. Lediglich bei den Komplexen von Sm(III), Tb(III) und Dy(III) liegt das Maximum des FCS beim mittleren Kohlenstoff C_{14} . In der ersten Hälfte der Lanthanidenreihe sowie beim Er(III)-Komplex dominiert der FCS die paramagnetische Verschiebung. Die absoluten Werte für den FCS sind selbst in den Komplexen, in denen er nicht der dominierende Faktor ist, immer noch bemerkenswert groß: Bei Yb(III) macht der FCS an C_{15} immer noch 12,5% der gesamten paramagnetischen Verschiebung aus.

Bei der Auswertung der Protonenspektren der schweren Lanthanidenkomplexe war bereits aufgefallen, dass im Gegensatz zum theoretisch erwarteten Verhalten der PCS teilweise entlang der Kette ansteigt und nicht mit steigender Entfernung vom Metallzentrum abfällt. Dieses Verhalten wird auch bei den Kohlenstoffatomen in den entsprechenden Komplexen beobachtet. Ursache hierfür ist möglicherweise ein besonders großer geometrischer Faktor $G(i)$. Im ersten Teil der Lanthanidenserie dagegen nimmt der PCS entlang der Seitenkette leicht ab oder bleibt nahezu konstant, was an der vergleichsweise schwachen Anisotropie liegt.

Ein vergleichbarer Trend steigenden Pseudo-Kontaktshifts lässt sich in der oberen Seitenkette nicht feststellen, was auf eine im Vergleich zur unteren Seitenkette veränderte interne Geometrie schließen lässt. Von C_{16} zu C_{17} nehmen sowohl FCS als auch PCS stetig ab, eine Ausnahme bilden hier Pr(III) und Eu(III) im ersten Teil der Lanthanidenreihe. Der Fermi-Kontaktshift zeigt bei Tb(III) und Dy(III) eine Anomalie: Während an C_{16} stark negative Werte erhalten werden, sind die Werte für C_{17} klein (unter 3 ppm) und positiv, um bei etwas größeren negativen Werten (um -3,3 ppm) an C_{18} zu enden. In abgeschwächter Form ist dieser Trend auch bei den anderen Lanthanidenkomplexen zu erkennen, wobei jedoch nicht immer ein Vorzeichenwechsel auftritt. Diese Abfolge „stark - schwach - stark“ oder „minus - plus - minus“ kann als Hinweis auf das Vorliegen eines signifikanten Beitrags von Spinpolarisation am FCS gewertet werden. Allerdings wäre in diesem Fall fraglich, warum eine ähnliche Abfolge nicht auch in der unteren Seitenkette auftritt, wo dieser Mechanismus

Tabelle 3.6: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffkerne der aliphatischen Seitenketten in n PrBTP-Komplexen nach der temperaturabhängigen Bleaney-Methode. Die Werte gelten für eine Temperatur von 300 K. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₃		C ₁₄		C ₁₅		C ₁₆		C ₁₇		C ₁₈	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-2,9	1,4	-2,8	1,4	-1,8	1,0	-1,1	1,3	—	—	-0,5	0,3
Pr ³⁺	-5,2	0,9	-2,5	-0,5	-1,8	-0,7	0,7	0,3	-2,0	0,6	-0,6	0,3
Nd ³⁺	-1,9	-0,9	-0,3	-1,2	-0,3	-1,0	3,2	-1,0	-1,7	0,4	-0,1	-0,03
Sm ³⁺	-0,4	-0,1	-1,1	0,2	-0,6	0,1	—	—	0,4	-0,4	-0,03	-0,04
Eu ³⁺	4,8	-0,1	-0,2	1,3	0,6	1,1	-4,3	1,1	4,4	-2,0	0,5	-0,3
Tb ³⁺	-5,1	-21,9	-6,9	-24,7	-0,4	-25,0	-17,3	-5,4	2,9	-2,1	-3,3	0,3
Dy ³⁺	-9,6	-19,8	-10,0	-22,3	-3,8	-22,4	-15,1	-5,8	1,9	-1,7	-3,4	0,5
Ho ³⁺	2,5	-16,7	-0,7	-16,9	3,4	-17,6	-10,3	-4,1	2,4	-1,1	-1,3	-0,3
Er ³⁺	9,7	0,6	5,5	1,1	4,2	2,1	-1,9	-1,5	4,9	-1,6	1,4	-0,7
Tm ³⁺	10,6	10,0	5,7	12,0	2,0	13,7	1,8	1,6	4,7	-1,3	3,1	-1,4
Yb ³⁺	3,9	3,7	2,3	4,3	1,0	4,9	1,6	0,4	1,7	-0,5	1,0	-0,4

eine ebenso große Rolle spielen sollte. Zudem zeigt sich, dass bei den Komplexen aus der Mitte der Lanthanidenreihe der FCS an C_{16} deutlich größer ist als an C_{13} , das die insgesamt größere paramagnetische Verschiebung zeigt. Zusammen mit dem starken FCS an C_{10} und dem schwächeren FCS an C_{11} kann dies als unterstützendes Indiz für das Vorliegen von Spinpolarisation oder die Delokalisation von Spin-Bahn-Kopplungseffekten gewertet werden, was auch das relative Maximum des FCS an C_{14} in den Komplexen von Tb(III) und Dy(III) erklärt. Allerdings überwiegt auch in der oberen Seitenkette der FCS an den meisten Atomen, was nach der Theorie der Fermi-Kontaktwechselwirkungen nicht erklärt werden kann. Ein analoges Missverhältnis wurde auch bei den Protonen der Seitenketten festgestellt.

Stickstoffe

Die NMR-Verschiebungen der Stickstoffatome sind von besonderer Relevanz, da die Koordination der Lanthaniden- und Actinidenionen über diese Atome stattfindet. Außerdem gibt es in beiden Liganden die nichtkoordinierenden Stickstoffatome N_9 , die zum Vergleich verwendet werden können. Da insbesondere bei den stark paramagnetischen Komplexen zweidimensionale Korrelationsspektroskopie wegen des schnellen Abklingens der Magnetisierung nicht möglich ist, sind N_1 und N_{12} nicht zugänglich. Eine Isotopenanreicherung konnte an diesen Stellen nicht durchgeführt werden, weshalb eine direkte eindimensionale ^{15}N -Spektroskopie ebenfalls nicht möglich war. Die Ergebnisse, die mit an den Positionen N_8 und N_9 isotopenangereicherten Liganden erhalten wurden, sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Die korrigierten Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 der linearen Anpassungen erreichen meist Werte über 0,9, insbesondere bei Tm(III) und Yb(III) gehen sie gegen 1. \bar{R}^2 -Werte unter 0,7 werden nur in wenigen Fällen (N_8 bei Tb(III) und Dy(III), N_8 und N_9 bei Er(III)) erreicht, dies ist durch die größere Streuung der Werte bedingt.

Am koordinierenden Stickstoffatom N_8 ist ein sehr hohen Anteil des FCS zu erwarten. Durch die Koordination über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ergibt sich zwangsläufig eine gewisse Kovalenz in der Bindung, die sich auch in einem starken Fermi-Kontaktshift niederschlagen sollte. Diese Erwartung wird in den meisten Fällen auch erfüllt, der FCS macht in der Regel über 90 % der gesamten paramagnetischen Verschiebung aus. Auffällig sind die Werte für Sm(III) und Eu(III). Mit 55,1 % bzw. 78,3 % Anteil an der gesamten paramagnetischen Verschiebung fallen diese Werte überraschend klein aus, zumal Eu(III) entsprechend der Literatur⁵¹ einen starken FCS aufweisen sollte.

Tabelle 3.7: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Stickstoffkerne N₈ und N₉ in *n*PrBTP-Komplexen nach der temperaturabhängigen Bleaney-Methode. Die Werte gelten für eine Temperatur von 300 K. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	FCS (%)	PCS (%)	δ^{FCS}	δ^{PCS}	FCS (%)	PCS (%)
Ce ³⁺	256	-33	88,5	11,5	-17	13	56,3	43,7
Pr ³⁺	666	-33	95,3	4,7	-23	11	68,2	31,8
Nd ³⁺	894	-23	97,5	2,5	6	-3	68,0	32,0
Sm ³⁺	-271	221	55,1	44,9	-7	4	64,3	35,7
Eu ³⁺	-2357	654	78,3	21,7	-53	20	72,3	27,7
Tb ³⁺	-4946	49	99,0	1,0	-177	-112	61,3	38,7
Dy ³⁺	-4512	415	91,6	8,4	-167	-110	60,1	39,9
Ho ³⁺	-3281	243	93,1	6,9	-99	-80	55,2	44,8
Er ³⁺	-1922	18	99,1	0,9	-40	3	92,8	7,2
Tm ³⁺	-1035	188	84,6	15,4	-9	60	13,2	86,8
Yb ³⁺	-279	72	79,5	21,5	5	21	19,6	80,4

Auch die Werte für den PCS sollten kritisch betrachtet werden: Das nur sehr schwach paramagnetische Sm(III) zeigt mit 221 ppm PCS einen sehr hohen Wert, der wesentlich größer ist als der des deutlich stärker paramagnetischen Tb(III) (49 ppm). Insgesamt erscheinen die Werte für den PCS an allen Stickstoffkernen sehr niedrig, insbesondere an N₈, das direkt gebunden ist und daher einen sehr geringen Abstand zum Metallion hat. Im Falle von Tb(III) erscheint der berechnete Wert für den PCS deutlich zu niedrig, betrachtet man die große Ausdehnung der Isoflächen des Pseudo-Kontaktshifts (siehe Abbildung 2.2) und auch den an den Komplexen der benachbarten Lanthanidenionen bestimmten PCS.

Auch an N₉ dominiert der FCS, nur bei Tm(III) und Yb(III) liegt der Anteil des FCS unter 50%. Verglichen mit dem FCS an N₈ ist der FCS an N₉ wie erwartet erheblich geringer. Für einige Metallionen, wie beispielsweise bei Yb(III), liegt er mit 5 ppm sogar unter den Werten für einige Kohlenstoffatome im Liganden.

Fazit

Die Anwendung der Bleaney-Methode auf die $\text{Ln}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ -Komplexe liefert aufschlussreiche Hinweise, beispielsweise auf das Vorliegen von Spinpolarisation als Wechselwirkung zwischen Metallion und Ligand. Allerdings wird fast immer der FCS als dominierender Einfluss auf den paramagnetischen chemischen Shift ermittelt. Die erhaltenen Werte für den FCS erscheinen absolut betrachtet an vielen Stellen zu groß, insbesondere für die Protonen sollte der FCS eine wesentlich geringere Rolle spielen. Durch die Untersuchung eines zweiten Ligandensystems, hier C5-BPP, soll nun ermittelt werden, ob es sich bei den großen Werten für den FCS um einen systematischen Fehler in der Methode handelt oder ob die vermuteten stark kovalenten Wechselwirkungen zwischen Metallion und Ligand den Bindungsverhältnissen im Komplex mit $n\text{PrBTP}$ geschuldet sind.

3.4.2 Methode nach Bleaney für die C5-BPP-Komplexreihe

Protonen

Die Interpretation der Protonenspektren der $[\text{Ln}(\text{C5-BPP})_3](\text{OTf})_3$ -Komplexe gestaltet sich erheblich einfacher als die der $n\text{PrBTP}$ -Komplexe. Die Anzahl der Protonen ist geringer, da nur eine Seitenkette vorliegt, die lediglich aus einer Methylengruppe und drei äquivalenten Methylgruppen besteht. Überlagerungen im Aliphatenbereich des Spektrums treten nicht auf.

Die für die C5-BPP-Komplexe erhaltenen korrigierten Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 der linearen Anpassungen für die Protonen liegen in den meisten Fällen deutlich über $\bar{R}^2 = 0,9$. Eine Ausnahme bildet der Sm(III)-Komplex, in dem H_4 lediglich ein Bestimmtheitsmaß von 0,77 aufweist. Dies wurde auch beim entsprechenden $n\text{PrBTP}$ -Komplex gefunden und wird als Effekt der geringen magnetischen Anisotropie und des schwachen Paramagnetismus dieses Ions interpretiert. Auch die niedrigen Bestimmtheitsmaße für H_{12b} und H_{14} ($\bar{R}^2 \approx 0,5$) lassen sich dadurch erklären. Ungewöhnlich ist, dass auch für H_4 im Eu(III)-Komplex die Auftragung des induzierten paramagnetischen Shifts $\delta^{\text{para}} \cdot T$ nicht linear ist, weshalb keine Werte für FCS und PCS angegeben werden können. Offensichtlich verändern sich die magnetischen Eigenschaften des Eu(III) über den großen Temperaturbereich von 185 K bis 335 K. Eu(III) hat einen diamagnetischen Grundzustand, der Paramagnetismus entsteht vorwiegend durch Nullfeldaufspaltung als temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP) und durch die thermische Besetzung angeregter Zustände, die über den betrachteten Tem-

Tabelle 3.8: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen der Ringsysteme in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄		H _{3/5}		H ₁₁	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	0,79	0,45	0,73	0,52	0,65	0,47
Pr ³⁺	1,49	0,99	1,81	1,27	1,58	0,89
Nd ³⁺	1,37	0,56	1,98	0,75	1,72	0,49
Sm ³⁺	0,03	0,10	-0,07	0,22	-0,08	0,21
Eu ³⁺	—	—	-4,79	0,73	-3,86	0,62
Tb ³⁺	-4,93	4,73	0,11	2,00	-3,73	4,65
Dy ³⁺	-0,99	7,27	-4,20	10,51	-2,01	6,76
Ho ³⁺	-3,70	10,44	-6,95	14,27	-3,82	8,08
Er ³⁺	-7,76	11,57	-10,47	14,09	-6,82	7,12
Tm ³⁺	-6,26	5,54	-7,98	6,22	-5,49	2,00
Yb ³⁺	-2,32	1,21	-2,89	1,38	—	—

peraturbereich nicht konstant ist. Für alle Protonensignale in den Komplexen der folgenden schwereren Lanthanide liegt das Bestimmtheitsmaß über $\bar{R}^2 = 0,9$ und geht oft sogar gegen 1. Die Ergebnisse der Bleaney-Auswertung für alle Protonen der Ringsysteme, das heißt der drei Protonen des Pyridinrings H₄ und H_{3/5} sowie des Protons des Pyrazolrings, H₁₁, sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

Die paramagnetische Verschiebung an H₄ und H_{3/5} ist in den C5-BPP-Komplexen weitaus geringer als in den *n*PrBTP-Komplexen, dies gilt gleichermaßen für FCS und PCS. Der geringere PCS lässt darauf schließen, dass die Lage der magnetischen Hauptachse im Vergleich zur Symmetrieachse des Komplexes eine andere ist als in den *n*PrBTP-Komplexen. Gleichzeitig ist auch das Ausmaß der kovalenten Übertragung von Elektronenspinndichte zumindest bei den leichten Lanthanidenionen geringer. An H₄ überwiegt bis zum Tb(III)-Komplex der FCS über den PCS, an H_{3/5} nur bis zum Eu(III)-Komplex. Eine Dominanz des PCS über den FCS besteht bei den nachfolgenden Lanthanidenionen mit starker Anisotropie, wobei bei Tm(III) und Yb(III) der FCS

wieder den größten Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung darstellt. Im Gegensatz zu den n PrBTP-Komplexen, bei denen im Er(III)-Komplex außergewöhnlich kleine Werte für den PCS ermittelt wurden, ist hier der Pseudo-Kontaktshift stark ausgeprägt. Ab Eu(III) bzw. Tb(III) nähern sich die berechneten Werte für den FCS den Werten der entsprechenden n PrBTP-Komplexe an, Unterschiede liegen vorwiegend im PCS begründet.

Mit dem Proton H₁₁ am Pyrazolring des C5-BPP steht im Gegensatz zu den n PrBTP-Komplexen auch ein Proton im Seitenring des Liganden zur Verfügung, um die Bindungsverhältnisse in diesem Molekülfragment zu analysieren. Die Werte für den FCS an H₁₁ liegen üblicherweise zwischen denen für H₄ und H_{3/5}. Die Werte für den Pseudo-Kontaktshift sind etwas niedriger als für H₄. In der ersten Hälfte der Lanthanidenserie liegen sie immer unter 1 ppm, in der zweiten Hälfte wird ein Maximalwert von 8,08 ppm bei Ho(III) erreicht. Während bis Tb(III) und bei Tm(III) der FCS der dominierende Anteil der paramagnetischen chemischen Verschiebung ist, überwiegt bei Dy(III), Ho(III) und Er(III) der PCS. Das Verhalten von FCS und PCS im Pyrazolring ähnelt damit dem der Pyridinprotonen, was auf ähnliche Bindungsverhältnisse schließen lässt.

Bei den in Tabelle 3.9 dargestellten Werten von δ^{FCS} und δ^{PCS} für die Protonen der aliphatischen Seitenketten werden in den meisten Fällen die Erwartungen aus der Theorie ($\delta^{\text{FCS}} \leq \delta^{\text{PCS}}$) bestätigt. Auch bei diesem Komplex tritt durch die Aufhebung der Enantiotopizität der beiden Protonen H₁₂ eine Aufspaltung in zwei Signale auf. Bis auf wenige Ausnahmen (einzelne Protonen in einigen Komplexen) ist der FCS stets kleiner als der PCS.

Auffällig ist, dass der FCS der Protonen H_{12a} und H_{12b} sich im Vorzeichen unterscheidet. Darüber hinaus sind die absoluten Werte für den FCS abermals nicht gleich, wobei der FCS an H_{12b} deutlich größer ist als an H_{12a} (mit Ausnahme von Dy(III)). Das Ausmaß der an die beiden vicinalen Protonen übertragenen Elektronenspindichte unterscheidet sich damit ganz erheblich. Da auch diese beiden Protonen direkt neben dem Ringsystem liegen, kann man abermals ein Karplus-artiges Verhalten vermuten. Eine mathematische Beschreibung der Abhängigkeit der Verschiebung ist jedoch nicht möglich.

Der für H₁₄ bestimmte FCS liegt für die Lanthanidenkomplexe mit großer Anisotropie nur knapp über 1 ppm und macht nicht mehr als 20 % des gesamten paramagnetischen chemischen Shifts aus. Bei Er(III) ist dagegen festzustellen, dass FCS und PCS gleich groß sind. Ein Vergleich mit den n PrBTP-Komplexen ergibt, dass der FCS

Tabelle 3.9: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{12a}		H _{12b}		H ₁₄	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-0,35	0,18	—	—	0,10	0,45
Pr ³⁺	—	—	-0,05	-0,67	0,14	0,82
Nd ³⁺	—	—	0,16	-0,53	0,11	0,52
Sm ³⁺	-0,30	0,20	0,07	-0,09	0,14	-0,04
Eu ³⁺	—	—	-0,44	0,60	-0,38	-0,24
Tb ³⁺	-0,15	1,12	1,49	1,22	1,39	4,04
Dy ³⁺	0,84	-1,12	-0,80	5,33	1,06	5,35
Ho ³⁺	1,79	-2,39	-2,80	7,18	-1,54	6,29
Er ³⁺	3,02	-3,47	-4,84	7,53	-3,23	3,83
Tm ³⁺	2,32	-1,99	-2,49	2,57	—	—
Yb ³⁺	—	—	0,98	-0,49	-0,98	-0,21

ähnlich große Werte wie an H₁₈ annimmt, und deutlich größer ist als an H₁₅. Der PCS dagegen ist größer als an H₁₈, aber deutlich kleiner als an H₁₅. Erneut ist der Yb(III)-C5-BPP-Komplex besonders auffällig. Bei ihm fehlt zum einen die Aufspaltung der diastereotopen H₁₂, zum anderen dominiert in der Seitenkette der FCS entgegen der Erwartungen aus der Theorie die paramagnetische Verschiebung.

Kohlenstoffe

Bei den Kohlenstoffatomen der C5-BPP-Komplexreihe werden bis auf wenige Ausnahmen Werte für $\bar{R}^2 \geq 0,9$ erreicht. Ausnahmen sind C₁₀ und C₁₂ im Pr(III)-Komplex sowie C₁₀, C₁₁ und C₁₂ im Nd(III)-Komplex. Grund für das geringere Bestimmtheitsmaß ist die sehr geringe Steigung der linearen Anpassung, wodurch kleine Abweichungen in der chemischen Verschiebung zu merklichen Abweichungen von der Linearität führen. Bei Sm(III) und Eu(III) zeigen die linearen Anpassungen für die Methylprotonen

Tabelle 3.10: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffatome des Pyridinrings in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₄		C _{3/5}		C _{2/6}	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	0,3	0,6	4,0	1,2	7,1	-1,8
Pr ³⁺	-1,1	2,0	13,2	2,2	-5,6	4,8
Nd ³⁺	-3,6	1,4	17,9	1,3	-9,4	3,4
Sm ³⁺	1,5	-1,1	-4,7	3,9	4,7	-2,8
Eu ³⁺	12,3	-3,9	-47,7	12,2	19,7	-9,6
Tb ³⁺	34,1	—	-90,3	20,1	65,0	9,1
Dy ³⁺	25,9	10,9	-80,3	22,7	51,5	35,0
Ho ³⁺	15,2	14,5	-69,8	22,9	12,3	57,5
Er ³⁺	-2,3	19,2	-50,4	30,5	-16,1	52,8
Tm ³⁺	-6,5	9,2	-30,5	14,9	-22,7	20,6
Yb ³⁺	—	—	-8,3	3,3	2,1	-4,0

geringere \bar{R}^2 -Werte, die mit 0,88 aber noch im akzeptablen Bereich sind. Beim Tb(III)-Komplex streuen an C₄ die Werte $\delta^{\text{para}} \cdot T$ in einem sehr engen Bereich um einen Wert von 10,22 ppm·K, wodurch keine Steigung bestimmt werden konnte. Die angegebenen Werte beruhen auf der Abschätzung, dass der Achsenabschnitt in etwa im Bereich des Mittelwertes der Streuung liegt. Ein PCS scheint nicht vorhanden zu sein. In den Ho(III)- und Er(III)-Komplexen ist die lineare Anpassung von C₁₀ ebenfalls dadurch beeinträchtigt, dass nur geringe Steigungen auftreten. Für den Yb(III)-Komplex zeigen die Messwerte für C₄, C₁₀ und C₁₁ einen parabelförmigen Verlauf, der einen quadratischen Zusammenhang nahelegt. Da die lineare Anpassung für die übrigen Atome jedoch sehr gute Ergebnisse liefert, können strukturelle Änderungen des Komplexes im untersuchten Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

Die Ergebnisse der Bleaney-Methode für die Kohlenstoffatome des Pyridinrings sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Auch hier traten wie bei den Protonen kleinere Werte für die paramagnetischen Verschiebungen als in den *n*PrBTP-Komplexen auf.

Während an C_4 in den $nPrBTP$ -Komplexen mit $Tb(III)$ und $Dy(III)$ FCS und PCS nahezu gleich groß sind, liegt in den $C5-BPP$ -Komplexen ein deutliches Übergewicht des FCS vor. Die Absolutwerte sind, verglichen mit denen der $nPrBTP$ -Komplexe, für den FCS wenig und für den PCS erheblich kleiner. An den $Er(III)$ - und $Tm(III)$ -Komplexen ist der PCS der bestimmende Einflussfaktor. Weitaus ausgeprägter ist die Dominanz des FCS an den Atomen $C_{3/5}$: Über die gesamte Lanthanidenserie ist der FCS größer als der PCS, er erreicht sein Maximum mit einem Wert von $-90,3$ ppm im $Tb(III)$ -Komplex und ist damit betragsmäßig viereinhalb mal so groß wie der PCS. Auch an $C_{2/6}$ ist der FCS, mit Ausnahme der Komplexe von $Ho(III)$, $Er(III)$ und $Yb(III)$, der dominierende Anteil in der paramagnetischen Verschiebung, was so nahe am bindenden Stickstoff N_1 nicht unerwartet ist. Das Maximum des FCS liegt mit 65 ppm bei $Tb(III)$. Der stärkste PCS wird im $Ho(III)$ -Komplex mit $57,5$ ppm erreicht. Ganz im Gegensatz zu $[Er(nPrBTP)_3](NO_3)_3$, bei dem an dieser Position mit $-2,4$ ppm nahezu kein PCS nachweisbar ist, liegt in $[Er(C5-BPP)_3](OTf)_3$ mit $52,8$ ppm ein sehr starker PCS vor.

Darüber hinaus ergibt sich ein klares Muster, wenn man alle Fermi-Kontaktverschiebungen im Kohlenstoffgerüst des Pyridinteils in den $C5-BPP$ -Komplexen betrachtet: Im Gegensatz zu den $nPrBTP$ -Komplexen ist hier ein klarer „plus - minus - plus“ Verlauf zu erkennen. Das Vorzeichen an $C_{3/5}$ ist dem der anderen Kohlenstoffatome im Pyridinring entgegengesetzt. Ausnahmen hiervon sind nur $Ce(III)$, $Er(III)$ und $Tm(III)$. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der gesamten chemischen Verschiebung wieder (vgl. Abbildungen A.5 bis A.8, Seite 212 ff.), ist aber bei Betrachtung des reinen Fermi-Kontaktshifts ausgeprägter. Dies ist ein klarer Hinweis auf das Vorliegen von Spinpolarisation als wichtigem Wechselwirkungsmechanismus zwischen Ligand und Metallion. Allerdings hat der FCS an den Protonen H_4 und $H_{3/5}$ nicht das jeweils umgekehrte Vorzeichen zu dem des direkt gebundenen Kohlenstoffatoms, was darauf hinweist, dass auch andere Wechselwirkungsmechanismen eine Rolle spielen.

Als Vergleich zu den Kohlenstoffkernen des Pyridinrings sind in Tabelle 3.11 die Bleaney-Ergebnisse für die Kohlenstoffkerne der Pyrazolringe dargestellt. An C_7 ist die insgesamt kleine paramagnetische Verschiebung auffällig, die wesentlich geringer ist als die an $C_{2/6}$. Im Vergleich dazu zeigt sich in den $nPrBTP$ -Komplexen ein gegensätzliches Verhalten, mit großen Absolutwerten sowohl für C_7 als auch für $C_{2/6}$. Im Gegensatz zum Pyridinring ergibt sich kein festes Muster. An C_7 wechseln sich FCS und PCS als überwiegender Teil der chemischen Verschiebung häufig ohne erkennbaren Trend ab. Zweistellige Werte für den FCS werden nur in den $Dy(III)$ - und

Tabelle 3.11: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffatome des Pyrazolrings in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇		C ₁₀		C ₁₁	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-4,2	3,4	7,10	-1,8	3,8	1,0
Pr ³⁺	-1,8	3,8	12,9	0,1	10,8	1,0
Nd ³⁺	-1,0	2,6	16,7	0,4	13,8	0,4
Sm ³⁺	2,5	-0,9	-2,8	2,8	-3,1	2,9
Eu ³⁺	-1,6	-2,9	-32,5	8,5	-32,9	8,1
Tb ³⁺	4,00	10,3	-58,6	4,1	-51,5	-5,5
Dy ³⁺	-47,3	-22,3	-116,8	41,0	-2,4	1,3
Ho ³⁺	-2,8	25,5	-28,5	0,6	-30,7	17,9
Er ³⁺	—	—	-15,9	-2,5	-29,9	7,3
Tm ³⁺	-15,6	4,0	-5,9	-2,8	-17,0	1,3
Yb ³⁺	-6,3	1,7	—	—	—	—

Tm(III)-Komplexen erhalten, zweistellige Werte für den PCS nur bei Tb(III), Dy(III) und Ho(III).

Die FCS-Werte an C₇ liegen meist unter denen von C₁₀, wo große chemische Verschiebungen auftreten. Der FCS an C₁₀ ist in allen Komplexen teils erheblich größer als der PCS, Ausnahme ist der Sm(III)-Komplex, bei dem sich die beiden kompensieren. Prozentual liegt der Anteil des PCS an der paramagnetischen Verschiebung meist unter 20 %. Ein Vorzeichenwechsel des FCS zum benachbarten C₁₁ tritt nicht auf, was gegen das Vorliegen von Spinpolarisation im Pyrazolring spricht. Insgesamt ist an C₁₀ und C₁₁ der FCS nach der Bleaney-Auswertung der bestimmende Einflussfaktor auf die chemische Verschiebung.

Die Auftrennung der paramagnetischen chemischen Verschiebungen der aliphatischen Kohlenstoffatome ist in Tabelle 3.12 gezeigt. Obwohl dies im Pyrazolring, an den die aliphatische Seitenkette gebunden ist, nicht feststellbar ist, zeigt sich hier überwie-

Tabelle 3.12: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffatome der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₂		C ₁₃		C ₁₄	
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	0,4	0,2	-0,3	0,2	0,1	0,4
Pr ³⁺	1,2	-0,1	-0,5	0,4	0,4	0,6
Nd ³⁺	—	—	-0,7	0,4	0,2	0,4
Sm ³⁺	-0,3	0,3	0,3	-0,2	0,2	-0,1
Eu ³⁺	-3,7	0,8	1,6	-0,3	-0,4	-0,2
Tb ³⁺	-5,7	9,4	6,1	-6,5	1,0	3,7
Dy ³⁺	-5,9	9,6	7,9	-8,2	1,1	4,5
Ho ³⁺	-3,5	-2,8	2,9	5,2	-1,2	5,3
Er ³⁺	-12,2	8,1	12,0	-9,8	-3,2	3,3
Tm ³⁺	0,1	-3,0	-0,2	-0,5	-1,7	-0,8
Yb ³⁺	-0,3	-0,4	0,1	-0,2	-0,6	-0,4

gend das „minus - plus - minus“-Muster, das wie im Pyridinring auf Spinpolarisation hinweist.

An C₁₂ überwiegt bis zum Eu(III)-Komplex der FCS über den PCS, ebenso im Ho(III)- und im Er(III)-Komplex, wobei in letzterem der höchste FCS an dieser Position ermittelt wird. An C₁₃ überwiegt bis zum Eu(III)-Komplex sowie bei Er(III) abermals der FCS. Am Anfang der Lanthanidenreihe treten paramagnetische chemische Verschiebungen von nur wenigen Zehnteln ppm auf, sodass die Auswertung größtenteils sehr kleine sich kompensierende Werte für FCS und PCS ergibt. Im Er(III)-Komplex tritt darüber hinaus auch der stärkste PCS an C₁₃ auf, was normalerweise bei den stark anisotropen Ionen Tb(III) oder Dy(III) erwartet würde. An C₁₄ werden mit Ausnahme des Er(III)-Komplexes erwartungsgemäß kleine Werte für den FCS gemessen. Bei allen Komplexen außer Tm(III) und Yb(III) fällt der FCS von C₁₂ zu C₁₄ hin ab. Im Ho(III)-Komplex tritt an C₁₄ der höchste PCS auf, was ebenfalls nicht einfach begründbar ist.

Tabelle 3.13: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Stickstoffkerne N₈ und N₉ in C5-BPP-Komplexen nach der temperaturabhängigen Bleaney-Methode. Die Werte gelten für eine Temperatur von 300 K. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	FCS (%)	PCS (%)	δ^{FCS}	δ^{PCS}	FCS (%)	PCS (%)
Ce ³⁺	194	17	91,9	8,1	2	1	68,9	31,1
Pr ³⁺	575	7	98,9	1,1	13	-2	85,0	15,0
Nd ³⁺	791	-7	99,2	0,8	21	-1	95,2	4,8
Sm ³⁺	-238	188	55,8	44,2	-6	5	55,0	45,0
Eu ³⁺	-2086	550	79,1	20,9	-62	17	78,7	21,3
Tb ³⁺	-4655	296	95,0	5,0	-154	-6	96,0	4,0
Dy ³⁺	-4439	834	84,2	15,8	-130	-17	88,6	11,4
Ho ³⁺	-3019	295	91,1	8,9	-97	-20	83,0	17,0
Er ³⁺	-1968	157	92,6	7,4	-48	-34	58,8	41,2
Tm ³⁺	-957	47	95,4	4,6	-29	-13	68,8	31,2
Yb ³⁺	-271	26	91,2	8,8	-9	-1	87,2	12,8

Stickstoffe

Auch für die C5-BPP-Komplexe konnte durch die Verwendung von ¹⁵N-Hydrazin in der Synthese der Pyrazolringe eine Isotopenanreicherung erreicht werden, die die Aufnahme eindimensionaler Direktanregungsspektren erlaubte. Wie für *n*PrBTP ist der koordinierende Stickstoff N₁ spektroskopisch nicht zugänglich. Die Ergebnisse der Bleaney-Auswertung für die Stickstoffe N₈ und N₉ sind in Tabelle 3.13 dargestellt. Die Auftragungen der induzierten chemischen Verschiebung zeigen gute Linearitäten, was zu hohen korrigierten Bestimmtheitsmaßen ($\bar{R}^2 \geq 0,8$) führt. Ausnahmen hiervon bilden N₈ in den Komplexen Pr(III) und Nd(III). Die hier vorliegenden geringen Steigungen führen dazu, dass bereits geringe Abweichungen, z. B. durch Temperaturschwankungen während der Messung, zu deutlichen Abweichungen von der Linearität führen. Der Trend, der durch die Auftragungen erhalten wird, entspricht auch bei den geringeren numerischen Werten von \bar{R}^2 den Erwartungen.

Wie erwartet macht der FCS am direkt koordinierenden N₈ den größten Anteil an der paramagnetischen chemischen Verschiebung aus. Bei den meisten Komplexen liegt der FCS-Anteil deutlich über 90 %, Ausnahmen bilden Sm(III) (lediglich 55,8 %), Eu(III) und Dy(III). Für den PCS an N₈ treten sehr niedrige Werte auf, obwohl die Distanz zwischen Lanthanidenion und Kern sehr kurz ist. Besonders niedrige Werte erhält man in den Komplexen mit Pr(III), Nd(III), Tm(III) und Yb(III), obwohl gerade Yb(III) einen starken PCS aufweisen sollte. Insgesamt sind die gemessenen chemischen Verschiebungen und damit auch die Werte für Fermi-Kontaktshift und Pseudo-Kontaktshift etwas geringer als in den *n*PrBTP-Komplexen. Prozentual gesehen liegt der Anteil des FCS an der Gesamtverschiebung in den C5-BPP-Komplexen jedoch etwas höher als bei denen des *n*PrBTP (vgl. Tabelle 3.7, Seite 56).

An N₉ wird, wie auch bei den *n*PrBTP-Komplexen, nur eine vergleichsweise geringe paramagnetische chemische Verschiebung gemessen. In den C5-BPP-Komplexen ist über die gesamte Lanthanidenserie hinweg der Fermi-Kontaktshift der größte Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung. Dies gilt ebenso für Tm(III) und Yb(III), bei denen in den *n*PrBTP-Komplexen der PCS der maßgebliche Einflussfaktor ist. Ein Vergleich mit den Werten für die *n*PrBTP-Komplexe ergibt, dass prozentual betrachtet der FCS in den C5-BPP-Komplexen stärker ausgeprägt ist (meist über 80 %). Ein Vergleich der FCS-Werte an N₈ und N₉ zeigt, dass mit Ausnahme des Ce(III)-Komplexes zwischen diesen Atomen kein Vorzeichenwechsel stattfindet. Dies spricht, ebenso wie das Verschiebungsmuster an den Kohlenstoffatomen, gegen das Vorliegen einer starken Spinpolarisation im Pyrazolring. Offenbar ist die koordinative Bindung an die Stickstoffe der Pyrazolringe und an den Stickstoff des Pyridinrings unterschiedlich.

3.4.3 Einordnung der Ergebnisse der Bleaney-Methode

Aus der Anwendung der Bleaney-Methode auf die Komplexe der Lanthanidenionen mit *n*PrBTP- und C5-BPP-Liganden konnten einige wichtige Informationen über die Bindungsverhältnisse gewonnen werden, beispielsweise über das Vorliegen von Spinpolarisation als Wechselwirkungsmechanismus innerhalb des Fermi-Kontaktshifts. Allerdings liefert die Methode auffällig hohe FCS-Werte. Während eine starke kovalente Wechselwirkung für die koordinierenden Stickstoffatome erwartet wird, sind starke Fermi-Kontaktverschiebungen an den Protonen im Ring ungewöhnlich, aber noch erklärbar. Für starke Fermi-Kontaktshifts in den aliphatischen Seitenketten ergibt sich jedoch keine Erklärung aus der Theorie, da hier der Pseudo-Kontaktshift als dipolarer Wechselwirkungsmechanismus überwiegen sollte. Auch ergeben sich für die Komple-

xe beider Liganden an einigen Stellen Trends, die im Widerspruch zur Theorie der paramagnetischen chemischen Verschiebung stehen. Dies ist beispielsweise das Zunehmen des FCS entlang der Kohlenstoffatome der Seitenketten in $[\text{Yb}(\text{C5-BPP})_3](\text{OTf})_3$ oder das Zunehmen des PCS an den Kohlenstoffatomen entlang der unteren Seitenkette in den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen, das in der oberen Seitenkette nicht beobachtet wird. Zusammen mit der bereits erläuterten Kritik an dieser Methode (vgl. Kapitel 2.1.2) erscheint aus den oben genannten Gründen eine kritische Überprüfung sinnvoll. Zunächst soll dabei eine der Grundannahmen getestet werden: Ist der temperaturunabhängige Term a_0 tatsächlich vernachlässigbar?

3.4.4 Anwendung der erweiterten Temperaturreihenentwicklung auf die $n\text{PrBTP}$ -Komplexreihe

Nach der Temperaturreihenentwicklung in Gleichung (2.1.14) ergibt sich ein Term a_0 , der klein im Vergleich zu den Termen a_1T^{-1} und a_2T^{-2} ist. Dies ist eine physikalische Notwendigkeit, da a_0 einem temperaturunabhängigen Verschiebungsterm δ^{TIS} (Temperature-Independent Shift) entspricht, der der Theorie nach nicht existiert. Im Folgenden wurden für alle Komplexe die gemessenen paramagnetischen Verschiebungen gegen T^{-1} aufgetragen und polynomiale Fits der Messwerte bis zum quadratischen Glied durchgeführt.

Protonen

Über die gesamte Komplexreihe der Lanthanidenionen mit $n\text{PrBTP}$ liefert die Anpassung der Messwerte der paramagnetischen chemischen Verschiebung an eine polynomiale Funktion zweiten Grades sehr hohe Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 . Es werden keine Werte unter $\bar{R}^2 = 0,9$ erhalten, im Bereich der schweren Lanthanidenionen ist \bar{R}^2 meist $\geq 0,99$. Ausnahmen von diesem Verhalten treten bei H_{15} in $[\text{Pr}(n\text{PrBTP})_3](\text{NO}_3)_3$ ($\bar{R}^2 = 0,70$) sowie bei einigen aliphatischen Protonen in $[\text{Sm}(n\text{PrBTP})_3](\text{NO}_3)_3$ auf. In diesem Komplex ergeben sich für H_{17b} und H_{18} Bestimmtheitsmaße nahe 0, weshalb die entsprechenden Werte in Tabelle 3.16 nicht aufgeführt sind. Grund hierfür ist, dass die Messwerte der chemischen Verschiebung nahezu konstant sind und nur innerhalb der Messgenauigkeit von 0,01 ppm schwanken.

Eine zentrale Forderung an die Temperaturreihenentwicklung (2.1.14) ist, dass das temperaturunabhängige Glied a_0 „klein“ sein soll, das heißt deutlich kleiner als die übrigen temperaturabhängigen Terme. Abbildung 3.5 stellt anschaulich dar, dass die-

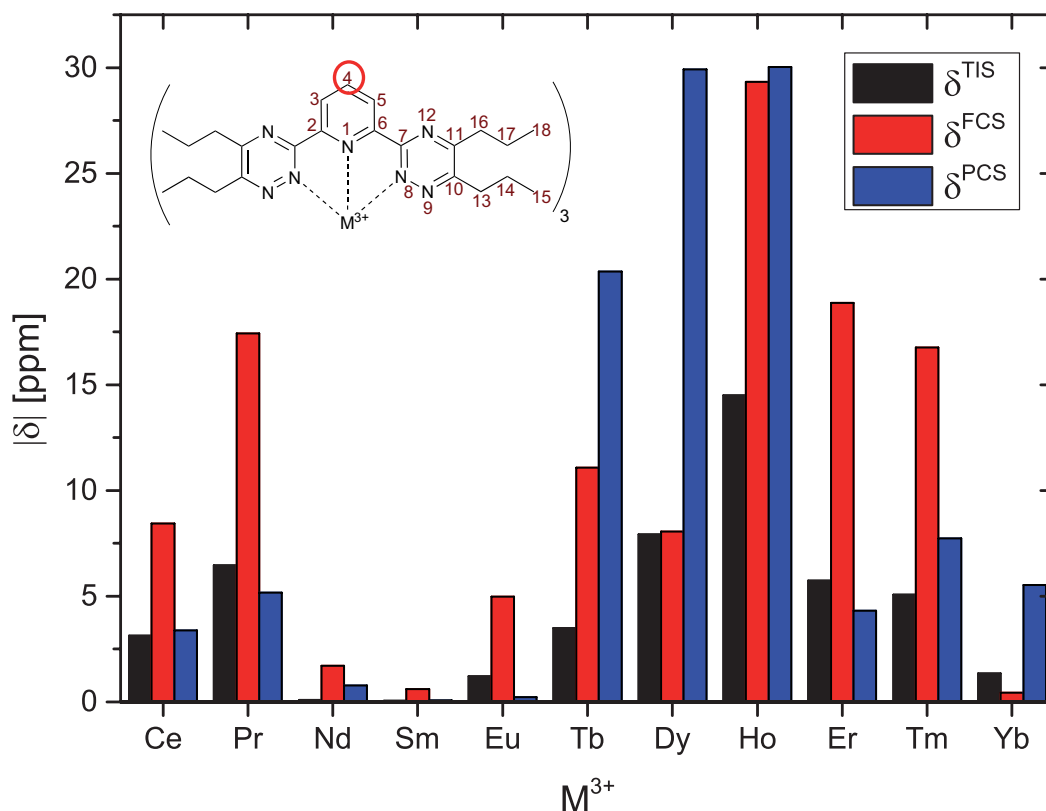


Abbildung 3.5: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung von H₄ in *n*PrBTP-Komplexen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Betrag der chemischen Verschiebung darstellt.

ses Kriterium an H₄ in den *n*PrBTP-Komplexen nicht erfüllt ist. Am Anfang der Lanthanidenreihe liegt der „Temperaturunabhängige Shift“ TIS in der gleichen Größenordnung wie der Pseudo-Kontaktshift, für den Eu(III)-Komplex ist er sogar deutlich größer. Im Eu(III)-Komplex spielt der PCS nahezu keine Rolle und die paramagnetische Verschiebung geht auf den großen FCS und zu etwa 20 % auf den TIS zurück. In [Dy(*n*PrBTP)₃](NO₃)₃ ist der TIS mit 7,92 ppm nur marginal kleiner als der FCS, im Er(III)-Komplex überwiegt er den PCS. Das Kriterium eines kleinen *a*₀ oder TIS wird allenfalls bei den Komplexen von Nd(III), Sm(III) und eventuell Tb(III) erfüllt. Der Theorie nach sollte an H₄ der PCS überwiegen, dieser ist jedoch nur in den Komplexen mit Tb(III), Dy(III), Yb(III) und Ho(III) die dominierende Wechselwirkung, in den anderen Komplexen tritt starker FCS und schwacher PCS auf.

Tabelle 3.14 zeigt, dass auch für H_{3/5} ähnliche Werte für TIS, FCS und PCS auftreten. Auch für dieses Proton ist der Fermi-Kontaktshift meist der bestimmende Anteil

Tabelle 3.14: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄			H _{3/5}		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-3,13	8,43	3,39	-3,17	8,75	-3,53
Pr ³⁺	-6,46	15,69	-5,17	-7,04	17,42	-5,53
Nd ³⁺	-0,09	1,72	0,78	0,11	2,15	1,09
Sm ³⁺	-0,05	0,60	-0,08	-0,24	0,76	-0,02
Eu ³⁺	1,21	-4,98	0,22	0,34	-6,01	-0,07
Tb ³⁺	-3,49	11,08	20,35	-0,13	0,70	27,20
Dy ³⁺	7,92	-8,05	29,91	-31,64	65,51	-2,58
Ho ³⁺	14,50	-29,33	30,03	4,53	-13,74	24,48
Er ³⁺	5,74	-18,88	4,32	7,43	-25,05	5,87
Tm ³⁺	5,07	-16,77	-7,73	3,90	-16,47	-10,56
Yb ³⁺	-1,35	-0,43	-5,54	-2,10	0,43	-6,79

an der paramagnetischen Verschiebung. Ungewöhnlich ist, dass für ein Ion mit starker magnetischer Anisotropie wie Dy(III) ein starker FCS von 65,68 ppm bestimmt wird, der von einem vernachlässigbar kleinen PCS (-2,58 ppm), und einem großen TIS von -31,64 ppm teilweise kompensiert wird. Da die Komplexe isostrukturell sind, sollten zwischen den Komplexen mit Tb(III), Dy(III) und Ho(III) allenfalls minimale strukturelle Änderungen erfolgen. Die Komplexe mit Tb(III) und Ho(III) erfahren jedoch einen PCS von über 20 ppm. Da der PCS überwiegend von den räumlichen Koordinaten abhängt und sich die Ausrichtung der magnetischen Achse in den Komplexen nicht unterscheiden sollte, erwartet man ähnliche Werte und eine ähnliche Verteilung für FCS und PCS in den drei Komplexen. Darüber hinaus ist die Forderung, ein kleines a_0 zu erhalten, in der gesamten Lanthanidenreihe auch für H_{3/5} weitestgehend nicht erfüllt.

Der Vergleich der Werte für FCS und PCS, die mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung erhalten wurden, mit den Werten der Bleaney-Methode (Tabelle 3.1)

zeigt, dass die numerischen Werte der einzelnen Komponenten der chemischen Verschiebung durch die Einführung eines weiteren Verschiebungsterms (a_0) deutlich größer ausfallen. Dies ist jedoch für FCS und PCS nicht gleichmäßig, sodass sich auch die Gewichtungen dieser beiden Beiträge untereinander verschieben. Teilweise können sich Trends dabei umkehren: Beispielsweise wird mit der Bleaney-Methode eine prozentuale Verteilung von 34,5 % FCS und 65,5 % PCS an H_4 im Ho(III)-Komplex festgestellt, unter Berücksichtigung des a_0 -Terms ergeben sich jedoch 39,7 % FCS und 40,6 % PCS.

Auch die in Tabelle 3.15 dargestellten Werte für die drei Verschiebungskomponenten in der unteren (lanthanidennäheren) Seitenkette $H_{13} - H_{15}$ zeigen einen deutlichen Anstieg der Absolutwerte verglichen mit den Ergebnissen der Bleaney-Methode (Tabelle 3.2). Beim Tb(III)-Komplex unterscheidet sich für H_{13a} und H_{13b} der TIS zwar kaum, dafür aber der FCS um 18,03 ppm und der PCS um 12,49 ppm. Beim Dy(III)-Komplex fallen diese Unterschiede noch größer aus (TIS: 12,74 ppm, FCS: 29,6 ppm, PCS: 29,3 ppm). Auch die Ho(III)- und Er(III)-Komplexe zeigen beachtliche Differenzen in den unterschiedlichen Beiträgen zur chemischen Verschiebung, in den nachfolgenden Komplexen werden die Unterschiede ohne erkennbares Muster geringer. Zudem erscheinen die Änderungen in ihrem Ausmaß für vicinale Protonen sehr groß.

Auch an den Protonen H_{14} treten mit bis zu -42,24 ppm Fermi-Kontaktshift an H_{14b} im Tb(III)-Komplex überaus große Einzelbeiträge zur chemischen Verschiebung auf, obwohl die kovalent übertragene Elektronenspindichte in den aliphatischen Ketten gering sein sollte. Die Unterschiede zwischen den beiden diastereotopen Kernen sind ebenfalls sehr groß und liegen in der zweiten Hälfte der Lanthanidenserie oft im zweistelligen ppm-Bereich. Zudem ist auch an den Kernen H_{14} der temperaturunabhängige Shift meist im Bereich von FCS oder PCS, sodass dieser Beitrag keineswegs als klein zu werten ist.

Abbildung 3.6 zeigt die Beiträge zum paramagnetischen Shift δ^{para} an H_{15} , das heißt der Methylgruppe der lanthanidennäheren Seitenkette. Am Anfang der Lanthanidenreihe treten ungewöhnlich hohe Werte für den FCS (-14,6 ppm im Pr(III)-Komplex) auf. Somit zeigen die Ergebnisse der erweiterten temperaturabhängigen Methode, dass keine Abnahme des FCS entlang der Seitenkette auftritt, was nach der Theorie erwartet wird. Auch sind die numerischen Werte des FCS zu hoch, um mit der Theorie der paramagnetischen Verschiebung kompatibel zu sein. Im Vergleich zu Abbildung 3.5, die TIS, FCS und PCS für ein Proton im Pyridinring zeigt, ist der Einfluss des FCS geringer. Im zweiten Teil der Lanthanidenreihe sollte der PCS der Theorie nach der

Tabelle 3.15: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Protonen der unteren Seitenkette, H₁₃ bis H₁₅ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{13a}			H _{13b}			H _{14a}			H _{14b}			H ₁₅		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,94	-9,20	4,31
Pr ³⁺	—	—	—	-6,65	15,00	-5,49	6,23	-14,95	6,19	8,84	-18,85	6,64	6,71	-14,60	5,42
Nd ³⁺	—	—	—	—	—	—	0,84	-2,58	0,50	-0,03	-0,35	-1,30	0,71	-1,73	-0,23
Sm ³⁺	0,18	-0,89	0,37	0,41	-0,06	0,01	-0,01	-0,55	0,22	-0,17	-0,24	-0,07	0,15	-0,77	0,25
Eu ³⁺	-1,31	2,65	0,23	1,27	-2,69	0,58	-0,69	1,80	1,18	-1,90	4,84	-1,03	-0,73	1,69	0,85
Tb ³⁺	6,14	-24,98	-2,10	7,16	-6,95	32,61	10,39	-30,86	-5,26	16,52	-42,24	-4,36	-3,60	7,45	-28,97
Dy ³⁺	-0,58	-13,09	-7,77	-13,32	16,51	-37,07	5,13	-23,34	-8,45	-6,69	0,49	-24,49	-6,74	11,53	-30,64
Ho ³⁺	-1,69	-1,85	-7,88	7,71	-12,90	23,65	-1,04	-0,62	-12,53	-0,66	-0,61	-14,17	-11,45	25,50	-27,91
Er ³⁺	-0,11	6,61	0,18	10,13	-22,61	6,04	-5,66	17,28	-4,98	-2,34	12,36	-4,14	-3,10	8,86	0,53
Tm ³⁺	-4,25	16,64	5,01	-6,43	19,91	-1,69	-0,80	5,70	14,09	-7,66	21,55	2,32	-0,79	1,64	14,69
Yb ³⁺	1,51	0,44	4,68	-1,45	3,56	-7,83	-3,03	8,50	0,65	0,58	4,49	0,82	4,85	-8,57	9,47

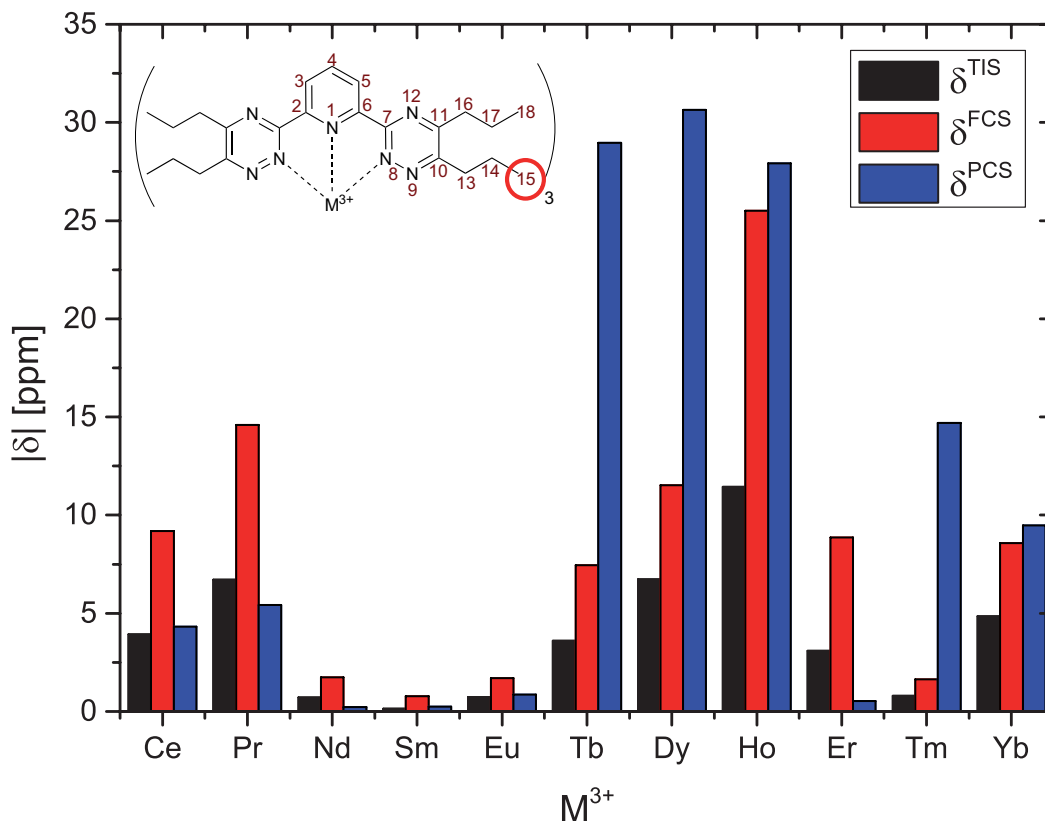


Abbildung 3.6: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung von H₁₅ in *n*PrBTP-Komplexen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Betrag der chemischen Verschiebung darstellt.

wichtigste Einflussfaktor sein. Ein solches Verhalten tritt tatsächlich nur im Fall des Tm(III)-Komplexes auf. In diesem Komplex ist auch der Term a_0 relativ klein (5 % der Gesamtverschiebung). In den übrigen Komplexen macht der TIS 15-30 % der paramagnetischen Verschiebung aus, das Kriterium, dieser Term müsse „klein“ sein, ist somit auch am Endpunkt der aliphatischen Seitenkette nicht erfüllt.

Die Ergebnisse für die Protonen der oberen aliphatischen Seitenkette sind in Tabelle 3.16 aufgeführt. Auch bei diesen Protonen leistet der FCS einen signifikanten Beitrag zur Gesamtverschiebung. Im Tb(III)-Komplex nimmt der kovalent übertragene Shift in der Seitenkette zu, auch in den Komplexen von Dy(III) und Tm(III) ist kein nennenswerter Abfall des FCS zu beobachten. Am Anfang der Komplexreihe bis Eu(III) ist der FCS die dominierende paramagnetische Wechselwirkung. An einigen Kernen in den schweren Komplexen dominiert der PCS. Auch hier ist kein übergeordneter Trend zu

Tabelle 3.16: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Protonen der oberen Seitenkette, H₁₆ bis H₁₈ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{16a}			H _{16b}			H _{17a}			H _{17b}			H ₁₈		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	-1,13	0,56
Pr ³⁺	—	—	—	—	—	—	0,45	-1,46	0,88	1,53	-3,36	1,38	0,42	-1,31	0,58
Nd ³⁺	—	—	—	—	—	—	1,49	-1,93	-0,06	0,77	-0,79	-0,58	—	—	—
Sm ³⁺	0,20	-0,17	-0,04	0,31	-0,62	0,13	0,53	-1,10	0,55	—	—	—	—	—	—
Eu ³⁺	-0,53	3,18	-0,03	-0,43	3,09	-0,61	-0,05	0,36	-0,03	-0,07	0,50	-0,37	-0,13	0,51	-0,19
Tb ³⁺	-0,64	1,83	-1,62	2,01	-4,00	-8,15	1,08	-6,95	4,67	2,93	-9,50	2,06	2,90	-8,64	3,20
Dy ³⁺	4,34	-8,43	2,95	0,09	-1,37	-9,89	-2,71	-0,39	2,20	2,63	-8,84	1,72	4,49	-11,36	4,36
Ho ³⁺	-0,97	3,29	-1,69	-1,67	5,16	-8,27	0,14	-2,68	1,94	4,23	-9,76	3,07	1,65	-4,63	1,66
Er ³⁺	-1,88	7,46	-0,28	2,05	-1,40	2,46	-1,35	4,12	-1,75	1,44	-1,47	0,24	-1,87	4,79	-2,27
Tm ³⁺	-2,93	8,79	3,36	-0,85	4,27	0,11	-1,55	5,46	-1,40	0,36	2,45	-2,30	-3,41	8,24	-3,38
Yb ³⁺	0,28	0,60	2,54	0,12	0,64	0,48	-0,19	1,13	-0,02	-0,26	1,50	-1,08	-0,08	0,75	-0,14

erkennen. Der TIS liegt in der Größenordnung der anderen paramagnetischen Shiftkomponenten, teils ist er sogar der größte Faktor.

Kohlenstoffe

Die erweiterte Temperaturreihenentwicklung wurde auch für die Kohlenstoffatome durchgeführt. Die Anpassung einer polynomialen Fitfunktion an die paramagnetischen chemischen Verschiebungen liefert auch hier bessere korrigierte Bestimmtheitsmaße als die lineare Anpassung bei der Bleaney-Methode. Die Werte sind meist kleiner als bei den Protonen, allerdings gilt bis auf wenige Ausnahmen $\bar{R}^2 \geq 0,85$. Niedrigere \bar{R}^2 -Werte finden sich bei einigen Atomen im Ce(III)-Komplex, wobei hier der nicht exakt passende Bisswinkel des *n*PrBTP eine Rolle spielen kann (konformationelle Flexibilität).

Tabelle 3.17 zeigt die Ergebnisse für die drei Kohlenstoffatome im Pyridinring der *n*PrBTP-Komplexe. Im Vergleich zu den Werten der Bleaney-Methode (Tabelle 3.4) zeigen TIS, FCS und PCS ein deutlich anderes Verhalten, wobei auch signifikant größere numerische Werte auftreten. Ein Beispiel hierfür ist der Pr(III)-Komplex: Mit der Bleaney-Methode wurde in diesem Komplex an C₄ ein FCS von 0,3 ppm und ein PCS von 1,2 ppm festgestellt, was im Rahmen der Erwartungen an dieser Stelle im Molekül liegt. Die Berücksichtigung eines temperaturunabhängigen Shifts verändert die Interpretation der chemischen Verschiebung signifikant: Die Summe des TIS (-9,2 ppm) und des PCS (-7,3 ppm) kompensiert einen sehr großen FCS (20,2 ppm), was den relativ geringen beobachteten paramagnetischen Shift erklärt. Der erhebliche FCS, und damit eine beträchtliche Delokalisation von Elektronenspindichte, steht im Gegensatz zu den Ergebnissen, die mit der Bleaney-Methode erhalten wurden.

Eine weitere Auffälligkeit tritt an C₄ im Eu(III)-Komplex auf: Hier wird der paramagnetische Shift im Wesentlichen von dem großen TIS (6,3 ppm) bestimmt, FCS und PCS spielen mit 0,2 ppm bzw. -0,5 ppm nur eine geringe Rolle. Bei den anderen Lanthanidenkomplexen stellt meist der FCS an C₄ den numerisch größten Beitrag dar, Ausnahmen bilden Tb(III), Ho(III) und Yb(III), bei denen der Pseudo-Kontaktshift stärker ausgeprägt ist.

An C_{3/5} wurden auch mit der Bleaney-Methode größere Werte für FCS und PCS als an C₄ ermittelt, was im Rahmen der Theorie bei Vorliegen von Spinpolarisation so erwartet wird. Dieses Verhalten wird auch bei Berücksichtigung eines hypothetischen temperaturunabhängigen Shifts beobachtet. Darüber hinaus werden auch hier numerisch deutlich größere Werte erhalten, die sich teils gegenseitig kompensieren.

Tabelle 3.17: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe des Pyridinrings in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₄			C _{3/5}			C _{2/6}		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	4,7	-3,6	1,0	-11,7	28,8	-11,1	2,2	9,7	-5,1
Pr ³⁺	-9,2	20,2	-7,3	-11,4	38,1	-9,5	-15,8	38,2	-12,7
Nd ³⁺	1,9	-5,5	2,9	-0,3	17,2	1,3	3,5	-6,8	3,2
Sm ³⁺	3,7	-4,0	1,3	-2,3	2,1	0,9	5,2	-0,2	-0,2
Eu ³⁺	6,3	0,2	-0,5	-0,9	-38,5	6,5	14,4	-10,3	-1,6
Tb ³⁺	6,6	27,4	44,8	68,8	-158,2	60,8	30,2	18,3	150,4
Dy ³⁺	-12,2	63,2	27,0	29,0	-54,4	17,1	-268,0	652,3	-184,0
Ho ³⁺	24,8	-29,1	48,9	47,5	-75,5	-11,2	29,1	-25,6	104,2
Er ³⁺	14,6	-31,4	12,6	23,9	-91,3	22,9	-16,6	4,9	-21,0
Tm ³⁺	20,1	-45,7	-4,0	14,8	-58,2	-10,8	147,2	-331,8	86,6
Yb ³⁺	1,4	-6,5	-7,1	1,0	-11,5	-7,5	-2,0	-2,4	-26,6

Die Verteilung der Beiträge zur chemischen Verschiebung an C_{3/5} ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Der FCS ist für alle Komplexe der größte Bestandteil der paramagnetischen Verschiebung. Er ist dabei dem TIS und meist auch dem PCS entgegengesetzt. Der TIS ist in fast allen Fällen größer als der PCS.

Auch an C_{2/6} ist der FCS numerisch auffällig groß, im Dy(III)-Komplex erreicht er einen Wert von 652,3 ppm und ist damit einige hundert ppm größer als die gemessene paramagnetische Verschiebung. Der Pseudo-Kontaktshift ist in den Komplexen der Lanthanidenionen Tb(III), Ho(III), Er(III) und Yb(III) der größte Term. Auch hier ergeben sich Unterschiede zur Bleaney-Methode, mit der für Er(III) ein großer FCS, für Tm(III) dagegen ein großer PCS festgestellt wurde. In einigen Komplexen, beispielsweise für Dy(III), ergibt sich im FCS der verschiedenen Kohlenstoffatome ein Muster, das auf Spinpolarisation hinweist. Dieses wird jedoch nicht bei allen Komplexen vorgefunden.

Die Werte, die für C_{2/6} ermittelt wurden, sind deutlich größer als die Werte für C₇ und die übrigen Kohlenstoffe im Triazinring, die in Tabelle 3.18 dargestellt sind. An

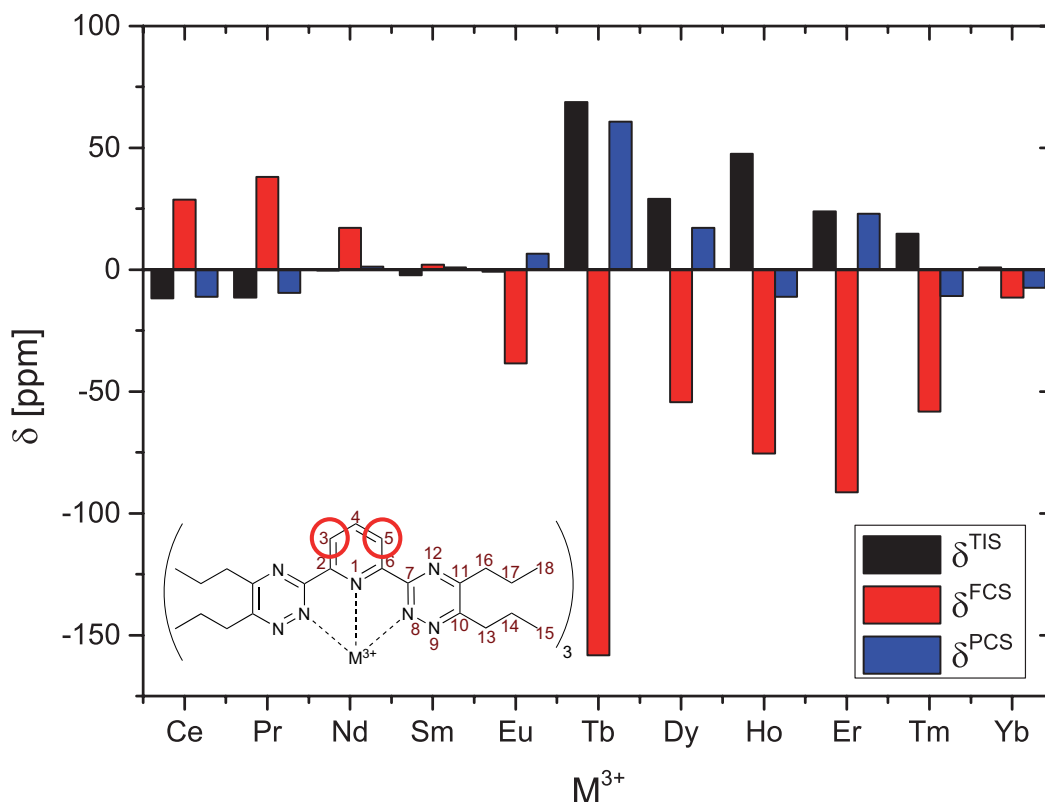


Abbildung 3.7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung von $C_{3/5}$ in $nPrBTP$ -Komplexen.

C_7 wurden mittels der Bleaney-Methode die höchsten Werte für den FCS ermittelt, die Berücksichtigung des temperaturabhängigen Gliedes verschiebt dies zu $C_{2/6}$. Die Tendenz zu höheren numerischen Werten bleibt erhalten, wie beispielsweise die ermittelten Werte für die Beiträge zu δ^{para} an C_7 im Ho(III)-Komplex zeigen, die alle deutlich über ± 100 ppm liegen. Lediglich im Eu(III)-Komplex ist a_0 im Vergleich zu den anderen Werten klein, ansonsten wird diese Bedingung nicht erfüllt. An C_{10} ist, mit Ausnahme des Er(III)-Komplexes, der FCS der maßgebliche Einflussfaktor auf die paramagnetische Verschiebung. Dies gilt im Wesentlichen auch für C_{11} , an dem kleinere Verschiebungen auftreten als an C_{10} , Ausnahme ist hier lediglich der Tb(III)-Komplex. Ein auffälliges Verschiebungsmuster lässt sich im Triazinring nicht feststellen.

Auch bei den in Tabelle 3.19 dargestellten Werten für die Kohlenstoffatome der lanthanidennäheren Seitenkette (C_{13} bis C_{15}) gibt es Auffälligkeiten. Zum einen sind die Werte für den FCS abermals sehr groß. Zum anderen fällt der Wert für den FCS in den meisten Komplexen entlang der Seitenketten nicht wie erwartet ab, sondern

Tabelle 3.18: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe des Triazinrings, C₇ bis C₁₁, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇			C ₁₀			C ₁₁		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	8,9	-11,0	3,9	-1,5	-0,5	1,9	-1,0	-5,7	4,5
Pr ³⁺	2,6	9,2	1,8	17,7	-31,9	15,4	5,9	-16,8	5,0
Nd ³⁺	3,1	12,4	2,1	1,4	6,1	0,0	0,9	-7,0	0,8
Sm ³⁺	-1,2	1,4	1,0	-1,8	-1,8	1,9	2,5	-3,3	0,7
Eu ³⁺	0,3	-39,5	8,9	-5,1	-21,3	6,2	1,4	13,2	-1,9
Tb ³⁺	-13,5	-103,5	69,6	10,6	-105,0	-26,6	16,5	-10,7	0,4
Dy ³⁺	-29,1	-55,2	55,4	12,4	-105,7	-20,1	6,5	2,3	-6,5
Ho ³⁺	124,4	-310,9	148,1	—	—	—	7,1	3,2	-2,6
Er ³⁺	-17,6	-4,0	-20,8	-11,6	6,9	-10,4	-3,5	21,3	-0,6
Tm ³⁺	21,7	-74,7	10,2	-14,0	25,8	7,9	0,8	9,1	7,8
Yb ³⁺	-4,2	-2,4	-9,0	-10,1	21,3	-1,3	9,5	-14,8	11,2

bleibt auf dem gleichen Niveau oder steigt in einigen Fällen sogar an, beispielsweise im Tb(III)-Komplex. Nach der Theorie würde man die Abnahme beider Werte erwarten. Während der Anstieg des PCS durch die Winkelabhängigkeit des dipolaren Pseudo-Kontaktshifts erklärt werden könnte, ist der Anstieg des Fermi-Kontaktshifts physikalisch nicht erklärbar.

Abbildung 3.8 zeigt, dass der Fermi-Kontaktshift an C₁₆ deutlich größer ist als an C₁₃ und C₁₄. Der TIS ist in beiden Seitenketten nicht vernachlässigbar klein im Vergleich zu den anderen Beiträgen. In der oberen Seitenkette ergeben sich in mehreren Komplexen Hinweise auf das Vorliegen von Spinpolarisation (vgl. Tabelle 3.19). Warum dieses Phänomen in der unteren Seitenkette nicht zu beobachten ist, bleibt unklar. Generell werden auch für die Kohlenstoffatome der oberen Seitenkette größere Werte für alle Beiträge als mit der Bleaney-Methode ermittelt, die sich gegenseitig kompensieren. Der FCS bestimmt meist auch hier die paramagnetische chemische Verschiebung, der Pseudo-Kontaktshift ist dagegen sehr klein. Im Gegensatz zu den be-

Tabelle 3.19: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenketten, C₁₃ bis C₁₅ sowie C₁₆ bis C₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₃			C ₁₄			C ₁₅			C ₁₆			C ₁₇			C ₁₈		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	4,3	-10,6	4,8	5,6	-12,8	5,9	4,9	-10,6	4,8	-4,7	7,7	-2,7	4,5	-8,6	3,5	0,7	-1,7	0,9
Pr ³⁺	8,3	-19,8	7,2	6,7	-15,6	5,8	7,4	-15,6	6,0	4,7	-7,2	3,6	2,1	-5,6	2,1	0,6	-1,6	0,7
Nd ³⁺	1,2	-4,1	0,1	1,9	-3,7	0,4	1,2	-3,7	0,4	2,0	-0,4	0,6	0,6	-2,4	0,6	0,4	-0,7	0,1
Sm ³⁺	1,2	-2,5	0,8	1,3	-3,3	1,1	0,9	-2,1	0,7	0,5	-0,8	0,5	1,3	-1,7	0,4	0,8	-1,3	0,5
Eu ³⁺	-0,6	5,7	-0,5	-0,3	0,3	1,0	-0,7	1,9	0,6	-0,9	-2,6	0,4	1,4	1,8	-0,8	0,1	0,4	-0,2
Tb ³⁺	2,4	-9,5	-19,9	5,9	-17,3	-20,0	-14,0	24,9	-36,2	2,9	-22,4	-3,1	7,0	-9,7	3,5	4,9	-12,0	4,2
Dy ³⁺	2,0	-13,1	-18,2	3,1	-15,6	-19,8	-12,4	18,6	-32,4	-1,0	-14,1	-5,9	5,4	-7,8	2,6	4,7	-11,9	4,3
Ho ³⁺	1,8	-0,8	-15,3	-6,6	11,2	-22,1	-6,6	15,3	-22,8	3,3	-16,2	-1,5	3,7	-3,8	1,4	3,0	-6,9	2,3
Er ³⁺	-8,1	25,5	-7,1	-3,7	12,3	-2,0	-7,3	17,6	-4,0	-7,2	11,0	-7,2	-1,0	6,8	-2,4	-1,3	3,8	-1,8
Tm ³⁺	-5,5	20,5	5,6	-4,9	14,6	8,1	-3,4	8,2	10,9	-8,2	16,0	-4,5	-1,8	7,9	-2,7	-3,7	9,6	-4,1
Yb ³⁺	0,7	2,7	4,3	3,0	-3,1	6,7	1,5	-1,7	6,1	0,7	0,4	0,9	-0,5	2,7	-0,9	-0,3	1,6	-0,6

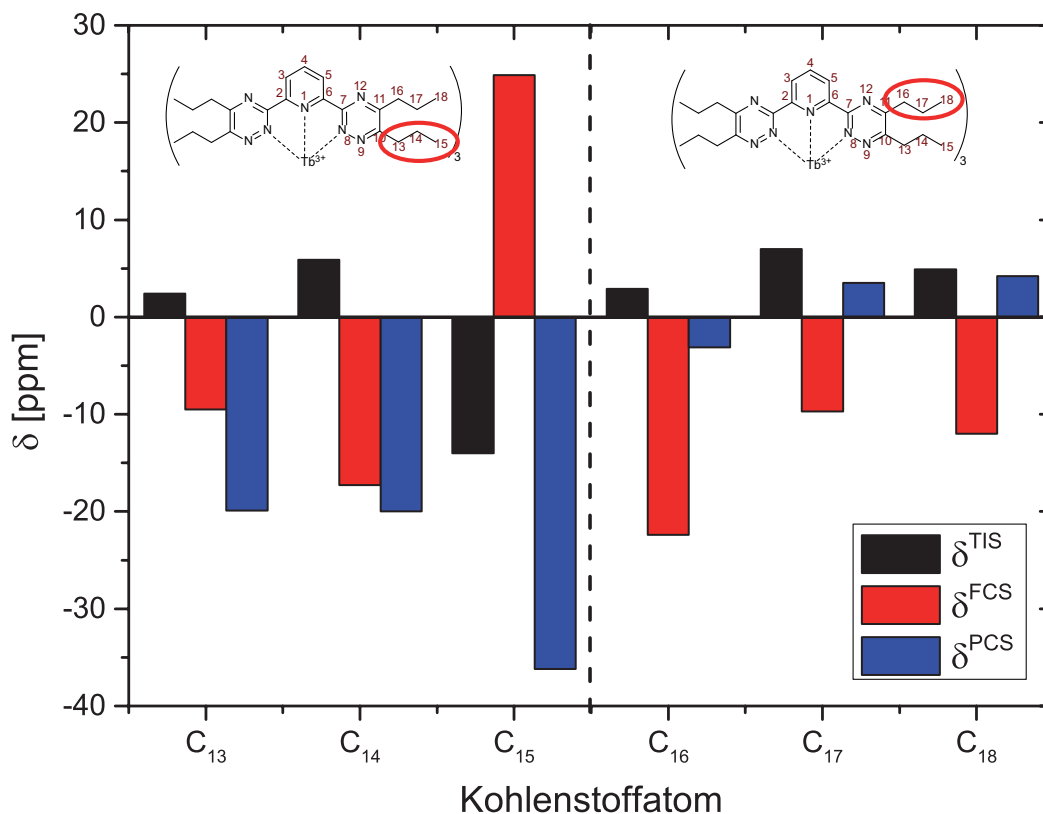


Abbildung 3.8: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome der oberen und unteren aliphatischen Seitenketten in $[\text{Tb}(m\text{PrBTP})_3](\text{NO}_3)_3$.

obachteten Trends und errechneten Werten für die anderen Kohlenstoffkerne sind die Ergebnisse für die aliphatischen Seitenketten im Einklang mit den Schlussfolgerungen der Bleaney-Methode.

Stickstoffe

Für die Stickstoffatome N_8 und N_9 in $m\text{PrBTP}$ sind die Anpassungen polynomialer Funktionen an die Messwerte des paramagnetischen Shifts in der Regel sehr gut ($\bar{R}^2 \geq 0,95$). Einzig der Nd(III)-Komplex zeigt bei N_9 einen \bar{R}^2 -Wert nahe 0, da die Werte um einen Mittelwert von $\delta^{\text{para}} \approx 3,0$ ppm streuen. Der in der Tabelle angegebene Wert entspricht der „besten Schätzung“.

In Tabelle 3.20 sind die Ergebnisse für die beiden Stickstoffatome N_8 und N_9 aufgeführt und graphisch in Abbildung 3.9 dargestellt. An N_8 überwiegt, wie mit der

Tabelle 3.20: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome N₈ und N₉ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈			N ₉		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-21	295	-50	-16	11	1
Pr ³⁺	-153	953	-165	40	-96	43
Nd ³⁺	-13	917	-33	6	-6	2
Sm ³⁺	-242	166	27	-6	4	-1
Eu ³⁺	-342	-1726	368	-14	-26	8
Tb ³⁺	446	-5763	421	1726	-208	-97
Dy ³⁺	1636	-7829	2088	-87	0	-190
Ho ³⁺	978	-5264	1242	216	-536	140
Er ³⁺	-447	-1032	-423	1	-41	4
Tm ³⁺	-74	-896	124	-2	-6	58
Yb ³⁺	-25	-233	52	6	-5	26

Bleaney-Methode bereits gezeigt, der FCS deutlich. Der Pseudo-Kontaktshift ist im Vergleich oft sehr klein, in einigen Fällen sogar kleiner als der temperaturunabhängige Shift TIS. Dies ist der Fall in den Komplexen von Sm(III), Tb(III) und Er(III). An N₈ treten große Verschiebungen auf, und die ermittelten Werte sind numerisch oft sehr viel größer als die beobachtete paramagnetische chemische Verschiebung: Im Komplex Dy(*n*PrBTP)₃(NO₃)₃ wird, bei einer paramagnetischen Verschiebung von ca. -4000 ppm, ein TIS von 1636 ppm, ein FCS von -7829 ppm und ein PCS von 2088 ppm errechnet. Damit ist der ermittelte FCS fast doppelt so groß wie die gemessene paramagnetische Verschiebung und wird von einem vergleichsweise geringen PCS und einem sehr großen TIS teils kompensiert. Die Bedingung eines kleinen TIS ist auch an diesem Kern generell nicht erfüllt.

Für N₉ ist im Sm(III)- und Tb(III)-Komplex der TIS der größte Einzelbeitrag. Im Dy(III)-Komplex ist der Fermi-Kontaktanteil null, was physikalisch unmöglich ist. In den Tm(III)- und Yb(III)-Komplexen wird, wie erwartet, eine Dominanz des PCS nach-

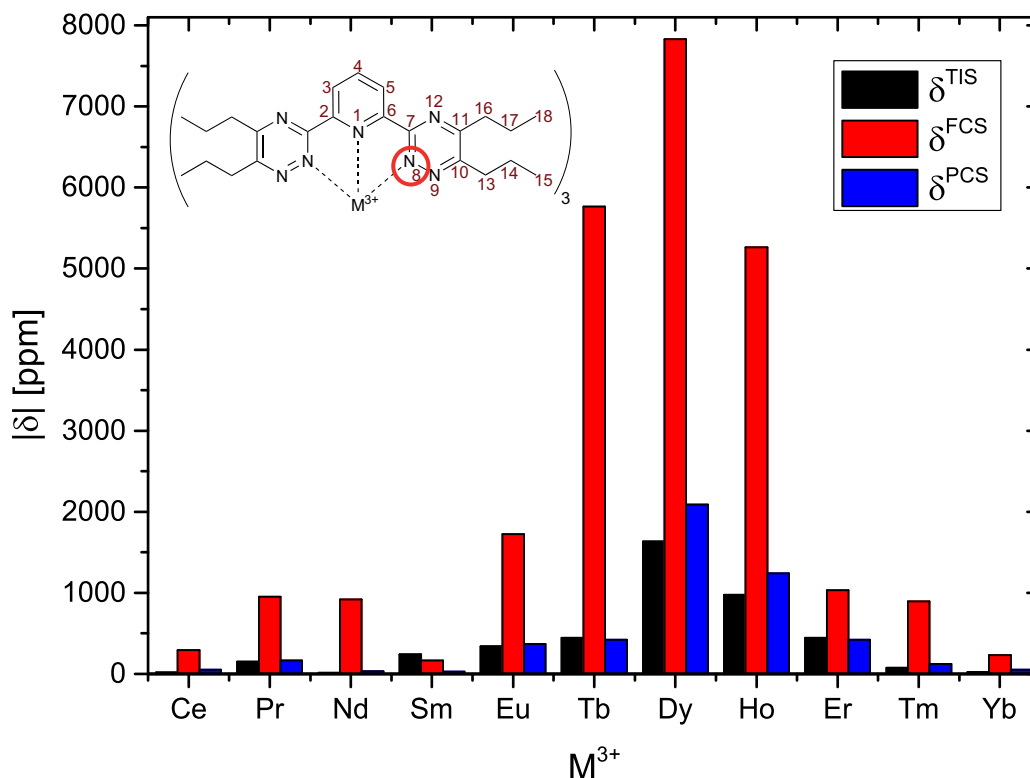


Abbildung 3.9: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung von N₈ in *n*PrBTP-Komplexen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Betrag der chemischen Verschiebung dargestellt.

gewiesen. Allerdings liegt auch in Yb(*n*PrBTP)₃(NO₃)₃ der prozentuale Anteil des TIS bei ca. 16 % und ist damit im Vergleich nicht klein.

3.4.5 Anwendung der erweiterten Temperaturreihenentwicklung auf die C5-BPP-Komplexreihe

Protonen

Auch für die Protonen in den C5-BPP-Komplexen werden sehr hohe Werte für das Bestimmtheitsmaß \bar{R}^2 erhalten, in fast allen Fällen liegen diese über 0,99. Einzige Ausnahmen sind die Protonen H_{12a} in den Komplexen von Ce(III) bis Sm(III), und die Signale der Seitenkettenprotonen im Sm(III)-Komplex. Grund für die geringeren \bar{R}^2 -Werte ist der geringe Paramagnetismus der Ionen und die damit verbundene geringe Krümmung der quadratischen Anpassungsfunktion.

Tabelle 3.21: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Protonen der Ringsysteme ($H_{3/5}$, H_4 und H_{11}) in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H_4			$H_{3/5}$			H_{11}		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce^{3+}	-0,83	2,31	-0,23	-0,87	2,20	-0,08	-0,39	1,30	0,20
Pr^{3+}	-2,23	5,25	-0,53	-2,37	5,81	-0,35	-1,76	4,54	-0,31
Nd^{3+}	-0,93	2,94	-0,07	-0,94	3,57	-0,10	-0,47	2,52	0,16
Sm^{3+}	-0,40	0,71	-0,18	-0,43	0,67	-0,08	-0,18	0,26	0,07
Eu^{3+}	1,30	-4,78	1,12	1,72	-7,70	1,91	-0,64	-4,95	1,06
Tb^{3+}	-10,77	16,09	-5,44	-8,34	15,51	-5,00	-3,41	2,93	1,43
Dy^{3+}	-8,85	14,36	0,81	-14,19	21,48	-0,86	-10,43	16,86	-1,60
Ho^{3+}	-0,77	-2,38	9,90	0,67	-8,11	14,76	-5,40	5,71	3,96
Er^{3+}	7,43	-20,61	16,96	10,89	-29,40	22,40	0,70	-8,04	7,63
Tm^{3+}	12,08	-27,15	14,32	14,96	-34,44	17,64	4,89	-13,81	5,50
Yb^{3+}	3,69	-7,93	3,30	4,09	-9,06	3,67	1,83	-4,75	1,32

Die Anteile von TIS, FCS und PCS an der paramagnetischen chemischen Verschiebung der Protonen der Ringsysteme in C5-BPP, die unter Berücksichtigung des temperaturunabhängigen Gliedes gewonnen wurden, sind in Tabelle 3.21 zusammengefasst. Mit Ausnahme des Ho(III)-Komplexes ist der Beitrag der Fermi-Kontaktverschiebung an H_4 am größten, in der Regel gefolgt vom temperaturunabhängigen Shift. Im ersten Teil der Lanthanidenreihe ist der Beitrag der Pseudo-Kontaktverschiebung sehr gering und erreicht nie mehr als -0,53 ppm. Wie bei den *n*PrBTP-Komplexen sind auch in den C5-BPP-Komplexen die numerischen Werte der einzelnen Verschiebungsanteile deutlich höher als bei Anwendung der Bleaney-Methode. Dadurch, dass in fast allen Fällen der TIS dem PCS entgegengesetzt ist, werden die einzelnen hohen numerischen Werte weitestgehend kompensiert.

Bei der Bleaney-Methode wurde für $H_{3/5}$ im Vergleich zu H_4 ein merklicher Anstieg des PCS gegenüber dem FCS festgestellt, dies tritt nun nur bei Ho(III), Er(III) und Tm(III) auf. Insgesamt treten bei den Komplexen der leichten Lanthaniden nur ge-

ringförmige Änderungen der einzelnen Shiftanteile auf, erst im zweiten Teil der Reihe kommt es zu merklichen Zunahmen bei FCS und PCS. Mit Ausnahme des Ho(III)-Komplexes ist an H_{3/5} der Fermi-Kontakshift der größte Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung, dies gilt abermals sogar für [Yb(C5-BPP)₃](OTf)₃. Auffällig ist auch, dass bei den leichten Lanthaniden nur sehr geringe Werte für den PCS erhalten werden. Das gilt auch für den Dy(III)-Komplex, hier liegt der PCS unter 1 ppm. In vielen Komplexen ist dieser Anteil der chemischen Verschiebung kleiner als der temperaturunabhängige TIS.

Für H₁₁ erhält man ein ähnliches Ergebnis wie für die Pyridinprotonen, an diesem Proton ist der FCS in allen Komplexen der größte Beitrag zu δ^{para} . Die Verschiebungen sind insgesamt etwas kleiner als im Pyridinring, was dem mit der Bleaney-Methode erhaltenen Ergebnis entspricht. In den meisten Komplexen erreicht der TIS große Werte (Dy(III): -10,43 ppm, ca. 36 % der paramagnetischen Verschiebung) und ist größer als der PCS.

Tabelle 3.22: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Protonen der Seitenkette (H₁₂ und H₁₄) in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{12a}			H _{12b}			H ₁₅		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-0,32	0,19	-0,04	1,58	-2,65	0,74	-0,28	0,57	0,26
Pr ³⁺	0,04	-0,46	0,02	1,32	-2,16	0,15	-1,67	2,96	-0,33
Nd ³⁺	-0,12	-0,07	-0,13	0,91	0,85	0,10	-0,44	0,85	0,22
Sm ³⁺	0,07	-0,41	0,24	0,63	-0,99	0,34	-0,09	0,29	-1,00
Eu ³⁺	-0,05	0,87	-0,06	-0,95	1,16	-0,06	0,82	-1,77	0,33
Tb ³⁺	2,97	-4,89	2,97	-4,14	8,67	-1,80	-1,83	4,49	2,78
Dy ³⁺	1,13	-1,01	0,37	2,18	-4,48	6,84	-3,22	6,52	3,12
Ho ³⁺	0,18	1,51	-2,27	2,72	-7,39	9,05	0,89	-3,04	6,90
Er ³⁺	-3,80	9,49	-6,15	8,71	-19,55	13,53	2,50	-7,48	5,60
Tm ³⁺	-4,35	9,88	-5,21	7,50	-15,81	8,39	3,05	-7,36	1,78
Yb ³⁺	—	—	—	—	—	—	1,20	-2,77	0,46

Tabelle 3.22 fasst die ermittelten Shiftkomponenten in der aliphatischen Seitenkette der C5-BPP-Komplexe zusammen. Bei den vicinalen Protonen H_{12} treten große Unterschiede bei allen drei Komponenten der chemischen Verschiebung auf. Während der Unterschied im TIS an H_{12a} und H_{12b} zwischen 1 ppm und 7 ppm beträgt, sind die Differenzen beim Fermi-Kontaktshift erheblich größer: Zwischen den Protonen tritt oft ein Vorzeichenwechsel auf, und insbesondere in der zweiten Hälfte der Lanthanidenserie sind die Unterschiede zwischen den vicinalen Protonen erheblich. Im Er(III)-Komplex beispielsweise unterschieden sich die Werte für die beiden Protonen um 29,04 ppm. Auch der Pseudo-Kontaktshift der vicinalen Protonen ist stark divergent, im Er(III)-Komplex tritt eine Shiftdifferenz von 19,68 ppm auf. Darüber hinaus treten an H_{12} für alle Bestandteile von δ^{para} große numerische Werte auf, die sich teils kompensieren und zu den im Vergleich zu $n\text{PrBTP}$ geringeren Werten für die paramagnetische Verschiebung führen.

Der Theorie nach sollte an H_{14} nur ein vernachlässigbar kleiner FCS auftreten. Tatsächlich wird jedoch für alle Komplexe außer Sm(III) und Ho(III) der FCS als größter Einzelbeitrag zur chemischen Verschiebung ermittelt. Diese Werte widersprechen damit nicht nur der Theorie, sondern auch den Ergebnissen, die mit der Bleaney-Methode erhalten wurden. Darüber hinaus wird ein signifikanter TIS erhalten, meist entspricht dieser über 25 % des Gesamtshifts.

Kohlenstoffe

Die Anpassung einer quadratischen Funktion an die paramagnetischen chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome bei verschiedenen Temperaturen ergibt hohe korrigierte Bestimmtheitsmaße ($\bar{R}^2 \geq 0,98$), eine Ausnahme bildet lediglich C_4 im Nd(III)-Komplex mit $\bar{R}^2 = 0,82$.

Die Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffatome des Pyridinrings sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Ein Vergleich mit den Werten der Bleaney-Methode (Tabelle 3.10) zeigt einige Unterschiede auf. An C_4 ist meist der FCS oder teilweise der TIS der größte Term der Temperaturreihenentwicklung. Der PCS ist auffällig klein, insbesondere bei den Komplexen der leichten Lanthanidenionen. Zweistellige Werte für den Pseudo-Kontaktshift werden an C_4 lediglich in den Komplexen mit Er(III) und Tm(III) erreicht, allerdings ist auch in diese Fällen der Fermi-Kontaktshift größer.

An $C_{3/5}$ tritt bei der Bleaney-Methode ein deutliches Überwiegen des FCS über den PCS auf. Dieses Ergebnis bestätigt sich auch bei Berücksichtigung der temperaturun-

Tabelle 3.23: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Protonen des Pyridinrings (C_4 bis $C_{2/6}$) in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_4			$C_{3/5}$			$C_{2/6}$		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-1,3	2,4	-0,3	-2,0	7,4	-0,2	—	—	—
Pr ³⁺	-2,1	2,5	0,5	-1,3	15,5	1,3	-6,9	6,0	0,1
Nd ³⁺	-1,6	-0,9	0,3	-2,6	22,4	-0,6	-4,3	-2,1	0,4
Sm ³⁺	0,9	0,1	-0,5	-5,6	4,8	-0,0	—	—	—
Eu ³⁺	4,7	4,3	-0,7	-5,2	-38,9	8,7	—	—	—
Tb ³⁺	-5,6	43,5	-3,4	-24,7	-49,1	1,7	5,5	54,6	13,9
Dy ³⁺	-2,1	29,6	9,3	-34,5	-18,0	-4,9	-13,9	77,6	22,9
Ho ³⁺	-10,6	33,5	6,8	-16,9	-40,5	10,6	44,5	-61,5	88,1
Er ³⁺	19,0	-34,1	32,1	5,6	-60,0	34,6	-3,8	-9,2	49,7
Tm ³⁺	21,7	-67,1	29,8	18,6	-37,7	21,9	62,2	-133,7	69,6
Yb ³⁺	6,3	-12,6	5,2	6,9	-19,2	7,5	9,7	-15,5	4,3

abhängigen Verschiebung a_0 . Die Pseudo-Kontaktshifts im ersten Teil der Lanthanidenserie sind klein und geringer als die mit der Bleaney-Methode ermittelten Werte. Auch bei den Lanthanidenionen mit großer Anisotropie ist der PCS überraschend klein, so beträgt er im Dy(III)-Komplex lediglich -4,9 ppm und macht damit gerade einmal 9% der paramagnetischen Verschiebung aus. Diese wird im Wesentlichen vom TIS bestimmt (60%), während man nach der Theorie einen überwiegenden Beitrag des PCS erwarten würde. Im Tb(III)-Komplex ist der PCS ebenfalls auffällig klein. Bei den Komplexen mit Ho(III), Er(III) und Tm(III) ist der PCS zwar stärker, aber deutlich kleiner als der FCS.

Mit der Bleaney-Methode werden an $C_{2/6}$ für den FCS geringere Werte als an $C_{3/5}$ ermittelt, es ergibt sich ein deutliches Spinpolarisations-Muster. Dieses tritt bei der erweiterten Temperaturreihenentwicklung nur bei den leichten Lanthanidenkomplexen auf. Bei den Komplexen der zweiten Hälfte der Lanthanidenserie lässt sich nur im Fall von Dy(III), Er(III), Tm(III) und Yb(III) Spinpolarisation vermuten, wenn auch bei ei-

nigen Komplexen kein Vorzeichenwechsel auftritt. In den übrigen Fällen zeigt der FCS ein komplexes Verhalten, das mit der gängigen Theorie nicht zu erklären ist.

Tabelle 3.24: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Protonen des Pyrazolrings (C_7 bis C_{11}) in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_7			C_{10}			C_{11}		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce^{3+}	-1,8	-1,2	2,2	0,2	6,8	-1,7	-0,6	4,9	0,6
Pr^{3+}	-0,8	-0,4	3,2	0,5	12,0	0,4	-0,5	11,5	0,7
Nd^{3+}	-1,4	1,5	1,6	-1,0	18,6	-0,4	-0,5	14,8	-0,7
Sm^{3+}	0,9	0,8	-0,1	-2,7	1,8	0,9	-3,5	2,7	0,5
Eu^{3+}	7,7	-15,5	3,3	-7,2	-20,3	3,5	-4,0	-26,2	5,4
Tb^{3+}	-17,8	37,5	-5,3	1,3	-60,9	0,5	-21,9	-17,6	-18,5
Dy^{3+}	4,5	-54,9	5,3	-54,9	-24,3	3,2	-0,2	-2,1	1,1
Ho^{3+}	50,6	-100,1	72,1	6,3	-40,0	5,7	12,8	-53,3	27,6
Er^{3+}	—	—	—	-7,3	-3,5	-7,5	-6,5	-18,9	2,8
Tm^{3+}	27,4	-66,2	30,0	-4,7	2,0	-6,0	3,6	-23,1	3,8
Yb^{3+}	-2,0	-3,0	0,4	16,9	-37,3	14,9	2,2	-8,5	1,5

Auch bei den in Tabelle 3.24 zusammengefassten Werten für die Kohlenstoffatome des Pyrazolringes ergibt sich kein einheitliches Bild. Für das quartäre Kohlenstoffatom C_7 , das wie $C_{2/6}$ zwischen den beiden bindenden Stickstoffatomen liegt, werden bei den leichten Lanthanidenkomplexen nur sehr geringe Fermi-Kontaktverschiebungen festgestellt, die nicht mit den in Tabelle 3.11 (Seite 63) aufgeführten Ergebnissen der Bleaney-Methode übereinstimmen. Bei den schweren Lanthanidenkomplexen hingegen ist der FCS erheblich größer. Teils verkehren sich die Ergebnisse der Bleaney-Methode bei Berücksichtigung von a_0 ins Gegenteil. Beispielsweise wurde mit der Bleaney-Methode für den Ho(III)-Komplex ein geringer FCS von -2,8 ppm bei 25,5 ppm PCS ermittelt. Bei Berücksichtigung des temperaturabhängigen Gliedes ist der Fermi-Kontaktshift mit -100,1 ppm nun der größte Einzelfaktor der paramagnetischen Ver-

schiebung. Darüber hinaus ist der TIS in keinem der untersuchten Komplexe klein, sondern größer oder gleich den anderen Beiträgen zur chemischen Verschiebung.

Auch an C_{10} , das durch ein nichtbindendes Stickstoffatom von der Bindungsstelle im Pyrazolring getrennt ist, dominiert in den meisten Fällen der FCS. Ausnahmen sind die Komplexe mit Er(III) und Tm(III), bei diesen sind die Werte für den Fermi-Kontaktshift an C_{10} auffällig niedrig. Der FCS an dieser Position im Yb(III)-Komplex ist entgegen der in der Literatur dokumentierten Erfahrungen (<5 %) sehr hoch. Auch an C_{10} ist der TIS, mit Ausnahme des Ce(III)-Komplexes, nicht klein, sondern mindestens in der Größenordnung des PCS oder größer. Besonders auffällig ist der Dy(III)-Komplex, hier ist der TIS größer als die Summe von FCS und PCS.

Auch an C_{11} ist in allen Komplexen der FCS der größte Beitrag zur paramagnetischen chemischen Verschiebung, mit Ausnahme des Tb(III)-Komplexes. In diesem sind die Beträge aller drei Komponenten ungefähr gleich groß. Der PCS ist, mit Ausnahme der Tb(III)- und Ho(III)-Komplexe, stets sehr klein, was auch für die anderen Kohlenstoffatome im Pyrazolring gilt. Der TIS ist dem PCS vergleichbar oder größer und daher nicht als vernachlässigbar zu bewerten.

In Tabelle 3.25 sind die Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffatome der aliphatischen Seitenkette aufgeführt. Bei diesen Kohlenstoffatomen werden sowohl für den FCS, als auch für den PCS kleine Werte erwartet, da sie weit vom Metallion entfernt sind. Dies bestätigt sich bei den leichten Lanthanidenkomplexen, wo nur geringe Werte für TIS, FCS und PCS erhalten werden. Allerdings sind die Verhältnisse der einzelnen Komponenten untereinander ungewöhnlich. An C_{12} im Ce(III)-Komplex tritt kein PCS, aber ein merklicher FCS auf. Der FCS bleibt bis zum Dy(III)-Komplex der maßgebliche Faktor der chemischen Verschiebung. Erst bei den folgenden Lanthanidenkomplexen werden FCS-Werte erhalten, die kleiner als der Pseudo-Kontaktshift sind - allerdings teils auch kleiner als der temperaturunabhängige Shift. Bei den Tm(III)- und Yb(III)-Komplexen dominiert dagegen wieder der FCS. Abermals ist der Anteil des TIS an der paramagnetischen Verschiebung an C_{12} auffällig hoch. Ist er bei den Komplexen der leichten Lanthaniden noch in der Größenordnung von FCS und PCS, bestimmt er im Er(III)-Komplex den paramagnetischen Shift maßgeblich. Er ist in diesem Komplex größer als die Summe der beiden anderen Komponenten. Die relativen Verhältnisse der Shiftkomponenten sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

Im Wesentlichen gelten die genannten Schlussfolgerungen auch für die Kohlenstoffkerne C_{13} und C_{14} : Der Fermi-Kontaktshift ist meist größer als der Pseudo-Kontakt-

Tabelle 3.25: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der Seitenkette (C_{12} bis C_{14}) in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_{12}			C_{13}			C_{14}		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce^{3+}	-0,2	0,8	0,0	-0,1	-0,2	0,2	-0,4	0,8	0,1
Pr^{3+}	-0,3	1,7	-0,3	-0,3	0,1	0,2	-0,7	1,6	0,1
Nd^{3+}	-0,4	2,2	-0,3	-0,1	-0,6	0,3	-0,5	1,0	0,1
Sm^{3+}	-0,2	-0,0	0,2	-0,1	0,4	-0,3	-0,2	0,6	-0,2
Eu^{3+}	-0,2	-3,3	0,6	0,0	1,6	-0,3	0,6	-1,4	0,2
Tb^{3+}	-12,4	13,7	2,0	11,7	-14,5	2,4	-2,2	4,7	2,2
Dy^{3+}	-12,3	13,4	2,2	4,7	0,1	-5,0	-3,3	6,7	2,2
Ho^{3+}	-1,3	-1,5	-3,6	-1,8	6,1	3,8	-0,9	0,3	4,6
Er^{3+}	-9,0	2,2	2,5	8,3	-2,0	-4,1	2,3	-7,1	4,9
Tm^{3+}	-3,9	6,2	-5,3	0,1	-1,3	-0,1	2,2	-5,9	1,1
Yb^{3+}	-0,9	1,2	-1,0	0,6	-1,0	0,2	1,1	-2,6	0,4

shift, lediglich in den Komplexen mit Ho(III) und Er(III) hat der Pseudo-Kontaktshift einen nennenswerten Anteil. Der temperaturunabhängige Shift ist vergleichbar groß oder größer als eine der anderen beiden Komponenten und daher nicht vernachlässigbar. Wie auch schon bei den $nPrBTP$ -Komplexen fällt in einigen Fällen der FCS entlang der Seitenkette nicht ab, sondern hat an C_{12} und C_{14} in etwa die gleichen Werte (Ce(III), Pr(III)). Teilweise steigt er entlang der Reihe sogar an, beispielsweise im Sm(III)-Komplex. In einigen Fällen nimmt der FCS einen annähernd linearen Verlauf, (Er(III), Tm(III), Yb(III)), bei dem auch ein Vorzeichenwechsel auftritt. Ein klassisches „plus - minus - plus“-Muster, das auf das Vorliegen von Spinpolarisation hindeuten würde, ist die Ausnahme. Insgesamt ergibt sich keine durchgängig physikalisch sinnvolle Interpretation der mit der verwendeten Methode erhaltenen Werte innerhalb der aliphatischen Seitenkette der C5-BPP-Komplexe.

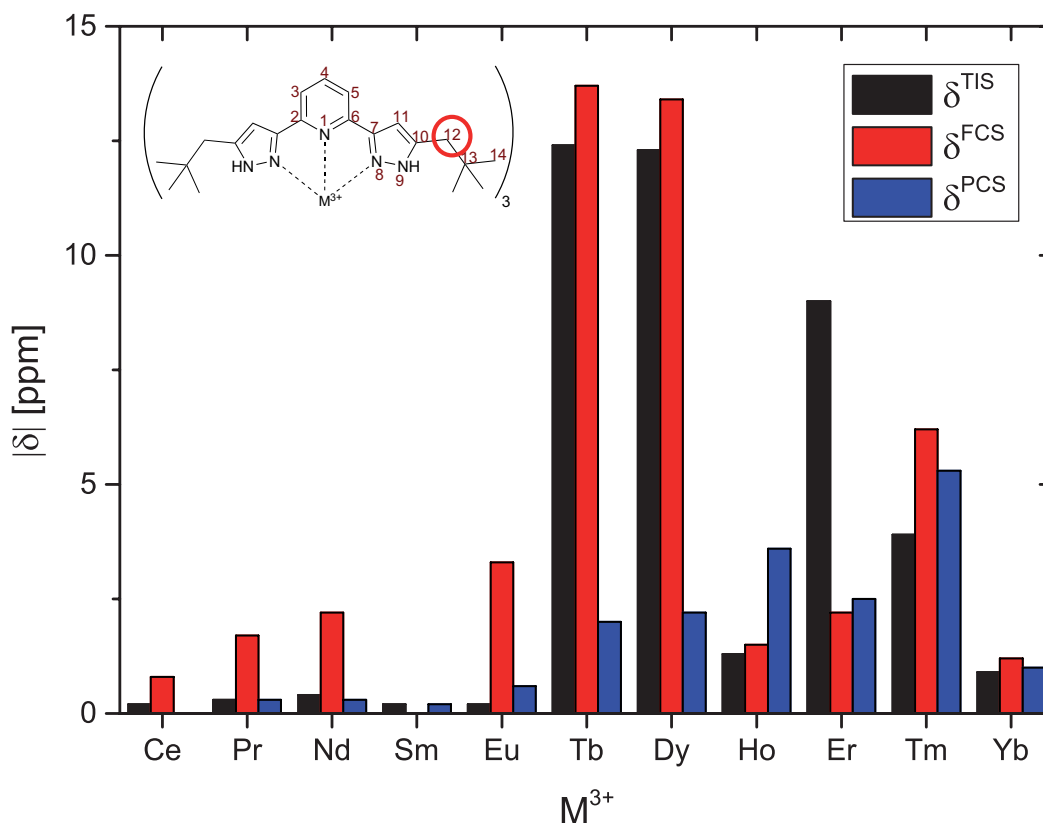


Abbildung 3.10: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung von C₁₂ in C₅-BPP-Komplexen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Betrag der chemischen Verschiebung dargestellt.

Stickstoffe

Die Anpassung einer polynomialen Funktion an die Messwerte der paramagnetischen chemischen Verschiebung der beiden zugänglichen Stickstoffatome in den C₅-BPP-Komplexen ist erheblich besser als bei der Bleaney-Methode. Es werden keine korrigierte Bestimmtheitsmaße $\bar{R}^2 < 0,98$ erhalten. Lediglich die Anpassung für N₈ im Dy(III)-Komplex konnte nicht durchgeführt werden, da bei der Temperaturreihe nur vier Datenpunkte für dieses Stickstoffatom erhalten wurden. Die Ergebnisse zur Auftrennung des paramagnetischen Shifts in TIS, FCS und PCS sind in Tabelle 3.26 zusammengefasst.

An N₈ zeigt sich deutlich die erwartete Dominanz des Fermi-Kontaktshifts. Während bei fast allen Komplexen der FCS der stärkste Einflussfaktor auf die chemische Verschiebung ist, tritt bei den Komplexen von Eu(III) bis Er(III) auch ein starker PCS

Tabelle 3.26: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffe N₈ und N₉ in C5-BPP mit Hilfe der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und werden in ppm angegeben.

Ion	N ₈			N ₉		
	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{TIS}	δ^{FCS}	δ^{PCS}
Ce ³⁺	-15	219	7	3	-4	3
Pr ³⁺	31	522	28	2	9	-1
Nd ³⁺	-70	914	-60	-2	24	-2
Sm ³⁺	-230	151	30	0	-6	5
Eu ³⁺	-345	-1503	312	-8	-48	11
Tb ³⁺	-2059	-757	-1540	68	-279	50
Dy ³⁺	—	—	—	4	-138	-14
Ho ³⁺	623	-4185	830	22	-134	-5
Er ³⁺	-821	-379	-603	-25	-11	-47
Tm ³⁺	-88	-801	-21	-28	19	-33
Yb ³⁺	-50	-185	-9	-10	5	-7

auf, der sich bei den Komplexen mit Tm(III) und Yb(III) - entgegen der Erwartung aus der Theorie - wieder deutlich abschwächt. Trotz der großen räumlichen Nähe zwischen Stickstoffatom und Lanthanidenion ist der PCS im Vergleich zum FCS auffällig klein. Bei den ersten drei leichten Lanthanidenkomplexen ist der temperaturunabhängige Shift TIS in der Größenordnung des PCS, aber im Vergleich zum FCS sehr klein (Anteil an δ^{para} bei 5-7 %). Dies ändert sich bei den Komplexen von Sm(III), Er(III) und Yb(III), bei denen der ermittelte TIS den größten Beitrag zur Verschiebung ausmacht.

An N₉ treten wesentlich geringere chemische Verschiebungen als an N₈ auf, und die Auftrennung in die drei Komponenten liefert jeweils etwa gleich große Werte. Daher ist an N₉ der TIS keinesfalls als klein zu bezeichnen. Der FCS ist in den meisten Fällen um den Faktor 40-50 geringer als an N₈. Dennoch ist er, bis auf die drei schwersten Lanthanidenkomplexe, der bestimmende Einfluss für die paramagnetische Verschiebung. Der Pseudo-Kontaktshift ist, trotz des geringen Abstands zum Lanthanidenion, auch an diesem Kern generell nur schwach ausgeprägt.

Ein Vergleich mit den nach der Bleaney-Methode erhaltenen Werten zeigt, dass in den meisten Fällen zwar die Vorzeichen unverändert bleiben, es aber bei den Beträgen der chemischen Verschiebungen zu beachtlichen Unterschieden kommt: Beim Sm(III)-Komplex wechselt an N₈ das Vorzeichen des FCS, dies wird durch einen großen Temperaturunabhängigen Shift ausgeglichen. An N₉ liefern beide Methoden exakt das gleiche Ergebnis. Ähnlich ist es beim Komplex mit Tb(III): Liefert die Bleaney-Methode an N₈ den FCS als größten Beitrag zur Verschiebung (95 %), so macht bei Berücksichtigung des TIS nun dieser den größten Teil aus. Im Ho(III)-Komplex steigt der Wert für den PCS, verglichen mit den Ergebnissen der Bleaney-Methode, stark an, der Anteil des FCS an der Verschiebung von N₈ sinkt daher. Im Er(III)-Komplex verringert sich der FCS-Wert dagegen drastisch, der PCS dagegen vervierfacht seinen Wert. Während der Anstieg des PCS in Übereinstimmung mit der Theorie (geringer Abstand, starke Wechselwirkung über diese kurze Distanz) erklärt werden kann, ist der niedrige Betrag des FCS am koordinierenden Stickstoffatom jedoch als unphysikalisch zu betrachten. Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die temperaturabhängigen Methoden bei Berücksichtigung des temperaturabhängigen Gliedes a_0 vorwiegend bei den schweren Lanthanidenkomplexen voneinander abweichende Werte ergeben.

3.4.6 Vergleich und Bewertung der temperaturabhängigen Methoden

Bei der Auswertung unter Berücksichtigung von a_0 fällt auf, dass die erhaltenen korrigierten Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 im Schnitt größer ausfallen als bei der Bleaney-Methode, die Anpassungen liefern bessere und genauere Ergebnisse. Dies ist folgerichtig, da man einen weiteren unabhängigen Parameter zur Anpassung der Funktion einführt. Allerdings ist bei sehr vielen der durchgeführten Auftragungen und Anpassungen der Parameter a_2 sehr klein, das heißt die Anpassungsfunktionen weisen nur eine geringe „Krümmung“ auf und es ergibt sich beinahe ein linearer Zusammenhang. Obwohl eine lineare Anpassung im Rahmen der Auftragung δ^{para} gegen T^{-1} nicht sinnvoll ist, ist ihr Ergebnis als Vergleich mit der verwendeten quadratischen Anpassungsfunktion in Abbildung 3.11 exemplarisch für H_{3/5} in [Tb(C5-BPP)₃](OTf)₃ gezeigt. Beide Anpassungen zeigen sehr hohe Bestimmtheitsmaße. Im Rahmen der erweiterten temperaturabhängigen Methode wird die geringe Krümmung als Vorliegen einer nur schwachen dipolaren Elektron-Kern-Wechselwirkung interpretiert. Allerdings könnte dies auch ein Hinweis darauf sein, dass die Annahme einer *reinen* T^{-1} -Abhängigkeit für den Fermi-Kontaktshift und einer *reinen* T^{-2} -Abhängigkeit des Pseudo-Kontaktshifts unzureichend ist.^{62,137}

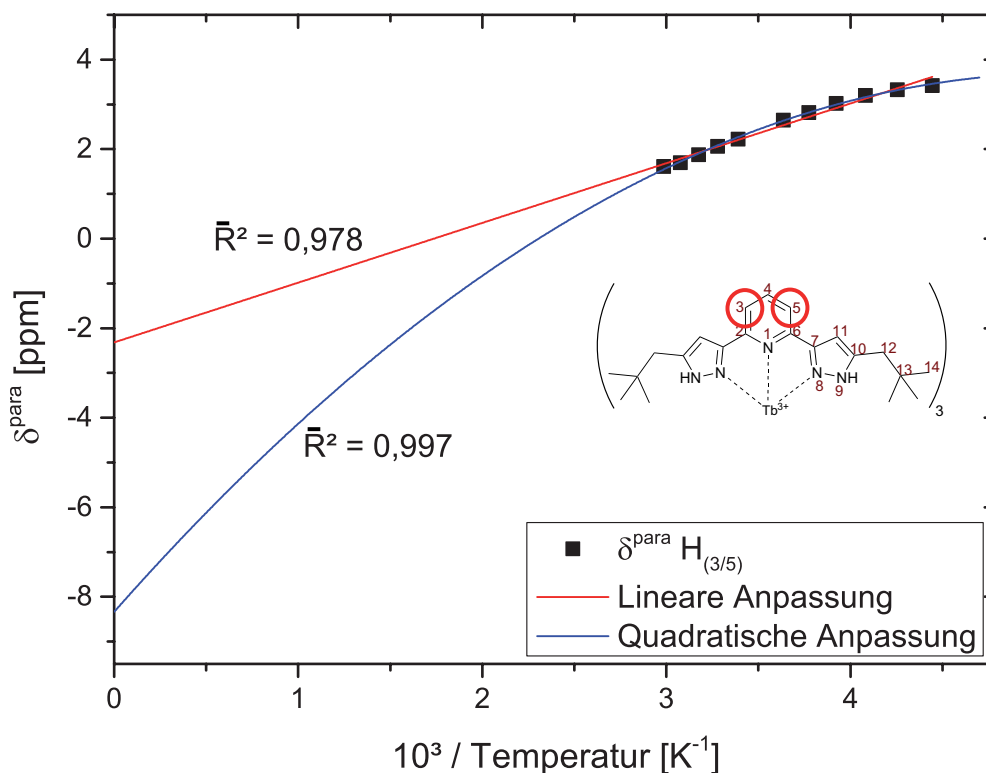


Abbildung 3.11: Vergleich der linearen Anpassung der paramagnetischen Verschiebung und der quadratischen Anpassungsfunktion für $\text{H}_{3/5}$ in $[\text{Tb}(\text{C5-BPP})_3](\text{OTf})_3$. Beide haben sehr hohe korrigierte Bestimmtheitsmaße. Dies zeigt, dass nur eine geringgradige „Krümmung“ der Funktion vorliegt.

Bezüglich der generellen Anwendbarkeit temperaturabhängiger Methoden, und insbesondere der Bleaney-Methode, lässt sich feststellen, dass die Bedingung „ a_0 ist vernachlässigbar klein“ nahezu nie erfüllt ist. In beiden Komplexreihen ist a_0 (das heißt der TIS) meist so groß wie einer der beiden anderen Beiträge zur paramagnetischen Verschiebung. Dies stellt die Anwendbarkeit der Bleaney-Methode in Frage, und ebenso die daraus erhaltenen Ergebnisse. Beide Methoden zeigen große Werte für den Fermi-Kontaktshift, wenn auch die absoluten Werte in der Regel voneinander abweichen. Ein Vergleich der Ergebnisse ergibt, dass sich nicht selten die Vorzeichen zwischen den mit beiden Methoden ermittelten Werten ändern. Auch sind einige Trends, zum Beispiel das Vorliegen eines Spinpolarisationsmusters, bei einer Methode erkennbar, bei der anderen jedoch nicht. Eine Umkehr von Trends wurde auch in der Literatur beobachtet, allerdings bei Berücksichtigung des nächsten Gliedes der Taylorreihe, $a_3 T^{-3}$. Würde man dieses auch für die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Mess-

werte durchführen, ließe sich ein besserer Fit erwarten, allerdings hätte man mit a_0 und a_3 zwei Parameter, die keine (direkt erkennbare) physikalische Bedeutung haben. Darüber hinaus ist unklar, ob die Berücksichtigung dieser vier Glieder ausreichend ist oder ob für eine akkurate Trennung der Bestandteile der chemischen Verschiebung noch höhere Glieder der Taylorreihe zu beachten sind.⁶²

Auch, wenn beide (verwandten) Methoden eindeutig eine Dominanz des Fermi-Kontaktshifts über den Pseudo-Kontaktshift ergeben, steht dies im Widerspruch zu dem physikalisch-chemischen Verhalten der Lanthanidenionen, da die Delokalisation von Elektronenspinichte gegenüber dipolarer Kopplung eine untergeordnete Rolle spielen sollte. Besonders deutlich wird dies in den aliphatischen Seitenketten, in denen mit beiden Methoden vergleichsweise hohe Werte für den FCS errechnet werden, obwohl die Elektronenspinichte entlang der aliphatischen Ketten nicht effektiv transferiert werden kann.

Obwohl die temperaturabhängigen Methoden einen sehr einfachen Zugang zur chemischen Verschiebung bieten, nicht von theoretisch errechneten oder anderen experimentell bestimmten Werten abhängig sind, sondern nur die Messung der chemischen Verschiebungen bei verschiedenen Temperaturen erfordern, liefern die beiden verwendeten Methoden widersprüchliche Werte und sind daher in ihrer Aussagekraft sehr eingeschränkt. Dies wird deutlich, wenn man die erhaltenen Ergebnisse mit denen der Reilley-Methode vergleicht.

3.5 Reilley-Methode zur Trennung von FCS und PCS

Die Reilley-Methode zur Trennung von Fermi-Kontaktanteil und Pseudo-Kontaktanteil der chemischen Verschiebung beruht auf der simultanen Auswertung eines umfangreichen Satzes von Lanthanidenverbindungen. Die theoretischen Grundlagen der Methode werden in Abschnitt 2.1.2 näher beschrieben.

Idealerweise wird für eine Auswertung nach der Reilley-Methode ein Datensatz für alle Verbindungen der Lanthanidenreihe, mit Ausnahme von Pm und Gd, aufgenommen. Dies gelang in dieser Arbeit für ^1H und ^{13}C an allen Positionen im Liganden. Bei den ^{15}N -Kernen wurden für N_1 und N_{12} nur Werte für die diamagnetischen Ionen und Sm erhalten, weshalb keine Auswertung an diesen Positionen möglich war.

Für die Reilley-Methode werden lediglich die eindimensionalen Spektren benötigt. Die Bleaney-Parameter (vgl. Tabelle 2.1) für Sm^{3+} und Eu^{3+} sind aufgrund der energetisch nahe an den Grundzuständen liegenden angeregten Zustände stark temperatu-

abhängig, die tabellierten Werte wurden für 300 K berechnet und sind auch nur für einen sehr kleinen Temperaturbereich um 300 K gültig. Für die Reilley-Auswertung wurden aus diesem Grund die bei dieser Temperatur aufgenommenen NMR-Spektren verwendet.

Die Auswertungen nach der Reilley-Methode wurden in vier Varianten durchgeführt: Zum einen wurden zwei verschiedene Datensätze für Bleaney-Parameter und Spinnerwartungswerte (Tabelle 2.1) verwendet. Zum anderen wurden beide in Kapitel 2.1.2 beschriebene Verfahren, das heißt sowohl die Auftragung von $\frac{\delta_{Ln}^{para}}{\langle S_z \rangle_{Ln}}$ gegen $\frac{C_{Ln}}{\langle S_z \rangle_{Ln}}$, als auch $\frac{\delta_{Ln}^{para}}{C_{Ln}}$ gegen $\frac{\langle S_z \rangle_{Ln}}{C_{Ln}}$ (als „varierte Reilley-Methode“ bezeichnet), durchgeführt.

Die Ergebnisse der Auftrennung der paramagnetischen chemischen Verschiebung mit diesen Methoden ist tabellarisch in Anhang B (Seite 217 ff.) zusammengefasst. Im Folgenden sollen nur die Resultate diskutiert werden.

3.5.1 *n*PrBTP-Komplexe

Protonen

Exemplarisch für die Auswertung nach der Reilley-Methode ist in Abbildung 3.12 die Auftragung für die Protonen H₄ und H_{3/5} dargestellt. Verwendet wurden für diese Darstellung die Spinnerwartungswerte und Bleaney-Parameter nach Spiliadis und Pinkerton. Es handelt sich hierbei um die klassische Auftragung, die laut Literatur exakte Werte für den PCS liefert. Die Werte bilden zwei Untergruppen: Zum einen die leichten Lanthanide bis Gd(III), zum anderen die schweren Lanthanide ab Gd(III), wobei Gd(III) selbst aufgrund der starken paramagnetischen Relaxationsbeschleunigung nicht zugänglich ist. Dieses Verhalten ist literaturbekannt^{35,39,40} und ist auf die an dieser Stelle sprunghafte Änderung der elektronischen Parameter zurückzuführen, die sich in einem starken Anstieg von $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und C_{Ln} zeigt („Gadolinium-Break“).

Die gezeigten linearen Anpassungen haben ein Bestimmtheitsmaß von $\bar{R}^2 \geq 0,97$ für alle Protonen. Die Qualität der Anpassungen ist damit sehr gut. Sm(III) wurde bei der Anpassung nicht berücksichtigt und ist daher in grau angegeben. Bei Verwendung der „klassischen“ Werte für Spinnerwartungswert und Bleaney-Parameter (nach Golding und Halton, siehe Tabelle 2.1) ergeben sich für Sm(III) Werte, die noch weiter von den hier gezeigten Geraden abweichen. Der neuere Datensatz von Spiliadis und Pinkerton (siehe 2.1) ist im Vergleich dazu besser, aber ebenfalls nicht optimal. Die größten Abweichungen von den gezeigten Fits zeigen Pr(III) bei den leichten Lanthaniden und Tm(III) bei den schweren Lanthaniden. Grundsätzlich ist festzustellen, dass

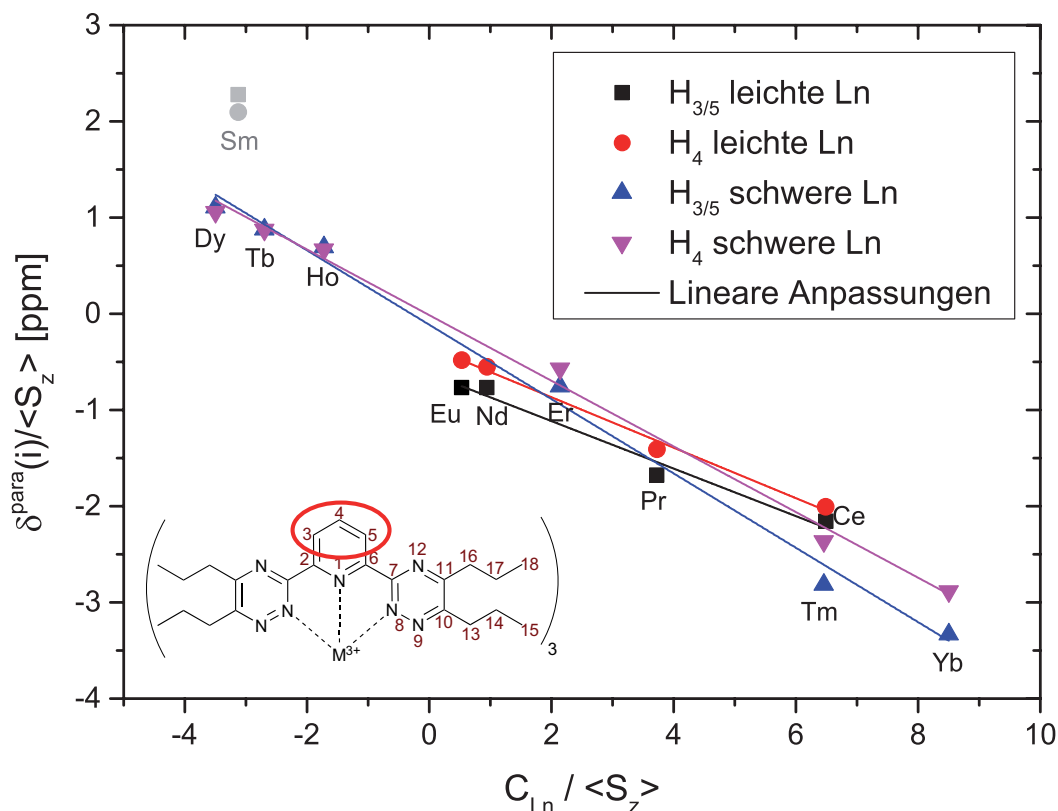


Abbildung 3.12: Klassische Reilly-Auftragung der Pyridinprotonen $H_{3/5}$ und H_4 der $n\text{PrBTP}$ -Komplexe. Verwendet wurde der Datensatz nach Spiliadis und Pinkerton. Sm(III) wurde bei den Fits nicht berücksichtigt.

sowohl bezogen auf das Bestimmtheitsmaß als auch die Reproduzierbarkeit der experimentellen Werte durch Rückrechnung aus Steigung und Achsenabschnitt (vgl. Gleichungen (2.1.17) und (2.1.18)) bei den schweren Lanthaniden etwas bessere Ergebnisse erzielt werden: In allen Varianten und Datensätzen ist bei den schweren Lanthaniden das korrigierte Bestimmtheitsmaß $\bar{R}^2 \geq 0,91$, bei den leichten Lanthaniden kommt es insbesondere bei den flexiblen Seitenketten zu deutlich geringeren Werten von bis zu $\bar{R}^2 \approx 0,6$.

Bei Verwendung der variierten Reilly-Methoden wurden nur sehr geringe Werte für \bar{R}^2 erhalten. Bei den variierten Methoden wird der Fermi-Kontaktshift aus der Steigung und nicht aus dem Achsenabschnitt bestimmt, da dies eine höhere Genauigkeit zur Folge haben sollte. Tatsächlich sind aber die Fits insbesondere in den Pyridinringen der schweren Komplexe schlechter als bei den klassischen Reilly-Methoden: Während sich in den klassischen Auftragungen die Werte über einen breiten Bereich

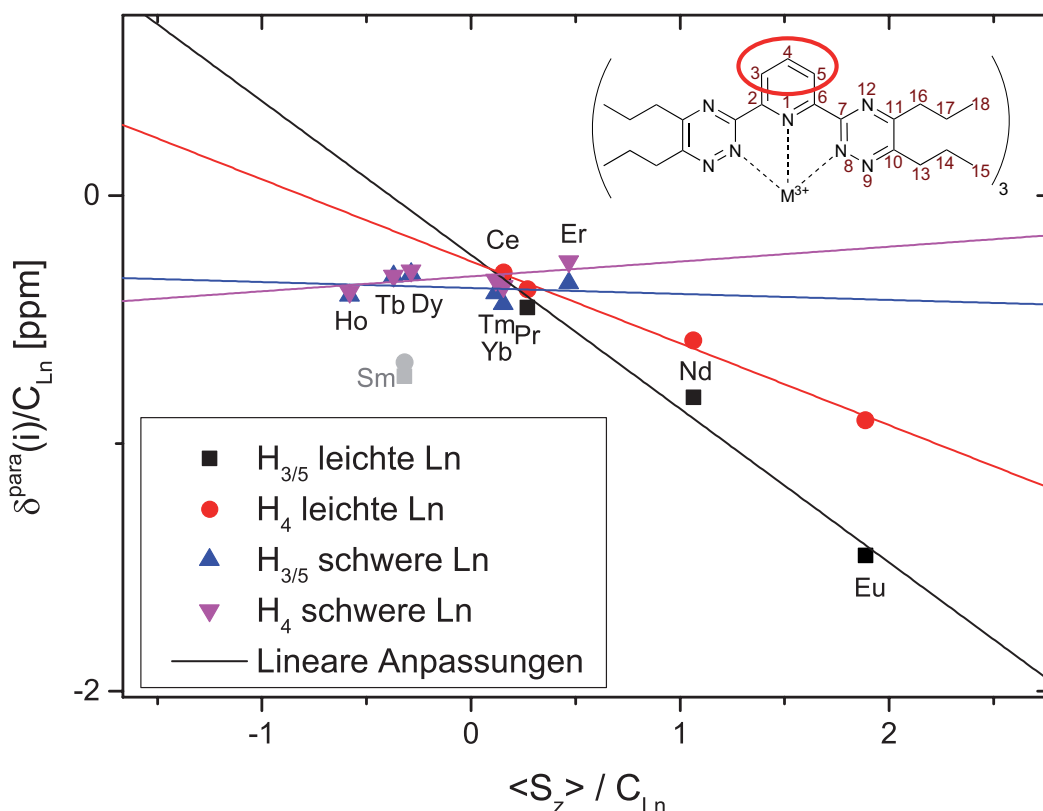


Abbildung 3.13: Variierte Reilley-Auftragung der Pyridinprotonen $H_{3/5}$ und H_4 der $nPrBTP$ -Komplexe. Verwendet wurde der Datensatz nach Spiliadis und Pinkerton. $Sm(III)$ wurde bei den Fits nicht berücksichtigt.

von ca. 15 Einheiten erstrecken, sind die Werte $\frac{\langle S_z \rangle_{Ln}}{C_{Ln}}$ sehr klein, das heißt die Punkte erstrecken sich nur über einen Bereich von ca. 3 Einheiten (vgl. Abb. 3.13). Darüber hinaus ist durch den geringen FCS die Steigung sehr klein, wodurch schon geringe Ungenauigkeiten zu deutlichen Abweichungen von der Linearität führen und die Bestimmung der Steigung aus diesen Gründen erheblich unsicherer ist, als es bei der klassischen Methode für Steigung und Achsenabschnitt der Fall ist.

Ein Vergleich der Werte für FCS und PCS mit den Werten, die durch die Bleaney-Methode ermittelt wurden (Tabelle 3.1), zeigt Folgendes: Während mit der Bleaney-Methode bei den leichten Lanthanidenkomplexen ein Überwiegen des Fermi-Kontaktshifts festgestellt worden war (an H_4 beträgt der FCS bis zu -7,62 ppm), liegen die mit den verschiedenen Reilley-Methoden ermittelten Werten in allen Fällen deutlich unter diesem Wert. Den stärksten Fermi-Kontaktshift zeigt der $Eu(III)$ -Komplex

Tabelle 3.27: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für das Pyridinproton H₄ in *n*PrBTP mit Hilfe der Reilley-Methoden. Die Ergebnisse wurden mit verschiedenen Datensätzen und Auftragungen erhalten, zum Vergleich sind jeweils die zurückberechneten paramagnetischen chemischen Verschiebungen $\delta_{\text{calcd}}^{\text{para}}$ und die gemessene Verschiebung $\delta_{\text{obs}}^{\text{para}}$ aufgeführt.

Ion	Reilley, klass.			Reilley, P.-S.			var. Reilley, klass.			var. Reilley, P.-S.			$\delta_{\text{obs}}^{\text{para}}$
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{para}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{para}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{para}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{para}}$	
Ce ³⁺	0,09	2,71	2,80	0,33	1,65	1,99	0,23	1,90	2,12	0,32	1,67	1,99	2,95
Pr ³⁺	0,27	4,76	5,03	1,01	2,89	3,90	0,68	3,34	4,02	0,98	2,91	3,89	4,15
Nd ³⁺	0,41	1,86	2,27	1,53	1,10	2,63	1,03	1,31	2,34	1,47	1,11	2,58	2,45
Sm ³⁺	-0,01	-0,22	-0,22	-0,08	0,18	0,11	-0,01	-0,15	-0,17	-0,08	0,19	0,11	0,47
Eu ³⁺	-0,97	-1,67	-2,64	-2,59	-1,05	-3,64	-2,45	-1,17	-3,63	-2,51	-1,06	-3,56	-3,62
Tb ³⁺	-0,81	29,86	29,06	-0,48	29,31	28,83	1,63	28,47	30,11	1,89	28,01	29,90	27,77
Dy ³⁺	-0,72	34,39	33,67	-0,43	34,08	33,65	1,47	32,79	34,25	1,72	32,56	34,28	30,24
Ho ³⁺	-0,57	13,50	12,93	-0,34	13,29	12,95	1,16	12,87	14,03	1,36	12,70	14,06	15,12
Er ³⁺	-0,39	-11,14	-11,53	-0,23	-11,25	-11,48	0,79	-10,62	-9,84	0,92	-10,52	-9,60	-8,75
Tm ³⁺	-0,21	-18,07	-18,27	-0,12	-18,06	-18,19	0,42	-17,22	-16,80	0,49	-17,26	-16,77	-19,40
Yb ³⁺	-0,07	-7,44	-7,51	-0,04	-7,50	-7,54	0,13	-7,10	-6,96	0,16	-7,16	-7,01	-7,47

mit ca. 2,5 ppm. Dass bei Eu(III) nicht vernachlässigbare FCS-Anteile auftreten, wurde bereits in der Literatur dokumentiert.⁵¹ Die Annahme, dass der FCS in den Yb(III)-Komplexen 5 % nicht überschreiten sollte, wird bei Anwendung der Reilley-Methode erfüllt. Prozentual macht unabhängig von der verwendeten Variante die Auswirkung der kovalent übertragenen Elektronenspindichte weniger als 2 % der paramagnetischen chemischen Verschiebung aus. Weiterhin zeigt der FCS für alle Varianten der Methode über die Lanthanidenreihe hinweg ein zu erwartendes Verhalten: Er steigt von den leichten Lanthaniden von einem niedrigen Niveau ausgehend langsam an, erreicht bei Eu(III) sein Maximum, hat bei den Lanthanidenionen mit hohem Spinerwartungswert (Tb(III), Dy(III)) noch relativ hohe Werte über 1 ppm (bei geringem Anteil an der Gesamtverschiebung) und fällt dann zu den schweren Lanthanidenionen hin ab. Die mittels der Reilley-Methode mit dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz erhaltenen Verhältnisse von FCS und PCS sind in Abbildung 3.14 dargestellt. Neben der Dominanz des PCS wird deutlich, dass das Vorzeichen des Pseudo-Kontaktshifts sich analog der Vorzeichen der Isoflächen der magnetischen Anisotropie verhält (vgl. Abbildung 2.2).

Im Gegensatz zu den temperaturabhängigen Methoden, die teils gegensätzliche Interpretationen der chemischen Verschiebung liefern, sind die Trends und Werte, welche die Varianten der Reilley-Methoden liefern, untereinander sehr ähnlich. In nahezu allen Fällen stimmen die beobachtete und die rückberechnete chemische Verschiebung in einem Fehlerbereich von ca. 10 % überein. Die variierten Reilley-Methoden ergeben im Schnitt größere Werte für den FCS als die klassischen Methoden.

Abbildung 3.13 zeigt, dass die Steigung an $H_{3/5}$ in den schweren Lanthanidenkomplexen sehr gering ist. Dies wird bei diesen Ionen durch große Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ kompensiert. Dadurch ergeben sich für diese Komplexe Fermi-Kontaktshifts in der gleichen Größenordnung wie bei den leichten Lanthanidenkomplexen. Die stark unterschiedlichen Steigungen im variierten Reilley-Plot zeigen aber auch, dass die Annahme, der Proportionalitätsfaktor $F(i)$, und damit die Hyperfeinkopplungskonstante $A(i)$, seien über die *gesamte* Lanthanidenserie konstant, so nicht haltbar ist. Innerhalb der jeweiligen Untergruppen (leichte / schwere Lanthanidenionen) ist diese Bedingung jedoch erfüllt.

Anhand von Tabelle 3.27 kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, welche Methode für das vorliegende Komplexsystem die geeignetste ist. Die verschiedenen Auftragungsarten und Datensätze ergeben sehr ähnliche Werte für FCS und PCS. Dies trifft insbesondere im Bereich der leichten Lanthanidenkomplexe auf

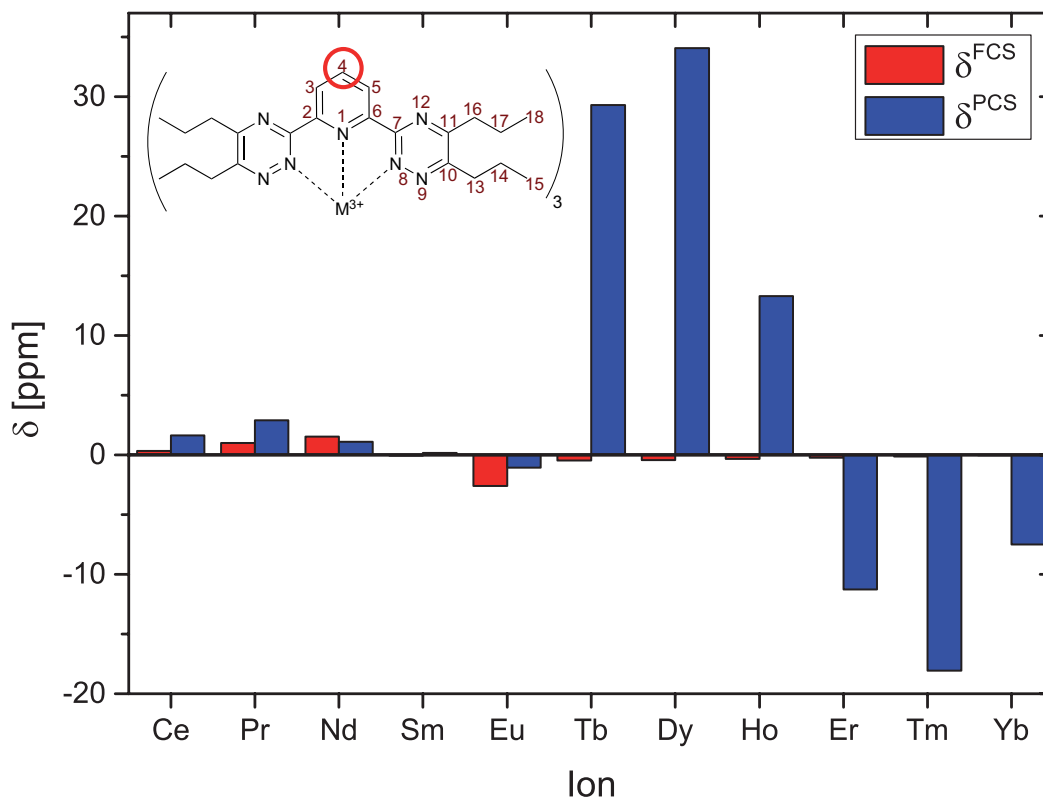


Abbildung 3.14: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Reilley-Methode mit dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz für H_4 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen.

die beiden Auftragungen mit den Datensätzen von Spiliadis und Pinkerton zu. Der Eu(III)-Komplex zeigt mit der „klassischen“ Auftragung die geringste Übereinstimmung zwischen berechnetem Wert und Messwert. Abweichungen gibt es auch bei den schweren Lanthanidenkomplexen, hier zeigen die rückberechneten Werte (als einfacher Indikator für die Güte der Anpassung) der klassischen Reilley-Methoden bessere Übereinstimmungen mit den gemessenen Werten als die der variierten Auftragungen.

An $\text{H}_{3/5}$ werden mit den klassischen Reilley-Methoden etwas größere Werte für den FCS ermittelt als an H_4 , mit den variierten Reilley-Methoden dagegen kleinere. Die Vorzeichen der Fermi-Kontaktteile der beiden Protonen sind bei den Reilley-Methoden gleich, im Rahmen der variierten Reilley-Methoden wechseln sie dagegen. Mit allen Methoden werden für den Eu(III)-Komplex die höchsten FCS-Werte in der gesamten Lanthanidenserie ermittelt. Auch an $\text{H}_{3/5}$ ist mit Ausnahme von Nd(III) und Eu(III) der Pseudo-Kontaktshift deutlich ausgeprägter als der Fermi-Kontaktshift, wie man es nach der Theorie auch erwarten würde.

Die aliphatischen Seitenketten sind sehr gut geeignet, die Reilley-Methoden zu überprüfen, da an den entsprechenden Protonen nur geringe Werte für den FCS auftreten sollten. Bei den temperaturabhängigen Methoden war der Fermi-Kontaktshift jedoch der größte Beitrag zur chemischen Verschiebung der Protonen und der Kohlenstoffatome. Der Pseudo-Kontaktshift hingegen zeigte stark schwankende Werte.

Untersucht man die paramagnetischen Verschiebungen mit Hilfe der Reilley-Methoden, zeigt sich im Gegensatz zu den temperaturabhängigen Methoden das erwartete Verhalten. An H_{13} ist der FCS deutlich geringer als der PCS, Ausnahme ist erneut der Eu(III)-Komplex. Für den FCS ergibt sich ein Maximalwert von 3 ppm an H_{13a} im Tb(III)-Komplex. Bei den Komplexen mit den Metallionen mit großer magnetischer Anisotropie liegt der PCS dagegen teils über 20 ppm. Während die Werte für den PCS am vicinalen H_{13b} sehr ähnlich sind, treten beim FCS große Unterschiede auf. So wechselt dieser bei Verwendung der klassischen Auftragung das Vorzeichen und unterscheidet sich um bis zu 10 ppm von dem an H_{13a} . An H_{13a} werden dabei positive Werte, an H_{13b} negative Werte für den FCS erhalten, der PCS ist in beiden Fällen negativ. Folglich ist die Wechselwirkung an diesen Protonen der Seitenkette vorwiegend dipolarer Natur, der Fermi-Kontaktshift spielt aber eine noch messbare Rolle. An H_{13b} ist der FCS deutlich stärker ausgeprägt als an H_{13a} , wobei die Aufspaltung des H_{13} -Signals fast ausschließlich auf die Änderung des FCS zurückzuführen ist. Dies ist ein direkter Widerspruch zu den mittels temperaturabhängiger Methoden errechneten Werten.

Warum die Reilley-Methoden und die variierten Reilley-Methoden unterschiedliche Ergebnisse für das Vorzeichen des FCS ergeben, ist unklar. Das Vorzeichen des FCS spielt dann eine Rolle, wenn ein „Karplus-artiges“ Verhalten des FCS vermutet wird. Die Karplus-Gleichung¹³⁵ selbst wäre nicht anwendbar, da sie nur sehr geringe negative Werte für die 3J -Kopplungskonstanten vorsieht, während hier signifikant große negative Werte erhalten werden.

H_{14} zeigt ein ähnliches Verhalten wie H_{13} : Der FCS (an H_{14a} außer bei Eu(III) unter 1 ppm) ist deutlich kleiner als der PCS. Dies entspricht den Erwartungen aus der Theorie: Der FCS nimmt entlang der Seitenkette stark ab. Der Unterschied im FCS zwischen H_{14a} und H_{14b} besteht weiter, nimmt aber ebenfalls deutlich ab. Variierte Methoden und klassische Methoden zeigen in Bezug auf die Größe des FCS nur geringe Abweichungen, die Vorzeichen sind aber gegensätzlich. Der PCS bleibt annähernd gleich und ist bei den Komplexen mit starker magnetische Anisotropie in der Mitte der Lanthan-

nidenserie sogar etwas größer als an H_{13} . Die Unterschiede im PCS vicinaler Protonen sind wesentlich geringer als beispielsweise bei Anwendung der Bleaney-Methode.

Für H_{15} sinkt der Beitrag des FCS in allen Varianten der Methoden auf Werte zwischen denen von H_{14a} und H_{14b} ab. Mit Ausnahme von Eu(III) und Sm(III) ist der PCS stets größer als der FCS, insbesondere bei den schweren Lanthanidenkomplexen liegt der Anteil des FCS deutlich unter 20 %. Für H_{15} ergeben sich zwischen den verschiedenen Auftragsarten und Datensätzen keine systematischen Vorzeichenwechsel, wie es bei den Methylenprotonen der Fall ist.

In der oberen Seitenkette H_{16} bis H_{18} ergibt sich ein gegensätzliches Verhalten zur unteren Seitenkette. Hier werden an den Protonen H_{16a} größere Werte für den FCS erhalten werden als an H_{16b} . Die Unterschiede zwischen den einzelnen Auftragsarten sind in dieser Seitenkette etwas stärker ausgeprägt. An H_{16a} wäre nach dieser Methode der FCS in den Komplexen mit Nd(III), Eu(III), Ho(III) und Er(III) größer als der jeweilige PCS. Bei Verwendung des Pinkerton-Spiliadis-Datensatzes unterscheiden sich die erhaltenen Werte nicht signifikant voneinander. Auch mit der variierten Reilley-Methode und klassischem Datensatz dominiert der FCS bei den genannten Komplexen. Die Verwendung des Pinkerton-Spiliadis-Datensatzes ändert die Werte nicht maßgeblich. In der oberen Seitenkette sind die Unterschiede zwischen den PCS-Werten der vicinalen Protonen ausgeprägter als bei der unteren Seitenkette. Während beispielsweise für H_{13a} und H_{13b} der Unterschied im Pseudo-Kontaktshift unter 1 ppm liegt, beträgt er in der oberen Seitenkette über 4 ppm (Dy(III)-Komplex).

Für das nachfolgende Methylenprotonenpaar H_{17} werden an H_{17b} ebenfalls größere Werte für den FCS erhalten als an H_{17a} . An den vicinalen H_{17} -Protonen sind auch die PCS-Unterschiede größer als an den entsprechenden Protonen der unteren Seitenkette. Dies wird insbesondere bei der klassischen Reilley-Auftragung deutlich. Eine Erklärung hierfür ist, dass sich in Lösung eine andere Anordnung der Protonen in der oberen Seitenkette als in der unteren ergibt. Da die untere Seitenkette näher am Zentralion des Komplexes liegt, wird ihre Flexibilität und Rotierbarkeit durch die anderen Liganden und deren Seitenketten stärker eingeschränkt als die weiter außen liegende obere Seitenkette. Wären die Anordnungen „spiegelbildlich“, müssten die PCS-Unterschiede der vicinalen Protonen ebenso gering wie in der unteren Seitenkette sein. Durch eine leichte Verdrehung der oberen Seitenkette ist es möglich, dass ein ausreichend großer Winkelunterschied $\Delta\theta$ zwischen den beiden Protonen auftritt, der den Unterschied im PCS erklärt.

Für das vom Koordinationszentrum weit entfernte Methylproton H_{18} ergeben sich nur minimale Unterschiede durch die Verwendung unterschiedlicher Auftragsarten und Datensätze: Der FCS liegt unter 0,25 ppm, selbst bei den Ionen mit vielen ungepaarten Elektronen und daher großem Spinerwartungswert $\langle S_z \rangle_{Ln}$. Damit bilden alle Varianten exakt das Verhalten ab, das nach der Theorie des Fermi-Kontaktshifts zu erwarten ist. Die auftretenden Verschiebungen von bis zu 2,57 ppm im Tb(III)-Komplex gehen zu über 90 % auf den Pseudo-Kontaktshift zurück. Die einzige Ausnahme bildet auch hier der Eu(III)-Komplex, bei dem der Anteil des FCS bei fast 50 % liegt. Dieser Wert passt zu den bisherigen Beobachtungen, dass im Eu(III)-Komplex der Fermi-Kontaktmechanismus eine weitaus größere Rolle spielt als in allen anderen Komplexen der Lanthanidenionen. Die Ergebnisse stehen im direkten Widerspruch zu denen der Bleaney-Methode, mit der in allen Komplexen ein deutliches Überwiegen des FCS festgestellt wurde, was physikalisch nicht erklärbar ist. Auch die zusätzliche Berücksichtigung des temperaturunabhängigen Gliedes der Temperaturreihenentwicklung führte zu Ergebnissen, die ebenfalls ein Überwiegen des FCS konstatierten.

Kohlenstoffe

Auch für die Kohlenstoffatome im $nPrBTP$, bei denen durch die Zugänglichkeit des p -Orbitals ein größerer Beitrag des Fermi-Kontaktshifts im Vergleich zu den Protonen erwartet wird, wurden alle Varianten der Reilley-Auftragung durchgeführt. Die dabei erhaltenen Linearitäten sind im Allgemeinen gut, variieren aber für die verschiedenen Varianten. Generell werden für die schweren Lanthanide höhere korrigierte Bestimmtheitsmaße erhalten. Bei den klassischen Reilley-Auftragungen liegen die Werte für diesen Teil der Lanthanidenreihe stets über $\bar{R}^2 = 0,97$. Bei den Komplexen der leichten Ionen der Lanthanidenserie wurden etwas geringere Bestimmtheitsmaße erhalten, die Anpassungen sind dabei jedoch im akzeptablen Bereich über $\bar{R}^2 = 0,8$. Die variierte Reilley-Methode liefert meist etwas niedrigere Bestimmtheitsmaße, wobei im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffatome sehr kleine oder sogar negative \bar{R}^2 -Werte auftreten. Dies gilt für alle Lanthanidenkomplexe. Auf der anderen Seite sind die linearen Anpassungen für C_7 erheblich besser als mit der klassischen Reilley-Methode. Dieses Verhalten kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass in den Seitenketten ein geringer FCS (für den die Methode sensibler ist) auftritt, der aber an C_7 stark ausgeprägt ist. Die Bestimmtheitsmaße, die mit der variierten Reilley-Methode und dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz erhalten werden, sind im Mittel etwas besser als

bei Verwendung des klassischen Datensatzes. Ausnahmen sind C_{13} bei den schweren Lanthanidenkomplexen und C_{14} bei den leichten Lanthanidenkomplexen.

Abbildung 3.15 zeigt die linearen Anpassungen nach der klassischen Reilley-Methode mit dem Datensatz nach Spiliadis und Pinkerton für die Kohlenstoffatome des Pyridinrings. Die Ergebnisse aller 4 Methoden zeigen, dass an C_4 in allen Komplexen außer Nd(III) und Eu(III) der Pseudo-Kontaktshift deutlich stärker ist als der Fermi-Kontaktshift. Ursache dafür ist, dass drei Bindungen zwischen der Bindungsstelle N_1 und dem betrachteten Kohlenstoffatom liegen, und in Lanthanidenkomplexen nach der Theorie nur eine geringe Übertragung von Elektronenspindichte auftritt.

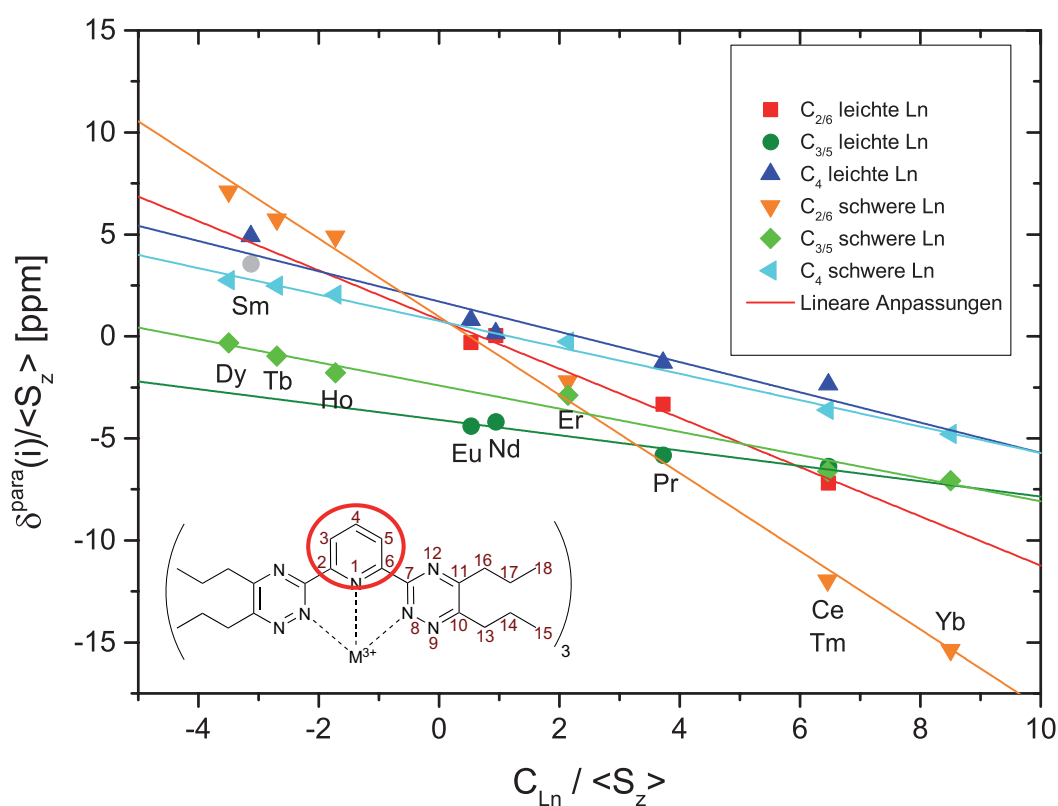


Abbildung 3.15: Klassische Reilley-Auftragung mit dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz für die Pyridinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen. Beim Sm(III) -Komplex konnte nur C_4 für die lineare Anpassung berücksichtigt werden.

Die Werte für den PCS an $C_{3/5}$ sind vergleichbar mit denen an C_4 . Im Bereich der leichten Lanthanide werden minimal größere Werte für den PCS erhalten als an C_4 , bei den schweren Lanthaniden sinkt der PCS gegenüber C_4 leicht ab. Allerdings unterschieden sich die in Abbildung 3.15 gezeigten linearen Anpassungen deutlich in

ihren Achsenabschnitten, was ein Anzeichen für einen von C_4 verschiedenen Anteil des FCS ist. Tatsächlich ist der FCS an $C_{3/5}$ in den meisten Fällen der dominierende Beitrag zur paramagnetischen chemischen Verschiebung. Ausnahmen sind die Komplexe von Tm(III) und Yb(III), bei denen der Anteil des FCS erwartungsgemäß am geringsten ist. Besonders große Werte für den FCS im Vergleich zum PCS werden bei Nd(III) und Eu(III) erhalten. Bei diesen Lanthaniden wechselt der FCS im Vergleich zu C_4 und $C_{2/6}$ das Vorzeichen.

Das Kohlenstoffatom $C_{2/6}$ ist im Pyridinring der Koordinationsstelle am nächsten und zeigt daher auch den stärksten Pseudo-Kontaktshift im Pyridinring. Für die drei Lanthanidenionen mit dem stärksten Paramagnetismus, das heißt Tb(III), Dy(III) und Ho(III), erreicht der PCS Werte von über 150 ppm. Dass der Pseudo-Kontaktshift an diesem Kohlenstoffatom besonders groß ist, zeigt sich auch in Abbildung 3.15, die linearen Anpassungen für $C_{2/6}$ weisen von allen gezeigten Graphen die größten Steigungen auf. Der Fermi-Kontaktshift an $C_{2/6}$ ist insbesondere für die Komplexe der leichten Lanthanidenionen sehr klein und nur im Fall von Eu(III) größer als der PCS. Auch für die schweren Lanthanidenkomplexe übersteigt er 45 ppm (Tb(III), variierte Reilley-Methode, Pinkerton-Spiliadis-Datensatz) nicht.

Betrachtet man die Pyridinkohlenstoffkerne aller Lanthanidenkomplexe, zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Erwartungen aus der Theorie. Die Vorzeichen des PCS folgen den in Abbildung 2.2 dargestellten Vorzeichenkonventionen. Sie sind in den Komplexen von Eu(III) und Er(III)-Yb(III) denen der anderen Lanthanidenkomplexe entgegengesetzt, da die magnetische Anisotropie für diese vier Komplexe negativ ist. Innerhalb eines Komplexes tritt jedoch beim PCS der Pyridinkohlenstoffe kein Vorzeichenwechsel auf: Bei der beobachteten D_{3h} -Symmetrie der Komplexe müssen alle Kohlenstoffatome des Pyridinrings in der Nähe der x, y -Ebene, und damit innerhalb einer Isofläche des PCS (vgl. Abbildung 2.2) liegen. Daher ändert sich - außer bei besonders kleinen Isoflächen, wie beispielsweise im Sm(III)-Komplex - das Vorzeichen nicht. Dieses Verhalten zeigt sich bei Verwendung der Bleaney-Methode und bei der erweiterten Temperaturreihenentwicklung nicht. Hier wechseln die Vorzeichen des Pseudo-Kontaktshifts innerhalb des Pyridinrings ohne erkennbares Muster, wobei in fast allen Fällen der Fermi-Kontaktshift den größten Beitrag zur chemischen Verschiebung darstellt. Mit den Reilley-Methoden ist das nur an $C_{3/5}$ der Fall. An N_1 ist ein starker FCS zu erwarten. Bei Auftreten von Spinpolarisation müsste folglich an $C_{2/6}$ ein geringer, an $C_{3/5}$ ein starker und an C_4 wieder ein schwacher FCS zu beobachten sein. Damit ergibt sich das erwartete „plus - minus - plus“-Muster. Dass hier jedoch

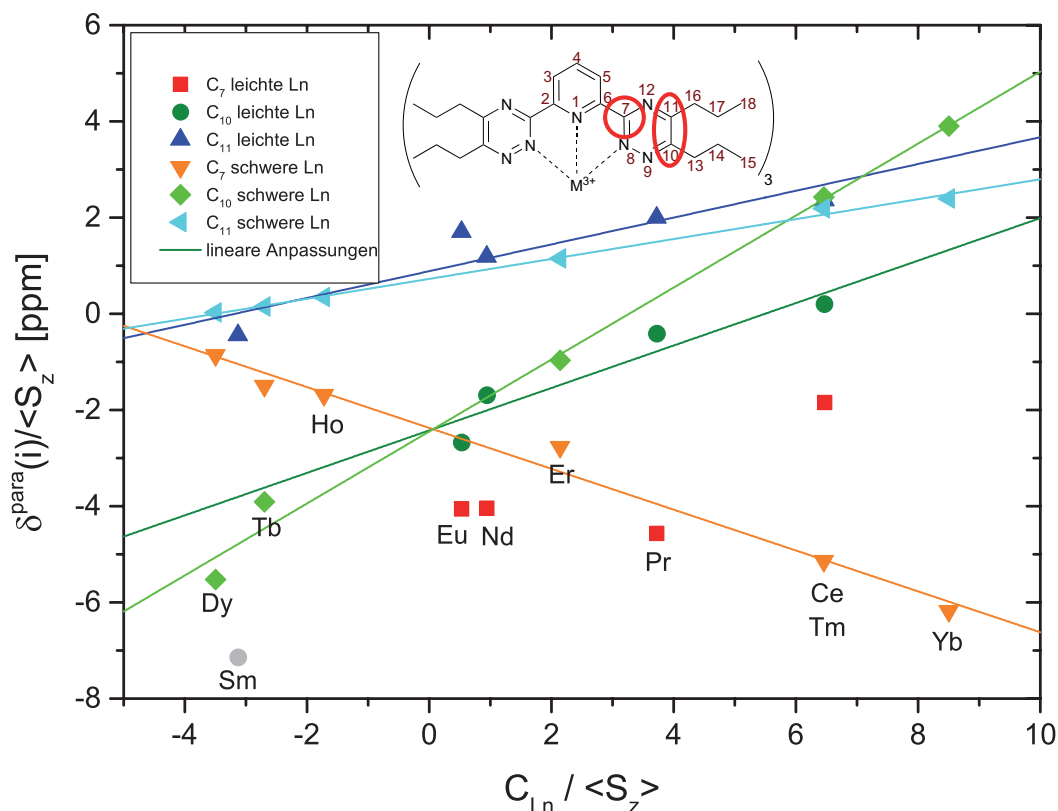


Abbildung 3.16: Klassische Reilly-Auftragung mit dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz für die Triazin-kohlenstoffe in *n*PrBTP-Komplexen. Beim Sm(III)-Komplex konnte nur C₁₁ für die lineare Anpassung berücksichtigt werden. Für C₇ in den leichten Lanthanidenkomplexen war kein Fit möglich.

die Elektronenspindichte durch mehr als einen Mechanismus im Pyridinring verteilt wird, zeigt sich daran, dass der FCS der entsprechenden Protonen H_{3/5} und H₄ der leichten Lanthanidenkomplexe positiv und der der schweren Lanthanidenkomplexe negativ ist. Damit ist der FCS der Protonen an H₄ zwar dem an C₄ entgegengesetzt, dies gilt aber nicht für die Protonen und Kohlenstoffatome an Position 3/5, wo der FCS deutlich stärker ausgeprägt ist.

Abbildung 3.15 zeigt außerdem, dass die Unterschiede zwischen den leichten und schweren Lanthanidenkomplexen für C_{2/6} besonders stark sind. Die linearen Anpassungen für die beiden Hälften der Lanthanidenreihe (rot und orange) unterscheiden sich in der Steigung sehr deutlich. Bis C₄ nehmen die Unterschiede weiter ab und sind an diesem Kern nur noch vergleichsweise schwach ausgeprägt. Der Einfluss des Lanthanidenions auf die Kohlenstoffkerne nimmt somit mit zunehmender Entfernung ab.

Abbildung 3.16 zeigt die Ergebnisse der klassischen Reilley-Methode unter Verwendung des Pinkerton-Spiliadis-Datensatzes für die Kohlenstoffatome der Triazinringe in den n PrBTP-Komplexen. Im Falle von C_7 konnte für die Lanthanidenionen kein Fit durchgeführt werden. Die anderen linearen Anpassungen geben jedoch die Datenpunkte sehr gut wieder. Die Anpassungen sind dabei für die schweren Lanthanidenkomplexe besser als für die Leichten. Die Rückberechnung der Werte zeigt, dass für den gesamten paramagnetischen chemischen Shift ein Fehler von ca. 10 % auftritt. Für den Triazinring unterscheiden sich die Ergebnisse der einzelnen Auftragungsarten und Datensätze mit Ausnahme des Eu(III)-Komplexes nur geringfügig voneinander. Insgesamt reproduziert die klassische Reilley-Methode die Daten etwas besser als die variierte Reilley-Methode.

Aus Abbildung 3.16 geht hervor, dass C_7 im Gegensatz zu C_{10} und C_{11} eine negative Steigung aufweist. Somit hat der Pseudo-Kontaktshift das gleiche Vorzeichen wie die Kohlenstoffkerne des Pyridinrings. C_7 liegt, genau wie die Pyridinkohlenstoffe, nahe an der x, y -Ebene. Die Kohlenstoffe C_{10} und C_{11} hingegen befinden sich weiter von dieser Ebene entfernt, daher zeigt der Vorzeichenwechsel relativ zu C_7 , dass sie im Einflussbereich einer anderen PCS-Isofläche liegen (vgl. Abbildung 2.2). Da C_7 allerdings weiter von der x, y -Ebene entfernt ist als $C_{2/6}$, weist es einen kleineren Winkel θ zur z -Achse auf. Folglich nimmt der PCS deutlich kleinere Werte an als bei den Pyridinkohlenstoffen. Der maximal ermittelte PCS erreicht im Tb(III)-Komplex Werte von 30-40 ppm. Diese liegen deutlich unter dem PCS, der im Pyridinring festgestellt wurde.

Der Fermi-Kontaktshift an C_7 unterscheidet sich maßgeblich von dem an $C_{2/6}$. An C_7 ist der FCS der dominierende Beitrag zur paramagnetischen chemischen Verschiebung, während bei $C_{2/6}$ der PCS überwiegt. C_7 liegt zwei Bindungen von N_1 entfernt, allerdings direkt neben der Bindungsstelle N_8 . Bei identischen Bindungsverhältnissen zwischen dem Lanthanidenion und N_1 und N_8 sollte sich der FCS gleich verhalten. Der Einfluss von N_1 , der durch den aromatischen Pyridinring weitergetragen wird, scheint jedoch an C_7 erheblich stärker zu sein als der von N_8 . Andernfalls, also falls der Einfluss von N_8 dominieren würde, sollte der FCS an C_7 dem an $C_{2/6}$ ähneln. Weiterhin fügt sich der FCS an C_7 nahtlos in das Spinpolarisationsmuster ein, das im Pyridinring beobachtet wird, was ebenfalls für einen dominierenden Einfluss von N_1 spricht.

Ob im Triazinring des n PrBTP-Komplexe ebenfalls ein Spinpolarisationsmuster auftritt, ist nur schwer festzustellen. Zum einen überlagern sich die Einflüsse der beiden

Bindungsstellen in diesem Teil des Liganden, zum anderen enthält der Triazinring das Stickstoffatom N₁₂, über das keine Aussagen möglich sind, sowie die beiden benachbarten Atome N₈ und N₉, die sehr stark durch die Koordination des Lanthanidions beeinflusst werden und deren chemische Verschiebung nicht direkt mit denen der Kohlenstoffe zu vergleichen ist. Falls zudem elektronektivere Heteroatome auf die Spinpolarisation ebenso einwirken wie auf homo- und heteronukleare Kopplungen (Unterbrechung der Kopplung), wäre durch N₉ und N₁₂ der „äußere“ Molekülteil effektiv von den Bindungsstellen entkoppelt. Der FCS an C₁₀ ist für Ce(III)-Nd(III) positiv, für die nachfolgenden Komplexe dagegen negativ; für C₁₁ ist dieses Verhalten umgekehrt. Dies fügt sich in ein (vermutetes) Spinpolarisationsmuster ein, das in N₉ mit negativem Vorzeichen seinen Ursprung hat. Dazu kommt, dass der FCS an C₁₀ sehr groß ist, an C₁₁ dagegen wieder klein. Dieses Spinpolarisationsmuster sollte sich dann auch in den Seitenketten weiter fortsetzen.

An C₁₀ werden im Triazinring die höchsten Werte für den Pseudo-Kontaktshift ermittelt, an C₁₁ fallen diese Werte stark ab. Da die Kohlenstoffe innerhalb der gleichen PCS-Isofläche liegen, hat der PCS jeweils das gleiche Vorzeichen. Erwartungsgemäß treten an C₁₀ größere Unterschiede im PCS zwischen den Komplexen der beiden Hälften der Lanthanidenserie auf als für das weiter entfernte C₁₁.

Ein Vergleich mit der Bleaney-Methode zeigt, dass diese die Vorzeichen von FCS und PCS überwiegend richtig wiedergibt. Das Spinpolarisationsmuster konnte mit der Bleaney-Methode weder im Pyridin-, noch im Triazinring nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind die für den FCS erhaltenen Werte wesentlich zu groß. Bei Berücksichtigung des temperaturunabhängigen Gliedes ergeben sich noch weniger Übereinstimmungen mit den mit der Reilley-Methode ermittelten Werten und Trends.

Für die untere Seitenkette C₁₃ - C₁₅ ergeben sich je nach verwendeter Methode ein Satz von Werten für die klassische und ein Satz von Werten für die variierte Reilley-Auftragung, die sich signifikant voneinander unterscheiden. Hierbei werden Differenzen von 2-3 ppm erreicht. Die Verwendung unterschiedlicher Datensätze hat dagegen keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse. Unabhängig von den numerischen Werten zeigt sich in allen Varianten das gleiche Gesamtbild: Der FCS für die schweren Lanthanidenkomplexe ist an C₁₃ sehr klein. Bei der klassischen Reilley-Auftragung werden positive Werte unter 2 ppm, bei der variierten Reilley-Auftragung negative Werte bis maximal -1 ppm ermittelt. Der FCS an C₁₄ ist deutlich stärker und negativ. An C₁₅ ist der erhaltene Wert für den FCS wieder numerisch kleiner, aber immer noch negativ. Damit setzt sich hier das von C₁₀ ausgehende erwartete Muster einer Spinpo-

larisierung fort. Es fehlt zwar der letzte Vorzeichenwechsel, jedoch ist der abnehmende Absolutwert des FCS ein ausreichendes Kriterium.

Für die leichten Lanthanidenkomplexe ist der Nachweis eines Spinpolarisierungsmusters schwieriger, da der FCS genau wie die gesamte paramagnetische chemische Verschiebung um den Faktor 10 geringer ist als bei den schweren Lanthanidenkomplexen. Der Vorzeichenwechsel des FCS relativ zu dem der schweren Lanthanidenkomplexe ist durch das umgekehrte Vorzeichen der Spinerwartungswerte begründet. Nur im Eu(III)-Komplex ist der FCS der größte Beitrag zur chemischen Verschiebung. Unabhängig von Methode und Datensatz nimmt der PCS von C_{13} zu C_{14} etwas zu, um dann zu C_{15} deutlich abzufallen.

In der weiter vom Zentralion entfernten Seitenkette C_{16} - C_{18} sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Auftragungsarten und Datensätzen kleiner als in der unteren Seitenkette. Der FCS deutet erneut auf das Vorliegen von Spinpolarisation als eine wichtige Wechselwirkungsart zwischen Lanthanidenion und Ligand hin. Ein Anzeichen dafür ist, dass an C_{16} der größte Fermi-Kontaktshift innerhalb der Seitenketten auftritt. Da der FCS an C_{11} bedingt durch die angenommene Spinpolarisation klein ist, wird ein großer FCS an C_{16} bei starker Spinpolarisation erwartet. Mit Ausnahme der Komplexe von Tm(III) und Yb(III) ist der FCS der größte Anteil an der paramagnetischen chemischen Verschiebung. Im Vergleich zu C_{16} werden an C_{17} deutlich geringere Werte erhalten, in den Komplexen der leichten Lanthaniden sinkt der FCS an C_{18} (außer bei Verwendung der klassischen Reilley-Methode und dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz) erwartungsgemäß auf 0. Darüber hinaus zeigt sich in den Fermi-Kontaktverschiebungen der schweren Lanthanidenkomplexe das Spinpolarisationsmuster mit Vorzeichenwechsel: der FCS an C_{16} und C_{18} ist negativ, an C_{17} dagegen positiv. Auch der PCS wird innerhalb der Seitenkette von Atom zu Atom geringer und ist insgesamt deutlich kleiner als in der unteren Seitenkette.

Auch die Ergebnisse der Bleaney-Methode zeigen das Auftreten von Spinpolarisation in der oberen Seitenkette. Die mit den Reilley-Methoden ermittelten Werte verdeutlichen diesen Wechselwirkungsmechanismus in beiden Seitenketten jedoch erheblich besser. Darüber hinaus liefert die Reilley-Methode in sich konsistente Werte. Die Vorzeichenwechsel sind in guter Übereinstimmung mit der Theorie; die bei der Bleaney-Methode beobachteten Anomalien, wie beispielsweise das gleichmäßige Ansteigen des PCS in der unteren Seitenkette, treten nicht auf. Die Ergebnisse der Reilley-Methode sind darüber hinaus auch wesentlich konsistenter und aufschlussreicher als die, welche durch die Berücksichtigung eines hypothetischen TIS gewonnen wurden.

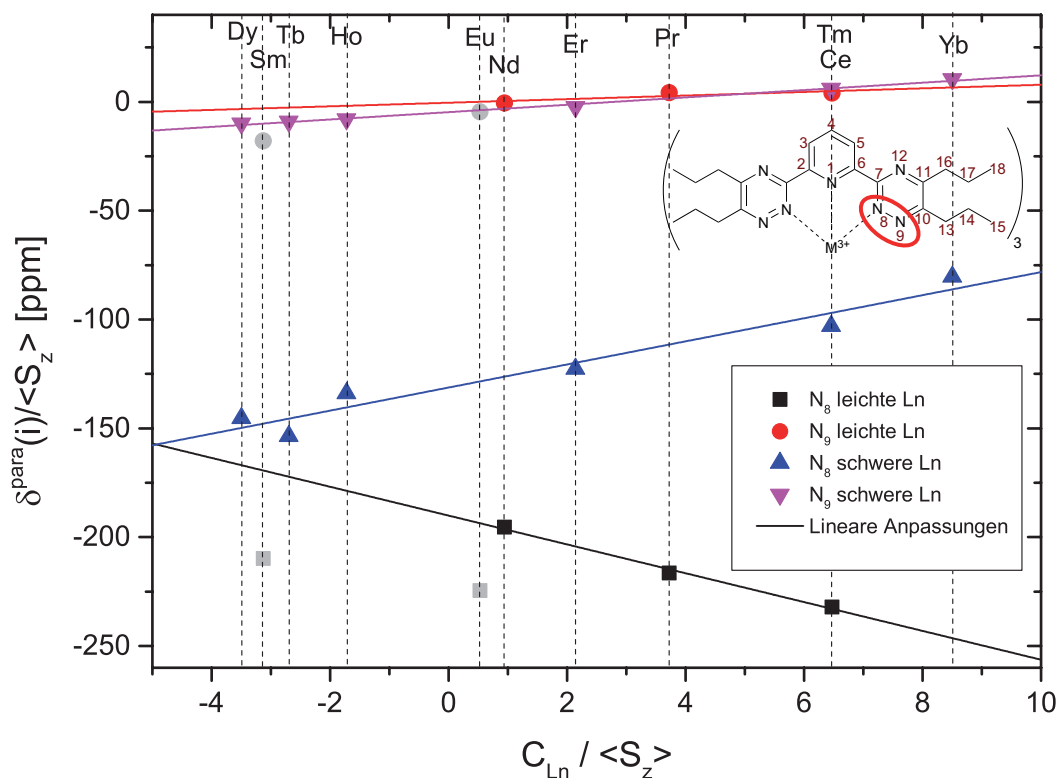


Abbildung 3.17: Klassische Reilley-Auftragung mit dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz für die Stickstoffatome N_8 und N_9 in n PrBTP-Komplexen. Datenpunkte in grau wurden für die linearen Anpassungen nicht berücksichtigt.

Auch wird der FCS nicht so stark überschätzt wie es bei den temperaturabhängigen Methoden der Fall ist.

Stickstoffe

Auch für die isotonenangereicherten Stickstoffatome N_8 und N_9 wurden alle vier Varianten der Reilley-Auftragung durchgeführt. Hierbei tritt der „Gadolinium Break“ besonders deutlich zu Tage, weshalb die linearen Anpassungen jeweils für die leichten und schweren Lanthanidenkomplexe getrennt durchgeführt wurden (Abbildung 3.17). Die erhaltenen Bestimmtheitsmaße liegen für die klassische Reilley-Methode mit Ausnahme von N_9 der leichten Lanthanidenkomplexen über $\bar{R}^2 = 0,97$. Die besten Übereinstimmungen mit den gemessenen paramagnetischen chemischen Verschiebungen ergeben sich bei der klassischen Reilley-Methode mit dem Datensatz nach Spiliadis und Pinkerton. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Varianten sind aller-

dings klein. In dem gezeigten Beispiel wurden die Datenpunkte der Eu(III)- und der Sm(III)-Komplexe nicht mit in die lineare Anpassung einbezogen. Die Datenpunkte, insbesondere für Sm(III), liegen bei Verwendung des Datensatzes von Pinkerton und Spiliadis erheblich näher an der Anpassungsgeraden als bei Verwendung des klassischen Datensatzes nach Bleaney und Golding.

Abbildung 3.17 zeigt, dass die Unterschiede zwischen den Komplexen der leichten und schweren Lanthanidenionen für N_8 besonders stark ausgeprägt sind, es treten für die beiden Gruppen sogar unterschiedliche Steigungen auf. Bei den nichtkoordinierenden Stickstoffen N_9 dagegen sind die Unterschiede deutlich geringer.

Am Verlauf der linearen Anpassungen ist ersichtlich, dass an N_8 der Fermi-Kontaktshift eine große Rolle spielt (großer Achsenabschnitt), aber auch ein starker PCS auftritt (große Werte für die Steigungen). In Abbildung 3.18 (oben) ist die Verteilung von FCS und PCS an N_8 graphisch dargestellt. Mit Ausnahme der beiden schwersten Lanthanidenkomplexe, Tm(III) und Yb(III), macht der Fermi-Kontaktshift mehr als 80 % der paramagnetischen chemischen Verschiebung aus. Dabei steigt am Anfang der Lanthanidenreihe der Anteil von knapp über 80 % auf über 98 % im Eu(III)-Komplex an. Dass bei Eu(III) der maximale Anteil des FCS an der Gesamtverschiebung ermittelt wird, steht im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen. Mit Ausnahme von Ho(III) und Er(III) sinkt danach der Anteil des FCS an der Verschiebung wieder.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der einzelnen Varianten der Reilley-Methode kann exemplarisch anhand des Tb(III)-Komplexes verdeutlicht werden, der den größten absoluten FCS aufweist. Die errechneten Werte für den FCS liegen je nach Methode in einem Bereich zwischen -4153 ppm und -4180 ppm. Sie differieren damit um weniger als 1 % des Wertes voneinander. Bei der Rückberechnung der chemischen Verschiebung ergeben sich Differenzen zum gemessenen Wert von weniger als 10 %.

Der Pseudo-Kontaktshift an N_8 macht trotz seiner absoluten Größe von meist einigen hundert ppm nur einen kleinen Anteil an der Gesamtverschiebung aus, der FCS dominiert die chemische Verschiebung an diesem Atom. Dagegen überschreitet der Anteil des FCS an N_9 selbst bei Komplexen aus der Mitte der Lanthanidenreihe, bei denen ein starker FCS beobachtet wurde, kaum 50 % (siehe Abbildung 3.18 unten). Ausnahmen sind Eu(III), Ho(III) und Er(III), bei denen ein signifikanter FCS auftritt. Bei den Komplexen Ce(III)-Sm(III) geht, je nach verwendeter Auftragungsart und Datensatz, der FCS in einigen Fällen sogar gegen 0. Der kleine FCS entspricht den Erwartungen bei Vorliegen von Spinpolarisation. Der im Vergleich zu N_8 deutlich kleinere

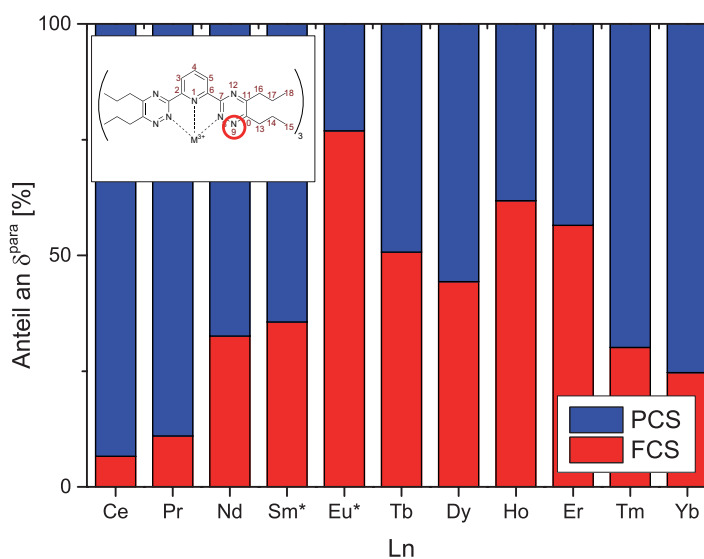
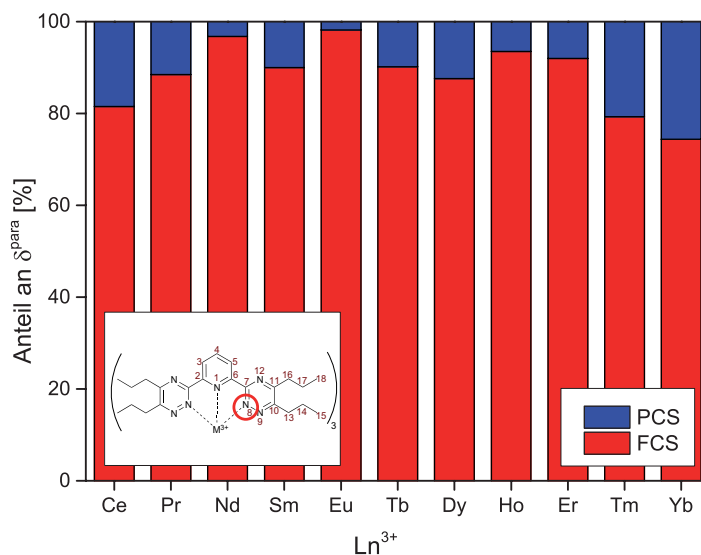


Abbildung 3.18: Prozentuale Verteilung von FCS und PCS an N₈ (oben) und N₉ (unten) in *n*PrBTP-Komplexen. Die Verteilungen beruhen auf den linearen Anpassungen mit der klassischen Reilley-Methode und dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz. Die mit * gekennzeichneten Werte stammen aus der Verwendung der variierten Reilley-Methode.

PCS bestimmt die auftretende paramagnetische chemische Verschiebung. Dies gilt in besonderem Maße für die Komplexe an beiden Enden der Lanthanidenreihe.

Obwohl auch mit der Bleaney-Methode große Werte für den FCS an N_8 und etwas geringere an N_9 ermittelt wurden, unterscheiden sich diese Werte insbesondere am Anfang der Lanthanidenreihe deutlich von denen der Reilley-Methoden. Für beide Stickstoffkerne wird der FCS sowohl in Bezug auf die numerischen Werte als auch in Bezug auf den prozentualen Anteil an der chemischen Verschiebung überbetont. Bei Berücksichtigung des temperaturunabhängigen Gliedes a_0 wird dieser Effekt sogar noch verstärkt.

Fazit

Die verschiedenen Auftragungsarten und Datensätze, die bei der Reilley-Methode zur Anwendung kommen, liefern bei den n PrBTP-Komplexen ähnliche Werte und Trends. Die Anpassung an eine lineare Funktion ist bis auf sehr wenige Ausnahmen sehr gut und zeigt hohe korrigierte Bestimmtheitsmaße. Tendenziell liefert die klassische Auftragsvariante mit dem Datensatz nach Spiliadis und Pinkerton den zuverlässigsten Wert. Es werden weitaus weniger Ausnahmen von den übergeordneten Trends beobachtet als mit den temperaturabhängigen Methoden. Insgesamt tritt in den n PrBTP-Komplexen ein merklicher FCS auf, der aber mit Ausnahme der koordinierenden Stickstoffatome und der Kohlenstoffatome, an denen der FCS von einer starken Spinpolarisation begünstigt wird, nicht den PCS dominiert. Sowohl das Polarisationsmuster als auch das einheitliche Verhalten von FCS und PCS entsprechen den Erwartungen aus der Theorie. Die Beobachtung, dass in Eu(III)-Komplexen besonders hohe Werte für den FCS erhalten werden, bestätigt sich auch in der Reilley-Auswertung.

3.5.2 C5-BPP-Komplexe

Protonen

Auch für die Lanthanidenkomplexe des C5-BPP wurden alle vier Varianten der Reilley-Methode angewendet. Dabei gestaltet sich die Auswertung nach Reilley komplizierter als für die n PrBTP-Komplexe, wie in Abbildung 3.19 dargestellt ist. Ursache hierfür ist, dass die Reihe der Lanthanidenkomplexe in *mindestens* zwei Untergruppen zerfällt. Für die leichten Lanthanidenionen bis Eu(III) werden (ohne Berücksichtigung von Sm(III)) sehr gute lineare Anpassungen mit \bar{R}^2 -Werte über 0,93 für alle Protonen erreicht. Im Bereich der Datenpunkte für die Komplexe mit Tb(III), Dy(III) und Ho(III)

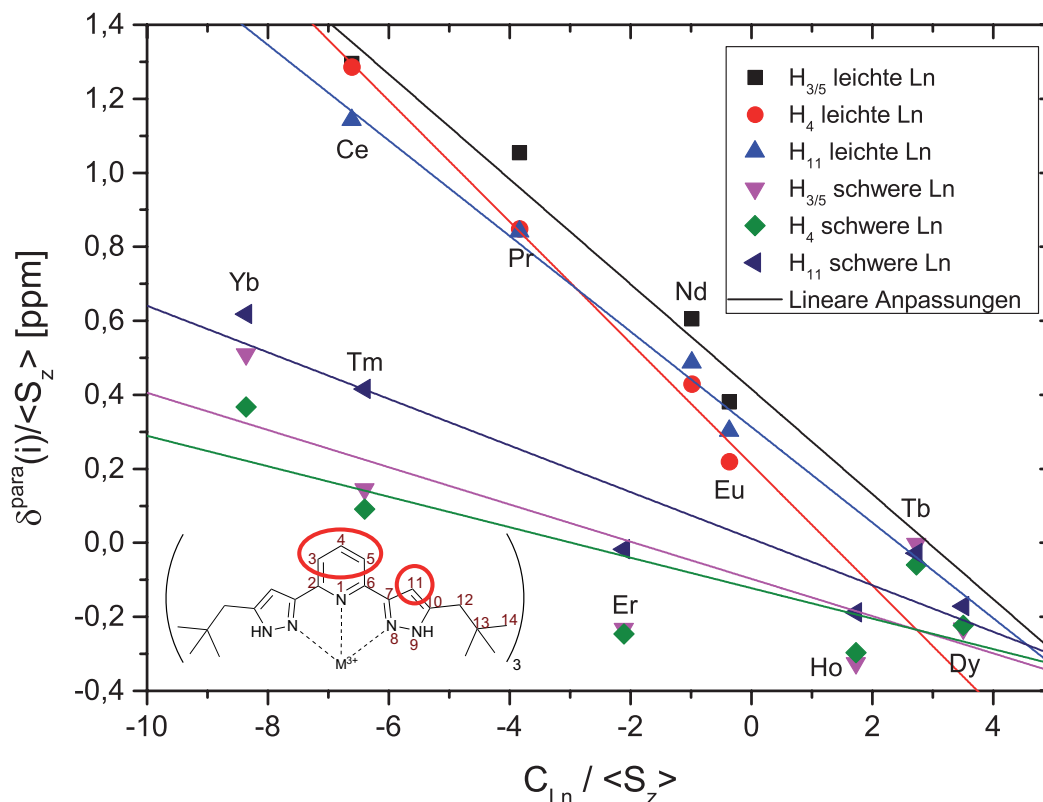


Abbildung 3.19: Klassische Reilly-Auftragung mit dem klassischen Datensatz für die Protonen der Ringsysteme in C5-BPP ($H_{3/5}$, H_4 und H_{11}).

überkreuzen sich die hier dargestellten Anpassungen für die leichten und schweren Lanthanide, was eine genaue Zuordnung dieser Komplexe zu einer der beiden Gruppen erheblich erschwert.

Die \bar{R}^2 -Werte steigen an, wenn man die Lanthanidenreihe in die Gruppen Ce(III)-Dy(III) und Ho(III)-Yb(III) einteilt. Allerdings ist diese Unterteilung nicht physikalisch sinnvoll, da beim Übergang dieser Untergruppen keine größeren oder sprunghaften Änderungen der Eigenschaften der Lanthanidenionen auftreten sollten. Zudem wäre auch eine Einteilung in drei Gruppen möglich, indem man die beiden schwersten Komplexe, Yb(III) und Tm(III), sowie eventuell noch Er(III), in einer eigenen Gruppe zusammenfasst. So können zwar sehr gute lineare Anpassungen erhalten werden, allerdings gibt es für dieses Vorgehen keine physikalisch sinnvolle Basis.

Im Folgenden werden FCS und PCS auf der Basis linearer Anpassungen an leichte und schwere Lanthanidenkomplexe diskutiert, da nur diese Unterteilung auf tatsächliche Unterschiede in den Lanthanidenionen zurückgeführt werden kann. Da-

bei können in der Mitte der Lanthanidenreihe größere Abweichungen auftreten. Sowohl für H_4 als auch für $H_{3/5}$ werden die besten Anpassungen mit der klassischen Reilley-Methode und dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz erzielt. Bei den leichten Lanthanidenkomplexen liefert die Rückberechnung der paramagnetischen chemischen Verschiebung Werte, die bis auf wenige Zehntel ppm mit den gemessenen Werten korrelieren. Im Gegensatz hierzu treten bei den schweren Lanthaniden starke Abweichungen von den linearen Anpassungen auf. Insgesamt ergeben sich bei der Verwendung des Pinkerton-Spiliadis-Datensatzes bessere Ergebnisse als mit dem klassischen Datensatz nach Golding und Halton, wobei vergleichbare Trends auftreten: Der FCS an H_4 ist um den Faktor zwei geringer als an $H_{3/5}$. Der PCS ist an H_4 etwas stärker als an $H_{3/5}$. Bei den Komplexen der leichten Lanthanidenionen ist für Ce(III) und Pr(III) an H_4 und $H_{3/5}$ der PCS der bestimmende Einflussfaktor auf die paramagnetische Verschiebung, bei den darauf folgenden Komplexen ist der FCS größer als der PCS. Beispielsweise geht die paramagnetische Verschiebung an $H_{3/5}$ im Eu(III)-Komplex zu ca. 88 % auf den Fermi-Kontaktshift zurück.

Die Trennung von FCS und PCS für die schweren Lanthanidenkomplexe ist mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Zwischen den einzelnen Varianten der Reilley-Methode schwanken die ermittelten Werte für FCS und PCS stark. Man kann allerdings trotz der Schwankungen feststellen, dass der FCS zum Ende der Lanthanidenreihe hin abnimmt und sich damit ein erwarteter Trend zeigt. An H_4 und $H_{3/5}$ leistet der FCS einen substanziellen Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung, obwohl die absoluten Werte mit Vorsicht zu behandeln sind.

Auch für das am Pyrazolring gebundene Proton H_{11} ergibt der Datensatz nach Spiliadis und Pinkerton in Verbindung mit der klassischen Reilley-Methode die besten linearen Anpassungen für die Komplexe der leichten Lanthanidenionen. Bei den schweren Lanthanidenionen bildet der Fit nur die Werte für Yb(III) und Tm(III) gut ab, bei den anderen Ionen treten deutliche Diskrepanzen zwischen berechneten und gemessenen Werten auf, insbesondere bei Verwendung der variierten Reilley-Methode. Im Ce(III)- und Pr(III)-Komplex überwiegt wie bei den Pyridinprotonen der PCS, bei den anderen Ionen der FCS. Am Ende der Lanthanidenreihe geht der FCS gegen null, das heißt es liegt fast reiner Pseudo-Kontaktshift vor. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie.

Wie bereits bei den Pyridinprotonen und auch bei den n PrBTP-Komplexen ist der stärkste PCS der leichten Lanthanidenkomplexe bei Pr(III) zu finden. Unabhängig von der gewählten Variante der Auftragungsart und des Datensatzes zeigt sich, dass der

stärkste PCS in der Mitte der Lanthanidenreihe auftritt. Zum Ende der Lanthanidenreihe hin fällt er, der Theorie folgend, wieder ab. Auch der erwartete Vorzeichenwechsel bei Er(III) findet statt. Auffällig ist, dass die klassischen Reilley-Methoden über die gesamte zweite Hälfte der Lanthanidenreihe einen FCS sehr nahe an 0 (maximal -0,31 ppm) ermitteln, bei Verwendung der variierten Reilley-Methode liegt dieser Wert höher, ist aber immer noch deutlich kleiner als der ermittelte PCS. Trotz der Unsicherheiten durch die linearen Anpassungen ist festzustellen, dass nur ein geringer Transfer von Elektronenspinndichte an das Proton H₁₁ stattfindet.

Bei den Protonen der aliphatischen Seitenkette ergibt ebenfalls die klassische Reilley-Methode mit dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz die besten Ergebnisse. Bei diesen Protonen liefert die variierte Reilley-Methode auffällig schlechte lineare Anpassungen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass der Fermi-Kontaktshift für die Protonen der Seitenkette nur eine geringe Rolle spielt. Tatsächlich sind für die Protonen H_{12a} die FCS-Werte sehr klein (unter 1 ppm). An H_{12b} werden hingegen größere Fermi-Kontaktverschiebungen ermittelt. Bei den *n*PrBTP-Komplexen war die Verstärkung der Aufspaltung der diastereotopen Protonensignale relativ zum diamagnetischen Referenzkomplex vorwiegend ein Effekt des Fermi-Kontaktshift. Dies ist in den C5-BPP-Komplexen nicht der Fall: Hier ist diese Verstärkung sowohl auf den FCS als auch den PCS zurückzuführen, wobei die Änderung der Fermi-Kontaktverschiebung größer ist. Bei den schweren Lanthaniden kommt es zu beträchtlichen Änderungen im Mechanismus: Für H_{12a} liegt der FCS-Anteil oft nahe an 0 ppm und die Verschiebung wird ausschließlich durch den PCS bestimmt, während die Verschiebung an H_{12b} wesentlich vom FCS beeinflusst wird.

An H₁₄ dominiert für alle Lanthanidenkomplexe und unabhängig von der verwendeten Methode der PCS deutlich über den FCS. Im Vergleich zu H₁₂ tritt beim PCS ein Vorzeichenwechsel auf und die ermittelten Werte sind etwas größer als für die Methylenprotonen. Der Grund hierfür liegt darin, dass diese weit (vier Bindungen) voneinander entfernt sind. An den Methylprotonen findet damit die Interaktion mit einer anderen Isofläche des PCS statt als bei H₁₂. Die Werte für den FCS liegen zwischen denen von H_{12a} und H_{12b}. Bei den leichten Lanthaniden ist der FCS an H₁₄ deutlich geringer ist als an H₁₁, was mit der Theorie übereinstimmt.

Insgesamt ergibt sich für die C5-BPP-Komplexe der Lanthaniden bis Eu(III) das aus der Theorie erwartete Verhalten für FCS und PCS. Allerdings kann keine schlüssige Erklärung dafür gegeben werden, warum die paramagnetische chemische Verschiebung in den C5-BPP-Komplexen insgesamt so klein ist. Für die schweren Lanthanidenkom-

plexe liefert die Reilley-Methode bei den Protonen (mit Ausnahme von H₁₄) lediglich Trends, was die Anwendbarkeit der Methode auf die Lanthaniden-C5-BPP-Komplexe limitiert.

Kohlenstoffe

Für die Kohlenstoffatome in den C5-BPP-Komplexen ergibt sich ein einheitlicheres Bild als für die Protonen. Wie bei diesen ergeben die unterschiedlichen Varianten der Reilley-Methode deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Die variierten Reilley-Methoden weisen im Schnitt signifikant bessere Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 auf als die klassischen Reilley-Methoden. Dies steht im Gegensatz zu den Protonen und den Beobachtungen bei den *n*PrBTP-Komplexen, bei denen die klassische Reilley-Methode bessere Werte lieferte. Der Unterschied bei Verwendung des „klassischen“ Datensatzes von Golding und Halton und des neueren Datensatzes von Spiliadis und Pinkerton ist marginal. Für die meisten Kohlenstoffatome in den Komplexen der leichten und schweren Lanthanidenionen können korrigierte Bestimmtheitsmaße über $\bar{R}^2 = 0,9$ erreicht werden. Eine Ausnahme ist C₇, für das bei den schweren Lanthanidenkomplexen unabhängig von der gewählten Variante keine lineare Anpassung durchgeführt werden konnte.

Abbildung 3.20 zeigt exemplarisch die variierte Reilley-Auftragung für die Pyridinkohlenstoffe unter Verwendung des klassischen Datensatzes für Bleaney-Parameter und Spinnerwartungswerte. Ein Vergleich mit Abbildung 3.19 zeigt, dass die linearen Anpassungen insbesondere für die Kohlenstoffatome C_{3/5} und C₄ erheblich besser sind als bei den Protonen. Die größten Steigungen (und damit ein starker FCS) treten an C_{3/5} auf. Darüber hinaus ist auch im Bereich der schweren Lanthanidenkomplexe ein starker FCS an C_{2/6} zu erwarten. Dies wird durch die errechneten Werte verdeutlicht: Der FCS der Lanthanidenkomplexe bis Eu(III) ist an C₄ und C_{2/6} verhältnismäßig klein, und im Fall von Ce(III) und Pr(III) kleiner als der PCS. Bei allen darauf folgenden Lanthanidenkomplexen ist der FCS größer als der PCS. Ausnahmen sind Yb(III) und Tm(III), bei denen allerdings sehr deutliche Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten auftreten. Der PCS an C₄ erreicht niemals zweistellige Werte. Auch an C_{3/5} steigt der Betrag des PCS nicht über 10 ppm, der PCS an diesem Kern zeigt darüber hinaus stets das entgegengesetzte Vorzeichen zum PCS an C₄ und C_{2/6}. An C_{2/6} wird bei den leichten Lanthaniden ein sehr kleiner, bei den schweren Lanthaniden dagegen ein sehr starker PCS ermittelt. Der Vorzeichenwechsel des PCS ist nicht im Rahmen der Theorie zu begründen, da keine Winkelabhängigkeit vorstellbar

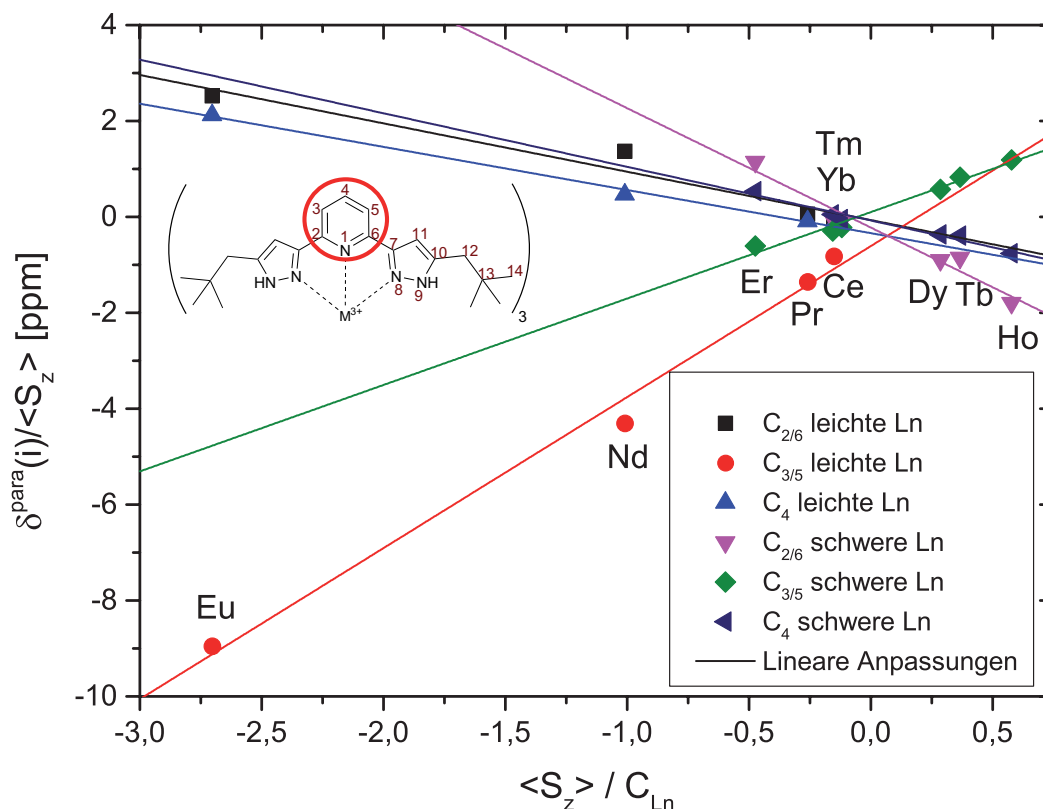


Abbildung 3.20: Variierte Reilly-Auftragung mit dem klassischen Datensatz für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen ($C_{2/6}$, $C_{3/5}$ und C_4).

ist, die den Vorzeichenwechsel zwischen C_4 und $C_{2/6}$ einerseits und $C_{3/5}$ andererseits erklären könnte. Der gesamte Pyridinring liegt innerhalb einer der Isoflächen der magnetischen Anisotropie, was unterschiedliche Vorzeichen im PCS ausschließt.

Der FCS im Bereich der leichten Lanthanidenkomplexe ist an $C_{3/5}$ am stärksten und wird an $C_{2/6}$ kleiner. Dies ist bei den schweren Lanthanidenkomplexen anders: Zwar treten auch hier die erwarteten Vorzeichenwechsel durch Spinpolarisation auf, jedoch ist der FCS an $C_{2/6}$ deutlich größer als an $C_{3/5}$. Im Gegensatz zum erwarteten „schwach - stark - schwach“-Muster, das bei den leichten Lanthanidenkomplexen auftritt, ist der FCS nun durch eine Mischung aus Spinpolarisation und einem gleichmäßigen Abfall der übertragenen Elektronenspindichte bedingt. Damit ergibt sich für die Kohlenstoffatome des Pyridinringes kein so eindeutiges und der Theorie entsprechendes Bild wie es bei den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen der Fall ist.

Mit Ausnahme der Komplexe von Ce(III) und Pr(III) wird an C₁₀ die paramagnetische chemische Verschiebung vom Fermi-Kontaktshift bestimmt. Der starke FCS erreicht hier Werte von bis zu -45 ppm (Tb(III)-Komplex). An C₁₁ nimmt der FCS leicht ab, wechselt allerdings das Vorzeichen nicht. Der FCS klingt entlang der Bindungen im Ring mit zunehmendem Abstand vom Lanthanidenion ab. Folglich liegt für diesen Teil des Moleküls ein anderer Wechselwirkungsmechanismus vor, als er in den Triazinringen der *n*PrBTP-Komplexe oder den Pyridinringen beider Liganden beobachtet wird. Im Pyrazolring tritt Spinpolarisation nicht oder nur sehr eingeschränkt auf. Der PCS an C₁₀ übertrifft Werte von 10 ppm nicht. In der Mitte der Lanthanidenreihe wird ein Vorzeichenwechsel des PCS festgestellt, diese Werte sind jedoch aufgrund der Abweichungen in den linearen Anpassungen fraglich. Für C₁₁ ergibt sich im wesentlichen das gleiche Bild wie für C₁₀: Der FCS dominiert über den PCS, bei im Vergleich zu C₁₀ leicht geringeren Werten. Die rückberechneten Werte stimmen mit Ausnahme der Tb(III)-, Dy(III)- und Ho(III)-Komplexe gut mit den beobachteten Werten überein.

Für die Seitenketten der Komplexe der leichten Lanthaniden zeigt sich die variierte Reilley-Methode mit dem klassischen Datensatz als beste Methode. Für alle drei Kohlenstoffatome werden Werte für $\bar{R}^2 \geq 0,9$ erhalten. Die klassischen Reilley-Auftragungen liefern insbesondere für das quartäre Kohlenstoffatom C₁₃ nur sehr ungenaue lineare Anpassungen. Für die schweren Lanthanidenkomplexe werden mit allen Methoden vergleichsweise schlechtere Ergebnisse erhalten.

Bei den Komplexen der leichten Lanthaniden ist die paramagnetische chemische Verschiebung insgesamt sehr klein. An C₁₂ erreicht sie ihr Maximum bei Eu(III) mit -3,0 ppm. Die paramagnetische Verschiebung wird dabei vom Fermi-Kontaktshift dominiert. Mit Ausnahme von Ce(III) ist der FCS deutlich größer als der PCS. Insbesondere im Eu(III)-Komplex liegt an C₁₂ fast ausschließlich FCS vor. Der PCS ist schwach und erreicht maximal 0,6 ppm im Pr(III)-Komplex. Auch bei den schweren Lanthanidenkomplexen überwiegt der FCS den PCS, erst am Ende der Lanthanidenserie sind die Werte annähernd gleich groß. An C₁₃ tritt für die Komplexe der ersten Hälfte der Lanthanidenreihe beim FCS ein Vorzeichenwechsel bei Eu(III) auf. Im Gegensatz zu den sonst kleinen, negativen Werten der frühen Lanthaniden wird bei Eu(III) ein größerer, positiver Wert ermittelt. Ein weiterer Vorzeichenwechsel tritt für den FCS entlang der Lanthanidenreihe nicht auf. Für alle Komplexe haben FCS und PCS ähnliche Werte, ob FCS oder PCS überwiegt hängt vom verwendeten Datensatz ab. Im Gegensatz zum FCS wechselt der PCS das Vorzeichen nicht, auch nicht bei den schweren

Lanthanidenkomplexen. Insgesamt scheint auch bei den schweren Lanthanidenkomplexen eine Dominanz des FCS zu bestehen.

An C_{14} tritt bei den leichten Lanthanidenkomplexen ein erneuter Vorzeichenwechsel relativ zu C_{13} beim FCS auf, die Werte für diesen Beitrag zur chemischen Verschiebung sind dabei sehr nahe an null, selbst bei Eu(III) liegt der FCS unter 1 ppm. Die chemische Verschiebung an C_{14} wird durch den Pseudo-Kontaktshift bestimmt, der etwas stärker ist als an C_{13} . Der Anstieg des PCS kann mit einem veränderten Geometriefaktor $G(i)$ erklärt werden. Bei den schweren Lanthanidenkomplexen ist das Bild nicht eindeutig: Obwohl mit der klassischen Reilley-Methode sehr gute lineare Fits erhalten werden, ergeben sich bei der Rückberechnung der paramagnetischen Verschiebung aus den Anpassungen deutliche Diskrepanzen zu den gemessenen Werten bei den Komplexen Tb(III)-Er(III), nur für Tm(III) und Yb(III) ergeben sich gute Übereinstimmungen. Bei diesen Komplexen überwiegt der PCS deutlich, der Anteil des FCS liegt unter 10 %.

Zusammengefasst kann man sagen, dass bei den leichten Lanthanidenkomplexen Spinpolarisation als maßgebliche Wechselwirkung für den FCS auftritt. Für die schweren Lanthanidenkomplexe ergeben sich zwar Hinweise darauf, aufgrund der Abweichungen bei den linearen Anpassungen und der daraus resultierenden Unsicherheit ist jedoch keine definitive Aussage möglich.

Ein Vergleich mit den temperaturabhängigen Methoden für die Kohlenstoffe der C5-BPP-Komplexe zeigt, dass die Reilley-Methode der Auswertung mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung überlegen ist - trotz Unsicherheiten bei den Komplexen der schweren Lanthanidenionen. Die temperaturabhängige Methode liefert nur sehr unzuverlässige Werte mit großem temperaturunabhängigem Shift. Ein anderes Bild ergibt sich beim Vergleich mit der Bleaney-Methode. Während diese bei den $nPrBTP$ -Komplexen oft physikalisch nicht sinnvolle Werte liefert, zeigen die Bleaney-Methode und die Reilley-Methoden vergleichbare Ergebnisse bei den C5-BPP-Komplexen. Beide Methoden beschreiben Spinpolarisation im Pyridinring und in der Seitenkette. Bei der Bleaney-Methode werden darüber hinaus konsistentere Werte ohne Vorzeichenwechsel für den PCS im Pyridinring erhalten. Die mit den beiden Methoden erhaltenen Werte für FCS und PCS unterscheiden sich signifikant, allerdings werden Werte mit gleichen Vorzeichen erhalten und dadurch Trends mit beiden Methoden in gleicher Weise abgebildet. So wird beispielsweise die Verteilung des FCS innerhalb des Pyridinrings von beiden Methoden mit unterschiedlichen Absolutwerten beschrieben, aber das Spinpolarisationsmuster ist mit beiden Methoden gut zu erkennen. Auch das Fehlen von Spinpolarisation in den Pyrazolringen wird mit beiden Methoden festge-

stellt. Im Gegensatz zu den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen, bei denen extrem große Werte für den FCS mit der Bleaney-Methode erhalten wurden, liefert bei den C5-BPP-Komplexen die Reilley-Methode vergleichbare Werte für den FCS, was zeigt, dass auch in C5-BPP-Komplexen ein merklicher Fermi-Kontaktshift vorliegt.

Stickstoffe

Für die Stickstoffatome in den C5-BPP-Komplexen ist die lineare Anpassung am besten mit der variierten Reilley-Methode, wobei signifikante Unterschiede zwischen zwischen den Ergebnissen mit dem klassischen und dem Spiliadis-Pinkerton-Datensatz nur bei den leichten Lanthanidenkomplexen auftreten. Sowohl für die Komplexe der leichten, als auch der schweren Lanthanidenionen ist $\bar{R}^2 \approx 1$.

Abbildung 3.21 zeigt anhand der variierten Reilley-Auftragungen, dass für N_9 beide Datensätze für die Komplexe der leichten und der schweren Lanthanidenionen fast identische lineare Anpassungen mit geringer Steigung und einem kleinen Achsenabschnitt liefern. Unabhängig von Auftragsvariante und Datensatz ergeben sich sehr kleine (einstellige) Werte für den Pseudo-Kontaktshift, der Fermi-Kontaktshift ist dagegen deutlich größer, jedoch erheblich geringer als am benachbarten N_8 .

In Abbildung 3.21 sind auch die linearen Anpassungen für N_8 gezeigt. Abhängig vom verwendeten Datensatz tritt eine deutliche Differenz in den Steigungen der linearen Anpassungen für die Komplexe der leichten und der schweren Lanthanidenionen auf. Steigungen und Achsenabschnitt für die schweren Lanthanidenkomplexe sind in ihren Beträgen fast gleich, die unterschiedlichen Vorzeichen der Steigungen sind auf unterschiedliche Vorzeichenkonventionen in den Datensätzen zurückzuführen (vgl. Tabelle 2.1). Abbildung 3.21 zeigt, dass aber größere Unterschiede bei den leichten Lanthanidenkomplexen auftreten. Obwohl große Verschiebungen (bis zu -4349 ppm beim Tb(III)-Komplex) auftreten, macht der PCS deutlich weniger als 10 % der Verschiebung aus. Bei Verwendung des klassischen Datensatzes werden jedoch erheblich größere Werte für den PCS erhalten (große Steigungen in Abbildung 3.21). Im Ce(III)-Komplex liegt dessen Anteil bei fast 50 %. Bei der klassischen Reilley-Auftragung (nicht gezeigt) sind die Unterscheide weniger stark ausgeprägt. Es ist nicht ohne Weiteres möglich, die objektiv geeignetste Variante der Reilley-Auftragung zu benennen. Aufgrund der Erfahrung mit anderen Kernen und der Fähigkeit des Pinkerton-Spiliadis-Datensatzes, bei ^{15}N auch Sm(III) richtig zu beschreiben, wird diesem der Vorzug gegeben.

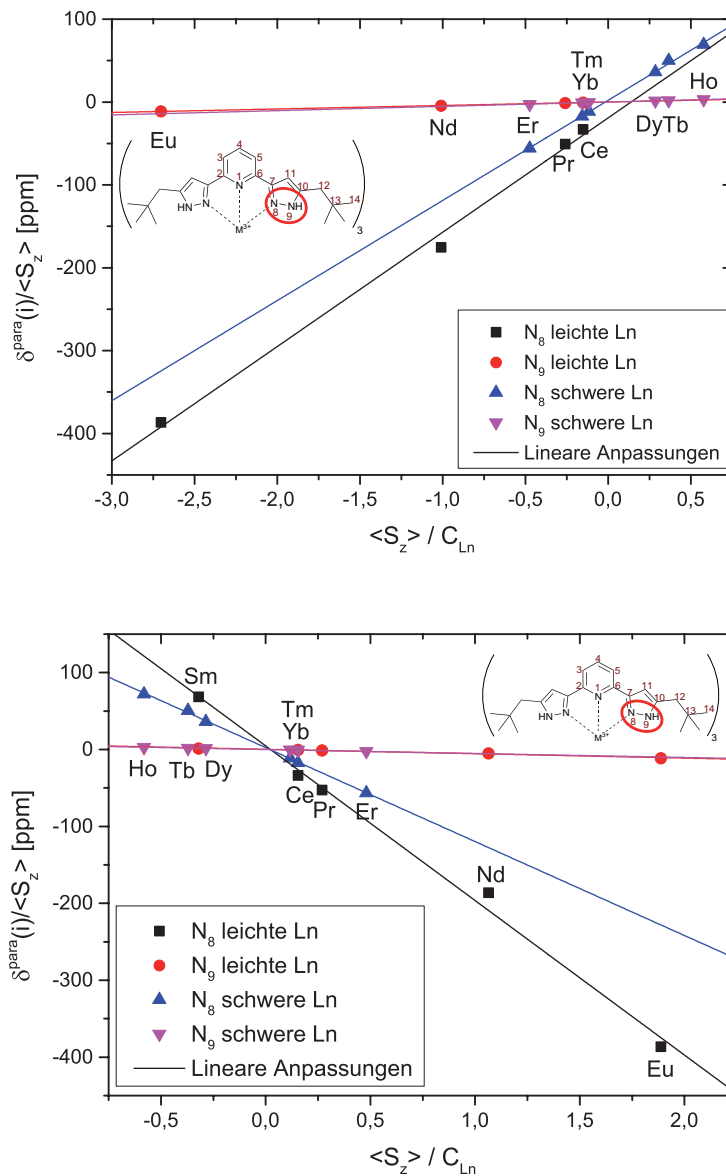


Abbildung 3.21: Vergleich der variierten Reilly-Auftragungen für die Stickstoffe N₈ und N₉ in den C5-BPP-Komplexen. Für die obere Auftragung wurde der klassische Datensatz verwendet, für die untere der Datensatz nach Pinkerton und Spiliadis.

Ein starker FCS an einem direkt koordinierenden Stickstoffatom entspricht den Ergebnissen für die $n\text{PrBTP}$ -Komplexe. Dabei ist der Unterschied zwischen leichten und schweren Lanthanidenkomplexen bei den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen an N_8 deutlich ausgeprägter. Im Unterschied zu den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen tritt der PCS an N_9 kaum in Erscheinung, was für eine deutlich veränderte Lage der Magnetisierungsachse relativ zur Komplexachse und / oder einen Unterschied im Bindungsmodus spricht.

Ein Vergleich der mit der Reilley-Methode erhaltenen Werte für die C5-BPP-Komplexe mit den Werten aus der Temperaturreihenentwicklung unter Berücksichtigung des temperaturunabhängigen Gliedes zeigt, dass mit letzterer Methode zu große Werte für den PCS und für den temperaturunabhängigen Shift berechnet werden. Bei der Bleaney-Methode ergibt sich dagegen eine relativ gute Übereinstimmung mit einer Abweichung von $\pm 15\%$. Im Vergleich ergibt jedoch die variierte Reilley-Methode weitaus bessere Werte für die Sm(III)- und Eu(III)-Komplexe als die Bleaney-Methode. In den meisten Fällen werden mit der Bleaney-Methode größere Werte für den FCS ermittelt, die durch einen größeren gegenläufigen PCS „ausgeglichen“ werden. Auch an N_9 sind mit der Bleaney-Methode der FCS und der PCS größer, allerdings sind beide deutlich geringer als an N_8 , was man auch mit der Reilley-Methode feststellt. Das aus der magnetischen Anisotropie der Lanthanidenionen erwartete Verhalten der Vorzeichen des PCS wird bei Anwendung der Bleaney-Methode nicht abgebildet, bei der Reilley-Methode dagegen sehr gut.

3.6 Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis

Sowohl bei den Lanthanidenkomplexen des $n\text{PrBTP}$, als auch bei denen des C5-BPP-Liganden, tritt in der Mitte der Lanthanidenreihe bei Gd(III) eine sprungartige Veränderung in den Eigenschaften der Ionen auf. Dies führt dazu, dass sich die Reilley-Auftragungen in zwei Untergruppen, die leichten und die schweren Lanthanidenkomplexe, aufteilen (*“Gadolinium Break“*). Nach Gleichung (2.1.13)

$$\delta_{\text{Ln}}^{\text{para}} = \langle S_z \rangle_{\text{Ln}} \cdot F(i) + C_{\text{Ln}} \cdot B \cdot G(i). \quad (2.1.13)$$

kommen dafür zwei mögliche Ursachen in Betracht: Zum einen kann sich der Proportionalitätsfaktor $F(i)$ ändern, der multipliziert mit dem Spinwert in z -Richtung den Fermi-Kontaktshift ergibt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass $F(i)$ für die gesamte Lanthanidenserie konstant ist. Eine Änderung von $F(i)$ entspräche einer Änderung der elektronischen Eigenschaften des Komplexes. Die andere Möglich-

keit wäre, dass sich der Geometriefaktor $G(i)$ ändert, das heißt, dass keine Isostrukturalität in den Komplexen der Lanthanidenionen vorliegt. In der Auftragung $\frac{\delta_k^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}}$ gegen $\frac{\delta_l^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}}$ ergeben sich Geraden, wenn die Komplexe isostrukturell sind. Wie in Abschnitt 2.1.2 für diese Methode beschrieben, kann man durch die gleichzeitige Betrachtung zweier NMR-aktiver Kerne im Liganden nach Gleichung (2.1.22) die elektronischen Ursachen für den Gadolinium Break eliminieren. Eine Auftrennung in Fermi-Kontaktverschiebung und Pseudo-Kontaktverschiebung ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich.

Um zu überprüfen, was die Ursache für den "Gadolinium Break" ist, wurde die Zweikernmethode nach Spiliadis und Pinkerton für die $n\text{PrBTP}$ - und C5-BPP -Komplexe der Lanthanidenionen angewandt.

Für die hier gezeigten Auftragungen wurde bei den Spinerwartungswerten der klassische Datensatz nach Golding und Halton verwendet. Es wäre auch möglich, den neueren Datensatz von Spiliadis und Pinkerton zu verwenden. Für das Ergebnis der Methode, das nur Linearität oder Abweichungen von der Linearität umfasst, hat dies keine Auswirkungen; mit beiden Varianten des Datensatzes ergeben sich gute, lineare Anpassungen.

3.6.1 $n\text{PrBTP}$ -Komplexe

Ein Beispiel für die Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Die durch den Spinerwartungswert $\langle S_z \rangle_{\text{Ln}}$ geteilten paramagnetischen chemischen Verschiebungen für die Protonen $\text{H}_{3/5}$, H_{13a} , H_{13b} , H_{14a} , H_{14b} und H_{15} wurden gegen den entsprechenden Wert für H_4 aufgetragen. Nicht gezeigt sind die Datenpunkte des Sm(III) -Komplexes, die bei circa -7 auf der linearen Anpassungsfunktion liegen. Für $\text{H}_{3/5}$ ist die lineare Anpassung sehr gut. Da diese Protonen Teil des Pyridinrings sind, in dem keine strukturellen Änderungen auftreten sollten, ist dies auch zu erwarten. Daher ist die Auswertung für die Pyridinprotonen eine Möglichkeit der prinzipiellen Überprüfung der Methode.

Auch für die Protonen der unteren, lanthanidennäheren Seitenkette H_{13} bis H_{15} , weisen die Anpassungen eine sehr hohe Linearität mit $\bar{R}^2 \geq 0,95$ auf (siehe Abbildung 3.22). Die größten Abweichungen von der Linearität, und damit auch von der in der gesamten Lanthanidenserie vorliegenden Struktur der Komplexe, tritt bei Ce(III) und Pr(III) auf. Dies passt zu dem Befund, dass bei diesen Komplexen stark verbreiterte Signale für die Methylenprotonen auftreten. Dies wurde bereits als Folge einer

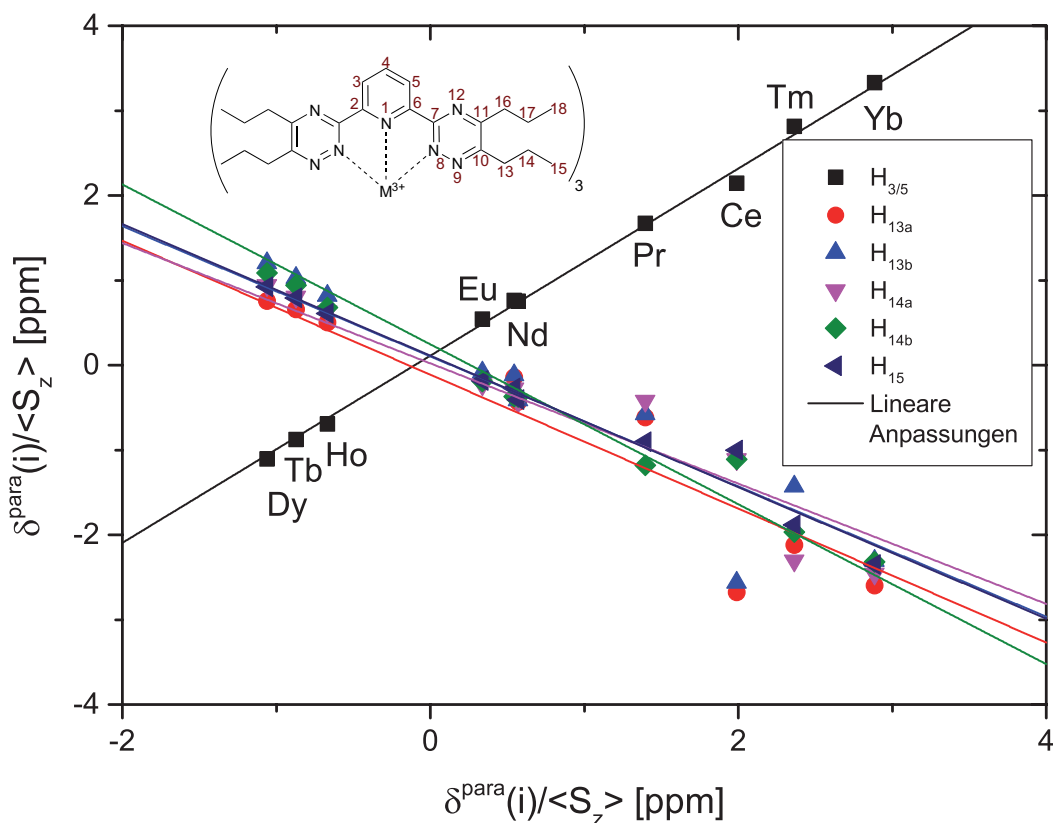


Abbildung 3.22: Auftragung nach der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für $H_{3/5}$ und die Protonen der unteren aliphatischen Seitenkette (H_{13} bis H_{15}) gegen H_4 als Referenzkern.

größeren konformationellen Flexibilität der Seitenketten interpretiert, hervorgerufen durch das große Lanthanidenion, das etwas zu voluminös für die Bindungsstelle in $nPrBTP$ ist.

Auch für die obere Seitenkette, der aufgrund ihrer Lage im Komplex etwas mehr Raum zur Verfügung steht und die dadurch eine höhere Beweglichkeit zeigen sollte, ergeben sich lineare Anpassungen mit einem Bestimmtheitsmaß von $\bar{R}^2 \geq 0,88$. Auch hier ist von Isostrukturalität auszugehen.

Abbildung 3.23 (oben) zeigt die Auftragung nach der Zweikernmethode für die Kohlenstoffatome der Ringsysteme bei Verwendung von C_4 als Referenzkern. Für alle Kerne erhält man Anpassungsfunktionen mit hervorragender Linearität ($\bar{R}^2 \geq 0,9$, außer C_7), was das Vorliegen von Isostrukturalität bestätigt.

Für Abbildung 3.23 (unten) wurde $C_{3/5}$ als Referenzpunkt gewählt. Hier ergeben sich insbesondere bei $C_{2/6}$ und C_4 , das heißt bei den Kohlenstoffatomen des Pyridin-

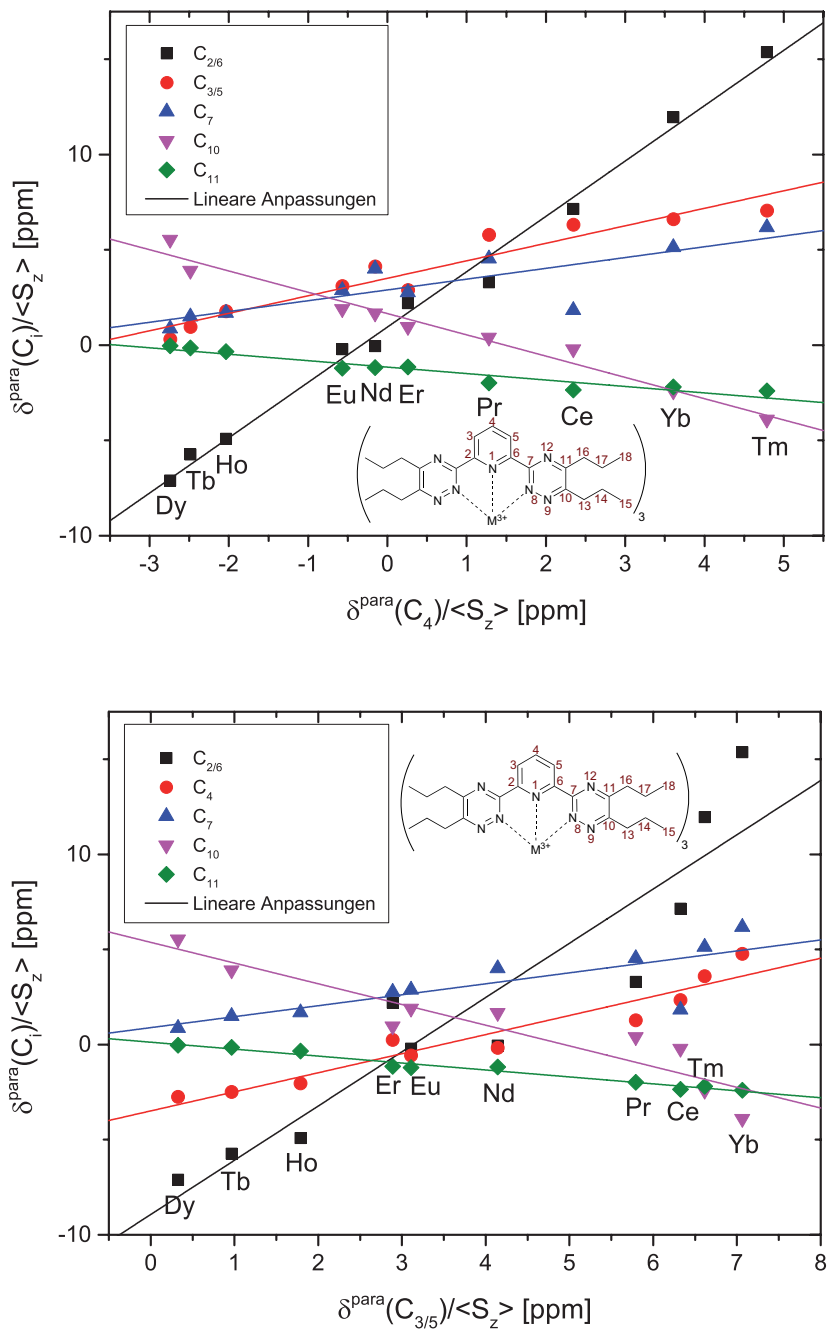


Abbildung 3.23: Vergleich der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für die Kohlenstoffe der Ringsysteme in *n*PrBTP, bei Verwendung von C_4 als Referenz (oben) oder $C_{3/5}$ als Referenz (unten).

rings, starke Abweichungen von der Linearität, aber auch bei C_{10} treten diese auf. Für C_{11} und C_7 im Triazinring ergibt sich dagegen weiterhin eine gute Linearität (Ausnahme ist C_7 im Ce(III)-Komplex).

Nach dem obigen Ergebnis wäre aufgrund der Abweichungen von der Linearität nicht von Isostrukturalität der Komplexe auszugehen. Dies steht im Widerspruch zu EXAFS-Daten^{20,24,25} und auch zu den Ergebnissen der Zweikernmethode für die Protonen. Weitet man die Auftragungen auf die Kohlenstoffatome der aliphatischen Seitenketten aus, wird ein ähnliches Verhalten beobachtet: Bei einer Auftragung mit C_4 als Referenzkern ergeben sich für alle Kohlenstoffe lineare Anpassungen mit sehr hohen Bestimmtheitsmaßen. Verwendet man als Referenz dagegen $C_{3/5}$, so erhält man für C_{13} - C_{15} , das heißt die gesamte untere Seitenkette, und C_{16} deutliche Abweichungen von einem linearen Zusammenhang. Offensichtlich ist die Ursache für die Abweichungen die Wahl der Referenz und nicht eine Abweichung von der Isostrukturalität. Die Besonderheit an $C_{3/5}$ ist der ausgeprägte Fermi-Kontaktshift, der stärker ist als an den anderen Kernen im Ring.

Bei Verwendung von $C_{3/5}$ als Referenz treten die größten Abweichungen von der Linearität bei den Komplexen von Ce(III), Pr(III), Er(III), Tm(III) und Yb(III) auf. Diesen Komplexen ist gemeinsam, dass an C_4 , aber auch C_{16} eine deutliche Dominanz des PCS über den FCS vorliegt (vgl. Tabelle B.5, Seite 221), und zwar um ein Vielfaches des Absolutwertes. Damit werden hier zwei Kerne verglichen, bei denen unterschiedliche Mechanismen die paramagnetische Verschiebung bewirken. Auch dies kommt als mögliche Ursache für die Abweichung von der Linearität in Betracht.

In Abbildung 3.24 ist die Auftragung von N_8 gegen N_9 als Referenzkern gezeigt. In dieser Auftragung zerfällt die Lanthanidenreihe eindeutig in zwei Untergruppen, in die leichten und schweren Lanthanidenkomplexe. Der Sm(III)-Komplex wurde dabei nicht berücksichtigt, da sich für ihn ein sehr hoher Wert ($\frac{\delta^{\text{para}}}{\langle S_z \rangle_{\text{Sm}}} = 783 \text{ ppm}$) ergibt.

Die Abweichungen von der Linearität (Kohlenstoffatome) oder das völlige Fehlen einer Linearität (Stickstoffatome) treten ausschließlich bei der Anwendung der Zweikernmethode für die Heterokerne auf. Diese verfügen im Gegensatz zu Protonen über energetisch zugängliche p -Orbitale, in die Elektronenspindichte transferiert werden kann. Dies spielt bei der beobachteten Spinpolarisation und auch bei ligandenzen-triertem Pseudokontaktshift (*LPS*, vgl. Kapitel 2.1.1 und Abbildung 2.1) eine Rolle. Dieses Phänomen tritt bei starkem FCS und Delokalisation von Elektronenspindichte in p -Orbitale der Ligandenatome auf. Dies stellt eine mögliche Erklärung für die Ab-

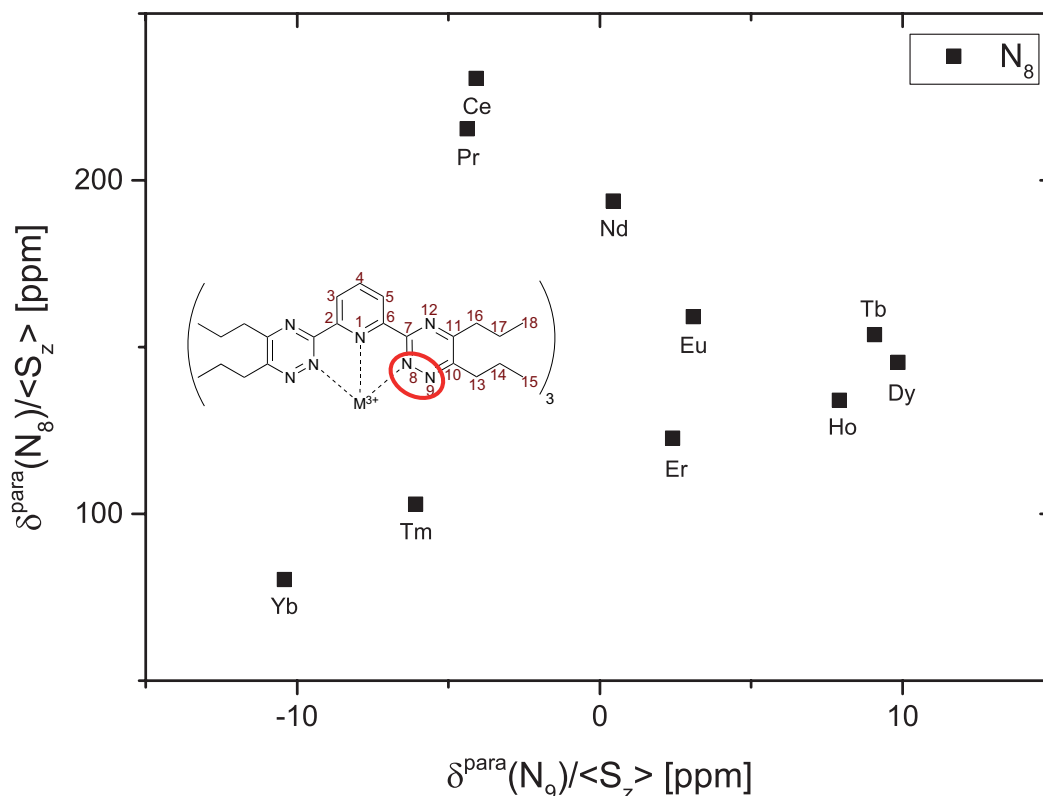


Abbildung 3.24: Auftragung nach der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für N_8 gegen N_9 als Referenzkern in $nPrBTP$ -Komplexen.

weichungen von der Linearität bei Heteroatome dar, insbesondere im Fall der Stickstoffatome, die einen sehr hohen FCS aufweisen.

3.6.2 C5-BPP-Komplexe

Bereits bei der Anwendung der Reilly-Methode zeigte sich, dass die linearen Anpassungen bei den C5-BPP-Komplexen wesentlich schlechter sind als bei den $nPrBTP$ -Komplexen. Auch bei der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis setzt sich dieser Trend fort. Abbildung 3.25 zeigt die Auftragung nach der Pinkerton-Spiliadis-Methode für die beiden an Ringsysteme gebundenen Protonen $H_{3/5}$ und H_{11} (oben), und für die aliphatischen Protonen der Seitenkette (unten). Für $H_{3/5}$ und H_{11} ergeben sich sehr gute lineare Anpassungen mit $\bar{R}^2 \geq 0,98$. Auch für die Methylenprotonen H_{12a} und H_{12b} ist bei Nichtberücksichtigung von Yb(III) das korrigierte Bestimmtheitsmaß $\bar{R}^2 > 0,9$.

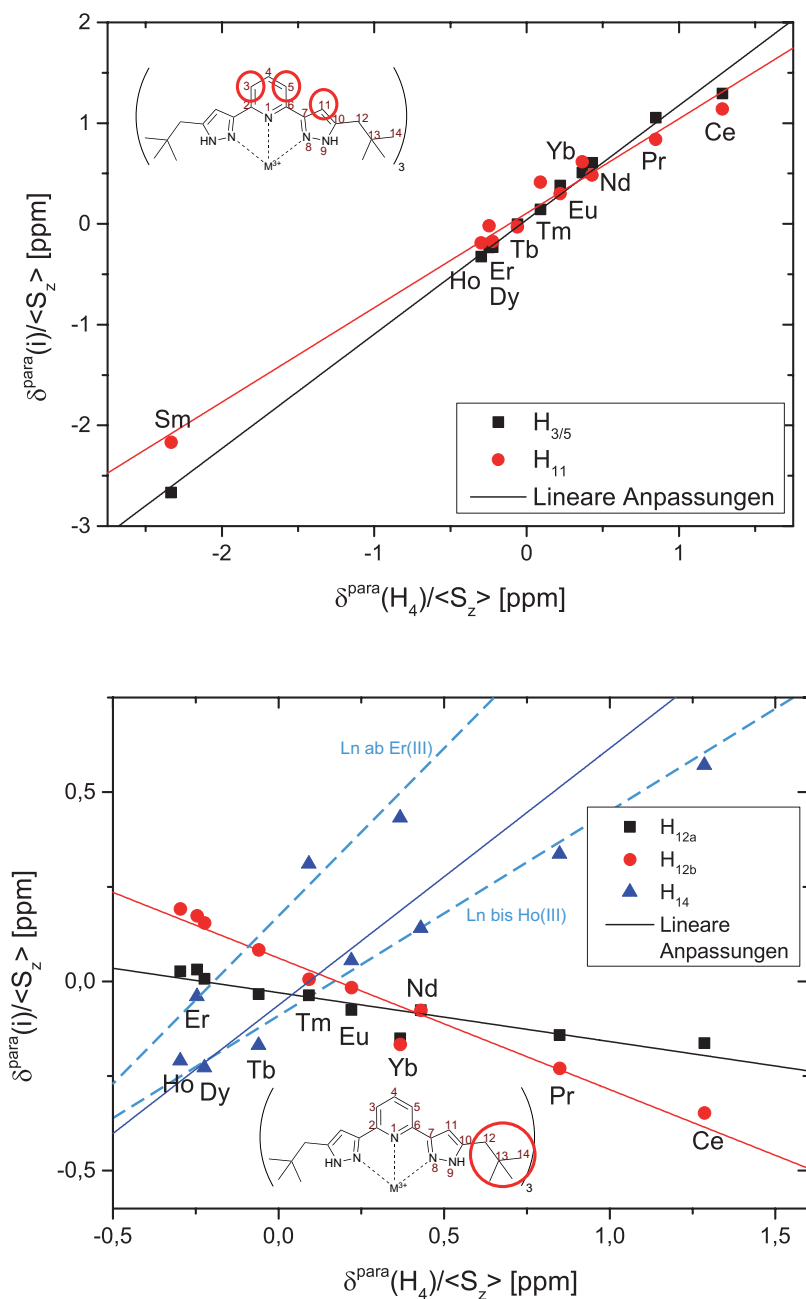


Abbildung 3.25: Auftragung nach der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für die Protonen in C5-BPP-Komplexen. Oben die an Ringsysteme gebundenen Protonen $\text{H}_{3/5}$ und H_{11} , unten die aliphatischen Protonen H_{12} und H_{14} unter Auslassung des Sm(III)-Komplexes. Referenz ist jeweils H_4 . In der unteren Abbildung weisen die blauen gestrichelten Linien auf die zwei Untergruppen hin, die Linien stellen keine linearen Anpassungen dar.

H_{14} zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. Trotz eines Bestimmtheitsmaßes \bar{R}^2 von 0,92 für die Anpassung der Gerade an alle Signale, bilden sich scheinbar zwei Untergruppen: Ce(III)-Ho(III) und Er(III)-Yb(III) (hervorgehoben durch gestrichelte Linien in Abbildung 3.25 unten). Während die Ergebnisse der anderen Protonen auf das Vorliegen isostruktureller Komplexe hinweisen, treten bei H_{14} Abweichungen von einer einheitlichen Struktur auf. An C_{14} liegt kein starker FCS vor, daher ist ein LPS keine Erklärung für die Anomalie. Auch eine Verdrehung um die Achse C_{11} - C_{12} ist keine Erklärung, da diese auch H_{12} beeinflussen würde. Eine mögliche Ursache für die Anomalie bei H_{14} ist, dass durch den immer kleiner werdenden Ionenradius entlang der Lanthanidenreihe und dem damit abnehmenden Komplexradius die Rotation um die Achse C_{12} - C_{13} durch intramolekulare Wechselwirkungen behindert wird. Die Signalverbreiterung, die durch diesen Effekt ab Er(III) auftreten würde, ist spektroskopisch nicht von der Signalverbreiterung durch die beschleunigte Relaxation zu unterscheiden.

Abbildung 3.26 zeigt die Auftragung nach der Zweikernmethode für die Kohlenstoffatome des Ringgerüsts in den C5-BPP-Komplexen, oben die Kohlenstoffatome des Pyridinrings, unten die des Pyrazolrings, jeweils mit C_4 als Referenz. Die linearen Anpassungen zeigen, dass die Abweichungen von der Linearität an $C_{3/5}$ stärker ausgeprägt sind als an $C_{2/6}$. An letzterem ist das Verhältnis zwischen FCS und PCS ausgeglichener als an $C_{3/5}$, bei dem kaum PCS vorliegt und der FCS stark dominiert. Dies steht im Einklang mit den Abweichungen von der Linearität für die Kohlenstoffatome in den *n*PrBTP-Komplexen.

Im Vergleich zu den Pyridinkohlenstoffatomen ergeben sich für die Kohlenstoffe der Triazinringe (Abbildung 3.26 unten) schlechtere lineare Anpassungen. Bei C_7 ergibt sich unter Auslassung von Dy(III), Pr(III) und Ce(III) eine gute Anpassung mit $\bar{R}^2 = 0,85$ (graue gestrichelte Linie in Abbildung 3.26 unten). Die abweichenden Datenpunkte liegen im Gegensatz zu den anderen Anpassungen vor allem am Anfang der Lanthanidenreihe und nicht an deren Ende. Die in der Abbildung durchgezogene schwarze Linie stellt die lineare Anpassung über alle Datenpunkte dar, die ebenfalls über ein akzeptables korrigiertes Bestimmtheitsmaß verfügt.

An C_{10} weichen, wie bereits mehrfach beobachtet, vor allem Tm(III) und Yb(III) von der Anpassungsgeraden ab, sowie abermals Dy(III). Das gleiche gilt für C_{11} . Gäbe es Abweichungen von der Isostrukturalität der Komplexe der Lanthanidenserie, so wäre zu erwarten, dass diese nicht bei einzelnen Komplexen innerhalb der Lanthanidenreihe aufträte. Sollte an einer Stelle eine gravierende Änderung auftreten, beispielsweise

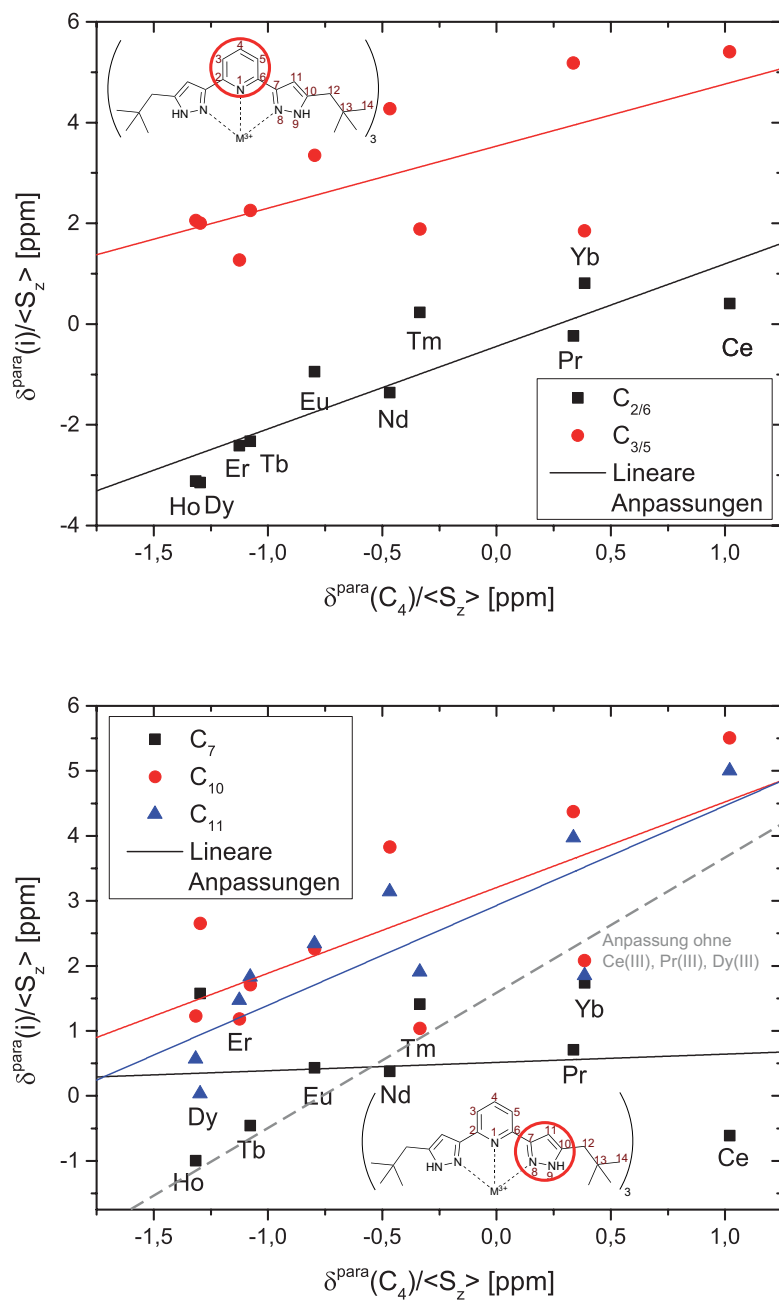


Abbildung 3.26: Auftragung nach der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für die Kohlenstoffkerne des Ringgerüsts C5-BPP-Komplexen. Oben die Kerne des Pyridinrings $\text{C}_{3/5}$ und $\text{C}_{2/6}$, unten die Kerne des Triazinrings C_7 , C_{10} und C_{11} , unter Auslassung des Sm(III)-Komplexes. Referenzkern ist in beiden Fällen C_4 . Die graue gestrichelte Linie ist eine lineare Anpassung für C_7 unter Auslassung von Ce(III), Pr(III) und Dy(III).

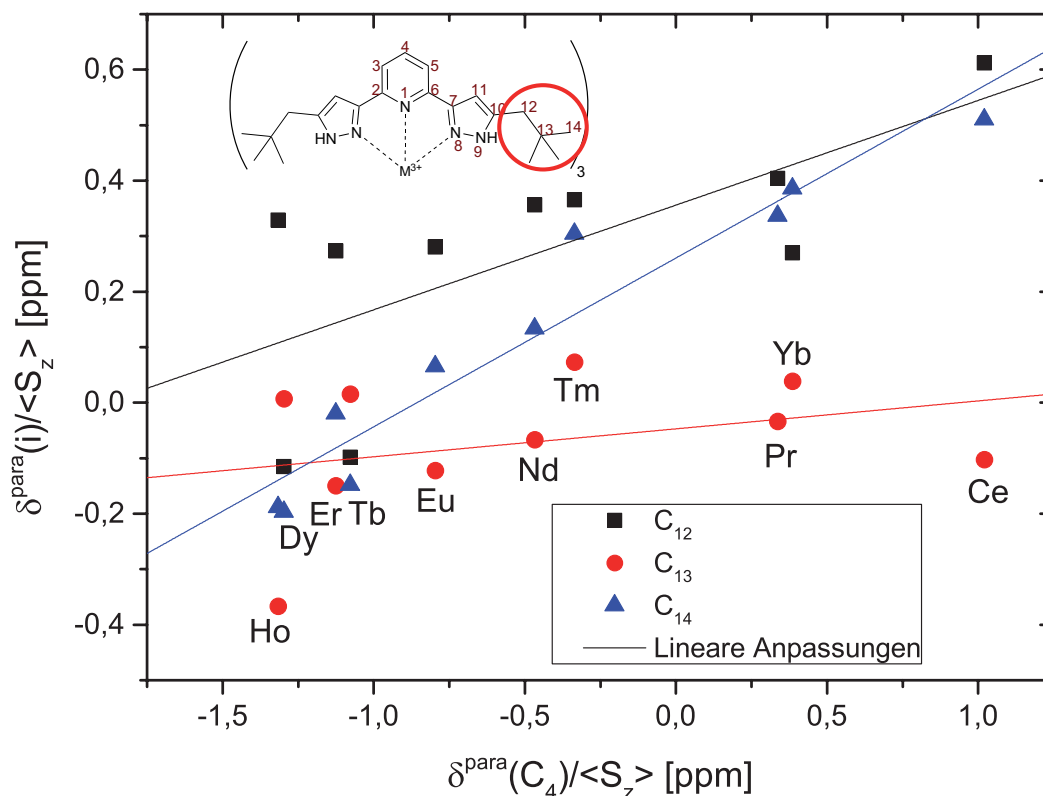


Abbildung 3.27: Auftragung nach der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für die Kohlenstoffkerne der aliphatischen Seitenkette in den C5-BPP-Komplexen, referenziert gegen C₄.

se der Wechsel der Koordinationsgeometrie durch eine Änderung der Koordinationszahl, sollten sich zwei Geraden ausbilden. Dies ist hier nicht der Fall. Für den Dy(III)-Komplex gilt jedoch, dass auch schon mit der Reilley-Methode die rückberechneten Werte sehr stark von den gemessenen paramagnetischen Verschiebungen abweichen, sodass in diesem Komplex eine Anomalie vorzuliegen scheint, die ihn deutlich von den anderen Komplexen der Lanthanidenreihe unterscheidet.

Auch für C₁₂ (Abbildung 3.27) weichen Dy(III) und Tb(III) stark von der linearen Anpassung ab. Für die anderen Lanthanidenkomplexe ergibt sich eine annehmbare lineare Korrelation ($\bar{R}^2 = 0,77$). C₁₃ weist eine sehr breite Streuung der Werte auf. Bei diesem Kohlenstoffkern ist zu berücksichtigen, dass die gemessenen paramagnetischen Verschiebungen mit Ausnahme des stark abweichenden Ho(III)-Komplexes unter 2 ppm liegen. Mit Ausnahme des Tm(III)-Komplexes ergibt sich auch eine sehr gute Korrelation der Werte für C₁₄ ($\bar{R}^2 = 0,91$).

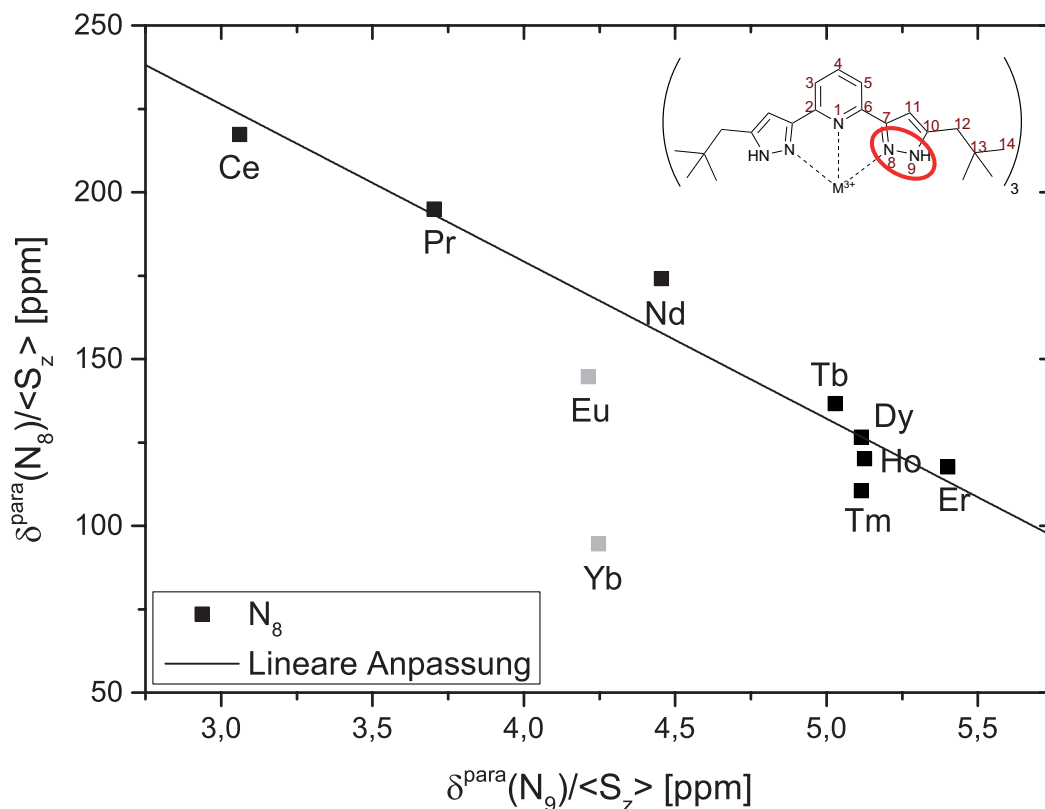


Abbildung 3.28: Auftragung nach der Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis für N_8 gegen N_9 als Referenzkern in den C5-BPP-Komplexen. Die grau markierten Eu(III)- und Yb(III)-Komplexe wurden für die lineare Anpassung nicht berücksichtigt.

Abbildung 3.28 zeigt die Zweikernmethode nach Spiliadis und Pinkerton für die Stickstoffatome N_8 und N_9 (Referenz), für die sich eine außergewöhnlich gute Anpassung mit $\bar{R}^2 = 0,93$ ergibt. Abweichungen treten für Eu(III) auf, für das bereits mit der Reilley-Methode ein sehr starker FCS berechnet wurde, sowie für Yb(III). Die Anpassung für die Stickstoffatome ist erheblich besser als bei den n PrBTP-Komplexen. Bei N_8 und N_9 in C5-BPP dominiert laut Reilley-Methode der FCS deutlich über den PCS, an N_9 liegt sogar fast ausschließlich FCS vor. Im Gegensatz zu den n PrBTP-Komplexen beeinflusst der starke FCS die lineare Anpassung nicht negativ. Bei C5-BPP sind vorwiegend die Anpassungen für die Kohlenstoffatome problematisch, die auch schon bei der Reilley-Methode ein erhebliches Problem darstellten. Die Auswertung der Protonen- und Stickstoffspektren dagegen weisen ganz klar auf Isostrukturalität hin.

Im Gegensatz zu den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen zeigen die Ergebnisse für die Stickstoffatome, dass die Annahme konstanter Hyperfeinkopplungskonstanten $A(i)$ für alle Lanthaniden-C5-BPP-Komplexe erfüllt wird. Zusammen mit der geringeren paramagnetischen Verschiebung für alle Kerne des Liganden im Vergleich zu $n\text{PrBTP}$ lässt dies den Schluss zu, dass sich die Bindungsverhältnisse in den C5-BPP-Komplexen deutlich von denen in den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen unterscheiden. Dies betrifft auch die koordinierenden Stickstoffkerne, obwohl diese bei beiden Ligandensystemen ähnlich große Verschiebungen aufweisen und der FCS in der Bindung sehr stark dominiert. Da aber die anderen Kerne in den beiden Ligandensystemen deutliche Unterschiede zeigen, kann vermutet werden, dass der Grad der Aromatizität vor allem in den lateralen Ringsystemen des C5-BPP eine Rolle spielt. Vermutlich beeinflussen diese Unterschiede im Bindungsmodus auch das Extraktionsverhalten der Liganden. Allerdings ist es aus dem Vergleich von lediglich zwei Ligandensystemen und ohne unterstützende Analyse der Metall-Ligand-Bindung durch quantenchemische Rechnungen auf einem hohen theoretischen Niveau nicht möglich, präzise Aussagen über die Bindungsunterschiede zu treffen.

Fazit

Während die Zweikernmethode nach Spiliadis und Pinkerton für Protonen gut anwendbar ist, ist ihre Aussagekraft für Heterokerne sehr eingeschränkt: Obwohl elektronische Einflüsse in dieser Methode eigentlich eliminiert sein sollte (vgl. Herleitung auf Seite 18), stellt sich heraus, dass dies für Heteroatome mit energetisch zugänglichen p -Orbitalen nicht vollständig der Fall ist, da trotz nachgewiesener Isostrukturalität der Komplexe Abweichungen von der Linearität in den Auftragungen auftreten. Die naheliegendste Interpretation ist, dass hier ligandenzentrierter Pseudo-Kontaktshift vorliegt. Dieser ist theoretisch nur sehr schlecht zu beschreiben und experimentell als isolierbarer Beitrag zur gesamten paramagnetischen Verschiebung nicht fassbar.

Insgesamt bestätigen die Auftragungen nach Spiliadis und Pinkerton (im Wesentlichen anhand der Protonenspektren) die Isostrukturalität der Komplexe der Lanthanidenreihe für C5-BPP- und $n\text{PrBTP}$. Das bedeutet, dass die beobachtete Unterteilung der Reilley-Auftragungen in die Gruppen der leichten und schweren Lanthanidenkomplexe auf elektronische Unterschiede in den Komplexen zurückzuführen ist, das heißt auf Ursachen, die die Hyperfeinkopplungskonstante $A(i)$ beeinflussen. Die Annahme eines konstanten Proportionalitätsfaktors $F(i)$ beziehungsweise einer kon-

stanten Hyperfeinkopplungskonstante ist damit für die Lanthanidenkomplexe der betrachteten Lanthanidenkomplexe nicht gegeben.

3.7 Weitere Methoden zur Trennung von FCS und PCS

Die Reilley-Methode stellt die wichtigste und am häufigsten verwendete Methode zur Trennung von Fermi-Kontaktverschiebung und Pseudo-Kontaktverschiebung für Lanthanidenkomplexe dar. Neben dieser Methode wurden noch weitere Ansätze zur Trennung von FCS und PCS publiziert, die jedoch für diese Arbeit keine Anwendung fanden. Eine von di Pietro vorgeschlagene Methode, die die simultane Auswertung aller Lanthanidenkomplexe gestattet,⁴⁰ liefert keine aussagekräftigen Ergebnisse, wenn, wie in den hier betrachteten Komplexen, die Fermi-Kontaktverschiebungen zu groß sind. Daneben existieren weitere Methoden, die eine Erweiterung der ebenfalls angewendeten Zweikernmethode nach Pinkerton und Spiliadis sind, aber wie diese zwar Abhängigkeiten von Hyperfeinkopplungskonstanten und Geometriefaktoren wiedergeben, eine eigentliche Trennung der Bestandteile der paramagnetischen Verschiebung nicht ermöglichen.⁴⁴

Neben den genannten *modellfreien* Methoden existiert auch die Möglichkeit, den Pseudo-Kontaktshift anhand eines Strukturmodells aus den daraus bestimmten Geometrieparametern zu berechnen.^{35,138} Als Strukturmodell eignen sich experimentell bestimmte Röntgenkristallstrukturen. Diese *modellhaften* Methoden werden in dieser Arbeit aus mehreren Gründen nicht weiter betrachtet: Zum einen liegen die benötigten Kristallstrukturen für nur wenige Komplexe der Lanthanidenreihe mit *n*PrBTP vor, für die C5-BPP-Komplexe ist die Datenlage noch schlechter. Weiterhin benötigen die modellhaften Methoden eine ausreichend große magnetische Anisotropie der Metallionen. Diese muss so stark sein, dass alle relevanten Kerne im Liganden einen ausreichend großen PCS aufweisen. Praktisch kommen vorwiegend Tb(III) und Dy(III) zum Einsatz, bei den Lanthanidenionen am Anfang und Ende der Lanthanidenreihe ist die Reichweite der paramagnetischen Wechselwirkung jedoch zu gering. Da aus der Reihe der Actiniden nur Americium(III) für einen Vergleich zur Verfügung steht, das laut Literatur schwach paramagnetisch ist und dementsprechend nur über eine schwache Anisotropie verfügt, kann diese Methode auch nicht zum Vergleich zwischen Lanthaniden- und Actinidenkomplexen verwendet werden.

3.8 Vergleich der verwendeten Methoden

Die beiden temperaturabhängigen Methoden wurden bereits in Abschnitt 3.4.6 miteinander verglichen. Obwohl bei Berücksichtigung des temperaturabhängigen Gliedes a_0 die Anpassungen der Datenpunkte an eine polynomiale Funktion zweiter Ordnung besser als die lineare Anpassung nach der Bleaney-Methode ist, erweist sich diese Temperaturreihenentwicklung der paramagnetischen chemischen Verschiebung nicht als geeignete Methode. Der temperaturunabhängige Teil der chemischen Verschiebung (a_0) ist in der Regel sehr groß und dominiert in einigen Fällen die gesamte paramagnetische Verschiebung, was physikalisch nicht erklärbar ist. Da sowohl die erweiterte Temperaturreihenentwicklung als auch die Bleaney-Methode auf der Annahme beruhen, dass a_0 klein ist, können beide nur eingeschränkt angewendet werden. Für die Bleaney-Methode ist festzustellen, dass sie zwar einige Phänomene, insbesondere in den C5-BPP-Komplexen, abbilden konnte, wie zum Beispiel das Vorliegen von Spinpolarisation, jedoch können keine zuverlässigen Werte für den PCS gewonnen werden. Dies zeigt sich unter anderem daran, dass die Vorzeichen keinerlei Systematik zeigen, die mit der magnetischen Anisotropie (Abbildung 2.2) korreliert. Bei allen temperaturabhängigen Methoden fällt auf, dass die ermittelten Werte für den FCS viel größer sind, als nach der theoretischen Beschreibung der paramagnetischen chemischen Verschiebung zu erwarten ist.

Bei der Reilley-Methode stehen zwei Auftragsvarianten und zwei Datensätze zur Verfügung. Grundsätzlich liefern alle sich daraus ergebenden Varianten zuverlässige und vergleichbare Werte. Allerdings kann mit keinem der Datensätze der Sm(III)-Komplex korrekt beschrieben werden, und auch bei Eu(III) treten Probleme auf. Der neuere Datensatz von Spiliadis und Pinkerton liefert meist die besseren Ergebnisse. Die variierte Reilley-Auftragung stößt an Grenzen, wenn der FCS, der hier in Form der Steigung erhalten wird, zu klein ist. In diesem Fall nimmt die Güte des Fits drastisch ab.

Im Falle der Komplexe des n PrBTP-Liganden liefert die Reilley-Methode hervorragende Ergebnisse. Diese sind denen der temperaturabhängigen Methoden weit überlegen, da sie den Erwartungen aus der Theorie weitestgehend entsprechen und mit hoher Präzision ein in sich geschlossenes Bild der paramagnetischen Verschiebung in den vorliegenden Komplexen liefern. Ein wesentliches Ergebnis der Reilley-Methode ist, dass in den Liganden eine starke Spinpolarisation durch das Metallion hervorgerufen wird. Es werden, im Gegensatz zu den temperaturabhängigen Methoden, rea-

listische Werte für den FCS erhalten, die in vielen Fällen deutlich geringer sind als der PCS. Der FCS wird entsprechend der Theorie abgebildet, das heißt in den aliphatischen Seitenketten sinkt der FCS von Bindung zu Bindung, während mit den temperaturabhängigen Methoden teils ein nicht erklärbarer Anstieg festgestellt wurde. Für den PCS ergeben sich Werte, die in Trend und Vorzeichen genau das aufgrund der Struktur der Komplexe und der magnetischen Anisotropie der Lanthanidenionen zu erwartende Verhalten zeigen.

Ein differenzierteres Bild ergibt sich für die C5-BPP-Komplexe. Nur die Komplexe der leichten Lanthanidenionen bis Gd(III) ergeben gute lineare Anpassungen. Für die schweren Lanthanidenionen werden hingegen deutliche Abweichungen beobachtet. Dies gilt insbesondere für die Kohlenstoffkerne in den Liganden. Bei den C5-BPP-Komplexen liefert im Allgemeinen die klassische Reilley-Methode bessere Ergebnisse als die variierte Variante, Ausnahme ist die Auswertung für ^{15}N . Warum sich bei den C5-BPP-Komplexen so geringe chemische Verschiebungen im Vergleich zu den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen ergeben und insbesondere der Pseudo-Kontaktshift so gering ist, ist nicht klar. Auch gibt es keine einfache Erklärung dafür, warum die Reilley-Methode für die schweren Lanthanidenionen nicht ebenso gute Ergebnisse wie für die $n\text{PrBTP}$ -Komplexe liefert. Eine mögliche Erklärung ist, dass ligandenzentrierte Pseudo-Kontaktshifts in C5-BPP-Komplexen eine bedeutendere Rolle spielen als in den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen. Beim Vergleich mit der Bleaney-Methode zeigt sich, dass diese zwar der Reilley-Methode unterlegen ist, aber durchaus die mit der Reilley-Methode erhaltenen Ergebnisse und Trends, wenn auch nicht an allen Kernen, widerspiegelt.

Für alle Komplexe wurde auch Auswertung nach der Zweikernmethode nach Spiiadis und Pinkerton durchgeführt, die zwar keine Trennung von FCS und PCS erlaubt, aber die Ursache der Unterteilung der Reilley-Auftragungen für die leichten und die schweren Lanthaniden erklären kann. Bei beiden Komplexserien ergeben die Auswertungen für *alle* Protonen sowie für die Mehrzahl der Kohlenstoffkerne, dass entlang der Lanthanidenreihe Isostrukturalität vorliegt und die Bildung von Untergruppen in den Reilley-Auftragungen auf elektronische Ursachen, das heißt Veränderungen der Hyperfeinkopplungskonstante $A(i)$, zurückzuführen ist. Je näher die Kohlenstoffkerne des $n\text{PrBTP}$ an der Bindungsstelle liegen, desto stärker sind die Abweichungen von der Linearität in der Zweikernmethode. Dies ist ein Hinweis für das Vorliegen von ligandenzentrierten Pseudo-Kontaktverschiebungen. Bei den C5-BPP-Komplexen ist die Linearität der Auftragungen nach der Zweikernmethode bei den Kohlenstoff-

kernen erheblich geringer, was im Einklang mit den Reilley-Auftragungen steht und möglicherweise auf die sehr kleinen paramagnetischen Verschiebungen zurückzuführen ist. Dennoch zeigt die Auswertung der Protonen und auch der ^{15}N -Kerne eindeutig, dass die Komplexe isostrukturell sind. Auch für die C5-BPP-Komplexe sind folglich elektronische Ursachen für die Zweiteilung der Reilley-Auftragungen verantwortlich. Auch diese Ergebnisse zeigen, dass die Annahme einer unveränderten Hyperfeinkopplungskonstante $A(i)$ bei Heterokernen für die gesamte Lanthanidenreihe nicht zutrifft. Vielmehr liegt ein zusätzlicher Beitrag zur paramagnetischen chemischen Verschiebung vor, der bei diesen Kernen in der bestehenden Theorie nicht erfasst wird.

3.9 NMR-spektroskopische Untersuchung der Am(III)-Komplexe

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Americiumkomplexe mit den beiden verwendeten Liganden hergestellt und mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Hierfür wurde neben der Aufnahme von ^1H -Spektren vor allem eindimensionale ^{13}C - und ^{15}N -Direktanregungsspektroskopie verwendet. Die Datenlage im Bereich der NMR-Spektroskopie an Transurankomplexen ist insbesondere für Heterokerne sehr dürftig. Daher sollte die Analyse der Am(III)-Komplexe wichtige Hinweise auf Unterschiede zu den Lanthanidenkomplexen liefern. Die Komplexe wurden über den gleichen Temperaturbereich wie auch die Lanthanidenkomplexe untersucht, um die temperaturabhängigen Methoden zur Trennung von FCS und PCS anwenden zu können.

3.9.1 Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung in Am(III)-Komplexen

Die magnetischen Eigenschaften des Am(III)-Ions werden in der Literatur nach wie vor diskutiert. Obwohl laut theoretischer Betrachtungen ein diamagnetischer Grundzustand ($J = 0$) vorliegen müsste, wurde bei experimentellen Untersuchungen ein schwacher Paramagnetismus festgestellt (siehe Kapitel 2.3.3).

Die paramagnetische chemische Verschiebung steht mit der Stärke des Paramagnetismus in Form der magnetischen Suszeptibilität χ oder des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} nicht in einer einfachen mathematischen Abhängigkeit. Es gilt jedoch,

dass je größer χ bzw. μ_{eff} ist, desto größer ist auch die zu erwartende paramagnetische Verschiebung und desto stärker ist auch deren Temperaturabhängigkeit.

Die auftretende paramagnetische chemische Verschiebung in den Am(III)-Komplexen ist sehr klein. In den Protonenspektren treten für beide Liganden Verschiebungen unter 1 ppm relativ zu den als Referenz gewählten diamagnetischen Lanthanidenkomplexen auf. In den Kohlenstoffspektren sind die paramagnetischen chemischen Verschiebungen größer, an $\text{C}_{2/6}$ in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ beträgt sie beispielsweise 14,3 ppm. Dies stellt auch das Maximum der paramagnetischen Verschiebungen an den Kohlenstoffatomen dar. In den Stickstoffspektren der beiden Am(III)-Komplexe treten an den koordinierenden Stickstoffen N_1 und N_8 erhebliche Verschiebungen von mehreren hundert ppm auf (Kapitel (3.9.7)).

Für die Am(III)-Komplexe wurden NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen (185-335 K für C5-BPP, 215-335 K für $n\text{PrBTP}$). Dabei zeigt sich, dass in den Protonenspektren nur sehr geringe temperaturabhängige Verschiebungen $\Delta\delta(T)$ auftreten. In $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ beispielsweise tritt an H_4 über den gesamten Temperaturbereich eine Verschiebungsdifferenz von lediglich 0,05 ppm auf. Diese entspricht dem Wert, der auch für den diamagnetischen Lu(III)-Komplex gemessen wird. Bei den Kohlenstoffkernen sind die temperaturabhängigen Verschiebungen im Spektrum etwas größer, an C_4 im C5-BPP-Komplex beträgt sie 1,15 ppm und ist damit mehr als doppelt so groß wie für den Lu(III)-Komplex (0,51 ppm). Eine besonders starke Temperaturabhängigkeit wird für die ^{15}N -Kerne erwartet. Die Signale der isotopenmarkierten Stickstoffe des Am(III)-C5-BPP-Komplexes sind in Abbildung 3.29 dargestellt. Während das nicht-koordinierende N_9 über den gesamten Temperaturbereich von 150 K keine nennenswerte Veränderung der chemischen Verschiebung zeigt, tritt am koordinierenden N_8 eine Veränderung von 11,3 ppm auf. In diamagnetischen Komplexen, wie beispielsweise im La(III)-Komplex, liegt dieser Wert lediglich bei 1 ppm.

Bei stark paramagnetischen Komplexen der Lanthanidenionen treten temperaturabhängige Verschiebung von teils mehreren hundert ppm auf. In der Lanthanidenreihe zeigt Sm(III) den schwächsten Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} = 0,85 \mu_{\text{B}}$).^{33,72} Nach neuesten Ergebnissen aus Untersuchungen des effektiven magnetischen Moments von Am(III)-haltigen Lösung mit der NMR-basierten Evans-Methode wird für Am(III) ein Wert von $\mu_{\text{eff}} = 1,42 \mu_{\text{B}}$ bestimmt.¹¹⁷ Daher ist anzunehmen, dass die paramagnetischen Effekte auf das Spektrum in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie für Sm(III). Die Temperaturabhängigkeit von $\text{Sm}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ ist in Abbildung 3.30 dargestellt. In der Abbildung zeigt sich, dass auch beim schwach diamagnetischen Sm(III)-Komplex an

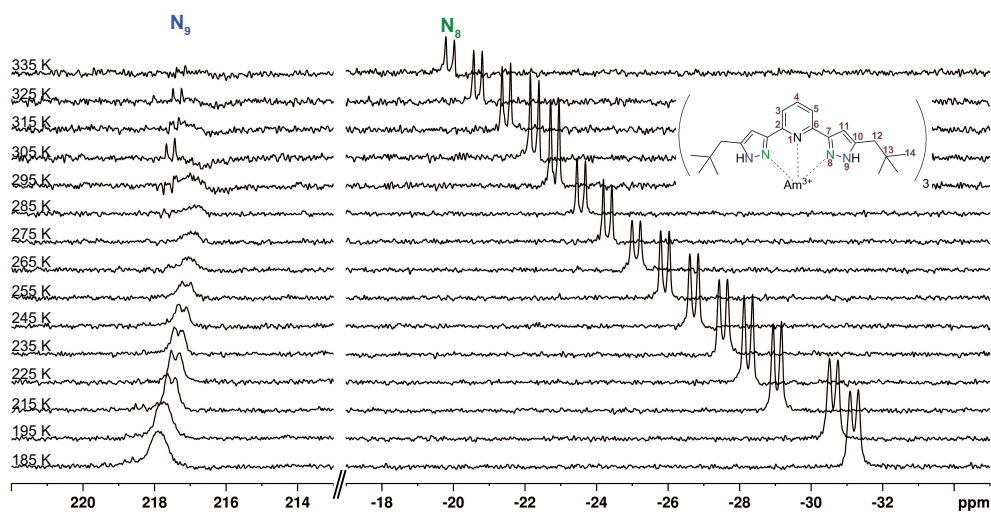


Abbildung 3.29: Ausschnitte aus den ^{15}N -Direktanregungsspektren von $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ im Temperaturbereich 185-335 K.

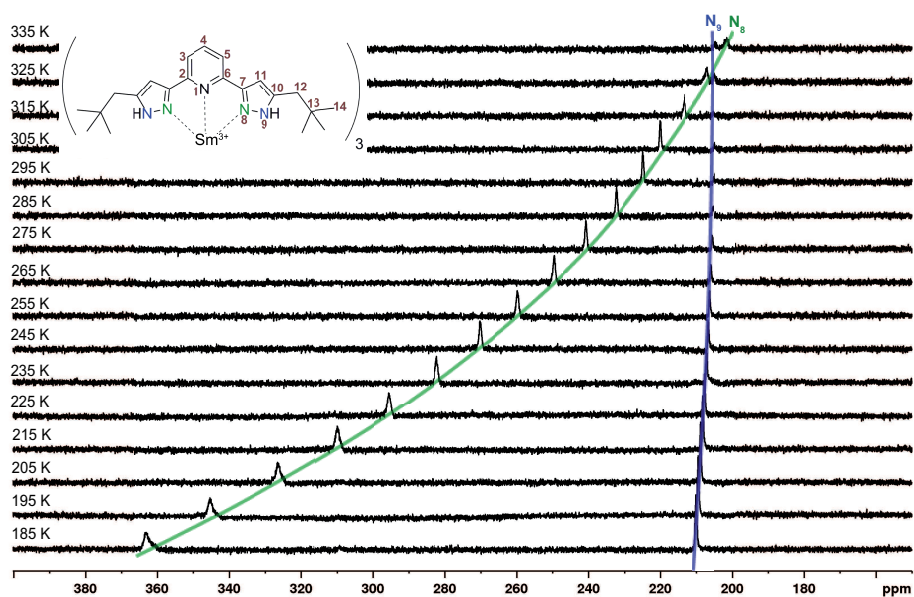


Abbildung 3.30: ^1H -entkoppelte ^{15}N -Direktanregungsspektren von $\text{Sm}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ im Temperaturbereich 185-335 K.

den Stickstoffatomen wesentlich größere temperaturabhängige Verschiebungen (N_8 : 162 ppm, N_9 : 5 ppm) auftreten als bei Am(III).

Zusammengefasst sind die auftretenden paramagnetischen chemischen Verschiebungen in den Am(III)-Komplexen mit Ausnahme der Stickstoffkerne sehr gering. Für alle Kerne ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen deutlich kleiner als für vergleichbar schwach paramagnetische Lanthanidenkomplexe wie beispielsweise die Sm(III)-Komplexe, andererseits jedoch signifikant stärker als für diamagnetische Verbindungen.

Für alle Am(III)-Komplexe wurden sowohl die Bleaney-Methode als auch die erweiterte Temperaturreihenentwicklung angewendet. Obwohl durch die Anwendung dieser Methoden auf die Lanthanidenkomplexe erhebliche Schwächen der temperaturabhängigen Methoden aufgezeigt wurden, konnte bei diesen Komplexen die Bleaney-Methode zumindest in einigen Fällen Trends wie die Spinpolarisation richtig wiedergeben. Zudem stehen theoretisch besser fundierte Methoden, wie etwa die Reilly-Methode, aufgrund des Fehlens von Spin Erwartungswerten $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parametern C_{Ln} für Actinidionen nicht zur Verfügung.

3.9.2 Anwendung der Bleaney-Methode auf $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

Protonen

Die Ergebnisse für die Auftrennung des paramagnetischen Shifts der Protonen im Komplex $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ in FCS und PCS mit der Bleaney-Methode sind in Tabelle 3.28 dargestellt. Die Anpassung einer linearen Funktion an die temperaturabhängigen Datenpunkte im Rahmen der Bleaney-Methode verläuft meist mit $\bar{R}^2 \geq 0,9$. Ausnahmen hiervon treten bei den Protonen auf, bei denen die paramagnetische chemische Verschiebung insgesamt sehr klein ist (H_{13} , H_{17} , H_{18}).

Die Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen denen der Lanthanidenkomplexe. An allen Protonen ist der FCS wesentlich größer als der PCS. Ausnahmen bei den Lanthanidenkomplexen waren lediglich die Pyridinprotonen bei den Lanthanidenionen mit besonders starkem Paramagnetismus (Tb(III) und Dy(III)). Auch dies ist ein Hinweis darauf, dass der Paramagnetismus des Am(III)-Ions nicht stark ausgeprägt ist.

Ein wesentlicher Trend ist aus den Werten ablesbar: FCS und PCS sind für die wesentlichen Teile des Moleküls (Ringsystem und Seitenketten) mit Ausnahme von H_{13a} in Bezug auf das Vorzeichen einheitlich. Vorzeichenwechsel für FCS oder PCS treten innerhalb der Seitenketten nicht auf. Dieses Verhalten wird für Komplexe von Ionen

Tabelle 3.28: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ mit der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

Proton	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
H _{3/5}	-0,92	0,41	69,1	30,9	0,99
H ₄	-1,63	0,72	69,3	30,7	0,99
H _{13a}	0,23	-0,19	54,3	45,7	0,80
H _{13b}	-0,13	0,10	55,7	44,3	0,67
H ₁₄	0,48	-0,23	67,7	32,3	0,91
H ₁₅	0,27	-0,07	80,0	20,0	0,43
H ₁₆	1,76	-0,68	72,2	27,8	0,96
H ₁₇	0,06	-0,03	65,9	34,1	0,17
H ₁₈	0,13	-0,09	59,4	40,6	0,68

mit magnetischer Anisotropie erwartet, konnte bei Anwendung der Bleaney-Methode für die Lanthanidenkomplexe jedoch nicht immer beobachtet werden.

Besonders auffällig und in starkem Kontrast zu den Lanthanidenkomplexen ist, dass die prozentuale Verteilung von FCS und PCS über die Protonen des Liganden nahezu konstant ist. Für alle Kerne, die eine nennenswerte paramagnetische chemische Verschiebung erfahren, ist diese zu ca. 70 % auf den FCS und nur zu ca. 30 % auf den PCS zurückzuführen. Bei den Lanthanidenkomplexen ergab sich diesbezüglich kein konsistentes Bild, die Verhältnisse von FCS und PCS schwankten stark von Kern zu Kern. Dieses nahezu konstante Verhältnis von FCS zu PCS in den Am(III)-Komplexen ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Bindungseigenschaften im Am(III)-Komplex von denen in den Lanthanidenkomplexen verschieden sind.

Kohlenstoffe

In Tabelle 3.29 sind die Ergebnisse der Bleaney-Methode für die Kohlenstoffatome in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ zusammengefasst. Die korrigierten Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 erreichen sehr hohe Werte, die mit Ausnahme von C₁₄-C₁₆ deutlich über 0,9 liegen.

Tabelle 3.29: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ mit der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{13}C	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
C _{2/6}	24,9	-12,0	67,4	32,6	1,00
C _{3/5}	-11,1	5,1	68,7	31,3	0,99
C ₄	9,0	-4,2	68,3	31,7	0,98
C ₇	11,3	-5,6	67,0	33,0	0,99
C ₁₀	-2,6	1,2	68,7	31,3	0,94
C ₁₁	11,6	-5,4	68,1	31,9	0,99
C ₁₃	2,0	-0,9	59,5	30,5	0,96
C ₁₄	-0,7	0,08	90,2	9,8	0,56
C ₁₅	0,3	-0,1	69,9	30,1	0,82
C ₁₆	-2,1	1,0	68,7	31,3	0,73
C ₁₇	3,2	-1,9	62,9	37,1	0,98
C ₁₈	0,2	-0,2	58,6	41,4	0,93

Bei den Kohlenstoffatomen tritt wie bei den Protonen ein konstantes Verhältnis von FCS zu PCS auf. Dieses liegt ungefähr bei 70:30 (FCS:PCS). Bei den Lanthanidenkomplexen konnte eine solche Übereinstimmung in den Verhältnissen von FCS und PCS für alle Kohlenstoffatome nicht beobachtet werden.

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass FCS und PCS eines Kerns stets gegensätzliche Vorzeichen annehmen. Bei isolierter Betrachtung des FCS könnte man durch den Vorzeichenwechsel das Vorliegen von Spinpolarisation im Pyridinring vermuten. Im Gegensatz dazu erscheint der Vorzeichenwechsel beim PCS innerhalb des Pyridinringes nicht sinnvoll. Die Kerne des Pyridinrings besitzen ähnliche Geometriefaktoren $G(i)$, daher ist beim geometrieabhängigen PCS ein Vorzeichenwechsel innerhalb des Pyridinringes ausgeschlossen. Das Gleiche gilt für die Vorzeichenwechsel des PCS in den Seitenketten, die alle innerhalb einer Isofläche der magnetischen Anisotropie liegen und daher das gleiche Vorzeichen haben müssten.

Stickstoffe

Tabelle 3.30: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ mit der Bleaney-Methode. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{15}N	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
N ₈	-574	246	70,0	30,0	0,98
N ₉	62	-30	67,4	32,6	0,99

Auch bei den in Tabelle 3.30 aufgeführten Ergebnissen der Auftrennung von FCS und PCS für die Stickstoffe N₈ und N₉ tritt das 70:30-Verhältnis von FCS zu PCS auf. Mit einem Anteil von lediglich 70 % an der chemischen Verschiebung ist der Anteil des FCS deutlich geringer als bei den Lanthanidenkomplexen, bei denen in der Regel prozentuale Anteile von über 80 % auftreten. Darüber hinaus haben an beiden Kernen Fermi-Kontaktverschiebung und Pseudo-Kontaktverschiebung, wie auch für die Protonen und Kohlenstoffkerne, entgegengesetzte Vorzeichen.

Auch für die Stickstoffkerne ist nicht ersichtlich, warum zwischen den beiden benachbarten Stickstoffkernen im Triazinring ein Vorzeichenwechsel beim Pseudo-Kontaktshift auftritt. Es wäre möglich, dass bei besonders geringem Paramagnetismus der Übergang zwischen den Isoflächen der magnetischen Anisotropie zwischen diesen Kernen liegt, allerdings sprechen die PCS-Werte der Kohlenstoffkerne C₇ und C₁₀/C₁₁, die dann ebenfalls gegensätzliche Vorzeichen haben müssten, dagegen. Daher sind trotz der hohen korrigierten Bestimmtheitsmaße \bar{R}^2 , die für die linearen Anpassungen erreicht werden, die erhaltenen Aufteilungen der paramagnetischen Verschiebung in FCS und PCS für sämtliche Kernarten im Molekül mit Vorsicht zu betrachten.

3.9.3 Anwendung der Bleaney-Methode auf $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$

Protonen

In Tabelle 3.31 sind die Ergebnisse der Auftrennung der paramagnetischen Verschiebung der Protonen in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ zusammengefasst. Die hier aufgeführten Werte wurden durch die Verwendung des Lu(III)-C5-BPP-Komplexes als diamagnetische Referenzverbindung erhalten. Die linearen Anpassungen weisen ein höheres korrigiertes Bestimmtheitsmaß ($\bar{R}^2 \geq 0,91$) auf als bei den *n*PrBTP-Komplexen.

Tabelle 3.31: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3)$ mit der Bleaney-Methode, referenziert auf den Lu(III)-Komplex. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

Proton	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
H _{3/5}	-0,49	0,21	70,3	29,7	0,95
H ₄	-1,1	0,45	71,2	28,8	0,97
H ₁₁	-0,82	0,33	71,1	28,9	0,97
H _{12a}	0,78	-0,29	73,1	26,9	0,98
H _{12b}	-0,27	0,14	65,7	34,3	0,96
H ₁₄	-0,10	0,04	72,1	27,9	0,91

Auch im C5-BPP-Komplex zeigt sich eine deutliche Dominanz des FCS gegenüber dem PCS. Ebenso wie beim Am(III)-Komplex des *n*PrBTP zeigt sich ein konstantes Verhältnis von FCS zu PCS von circa 70:30. Auch die gegensätzlichen Vorzeichen der Beiträge zur paramagnetischen Verschiebung treten im C5-BPP-Komplex auf.

Kohlenstoffe

Die für die Kohlenstoffkerne in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3)$ mit der Bleaney-Methode erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.32 aufgeführt. Bei den linearen Anpassungen werden sehr hohe korrigierte Bestimmtheitsmaße $\bar{R}^2 \geq 0,94$ erzielt.

Wie auch bei den Protonen tritt ein konstantes Verhältnis von FCS zu PCS auf, bei dem der Fermi-Kontaktshift etwas mehr als 70 % der paramagnetischen Verschiebung ausmacht. Auch die stets gegensätzlichen Vorzeichen von FCS und PCS treten auf. Wie auch im *n*PrBTP-Komplexen fällt der FCS von C_{2/6} zu C₄ bei gleichzeitigem Vorzeichenwechsel stetig ab. Ob hier tatsächlich Spinpolarisation vorliegt ist aufgrund der Vorzeichenwechsel beim PCS fraglich. Auch der zweimalige Vorzeichenwechsel bei FCS und PCS innerhalb der aliphatischen Seitenkette ist nicht plausibel.

Stickstoffe

Auch die Ergebnisse der Bleaney-Methode für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$, deren Anpassungen mit $\bar{R}^2 \geq 0,93$ hervorragende Linearitäten zeigen, weisen das bereits bekannte Verhältnis FCS:PCS $\approx 70:30$ auf (Tabelle 3.33). Damit stimmen sie sehr

Tabelle 3.32: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3)$ mit der Bleaney-Methode, referenziert auf den Lu(III)-Komplex. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{13}C	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
C _{2/6}	24,4	-10,2	70,6	29,4	0,97
C _{3/5}	-11,8	4,8	71,2	28,8	0,97
C ₄	9,1	-4,1	69,1	30,9	0,96
C ₇	18,8	-7,7	71,0	29,0	0,97
C ₁₀	-3,9	2,0	66,4	33,6	0,94
C ₁₁	-7,4	2,9	72,2	27,8	0,98
C ₁₂	-1,4	0,6	71,4	28,6	0,98
C ₁₃	2,6	-1,0	73,1	26,9	0,98
C ₁₄	-0,2	0,1	75,5	24,5	0,94

gut mit den Ergebnissen für den *n*PrBTP-Komplex des Am(III) überein. Keine Übereinstimmung hingegen besteht mit den Ergebnissen für die Lanthanidenkomplexe. Darüber hinaus erscheint der Wert von 70 % Anteil des FCS an der Verschiebung für das koordinierende N₈ verglichen mit den Lanthanidenkomplexen sehr klein, und der Vorzeichenwechsel des PCS zwischen N₈ und N₉ ist ebenfalls fragwürdig.

Tabelle 3.33: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3)$ mit der Bleaney-Methode, referenziert auf den Lu(III)-Komplex. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{15}N	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
N ₈	-475	187	71,7	28,3	0,98
N ₉	21	-9	70,5	29,5	0,93

3.9.4 Erweiterte Temperaturreihenentwicklung an



Trotz der hohen korrigierten Bestimmtheitsmaße für die linearen Anpassungen liefert die Bleaney-Methode Ergebnisse, die nach der Theorie nicht erklärbar sind. Durch die Bestimmung der temperaturunabhängigen chemischen Verschiebung a_0 mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung können weitere Aussagen zur Anwendbarkeit der Bleaney-Methode getroffen werden.

Protonen

Tabelle 3.34: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\textit{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

Proton	δ^{TIS} [ppm]	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	TIS [%]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
H _{3/5}	-0,37	-0,26	0,11	44,7	35,0	15,9	0,20
H ₄	-0,61	-0,52	0,23	49,1	38,3	17,0	0,31
H _{13a}	0,77	-1,25	0,51	30,5	49,4	20,1	0,85
H _{13b}	-0,93	1,69	-0,77	27,5	49,7	22,7	0,67
H ₁₄	—	—	—	—	—	—	—
H ₁₅	0,62	-0,84	0,43	32,7	44,6	22,7	0,95
H ₁₆	1,01	-0,08	0,14	82,2	6,3	11,6	0,99
H ₁₇	0,74	-1,27	0,56	28,7	49,5	21,8	0,76
H ₁₈	0,09	-0,03	-0,02	65,0	21,9	13,2	0,53

Für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\textit{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ wurde eine Aufteilung des paramagnetischen Gesamtshifts in FCS und PCS mittels der erweiterten Temperaturreihenentwicklung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.34 zusammengefasst. Im Gegensatz den Lanthanidenkomplexen sind die polynomialen Anpassungen deutlich schlechter als die linearen Anpassungen bei der Bleaney-Methode (Abschnitt 3.9.2). Dies gilt insbesondere für die Protonen des Pyridinrings, die außer bei Komplexen mit besonders schwach paramagnetischen Ionen wie beispielsweise Sm(III) im Falle der Lanthanidenkomplexe sehr gut anpassbare Daten liefern.

Wie bereits für die Lanthanidenkomplexe diskutiert, muss das temperaturunabhängige Glied $a_0 = \delta^{\text{TIS}}$ „klein“ sein, um die Bleaney-Methode für den untersuchten Komplex anwenden zu können. Da diesem Term keine physikalische Bedeutung zukommt, sollte er auch in der erweiterten Temperaturreihenentwicklung klein sein, damit der paramagnetische Shift in FCS und PCS aufgeteilt werden kann. Dies ist aber weder bei den Lanthanidenkomplexen noch beim Am(III)-*n*PrBTP-Komplex der Fall. Der Anteil des TIS an der paramagnetischen Verschiebung liegt bei 27,5-82,2 % (siehe Tabelle 3.34) und ist damit keineswegs klein im Vergleich zu FCS und PCS.

Auch bei den Werten für FCS und PCS gibt es Auffälligkeiten. FCS und PCS haben für alle Protonen mit Ausnahme von H_{13b} und H₁₈ das gleiche Vorzeichen. Beim Pseudo-Kontaktshift müssten sich aber infolge der magnetischen Anisotropie abhängig von der Position im Komplex sowohl positive als auch negative Werte ergeben. Daher zeigen die Werte für FCS und PCS insgesamt kein kongruentes Bild und erfüllen die Erwartungen aus der Theorie nicht.

Kohlenstoffe

In Tabelle 3.35 sind die Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffatome in ²⁴³Am(*n*PrBTP)₃(NO₃)₃ aufgeführt. Im Allgemeinen werden gute lineare Anpassungen mit $\bar{R}^2 \geq 0,85$ erreicht.

Wie auch bei den Lanthanidenkomplexen weisen die Werte für TIS, FCS und PCS eine große Streuung auf, erkennbare Trends treten nicht auf. Auffällig ist beispielsweise die Verteilung des FCS innerhalb des Pyridinringes, bei der kein Muster einer Spinpolarisation zu erkennen ist. Auch der FCS an C₄, der um den Faktor 7 größer ist als an den anderen Pyridinkohlenstoffen, ist physikalisch nicht erklärbar. Bei den Lanthanidenkomplexen dagegen ist der FCS am stärksten an C_{3/5} ausgeprägt, was ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von Spinpolarisation ist.

Die bei den Kohlenstoffen errechnete temperaturunabhängige Verschiebung (entspricht a_0) ist für die Atome der Ringsysteme fast immer der größte Beitrag zur chemischen Verschiebung und damit keineswegs klein. Auch in den Seitenketten werden Anteile zwischen 17,4 % und 78,0 % bestimmt. Für den Pseudo-Kontaktshift werden dagegen meist kleine Werte erhalten, Ausnahme ist die untere Seitenkette C₁₃-C₁₅, bei der der PCS einen beachtlichen Anteil an der Gesamtverschiebung ausmacht. Dabei ist das Vorzeichen des PCS dem der PCS-Werte der oberen Seitenkette entgegengerichtet, was physikalisch nicht erklärbar ist.

Tabelle 3.35: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{13}C	δ^{TIS} [ppm]	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	TIS [%]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
C _{2/6}	11,1	2,7	-1,1	74,8	18,0	7,2	0,91
C _{3/5}	-4,6	-2,2	0,8	60,2	28,9	10,9	0,70
C ₄	11,6	-14,9	0,8	42,5	54,5	3,0	0,99
C ₇	6,7	-1,8	0,8	71,8	19,5	8,6	0,77
C ₁₀	3,2	-8,7	4,1	19,8	54,4	25,8	0,93
C ₁₁	5,7	0,2	0,2	93,5	2,9	3,6	0,87
C ₁₃	2,0	-1,9	1,0	41,4	38,7	19,9	0,89
C ₁₄	0,4	-1,6	0,5	17,4	62,9	19,7	0,99
C ₁₅	0,3	-0,2	0,1	44,7	35,5	19,8	0,36
C ₁₆	-1,2	0,1	-0,1	83,2	9,3	7,5	-0,25
C ₁₇	1,7	0,0	-0,4	78,0	2,0	20,0	1,00
C ₁₈	0,2	0,0	0,0	48,2	43,2	8,5	0,86

Stickstoffe

Auch bei der in Tabelle 3.36 aufgeführten Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome N₈ und N₉ dominiert der temperaturunabhängige Shift die paramagnetische Verschiebung der Kerne. Für N₈ liegt der Anteil des TIS bei fast 70 %, und auch an N₉ geht fast die Hälfte der gesamten paramagnetischen Verschiebung auf den temperaturunabhängigen Shift zurück. Die Anpassungen sind gut, für N₈ wird ein sehr hoher \bar{R}^2 -Wert von 0,99 erzielt. Durch die insgesamt geringere Verschiebung ist der \bar{R}^2 -Wert für N₉ deutlich geringer. Ähnlich wie bei der Bleaney-Methode haben FCS und PCS grundsätzlich gegensätzliche Vorzeichen. Darüber hinaus ist der FCS im Vergleich zu den mit der Bleaney-Methode ermittelten Werten zu klein.

Als Fazit lässt sich festhalten: Insgesamt treten bei der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für $^{243}\text{Am}(\text{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ für alle Kerne im Liganden sehr große temperaturunabhängige Verschiebungsanteile auf. Damit ist a_0 nicht, wie gefordert, klein. Daraus ergibt sich eine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit sowohl

Tabelle 3.36: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$ mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{15}N	δ^{TIS} [ppm]	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	TIS [%]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
N ₈	-269	-88	30	69,5	22,7	7,8	0,99
N ₉	24	16	-9	48,9	33,3	17,8	0,43

dieser Methode als auch der Bleaney-Methode. Auch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit denen der Bleaney-Methode ist nicht gegeben.

3.9.5 Erweiterte Temperaturreihenentwicklung an



Protonen

Tabelle 3.37: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung, referenziert auf den Lu(III)-Komplex. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

Proton	δ^{TIS} [ppm]	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	TIS [%]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
H _{3/5}	-0,37	0,11	-0,04	70,8	22,2	6,7	0,98
H ₄	-0,63	-0,06	0,02	88,7	8,4	2,9	0,22
H ₁₁	-0,54	0,09	-0,03	81,1	13,3	5,6	0,24
H _{12a}	0,31	0,26	-0,07	48,4	40,2	11,5	0,98
H _{12b}	-0,20	0,07	0,00	73,5	25,9	0,7	0,96
H ₁₄	-0,04	-0,04	0,01	42,5	42,4	15,1	0,02

Bei den in Tabelle 3.37 dargestellten Ergebnissen der Anwendung der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$ zeigt sich, dass die erhaltenen polynomialen Anpassungen teils deutlich schlechter sind als die linearen Anpassungen der Bleaney-Methode. Während für drei Protonen (H_{3/5}, H_{12a} und H_{12b}) mit $\bar{R}^2 \geq 0,96$ sehr hohe Werte erhalten werden, kann für H₄, H₁₁ und H₁₄ keine akzeptable Korrelation der Werte mit der Anpassungsfunktion erzielt werden

($\bar{R}^2 \leq 0,24$). Unabhängig davon zeigen die Ergebnisse, dass der TIS an den Protonen sehr hohe Werte annimmt und die paramagnetische chemische Verschiebung der Protonen noch stärker dominiert als im Am(III)-*n*PrBTP-Komplex. Bei prozentualen Anteilen von mindestens 42,5 % ist die Annahme eines kleinen Gliedes a_0 nicht erfüllt. Darüber hinaus haben auch hier FCS und PCS grundsätzlich entgegengesetzte Vorzeichen. Übergeordnete Trends in der chemischen Verschiebung lassen sich nicht ausmachen.

Kohlenstoffe

In Tabelle 3.38 sind die Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffatome im Am(III)-C5-BPP-Komplex zusammengefasst. Die korrigierten Bestimmtheitsmaße sind für alle polynomialen Anpassungen sehr gut ($\bar{R}^2 \geq 0,8$) und liegen in vielen Fällen bei $\approx 1,0$.

Tabelle 3.38: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$ mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung, referenziert auf den Lu(III)-Komplex. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{13}C	δ^{TIS} [ppm]	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	TIS [%]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
C _{2/6}	15,0	-0,9	0,7	93,0	5,8	1,2	1,00
C _{3/5}	-6,6	-0,6	0,2	89,2	8,1	2,7	0,92
C ₄	7,0	-2,7	0,2	67,3	25,7	7,0	1,00
C ₇	11,1	0	0	100	0	0	—
C ₁₀	-4,1	3,0	-0,9	51,3	37,9	10,7	1,00
C ₁₁	-3,9	-0,9	0,2	77,9	18,3	3,8	0,99
C ₁₂	-0,9	0,1	-0,1	87,4	7,1	5,5	0,86
C ₁₃	1,0	0,9	-0,2	48,3	40,2	11,5	1,00
C ₁₄	-0,1	-0,1	0,0	34,6	53,1	12,3	0,82

Wie auch bei den bisher gezeigten Ergebnissen dieser Methode ist der errechnete Wert für den temperaturunabhängigen Shift sehr hoch. Mit Ausnahme der Kohlenstoffatome der Seitenketten liegt der Anteil des TIS an der gesamten paramagnetischen Verschiebung deutlich über 50 %, in den Ringsystemen auch signifikant höher.

An C_4 wird ein besonders hoher FCS festgestellt, der aber im Widerspruch zu den Ergebnissen der Bleaney-Methode steht. Die Vorzeichen von FCS und PCS sind an den einzelnen Kernen abermals stets gegensätzlich, übergeordnete Trends in den Verschiebungsanteilen lassen sich ebenfalls nicht feststellen.

Stickstoffe

Tabelle 3.39: Auftrennung des paramagnetischen Shifts in FCS und PCS für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3)$ mit der erweiterten Temperaturreihenentwicklung, referenziert auf den Lu(III)-Komplex. Alle Werte wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K.

^{15}N	δ^{TIS} [ppm]	δ^{FCS} [ppm]	δ^{PCS} [ppm]	TIS [%]	FCS [%]	PCS [%]	\bar{R}^2
N_8	-255	-44	12	81,9	14,3	3,8	1,00
N_9	17	-9	3	58,7	29,7	11,6	0,51

In Tabelle 3.39 sind die Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für die Stickstoffkerne N_8 und N_9 in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3)$ aufgeführt. Bei beiden Kernen sind die korrigierten Bestimmtheitsmaße etwas höher als bei den linearen Anpassungen der Bleaney-Methode. Die Ergebnisse der beiden Pyrazolstickstoffe zeigen eine deutliche Dominanz des TIS an der paramagnetischen chemischen Verschiebung: An N_8 gehen über 80 % auf a_0 zurück, an N_9 fast 60 %. Somit ist auch für diese beiden Stickstoffkerne die Forderung nach einem kleinen a_0 nicht erfüllt. Durch den großen physikalisch nicht erkläraren Beitrag der temperaturunabhängigen Verschiebung ist die Aussagekraft der hier verwendeten Methode insgesamt fraglich.

3.9.6 Bewertung der temperaturabhängigen Methoden zur Trennung von FCS und PCS in Am(III)-Komplexen

Temperaturabhängige Methoden zur Trennung der paramagnetischen Verschiebung in FCS und PCS wurden im Bereich der NMR-Spektroskopie der Lanthanidenkomplexe in den meisten Fällen durch temperaturunabhängige Methoden abgelöst, da sie, wie auch in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, meist keine schlüssigen Ergebnisse liefern (siehe Kapitel 3.8). Darüber hinaus existieren einige wenige Publikationen aus dem Bereich der NMR-Spektroskopie an Actinidenverbindungen, in denen temperaturabhängige Methoden verwendet werden, um FCS und PCS zu trennen. In die-

sen Publikationen wird die Bleaney-Methode verwendet. Grund hierfür ist, dass diese Methode ohne weitere Annahmen oder die Zuhilfenahme berechneter Parameter auskommt. Als Rechtfertigung für den Einsatz der Methode wird vielfach angeführt, dass die lineare Anpassung der Datenpunkte mit sehr hohen Bestimmtheitsmaßen durchgeführt werden kann, und in diesem Fall auch von einer Anwendbarkeit auszugehen sei.

Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse zeigen jedoch, dass dieser Schluss nicht gültig ist. Mit der Bleaney-Methode wurden hervorragende lineare Anpassungen mit hohen korrigierten Bestimmtheitsmaßen erhalten. Das Ergebnis der Methode zeigt einen starken Fermi-Kontaktshift, der an allen Kernen ungefähr 70 % der paramagnetischen chemischen Verschiebung ausmacht. Tatsächlich ergibt sich dieser konstante Zusammenhang, da die paramagnetische chemische Verschiebung der Signale in den NMR-Spektren der Am(III)-Komplexe nahezu temperaturindifferent ist. An $C_{2/6}$ beispielsweise ändert sich die paramagnetische chemische Verschiebung über einen Temperaturbereich von 70 K lediglich um 0,1 ppm. Da die paramagnetische chemische Verschiebung annähernd konstant ist, wird der Term $\delta^{\text{para}} \cdot T$ durch T bestimmt. Aus diesem Grund ergeben sich konstante Verhältnisse zwischen FCS und PCS. Dies gilt für beide untersuchten Am(III)-Komplexe und für alle Kerne. Das gleiche Verhalten würde bei der Anwendung auf eine diamagnetische Verbindung beobachtet.

Darüber hinaus ist die Anwendbarkeit der Bleaney-Methode auch nur bedingt gegeben, da eine der wesentlichen Voraussetzungen in deren Herleitung, nämlich ein vernachlässigbar kleines a_0 in der Temperaturreihenentwicklung, nicht erfüllt wird. Die direkte Anwendung einer Temperaturreihenentwicklung führt zu sehr hohen Werten für den TIS, der in vielen Fällen der größte Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung ist.

Zusammenfassend lässt sich für die Am(III)-Komplexe feststellen, dass die Bestimmung von FCS und PCS durch temperaturabhängige Methoden zwar scheinbar gute Ergebnisse liefert, diese jedoch mit Vorsicht behandelt werden müssen.

3.9.7 Ursachen der Verschiebungen an den koordinierenden Stickstoffen

Die in den Am(III)-Komplexen auftretenden paramagnetischen Verschiebungen sind in Abbildung 3.31 zusammengefasst. Sie wurden mit dem Lu(III)-Komplex als diamagnetische Referenz erhalten. Eine Referenzierung der Am(III)-Komplexe auf eine diamagnetische Referenzverbindung aus der Actinidenreihe ist nicht möglich. Diamagnetische Actinidenionen sind Ac(III) und Lr(III). Selbst die langlebigsten Isotope

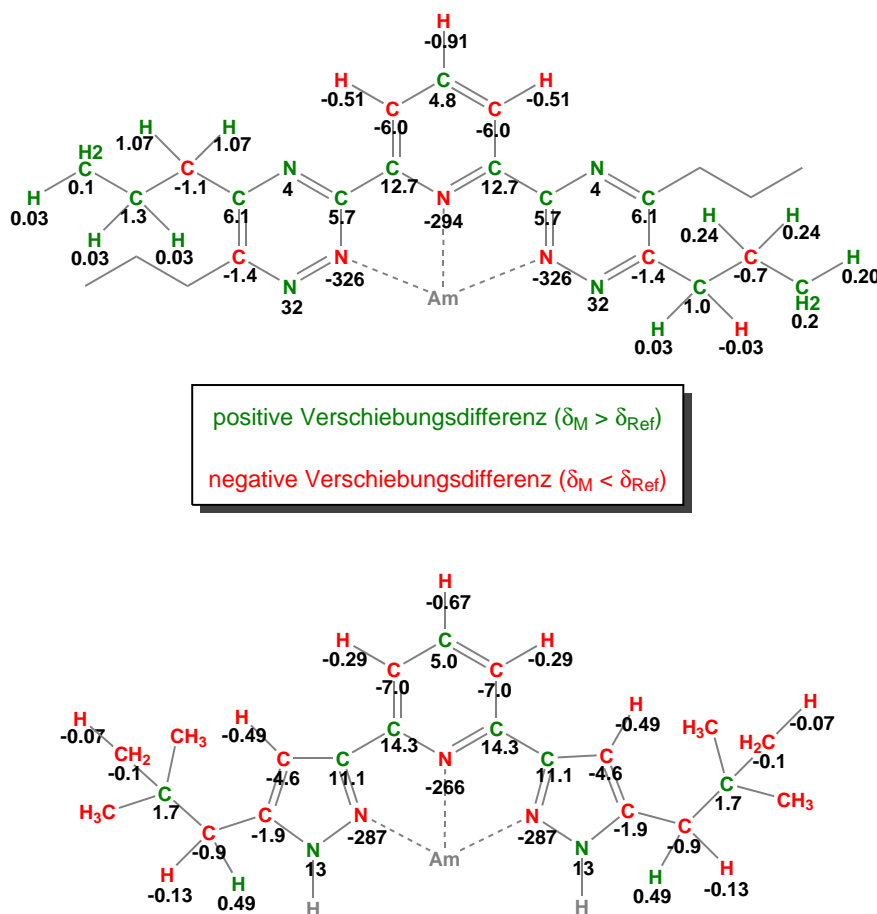


Abbildung 3.31: Übersicht über die paramagnetischen chemischen Verschiebungen bei 300 K in den Am(III)-Komplexen von *n*PrBTP und C5-BPP, referenziert auf den jeweiligen Lu(III)-Komplex.

dieser Elemente haben vergleichsweise kurze Halbwertszeiten ($t_{1/2}({}^{227}\text{Ac}) = 21,8 \text{ a}$, $t_{1/2}({}^{262}\text{Lr}) = 3,6 \text{ h}$). Die sich aus den kurzen Halbwertszeiten und der für eine NMR-Messung benötigten Menge des Actinidensalzes ergebende Aktivität der Probe ist in Lösung durch die hohe Zerfallswärme und die hohe Dosisleistung kaum zu handhaben. Darüber hinaus stehen diese Nuklide nicht in den erforderlichen Mengen zur Verfügung.

Aus diesem Grunde ist der Vergleich mit einer Referenzsubstanz aus der Lanthanidenreihe unumgänglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass sich die Spektren der diamagnetischen An(III)-Komplexe signifikant von denen der Ln(III)-Komplexe unterscheiden, da eventuell andere Bindungsverhältnisse vorliegen. Allerdings zeigt der

Vergleich der diamagnetischen La(III)-, Lu(III)- und Y(III)-Komplexe, dass die unbesetzten oder voll besetzten $4f$ -Orbitale der Lanthaniden keinen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung in den Spektren haben. Unter der Annahme, dass auch die $5f$ -Orbitale der Actinidionen keine wesentlichen Änderungen in der chemischen Verschiebung zur Folge haben, wird Lu(III) als diamagnetische Referenzsubstanz für Am(III) verwendet.

Abbildung 3.31 zeigt, dass sich für beide Komplexe in der gesamten paramagnetischen Verschiebung ein deutliches Spinpolarisationsmuster ergibt, das sich teils bis in die Seitenketten erstreckt. Spinpolarisation ist folglich auch in den Am(III)-Komplexen ein wichtiger Wechselwirkungsmechanismus. Die Pyridinprotonen haben allerdings das gleiche Vorzeichen der chemischen Verschiebung wie die direkt gebundenen Kohlenstoffatome. Dies ist ein Beleg dafür, dass auch noch ein anderer Mechanismus bei der Übertragung des FCS eine Rolle spielt.

Die ^{15}N - und ^1H -Verschiebungen sind im $n\text{PrBTP}$ -Komplex etwas stärker als bei C5-BPP, die ^{13}C -Verschiebungen sind dafür in C5-BPP größer. Während sich die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen im Rahmen derer der Lanthanidenkomplexe bewegen und sich ein Spinpolarisationsmuster ergibt, sind die ^{15}N -Verschiebungen für einen Komplex mit einem erwarteten magnetischen Moment, das etwas größer als das von Sm(III) ist, extrem groß.

Tabelle 3.40: Chemische Verschiebungen der Stickstoffkerne in verschiedenen $n\text{PrBTP}$ - und C5-BPP-Komplexen. Alle Werte in ppm relativ zu $\delta(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0$ ppm bei 300 K.

Metallion	$n\text{PrBTP}$				C5-BPP		
	N ₁	N ₈	N ₉	N ₁₂	N ₁	N ₈	N ₉
—	303	347	398	289	—	287	205
Y(III)	268	308	386	293	260	262	205
La(III)	—	—	—	—	266	272	206
Sm(III)	226	261	383	293	221	224	205
Eu(III)	—	-1391	354	284	—	-1274	161
Yb(III)	—	100	414	—	—	20	194
Lu(III)	269	309	386	293	261	265	205
Am(III)	-26	-18	418	289	1	-22	212

Die chemischen Verschiebungen der Stickstoffkerne einiger ausgewählter n PrBTP-Komplexe sind in Tabelle 3.40 zusammengefasst. Die Unterschiede des Am(III)-Komplexes im Vergleich zu anderen schwach paramagnetischen (Sm(III)) oder diamagnetischen Komplexen (Y(III), Lu(III)) sind gut zu erkennen. Darüber hinaus ist N₁₂ von den Effekten, die auf das direkt koordinierende N₈ und das benachbarte N₉ wirken, kaum betroffen, wie die nahezu unveränderte chemische Verschiebung zeigt. Dies zeigt darüber hinaus, dass N₁₂ nicht an der Koordination des Metallions beteiligt ist.

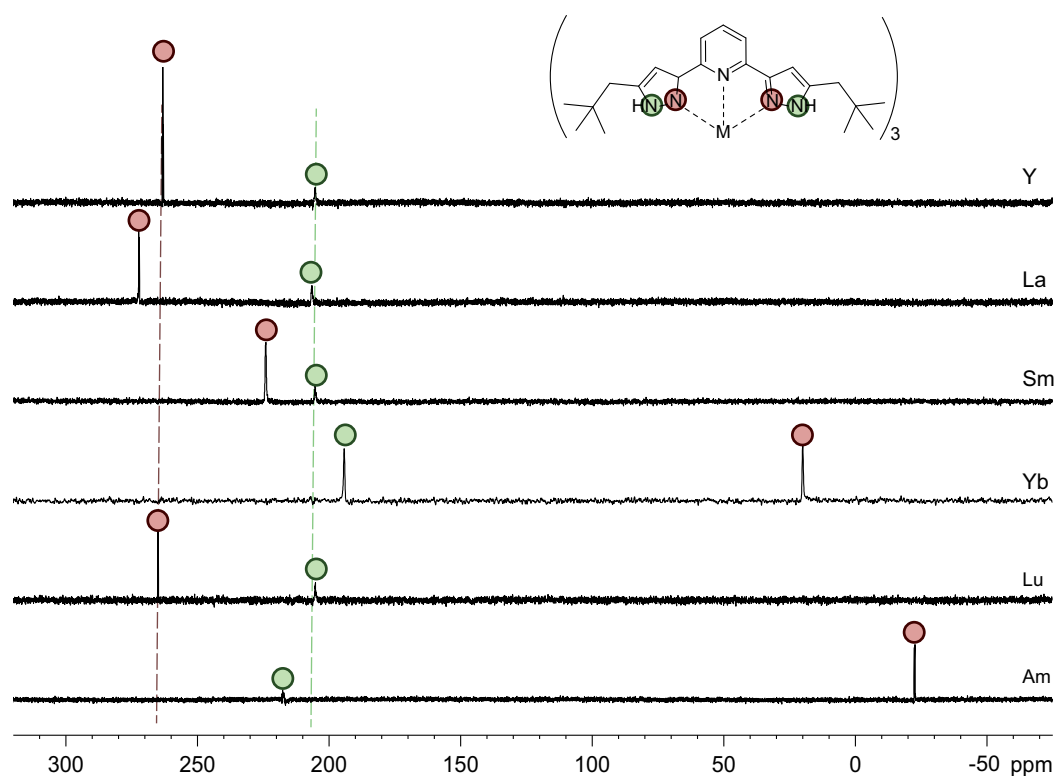


Abbildung 3.32: Übersicht über die $\{^1\text{H}\}^{15}\text{N}$ -Direktanregungsspektren verschiedener Ln(III)-C5-BPP-Komplexe und des Am(III)-Komplexes.

Tabelle 3.40 enthält auch die chemischen Verschiebungen der entsprechenden C5-BPP-Komplexe. Die Ergebnisse für N₈ und N₉ sind zudem anhand ihrer ^1H -entkoppelten 1D-Direktanregungsspektren in Abbildung 3.32 dargestellt. Die paramagnetische Verschiebung von N₈ im Am(III)-Komplex ist deutlich größer als im schwach paramagnetischen Sm(III)-Komplex. Eine vergleichbare Verschiebung zeigt sich für den Yb(III)-Komplex. Yb(III) besitzt mit $\mu_{\text{eff}} = 4,54 \mu_{\text{B}}$ allerdings ein erheblich stärkeres magnetisches Moment.³⁵ Die Protonen- und ^{13}C -Resonanzsignale des Yb(III)-

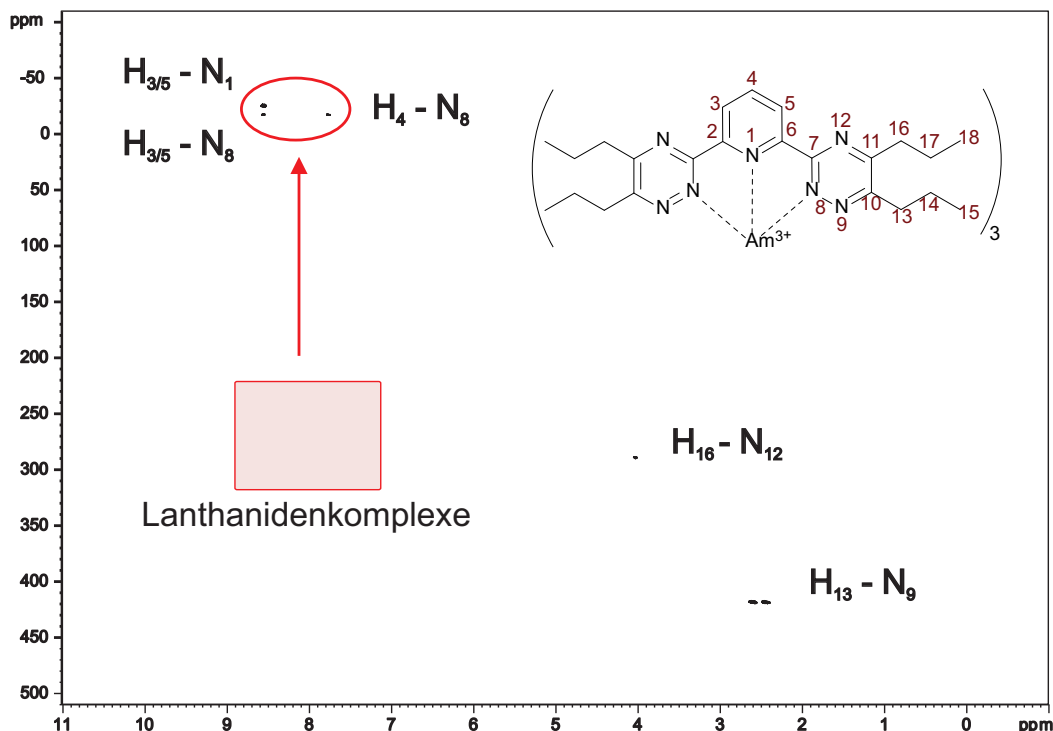


Abbildung 3.33: Überlagerung von ^1H , ^{15}N -gHMOC Spektren von markiertem und unmarkiertem $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$. Die HMOC-Spektren wurden auf J -Kopplungskonstanten von 2 Hz und 5 Hz optimiert. Der rot markierte Bereich stellt die Wertebereiche der diamagnetischen und schwach paramagnetischen Ln(III)-Komplexe dar.

Komplexes zeigen deutlich größere Verschiebungen als die des Am(III)-Komplexes und besitzen darüber hinaus eine wesentlich größere Temperaturabhängigkeit. Auch N_9 im Am(III)-Komplex zeigt eine größere Verschiebung als in den diamagnetischen Referenzkomplexen. Die Verschiebung ist in ihrer Größe der des Yb(III)-komplexes vergleichbar, allerdings liegt im Am(III)-Komplex eine Tieffeldverschiebung und keine Hochfeldverschiebung wie bei Yb(III) vor. Aus diesen Gründen kann ein „einfacher“ paramagnetische Effekt als Ursache für die außergewöhnlich großen ^{15}N -Verschiebungen im Am(III)-Komplex des $n\text{PrBTP}$ s (Abbildung 3.33) und des C5-BPPs (Abbildung 3.34) ausgeschlossen werden.

Abbildungen 3.33 und 3.34 zeigen die überlagerten HMOC-Spektren der ^{15}N -angereicherten Komplexe und der Komplexe mit natürlichem Isotopenverhältnis, da aufgrund des begrenzten Dynamikumfangs bei der Akquisition das wesentlich schwächere Signal von N_1 in den markierten Komplexen nicht detektierbar ist. In beiden

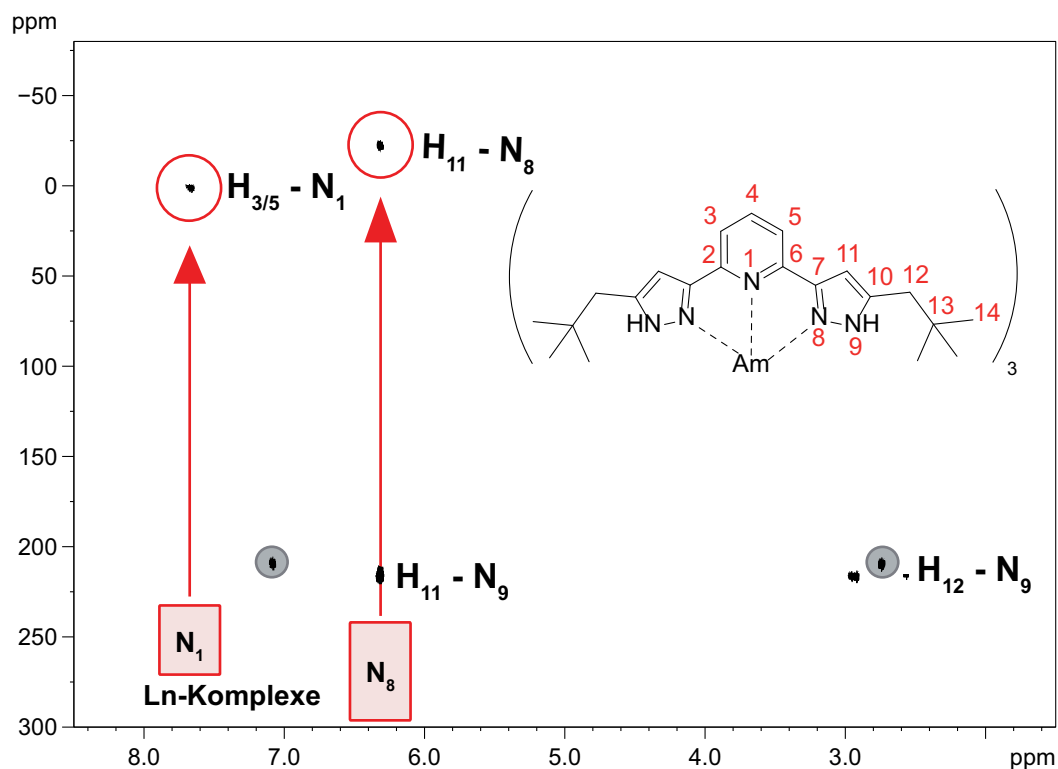


Abbildung 3.34: Überlagerung von ^1H , ^{15}N -gHMQC Spektren von markiertem und unmarkiertem $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$. Die HMQC-Spektren wurden auf J -Kopplungskonstanten von 5 Hz optimiert. Die rot markierten Bereiche stellen die Wertebereiche der diamagnetischen und schwach paramagnetischen Ln(III)-Komplexe dar. Die Signale in den grauen Kreisen stammen von anderen Komplexspezies, die nur in minimalen Konzentrationen auftreten.

Abbildungen sind die deutlichen Unterschiede zwischen den Am(III)- und den Ln(III)-Komplexen zu sehen. Mit roten Kästchen sind in den beiden Spektren die Wertebereiche der diamagnetischen und schwach paramagnetischen Ln(III)-Komplexe hervorgehoben, innerhalb der roten Kreise befinden sich die für Am(III) erhaltenen Peaks. Bei diamagnetischen Substanzen entspricht der Verschiebungsbereich, in dem die Resonanzsignale der Am(II)-Komplexe gefunden werden, sehr elektronenreichen Aminstickstoffen. In beiden Am(III)-Komplexen zeigen sowohl N_1 als auch N_8 diese außergewöhnlich großen Verschiebungen. Dabei ist die Verschiebungsdifferenz zu den Lanthanidenkomplexen bei N_8 etwas stärker ausgeprägt als bei N_1 . Darüber hinaus zeigen sich in den Spektren der Am(III)-Komplexe geringe Linienbreiten. Es ergeben sich außerdem sehr gute zweidimensionale Korrelationspektren, das heißt ein guter

Magnetisierungstransfer zwischen den Kernen. Diese Ergebnisse deuten auf eine nur schwache paramagnetische Relaxationsbeschleunigung hin, und damit auf einen vergleichsweise schwachen Paramagnetismus des Am(III)-Ions.

In beiden Abbildungen sind auch die Signale der nicht-koordinierenden Stickstoffatome N_9 und N_{12} im n PrBTP-Komplex und N_9 im C5-BPP-Komplex deutlich zu erkennen. Diese Kerne liegen im für die Lanthanidenkomplexen erwarteten Verschiebungsbereich. Dies macht deutlich, dass der Effekt, der die große Verschiebung an den koordinierenden Stickstoffatomen bewirkt, eng lokal begrenzt ist. In Abbildung 3.34 sind auch die Signale einer weiteren Komplexspezies zu erkennen, die aufgrund der hohen Zahl an NMR-Akquisitionen pro Inkrement in den zweidimensionalen Spektren hervortritt. In eindimensionalen Spektren ist diese Spezies eindeutig als eine minore Spezies zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für die starke chemische Verschiebung der Stickstoffkerne in den Spektren der Am(III)-Komplexe ist der Transfer von Spin-Bahn-Wechselwirkungen von Am(III) zum Liganden. Die Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung auf die NMR-Spektren der Lanthanidenkomplexe sind vernachlässigbar. Da die Spin-Bahn-Wechselwirkung mit der Ordnungszahl zunimmt, spielt sie für die Actiniden eine weitaus größere Rolle.¹³⁹⁻¹⁴¹ Sie ist bei den Actiniden in etwa doppelt so stark wie bei den Lanthaniden.¹⁴¹ Genau wie der Fermi-Kontaktshift beruht der Transfer von Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf dem Vorhandensein einer signifikanten Kovalenz in der Metall-Ligand-Bindung, sie ähnelt der J -Kopplung zwischen zwei NMR-aktiven Kernen (vgl. Abbildung 3.35).¹³⁹ Die Spin-Spin-Kopplung oder J -Kopplung (Abbildung 3.35 unten) beruht auf einer Polarisation der Elektronenspins in einer kovalenten Bindung durch eine Fermi-Kontaktwechselwirkung mit Kern A. Die Polarisation der Bindungselektronen wird dann über eine weitere Fermi-Kontaktwechselwirkung an Kern B übertragen. Bei der Übertragung von Spin-Bahn-Wechselwirkung (Abbildung 3.35 oben) kommt es zu einer direkten Polarisation der Bindungselektronen am Kern A, ohne dass eine Fermi-Kontaktwechselwirkung nötig wäre. Der Transfer an den leichten Kern B erfolgt dann wie bei der Spin-Spin-Kopplung. Die Übertragung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf die koordinierenden Stickstoffkerne in den Am(III)-Komplexen entspricht dem hier abgebildeten Fall (a). Im Gegensatz zu der Delokalisierung von Elektronenspindichte auf den Liganden wirkt eine transferierte Spin-Bahn-Wechselwirkung vorwiegend auf das direkt gebundene leichte Atom ein und wird schlechter übertragen als der FCS. Dies ist eine Erklärung dafür, dass vorwiegend die koordinierenden Stickstoffatome starke Verschiebungen zeigen, die

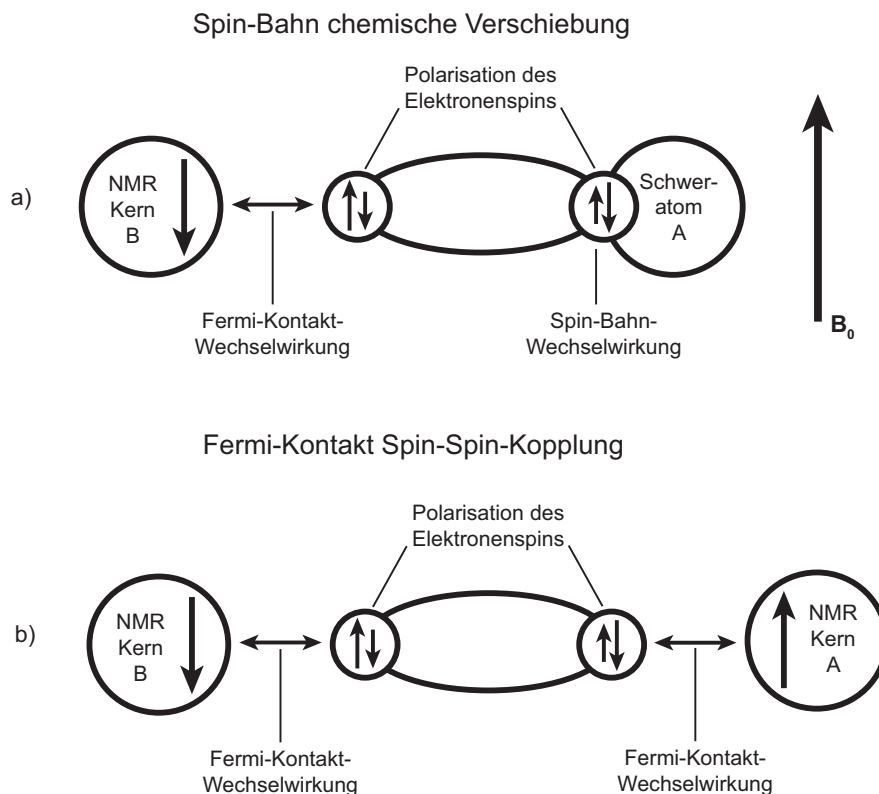


Abbildung 3.35: Vergleich von Spin-Bahn-Wechselwirkung und deren Auswirkung auf NMR-Spektren (oberes Schema) und Spin-Spin-Kopplung durch Fermi-Kontaktwechselwirkungen (unteres Schema). Die Darstellungen berücksichtigen nur den einfachsten Fall (Spin-Bahn-Wechselwirkung über eine Bindung bzw. Kopplung über eine Bindung).¹³⁹ Reprinted with permission from Wiley.

restlichen Kerne des Liganden aber kaum von paramagnetischer chemischer Verschiebung betroffen sind. Auch die vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeit der ^{15}N -Verschiebungen kann anhand der Spin-Bahn-Wechselwirkungen gut erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in den Am(III)-Komplexen an den koordinierenden Stickstoffatomen eine sehr große Hochfeldverschiebung von über 200 ppm im Vergleich zu den diamagnetischen Lanthanidenkomplexen sowie dem schwach paramagnetischen Sm(III)-Komplex auftritt. Die Signale erscheinen in einem Verschiebungsbereich, der in diamagnetischen Verbindungen charakteristisch ist für sehr elek-

tronenreiche Amine. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sowohl eine schwache paramagnetische chemische Verschiebung als auch ein Transfer von Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf die koordinierenden Stickstoffe auftritt. Beide Mechanismen beruhen darauf, dass eine signifikante Kovalenz in der Metall-Ligand-Bindung vorliegt. Daher stellt das Auftreten großer chemischer Verschiebungen einen Nachweis von Kovalenz in der Actinid-Ligand-Bindung dar. Der Transfer von Spin-Bahn-Wechselwirkungen wurde bisher nur für einen Uranhydridkomplex quantenchemisch vorhergesagt und experimentell nachgewiesen.¹⁴⁰ Mit dieser Arbeit konnten erstmalig Effekte dieser Art in einem Transurankomplex, und ebenso erstmalig an einem Heterokern in einem komplex gebauten N-Donorliganden, nachgewiesen werden.

Das Ausmaß der übertragenen Spin-Bahn-Wechselwirkungen kann nur durch extrem aufwendige, vollrelativistische quantenchemische Rechnungen bestimmt werden. Mit den derzeit zur Verfügung stehenden Möglichkeiten der theoretischen Chemie ist dies jedoch für die meisten Actinidenionen nicht möglich. Darüber hinaus können bei der Berechnung von NMR-Parametern die Rechnungen nicht durch Berücksichtigung der Komplexsymmetrie vereinfacht werden. Daher sind solche Berechnungen für so große Komplexe, wie sie im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert wurden, nahezu unmöglich. Dieser bei den Actiniden zusätzlich auftretende Effekt verkompliziert die Quantifizierung von FCS und PCS in diesen Komplexen noch weiter, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung als zusätzlicher Term δ^{SBW} in Gleichung (2.1.1) eingehen sollte. Da eine Referenzierung auf diamagnetische Actinidenionen nicht möglich ist, ist für eine quantitative Beurteilung der Bindungsverhältnisse in Actiniden-N-Donorkomplexen auf Basis der NMR-spektroskopischen Daten eine Weiterentwicklung quantenchemischer Methoden und auch der NMR-Theorie für paramagnetische Actinidenkomplexe unerlässlich. Qualitativ kann jedoch ein erheblicher Einfluss durch Kovalenz übertragener Effekte in den Am(III)-Komplexen konstatiert werden, der deutlich größer als in den Lanthanidenkomplexen ist. Diese Bedeutung der stärker kovalenten Bindung in den Komplexen steht im Einklang mit der Vermutung, dass die Kovalenz ein wesentlicher Faktor bei der Erklärung der Selektivität der N-Donorliganden für die Komplexbildung von Actiniden in Gegenwart von Lanthanidenionen ist, auch wenn ein Beweis auf Basis genauer Zahlenwerte für den FCS noch nicht erfolgen kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel des „*Partitioning and Transmutation*“-Konzepts ist es, durch die Abtrennung von Actiniden aus hochradioaktiven Abfällen und nachfolgende Umwandlung in kurzlebige beziehungsweise stabile Nuklide die Langzeitradiotoxizität und die Wärmeleistung der Abfälle zu verringern. Ein Schlüsselschritt innerhalb dieses Konzepts ist die Abtrennung der Actiniden von den Spaltlanthaniden, da diese aufgrund ihrer größeren Menge im radioaktiven Abfall und ihrer teils hohen Neutroneneinfangquerschnitte die Transmutationseffizienz der Actiniden stark reduzieren würden. Aufgrund der großen chemischen Ähnlichkeit von Lanthaniden- und Actinidenionen ist dieser Schritt jedoch eine große Herausforderung, die hoch selektive Liganden erfordert. Mit $n\text{PrBTP}$ und C5-BPP existieren Extraktionsliganden, die eine selektive Abtrennung dreiwertiger Actinidenionen aus salpetersauren Lösungen mit hohen Trennfaktoren ermöglichen. Allerdings ist die Ursache der Selektivität auf molekularer Ebene noch nicht verstanden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll durch die NMR-spektroskopische Untersuchung von Actiniden- und Lanthanidenkomplexen mit $n\text{PrBTP}$ - und C5-BPP-Liganden ein Beitrag zur Aufklärung der Selektivität dieser Liganden für die Komplexbildung von dreiwertigen Actinidenionen gegenüber Lanthanidenionen geleistet werden.

Ein wesentlicher Erklärungsansatz für die Selektivität der in dieser Studie untersuchten Extraktionsliganden ist, dass die Metall-Ligand-Bindung in den Actinidenkomplexen eine höhere Kovalenz aufweisen sollte als in den Lanthanidenkomplexen. Kovalenz ist keine direkt messbare Größe und kann daher nur indirekt über durch Kovalenz ausgelöste Effekte nachgewiesen werden. In der NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen bietet sich der durch die Delokalisierung von Elektronenspin dichte mittels kovalenter Bindungen übertragene Fermi-Kontaktshift als Kriterium zum Nachweis der Kovalenz an. Verschiedene Ansätze, die diesen Anteil vom zweiten Bestandteil der paramagnetischen Verschiebung, dem Pseudo-Kontaktshift (dipolare Kopplung des magnetischen Moments der ungepaarten Elektronen und des Kernspins) abtrennen können, wurden angewendet und verglichen.

Die Ln(III)-Komplexe mit Ausnahme von Gd(III) und Pm(III) sowie die Am(III)-Komplexe mit *n*PrBTP und C5-BPP wurden synthetisiert und NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurden vollständige Datensätze von ^1H , ^{13}C und ^{15}N -Spektren mit eindeutiger Zuordnung der Signale erhalten. Ausnahmen sind die Stickstoffatome N_1 und N_{12} der stark paramagnetischen Metallionen, da sie entweder zu weit von den Protonen entfernt sind, um durch einen Magnetisierungstransfer die Detektion der schwachen ^{15}N -Signale in zweidimensionalen Korrelationsspektren zu ermöglichen, oder durch paramagnetische Relaxationsbeschleunigung die Kernspins dieser Stickstoffkerne bereits vor der Detektion vollständig relaxiert sind. Durch die Anreicherung mit dem NMR-aktiven Isotop ^{15}N an den Positionen 8 und 9 ist es dagegen möglich, die Resonanzsignale dieser Kerne in allen Lanthanidenkomplexen zu detektieren. Dabei wurden in den stark paramagnetischen Komplexen Verschiebungen des koordinierenden N_8 von bis zu -4586 ppm ($\text{Tb}(\textit{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$) gemessen, was weit außerhalb des üblichen Verschiebungsbereichs dieser Kerne liegt.

Eine Methode zur Trennung von FCS und PCS, die aus den 1960er Jahren stammt, ist die sogenannte Bleaney-Methode, die auf einer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von FCS (T^{-1}) und PCS (T^{-2}) bei der Entwicklung der chemischen Verschiebung in eine Reihe temperaturabhängiger Glieder beruht. Die Methode benötigt ausschließlich NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und keine berechneten Werte oder Strukturmodelle, gilt jedoch als theoretisch wenig fundiert. Eine Bedingung für die Anwendbarkeit der Bleaney-Methode ist, dass das temperaturunabhängige Glied a_0 der Temperaturreihenentwicklung im Vergleich zu den höheren Termen klein ist.

Die Bleaney-Methode wurde für beide Liganden auf alle Kerne der Lanthanidenkomplexe angewandt. Für alle Kerne, insbesondere jedoch die Protonen, werden, verglichen mit Erwartungen aus der Theorie, unrealistisch hohe Werte für den FCS berechnet. Während hohe FCS-Werte an den koordinierenden Stickstoffen zu erwarten sind, sollten die Werte für die Protonen der Seitenketten gering sein. Die FCS-Werte des gesamten Ligandengerüsts zeigen dabei Hinweise auf Spinpolarisation als Wechselwirkungsmechanismus für den FCS.

Zur weiteren Untersuchung wurden polynomiale Anpassungen an eine erweiterte Temperaturreihenentwicklung, bei der a_0 nicht vernachlässigt wird, durchgeführt. Der physikalisch nicht erklärable temperaturunabhängige Shift TIS (entspricht a_0) ist in allen Fällen nicht vernachlässigbar klein, sondern macht bis zu 50 % der beobachteten chemischen Verschiebung aus. Der errechnete PCS ist dagegen in der Regel klein,

was insbesondere bei den schweren Lanthaniden physikalisch nicht erklärbar ist. Im Vergleich zur Bleaney-Methode ändern einige Werte das Vorzeichen. Zudem werden die bei der Bleaney-Methode beobachtete Trends wie beispielsweise das Auftreten von Spinpolarisation bei Anwendung der erweiterten Temperaturreihenentwicklung nicht bestätigt.

Beide temperaturabhängige Methoden zeigen ein deutliches Überwiegen des FCS gegenüber dem PCS. Dieses Ergebnis ist ein Widerspruch zum physikalisch-chemischen Verhalten der Lanthanidenionen, bei denen die Delokalisation von Elektronenspindichte durch kovalente Bindungen gegenüber der dipolaren Wechselwirkung des PCS eine untergeordnete Rolle spielen sollte. Darüber hinaus wird das Verhalten des PCS, das die Ausrichtung der magnetische Anisotropie widerspiegeln sollte, mit den temperaturabhängigen Methoden nicht beschrieben.

Die Reilley-Methode beruht auf einer wesentlich besser fundierten theoretischen Grundlage und hat sich in der Vergangenheit zu einer Standardmethode zur Beschreibung lanthanideninduzierter chemischer Verschiebungen etabliert. Bei der Reilley-Methode werden zwei berechnete Werte, der Bleaney-Parameter C_{Ln} und der Spinerwartungswert der Lanthanidenionen in z-Richtung, $\langle S_z \rangle_{Ln}$, zur Berechnung von FCS und PCS verwendet. Für diese Methode existieren zwei Datensätze und zwei Auftragsvarianten. Bei Verwendung des neueren Datensatzes für $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und C_{Ln} von Spiliadis und Pinkerton werden etwas bessere Ergebnisse erzielt als mit dem klassischen Datensatz von Golding und Halton. Die beiden Auftragsvarianten ($\frac{\delta_{Ln}^{para}}{\langle S_z \rangle_{Ln}}$ gegen $\frac{C_{Ln}}{\langle S_z \rangle_{Ln}}$ („klassische Reilley-Auftragung“) und $\frac{\delta_{Ln}^{para}}{C_{Ln}}$ gegen $\frac{\langle S_z \rangle_{Ln}}{C_{Ln}}$ („varierte Reilley-Auftragung“) liefern sehr ähnliche Werte und ergänzen sich gegenseitig sehr gut. Lediglich die Beschreibung der sehr schwach paramagnetischen Sm(III)-Komplexe gelingt mit der Reilley-Methode nicht.

Die Reilley-Methode liefert ausgezeichnete Ergebnisse für die $nPrBTP$ -Komplexe und erlaubt die Beschreibung der beobachteten Verschiebungen aller Kerne durch die Aufteilung in FCS und PCS. Auch für die leichten Lanthanidenkomplexe des C5-BPP-Liganden ergeben sich mit der Reilley-Methode erheblich bessere Ergebnisse als mit den temperaturabhängigen Methoden. Bei den Komplexen der schweren Lanthaniden treten jedoch aufgrund der geringeren paramagnetischen Verschiebung in den Reilley-Auftragungen der Kohlenstoffkerne nicht-systematische Abweichungen von der Linearität auf. Eine mögliche Erklärung dafür sind ligandenzentrierte Pseudo-Kontaktverschiebungen, die durch Elektronendichtetransfer in p -Orbitale der Ligandenatome hervorgerufen werden.

Im Rahmen der Reilly-Methode tritt eine Unterteilung der Lanthanidenserie in schwere und leichte Elemente bei Gd(III) auf, der sogenannte *Gadolinium Break*. Um zu untersuchen, ob dieser auf einer strukturellen Veränderung der Komplexe oder auf elektronischen Ursachen beruht, wurde die Zweikernmethode nach Spiliadis und Pinkerton angewendet. Die Auswertung für die Protonen beider Komplexe ergibt, dass diese über die gesamte Lanthanidenreihe isostrukturell sind. Die Ergebnisse der Kohlenstoffkerne und der Stickstoffatome bei $n\text{PrBTP}$ hingegen deuten auf Abweichungen von der Isostrukturalität hin. Auch dies kann wiederum auf das Auftreten eines ligandenzentrierten Pseudo-Kontaktshifts zurückgeführt werden. Dieser Effekt spielt insbesondere bei den Heteroatomen eine Rolle, da nur diese zugängliche p -Orbitale besitzen. Damit ist die aus der Literatur bekannte Hypothese einer konstanten Hyperfeinkopplungskonstante für die gesamte Lanthanidenreihe zumindest für Heterokerne in den $n\text{PrBTP}$ -Komplexen widerlegt. Bei den Komplexen des C5-BPP-Liganden gilt dies für die Kohlenstoffkerne, während die Auftragungen nach der Zweikernmethode für die Stickstoffkerne unter Auslassung des Eu(III)- und Yb(III)-Komplexes eine sehr gute Linearität zeigen. Zumindest bei diesen Kernen unterliegt die Hyperfeinkopplungskonstante keinen Veränderungen entlang der Lanthanidenreihe, was zugleich ein Hinweis auf unterschiedliche Bindungseigenschaften in den $n\text{PrBTP}$ - und C5-BPP-Komplexen ist.

Auch die $n\text{PrBTP}$ - und C5-BPP-Komplexe von Am(III) als Vertreter der trivalenten Actiniden wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und umfassend untersucht. Da für Am(III), wie für die meisten Actiniden, keine Spinerwartungswerte und Bleaney-Parameter vorliegen, wurden auch für diese Komplexe die temperaturabhängigen Methoden angewendet. Obwohl sich nach der Bleaney-Methode hervorragende lineare Anpassungen ergeben, sind die Werte für FCS und PCS sehr kritisch zu betrachten: Die paramagnetische chemische Verschiebung ist nahezu temperaturindifferent und es ergibt sich für alle Kerne ein annähernd konstantes Verhältnis (70:30) von FCS zu PCS. Die erweiterte Temperaturreihenentwicklung liefert wie bei den Ln(III)-Komplexen große Werte für a_0 , die oft über 50 % der paramagnetischen Verschiebung ausmachen. Noch dazu sind die für den PCS ermittelten Werte nicht von der Lage des Kerns im Komplex abhängig, was ebenfalls der Theorie der paramagnetischen Verschiebung widerspricht. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die temperaturabhängigen Methoden nur mit großen Einschränkungen zur Trennung von FCS und PCS in den Actinidenkomplexen angewendet werden können.

Ohne eine zuverlässige Methode zur Bestimmung des FCS an den Ligandenkernen des Komplexes ist eine Quantifizierung der Kovalenz in der Metall-Ligand-Bindung in den Am(III)-Komplexen nicht möglich. Qualitativ kann jedoch ein erheblicher Einfluss durch Kovalenz übertragener Effekte in den Am(III)-Komplexen konstatiert werden, der deutlich größer als in den Lanthanidenkomplexen ist. An den koordinierenden Stickstoffen tritt eine weitgehend lokalisierte, große Verschiebung der Resonanzsignale von über 250 ppm relativ zu den Lanthanidenkomplexen auf. Da Am(III) nur schwach paramagnetisch und diese Verschiebung temperaturabhängig ist, ist die Ursache hierfür die bei den Actiniden deutlich stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung, die auf den Stickstoffkern übertragen wird. Wie der FCS beruht auch dieser Mechanismus auf dem Vorhandensein einer signifikanten Kovalenz in der Metall-Ligand-Bindung. Damit ist dies der erstmalige NMR-spektroskopische Nachweis von Kovalenz in einer Actinid-Ligand-Bindung.

Mit der Analyse der ^{15}N -Verschiebungen in den Lanthaniden- und insbesondere in den Americiumkomplexen konnten neue Daten für die Verschiebungen von direkt an das Metallion bindenden Heterokernen in organischen Liganden gewonnen werden. Bisher beschränkten sich NMR-spektroskopische Studien an Heterokernen auch in Lanthanidenkomplexen auf kleine anorganische Liganden wie Cyanidionen oder kleine organische Liganden. So wurden in dieser Arbeit experimentelle Daten gewonnen, die eine Überprüfung von Theorien der paramagnetischen NMR-Spektroskopie erlauben und auch als Benchmark für quantenchemische Rechnungen dienen können. Aus diesem Grund war eines der Ziele dieser Arbeit die Schaffung eines möglichst vollständigen Datensatzes von NMR-Spektren für die untersuchten Komplexe. Es zeigt sich auch, dass in der NMR-Theorie paramagnetischer Systeme noch Entwicklungsbedarf besteht. Die in dieser Arbeit vorgelegten systematischen Untersuchungen von Protonen und Heterokernen können dafür einen wertvollen Beitrag von experimenteller Seite leisten.

Darüber hinaus tragen die Ergebnisse dazu bei, ein tiefgehendes Verständnis für die Bindungs- und Extraktionseigenschaften von N-Donor-Liganden auf molekularer Ebene zu erreichen. Dieses tiefer gehende Verständnis ist unverzichtbar für das zielgerichtete Design verbesserter Extraktionsmittel für die Trennung von Lanthaniden und Actiniden sowie für die Optimierung von Extraktionsprozessen.

Die Synthese weiterer Actinidenkomplexe, insbesondere der Pu(III)- und Cm(III)-Komplexe, konnte bisher aufgrund der großen Menge der dafür benötigten Actinidensalze nicht realisiert werden. Dies stellt eine anspruchsvolle Herausforderung für

kommende Arbeiten dar. Eine interessante synthetische Aufgabenstellung ist die Herstellung ^{15}N -angereicherter Dipicolinsäurederivate, die die Synthese vollständig markierter N-Donorliganden ermöglichen würden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE III 400 Spektrometer bei einer Temperatur $T = 300$ K gemessen (falls nicht anders angegeben). Für die Aufnahme der Heterokernspektren wurde ein BBFOplus Probenkopf mit z-Gradient und direkter x-Detektion verwendet. Für die Aufnahme ^1H -detektierter zweidimensionaler Korrelationsspektren wurde ein inverser Probenkopf (BBI) mit z-Gradientenspule benutzt. ^1H -Spektren wurden bei einer Transmitterfrequenz von 400,18 MHz, ^{13}C -Spektren bei 100,63 MHz und ^{15}N -Spektren bei 40,56 MHz aufgenommen. Chemische Verschiebungen werden in parts per million (ppm) relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (TMS) ($\delta(\text{TMS}) = 0,0$ ppm) angegeben. Die Kalibrierung der ^{15}N -Spektren erfolgte über das Lock-Signal des deuterierten Lösungsmittels relativ zu $\delta(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0$ ppm.

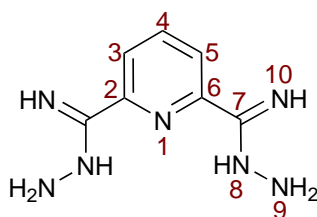
Für alle 1D- und 2D-Korrelationsspektren wurden Standardpulse aus der Bruker Pulssequenzbibliothek verwendet. Diffusionsgeordnete Spektren (DOSY) wurden mit der „One-Shot“ Pulsfolge erhalten.^{142,143} Die Direktanregungsspektren der diamagnetischen Komplexe sowie der Am(III)-Komplexe wurden mit 32k Datenpunkten aufgenommen, gefolgt von Zero-filling zu 64k Datenpunkten. Bei den paramagnetischen Komplexen wurde falls nötig die Auflösung reduziert, um eine schnellere Folge von Pulsen zu erzielen. Die im folgenden aufgelisteten chemischen Verschiebungen wurden aus eindimensionalen Spektren bestimmt, Abweichungen hiervon sind entsprechend markiert.

Deuterierte Lösungsmittel wurden von Euriso-Top GmbH bezogen. Chemikalien für die Synthese wurden von VWR International erworben und wie gekauft verwendet. ^{15}N -Hydrazinmonohydrat (98 atom-% ^{15}N) wurde von Sigma-Aldrich bezogen und ebenfalls ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Massenspektroskopische Untersuchungen wurden am MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Für Messungen der EI- und LIFDI-Spektren wurde ein JEOL JMS-700 Instrument mit magnetischem Sektorfeld verwendet. ESI-MS Spektren wur-

den mit einem Bruker ApexQe FT-ICR-Spektrometer gemessen. Schmelzpunkte der Verbindungen wurden mit einem Stuart SMP30 Schmelzpunktapparat bestimmt.

5.2 Synthese des ^{15}N -markierten *n*PrBTP

5.2.1 2,6-Bis(carboximidhydrazid)pyridin (1)



Eine Lösung aus 516 mg 2,6-Dicyanopyridin (4,0 mmol) in 2,0 g Hydrazinmonohydrat (10 mol% $^{15}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 90 mol% $^{14}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Der sich dabei bildende weiße Niederschlag wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und drei Mal mit je 20 mL kaltem Wasser gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum bei 60 °C wurde das Produkt (0,64 g, 3,34 mmol, 84 %) als weißer, kristalliner Feststoff erhalten. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen, bei 235 °C - 240 °C tritt Entfärbung auf, bei 350 °C Carbonisierung.

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 7,81 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,8$ Hz), 7,65 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,8$ Hz), 6,05 (s, 4 H, NH_2), 5,25 (br. s., 3 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 150,3 (C_q), 143,7 (C_q), 136,0 (C_t , C_4), 118,0 (2 C, C_t , C_3 , C_5).

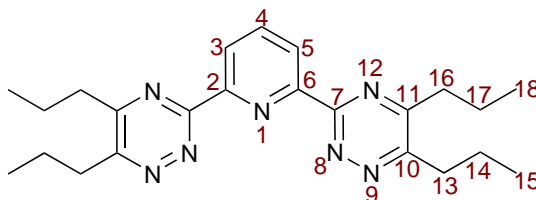
$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 284 (N_1)*, 252 (d, $-\text{NH}-$, $^1J_{\text{N-N}} = 11$ Hz), 95 (d, $-\text{NH}_2$, $^1J_{\text{N-N}} = 11$ Hz).

LIFDI-MS (CH_3OH), m/z berechnet für $[\text{M}]^+$ $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_7$ 193,21, gefunden 193,18;

m/z berechnet für $[\{^{15}\text{N}\}_2\text{M}]^+$ $\text{C}_7\text{H}_{11}^{15}\text{N}_2\text{N}_5$ 195,20, gefunden 195,19.

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC.

5.2.2 2,6-Bis(dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (nPrBTP) (2)



Eine Lösung von 500 mg (2,6 mmol) 2,6-Bis(carboximidhydrazid)pyridin **1** und 1,00 g (7,0 mmol) Octan-4,5-dion in 20 mL absolutem Ethanol wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Petrolether gewaschen und aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Das gewünschte Produkt wurde als oranger, kristalliner Feststoff erhalten (0,65 g, 1,60 mmol, 62 %). Schmelzpunkt: 113,5 °C.

UV-vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{max}(\epsilon)$: 339,8 nm (1786).

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 8,70 (d, 2 H, H_{3/5}, $^3J_{H_{3/5}-H_4}$ = 7,9 Hz), 8,28 (t, 1 H, H₄, $^3J_{H_4-H_{3/5}}$ = 7,9 Hz), 3,11 (dd, 4 H, H₁₃, $^3J_{H_{13}-H_{14}}$ = 7,7 Hz), 3,01 (dd, 4 H, H₁₆, $^3J_{H_{16}-H_{17}}$ = 7,6 Hz), 1,91 (m, 8 H, H₁₄, H₁₇), 1,10 (t, 12 H, H₁₅, H₁₈, $^3J_{H_{14/17}-H_{15/18}}$ = 7,4 Hz).

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 165,0 (C_q, C₁₀), 161,9 (C_q, C₁₁), 161,5 (C_q, 2 C, C₂, C₆), 154,0 (C_q, C₇), 140,2 (C_t, C₄), 126,7 (C_t, C₃, C₅), 36,5 (C_s, C₁₆), 34,9 (C_s, C₁₃), 22,6 (C_s, C₁₇), 21,9 (C_s, C₁₄), 14,3 (C_p, C₁₅), 14,2 (C_p, C₁₈).

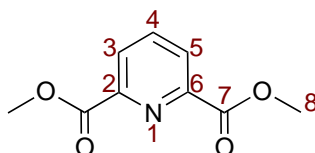
¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 398 (N₉, $^1J_{N-N}$ = 21 Hz), 347 (N₈, $^1J_{N-N}$ = 21 Hz), 303 (N₁)*, 289 (N₁₂)*.

LIFDI-MS (CH₃OH) m/z berechnet für [M]⁺ C₂₃H₃₁N₇ 405,26, gefunden 405,36; m/z (¹⁵N₂M)⁺ berechnet für C₂₃H₃₁¹⁵N₂N₅ 407,35, gefunden 407,36; m/z berechnet für [¹⁵N₄M]⁺ C₂₃H₃₁¹⁵N₄N₃ 409,25, gefunden 409,33.

*Wert aus einem ¹H,¹⁵N-gHMQC.

5.3 Synthese des ^{15}N -markierten C5-BPP

5.3.1 Dimethyl-2,6-pyridindicarboxylat (3)

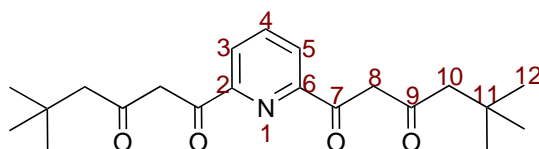


Dimethyl-2,6-pyridindicarboxylat wurde mittels Modifikation einer bereits bekannten Synthesevorschrift hergestellt.¹⁴⁴ 2,6-Dipicolinsäure (10,0 g, 59,8 mmol) und 2,0 mL konzentrierte Schwefelsäure wurden in 40 mL Methanol 3 h lang zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung mit 1,5 g (14,2 mmol) Na_2CO_3 neutralisiert. Der sich bildende weiße Niederschlag wurde abfiltriert und drei Mal mit jeweils 20 mL Eiswasser gewaschen. Trocknen im Hochvakuum bei 60 °C lieferte das gewünschte Produkt **3** (10,65 g, 54,6 mmol, 91 %) als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8,26 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,8$ Hz), 7,99 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,8$ Hz), 3,98 (s, 6 H, H_8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 164,9 (C_q , C_7), 148,1 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 138,3 (C_t , C_4), 127,9 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 53,1 (C_p , C_8).

5.3.2 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(5,5-dimethylhexan-1,3-dion) (4)



Eine Mischung bestehend aus 5,0 mL Natriummethanolatlösung (30 % in Methanol, 28,6 mmol) und 3,3 mL (22,9 mmol) 4,4-Dimethylpentan-2-on wurde unter Argonatmosphäre 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus 2,1 g (10,7 mmol) Dimethyl-2,6-pyridindicarboxylat **3** in 20 mL abs. Diethylether langsam zugegeben. Die Lösung wurde unter Rühren 5 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Eisessig neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und drei mal mit je 30 mL kaltem Wasser gewaschen. Danach wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und im

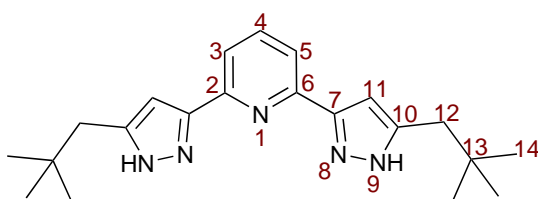
Hochvakuum eingengt. Das Produkt **4** (3,04 g, 8,45 mmol) wurde als gelblicher Feststoff mit 79 % Ausbeute erhalten. Schmelzpunkt: 109,6 °C.

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄, T = 328 K): *Keto-Form* δ [ppm] = 8,19 (d, 2 H, H_{3/5}), 8,08 (dd, 1 H, H₄), 6,87 (s, 4 H, H₈), 2,37 (s, 4 H, H₁₀), 1,08 (s, 18 H, H₁₂); *Enol-Form* (ca. 12 % im ¹H-NMR) δ [ppm] = 8,27 (dd, 2 H, H_{3/5})[†], 6,80 (s, 4 H, H₈), 4,56 (s, -OH), 2,59 (s, 4 H, H₁₀), 1,03 (s, 18 H, H₁₂).

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄, T = 328 K): *Keto-Form* δ [ppm] = 195,6 (C_q, C₉), 183,7 (C_q, C₇), 153,5 (C_q, C_{2/6}), 139,7 (C_t, C₄), 125,3 (C_s, C_{3/5}), 99,6 (C_s, C₈), 53,1 (C_s, C₁₀), 32,7 (C_q, C₁₁), 30,4 (C_p, C₁₂); *Enol-Form* δ [ppm] = 195,5 (C_q, C₉), 183,2 (C_q, C₇), 153,4 (C_q, C_{2/6}), 139,9 (C_t, C₄), 126,5 (C_s, C_{3/5}), 99,8 (C_s, C₈), 56,6 (C_s, C₁₀), 31,7 (C_q, C₁₁), 30,0 (C_p, C₁₂).

HR-MS (EI) *m/z* berechnet für [M]⁺ C₂₁H₂₉NO₄ 359,2097, gefunden 359,2114; *m/z* berechnet für [M-CH₃]⁺ C₂₀H₂₆NO₄ 344,1862, gefunden 344,1841; *m/z* berechnet für [M-C₄H₈]⁺ C₁₇H₂₁NO₄ 303,1471, gefunden 303,1492; *m/z* berechnet für [M-C₅H₁₁]⁺ C₁₆H₁₈NO₄ 288,1236, gefunden 288,1275; *m/z* berechnet für [M-C₅H₈O]⁺ C₁₆H₂₁NO₃ 275,1521, gefunden 275,1534; *m/z* berechnet für [M-C₆H₁₁O]⁺ C₁₅H₁₈NO₃ 260,1287, gefunden 260,1283; *m/z* berechnet für [M-C₇H₁₀O₂]⁺ C₁₄H₁₉NO₂ 233,1416, gefunden 233,1416; *m/z* berechnet für C₁₂H₁₄NO₃ 204,1025, gefunden 204,0657; *m/z* berechnet für C₁₁H₁₂NO 190,0868, gefunden 190,0488; *m/z* berechnet für C₆H₁₁O 99,0810, gefunden 99,0791.

5.3.3 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1H-pyrazol)-3-yl-pyridin (C5-BPP) (5)



8,0 mL (129 mmol) N₂H₄ · H₂O (80 % in Wasser) wurden zu einer Lösung aus 540 mg (1,5 mmol) 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(5,5-dimethylhexan-1,3-dion) **4** in 40 mL abs. Methanol gegeben und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abkühlte, wurde der sich bildende weiße Niederschlag abfiltriert und drei

[†]Das Signal von H₄ konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Mal mit jeweils 30 mL Wasser und 30 mL Diethylether gewaschen. Das weiße, flockige Produkt **5** (0,415 g, 1,18 mmol, 79 %) wurde im Hochvakuum getrocknet. Schmelzpunkt: 266,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 7,84 (t, 1 H, H_4), 7,69 (s, 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 6,72 (s, 2 H, H_{11}), 2,60 (s, 4 H, H_{12}), 1,00 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 153,1 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 149,3 (C_q , C_7), 144,2 (C_q , C_{10}), 139,0 (C_t , C_4), 119,7 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 104,9 (C_t , C_{11}), 43,3 (C_{sq} , C_{12}), 32,1 (C_q , C_{13}), 29,8 (C_p , C_{14}).

LIFDI-MS (CH_3OH) m/z berechnet für $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_5$ 352,25, gefunden 352,21; m/z berechnet für $[\text{M}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_5$ 351,24, gefunden 351,22.

5.3.4 ^{15}N -markiertes 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1H-Pyrazol)-3-yl-pyridin ($\{^{15}\text{N}_2\}$ C5-BPP)

100 mg (1,9 mmol) $^{15}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 1,06 mL (17,3 mmol) $^{14}\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80 % in Wasser) wurden zu einer Lösung aus 690 mg (1,9 mmol) 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(5,5-dimethylhexan-1,3-dion) in 10 mL abs. Methanol gegeben und für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der sich bildende weiße Niederschlag abfiltriert und drei Mal mit jeweils 20 mL Wasser und 20 mL Diethylether gewaschen. Das weiße, flockige Produkt (0,618 g, 1,76 mmol, 92 %) wurde im Hochvakuum getrocknet. Schmelzpunkt: 266,5 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 7,82 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,8$ Hz), 7,69 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,7$ Hz), 6,71 (s, 2 H, H_{11}), 2,58 (s, 4 H, H_{12}), 0,98 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 153 (C_q , br. s., C_7)[‡], 152 (C_q , $\text{C}_{2/6}$)[‡], 143 (C_q , br. s., C_{10})[‡], 138,9 (C_t , C_4), 119,8 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 105,0 (C_t , C_{11}), 41,7 (C_s , br. s., C_{12}), 32,1 (C_q , C_{13}), 29,8 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 287 (N_8)^{*}, 206 (N_9)^{*}.

LIFDI-MS (CH_3OH) m/z berechnet für $[\text{M} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_3^{15}\text{N}_2$ 354,24, gefunden 354,25; m/z berechnet für $[\text{M}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_3^{15}\text{N}_2$ 353,25, gefunden 353,28.

[‡]Wert aus einem $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -gHMBC-Spektrum.

^{*}Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC.

5.4 Synthese und Charakterisierung der

$^{15}\text{N}_2$ -*n*PrBTP-Komplexe

5.4.1 Allgemeine Synthese der Lanthanidenkomplexe

In einem Schraubdeckelgläschen wurden 6 μmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ eingewogen und in einem Alublock bei ca. 125 °C kurz durch Erhitzen getrocknet. Um den Gehalt an H_2O durch Kristallwasser möglichst gering zu halten, wurden die Nitratsalze zwei Mal mit 100 μL und einmal mit 250 μL D_2O aufgenommen und bis zur Trockene erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand mit einer Ligandlösung (18 μmol *n*PrBTP (markiert oder unmarkiert) in 450 μL MeOD-d_4 mit Spuren von TMS) versetzt. Dabei trat ein Farbumschlag von der orange gefärbten Ligandlösung zu gelb auf. Nach gründlichem Durchmischen wurde die Komplexlösung in ein NMR-Röhrchen überführt und mit 150 μL D_2O versetzt. Durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum wurde die Probe entgast und das NMR-Röhrchen abgeschmolzen.

$\text{La}(\textit{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, $\text{MeOD-d}_4\text{-D}_2\text{O}$ 3 : 1): δ [ppm] = 9,08 - 8,90 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 8,68 - 8,50 (br. s., 1 H, H_4), 3,05 - 2,83 (br. s., 4 H, H_{16}), 2,83 - 2,46 (br. s., 4 H, H_{13}), 2,00-1,85 (m, 4 H, H_{17}), 1,07 (t, 8 H, H_{18} und H_{14}), 0,90 - 0,56 (br. s., 6 H, H_{15}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, $\text{MeOD-d}_4\text{-D}_2\text{O}$ 3 : 1): δ [ppm] = 167,5 - 167 (br. s., C_q , C_{11}), 161,9 (C_q , C_7), 161,7 (C_q , C_{10}), 153,7 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 128,9 - 127,8 (br. s., C_t , $\text{C}_{3/5}$), 36,5 (C_s , C_{16}), 34,6 (C_s , C_{13}), 21,7 - 21,1 (br. s., C_s , C_{14}), 20,9 - 20,3 (br. s., C_s , C_{17}), 14,0 (C_p , C_{18}), 13,9 (C_p , C_{15}).

$\text{Ce}(\textit{nPrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, $\text{MeOD-d}_4\text{-D}_2\text{O}$ 3 : 1): δ [ppm] = 11,20 - 11,05 (br. s, 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 11,65 - 11,51 (br. s, 1 H, H_4), 2,00 - 1,55 (br. s., 12 H, H_{16} , H_{17}), 1,00 - 0,82 (br. s., 12 H, H_{18}), 0,20 - -0,33 (br. s., 8 H, H_{13} , H_{14}), -0,33 - -0,57 (br. s. 8 H, H_{15}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, $\text{MeOD-d}_4\text{-D}_2\text{O}$ 3 : 1): δ [ppm] = 166,4 (C_q , C_{11})[‡], 165,5 (C_q , C_7)[‡], 161,7 (C_q , C_{10})[‡], 159,8 (C_q , $\text{C}_{2/6}$)[‡], 146,7 (C_t , C_4), 134,5 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 36,9 (C_s , C_{16}), 32,6 (C_s , C_{13}), 20,1 (C_s , C_{17})[‡], 19,7 (C_s , C_{14})[‡], 13,9 (C_s , C_{18}), 12,6 (C_s , C_{15}).

[‡]Die Zuordnung dieser Signale lässt sich durch die schnelle Relaxation nicht durch mehrdimensionale Korrelationsspektren stützen und beruht auf Analogieschlüssen im Vergleich zu anderen Spektren der Lanthanidenserie dieses Liganden.

^{15}N -NMR (40,56 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 534 (N $_8$), 383 (N $_9$).

Pr(*n*PrBTP) $_3$ (NO $_3$) $_3$

^1H -NMR (400,18 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 13,99 (br. d, 2 H, H $_{3/5}$, $^3J_{H_{3/5}-H_4}$ = 7,3 Hz), 12,78 (br. t, 1 H, H $_4$), 1,95-1,75 (br. s., 2 H, H $_{17a}$), 1,75-1,56 (br. s., 2 H, H $_{16a}$), 1,56-1,37 (br. s., 2 H, H $_{17b}$), 0,85-0,60 (br. s. überlagert mit t, 12 H, H $_{18b}$, J = 7,1 Hz, H $_{13a}$, H $_{16a}$, H $_{16b}$), -0,40 - -0,58 (br. s., 2 H, H $_{13b}$), -1,55 - -1,75 (br. s., 2 H, H $_{14a}$), -0,15 - -0,30 (br. s., 2 H, H $_{14a}$), -2,15 (br. t, 6 H, H $_{15}$), -2,38 - -2,60 (br. s., 2 H, H $_{14b}$).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 177,2 (C $_q$, C $_7$), 163,1 (C $_q$, C $_{10}$) ‡ , 162,8 (C $_q$, C $_{11}$) ‡ , 162,6 (C $_q$, C $_{2/6}$) ‡ , 148,2 (C $_t$, C $_4$), 145,5 (C $_t$, C $_{3/5}$), 37,4 (C $_s$, C $_{16}$), 30,3 (C $_s$, C $_{13}$), 18,9 (C $_s$, C $_{17}$), 18,8 (C $_s$, C $_{14}$), 13,7 (C $_s$, C $_{18}$), 11,2 (C $_s$, C $_{15}$).

^{15}N -NMR (40,56 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 948 (N $_8$), 374 (N $_9$).

Nd(*n*PrBTP) $_3$ (NO $_3$) $_3$

^1H -NMR (400,18 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 12,45 (d, 2 H, H $_{3/5}$, $^3J_{H_{3/5}-H_4}$ = 7,6 Hz), 11,08 (t, 1 H, H $_4$, $^3J_{H_4-H_{3/5}}$ = 7,6 Hz), 2,00-1,83 (br. s., 6 H, H $_{13a}$, H $_{13b}$, H $_{16a}$), 1,83-1,66 (br. s., 2 H, H $_{16b}$), 1,48-1,37 (br. s., 2 H, H $_{17a}$), 1,37-1,25 (br. s., 2 H, H $_{17b}$), 0,96 (t, 6 H, H $_{18}$, 3J = 6,9 Hz), 1,05 (t, 6 H, H $_{18}$, $^3J_{H_{18}-H_{17}}$ = 7,4 Hz), -0,15 - -0,30 (br. s., 2 H, H $_{14a}$), -0,60 - -0,69 (br. s., 2 H, H $_{14b}$), -0,6 - -0,79 (br. s., 6 H, H $_{15}$).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 181,7 (C $_q$, C $_7$), 169,4 (C $_q$, C $_{10}$), 163,4 (C $_q$, C $_{11}$), 152,6 (C $_q$, C $_{2/6}$), 146,9 (C $_t$, C $_{3/5}$), 143,7 (C $_t$, C $_4$), 38,3 (C $_s$, C $_{16}$), 31,6 (C $_s$, C $_{13}$), 20,2 (C $_s$, C $_{14}$), 19,1 (C $_s$, C $_{17}$), 13,9 (C $_s$, C $_{18}$), 12,3 (C $_s$, C $_{15}$).

^{15}N -NMR (40,56 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 1178 (N $_8$), 389 (N $_9$).

Sm(*n*PrBTP) $_3$ (NO $_3$) $_3$

^1H -NMR (400,18 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 9,54 (d, 2 H, H $_{3/5}$, $^3J_{H_{3/5}-H_4}$ = 8,0 Hz), 9,10 (t, 1 H, H $_4$, $^3J_{H_4-H_{3/5}}$ = 8,0 Hz), 2,91 (ddd, 2 H, H $_{16a}$), 2,81-2,69 (m, 2 H, H $_{16b}$), 2,25-2,14 (m, 2 H, H $_{13a}$), 2,14-2,03 (m, 2 H, H $_{13b}$), 2,00-1,78 (m, 4 H, H $_{17}$), 1,05 (t, 6 H, H $_{18}$, $^3J_{H_{18}-H_{17}}$ = 7,4 Hz), 0,77-0,63 (m, 2 H, H $_{14a}$), 0,62-0,47 (m, 2 H, H $_{14b}$), 0,16 (t, 6 H, H $_{15}$, $^3J_{H_{15}-H_{14}}$ = 7,4 Hz).

^{13}C -NMR (100,63 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 168,6 (C $_q$, C $_{11}$), 165,1 (C $_q$, C $_7$), 160,3 (C $_q$, C $_{10}$), 157,7 (C $_q$, C $_{2/6}$), 145,5 (C $_t$, C $_4$), 129,1 (C $_t$, C $_{3/5}$), 36,5 (C $_s$, C $_{16}$), 34,0 (C $_s$, C $_{13}$), 20,9 (C $_s$, C $_{14}$), 20,4 (C $_s$, C $_{17}$), 14,0 (C $_s$, C $_{18}$), 13,3 (C $_s$, C $_{15}$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 383 (N_9), 293 (N_{12})*, 261 (N_8), 226 (N_1)*.

$\text{Eu}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 5,56 (m, 2 H, H_{16a}), 5,01 (m, 3 H, H_{16b} , H_4), 4,13 (m, 2 H, H_{13a}), 3,46 (m, 2 H, H_{14a}), 3,33 (m, 5 H, H_{13b}), 3,22 (d, 2 H, $\text{H}_{23/5}$ $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,9$ Hz), 3,09 (br. s., 2 H, H_{14b}), 2,48 (dd, 6 H, H_{15}), 2,21 (m, 2 H, H_{17a}), 2,00 (m, 2 H, H_{17b}), 1,29 (m, 6 H, H_{18}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 181,6 (C_q , C_{11}), 155,0 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 150,5 (C_t , C_4), 141,7 (C_q , C_{10}), 133,0 (C_q , C_7), 95,1 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 39,0 (C_s , C_{13}), 32,9 (C_s , C_{16}), 22,8 (2 C_s , C_{17} , C_{14}), 15,6 (C_p , C_{15}), 14,2 (C_p , C_{18}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 354 (N_9)*, 284 (N_{12})*, -1391 (N_8).

$\text{Tb}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 37,18 - 36,65 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 36,65 - 36,15 (br. s., 1 H, H_4), 2,60 - 2,35 (br. s., 2 H, H_{16a}), 1,02 - 0,48 (br. s., 2 H, H_{17a}), -1,21 - -1,74 (br. s., 6 H, H_{18}), -2,28 - -2,84 (br. s., 1 H, H_{17b}), -7,05 - -7,42 (br. s., 2 H, H_{16b}), -18,03 - -18,76 (br. s., 2 H, H_{13a}) ‡ , -24,13 - -25,11 (br. s., 8 H, H_{15} , H_{14a}) ‡ , -28,55 - -29,20 (br. s., 2 H, H_{14b}) ‡ , -30,00 - -30,74 (br. s., 2 H, H_{13b}) ‡ .

$^{13}\text{C-NMR}^\ddagger$ (100,63 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 354,8 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 223,5 (C_t , C_4), 173,5 (C_q , C_{11}), 116,0 (C_q , C_7), 97,6 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 37,4 (C_q , C_{10}), 19,8 (C_s , C_{17}), 11,7 (C_s , C_{16}), 9,7 (C_p , C_{18}), 5,3 (C_s , C_{13}), -12,1 (C_s , C_{14}), -13,9 (C_p , C_{15}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 98 (N_9), -4586 (N_8).

$\text{Dy}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 41,31 - 39,86 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 39,29 - 38,44 (br. s., 1 H, H_4), 2,05 - 1,56 (br. s., 2 H, H_{16a}), 1,29 - 0,86 (br. s., 4 H, H_{17a} sowie unkomplexierter Ligand), -1,26 - -1,56 (br. s., 6 H, H_{18}), -2,36 - -2,74 (br. s., 1 H,

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC-Spektrum.

‡ Die Zuordnung dieser Signale lässt sich durch die schnelle Relaxation nicht durch mehrdimensionale Korrelationsspektren stützen und beruht auf Analogieschlüssen im Vergleich zu anderen Spektren der Lanthanidenserie dieses Liganden.

H_{17b}), -8,16 - -8,66 (br. s., 2 H, H_{16b}), -18,75 - -19,48 (br. s., 2 H, H_{13a})[‡], -25,35 - -26,30 (br. s., 8 H, H_{15} , H_{14a})[‡], -29,71 - -30,37 (br. s., 2 H, H_{14b})[‡], -31,57 - -32,25 (br. s., 2 H, H_{13b})[‡].

$^{13}\text{C-NMR}$ [‡] (100,63 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 355,7 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 222,6 (C_t , C_4), 169,5 (C_q , C_{11}), 134,9 (C_q , C_7), 119,0 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 45,2 (C_q , C_{10}), 19,2 (C_s , C_{17}), 13,5 (C_s , C_{16}), 9,7 (C_p , C_{18}), 3,0 (C_s , C_{13}), -13,1 (C_p , C_{15}), -15,3 (C_s , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 106 (N_9), -3842 (N_8).

$\text{Ho}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 25,27 - 24,13 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 24,13 - 23,37 (br. s., 1 H, H_4), 3,70 - 3,44 (br. s., 2 H, H_{16a}), 1,64 - 1,25 (br. s., 2 H, H_{17a}), -0,05 - -0,42 (br. s., 6 H, H_{18}), -0,42 - 0,66 (br. s., 1 H, H_{17b}), -1,69 - -1,99 (br. s., 2 H, H_{16b}), -8,43 - -9,33 (br. s., 2 H, H_{13a})[‡], -12,83 - -13,66 (br. s., 8 H, H_{15} , H_{14a})[‡], -14,12 - -14,63 (br. s., 2 H, H_{14b})[‡], -15,71 - -16,42 (br. s., 2 H, H_{13b})[‡].

$^{13}\text{C-NMR}$ *3[3] (100,63 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 263,8 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 190,5 (C_t , C_4), 176,5 (C_q , C_{11}), 125,5 (C_q , C_7), 87,8 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 21,8 (2 C_s , C_{16} , C_{17}), 19,6 (C_s , C_{13}), 12,5 (C_s , C_{18}), 3,6 (C_s , C_{14}), -1,0 (C_s , C_{15}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 208 (N_9), -2725 (N_8).

$\text{Er}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 9,32 - 9,03 (br. s., 2 H, H_{13a})[‡], 8,91 - 8,62 (br. s., 2 H, H_{13b})[‡], 8,33 - 8,09 (br. s., 2 H, H_{16a}), 7,77 - 7,46 (br. s., 2 H, H_{14a})[‡], 7,00 - 6,54 (br. s., 8 H, H_{14b} , H_{15})[‡], 6,16 - 5,94 (br. s., 2 H, H_{16b}), 3,07 - 2,80 (br. s., 2 H, H_{17a}), 2,26 - 2,01 (br. s., 2 H, H_{17b}), 1,82 - 1,55 (br. s., 6 H, H_{18}), 0,00 - -0,23 (br. s., 1 H, H_4), -2,27 - -2,91 (br. s., 2 H, H_3/H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ [‡] (100,63 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 186,3 (C_q , C_{11}), 147,0 (C_q , C_{10}), 140,4 (C_t , C_4), 121,1 (C_q , C_7), 119,0 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 83,9 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 44,9 (C_s , C_{13}), 33,1 (C_s , C_{16}), 28,4 (C_s , C_{14}), 23,7 (C_s , C_{17}), 20,2 (C_p , C_{15}), 14,8 (C_s , C_{18}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 -D $_2$ O 3 : 1): δ [ppm] = 350 (N_9), -1578 (N_8).

[‡]Die Zuordnung dieser Signale lässt sich durch die schnelle Relaxation nicht durch mehrdimensionale Korrelationsspektren stützen und beruht auf Analogieschlüssen im Vergleich zu anderen Spektren der Lanthanidenserie dieses Liganden.

Tm(*n*PrBTP)₃(NO₃)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 20,18 - 19,69 (br. s., 4 H, H_{13a}, H_{14a}), 17,34 - 16,98 (br. s., 2 H, H_{14b}), 16,20 - 15,78 (br. s., 6 H, H₁₅), 14,30 - 14,00 (br. s., 2 H, H_{13b}), 12,26 - 12,04 (br. s., 2 H, H_{16a}), 6,62 - 6,36 (br. s., 2 H, H_{16b}), 4,46 - 4,26 (br. s., 2 H, H_{17a}), 2,55 - 2,42 (br. s., 6 H, H₁₈), 2,42 - 2,29 (br. s., 2 H, H_{17b}), -10,60 - 10,94 (br. s., 1 H, H₄), -13,81 - -14,32 (br. s., 2 H, H₃/H₅).

¹³C-NMR[‡] (100,63 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 186,7 (C_q, C₁₁), 181,8 (C_q, C₁₀), 121,5 (C_q, C₇), 114,8 (C_t, C₄), 74,0 (C_t, C_{3/5}), 55,3 (C_s, C₁₃), 54,6 (C_q, C_{2/6}), 39,8 (C_s, C₁₆), 39,6 (C_s, C₁₄), 29,6 (C_p, C₁₅), 23,8 (C_s, C₁₇), 15,7 (C_s, C₁₈).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 437 (N₉), -537 (N₈).

Yb(*n*PrBTP)₃(NO₃)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 9,27 (br. s., 2 H, H_{13a}), 8,41 (br. s., 2 H, H_{13b}), 7,39 (br. s., 2 H, H_{14a}), 7,02 (br. s., 2 H, H_{14b}), 6,62 (br. s., 6 H, H₁₅), 6,50-6,38 (m, 2 H, H_{16a}), 4,29-4,16 (m, 2 H, H_{16b}), 2,95-2,79 (m, 2 H, H_{17a}), 2,16-2,00 (m, 2 H, H_{17b}), 1,63 (t, 6 H, H₁₈, ³J_{H₁₈-H₁₇ = 7,14 Hz), 1,16 (br. s., 1 H, H₄), 0,40 (br. s., 2 H, H₃/H₅).}

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 174,9 (C_q, C₁₁), 172,0 (C_q, C₁₀), 147,7 (C_q, C₇), 132,0 (C_t, C₄), 113,0 (C_q, C_{2/6}), 110,0 (C_t, C_{3/C5}), 42,3 (C_s, C₁₃), 38,1 (C_s, C₁₆), 28,7 (C_s, C₁₄), 21,5 (C_s, C₁₇), 19,9 (C_p, C₁₅), 14,7 (C_s, C₁₈).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 414 (N₉), 100 (N₈).

Lu(*n*PrBTP)₃(NO₃)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 9,03 (d, 2 H, H_{3/5}, ³J_{H_{3/5}-H₄ = 8,0 Hz), 8,63 (t, 1 H, H₄, ³J_{H₄-H_{3/5} = 8,0 Hz), 2,93 (dd, 4 H, H₁₆, ³J_{H₁₆-H₁₇ = 4,8 Hz), 2,60-2,49 (m, 2 H, H_{13a}), 2,49-2,38 (m, 2 H, H_{13b}), 2,00-1,85 (m, 4 H, H₁₇), 1,09 (t, 6 H, H₁₈, ³J_{H₁₈-H₁₇ = 7,4 Hz), 1,06-0,98 (m, 4 H, H₁₄), 0,53 (t, 6 H, H₁₅, ³J_{H₁₅-H₁₄ = 7,3 Hz).}}}}}

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 168,7 (C_q, C₁₁), 163,7 (C_q, C₇), 161,9 (C_q, C₁₀), 152,8 (C_q, C_{2/6}), 144,4 (C_t, C₄), 128,3 (C_t, C_{3/5}), 36,7 (C_s, C₁₆), 34,5 (C_s, C₁₃), 21,7 (C_s, C₁₄), 20,4 (C_s, C₁₇), 14,1 (C_p, C₁₈), 13,7 (C_p, C₁₅).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄-D₂O 3 : 1): δ [ppm] = 387 (N₉, ¹J_{N-N} = 19,9 Hz), 308 (N₈, ¹J_{N-N} = 19,9 Hz), 293 (N₁₂)*, 269 (N₁)*.

[‡]Die Zuordnung dieser Signale lässt sich durch die schnelle Relaxation nicht durch mehrdimensionale Korrelationsspektren stützen und beruht auf Analogieschlüssen im Vergleich zu anderen Spektren der Lanthanidenserie dieses Liganden.

*Wert aus einem ¹H,¹⁵N-gHMQC-Spektrum.

$\text{Y}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 9,04 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,9$ Hz), 8,64 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,9$ Hz), 2,93 (dd, 4 H, H_{16} , $^3J_{\text{H}_{16}-\text{H}_{17}} = 7,6$ Hz), 2,60 - 2,50 (m, 2 H, H_{13a}), 2,50 - 2,41 (m, 2 H, H_{13b}), 2,00-1,87 (m, 4 H, H_{17}), 1,09 (t, 6 H, H_{18} , $^3J_{\text{H}_{18}-\text{H}_{17}} = 7,0$ Hz), 1,06-0,98 (m, 4 H, H_{14}), 0,53 (t, 6 H, H_{15} , $^3J_{\text{H}_{15}-\text{H}_{14}} = 7,3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 168,8 (C_q , C_{11}), 163,5 (C_q , C_7), 161,8 (C_q , C_{10}), 153,1 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 144,6 (C_t , C_4), 128,5 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 36,8 (C_s , C_{16}), 34,5 (C_s , C_{13}), 21,6 (C_s , C_{14}), 20,4 (C_s , C_{17}), 14,1 (C_p , C_{18}), 13,7 (C_p , C_{15}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 386 (dd, N_9 , $^1J_{\text{N}-\text{N}} = 20,3$ Hz), 307 (dd, N_8 , $^1J_{\text{N}-\text{N}} = 20,3$ Hz, $^1J_{\text{N}-\text{Y}} = 10,4$ Hz), 293 (N_{12})*, 268 (N_1)*.

5.4.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

In einem 2 mL-Schraubdeckelglas wurden 250 μL einer $^{243}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ -Stammlösung (4 mg \cdot mL $^{-1}$ $^{243}\text{Am}^{3+}$ in 0,5 mol \cdot L $^{-1}$ HNO_3) auf einer Heizplatte einige Minuten lang bis fast zur Trockene erhitzt. Der Rückstand wurde zwei Mal mit 100 μL und einmal mit 250 μL D_2O aufgenommen und bis zur Trockene erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand mit einer Ligandlösung (18 μmol $n\text{PrBTP}$ (markiert oder unmarkiert) in 450 μL MeOD- d_4 mit Spuren von TMS und 150 μL D_2O) versetzt. Dabei trat ein Farbumschlag von der orange gefärbten Ligandlösung zu gelb auf. Nach gründlichem Durchmischen wurde die Komplexlösung in ein ein J. Young NMR-Röhrchen überführt

 $\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 8,54 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 8,0$ Hz), 7,76 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 8,0$ Hz), 4,02 (td, 4 H, H_{16}), 2,59 (ddd, 4 H, H_{13a}), 2,43 (ddd, 2 H, H_{13b}), 1,94 (tq, 4 H, H_{17}), 1,29 (tq, 4 H, H_{14} , $^3J_{\text{H}_{14}-\text{H}_{15}} = 7,4$ Hz), 1,11 (t, 6 H, H_{18}), 0,72 (t, 6 H, H_{15} , $^3J_{\text{H}_{15}-\text{H}_{14}} = 7,4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 175,1 (C_q , C_{11}), 169,5 (C_q , C_7), 165,5 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 160,7 (C_q , C_{10}), 149,7 (C_t , C_4), 122,4 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 35,5 (C_s , C_{13}), 35,0 (C_s , C_{16}), 21,8 (C_s , C_{17}), 21,1 (C_s , C_{14}), 14,1 (C_p , C_{18}), 13,9 (C_p , C_{15}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4 - D_2O 3 : 1): δ [ppm] = 419 (N_9), 289 (N_{12})*, -18 (N_8), -25 (N_1)*.

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC-Spektrum.

5.5 Synthese und Charakterisierung der

$^{15}\text{N}_2\text{-C}_5\text{-BPP-Komplexe}$

5.5.1 Allgemeine Synthese der Lanthanidenkomplexe

In einem Schraubdeckelgläschen wurden 6 μmol $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ eingewogen und mit einer Lösung aus 18 μmol C5-BPP (markiert oder unmarkiert) in 600 μL MeOD- d_4 mit Spuren von TMS versetzt. Nach gründlichem Durchmischen wurde die Komplexlösung in ein NMR-Röhrchen überführt, durch dreimaliges Einfrieren und Auftauen im Vakuum entgast und das NMR-Röhrchen abgeschmolzen.

$\text{La}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 8,16 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,9$ Hz), 7,96 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,9$ Hz), 6,77 (s, 2 H, H_{11}), 2,41 (s, 4 H, H_{12}), 0,70 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 154,3 (C_q , C_7), 151,6 (C_q , C_2 , C_6), 148,3 (C_q , C_{10}), 142,9 (C_t , C_4), 123,7 (C_t , C_3 , C_5), 106,4 (C_t , C_{11}), 39,5 (C_d , C_{12}), 32,2 (C_q , C_{13}), 29,7 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 272 (d, N_8 , $^1J_{\text{N-N}} = 9,9$ Hz), 206 (m, N_9).

ESI-MS (CH_3OH) m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{HF}]^+$ $\text{C}_{67}\text{H}_{92}\text{F}_{10}\text{N}_{15}\text{O}_{10}\text{S}_3\text{La}$ 1692,5296, gefunden 1692,5454; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_2]^+$ $\text{C}_{65}\text{H}_{87}\text{F}_6\text{N}_{15}\text{O}_6\text{S}_2\text{La}$ 1490,5373, gefunden 1490,5228; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_1 - \text{H}]^+$ $\text{C}_{64}\text{H}_{86}\text{F}_3\text{N}_{15}\text{O}_3\text{SLa}$ 1340,5774, gefunden 1340,5868; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3]^+$ $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{N}_{15}\text{La}$ 1192,6332, gefunden 1192,6338; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3 - 2\text{H}]^+$ $\text{C}_{63}\text{H}_{85}\text{N}_{15}\text{La}$ 1190,6176, gefunden 1190,6127; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_2(\text{OTf})_2]^+$ $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{La}$ 1139,2950, gefunden 1139,3026; m/z berechnet für $[\text{C5-BPP} + \text{Na}]^+$ $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{Na}$ 725,4744, gefunden 725,4803; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_1]_2^+$ $\text{C}_{64}\text{H}_{87}\text{F}_3\text{N}_{15}\text{O}_3\text{SLa}$ 670,7926, gefunden 670,7924; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3 - \text{H}]_2^+$ $\text{C}_{63}\text{H}_{86}\text{N}_{15}\text{La}$ 595,8127, gefunden 595,8125; m/z berechnet für $[\text{La}(\text{C5-BPP})_3]_3^+$ $\text{C}_{63}\text{H}_{87}\text{N}_{15}\text{La}$ 397,5444, gefunden 397,5463; m/z berechnet für $[\text{C5-BPP} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_5$ 352,2501, gefunden 352,2511.

$\text{Ce}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 9,42 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,9$ Hz), 9,23 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,9$ Hz), 7,89 (s, 2 H, H_{11}), 2,25 (d, 2 H, H_{12} , $^2J_{\text{H}_{12a}-\text{H}_{12b}} = 13,2$ Hz), 2,07 (d, 2 H, H_{12} , $^2J_{\text{H}_{12b}-\text{H}_{12a}} = 13,3$ Hz), 1,26 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 153,7 (2 C_q , C_7 , C_{10}), 152,0 (C_q , C_2 , C_6), 143,9 (C_q , C_4), 129,0 (C_t , C_3 , C_5), 111,3 (C_t , C_{11}), 40,1 (C_d , C_{12}), 32,1 (C_q , C_{13}), 30,2 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 209 (s, N_9), 475 (N_1)*, 485 (s, N_8).

$\text{Pr}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 11,09 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}\text{-H}_4} = 7,7$ Hz), 10,68 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_{3/5}} = 7,7$ Hz), 9,27 (s, 2 H, H_{11}), 1,99 (d, 2 H, H_{12} , $^2J_{\text{H}_{12a}\text{-H}_{12b}} = 14,7$ Hz), 1,73 (d, 2 H, H_{12} , überlagert mit H_{14}), 1,70 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 161,3 (C_q , C_{10}), 156,4 (C_q , C_7), 150,9 (C_q , C_2 , C_6), 143,9 (C_t , C_4), 139,1 (C_t , C_3 , C_5), 118,2 (C_t , C_{11}), 40,7 (C_d , C_{12}), 32,1 (C_q , C_{13}), 30,7 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 217 (s, N_9), 851 (s, N_9).

$\text{Nd}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 10,68 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}\text{-H}_4} = 7,6$ Hz), 10,09 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_{3/5}} = 7,3$ Hz), 8,96 (s, 2 H, H_{11}), 2,07 (s, 4 H, H_{12}), 1,33 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 165,5 (C_q , C_{10}), 156,0 (C_q , C_7), 145,5 (C_q , C_2 , C_6), 142,9 (C_t , C_3 , C_5), 140,8 (C_t , C_4), 120,5 (C_t , C_{11}), 41,1 (C_d , C_{12}), 31,9 (C_q , C_{13}), 30,3 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 226 (s, N_9), 1054 (s, N_9).

$\text{Sm}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 8,30 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_{3/5}} = 7,9$ Hz), 8,12 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}\text{-H}_4} = 7,9$ Hz), 6,90 (s, 2 H, H_{11}), 2,41 (s, 4 H, H_{12}), 0,81 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 156,0 (C_q , C_7), 153,4 (C_q , C_2 , C_6), 148,4 (C_q , C_{10}), 143,4 (C_t , C_4), 122,9 (C_t , C_3 , C_5), 106,2 (C_t , C_{11}), 39,5 (C_d , C_{12}), 32,3 (C_q , C_{13}), 29,8 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 221 (N_1)*, 224 (d, N_8 , $^1J_{\text{N-N}} = 9,4$ Hz), 205 (m, N_9).

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC-Spektrum.

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC-Spektrum.

ESI-MS (CH₃OH) *m/z* berechnet für [3C5-BPP + HOTf + OTf + Na + K]⁺ C₆₅H₈₈F₆N₁₅O₆S₂NaK 1414,5922, gefunden 1414,5916; *m/z* berechnet für [Sm(C5-BPP)₃(OTf)₁ + 2H]⁺ C₆₄H₈₉F₃N₁₅O₃SSm 1356,6143, gefunden 1356,6115; *m/z* berechnet für [Sm(C5-BPP)₃ + K]⁺ C₆₃H₈₇N₁₅KSm 1244,6103, gefunden 1244,6114; *m/z* berechnet für [3C5-BPP + HOTf + K]⁺ C₆₄H₈₈F₃N₁₅O₃SK 1242,6504, gefunden 1242,6508; *m/z* berechnet für [Sm(C5-BPP)₃ + H]⁺ C₆₃H₈₈N₁₅Sm 1206,6545; gefunden 1206,6468; *m/z* berechnet für [Sm(C5-BPP)₃]⁺ C₆₃H₈₇N₁₅Sm 1205,6466, gefunden 1205,6438; *m/z* berechnet für [2C5-BPP + HOTf + K]⁺ C₄₃H₅₉F₃N₁₀O₃SK 891,4081, gefunden 891,4008; *m/z* berechnet für [2C5-BPP + Na]⁺ C₄₂H₅₈N₁₀Na 725,4744, gefunden 725,4783; *m/z* berechnet für [Sm(C5-BPP)₃]²⁺ C₆₃H₈₇N₁₅Sm 602,8233, gefunden 602,8167; *m/z* berechnet für [C5-BPP + Na]⁺ C₂₁H₂₉N₅Na 374,2320, gefunden 374,2323; *m/z* berechnet für [C5-BPP + H]⁺ C₂₁H₃₀N₅ 352,2501, gefunden 352,2514.

Eu(C5-BPP)₃(OTf)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 5,81 (t, 1 H, H₄, ³J_{H₄-H_{3/5}} = 7,8 Hz), 3,89 (d, 2 H, H_{3/5}, ³J_{H_{3/5}-H₄} = 7,9 Hz), 3,53 (s, 2 H, H₁₁), 3,21 (d, 2 H, H₁₂, ²J_{H_{12a}-H_{12b}} = 13,6 Hz), 2,58 (d, 2 H, H₁₂, ²J_{H_{12b}-H_{12a}} = 13,7 Hz), 0,11 (s, 18 H, H₁₄).

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 161,7 (C_q, C₂, C₆), 151,4 (C_t, C₄), 149,7 (C_q, C₇), 124,1 (C_q, C₁₀), 87,9 (C_t, C₃, C₅), 81,4 (C_t, C₁₁), 36,5 (C_d, C₁₂), 33,5 (C_q, C₁₃), 29,0 (C_p, C₁₄).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 161 (s, N₉), -1274 (s, N₉).

Tb(C5-BPP)₃(OTf)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 10,05 (br. s., 1 H, H₄), 8,00 (br. s., 2 H, H_{3/5}), 7,66 (br. s., 2 H, H₁₁), 6,08 (br. s., 18 H, H₁₄), 3,49 (br. s., 2 H, H₁₂), -0,27 (br. s., 2 H, H₁₂).

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 223,8 (C_q, C_{2/6}), 177,2 (C_t, C₄), 168,1 (C_q, C₇), 95,0 (C_q, C₁₀), 51,2 (C_t, C_{3/5}), 48,2 (C_t, C₁₁), 42,7 (C_{q/s}, C₁₂), 34,4 (C_p, C₁₄), 31,7 (C_q, C₁₃).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 45 (s, N₉), -4084 (s, N₉).

Dy(C5-BPP)₃(OTf)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 14,52 (br. s., 3 H, H₃, H₄, H₅), 11,65 (br. s., 2 H, H₁₁), 7,20 (br. s., 18 H, H₁₄), 2,24 (br. s., 2 H, H₁₂), -2,03 (br. s., 2 H, H₁₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 239,7 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 179,9 (C_t , C_4), 108,6 (CC_q , C_7), 105,2 (C_t , C_{11}), 73,7 (C_q , C_{10}), 65,9 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 35,3 (C_p , C_{14}), 32,0 (C_q , C_{13}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 59 (s, N_9), -3349 (s, N_9).

Ho(C5-BPP) $_3$ (OTf) $_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 15,28 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 14,87 (br. s., 1 H, H_4), 11,02 (br. s., 2 H, H_{11}), 5,45 (br. s., 18 H, H_{14}), 1,83 (br. s., 2 H, H_{12}), -1,94 (br. s., 2 H, H_{12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 220,4 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 176,1 (C_q , C_7), 172,7 (C_t , C_4), 121,7 (C_q , C_{10}), 93,3 (C_p , C_{11}), 76,6 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 40,3 (C_s , C_{13}), 33,8 (C_p , C_{14}), 33,2 (C_s , C_{12}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 89 (s, N_9), -2454 (s, N_9).

Er(C5-BPP) $_3$ (OTf) $_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 11,93 (br. s., 1 H, H_4), 11,51 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 7,04 (br. s., 2 H, H_{11}), 1,95 (br. s., 2 H, H_{12}), 1,32 (br. s., 18 H, H_{14}), -0,27 (br. s., 2 H, H_{12}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 187,0 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 160,2 (C_t , C_4), 131,3 (C_q , C_{10}), 103,6 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 35,4 (C_s , C_{12}), 34,5 (C_q , C_{13}), 30,0 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 122 (s, N_9), -1543 (s, N_9).

Tm(C5-BPP) $_3$ (OTf) $_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 7,40 (br. s., 1 H, H_4), 6,74 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 3,36 (br. s., 2 H, H_{11}), 2,74 (br. s., 2 H, H_{12}), 2,35 (br. s., 2 H, H_{12}), -1,84 (br. s., 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 148,0 (C_q , $\text{C}_{2/6}$), 145,7 (C_t , C_4), 142,0 (C_q , C_7), 141,0 (C_q , C_{10}), 107,7 (C_t , $\text{C}_{3/5}$), 90,5 (C_t , C_{11}), 36,6 (C_s , C_{12}), 31,6 (C_q , C_{13}), 27,2 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 163 (s, N_9), -643 (s, N_9).

Yb(C5-BPP) $_3$ (OTf) $_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 7,20 (br. s., 1 H, H_4), 6,61 (br. s., 2 H, $\text{H}_{3/5}$), 5,17 (s, 2 H, H_{11}), 2,83 (s, 4 H, H_{12}), -0,41 (s, 18 H, H_{14}).

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 149,1 (C_q, C₇), 147,8 (C_q, C₂, C₆), 144,1 (C_q, C₁₀), 141,9 (C_t, C₄), 118,4 (C_t, C₃, C₅), 101,4 (C_t, C₁₁) 38,9 (C_d, C₁₂), 32,1 (C_q, C₁₃), 28,7 (C_p, C₁₄).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 20 (s, N₈), 194 (4, N₉).

ESI-MS (CH₃OH) m/z berechnet für [Yb(C5-BPP)₃ + Na]⁺ C₆₃H₈₇N₁₅NaYb 1250,6555, gefunden 1250,6565; m/z berechnet für [3C5-BPP + HOTf + K]⁺ C₆₄H₈₈F₃N₁₅O₃SK 1242,6504, gefunden 1242,6489; m/z berechnet für [Yb(C5-BPP)₃ + H]⁺ C₆₃H₈₈N₁₅Yb 1228,6736, gefunden 1228,6736; m/z berechnet für [3C5-BPP + K]⁺ C₆₃H₈₇N₁₅K 1092,6906, gefunden 1092,6861; m/z berechnet für [2C5-BPP + OTf + Na]⁺ C₄₃H₅₈F₃N₁₀O₃SNa 874,4264, gefunden 874,4351; m/z berechnet für [2C5-BPP + Na]⁺ C₄₂H₅₈N₁₀Na 725,4744, gefunden 725,4754; m/z berechnet für [3C5-BPP + H + K]²⁺ C₆₃H₈₈N₁₅K 546,8492, gefunden 546,8461; m/z berechnet für [Yb(C5-BPP)₃ - 3H]³⁺ C₆₃H₈₄N₁₅Yb 408,2141, gefunden 408,2091; m/z berechnet für [C5-BPP + Na]⁺ C₂₁H₂₉N₅Na 374,2320, gefunden 374,2321.

Lu(C5-BPP)₃(OTf)₃

¹H-NMR (400,18 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 8,15 (t, 1 H, H₄, ³J_{H₄-H_{3/5}} = 7,9 Hz), 7,93 (d, 2 H, H_{3/5}, ³J_{H_{3/5}-H₄} = 7,9 Hz), 6,77 (s, 2 H, H₁₁), 2,44 (d, 2 H, H₁₂, ²J = 14,0 Hz), 2,40 (d, 2 H, H₁₂, ²J = 14,0 Hz), 0,71 (s, 18 H, H₁₄).

¹³C-NMR (100,63 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 153,6 (C_q, C₇), 149,9 (C_q, C₂, C₆), 149,5 (C_q, C₁₀), 142,9 (C_t, C₄), 123,2 (C_t, C₃, C₅), 106,2 (C_t, C₁₁), 39,6 (C_d, C₁₂), 32,2 (C_q, C₁₃), 29,7 (C_p, C₁₄).

¹⁵N-NMR (40,56 MHz, MeOD-d₄): δ [ppm] = 267 (N₁)*, 265 (d, N₈, ¹J_{N-N} = 9,4 Hz), 205 (m, N₉).

ESI-MS (CH₃OH) m/z berechnet für [Lu(C5-BPP)₃(OTf)₂]⁺ C₆₅H₈₇F₆N₁₅O₆S₂Lu 1526,5717, gefunden 1526,5793; m/z berechnet für [Lu(C5-BPP)₃(OTf)₁ - H]⁺ C₆₄H₈₆F₃N₁₅O₃SLu 1376,6119, gefunden 1376,6199; m/z berechnet für [Lu(C5-BPP)₃ - 2H]⁺ C₆₃H₈₅N₁₅Lu 1226,6520, gefunden 1226,6662; m/z berechnet für [Lu(C5-BPP)₂(OTf)₂]⁺ C₄₄H₅₈F₆N₁₀O₆S₂Lu 1175,3294, gefunden 1175,3356; m/z berechnet für [Lu(C5-BPP)₂(OTf)₁ - H]⁺ C₄₃H₅₇F₃N₁₀O₃SLu 1025,3696, gefunden 1025,3748; m/z berechnet für [2 C5-BPP + HOTf + K]⁺ C₄₃H₅₉F₃N₁₀O₃SK 891,4081, gefunden 891,4008; m/z berechnet für [Lu(C5-BPP)₃(OTf)₁]²⁺ C₆₄H₈₇F₃N₁₅O₃SLu 688,8098, gefunden 688,8129; m/z berechnet für [C5-BPP + H]⁺ C₂₁H₃₀N₅ 352,2501; gefunden 352,2498.

*Wert aus einem ¹H,¹⁵N-gHMQC-Spektrum.

$\text{Y}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 8,15 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4\text{-H}_{3/5}} = 7,9$ Hz), 7,93 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}\text{-H}_4} = 7,9$ Hz), 6,77 (s, 2 H, H_{11}), 2,45 (d, 2 H, H_{12} , $^2J = 14,0$ Hz), 2,39 (d, 2 H, H_{12} , $^2J = 14,0$ Hz), 0,70 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 153,6 (C_q , C_7), 150,2 (C_q , C_2 , C_6), 149,2 (C_q , C_{10}), 143,0 (C_t , C_4), 123,3 (C_t , C_3 , C_5), 106,2 (C_t , C_{11}), 39,5 (C_d , C_{12}), 32,2 (C_q , C_{13}), 29,7 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 264 (N_1)*, 263 (d, N_8 , $^1J_{\text{N-N}} = 9,4$ Hz), 205 (m, N_9).

ESI-MS (CH_3OH) m/z berechnet für $[\text{Y}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_2]^+$

$\text{C}_{65}\text{H}_{87}\text{F}_6\text{N}_{15}\text{O}_6\text{S}_2\text{Y}$ 1440,5367, gefunden 1440,5516; m/z berechnet für $[\text{3C}_5\text{-BPP} + \text{HOTf} + \text{OTf} + \text{Na} + \text{K}]^+$ $\text{C}_{65}\text{H}_{88}\text{F}_6\text{N}_{15}\text{O}_6\text{S}_2\text{NaK}$ 1414,5922, gefunden 1414,5880; m/z berechnet für $[\text{Y}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_1 - \text{H}]^+$ $\text{C}_{64}\text{H}_{86}\text{F}_3\text{N}_{15}\text{O}_3\text{SY}$ 1290,5770; gefunden 1290,5872; m/z berechnet für $[\text{3 C}_5\text{-BPP} + \text{HOTf} + \text{K}]^+$ $\text{C}_{64}\text{H}_{88}\text{F}_3\text{N}_{15}\text{O}_3\text{SK}$ 1242,6504, gefunden 1242,6491; m/z berechnet für $[\text{Y}(\text{C}_5\text{ BPP})_3 - 2\text{H}]^+$ $\text{C}_{63}\text{H}_{85}\text{N}_{15}\text{Y}$ 1140,6171, gefunden 1140,6252; m/z berechnet für $[\text{Y}(\text{C}_5\text{-BPP})_2(\text{OTf})_2]^+$ $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{F}_6\text{N}_{10}\text{O}_6\text{S}_2\text{Y}$ 1089,2945, gefunden 1089,3011; m/z berechnet für $[\text{Y}(\text{C}_5\text{-BPP})_2(\text{OTf})_1 - \text{H}]^+$ $\text{C}_{43}\text{H}_{57}\text{F}_3\text{N}_{10}\text{O}_3\text{SY}$ 939,3346, gefunden 939,3423; m/z berechnet für $[\text{2 C}_5\text{-BPP} + \text{Na}]^+$ $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{Na}$ 725,4744, gefunden 725,4744; m/z berechnet für $[\text{C}_5\text{-BPP} + \text{H}]^+$ $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_5$: 352,2501; gefunden 352,2500.

5.5.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Am}(\text{C}_5\text{-BPP})_3(\text{OTf})_3$

In einem 4 mL-Schraubdeckelgläschen wurde 1 mL einer $^{243}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ -Stammlösung ($4 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1} \text{ } ^{243}\text{Am}^{3+}$) portionsweise mit insgesamt 300 μL NaOH-Lösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) versetzt, bis $\text{Am}(\text{OH})_3$ quantitativ ausgefallen war. Die Lösung wurde danach bei 6000 rpm für 3 min zentrifugiert und erneut mit 10 μL NaOH-Lösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) versetzt. Nach erneuter Zentrifugation (6000 rpm, 3 min.) wurde der Überstand abpipettiert und der Bodenkörper drei mal mit 1,0 mL verd. NaOH-Lösung ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und einmal mit 1,0 mL Wasser gewaschen. Das Americiumhydroxid wurde in 1,0 mL Wasser und 10 μL conc. Trifluormethansulfonsäure gelöst. Der Am-Gehalt der Lösung wurde durch Messung der Dosisleistung abgeschätzt. Zur Darstellung der markierten und nichtmarkierten Komplexe wurden 420 μL der $\text{Am}(\text{OTf})_3$ -Stammlösung in einem 2 mL-Schraubdeckelgläschen bei ca. 100 °C zur Trockene eingedampft. Der erhaltene

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC-Spektrum.

schwach rosa gefärbte Feststoff wurde drei Mal mit jeweils 250 μL D_2O aufgenommen und erneut zur Trockne eingedampft. Die Ligandlösung (18 μmol C5-BPP oder $\{^{15}\text{N}_2\}$ C5-BPP in 600 μL MeOD- d_4 mit TMS) wurde zugegeben, die Probe gut durchmischt und danach in ein J. Young NMR-Röhrchen überführt.

$\text{Am}(\text{C5-BPP})_3(\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400,18 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 7,64 (d, 2 H, $\text{H}_{3/5}$, $^3J_{\text{H}_{3/5}-\text{H}_4} = 7,9$ Hz), 7,47 (t, 1 H, H_4 , $^3J_{\text{H}_4-\text{H}_{3/5}} = 7,9$ Hz), 6,29 (s, 2 H, H_{11}), 2,91 (d, 2 H, H_{12} , $^2J = 13,9$ Hz), 2,55 (d, 2 H, H_{12} , $^2J = 13,9$ Hz), 0,64 (s, 18 H, H_{14}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100,63 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 164,8 (C_q , C_7), 164,2 (C_q , C_2 , C_6), 147,9 (C_t , C_4), 147,7 (C_q , C_{10}), 116,3 (C_t , C_3 , C_5), 101,7 (C_t , C_{11}), 38,7 (C_d , C_{12}), 33,9 (C_q , C_{13}), 29,6 (C_p , C_{14}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40,56 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = 217 (s, N_9), 1 (N_1)*, -23 (d, N_8 , $^1J_{\text{N-N}} = 9,8$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376,54 MHz, MeOD- d_4): δ [ppm] = -80,00 (s, CF_3SO_3^-).

*Wert aus einem $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -gHMQC.

6 Literaturverzeichnis

- [1] International Atomic Energy Agency, *Reference data series : IAEA - RDS ; No 2, Nuclear power reactors in the world* **2015**.
- [2] International Atomic Energy Agency, IAEA - Power Reactor Information System, <http://www.iaea.org/programmes/a2/>, abgerufen: 12.07.2015, 14:00 Uhr.
- [3] Deutsches Atomforum, Homepage kernenergie.de des Deutschen Atomforums e.V., <http://www.kernenergie.de/kernenergie/themen/kernkraftwerke/kernkraftwerke-in-deutschland.php>, abgerufen: 12.07.2015, 14:30 Uhr.
- [4] Dreizehntes Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes vom 31. Juli 2011, *Bundesgesetzblatt Teil I* **2011**, 43, 1705–1706.
- [5] K. Gompper, A. Geist, H. Geckeis, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, 58(10), 1015–1019.
- [6] International Atomic Energy Agency, *Implications of partitioning and transmutation in radioactive waste management*, Technical reports series, **2004**.
- [7] J. Bruno, R. C. Ewing, *ELEMENTS* **2006**, 2(6), 343–349.
- [8] M. Salvatores, G. Palmiotti, *Progress in Particle and Nuclear Physics* **2011**, 66(1), 144–166.
- [9] OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), *Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation*, OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), **2011**.
- [10] Hrsg. O. Renn, *Partitionierung und Transmutation : Forschung - Entwicklung - gesellschaftliche Implikationen*, Acatech-Studie, Utz, München, **2013**.
- [11] W. Lanham, T. Runion, PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery, USAEC report ORNL-479, **1949**.

- [12] P. J. Panak, A. Geist, *Chemical Reviews* **2013**, 113(2), 1199–1236.
- [13] C. Musikas, P. Vitorge, D. Pattee, in *International Solvent Extraction Conference : ISEC 83. Denver Colorado, USA, August 26 - September 2, 1983*, American Institute of Chemical Engineers, New York, 6–8.
- [14] C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, S. Englund, M. Nilsson, *Radiochimica Acta* **2008**, 96(4-5), 225–233.
- [15] F. W. Lewis, M. J. Hudson, L. M. Harwood, *Synlett* **2011**, 18(18), 2609–2632.
- [16] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, 17(1), 23–32.
- [17] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, 17(5), 1155–1170.
- [18] Z. Kolarik, *Chemical Reviews* **2008**, 108(10), 4208–4252.
- [19] N. L. Banik, B. Schimmelpfennig, C. M. Marquardt, B. Brendebach, A. Geist, M. A. Denecke, *Dalton Transactions* **2010**, 39(21), 5117–5122.
- [20] N. L. Banik, M. A. Denecke, A. Geist, G. Modolo, P. J. Panak, J. Rothe, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, 29, 172–174.
- [21] M. J. Hudson, C. E. Boucher, D. Braekers, J. F. Desreux, M. G. B. Drew, M. R. S. Foreman, L. M. Harwood, C. Hill, C. Madic, F. Marken, T. G. A. Youngs, *New Journal of Chemistry* **2006**, 30(8), 1171–1183.
- [22] M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, C. Madic, *Inorganic Chemistry Communications* **2001**, 4(1), 12 – 15.
- [23] P. B. Iveson, C. Riviere, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuery, M. Ephritikhine, C. Madic, *Chemical Communications* **2001**, (16), 1512–1513.
- [24] M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44(23), 8418–8425.
- [25] M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti, K. Gompper, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, 10(10-11), 872–882.

- [26] J.-C. Berthet, Y. Miquel, P. B. Iveson, M. Nierlich, P. Thuery, C. Madic, M. Ephritikhine, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, (16), 3265–3272.
- [27] G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 223(2), 174–179.
- [28] N. Kaltsoyannis, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52(7), 3407–3413.
- [29] E. I. Solomon, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Dey, R. K. Szilagy, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249(1-2), 97–129.
- [30] M. L. Neidig, D. L. Clark, R. L. Martin, *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257(2), 394–406.
- [31] R. Golding, M. Halton, *Australian Journal of Chemistry* **1972**, 25(12), 2577–2581.
- [32] B. Bleaney, *Journal of Magnetic Resonance* **1972**, 8(1), 91–100.
- [33] B. Bleaney, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, R. B. Martin, B. A. Levine, C. M. Dobson, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1972**, (13), 791–793.
- [34] G. Pintacuda, M. John, X. C. Su, G. Otting, *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40(3), 206–212.
- [35] C. Piguet, C. F. Geraldes, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 33 von *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (Herausgegeben von J.-C. B. K.A. Gschneidner, Jr., V. Pecharsky), Elsevier, **2003**, 353–463.
- [36] S. Rigault, C. Piguet, J.-C. G. Bunzli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2045–2053.
- [37] S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4587–4600.
- [38] M. Enders, in *Modeling of molecular properties*, (Herausgegeben von P. Comba), 1. Aufl., Wiley-VCH, Kap. 4, **2011**, 49 – 63.
- [39] L. Di Bari, P. Salvadori, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249(24), 2854–2879.
- [40] S. Di Pietro, S. L. Piano, L. Di Bari, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255(23-24), 2810–2820.
- [41] J. A. Peters, J. Huskens, D. J. Raber, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1996**, 28(3-4), 283–350.

- [42] J. Reuben, *Journal of Magnetic Resonance* **1982**, 50(2), 233–236.
- [43] A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, *Polyhedron* **2010**, 29(1), 391–399.
- [44] A. G. Martynov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, *Dalton Transactions* **2011**, 40(27), 7165–7171.
- [45] B. B. Wayland, R. S. Drago, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87(11), 2372–2378.
- [46] C. Berthon, P. Delangle, P. Moisy, M. C. Charbonnel, M. Heitzmann, S. I. Nikitenko, E. Bosse, M. S. Grigoriev, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2010**, 9(1), 012058.
- [47] M. Heitzmann, F. Bravard, C. Gateau, N. Boubals, C. Berthon, J. Pécaut, M.-C. Charbonnel, P. Delangle, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48(1), 246–256.
- [48] C. Adam, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **2011**.
- [49] A. Bremer, C. M. Ruff, D. Girnt, U. Müllich, J. Rothe, P. W. Roesky, P. J. Panak, A. Karpov, T. J. J. Müller, M. A. Denecke, A. Geist, *Inorganic Chemistry* **2012**, 51(9), 5199–5207.
- [50] A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Radiochimica Acta* **2013**, 101(5), 285–291.
- [51] J. W. M. Deboer, P. J. D. Sakkers, C. W. Hilbers, E. Deboer, *Journal of Magnetic Resonance* **1977**, 25(3), 455–476.
- [52] J. F. Desreux, C. N. Reilley, *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98(8), 2105–2109.
- [53] C. N. Reilley, B. W. Good, R. D. Allendoerfer, *Analytical Chemistry* **1976**, 48(11), 1446–1458.
- [54] K. E. Schwarzhans, *Angewandte Chemie* **1970**, 82(24), 975–982.
- [55] I. Bertini, C. Luchinat, S. Aime, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, 150, 29 – 75.
- [56] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of paramagnetic molecules : applications to metalloproteins and models*, 1. Aufl., Current methods in inorganic chemistry ; Band 2, Elsevier, Amsterdam, **2001**.

- [57] A. A. Pinkerton, M. Rossier, S. Spiliadis, *Journal of Magnetic Resonance* **1985**, 64(3), 420–425.
- [58] R. Knorr, H. Hauer, A. Weiss, H. Polzer, F. Ruf, P. Löw, P. Dvortsák, P. Böhrer, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46(20), 8379–8390.
- [59] J. H. Forsberg, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 23 von *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (Herausgegeben von J. Karl A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier, **1996**, 1–68.
- [60] I. Bertini, M. B. L. Janik, Y.-M. Lee, C. Luchinat, A. Rosato, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123(18), 4181–4188.
- [61] C. N. Reilly, B. W. Good, *Analytical Chemistry* **1975**, 47(13), 2110–2116.
- [62] B. R. McGarvey, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1979**, 33(2), 445–455.
- [63] V. S. Mironov, Y. G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Chemical Physics Letters* **2001**, 345(1-2), 132–140.
- [64] J. A. Peters, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1986**, 68(2), 240–251.
- [65] A. M. Funk, K.-L. N. A. Finney, P. Harvey, A. M. Kenwright, E. R. Neil, N. J. Rogers, P. Kanthi Senanayake, D. Parker, *Chemical Science* **2015**, 6, 1655–1662.
- [66] V. S. Mironov, Y. G. Galyametdinov, A. Ceulemans, C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116(11), 4673–4685.
- [67] G. T. P. Charnock, I. Kuprov, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 20184–20189.
- [68] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chemical Science* **2011**, 2, 2078–2085.
- [69] M. E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl’Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli, *Angewandte Chemie-International Edition* **2013**, 52(1), 350–354.
- [70] G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P. E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, 51(7), 1606–1610.
- [71] A. S. Souza, M. A. C. dos Santos, *Chemical Physics Letters* **2012**, 521, 138–141.

- [72] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, 1. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2006**.
- [73] B. Kanellakopoulos, *Transurane: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, ed. Koch, 8 Aufl., **1973**.
- [74] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2 Aufl., Elsevier Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2005**.
- [75] G. Choppin, M. P. Jensen, in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Bd. 4, (Herausgegeben von L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz), 3. Aufl., Springer, Dordrecht, **2006**, 2524–2621.
- [76] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85(22), 3533–3539.
- [77] G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1983**, 32(1-3), 43–53.
- [78] M. Klessinger, *Angewandte Chemie* **1970**, 82(14), 534–547.
- [79] W. Heitler, F. London, *Zeitschrift für Physik* **1927**, 44(6-7), 455–472.
- [80] R. S. Mulliken, *Angewandte Chemie* **1967**, 79(12), 541–554.
- [81] R. Hoffmann, *Journal of Chemical Physics* **1963**, 39(6), 1397.
- [82] N. Barros, D. Maynau, L. Maron, O. Eisenstein, G. Zi, R. A. Andersen, *Organometallics* **2007**, 26(20), 5059–5065.
- [83] H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, W. T. Carnall, A. P. Paszek, *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72(9), 5103–5117.
- [84] K. N. Raymond, C. W. Eigenbrot, *Accounts of Chemical Research* **1980**, 13(8), 276–283.
- [85] B. B. Iversen, F. K. Larsen, A. A. Pinkerton, A. Martin, A. Darovsky, P. A. Reynolds, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37(18), 4559–4566.
- [86] B. E. Bursten, R. J. Strittmatter, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, 30(9), 1069–1085.
- [87] A. J. Gaunt, S. D. Reilly, A. E. Enriquez, B. L. Scott, J. A. Ibers, P. Sekar, K. I. M. Ingram, N. Kaltsoyannis, M. P. Neu, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47(1), 29–41.

- [88] K. I. M. Ingram, M. J. Tassell, A. J. Gaunt, N. Kaltsoyannis, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47(17), 7824–7833.
- [89] L. I. Katzin, *Nature* **1950**, 166(4223), 605–605.
- [90] K. N. Raymond, D. L. Wellman, C. Sgarlata, A. P. Hill, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13(6-7), 849–852.
- [91] I. D. Prodan, G. E. Scuseria, R. L. Martin, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 033101.
- [92] G. R. Choppin, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 344(1-2), 55–59.
- [93] C. J. Burns, B. E. Bursten, *Comments on Inorganic Chemistry* **1989**, 9(2), 61–93.
- [94] R. Denning, in *Complexes, Clusters and Crystal Chemistry*, Bd. 79 von *Structure and Bonding*, Springer Berlin Heidelberg, **1992**, 215–276.
- [95] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H. H. Schmidtke, *Journal of Chemical Physics* **1963**, 39(6), 1422–1430.
- [96] L. I. Katzin, M. L. Barnett, *Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68(12), 3779–3785.
- [97] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **2010**.
- [98] Bukietyn.K, G. R. Choppin, *Journal of Chemical Physics* **1970**, 52(6), 2875–2880.
- [99] D. E. Henrie, G. R. Choppin, *Journal of Chemical Physics* **1968**, 49(2), 477–481.
- [100] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron paramagnetic resonance*, 2. ed. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2007**, XXIII, 664 S.
- [101] M. Drescher, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, 46(3), 150–157.
- [102] R. Mössbauer, *Zeitschrift für Physik* **1958**, 151(2), 124–143.
- [103] P. Gütlich, *Chemie in unserer Zeit* **1970**, 4(5), 133–144.
- [104] H. Hertz, *Annalen der Physik* **1887**, 267(8), 983–1000.
- [105] W. Hallwachs, *Annalen der Physik* **1888**, 269(2), 301–312.
- [106] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, 322(6), 132–148.
- [107] C. Nordling, E. Sokolowski, K. Siegbahn, *Phys. Rev.* **1957**, 105, 1676–1677.

- [108] A. Bhattacharyya, T. K. Ghanty, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50(9), 3913–3921.
- [109] M. Dolg, X. Cao, J. Ciupka, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2014**, 194, 8–13.
- [110] P. Hessler Jan, T. Carnall W, in *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, Bd. 131 von *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, book section 17, **1980**, 349–368.
- [111] L. Soderholm, N. Edelstein, L. R. Morss, G. V. Shalimoff, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1986**, 54-7, 597–598.
- [112] L. Soderholm, *Journal of the Less-Common Metals* **1987**, 133(1), 77–85.
- [113] G. Gaigalas, E. Gaidamauskas, Z. Rudzikas, N. Magnani, R. Caciuffo, *Physical Review A* **2009**, 79(2), 022511.
- [114] C. Apostolidis, B. Schimmelpfennig, N. Magnani, P. Lindqvist-Reis, O. Walter, R. Sykora, A. Morgenstern, E. Colineau, R. Caciuffo, R. Klenze, R. Haire, J. Rebizant, F. Bruchertseifer, T. Fanghänel, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49(36), 6343–6347.
- [115] P. G. Huray, S. E. Nave, R. G. Haire, *Journal of the Less-Common Metals* **1983**, 93(2), 293–300.
- [116] S. E. Nave, R. G. Haire, P. G. Huray, *Physical Review B* **1983**, 28(5), 2317–2327.
- [117] T. F. Wall, S. Jan, M. Autillo, K. L. Nash, L. Guerin, C. L. Naour, P. Moisy, C. Berthon, *Inorganic Chemistry* **2014**, 2450–2459.
- [118] M. Autillo, P. Kaden, A. Geist, L. Guerin, P. Moisy, C. Berthon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 8608 – 8614.
- [119] A. J. Gaunt, B. L. Scott, M. P. Neu, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45(10), 1638–1641.
- [120] A. J. Gaunt, M. P. Neu, *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 13(6-7), 821–831.
- [121] K. I. Ingram, N. Kaltsoyannis, A. J. Gaunt, M. P. Neu, *Journal of Alloys and Compounds* **2007**, 444-445, 369–375.

- [122] S. G. Minasian, J. M. Keith, E. R. Batista, K. S. Boland, D. L. Clark, S. D. Conradson, S. A. Kozimor, R. L. Martin, D. E. Schwarz, D. K. Shuh, G. L. Wagner, M. P. Wilkerson, L. E. Wolfsberg, P. Yang, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*(12), 5586–5597.
- [123] B. E. Bursten, M. Casarin, D. E. Ellis, I. Fragala, T. J. Marks, *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*(8), 1257–1261.
- [124] W. Kolbe, N. Edelstein, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 2869–2875.
- [125] B. Bleaney, P. M. Llewellyn, D. A. Jones, *Proceedings of the Physical Society. Section B* **1956**, *69*(8), 858.
- [126] T. E. Skinner, T. O. Reiss, B. Luy, N. Khaneja, S. J. Glaser, *Journal of Magnetic Resonance* **2003**, *163*(1), 8 – 15.
- [127] M. Nimbalkar, B. Luy, T. E. Skinner, J. L. Neves, N. I. Gershenzon, K. Kobzar, W. Bermel, S. J. Glaser, *Journal of Magnetic Resonance* **2013**, *228*, 16 – 31.
- [128] W. Städeli, P. Bigler, W. Von Philipsborn, *Organic Magnetic Resonance* **1981**, *16*(2), 170–172.
- [129] E. Knoevenagel, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1894**, *281*(1), 25–126.
- [130] F. H. Case, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1971**, *8*(6), 1043–1046.
- [131] C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Transactions* **2013**, *42*(39), 14068–14074.
- [132] C. Adam, B. B. Beele, A. Geist, U. Müllich, P. Kaden, P. J. Panak, *Chemical Science* **2015**, *6*(2), 1548–1561.
- [133] H. B. Linden, J. H. Gross, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2011**, *22*(12), 2137–2144.
- [134] H. B. Linden, J. H. Gross, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2012**, *26*(3), 336–344.
- [135] M. Karplus, *Journal of Chemical Physics* **1959**, *30*(1), 11–15.
- [136] M. Karplus, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*(18), 2870–2871.

- [137] W. D. Horrocks Jr., J. P. Sipe III., D. Sudnick, in *Nuclear Magnetic Shift reagents*, (Herausgegeben von R. E. Sievers), Academic Press, New York, **1973**, 53 – 71.
- [138] M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*(38), 14349–14358.
- [139] M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, P. Pyykkö, *Chemistry - A European Journal* **1998**, *4*(1), 118–126.
- [140] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, A. H. Greif, M. Kaupp, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*(43), 11042–11046.
- [141] J. F. Desreux, in *Relaxometry of Water-Metal Ion Interactions*, Bd. 57 von *Advances in Inorganic Chemistry*, (Herausgegeben von R. van Eldik, I. Bertini), Academic Press, **2005**, 381 – 403.
- [142] M. D. Pelta, G. A. Morris, M. J. Stchedroff, S. J. Hammond, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2002**, *40*(13), S147–S152.
- [143] G. A. Morris, *Diffusion-Ordered Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, DOI 10.1002/9780470034590.emrstm0119.pub2.
- [144] E. J. T. Chrystal, L. Couper, D. J. Robins, *Tetrahedron* **1995**, *51*(37), 10241–10252.

7 Abbildungsverzeichnis

1.1	Prozessschritte beim Partititoning	2
1.2	In dieser Arbeit verwendete Liganden	4
2.1	Polarisationsmechanismen in aromatischen Ringen	12
2.2	Eigenschaften paramagnetischer Lanthanidenionen	14
2.3	Energiedifferenzen verschiedener Elektronenkonfigurationen in Lanthaniden und Actiniden	21
2.4	Ionenradien der dreiwertigen Lanthaniden und Actiniden im Vergleich	22
3.1	Synthese von ^{15}N -angereichertem $n\text{PrBTP}$	37
3.2	Synthese von ^{15}N -angereichertem C5-BPP	38
3.3	LIFDI-MS-Spektren von $n\text{PrBTP}$ und C5-BPP	39
3.4	Vergleich der ^{15}N -Spektren der diamagnetischen Referenzsubstanzen	41
3.5	Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für H_4 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	68
3.6	Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für H_{15} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	72
3.7	Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für $\text{C}_{3/5}$ in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	76
3.8	erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffatome der aliphatischen Seitenketten in $n\text{PrBTP}$	79
3.9	Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für N_8 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	81
3.10	Ergebnisse der erweiterten Temperaturreihenentwicklung für C_{12} in C5-BPP-Komplexen	89
3.11	Vergleich von linearem und quadratischem Fit	92
3.12	Klassische Reilley-Auftragung der Pyridinprotonen der $n\text{PrBTP}$ -Komplexe	95
3.13	Variierte Reilley-Auftragung der Pyridinprotonen der $n\text{PrBTP}$ -Komplexe	96
3.14	Ergebnisse der Reilley-Methode für H_4 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	99

3.15	Ergebnisse der Reilley-Methode für die Pyridinkohlenstoffe in <i>n</i> PrBTP-Komplexen	103
3.16	Ergebnisse der Reilley-Methode für die Triazinkohlenstoffe in <i>n</i> PrBTP-Komplexen	105
3.17	Reilley-Methode für die Stickstoffe in <i>n</i> PrBTP	109
3.18	Prozentuale Verteilung von FCS und PCS an N ₈ und N ₉ in <i>n</i> PrBTP-Komplexen	111
3.19	Reilley-Methode für Protonen an den Ringsystemen in C5-BPP-Komplexen	113
3.20	Reilley-Methode für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen . . .	117
3.21	Vergleich der variierten Reilley-Auftragungen mit dem klassischen und dem Pinkerton-Spiliadis-Datensatz	121
3.22	Pinkerton-Spiliadis-Auftragung für H _{3/5} und die Protonen der unteren Seitenkette	124
3.23	Vergleich der Zweikernmethoden nach Pinkerton und Spiliadis für Auftragung gegen C ₄ und C _{3/5}	125
3.24	Pinkerton-Spiliadis-Auftragung für die Stickstoffe in <i>n</i> PrBTP	127
3.25	Auftragungen der Zweikernmethode für die Protonen in C5-BPP	128
3.26	Auftragungen der Zweikernmethode für die Kohlenstoffkerne in den Ringsystemen in C5-BPP-Lanthanidenkomplexen	130
3.27	Pinkerton-Spiliadis-Auftragung für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP	131
3.28	Pinkerton-Spiliadis-Auftragung für die Stickstoffe in den C5-BPP-Komplexen	132
3.29	Temperaturabhängige ¹⁵ N-Spektren von ²⁴³ Am(C5-BPP) ₃ (OTf) ₃	139
3.30	Temperaturabhängige ¹⁵ N-Spektren von Sm(C5-BPP) ₃ (OTf) ₃	139
3.31	Paramagnetische chemische Verschiebungen in den Am(III)-Komplexen	153
3.32	Paramagnetische chemische Verschiebungen in verschiedenen C5-BPP-Komplexen	155
3.33	Überlagerung von ¹ H, ¹⁵ N-gHMQC Spektren von ²⁴³ Am(<i>n</i> PrBTP) ₃ (NO ₃) ₃	156
3.34	Überlagerung von ¹ H, ¹⁵ N-gHMQC Spektren von ²⁴³ Am(C5-BPP) ₃ (OTf) ₃	157
3.35	Schematische Darstellung von Spin-Bahn-Wechselwirkung und <i>J</i> -Kopplung	159
A.1	Verschiebungen der Ce-, Pr- und Nd-Komplexe von <i>n</i> PrBTP	208
A.2	Verschiebungen der Sm-, Eu- und Tb-Komplexe von <i>n</i> PrBTP	209
A.3	Verschiebungen der Dy-, Ho- und Er-Komplexe von <i>n</i> PrBTP	210
A.4	Verschiebungen der Tm- und Yb-Komplexe von <i>n</i> PrBTP	211

A.5	Verschiebungen der Ce-, Pr- und Nd-Komplexe von C5-BPP	212
A.6	Verschiebungen der Sm-, Eu- und Tb-Komplexe von C5-BPP	213
A.7	Verschiebungen der Dy-, Ho- und Er-Komplexe von C5-BPP	214
A.8	Verschiebungen der Tm- und Yb-Komplexe von C5-BPP	215

8 Tabellenverzeichnis

2.1	Datensätze von Spinerwartungswerten und Bleaney-Parametern	11
2.2	Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen von Lanthaniden und Actiniden	20
2.3	Reihenfolge der Komplexbildungsstärke der Actinidenionen	23
2.4	ENDOR-Ergebnisse für Lanthaniden- und Plutoniumionen	32
3.1	Bleaney-Methode für die Pyridinprotonen in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	45
3.2	Bleaney-Methode für die Protonen der unteren Seitenkette in $n\text{PrBTP}$. .	46
3.3	Bleaney-Methode für die Protonen der oberen Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	47
3.4	Bleaney-Methode für die Kohlenstoffatome des Pyridinrings in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	51
3.5	Bleaney-Methode für die Kohlenstoffatome des Triazinrings in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	52
3.6	Bleaney-Methode für die Kohlenstoffatome der Seitenketten in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	54
3.7	Bleaney-Methode für die Stickstoffkerne in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	56
3.8	Bleaney-Methode für die Ringprotonen in C5-BPP-Komplexen	58
3.9	Bleaney-Methode für die Ringprotonen in C5-BPP-Komplexen	60
3.10	Bleaney-Methode für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen . .	61
3.11	Bleaney-Methode für die Pyrazolkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen . .	63
3.12	Bleaney-Methode für die aliphatischen Kohlenstoffatome in C5-BPP-Komplexen	64
3.13	Bleaney-Methode für die Stickstoffatome in C5-BPP-Komplexen	65
3.14	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Pyridinprotonen in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	69
3.15	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Protonen der unteren Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	71

3.16	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Protonen der oberen Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	73
3.17	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Pyridinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	75
3.18	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Triazinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	77
3.19	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffe der Seitenketten in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	78
3.20	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Stickstoffatome in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen	80
3.21	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Protonen der Ringsysteme in C5-BPP-Komplexen	82
3.22	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Protonen der Seitenkette in C5-BPP-Komplexen	83
3.23	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen	85
3.24	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Pyrazolkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen	86
3.25	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffe der Seitenkette in C5-BPP-Komplexen	88
3.26	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Stickstoffe in C5-BPP .	90
3.27	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_4 in $n\text{PrBTP}$ mit verschiedenen Reilley-Methoden	97
3.28	Bleaney-Methode für die Protonen in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	141
3.29	Bleaney-Methode für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	142
3.30	Bleaney-Methode für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	143
3.31	Bleaney-Methode für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$	144
3.32	Bleaney-Methode für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$	145
3.33	Bleaney-Methode für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$	145
3.34	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Protonen in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	146
3.35	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	148
3.36	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(n\text{PrBTP})_3(\text{NO}_3)_3$	149

3.37	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Protonen in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$	149
3.38	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Kohlenstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$	150
3.39	Erweiterte Temperaturreihenentwicklung für die Stickstoffe in $^{243}\text{Am}(\text{C5-BPP}_3(\text{OTf})_3$	151
3.40	^{15}N -Verschiebungen verschiedener $n\text{PrBTP}$ und C5-BPP-Komplexe	154
B.1	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $\text{H}_{3/5}$ und H_4 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	217
B.2	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{13} und H_{14} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	218
B.3	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{15} und H_{18} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	219
B.4	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{16} und H_{17} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	220
B.5	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	221
B.6	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	222
B.7	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	223
B.8	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	224
B.9	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	225
B.10	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $\text{H}_{3/5}$ und H_4 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	226
B.11	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{13} und H_{14} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	227
B.12	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{15} und H_{18} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	228
B.13	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{16} und H_{17} in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode-Methode	229
B.14	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der Reilley-Methode	230

B.15	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in n PrBTP-Komplexen mit der Reilley-Methode	231
B.16	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette in n PrBTP-Komplexen mit der Reilley-Methode	232
B.17	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette in n PrBTP-Komplexen mit der Reilley-Methode	233
B.18	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in n PrBTP-Komplexen mit der Reilley-Methode	234
B.19	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $H_{3/5}$ und H_4 in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	235
B.20	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{13} und H_{14} in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	236
B.21	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{15} und H_{18} in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	237
B.22	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{16} und H_{17} in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	238
B.23	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	239
B.24	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	240
B.25	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	241
B.26	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	242
B.27	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	243
B.28	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $H_{3/5}$ und H_4 in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	244
B.29	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{13} und H_{14} in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	245
B.30	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{15} und H_{18} in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	246
B.31	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{16} und H_{17} in n PrBTP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	247

B.32	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	248
B.33	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	249
B.34	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	250
B.35	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	251
B.36	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	252
B.37	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $\text{H}_{3/5}$ und H_4 in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	253
B.38	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{11} , H_{12} und H_{14} in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	254
B.39	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	255
B.40	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	256
B.41	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode .	257
B.42	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	258
B.43	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $\text{H}_{3/5}$ und H_4 in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	259
B.44	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{11} , H_{12} und H_{14} in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	260
B.45	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	261
B.46	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	262
B.47	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode .	263
B.48	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in C5-BPP-Komplexen mit der Reilley-Methode	264

B.49	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $H_{3/5}$ und H_4 in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	265
B.50	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{11} , H_{12} und H_{14} in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	266
B.51	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	267
B.52	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	268
B.53	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	269
B.54	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	270
B.55	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für $H_{3/5}$ und H_4 in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	271
B.56	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für H_{11} , H_{12} und H_{14} in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	272
B.57	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	273
B.58	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	274
B.59	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	275
B.60	Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in C5-BPP-Komplexen mit der variierten Reilley-Methode	276

A Graphische Darstellung der chemischen Verschiebungen

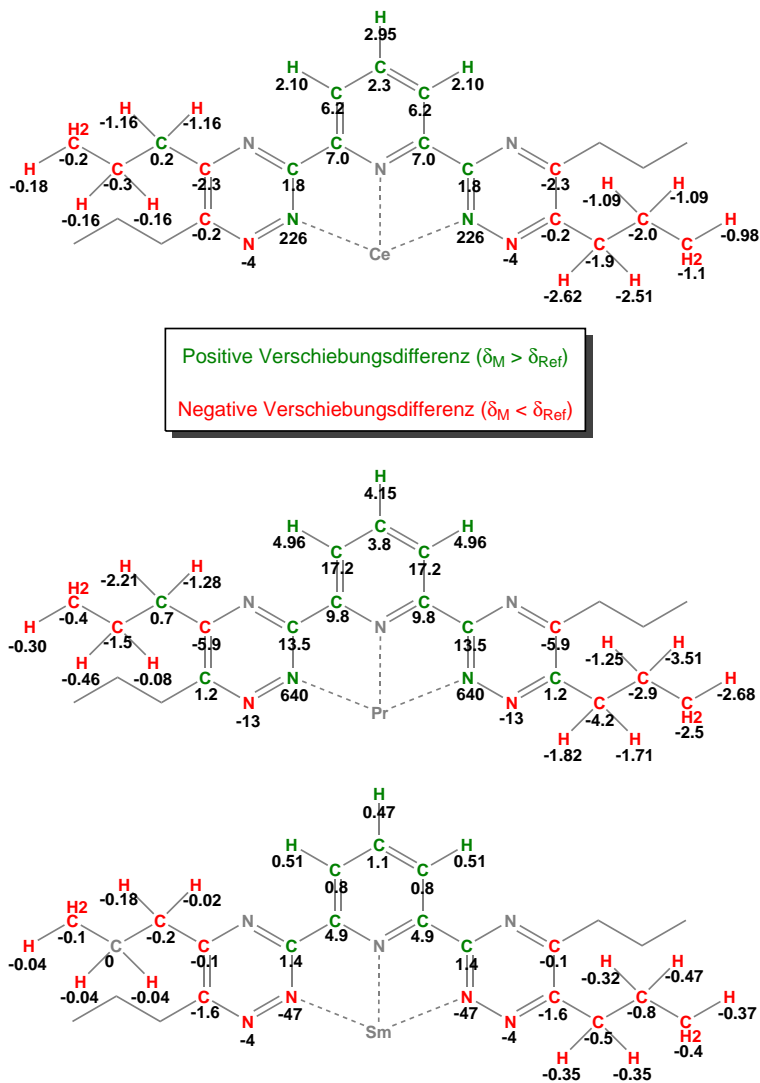
A.1 Chemische Verschiebungen der *n*PrBTP-Komplexe

Abbildung A.1: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den *n*PrBTP-Komplexen von Ce(III), Pr(III) und Nd(III).

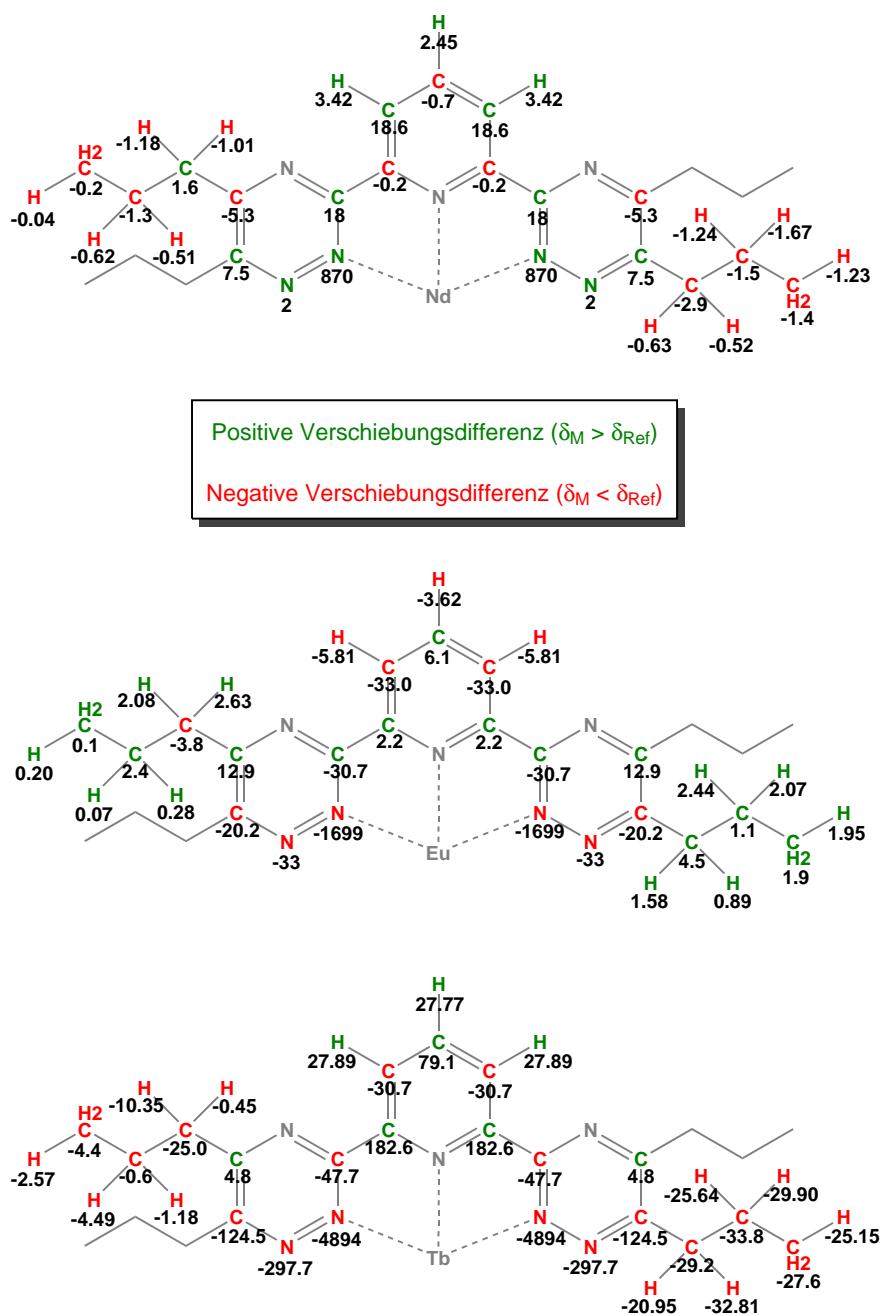
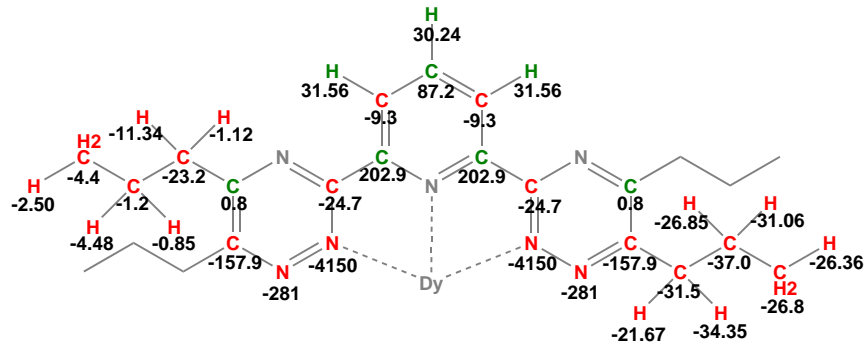


Abbildung A.2: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den *n*PrBTP-Komplexen von Sm(III), Eu(III) und Tb(III).



Positive Verschiebungsdifferenz ($\delta_M > \delta_{Ref}$)

Negative Verschiebungsdifferenz ($\delta_M < \delta_{Ref}$)

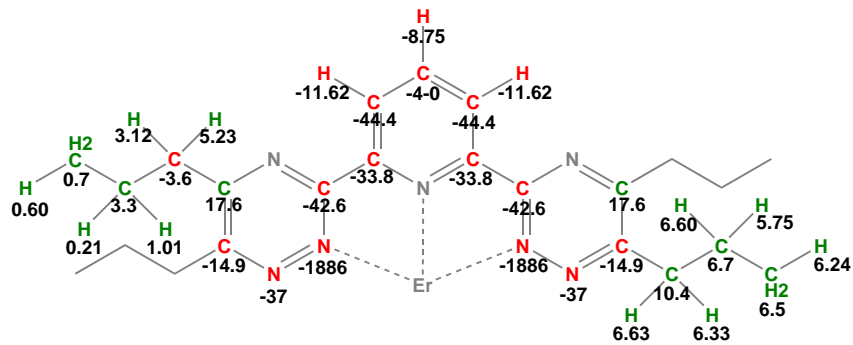
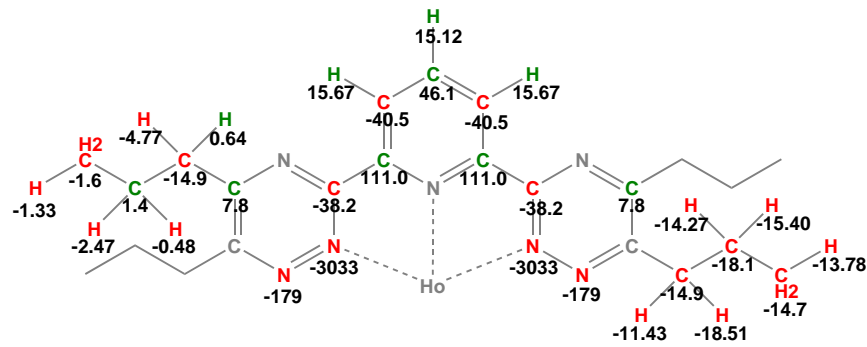


Abbildung A.3: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den *n*PrBTP-Komplexen von Dy(III), Ho(III) und Er(III).

A.2 Chemische Verschiebungen der C5-BPP-Komplexe

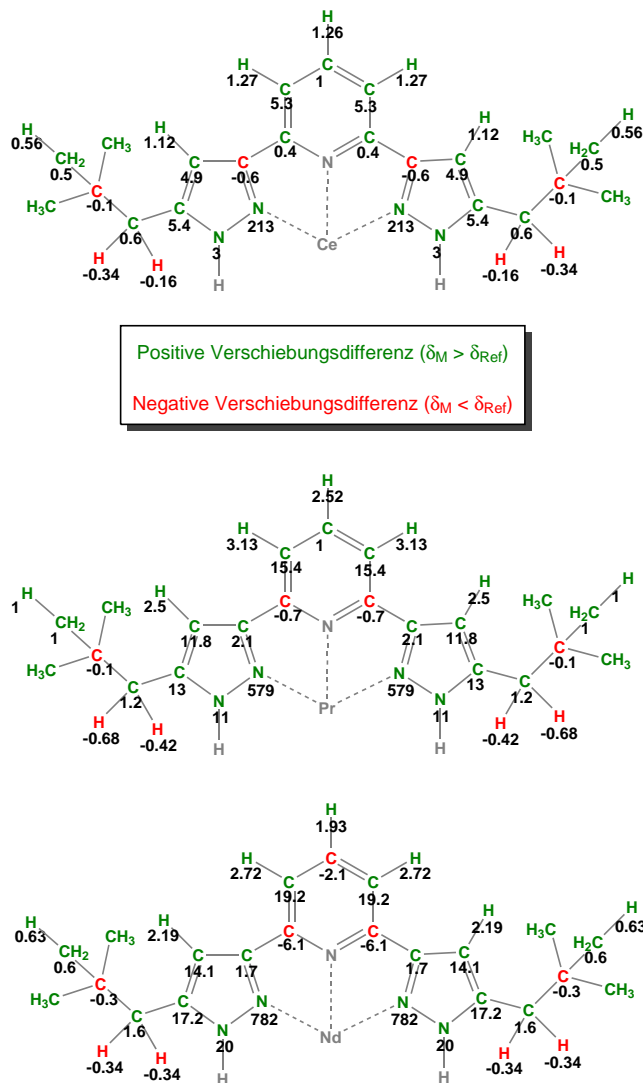
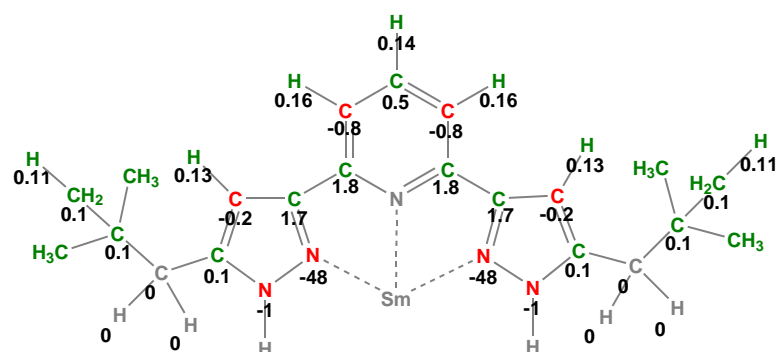


Abbildung A.5: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den C5-BPP-Komplexen von Ce(III), Pr(III) und Nd(III).



Positive Verschiebungsdifferenz ($\delta_M > \delta_{Ref}$)

Negative Verschiebungsdifferenz ($\delta_M < \delta_{Ref}$)

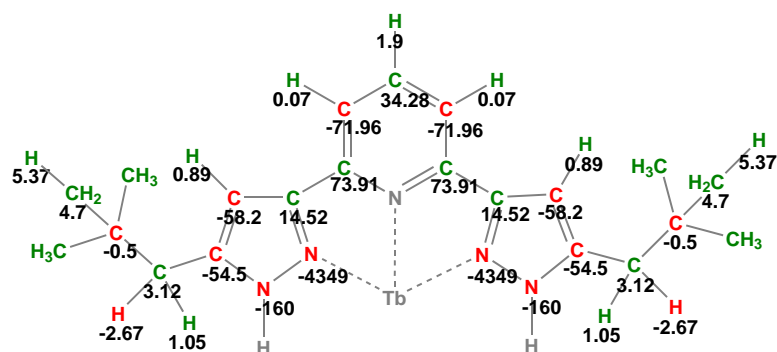
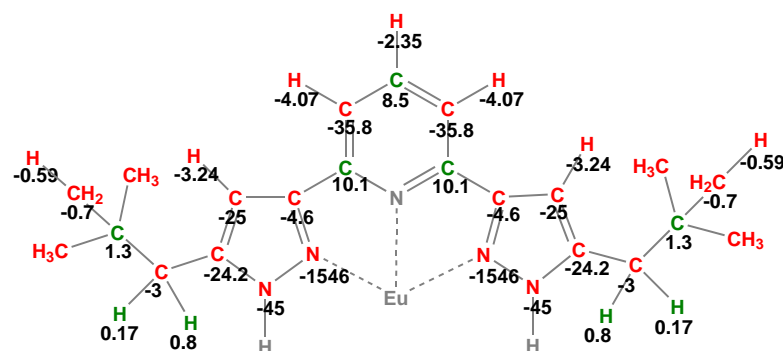
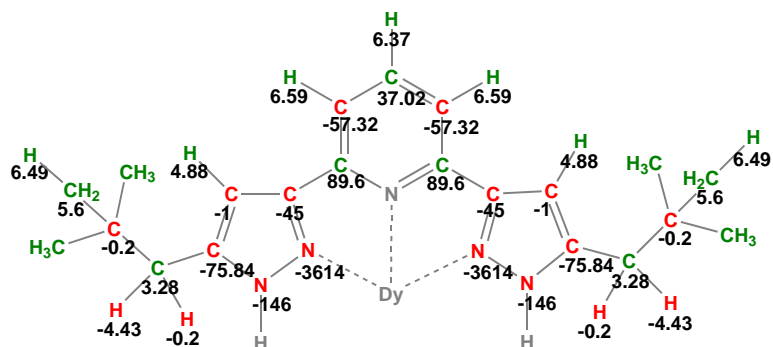


Abbildung A.6: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den C5-BPP-Komplexen von Sm(III), Eu(III) und Tb(III).



Positive Verschiebungsdifferenz ($\delta_M > \delta_{Ref}$)

Negative Verschiebungsdifferenz ($\delta_M < \delta_{Ref}$)

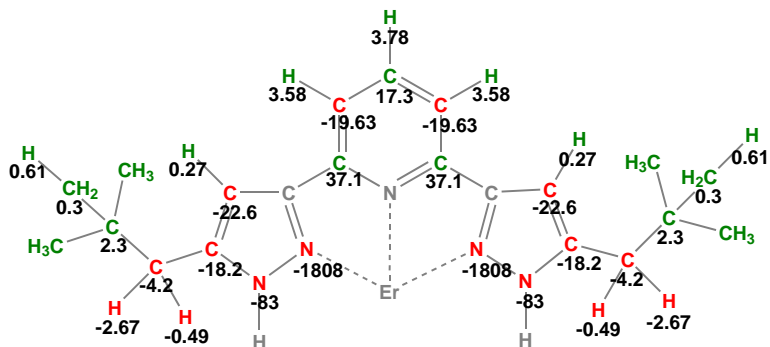
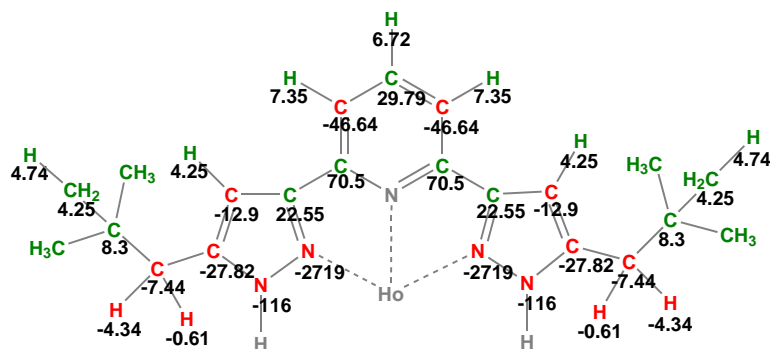
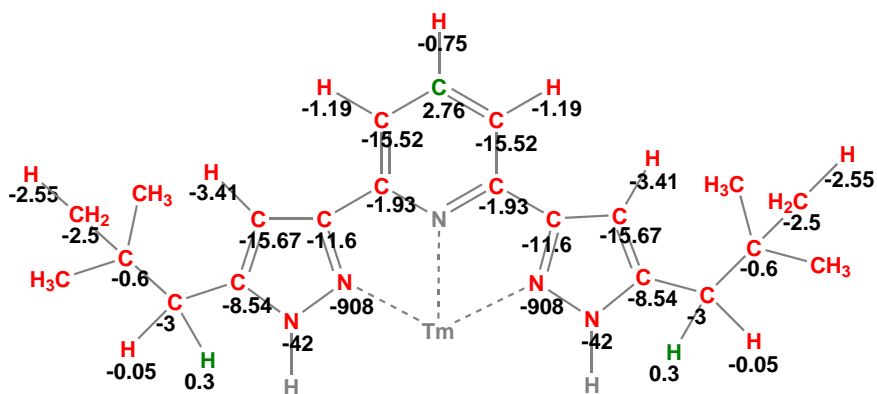


Abbildung A.7: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den C5-BPP-Komplexen von Dy(III), Ho(III) und Er(III).



Positive Verschiebungsdifferenz ($\delta_M > \delta_{Ref}$)

Negative Verschiebungsdifferenz ($\delta_M < \delta_{Ref}$)

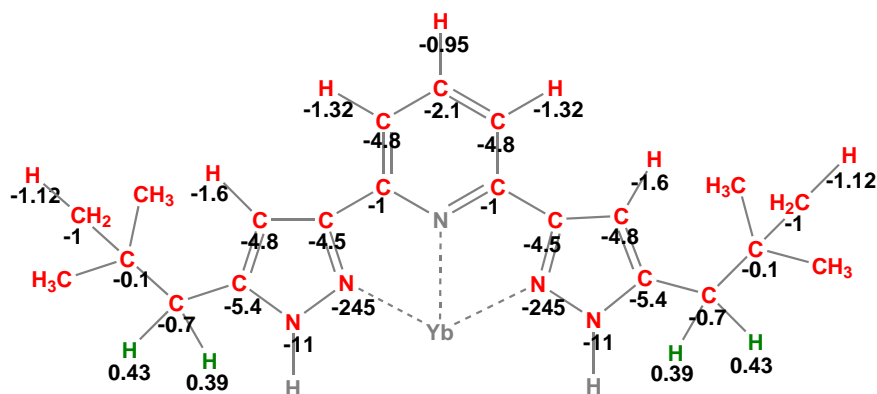


Abbildung A.8: Darstellung der gesamten chemischen Verschiebungen aller zugänglichen Kerne in den C5-BPP-Komplexen von Tm(III) und Yb(III).

B Tabellen zu den Reilley-Methoden

B.1 *n*PrBTP-Komplexe

B.1.1 Reilley-Methode, klassische Werte

Tabelle B.1: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,09	2,71	2,95	2,80	0,50	1,69	2,10	2,19
Pr ³⁺	0,27	4,76	4,15	5,03	1,52	2,97	4,96	4,49
Nd ³⁺	0,41	1,86	2,45	2,27	2,30	1,16	3,42	3,46
Sm ³⁺	-0,01	-0,22	0,47	-0,22	-0,03	-0,14	0,51	-0,17
Eu ³⁺	-0,97	-1,67	-3,62	-2,64	-5,47	-1,04	-5,81	-6,51
Tb ³⁺	-0,81	29,86	27,77	29,06	-4,00	33,86	27,89	29,86
Dy ³⁺	-0,72	34,39	30,24	33,67	-3,58	38,99	31,56	35,40
Ho ³⁺	-0,57	13,50	15,12	12,93	-2,84	15,30	15,67	12,46
Er ³⁺	-0,39	-11,14	-8,75	-11,53	-1,93	-12,63	-11,62	-14,56
Tm ³⁺	-0,21	-18,07	-19,40	-18,27	-1,03	-20,48	-23,10	-21,51
Yb ³⁺	-0,07	-7,44	-7,47	-7,51	-0,33	-8,44	-8,63	-8,76

Tabelle B.2: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₃ und H₁₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{13a}				H _{13b}				H _{14a}				H _{14b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,26	-2,54	-2,62	-2,28	0,29	-2,48	-2,51	-2,19	-0,11	-0,87	-1,09	-0,98	-0,25	-1,02	-1,09	-1,27
Pr ³⁺	0,78	-4,47	-1,82	-3,69	0,88	-4,36	-1,71	-3,49	-0,34	-1,53	-1,25	-1,87	-0,74	-1,80	-3,51	-2,54
Nd ³⁺	1,18	-1,75	-0,52	-0,38	1,32	-1,71	-0,52	-0,38	-0,51	-0,60	-1,24	-1,11	-1,12	-0,70	-1,67	-1,83
Sm ³⁺	-0,02	0,02	-0,35	0,19	-0,02	0,20	-0,35	0,18	0,01	0,07	-0,32	0,08	0,02	0,08	-0,47	0,10
Eu ³⁺	-2,80	1,57	1,58	-1,24	-3,15	1,53	0,89	-1,62	1,21	0,54	2,44	1,75	2,67	0,63	2,07	3,30
Tb ³⁺	3,18	-25,55	-20,95	-22,36	-7,89	-25,12	-32,81	-33,00	0,31	-26,88	-25,64	-26,57	-3,83	-26,03	-29,90	-29,86
Dy ³⁺	2,85	-29,42	-21,67	-26,56	-7,07	-28,93	-34,35	-36,00	0,28	-30,95	-26,85	-30,67	-3,43	-29,97	-31,06	-33,41
Ho ³⁺	2,26	-11,55	-11,43	-9,28	-5,61	-11,35	-18,51	-16,96	0,22	-12,15	-14,27	-11,93	-2,73	-11,76	-15,40	-14,49
Er ³⁺	1,54	9,53	6,63	11,07	-3,81	9,37	6,33	5,56	0,15	10,03	6,60	10,18	-1,85	9,71	5,75	7,86
Tm ³⁺	0,82	15,45	17,39	16,27	-2,03	15,20	11,71	13,16	0,08	16,26	18,92	16,34	-0,99	15,75	16,14	14,76
Yb ³⁺	0,26	6,37	6,72	6,63	-0,64	6,26	5,97	5,62	0,03	6,70	6,37	6,72	-0,31	6,49	6,00	6,17

Tabelle B.3: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylprotonen der aliphatischen Seitenketten, H₁₅ und H₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₅				H ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,17	-0,91	-0,98	-1,08	0,01	-0,18	-0,18	-0,18
Pr ³⁺	-0,53	-1,59	-2,68	-2,12	0,02	-0,32	-0,30	-0,31
Nd ³⁺	-0,80	-0,62	-1,23	-1,42	0,02	-0,13	-0,04	-0,10
Sm ³⁺	0,01	0,07	-0,37	0,08	0,00	0,02	-0,04	0,01
Eu ³⁺	1,89	0,56	1,95	2,45	-0,06	0,11	0,20	0,06
Tb ³⁺	-1,18	-24,76	-25,15	-25,94	-0,22	-2,27	-2,57	-2,49
Dy ³⁺	-1,06	-28,51	-26,36	-29,57	-0,20	-2,61	-2,50	-2,81
Ho ³⁺	-0,84	-11,19	-13,78	-12,03	-0,16	-1,03	-1,33	-1,18
Er ³⁺	-0,57	9,24	6,24	8,67	-0,11	0,85	0,60	0,74
Tm ³⁺	-0,31	14,98	15,46	14,67	-0,06	1,37	1,40	1,32
Yb ³⁺	-0,10	6,17	6,09	6,07	-0,02	0,57	0,54	0,55

Tabelle B.4: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₆ und H₁₇ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{16a}				H _{16b}				H _{17a}				H _{17b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,09	-0,95	-1,16	-1,04	-0,12	-1,04	-1,16	-1,16	-0,04	-0,09	-0,16	-0,13	-0,06	-0,12	-0,16	-0,18
Pr ³⁺	-0,26	-1,68	-1,28	-1,94	-0,36	-1,84	-2,21	-2,20	-0,13	-0,15	-0,08	-0,28	-0,19	-0,21	-0,46	-0,39
Nd ³⁺	-0,39	-0,66	-1,01	-1,05	-0,55	-0,72	-1,18	-1,26	-0,19	-0,06	-0,51	-0,25	-0,28	-0,08	-0,62	-0,36
Sm ³⁺	0,01	0,08	-0,02	0,08	0,01	0,08	-0,18	0,09	0,00	0,01	-0,04	0,01	0,00	0,01	-0,04	0,01
Eu ³⁺	0,93	0,59	2,63	1,52	1,30	0,64	2,08	1,94	0,46	0,05	0,28	0,51	0,67	0,07	0,07	0,74
Tb ³⁺	9,05	-10,59	-0,45	-1,54	-2,61	-6,76	-10,35	-9,37	1,72	-3,04	-1,18	-1,32	-2,41	-1,67	-4,49	-4,07
Dy ³⁺	8,12	-12,19	-1,12	-4,08	-2,34	-7,78	-11,34	-10,13	1,55	-3,50	-0,85	-1,95	-2,16	-1,92	-4,48	-4,08
Ho ³⁺	6,44	-4,79	0,64	1,65	-1,86	-3,06	-4,77	-4,91	1,23	-1,37	-0,48	-0,15	-1,71	-0,75	-2,47	-2,47
Er ³⁺	4,37	3,95	5,23	8,32	-1,26	1,13	3,12	1,26	0,83	1,13	1,01	1,97	-1,16	0,62	0,21	-0,54
Tm ³⁺	2,34	6,41	9,22	8,74	-0,67	4,09	3,56	3,42	0,45	1,84	2,43	2,28	-0,62	1,01	0,43	0,39
Yb ³⁺	0,74	2,64	3,51	3,38	-0,21	1,68	1,29	1,47	0,14	0,76	0,94	0,90	-0,20	0,57	0,54	0,55

Tabelle B.5: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe C_{2/6} bis C₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₄				C _{3/5}				C _{2/6}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,6	3,1	2,3	2,4	3,3	3,2	6,2	6,5	-1,0	7,7	7,0	6,8
Pr ³⁺	-1,9	5,3	3,8	3,4	10,1	5,6	17,2	15,7	-3,0	13,7	9,8	10,7
Nd ³⁺	-2,9	2,1	-0,7	-0,8	15,2	2,2	18,6	17,4	-4,5	5,4	-0,2	0,9
Sm ³⁺	0,0	-0,2	1,1	-0,2	-0,2	-0,3	0,8	-0,5	0,1	-0,6	4,9	-0,6
Eu ³⁺	6,9	-1,9	6,1	5,1	-36,2	-2,0	-33,2	-38,2	10,7	-4,8	2,2	5,9
Tb ³⁺	23,5	56,7	79,1	80,2	-77,1	49,7	-30,7	-27,4	28,9	167,9	182,6	196,8
Dy ³⁺	21,1	65,3	78,2	86,4	-69,2	57,3	-9,3	-11,9	25,9	193,3	202,9	219,3
Ho ³⁺	16,7	25,6	46,1	42,3	-54,9	22,5	-40,5	-32,4	20,6	75,9	111,0	96,4
Er ³⁺	11,3	-21,2	-4,0	-9,8	-37,3	-18,6	-44,4	-55,8	14,0	-62,6	-33,8	-48,7
Tm ³⁺	6,1	-34,3	-29,6	-28,2	-19,9	-30,1	-54,3	-50,0	7,5	-101,6	-98,2	-94,1
Yb ³⁺	1,9	-14,1	-12,4	-12,2	-6,3	-12,4	-18,3	-18,7	2,4	-41,8	-39,8	-39,5

Tabelle B.6: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	3,8	-1,2	1,8	2,6	1,9	-2,2	-0,2	-0,3	-1,1	-1,3	-2,3	-2,4
Pr ³⁺	11,5	-2,1	13,5	9,4	5,8	-4,0	1,2	1,9	-3,2	-2,3	-5,9	-5,5
Nd ³⁺	17,3	-0,8	18,0	16,5	8,8	-1,5	7,5	7,3	-4,9	-0,9	-5,3	-5,8
Sm ³⁺	-0,2	0,1	1,4	-0,1	-0,1	0,2	-1,6	0,1	0,1	0,1	-0,1	0,2
Eu ³⁺	-41,2	0,7	-30,7	-40,5	-21,0	1,4	-20,2	-19,6	11,7	0,8	12,9	12,5
Tb ³⁺	-76,0	37,2	-47,7	-38,8	-82,3	-67,6	-124,5	-149,9	23,3	-18,1	4,8	5,2
Dy ³⁺	-68,2	42,8	-24,7	-25,3	-73,8	-77,9	-157,9	-151,7	20,9	-20,9	0,8	0,0
Ho ³⁺	-54,0	16,8	-38,2	-37,2	-58,5	-30,6	—	-89,1	16,6	-8,2	7,8	8,4
Er ³⁺	-36,7	-13,9	-42,6	-50,6	-39,7	25,2	-14,9	-14,5	11,3	6,8	17,6	18,0
Tm ³⁺	-19,6	-22,5	-42,2	-42,1	-21,2	40,9	19,9	19,7	6,0	11,0	18,0	17,0
Yb ³⁺	-6,2	-9,3	-16,0	-15,4	-6,7	16,9	10,1	10,2	1,9	4,5	6,2	6,4

Tabelle B.7: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette, C₁₃ bis C₁₅, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₃				C ₁₄				C ₁₅			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,4	-1,6	-1,9	-2,0	0,0	-1,9	-2,0	-1,9	-0,2	-1,0	-1,1	-1,2
Pr ³⁺	-1,2	-2,8	-4,2	-3,9	0,1	-3,4	-2,9	-3,4	-0,5	-1,7	-2,5	-2,2
Nd ³⁺	-1,8	-1,1	-2,9	-2,8	0,1	-1,3	-1,5	-1,2	-0,7	-0,7	-1,4	-1,4
Sm ³⁺	0,0	0,1	-0,5	0,2	-0,0	0,2	-0,8	0,2	0,0	0,1	-0,4	0,1
Eu ³⁺	4,2	1,0	4,5	5,1	-0,2	1,2	1,1	1,0	1,7	0,6	1,9	2,3
Tb ³⁺	1,7	-31,4	-29,2	-29,7	-4,9	-30,0	-33,8	-34,8	-1,7	-25,5	-27,6	-27,2
Dy ³⁺	1,5	-36,1	-31,5	-34,6	-4,4	-34,5	-37,0	-38,9	-1,5	-29,4	-26,8	-30,9
Ho ³⁺	1,2	-14,2	-14,9	-13,0	-3,5	-13,6	-18,1	-17,0	-1,2	-11,5	-14,7	-12,7
Er ³⁺	0,8	11,7	10,4	12,5	-2,3	11,2	6,7	8,8	-0,8	9,5	6,5	8,7
Tm ³⁺	0,4	19,0	20,8	19,4	-1,3	18,1	17,9	16,9	-0,4	15,4	15,9	15,0
Yb ³⁺	0,1	7,8	7,8	8,0	-0,4	7,5	7,0	7,1	-0,1	6,4	6,2	6,2

Tabelle B.8: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette, C₁₆ bis C₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₆				C ₁₇				C ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,4	-0,2	0,2	0,2	-0,2	-0,5	-0,3	-0,7	-0,0	-0,2	-0,2	-0,2
Pr ³⁺	1,1	-0,3	0,7	0,8	-0,6	-0,9	-1,5	-1,5	-0,0	-0,3	-0,4	-0,4
Nd ³⁺	1,6	-0,1	1,6	1,5	-0,9	-0,4	-1,3	-1,3	-0,0	-0,1	-0,2	-0,2
Sm ³⁺	-0,0	0,0	-0,2	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	-0,1	0,0
Eu ³⁺	-3,9	-0,1	-3,8	-3,8	2,2	0,3	2,4	2,5	0,1	0,1	0,1	0,2
Tb ³⁺	-14,0	-10,4	-25,0	-24,4	3,6	-3,6	-0,6	0,0	-1,0	-2,9	-4,4	-3,9
Dy ³⁺	-12,5	-11,9	-23,2	-24,5	3,3	-4,2	-1,2	-0,9	-0,9	-3,3	-4,4	-4,2
Ho ³⁺	-9,9	-4,7	-14,9	-14,6	2,6	-1,6	1,4	1,0	-0,7	-1,3	-1,6	-2,0
Er ³⁺	-6,8	3,9	-3,6	-2,9	1,8	1,3	3,3	3,1	-0,5	1,1	0,7	0,6
Tm ³⁺	-3,6	6,3	3,1	2,7	0,9	2,2	3,4	3,1	-0,3	1,8	1,6	1,5
Yb ³⁺	-1,1	2,6	1,4	1,4	0,3	0,9	1,1	1,2	-0,1	0,7	0,6	0,6

Tabelle B.9: Auftrennung des gesamten paramagnetischen Shifts für die zugänglichen Stickstoffatome N_8 und N_9 in $n\text{PrBTP}$ -Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{L_n}$ und Bleaney-Parameter C_{L_n} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N_8				N_9			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$
Ce^{3+}	185	43	226	227	0	-5	-4	-5
Pr^{3+}	559	75	640	634	1	-9	-13	-8
Nd^{3+}	845	29	870	874	2	-4	2	-2
Sm^{3+}	-12	-3	-47	-15	-0	0	-4	0
Eu^{3+}	-2011	-26	-1699	-2037	-4	3	-33	-1
Tb^{3+}	-4174	-466	-4894	-4639	-148	-148	-289	-296
Dy^{3+}	-3743	-536	-4150	-4280	-133	-170	-281	-303
Ho^{3+}	-2968	-211	-3033	-3179	-105	-67	-179	-172
Er^{3+}	-2016	174	-1886	-1842	-72	55	-37	-16
Tm^{3+}	-1077	282	-845	-795	-38	89	50	51
Yb^{3+}	-340	116	-208	-224	-12	37	27	25

B.1.2 Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton-Werte

Tabelle B.10: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,33	1,65	2,95	1,99	0,60	1,56	2,10	2,16
Pr ³⁺	1,01	2,89	4,15	3,90	1,84	2,72	4,96	4,56
Nd ³⁺	1,53	1,10	2,45	2,63	2,77	1,04	3,42	3,80
Sm ³⁺	-0,08	0,18	0,47	0,11	-0,14	0,17	0,51	0,04
Eu ³⁺	-2,59	-1,05	-3,62	-3,64	-4,70	-0,99	-5,81	-5,69
Tb ³⁺	-0,48	29,31	27,77	28,83	-3,63	33,23	27,89	29,60
Dy ³⁺	-0,43	34,08	30,24	33,65	-3,25	38,64	31,56	35,39
Ho ³⁺	-0,34	13,29	15,12	12,95	-2,58	15,07	15,67	12,49
Er ³⁺	-0,23	-11,25	-8,75	-11,48	-1,75	-12,75	-11,62	-14,50
Tm ³⁺	-0,12	-18,06	-19,40	-18,19	-0,93	-20,48	-23,10	-21,41
Yb ³⁺	-0,04	-7,50	-7,47	-7,54	-0,30	-8,50	-8,63	-8,80

Tabelle B.11: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₃ und H₁₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{13a}				H _{13b}				H _{14a}				H _{14b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,07	-0,90	-2,62	-0,97	-0,01	-0,96	-2,51	-0,97	-0,15	-0,82	-1,09	-0,97	-0,28	-0,97	-1,09	-1,25
Pr ³⁺	-0,22	-1,58	-1,82	-1,80	-0,02	-1,68	-1,71	-1,70	-0,46	-1,44	-1,25	-1,89	-0,85	-1,70	-3,51	-2,55
Nd ³⁺	-0,33	-0,60	-0,63	-0,93	-0,03	-0,64	-0,52	-0,67	-0,68	-0,55	-1,24	-1,23	-1,29	-0,65	-1,67	-1,93
Sm ³⁺	0,02	-0,10	-0,35	-0,08	0,00	-0,11	-0,35	-0,11	0,03	-0,09	-0,32	-0,06	0,06	-0,11	-0,47	-0,04
Eu ³⁺	0,56	0,57	1,58	1,13	0,06	0,61	0,89	0,67	1,16	0,52	2,44	1,69	2,18	0,62	2,07	2,80
Tb ³⁺	2,90	-25,08	-20,95	-22,17	-8,17	-24,66	-32,81	-32,82	0,02	-26,37	-25,64	-26,36	-4,12	-25,54	-29,90	-29,66
Dy ³⁺	2,60	-29,16	-21,67	-26,55	-7,33	-28,67	-34,35	-36,00	0,02	-30,67	-26,85	-30,65	-3,69	-29,70	-31,06	-33,39
Ho ³⁺	2,06	-11,37	-11,43	-9,31	-5,81	-11,18	-18,51	-16,99	0,01	-11,96	-14,27	-11,95	-2,93	-11,58	-15,40	-14,51
Er ³⁺	1,40	9,62	6,63	11,02	-3,94	9,46	6,33	5,52	0,01	10,12	6,60	10,13	-1,99	9,80	5,75	7,81
Tm ³⁺	0,75	15,45	17,39	16,20	-2,11	15,20	11,71	13,09	0,01	16,25	18,92	16,26	-1,06	15,75	16,14	14,68
Yb ³⁺	0,24	6,42	6,72	6,65	-0,66	6,31	5,97	5,64	0,00	6,75	6,37	6,75	-0,34	6,53	6,00	6,20

Tabelle B.12: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylprotonen der aliphatischen Seitenketten, H₁₅ und H₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₅				H ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,03	-0,86	-0,98	-0,90	0,03	-0,23	-0,18	-0,20
Pr ³⁺	-0,10	-1,51	-2,68	-1,60	0,10	-0,40	-0,30	-0,30
Nd ³⁺	-0,14	-0,58	-1,23	-0,72	0,15	-0,15	-0,04	-0,00
Sm ³⁺	0,01	-0,10	-0,37	-0,09	-0,01	-0,03	-0,04	-0,03
Eu ³⁺	0,25	0,55	1,95	0,79	-0,26	0,15	0,20	-0,11
Tb ³⁺	-1,45	-24,30	-25,15	-25,75	-0,25	-2,23	-2,57	-2,48
Dy ³⁺	-1,30	-28,25	-26,36	-29,56	-0,22	-2,59	-2,50	-2,81
Ho ³⁺	-1,03	-11,02	-13,78	-12,05	-0,18	-1,01	-1,33	-1,19
Er ³⁺	-0,70	9,32	6,24	8,62	-0,12	0,86	0,60	0,74
Tm ³⁺	-0,37	14,97	15,46	14,60	-0,06	1,37	1,40	1,31
Yb ³⁺	-0,12	6,22	6,09	6,10	-0,02	0,57	0,54	0,55

Tabelle B.13: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₆ und H₁₇ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{16a}				H _{16b}				H _{17a}				H _{17b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,21	-0,77	-1,16	-0,98	0,01	-1,27	-1,16	-1,26	0,02	-0,19	-0,16	-0,17	0,00	-0,22	-0,16	-0,22
Pr ³⁺	-0,63	-1,35	-1,28	-1,98	0,03	-2,22	-2,21	-2,19	0,06	-0,33	-0,08	-0,28	0,01	-0,39	-0,46	-0,38
Nd ³⁺	-0,94	-0,52	-1,01	-1,46	0,05	-0,85	-1,18	-0,80	-0,08	-0,13	-0,51	-0,04	0,01	-0,15	-0,62	-0,14
Sm ³⁺	0,05	-0,09	-0,02	-0,04	-0,00	-0,14	-0,18	-0,14	-0,00	-0,02	-0,04	-0,03	-0,00	-0,03	-0,04	-0,03
Eu ³⁺	1,61	0,49	2,63	2,10	-0,08	0,81	2,08	0,73	-0,14	0,12	0,28	-0,02	-0,02	0,14	0,07	0,12
Tb ³⁺	8,94	-10,40	-0,45	-1,46	-2,68	-6,63	-10,35	-9,31	1,69	-2,98	-1,18	-1,29	-2,43	-1,63	-4,49	-4,06
Dy ³⁺	8,02	-12,09	-1,12	-4,08	-2,41	-7,71	-11,34	-10,12	1,52	-3,47	-0,85	-1,95	-2,18	-1,90	-4,48	-4,07
Ho ³⁺	6,35	-4,72	0,64	1,64	1,91	-3,01	-4,77	-4,91	1,20	-1,35	-0,48	-0,15	-0,18	-0,74	-2,47	-2,47
Er ³⁺	4,32	3,99	5,23	8,31	-1,30	2,54	3,12	1,25	0,82	1,14	1,01	1,96	-1,17	0,63	0,21	-0,55
Tm ³⁺	2,30	6,41	9,22	8,71	-0,69	4,09	3,56	3,39	0,44	1,84	2,43	2,27	-0,63	1,01	0,43	0,38
Yb ³⁺	0,73	2,66	3,51	3,39	-0,22	1,70	1,29	1,48	0,14	0,76	0,94	0,90	-0,20	0,42	0,15	0,22

Tabelle B.14: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe C_{2/6} bis C₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₄				C _{3/5}				C _{2/6}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-1,7	4,7	2,3	3,0	4,0	2,4	6,2	6,3	-0,8	7,6	7,0	6,8
Pr ³⁺	-5,1	8,2	3,8	3,1	12,1	4,1	17,2	16,2	-2,4	13,3	9,8	10,8
Nd ³⁺	-7,6	3,1	-0,7	-4,5	18,2	1,6	18,6	19,8	-3,7	5,1	-0,2	1,4
Sm ³⁺	0,4	0,5	1,1	0,9	-0,9	0,3	0,8	-0,6	0,2	0,8	4,9	1,0
Eu ³⁺	13,0	-3,0	6,1	10,0	-31,0	-1,5	-33,2	-32,5	6,2	-4,8	2,2	1,4
Tb ³⁺	24,1	55,7	79,1	79,8	-76,6	48,8	-30,7	-27,8	30,8	164,8	182,6	195,6
Dy ³⁺	21,6	64,7	78,2	86,4	-68,7	56,8	-9,3	-12,0	27,6	191,6	202,9	219,2
Ho ³⁺	17,1	25,2	46,1	42,4	-54,5	22,1	-40,5	-32,3	21,9	74,7	111,0	96,6
Er ³⁺	11,6	-21,4	-4,0	-9,7	-37,0	-18,7	-44,4	-55,7	14,9	-63,2	-33,8	-48,4
Tm ³⁺	6,2	-34,3	-29,6	-28,1	-19,8	-30,1	-54,3	-49,8	7,9	-101,6	-98,2	-93,6
Yb ³⁺	2,0	-14,2	-12,4	-12,3	-6,2	-12,5	-18,3	-18,7	2,5	-42,2	-39,8	-39,7

Tabelle B.15: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	4,4	-2,0	1,8	2,4	3,5	-4,7	-0,2	-1,2	-0,9	-1,8	-2,3	-2,6
Pr ³⁺	13,5	-3,6	13,5	10,0	10,7	-8,3	1,2	2,5	-2,6	-3,1	-5,9	-5,7
Nd ³⁺	20,3	-1,4	18,0	0,1	16,1	-3,2	7,5	13,0	-3,9	-1,2	-5,3	-5,1
Sm ³⁺	-1,0	-2,2	1,4	-1,2	-0,8	-0,5	-1,6	-1,3	0,2	-0,2	-0,1	0,0
Eu ³⁺	-34,6	1,3	-30,7	-33,3	-27,4	3,0	-20,2	-24,4	6,7	1,1	12,9	7,8
Tb ³⁺	-75,6	36,5	-47,7	-39,1	-77,9	-64,3	-124,5	-142,3	23,1	-17,8	4,8	5,3
Dy ³⁺	-67,8	42,5	-24,7	-25,3	-69,9	-74,8	-157,9	-144,7	20,7	-20,7	0,8	0,0
Ho ³⁺	-53,7	16,6	-38,2	-37,2	-55,4	-29,2	—	-84,6	16,4	-8,1	7,8	8,4
Er ³⁺	-36,5	-14,0	-42,6	-50,5	-37,6	24,7	-14,9	-12,9	11,2	6,8	17,6	18,0
Tm ³⁺	-19,5	-22,5	-42,2	-42,0	-20,1	39,7	19,9	19,6	6,0	11,0	18,0	16,9
Yb ³⁺	-6,1	-9,3	-16,0	-15,5	-6,3	16,5	10,1	10,1	1,9	4,6	6,2	6,4

Tabelle B.16: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette, C₁₃ bis C₁₅, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reiley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₃				C ₁₄				C ₁₅			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,5	-1,5	-1,9	-1,9	0,0	-1,9	-2,0	-1,9	-0,2	-1,0	-1,1	-1,1
Pr ³⁺	-1,4	-2,6	-4,2	-3,3	0,1	-3,4	-2,9	-3,3	-0,6	-1,7	-2,5	-2,2
Nd ³⁺	-2,1	-1,0	-2,9	-3,1	0,1	-1,3	-1,5	-1,2	-0,9	-0,6	-1,4	-1,5
Sm ³⁺	0,1	-0,2	-0,5	-0,1	-0,0	0,2	-0,8	0,2	0,0	-0,1	-0,4	-0,1
Eu ³⁺	3,4	0,9	4,5	4,5	-0,2	1,2	1,1	1,1	1,5	0,6	1,9	2,1
Tb ³⁺	1,4	-30,8	-29,2	-29,4	-5,2	-29,4	-33,8	-34,6	-2,0	-25,0	-27,6	-27,6
Dy ³⁺	1,2	-35,8	-31,5	-34,6	-4,7	-34,2	-37,0	-38,9	-1,8	-29,1	-26,8	-30,9
Ho ³⁺	1,0	-14,0	-14,9	-13,0	-3,7	-13,3	-18,1	-17,0	-1,4	-11,4	-14,7	-12,8
Er ³⁺	0,7	11,8	10,4	12,5	-2,5	11,3	6,7	8,8	-1,0	9,6	6,5	8,7
Tm ³⁺	0,4	19,0	20,8	19,3	-1,3	18,1	17,9	16,8	-0,5	15,4	15,9	14,9
Yb ³⁺	0,1	7,9	7,8	8,0	-0,4	7,5	7,0	7,1	-0,2	6,4	6,2	6,2

Tabelle B.17: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette, C₁₆ bis C₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₆				C ₁₇				C ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,5	-0,5	0,2	0,1	-0,2	-0,2	-0,3	-4	0,1	-0,4	-0,2	-0,3
Pr ³⁺	1,7	-0,8	0,7	0,9	-0,7	-0,4	-1,5	-1,1	0,4	-0,7	-0,4	-0,4
Nd ³⁺	2,5	-0,3	1,6	2,2	-1,0	-0,2	-1,3	-1,1	0,5	-0,3	-0,2	-0,3
Sm ³⁺	-0,1	-0,1	-0,2	-0,2	0,0	-0,0	0,0	0,0	-0,0	-0,0	-0,1	-0,1
Eu ³⁺	-4,2	0,3	-3,8	-4,0	1,7	0,1	2,4	1,8	-0,9	0,3	0,1	-0,6
Tb ³⁺	-14,1	-10,2	-25,0	-24,3	3,6	-3,5	-0,6	0,1	-1,0	-2,8	-4,4	-3,9
Dy ³⁺	-12,7	-11,8	-23,2	-24,5	3,2	-4,1	-1,2	-0,9	-0,9	-3,3	-4,4	-4,2
Ho ³⁺	-10,0	-4,6	-14,9	-14,6	2,6	-1,6	1,4	1,0	-0,7	-1,3	-1,6	-2,0
Er ³⁺	-6,8	3,9	-3,6	-2,9	1,7	1,4	3,3	3,1	-0,5	1,1	0,7	0,6
Tm ³⁺	-3,6	6,3	3,1	2,6	0,9	2,2	3,4	3,1	-0,3	1,8	1,6	1,5
Yb ³⁺	-1,1	2,6	1,4	1,5	0,3	0,9	1,1	1,2	-0,1	0,7	0,6	0,6

Tabelle B.18: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die zugänglichen Stickstoffatome N₈ und N₉ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spin Erwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	184	42	226	226	0	-5	-4	-5
Pr ³⁺	563	73	640	635	1	-9	-13	-8
Nd ³⁺	846	28	870	874	2	-3	2	-2
Sm ³⁺	-42	5	-47	-37	-0	-1	-4	-1
Eu ³⁺	-1439	-26	-1699	-1465	-3	3	-33	0
Tb ³⁺	-4180	-456	-4894	-4636	-150	-145	-289	-295
Dy ³⁺	-3750	-531	-4150	-4280	-134	-169	-281	-304
Ho ³⁺	-2971	-207	-3033	-3178	-107	-66	-179	-172
Er ³⁺	-2019	175	-1886	-1843	-72	56	-37	-17
Tm ³⁺	-1078	281	-845	-796	-39	90	50	51
Yb ³⁺	-340	117	-208	-223	-12	37	27	25

B.1.3 Variierte Reilley-Methode, klassische Werte

Tabelle B.19: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,23	1,90	2,95	2,12	0,42	1,95	2,10	2,37
Pr ³⁺	0,68	3,34	4,15	4,02	1,28	3,43	4,96	4,02
Nd ³⁺	1,03	1,31	2,45	2,34	1,93	1,34	3,42	3,27
Sm ³⁺	-0,01	-0,15	0,47	-0,17	-0,03	-0,16	0,51	-0,18
Eu ³⁺	-2,45	-1,17	-3,62	-3,63	-4,60	-1,20	-5,81	-5,80
Tb ³⁺	1,63	28,47	27,77	30,11	-1,09	32,56	27,89	31,47
Dy ³⁺	1,47	32,79	30,24	34,25	-0,98	37,49	31,56	36,52
Ho ³⁺	1,16	12,87	15,12	14,03	-0,78	14,72	15,67	13,94
Er ³⁺	0,79	-10,62	-8,75	-9,84	-0,53	-12,15	-11,62	-12,68
Tm ³⁺	0,42	-17,22	-19,40	-16,80	-0,28	-19,70	-23,10	-19,98
Yb ³⁺	0,13	-7,10	-7,47	-6,96	-0,09	-8,11	-8,63	-8,20

Tabelle B.20: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₃ und H₁₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{L_n}$ und Bleaney-Parameter C_{L_n} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{13a}				H _{13b}				H _{14a}				H _{14b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$
Ce ³⁺	-0,10	-0,60	-2,62	-0,70	-0,04	-0,75	-2,51	-0,79	-0,18	-0,63	-1,09	-0,82	-0,11	-1,46	-1,09	-1,57
Pr ³⁺	-0,31	-1,05	-1,82	-1,37	-0,11	-1,33	-1,71	-1,43	-0,56	-1,12	-1,25	-1,67	-0,34	-2,47	-3,51	-2,90
Nd ³⁺	-0,47	-0,41	-0,63	-0,89	-0,16	-0,52	-0,52	-0,68	-0,84	-0,44	-1,24	-1,28	-0,51	-1,00	-1,67	-1,51
Sm ³⁺	0,01	-0,05	-0,35	0,05	0,00	0,06	-0,35	0,06	0,01	0,05	-0,32	0,06	0,01	0,12	-0,47	0,12
Eu ³⁺	1,13	0,37	1,58	1,50	0,38	0,47	0,89	0,84	2,01	0,39	2,44	2,40	1,21	0,90	2,07	2,11
Tb ³⁺	-2,08	-19,63	-20,95	-21,72	-8,12	-25,54	-32,81	-33,66	-3,68	-23,48	-25,64	-27,16	-5,40	-25,01	-29,90	-30,41
Dy ³⁺	-1,87	-22,61	-21,67	-24,48	-7,28	-29,41	-34,35	-36,69	-3,30	-27,04	-26,85	-30,34	-4,85	-28,80	-31,06	-33,64
Ho ³⁺	-1,48	-8,87	-11,43	-10,36	-5,77	-11,54	-18,51	-17,32	-2,62	-10,61	-14,27	-13,23	-3,84	-11,30	-15,40	-15,15
Er ³⁺	-1,01	7,33	6,63	6,32	-3,92	9,53	6,33	5,61	-1,78	8,76	6,60	6,98	-2,61	9,33	5,75	6,72
Tm ³⁺	-0,54	11,88	17,39	11,34	-2,09	15,45	11,71	13,35	-0,95	14,20	18,92	13,25	-1,39	15,13	16,14	13,73
Yb ³⁺	-0,17	4,89	6,72	4,72	-0,66	6,36	5,97	5,70	-0,30	5,85	6,37	5,55	-0,44	6,23	6,00	5,79

Tabelle B.21: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylprotonen der aliphatischen Seitenketten, H₁₅ und H₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spin Erwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₅				H ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,12	-1,07	-0,98	-1,18	-0,01	-0,12	-0,18	-0,13
Pr ³⁺	-0,35	-1,88	-2,68	-2,23	-0,03	-0,21	-0,30	-0,24
Nd ³⁺	-0,53	-0,74	-1,23	-1,27	-0,04	-0,08	-0,04	-0,13
Sm ³⁺	0,01	0,09	-0,37	0,09	0,00	0,01	-0,04	0,01
Eu ³⁺	1,27	0,66	1,95	1,93	0,10	0,08	0,20	0,17
Tb ³⁺	-3,27	-23,50	-25,15	-26,76	-0,37	-2,22	-2,57	-2,58
Dy ³⁺	-2,93	-27,06	-26,36	-29,99	-0,33	-2,55	-2,50	-2,88
Ho ³⁺	-2,32	-10,62	-13,78	-12,94	-0,26	-1,00	-1,33	-1,26
Er ³⁺	-1,58	8,77	6,24	7,19	-0,18	0,83	0,60	0,65
Tm ³⁺	-0,84	14,21	15,46	13,67	-0,10	1,34	1,40	1,25
Yb ³⁺	-0,27	5,86	6,09	5,59	-0,30	0,55	0,54	0,52

Tabelle B.22: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der oberen aliphatischen Seitenkette H₁₆ und H₁₇ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{L_n}$ und Bleaney-Parameter C_{L_n} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{16a}				H _{16b}				H _{17a}				H _{17b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$	δ^{FCS}	δ^{PCS}	$\delta^{\text{para}}_{\text{obs}}$	$\delta^{\text{para}}_{\text{calcd}}$
Ce ³⁺	-0,20	-0,54	-1,16	-0,74	-0,13	-0,98	-1,16	-1,11	-0,02	-0,21	-0,16	-0,23	0,01	-0,40	-0,16	0,40
Pr ³⁺	-0,61	-0,95	-1,28	-1,56	-0,40	-1,73	-2,21	-2,13	-0,06	-0,37	-0,08	-0,43	0,02	-0,71	-0,46	-0,69
Nd ³⁺	-0,92	-0,37	-1,01	-1,29	-0,60	-0,68	-1,18	-1,28	-0,09	-0,14	-0,51	-0,24	0,03	-0,28	-0,62	-0,25
Sm ³⁺	0,01	0,04	-0,02	0,06	0,01	0,08	-0,18	0,09	0,00	0,02	-0,04	0,02	0,00	0,03	-0,04	0,03
Eu ³⁺	2,18	0,33	2,63	2,51	1,43	0,61	2,08	2,03	0,22	0,13	0,28	0,35	-0,07	0,25	0,07	0,18
Tb ³⁺	5,61	-6,40	-0,45	-0,79	-0,78	-9,38	-10,35	-10,16	1,03	-2,47	-1,18	-1,44	-1,99	-2,19	-4,49	-4,18
Dy ³⁺	5,03	-7,37	-1,12	-2,34	-0,70	-10,80	-11,34	-11,50	0,93	-2,85	-0,85	-1,92	-1,78	-2,52	-4,48	-4,30
Ho ³⁺	3,99	-2,89	0,64	1,10	-0,56	-4,24	-4,77	-4,79	0,73	-1,12	-0,48	-0,38	-1,42	-0,99	-2,47	-2,40
Er ³⁺	2,71	2,39	5,23	5,10	-0,38	3,50	3,12	3,12	0,50	0,92	1,01	1,42	-0,96	0,82	0,21	-0,15
Tm ³⁺	1,45	3,87	9,22	5,32	-0,20	5,67	3,56	5,67	0,27	1,50	2,43	1,76	-0,51	1,32	0,43	0,81
Yb ³⁺	0,46	1,60	3,51	2,05	-0,06	2,34	1,29	2,27	0,08	0,62	0,94	0,70	-0,16	0,55	0,15	0,38

Tabelle B.23: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe C_{2/6} bis C₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₄				C _{3/5}				C _{2/6}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,7	3,4	2,3	2,7	2,8	5,3	6,2	8,1	1,6	0,4	7,0	2,0
Pr ³⁺	-2,2	6,0	3,8	3,7	8,4	9,3	17,2	17,7	4,8	0,7	9,8	5,4
Nd ³⁺	-3,4	2,3	-0,7	-1,0	12,7	3,6	18,6	16,3	7,2	0,3	-0,2	7,5
Sm ³⁺	0,0	-0,3	1,1	-0,2	-0,2	-0,4	0,8	-0,6	-0,1	-0,0	4,9	-0,1
Eu ³⁺	8,0	-2,1	6,1	5,9	-30,2	-3,3	-33,2	-33,5	-17,1	-0,2	2,2	-17,3
Tb ³⁺	28,4	53,5	79,1	81,9	-74,2	41,8	-30,7	-32,7	42,7	160,2	182,6	202,9
Dy ³⁺	25,4	61,7	78,2	87,1	-66,5	48,2	-9,3	-18,4	38,3	184,4	202,9	222,8
Ho ³⁺	20,2	24,2	46,1	44,4	-52,8	18,9	-40,5	-33,8	30,4	72,4	111,0	102,8
Er ³⁺	13,7	-20,0	-4,0	-6,3	-35,8	-15,6	-44,4	-51,4	20,6	59,8	-33,8	-39,1
Tm ³⁺	7,3	-32,4	-29,6	-25,1	-19,1	-25,3	-54,3	-44,5	11,0	-96,9	-98,2	-85,9
Yb ³⁺	2,3	-13,3	-12,4	-11,0	-6,0	-10,4	-18,3	-16,5	3,5	-39,9	-39,8	-36,4

Tabelle B.24: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	4,1	-0,9	1,8	3,2	2,0	-2,4	-0,2	-0,4	-1,1	-1,1	-2,3	-2,2
Pr ³⁺	12,4	-1,6	13,5	10,7	6,0	-4,2	1,2	1,8	-3,3	-1,9	-5,9	-5,2
Nd ³⁺	18,7	-0,6	18,0	18,1	9,0	-1,6	7,5	7,4	-5,0	-0,8	-5,3	-5,8
Sm ³⁺	-0,3	0,1	1,4	-0,2	-0,1	0,2	-1,6	0,1	0,1	0,1	-0,1	0,2
Eu ³⁺	-44,5	0,6	-30,7	-43,9	-21,4	1,5	-20,2	-20,0	11,9	0,7	12,9	12,6
Tb ³⁺	-72,2	31,5	-47,7	-40,7	-76,4	-63,1	-124,5	-139,5	22,8	-18,2	4,8	4,7
Dy ³⁺	-64,8	36,3	-24,7	-28,5	-68,5	-72,7	-157,9	-141,2	20,5	-20,9	0,8	-0,5
Ho ³⁺	-51,4	14,2	-38,2	-37,1	-54,3	-28,5	—	-82,8	16,2	-8,2	7,8	8,0
Er ³⁺	-34,9	-11,8	-42,6	-46,6	-36,9	23,5	-14,9	-13,4	11,0	6,8	17,6	17,8
Tm ³⁺	-18,6	-19,1	-42,2	-37,7	-19,7	38,2	19,9	18,5	5,9	11,0	18,0	16,9
Yb ³⁺	-5,9	-7,9	-16,0	-13,7	-6,2	15,7	10,1	9,5	1,9	4,5	6,2	6,4

Tabelle B.25: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette, C₁₃ bis C₁₅, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₃				C ₁₄				C ₁₅			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,3	-1,8	-1,9	-2,1	0,0	-1,9	-2,0	-1,9	-0,1	-1,2	-1,1	-1,3
Pr ³⁺	-0,9	-3,2	-4,2	-4,2	0,0	-3,4	-2,9	-3,4	-0,3	-2,0	-2,5	-2,4
Nd ³⁺	-1,4	-1,3	-2,9	-2,7	0,0	-1,3	-1,5	-1,3	-0,5	-0,8	-1,4	-1,3
Sm ³⁺	0,0	0,1	-0,5	0,2	0,0	0,2	-0,8	0,2	0,0	0,1	-0,4	0,1
Eu ³⁺	3,4	1,1	4,5	4,5	-0,0	1,2	1,1	1,2	1,2	0,7	1,9	1,9
Tb ³⁺	-0,3	-30,5	-29,2	-30,7	-6,5	-28,9	-33,8	-35,3	-3,8	-24,5	-27,6	-28,3
Dy ³⁺	-0,2	-35,1	-31,5	-35,3	-5,8	-33,2	-37,0	-39,0	-3,4	-28,2	-26,8	-31,6
Ho ³⁺	-0,2	-13,8	-14,9	-14,0	-4,6	-13,0	-18,1	-17,6	-2,7	-11,1	-14,7	-13,8
Er ³⁺	-0,1	11,4	10,4	11,2	-3,1	10,8	6,7	7,6	-1,8	9,1	6,5	7,3
Tm ³⁺	-0,1	18,4	20,8	18,4	-1,7	17,5	17,9	15,8	-1,0	14,8	15,9	13,8
Yb ³⁺	-0,0	7,6	7,8	7,6	-0,5	7,2	7,0	6,7	-0,3	6,1	6,2	5,8

Tabelle B.26: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette, C₁₆ bis C₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₆				C ₁₇				C ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,4	-0,1	0,2	0,2	-0,2	-0,4	-0,3	-0,6	0,0	-0,2	-0,2	-0,2
Pr ³⁺	1,1	-0,3	0,7	0,8	-0,6	-0,6	-1,5	-1,2	0,0	-0,4	-0,4	-0,4
Nd ³⁺	1,6	-0,1	1,6	1,5	-0,9	-0,2	-1,3	-1,2	0,0	-0,2	-0,2	-0,2
Sm ³⁺	-0,0	0,0	-0,2	-0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,1	-0,0
Eu ³⁺	-3,9	0,1	-3,8	-3,8	2,2	0,2	2,4	2,4	-0,0	0,1	0,1	0,1
Tb ³⁺	-14,5	-10,0	-25,0	-24,6	3,9	-3,8	-0,6	0,2	-0,8	-2,9	-4,4	-3,7
Dy ³⁺	-13,0	-11,5	-23,2	-24,6	3,5	-4,3	-1,2	-0,8	-0,7	-3,4	-4,4	-4,1
Ho ³⁺	-10,3	-4,5	-14,9	-14,9	2,8	-1,7	1,4	1,1	-0,6	-1,3	-1,6	-1,9
Er ³⁺	-7,0	3,7	-3,6	-3,3	1,9	1,4	3,3	3,3	-0,4	1,1	0,7	0,7
Tm ³⁺	-3,8	6,1	3,1	2,3	1,0	2,3	3,4	3,3	-0,2	1,8	1,6	1,6
Yb ³⁺	-1,2	2,5	1,4	1,3	0,3	0,9	1,1	1,3	-0,1	0,7	0,6	0,7

Tabelle B.27: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die zugänglichen Stickstoffatome N₈ und N₉ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spin Erwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	149	137	226	286	4	-13	-4	-10
Pr ³⁺	451	241	640	692	11	-23	-13	-12
Nd ³⁺	682	94	870	776	16	-9	2	7
Sm ³⁺	-9	-11	-47	-20	-0	1	-4	1
Eu ³⁺	-1621	-85	-1699	-1706	-39	8	-33	-31
Tb ³⁺	-4153	-413	-4894	-4566	-163	-135	-289	-297
Dy ³⁺	-3725	-476	-4150	-4200	-146	-155	-281	-301
Ho ³⁺	-2953	-187	-3033	-3140	-116	-61	-179	-177
Er ³⁺	-2006	154	-1886	-1852	-79	50	-37	-28
Tm ³⁺	-1071	250	-845	-821	-42	81	50	39
Yb ³⁺	-338	103	-208	-235	-13	34	27	20

B.1.4 Variierte Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton- Werte

Tabelle B.28: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,32	1,67	2,95	1,99	0,60	1,51	2,10	2,11
Pr ³⁺	0,98	2,91	4,15	3,89	1,84	2,63	4,96	4,47
Nd ³⁺	1,47	1,11	2,45	2,58	2,76	1,00	3,42	3,77
Sm ³⁺	-0,07	0,19	0,47	0,11	-0,14	0,17	0,51	0,03
Eu ³⁺	-2,51	-1,06	-3,62	-3,56	-4,70	-0,96	-5,81	-5,66
Tb ³⁺	1,89	-28,01	27,77	-26,11	-0,76	32,02	27,89	31,26
Dy ³⁺	1,72	-32,56	30,24	-30,85	-0,69	37,23	31,56	36,54
Ho ³⁺	1,36	-12,70	15,12	-11,34	-0,55	14,52	15,67	13,98
Er ³⁺	0,92	-10,52	-8,75	-9,60	-0,37	-12,03	-11,62	-12,40
Tm ³⁺	0,49	-17,26	-19,40	-16,44	-0,20	-19,73	-23,10	-19,93
Yb ³⁺	0,16	-7,16	-7,47	-7,00	-0,06	-8,19	-8,63	-8,25

Tabelle B.29: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₃ und H₁₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{13a}				H _{13b}				H _{14a}				H _{14b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,14	-0,53	-2,62	-0,67	-0,04	-0,77	-2,51	-0,81	-0,26	-0,46	-1,09	-0,72	-0,16	-1,33	-1,09	-1,49
Pr ³⁺	-0,42	-0,92	-1,82	-1,34	-0,12	-1,35	-1,71	-1,47	-0,79	-0,81	-1,25	-1,60	-0,50	-2,32	-3,51	-2,81
Nd ³⁺	-0,64	-0,35	-0,63	-0,99	-0,19	-0,51	-0,52	-0,70	-1,18	-0,31	-1,24	-1,49	-0,75	-0,89	-1,67	-1,63
Sm ³⁺	0,03	-0,06	-0,35	-0,03	0,01	-0,09	-0,35	-0,08	0,06	-0,05	-0,32	0,01	0,04	-0,15	-0,47	-0,11
Eu ³⁺	1,08	0,33	1,58	1,42	0,32	0,49	0,89	0,81	2,02	0,29	2,44	2,31	1,27	0,84	2,07	2,11
Tb ³⁺	-2,26	-19,33	-20,95	-21,59	-8,30	-25,12	-32,81	-33,42	-4,44	-22,02	-25,64	-26,46	-6,50	-22,97	-29,90	-29,47
Dy ³⁺	-2,05	-22,48	-21,67	-24,52	-7,53	-29,21	-34,35	-36,74	-4,03	-25,60	-26,85	-29,63	-5,89	-26,71	-31,06	-32,61
Ho ³⁺	-1,62	-8,77	-11,43	-10,39	-5,97	-11,39	-18,51	-17,36	-3,19	-9,98	-14,27	-13,17	-4,67	-10,42	-15,40	-15,09
Er ³⁺	-1,10	7,26	6,63	6,16	-4,05	9,43	6,33	5,38	-2,17	8,27	6,60	6,10	-3,17	8,63	5,75	5,46
Tm ³⁺	-0,59	11,91	17,39	11,33	-2,16	15,48	11,71	13,32	-1,16	13,57	18,92	12,41	-1,69	14,16	16,14	12,46
Yb ³⁺	-0,19	4,95	6,72	4,76	-0,68	6,43	5,97	5,74	-0,37	5,63	6,37	5,27	-0,53	5,88	6,00	5,34

Tabelle B.30: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylprotonen der aliphatischen Seitenketten, H₁₅ und H₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₅				H ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-0,16	-0,97	-0,98	-1,13	-0,01	-0,13	-0,18	-0,14
Pr ³⁺	-0,50	-1,69	-2,68	-2,18	-0,03	-0,23	-0,30	-0,26
Nd ³⁺	-0,75	-0,64	-1,23	-1,39	-0,04	-0,09	-0,04	-0,13
Sm ³⁺	0,04	-0,11	-0,37	-0,07	0,00	-0,01	-0,04	-0,01
Eu ³⁺	1,27	0,61	1,95	1,88	0,07	0,08	0,20	0,16
Tb ³⁺	-4,48	-21,26	-25,15	-25,74	-0,39	-2,18	-2,57	-2,57
Dy ³⁺	-4,07	-24,72	-26,36	-28,79	-0,35	-2,53	-2,50	-2,88
Ho ³⁺	-3,22	-9,64	-13,78	-12,86	-0,28	-0,99	-1,33	-1,27
Er ³⁺	-2,19	7,99	6,24	5,8	-0,19	0,82	0,60	0,63
Tm ³⁺	-1,17	13,10	15,46	11,94	-0,10	1,34	1,40	1,24
Yb ³⁺	-0,37	5,44	6,09	5,07	-0,03	0,56	0,54	0,53

Tabelle B.31: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Methylenprotonen der unteren aliphatischen Seitenkette H₁₆ und H₁₇ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H _{16a}				H _{16b}				H _{17a}				H _{17b}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,26	-0,53	-1,16	-0,79	-0,18	-0,88	-1,16	-1,06	-0,04	-0,14	-0,16	-0,18	-0,01	-0,34	-0,16	-0,35
Pr ³⁺	-0,78	-0,93	-1,28	-1,71	-0,55	-1,53	-2,21	-2,08	-0,12	-0,24	-0,08	-0,36	-0,01	-0,60	-0,46	-0,61
Nd ³⁺	-1,17	-0,35	-1,01	-1,53	-0,83	-0,59	-1,18	-1,42	-0,18	-0,09	-0,51	-0,27	-0,02	-0,23	-0,62	-0,25
Sm ³⁺	0,06	-0,06	-0,02	-0,00	0,04	-0,10	-0,18	-0,06	0,01	-0,02	-0,04	-0,01	0,00	-0,04	-0,04	-0,04
Eu ³⁺	2,00	0,34	2,63	2,33	1,41	0,56	2,08	1,97	0,30	0,09	0,28	0,39	0,04	0,22	0,07	0,25
Tb ³⁺	5,48	-6,29	-0,45	-0,81	-0,86	-9,24	-10,35	-10,10	1,00	-2,43	-1,18	-1,43	-1,99	-2,15	-4,49	-4,15
Dy ³⁺	4,97	-7,31	-1,12	2,34	-0,78	-10,74	-11,34	-11,52	0,91	-2,83	-0,85	-1,92	-1,81	-2,50	-4,48	-4,31
Ho ³⁺	3,94	-2,85	0,64	1,09	-0,62	-4,19	-4,77	-4,81	0,72	-1,10	-0,48	-0,38	-1,43	-0,98	-2,47	-2,41
Er ³⁺	2,67	2,36	5,23	5,03	-0,42	3,47	3,12	3,025	0,49	0,91	1,01	1,40	-0,97	0,81	0,21	-0,16
Tm ³⁺	1,43	3,87	9,22	5,30	-0,22	5,69	3,56	5,47	0,26	1,50	2,43	1,76	-0,52	1,33	0,43	0,81
Yb ³⁺	0,45	1,61	3,51	2,06	-0,07	2,36	1,29	2,29	0,08	0,62	0,94	0,70	-0,16	0,55	0,15	0,39

Tabelle B.32: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe C_{2/6} bis C₄ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₄				C _{3/5}				C _{2/6}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	-1,2	5,5	2,3	4,3	3,4	7,3	6,2	10,6	-0,9	7,3	7,0	6,4
Pr ³⁺	-3,7	9,7	3,8	6,0	10,3	12,7	17,2	23,0	-2,8	12,8	9,8	9,9
Nd ³⁺	-5,5	3,7	-0,7	-1,9	15,5	4,8	18,6	20,4	-4,3	4,9	-0,2	0,6
Sm ³⁺	0,3	0,6	1,1	0,9	-0,8	0,8	0,8	0,0	0,2	0,8	4,9	1,0
Eu ³⁺	9,4	-3,5	6,1	5,9	-26,4	-4,6	-33,2	-31,0	7,2	-4,6	2,2	2,6
Tb ³⁺	28,9	52,7	79,1	81,6	-73,9	41,1	-30,7	-32,8	44,3	157,6	182,6	201,9
Dy ³⁺	25,9	61,3	78,2	87,2	-66,3	47,8	-9,3	-18,5	39,7	183,2	202,9	222,9
Ho ³⁺	20,5	23,9	46,1	44,4	-52,5	18,6	-40,5	33,9	31,5	71,5	111,0	102,9
Er ³⁺	13,9	-20,2	-4,0	-6,3	-35,7	-15,8	-44,4	-51,4	21,4	-60,5	-33,8	-39,1
Tm ³⁺	7,4	-32,5	-29,6	-25,0	-19,0	-25,3	-54,3	-44,4	11,4	-97,1	-98,2	-85,7
Yb ³⁺	2,3	-13,5	-12,4	-11,1	-6,0	-10,5	-18,3	-16,5	3,6	-40,3	-39,8	-36,7

Tabelle B.33: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Triazinkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	4,0	-0,8	1,8	3,2	3,0	-6,1	-0,2	-3,1	-1,3	-1,6	-2,3	-3,0
Pr ³⁺	12,3	-1,4	13,5	10,9	9,2	-10,6	1,2	-1,5	-4,1	-2,8	-5,9	-6,9
Nd ³⁺	18,4	-0,5	18,0	17,9	13,8	-4,1	7,5	9,7	-6,2	-1,1	-5,3	-7,3
Sm ³⁺	-0,9	-0,1	1,4	-1,0	-0,7	-0,7	-1,6	-1,4	0,3	-0,2	-0,1	0,1
Eu ³⁺	-31,4	0,5	-30,7	-30,9	-23,4	3,9	-20,2	-19,6	10,5	1,0	12,9	11,6
Tb ³⁺	-71,9	30,9	-47,7	-41,0	-76,9	-62,1	-124,5	-139,0	22,6	-17,8	4,8	4,8
Dy ³⁺	-64,5	36,0	-24,7	-28,6	-69,0	-72,2	-157,9	-141,2	20,3	-20,7	0,8	-0,4
Ho ³⁺	-51,1	14,0	-38,2	-37,1	-54,7	-28,2	—	-82,8	16,1	-8,1	7,8	8,0
Er ³⁺	-34,7	-11,9	-42,6	-46,6	-37,1	23,8	-14,9	-13,3	10,9	6,8	17,6	17,7
Tm ³⁺	-18,5	-19,1	-42,2	-37,6	-19,8	38,3	19,9	18,5	5,8	11,0	18,0	16,8
Yb ³⁺	-5,9	-7,9	-16,0	-13,8	-6,3	15,9	10,1	9,6	1,8	4,6	6,2	6,4

Tabelle B.34: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der unteren Seitenkette, C₁₃ bis C₁₅, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilly-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₃				C ₁₄				C ₁₅			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	-0,4	-1,5	-1,9	-1,9	0,0	-1,9	-2,0	-1,9	-0,2	-1,0	-1,1	-1,2
Pr ³⁺	-1,4	-2,6	-4,2	-3,9	0,0	-3,4	-2,9	-3,4	-0,5	-1,8	-2,5	-2,3
Nd ³⁺	-2,1	-1,0	-2,9	-3,0	0,0	-1,3	-1,5	-1,3	-0,7	-0,7	-1,4	-1,4
Sm ³⁺	0,1	-0,2	-0,5	-0,1	-0,0	-0,2	-0,8	-0,2	0,0	-0,1	-0,4	-0,1
Eu ³⁺	3,5	0,9	4,5	4,4	-0,0	1,2	1,1	1,2	1,2	0,7	1,9	1,9
Tb ³⁺	-0,6	-30,0	-29,2	-30,5	-6,7	-28,4	-33,8	-35,1	-4,1	-24,1	-27,6	-28,2
Dy ³⁺	-0,5	-34,8	-31,5	-35,3	-6,1	-33,0	-37,0	-39,1	-3,6	-28,0	-26,8	-31,7
Ho ³⁺	-0,4	-13,6	-14,9	-14,0	-4,8	-12,9	-18,1	-17,7	-2,9	-10,9	-14,7	-13,8
Er ³⁺	-0,3	11,5	10,4	11,2	-3,3	10,9	6,7	7,6	-2,0	9,2	6,5	7,3
Tm ³⁺	-0,1	18,5	20,8	18,3	-1,7	17,5	17,9	15,8	-1,0	14,9	15,9	13,8
Yb ³⁺	-0,0	7,7	7,8	7,6	-0,5	7,3	7,0	6,7	-0,3	6,2	6,2	5,8

Tabelle B.35: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der oberen Seitenkette, C₁₆ bis C₁₈, in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₆				C ₁₇				C ₁₈			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,5	-0,6	0,2	-0,1	-0,3	-0,3	-0,3	-0,6	-0,0	-0,2	-0,2	-0,2
Pr ³⁺	1,6	-1,1	0,7	0,5	-0,8	-0,5	-1,5	-1,4	-0,0	-0,4	-0,4	-0,4
Nd ³⁺	2,4	-0,4	1,6	2,0	-1,2	-0,2	-1,3	-1,4	-0,0	-0,2	-0,2	-0,2
Sm ³⁺	-0,1	-0,1	-0,2	-0,2	0,1	-0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	-0,1	-0,0
Eu ³⁺	-4,0	0,4	-3,8	-3,6	2,1	0,2	2,4	2,3	0,0	0,2	0,1	0,2
Tb ³⁺	-14,6	-9,9	-25,0	-24,5	3,9	-3,7	-0,6	0,2	-0,8	-2,9	-4,4	-3,7
Dy ³⁺	-13,1	-11,5	-23,2	-24,6	3,5	-4,3	-1,2	-0,8	-0,7	-3,4	-4,4	-4,1
Ho ³⁺	-10,4	-4,5	-14,9	-14,9	2,8	-1,7	1,4	1,1	-0,6	-1,3	-1,6	-1,9
Er ³⁺	-7,1	3,8	-3,6	-3,3	1,9	1,4	3,3	3,3	-0,4	1,1	0,7	0,7
Tm ³⁺	-3,8	6,1	3,1	2,3	1,0	2,3	3,4	3,3	-0,2	1,8	1,6	1,6
Yb ³⁺	-1,2	2,5	1,4	1,3	0,3	0,9	1,1	1,3	-0,1	0,7	0,6	0,7

Tabelle B.36: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die zugänglichen Stickstoffatome N₈ und N₉ in *n*PrBTP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte nach Spiliadis und Pinkerton verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	212	-12	226	200	5	-20	-4	-14
Pr ³⁺	648	-22	640	626	16	-35	-13	-18
Nd ³⁺	974	-8	870	966	25	-13	2	11
Sm ³⁺	-48	-1	-47	-50	-1	-2	-4	-3
Eu ³⁺	-1657	8	-1699	-1649	-42	13	-33	-29
Tb ³⁺	-4155	-415	-4894	-4570	-164	-134	-289	-298
Dy ³⁺	-3727	-478	-4150	-4205	-147	-154	-281	-301
Ho ³⁺	-2953	-187	-3033	-2767	-116	-60	-179	56
Er ³⁺	-2006	158	-1886	-1848	-79	51	-37	-28
Tm ³⁺	-1071	253	-845	-818	-42	82	50	39
Yb ³⁺	-338	105	-208	-233	-13	34	27	21

B.2 C5-BPP-Komplexe

B.2.1 Reilley-Methode, klassische Werte

Tabelle B.37: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,41	0,92	1,26	1,33	0,21	1,06	1,27	1,27
Pr ³⁺	1,23	1,62	2,52	2,85	0,63	1,87	3,13	2,50
Nd ³⁺	1,86	0,63	1,93	2,50	0,95	0,73	2,72	1,68
Sm ³⁺	-0,02	-0,07	0,14	-0,10	-0,01	-0,09	0,16	-0,10
Eu ³⁺	-4,44	-0,57	-2,35	-5,00	-2,27	-0,66	-4,07	-2,92
Tb ³⁺	4,43	3,78	1,90	8,21	3,64	4,57	0,07	8,21
Dy ³⁺	3,98	4,35	6,37	8,33	3,27	5,26	6,59	8,52
Ho ³⁺	3,15	1,71	6,72	4,86	2,59	2,06	7,35	4,65
Er ³⁺	2,14	-1,41	3,78	0,73	1,76	-1,70	3,58	0,05
Tm ³⁺	1,14	-2,29	-0,75	-1,14	0,94	-2,76	-1,19	-1,82
Yb ³⁺	0,36	-0,94	-0,95	-0,58	0,30	-1,14	-1,32	-0,84

Tabelle B.38: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die die Protonen H₁₁, H₁₂ und H₁₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₁				H _{12a}				H _{12b}				H ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,31	0,84	1,12	1,14	-0,07	-0,10	-0,16	-0,17	-0,01	-0,34	-0,34	-0,35	0,04	0,52	0,56	0,56
Pr ³⁺	0,93	1,47	2,50	2,40	-0,20	-0,18	-0,42	-0,38	-0,04	-0,59	-0,68	-0,63	-0,12	0,91	1,00	1,03
Nd ³⁺	1,40	0,58	2,19	1,98	-0,31	-0,07	-0,34	-0,38	-0,06	-0,23	-0,34	-0,29	0,18	0,36	0,63	0,54
Sm ³⁺	-0,02	-0,07	0,13	-0,09	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	-0,00	-0,04	0,11	-0,04
Eu ³⁺	-3,34	-0,52	-3,24	-3,86	0,73	0,06	0,80	0,79	0,14	0,21	0,17	0,35	-0,43	-0,32	-0,59	-0,75
Tb ³⁺	0,11	2,60	0,89	5,70	0,19	-0,90	1,05	-0,70	-3,75	-2,05	-2,67	-5,80	2,56	4,98	5,37	7,55
Dy ³⁺	0,10	6,44	4,88	6,54	0,17	-1,03	-0,2	-0,86	-3,36	-2,37	-4,43	-5,73	2,30	5,74	6,49	8,04
Ho ³⁺	0,08	2,53	4,25	2,61	0,14	-0,41	-0,61	-0,27	-2,67	-0,93	-4,34	-3,60	1,82	2,25	4,74	4,07
Er ³⁺	0,05	-2,09	0,27	-2,03	0,09	0,33	-0,49	0,43	-1,81	0,77	-2,67	-1,05	1,24	-1,86	0,61	-0,62
Tm ³⁺	0,03	-3,38	-3,41	-3,36	0,05	0,54	0,30	0,59	-0,97	1,24	-0,05	0,27	0,66	-3,01	-2,55	-2,35
Yb ³⁺	0,01	-1,39	-1,60	-1,39	0,02	0,22	0,39	0,24	-0,31	0,51	0,43	0,21	0,21	-1,24	-1,12	-1,03

Tabelle B.39: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe $C_{2/6}$ bis C_4 in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_4				$C_{3/5}$				$C_{2/6}$			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce^{3+}	-0,8	1,8	1,0	1,0	-3,6	1,9	5,3	-1,7	-1,3	1,7	0,4	0,4
Pr^{3+}	-2,4	3,2	1,0	0,8	-10,9	3,4	15,4	-7,5	-3,9	3,0	-0,7	-0,9
Nd^{3+}	-3,7	1,3	-2,1	-2,4	-16,5	1,3	19,2	-15,2	-5,8	1,2	-6,1	-4,7
Sm^{3+}	0,0	-0,1	0,5	-0,1	0,2	-0,2	-0,8	0,1	0,1	-0,1	1,8	-0,1
Eu^{3+}	8,7	-1,1	8,5	7,6	39,3	-1,2	-35,8	38,1	13,9	-1,0	10,1	12,8
Tb^{3+}	31,2	10,8	34,3	42,0	-61,5	-2,3	-72,0	-63,8	68,2	28,3	73,9	96,5
Dy^{3+}	28,0	12,5	37,0	40,4	-55,1	-2,7	-57,3	-57,8	61,2	32,6	89,8	93,8
Ho^{3+}	22,2	4,9	29,8	27,1	-43,7	-1,1	-46,6	-44,8	48,5	12,8	89,8	61,3
Er^{3+}	15,1	-4,0	17,3	11,0	-29,7	0,9	-19,6	-28,8	32,9	-10,6	37,1	22,4
Tm^{3+}	8,0	-6,5	2,8	1,5	-15,9	1,4	-15,5	-14,5	17,6	-17,1	-1,9	0,5
Yb^{3+}	2,5	-2,7	-1,0	-0,2	-5,0	0,6	-4,8	-4,4	5,6	-7,1	-2,1	-1,5

Tabelle B.40: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyrazolkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,6	-0,9	-0,6	-0,3	2,7	2,8	5,4	5,5	2,4	2,5	4,9	4,9
Pr ³⁺	1,9	-1,6	2,1	0,3	8,1	4,9	13,0	13,0	7,3	4,4	11,8	11,8
Nd ³⁺	2,9	-0,6	1,7	2,3	12,2	1,9	17,2	14,1	11,1	1,7	14,1	12,8
Sm ³⁺	-0,0	0,1	1,7	0,0	-0,2	-0,2	0,1	-0,4	-0,1	-0,2	-0,2	-0,4
Eu ³⁺	-6,8	0,6	-4,6	-6,3	-29,0	-1,7	-24,2	-30,8	-26,3	-1,6	-25,0	-27,9
Tb ³⁺	-15,1	11,6	14,5	-3,5	-54,2	-2,9	-54,5	-57,1	-35,6	9,3	-58,2	-26,3
Dy ³⁺	-13,5	13,3	-45,0	-0,2	-48,6	-3,4	-75,8	-52,0	-31,9	10,7	-1,0	-21,3
Ho ³⁺	-10,7	5,2	22,6	-5,5	-38,5	-1,3	-27,8	-39,8	-25,3	4,2	-12,9	-21,1
Er ³⁺	-7,3	-4,3	—	-11,6	-26,2	1,1	-18,2	-25,1	-17,2	-3,5	-22,6	-20,7
Tm ³⁺	-3,9	-7,0	-11,6	-10,9	-14,0	1,8	-8,5	-12,2	-9,2	-5,6	-15,7	-14,8
Yb ³⁺	-1,2	-2,9	-4,5	-4,1	-4,4	0,7	-5,4	-3,7	-2,9	-2,3	-4,8	-5,2

Tabelle B.41: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette, C₁₂ bis C₁₄, in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₂				C ₁₃				C ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,3	0,3	0,6	0,6	-0,1	0,0	-0,1	-0,1	0,1	0,5	0,5	0,5
Pr ³⁺	0,8	0,5	1,2	1,4	-0,3	0,0	-0,1	-0,2	0,2	0,8	1,0	1,0
Nd ³⁺	1,2	0,2	1,6	1,4	-0,4	0,0	-0,3	-0,4	0,2	0,3	0,6	0,6
Sm ³⁺	-0,0	-0,0	0,0	-0,0	0,0	-0,0	0,1	0,0	-0,0	-0,0	0,1	-0,0
Eu ³⁺	-2,9	-0,2	-3,0	-3,1	0,9	-0,0	1,3	0,9	-0,6	-0,3	-0,7	-0,9
Tb ³⁺	-4,0	2,6	3,1	-1,4	2,6	1,1	-0,5	3,8	1,7	4,4	4,7	6,1
Dy ³⁺	-3,6	3,1	3,3	-0,6	2,4	1,3	-0,2	3,7	1,5	5,1	5,6	6,6
Ho ³⁺	-2,9	1,2	-7,4	-1,7	1,9	0,5	8,3	2,4	1,2	2,0	4,3	3,2
Er ³⁺	-1,9	-1,0	-4,2	-2,9	1,3	-0,4	2,3	0,9	0,8	-1,6	0,3	-0,8
Tm ³⁺	-1,0	-1,6	-3,0	-2,6	0,7	-0,7	-0,6	0,0	0,4	-2,7	-2,2	-2,2
Yb ³⁺	-0,3	-0,7	-0,7	-1,0	0,2	-0,3	-0,1	-0,1	0,1	-1,1	-1,0	-1,0

Tabelle B.42: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilly-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	150	66	213	216	4	-1	3	3
Pr ³⁺	453	117	579	570	13	-2	11	11
Nd ³⁺	685	46	782	731	20	-1	20	19
Sm ³⁺	-9	-5	-48	-14	-0	0	-1	-0
Eu ³⁺	-1630	-41	-1546	-1671	-48	1	-45	-47
Tb ³⁺	-3872	-225	-4349	-4096	-161	-4	-160	-165
Dy ³⁺	-3472	-259	-3614	-3731	-145	-4	-146	-149
Ho ³⁺	-2753	-102	-2719	-2855	-115	-2	-116	-117
Er ³⁺	-1870	84	-1808	-1786	-78	1	-83	-77
Tm ³⁺	-999	136	-908	-863	-42	2	-42	-39
Yb ³⁺	-315	56	-245	-259	-13	1	-11	-12

B.2.2 Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton-Werte

Tabelle B.43: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,25	1,02	1,26	1,26	0,48	0,83	1,27	1,31
Pr ³⁺	0,75	1,77	2,52	2,52	1,47	1,44	3,13	2,91
Nd ³⁺	1,12	0,68	1,93	1,80	2,21	0,55	2,72	2,76
Sm ³⁺	-0,06	0,11	0,14	0,06	-0,11	0,09	0,16	-0,02
Eu ³⁺	-1,91	-0,65	-2,35	-2,56	-3,75	-0,52	-4,07	-4,28
Tb ³⁺	3,90	3,52	1,9	7,42	3,15	4,31	0,07	7,46
Dy ³⁺	3,50	4,09	6,37	7,59	2,82	5,01	6,59	7,83
Ho ³⁺	2,77	1,60	6,72	4,37	2,24	1,96	7,35	4,19
Er ³⁺	1,88	-1,31	3,78	0,57	1,52	-1,60	3,58	-0,08
Tm ³⁺	1,00	-2,17	-0,75	-1,16	0,81	-2,66	-1,19	-1,85
Yb ³⁺	0,32	-0,90	-0,95	-0,58	0,26	-1,10	-1,32	-0,85

Tabelle B.44: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die die Protonen H₁₁, H₁₂ und H₁₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spin Erwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₁				H _{12a}				H _{12b}				H ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,37	0,76	1,12	1,13	-0,08	-0,08	-0,16	-0,16	-0,01	-0,34	-0,34	-0,35	0,05	0,51	0,56	0,56
Pr ³⁺	1,11	1,34	2,50	2,44	-0,25	-0,14	-0,42	-0,39	-0,04	-0,59	-0,68	-0,63	0,14	0,89	1,00	1,03
Nd ³⁺	1,67	0,51	2,19	2,18	-0,38	-0,05	-0,34	-0,43	-0,06	-0,22	-0,34	-0,29	0,21	0,34	0,63	0,55
Sm ³⁺	-0,08	0,08	0,13	0,00	0,02	-0,01	0,00	0,01	0,00	-0,04	0,00	-0,03	-0,01	0,06	0,11	0,05
Eu ³⁺	-2,84	-0,49	-3,24	-3,32	0,64	0,05	0,80	0,69	0,10	0,21	0,17	0,32	-0,36	-0,32	-0,59	-0,68
Tb ³⁺	-0,31	5,38	0,89	5,07	0,36	-0,81	1,05	-0,45	-3,42	-1,89	-2,67	-5,31	2,17	4,78	5,37	6,96
Dy ³⁺	-0,28	6,25	4,88	5,97	0,33	-0,94	-0,20	-0,62	-3,07	-2,19	-4,43	-5,26	1,95	5,56	6,49	7,51
Ho ³⁺	-0,22	2,44	4,25	2,22	0,26	-0,37	-0,61	-0,11	-2,43	-0,86	-4,34	-3,29	1,54	2,17	4,74	3,71
Er ³⁺	-0,15	-2,00	0,27	-2,15	0,18	0,30	-0,49	0,48	-1,65	0,70	-2,67	-0,95	1,05	-1,78	0,61	-0,73
Tm ³⁺	-0,08	-3,31	-3,41	-3,40	0,09	0,50	0,30	0,59	-0,88	1,16	-0,05	0,28	0,56	-2,95	-2,55	-2,39
Yb ³⁺	-0,03	-1,38	-1,60	-1,40	0,03	0,21	0,39	0,24	-0,28	0,48	-0,43	0,20	0,18	-1,22	-1,12	-1,05

Tabelle B.45: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe $C_{2/6}$ bis C_4 in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_4				$C_{3/5}$				$C_{2/6}$			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce^{3+}	-1,1	2,2	1,0	1,1	4,2	1,2	5,3	5,4	-1,5	2,0	0,4	0,5
Pr^{3+}	-3,2	3,8	1,0	0,6	12,8	2,2	15,4	14,9	-4,6	3,4	-0,7	-1,1
Nd^{3+}	-4,8	1,5	-2,1	-3,4	19,2	0,8	19,2	20,0	-6,9	1,3	-6,1	-5,6
Sm^{3+}	0,2	0,2	0,5	0,5	-1,0	0,1	-0,8	-0,8	0,3	0,2	1,8	0,6
Eu^{3+}	8,2	-1,4	8,5	6,8	-32,7	-0,8	-35,8	-33,5	11,7	-1,3	10,1	10,4
Tb^{3+}	31,3	10,6	34,3	41,9	-61,5	-2,2	-72,0	-63,7	68,5	27,9	73,9	96,3
Dy^{3+}	28,0	12,4	37,0	40,4	-55,1	-2,6	-57,3	-57,7	61,4	32,4	89,6	93,8
Ho^{3+}	22,2	4,8	29,8	27,1	-43,7	-1,0	-46,6	-44,7	48,7	12,6	70,5	61,3
Er^{3+}	15,1	-4,0	17,3	11,1	-29,7	0,8	-19,6	-28,9	33,1	-10,4	37,1	22,7
Tm^{3+}	8,1	-6,6	2,8	1,5	-15,8	1,4	-15,5	-14,5	17,6	-17,2	-1,9	0,5
Yb^{3+}	2,5	-2,7	-2,1	-0,2	-5,0	0,6	-4,8	-4,4	5,6	-7,1	-1,0	-1,6

Tabelle B.46: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyrazolkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,7	-1,1	-0,6	-0,3	3,1	2,2	5,4	5,3	2,5	2,6	4,9	5,1
Pr ³⁺	2,2	-1,8	2,1	0,4	9,6	3,8	13,0	13,4	7,6	4,5	11,8	12,1
Nd ³⁺	3,4	-0,7	1,7	2,7	14,4	1,5	17,2	15,9	11,5	1,7	14,1	13,2
Sm ³⁺	-0,2	-0,1	1,7	-0,3	-0,7	0,2	0,1	-0,5	-0,6	0,3	-0,2	-0,3
Eu ³⁺	-5,7	0,7	-4,6	-5,1	-24,5	-1,4	-24,2	-25,9	-19,5	-1,6	-25,0	-21,1
Tb ³⁺	-14,9	11,4	14,5	-3,6	-54,2	-2,8	-54,5	-57,0	-35,6	9,1	-58,2	-26,4
Dy ³⁺	-13,4	13,2	-45,0	-0,2	-48,6	-3,3	-75,8	-51,9	-31,9	10,6	-1,0	-21,3
Ho ³⁺	-10,6	5,2	22,6	-5,5	-38,5	-1,3	-27,8	-39,8	-25,3	4,1	-12,9	-21,1
Er ³⁺	-7,2	-4,2	—	-11,4	-26,2	1,1	-18,2	-25,1	-17,2	-3,4	-22,6	-20,6
Tm ³⁺	-3,8	-7,0	-11,6	-10,9	-14,0	1,7	-8,5	-12,2	-9,2	-5,6	-15,7	-14,8
Yb ³⁺	-1,2	-2,9	-4,5	-4,1	-4,4	0,7	-5,4	-3,7	-2,9	-2,3	-4,8	-5,2

Tabelle B.47: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette, C₁₂ bis C₁₄, in CC5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₂				C ₁₃				C ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,3	0,4	0,6	0,6	-0,2	0,2	-0,1	0,0	-0,0	0,6	0,5	0,6
Pr ³⁺	0,8	0,6	1,2	1,4	-0,7	0,4	-0,1	-0,3	-0,1	1,1	1,0	1,0
Nd ³⁺	1,1	0,2	1,6	1,4	-1,0	0,1	-0,3	-0,9	-0,2	0,4	0,6	0,2
Sm ³⁺	-0,1	0,0	0,0	-0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
Eu ³⁺	-1,9	-0,2	-3,0	-2,2	1,7	-0,1	1,3	1,6	0,3	-0,4	-0,7	-0,1
Tb ³⁺	-4,0	2,6	3,1	-1,4	2,6	1,1	-0,5	3,8	1,7	4,3	4,7	6,0
Dy ³⁺	-3,6	3,0	3,3	-0,6	2,4	1,3	-0,2	3,7	1,5	5,0	5,6	6,6
Ho ³⁺	-2,8	1,2	-7,4	-1,7	1,9	0,5	8,3	2,4	1,2	2,0	4,3	3,2
Er ³⁺	-1,9	-1,0	-4,2	-2,9	1,3	-0,4	2,3	0,9	0,8	-1,6	0,3	-0,8
Tm ³⁺	-1,0	-1,6	-3,0	-2,6	0,7	-0,7	-0,6	0,0	0,4	-2,7	-2,5	-2,2
Yb ³⁺	-0,3	-0,7	-0,7	-1,0	0,2	-0,3	-0,1	-0,1	0,1	-1,1	-1,0	-1,0

Tabelle B.48: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome N₈ und N₉ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	181	28	213	209	5	-3	3	3
Pr ³⁺	549	49	579	598	16	-4	11	12
Nd ³⁺	827	19	782	845	24	-2	20	23
Sm ³⁺	-42	3	-48	-39	-1	-0	-1	-2
Eu ³⁺	-1406	-18	-1546	-1423	-41	2	-45	-40
Tb ³⁺	-3899	-231	-4349	-4130	-161	-4	-160	-165
Dy ³⁺	-3496	-268	-3614	-3765	-145	-4	-146	-149
Ho ³⁺	-2771	-105	-2719	-2876	-115	-2	-116	-116
Er ³⁺	-1883	86	-1808	-1797	-78	1	-83	-77
Tm ³⁺	-1005	142	-908	-863	-42	2	-42	-39
Yb ³⁺	-317	59	-245	-258	-13	1	-11	-12

B.2.3 Variierte Reilley-Methode, klassische Werte

Tabelle B.49: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,15	1,31	1,26	1,46	0,31	1,30	1,27	1,61
Pr ³⁺	0,45	2,31	2,52	2,76	0,93	2,30	3,13	3,23
Nd ³⁺	0,68	0,90	1,93	1,58	1,41	0,90	2,72	2,30
Sm ³⁺	-0,01	-0,11	0,14	-0,11	-0,02	-0,10	0,16	-0,12
Eu ³⁺	-1,62	-0,81	-2,35	-2,43	-3,35	-0,81	-4,07	-4,15
Tb ³⁺	6,84	0,81	1,90	7,65	6,60	1,24	0,07	7,85
Dy ³⁺	6,13	0,93	6,37	7,06	5,92	1,43	6,59	7,35
Ho ³⁺	4,87	0,36	6,72	5,23	4,70	0,56	7,35	5,26
Er ³⁺	3,31	-0,30	3,78	3,00	3,19	-0,46	3,58	2,72
Tm ³⁺	1,77	-0,49	-0,75	1,28	1,70	-0,75	-1,19	0,95
Yb ³⁺	0,56	-0,20	-0,95	0,36	0,54	-0,31	-1,32	0,23

Tabelle B.50: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die die Protonen H₁₁, H₁₂ und H₁₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spin Erwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₁₁				H _{12a}				H _{12b}				H ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,24	1,10	1,12	1,34	-0,07	-0,09	-0,16	-0,16	0,01	-0,49	-0,34	-0,49	0,02	0,59	0,56	0,61
Pr ³⁺	0,73	1,94	2,50	2,67	-0,20	-0,16	-0,42	-0,37	0,02	-0,87	-0,68	-0,85	0,07	1,04	1,00	1,11
Nd ³⁺	1,10	0,76	2,19	1,86	-0,30	-0,06	-0,34	-0,37	0,02	-0,34	-0,34	-0,31	0,11	0,41	0,63	0,51
Sm ³⁺	-0,01	-0,09	0,13	-0,10	0,00	0,01	0,00	0,01	-0,00	0,04	0,00	0,04	-0,00	-0,05	0,11	-0,05
Eu ³⁺	-2,62	-0,68	-3,24	-3,31	0,73	0,06	0,80	0,78	-0,06	0,30	0,17	0,25	-0,26	-0,36	-0,59	-0,62
Tb ³⁺	2,07	3,32	0,89	5,39	-0,41	-0,00	1,05	-0,41	-4,91	-0,42	-2,67	-5,33	3,52	3,64	5,37	7,16
Dy ³⁺	1,85	3,83	4,88	5,68	-0,37	-0,00	-0,20	-0,37	-0,40	-0,49	-4,43	-4,89	3,15	4,19	6,49	7,35
Ho ³⁺	1,47	1,50	4,25	2,97	-0,29	-0,00	-0,61	-0,29	-3,49	-0,19	-4,34	-3,68	2,50	1,65	4,74	4,15
Er ³⁺	1,00	-1,24	0,27	-0,24	-0,20	0,00	-0,49	-0,20	-2,37	0,16	-2,67	-2,21	1,70	-1,36	0,61	0,34
Tm ³⁺	0,53	-2,01	-3,41	-1,48	-0,11	0,00	0,30	-0,11	-1,27	0,26	-0,05	-1,01	0,91	-2,20	-2,55	-1,30
Yb ³⁺	0,17	-0,83	-1,60	-0,66	-0,03	0,00	0,39	-0,03	-0,40	0,11	0,43	-0,29	0,29	-0,91	-1,12	-0,61

Tabelle B.51: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe $C_{2/6}$ bis C_4 in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_4				$C_{3/5}$				$C_{2/6}$			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce^{3+}	-0,9	2,2	1,0	1,3	3,1	3,9	5,3	7,0	-1,0	0,4	0,4	-0,6
Pr^{3+}	-2,7	3,9	1,0	1,2	9,4	6,9	15,4	16,3	-3,0	0,8	-0,7	-2,2
Nd^{3+}	-4,0	1,5	-2,1	-2,5	14,1	2,7	19,2	16,9	-4,5	0,3	-6,1	-4,2
Sm^{3+}	0,1	-0,2	0,5	-0,1	-0,2	-0,3	-0,8	-0,5	0,1	-0,0	1,8	0,0
Eu^{3+}	9,6	-1,4	8,5	8,3	-33,6	-2,4	-35,8	-36,1	10,8	-0,3	10,1	10,5
Tb^{3+}	35,6	6,5	34,3	42,0	-57,4	-8,7	-72,0	-66,1	79,2	19,4	73,9	98,6
Dy^{3+}	31,9	7,4	37,0	39,3	-51,4	-10,0	-57,3	-61,5	71,1	22,3	89,6	93,4
Ho^{3+}	25,3	2,9	29,8	28,2	-40,8	-3,9	-46,6	-44,7	56,3	8,8	70,5	65,1
Er^{3+}	17,2	-2,4	17,3	14,8	-27,7	3,2	-19,6	-24,5	38,2	-7,2	37,1	31,0
Tm^{3+}	9,2	-3,9	2,8	5,3	-14,8	5,3	-15,5	-9,5	20,4	-11,7	-1,9	8,7
Yb^{3+}	2,9	-1,6	-2,1	1,3	-4,7	2,2	-4,8	-2,5	6,4	-4,8	-1,0	1,6

Tabelle B.52: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyrazolkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,4	-0,3	-0,6	0,1	2,0	5,7	5,4	7,7	2,1	3,8	4,9	5,9
Pr ³⁺	1,3	-0,6	2,1	0,7	6,0	10,1	13,0	16,1	6,4	6,7	11,8	16,1
Nd ³⁺	2,0	-0,2	1,7	1,8	9,1	3,9	17,2	13,0	9,6	2,6	14,1	12,3
Sm ³⁺	-0,0	0,0	1,7	0,0	-0,1	-0,5	0,1	-0,6	-0,1	-0,3	-0,2	-0,4
Eu ³⁺	-4,8	0,2	-4,6	-4,5	-21,6	-3,5	-24,2	-25,1	-22,9	-2,4	-25,0	-25,2
Tb ³⁺	5,3	9,7	14,5	15,1	-44,7	-6,5	-54,5	-51,1	-35,3	10,7	-58,2	-24,5
Dy ³⁺	4,8	11,2	-45,0	16,0	-40,1	-7,4	-75,8	-47,5	-31,6	12,4	-1,0	-19,3
Ho ³⁺	3,8	4,4	22,6	8,2	-31,8	-2,9	-27,8	-34,7	-25,1	4,8	-12,9	-20,2
Er ³⁺	2,6	-3,6	—	-1,1	-21,6	2,4	-18,2	-19,2	-17,0	-4,0	-22,6	-21,0
Tm ³⁺	1,4	-5,9	-11,6	-4,5	-11,5	3,9	-8,5	-7,6	-9,1	-6,5	-15,7	-15,6
Yb ³⁺	0,4	-2,4	-4,5	-2,0	-3,6	1,6	-5,4	-2,0	-2,9	-2,7	-4,8	-5,5

Tabelle B.53: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette, C₁₂ bis C₁₄, in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₂				C ₁₃				C ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,3	0,4	0,6	0,6	-0,1	0,2	-0,1	0,0	0,0	0,5	0,5	0,6
Pr ³⁺	0,8	0,7	1,2	1,4	-0,4	0,3	-0,1	-0,1	0,1	0,9	1,0	1,0
Nd ³⁺	1,2	0,3	1,6	1,4	-0,6	0,1	-0,3	-0,5	0,2	0,4	0,6	0,5
Sm ³⁺	-0,0	-0,0	0,0	-0,0	0,0	-0,0	0,1	-0,0	-0,0	-0,0	0,1	-0,0
Eu ³⁺	-2,8	-0,2	-3,0	-3,0	1,3	-0,1	1,3	1,2	-0,4	-0,3	-0,7	-0,7
Tb ³⁺	-6,9	2,9	3,1	-4,0	5,7	0,9	-0,5	6,6	2,7	3,8	4,7	6,5
Dy ³⁺	-6,2	3,4	3,3	-2,8	5,1	1,0	-0,2	6,2	2,4	4,4	5,6	6,8
Ho ³⁺	-4,9	1,3	-7,4	-3,6	4,1	0,4	8,3	4,5	1,9	1,7	4,3	3,6
Er ³⁺	-3,4	-1,1	-4,2	-4,5	2,8	-0,3	2,3	2,4	1,3	-1,4	0,3	-0,1
Tm ³⁺	-1,8	-1,8	-3,0	-3,6	1,5	-0,5	-0,6	0,9	0,7	-2,3	-2,5	-1,6
Yb ³⁺	-0,6	-0,7	-0,7	-1,3	0,5	-0,2	-0,1	0,2	0,2	-0,9	-1,0	-0,7

Tabelle B.54: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Stickstoffatome N₈ und N₉ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die klassischen Werte. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	135	124	213	259	4	-0	3	4
Pr ³⁺	410	218	579	628	13	-1	11	12
Nd ³⁺	620	85	782	705	19	-0	20	19
Sm ³⁺	-8	-10	-48	-18	-0	0	-1	-0
Eu ³⁺	-1474	-76	-1546	-1550	-45	0	-45	-45
Tb ³⁺	-3845	-182	-4349	-4027	-165	2	-160	-163
Dy ³⁺	-3448	-210	-3614	-3658	-148	2	-146	-146
Ho ³⁺	-2734	-82	-2719	-2817	-117	1	-116	-116
Er ³⁺	-1857	68	-1808	-1789	-80	-1	-83	-80
Tm ³⁺	-992	110	-908	-882	-43	-1	-42	-44
Yb ³⁺	-313	45	-245	-267	-13	-0	-11	-14

B.2.4 Variierte Reilley-Methode, Spiliadis-Pinkerton-Werte

Tabelle B.55: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinprotonen H_{3/5} und H₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	H ₄				H _{3/5}			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,22	1,11	1,26	1,33	0,45	0,92	1,27	1,37
Pr ³⁺	0,68	1,93	2,52	2,61	1,37	1,61	3,13	2,98
Nd ³⁺	1,02	0,74	1,93	1,76	2,07	0,61	2,72	2,68
Sm ³⁺	-0,05	0,12	0,14	0,07	-0,10	0,10	0,16	-0,00
Eu ³⁺	-1,73	-0,70	-2,35	-2,44	-3,52	-0,58	-4,07	-4,10
Tb ³⁺	6,48	1,41	1,90	7,90	6,22	1,88	0,07	8,10
Dy ³⁺	5,82	1,65	6,37	7,46	5,58	2,19	6,59	7,77
Ho ³⁺	4,61	0,64	6,72	5,25	4,42	0,85	7,35	5,28
Er ³⁺	3,13	-0,53	3,78	2,61	3,01	-0,70	3,58	2,31
Tm ³⁺	1,67	-0,87	-0,75	0,80	1,60	-1,16	-1,19	0,45
Yb ³⁺	0,53	-0,36	-0,95	0,17	0,51	-0,48	-1,32	0,03

Tabelle B.56: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die die Protonen H₁₁, H₁₂ und H₁₄ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben..

Ion	H ₁₁				H _{12a}				H _{12b}				H ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,35	0,80	1,12	1,16	-0,09	-0,03	-0,16	-0,12	0,01	-0,41	-0,34	-0,40	0,04	0,55	0,56	0,59
Pr ³⁺	1,08	1,40	2,50	2,47	-0,28	-0,05	-0,42	-0,34	0,02	-0,71	-0,68	-0,69	0,11	0,96	1,00	1,07
Nd ³⁺	1,62	0,53	2,19	2,15	-0,43	-0,02	-0,34	-0,45	0,02	-0,27	-0,34	-0,25	0,17	0,37	0,63	0,54
Sm ³⁺	-0,08	0,09	0,13	0,01	0,02	-0,00	0,00	0,02	-0,00	-0,05	0,00	-0,05	-0,01	0,06	0,11	0,05
Eu ³⁺	-2,76	-0,51	-3,24	-3,26	0,73	0,02	0,80	0,75	-0,04	0,26	0,17	0,22	-0,29	-0,35	-0,59	-0,64
Tb ³⁺	1,73	3,88	0,89	5,61	-0,34	-0,12	1,05	-0,46	-4,74	-0,71	-2,67	-5,45	3,30	3,99	5,37	7,29
Dy ³⁺	1,55	4,51	4,88	6,06	-0,31	-0,14	-4,43	-5,08	-4,25	-0,83	-4,43	-5,08	2,96	4,64	6,49	7,60
Ho ³⁺	1,23	1,78	4,25	2,99	-0,24	-0,32	-0,61	-0,30	-3,37	-0,32	-4,34	-3,69	2,35	1,81	4,74	4,16
Er ³⁺	0,84	-1,44	0,27	-0,61	-0,17	0,04	-0,49	-0,12	-2,29	0,27	-2,67	-2,02	1,59	-1,49	0,61	0,11
Tm ³⁺	0,45	-2,39	-3,41	-1,94	-0,09	0,07	0,30	-0,02	-1,22	0,44	-0,05	-0,78	0,85	-2,46	-2,55	-1,61
Yb ³⁺	0,14	-0,99	-1,60	-0,85	-0,03	0,03	0,39	0,00	-0,39	0,18	0,43	-0,20	0,27	-1,02	-1,12	-0,75

Tabelle B.57: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyridinkohlenstoffe $C_{2/6}$ bis C_4 in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinnerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C_4				$C_{3/5}$				$C_{2/6}$			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce^{3+}	-1,2	2,6	1,0	1,4	4,4	1,0	5,3	5,4	-1,5	1,8	1,0	0,4
Pr^{3+}	-3,6	4,6	1,0	1,0	13,4	1,8	15,4	15,1	-4,5	3,2	1,0	-1,3
Nd^{3+}	-5,5	1,7	-2,1	-3,7	20,2	0,7	19,2	20,8	-6,8	1,2	-2,1	-5,6
Sm^{3+}	0,3	0,3	0,5	0,6	-1,0	0,1	-0,8	-0,9	0,3	0,2	0,5	0,5
Eu^{3+}	9,3	-1,7	8,5	7,6	-34,3	-0,6	-35,8	-34,9	11,5	-1,2	8,5	10,4
Tb^{3+}	35,7	6,4	34,3	42,0	-57,3	-8,7	-72,0	-66,1	79,4	19,1	73,9	98,5
Dy^{3+}	32,0	7,4	37,0	39,4	-51,4	-10,2	-57,3	-61,6	71,2	22,2	89,8	93,4
Ho^{3+}	25,3	2,9	29,8	28,2	-40,7	-4,0	-46,6	-44,7	56,5	8,6	70,5	65,1
Er^{3+}	17,2	-2,4	14,8	14,9	-27,7	3,3	-19,6	-24,4	38,4	-7,1	37,1	31,3
Tm^{3+}	9,2	-3,9	2,8	5,3	-14,8	5,4	-15,5	-9,4	20,5	-11,7	-1,9	8,7
Yb^{3+}	2,9	-1,6	-2,1	1,3	-4,7	2,2	-4,8	-2,4	6,5	-4,9	-2,1	1,6

Tabelle B.58: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Pyrazolkohlenstoffe C₇ bis C₁₀ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₇				C ₁₀				C ₁₁			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	0,6	-0,8	-0,6	-0,2	2,8	4,5	5,4	7,3	2,9	2,6	4,9	5,5
Pr ³⁺	1,9	-1,4	2,1	0,5	8,4	7,9	13,0	16,4	8,8	4,5	11,8	13,3
Nd ³⁺	2,9	-0,5	1,7	2,3	12,7	3,0	17,2	15,7	13,3	1,7	14,1	15,0
Sm ³⁺	-0,1	-0,1	1,7	-0,2	-0,6	0,5	0,1	-0,1	-0,7	0,3	-0,2	-0,4
Eu ³⁺	-4,9	0,5	-4,6	-4,3	-21,6	-2,9	-24,2	-24,5	-22,6	-1,6	-25,0	-24,3
Tb ³⁺	5,7	9,4	14,5	15,1	-44,6	-6,5	-54,5	-51,1	-35,4	10,6	-58,2	-24,7
Dy ³⁺	5,1	11,0	-45,0	16,1	-40,0	-7,5	-75,8	-47,5	-31,7	12,3	-1,0	-19,4
Ho ³⁺	4,1	4,3	22,6	8,3	-31,7	-2,9	-27,8	-34,7	-25,1	4,8	-12,9	-20,3
Er ³⁺	2,8	-3,5	—	-0,8	-21,6	2,4	-18,2	-19,1	-17,1	-4,0	-22,6	-21,0
Tm ³⁺	1,5	-5,8	-11,6	-4,3	-11,5	4,0	-8,5	-7,5	-9,1	-6,5	-15,7	-15,7
Yb ³⁺	0,5	-2,4	-4,5	-1,9	-3,6	1,7	-5,4	-2,0	-2,9	-2,7	-4,8	-5,6

Tabelle B.59: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die Kohlenstoffe der aliphatischen Seitenkette, C₁₂ bis C₁₄, in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spinerwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	C ₁₂				C ₁₃				C ₁₄			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ^{para}_{obs}	δ^{para}_{calcd}
Ce ³⁺	0,3	0,3	0,6	0,7	-0,2	0,4	-0,1	0,2	0,0	0,4	0,5	0,7
Pr ³⁺	1,0	0,6	1,2	1,6	-0,6	0,7	-0,1	0,1	0,1	1,2	1,0	1,3
Nd ³⁺	1,5	0,2	1,6	1,8	-0,8	0,2	-0,3	-0,6	0,1	0,5	0,6	0,6
Sm ³⁺	-0,1	0,0	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	-0,0	0,1	0,1	0,1
Eu ³⁺	-2,6	-0,2	-3,0	-2,8	1,4	-0,2	1,3	1,2	-0,2	-0,4	-0,7	-0,7
Tb ³⁺	-6,9	2,9	3,1	-4,0	5,7	0,9	-0,5	6,6	2,7	3,7	4,7	6,5
Dy ³⁺	-6,2	3,4	3,3	-2,8	5,1	1,0	-0,2	6,2	2,4	4,4	5,6	6,8
Ho ³⁺	-4,9	1,3	-7,4	-3,6	4,1	0,4	8,3	4,5	1,9	1,7	4,3	3,6
Er ³⁺	-3,4	-1,1	-4,2	-4,4	2,8	-0,3	2,3	2,4	1,3	-1,4	0,3	-0,1
Tm ³⁺	-1,8	-1,8	-3,0	-3,6	1,5	-0,5	-0,6	0,9	0,7	-2,3	-2,5	-1,6
Yb ³⁺	-0,6	-0,7	-0,7	-1,3	0,5	-0,2	-0,1	0,2	0,2	-1,0	-1,0	-0,7

Tabelle B.60: Auftrennung des paramagnetischen Shifts für die zugänglichen Stickstoffatome N₈ und N₉ in C5-BPP-Komplexen mit Hilfe der variierten Reilley-Methode. Für Spin Erwartungswerte $\langle S_z \rangle_{Ln}$ und Bleaney-Parameter C_{Ln} wurden die Werte von Pinkerton und Spiliadis verwendet. Alle Verschiebungen wurden berechnet für eine Temperatur von 300 K und sind in ppm angegeben.

Ion	N ₈				N ₉			
	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}	δ^{FCS}	δ^{PCS}	δ_{obs}^{para}	δ_{calcd}^{para}
Ce ³⁺	196	-29	213	167	6	-2	3	4
Pr ³⁺	594	-51	579	543	17	-3	11	14
Nd ³⁺	895	-19	782	875	25	-1	20	24
Sm ³⁺	-45	3	-48	-48	-1	-0	-1	-1
Eu ³⁺	-1521	19	-1546	-1503	-43	1	-45	-42
Tb ³⁺	-3891	-213	-4349	-4104	-165	1	-160	-163
Dy ³⁺	-3489	-247	-3614	-3737	-148	2	-146	-146
Ho ³⁺	-2766	-96	-2719	-2862	-117	1	-116	-117
Er ³⁺	-1879	79	-1808	-1800	-80	-1	-83	-80
Tm ³⁺	-1003	131	-908	-872	-42	-1	-42	-43
Yb ³⁺	-316	54	-245	-262	-13	-0	-11	-14

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Charakterisierung von partitioningrelevanten Lanthaniden- und Actinidenkomplexen

mittels NMR-Spektroskopie

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit: _____

Hochschule und Jahr: _____

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung: _____

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erkläre und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift

¹⁾ Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung.