

INAUGURAL - DISSERTATION

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

vorgelegt von:
Dipl.-Chem. Antje Bremer
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 25.04.2014

**Spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung
von Cm(III) und Eu(III) mit
partitioning-relevanten N-Donor-Liganden**

Gutachter: Prof. Dr. Petra J. Panak
Prof. Dr. Thomas Fanghänel

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2011 bis Februar 2014 unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Petra Panak am Institut für Nukleare Entsorgung des Karlsruher Instituts für Technologie durchgeführt. Mein Dank gilt an erster Stelle Frau Prof. Dr. Petra Panak für die interessante Themenstellung, die hervorragende wissenschaftliche Betreuung sowie zahlreiche konstruktive und motivierende Diskussionen, die entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Auch Herrn Dr. Andreas Geist möchte ich besonders für die ständige Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen, die Unterstützung meiner Arbeit und die sehr angenehme Zusammenarbeit danken.

Mein Dank gilt weiterhin dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. Geckeis, der durch die Gewährung eines großen Freiraums die Grundlage für das Gelingen dieser Arbeit schuf.

Der EnBW danke ich für die Finanzierung meiner Arbeit und Herrn Prof. Dr. Münch sowie Herrn Dr. Walz für das Interesse an den Ergebnissen.

Allen Mitgliedern der Partitioning-Gruppe und insbesondere meinem Büro-Kollegen Björn möchte ich für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft herzlich danken. Bei allen Nutzern der Laser-Systeme bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die problemlose Einteilung der Messzeit.

Den Teilnehmern der Kaffeerunde möchte ich für die vielseitigen, humorvollen und interessanten Unterhaltungen und Diskussionen danken, die den Arbeitsalltag häufig bereichert haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich stets unterstützt und immer für mich da ist.

Kurzzusammenfassung

Bei der Entwicklung innovativer Brennstoffkreisläufe spielt die Trennung von Actiniden und Lanthaniden eine wichtige Rolle. Diese Trennung ist aufgrund der großen Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften und der Ionenradien von trivalenten Actiniden und Lanthaniden sehr anspruchsvoll, kann aber beispielsweise durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit hochselektiven Extraktionsmitteln erreicht werden. Es hat sich gezeigt, dass eine ausreichende Selektivität nur mit Stickstoff- oder Schwefeldonor-Liganden möglich ist. In der vorliegenden Dissertation wurde die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit verschiedenen partitioning-relevanten N-Donor-Liganden mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht. Ziel dieser Arbeiten ist ein besseres Verständnis für die molekularen Ursachen der Selektivität dieser Liganden. In diesem Zusammenhang werden in zahlreichen nationalen und internationalen Projekten zum einen detaillierte Untersuchungen von BTP- und BTBP-Liganden, welche zu den erfolgreichsten N-Donor-Liganden für die selektive Extraktion trivalenter Actinide zählen, durchgeführt und zum anderen werden Moleküle, die strukturell von diesen Liganden abgeleitet sind, auf ihre Extraktions- und Komplexierungseigenschaften hin untersucht. So wurden beispielsweise bei dem in dieser Arbeit untersuchten C5-BPP-Liganden (2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin) die Triazinringe des BTP-Grundgerüsts durch Pyrazolyringe ersetzt. Bei der Untersuchung der Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP wurde die Bildung von drei $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexen ($n = 1 - 3$) beobachtet. Die aus den spektroskopischen Daten bestimmte Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes beträgt $\log \beta_3 = 14.8 \pm 0.4$.

Aus Extraktionsexperimenten mit C5-BPP ist bekannt, dass dieser Ligand für die selektive Extraktion von trivalenten Actiniden aus salpetersauren Lösungen ein zusätzliches lipophiles Anion benötigt. Eine mögliche Erklärung für die Notwendigkeit dieses lipophilen Anions liefert der Vergleich der Stabilitätskonstanten des $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplexes mit der Stabilitätskonstanten des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, liegt die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes mit nPr-BTP bei vergleichbaren Bedingungen mehr als 3.5 Größenordnungen über der des 1:3-Komplexes mit C5-BPP. Die deutlich schwächeren Komplexierungseigenschaften sind offenbar die Ursache, warum C5-BPP, im Gegensatz zu nPr-BTP, nicht in der Lage ist trivalente Actinide als Nitrate aus salpetersaurer Lösung zu extrahieren.

Um ein besseres Verständnis der Funktion des lipophilen Anions zu erlangen, wurden auch Komplexierungsstudien in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure durchgeführt. Der Vergleich der Fluoreszenzspektren der Komplexspezies, die dabei mit steigender C5-BPP-

Konzentration auftraten, mit jenen, die in Abwesenheit des lipophilen Anions beobachtet wurden, zeigt, dass 2-Bromhexanoationen an das Cm(III)-Ion koordinieren, diese aber bei höheren C5-BPP-Konzentrationen durch den N-Donor-Liganden verdrängt werden. Infolge der Konkurrenz des lipophilen Anions als Liganden für das Metallion ist die Stabilitätskonstante des $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplexes mit $\log \beta_3 = 13.3 \pm 0.4$ in Anwesenheit der 2-Bromhexansäure etwas niedriger als im System ohne zusätzliches lipophiles Anion.

Basierend auf den Ergebnissen der einphasigen Experimente konnte die Zusammensetzung der Komplexspezies, die nach einer Extraktion in der organischen Phase vorliegt, bestimmt werden. Die Laserfluoreszenzspektroskopische Untersuchung der organischen Phase eines Cm(III)-Extraktionsexperiments hat gezeigt, dass auch in diesem Komplex drei C5-BPP-Moleküle an das Metallion koordiniert sind und sich die für die Ladungsneutralität benötigten 2-Bromcarbonsäureanionen in einer äußeren Koordinationssphäre befinden. Da die Zusammensetzung der Koordinationssphäre des Metallions aufgrund assoziativer Wechselwirkungen der Ligandmoleküle in der organischen Phase nicht durch eine Steigungsanalyse der Daten aus Extraktionsexperimenten bestimmt werden konnte, leisten die TRLFS-Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Funktion des zusätzlichen lipophilen Anions.

Zwei weitere Liganden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind der CyMe₄-BTBP-Ligand (6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin), welcher das derzeitige europäische Referenzmolekül für die selektive Extraktion trivalenter Actiniden darstellt, sowie der CyMe₄-BTPPhen-Ligand (2,9-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin), der eine Weiterentwicklung des CyMe₄-BTBP-Liganden darstellt. Dabei wurde die Bipyridineinheit durch eine Phenanthrolineinheit ersetzt, so dass die für die tetradentate Koordination an ein Metallion notwendige *cis*-Konformation durch die Molekülstruktur vorgegeben ist. Es konnte gezeigt werden, dass diese Präorganisation des Liganden einen positiven Einfluss auf das Komplexierungsverhalten hat. Die Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexe sind größer als die der jeweiligen CyMe₄-BTBP-Komplexe [Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen: $\log \beta_2 = 13.8 \pm 0.2$; Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen: $\log \beta_2 = 11.6 \pm 0.2$; Cm(III)-CyMe₄-BTBP: $\log \beta_2 = 12.4 \pm 0.2$; Eu(III)-CyMe₄-BTBP: $\log \beta_2 = 11.3 \pm 0.2$]. In Übereinstimmung mit literaturbekannten Extraktionsdaten ist die Differenz zwischen den für Cm(III) und Eu(III) bestimmten Werten für den CyMe₄-BTPPhen-Liganden größer als für den CyMe₄-BTBP Liganden. Somit konnte gezeigt werden, dass die Präorganisation des Liganden neben den Komplexierungseigenschaften auch die Selektivität verbessert und somit ein

wichtiger Faktor ist, der im Hinblick auf die Weiterentwicklung der Extraktionsliganden berücksichtigt werden muss.

Obwohl bekannt ist, dass die Speziation von An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexen vom verwendeten Lösungsmittel abhängt, gab es bisher keine systematischen Studien zu diesen Lösungsmittelleffekten. Da die Untersuchungen der Komplexbildungseigenschaften von N-Donor-Liganden häufig in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt werden, ist eine genaue Kenntnis dieser Abhängigkeit jedoch unumgänglich, um die Komplexbildungseigenschaften der Liganden vergleichen zu können. Daher wurden in dieser Arbeit der Einfluss des Wassergehalts in Alkohol/Wasser-Gemischen sowie der Einfluss des verwendeten Alkohols auf die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit nPr-BTP (2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin) untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass der Einfluss des Wassergehalts enorm ist. Im Methanol/Wasser-System nimmt die Stabilitätskonstante des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes beim Übergang von einem Gemisch mit 50 Vol.-% Wasser zu einem Gemisch mit 5 Vol.-% Wasser um 3.5 Größenordnungen zu. Die gleiche Abhängigkeit wurde auch für die Stabilitätskonstante des $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes beobachtet. Die Stabilitätskonstanten steigen dabei mit abnehmendem Wassergehalt erst geringfügig und bei geringem Wasseranteil (< 20 %) sehr stark an. Die Zunahme an sich ist mit der schwächeren Koordination von Methanolmolekülen an die Metallionen im Vergleich zu Wassermolekülen zu erklären. Der Verlauf ergibt sich durch die Vorzugssolvatation der Metallionen durch Wasser, das heißt durch die abweichende Zusammensetzung der Solvathülle im Vergleich zu der Zusammensetzung im Lösungsmittelreservoir.

Bei der Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen hat sich gezeigt, dass die Stabilitätskonstanten bei der Reduzierung des Wassergehalts im Lösungsmittelgemisch von 50 Vol.-% auf 5 Vol.-% sogar um 5 Größenordnungen zunimmt. Der Vergleich beider Alkohol/Wasser-Systeme ergab, dass sich der unterschiedliche Verlauf durch die Überlagerung verschiedener Effekte ergibt. Neben der unterschiedlich stark ausgeprägten Vorzugssolvatation der Metallionen durch Wasser in verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemischen und der unterschiedlichen Koordinationsstärke der Alkohole spielt auch ein Wechsel in der Triebkraft der Komplexbildung (enthalpie- zu entropiegetrieben) eine wichtige Rolle. Aufgrund dieses komplexen Zusammenwirkens verschiedener Faktoren und des in dieser Arbeit nachgewiesenen sehr starken Einflusses des Lösungsmittels ist die Verwendung des gleichen Lösungsmittelgemisches bei den Untersuchungen von zu vergleichenden Liganden unbedingt empfehlenswert. Ist dies beispielsweise aus Gründen der Löslichkeit nicht möglich, können die in dieser Arbeit

durchgeführten systematischen Untersuchungen als Grundlage für eine Abschätzung von Daten für eine Gegenüberstellung der Komplexierungseigenschaften von verschiedenen N-Donor-Liganden bei vergleichbaren Bedingungen dienen.

Abstract

The separation of trivalent actinides and lanthanides is an essential part of the development of improved nuclear fuel cycles. Liquid-liquid extraction is an applicable technique to achieve this separation. Due to the chemical similarity and the almost identical ionic radii of trivalent actinides and lanthanides this separation is, however, only feasible with highly selective extracting agents. It has been proven that molecules with soft sulphur or nitrogen donor atoms have a higher affinity for trivalent actinides. In the present work, the complexation of Cm(III) and Eu(III) with N-donor ligands relevant for partitioning has been studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS). This work aims at a better understanding of the molecular reason of the selectivity of these ligands. In this context, enormous effort has been and is still put into detailed investigations on BTP and BTBP ligands, which are the most successful N-donor ligands for the selective extraction of trivalent actinides, to date. Additionally, the complexation and extraction behavior of molecules which are structurally related to these ligands is studied. The ligand C5-BPP (2,6-bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine) where the triazine rings of the aromatic backbone of the BTP ligands have been replaced by pyrazole rings is one of these molecules. Laser fluorescence spectroscopic investigation of the complexation of Cm(III) with this ligand revealed stepwise formation of three $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ complexes ($n = 1 - 3$). The stability constant of the 1:3 complex was determined ($\log \beta_3 = 14.8 \pm 0.4$).

Extraction experiments have shown that, in contrast to BTP and BTBP ligands, C5-BPP needs an additional lipophilic anion source such as a 2-bromocarboxylic acid to selectively extract trivalent actinides from nitric acid solutions. The comparison of the stability constant of the $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ complex with the stability constant of the $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ complex provides a feasible explanation for the necessity of this lipophilic anion. As has been demonstrated in this work, the stability constant of the 1:3 complex with nPr-BTP is 3.5 orders of magnitude higher than the stability constant of the respective complex with C5-BPP under comparable conditions. The weaker complexation properties of C5-BPP might explain why C5-BPP is not able to selectively extract trivalent actinides directly as nitrate complexes from nitric acid solutions.

To gain a better understanding of the role of the additional lipophilic anion, complexation studies have been performed in presence of 2-bromohexanoic acid. Comparison of the three complex species observed with increasing C5-BPP concentration in presence of 2-bromohexanoic acid with those found in the system without the lipophilic anion, revealed that 2-bromohexanoate anions coordinate to the Cm(III) ion but are replaced by the N-donor

ligand at high C5-BPP concentrations. Due to the presence of 2-bromohexanoate ions as competing ligands, the stability constant of the resulting $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ complex ($\log \beta_3 = 13.3 \pm 0.4$) is lower than the stability constant of the 1:3 complex determined in absence of the lipophilic anion ($\log \beta_3 = 14.8 \pm 0.4$).

The stoichiometry of the species that exist in the organic phase post extraction cannot be determined from the results of extraction experiments due to aggregation of the ligand molecules. Therefore, the results of the monophasic complexation studies are of particular value to determine the stoichiometry of the extracted complex species. The laser fluorescence spectroscopic investigation of Cm(III) in the organic phase after extraction has shown that three C5-BPP molecules are coordinated to the Cm(III) ion and that the three 2-bromohexanoate ions, which are necessary for the charge neutrality of the complex, are located in an outer coordination sphere. The elucidation of the stoichiometry based on the TRIFS investigations, is an important contribution to a fundamental understanding of the role of the lipophilic anion.

Two related ligands investigated in the present work are $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ (6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine), which is the current European reference molecule for the selective extraction of trivalent actinides, and $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ (2,9-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline). In case of the later the bipyridine moiety of $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ is replaced by a phenanthroline moiety, thus locking the *cis*-conformation necessary for metal ion ligation which is less favored for the BTBP ligands. TRIFS studies of these ligands revealed a positive impact of this preorganization on the complexation behavior. The stability constants of the Cm(III)- and Eu(III)- $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ 1:2 complexes formed are higher than those of the respective $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ 1:2 complexes [$\text{Cm}(\text{III})\text{-CyMe}_4\text{-BTPPhen}$: $\log \beta_2 = 13.8 \pm 0.2$; $\text{Eu}(\text{III})\text{-CyMe}_4\text{-BTPPhen}$: $\log \beta_2 = 11.6 \pm 0.2$; $\text{Cm}(\text{III})\text{-CyMe}_4\text{-BTBP}$: $\log \beta_2 = 12.4 \pm 0.2$; $\text{Eu}(\text{III})\text{-CyMe}_4\text{-BTBP}$: $\log \beta_2 = 11.3 \pm 0.2$]. In accordance with extraction results from literature, the difference between the stability constant of the Cm(III) and the Eu(III) complex is higher for the $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ ligand. Hence, owing to the TRIFS investigations, it was proven that the preorganization is an important factor contributing to the selectivity of extracting agents.

Although it is well known that the speciation of An(III)- and Ln(III)-BTP complexes depends on the solvent used, no systematic study on this solvent effect has been performed so far. Since N-donor ligands are often studied in differing solvents, a detailed knowledge of the influence of the solvent is essential for the comparison of different ligands. Therefore, the complexation reactions of Cm(III) and Eu(III) with *nPr*-BTP (2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-

3-yl)pyridine) have been used in the present work to investigate the influence of the water content in alcohol/water mixtures as well as the influence of the alcohol used. As a result, a significant influence of the water content has been observed. The stability constants of both the Cm(III)- and Eu(III)-nPr-BTP 1:3 complexes increase by 3.5 orders of magnitude when the water content in a methanol/water mixture decreases from 50 vol.-% to 5 vol.-%. This increase can be explained by a weaker coordination of methanol molecules to the metal ions when compared to water molecules. The evolution of the stability constants over the decreasing water content is based on the preferential solvation of the metal ion by water in alcohol/water mixtures.

Investigations of the complexation of Cm(III) with nPr-BTP in 2-propanol/water mixtures showed an increase of the stability constant by five orders of magnitude when the water content is decreased from 50 vol.-% to 5 vol.-%. The comparison of the solvent effect in both systems revealed that the difference in the evolution of the change of the stability constant over the decreasing water content is the result of several superimposed effects. In addition to the unequal preferential solvation of water in mixtures with differing alcohols and the different ability of alcohols to ligate the metal ion, a change in the free energy parameters of the complexation reaction (enthalpy-/entropy-driven) is an important factor. Due to this extremely complex correlation, use of the same solvent is highly recommended when comparing the complexation properties of different ligands. If this is not possible, for example due to solubility problems, the systematic investigation presented in this work may serve as basis for a reliable estimation of data to compare complexation properties of different ligands.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Kenntnisstand	6
2.1 Das „Partitioning & Transmutation“-Konzept	6
2.1.1 Partitioning	7
2.1.3 Extraktionsliganden für den SANEX-Prozess	10
2.1.4 C5-BPP	13
2.1.5 CyMe ₄ -BTBP und CyMe ₄ -BTPPhen	15
2.1.6 Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilitätskonstanten von BTP-Komplexen	17
2.2 Lanthanide und Actinide	20
2.2.1 Oxidationsstufen der Lanthanide und Actinide	20
2.2.2 Koordinationschemie der Lanthanidionen und Actinidionen	22
2.3 Grundlagen der TRLFS	24
2.3.1 Lumineszenzeigenschaften von Lanthanidionen und Actinidionen	24
2.3.2 Lumineszenzeigenschaften von Eu(III)	26
2.3.3 Lumineszenzeigenschaften von Cm(III)	30
2.3.4 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	33
2.4 Lösungsmittelleffekte	37
2.4.1 Lösungsmittelleffekte und empirische Lösungsmittelparameter	37
2.4.2 Binäre Lösungsmittelgemische	41
3. Experimenteller Teil	45
3.1 Chemikalien	45
3.2 Probenpräparation für die TRLFS-Untersuchungen mit C5-BPP	45
3.3 Probenpräparation für die TRLFS-Untersuchungen mit CyMe ₄ -BTPPhen und CyMe ₄ -BTBP	46
3.4 Probenpräparation für die TRLFS-Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilitätskonstanten von (Cm(nPr-BTP) ₃) ³⁺ - und (Eu(nPr-BTP) ₃) ³⁺ -Komplexen	47
3.5 Das TRLF-Spektrometer	49

4. Synthese und TRLFS-Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit C5-BPP	50
4.1 Synthese von C5-BPP	50
4.2 Ergebnisse der TRLFS-Untersuchungen	52
4.2.1 Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP	52
4.2.2 Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure	59
4.2.3 Vergleich von einphasigen und zweiphasigen Experimenten	64
4.2.4 Komplexierung von Eu(III) mit C5-BPP in Ab- und Anwesenheit von 2-Bromhexansäure	65
4.2.5 Zusammenfassung der TRLFS-Untersuchungen mit C5-BPP	69
5. TRLFS-Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP	71
5.1 Untersuchung der Komplexierungskinetik	71
5.1.1 Kinetik der Komplexierung von Cm(III)	71
5.1.2 Kinetik der Komplexierung von Eu(III)	73
5.2 Komplexierung von Cm(III) mit CyMe ₄ -BTPPhen und CyMe ₄ -BTBP	77
5.2.1 Komplexierung von Cm(III) mit CyMe ₄ -BTPPhen	77
5.2.2 Komplexierung von Cm(III) mit CyMe ₄ -BTBP	80
5.2.3 Tabellarische Zusammenfassung der Cm(III)-Batch-Experimente	81
5.3 Komplexierung von Eu(III) mit CyMe ₄ -BTPPhen und CyMe ₄ -BTBP	82
5.3.1 Komplexierung von Eu(III) mit CyMe ₄ -BTPPhen	82
5.3.2 Komplexierung von Eu(III) mit CyMe ₄ -BTBP	84
5.3.3 Tabellarische Zusammenfassung der Eu(III)-Batch-Experimente	86
5.4 Diskussion der Stabilitätskonstanten	87
5.5 Vergleich von einphasigen und zweiphasigen Experimenten mit CyMe ₄ -BTPPhen und CyMe ₄ -BTBP	90
5.5.1 Cm(III) in einphasigen und zweiphasigen Experimenten	90
5.5.2 Eu(III) in einphasigen und zweiphasigen Experimenten	92

6. Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilitätskonstanten von An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexen	96
6.1 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen	96
6.1.1 Solvensspezies von Cm(III) in Methanol/Wasser-Gemischen	96
6.1.2 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 1:1	98
6.1.3 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 7:1	100
6.1.4 Zusammenfassung der Komplexierungsuntersuchungen mit Cm(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen	102
6.2 Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen	106
6.2.1 Solvensspezies von Eu(III) in Methanol/Wasser-Gemischen	106
6.2.2 Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 1:1	107
6.2.3 Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 7:1	110
6.2.4 Zusammenfassung der Komplexierungsuntersuchungen mit Eu(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen	112
6.3 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen	114
6.3.1 Solvensspezies von Cm(III) in 2-Propanol/Wasser-Gemischen	114
6.3.2 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol : Wasser 1:1	117
6.3.3 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol : Wasser 7:1	119
6.3.4 Zusammenfassung der Komplexierungsuntersuchungen mit Cm(III) und nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen	121
7. Zusammenfassung	126
8. Literaturverzeichnis	132
9. Liste der Veröffentlichungen	139
9.1 Publikationen	139
9.2 Vorträge	139
9.3 Posterpräsentationen	140

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	-	Abbildung
An	-	Actinide
BTBP	-	6,6'-Bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
BTP	-	2,6-Bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
bzw.	-	beziehungsweise
C5-BPP	-	2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin
C ₅ -hemi-BTP	-	6-(5,6-Dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
CyMe ₄ -BTBP	-	6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
CyMe ₄ -BTP	-	2,6-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
CyMe ₄ -BTPhen	-	2,9-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin
D	-	Verteilungsverhältnis
d. A.	-	diese Arbeit
DIAMEX	-	Diamide Extraction
DMDOHEMA	-	N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy)ethylmalonamid
DMSO	-	Dimethylsulfoxid
E	-	Energie
engl.	-	englisch
Et-BTP	-	2,6-Bis(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
EXAFS	-	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FI-Faktor	-	Fluoreszenzintensitätsfaktor
G	-	Freie Enthalpie
GWd	-	Gigawatt-Tage
H	-	Enthalpie
HSAB	-	Hard and Soft Acids and Bases
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
k _B	-	Boltzmann-Konstante
konz.	-	konzentriert
LFER	-	Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen (engl.: <i>Linear Free Energy Relationship</i>)
Lit.	-	Literatur
Ln	-	Lanthanide

LUCA	-	Lanthaniden und Curium Americium Trennung
MA	-	Minore Actinide
Me	-	Methyl-Rest
nPr-BTP	-	2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
P&T	-	Partitioning und Transmutation
Pr	-	Propyl-Rest
PUREX	-	Plutonium and Uranium Recovery by Extraction
R	-	Alkylgruppe
Ref.		Referenz
S	-	Entropie
s. u.	-	siehe unten
SANEX	-	Selective Actinide Extraction
SF	-	Trennfaktor (engl.: separation factor)
SM	-	Schwermetall
SO ₃ -Ph-BTP	-	2,6-Bis(5,6-di(sulfophenyl)-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
Sv	-	Sievert
Tab.	-	Tabelle
TBP	-	Tri-n-butylphosphat
<i>tert</i> -Bu-C2-BTBP	-	4- <i>tert</i> -Butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
TODGA	-	N,N,N',N'-Tetra-n-octyl-diglycolamid
TRLFS	-	zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl.: time-resolved laser fluorescence spectroscopy)
UV	-	Ultraviolett
V	-	Volumen
vgl.	-	vergleiche
VIS	-	sichtbar (engl.: visible)
Vol.	-	Volumen
z. B.	-	zum Beispiel

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Nutzung von Kernenergie stellt eine grundlastfähige Methode der Stromerzeugung dar, die unabhängig von fossilen Brennstoffen und nur mit einem geringen Kohlendioxidausstoß verbunden ist. Trotzdem steht die Kernkraft vor allem aufgrund der anfallenden hochradioaktiven Abfälle und der noch nicht abschließend geklärten Frage deren Entsorgung häufig in der öffentlichen Kritik. Derzeit werden weltweit zwei verschiedene Entsorgungsstrategien verfolgt. Zum einen können die Abfälle direkt in einer tiefen geologischen Gesteinsformation mit dem Ziel einer langfristigen Isolierung von der Biosphäre endgelagert werden, zum anderen kann in einem sogenannten „geschlossenen Brennstoffkreislauf“ eine Aufarbeitung der abgebrannten Brennelemente erfolgen. Diese bestehen zum weitaus größten Teil aus unverbrauchtem Uran, enthalten aber auch Spaltprodukte und Transuranelemente, die durch Neutroneneinfangreaktionen von ^{235}U und ^{238}U und darauf folgende β^- -Zerfälle entstanden sind (Abb. 1.1). Bei der herkömmlichen Wiederaufarbeitung, wie sie Frankreich, Großbritannien und Japan praktizieren, wird das im Reaktor nicht gespaltene Uran sowie das neu entstandene Plutonium abgetrennt und in Form von Mischoxidbrennelementen wiederverwendet.

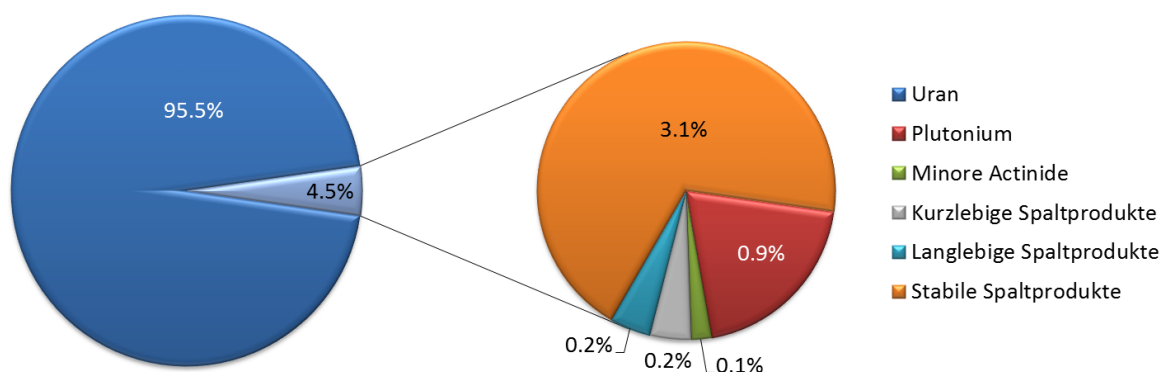


Abb. 1.1: Zusammensetzung des abgebrannten Kernbrennstoffs eines Druckwasserreaktors mit Uranoxid-Brennstoff (Abbrand: 33 GWd/t, zehn Jahre Kühlung, Angaben gemäß Ref. 1). Der Begriff „minore Actinide“ (MA) umfasst die Elemente Neptunium, Americium und Curium.

Derzeit gibt es in vielen Ländern Überlegungen zur Entwicklung innovativer Brennstoffkreisläufe, bei denen ein noch größerer Anteil der Abfälle wiederverwertet werden soll. In diesem Zusammenhang wurde beispielsweise das sogenannte „Partitioning und Transmutation“ (P&T)-Konzept entworfen. Es basiert darauf, dass die Langzeitradiotoxizität und die Langzeitwärmeleistung der radioaktiven Abfälle durch die Transuranelemente Neptunium, Plutonium und Americium bestimmt werden, obwohl diese nur einen geringen Massenanteil der Abfälle stellen. Ziel des P&T-Konzepts ist darum die Abtrennung dieser Elemente

¹ M. Salvatores, G. Palmiotti, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **2011**, 66, 144-166.

(Partitioning) und deren Recycling als Brennstoff für eine neue Generation von Kernreaktoren.^{1,2,3,4} Dabei könnten die langlebigen Transurane durch neutroneninduzierte Kernreaktionen in kurzlebige oder gar stabile Nuklide überführt werden (Transmutation). Neben dem Aspekt der Schonung natürlicher Ressourcen zur Erzeugung von Kernenergie ist vor allem der positive Einfluss auf die Entwicklung eines sicheren Endlagers Motivation zur Verfolgung dieser Strategie. Insbesondere die Reduktion der Wärmeleistung ist im Hinblick auf die Gestaltung eines Endlagers von großer Bedeutung, da sie eine dichtere Lagerung der Abfälle ermöglicht und somit das benötigte Volumen für ein Endlager verringert.⁴

Ein wichtiger Teilschritt im Rahmen des P&T-Konzepts ist die Trennung der dreiwertigen Actiniden (An(III)) von den ebenfalls dreiwertigen Lanthaniden (Ln(III)).¹ Da einige Ln(III), deren gesamter Massenanteil etwa um den Faktor 20 über dem Anteil der An(III) liegt, einen großen Neutroneneinfangquerschnitt aufweisen, müssen die An(III) für eine effektive Transmutation separat vorliegen. Eine mögliche Technik für die selektive Abtrennung der An(III) ist die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Infolge der großen Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften und der Ionenradien von An(III) und Ln(III) ist es allerdings nicht möglich, herkömmliche Extraktionsmittel zu verwenden, welche über harte Sauerstoffatome koordinieren.^{5,6} Es hat sich gezeigt, dass ausschließlich Liganden, die über weiche Donor- atome (z.B. S, N) mit dem Metallionen in Wechselwirkung treten, eine ausreichend hohe Selektivität aufweisen.^{7,8} Die tridentaten 2,6-Bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTPs, Abb. 1.2 links)^{9,10,11,12} und die tetradentaten 6,6'-Bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBPs, Abb. 1.2 rechts)^{13,14,15,16} gehören zu den bisher vielversprechendsten Stickstoffdonor-Extraktionsliganden für die An(III)/Ln(III)-Trennung.

² OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), *Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Paris, **1999**.

³ J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H. W. Wiese, G. Heusener, J. Tommasi, G. Youinou, *Nucl. Energy* **2003**, *42*, 263-277.

⁴ OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), *Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation*, NEA No. 6894, Paris, **2011**.

⁵ D. F. Peppard, P. R. Gray, M. M. Markus, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6063-6064.

⁶ D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier, W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 334-343.

⁷ C. Musikas, P. Vitorge, D. Pattee, *Progress in trivalent actinide lanthanide group separation*, International Solvent Extraction Conference (ISEC 1983), Denver, Colorado, USA, 26. August – 2. September **1983**.

⁸ Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 61-68.

⁹ Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155-1170.

¹⁰ Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23-32.

¹¹ 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 J. Chem.* **2006**, *30*, 1171-1183.

¹² S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 213-229.

¹³ M. G. B. Drew, M. R. S. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 239-241.

¹⁴ M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, A. Geist, C. Madic, M. Weigl, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 645-662.

¹⁵ M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, C. Hill, C. Madic, *Dalton Trans.* **2006**, 1645-1653.

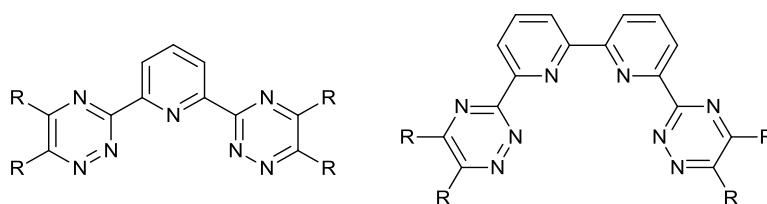


Abb. 1.2: Allgemeine Struktur der BTP-Liganden (links) und BTBP-Liganden (rechts).

Obwohl bereits eine Vielzahl von BTP- und BTBP-artigen Systemen untersucht worden ist, ist es bisher nicht gelungen, die molekulare Ursache für die Selektivität dieser Ligandklassen aufzuklären. Für eine gezielte Optimierung der Extraktionsmittel ist es allerdings unumgänglich, die Grundlage ihrer Wirksamkeit zu verstehen.¹⁷ Aus diesem Grund sollen weitere Liganden mit systematischen Variationen der Molekülstruktur auf ihre Komplexbildung mit An(III) und Ln(III) hin untersucht werden, in der Erwartung, ein besseres Verständnis der Selektivität zu erlangen und somit gezielt verbesserte Liganden synthetisieren zu können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die laserfluoreszenzspektroskopische Untersuchung verschiedener Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe mit partitioning-relevanten Stickstoffdonor-Liganden. Curium und Europium dienen aufgrund ihrer sehr guten fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften als Vertreter der An(III) und Ln(III). Beispiele für die untersuchten Liganden sind C5-BPP, CyMe₄-BTBP und CyMe₄-BTPPhen. Beim 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (C5-BPP, Abb. 1.3) werden im Zuge der systematischen Variation der Molekülstruktur die Triazinringe der BTPs durch zwei Pyrazolylringe ersetzt.^{18,19} C5-BPP soll zunächst synthetisiert und anschließend mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (engl.: *Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy*, TRFLS) hinsichtlich seiner Komplexbildungseigenschaften untersucht werden.

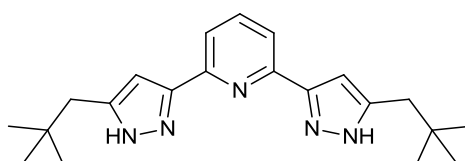


Abb. 1.3: Struktur des C5-BPPs.

¹⁶ A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. S. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson, C. Madic, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463-483.

¹⁷ A. Geist, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, K. Gompper, *FZK-Nachrichten* **2005**, *37*, 191-196.

¹⁸ M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880-2908.

¹⁹ A. Geist, U. Müllich, A. Wilden, S. Gülland, G. Modolo, *C5-BPP - a new highly selective extractant for the separation of trivalent actinides from lanthanides*, 19th International Solvent Extraction Conference (ISEC 2011), Santiago, Chile, 3.-7. Oktober **2011**.

Der bisher erfolgreichste Ligand des BTBP-Typs ist der sogenannte CyMe₄-BTBP-Ligand (6,6'-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin, Abb. 1.4 links).^{15,16} Dieser weist eine hohe Selektivität für An(III) sowie eine hohe Resistenz gegenüber Hydrolyse und Radiolyse auf und ist das derzeitige Referenzmolekül für die Entwicklung von An(III)-Trennprozessen.^{20,21,22} Eine Weiterentwicklung dieses sehr erfolgreichen Moleküls ist der CyMe₄-BTPPhen-Ligand (2,9-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin, Abb. 1.4 rechts), bei dem die für die Komplexierung von Metallionen mit vier Stickstoffatomen notwendige *cis*-Konformation des Chelatliganden durch die Phenanthrolineinheit vorgegeben ist. Davon verspricht man sich einen positiven Einfluss auf die Thermodynamik und die Kinetik der Extraktion.²³ Für beide Liganden sollen mittels TRLFS Komplexierungskonstanten für Cm(III) und Eu(III) bestimmt werden um so einen Vergleich der Komplexierungseigenschaften sowie der Selektivität zu ermöglichen und den Einfluss der Präorganisation zu überprüfen.

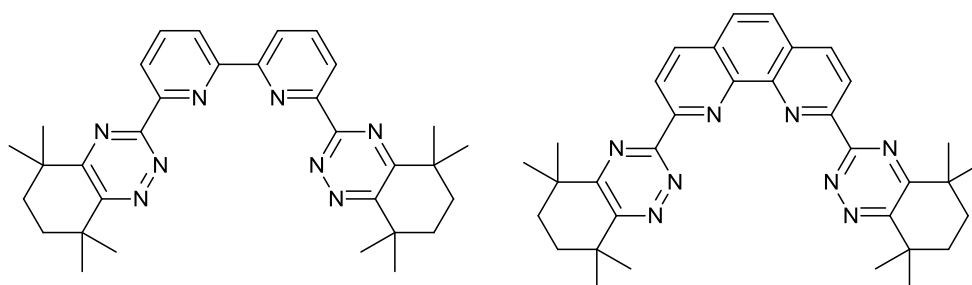


Abb. 1.4: Struktur des CyMe₄-BTBP-Liganden (links) und CyMe₄-BTPPhen-Liganden (rechts).

²⁰ D. Magnusson, B. Christiansen, M. R. S. Foreman, A. Geist, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 97-106.

²¹ G. Modolo, A. Wilden, H. Daniels, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, *Radiochim. Acta* **2013**, *101*, 155-162.

²² A. Wilden, G. Modolo, C. Schreinemachers, F. Sadowski, S. Lange, M. Sypula, D. Magnusson, A. Geist, F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 519-537.

²³ F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, J. F. Desreux, G. Vidick, N. Bouslimani, G. Modolo, A. Wilden, M. Sypula, T.-H. Vu, J.-P. Simonin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093-13102.

Es ist bekannt, dass die Wahl des Lösungsmittels die Speziation von An(III)- und Ln(III)-BTP- und -BTBP-Komplexen beeinflusst und somit die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe nur als konditional angesehen werden können. Allerdings gibt es bisher keine systematische Untersuchung zu diesem Lösungsmiteleinfluss. Da für die TRLFS-Untersuchungen üblicherweise Alkohol/Wasser-Gemische als Lösungsmittel eingesetzt werden, sollen im Rahmen dieser Arbeit die Auswirkungen eines variierenden Wassergehalts und der Einfluss der Wahl des Alkohols auf die Stabilitätskonstante des in dem jeweiligen Lösungsmittelgemisch gebildeten Komplexes untersucht werden. Als Referenzligand dient dabei 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (nPr-BTP, Abb. 1.5), von dem bekannt ist, dass er gute Löslichkeits- und Komplexierungseigenschaften hat.²⁴

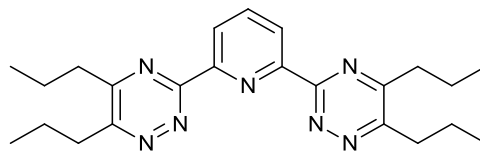


Abb. 1.5: Struktur des nPr-BTPs.

²⁴ S. Trumm, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3022-3028.

2. Kenntnisstand

2.1 Das „Partitioning & Transmutation“-Konzept

Die Strategie des im Zuge der Diskussion über die Handhabung abgebrannter Kernbrennstoffe entwickelten P&T-Konzepts ist die Abtrennung langlebiger Radionuklide aus dem radioaktiven Abfall und deren Überführung in kurzlebige oder stabile Nuklide durch neutroneninduzierte Kernreaktionen.^{1,2,3,4} Dieses Verfahren soll es ermöglichen, die Langzeitwärmeleistung und die Langzeitradiotoxizität nuklearer Abfälle zu reduzieren. Die Wärmeleistung ist vor allem in Hinblick auf die Gestaltung eines Endlagers entscheidend. Eine Minderung der Wärmeleistung erlaubt eine kompaktere Lagerung der radioaktiven Abfälle und somit eine effektivere Nutzung des Raums in einem Endlager.⁴

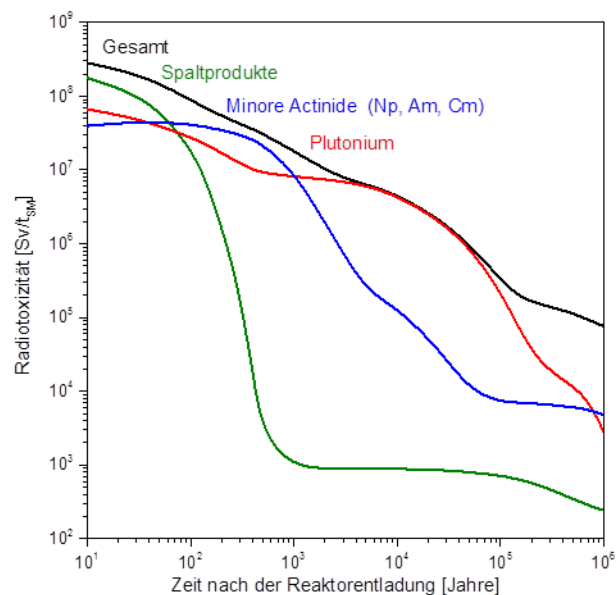


Abb. 2.1: Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs aus einem Druckwasserreaktor in Abhängigkeit von der Zeit nach der Reaktorentladung (4.2 % ^{235}U , Abbrand 50 GWd/ t_{SM} , Radiotoxizität bezogen auf Ingestion, Darstellung angelehnt an Abb. 1 in Ref. 25).

In Abb. 2.1 ist die Abnahme der Radiotoxizität einer Tonne abgebrannten Kernbrennstoffs nach der Entladung aus dem Reaktor als Funktion der Zeit gezeigt. Dabei sind sowohl die Gesamtradiotoxizität als auch die einzelnen Beiträge der Spaltprodukte (grün), der minoren Actiniden (MA; Neptunium, Americium und Curium; blau) und des Plutoniums (rot) dargestellt. In den ersten hundert Jahren bestimmt der Beitrag der kurzlebigen Spaltprodukte wie beispielsweise ^{137}Cs oder ^{90}Sr die Gesamtradiotoxizität des Abfalls. Für die Langzeitradiotoxizität hingegen sind die MA, insbesondere Americium und, nach ca. 1000 Jahren, Plutonium verantwortlich. Auch die Langzeitwärmeleistung, deren Entwicklung

²⁵ A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, *FZK-Nachrichten* **2004**, 36, 97-102.

sehr ähnlich dem in Abb. 2.1 dargestellten Verlauf für die Radiotoxizität ist, wird hauptsächlich von Plutonium und Americium bestimmt. Plutonium und die MA müssen folglich abgetrennt werden, um die Ziele des P&T-Konzepts zu erreichen.

2.1.1 Partitioning

Für die Abtrennung der Actiniden aus abgebrannten Kernbrennstoffen gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten.²⁶ Zum einen können pyrochemische Prozesse verwendet werden, bei denen die Abtrennung durch Elektrolyse oder reduktive Extraktion aus Salzschnmelzen erfolgt. Zum anderen stellen hydrometallurgische Verfahren basierend auf selektiver Flüssig-Flüssig-Extraktion eine Alternative dar, die bereits für verschiedene Trennprobleme großindustriell eingesetzt wird. Wichtigster Schritt bei diesen nass-technischen Verfahren ist die selektive Extraktion von Metallionen aus einer wässrigen in eine damit nicht mischbare organische Phase. Eine in der wässrigen Phase vorliegende Metallionenspezies M^{n+} bildet dabei mit einem in der organischen Phase gelösten Komplexbildner L einen Komplex, der nur in der organischen Phase löslich ist (Gleichung (2.1)).



Das Ausmaß der Effektivität und der Selektivität eines Extraktionsmittels im jeweiligen Lösungsmittel lässt sich über das Verteilungsverhältnis D und den Trennfaktor SF einer Extraktion quantifizieren. Das Verteilungsverhältnis ist als der Quotient der Metallionenkonzentration in der organischen und wässrigen Phase definiert (Gleichung (2.2)).

$$D_M = \frac{c(M)_{\text{org}}}{c(M)_{\text{aq}}} \quad (2.2)$$

Der Trennfaktor für zwei verschiedene Metallionen A und B ergibt sich aus dem Quotient der Verteilungsverhältnisse dieser Metallionen (Gleichung (2.3)).

$$SF_{M_A/M_B} = \frac{D_{M_A}}{D_{M_B}} \quad (2.3)$$

Da in abgebrannten Kernbrennstoffen eine Vielzahl verschiedener Elemente (ca. 40) enthalten ist, kann die Abtrennung der Actiniden durch Flüssig-Flüssig-Extraktion nicht in einem einzigen Extraktionsschritt gelingen. In Europa wurde deshalb ein Konzept entwickelt, bei dem die Partitionierung der Abfälle in einem mehrstufigen Verfahren erfolgen soll, basierend auf dem bereits großtechnisch in den Wiederaufarbeitungsanlagen in La Hague

²⁶ R. Malmbeck, C. Nourry, M. Ougier, P. Souček, J. P. Glatz, T. Kato, T. Koyama, *Energy Procedia* **2011**, 7, 93-102.

(Frankreich) oder Sellafield (England) zur Rückgewinnung von Uran und Plutonium eingesetzten PUREX-Prozess (**P**lutonium and **U**ranium **R**ecovery by **E**xtraction).²⁷ In Abb. 2.2 ist ein vereinfachtes Schema dieses mehrstufigen Prozesses dargestellt. Aus der Brennstofflösung, die man durch Auflösen der abgebrannten Kernbrennstoffe in Salpetersäure erhält, sollen zunächst mit Hilfe von Tri-n-butylphosphat (TBP, Abb. 2.3 links) in Kerosin Uran, Plutonium und Neptunium durch einem modifizierten PUREX-Prozess abgetrennt werden.²⁸

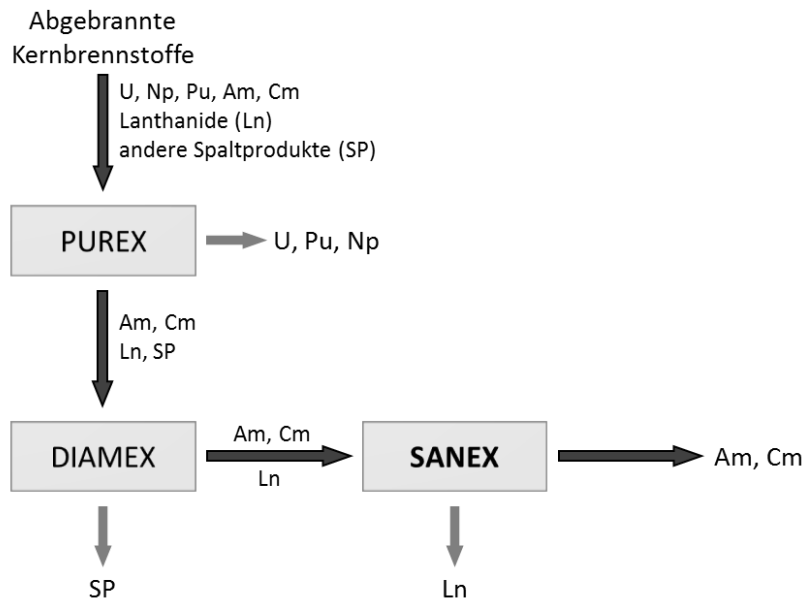


Abb. 2.2: Vereinfachtes Prozessschema zur Abtrennung von Uran, Plutonium und den minoren Actiniden aus abgebranntem Kernbrennstoff (Ln = Lanthanide, SP = andere Spaltprodukte).

In einem zweiten Schritt würden die dreiwertigen Actinide Americium und Curium gemeinsam mit den als Spaltprodukte entstandenen Lanthaniden von den übrigen Spaltprodukten abgetrennt werden. Als Extraktionsmittel würden in diesem als DIAMEX (**D**iamide **E**xtraction) bezeichneten Prozess Diamid-artige Liganden wie N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy)ethylmalonamid (DMDOHEMA, Abb. 2.3 mitte) oder N,N,N',N'-Tetra-n-octyl-diglycolamid (TODGA, Abb. 2.3 rechts)²⁹ dienen, welches bereits erfolgreich bei Testläufen mit echtem PUREX-Raffinat eingesetzt wurde.^{30,31,32}

²⁷ W. B. Lantham, T. C. Runion, *PUREX process for plutonium and uranium recovery*, USEAC Report ORNL-479, Oak Ridge, **1949**.

²⁸ B. Dinh, P. Moisy, P. Baron, J.-N. Calor, D. Espinoux, B. Lorrain, M. Benchikouhne-Ranchoux, *Modified PUREX first-cycle extraction for neptunium recovery*, International Solvent Extraction Conference (ISEC 2008), Tucso, Arizona, USA, 15.-19. September **2008**.

²⁹ Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 91-103.

³⁰ D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J. P. Glatz, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 351-355.

³¹ G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703-721.

³² D. Magnusson, B. Christiansen, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 26-35.

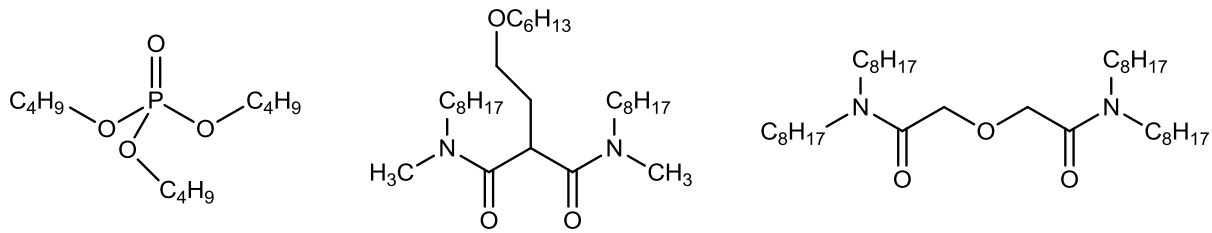


Abb. 2.3: Strukturformel von Tri-n-butylphosphat (TBP, links), N,N'-Dimethyl-N,N'-dioctyl-2-(2-hexyloxy)ethylmalonamid (DMDOHEMA, mitte) und N,N,N',N'-Tetra-n-octyl-diglycolamid (TODGA, rechts).

Da einige Lanthanidenisotope einen großen Neutroneneinfangquerschnitt aufweisen und zudem der Massenanteil der Ln(III) den der An(III) etwa um den Faktor 20 übersteigt, müssen die An(III) im Hinblick auf eine effektive Transmutation von den „Spaltlanthaniden“ (Yttrium und Lanthan bis Dysprosium) abgetrennt werden. Für diese Trennung, die im sogenannten SANEX-Prozess (**S**elective **A**ctinide **E**xtraction) erfolgen soll, werden bedingt durch die sehr ähnlichen Ionenradien und das annähernd identische chemische Verhalten von Ln(III) und An(III) hochselektive Extraktionsmittel benötigt. Es hat sich gezeigt, dass herkömmliche Extraktionsliganden, die über harte Sauerstoffatome koordinieren, nicht für diesen Prozess geeignet sind.^{5,6} Stattdessen müssen Komplexbildner mit vergleichsweise weichen Donoratomen wie Stickstoff oder Schwefel verwendet werden. Für diese wurde eine höhere Affinität für trivalente Actinide beobachtet.^{7,8} Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Liganden gehören zu den für den SANEX-Prozess untersuchten Ligandklassen. Daher soll im folgenden Kapitel näher auf die Anforderungen und die Entwicklung der für diesen Prozess relevanten Extraktionsmittel eingegangen werden.

Nach der Abtrennung von den Lanthaniden wäre prinzipiell eine gleichzeitige Transmutation von Americium und Curium möglich. Allerdings würden die kurzlebigen Curiumisotope ²⁴²Cm und ²⁴⁴Cm aufgrund hoher Neutronenstrahlung und hoher Zerfallswärme die Herstellung der Brennstoffe deutlich erschweren. Daher wird über eine Abtrennung des Curiums, beispielsweise durch den sogenannten LUCA-Prozess³³ (**L**anthaniden und **C**urium **A**mericium Trennung), mit anschließender Zwischenlagerung diskutiert.

³³ G. Modolo, P. Kluxen, A. Geist, *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 193-201.

2.1.3 Extraktionsliganden für den SANEX-Prozess

Die Anforderungen an Extraktionsliganden für den SANEX-Prozess, bei dem Am(III) und Cm(III) von den ebenfalls dreiwertigen Lanthaniden abgetrennt werden sollen, sind vielseitig. Neben der hohen Selektivität, die für eine effektive Trennung notwendig ist, müssen die Liganden eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie hohe Hydrolyse- und Radiolysestabilitäten aufweisen. Des Weiteren sollten die Extraktionsmittel in der Lage sein, An(III) direkt aus der salpetersauren Prozesslösung (etwa 0.5 M HNO₃) zu extrahieren. Um geschlossene Prozesse realisieren zu können, müssen die Liganden zum einen eine Rückextraktion der Metallionen in eine wässrige Phase ermöglichen und zum anderen selbst zurückgewonnen und wiederverwendet werden können. Weiterhin ist das sogenannte CHON-Prinzip vorteilhaft, welches besagt, dass alle Prozesschemikalien nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen sollten, um eine vollständige rückstandsfreie Verbrennung der Prozessabfälle zu ermöglichen und somit das Volumen der festen Sekundärabfälle zu minimieren.³⁴ Zwar gibt es einige Schwefeldonor-Liganden, wie beispielsweise zweifach chlorarylsubstituierte Dithiophosphinsäuren,³⁵ die eine hohe Selektivität für die Abtrennung von Actiniden aufweisen, aufgrund der Abfallproblematik spielen diese schwefel- und phosphorhaltigen Moleküle im Vergleich zu Stickstoffdonor-Liganden eher eine untergeordnete Rolle.

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl tri- und tetradentater N-heteroaromatischer Ligandensysteme synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als Extraktionsmittel für den SANEX-Prozess getestet.^{36,37,38} Die Mehrheit dieser Liganden ist entweder gar nicht, oder nur mit Hilfe einer zusätzlichen lipophilen Anionenquelle, wie beispielsweise einer 2-Bromcarbonsäure, in der Lage, Actinide aus salpetersauren Lösungen zu extrahieren. Im Gegensatz dazu haben sich BTP- und BTBP-Liganden (vgl. Abb. 1.2) als vielversprechend hervorgetan.³⁹ Mit diesen Extraktionsmitteln können An(III) mit hohen Selektivitäten ($SF_{Am(III)/Eu(III)} > 100$) direkt aus bis zu 1 M Salpetersäure extrahiert werden.

³⁴ C. Madic, M. J. Hudson, *High Level Liquid Waste Partitioning by Means of Completely Incinerable Extractants*, European Commission Contract No. FI2W-CT91-0112, EUR 18038, Luxembourg, **1998**.

³⁵ G. Modolo, R. Odoj, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 33-53.

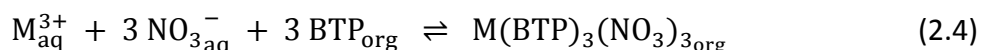
³⁶ C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, S. Englund, M. Nilsson, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 225-233.

³⁷ F. W. Lewis, M. J. Hudson, L. M. Harwood, *Synlett* **2011**, 2609-2632.

³⁸ M. J. Hudson, L. M. Harwood, D. M. Laventine, F. W. Lewis, *Inorg. Chem.* **2012**, *52*, 3414-3428.

³⁹ P. J. Panak, A. Geist, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199-1236.

Bei Extraktionsexperimenten mit BTP-Liganden konnte gezeigt werden, dass in der extrahierten Spezies drei Ligandmoleküle enthalten sind (Gleichung (2.4)).^{39,40}



Röntgenkristallographische Untersuchungen von kristallinen BTP-Komplexen mit verschiedenen dreiwertigen Lanthaniden ergaben, dass das BTP-Molekül als tridentater Ligand fungiert und die Koordination an das Metallion über das Stickstoffatom des Pyridinrings sowie über die beiden Stickstoffatome in 2-Stellung der Triazinringe erfolgt. In den vorliegenden Komplexen sind die neun Koordinationsstellen der Metallionen durch drei BTP-Liganden besetzt, die eine dreifach überkappte trigonal-prismatische Struktur bilden (Abb. 2.4).^{41,42}

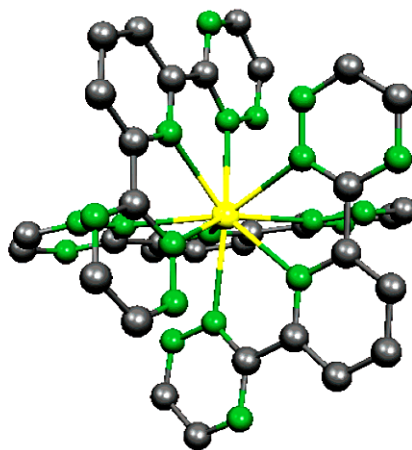


Abb. 2.4: Struktur der An(III)- und Ln(III)-Komplexe mit drei BTP-Liganden. Das Metallion ist gelb, die Stickstoffatome grün und die Kohlenstoffatome grau dargestellt. Wasserstoffatome und die Alkylreste an den Triazinringen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Abgedruckt mit der Erlaubnis der American Chemical Society, Ref. 43, Copyright 2005.

EXAFS-Messungen belegen, dass auch in Lösung An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexe mit drei koordinierenden Ligandmolekülen gebildet werden.^{43,44,45,46} Bei diesen Studien hat sich gezeigt, dass die Bindungslängen (M-N) im Fall der Ln(III) den im Zuge der Lanthaniden-

⁴⁰ M. Weigl, A. Geist, U. Müllich, K. Gompper, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 845-860.

⁴¹ M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 12-15.

⁴² P. B. Iveson, C. Riviere, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuery, M. Ephritikhine, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, 1512-1513.

⁴³ M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8418-8425.

⁴⁴ M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti, K. Gompper, *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 872-882.

⁴⁵ N. L. Banik, B. Schimmelpfennig, C. M. Marquardt, B. Brendebach, A. Geist, M. A. Denecke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5117-5122.

⁴⁶ N. L. Banik, M. A. Denecke, A. Geist, G. Modolo, P. J. Panak, J. Rothe, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 172-174.

kontraktion abnehmenden Ionenradien der Metallionen folgen. Dass dies bei den An(III) nicht der Fall ist, wird als Hinweis auf einen größeren ionischen Bindungscharakter bei den Ln(III)-Komplexen angesehen.⁴⁶ Auch NMR-Untersuchungen des $[\text{Am}(\text{nPr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes in Lösung deuten darauf hin, dass es in An(III)-BTP-Komplexen einen kovalenten Bindungsanteil gibt.⁴⁷ Dieser Unterschied in der Bindung ist eine mögliche Erklärung für die stärkere Komplexierung der An(III) und damit für deren selektive Extraktion.

In der ersten Generation der BTP-Liganden waren die Triazinringe durch einfache Alkylreste wie beispielsweise n-Propyl substituiert. Diese Liganden weisen geringe Hydrolyse- und Radiolysestabilitäten auf.^{48,49,50} Grund für die chemische Instabilität in salpetersauren Lösungen ist die oxidative Zersetzung der Liganden ausgehend von der Abstraktion benzylicher Wasserstoffatome. Daher wurden verschiedene Liganden entwickelt, bei denen die Triazinringe mit Alkylresten substituiert sind, die diesen Zersetzungsmechanismus unterbinden. Das bekannteste Beispiel für einen solchen Alkylrest ist der Tetramethylcyclohexylrest, bei dem die benzyliche Position vollständig methyliert ist. Für diesen CyMe₄-BTP-Ligand (Abb. 2.5) konnte gezeigt werden, dass selbst in kochender dreimolarer Salpetersäure keine Zersetzung erfolgt.¹¹ Der Trennfaktor, der mit diesem Liganden erzielt werden kann, ist mit $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} > 1000$ sehr hoch. Allerdings ist die Extraktionskinetik mit CyMe₄-BTP extrem langsam. Zudem verhindern Probleme bei der Rückextraktion der Metallionen in eine wässrige Phase eine Verwendung dieses Liganden für einen industriellen Prozess.

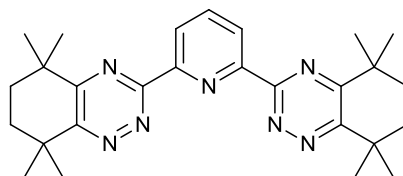


Abb. 2.5: Strukturformel von CyMe₄-BTP (2,6-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-benzo-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin).

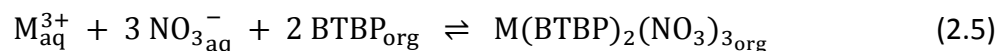
⁴⁷ C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14068-14074.

⁴⁸ C. Hill, D. Guillaneux, L. Berthon, C. Madic, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, Supplement 3, 309-312.

⁴⁹ C. Hill, L. Berthon, C. Madic, *Study of the stability of BTP extractants under radiolysis*, International Conference on Nuclear Energy Systems for Future Generations and Global Sustainability (GLOBAL 2005), Tsukuba, Japan, 9.-13. Oktober **2005**.

⁵⁰ B. J. Mincher, G. Modolo, S. P. Mezyk, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, 28, 415-436.

Das Ergebnis einer anderen Entwicklung, die aus den anfänglichen Schwierigkeiten der Stabilität der BTP-Liganden resultierte, sind die BTBP-Liganden. Diese verfügen über ähnliche Koordinationsstellen wie BTP-Liganden (Stickstoffatome in Pyridin- und Triazinringen), sind aber tetradentat.¹³ Für die Extraktion von An(III) in eine organische Phase werden daher nur zwei Ligandmoleküle benötigt (Gleichung(2.5)),^{16,51} so dass gegebenenfalls die Abnahme der Konzentration des Extraktionsmittels durch Zersetzungsprozesse einen geringeren Einfluss auf den gesamten Extraktionsprozess hätte.



Sowohl BTP- als auch BTBP-Liganden sind effektive Extraktionsmittel für die selektive Abtrennung dreiwertiger Actiniden aus salpetersauren Lösungen. Das bisher erfolgreichste Molekül dieser Ligandklassen ist der CyMe₄-BTBP-Ligand (vgl. Kapitel 2.1.5). Obwohl die Extraktionseigenschaften dieses Liganden den für einen industriellen Prozess notwendigen schon deutlich näher kommen als die der BTP-Liganden der ersten Generation, müssen die Extraktionsmittel für eine mögliche großtechnische Anwendung noch weiter optimiert werden. Da für systematische Verbesserungen ein Verständnis der Komplexeigenschaften der Liganden auf molekularer Ebene notwendig ist, wurden und werden grundlegende Untersuchungen mit BTP- und BTBP-Molekülen durchgeführt, bei denen sowohl die Struktur und Stabilität von Ln(III)- und An(III)-Komplexen als auch die Thermodynamik der Komplexbildung untersucht werden.³⁹ Auch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind Teil dieser Grundlagenstudien.

2.1.4 C5-BPP

Ergänzend zu den detaillierten Studien über BTP-Komplexe werden zur Aufklärung der molekularen Ursache der Selektivität dieser Liganden zahlreiche Untersuchungen zur Komplexbildung von An(III) und Ln(III) mit Molekülen durchgeführt, deren Struktur sich durch systematische Variation des aromatischen Gerüsts der BTP-Liganden ergibt.^{52,53,54} In diesem Zusammenhang sollen in der vorliegenden Arbeit die Komplexbildungseigenschaften des C5-BPP-Liganden (vgl. Abb. 1.3) mittels TRLFS untersucht werden. Bei diesem Liganden sind die Triazinringe des BTP-Gerüsts durch zwei Pyrazolyllringe ersetzt worden.¹⁸ Bei Extraktionsstudien mit C5-BPP wurde gezeigt, dass die Extraktion analog dem in Gleichung (2.4) gezeigten Mechanismus nur mit sehr niedrigen Verteilungsverhältnissen und ausschließlich

⁵¹ M. Nilsson, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J. O. Liljenzin, G. Modolo, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 823-843.

⁵² D. Girnt, P. W. Roesky, A. Geist, C. M. Ruff, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9627-9635.

⁵³ A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7582-7589.

⁵⁴ B. B. Beele, E. Rüdiger, F. Schwörer, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12139-12147.

aus schwachsauren Lösungen möglich ist.¹⁹ Setzt man der organischen Phase jedoch eine 2-Bromcarbonsäure als eine Quelle lipophiler Anionen (HA) zu, erfolgt die Extraktion mit hohen Verteilungsverhältnissen, guten Trennfaktoren von $SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 100$ und einer schnellen Kinetik (Abb. 2.6). Die Extraktion folgt dabei einem Kationenaustauschmechanismus (Gleichung (2.6)).

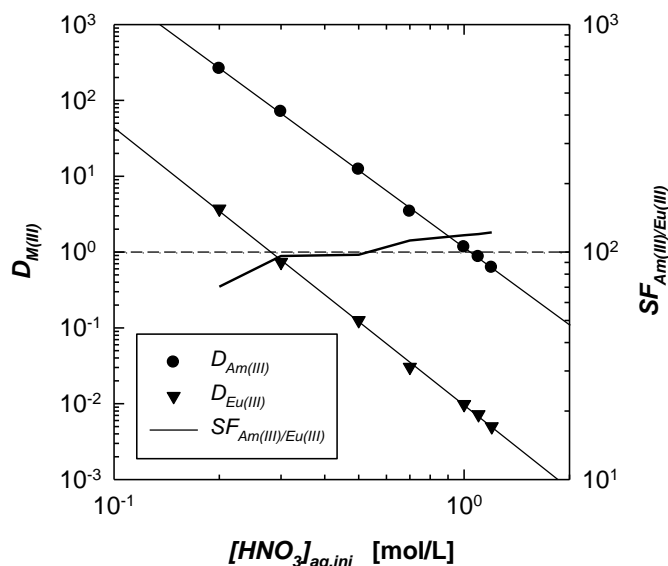


Abb. 2.6: Extraktion von Am(III) und Eu(III) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration in der wässrigen Phase. Organische Phase: 0.01 M C5-BPP + 0.5 M 2-Bromhexansäure in Kerosin; wässrige Phase: ²⁴¹Am und ¹⁵²Eu in HNO₃. Abgedruckt mit der Erlaubnis der American Chemical Society, Ref. 55, Copyright 2012.

Die Anzahl *n* der BPP-Moleküle, die nach der Extraktion an das Metallion koordiniert sind, kann aufgrund assoziativer Wechselwirkungen zwischen den Ligandmolekülen in der organischen Phase nicht aus den Extraktionsdaten bestimmt werden. Daher soll die Zusammensetzung der Koordinationssphäre der extrahierten Spezies in dieser Arbeit mit Hilfe der TRLFS untersucht werden. Weiterhin soll durch die Untersuchung der Komplexeigenschaften von C5-BPP ein besseres Verständnis für die Notwendigkeit des zusätzlichen lipophilen Anions erhalten werden.

⁵⁵ 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, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5199-5207.

2.1.5 CyMe₄-BTBP und CyMe₄-BTPPhen

CyMe₄-BTBP ist das derzeitige europäische Referenzmolekül für die selektive Abtrennung trivalenter Actiniden und wurde bereits erfolgreich in mehreren Prozesstests im Labormaßstab eingesetzt.^{16,20,21,22} Dieser Ligand ist sehr stabil gegenüber Hydrolyse sowie Radiolyse¹⁵ und ermöglicht eine selektive Trennung von An(III) und Ln(III) mit $SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 150$.¹⁶ Allerdings hat auch CyMe₄-BTBP einige Nachteile, die einen großtechnischen Einsatz dieses Moleküls verhindern. So muss beispielsweise ein Phasentransferkatalysator eingesetzt werden, um die langsame Extraktionskinetik zu beschleunigen. Auch das Verhalten bei der Rückextraktion der Metallionen in eine wässrige Phase sowie die Löslichkeit⁵⁶ des Liganden in 1-Octanol-basierten Lösungsmitteln, die häufig als organische Phase bei Extraktionen verwendet werden, sind bei CyMe₄-BTBP nicht optimal.

Durch verschiedene Modifikationen des CyMe₄-BTBP-Moleküls wurde versucht, diese Nachteile zu beheben.^{57,58} Ein Beispiel für eine Weiterentwicklung ist der CyMe₄-BTPPhen-Ligand, bei dem das Moleküle statt der Bipyridineinheit der BTBP-Liganden eine Phenanthrolineinheit enthält.²³ Dadurch ist die *cis*-Konformation, welche für die tetradentate Koordination von Metallionen nötig ist, bereits durch die Molekülstruktur vorgegeben. Beim BTBP-Liganden hingegen ist aufgrund des sterischen Anspruchs der CyMe₄-Reste die *trans*-Konformation bevorzugt.⁵⁹ Diese Präorganisation des Liganden soll einen positiven Einfluss auf die Kinetik und die Thermodynamik der Extraktion haben.

Der Vergleich von Extraktionsexperimenten mit Am(III) und Eu(III) zeigt, dass die Verteilungsverhältnisse mit CyMe₄-BTPPhen deutlich größer sind als die mit dem BTBP-Analogen erzielten Werte (Abb. 2.7). Auch der Trennfaktor ist bei CyMe₄-BTPPhen mit $SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 250$ höher als bei CyMe₄-BTBP ($SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 150$).^{16,23,39} Die Extraktionskinetik wird ebenfalls positiv durch die Präorganisation beeinflusst, so dass für die Extraktion mit CyMe₄-BTPPhen kein Phasentransferkatalysator benötigt wird.²³

⁵⁶ C. Ekberg, E. Aneheim, A. Fermvik, M. Foreman, E. Lofström-Engdahl, T. Retegan, I. Spendlikova, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5133-5137.

⁵⁷ F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. Distler, J. John, K. Stamberg, A. Núñez, H. Galán, A. G. Espartero, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1509-1519.

⁵⁸ L. M. Harwood, F. W. Lewis, M. J. Hudson, J. John, P. Distler, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 551-576.

⁵⁹ G. Benay, R. Schurhammer, G. Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2922-2934.

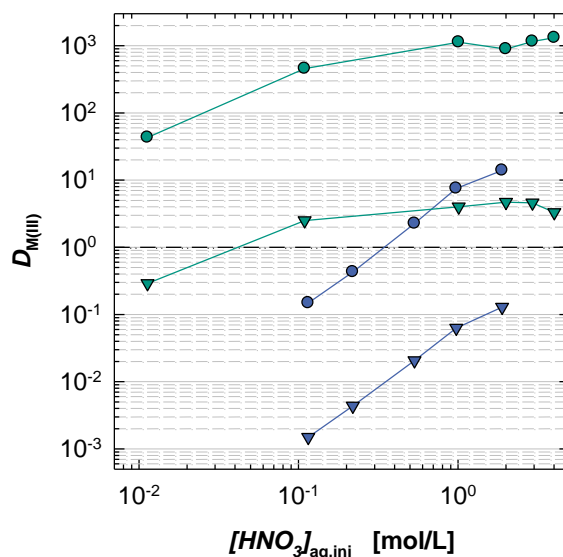


Abb. 2.7: Extraktion von Am(III) und Eu(III) in Lösungen von CyMe₄-BTPPhen (grün) oder CyMe₄-BTBP (blau). Die Verteilungsverhältnisse ($D_{\text{Am(III)}}$: Kreise, $D_{\text{Eu(III)}}$: Dreiecke) sind als Funktion der Salpetersäurekonzentration in der wässrigen Phase aufgetragen. Organische Phase: 0.01 M CyMe₄-BTPPhen in 1-Octanol oder 0.01 M CyMe₄-BTBP + 0.25 M DMDOHEMA in 1-Octanol; wässrige Phase: ²⁴¹Am und ¹⁵²Eu in HNO₃.³⁹

Bisher wurde ausschließlich das Komplexierungsverhalten der beiden Liganden mit Lanthaniden untersucht und verglichen.^{60,61} In einem NMR-Konkurrenzexperiment konnte gezeigt werden, dass CyMe₄-BTPPhen in der Lage ist, das BTBP-Analogon aus einem La(III)-CyMe₄-BTBP 1:2-Komplex zu verdrängen.⁶⁰ Diese Studie zeigt qualitativ die größere thermodynamische Stabilität der CyMe₄-BTPPhen-Komplexe. Zwar wurden auch einige quantitative Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens mit Lanthaniden durchgeführt, die darin bestimmten Stabilitätskonstanten unterscheiden sich allerdings um mehrere Größenordnungen. *Hubscher-Bruder et al.* bestimmten mittels UV/VIS-Spektroskopie eine Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 11.9 \pm 0.9$ für den Eu(III)-CyMe₄-BTBP 1:2-Komplex.⁶² UV/VIS-spektroskopische Studien von *Whittaker et al.* hingegen ergaben für den 1:2-Komplex von Eu(III) mit CyMe₄-BTBP in Methanol eine wesentlich höhere Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 16.9 \pm 1.1$.⁶¹ In der gleichen Studie wurde auch der 1:2-Komplex von Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen untersucht. Die ermittelte Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 15.6 \pm 1.0$ für den Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplex liegt mehrere Größenordnungen über der von *Lewis et al.* mittels Mikrokolorimetrie bestimmten Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 8.1 \pm 0.1$.⁶⁰

⁶⁰ F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, V. Hubscher-Bruder, V. Videva, F. Arnaud-Neu, K. Stamberg, S. Vyas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4993-5005.

⁶¹ D. M. Whittaker, T. L. Griffiths, M. Helliwell, A. N. Swinburne, L. S. Natrajan, F. W. Lewis, L. M. Harwood, S. A. Parry, C. A. Sharrad, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3429-3444.

⁶² V. Hubscher-Bruder, J. Haddaoui, S. Bouhroum, F. Arnaud-Neu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1363-1371.

Diese immense Varianz der Literaturdaten verdeutlicht die Notwendigkeit einer erneuten Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften von $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ und $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$, um einen adäquaten Vergleich des Komplexbildungsverhaltens beider Liganden zu ermöglichen. Die TRLFS dient dabei als sehr sensitive Spektroskopiemethode, mit der die Komplexbildung direkt verfolgt werden kann. Zudem gestatten die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) einen Vergleich der Komplexbildungseigenschaften mit An(III) und Ln(III) und bieten somit eine Grundlage für ein besseres Verständnis der unterschiedlichen Selektivität der Liganden.

2.1.6 Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilitätskonstanten von BTP-Komplexen

Aus den bisher durchgeführten Untersuchungen zum Komplexbildungsverhalten von BTP- und BTBP-Liganden ist bekannt, dass die Stabilitätskonstanten sowie die thermodynamischen Daten von An(III) - und Ln(III) -Komplexen mit diesen Liganden stark vom Lösungsmittel abhängen.³⁹ Die zahlreichen Literaturdaten sind daher in der Regel nicht adäquat vergleichbar. Bei den häufig für diese Untersuchungen als Lösungsmittel verwendeten Alkohol/Wasser-Gemischen hat vor allem der Wassergehalt einen großen Einfluss auf das Komplexbildungsverhalten. Um dies zu verdeutlichen sind in Tab. 2.1 ausgewählte Daten zur Bildung der 1:3-Komplexe von Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden in Wasser, in einem 1:1-Gemisch aus Methanol und Wasser sowie in reinem Methanol gegenübergestellt. Mit abnehmendem Wassergehalt nimmt die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes um insgesamt 3.4 Größenordnungen zu. Ein Vergleich der thermodynamischen Daten zeigt, dass die Reaktionsenthalpie ΔH in allen Lösungsmitteln negativ ist, wobei der Betrag der Enthalpie mit abnehmendem Wassergehalt größer wird. Die Reaktionsentropie ΔS hingegen nimmt deutlich ab, ist aber in allen Fällen positiv. Im Hinblick auf die Triebkraft der Reaktion bewirkt der Übergang vom wässrigen zum alkoholischen Lösungsmittel gegenläufige Effekte. Während die mit abnehmendem Wassergehalt kleiner werdende Entropie die Komplexbildung weniger stark begünstigt, fördert die zunehmend negative Enthalpie die Komplexbildung. Insgesamt wurden mit abnehmendem Wassergehalt stärker negativ werdende Freie Enthalpien und somit zunehmende Komplexbildungskonstanten bestimmt. Ein Vergleich der in Tab. 2.1 dargestellten Daten zeigt, dass die Triebkraft der Komplexbildung in wässrigen Lösungen von der Entropie, in alkoholischen Lösungen hingegen von der Enthalpie dominiert ist.

Tab. 2.1: Thermodynamischen Daten zur Bildung des 1:3-Komplexes von Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden in Wasser, Methanol : Wasser 1:1 (Vol.) und Methanol. Die Daten zu Et-BTP wurden mittels Mikrokolorimetrie bestimmt, die übrigen Daten mittels TRLFS. Die Werte für $T \cdot \Delta S$ wurden mit den in der jeweiligen Referenz angegebenen Temperatur berechnet (63: 25 °C; 24, 64: 20 °C).

	Ligand	Lösungs- mittel	ΔH [kJ/mol]	$T \cdot \Delta S$ [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	$\log \beta_3$	Lit.
	SO ₃ -Ph-BTP	H ₂ O	-12.3 ± 4.0	46.6 ± 3.1	-58.9 ± 7.6	10.2	63
Eu(III)	nPr-BTP	MeOH : H ₂ O (1:1 Vol.)	-26.4 ± 1.8	40 ± 2	-66.8 ± 2.8	11.9	24
	Et-BTP	MeOH	-73 ± 2	5 ± 2	-77.7	13.6	64

Nimmt man für die die Reaktion einen zweistufigen Mechanismus an, bei dem zunächst das Metallion und der Ligand desolvatisiert werden und anschließend die Komplexbildung erfolgt, können anhand der thermodynamischen Daten weitere Aussagen über die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie getroffen werden.⁶³ Da sowohl Enthalpie ΔH_D als auch Entropie ΔS_D der Desolvatisierung positiv sind, muss der Desolvatisierungsschritt entropiegetrieben sein. Bei der Komplexbildung hingegen sind Enthalpie ΔH_K und Entropie ΔS_K negativ, so dass dieser Schritt enthalpiegetrieben ist. Da die experimentellen Werte für die Reaktionsenthalpie ΔH in allen Lösungsmitteln negativ sind, muss der Betrag von ΔH_K größer sein, als der Betrag von ΔH_D . Bei der Reaktionsentropie ΔS hingegen scheint der Beitrag des Desolvatisierungsschritts ΔS_D zu überwiegen.

Die Thermodynamik des Komplexbildungsschritts wird hauptsächlich von den Wechselwirkungen zwischen dem Metallion und dem Liganden bestimmt. Daher sollten ΔH_K und ΔS_K weitestgehend unabhängig vom Lösungsmittel sein. Die Desolvatisierung hingegen hängt stark vom verwendeten Lösungsmittel ab. In reinem Wasser liegt das Metallion vor der Komplexbildung als hochsymmetrisches Aquoion vor. ΔS_D ist daher in Wasser deutlich höher als in alkoholischen Lösungen, in denen die Solvathülle weniger stark strukturiert ist. Da Methanol schwächer an das Metallion koordiniert als Wasser und somit eine geringere Desolvatisierungsenergie notwendig ist, ist ΔH_D in methanolischen Lösungen niedriger als in wässrigen Lösungen. Daraus resultieren insgesamt die Abnahme von ΔH und ΔS mit abnehmendem Wassergehalt.

Wie hier beschrieben, lassen sich aus Literaturdaten generelle Trends des Lösungsmittel-einflusses auf die Komplexbildung von An(III) und Ln(III) mit BTP-Liganden ableiten. Allerdings wurden die Untersuchungen, deren Ergebnisse in Tab. 2.1 zusammengefasst wurden, mit

⁶³ C. M. Ruff, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 14594-14602.

⁶⁴ N. Rawat, A. Bhattacharyya, S. K. Ghosh, T. Gady, B. S. Tomar, *Radiochim. Acta* **2011**, 99, 705-712.

unterschiedlichen Liganden und teilweise unterschiedlichen Methoden durchgeführt, so dass eine Vergleichbarkeit nur bedingt gegeben ist. Des Weiteren ist aus diesen Daten kein genauer Verlauf der Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vom Wassergehalt in Alkohol/Wasser-Gemischen erkennbar. Daher soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Studie durchgeführt werden, bei der der Einfluss des Wassergehalts in Methanol/Wasser- und 2-Propanol/Wasser-Gemischen auf die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit nPr-BTP systematisch untersucht wird. nPr-BTP dient dabei als Referenzmolekül mit guten Komplexbildungseigenschaften.²⁴ Aufgrund der begrenzten Löslichkeit dieses Liganden in Gemischen mit hohem Wassergehalt ist diese Studie auf Lösungsmittelgemische mit einem Wasseranteil von kleiner 50 Vol.-% beschränkt.

2.2 Lanthanide und Actinide

2.2.1 Oxidationsstufen der Lanthanide und Actinide

Lanthanide und Actinide bilden zusammen den sogenannten f-Block des Periodensystems. In der Gruppe der Lanthanide, welche die Elemente Cer mit der Ordnungszahl 58 bis Lutetium mit der Ordnungszahl 71 umfasst, werden die 4f-Orbitale sukzessive mit Elektronen besetzt, bei den Actiniden von Thorium bis Lawrencium (Ordnungszahl 90 bis 103) die 5f-Orbitale.

In Tab. 2.2 sind die möglichen Oxidationsstufen der Lanthanide und Actinide zusammengefasst. Dabei sind die stabilsten Oxidationszustände fett gedruckt und solche, die nur im Festkörper beobachtet wurden, eingeklammert. Bei den Lanthaniden ist der dreiwertige Oxidationszustand in Lösung am stabilsten. Nur wenn wie bei Eu(II) oder Ce(IV) eine der besonders stabilisierten f^0 -, f^7 - oder f^{14} -Konfigurationen erreicht werden kann, sind auch andere Oxidationsstufen möglich. Die Redoxchemie der Actiniden ist deutlich komplizierter. Bei den leichten Actiniden bis Americium sind in Lösung viele verschiedene Oxidationsstufen möglich. Die 5f-Orbitale liegen bei diesen Elementen energetisch nahe bei den 6d- und 7s-Orbitalen und können daher bei einer Ionisierung mit vergleichsweise geringem Energieaufwand aus dem Atom entfernt werden.^{65,66} Bei den schweren Actiniden kommt es aufgrund der zunehmenden Protonenzahl in den Kernen zu einer Kontraktion und einer Energieerniedrigung der 5f-Orbitale, so dass hohe Oxidationsstufen hier nicht möglich sind. Ab Curium dominiert folglich wie bei den Lanthaniden der dreiwertige Oxidationszustand und die wässrige Chemie der Actiniden kann mit jener der Lanthaniden verglichen werden.⁶⁷ Ausnahme ist hier No(II), bei dem die stabile f^{14} -Konfiguration eine weitere Ionisation erschwert.

⁶⁵ S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1. Auflage, John Wiley Sons Ltd., Chichester, **2006**.

⁶⁶ N. M. Edelstein, *J. Alloy. Compd.* **1995**, *223*, 197-203.

⁶⁷ G. R. Choppin, *J. Alloy. Compd.* **1995**, *223*, 174-179.

Tab. 2.2: Elektronenkonfigurationen („e⁻-Konfig.“) und Oxidationsstufen („Ox.-stufen“) der Lanthaniden und Actiniden. Die stabilsten Oxidationsstufen sind fett gedruckt, Oxidationsstufen, die nur im Festkörper vorkommen, sind eingeklammert.^{68,69}

Lanthanide			Actinide						
e ⁻ -Konfig.	Ox.-stufen		e ⁻ -Konfig.	Ox.-stufen					
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	(2)	3	(4)	U [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ²	2	3	4	5	6
Pm [Xe] 4f ⁵ 6s ²	(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 ⁷ 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	(2)	3	(4)	Cf [Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	(2)	3	(4)		
Ho [Xe] 4f ¹¹ 6s ²	(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	(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					

Ein wichtiger Unterschied zwischen 4f- und 5f-Orbitalen besteht in den Wechselwirkungen mit dem Umfeld der Ln- oder An-Ionen. Da 4f-Orbitale kernnah sind und durch 5s- und 5p-Orbitale nach außen hin abgeschirmt werden,⁶⁵ sind sie zum einen nicht an der Ausbildung von Bindungen beteiligt und werden zum andern kaum von Ligandenfeldeffekten beeinflusst. 5f-Orbitale hingegen können an der Ausbildung chemischen Bindungen teilhaben, da sie wesentlich größer sind und weniger stark durch die 6s- und 6p-Orbitale abgeschirmt werden. Dies wird durch relativistische Effekte verstärkt, die vor allem bei den Actiniden berücksichtigt werden müssen. Die große Radialgeschwindigkeit in schweren Atomen führt zu einer Massezunahme der Elektronen, was wiederum eine Kontraktion und Stabilisierung der Orbitale zur Folge hat. Bei s-Elektronen ist dieser Effekt besonders groß, tritt aber in geringerem Ausmaß auch bei p-Elektronen auf. Deren Stabilisierung bewirkt eine stärkere Abschirmung der Kernladung und dadurch eine Destabilisierung und Ausdehnung

⁶⁸ G. T. Seaborg, *Radiochim. Acta* **1993**, *61*, 115-122.

⁶⁹ N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, L. R. Morss, *Summary and Comparison of Properties of the Actinide and Transactinide Elements*, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 1. Auflage, Band 3, Springer-Verlag, Dordrecht, Niederlande, **2006**, 1753-1835.

der d- und f-Elektronen. Durch diese Ausdehnung können 5f-Orbitale bei der Ausbildung kovalenter Bindungen beteiligt sein.

2.2.2 Koordinationschemie der Lanthanidionen und Actinidionen

In sauren wässrigen Lösungen liegen Ln(III)- und An(III)-Ionen als Aquoionen vor. Dabei findet man für die leichten Lanthanide und Actinide bis zum Neodym beziehungsweise Americium eine Koordinationszahl von neun, für die Lanthanide ab Dysprosium und Actinide ab Einsteinium eine Koordinationszahl von acht. Bei den mittleren f-Elementkationen existiert ein Gleichgewicht zwischen beiden Koordinationszahlen.^{69,70} Hier spiegelt sich die Lanthaniden- beziehungsweise Actinidenkontraktion, das heißt die Abnahme der Ionenradien bei zunehmender Kernladungszahl, wider. Das Eu(III)- und das Cm(III)-Aquoion liegen hauptsächlich mit neun Wasser-Molekülen in einer dreifach überkappte trigonal-prismatische Geometrie in der inneren Koordinationssphäre vor.^{70,71,72}

In verschiedenen Untersuchungen zur Hydratation tetravalenter An(IV)-Ionen wurden Koordinationszahlen zwischen acht und zehn bestimmt.⁷¹ Actinide in den Oxidationsstufen +V und +VI liegen als Actinylionen AnO_2^+ beziehungsweise AnO_2^{2+} vor. Die Koordination von Wassermolekülen oder anderen Liganden findet in der äquatorialen Ebene senkrecht zur Achse der Sauerstoffatome statt. Für AnO_2^+ -Ionen beträgt die Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle fünf, für AnO_2^{2+} -Ionen liegt die Anzahl zwischen fünf und sieben.⁷¹

Viele anorganische und organische Liganden sind in der Lage, Wassermoleküle aus der inneren Koordinationssphäre von Ln- und An-Ionen zu verdrängen. Dabei ist zu beachten, dass die hoch geladenen Ionen der f-Elemente in allen Oxidationsstufen gemäß des HSAB-Konzepts⁷³ (engl.: *Hard and Soft Acids and Bases*) von R. G. Pearson zu den harten Säuren gehören.⁶⁵ Dementsprechend ist die Koordination über harte Donoratome wie Sauerstoff oder Fluor gegenüber der Koordination über weiche Donoratome begünstigt. Bei den Actiniden ist neben der Art des Liganden auch die Oxidationsstufe des Metallions ein entscheidender Faktor für die Stabilität eines Komplexes. Da Bindungen zwischen Actinidionen oder Lanthanidionen und Liganden überwiegend ionischen Charakter haben,⁷¹ sind elektrostatische Anziehungskräfte für die Bindungsstärke der Komplexe entscheidend. Diese

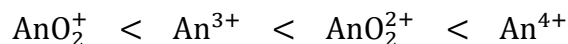
⁷⁰ J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science - Theory and Practice*, 1. Auflage, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1989**.

⁷¹ G. R. Choppin, M. P. Jensen, *Actinides in Solution: Complexation and Kinetics*, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 1. Auflage, Band 4, Springer Verlag, Dordrecht, Niederlande, **2006**, 2524-2621.

⁷² S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3485-3491.

⁷³ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.

sind proportional dem Produkt der effektiven Ladungen von Metallion und Ligand dividiert durch die Metallion-Ligand-Bindungslänge. Für homologe Komplexe von Actinidionen unterschiedlicher Oxidationsstufe beobachtet man eine zunehmende Stabilität in folgender Reihenfolge:



Im Falle der Actinylionen erhöhen die axial angeordneten Sauerstoffatome aufgrund ihrer hohen Elektronegativität die effektive Ladung am Metallion im Vergleich zur nominalen Ladung der Actinylionen.⁷¹ Sie sind gemäß ihrer effektiven Ladung am Metallion von +2.2 für AnO_2^+ und +3.3 für AnO_2^{2+} in die Abfolge der Stabilitäten eingereiht.

Die meisten Komplexe der Actiniden in Lösung können durch ein ionisches Bindungsmodell gut beschrieben werden. Daher sind bei Ln(III)- und An(III)-Komplexen mit harten Donor-Liganden bei vergleichbarem Ionenradius der Metallionen nur geringe Unterschiede in den Stabilitäten zu beobachten. Unterschiedliche Komplexstabilitäten von Ln(III)- und An(III)-Komplexen mit Liganden, die über weiche Donoratomen wie Stickstoff oder Schwefel koordinieren, weisen allerdings darauf hin, dass letztere durch einen kovalenten Bindungsanteil zusätzlich stabilisiert werden.^{8,71,74,75} Die bevorzugte Koordination weicher Donor-Liganden an Actinidionen ist Grundlage für verschiedene Prozesse für die chemische Trennung trivalenter Actinide und Lanthanide. Im Hinblick auf den SANEX-Prozess (vgl. Kapitel 2.1.1 und Kapitel 2.1.2) hat sich gezeigt, dass nur durch Moleküle mit weichen Donoratomen (Stickstoff bei den BTPs, Schwefel bei den Dithiophosphinsäuren) hohe Trennfaktoren erzielt werden, während harte Sauerstoffdonoren keine Selektivität aufweisen. Eine NMR-Studie des $[\text{Am}(\text{nPr-BTP})_3]^{3+}$ -Komplexes konnte dabei einen kovalenten Bindungsanteil belegen, welcher die Ursache für die Selektivität des BTP-Liganden sein könnte.⁴⁷

⁷⁴ R. M. Diamond, K. Street, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1461-1469.

⁷⁵ M. Miguiditchian, D. Guillauneux, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Madic, M. P. Jensen, K. L. Nash, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404-1412.

2.3 Grundlagen der TRLFS

2.3.1 Lumineszenzeigenschaften von Lanthanidionen und Actinidionen

Bei der Lumineszenzspektroskopie von Lanthanidionen beobachtet man elektronische Übergänge innerhalb der teilweise gefüllten 4f-Schale.^{76,77,78} Aus diesen Übergängen resultieren sehr scharfe Emissionsbanden schwacher Intensität. Da die Parität des Grundzustands und die des angeregten Zustands bei 4f-4f-Übergängen identisch ist, unterliegen diese Übergänge dem Laporte-Verbot. Dieses Verbot kann durch Beimischung von Zuständen entgegengesetzter Parität oder durch die Veränderung des Ligandenfelds des Ions zu einer niedrigeren Symmetrie ohne Inversionszentrum geschwächt werden, so dass 4f-4f-Übergänge dennoch beobachtet werden können - wenn auch nur mit geringer Intensität. Die erniedrigte Symmetrie kann dabei entweder durch ein permanentes asymmetrisches Ligandenfeld oder durch molekulare Schwingungen erreicht werden. Ein für spektroskopische Untersuchungen positiver Effekt des Laporte-Verbots der f-f-Übergänge sind die vergleichsweise langen Lebensdauern der angeregten Zustände. Für Lanthanidionen liegen diese im Bereich von 0.1 ms bis 1.0 ms.⁷⁷

Die geringe Halbwertsbreite der Emissionsbanden basiert auf der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die Elektronen der 5s²5p⁶-Unterschale (vgl. Kapitel 2.2.1).^{76,77} Da die 4f-Orbitale kaum an der Ausbildung von Bindungen beteiligt sind, bewirkt die Anregung eines Elektrons in ein 4f-Orbital höherer Energie nur eine minimale Änderung der internuklearen Abstände im Vergleich zum Grundzustand. Daher ist die Stokes-Verschiebung bei Ln(III) äußerst gering und die Emissionsbanden sind sehr scharf.⁷⁸ Die Halbwertsbreite der meisten Emissionsbanden ist kleiner als 5 nm und kann im Extremfall nur 0.1 nm betragen.⁷⁰ Eine weitere Folge der Abschirmung der 4f-Orbitale ist der geringe Einfluss der Koordinationsumgebung des Lanthanidions auf die Energieniveaus der f-Elektronen. Die Wechselwirkung der f-Orbitale mit einem Ligandenfeld sind schwach, so dass die Aufspaltung der Energieniveaus, welche im freien Lanthanidion (2J+1)-fach entartet sind, nur wenige hundert cm⁻¹ beträgt.^{65,78}

Unter den Lanthaniden weisen Eu(III), Gd(III) und Tb(III) sehr gute Fluoreszenzeigenschaften auf, da bei diesen Ionen der Energieunterschied zwischen dem emittierenden Niveau und dem Grundzustand besonders groß ist. Dieser Unterschied ist entscheidend für das

⁷⁶ G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 283-299.

⁷⁷ J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2623-2633.

⁷⁸ J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, in: P. Hänninen and H. Härmä, *Lanthanide Luminescence - Photophysical Analytical and Biological Aspects*, 1. Auflage, Springer Verlag, **2011**, 1-45.

Verhältnis von strahlungsloser Relaxation und Lumineszenzemission, wobei eine große Energiedifferenz die Emission von Photonen begünstigt. Auch alle anderen trivalenten Lanthanidionen, abgesehen von La(III) und Lu(III), besitzen Lumineszenzeigenschaften. Die Wellenlängen der f-f-Übergängen der verschiedenen Ln(III)-Ionen variieren über einen weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. So emittiert Gd(III) beispielsweise im ultravioletten Bereich, während die Emissionsbanden von Pr(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) und Tm(III) im sichtbaren Bereich und jene von Nd(III), Ho(III), Er(III) und Yb(III) im Nah-Infrarotbereich des Spektrums liegen.

Auch bei einer Reihe von Actinidionen kann das Auftreten einer Lumineszenzemission beobachtet werden. Dazu gehören unter anderem $\text{UO}_2(\text{VI})$ ⁷⁹, Am(III)⁸⁰, Cm(III)⁸¹, Cm(IV)⁸² und Bk(III)⁸³. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Actinidionen sind denen der Lanthanidionen qualitativ gesehen sehr ähnlich.⁸⁴ Übergänge innerhalb der teilweise besetzten f-Unterschale sind hier ebenfalls charakteristisch. Ein wichtiger Unterschied ist allerdings, dass die 5f-Elektronen der Actinidionen wesentlich weniger durch die 6s- und 6p-Elektronen abgeschirmt werden. Die 5f-Elektronen treten daher stärker mit der chemischen Umgebung von Actinidionen in Wechselwirkung als die 4f-Elektronen im Fall der Lanthanidionen. Der Einfluss des Ligandenfelds auf die Energie eines Übergangs ist demzufolge größer, so dass beispielsweise die Emissionsbande von Cm(III) in einem Ligandenfeld eine deutliche Rotverschiebung erfährt (vgl. Kapitel 2.3.3).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Eu(III) und Cm(III) aufgrund ihrer herausragenden lumineszenzspektroskopischen Eigenschaften als Vertreter der trivalenten Lanthaniden und Actiniden verwendet.

⁷⁹ G. Meinrath, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *224*, 119-126.

⁸⁰ J. V. Beitz, G. Jursich, J. C. Sullivan, *J. Less Common Met.* **1986**, *126*, 301.

⁸¹ N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 948-973.

⁸² G. K. Liu, J. V. Beitz, *J. Lumin.* **1990**, *45*, 254-257.

⁸³ W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswhite, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2301-2308.

⁸⁴ G. Liu, J. V. Beitz, *Optical Spectra and Electronic Structure*, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger and J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 1. Auflage, Band 3, Springer Verlag, Dordrecht, Niederlande, **2006**, 2013-2111.

2.3.2 Lumineszenzeigenschaften von Eu(III)

Die Elektronenkonfiguration des Europiums in seiner stabilsten Oxidationsstufe +III ist $[\text{Xe}]4f^6$. In Abb. 2.8 ist das Energieniveauschema von Eu(III) mit den verschiedenen Wechselwirkungen, die zu einer Aufspaltung der f^n -Konfiguration führen, sowie die entsprechenden Aufspaltungsenergien dargestellt. Im Fall der Lanthaniden kann die Russel-Saunders-Kopplung als gute Näherung für die Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Bahndrehimpuls und Eigendrehimpuls der Elektronen verwendet werden. Unter Berücksichtigung der Hundschen Regeln ergibt sich somit für Eu(III) ein 7F_0 -Grundzustand.

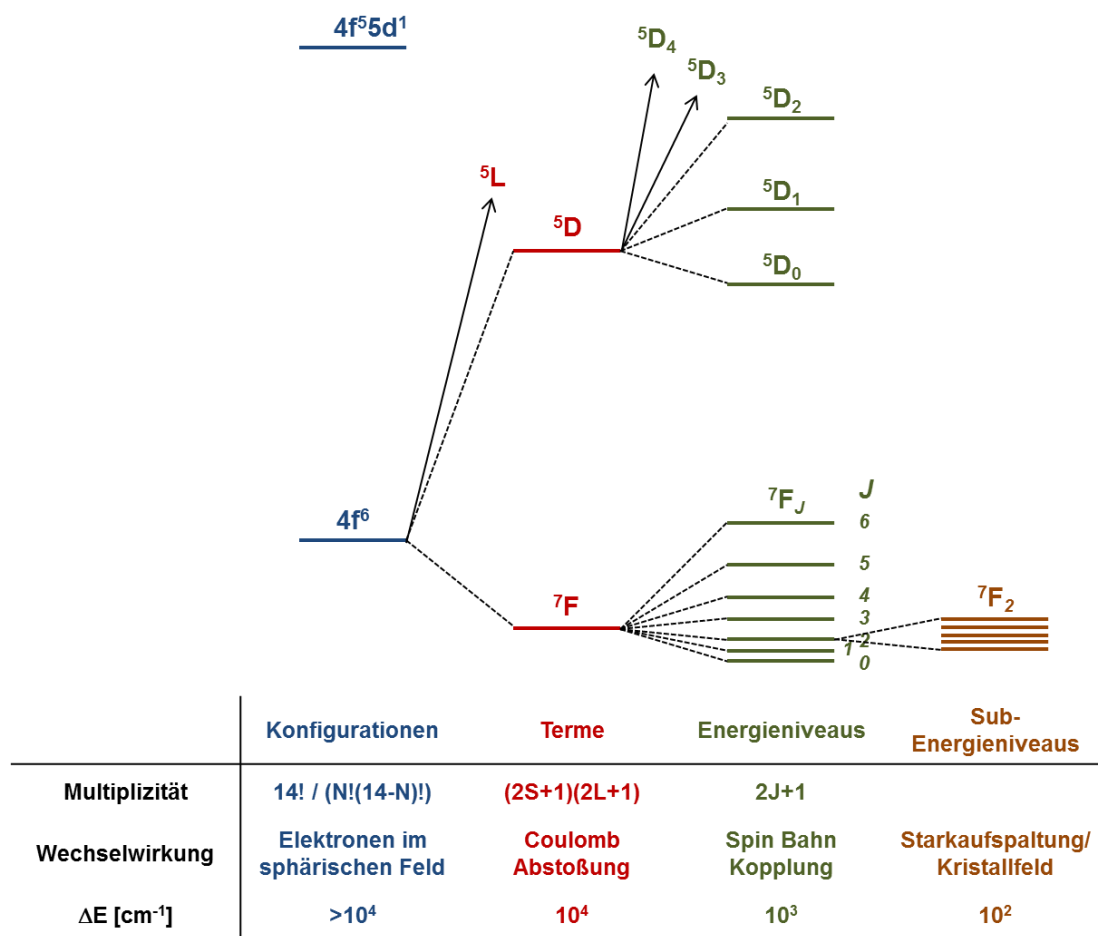


Abb. 2.8: Energieniveauschema von Eu(III) mit den verschiedenen Wechselwirkungen, die zur Aufspaltung der f^n -Konfiguration führen, sowie mit den entsprechenden Aufspaltungsenergien.⁸⁵ (N: Anzahl der f-Elektronen, S: Gesamtspinzahl, L: Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl, J: Gesamtdrehimpulsquantenzahl)

⁸⁵ C. M. Ruff, *Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2013.

Wie Abb. 2.8 zeigt, wird die $(2J+1)$ -fache Entartung der Energieniveaus des Eu(III)-Ions durch den Einfluss eines Ligandenfelds aufgehoben. Die Anzahl der daraus resultierenden Sub-Energieniveaus hängt dabei von der Symmetrie des Ligandenfelds ab und ist umso größer, je geringer die Symmetrie der inneren Koordinationssphäre des Europiumions ist (maximal $2J+1$).⁷⁰ Aufgrund der Abschirmung der 4f-Elektronen durch die $5s^25p^6$ -Elektronen ist der Einfluss des Ligandenfelds klein, so dass die einzelnen Sub-Energieniveaus energetisch sehr nahe beieinander liegen ($\Delta E \approx 10^2 \text{ cm}^{-1}$). Bei spektroskopischen Messungen in Lösung bei Raumtemperatur werden diese Sub-Energieniveaus daher in der Regel nicht einzeln aufgelöst.⁶⁵

Die Anregung des Eu(III)-Ions erfolgt bei Lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen durch die Besetzung des energetisch über dem 5D_J -Multipllett liegende 5L_6 -Niveau, da dieser Übergang die stärkste Absorption im UV-Bereich (394 nm) aufweist.⁸⁶ Mittels strahlungsloser Desaktivierung wird das 5D_0 -Niveau besetzt, aus dem anschließend der Lumineszenzprozess in die verschiedenen Niveaus ($J = 0-6$) des Grundzustands stattfindet. Die höheren Niveaus des 5D_J -Multipletts werden gemäß einer Boltzmann-Verteilung ebenfalls teilweise besetzt. Daher sind in Lösung auch Übergänge aus dem 5D_1 -Niveau als intensitätsschwache heiße Banden zu beobachten. Übergänge aus den 5D_2 - und 5D_3 -Niveau hingegen werden effektiv gequencht.⁷⁰

Da die Übergänge aus dem 5D_0 -Niveau in die 7F_5 - und 7F_6 -Niveaus äußerst geringe Intensitäten aufweisen, werden in der Praxis nur die $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ -Übergänge der Emissionsspektren von Eu(III) betrachtet.⁶⁵ In Abb. 2.9 sind beispielsweise die entsprechenden Banden des Eu(III)-Aquoions $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ dargestellt. Die Form der Emissionsbanden wird hauptsächlich von der Symmetrie des Ligandenfelds bestimmt, da diese entscheidend für die Anzahl und die energetische Lage der Sub-Energieniveaus ist.

⁸⁶ W. T. Carnall, *The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, in: K. A. Gschneidner and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1. Auflage, Band 3, Elsevier, 1979, 171-208.

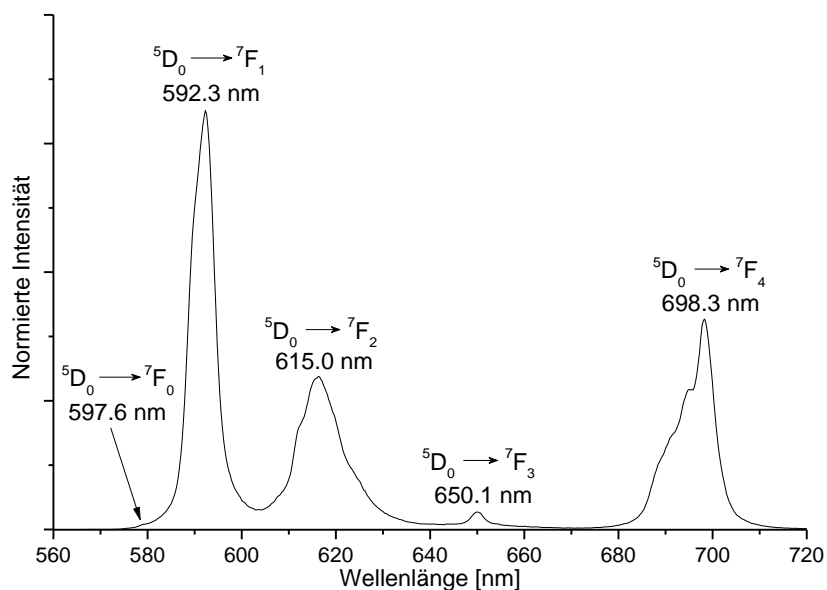


Abb. 2.9: Emissionsspektrum von Eu(III) in 0.01 M Perchlorsäure ($c(\text{Eu(III)}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Für die Identifizierung und Charakterisierung verschiedener Eu(III)-Komplexspezies sind vor allem die ${}^7\text{F}_0$ -, ${}^7\text{F}_1$ - und ${}^7\text{F}_2$ -Emissionsbanden relevant. Eine Besonderheit des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs ist, dass weder der Grund- noch der angeregte Zustand mit $J = 0$ eine Aufspaltung in Sub-Energieniveaus aufweisen. Daher führt jede Eu(III)-Spezies im System zu einer schmalen nicht aufgespaltenen Bande im Spektrum, so dass, bei ausreichend guter Intensität und Auflösung, die Anzahl der verschiedenen Spezies direkt aus der Anzahl der ${}^7\text{F}_0$ -Emissionsbanden bestimmt werden kann.^{65,70} Allerdings ist die Intensität der Banden der elektrischen ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Dipolübergänge aufgrund der Verletzung quantenchemischer Auswahlregeln vor allem in zentrosymmetrischen Systemen extrem gering.⁷⁶ Die Energie des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs und somit die Lage der Emissionsbande hängt maßgeblich vom Nephelauxetischen Effekt ab, welcher ein Maß für die Kovalenz einer Bindung zwischen dem Europiumion und einem Liganden ist.⁸⁷ Mit zunehmender Kovalenz einer Bindung wird die interelektronische Abstoßung, welche für die Aufspaltung der $4f^6$ -Elektronenkonfiguration in die ${}^7\text{F}$ - und ${}^5\text{D}$ -Terme verantwortlich ist, erniedrigt und die Energie des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs wird geringer (Rotverschiebung).^{88,89,90} In einigen Untersuchungen wurde die Energie des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs mit verschiedenen Komplexeigenschaften korreliert. Dazu gehören beispielsweise die Anzahl der koordinierten O-Donor-Liganden⁹¹, die Anzahl koordinierender N-Donor-Liganden⁸⁵ oder die Summe der Ladung der gebundenen Liganden⁹².

⁸⁷ B. Marmodée, J. S. de Klerk, F. Ariese, C. Gooijer, M. U. Kumke, *Anal. Chim. Acta* **2009**, *652*, 285-294.

⁸⁸ S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 383-390.

⁸⁹ M. Latva, J. Kankare, *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 121-142.

⁹⁰ O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.* **2002**, *282*, 21-30.

⁹¹ G. R. Choppin, Z. M. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 249-252.

⁹² M. Albin, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 895-900.

Im Gegensatz zu den anderen $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ -Übergängen handelt es sich bei dem Übergang in das 7F_1 -Niveau um einen magnetischen Dipolübergang, der nicht dem Laporte-Verbot unterliegt und daher vergleichsweise intensiv ist.⁶⁵ Die chemische Umgebung des Europiumions beeinflusst die Intensität dieses Übergangs nur in sehr geringem Ausmaß. Der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang andererseits gehört zu den sogenannten hypersensitiven Übergängen, deren Intensität sehr stark vom Ligandenfeld des Metallions abhängt.⁹³ Derartige Übergänge werden auch bei anderen Lanthaniden wie beispielsweise Nd(III), Sm(III), Dy(III) oder Tm(III) beobachtet.⁷⁶ Für die Intensität des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs des Europiums ist vor allem die Symmetrie der unmittelbaren chemischen Umgebung entscheidend. Je geringer die Symmetrie der inneren Koordinationssphäre ist, desto weniger unterliegt der Übergang dem Laporte-Verbot und desto größer ist die Intensität der 7F_2 -Emissionsbande. Da die Intensität der 7F_1 -Bande nicht vom Ligandenfeld abhängt, kann diese als interne Intensitätsreferenz verwendet werden. Das Verhältnis der Intensitäten $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ ist somit ein Maß für die Komplexsymmetrie.⁸⁷ Bei dem hochsymmetrischen Eu(III)-Aquoion $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (D_{3h} -Symmetrie) beträgt dieses Verhältnis beispielsweise 2.0.⁹⁴ Werden einzelne Wassermoleküle durch Liganden ausgetauscht und die Symmetrie der Koordinationssphäre dadurch herabgesetzt, nimmt die Intensität der 7F_2 -Bande zu und das Intensitätsverhältnis deutlich ab. Aus diesem Grund kann das $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ -Verhältnis zur Unterscheidung und Charakterisierung verschiedener Eu(III)-Spezies verwendet werden.⁹⁵

Fluoreszenz ist als spontane Photonenemission unter Erhalt des Gesamtspins definiert. Da die Lebensdauer des angeregten 5D_0 -Zustands von Eu(III) im wässrigen Medium im Mikro- bis Millisekundenbereich liegt⁷⁰ und sich zudem die am hier beschriebenen Lumineszenzprozess von Eu(III) beteiligten Energieniveaus in ihrem Spin unterscheiden, erfüllt dieser Prozess strenggenommen nicht die Definition der Fluoreszenz. Allerdings wird die Lumineszenz von Eu(III) in der Literatur zumeist dennoch als Fluoreszenz bezeichnet, weshalb diese Konvention auch in dieser Arbeit berücksichtigt wird. Gleiches gilt für Cm(III) (vgl. Kapitel 2.3.3).

⁹³ C. K. Jørgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.* **1964**, *8*, 281-290.

⁹⁴ J.-C. G. Bünzli, J.-R. Yersin, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 605-607.

⁹⁵ P. K. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3061-3069.

2.3.3 Lumineszenzeigenschaften von Cm(III)

Die Elektronenkonfiguration von Cm(III) ist $[Rn]5f^7$. Im Gegensatz zu den Lanthaniden kann bei den schwereren Actiniden infolge der stärkeren Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht das Modell der Russel-Saunders-Kopplung angewendet werden, um die Energieniveaus zu bestimmen. Stattdessen wird üblicherweise die sogenannte intermediäre Kopplung verwendet, bei der sich die Eigenzustände als Linearkombination von Russel-Saunders-Zuständen ergeben.⁸⁴ Danach weist der Grundzustand von Cm(III) zu 78 % $^8S_{7/2}$ -Charakter und zu etwa 18 % $^6P_{7/2}$ -Charakter auf.^{66,96} Aus diesem Grund wird der Grundzustand des Cm(III)-Ions als $^8S'_{7/2}$ -Zustand bezeichnet, wobei der Apostroph die Beimischung höherer Zustände kenntlich macht. Die durch stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkungen bedingte stärkere Beimischung höherer Zustände bei den Actinidionen zeigt sich beispielsweise durch den Vergleich von Cm(III) und Gd(III), welche beide eine halbbesetzte f-Unterschale besitzen. Der Grundzustand von Gd(III) hat durch die geringere Beimischung höherer Zustände fast reinen (ca. 97 %) $^8S_{7/2}$ -Charakter. Für die f^7 -Elektronenkonfiguration ist eine große Energielücke zwischen dem Grundzustand Z und den angeregten Zuständen charakteristisch.⁹⁷ Für Cm(III) beträgt die Energiedifferenz zwischen dem $^8S'_{7/2}$ -Grundzustand Z und dem ersten angeregten $^6D'_{7/2}$ -Zustand A ca. 16800 cm^{-1} (Abb. 2.10 links) und ist damit wesentlich geringer als die Energielücke von ca. 32000 cm^{-1} bei Gd(III). Dieser Unterschied lässt sich zum einen durch die schwächeren elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen bei den Actiniden und zum anderen durch die stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung bei Cm(III) erklären.⁸¹

Bei fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen erfolgt die Anregung des Curiums mit einer Wellenlänge von 396.6 nm, da in diesem Bereich die Cm(III)-Absorptionsbanden mit den höchsten Absorptionskoeffizienten liegen.⁹⁸ Aus dem dadurch populierte F-Zustand erfolgt zunächst eine strahlungslose Relaxation, wodurch der erste angeregte Zustand A besetzt wird (Abb. 2.10 rechts).

⁹⁶ J. Sytsma, K. M. Murdoch, N. M. Edelstein, L. A. Boatner, M. M. Abraham, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 12668-12676.

⁹⁷ P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhofer, T. Fanghänel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5279-5285.

⁹⁸ W. T. Carnall, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 3510-3514.

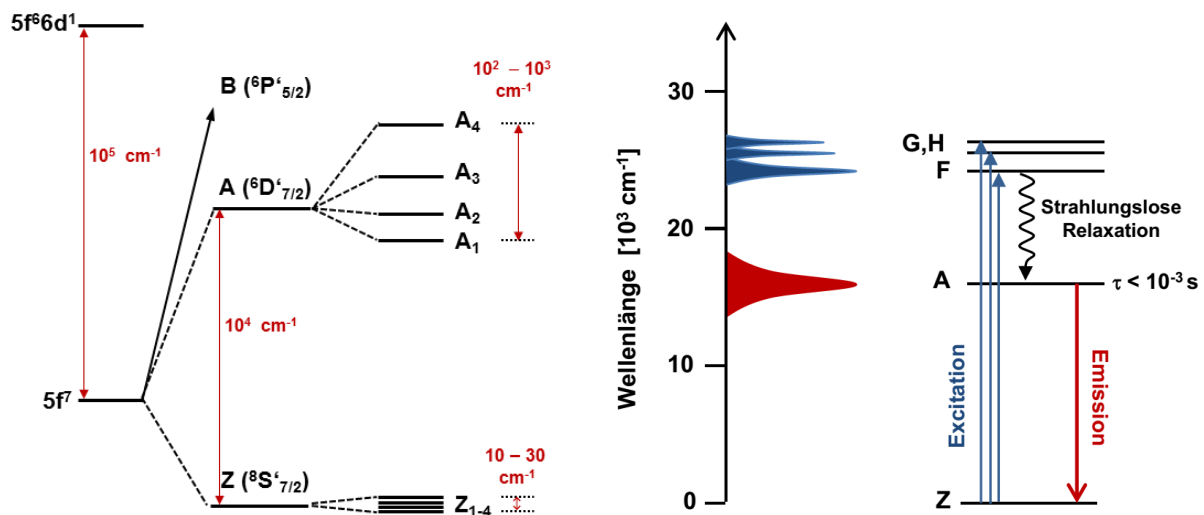


Abb. 2.10: Energieniveauschema (links) und schematische Darstellung des Fluoreszenzprozesses (rechts) von Cm(III).⁸⁵

Mit Ausnahme von zentrosymmetrischen Ligandenfeldern spaltet das ${}^6D'_{7/2}$ -Multiplet dieses Zustands in vier jeweils zweifach entartete Energieniveaus, die sogenannten Kramer-Dubletts, auf.⁹⁷ Im Gegensatz zum Grundzustand, bei dem die Aufspaltung des ${}^8S'_{7/2}$ -Multipletts durch Ligandenfelder so gering ist ($\Delta E = 10 - 30 \text{ cm}^{-1}$), dass die Zustände bei Raumtemperatur als entartet angenommen werden können, ist die Aufspaltung des ${}^6D'_{7/2}$ -Multipletts deutlich größer ($\Delta E = 100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$).⁸¹ Daher sind vom A-Zustand vier Emissionsübergänge möglich, deren Intensitätsverhältnis sich aufgrund der langen Lebensdauer des Zustands durch die thermische Gleichgewichtsverteilung der Elektronen zwischen den einzelnen Ligandenfeldniveaus ergibt.⁹⁹ Bei Raumtemperatur ($k_B T = 207 \text{ cm}^{-1}$) ist fast ausschließlich der niedrigste Zustand besetzt, so dass in der Regel nur eine Emissionsbande beobachtet wird. In Abb. 2.11 ist beispielshalber das Fluoreszenzspektrum des Cm(III)-Aquoions $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ dargestellt. Es zeigt eine einfache Emissionsbande mit einem Maximum bei 593.8 nm und einer Halbwertsbreite von 7.7 nm. Die Bande ist unsymmetrisch verbreitert und hat eine schwache Schulter an der blauen Flanke. Diese nicht aufgelöste heiße Bande resultiert aus der minimalen Besetzung der höheren Ligandenfeldniveaus des ${}^6D'_{7/2}$ -Zustands.^{72,81}

⁹⁹ P. J. Panak, *Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Dissertation, Technische Universität München, 1996.

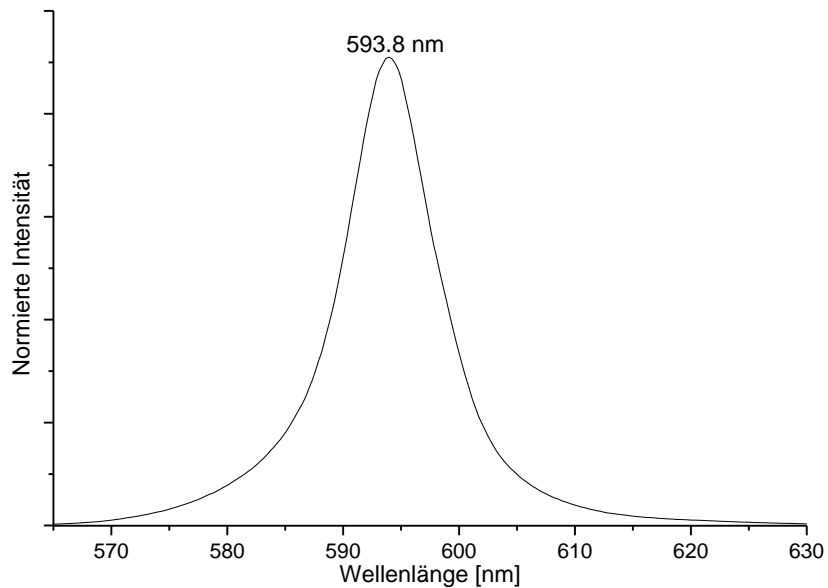


Abb. 2.11: Fluoreszenzspektrum des Cm(III)-Aquoions ($c(\text{Cm(III)}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$).

Die Lage, Intensität und Form einer Cm(III)-Emissionsbande sowie die Lebensdauer der Fluoreszenzemission beinhalten Informationen über die chemische Umgebung des Cm(III)-Ions.¹⁰⁰ Der Austausch von Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre des Cm(III)-Ions führt zu einer stärkeren Ligandenfeldaufspaltung (Abb. 2.12). Dabei werden die beiden Kramer-Dubletts des ${}^6\text{D}'_{7/2}$ -Zustands mit der geringsten Energie energetisch noch weiter abgesenkt, so dass es zu einer bathochromen Verschiebung der Emissionsbande kommt. Diese Verschiebungen können in Lösung bis zu ca. 20 nm betragen.

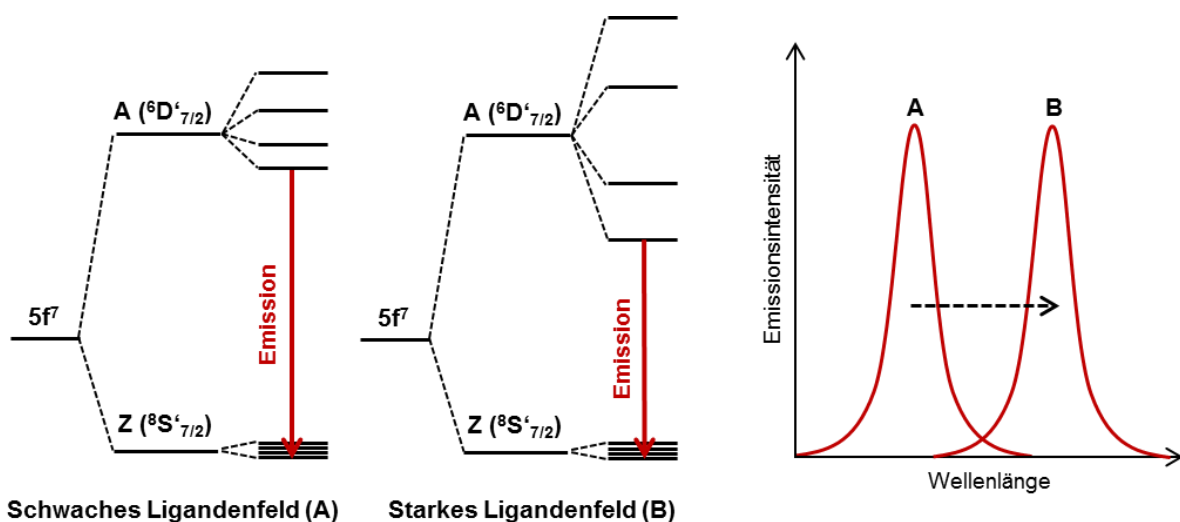


Abb. 2.12: Einfluss des Ligandenfelds auf die Lage der Energieniveaus und die Lage der Emissionsbanden von Cm(III).⁸⁵

¹⁰⁰ J. V. Beitz, *Radiochim. Acta* **1991**, 52/53, 35-39.

2.3.4 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (engl.: *Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy*, TRLFS) ist eine sehr sensitive und nicht invasive Methode zur Untersuchung der direkten chemischen Umgebung fluoreszierender Metallionen. Dabei ist nicht nur die Charakterisierung, sondern auch eine Quantifizierung verschiedener Komplexspezies möglich. Häufig wird die TRLFS für Speziationsuntersuchungen von Lanthanidionen und Actinidionen in Lösung oder im Festkörper verwendet.^{76,101,102,103} Vor allem bei der Untersuchung von Actiniden ist die hohe Sensitivität dieser Methode ein entscheidender Vorteil. Die Speziationsgrenze von Cm(III) liegt beispielsweise bei ca. $1 \cdot 10^{-9}$ M,⁸¹ die Elementnachweisgrenze sogar bei $5 \cdot 10^{-13}$ M.¹⁰²

Grundlegendes Prinzip der TRLFS ist die Anregung eines Metallions mit Hilfe eines Lasers im Pulsbetrieb und die zeitaufgelöste Messung der Fluoreszenzemission.¹⁰¹ Die Detektion der Fluoreszenz beginnt dabei mit einer Verzögerung von einer Mikrosekunde relativ zur Anregung. Dadurch werden Streulichtprozesse sowie kurzlebige Fluoreszenzerscheinungen, die beispielsweise von organischen Molekülen stammen können, unterdrückt und nur die charakteristische Emission des Metallions gemessen.

Die TRLFS bietet verschiedene Möglichkeiten um Informationen über die chemische Umgebung eines Metallions zu erhalten. Eine Möglichkeit besteht in der Charakterisierung einer Komplexspezies durch ein Excitationsspektrum, welches die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Anregungswellenlänge wiedergibt. In dieser Arbeit hingegen werden Emissionsspektren zur Charakterisierung der Cm(III)- und Eu(III)-Spezies verwendet. Dabei erfolgt die Anregung bei einer fixen Wellenlänge und die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission in einem bestimmten Wellenlängenbereich wird gemessen. Bei beiden Spektrenarten können aus der Form und der Lage der Banden, aus relativen Intensitäten sowie aus der Bandenbreite Informationen über die Koordinationssphäre des Metallions gewonnen werden. So kann beispielsweise bei Eu(III)-Spektren basierend auf dem $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ -Intensitätsverhältnis eine Aussage über die Symmetrie der Koordinationssphäre der untersuchten Spezies getroffen werden (vgl. Kapitel 2.3.2).

Eine weitere Größe zur Charakterisierung verschiedener Komplexspezies ist die mittels TRLFS bestimmbare Lebensdauer τ des angeregten Zustands, aus dem die Fluoreszenzemission

¹⁰¹ R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer, *Radiochim. Acta* **1991**, 52/53, 97-103.

¹⁰² C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, 226, 135-138.

¹⁰³ G. Geipel, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 844-854.

erfolgt. Um diese Lebensdauer zu bestimmen wird das Fluoreszenzsignal in einem bestimmten Wellenlängenbereich nach zunehmender Verzögerungszeit zwischen Anregung des Metallions durch den Laserpuls und Detektion gemessen. Die dadurch bestimmte Abnahme der Fluoreszenzintensität $I(t)$ mit der Zeit t folgt einem exponentiellen Gesetz (Gleichung (2.7)).

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (2.7)$$

Dabei ist t die Verzögerungszeit, I_0 die Fluoreszenzintensität bei $t = 0$ und k die Fluoreszenzzerfallskonstante. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist als das Reziproke der Zerfallskonstante definiert (Gleichung (2.8)).

$$\tau = \frac{1}{k} \quad (2.8)$$

Die Relaxation des angeregten Zustands erfolgt in den meisten Fällen nicht ausschließlich durch die Emission von Fluoreszenzlicht sondern auch durch verschiedene strahlungsfreie Prozesse. Der wichtigste Beitrag zur strahlungslosen Desaktivierung ist die Schwingungsrelaxation. Dabei findet ein Energietransfer in hochenergetische Schwingungszustände koordinierter Liganden statt. Im wässrigen Medium wird die Lebensdauer des angeregten Zustands der solvatisierten Ionen hauptsächlich von der Relaxation mittels Energieübertrag auf angeregte Schwingungszustände der OH-Gruppen von koordinierten Wassermolekülen bestimmt.¹⁰⁴ Dies zeigt sich durch den Vergleich von Fluoreszenzlebensdauern in Wasser mit den deutlich längeren Lebensdauern in schwerem Wasser (z.B. Eu(III) in H₂O 114 μs, > 1900 μs in D₂O).^{105,106} Aufgrund der hohen Energie der OH-Schwingung ($\tilde{\nu} \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$) liegt bereits der vierte Oberton der Schwingung energetisch im Bereich des Niveaus von Cm(III) oder Eu(III), aus dem jeweils die Fluoreszenzemission erfolgt (Abb. 2.13).¹⁰⁷ Somit kann die Energielücke zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand effektiv durch schwingungsangeregte Zustände der OH-Gruppen überbrückt werden. Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre ermöglichen folglich die Depopulation des angeregten Zustands, den sogenannten Quench-Prozess.

¹⁰⁴ A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2058-2059.

¹⁰⁵ J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2769-2770.

¹⁰⁶ J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1599-1608.

¹⁰⁷ G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 208-213.

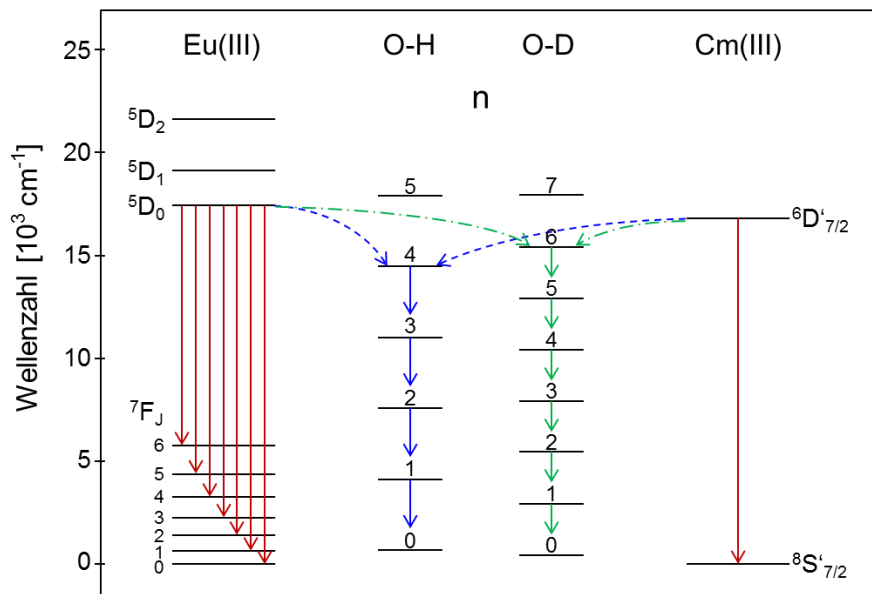


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Zustands von Eu(III) (5D_0) und Cm(III) ($^6D'_{7/2}$) durch OH- bzw. OD-Schwingungsobertöne. Rote Pfeile stellen den Fluoreszenzprozess dar, blaue Pfeile die Energieübertragung auf/zwischen OH-Schwingungen und grüne Pfeile die Energieübertragung auf/zwischen OD-Schwingungen (n: Schwingungsquantenzahl).

Die Schwingungsenergie der OD-Schwingungen in schwerem Wasser ist durch die größere Masse des Deuteriumatoms erheblich niedriger ($\tilde{\nu} \approx 2500 \text{ cm}^{-1}$). Daher liegt erst der sechste Oberton der Schwingung energetisch in einem Bereich, in dem ein Energietransfer aus den emittierenden Niveaus von Eu(III) oder Cm(III) möglich wäre. Da die Besetzung eines Zustands mit einer derart hohen Schwingungsquantenzahl sehr unwahrscheinlich ist, ist die Quench-Effektivität in schwerem Wasser deutlich verringert und die Lebensdauer des angeregten Zustands erheblich länger.

Der Vergleich der Lebensdauern in Wasser und schwerem Wasser ermöglicht die Bestimmung der Anzahl der koordinierten Wassermolekülen. In verschiedenen Arbeitsgruppen konnte gezeigt werden, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzzerfallskonstante k und der Anzahl der Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre fluoreszierender f-Elementionen besteht.^{108,109,110} Allerdings wird dabei vorausgesetzt, dass ausschließlich OH-Schwingungen am Quench-Prozess beteiligt sind. Tritt beispielsweise zusätzlich eine Energieübertragung auf andere koordinierte Liganden auf, sind diese Gleichungen nicht gültig. Zwar gibt es zahlreiche Ansätze für allgemeinere Gleichungen, bei denen beispielsweise der Einfluss anderer funktioneller Gruppen wie N-H oder C-H in der

¹⁰⁸ W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 334-340.

¹⁰⁹ T. Kimura, G. R. Choppin, *J. Alloy. Compd.* **1994**, *213*, 313-317.

¹¹⁰ T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **1996**, *72*, 61-64.

ersten Koordinationssphäre berücksichtigt werden,^{76,111,112,113} generell ist jedoch beim Auftreten verschiedener Quench-Prozessen die Bestimmung der Anzahl koordinierter Wassermoleküle aus Fluoreszenzlebensdauern eher problematisch.¹¹⁴

Da der Quench-Prozess durch OH-Schwingungen effektiver ist als die meisten anderen Prozesse der strahlungslosen Desaktivierung, führt ein Austausch von Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre durch andere Liganden oder andere Solvensmoleküle in der Regel zu einer Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer. Folglich können verschiedene Komplexspezies mit Hilfe ihrer Fluoreszenzlebensdauer identifiziert und charakterisiert werden. Liegen mehrere Spezies im System vor, erfolgt die Abnahme der Fluoreszenzintensität nach einem multiexponentiellen Zerfallsgesetz. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn sich die Lebensdauern der unterschiedlichen Spezies deutlich unterscheiden und keine schnellen Ligandenaustauschprozesse stattfinden.

¹¹¹ A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 493-504.

¹¹² T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 125-130.

¹¹³ R. M. Supkowski, W. D. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 44-48.

¹¹⁴ I. Billard, *Lanthanide and actinide solution chemistry as studied by time-resolved emission spectroscopy*, in: K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1. Auflage, Band 33, Elsevier, **2003**, 465-514.

2.4 Lösungsmittelleffekte

2.4.1 Lösungsmittelleffekte und empirische Lösungsmittelparameter

Das Lösungsmittel kann die Geschwindigkeit, die Selektivität und die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion stark beeinflussen.^{115,116,117} Auch die Intensität und die Lage von Absorptionsbanden in der UV/VIS- und IR-Spektroskopie sowie die Lage von NMR-Signalen hängen häufig von der Wahl des Lösungsmittels ab. Dieser Effekt wird Solvatochromie genannt^{118,119} und basiert auf der veränderten Solvatation von Molekülen oder Ionen im Grundzustand und im angeregtem Zustand. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen beziehungsweise auf deren Geschwindigkeit lässt sich auf die je nach Lösungsmittel unterschiedliche Solvatation der Edukte und Produkte beziehungsweise auf die ungleiche Solvatation von Edukten und aktiviertem Komplex zurückführen.

Prinzipiell sind die verschiedenen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff sowie zwischen den einzelnen Solvensmolekülen für das Verständnis der Ursache von Lösungsmittelleffekten entscheidend. Bei stark konzentrierten Lösungen müssen zusätzlich mögliche Wechselwirkungen zwischen den Ionen oder Molekülen des gelösten Stoffes untereinander berücksichtigt werden. Je nach Art des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes kann es zu unspezifischen und spezifischen Wechselwirkungen kommen. Unter unspezifischen Wechselwirkungen versteht man elektrostatische Wechselwirkungen wie Ion-Dipol-, Dipol-Dipol-, Dipol-induzierter Dipol- und/oder momentaner Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkungen. Bei spezifischen Wechselwirkungen kann es sich um Elektronenpaardonor-Elektronenpaarakzeptor-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen handeln. Letztere sind maßgeblich dafür verantwortlich, dass sich das Reaktions- oder Absorptionsverhalten von Molekülen oder Ionen in protischen und aprotischen Lösungsmitteln häufig stark unterscheiden.¹²⁰

Zur Beschreibung des Solvatationsverhaltens von Lösungsmitteln und der davon abhängigen Lösungsmittelleffekte wird oft der Begriff der Lösungsmittelpolarität verwendet. Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definiert die Polarität als

¹¹⁵ C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 3. Auflage, WILEY-VCH Verlag Weinheim, **2003**.

¹¹⁶ C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 105-113.

¹¹⁷ J. Catalán, *Solvent Effects Based on Pure Solvent Scales*, in: G. Wypych, *Handbook of Solvents*, 1. Auflage, ChemTec Publishing, William Andrew Inc., Toronto, New York **2001**, 583-616.

¹¹⁸ A. Hantzsch, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1922**, *55*, 953-979.

¹¹⁹ IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology* 2. Auflage, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.

¹²⁰ S. Ahrland, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2019-2039.

gesamtes Lösungsvermögen eines Lösungsmittels und betont dabei, dass dieses Lösungsvermögen von allen möglichen spezifischen und nicht-spezifischen Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und den Lösungsmittelmolekülen abhängt.^{119,121} Das Konzept der Lösungsmittelpolarität ist zwar qualitativ einfach zu verstehen, eine quantitative Erfassung dieser Größe ist jedoch schwierig. Häufig wurde und wird versucht, die Polarität entweder durch einfache physikalische Größen wie die der relativen Permittivität ϵ_r , dem Dipolmoment μ oder dem Brechungsindex n eines Lösungsmittels auszudrücken oder durch Funktionen dieser Parameter. Da ein Lösungsmittel bei diesen Ansätzen als ein nicht-strukturiertes isotropes Kontinuum angesehen wird und so die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Teilchen des gelösten Stoffs sowie zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander nicht berücksichtigt werden, ist es nur selten möglich, das Solvatationsverhalten oder gegebenenfalls auftretende Lösungsmittelleffekte mit der so beschriebenen Lösungsmittelpolarität zu korrelieren.¹¹⁵ Infolgedessen wurden zahlreiche empirische Skalen entwickelt, mit denen die Lösungsmittelpolarität besser erfassbar sein soll. Grundlagen dieser empirischen Skalen sind gut verstandene Prozesse, aus deren starker Lösungsmittelabhängigkeit ein Polaritätsparameter abgeleitet wird. Bei diesen Prozessen kann es sich sowohl um eine chemische Reaktion als auch um die Absorption von Licht handeln. Die Verwendung von Referenzprozessen soll sicherstellen, dass die abgeleiteten Parameter alle für die Solvation relevanten Wechselwirkungen besser wiedergeben, als dies mit einfachen physikalischen Größen (ϵ_r , μ , n) möglich ist. Die Anwendung dieser Skalen auf andere Reaktionen oder Absorptionsprozesse setzt allerdings voraus, dass die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und dem gelösten Stoff in dem betrachteten System ähnlich denen des Modellsystems sind. Ein solches Inbezugsetzen verschiedener Prozesse wird in der physikalisch-organischen Chemie durch sogenannte „Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen“ (engl.: *Linear Free Energy Relationship*, LFER) erfasst.¹¹⁹ Betrachtet man beispielsweise zwei Reaktionsserien A und B, bei denen die Reaktionspartner innerhalb der Serien zwar konstant bleiben, das Reaktionsmedium aber variiert, lässt sich häufig ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten K_i der Reaktionsserie A mit der entsprechenden Konstanten der Reaktionsserie B feststellen (Gleichung (2.9)).¹²²

$$\log K_i^B = m \cdot \log K_i^A + c \quad (2.9)$$

Dabei symbolisiert der Index i das jeweilige Lösungsmittel in beiden Reaktionsserien. Alle übrigen Versuchsbedingungen wie Temperatur, Druck oder Reaktionsmechanismus müssen

¹²¹ P. Müller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.

¹²² C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 119-131.

konstant sein. Solche Lineare Freie Enthalpie-Beziehungen sind Grundlage der Bestimmung empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität. Diese sollen, unter Voraussetzung einer geeigneten Referenzreaktion, eine Voraussage von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit vom Reaktionsmedium ermöglichen.

Inzwischen gibt es eine Vielzahl von verschiedenen empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität, die entweder über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit oder die Gleichgewichtslage einer Reaktion oder anhand der Solvatochromie von organischen Farbstoffen bestimmt werden.^{115,122,123} Neben diese Polaritätsparametern, mit deren Hilfe die Gesamtheit der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff erfasst werden soll, wurden auch Lösungsmittelparameter entwickelt, die der Charakterisierung von einzelnen für das Solvationsverhalten entscheidenden Lösungsmiteleigenschaften wie der Lewis-Azidität oder Lewis-Basizität dienen. Bei diesen Parametern ist die Auswahl der zu ihrer Bestimmung verwendeten Prozesse und die Wahl der experimentellen Bedingungen besonders wichtig, um die Zuordnung der Parameter zu einer Eigenschaft des Lösungsmittels auf molekularer Ebene zu ermöglichen.^{117,124,125}

Insgesamt wurden in den letzten Jahrzehnten etwa 35 verschiedene empirische Lösungsmittelparameter vorgeschlagen, wovon nur ein kleiner Teil breite Anwendung in der Korrelationsanalyse von Lösungsmittelleffekten gefunden hat. Die wichtigsten Parameter sind in Tab. 2.3 zusammengefasst. Vor allem durch die Kombination der Parameter, mit denen nur eine bestimmte Wechselwirkung erfasst wird, ist es häufig möglich, Lösungsmittelleffekte auch quantitativ zu beschreiben.^{115,126,127,128,129}

¹²³ C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

¹²⁴ P. Nicolet, C. Laurence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1071-1079.

¹²⁵ C. Laurence, P. Nicolet, M. Helbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1081-1090.

¹²⁶ M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 337-341.

¹²⁷ M. J. Kamlet, M. E. Jones, R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 342-348.

¹²⁸ R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 153-186.

¹²⁹ M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, J. M. Harris, R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1097-1101.

Tab. 2.3: Übersicht über die wichtigsten empirischen Lösungsmittelparameter zur Beschreibung von Lösungsmittelleffekten.

Symbol	Deutung	Gemessene physikalische Größe	Literatur
Y	Lösungsmittelpolarität	Relative Geschwindigkeitskonstante der S _N 1-Solvolyse von <i>tert</i> -Butylchlorid	130, 131
Z	Lösungsmittelpolarität	Molare Anregungsenergie von 1-Ethyl-4-methoxycarbonylpyridiniumiodid	132
E _T (30)	Lösungsmittelpolarität	Molare Anregungsenergie des E _T (30)-Betain Farbstoffs	133
α	Wasserstoffbrückendonorfähigkeit	Absorptionswellenzahl verschiedener Verbindungen (Vergleichsmethode)	134
β	Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit	Absorptionswellenzahl verschiedener Verbindungen (Vergleichsmethode)	135
π*	Dipolarität/Polarisierbarkeit	Absorptionswellenzahl verschiedener Verbindungen (Vergleichsmethode)	136, 137
DN	Donor Number – Nucleophilie	Reaktionsenthalpie der 1:1-Adduktbildung mit Antimon(V)-chlorid	138
AN	Acceptor Number – Elektrophilie	Relative chemische Verschiebung des ³¹ P-NMR-Signals von Triethylphosphinoxid	139

¹³⁰ E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846-854.

¹³¹ A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2770-2777.

¹³² E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253-3260.

¹³³ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1-37.

¹³⁴ R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886-2894.

¹³⁵ M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377-383.

¹³⁶ M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038.

¹³⁷ C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J.-L. M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807-5816.

¹³⁸ V. Gutmann, E. Wychara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1966**, *2*, 257-260.

¹³⁹ U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235-1257.

2.4.2 Binäre Lösungsmittelgemische

Die Verwendung von Lösungsmittelgemischen als Medium ist weit verbreitet, da sie die Anpassung verschiedener physikalischer Eigenschaften wie Viskosität, Dichte oder Siedepunkt an die Anforderungen des jeweiligen Systems ermöglicht. Sowohl physikochemische Eigenschaften als auch das Solvationsverhalten von Lösungsmittelgemischen können deutlich von denen der reinen Komponenten abweichen. Neben den Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel müssen bei Lösungsmittelgemischen auch mögliche Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Solvensmolekülen berücksichtigt werden.¹⁴⁰ Aufgrund dieser Wechselwirkungen sind einfache Beziehungen zwischen den Eigenschaften eines Lösungsmittelgemisches und den Molenbrüchen der Komponenten, wie beispielsweise das Raoult'sche Gesetz zum Dampfdruck binärer Mischungen, nur bei idealen Mischungen gültig. Spezifische Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Komponenten eines Lösungsmittelgemisches können zu sogenannten synergistischen Lösungsmittelleffekten führen. So übersteigt etwa die Polarität von Gemischen aus DMSO und Chloroform bei bestimmten Zusammensetzungen die Polarität der einzelnen Komponenten.¹⁴¹

Einer der wichtigsten Aspekte des Solvationsverhaltens von Lösungsmittelgemischen ist die sogenannte Vorzugssolvatation (engl.: *preferential solvation*). Dieser Begriff bezeichnet die Abweichung des Verhältnisses der verschiedenen Komponenten des Lösungsmittels in der Solvathülle vom Verhältnis im Lösungsmittelreservoir. Diese lokale Inhomogenität des Solvens kann sowohl durch nicht-spezifische Wechselwirkungen als auch durch spezifische Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und einer Lösungsmittelkomponenten bedingt sein. Eine charakteristische Größe, an der sich das Maß der Vorzugssolvatation in binären Mischungen ablesen lässt, ist der sogenannte Isosolvationspunkt (engl.: *iso-solvation point* oder *equisolvation point*). Der Isosolvationspunkt bezeichnet die Zusammensetzung des Lösungsmittelreservoirs, bei der beide Lösungsmittel zu gleichen Teilen in der Solvathülle vertreten sind, und wird als Molenbruch eines der beteiligten Lösungsmittel angegeben.

¹⁴⁰ Y. Y. Fialkov, V. L. Chumak, *Mixed Solvents*, in: G. Wypych, *Handbook of Solvents*, 1. Auflage, ChemTec Publishing, William Andrew Inc., Toronto, New York **2001**, 505-564.

¹⁴¹ Z. B. Maksimović, C. Reichardt, A. Spirić, *Z. Anal. Chem.* **1974**, 270, 100-104.

Infolge der Vorzugssolvatation stehen Lösungsmittelparameter (vgl. Kapitel 2.4.1) in keinem einfachen Zusammenhang mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches. In Abb. 2.14 ist beispielsweise die Abhängigkeit der solvatochromen Lösungsmittelparameter α , β und π^* von den Zusammensetzungen verschiedener Alkohol/Wasser-Gemische dargestellt.¹⁴²

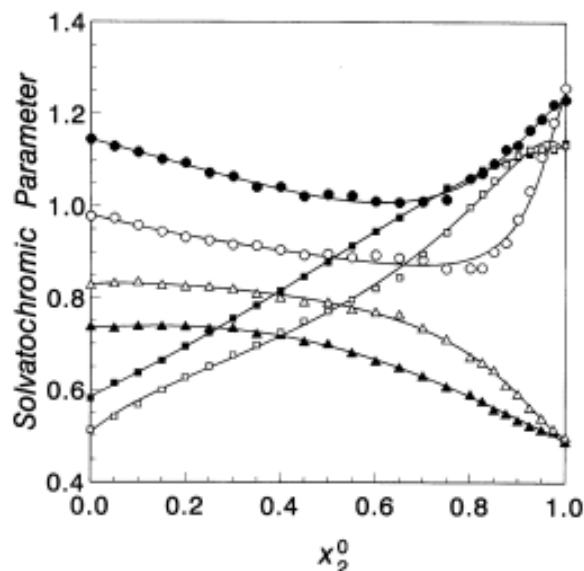


Abb. 2.14: Abhängigkeit der solvatochromen Parameter α (○), β (△) und π^* (□) vom Molenbruch x_2^0 des Wassers im Lösungsmittelgemisch. Offene Symbole stehen für ein Ethanol/Wasser-, gefüllte Symbole für ein Methanol/Wasser-Gemisch. Abgedruckt mit der Erlaubnis von John Wiley & Sons, Ltd., Ref. 142, Copyright 1998.

Die Übertragung von Polaritätsparametern auf andere lösungsmittelabhängige Prozesse wird durch die Vorzugssolvatation zusätzlich erschwert. Während die Solvathülle der Edukte eines Prozesses in reinen Lösungsmitteln zwangsläufig identisch zum Referenzsystem ist, kann es bei Lösungsmittelgemischen zu Abweichungen kommen. Dennoch haben Untersuchungen, bei denen verschiedene solvatochrome Proben verwendet wurden, um einen Lösungsmittelparameter zu bestimmen, gezeigt, dass trotz Vorzugssolvatation übereinstimmende Werte erhalten werden können.^{143,144} Die Anwendung von empirischen Lösungsmittelparametern in Lösungsmittelgemischen ist folglich durch die Vorzugssolvatation nicht grundsätzlich ausgeschlossen.

Die Sensitivität solvatochromer Indikatormoleküle gegenüber der Zusammensetzung der Solvathülle kann dazu genutzt werden, die Vorzugssolvatation in Lösungsmittelgemischen zu untersuchen.¹⁴⁵ Vor allem der weit verbreitete $E_T(30)$ -Parameter wurde als Grundlage für die

¹⁴² U. Buhvestov, F. Rived, C. Ràfols, E. Bosch, M. Rosés, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 185-192.

¹⁴³ Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1015-1021.

¹⁴⁴ Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1751-1758.

¹⁴⁵ H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 724-733.

Entwicklung verschiedener Modelle verwendet, die den Einfluss von Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel sowie zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln untereinander auf die Solvatation beschreiben.^{146,147,148} Insbesondere bei Lösungsmittelgemischen, bei denen es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen der beiden Komponenten kommt, müssen die besonderen Eigenschaften des Gemisches berücksichtigt werden.

Des Weiteren können Studien solvatochromer Prozesse verwendet werden, um die Eigenschaften verschiedener Lösungsmittelgemische zu vergleichen. Bei Untersuchungen zu verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemischen konnte beispielsweise nachgewiesen werden, dass die Dipolaritäten/Polarisierbarkeiten der Lösungsmittelgemische *tert*-Butanol/Wasser, 2-Propanol/Wasser und Ethanol/Wasser sehr ähnlich sind.^{142,149} Das Gemisch von Methanol und Wasser weist hingegen eine deutlich höhere Dipolarität/Polarisierbarkeit auf.

Eine spezielle Methode, die vor allem bei der Untersuchung der Vorzugssolvatation trivalenter Lanthanide und Actinide Anwendung gefunden hat, ist die Messung von Fluoreszenzlebensdauern.^{111,150,151} Da diese Methode auf der Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Anzahl der Wassermoleküle in der ersten Solvathülle der fluoreszierenden Metallionen basiert (vgl. Kapitel 2.3.4), ist sie auf wässrige Lösungen beschränkt. Abb. 2.15 zeigt die Ergebnisse solcher Untersuchungen am Beispiel von Eu(III) in verschiedenen Gemischen. In dem dargestellten Diagramm ist der Molenbruch des organischen Lösungsmittels in der Solvathülle (l_s) gegen den Molenbruch dieses Lösungsmittels im Reservoir (x_s) aufgetragen. Der Molenbruch des Methanols in der inneren Koordinationssphäre der Metallionen ist in Methanol/Wasser-Gemischen bei jedem Mischungsverhältnis kleiner als der Anteil im Lösungsmittelreservoir. Die starke Abweichung von der gestrichelten Diagonale, welche den Zusammenhang der Molenbrüche in Solvathülle und dem Lösungsmittelreservoir ohne Vorzugssolvatation ausdrückt, verdeutlicht die starke Präferenz von Eu(III) für Wassers als Solvens. Ursache für diese Vorzugssolvatation sind die für die Solvatation von harten Lewis-Säuren wie trivalente Lanthanide und Actinide entscheidenden elektrostatische Wechselwirkungen.¹⁵² Es hat sich gezeigt, dass diese

¹⁴⁶ R. D. Skwierczynski, K. A. Connors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 467-472.

¹⁴⁷ E. Bosch, M. Roses, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3541-3546.

¹⁴⁸ M. Roses, C. Rafols, J. Ortega, E. Bosch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1607-1615.

¹⁴⁹ M. Roses, U. Buhvestov, C. Rafols, F. Rived, E. Bosch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1341-1348.

¹⁵⁰ F. Tanaka, Y. Kawasaki, S. Yamashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 1083-1090.

¹⁵¹ S. Trumm, G. Lieser, P. J. Panak, *Radiochim. Acta* **2011**, *99*, 783-790.

¹⁵² E. N. Rizkalla, G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.* **1992**, *180*, 325-336.

Wechselwirkungen mit Wasser deutlich stärker sind als mit Methanol und dass die harten Metallionen daher bevorzugt von Wasser solvatisiert werden.¹⁵³

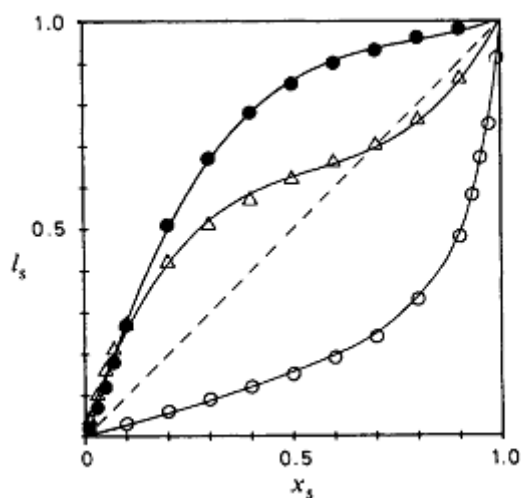


Abb. 2.15: Zusammenhang zwischen dem Molenbruch l_s des organischen Lösungsmittels in der Solvathülle von Eu(III) und dem Molenbruch x_s dieses Lösungsmittels im Reservoir (○ Methanol-Wasser-, ● DMSO-Wasser-, Δ DMF-Wasser-Gemisch). Die gestrichelte Linie drückt den Zusammenhang ohne Vorzugssolvatation aus. Abgedruckt von Ref. 150 mit der Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Neben den generellen Schwierigkeiten, die mit der Auswertung von Lebensdauerermessungen verbunden sind,¹¹⁴ muss bei der Untersuchung in Lösungsmittelgemischen zusätzlich beachtet werden, dass das für die Lebensdauer entscheidende Quench-Verhalten des Wassers in geringem Ausmaß auch von den Molekülen in der zweiten Koordinationssphäre des Metallions und folglich von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches abhängt.^{111,154} Insgesamt sind die über Lebensdauerermessungen ermittelten Molenbrüche der Solvathülle daher vermutlich mit einem relativ großen Fehler belastet.

¹⁵³ I. Persson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 1153-1161.

¹⁵⁴ R. S. Dickins, D. Parker, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 697-698.

3. Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Für die Untersuchungen mit C5-BPP, CyMe₄-BTBP und CyMe₄-BTPPhen wurde ausgehend von einer $2.12 \cdot 10^{-5}$ M Cm(ClO₄)₃-Stammlösung in 0.1 M HClO₄ durch Verdünnen mit Wasser eine $6.67 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von Cm(ClO₄)₃ in 32 mM HClO₄ hergestellt. Für die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Komplexierungskonstante von Cm(III)-nPr-BTP-Komplexen wurde eine $2.12 \cdot 10^{-5}$ M Cm(ClO₄)₃-Stammlösung in 16.7 mM HClO₄ verwendet. Die Isotopenzusammensetzung der Stammlösung in Massenprozenten beträgt dabei 89.7 % ²⁴⁸Cm, 9.4 % ²⁴⁶Cm, 0.3 % ²⁴⁴Cm und jeweils weniger als ein Prozent ²⁴³Cm, ²⁴⁵Cm und ²⁴⁷Cm. Für die Eu(III)-Proben wurde eine 0.9 mM Eu(ClO₄)₃-Stammlösung in 10 mM HClO₄ eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel Methanol und 2-Propanol wurden von Merck KGaA in Uvasol-Qualität bezogen.

Der C5-BPP-Ligand wurde im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert. CyMe₄-BTBP und CyMe₄-BTPPhen wurden von der Universität Reading beziehungsweise von der Universität Manchester zur Verfügung gestellt. Der nPr-BTP-Ligand wurde am Institut für Nukleare Entsorgung hergestellt und kurz vor Beginn der Arbeiten umkristallisiert.

3.2 Probenpräparation für die TRIFS-Untersuchungen mit C5-BPP

Für die Komplexierungsuntersuchungen mit C5-BPP in Abwesenheit von 2-Bromhexansäure wurden 15 µl der $6.67 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von Cm(ClO₄)₃ in 32 mM HClO₄ oder 15 µl der 0.9 mM Eu(III)-Stammlösung mit 985 µl Methanol verdünnt, so dass die Ausgangskonzentration von Cm(III) $1 \cdot 10^{-7}$ M, die von Eu(III) $1.35 \cdot 10^{-5}$ M betrug. Zur Herstellung der Ligandlösungen wurden 3.51 mg C5-BPP in 985 µl Methanol gelöst. Anschließend wurden 15 µl Milli-Q Wasser zugegeben, so dass der Wassergehalt des Lösungsmittels in der Ligandlösung und der Cm(III)- oder Eu(III)-Lösung identisch war und somit auch während der Titration konstant blieb. Die so erhaltene 10 mM Ligandlösung wurde verwendet, um durch Verdünnung mit dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch Ligandlösungen mit Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-3}$ M bis $1 \cdot 10^{-6}$ M herzustellen. Durch Zugabe von Aliquoten dieser C5-BPP-Lösungen zu den Cm(III)- oder Eu(III)-Lösungen wurde die Ligandkonzentration während des Titrations-experiments sukzessive erhöht. Zwischen dem Titrations-schritt und der Laserfluoreszenz-spektroskopischen Untersuchung der Probe wurde jeweils 15 Minuten gewartet. In voraus-gegangenen Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass diese Zeit ausreichend zur Einstellung des Gleichgewichtszustands ist.

Für die Untersuchungen in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure wurde deren Konzentration im Lösungsmittelgemisch sowohl in den Cm(III)- und Eu(III)-Ausgangslösungen als auch in den Ligandlösungen auf 0.1 M eingestellt. Somit blieb die Konzentration von 2-Bromhexansäure während des Titrationsexperiments konstant. Die übrige Vorgehensweise war analog der Messungen ohne 2-Bromhexansäure.

Um ein- und zweiphasige Experimente zu vergleichen, wurde ein Extraktionsexperiment mit Cm(III) durchgeführt. Die organische Phase bestand aus 600 μl einer 20 mM Lösung von C5-BPP und 0.5 M 2-Bromdecansäure in Kerosin. Als wässrige Phase wurden 600 μl einer $1 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III)-Lösung in 0.2 M HNO_3 verwendet. Beide Phasen wurden in einem 2 ml-Schraubdeckelglas in Kontakt gebracht und für 10 Minuten bei 20 °C mit Hilfe eines Kreisschüttlers (2500 Umdrehungen pro Minute) mechanisch durchmischt, um die Einstellung des Phasengleichgewichts zu erreichen. Abschließend wurden die Phasen durch Zentrifugation (6000 Umdrehungen pro Minute) getrennt, 500 μl der organischen Phase entnommen und laserfluoreszenzspektroskopisch untersucht.

Die in Kapitel 4 dargestellten Spektren sind aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit auf den gleichen Flächeninhalt normiert.

3.3 Probenpräparation für die TRLFS-Untersuchungen mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP

Zu 7.5 μl der $6.67 \cdot 10^{-6}$ M Cm(III)-Stammlösung oder 7.5 μl der 0.9 mM Eu(III)-Stammlösung wurden 7.5 μl konzentrierte Perchlorsäure (12.2 M) gegeben und mit 985 μl Methanol verdünnt. Die Ausgangskonzentration von Cm(III) betrug somit $5 \cdot 10^{-8}$ M, die von Eu(III) $6.75 \cdot 10^{-6}$ M. Die durch die Zugabe der Perchlorsäure eingestellte Protonenkonzentration von 91.2 mM in der Lösung war notwendig, um Sorptionseffekte zu unterbinden. Zur Herstellung von $1 \cdot 10^{-3}$ M Ligandlösungen wurden 5.59 mg CyMe₄-BTPPhen bzw. 5.35 mg CyMe₄-BTBP in 10 ml eines Lösungsmittelgemisches aus Methanol, Wasser und konzentrierter Perchlorsäure im Volumenverhältnis 98.5 : 0.75 : 0.75 gelöst. Diese Ligandlösungen wurden mit dem entsprechenden Lösungsmittelgemisch weiter verdünnt, um $1 \cdot 10^{-4}$ M und $1 \cdot 10^{-5}$ M Ligandlösungen zu erhalten.

Für die Untersuchungen zu den Komplexbildungskinetiken wurden durch einmalige Zugabe von $1 \cdot 10^{-5}$ M oder $1 \cdot 10^{-4}$ M Lösungen von CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP zu den Cm(III)- oder Eu(III)-Lösungen definierte Ligandkonzentrationen eingestellt. Diese wurden während der Messung nicht weiter variiert. Über einen Zeitraum von 1.5 bis 2 Tagen wurden die

Probe nach bestimmten Zeitintervallen fluoreszenzspektroskopisch untersucht, bis keine Veränderung der Spektren mehr erkennbar war.

Für die Batch-Experimente wurden die Cm(III)- und Eu(III)-Lösungen in 4 ml Schraubdeckelgefäßen vorbereitet. Durch Zugabe von Aliquoten der Ligandlösungen wurden verschiedene CyMe₄-BTPPhen- und CyMe₄-BTBP-Konzentrationen eingestellt. Nach 24 Stunden wurden die Lösungen in Glasküvetten überführt und mittels Laserfluoreszenzspektroskopie untersucht. Jede Messreihe wurde mehrmals durchgeführt. Die in Kapitel 5 angegebenen Stabilitätskonstanten sind die Mittelwerte der Ergebnisse dieser Messreihen.

3.4 Probenpräparation für die TRLFS-Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilitätskonstanten von (Cm(nPr-BTP)₃)³⁺- und (Eu(nPr-BTP)₃)³⁺-Komplexen

Zur Untersuchung des Einflusses des Wassergehalts in Methanol/Wasser-Gemischen auf die Komplexbildung von Cm(III) mit nPr-BTP wurden Gemische mit Volumenverhältnissen Methanol : Wasser zwischen 1:1 und 65.7:1 verwendet (Tab. 3.1). Um den Einfluss der Alkylkette des Alkohols zu untersuchen, wurden Gemische der gleichen Volumenverhältnisse mit 2-Propanol und Wasser eingesetzt. 4.72 µl der $2.12 \cdot 10^{-5}$ M Cm(ClO₄)₃-Stammlösung in 16.7 mM HClO₄ wurden dazu mit den in Tab. 3.1 angegebenen Volumina an Methanol oder 2-Propanol und Wasser verdünnt. Des Weiteren wurden 4.86 µl 2.06 M HClO₄ zugegeben, um eine konstante Säurekonzentration von 10 mM zu gewährleisten. Die Cm(III)-Ausgangskonzentration betrug somit $1 \cdot 10^{-7}$ M.

Die Komplexbildung von Eu(III) in Methanol/Wasser-Gemischen wurde ebenfalls untersucht. Dabei wurden Volumenverhältnisse zwischen 1:1 und 19:1 eingesetzt. Es wurden 11.11 µl der 0.9 mM Eu(ClO₄)₃-Stammlösung in 10 mM HClO₄ verwendet, so dass die Eu(III)-Ausgangskonzentration nach Verdünnung mit den in Tab. 3.1 angegebenen Volumina Methanol und Wasser sowie 4.86 µl 2.06 M HClO₄ $1 \cdot 10^{-5}$ M betrug.

Zur Herstellung der 10 mM Ligandlösungen für die Titrations wurden je 4.06 mg nPr-BTP in 1 ml des jeweiligen Lösungsmittelgemisches gelöst. Zu den in Tab. 3.1 aufgeführten Volumina Wasser musste dabei das Volumen der Metallionenlösungen addiert werden. Durch Zugabe von Perchlorsäure wurde die Säurekonzentration in den Ligandlösungen ebenfalls auf 10 mM eingestellt. Aus Gründen der Löslichkeit wurden die 4.06 mg des Liganden bei einem Wasseranteil von 50 Vol.-% in 2 ml des Gemisches gelöst, so dass die Konzentration des nPr-BTPs 5 mM betrug. Ausgehend von diesen Stammlösungen wurden Ligandlösungen mit Konzentrationen von $1 \cdot 10^{-3}$ M bis $1 \cdot 10^{-5}$ M hergestellt. Durch Zugabe von Aliquoten dieser nPr-BTP-Lösungen zu den Cm(III)- oder Eu(III)-Lösungen in den

verschiedenen Lösungsmittelgemischen wurde die Ligandkonzentration während der Titrationsexperimente sukzessive erhöht. Zwischen dem Titrationschritt und der laserfluoreszenzspektroskopischen Untersuchung der Probe wurde jeweils 15 Minuten gewartet. In vorausgegangenen Untersuchungen hatte sich gezeigt, dass diese Zeit ausreichend zur Einstellung des Gleichgewichtszustands ist.

Tab. 3.1: Zusammensetzung der untersuchten Lösungsmittelgemische.

Vol.-verhältnis ROH : H ₂ O	Vol.-% Wasser	Cm(III)		Eu(III)	
		V(ROH) [μl]	V(H ₂ O) [μl]	V(MeOH) [μl]	V(H ₂ O) [μl]
1.0 : 1	50.0	500.00	490.42	500.00	495.14
2.0 : 1	33.3	666.67	323.75	666.67	328.47
3.0 : 1	25.0	750.00	240.42	750.00	245.14
4.0 : 1	20.0	800.00	190.42		
5.0 : 1	16.7	833.33	157.09	833.33	161.81
6.0 : 1	14.3	857.14	133.28		
7.0 : 1	12.5	875.00	115.42	875.00	120.14
9.0 : 1	10.0	900.00	90.42		
12.3 : 1	7.5	925.00	65.42	925.00	70.14
19.0 : 1	5.0	950.00	40.42	950.00	45.14
39.0 : 1	2.5	975.00	15.42		
65.7 : 1	1.5	985.00	5.52		

3.5 Das TRLF-Spektrometer

Das zur Aufnahme der Fluoreszenzspektren verwendete Lasersystem besteht aus einem Nd:YAG-Laser (Surelite II, Continuum) und einem von diesem gepumpten Farbstofflaser (NARROWscan D-R, Radiant Dyes Laser Accessories GmbH). Der Nd:YAG-Laser emittiert bei einer Wellenlänge von 355 nm mit einer Arbeitsfrequenz von 10 Hz. Der im Farbstofflaser eingesetzte Farbstoff Exalite 398 (gelöst in p-Dioxan) ermöglicht es, den Laser in einem Wellenlängenbereich von 391 nm bis 404 nm durchzustimmen und erreicht eine maximale Effizienz von 20 Prozent. Die Anregung des Cm(III)-Ions erfolgt bei einer Wellenlänge von 396.6 nm, die des Eu(III)-Ions bei 394.0 nm.

Das Fluoreszenzlicht wird senkrecht zum Einfall des Laserstrahls über eine Quarzfaser in das Detektorsystem geleitet. Das einfallende Licht wird im Spektrographen (Shamrock 303i) mit Hilfe eines Gitters mit 900 Linien/mm oder 1200 Linien/mm spektral zerlegt und mittels einer ICCD-Kamera (iStar Gen III oder iStar Gen II, ANDOR), in die ein digitaler Delay-generator integriert ist, detektiert. Um den Einfluss von Rayleigh- und Raman-Streuung sowie kurzlebiger Fluoreszenz von organischen Liganden zu diskriminieren, werden die Spektren mit einer zeitlichen Verzögerung zwischen Anregung und Detektion, dem sogenannten Delay, von 1 μ s aufgenommen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt. Der Aufbau des TRLFS-Systems ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

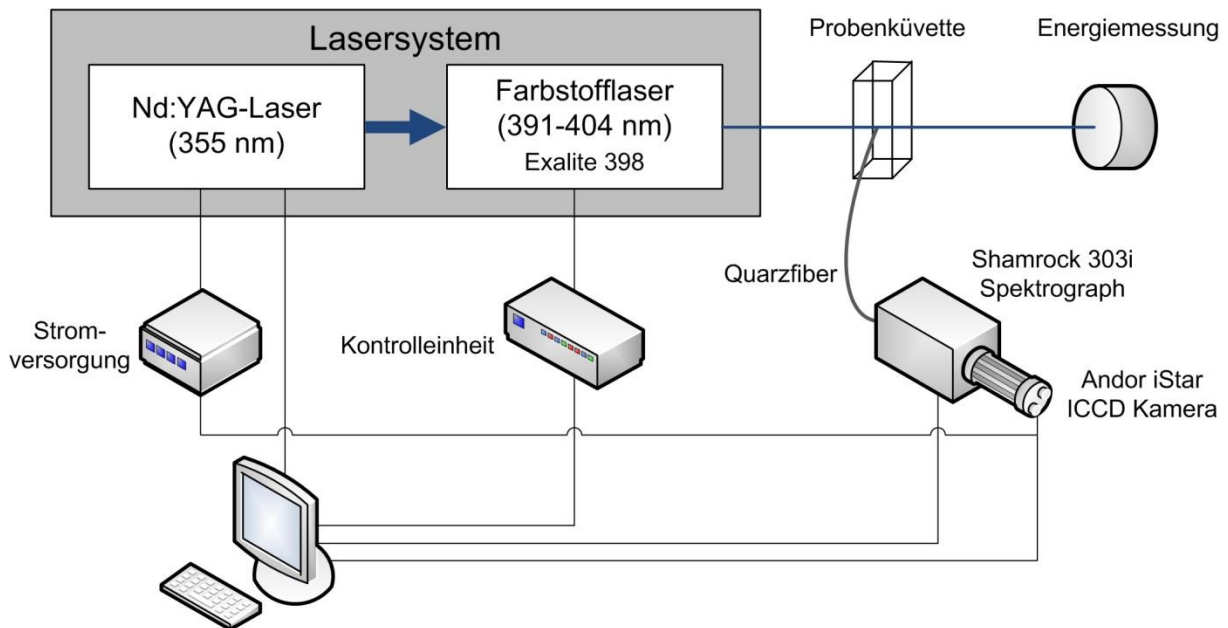


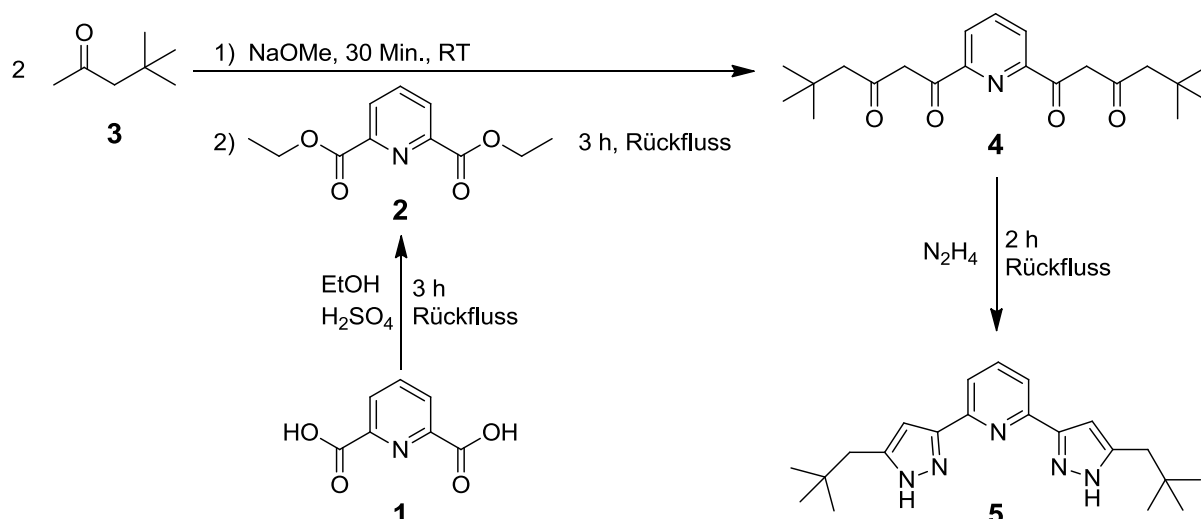
Abb. 3.1: Schematische Darstellung des TRLFS-Systems.

4. Synthese und TRLFS-Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit C5-BPP

Im Gegensatz zu BTP-Liganden benötigt C5-BPP eine zusätzliche lipophile Anionenquelle wie beispielsweise eine 2-Bromcarbonsäure, um trivalente Actinide selektiv neben trivalenten Lanthaniden aus salpetersauren Lösungen zu extrahieren.¹⁹ Um ein besseres Verständnis für die Ursache dieses bedeutsamen Unterschieds zu erlangen, soll C5-BPP zunächst synthetisiert und anschließend die Komplexierungseigenschaften mit Cm(III) und Eu(III) sowohl in An- als auch in Abwesenheit von 2-Bromhexansäure untersucht werden. Des Weiteren soll durch den Vergleich von ein- und zweiphasigen Experimenten die Stöchiometrie der an der Extraktion beteiligten Spezies untersucht werden.

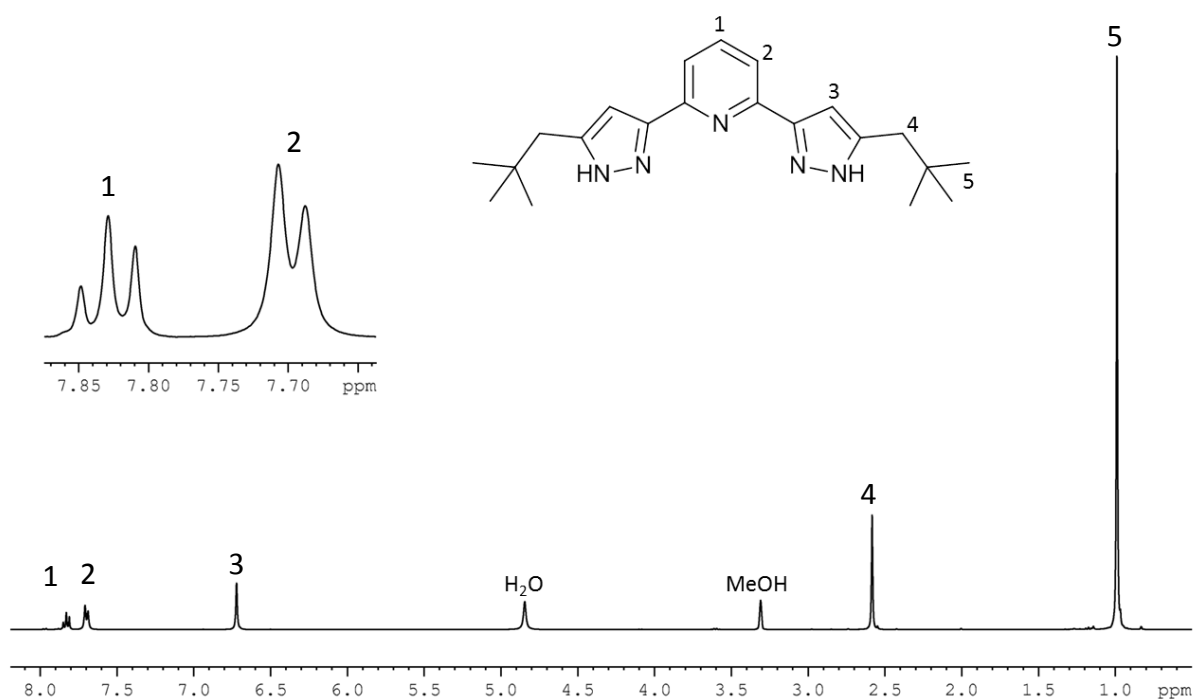
4.1 Synthese von C5-BPP

Der C5-BPP-Ligand wurde in einer dreistufigen Reaktionsfolge synthetisiert (Schema 4.1).⁵⁵ Im ersten Schritt wurde aus der 2,6-Pyridindicarbonsäure **1** in einer schwefelsäurekatalysierten Veresterung mit Ethanol der 2,6-Pyridindicarbonsäurethylester **2** hergestellt. Um das für den Aufbau der Pyrazolringe benötigte Bis-1,3-diketon **4** zu erhalten, wurde der Diethylester **2** in einer Claisen-Kondensation unter basischen Bedingungen mit 4,4-Dimethylpentan-2-on **3** umgesetzt. In diesem zweiten Schritt wurde auch die 2,2-Dimethylpentanyl-Seitenkette des C5-BPP-Liganden in das Molekülgerüst eingeführt. Um das für die Claisen-Kondensation benötigte Anion zu erhalten, wurde **3** zunächst in einer Argonatmosphäre für 30 Minuten bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Natriummethanolat in Methanol gerührt. Anschließend wurde tropfenweise eine Lösung des Diethylesters **2** in Methanol zugegeben und die Reaktionslösung für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das als gelblicher Feststoff erhaltene Bis-1,3-diketon **4** wurde ohne vorherige Aufarbeitung weiterverwendet und im dritten Schritt der Reaktionsfolge in einer methanolischen Lösung mit Hydrazin zur Reaktion gebracht. Durch Kondensation entstehen aus den 1,3-Diketoneinheiten die substituierten Pyrazolringe des C5-BPP-Moleküls **5**, welches nach Waschen mit Wasser und Diethylether und anschließendem Trocknen als weißer Feststoff erhalten wird. Die Ausbeute über alle drei Reaktionsschritte betrug 28 Mol-%.



Schema 4.1: Synthese von C5-BPP.

Nach jedem Reaktionsschritt wurde die Bildung des gewünschten Produktes mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie überprüft.⁵⁵ Abb. 4.1 zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von C5-BPP in deuteriertem Methanol. Die beiden Singulettts bei 3.30 ppm und 4.83 ppm werden durch Methanol und Wasser im NMR-Lösungsmittel verursacht. Das sehr intensive Singulett bei 1.00 ppm sowie das Singulett bei 2.60 ppm stammen von den Protonen der Methylgruppen beziehungsweise von den CH₂-Einheiten der Seitenkette. Das Singulett bei 6.75 ppm ist den Protonen der Pyrazolringe und das Dublett bei 7.72 ppm sowie das Tripletts bei 7.83 ppm den Protonen in *meta*- beziehungsweise *para*-Position des Pyridinrings zuzuordnen. Dieses Spektrum belegt die Reinheit des für die TRLFS-Experimente verwendeten Liganden.

Abb. 4.1: ¹H-NMR-Spektrum des C5-BPP-Liganden in MeOD-d₄.

4.2 Ergebnisse der TRLFS-Untersuchungen

4.2.1 Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP

Um die Komplexierungseigenschaften von C5-BPP mit dreiwertigen Actiniden anhand der Reaktion mit Cm(III) laserfluoreszenzspektroskopisch zu untersuchen, wurde in einem Titrationsexperiment die Entwicklung des Emissionsspektrums von Cm(III) in Abhängigkeit von der Ligandkonzentration beobachtet (Abb. 4.2). Die Solvensspezies von Cm(III) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser (Cm(solv.))³⁺ zeigt eine breite Emissionsbande mit einem Maximum bei 599.3 nm und einer Schulter bei 603.7 nm. Im Vergleich zur Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions [Cm(H₂O)₉]³⁺ mit einem Maximum bei 593.8 nm⁸¹ (vgl. Abb. 2.11) ist die Bande der Solvensspezies (Cm(solv.))³⁺ um 5.5 nm bathochrom verschoben. Die Lebensdauer des angeregten Zustands dieser Cm(III)-Solvensspezies beträgt in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser $129 \pm 10 \mu\text{s}$, wohingegen das Cm(III)-Aquoion eine Fluoreszenzlebensdauer von $65 \pm 2 \mu\text{s}$ aufweist.⁸¹ Sowohl die bathochrome Verschiebung als auch die längere Fluoreszenzlebensdauer sind auf den Austausch von Wassermolekülen durch Methanolmoleküle in der inneren Koordinationssphäre des Metallions zurückzuführen. Die Verlängerung der Lebensdauer basiert dabei auf dem schwächeren Quench-Effekt der Methanolmoleküle im Vergleich zu Wassermolekülen (vgl. Kapitel 2.3.4).¹¹¹ Die Schulter und die breite Form der Emissionsbande deuten darauf hin, dass eine Mischung mehrerer Cm(III)-Spezies mit variierenden Anzahlen an Methanol- und Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre vorliegt. Gemäß Untersuchungen von *Trumm et al.* ist zu erwarten, dass zum einen eine vollständig mit Methanol koordinierte Cm(III)-Spezies vorliegt. Zum anderen ist eine Spezies mit acht koordinierenden Methanol- und einem koordinierenden Wassermolekül zu erwarten.¹⁵¹

Mit steigender C5-BPP-Konzentration nimmt die Intensität der Banden der Solvensspezies ab und neue, wesentlich schärfere Emissionsbanden mit Maxima bei 603.7 nm, 607.7 nm und 611.6 nm werden in den Spektren sichtbar. Die deutliche bathochrome Verschiebung zwischen den verschiedenen Banden ist auf eine schrittweise Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung des angeregten ${}^6D'_{7/2}$ -Zustands des Curiums zurückzuführen.⁸¹ Daher können die Emissionsbanden den Cm(III)-Komplexen mit einem, zwei und drei Molekülen C5-BPP in der inneren Koordinationssphäre zugeordnet werden. Im Hinblick auf das Verhältnis von Metallion zu Ligand werden diese Komplexe üblicherweise als 1:1-, 1:2- beziehungsweise 1:3-Komplexe bezeichnet.

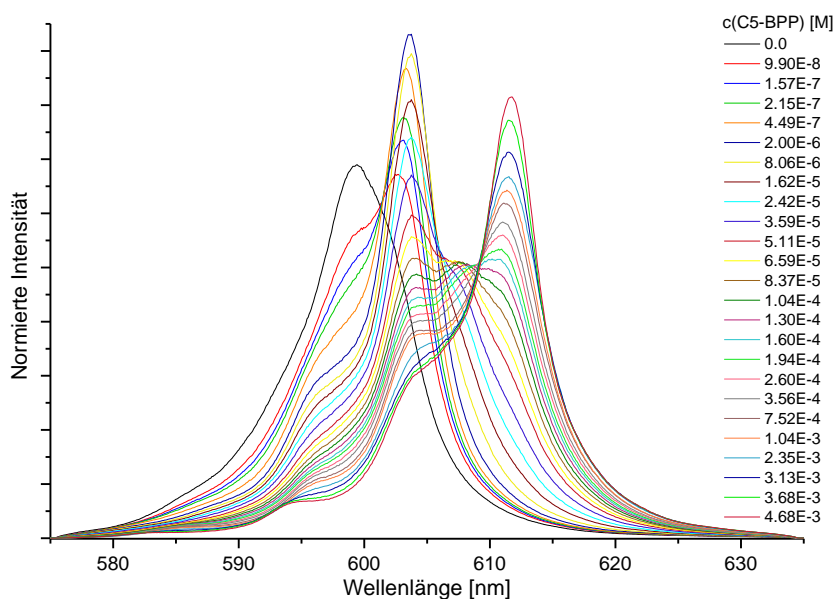


Abb. 4.2: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7}$ M, $c(\text{C5-BPP}) = 0 - 4.68 \cdot 10^{-3}$ M).

Für eine quantitative Analyse der erhaltenen Spektren mittels Peakentfaltung werden die Spektren der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 0 - 3$) benötigt. Das Spektrum der Solvenspezies sowie des 1:3-Komplexes können direkt aus der Titrationsserie in Abwesenheit von C5-BPP beziehungsweise bei hohem Ligandüberschuss bestimmt werden. Da weder der 1:1- noch der 1:2-Komplex während der Titration ohne das gleichzeitige Vorliegen mindestens einer weiteren Spezies auftreten, müssen die Fluoreszenzspektren dieser Spezies iterativ bestimmt werden. In Abb. 4.3 sind die flächennormierten Emissionsspektren der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 0 - 3$) dargestellt. Die Emissionsbanden des 1:1- und 1:3-Komplexes sind deutlich schmaler als die der Cm(III)-Solvensspezies und weisen heiße Banden auf. Diese resultieren aus der Fluoreszenzemission aus energetisch höher gelegenen Ligandenfeldniveaus des ersten angeregten Zustands ${}^6\text{D}'_{7/2}$ des Curiums. Im Spektrum des 1:1-Komplexes tritt eine solche heiße Bande bei 596.2 nm auf. Im Spektrum des 1:3-Komplexes ist neben einer sehr intensiven heißen Bande bei 604.2 nm eine weitere, deutlich schwächer ausgeprägte heiße Bande bei etwa 594.6 nm zu finden. Da die Bande des 1:2-Komplexes während der Titration nur eine vergleichsweise geringe Intensität aufweist, sind in dem iterativ bestimmten Fluoreszenzspektrum eventuell vorhandene heiße Banden nicht aufgelöst.

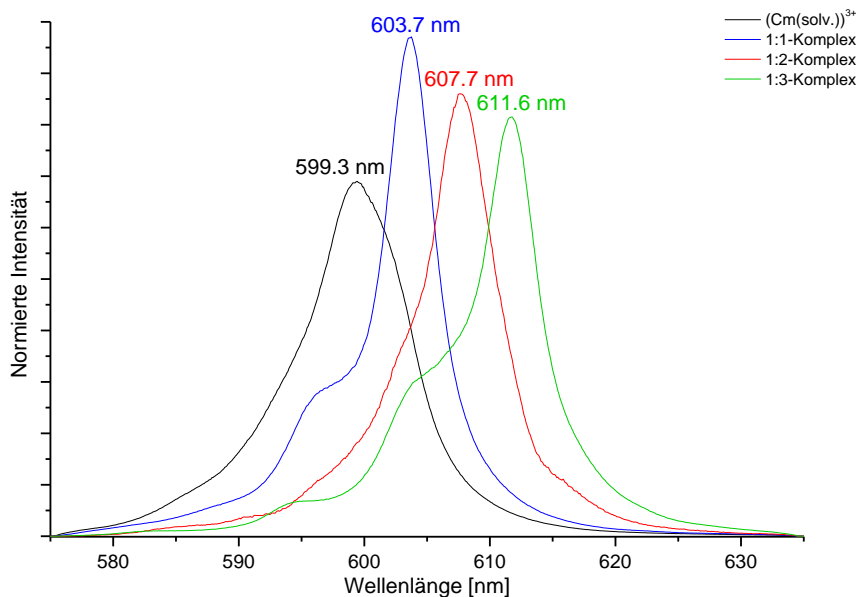


Abb. 4.3: Flächennormierte Fluoreszenzspektren der Cm(III)-Solvensspezies sowie der Cm(III)-C5-BPP-Komplexspezies $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ ($n = 1 - 3$) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser.

Die Spektren der verschiedenen $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 0 - 3$) werden zur quantitativen Auswertung der Emissionsspektren des Titrationsexperiments mittels Peakentfaltung verwendet. Dabei wird angenommen, dass sich die Emissionsspektren bei steigender Ligandkonzentration als Linearkombination aus den Spektren der einzelnen Cm(III)-C5-BPP-Spezies zusammensetzen. Deren Anteile am kombinierten Spektrum werden variiert, um das gemessene Spektrum möglichst exakt zu beschreiben und die Residuen zu minimieren. Ist dies wie in vorliegendem Fall eindeutig möglich, kann davon ausgegangen werden, dass außer den postulierten keine weiteren Spezies im System vorliegen.

Durch das Verfahren der Peakentfaltung werden die Flächenanteile der verschiedenen Spezies bestimmt. Diese sind nur in Ausnahmefällen direkt durch Multiplikation mit der Gesamtkonzentration des fluoreszierenden Metallions in Komplexkonzentrationen umzurechnen. Häufig müssen jedoch sogenannte Fluoreszenzintensitätsfaktoren (FI-Faktoren) berücksichtigt werden, die die veränderte Intensität der Fluoreszenzemission von Komplexspezies I_i relativ zur Intensität der Fluoreszenz einer Referenzspezies I_{ref} beschreiben.

$$\text{FI}_i = \frac{I_i}{I_{\text{ref}}} \quad (4.1)$$

Als Referenzspezies wird in der Regel die Solvensspezies im jeweiligen System verwendet, deren FI-Faktor als Eins definiert wird. Die Gesamtfluoreszenzintensität I_{ges} in einem System mit $(n+1)$ verschiedenen Spezies ergibt sich gemäß Gleichung (4.2) als Summe der durch den jeweiligen FI-Faktor einer Spezies FI_i gewichteten Flächenanteile χ_i aller Spezies.

$$I_{\text{ges}} = \sum_{i=0}^n \text{FI}_i \cdot \chi_i \quad (4.2)$$

Bleibt die Gesamtintensität im Zuge der Komplexbildung konstant, sind die FI-Faktoren aller Spezies gleich Eins und die Konzentrationen der verschiedenen Komplexe können direkt aus den Flächenanteilen bestimmt werden. Nimmt die Fluoreszenzintensität durch die Komplexbildung ab, ist der FI-Faktor der gebildeten Spezies kleiner Eins. Dies ist beispielsweise bei Sorptions- und Einbauspezies in Mineralphasen häufig der Fall.^{155, 156} Bei Komplexen mit organischen Liganden hingegen nimmt die Gesamtintensität der Fluoreszenz im Zuge der Komplexbildung meist zu und die FI-Faktoren der gebildeten Spezies sind größer Eins. Die Ursache der Intensitätszunahme ist neben der Reduzierung des Quench-Effekts durch Wassermoleküle der sogenannte Antenneneffekt, das heißt die indirekte Anregung des Metallions durch einen koordinierten Liganden, welcher in der Lage ist, Strahlung zu absorbieren und auf das f-Elemention zu übertragen.¹⁵⁷ Um in diesen Fällen die Konzentration einer Spezies c_i zu bestimmen, wird der Quotient aus Flächenanteil der jeweiligen Spezies χ_i und dem spezifischen FI-Faktor FI_i durch die Summe aller durch den jeweiligen FI-Faktor korrigierter Flächenanteile dividiert. Dieser Quotient wiederum wird mit der Gesamtkonzentration des Metallions c_M^{ges} multipliziert (Gleichung (4.3)).

$$c_i = \frac{\chi_i}{\sum_i \frac{\chi_i}{FI_i}} \cdot c_M^{\text{ges}} \quad (4.3)$$

Im Fall des C5-BPP nimmt die Fluoreszenzintensität mit zunehmender Komplexbildung des Curiums zu. Um die FI-Faktoren der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 1 - 3$) zu bestimmen, muss Gleichung (4.2) für alle Spektren der Titration gelöst werden. Die FI-Faktoren werden dazu nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert, um den Verlauf der Intensitätszunahme möglichst genau zu beschreiben. Bei dieser Analyse zeigt sich, dass ausschließlich der 1:3-Komplex mit $FI_3 = 2.6 \pm 0.5$ einen von Eins abweichenden FI-Faktor aufweist.

Unter Berücksichtigung dieser Werte können mit Hilfe von Gleichung (4.3) die Konzentrationen der verschiedenen $\text{Cm}(\text{III})$ -C5-BPP-Spezies errechnet werden. Abb. 4.4 zeigt das resultierende Speziationsdiagramm, welches die Entwicklung der Speziesverteilung in Abhängigkeit von der freien Ligandkonzentration darstellt. Bei sehr geringen Ligandkonzentrationen ist die Solvensspezies des Curiums dominierend. Mit steigenden C5-BPP-Konzentrationen wird zunächst der 1:1-Komplex gebildet. Obwohl bereits bei Konzentrationen von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ M die Bildung des 1:2-Komplexes einsetzt, beherrscht der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP}))^{3+}$ -Komplex in einem weiten Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-7}$ M bis $3 \cdot 10^{-5}$ M

¹⁵⁵ T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis, J. I. Kim, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2001**, 238, 219-224.

¹⁵⁶ S. Stumpf, T. Stumpf, J. Lützenkirchen, C. Walther, T. Fanghänel, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2008**, 318, 5-14.

¹⁵⁷ S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 214-217.

die Speziation. Ab einer Ligandkonzentration von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ M überwiegt der Anteil des 1:3-Komplexes. Der 1:2-Komplex hat einen maximalen Anteil von ca. 45 % bei $1 \cdot 10^{-4}$ M C5-BPP.

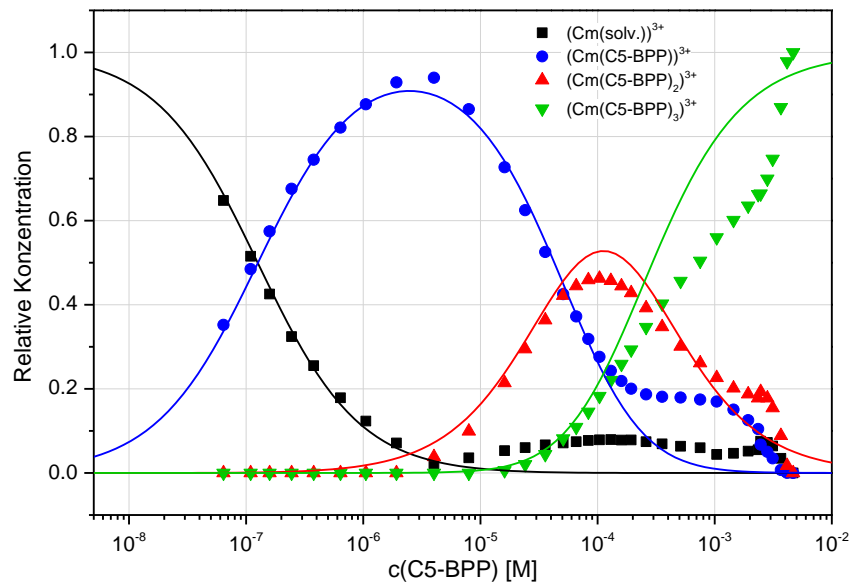
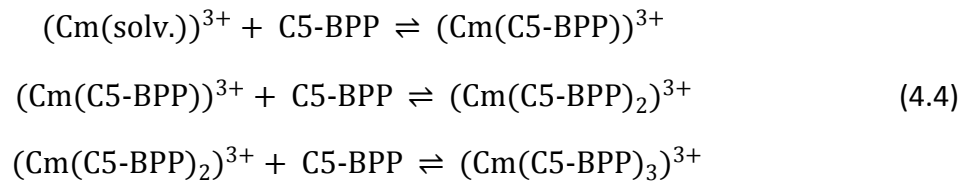


Abb. 4.4: Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 0 - 3$) in Abhängigkeit von der freien C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_1 = 6.9$, $\log \beta_2 = 11.2$, $\log \beta_3 = 14.8$.

Neben den experimentell ermittelten Werten ist in Abb. 4.4 auch eine auf den Stabilitätskonstanten (s. u.) basierende berechnete Speziesverteilung dargestellt. Bis zu einer Ligandkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ M stehen experimentelle und theoretische Werte in guter Übereinstimmung. Bei größeren Konzentrationen sind jedoch deutliche Abweichungen erkennbar. Dies ist durch die Bildung von Kolloiden zu erklären, welche in diesem Konzentrationsbereich beobachtet wurde. Durch diese Kolloidbildung weicht zum einen die reale freie Ligandkonzentration von der berechneten ab, und zum anderen beeinflusst die Streuung an den Kolloiden die Detektion der Fluoreszenz. Beide Faktoren verhindern eine exakte Quantifizierung der Komplexspezies.

Aufgrund der Bandenlage der verschiedenen Spezies wurde eine schrittweise Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP gemäß Gleichung (4.4) postuliert. Die beteiligten Lösungsmittelmoleküle wurden in dieser Darstellung zu Gunsten der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.



Um dieses Modell zu verifizieren und die Stöchiometrie der Komplexe zu bestätigen, wurde eine Steigungsanalyse durchgeführt. Die mathematische Grundlage dieser Steigungsanalyse lässt sich aus den Massenwirkungsgesetzen der verschiedenen Komplexbildungsgleichgewichte ableiten (zusammengefasst für alle Schritte in Gleichung (4.5), $n = 1 - 3$).

$$K_n = \frac{c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+})}{c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_{n-1})^{3+}) \cdot c(\text{C5-BPP})} \tag{4.5}$$

Dabei ergibt sich die Gleichgewichtskonzentration des freien Liganden aus der gesamten Ligandkonzentration abzüglich der in den Komplexspezies gebundenen Liganden (Gleichung (4.6)).

$$c(\text{C5-BPP}) = c^{\text{ges}}(\text{C5-BPP}) - \sum_{n=1}^3 n \cdot c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}) \tag{4.6}$$

Durch Logarithmieren des Massenwirkungsgesetzes und einfache mathematische Umformungen ergibt sich Gleichung (4.7), welche die Grundlage der Steigungsanalyse darstellt.

$$\log \frac{c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+})}{c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_{n-1})^{3+})} = \log c(\text{C5-BPP}) + \log K_n \tag{4.7}$$

Der hier verdeutlichte lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+})}{c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_{n-1})^{3+})}$ und der freien Ligandkonzentration wird verwendet, um die Anzahl der im jeweiligen Komplexbildungsschritt koordinierenden C5-BPP-Moleküle zu bestimmen. Diese ergibt sich als Steigung m einer Regressionsgeraden in einer doppellogarithmischen Auftragung, wie sie in Abb. 4.5 für die schrittweise Komplexbildung von Cm(III) mit C5-BPP dargestellt ist. Die durch lineare Anpassung der experimentellen Daten bestimmten Steigungen von 0.96 ± 0.05 , 0.93 ± 0.07 und 0.92 ± 0.08 stehen in guter Übereinstimmung mit den für das Komplexbildungsmodell nach Gleichung (4.4) zu erwartenden Werten von jeweils 1.0. Somit konnte die aufgrund der Bandenlage angenommene Stöchiometrie der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 1 - 3$) bestätigt werden.

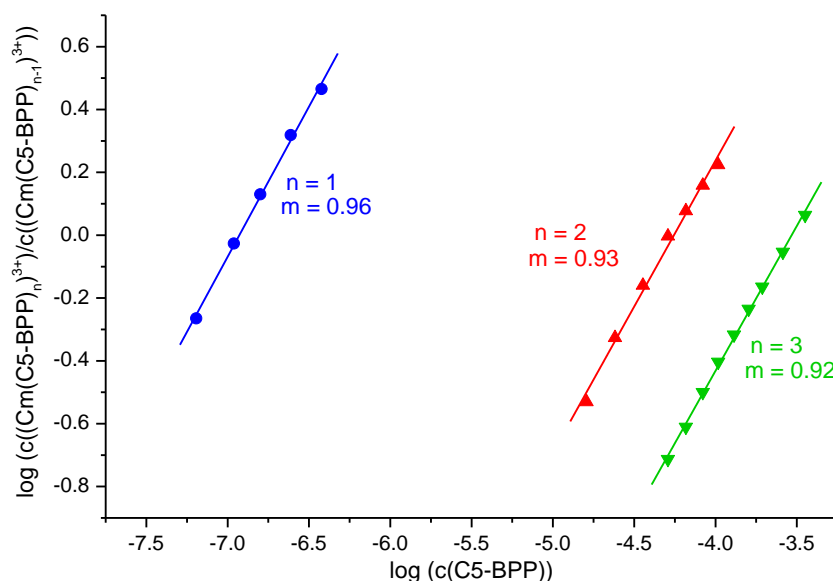


Abb. 4.5: Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses ($c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+})/c((\text{Cm}(\text{C5-BPP})_{n-1})^{3+})$) ($n = 1 - 3$) von der freien C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser.

Weiterhin werden aus den durch die Quantifizierung der Spektren erhaltenen Daten die konditionalen Komplexierungskonstanten K_n für die verschiedenen Komplexierungsgleichgewichte sowie die Bruttostabilitätskonstanten β_n der $\text{Cm}(\text{III})$ -C5-BPP-Komplexe in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Konditionale $\log K_n$ - und $\log \beta_n$ -Werte der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$ -Komplexe ($n = 1 - 3$) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser.

$(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n)^{3+}$		
n	$\log K_n$	$\log \beta_n$
1	6.9 ± 0.2	6.9 ± 0.2
2	4.3 ± 0.1	11.2 ± 0.3
3	3.6 ± 0.1	14.8 ± 0.4

Diese Ergebnisse zeigen, dass der C5-BPP-Ligand gute Komplexierungseigenschaften für $\text{Cm}(\text{III})$ aufweist. Extraktionsuntersuchungen haben jedoch gezeigt, dass zur selektiven Extraktion dreiwertiger Actiniden neben Lanthaniden aus salpetersauren Lösungen ein zusätzliches lipophiles Anion benötigt wird.¹⁹ Um Informationen über die Funktion dieses zusätzlichen Anions zu erhalten, wurden laserfluoreszenzspektroskopische Untersuchungen in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser in Anwesenheit von C5-BPP und 2-Bromhexansäure als Quelle lipophiler Anionen durchgeführt.

4.2.2 Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure

Wie in Abwesenheit eines zusätzlichen lipophilen Anions ist auch unter Anwesenheit von 2-Bromhexansäure ein Titrationsexperiment Grundlage der Untersuchungen. Dabei wird die Konzentration von C5-BPP gesteigert, während die 2-Bromhexansäurekonzentration konstant bei 0.1 M gehalten wird. In Abb. 4.6 sind die Cm(III)-Solvensspezies in An- und Abwesenheit von 2-Bromhexansäure gegenübergestellt. Die Cm(III)-Emissionsbande in Anwesenheit der 2-Bromhexansäure hat ihr Maximum bei 600.8 nm und weist eine Fluoreszenzlebensdauer von $163 \pm 12 \mu\text{s}$ auf. Sie ist somit im Vergleich zur Solvensspezies in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ohne 2-Bromhexansäure um 1.5 nm bathochrom verschoben. Sowohl diese Verschiebung als auch die deutlich längere Lebensdauer des angeregten Zustands basieren auf dem Austausch von Methanol- und/oder Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) durch 2-Bromhexanoationen. Eine genaue Untersuchung der Anzahl koordinierender Säureanionen durch ein Titrationsexperiment mit anschließender Steigungsanalyse ist nicht möglich, da assoziative Wechselwirkungen wie intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den 2-Bromhexansäuremolekülen in Methanol die Konzentration der freien Säuremoleküle für die Komplexierung von Cm(III) reduzieren und dadurch eine Quantifizierung verhindern. Aufgrund der dreifach positiven Ladung von Cm(III) ist zu erwarten, dass es sich um eine Mischung verschiedener Spezies mit bis zu drei koordinierenden Anionen handelt. Bedingt durch dieser Ungewissheit wird die Ladung der Solvensspezies als $x+$ angegeben.

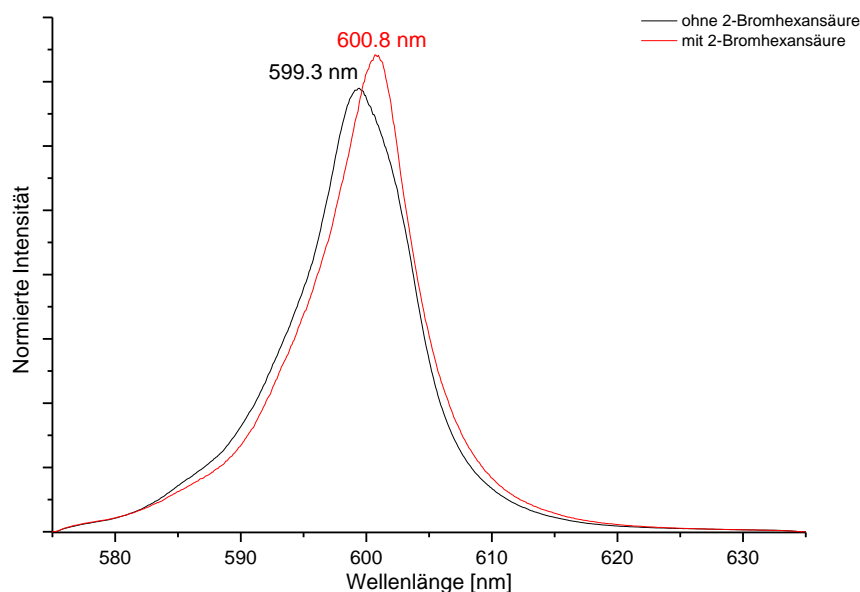


Abb. 4.6: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser in An- und Abwesenheit von 2-Bromhexansäure ($c(\text{Cm(III)}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$).

Bei konstanter 2-Bromhexansäurekonzentration von 0.1 M und zunehmender C5-BPP-Konzentration nimmt die Intensität der zur Solvensspezies gehörigen Emissionsbande sukzessive ab, während nacheinander drei neue Banden mit Maxima bei 604.1 nm (Spezies 1), 607.9 nm (Spezies 2) und 611.5 nm (Spezies 3) auftreten (Abb. 4.7).

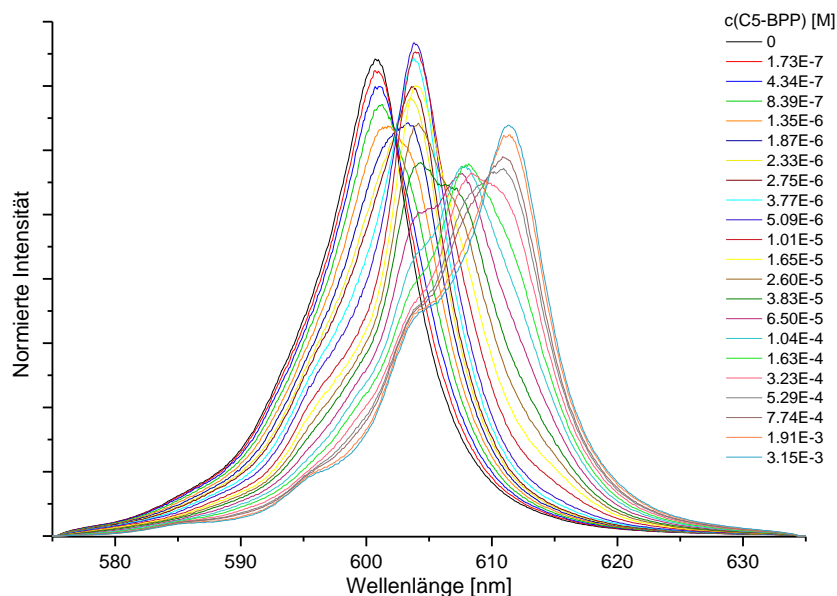


Abb. 4.7: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$, $c(\text{C5-BPP}) = 0 - 3.15 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Analog zu den Komplextierungsuntersuchungen ohne 2-Bromhexansäure weist die deutliche bathochrome Verschiebung zwischen den Banden auf eine Zunahme der Ligandenfeldaufspaltung und somit auf eine stärkere Komplextierung des Metallions hin.⁸¹⁸¹ Aus diesem Grund können die drei verschiedenen Spezies als Komplexe mit ein, zwei beziehungsweise drei Molekülen C5-BPP in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) gedeutet werden.

Wie im System ohne 2-Bromhexansäure werden für eine quantitative Analyse mittels Peakentfaltung die Spektren der einzelnen Spezies benötigt. Für die Cm(III)-Solvensspezies sowie Spezies 3 können diese aus den Spektren der Titrationsserie direkt bestimmt werden, für Spezies 1 und Spezies 2 hingegen müssen sie iterativ ermittelt werden. Die Emissionsbande von Spezies 1 mit Maximum bei 604.1 nm und heißer Bande bei 596.2 nm ist um 0.4 nm bathochrom gegenüber der Bande des $(\text{Cm}(\text{C5-BPP}))^{3+}$ -Komplexes verschoben (Abb. 4.8 und Abb. 4.3). Da diese Verschiebung deutlich geringer ist als jene zwischen den Cm(III)-Solvensspezies in An- und Abwesenheit von 2-Bromhexansäure, muss die Anzahl der koordinierenden Anionen in Spezies 1 geringer sein als in der Solvensspezies. Daher ist anzunehmen, dass sich in Spezies 1 ein oder zwei 2-Bromhexanoationen in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) befinden. Die Fluoreszenzbande von Spezies 2 hat ihr

Maximum bei 607.9 nm und eine heiße Bande bei etwa 600.3 nm. Sie ist um 0.2 nm bathochrom gegenüber der Bande des $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_2)^{3+}$ -Komplexes verschoben, was darauf hindeutet, dass auch im Falle dieser Spezies noch 2-Bromhexanoationen an Cm(III) koordiniert sind. Da der Unterschied in der Lage der Banden allerdings nur sehr gering ist, ist davon auszugehen, dass es sich bei Spezies 2 um ein Gemisch von Komplexen mit entweder einem oder keinem 2-Bromhexanoation in der inneren Koordinationssphäre handelt.

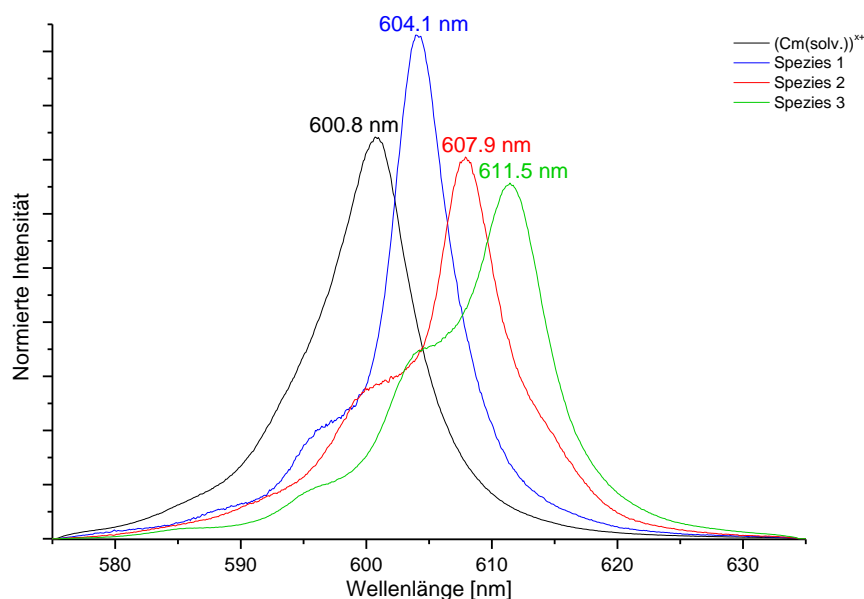


Abb. 4.8: Flächennormierte Fluoreszenzspektren der Cm(III)-Solvensspezies sowie der Cm(III)-2-Bromhexanoat-C5-BPP-Komplexspezies (Spezies 1, 2 und 3) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{2-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$).

Das Spektrum der Spezies 3 weist bei 611.5 nm ein Maximum sowie eine sehr intensive heiße Bande bei 604.3 nm und eine deutlich schwächere heiße Bande bei etwa 594.6 nm auf. Bis auf die Lage der schwächeren heißen Bande, die aufgrund ihrer äußerst geringen Intensität nur ungenau zu lokalisieren ist, ist das Fluoreszenzspektrum von Spezies 3 identisch mit dem des $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplexes im System ohne 2-Bromhexansäure. Des Weiteren stimmt die Fluoreszenzlebensdauer von $550 \pm 15 \mu\text{s}$ der Spezies 3 sehr gut mit der Lebensdauer von $568 \pm 15 \mu\text{s}$ des 1:3-Komplexes im System ohne 2-Bromhexansäure überein. Dies zeigt, dass C5-BPP in der Lage ist, die 2-Bromhexanoationen vollständig aus der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) zu verdrängen und denselben 1:3-Komplex $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ zu bilden, der auch im System ohne 2-Bromhexansäure bei einer hohen Ligandkonzentration vorliegt.

Da auch in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure eine Zunahme der Fluoreszenzintensität mit steigender C5-BPP-Konzentration festgestellt wurde, müssen die FI-Faktoren der verschiedenen Spezies wie bereits beschrieben bestimmt und gemäß Gleichung (4.3) mit den

durch Peakentfaltung ermittelten Flächenanteilen verrechnet werden, um die Spezieskonzentrationen bei einer gegebenen Ligandkonzentration zu erhalten. Es wurden FI-Faktoren von $FI_1 = 1.3 \pm 0.4$ für Spezies 1, $FI_2 = 1.8 \pm 0.5$ für Spezies 2 und $FI_3 = 2.5 \pm 0.6$ für Spezies 3 bestimmt. Die Übereinstimmung der FI-Faktoren von Spezies 3 in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure und des 1:3-Komplexes in Abwesenheit der 2-Bromhexansäure bestätigt erneut, dass identische $(Cm(C5-BPP)_3)^{3+}$ -Komplexe gebildet werden. In Abb. 4.9 ist das unter Berücksichtigung der FI-Faktoren erhaltene Speziationsdiagramm dargestellt. Mit steigender freier C5-BPP-Konzentration nimmt der Anteil der Solvensspezies kontinuierlich ab und ist bei Ligandkonzentrationen größer $1.0 \cdot 10^{-4}$ M vernachlässigbar. Die Bildung von Spezies 1 beginnt bei einer C5-BPP-Konzentration von $2.0 \cdot 10^{-8}$ M, der maximale Anteil dieser Spezies beträgt etwa 70 % bei einer Konzentration von $1.0 \cdot 10^{-5}$ M. Der Anteil von Spezies 2 steigt bis zu ca. 60 % bei $2.0 \cdot 10^{-4}$ M C5-BPP und nimmt anschließend ab. Parallel dazu erfolgt bei Konzentrationen größer als $1.0 \cdot 10^{-5}$ M die Bildung des 1:3-Komplexes, welcher für C5-BPP-Konzentrationen größer als $3.0 \cdot 10^{-4}$ M die dominierende Spezies ist.

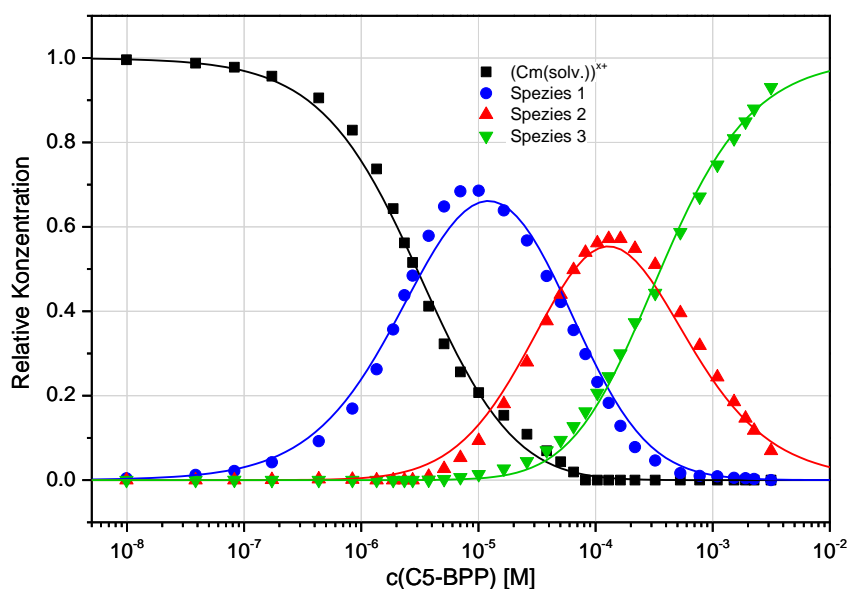


Abb. 4.9: Entwicklung der Speziesverteilung der verschiedenen $Cm(III)$ -2-Bromhexanoat-C5-BPP-Spezies in Abhängigkeit von der freien C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1$ M). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_1 = 5.5$, $\log \beta_2 = 9.8$, $\log \beta_3 = 13.3$.

Basierend auf den spektroskopischen Daten, kann auch in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure ein schrittweises Model analog Gleichung (4.4) für die Komplexierung von $Cm(III)$ mit C5-BPP angenommen werden. Um das Model zu verifizieren, werden die Daten aus dem Speziationsdiagramm für eine Steigungsanalyse verwendet (Abb. 4.10). Nach Gleichung (4.7) werden ebenfalls Steigungen von Eins für alle drei Komplexierungsschritte erwartet. Die durch lineare Regression der experimentell bestimmten Daten ermittelten Steigungen von

1.16 ± 0.15 , 1.15 ± 0.10 und 0.92 ± 0.12 stehen in guter Übereinstimmung mit diesem Erwartungswert und bestätigen somit die schrittweise Koordination von je einem zusätzlichen C5-BPP-Molekül an Cm(III).

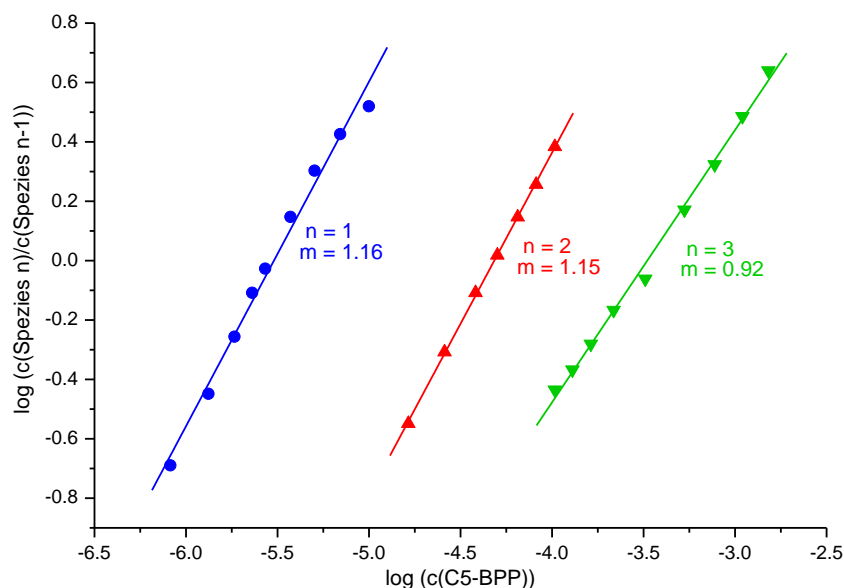


Abb. 4.10: Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $(c(\text{Spezies } n)/c(\text{Spezies } n-1))$ ($n = 1 - 3$) von der freien C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$). Spezies $n = 0$ entspricht der Cm(III)-Solvensspezies in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure.

Gemäß Gleichung (4.5) werden mit Hilfe der Spezieskonzentrationen konditionale Gleichgewichtskonstanten K_n und konditionale Bruttostabilitätskonstanten β_n der verschiedenen Spezies bestimmt (Tab. 4.2). Die Bruttostabilitätskonstante aller Cm(III)-C5-BPP-Komplexes sind in Anwesenheit der 2-Bromhexansäure kleiner als im System ohne 2-Bromhexansäure. Dies lässt sich mit der Konkurrenz zwischen C5-BPP und dem lipophilen Anion als Ligand für das Cm(III) erklären.

Tab. 4.2: Konditionale $\log K_n$ - und $\log \beta_n$ -Werte der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n\text{A}_x)^{(3-x)+}$ -Komplexe ($n = 1 - 3$) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$). A steht für koordinierte 2-Bromhexansäureanionen.

$(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_n\text{A}_x)^{(3-x)+}$			
n	x	$\log K_n$	$\log \beta_n$
1	1-2	5.5 ± 0.2	5.5 ± 0.2
2	0-1	4.3 ± 0.1	9.8 ± 0.3
3	0	3.5 ± 0.1	13.3 ± 0.4

Es ist keinesfalls selbstverständlich, dass N-Donor-Liganden in der Lage sind, die bei niedriger Ligandkonzentration an das Cm(III) koordinierten 2-Bromhexanoationen vollständig zu verdrängen. Bei vergleichbaren Experimenten mit 6-(5,6-Dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (C₅-hemi-BTP, Abb. 4.11), welches ebenfalls ein zusätzliches lipophiles Anion zur selektiven Extraktion von trivalenten Actiniden aus salpetersauren Lösungen benötigt, wurde nachgewiesen, dass sich ein ternärer Komplex bildet, bei dem nur zwei Moleküle des dreizähligen N-Donor-Liganden und ein 2-Bromhexanoation an Cm(III) koordinieren.⁵³ Im Gegensatz zur Komplexierung mit C5-BPP bleibt im Falle von C₅-hemi-BTP die Anzahl der koordinierenden Anionen über den gesamten C₅-hemi-BTP-Konzentrationsbereich konstant. Dem Extraktionsliganden ist es nicht möglich, das 2-Bromhexanoation zu Gunsten der Bildung eines 1:3-Komplexes zu verdrängen.

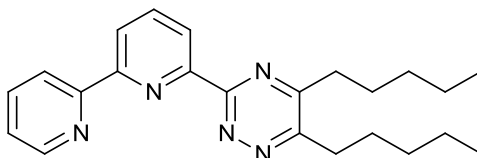


Abb. 4.11: Strukturformel von C₅-hemi-BTP.

4.2.3 Vergleich von einphasigen und zweiphasigen Experimenten

Da der C5-BPP-Ligand im Hinblick auf seine Eignung als Extraktionsmittel untersucht wird, ist es wichtig, die Ergebnisse der einphasigen Experimente in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser mit zweiphasigen Extraktionsuntersuchungen zu vergleichen. Dazu wird eine Probe, die durch Extraktion von Cm(III) aus einer wässrigen Phase (0.2 M HNO₃) in eine 20 mM Lösung von C5-BPP und 0.5 M 2-Bromdecansäure in Kerosin hergestellt wurde, laserfluoreszenzspektroskopisch untersucht. Das Spektrum der extrahierten Spezies mit einer Bande bei 611.5 nm ist annähernd identisch mit dem des 1:3-Komplexes in den einphasigen Experimenten (Abb. 4.12). Eine mögliche Ursache für die leicht unterschiedliche Form der Emissionsbanden sind die unterschiedlichen Lösungsmittel (Kerosin anstelle von Methanol).

Diese Experimente zeigen, dass während des Extraktionsprozesses dieselbe Cm(III)-Spezies mit drei Molekülen C5-BPP und ohne 2-Bromhexanoationen in der ersten Koordinationssphäre gebildet wird. Da es aufgrund von assoziativen Wechselwirkungen zwischen den Ligandmolekülen in der organischen Phase nicht möglich ist, die Anzahl der koordinierten C5-BPP-Moleküle im extrahierten Komplex mittels Steigungsanalyse der Extraktionsdaten zu bestimmen,¹⁹ sind diese einphasigen TRIFS-Untersuchungen von höchster Relevanz, um die Stöchiometrie der extrahierten Spezies aufzuklären. Durch Kombination der hier präsentierten Ergebnisse mit den Daten der Extraktion¹⁹ konnte bewiesen werden, dass das

Metallion in der extrahierten Spezies von drei Molekülen C5-BPP koordiniert ist und sich die drei 2-Bromhexansäureanionen, die für die Ladungsneutralität des Komplexes notwendig sind, in einer äußeren Koordinationssphäre befinden.

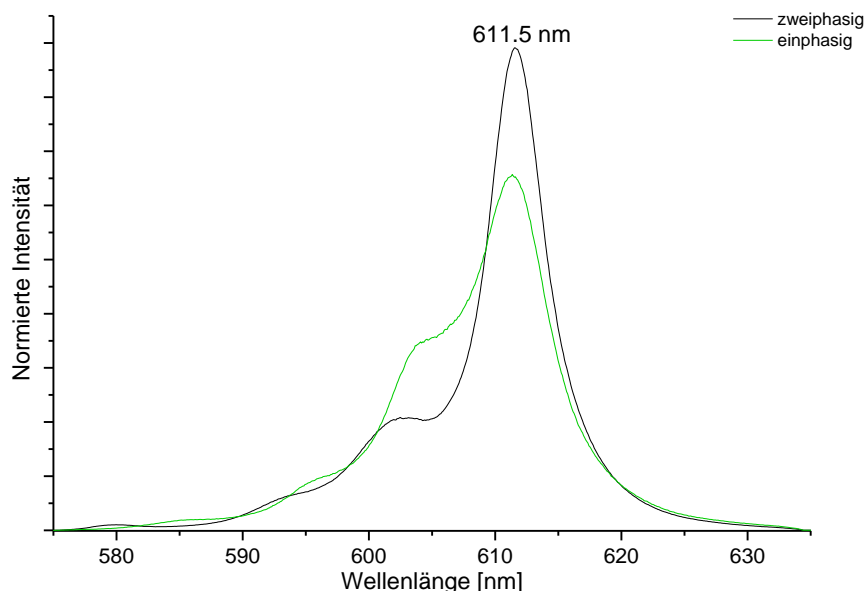


Abb. 4.12: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in der organischen Phase nach der Extraktion (organische Phase: 20 mM C5-BPP und 0.5 M 2-Bromdecansäure in Kerosin; wässrige Phase: $1 \cdot 10^{-7}$ M Cm(III) in 0.2 M HNO₃) (schwarz) sowie des (Cm(C5-BPP)₃)³⁺-Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser (c(2-Bromhexansäure) = 0.1 M) (grün).

4.2.4 Komplexierung von Eu(III) mit C5-BPP in Ab- und Anwesenheit von 2-Bromhexansäure

In Hinblick auf die effektive Trennung von dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden ist es von besonderem Interesse, das Komplexierungsverhalten von partitioning-relevanten Liganden mit An(III) und Ln(III) zu vergleichen. Aus diesem Grund wurden vergleichbare Untersuchungen mit Eu(III) durchgeführt. In Abb. 4.13 a) ist dargestellt, wie sich die Eu(III)-Fluoreszenzbanden der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergänge mit zunehmender C5-BPP-Konzentration verändern. Infolge der spektroskopischen Eigenschaften des Eu(III)-Ions (vgl. Kapitel 2.3.2) ist eine Interpretation der Fluoreszenzspektren deutlich schwieriger als bei Cm(III). In Abb. 4.13 b) sind deshalb einige dieser Spektren separat dargestellt, um wesentliche Veränderungen der Banden zu verdeutlichen.

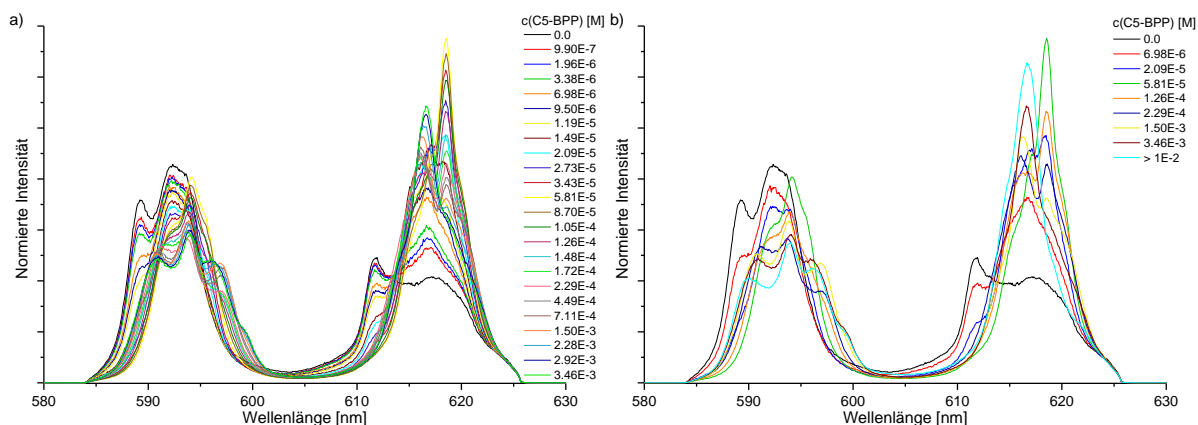


Abb. 4.13: Flächennormierte Fluoreszenzspektren, resultierend aus den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) mit zunehmender C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{C5-BPP}) = 0 - 3.46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) (a) sowie einige ausgewählte Spektren der Titration (b)).

Die aus dem ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ -Übergang resultierende Bande der Eu(III)-Solvensspezies in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser hat Maxima bei 589.2 nm und 592.4 nm. Die Bande des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs weist Maxima bei 611.8 nm und 617.4 nm auf. Die Lebensdauer des angeregten Zustands beträgt $182 \pm 12 \mu\text{s}$. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 beschrieben, ist das Intensitätsverhältnis der beiden Übergänge $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ eine charakteristische Größe von Eu(III)-Fluoreszenzspektren. Mit Hilfe dieses Intensitätsverhältnisses, welches künftig vereinfacht als ${}^7F_1 / {}^7F_2$ -Verhältnis bezeichnet wird, ist es möglich, verschiedene Spezies zu unterscheiden. Veränderungen im Ligandenfeld, vor allem hinsichtlich dessen Symmetrie, spiegeln sich in einem veränderten ${}^7F_1 / {}^7F_2$ -Verhältnis wider. Im Fall der Eu(III)-Solvensspezies in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser beträgt das ${}^7F_1 / {}^7F_2$ -Verhältnis 1.20. Das im Vergleich zum hochsymmetrischen (D_{3h}) Eu(III)-Aquoion $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ mit einem ${}^7F_1 / {}^7F_2$ -Verhältnis von 2.0^{94} verringerte Intensitätsverhältnis ist durch eine durch den Austausch von Wasser- durch Methanolmoleküle verringerte Symmetrie bedingt. Dieser Austausch erklärt auch die verlängerte Fluoreszenzlebensdauer ($182 \pm 12 \mu\text{s}$) relativ zum Aquoion, für das der Literaturwert bei $114 \pm 10 \mu\text{s}$ liegt.^{94,158,159,160}

Mit steigender C5-BPP-Konzentration gewinnt die Bande des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergangs zunächst an Intensität und das ${}^7F_1 / {}^7F_2$ -Verhältnis verringert sich bis zu einer C5-BPP-Konzentration von $5.81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ auf ca. 0.7. Dies weist auf die Bildung einer neuen Spezies mit abermals verringerter Symmetrie hin. Wie aus Abb. 4.13 ersichtlich, ändert sich auch die Bandenform in diesem Konzentrationsbereich kontinuierlich. Beide Banden werden deutlich schmaler und entwickeln definierte Maxima bei 594.2 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) beziehungsweise 618.5 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Dies bestätigt die Annahme, dass in diesem Bereich eine Eu(III)-C5-BPP-Spezies

¹⁵⁸ P. J. Breen, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 536-540.

¹⁵⁹ S. Lis, G. R. Choppin, *Mater. Chem. Phys.* **1992**, *31*, 159-161.

¹⁶⁰ F. Tanaka, S. Yamashita, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2044-2046.

gebildet wird. Erhöht man die C5-BPP-Konzentration weiter, bleibt das ${}^7F_1 / {}^7F_2$ -Verhältnis annähernd konstant, so dass keine weiteren Informationen aus dieser Größe gewonnen werden können. Die Form der Emissionsbanden hingegen verändert sich weiterhin.

Wie in Abb. 4.13 a) dargestellt, ändert sich das Eu(III)-Emissionsspektrum auch bei C5-BPP-Konzentrationen im millimolaren Bereich noch deutlich, wenn die Ligandkonzentration weiter erhöht wird. Um dennoch ein Fluoreszenzspektrum eines möglichen Eu(III)-C5-BPP 1:3-Komplexes zu erhalten, wurde ein Spektrum unter Bedingungen gemessen, bei denen das Löslichkeitsprodukt von C5-BPP in Methanol bereits leicht überschritten ist. Verschiedene Aspekte sprechen dafür, dass dieses in Abb. 4.13 b) mit „> 1E-2“ gekennzeichnete Spektrum dem $(Eu(C5-BPP)_3)^{3+}$ -Komplex zuzuordnen ist. Zum einen wurde für diese Spezies eine sehr lange Fluoreszenzlebensdauer von $2262 \pm 158 \mu s$ bestimmt, was zeigt, dass alle quenchenden Solvensmoleküle aus der inneren Eu(III)-Koordinationsphäre verdrängt worden sind.¹⁰⁸ Zum anderen wurde bei einer Messung mit einer deutlich erhöhten Delay-Zeit von 5.8 ms keine Veränderung des Spektrums beobachtet. Da durch eine Erhöhung der Delay-Zeit die Detektion der Fluoreszenz kurzlebiger Spezies unterdrückt wird, hätte sich die Bandenform verändern müssen, falls ein Gemisch verschiedener Spezies mit unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauern vorläge. Des Weiteren wurde bei der Messung der Fluoreszenzlebensdauer ein monoexponentielles Abklingen der Fluoreszenzintensität beobachtet. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass unter den gegebenen Bedingungen eine einzige Spezies, der Eu(III)-C5-BPP 1:3-Komplex, vorliegt. Aufgrund der vielfältigen Veränderungen in den Emissionsspektren ist anzunehmen, dass auch für Eu(III) mit steigender Ligandkonzentration mehrere Zwischenspezies auftreten und eine schrittweise Komplexbildung durch C5-BPP erfolgt, bei der sowohl der 1:1- als auch der 1:2-Komplex von Eu(III) mit C5-BPP gebildet werden.

Aufgrund der äußerst geringen Verschiebungen der Banden der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge ist die Bestimmung der Emissionsspektren des 1:1- und 1:2-Komplexes und somit eine quantitative Auswertung des Titrationsexperimentes leider nicht möglich. Infolge der extrem geringen Intensität beziehungsweise der ebenfalls nur geringen Veränderungen der Bandenform war es weder möglich, die Emissionsbanden des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs noch die des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Übergangs für eine quantitative Analyse der Komplexbildung von Eu(III) mit C5-BPP zu verwenden. Dennoch wurde aus den Komplexbildungsuntersuchungen deutlich, dass für eine quantitative Bildung des 1:3-Komplexes bei Eu(III) wesentlich größere Ligandkonzentrationen nötig sind, als dies bei Cm(III) der Fall ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der in Extraktionsexperimenten gezeigten bevorzugten Komplexbildung von An(III) im Vergleich zu Ln(III) ($SF_{Am(III)/Eu(III)} \approx 100$).¹⁹

Auch für Eu(III) wurde der Einfluss einer zusätzlichen Anionenquelle auf die Komplexbildung mit C5-BPP untersucht. Das Emissionsspektrum der Solvensspezies des Europiums in Anwesenheit von 0.1 M 2-Bromhexansäure zeigt deutliche Veränderungen gegenüber dem der Solvensspezies in Abwesenheit des lipophilen Anions (Abb. 4.14). Die aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang resultierende Bande weist nur ein Maximum bei 592.0 nm auf. Auch die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs ist weniger stark aufgespalten. Das Maximum dieser Bande liegt bei 616.9 nm und sie hat eine Schulter bei 614.6 nm. Das $^7F_1 / ^7F_2$ -Verhältnis ist mit einem Wert von 0.24 gegenüber dem Wert von 1.2 im System ohne 2-Bromhexansäure deutlich erniedrigt. Die starke Zunahme der Intensität der aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang resultierenden Bande und die dadurch bedingte Abnahme des $^7F_1 / ^7F_2$ -Verhältnisses zeigt, dass eine Spezies mit geringer Symmetrie vorliegt. Die Fluoreszenzlebensdauer der Solvensspezies in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure ist mit $370 \pm 15 \mu\text{s}$ signifikant länger als in Abwesenheit des lipophilen Anions ($182 \pm 12 \mu\text{s}$). Dies deutet darauf hin, dass mehrere 2-Bromhexanoationen an Eu(III) koordiniert sind. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erläutert, kann die genaue Anzahl der Anionen in der ersten Koordinationssphäre nicht exakt bestimmt werden.

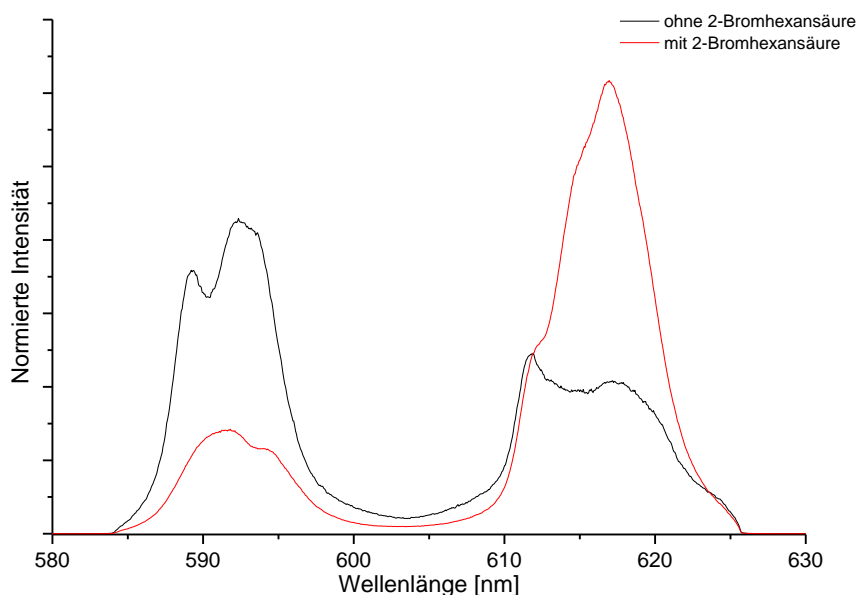


Abb. 4.14 Flächennormiertes Fluoreszenzspektrum, resultierend aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser in An- und Abwesenheit von 2-Bromhexansäure ($c(\text{Eu(III)}) = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$).

Die Veränderung des Emissionsspektrums mit zunehmender C5-BPP-Konzentration und konstanter 2-Bromhexansäurekonzentration ist in Abb. 4.15 dargestellt. Zusätzlich ist das Spektrum des in Abwesenheit von 2-Bromhexansäure gebildeten $(\text{Eu}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplexes abgebildet. Da die Veränderung der Bandenform in diesem Fall noch geringer als in Abwesenheit von 2-Bromhexansäure ausgeprägt ist, ist eine Interpretation der Spektren

kaum möglich. Auch das ${}^7F_1/{}^7F_2$ -Verhältnis erfährt im Vergleich zur Solvensspezies keine aussagekräftige Veränderungen. Es ist allerdings ersichtlich, dass sich das Emissionsspektrum bei hoher Ligandkonzentration dem des $(\text{Eu}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplexes annähert. Daher ist anzunehmen, dass, wie auch für Cm(III) beobachtet, die 2-Bromhexansäureionen in der inneren Koordinationssphäre nach und nach durch C5-BPP-Moleküle verdrängt werden und sich bei hohen Ligandkonzentrationen derselbe 1:3-Komplex wie im System ohne zusätzliche lipophile Anionen bildet. Diese Annahme wird auch durch die bei hohen C5-BPP-Konzentrationen bestimmte Lebensdauer von $2107 \pm 169 \mu\text{s}$ bestätigt, die in guter Übereinstimmung mit der Lebensdauer des 1:3-Komplexes von $2262 \pm 158 \mu\text{s}$ steht.

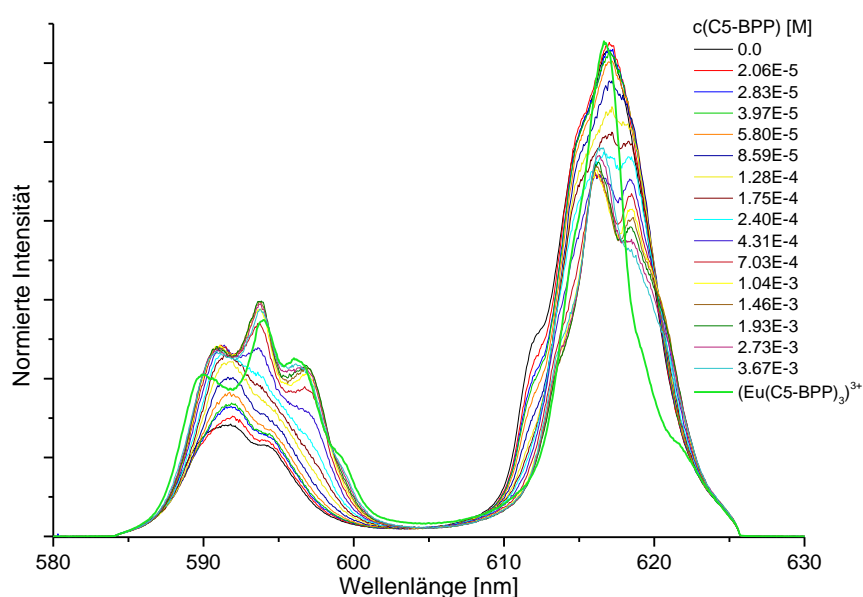


Abb. 4.15: Flächennormierte Fluoreszenzspektren, resultierend aus den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergängen von Eu(III) mit zunehmender C5-BPP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Eu}(\text{III}))_{\text{ini}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(2\text{-Bromhexansäure}) = 0.1 \text{ M}$, $c(\text{C5-BPP}) = 0 - 3.67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

4.2.5 Zusammenfassung der TRLFS-Untersuchungen mit C5-BPP

Bei den TRLFS-Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) mit C5-BPP wurde die Bildung von 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen mit Emissionsmaxima bei 603.7 nm, 607.7 nm und 611.6 nm nachgewiesen. Die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes beträgt $\log \beta_{03} = 14.8 \pm 0.4$. Zwar deutet diese Stabilitätskonstante zunächst auf gute Komplexbildungseigenschaften des C5-BPPs hin, vergleicht man sie jedoch mit dem Wert, der nach den Ergebnissen der Studie zum Einfluss des Lösungsmittels auf Stabilitätskonstanten (vgl. Kapitel 6) für den Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplex bei entsprechender Lösungsmittelzusammensetzung zu erwarten ist (> 18.5), zeigt sich, dass C5-BPP ein deutlich schwächerer Ligand ist. Dies ist eine mögliche Ursache dafür, dass C5-BPP, im Gegensatz zu nPr-BTP, nicht in der Lage ist, An(III) als Nitrate aus salpetersaurer Lösung zu extrahieren.

Um weitere Informationen über die Funktion des für die selektive Extraktion von An(III) mit C5-BPP aus salpetersauren Lösungen notwendige zusätzliche lipophile Anion zu erhalten, wurden weitere TRLFS-Untersuchungen in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass zwar bei geringen C5-BPP-Konzentrationen 2-Bromhexanoationen an das Cm(III) koordiniert sind, diese jedoch durch den dreizähligen N-Donor-Liganden aus der inneren Koordinationssphäre des Metallions verdrängt werden und sich bei hohen Ligandkonzentrationen der selbe Cm(III)-C5-BPP 1:3-Komplex wie in Abwesenheit der 2-Bromcarbonsäure bildet. Die lipophilen Anionen befinden sich demnach in einer weiter außen liegenden Koordinationssphäre und sorgen dort für die Ladungsneutralität des Komplexes, haben jedoch keinen Einfluss auf das Cm(III)-Fluoreszenzspektrum. Durch Vergleich der Emissionsbanden der Cm(III)-Spezies des einphasigen Experiments mit der Cm(III)-Spezies aus einem Extraktionsexperiment konnte außerdem gezeigt werden, dass im zweiphasigen System ebenfalls der 1:3-Komplex $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ gebildet wird, was bisher anhand der Extraktionsstudien nicht eindeutig belegt werden konnte.

Vergleichbare Studien wurden auch mit Eu(III) und dem C5-BPP-Liganden durchgeführt. Die Bildung des 1:3-Komplexes konnte sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure gezeigt werden. Allerdings war eine quantitative Auswertung der Daten in diesem Fall aufgrund von extrem kleinen Verschiebungen in den Fluoreszenzspektren nicht möglich.

Bei den hier vorgestellten Speziationsuntersuchungen in Anwesenheit eines lipophilen Anions konnte erstmals gezeigt werden, dass Cm(III) und Eu(III) in der organischen Phase einer Extraktion als 1:3-Komplex vorliegen und die für die Ladungsneutralität notwendigen 2-Bromhexanoationen sich in einer äußeren Koordinationssphäre des jeweiligen Metallions befinden. Da die Struktur des extrahierten Komplexes infolge assoziativer Wechselwirkungen zwischen den Ligandmolekülen in der organischen Phase nicht aus den Ergebnissen von Extraktionsexperimenten geklärt werden konnte, haben die hier vorgestellten Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Funktion des zusätzlichen lipophilen Anions geleistet.

5. TRIFS-Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP

Die BTPPhen-Liganden gelten als Weiterentwicklung der BTBP-Liganden, in denen die Bipyridineinheit durch eine Phenanthrolineinheit ersetzt wurde. Aus der dadurch bedingten Präorganisation des Liganden für die vierzählige Komplexierung von Metallionen resultiert ein verbessertes Extraktionsverhalten.²³ Ob auch das Komplexierungsverhalten positiv beeinflusst wird, soll durch den direkten Vergleich der CyMe₄-BTPPhen- und CyMe₄-BTBP-Liganden untersucht werden.

5.1 Untersuchung der Komplexierungskinetik

Da bekannt ist, dass die Komplexbildung bei BTP- und BTBP-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Alkylresten wie dem vierfach methylierten Cyclohexylring der CyMe₄-BTPPhen- und CyMe₄-BTBP-Liganden häufig einer langsamen Kinetik unterliegt, wurde zunächst untersucht, wie viel Zeit für die Einstellung des Komplexierungsgleichgewichts benötigt wird. Dazu wurde die Entwicklung der Cm(III)- und Eu(III)-Fluoreszenzspektren nach einmaliger Ligandzugabe beobachtet.

5.1.1 Kinetik der Komplexierung von Cm(III)

Voruntersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP haben gezeigt, dass diese Reaktion für beide Liganden einer langsamen Kinetik unterliegt. In Abb. 5.1 ist die zeitliche Entwicklung des Cm(III)-Emissionsspektrums bei einer CyMe₄-BTPPhen-Konzentration von $9.90 \cdot 10^{-8}$ M dargestellt. Das Spektrum der Solvensspezies im hier verwendeten Lösungsmittelgemisch (Methanol : Wasser : konz. HClO₄ im Volumenverhältnis 98.5 : 0.75 : 0.75) hat ein Maximum bei 599.1 nm und eine Schulter bei 593.8 nm. Die Lage der Bande ist vergleichbar mit der der Cm(III)-Solvensspezies bei den Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit C5-BPP in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser (vgl. Kapitel 4.2.1). Obwohl der Wassergehalt in den Lösungsmittelgemischen der gleiche ist, unterscheiden sich die Formen der Emissionsbanden deutlich. Die Bande der in Abb. 5.1 abgebildeten Solvensspezies ist sehr schmal und weist eine Schulter an der hypsochromen Flanke auf. Die Solvensspezies bei den Untersuchungen mit C5-BPP hingegen zeigt eine eher breite Bande mit einer Schulter an der bathochromen Flanke (bei 603.7 nm). Diese Unterschiede sind auf die unterschiedliche Perchloratkonzentration in den Lösungen zurückzuführen. Bei den Untersuchungen zu den Komplexierungseigenschaften von C5-BPP beträgt diese 0.5 mM. Bei den Experimenten mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP liegt eine wesentlich höhere Konzentration von 91.2 mM vor. Die deutlich schmalere Bandenform ist

demnach mit der Koordination von Perchlorat an das Cm(III) zu begründen. Dafür spricht auch die längere Fluoreszenzlebensdauer von $146 \pm 11 \mu\text{s}$. Bei geringer Perchloratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser beträgt die Lebensdauer des angeregten Zustands nur $129 \pm 10 \mu\text{s}$. Die Verdrängung eines Wasser- oder Methanolkömls in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) und der dadurch verringerte Quench-Effekt erklärt die Zunahme der Lebensdauer. Da allerdings die genaue Anzahl n der koordinierten Perchlorationen nicht bestimmt werden kann, wird die Ladung der Cm(III)-Solvensspezies als $x+$ ($x = 3 - n$) dargestellt.

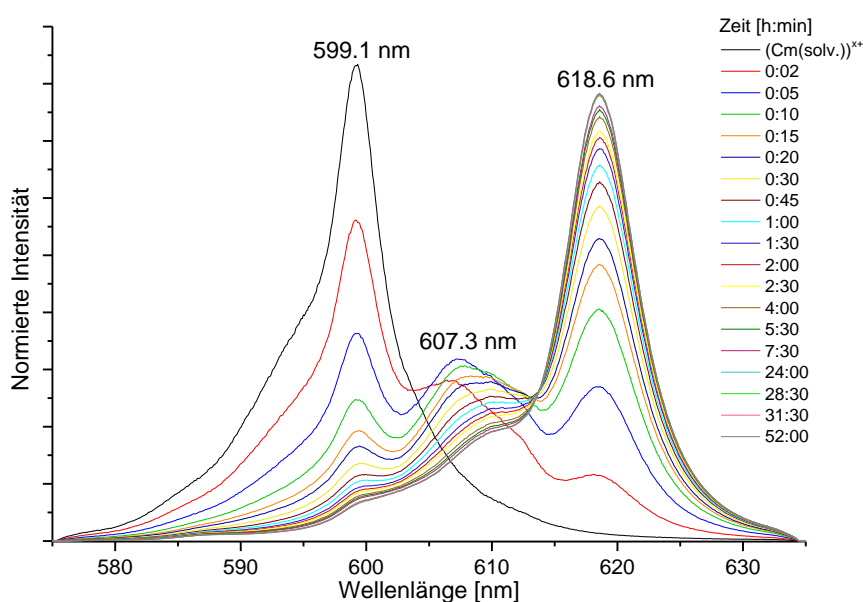


Abb. 5.1: Zeitliche Entwicklung des flächennormierten Fluoreszenzspektrums von Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexen in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Cm(III)}) = 4.95 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) = 9.90 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 91.2 \text{ mM}$). Die Angaben in der Legende beziehen sich auf die zwischen der Zugabe der Ligandlösung zur Cm(III)-Lösung und dem jeweiligen Messbeginn vergangene Zeit.

Nach Zugabe der Ligandlösung nimmt die Intensität der Banden der Solvensspezies mit der Zeit kontinuierlich ab und zwei neue Emissionsbanden mit Maxima bei 607.3 nm und 618.6 nm werden sichtbar (Abb. 5.1). Aufgrund der sehr deutlichen bathochromen Verschiebung zwischen den einzelnen Banden, welche auf eine zunehmende Komplexierung des Metallions zurückzuführen ist,⁸¹ können diese dem Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:1-Komplex (bei 607.3 nm) und dem 1:2-Komplex (bei 618.6 nm) zugeordnet werden. Da die Intensität der Emissionsbande des 1:1-Komplexes nur während der ersten fünf Minuten nach Zugabe der Ligandlösung zu- und anschließend wieder abnimmt, bleibt sie während der gesamten Untersuchung eher gering. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität der Bande des 1:2-Komplexes kontinuierlich zu und wird bereits nach zehn Minuten dominierend. Die letzten Veränderungen des Spektrums werden zwischen den beiden Messungen nach 7.5 Stunden und nach 24 Stunden beobachtet. Bei den darauf folgenden Messungen bleiben

sowohl die Form als auch die Gesamtintensität des Spektrums konstant. Daraus lässt sich schließen, dass sich das Gleichgewicht der Komplexbildung innerhalb der ersten 24 Stunden nach Zugabe der Ligand- zur Cm(III)-Lösung einstellt. An diesem Punkt sind die Emissionsbanden der Solvensspezies und des 1:1-Komplexes (Cm(CyMe₄-BTPPhen))³⁺ nur noch von sehr geringer Intensität. Da Perchlorationen sehr schwache Liganden sind, ist davon auszugehen, dass die Koordinationssphäre des Metallions in den Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexspezies von Solvensmolekülen komplettiert wird, so dass die Ladung dieser Komplexe hier als 3+ angegeben wird.

Ein vergleichbares Experiment mit einer Cm(III)-Konzentration von $4.90 \cdot 10^{-8}$ M und einer CyMe₄-BTBP-Konzentration von $1.96 \cdot 10^{-7}$ M hat gezeigt, dass für diesen Liganden eine ähnliche Komplexbildungskinetik auftritt. Auch in diesem Fall zeigen sich nach Zugabe des Liganden zwei Emissionsbanden im Cm(III)-Emissionsspektrum. Die Bande des 1:1-Komplexes bei 607.7 nm erlangt ebenfalls nur geringe Intensität, da die Bande des 1:2-Komplexes mit Maximum bei 618.5 nm nach kurzer Zeit das Spektrum dominiert. Die Lage der Bande des 1:2-Komplexes steht in guter Übereinstimmung mit der von *Trumm et al.* beschriebenen Bande bei 618.9 nm für den 1:2-Komplex von Cm(III) mit dem Liganden 4-*tert*-Butyl-6,6'-bis-(5,6-diethyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (*tert*-Bu-C2-BTBP).¹⁶¹ Die letzte Veränderung des Spektrums wird zwischen den Messungen nach 7 Stunden und nach 23.5 Stunden beobachtet, was zeigt, dass auch für CyMe₄-BTBP die Gleichgewichtseinstellung innerhalb von 24 Stunden erfolgt.

5.1.2 Kinetik der Komplexbildung von Eu(III)

Obwohl die für TRIFS-Experimente verwendeten Eu(III)-Konzentrationen etwa zwei Größenordnungen höher sind als die üblicherweise verwendeten Cm(III)-Konzentrationen, haben erste Untersuchungen zur Kinetik gezeigt, dass die Komplexbildung von Eu(III) vergleichbar langsam abläuft. Die Veränderung der aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) resultierenden Spektren bei einer CyMe₄-BTPPhen-Konzentration von $4.98 \cdot 10^{-7}$ M ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Bande des in schwarz dargestellten Spektrums der Eu(III)-Solvensspezies weist Maxima bei 589.1 nm und 592.7 nm auf. Die Maxima der $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Bande liegen bei 611.6 und 617.4 nm. Dieses Spektrum ist dem der Eu(III)-Solvensspezies in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser bei geringer Perchloratkonzentration sehr ähnlich. Das $^7F_1 / ^7F_2$ -Verhältnis ist mit einem Wert von 1.1 nur minimal kleiner und die Lage der Maxima variiert nur in geringem Maß. Auch die Fluoreszenz-

¹⁶¹ S. Trumm, G. Lieser, M. R. S. Foreman, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 923-929.

lebensdauer von $166 \pm 12 \mu\text{s}$ stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Lebensdauer von $182 \pm 12 \mu\text{s}$ für die Eu(III)-Solvensspezies bei geringer Perchloratkonzentrationen überein. Im Gegensatz zu Cm(III) gibt es für Eu(III) demnach keine Hinweise darauf, dass in der Solvensspezies Perchlorationen an das Metallion koordiniert wären.

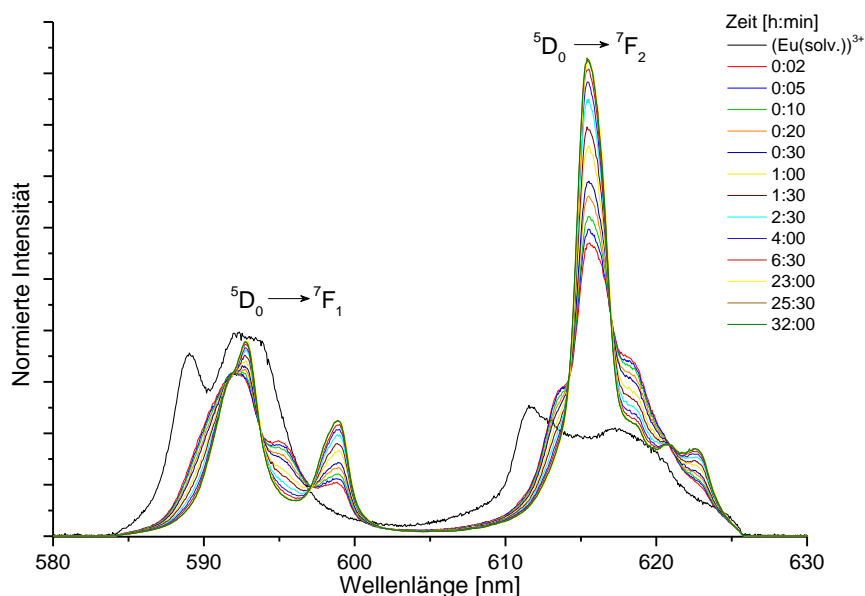


Abb. 5.2: Zeitliche Entwicklung des flächennormierten Fluoreszenzspektrums, welches aus den ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergängen von Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexen in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser resultiert ($c(\text{Eu(III)}) = 6.72 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) = 4.98 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 91.2 \text{ mM}$). Die Angaben in der Legende beziehen sich auf die zwischen der Zugabe der Ligandlösung zur Eu(III)-Lösung und dem jeweiligen Messbeginn vergangene Zeit.

Unmittelbar nach Zugabe der Ligandlösung ist eine deutliche Änderung des Eu(III)-Spektrums zu beobachten, die sich dann kontinuierlich fortsetzt (Abb. 5.2). Im Vergleich zum Spektrum der Solvensspezies verändern sich die Form, das Aufspaltungsmuster sowie das ${}^7\text{F}_1 / {}^7\text{F}_2$ -Verhältnis. Die Bande des ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ -Übergangs entwickelt mit der Zeit zwei deutlich separierte Maxima bei 592.8 nm und 598.8 nm. Bei der aus dem ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang resultierenden Bande zeichnet sich mit der Zeit ein sehr intensives und scharfes Maximum bei 615.5 nm sowie drei weitere deutlich weniger intensive Maxima bei 618.8 nm, 620.7 nm und 622.6 nm ab. Die letzte Veränderung lässt sich zwischen den nach 6.5 Stunden und 23 Stunden gemessenen Spektren feststellen. Dies zeigt, dass, wie bei Cm(III), der Gleichgewichtszustand innerhalb von 24 Stunden erreicht wird. Die stetige Abnahme des ${}^7\text{F}_1 / {}^7\text{F}_2$ -Verhältnisses bis auf einen Wert von 0.5 deutet darauf hin, dass ein Komplex mit geringerer Punktsymmetrie in der ersten Koordinationssphäre gebildet wird.

Aus den in Abb. 5.2 dargestellten Spektren der Eu(III) ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ - und ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergänge ist es nicht möglich, die Anzahl der entstehenden Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexe oder deren Stöchiometrie zu bestimmen. Um dennoch Informationen über die beteiligten Spezies zu

erhalten, wird die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs analysiert. Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert, sind bei diesem Übergang sowohl der emittierende 5D_0 -Zustand als auch der 7F_0 -Grundzustand nicht entartet ($J = 0$), so dass keine Aufspaltung der Energieniveaus durch Ligandenfeldeffekte erfolgt. Die Anzahl der auftretenden Banden ist demnach gleichzusetzen mit der Anzahl der im untersuchten System vorliegenden Eu(III)-Spezies. Die Emissionsbande der Eu(III)-Solvensspezies, resultierend aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang, liegt bei 578.8 nm und weist nur eine sehr geringe Intensität auf. Direkt nach der Zugabe der Ligandlösung treten zwei neue Emissionsbanden mit Maxima bei 579.6 nm und 581.1 nm auf. Durch die erheblich höhere Fluoreszenzintensität dieser beiden Banden ist die Emissionsbande der $(Eu(solv.))^{3+}$ -Spezies nicht mehr detektierbar (Abb. 5.3). Die Lage der Banden deutet darauf hin, dass unmittelbar nach Zugabe des Liganden der Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:1-Komplex (mit Maximum bei 579.6 nm) und der 1:2-Komplex (mit Maximum bei 581.1 nm) gebildet werden. Die Intensität der Bande des 1:1-Komplexes nimmt mit der Zeit ab, gleichzeitig gewinnt die Bande des 1:2-Komplexes an Intensität. Im Gleichgewichtszustand, das heißt bei Messungen, die später als 23 Stunden nach Zugabe des Liganden erfolgten, dominiert die Emissionsbande des $(Eu(CyMe_4-BTPPhen)_2)^{3+}$ -Komplexes das Spektrum.

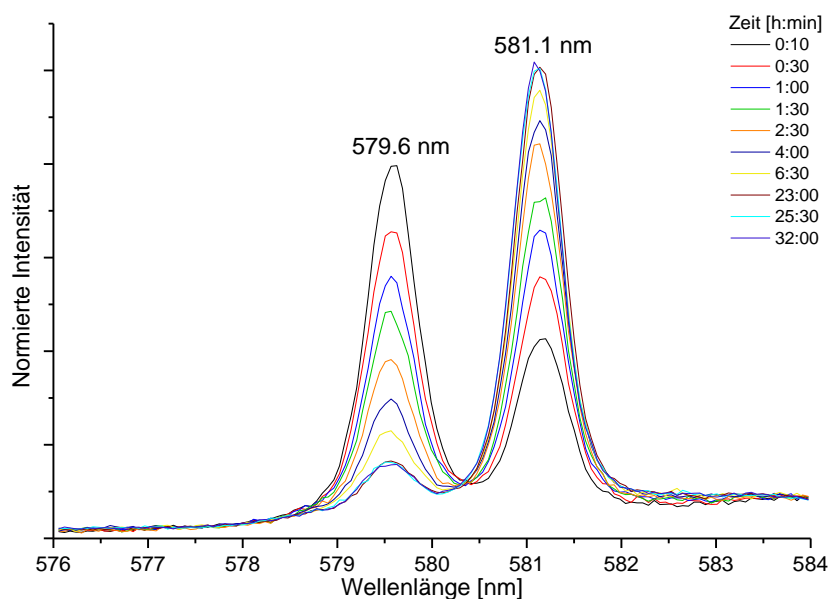


Abb. 5.3: Zeitliche Entwicklung des flächennormierten Fluoreszenzspektrums, welches aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang der Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexe in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser resultiert ($c(Eu(III)) = 6.72 \cdot 10^{-6}$ M, $c(CyMe_4-BTPPhen) = 4.98 \cdot 10^{-7}$ M, $c(H^+) = 91.2$ mM). Die Angaben in der Legende beziehen sich auf die zwischen der Zugabe der Ligandlösung zur Eu(III)-Lösung und dem jeweiligen Messbeginn vergangene Zeit.

Analoge Untersuchungen mit CyMe₄-BTBP bei einer Ligandkonzentration von $4.31 \cdot 10^{-6}$ M und einer Eu(III)-Konzentration von $6.46 \cdot 10^{-6}$ M haben gezeigt, dass auch die Komplexbildung von Eu(III) mit diesem Liganden einer langsamen Komplexbildungskinetik

unterliegt. Die Analyse des aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang resultierenden Fluoreszenzspektrums zeigt, dass auch hier der 1:1-Komplex $(Eu(CyMe_4-BTBP))^{3+}$ als Zwischenspezies mit Emissionsmaximum bei 579.6 nm entsteht. Die Bande des 1:2-Komplexes $(Eu(CyMe_4-BTBP)_2)^{3+}$, welche das Spektrum im Gleichgewichtszustand dominiert, liegt bei 581.3 nm. Die Positionen der Banden stehen in guter Übereinstimmung mit den für die entsprechenden Komplexe in 1-Octanol ermittelten Lagen.¹⁶² Die Entwicklung der aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und den $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen resultierenden Banden ist für den CyMe₄-BTBP-Liganden sehr ähnlich der in Abb. 5.2 dargestellten Entwicklung für den CyMe₄-BTPPhen-Liganden. Die Zeit, welche für die bei der TRLFS verwendeten Metallionen- und Ligandkonzentrationen zum Erreichen des Komplexbildegleichgewichts benötigt wird, ist folglich für beide Liganden und beide Metallionen ähnlich. Die weiteren Untersuchungen zu den Komplexbildegleichgewichtseigenschaften der Liganden wurden aufgrund der langsamen Kinetik in Form von Batch-Experimenten durchgeführt. Dabei wurden die Proben erst 24 Stunden nach der Präparation fluoreszenzspektroskopisch untersucht, um die Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten.

¹⁶² M. Steppert, I. Císařová, T. Fanghänel, A. Geist, P. Lindqvist-Reis, P. J. Panak, P. Štěpnička, S. Trumm, C. Walther, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 591-600.

5.2 Komplexierung von Cm(III) mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP

5.2.1 Komplexierung von Cm(III) mit CyMe₄-BTPPhen

In Abb. 5.4 ist die Veränderung des Emissionsspektrums von Cm(III) mit zunehmender CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in den Proben des Batch-Experiments dargestellt. Bereits bei einer sehr niedrigen Ligandkonzentration von $9.90 \cdot 10^{-8}$ M ist die einzige im Spektrum zu beobachtende Bande die des Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexes mit Maximum bei 618.6 nm sowie mit zwei heißen Banden bei 609.6 nm und 601.7 nm. Mit zunehmender Ligandkonzentration in den Proben bleibt die Bandenform unverändert, die Intensität der Fluoreszenzemission nimmt allerdings erheblich zu. Daraus lässt sich schließen, dass der $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplex einen sehr hohen FI-Faktor besitzt. Dies erklärt auch, warum bereits bei substöchiometrischen CyMe₄-BTPPhen-Konzentrationen ausschließlich das Emissionsspektrum des 1:2-Komplexes beobachtet wird, obwohl eine vollständige Umsetzung zu dieser Spezies nicht möglich ist.

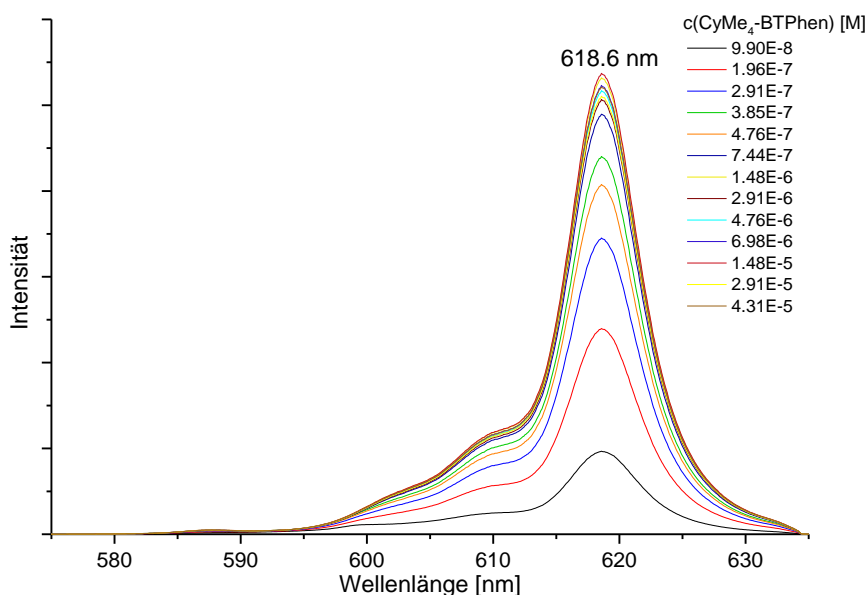


Abb. 5.4: Fluoreszenzspektr von Cm(III) mit zunehmender CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Cm}(\text{III}))_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-8}$ M, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) = 9.90 \cdot 10^{-8}$ M – $4.31 \cdot 10^{-5}$ M, $c(\text{H}^+) = 91.2$ mM).

Für CyMe₄-BTPPhen-Konzentrationen im Bereich von $1.48 \cdot 10^{-6}$ M bis $4.31 \cdot 10^{-5}$ M wird keine weitere Zunahme der Intensität beobachtet. Bis auf Schwankungen von maximal fünf Prozent des Durchschnittswerts bleibt die Gesamtintensität konstant was bedeutet, dass ein sogenanntes Intensitätsplateau erreicht ist. Da die Bildung des 1:2-Komplexes Ursache der zunehmenden Intensität ist, folgt aus dem Erreichen des Intensitätsplateaus, dass bei der gegebenen Ligandkonzentration Cm(III) vollständig im $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplex

gebunden vorliegt. Der FI-Faktor des 1:2-Komplexes wird aus dem Quotienten der Intensität des Plateaus und der Intensität der Fluoreszenz der Solvensspezies bestimmt. Für den Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplex ergibt sich ein Wert von 82 ± 8 .

Wenn in einem System eine Spezies aufgrund ihres sehr hohen FI-Faktors das Fluoreszenzspektrum dominiert, kann zur Analyse keine Peakentfaltung durchgeführt werden. Es ist jedoch möglich, die Intensität der Spektren zur Bestimmung der Speziesverteilung bei einer gegebenen CyMe₄-BTPPhen-Konzentration zu verwenden. Die jeweilige Intensität des Spektrums wird dazu mit der Intensität des Plateaus, also mit der Intensität bei vollständiger Umsetzung zum 1:2-Komplex, verglichen. Das dadurch erhaltene Speziationsdiagramm ist in Abb. 5.5 dargestellt. Mit zunehmender freier Ligandkonzentration nimmt die Konzentration der Cm(III)-Solvensspezies kontinuierlich ab, während der Anteil des 1:2-Komplexes zunimmt. Bei CyMe₄-BTPPhen-Konzentrationen größer als $1.6 \cdot 10^{-7}$ M ist der $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplex die vorherrschende Spezies.

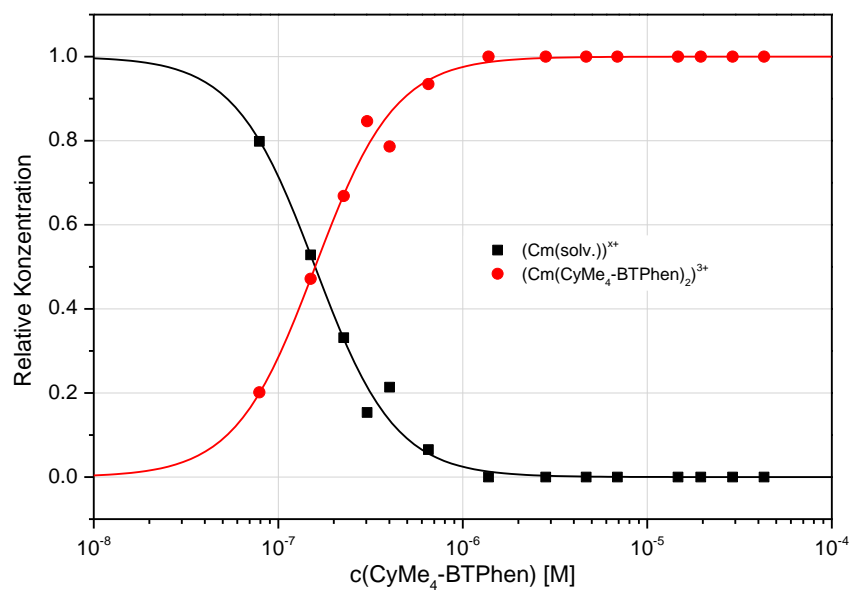
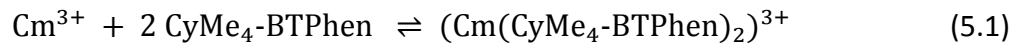


Abb. 5.5: Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Punkte: experimentelle Werte; Linien: berechnete Speziation.

Mit Hilfe der Daten aus der Speziesverteilung wird eine Steigungsanalyse durchgeführt, um die aus der Bandenlage abgeleitete Stöchiometrie der gebildeten Spezies zu bestätigen. Basierend auf dem in Gleichung (5.1) beschriebenen Komplexierungsgleichgewicht, lässt sich durch Umformung des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung (5.2)) Gleichung (5.3) herleiten, welche die Grundlage der Steigungsanalyse ist.



$$\beta_2 = \frac{c((\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+})}{c(\text{Cm}^{3+}) \cdot c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})^2} \quad (5.2)$$

$$\log \frac{c((\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+})}{c(\text{Cm}^{3+})} = 2 \cdot \log c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) + \log \beta_2 \quad (5.3)$$

In diesem linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c((\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+})}{c(\text{Cm}^{3+})}$ und dem Logarithmus der freien Ligandkonzentration spiegelt sich die Anzahl der in dem untersuchten Komplexbildungsschritt koordinierenden Liganden in der Steigung wider. Im vorliegenden Fall ist folglich eine Steigung von Zwei zu erwarten. Wie in Abb. 5.6 dargestellt, ergibt die lineare Anpassung der experimentellen Daten eine Steigung von 1.87 ± 0.20 . Das Komplexbildungsgleichgewicht aus Gleichung (5.1) und somit die postulierte Stöchiometrie des im Batch-Experiment gebildeten 1:2-Komplexes wird damit bestätigt.

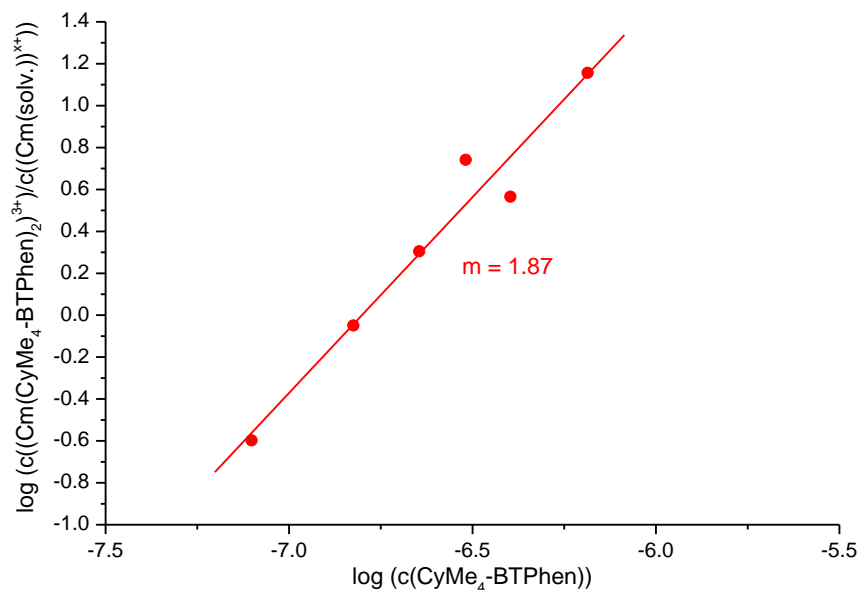


Abb. 5.6: Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+})/c((\text{Cm}(\text{solv.}))^{x+})$ von der freien CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser.

Weiterhin werden die Daten der Speziesverteilung zur Berechnung konditionaler Stabilitätskonstanten gemäß Gleichung (5.2) verwendet. Als Mittelwert der für alle Batch-Experimentserien berechneten Stabilitätskonstanten ergibt sich ein Wert von $\log \beta_2 = 13.8 \pm 0.2$. Der Fehler von 0.2 resultiert zum einen aus den Abweichungen zwischen den einzelnen Experimentserien (Tab. 5.1) und zum anderen aus weiteren Einflüssen, wie beispielsweise den FI-Faktoren, die zu Ungenauigkeiten in den Stabilitätskonstanten führen. Diese werden im Kapitel 5.4 erläutert.

5.2.2 Komplexierung von Cm(III) mit CyMe₄-BTBP

Die Entwicklung der Cm(III)-Fluoreszenzspektren mit zunehmender CyMe₄-BTBP-Konzentration in den Proben des Batch-Experiments ist in Abb. 5.7 dargestellt. Ähnlich dem, was für die Komplexierung mit CyMe₄-BTPPhen zu beobachten ist, tritt auch hier bereits bei sehr niedrigen Ligandkonzentrationen nur die Bande des 1:2-Komplexes (Cm(CyMe₄-BTBP)₂)³⁺ mit Maximum bei 618.5 nm und zwei heißen Banden bei 609.5 nm beziehungsweise 602.0 nm im Cm(III)-Emissionsspektrum auf. Das Plateau mit konstanter Gesamtintensität wird bei diesem Liganden für Konzentrationen größer $5.21 \cdot 10^{-6}$ M erreicht. Der FI-Faktor des 1:2-Komplexes wird daraus zu 55 ± 5 bestimmt.

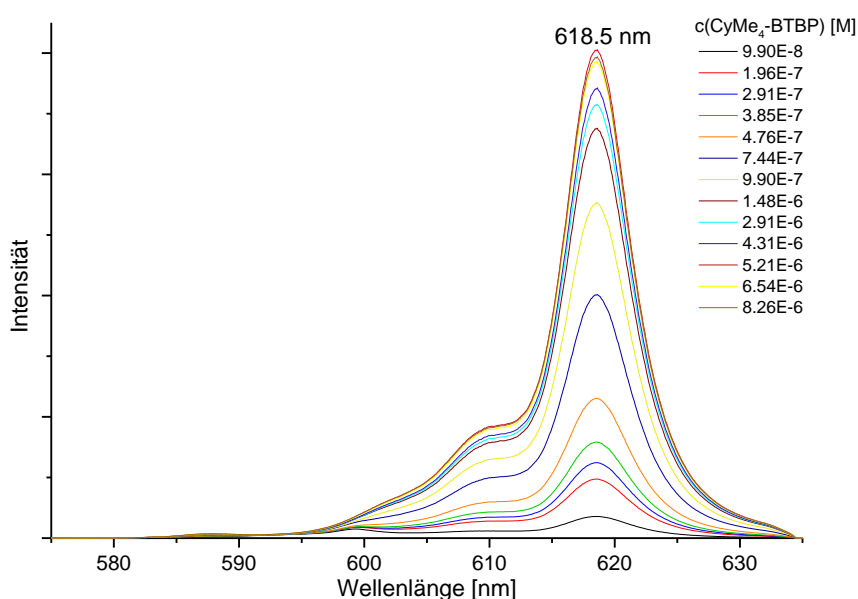


Abb. 5.7: Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender CyMe₄-BTBP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 5 \cdot 10^{-8}$ M, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTBP}) = 9.90 \cdot 10^{-8}$ M – $8.26 \cdot 10^{-6}$ M, $c(\text{H}^+) = 91.2$ mM).

Erneut wird das Verhältnis der Intensität eines Spektrums zu der Intensität nach Erreichen des Plateaus dazu verwendet, um die Speziesverteilung bei der jeweiligen CyMe₄-BTBP-Konzentration zu ermitteln. Abb. 5.8 a) zeigt das resultierende Speziationsdiagramm. Der 1:2-Komplex ist in diesem Fall erst bei Konzentrationen größer $6.5 \cdot 10^{-7}$ M die dominierende Spezies. Dieser Wert liegt höher als der dementsprechende Wert für CyMe₄-BTPPhen, was auf die höhere Affinität des letztgenannten für Cm(III) schließen lässt. Dies kommt auch in der niedrigeren Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 12.4 \pm 0.3$ für den (Cm(CyMe₄-BTBP)₂)³⁺-Komplex zum Ausdruck. Wie auch für den CyMe₄-BTPPhen-Liganden ergibt sich dieser Wert als Mittelwert aus verschiedenen Batch-Experimentserien, wobei die Einzelwerte analog Gleichung (5.2) berechnet wurden. Die Stöchiometrie der postulierten Spezies wurde mittels Steigungsanalyse verifiziert (analog Gleichung (5.3); Abb. 5.8 b)). Die Steigung der

Regressionsgraden von 2.00 ± 0.16 steht im Einklang mit dem aufgrund der Bandenlage angenommenen Erwartungswert von Zwei.

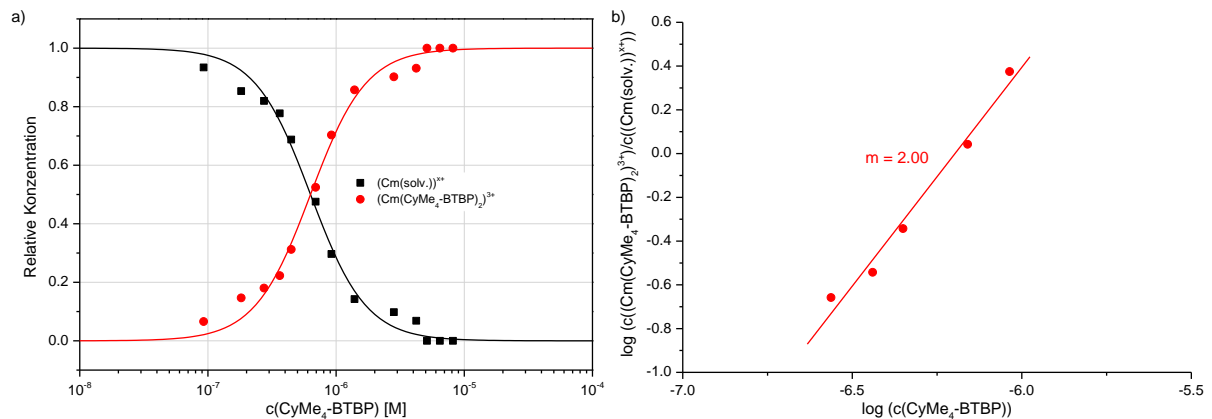


Abb. 5.8: a) Entwicklung der Speziesverteilung der (Cm(solv.))^{x+}- und (Cm(CyMe₄-BTBP)₂)³⁺-Komplexe in Abhängigkeit von der freien CyMe₄-BTBP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Punkte: experimentelle Werte; Linien: berechnete Speziation. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2^{3+})/c(\text{Cm}(\text{solv.})^{x+})$ von der freien CyMe₄-BTBP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser.

5.2.3 Tabellarische Zusammenfassung der Cm(III)-Batch-Experimente

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurden die Batch-Experimente zweifach durchgeführt. In Tab. 5.1 sind die jeweils bestimmten Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe sowie deren Mittelwert zusammengefasst.

Tab. 5.1: Übersicht der Cm(III)-Batch-Experimente mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP und den daraus bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten.

Experiment	$\log \beta_2$	Mittelwert
Cm-BTPPhen 1	13.6 ± 0.2	13.8 ± 0.2
Cm-BTPPhen 2	13.9 ± 0.3	
Cm-BTBP 1	12.4 ± 0.3	12.4 ± 0.3
Cm-BTBP 2	12.4 ± 0.4	

5.3 Komplexierung von Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP

Um das Komplexierungsverhalten von CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP nicht nur im Hinblick auf die Komplexierung von trivalenten Actiniden vergleichen zu können, sondern um auch die Unterschiede in ihrer Selektivität zu untersuchen, werden vergleichbare Batch-Experimente mit Eu(III) durchgeführt.

5.3.1 Komplexierung von Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen

In Abb. 5.9 ist dargestellt, wie sich zum einen das aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen resultierende und zum anderen das aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang resultierende Eu(III)-Emissionsspektrum mit zunehmender CyMe₄-BTPPhen-Konzentration im Batch-Experiment verändern. Anhand der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Bande wird deutlich, dass auch bei Eu(III) bereits bei einer geringen Ligandkonzentration von $3.85 \cdot 10^{-6}$ M einzig das Spektrum des 1:2-Komplexes zu beobachten ist und bei zunehmender CyMe₄-BTPPhen-Konzentration keine Veränderung der Bandenform auftritt. Deshalb wird zur Analyse der Spektren analog Cm(III) die Intensitätszunahme mit steigender Ligandkonzentration verwendet. Diese Intensitätszunahme ist bei Eu(III), bedingt durch einen extrem hohen FI-Faktor, wesentlich stärker als bei Cm(III). Aus der Zunahme der Intensität der Banden des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs lässt sich für den $(Eu(CyMe_4-BTPPhen)_2)^{3+}$ -Komplex ein FI-Faktor von 1414 ± 140 bestimmen. Aufgrund der äußerst geringen Intensität der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Bande der Eu(III)-Solvensspezies kann für die entsprechende Bande des Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexes kein FI-Faktor bestimmt werden.

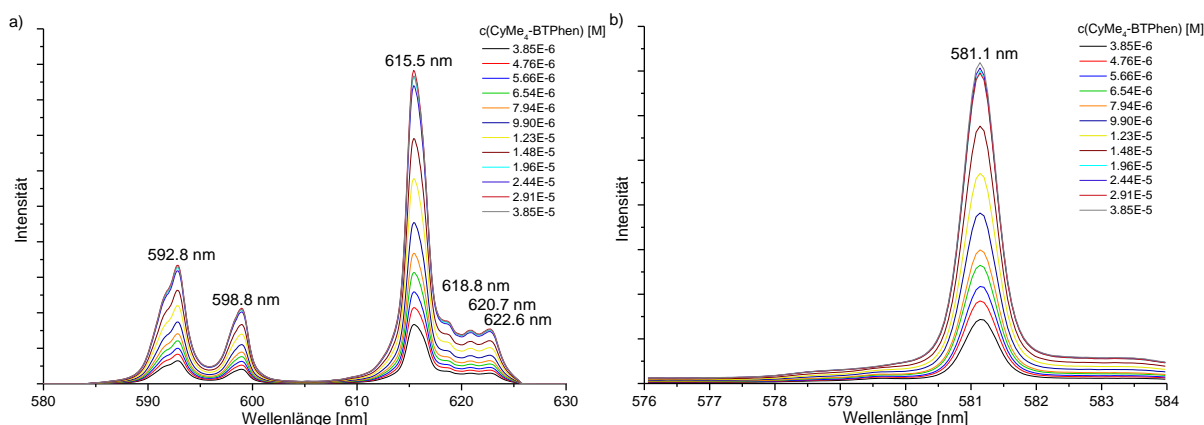


Abb. 5.9: Entwicklung des aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen (a) bzw. aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang (b) resultierenden Fluoreszenzspektrums von Eu(III) mit zunehmender CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(Eu(III))_{ini} = 6.75 \cdot 10^{-6}$ M, $c(CyMe_4-BTPPhen) = 3.85 \cdot 10^{-6}$ M – $3.85 \cdot 10^{-5}$ M, $c(H^+) = 91.2$ mM).

Ab einer Ligandkonzentration von $1.96 \cdot 10^{-5}$ M tritt mit steigender CyMe₄-BTPPhen-Konzentration keine weitere Intensitätszunahme auf. Dies weist auf das Erreichen des Intensitätsplateaus und damit auf die quantitative Umsetzung des Europiums zum $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplex hin. Da dies sowohl für die Banden der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ - und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergänge als auch für die Bande des $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ -Übergangs beobachtet wird, kann die quantitative Analyse der Spektren anhand der beiden Spektrenserien (Abb. 5.9 a) und b)) durchgeführt werden. Zur Bestimmung der Konzentration des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes wird jeweils die Intensität des Spektrums bei einer gegebenen Ligandkonzentration in Relation zum Intensitätsplateau gesetzt.

In Abb. 5.10 a) ist das Speziationsdiagramm abgebildet, wie es aus der Analyse der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ - und der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Banden resultiert. Mit zunehmender freier Ligandkonzentration steigt die relative Konzentration des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes kontinuierlich an, während der Anteil der Solvensspezies abnimmt. Ab einer freien CyMe₄-BTPPhen-Konzentration von $2.5 \cdot 10^{-6}$ M dominiert der 1:2-Komplex die Speziesverteilung. Im Vergleich zur Komplexierung von Cm(III) mit CyMe₄-BTPPhen wird eine mehr als Faktor zehn höhere Ligandkonzentration dafür benötigt. Hier wird bereits deutlich, dass, wie anhand von Extraktionsexperimenten zu erwarten war, CyMe₄-BTPPhen eine wesentlich höhere Affinität für An(III) als für Ln(III) zeigt.

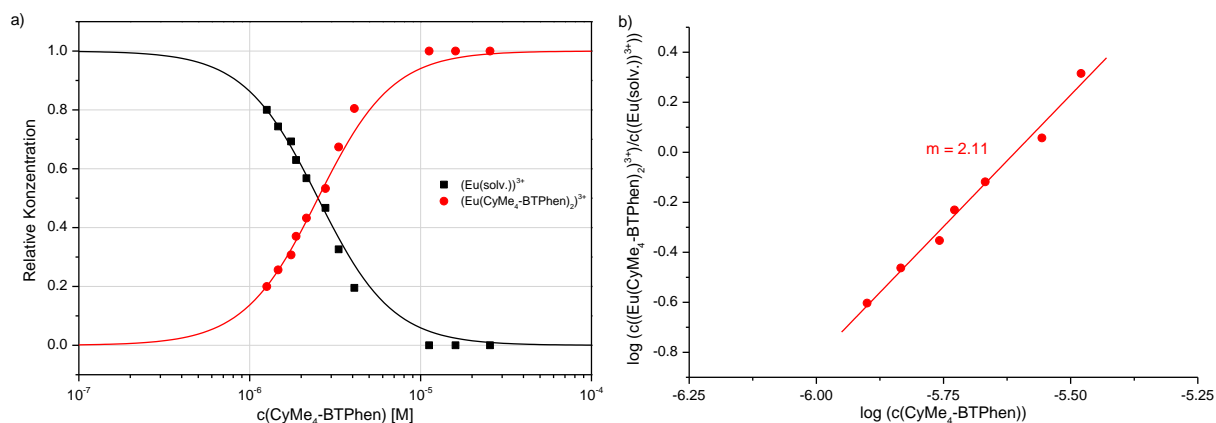


Abb. 5.10: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Punkte: experimentelle Werte; Linien: berechnete Speziation. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+})/c((\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien CyMe₄-BTPPhen-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Beide Darstellungen basieren auf der Analyse der Spektren der $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ - und $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ -Übergänge.

Gemäß Gleichung (5.3) wird die aus der Entwicklung der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Bande während der Untersuchung der Komplexbildungskinetik angenommene Stöchiometrie des entstandenen Komplexes mittels Steigungsanalyse überprüft. Abb. 5.10 b) zeigt die doppellogarithmische Auftragung des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c((\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+})}{c(\text{Eu}^{3+})}$ gegen die freie CyMe₄-BTPPhen-Konzentration. Eine lineare Regression der experimentellen Daten ergibt eine Steigung von 2.11 ± 0.14 und bestätigt somit die Bildung des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes. Diesen Ergebnissen stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der Speziesverteilung und der Steigungsanalyse, die man durch Auswertung des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs erhält. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt in diesem Fall 1.86 ± 0.14 und verifiziert damit ebenfalls die Stöchiometrie des 1:2-Komplexes.

Anhand von Gleichung (5.2) wird die Stabilitätskonstante dieser Spezies bestimmt. Als Mittelwert aus den verschiedenen Batch-Experimentserien und der Auswertung der verschiedenen Banden der Spektren ergibt sich ein Wert von $\log \beta_2 = 11.6 \pm 0.4$. Dieser Wert liegt zwei logarithmische Einheiten unter der für den Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplex bestimmten Stabilitätskonstanten.

5.3.2 Komplexbildung von Eu(III) mit CyMe₄-BTBP

Die Ergebnisse der Batch-Experimente mit CyMe₄-BTBP sind den in Kapitel 5.3.1 für die Komplexbildung von Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen beschriebenen sehr ähnlich. In Abb. 5.11 sind die aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen (Abb. 5.11 a)) beziehungsweise aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang (Abb. 5.11 b)) resultierenden Eu(III)-Fluoreszenzspektren mit zunehmender CyMe₄-BTBP-Konzentration abgebildet. Abermals treten bereits bei einer geringen Ligandkonzentration von $3.85 \cdot 10^{-6}$ M einzig die Banden des 1:2-Komplexes auf. Bis zu einer CyMe₄-BTBP-Konzentration von $1.96 \cdot 10^{-5}$ M nimmt die Gesamtintensität der Fluoreszenz kontinuierlich zu und bleibt dann bei weiterer Erhöhung der Ligandkonzentration konstant. Der aus diesem Intensitätsplateau bestimmte FI-Faktor für den $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+}$ -Komplex ist mit 769 ± 77 etwa halb so groß wie für den entsprechenden CyMe₄-BTPPhen-Komplex.

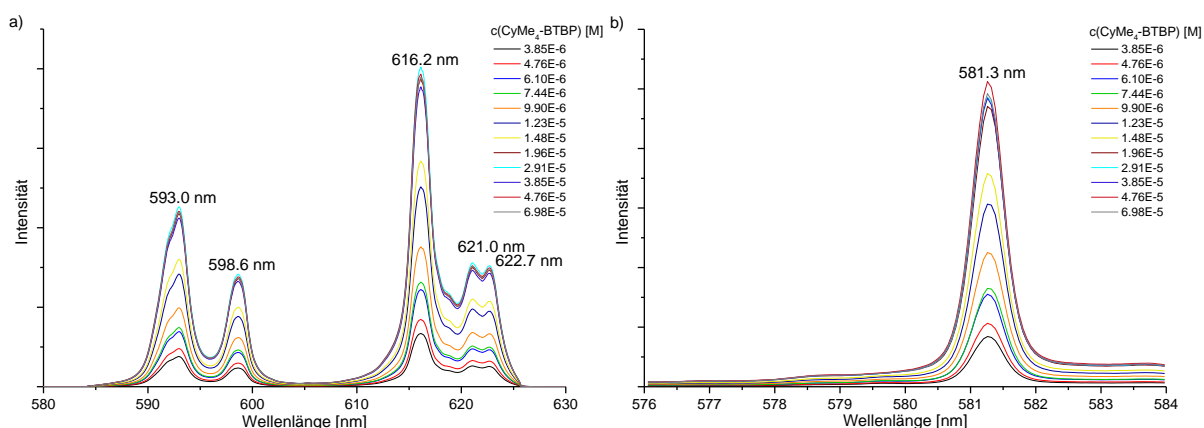


Abb. 5.11: Entwicklung des aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen (a) bzw. aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang (b) resultierenden Fluoreszenzspektrums von Eu(III) mit zunehmender CyMe₄-BTBP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 6.75 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTBP}) = 3.85 \cdot 10^{-6} \text{ M} - 6.98 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 91.2 \text{ mM}$).

Auch für diesen Liganden wurde die Quantifizierung sowohl mit Hilfe der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Banden als auch mit Hilfe der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Bande durchgeführt. Abb. 5.12 bezieht sich auf die Analyse der aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen resultierenden Spektren. Die freie CyMe₄-BTBP-Konzentration, bei welcher der 1:2-Komplex laut des in Abb. 5.12 a) dargestellten Speziationsdiagramms die Speziation dominiert, beträgt $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Wie schon bei Cm(III) ist dieser Wert auch für Eu(III) für CyMe₄-BTBP höher als für CyMe₄-BTPPhen. Dies zeigt, dass letzterer auch im Falle der Ln(III) die größere Neigung zur Komplexbildung hat. Der im Vergleich zu CyMe₄-BTPPhen niedrigere Mittelwert der Stabilitätskonstanten von $\log \beta_2 = 11.3 \pm 0.3$ bestätigt diese Schlussfolgerung.

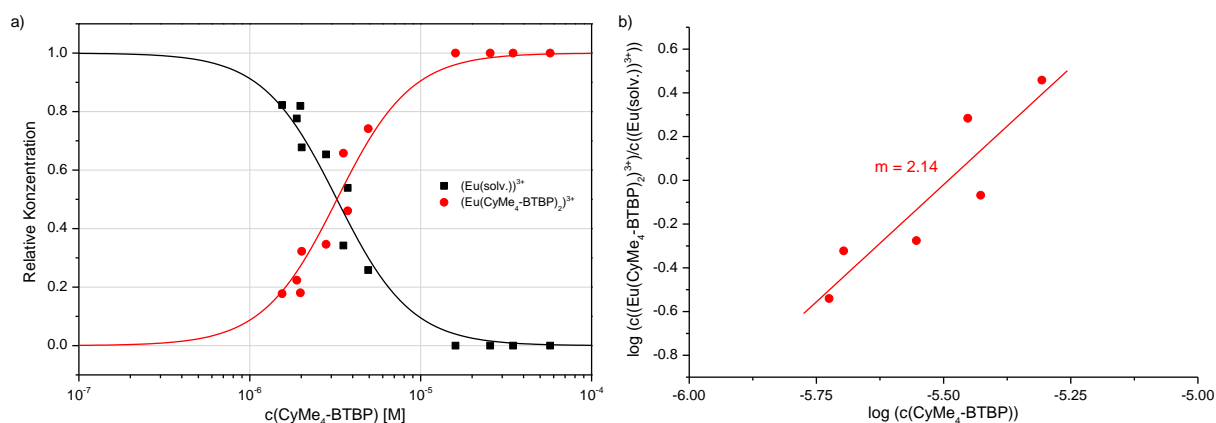


Abb. 5.12: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien CyMe₄-BTBP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Punkte: experimentelle Werte; Linien: berechnete Speziation. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+})/c((\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien CyMe₄-BTBP-Konzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. Beide Darstellungen basieren auf der Analyse der Spektren der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergänge.

Die Stöchiometrie der Komplexspezies wird ebenfalls analog Gleichung (5.3) mittels Steigungsanalyse überprüft. Die Steigung von 2.14 ± 0.20 , die sich sowohl aus der Analyse der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden als auch aus der Analyse der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande ergibt, bestätigt die Bildung des $(Eu(CyMe_4-BTBP)_2)^{3+}$ -Komplexes.

5.3.3 Tabellarische Zusammenfassung der Eu(III)-Batch-Experimente

Auch mit Eu(III) wurden die Batch-Experimente mehrfach durchgeführt und dabei je sowohl die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden als auch die ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande ausgewertet. In Tab. 5.2 sind die Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe sowie deren Mittelwert zusammengefasst.

Tab. 5.2: Übersicht der Eu(III)-Batch-Experimente mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP und den daraus bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten.

Experiment	Emissionsbande	$\log \beta_2$	Mittelwert
Eu-BTPPhen 1	7F_1 und 7F_2	11.9 ± 0.4	11.6 ± 0.4
	7F_0	12.0 ± 0.4	
Eu-BTPPhen 2	7F_1 und 7F_2	11.2 ± 0.5	11.3 ± 0.3
	7F_0	11.3 ± 0.4	
Eu-BTBP 1	7F_1 und 7F_2	11.6 ± 0.4	11.3 ± 0.3
	7F_0	11.6 ± 0.3	
Eu-BTBP 2	7F_1 und 7F_2	11.0 ± 0.3	11.3 ± 0.3
	7F_0	11.0 ± 0.4	
Eu-BTBP 3	7F_1 und 7F_2	11.3 ± 0.3	11.3 ± 0.3
	7F_0	11.3 ± 0.3	

5.4 Diskussion der Stabilitätskonstanten

Die hier bestimmten konditionalen Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe von Cm(III) und Eu(III) mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP sind in Tab. 5.3 zusammengefasst und im Fall von Eu(III) Literaturdaten gegenübergestellt. Es ist zu erwarten, dass die Präorganisation des CyMe₄-BTPPhen-Moleküls einen positiven Einfluss auf die Komplexbildungseigenschaften des Liganden hat.²³ In einer qualitativen Studie wurden NMR-Konkurrenzexperimente mit Lanthaniden durchgeführt, die nahelegen, dass CyMe₄-BTPPhen thermodynamisch stabilere 1:2-Komplexe bildet als CyMe₄-BTBP.⁶⁰ Dieses Ergebnis wird durch quantenchemische Berechnungen weiter bestärkt.⁵⁹ Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen konnte dieser Trend für die Komplexbildung von Ln(III) bestätigt und sogar quantifiziert werden. Des Weiteren konnte dieselbe Tendenz für Cm(III) festgestellt werden.

Tab. 5.3: Konditionale Stabilitätskonstanten $\log \beta_2$ für die Cm(III) und Eu(III) 1:2-Komplexe mit CyMe₄-BTPPhen beziehungsweise CyMe₄-BTBP.

	BTPPhen	BTBP	Lösungsmittel	Methode	Lit.
Cm(III)	13.8 ± 0.2	12.4 ± 0.3	Methanol (mit 3.3 Mol-% Wasser)	TRLFS	d. A.
	11.6 ± 0.4	11.3 ± 0.3	Methanol (mit 3.3 Mol-% Wasser)	TRLFS	d. A.
Eu(III)	15.6 ± 1.0	16.9 ± 1.1	Methanol (I = 0 M)	UV/VIS	61
	8.1 ± 0.1		Acetonitril	Mikrokalorimetrie	60
		11.9 ± 0.5	Methanol (I = 0.01 M)	UV/VIS	62

Extraktionsexperimente mit Am(III) und Eu(III) zeigen, dass beide Liganden mit An(III) stabilere Komplexe als mit Ln(III) bilden (vgl. Kapitel 2.1.5).^{16,23} Die in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten bestätigen dies. Die konditionale Stabilitätskonstante des Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexes ist mehr als zwei Größenordnungen größer als die des Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexes ($\log \beta_{2,\text{Cm(III)}} = 13.8 \pm 0.2$, $\log \beta_{2,\text{Eu(III)}} = 11.6 \pm 0.4$). Aus diesen Werten kann gemäß Gleichung (5.4) ein Trennfaktor $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}$ von 158 für den CyMe₄-BTPPhen-Liganden berechnet werden.

$$SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}} = \frac{\beta_{2,\text{Cm(III)}}}{\beta_{2,\text{Eu(III)}}} \quad (5.4)$$

In Extraktionsexperimenten wurden abhängig vom Lösungsmittel der organischen Phase und der Salpetersäurekonzentration in der wässrigen Phase Trennfaktoren im Bereich von $SF_{\text{Am(III)/Eu(III)}} = 68 - 400$ für die Trennung von Am(III) von Eu(III) und Trennfaktoren im Bereich von $SF_{\text{Am(III)/Cm(III)}} = 0.7 - 4.0$ für die Trennung von Am(III) und Cm(III) erhalten.²³ Daraus lässt sich ein Trennfaktor $SF_{\text{Cm(III)/Eu(III)}}$ berechnen, der im Bereich von 17 – 571 liegt. Der in dieser

Arbeit bestimmte einphasige Trennfaktor von 158 liegt somit im Bereich des in zweiphasigen Experimenten bestimmten Trennfaktors.

Für den CyMe₄-BTBP-Liganden wurden in Extraktionsexperimenten Trennfaktoren von $SF_{Am(III)/Eu(III)} = 140$ und $SF_{Am(III)/Cm(III)} = 1.65$ für die Trennung von Am(III) und Eu(III) beziehungsweise von Am(III) und Cm(III) ermittelt.¹⁶ Hieraus ergibt sich ein Trennfaktor von $SF_{Cm(III)/Eu(III)} = 85$. Aus den in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten ($\log \beta_{2,Cm(III)} = 12.4 \pm 0.3$, $\log \beta_{2,Eu(III)} = 11.3 \pm 0.3$) lässt sich ein Trennfaktor von 13 für die Trennung von Cm(III) und Eu(III) berechnen. Dieser Wert ist um den Faktor 6.5 kleiner als der zweiphasige Trennfaktor $SF_{Cm(III)/Eu(III)}$. Diese Abweichung lässt sich durch die relativ großen Fehler in den Stabilitätskonstanten erklären. Batch-Experimente mit Reaktionen, die einer sehr langsamen Kinetik unterliegen, bringen größere Ungenauigkeiten mit sich als dies für sequenzielle Titrationsexperimente der Fall ist. Zusätzlich entstehen aufgrund der durch die hohen FI-Faktoren der 1:2-Komplexe bedingte starken Zunahme der Fluoreszenzintensität weitere Ungenauigkeiten. Trotz dieser experimentellen Erschwernisse stehen die hier bestimmten Stabilitätskonstanten in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Extraktionsexperimente.

Für Eu(III) wurden bereits Stabilitätskonstanten für den 1:2-Komplex mit CyMe₄-BTPPhen und für den entsprechenden Komplex mit CyMe₄-BTBP veröffentlicht (Tab. 5.3). Diese Werte unterscheiden sich teilweise um mehrere Größenordnungen. *Lewis et al.* haben mittels Mikrokalorimetrie eine Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 8.1 \pm 0.1$ für den Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplex in Acetonitril bestimmt.⁶⁰ In Anbetracht der schwächeren Komplexierungseigenschaften von Acetonitril im Vergleich zu Methanol wäre zu erwarten, dass der Wechsel des Lösungsmittels von Methanol zu Acetonitril eine Erhöhung der Stabilitätskonstanten bewirkt. Andererseits wurde in diesen Arbeiten Eu(NO₃)₃ verwendet, wodurch Nitrat in relativ hohen Konzentrationen als potentieller Konkurrenzligand zum N-Donor-Liganden im System vorhanden war. Dies sollte eine Erniedrigung der Stabilitätskonstante des Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexes zur Folge haben. Dennoch können weder das veränderte Lösungsmittel noch die Gegenwart von Nitrat als Gegenion den großen Unterschied von $\Delta \log \beta_2 = 3.5$ zwischen den in dieser Arbeit mittels TRLFS bestimmten Stabilitätskonstanten und denen von *Lewis et al.* publizierten Werten erklären.

In einer weiteren Studie wurde UV/VIS-Spektroskopie verwendet, um die Komplexierungseigenschaften von CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP mit verschiedenen Lanthaniden, darunter auch Eu(III), zu untersuchen.⁶¹ Für den Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplex wurde durch Titration der jeweiligen Ligandlösung mit einer Eu(NO₃)₃-Lösung in Methanol ein Wert

von $\log \beta_2 = 15.6 \pm 1.0$, für den Eu(III)-CyMe₄-BTBP 1:2-Komplex ein Wert von $\log \beta_2 = 16.9 \pm 1.1$ bestimmt. Diese Daten zeigen eine größere Stabilitätskonstante für den 1:2-Komplex des CyMe₄-BTBP-Liganden als für den entsprechenden Komplex des präorganisierten CyMe₄-BTPPhen Liganden. Dies widerspricht sowohl den bereits erläuterten Extraktionsdaten als auch den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen.

Die hier bestimmten Stabilitätskonstanten für die 1:2-Komplexe von Eu(III) mit beiden Liganden liegen mittig im Bereich der stark streuenden Literaturdaten. Angesichts der hohen Sensitivität der TRLFS und der hervorragenden Übereinstimmung mit den Extraktionsexperimenten sowie mit der von *Hubscher-Bruder et al.*⁶² publizierten Stabilitätskonstante von $\log \beta_2 = 11.9 \pm 0.5$ für den Eu(III)-CyMe₄-BTBP 1:2-Komplex kann von einer sehr guten Qualität der Daten ausgegangen werden.

5.5 Vergleich von einphasigen und zweiphasigen Experimenten mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP

Da sowohl CyMe₄-BTPPhen als auch CyMe₄-BTBP im Hinblick auf ihre potentielle Verwendung als Extraktionsmittel untersucht werden, ist es wichtig, die im einphasigen TRLFS-Experiment beobachteten Spezies mit den in zweiphasigen Experimenten gebildeten zu vergleichen. Dazu wurden sowohl mit Cm(III) als auch mit Eu(III) Extraktionsexperimente mit beiden Liganden durchgeführt und die organische Phase nach der Extraktion laserfluoreszenzspektroskopisch untersucht.

5.5.1 Cm(III) in einphasigen und zweiphasigen Experimenten

Abb. 5.13 a) zeigt eine Gegenüberstellung des Spektrums des $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes aus dem einphasigen Experiment mit Maximum bei 618.6 nm und des Spektrums der mit Hilfe von CyMe₄-BTPPhen aus einer wässrigen Phase extrahierten Cm(III)-Spezies mit Maximum bei 620.1 nm. Die Emissionsbande der extrahierten Spezies ist um 1.5 nm bathochrom gegenüber der Bande des 1:2-Komplexes verschoben und die heißen Banden sind weniger deutlich ausgeprägt.

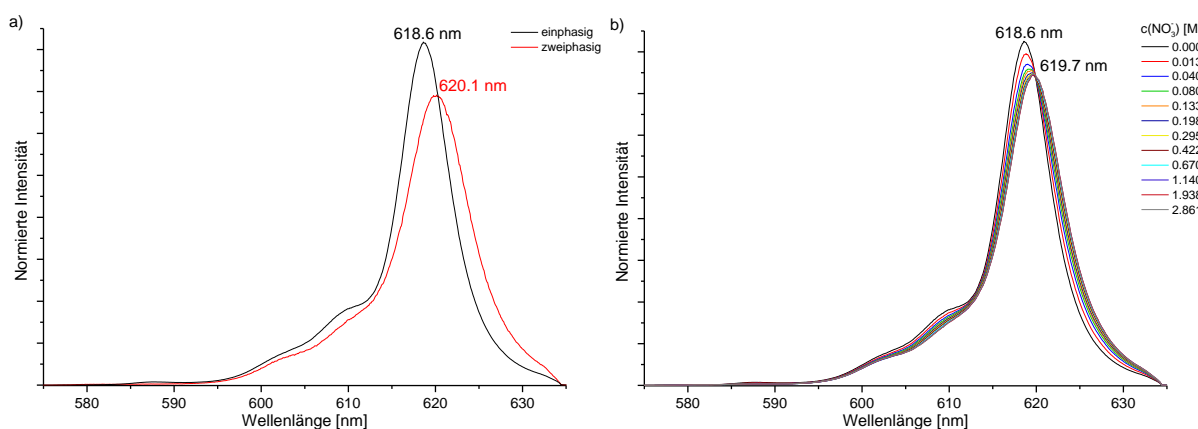


Abb. 5.13: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in der organischen Phase nach der Extraktion mit CyMe₄-BTPPhen (organische Phase: $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) = 10 \text{ mM}$ in 1-Octanol; wässrige Phase: $c(\text{Cm(III)}) = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1.9 \text{ M}$ in 0.1 M HNO_3) und des $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren der Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexspezies mit zunehmender Nitratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 4.72 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_{\text{ini}} = 5.66 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Da der wesentliche Unterschied zwischen den einphasigen und zweiphasigen Experimenten die Anwesenheit von Nitrat im zweiphasigen System ist (2 M in der wässrigen Phase der Extraktion), liegt die Vervollständigung der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) im $(\text{Cm}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplex durch die Koordination eines Nitratianions anstelle eines Solvensmoleküls als Erklärung für die bathochrome Verschiebung nahe. Um dieser Annahme nachzugehen, wird in einem weiteren Experiment, ausgehend von einer equilibrierten Probe

des Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen 1:2-Komplexes, schrittweise die Nitratkonzentration durch Zugabe konzentrierter Salpetersäure (14.2 M) erhöht. In Abb. 5.13 b) sind die nach jedem Titrationsschritt gemessenen Fluoreszenzspektren dargestellt. Mit zunehmender Nitratkonzentration verschiebt sich das Maximum der Bande kontinuierlich zu einer höheren Wellenlänge. Bei NO₃⁻-Konzentrationen zwischen 0.670 M und 2.861 M verändert sich das Spektrum nicht weiter. In diesem Bereich befindet sich das Maximum der Emissionsbande bei 619.7 nm. Position und Form der Bande stimmen zunehmend mit jenen der Bande der extrahierten Cm(III)-CyMe₄-BTPPhen-Spezies überein. Dies bekräftigt die Annahme der Bildung einer [Cm(CyMe₄-BTPPhen)₂(NO₃)₂]²⁺-Komplexspezies, bei der sich zusätzlich zu den zwei CyMe₄-BTPPhen-Molekülen ein Nitration in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) befindet.

Die analogen Experimente mit Cm(III) und CyMe₄-BTBP führten zu sehr ähnlichen Ergebnissen (Abb. 5.14). Die Bande der extrahierten Spezies ist in diesem Fall um 1.4 nm von 618.5 nm für den 1:2-Komplex im einphasigen System auf 619.9 nm bathochrom verschoben. Die schrittweise Zugabe von Nitrat zu einer Probe des (Cm(CyMe₄-BTBP)₂)³⁺-Komplexes führt auch in diesem Fall zu einer zunehmenden Übereinstimmung in Lage und Form der Emissionsbande mit der Bande der extrahierten Spezies. Dies zeigt, dass sich auch mit diesem Liganden ein [Cm(CyMe₄-BTBP)₂(NO₃)₂]²⁺-Komplex mit zwei N-Donor-Ligandmolekülen und einem Nitration in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) bildet.

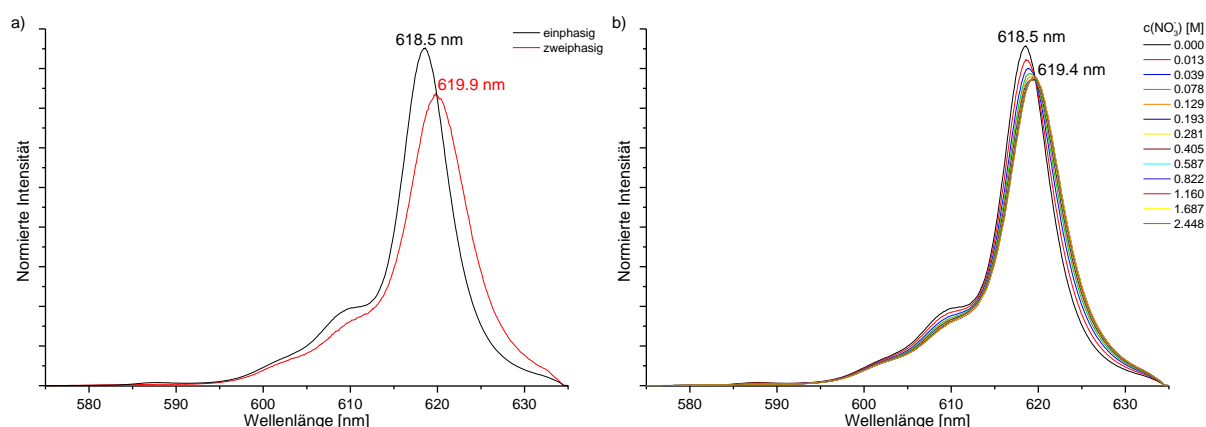


Abb. 5.14: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in der organischen Phase nach der Extraktion mit CyMe₄-BTBP (organische Phase: c(CyMe₄-BTBP) = 10 mM in 1-Octanol; wässrige Phase: c(Cm(III)) = 1.00 · 10⁻⁷ M, c(NH₄NO₃) = 1.9 M in 0.1 M HNO₃) und des (Cm(CyMe₄-BTBP)₂)³⁺-Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren der Cm(III)-CyMe₄-BTBP-Komplexspezies mit zunehmender Nitratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser (c(Cm(III))_{ini} = 4.59 · 10⁻⁸ M, c(CyMe₄-BTBP)_{ini} = 8.26 · 10⁻⁶ M).

5.5.2 Eu(III) in einphasigen und zweiphasigen Experimenten

Wie in Abb. 5.15 a) dargestellt, unterscheidet sich im Fall von Eu(III) zum einen die Lage der aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen resultierenden Banden, zum anderen sind die Banden im Spektrum der extrahierten Eu(III)-Spezies weniger stark strukturiert. Analog zu Cm(III) wurde auch hier ein Titrationsexperiment durchgeführt, bei dem die Nitratkonzentration in einer equilibrierten Probe des $(Eu(CyMe_4-BTPPhen)_2)^{3+}$ -Komplexes stetig erhöht wurde. Abb. 5.15 b) zeigt, dass es bei hohen Nitratkonzentration eine zunehmende Übereinstimmung des Spektrums mit dem der extrahierten Spezies gibt. Das spricht dafür, dass, analog zu Cm(III), unter den für die Extraktion relevanten Bedingungen eine Nitratkoordination auftritt.

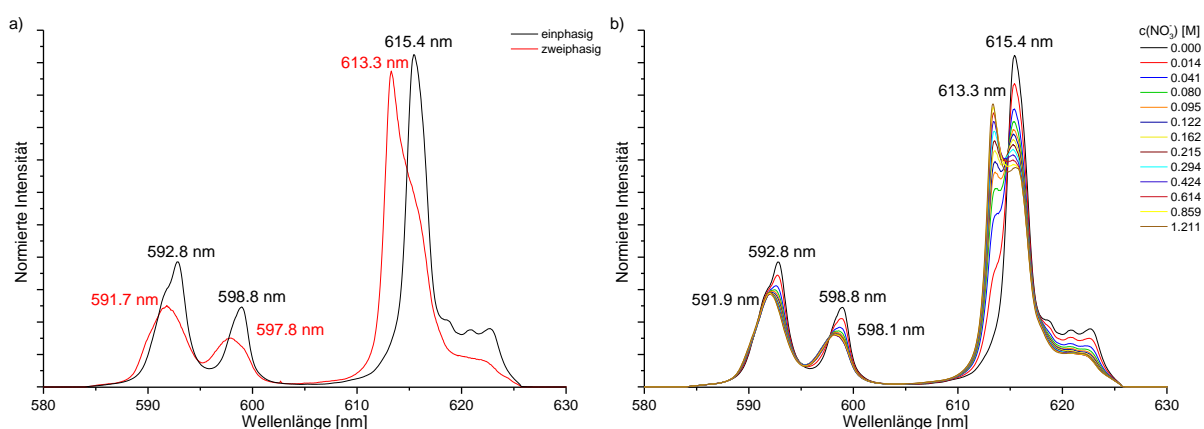


Abb. 5.15: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, resultierend aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) in der organischen Phase nach der Extraktion mit CyMe₄-BTPPhen (organische Phase: $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) = 10 \text{ mM}$ in 1-Octanol; wässrige Phase: $c(\text{Eu(III)}) = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1.9 \text{ M}$ in 0.1 M HNO_3) und des $(Eu(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, welche aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen der Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexspezies mit zunehmender Nitratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser resultieren ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 6.49 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_{\text{ini}} = 3.85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Um mehr Informationen über die beteiligten Spezies zu erhalten, wurden die Unterschiede und die Veränderungen mit zunehmender Nitratkonzentration auch anhand der Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs untersucht. Die Bande der extrahierten Spezies ist im Fall von CyMe₄-BTPPhen deutlich verbreitert und weist eine ausgeprägte Schulter an der hypsochromen Flanke auf (Abb. 5.16 a)). Das Maximum der scharfen Emissionsbande des 1:2-Komplexes im einphasigen System liegt bei 581.1 nm. Die Bande der im zweiphasigen System beobachteten Spezies hat ihr Maximum bei 581.0 nm. Während der Titration mit HNO₃ wird eine stetige Verbreiterung des Spektrums, vor allem an der hypsochromen Flanke, beobachtet (Abb. 5.16 b)). Bei hohen Nitratkonzentrationen stimmt das Spektrum gut mit dem der extrahierten Eu(III)-Spezies überein.

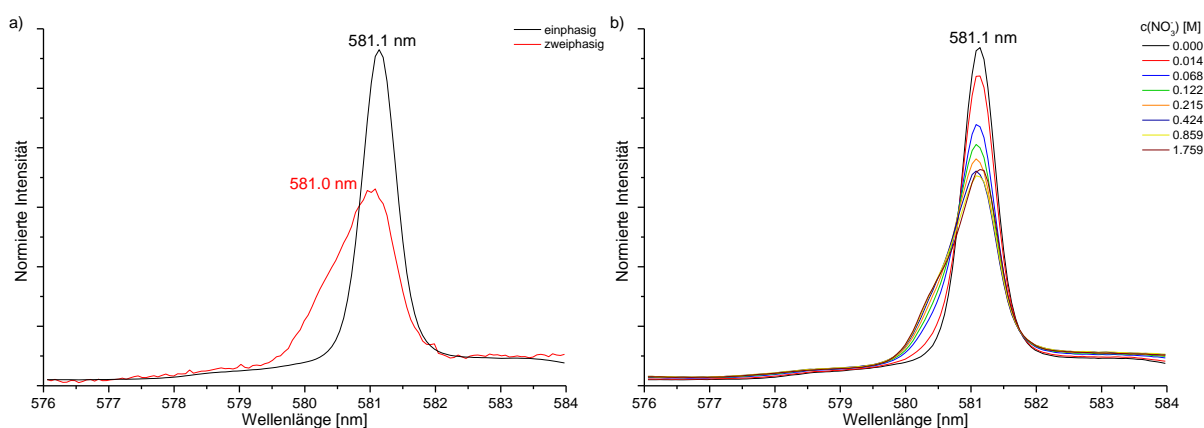


Abb. 5.16: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, resultierend aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang von Eu(III) in der organischen Phase nach der Extraktion mit CyMe₄-BTPPhen (organische Phase: $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}) = 10 \text{ mM}$ in 1-Octanol; wässrige Phase: $c(\text{Eu(III)}) = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1.9 \text{ M}$ in 0.1 M HNO_3) und des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, welche aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang der Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen-Komplexspezies mit zunehmender Nitratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser resultieren ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 6.49 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen})_{\text{ini}} = 3.85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Auch bei dem CyMe₄-BTBP-Liganden unterscheiden sich die Spektren der extrahierten Spezies von denen des 1:2-Komplexes im einphasigen System [Abb. 5.17 a) für die Banden der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergänge; Abb. 5.18 a) für die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs]. Die Verbreiterung der Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs ist hier deutlich weniger stark ausgeprägt als dies beim CyMe₄-BTPPhen-Liganden zu beobachten ist. Eine Erhöhung der Nitratkonzentration in einer Probe des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+}$ -Komplexes führt abermals zu einer zunehmenden Übereinstimmung des Fluoreszenzspektrums mit dem für die extrahierte Eu(III)-Spezies erhaltenen [Abb. 5.17 b) für die Banden der $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen; Abb. 5.18 b) für die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergangs].

Die breite Form der $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Bande in Anwesenheit von Nitrat deutet darauf hin, dass eine Mischung mehrerer Eu(III)-Komplexspezies vorliegt. Für den CyMe₄-BTBP-Liganden wurden Speziationsstudien mit Eu(III) veröffentlicht, bei denen Komplexbildungsuntersuchungen in 1-Octanol in An- und Abwesenheit von Nitrat durchgeführt wurden.¹⁶² Das Maximum der aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ -Übergang resultierenden Bande ist dabei im nitratfreien System bei 581.2 nm lokalisiert. In Anwesenheit von Nitrat wurde die Bildung eines 1:2-Komplexes $[\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2(\text{NO}_3)_y]^{(3-y)+}$ ($y = 0, 1$) mit Emissionsmaximum bei 580.8 nm beobachtet. Offensichtlich verursacht die zusätzliche Koordination des Nitrat-anions eine hypsochrome Verschiebung der Bande. Diese Ergebnisse von *Steppert et al.* bestätigen die in den TRLES-Untersuchungen dieser Arbeit gefundenen Hinweise auf eine zusätzliche Koordination eines Nitrat-anions.

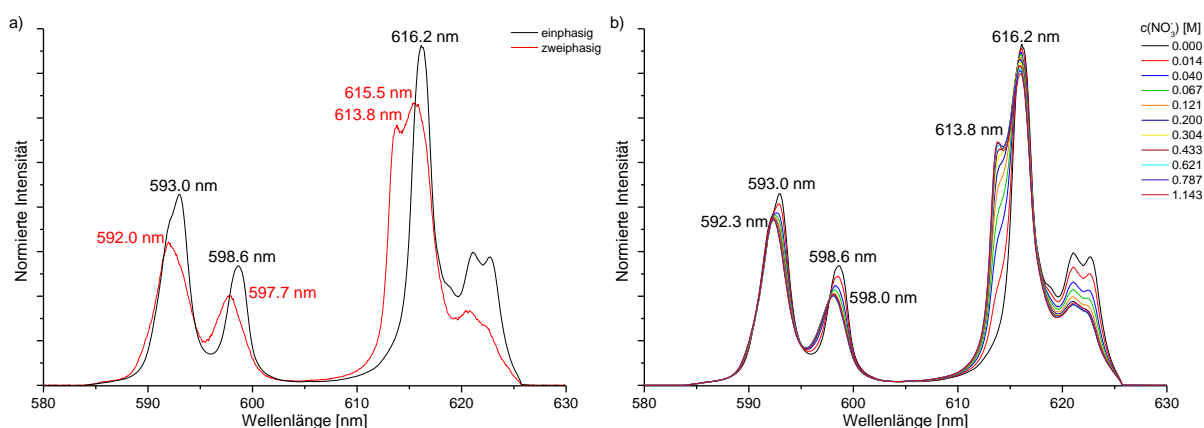


Abb. 5.17: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, resultierend aus den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) in der organischen Phase nach der Extraktion mit CyMe₄-BTBP (organische Phase: $c(\text{CyMe}_4\text{-BTBP}) = 10 \text{ mM}$ in 1-Octanol; wässrige Phase: $c(\text{Eu(III)}) = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1.9 \text{ M}$ in 0.1 M HNO_3) und des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+}$ -Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, welche aus den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergängen der Eu(III)-CyMe₄-BTBP-Komplexspezies mit zunehmender Nitratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser resultieren ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 6.49 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_{\text{ini}} = 4.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

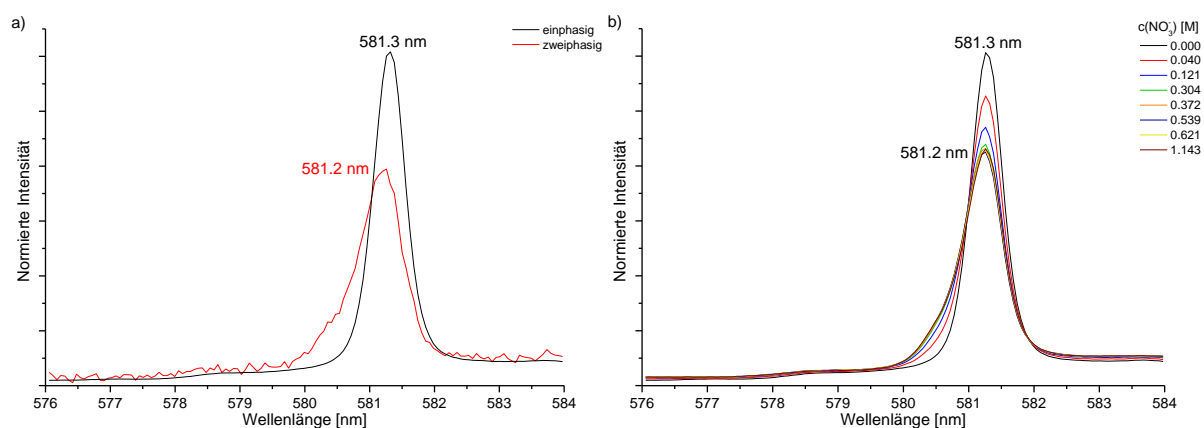


Abb. 5.18: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, resultierend aus dem ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang von Eu(III) in der organischen Phase nach der Extraktion mit CyMe₄-BTBP (organische Phase: $c(\text{CyMe}_4\text{-BTBP}) = 10 \text{ mM}$ in 1-Octanol; wässrige Phase: $c(\text{Eu(III)}) = 1.78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 1.9 \text{ M}$ in 0.1 M HNO_3) und des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+}$ -Komplexes in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser. b) Flächennormierte Fluoreszenzspektren, welche aus dem ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergang der Eu(III)-CyMe₄-BTBP-Komplexspezies mit zunehmender Nitratkonzentration in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser resultieren ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 6.49 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $c(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_{\text{ini}} = 4.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Die Energie des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs wird von einer Vielzahl verschiedener Faktoren beeinflusst.⁸⁷ Die hypsochrome Verschiebung, das heißt die Vergrößerung des Energieunterschieds zwischen emittierendem Niveau und Grundzustand, könnte durch die Veränderung der Symmetrie des Komplexes oder durch eine Erhöhung des Metallion-Ligand-Abstands durch die zusätzliche Koordination von NO_3^- erklärt werden.

Die These der Bildung eines ternären Komplexes wird weiterhin durch Messungen der Fluoreszenzlebensdauer unterstützt. Die Lebensdauer des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTPhen})_2)^{3+}$ -Komplexes im einphasigen System beträgt $1350 \pm 95 \mu\text{s}$, die des $(\text{Eu}(\text{CyMe}_4\text{-BTBP})_2)^{3+}$ -Komplexes

1334 ± 93 μs. Die Lebensdauer der Spezies, die bei hohen Nitratkonzentrationen vorliegen, beträgt 1446 ± 116 μs für CyMe₄-BTPPhen und 1496 ± 120 μs für CyMe₄-BTBP. Die längere Fluoreszenzlebensdauer deutet darauf hin, dass ein quenchesendes Solvensmolekül durch ein nicht-quencesendes Nitrat anion ersetzt wurde. In Literaturstudien, bei denen die Lebensdauer der Eu(III)-CyMe₄-BTPPhen- und CyMe₄-BTBP-Komplexe in Anwesenheit von Nitrat zum einen in Methanol und zum anderen in vollständig deuteriertem Methanol gemessen wurde, haben ebenfalls gezeigt, dass die innere Koordinationssphäre von Eu(III) kein Solvensmolekül enthält.⁶¹

Angesichts dieser Beobachtungen ist davon auszugehen, dass die in der organischen Phase nach der Extraktion vorliegende Mischung von Eu(III)-Spezies einerseits den reinen 1:2-Komplex beinhaltet, und andererseits einen [Eu(CyMe₄-BTPPhen)₂(NO₃)₂]²⁺- beziehungsweise einen [Eu(CyMe₄-BTBP)₂(NO₃)₂]²⁺-Komplex, bei dem sich zusätzlich zu den beiden N-Donor-Ligandmolekülen Nitrat in der inneren Koordinationssphäre von Eu(III) befindet.

6. Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilitätskonstanten von An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexen

Ein weiterer Teil dieser Arbeit ist die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit dem partitioning-relevanten Liganden nPr-BTP⁹ in Alkohol/Wasser-Gemischen. Zwar ist bekannt, dass das Lösungsmittel die Speziation von An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexen beeinflusst, eine systematische Studie dazu wurde bisher allerdings nicht durchgeführt. Allgemein lässt sich feststellen, dass ein Komplex umso stabiler ist, je schwächer die Solvataion der Metallionen und Liganden ist,^{120,153} eine exakte Vorhersage des Lösungsmittelleffekts ist allerdings schwierig. Eine genaue Kenntnis dieser Abhängigkeit ist im Hinblick auf den Vergleich verschiedener Liganden jedoch unabdingbar, da diese häufig in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden.

6.1 Komplexbildung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen

Methanol und Methanol/Wasser-Gemische sind häufig verwendete Lösungsmittel für Studien zum Komplexbildungsverhalten partitioning-relevanter N-Donor-Liganden. Auch die ersten laserfluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit nPr-BTP wurden in einem Methanol/Wasser-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1:1 durchgeführt.²⁴ Daher wurde dieses System für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Studie gewählt.

6.1.1 Solvensspezies von Cm(III) in Methanol/Wasser-Gemischen

Wie bereits in Kapitel 2.4.2 erläutert, ist die Solvataion von Metallionen in binären Lösungsmittelgemischen von den verschiedenen Wechselwirkungen zwischen dem Ion und beiden Komponenten des Gemisches sowie von den Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der verschiedenen Lösungsmittel abhängig. Für Lösungen von Cm(III) in Methanol/Wasser-Gemischen ist die Solvatisierung durch Wasser aufgrund der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen bevorzugt.^{112,151} Dies spiegelt sich in den Fluoreszenzspektren der Cm(III)-Solvensspezies in den verwendeten Lösungsmittelgemischen wider (Abb. 6.1 a)). Bei einem Volumenverhältnis von 1:1 liegt das Maximum der Emissionsbande der Solvensspezies bei 594.3 nm und weist eine schwache Schulter an der bathochromen Flanke auf. Diese Bande ist somit 0.5 nm bathochrom gegenüber der Emissionsbande des Cm(III)-Aquoions verschoben, deren Maximum bei 593.8 nm liegt (vgl. Abb. 2.11). Diese geringe Verschiebung zeigt, dass bei dieser Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches nur ein kleiner Anteil der Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) durch Methanolmoleküle ausgetauscht ist. Die Fluoreszenzlebensdauer der Solvensspezies,

welche mit $70 \pm 4 \mu\text{s}$ (Abb. 6.1 b)) nur wenig länger ist als die des Cm(III)-Aquoions ($65 \pm 2 \mu\text{s}$)⁸¹, bestätigt dies. Da Wassermoleküle einen höheren Quench-Effekt als Alkoholmoleküle aufweisen¹¹², bewirkt ein Austausch von Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre durch Methanolmoleküle eine Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer.

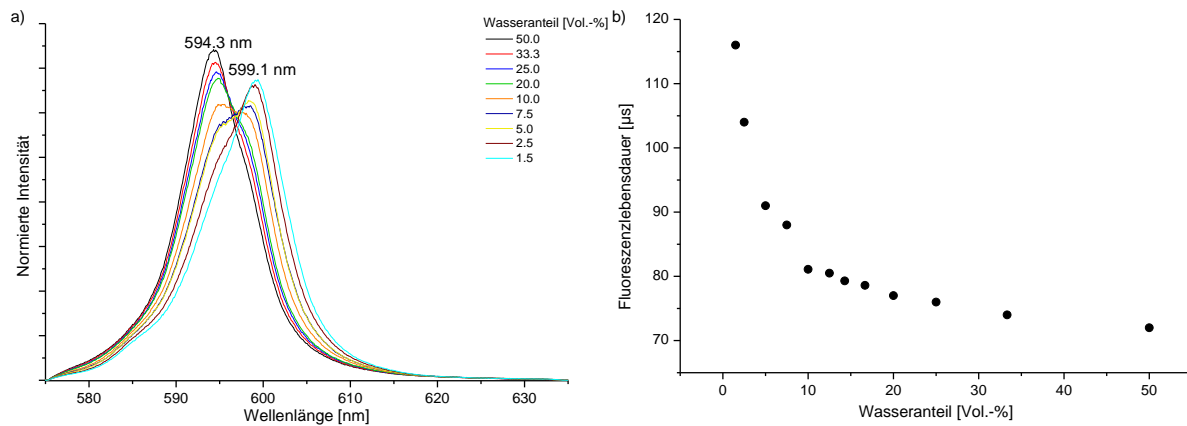


Abb. 6.1: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen ($c(\text{Cm(III)}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$). b) Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies vom Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch.

Mit abnehmendem Wassergehalt des Lösungsmittelgemisches ist eine zunehmende bathochrome Verschiebung der Emissionsbande der Solvensspezies zu beobachten. Ursache dieser Verschiebung ist der fortschreitende Austausch von Wassermolekülen in der inneren Koordinationssphäre durch Methanolmoleküle. Dabei zeigen sowohl die Emissionsspektren (Abb. 6.1 a)) als auch die Entwicklung der Lebensdauern (Abb. 6.1 b)), dass der Austausch nicht proportional zum Wassergehalt des Lösungsmittels verläuft. Bei der Reduktion des Wasseranteils von 50 Vol.-% auf 20 Vol.-% verändert sich das Spektrum der Cm(III)-Solvensspezies sowie deren Lebensdauer kaum. Das Maximum der Emissionsbande verschiebt sich um lediglich 0.4 nm und eine leichte Schulter an der bathochromen Flanke wird sichtbar. Auch die Zunahme der Lebensdauer ist mit $5 \mu\text{s}$ nur gering. Erst bei einer weiteren Senkung des Wassergehalts des Lösungsmittelgemisches verändern sich sowohl das Emissionsspektrum als auch die Fluoreszenzlebensdauer deutlich. Bei einem sehr geringen Wassergehalt von 1.5 Vol.-% liegt das Emissionsmaximum bei 599.1 nm und die Bande weist eine Schulter an der hypsochromen Flanke auf. Die Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies beträgt bei diesem Wassergehalt $116 \pm 6 \mu\text{s}$. Die Entwicklung der Spektren und der Lebensdauer zeigt, dass erst bei sehr geringen Wasseranteilen der Großteil der Wassermoleküle in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) durch Methanolmoleküle verdrängt wird. Dies ist durch die Vorzugssolvatation harter Kationen wie Cm(III) durch Wasser zu erklären (vgl. Kapitel 2.4.2).

6.1.2 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 1:1

Im Rahmen der Komplexierungsuntersuchungen von Cm(III) mit nPr-BTP wurde die Veränderung des Cm(III)-Emissionsspektrums in Abhängigkeit von der nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 beobachtet (Abb. 6.2). Die Intensität der Bande der Solvensspezies mit Maximum bei 594.3 nm verliert mit zunehmender Ligandkonzentration kontinuierlich an Intensität. Gleichzeitig kann die Entstehung und der sukzessive Intensitätsgewinn von nur einer weiteren Emissionsbande mit Maximum bei 613.1 nm und einer ausgeprägten Schulter an der hypsochromen Flanke beobachtet werden. Die Verschiebung von 18.8 nm ist auf eine erhebliche Zunahme der Ligandenfeldaufspaltung des emittierenden Energieniveaus zurückzuführen⁸¹ und deutet auf die Bildung des Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes hin. Die in Abb. 6.2 dargestellten Spektren weisen einen isosbestischen Punkt bei 601.8 nm auf, was zeigt, dass eine direkte Umsetzung der Solvensspezies zum $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex erfolgt.

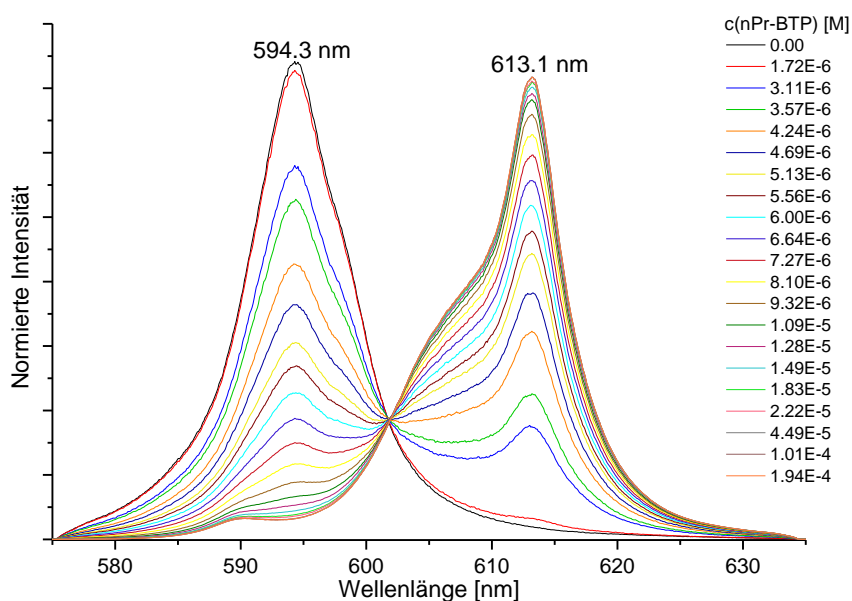


Abb. 6.2: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 (Vol.) ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{nPr-BTP}) = 0 - 1.94 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$).

Um zu quantifizieren, zu welchen Anteilen die verschiedenen Cm(III)-Spezies bei einer gegebenen nPr-BTP-Konzentration vorliegen, werden die Fluoreszenzspektren mittels Peakentfaltung analysiert. Die daraus erhaltenen Flächenanteile der einzelnen Spezies an einem Spektrum müssen anschließend gemäß Gleichung (4.3) mit dem FI-Faktor des 1:3-Komplex in Konzentrationen umgerechnet werden. Da nur eine Cm(III)-nPr-BTP-Spezies gebildet wird, kann dieser Faktor wie bei den Untersuchungen mit $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ und $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ direkt aus der Intensitätszunahme relativ zur Cm(III)-Solvensspezies bestimmt werden. Der FI-Faktor des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch

beträgt 51 ± 5 . Aus den so bestimmten Konzentrationen ergibt sich das in Abb. 6.3 dargestellte Speziationsdiagramm. Es zeigt die kontinuierliche Abnahme des Anteils der Cm(III) -Solvensspezies und die parallele Zunahme des Anteils des 1:3-Komplexes in Abhängigkeit von der freien $n\text{Pr-BTP}$ -Konzentration. Bei einer freien Ligandkonzentration von ca. $1.6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ liegen beide Spezies zu gleichen Anteilen vor. Ab einer freien Ligandkonzentration von ca. $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ist der 1:3-Komplex die einzige in Lösung vorhandene Spezies. Neben den aus dem Experiment erhaltenen Daten ist in Abb. 6.3 auch ein mit Hilfe der Komplexstabilitätskonstanten (s. u.) berechneter Verlauf der Speziesverteilung dargestellt. Beides steht in sehr guter Übereinstimmung.

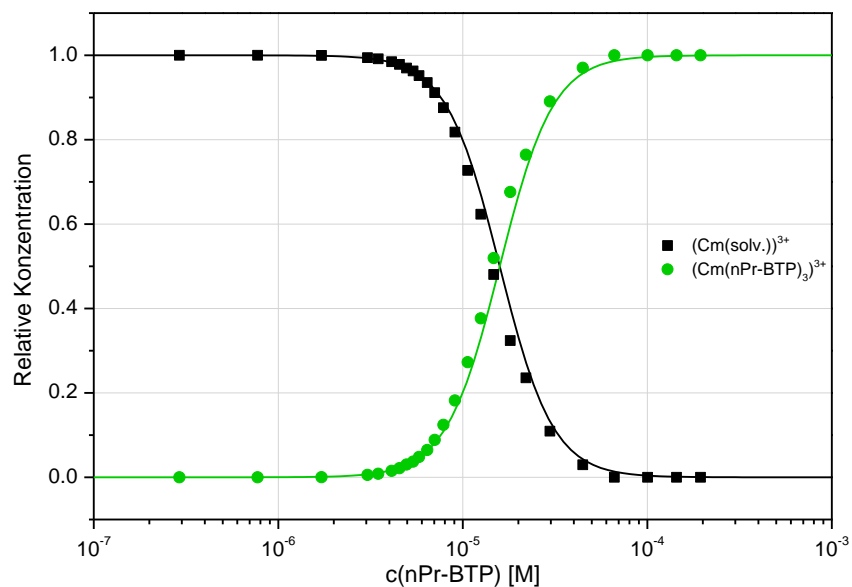
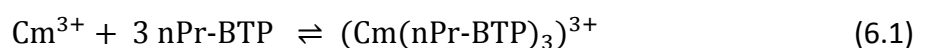


Abb. 6.3: Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien $n\text{Pr-BTP}$ -Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 (Vol.). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_3 = 14.4$.

Um die aus der Bandenlage abgeleitete Stöchiometrie der gebildeten Komplexspezies zu bestätigen, wird mit Hilfe der Daten der Speziation eine Steigungsanalyse durchgeführt. Basierend auf dem in Gleichung (6.1) verdeutlichten Komplexierungsgleichgewicht, lässt sich durch Umformung des Massenwirkungsgesetzes (Gleichung (6.2)) Gleichung (6.3) herleiten, welche die Grundlage der Steigungsanalyse ist.



$$\beta_3 = \frac{c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})}{c(\text{Cm}^{3+}) \cdot c(\text{nPr-BTP})^3} \quad (6.2)$$

$$\log \frac{c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})}{c(\text{Cm}^{3+})} = 3 \cdot \log c(\text{nPr-BTP}) + \log \beta_3 \quad (6.3)$$

Die Anzahl der in der betrachteten Komplexbildungsreaktion koordinierenden Liganden stellt demnach die Proportionalitätskonstante zwischen dem Konzentrationsverhältnis $\frac{c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})}{c(\text{Cm}^{3+})}$ und dem Logarithmus der freien Ligandkonzentration dar. Im vorliegenden Fall (Gleichung (6.1)) ist folglich eine Steigung von Drei zu erwarten. Die lineare Anpassung der experimentellen Daten ergibt eine Steigung von 3.20 ± 0.20 (Abb. 6.4) und bestätigt somit die Stöchiometrie des 1:3-Komplexes.

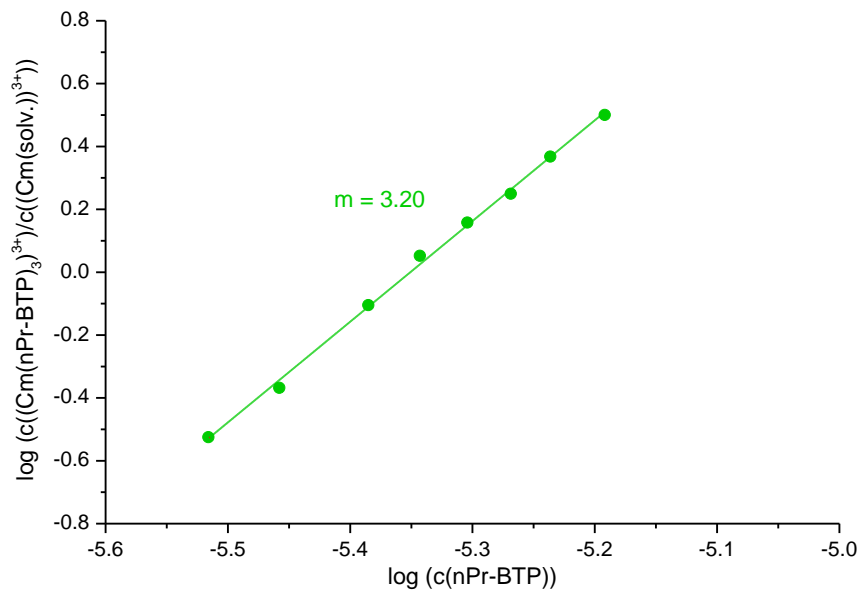


Abb. 6.4: Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $\frac{c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})}{c((\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+})}$ von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 (Vol.).

Die Daten der Speziesverteilung können des Weiteren zur Berechnung der Bruttostabilitätskonstanten β_3 des $\text{Cm}(\text{III})$ -nPr-BTP 1:3-Komplexes gemäß Gleichung (6.2) verwendet werden. Der errechnete Wert von $\log \beta_3 = 14.4 \pm 0.1$ steht in sehr guter Übereinstimmung mit der von *Trumm et al.* publizierten Stabilitätskonstanten.²⁴

6.1.3 Komplexbildung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 7:1

Um zu untersuchen, wie sich ein abnehmender Wassergehalt in Methanol/Wasser-Gemischen auf die Stabilitätskonstante des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes auswirkt, werden in verschiedenen Lösungsmittelgemischen mit kontinuierlich abnehmendem Wassergehalt Komplexbildungsuntersuchungen durchgeführt. Exemplarisch soll die Untersuchung der Komplexbildung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit nPr-BTP in einem Methanol/Wasser-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 7:1 diskutiert werden. Dies entspricht einem Wasseranteil von 12.5 Vol.-%. Abb. 6.5 zeigt die $\text{Cm}(\text{III})$ -Fluoreszenzspektren mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in diesem Lösungsmittelgemisch. Die $\text{Cm}(\text{III})$ -Solvensspezies ist im Vergleich zu entsprechender Spezies im 1:1-Gemisch aufgrund des partiellen Austauschs von

Wassermolekülen durch Methanolmoleküle in der inneren Koordinationssphäre bathochrom verschoben und deutlich verbreitert. Ausgehend von dieser Spezies, wird auch hier mit zunehmender Ligandkonzentration nur die Entstehung einer weiteren Emissionsbande bei 613.1 nm beobachtet. Der isosbestische Punkt bei 602.7 nm bestätigt die direkte Umsetzung der Solvensspezies zum $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex.

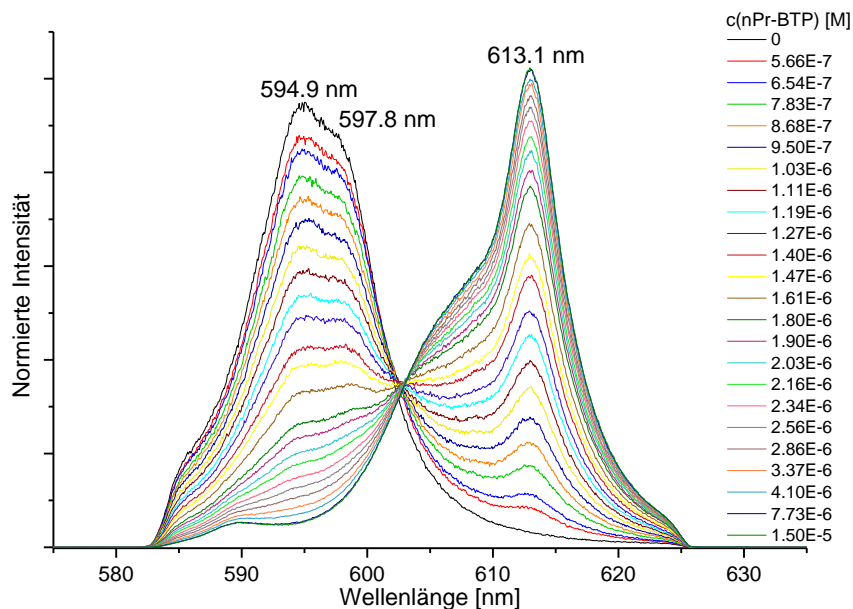


Abb. 6.5: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 7:1 (Vol.) ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7}$ M, $c(\text{nPr-BTP}) = 0 - 1.50 \cdot 10^{-5}$ M, $c(\text{H}^+) = 10$ mM).

Die Analyse der Fluoreszenzspektren erfolgt durch Peakentfaltung und anschließender FI-Faktor-Korrektur. Der aus der Intensitätszunahme bestimmte FI-Faktor des 1:3-Komplexes beträgt in diesem Lösungsmittelgemisch 38 ± 4 . Das Speziationsdiagramm ist in Abb. 6.6 a) dargestellt. Auch hier ist eine kontinuierliche Abnahme des Konzentrationsanteils der Solvensspezies bei paralleler Zunahme des Anteils des 1:3-Komplexes mit steigender freier Ligandkonzentration zu erkennen. Die freie nPr-BTP-Konzentration, bei der beide Spezies zu etwa gleichen Anteilen vorliegen, ist ca. $3.7 \cdot 10^{-6}$ M und damit deutlich niedriger als die entsprechende Konzentration bei der Komplexbildung von Cm(III) im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch. Auch die Ligandkonzentration, die für eine quantitative Umsetzung des Cm(III) zum 1:3-Komplex benötigt wird, ist mit $2.4 \cdot 10^{-5}$ M wesentlich geringer als im 1:1-Gemisch. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und der mit Hilfe der Stabilitätskonstanten (s. u.) berechneten Speziesverteilung ist auch in diesem Fall als sehr gut zu bewerten.

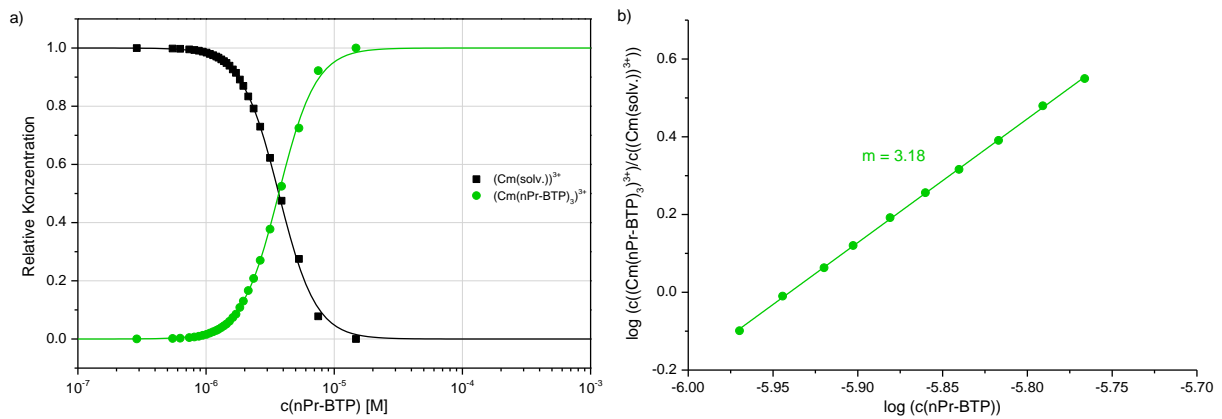


Abb. 6.6: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 7:1 (Vol.). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_3 = 16.3$. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})/c((\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 7:1 (Vol.).

Bei der Steigungsanalyse ergab die lineare Anpassung der experimentellen Daten einen Wert von 3.18 ± 0.20 was die Bildung des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes bestätigt. Die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes, die sich aus den Konzentrationen der verschiedenen Spezies bei den jeweiligen Ligandkonzentrationen berechnen lässt (Gleichung (6.2)), liegt im Methanol : Wasser 7:1-Gemisch bei $\log \beta_3 = 16.3 \pm 0.4$ und ist somit fast zwei logarithmische Einheiten größer als bei einem Wasseranteil von 50 Vol.-%.

6.1.4 Zusammenfassung der Komplexierungsuntersuchungen mit Cm(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen mit Volumenanteilen des Wassers zwischen 50 Vol.-% und 1.5 Vol.-% untersucht. Bei allen Titrationsexperimenten wurde die direkte Umsetzung der jeweiligen Cm(III)-Solvensspezies zum $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex beobachtet. Das Maximum der Emissionsbande des 1:3-Komplexes liegt unabhängig vom Lösungsmittelgemisch bei 613.1 nm. Da die innere Koordinationssphäre von Cm(III) hier durch drei nPr-BTP-Moleküle vollständig gesättigt ist, hat das Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Lage der Fluoreszenzbande. Die Stöchiometrie der Komplexspezies wurde bei jedem Experiment mittels Steigungsanalyse verifiziert.

Der Vergleich der in verschiedenen Lösungsmittelgemischen erhaltenen Daten zeigt den erheblichen Einfluss des Wassergehaltes auf die Speziation des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes. Dieser Einfluss lässt sich anschaulich durch die Abhängigkeit des $\log \beta_3$ -Wertes des 1:3-Komplexes vom Anteil des Wassers im Methanol/Wasser-Gemisch darstellen (Abb. 6.7). Dabei ist die Entwicklung nur bis zu einem Wassergehalt von 5 Vol.-% abgebildet, da die

Experimente bei geringerem Wasseranteil keine reproduzierbaren Resultate ergaben. Generell war mit abnehmendem Wasseranteil bei wiederholten Messungen eine zunehmende Abweichung festzustellen. Daher sind die angegebenen Fehler der Gleichgewichtskonstanten bei kleineren Wasseranteilen größer.

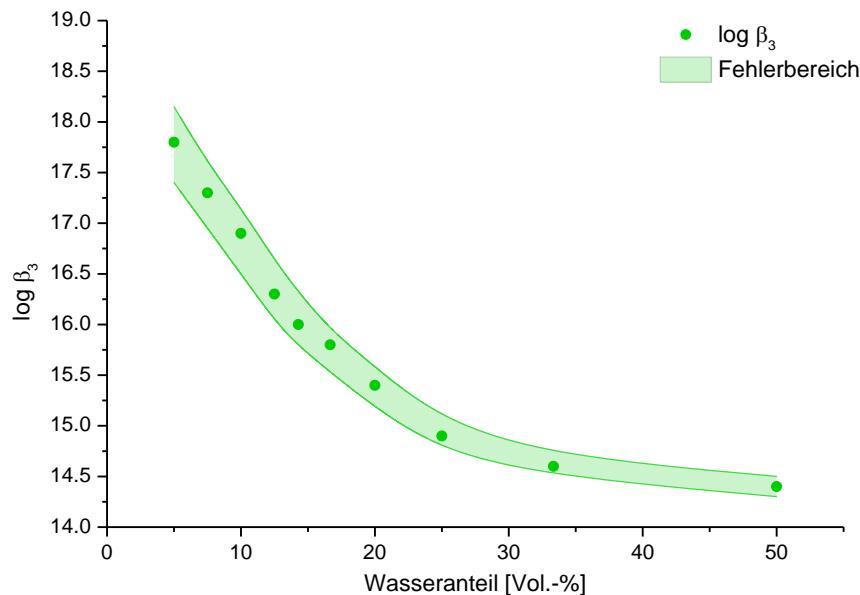


Abb. 6.7: Abhängigkeit des Logarithmus der Stabilitätskonstante β_3 des Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes vom Wasseranteil in Methanol/Wasser-Gemischen (Anteil des Wassers: 5 – 50 Vol.-%, $c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$).

Mit abnehmendem Wassergehalt ist eine starke Zunahme der konditionalen Komplexstabilitätskonstanten zu beobachten. Ausgehend von einem Wert von $\log \beta_3 = 14.4 \pm 0.1$ bei 50 Vol.-% Wasseranteil steigt die Stabilitätskonstante auf $\log \beta_3 = 17.8 \pm 0.4$ bei einem Wasseranteil von 5 Vol.-%. Dabei ist im Bereich zwischen 50 Vol.-% und 20 Vol.-% nur ein Anstieg um ca. eine logarithmische Einheit zu beobachten. Bei einer weiteren Verringerung des Wasseranteils ist dann eine deutlich steilere Entwicklung festzustellen (Abb. 6.7). Insgesamt nimmt die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes β_3 bei einer Verringerung des Wasseranteils von 50 Vol.-% auf 5 Vol.-% um ca. 3.5 Größenordnungen zu.

Um den Anstieg der Stabilitätskonstante zu erklären, muss die Solvataion von Cm(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen betrachtet werden. Die Untersuchung der Solvenspezies (vgl. Kapitel 6.1.1) hat gezeigt, dass mit abnehmendem Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch die Anzahl der Methanolköle in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) steigt. Da diese schwächer an das Metallion koordiniert sind als Wasser, wird mit der zunehmenden Substitution von Wassermöleken durch Methanolköle die Desolvatisierung des Metallions, welche ein wichtiger Schritt der Komplexierungsreaktion ist, erleichtert.

Die Solvataion des nPr-BTP-Moleküls kann anhand der experimentellen Daten nicht bewertet werden. Im Hinblick auf die Komplexbildung sind hier vor allem die Wechselwirkungen zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen und den Lösungsmittelmolekülen relevant. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, bei denen die Lösungsmittelmoleküle als Wasserstoffdonor fungieren, sollte dabei mit Wasser zu einer stärkeren Wechselwirkung führen als mit Methanol. Somit sollte auch die Desolvatisierung des Ligandmoleküls mit zunehmendem Methanolanteil im Lösungsmittel begünstigt werden. Allerdings können hier auch andere Faktoren, wie beispielsweise der unterschiedliche Raumanpruch von Wasser und Methanol, eine Rolle spielen.

Der Verlauf der Abhängigkeit des $\log \beta_3$ -Wertes ähnelt dem Verlauf des Molenbruchs von Methanol in der inneren Cm(III)-Koordinationsphäre in Abhängigkeit vom Molenbruch des Methanols im Lösungsmittelreservoir.^{112,151} Aufgrund der Vorzugssolvataion (vgl. Kapitel 2.4.2) hängt die Anzahl der Methanolmoleküle in der inneren Cm(III)-Koordinationsphäre nicht linear mit dem Molenbruch des Methanols im Lösungsmittelgemisch zusammen. Erhöht man, ausgehend von einer Lösung von Cm(III) in Wasser, den Anteil des Methanols im Lösungsmittelgemisch, so nimmt der Anteil des Methanols an der Solvathülle des Metallions bis zu einem Stoffmengenanteil von etwa 0.6 nur langsam zu.¹⁵¹ Erst bei einer weiteren Erhöhung des Methanolanteils steigt auch der Anteil des Alkohols in der inneren Koordinationsphäre deutlich. Dies wurde auch durch die Untersuchungen der Solvensspezies in den verschiedenen Lösungsmittelgemischen eindeutig belegt. Die Übereinstimmung des Verlaufs der Stabilitätskonstanten mit dieser Entwicklung, deutet darauf hin, dass die Solvataion des Metallions für die Komplexbildung wichtiger ist, als die Solvataion des Ligandmoleküls.

Die hier beschriebene starke Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vom Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch, vor allem bei geringen Wasseranteilen, ist vermutlich Ursache für die Probleme hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse in diesen Gemischen. Kleinste Pipettierfehler oder Abweichungen im Wassergehalt der verwendeten Alkohole und dadurch bedingte Abweichungen in der Lösungsmittelzusammensetzung wirken sich hierbei besonders stark auf die Gleichgewichtslage der Komplexbildung aus. Diese Schwierigkeiten traten auch bei den Untersuchungen zur Komplexbildung von Eu(III) in Methanol/Wassergemischen (vgl. Kapitel 6.2) sowie bei den Untersuchungen zur Komplexbildung von Cm(III) mit nPr-BTP in verschiedenen 2-Propanol/Wassergemischen (vgl. Kapitel 6.3) auf. Daher sind Messungen bei einem Wasseranteil kleiner 5 Vol.-% in den entsprechenden Kapiteln ebenfalls nicht aufgeführt. Auf der Basis der hier erhaltenen Ergebnisse wird empfohlen, zukünftige Studien partitioning-relevanter Liganden zu Gunsten einer besseren

Reproduzierbarkeit und einer besseren Vergleichbarkeit der Stabilitätskonstanten in einem Lösungsmittelgemisch mit einem im Rahmen der Löslichkeit des jeweiligen Liganden möglichst hohen Wasseranteil durchzuführen.

6.2 Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen

Um zu untersuchen, ob der Einfluss des Wassergehalts auf die Komplexierung von Ln(III) und An(III) mit nPr-BTP vergleichbar ist, wurden analoge Komplexierungsstudien mit Eu(III) und nPr-BTP in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen durchgeführt.

6.2.1 Solvensspezies von Eu(III) in Methanol/Wasser-Gemischen

In Lösungen von Eu(III) in Methanol/Wasser-Gemischen ist die Solvataion des Metallions durch Wasser bevorzugt.¹⁵⁰ Daher ähnelt das Emissionsspektrum der Eu(III)-Solvensspezies im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch (Abb. 6.8 a)) dem des Eu(III)-Aquoions (vgl. Abb. 2.9). Die aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang des Europiums resultierende Bande hat ihr Maximum bei 592.3 nm und weist eine Schulter bei 590.1 nm auf. Die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs ist sehr breit und hat Maxima bei 612.3 nm und 616.0 nm.

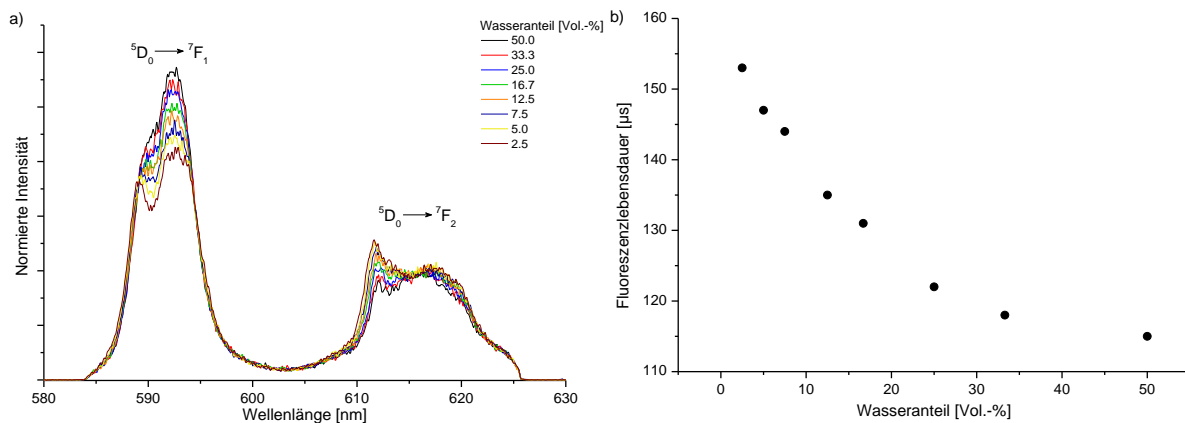


Abb. 6.8: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Eu(III) in verschiedenen Methanol/Wasser-Gemischen ($c(\text{Eu(III)}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$). b) Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer der Eu(III)-Solvensspezies vom Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch.

Informationen über die zugehörige Eu(III)-Spezies lassen sich aus der Fluoreszenzlebensdauer und dem Intensitätsverhältnis der aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen resultierenden Banden erhalten. Für den angeregten Zustands der Eu(III)-Solvensspezies im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch wurde eine Lebensdauer von $115 \pm 10 \mu\text{s}$ bestimmt. Diese liegt im Bereich der Lebensdauer des Eu(III)-Aquoions, welche $114 \pm 10 \mu\text{s}$ beträgt.^{94,158,159,160} Das $^7F_1/^7F_2$ -Intensitätsverhältnis der Emissionsbanden der Eu(III)-Solvensspezies ist mit einem Wert von 1.6 etwas kleiner als entsprechendes Verhältnis von 2.0 für das Eu(III)-Aquoion.⁹⁴ Diese Abnahme des $^7F_1/^7F_2$ -Verhältnisses zeigt, dass ein Teil der Wassermoleküle in der inneren Eu(III)-Koordinationsphäre durch Methanolmoleküle substituiert wurde. Die damit einhergehende Abnahme der Symmetrie des Eu(III)-Ligandenfelds bewirkt die Abnahme des $^7F_1/^7F_2$ -Verhältnisses (vgl. Kapitel 2.3.2). Da keine signifikante Zunahme der Fluoreszenzlebensdauer beobachtet werden konnte, kann der Anteil der Methanolmoleküle

in der inneren Koordinationssphäre allerdings nur sehr gering sein. Dies entspricht den Ergebnissen zur Vorzugssolvatisierung von Eu(III) in Methanol/Wasser-Gemischen, wie sie von *Tanaka et al.*¹⁵⁰ publiziert worden sind (vgl. Kapitel 2.4.2).

Mit abnehmendem Wasseranteil im Methanol/Wasser-Gemisch entwickelt sich aus der Schulter an der hypsochromen Flanke der aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang von Eu(III) resultierenden Bande ein separates Maximum bei 589.2 nm. Das zweite Maximum dieser Bande verschiebt sich nur leicht und liegt bei einem Wassergehalt von 2.5 Vol.-% bei 592.7 nm. Bei der aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang des Europiums resultierenden Bande verschiebt sich das Maximum, das im 1:1-Gemisch bei 612.3 nm liegt, zu 611.8 nm und gewinnt an Intensität. Auch das zweite Maximum verschiebt sich geringfügig zu einer Wellenlänge von 617.3 nm. Das $^7F_1/{}^7F_2$ -Intensitätsverhältnis nimmt mit abnehmendem Wassergehalt des Lösungsmittelgemisches auf einen Wert von 1.2 bei einem Wasseranteil von 2.5 Vol.-% ab. Dies zeigt, dass sich zunehmend mehr Methanolmoleküle in der inneren Eu(III)-Koordinationssphäre befinden. Auch die mit abnehmendem Wassergehalt zunehmende Lebensdauer des angeregten Zustands von Eu(III) bestätigt den Austausch von Wassermolekülen durch Methanolmoleküle. Bei einem Wassergehalt von 2.5 Vol.-% liegt die Fluoreszenzlebensdauer bei $153 \pm 12 \mu\text{s}$.

6.2.2 Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 1:1

Abb. 6.9 zeigt die Entwicklung des Fluoreszenzspektrums von Eu(III) in einem Methanol : Wasser 1:1-Gemisch mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Spektren in zwei Diagramme aufgeteilt. Abb. 6.9 a) zeigt die flächennormierten Eu(III)-Fluoreszenzspektren bei Ligandkonzentrationen bis $3.85 \cdot 10^{-5}$ M. In diesem Konzentrationsbereich findet eine beständige Veränderung der Emissionsbanden statt. Aus den breiten, wenig strukturierten Banden der Eu(III)-Solvensspezies entwickeln sich sehr schmale Banden mit einer klaren Struktur. Die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs zeigt mit zunehmender Ligandkonzentration zwei schmale Maxima bei 591.2 nm und 595.9 nm. Die aus dem $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergang des Europiums resultierende Bande wird mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration deutlich schmaler und hat ein Maximum bei 617.4 nm.

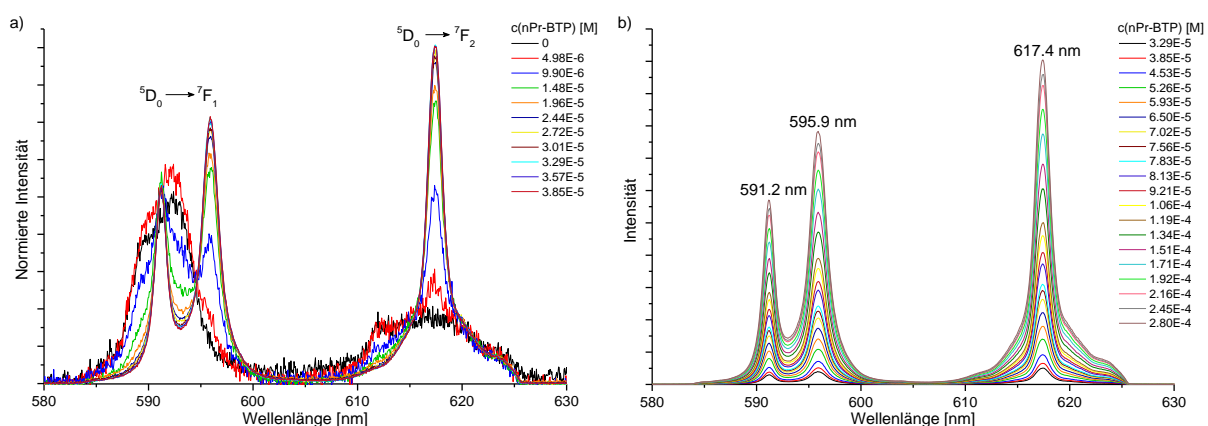


Abb. 6.9: Flächennormierte (a) bzw. energienormierte (b) Fluoreszenzspektren, resultierend aus den ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 (Vol.) ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{nPr-BTP}) = 0 - 2.80 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$).

Ab einer Ligandkonzentration von ca. $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ändert sich die Form des Spektrums nicht mehr, während die Intensität der Fluoreszenz weiter zunimmt. In Abb. 6.9 b) sind daher die auf Anregungsenergie und Eu(III)-Konzentration normierten Emissionsspektren bei nPr-BTP-Konzentrationen zwischen $3.29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ und $2.80 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ dargestellt. Die Zunahme der Intensität basiert auf einer fortschreitenden Komplexierung von Eu(III) und der Bildung einer Komplexspezies mit einem FI-Faktor größer als Eins.

Sowohl die Form und die Lage der Emissionsbanden der Eu(III)-Komplexspezies als auch die beobachtete Intensitätszunahme stehen im Einklang mit den von *Trumm et al.* publizierten Ergebnissen der TRIFS-Untersuchungen zur Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in einem Methanol : Wasser 1:1-Gemisch.²⁴ Im Rahmen dieser Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine direkte Umsetzung von Eu(III) mit nPr-BTP zum 1:3-Komplex erfolgt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei der hier beobachteten Komplexspezies um den $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex handelt. Diese Annahme wird durch die Fluoreszenzlebensdauer der Komplexspezies gestützt. Mit einem Wert von $2406 \pm 145 \mu\text{s}$ ist diese sehr lang und schließt somit die Koordination von quenchenden Lösungsmittelmolekülen an Eu(III) aus. Die Bande des ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Übergangs konnte, im Gegensatz zu den Untersuchungen mit CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP, nicht zur Verifizierung verwendet werden, da diese eine äußerst geringe Intensität aufweist.

Ein eindeutiger Beweis der Bildung des $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes wird durch eine Steigungsanalyse erbracht. Dazu werden die Spektren anhand der Zunahme der Intensität auf gleiche Weise analysiert, wie dies bei der Untersuchung der Komplexeigenschaften von CyMe₄-BTPPhen und CyMe₄-BTBP erfolgt ist. Ab einer nPr-BTP-Konzentration von $2.80 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ nimmt die Fluoreszenzintensität nicht weiter zu und es kann von einer quantitativen Umsetzung zur 1:3-Komplexspezies ausgegangen werden. Aus dem

Verhältnis der Intensität des Fluoreszenzspektrums bei einer gegebenen nPr-BTP-Konzentration und der Intensität bei vollständiger Komplexbildung kann die Konzentration des 1:3-Komplexes bei der jeweiligen Ligandkonzentration bestimmt werden. Die Resultate dieser Analyse sind in Abb. 6.10 a) in Form eines Speziationsdiagramms zusammengefasst. Es zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Konzentration der Eu(III)-Solvensspezies bei paralleler Zunahme der Konzentration des 1:3-Komplexes. Bei einer freien Ligandkonzentration von ca. $1.0 \cdot 10^{-4}$ M liegen beide Spezies zu gleichen Anteilen in Lösung vor. Ab einer freien nPr-BTP-Konzentration von $2.8 \cdot 10^{-4}$ M ist kein solvatisiertes Eu(III) mehr in der Lösung vorhanden. Vergleicht man diese Werte mit den entsprechenden Werten des zur Titration von Cm(III) mit nPr-BTP im gleichen Lösungsmittelgemisch gehörigen Speziationsdiagramms ($1.6 \cdot 10^{-5}$ M bzw. $1.0 \cdot 10^{-4}$ M), zeigt sich eine deutliche Verschiebung zu höheren nPr-BTP-Konzentrationen beim Eu(III).

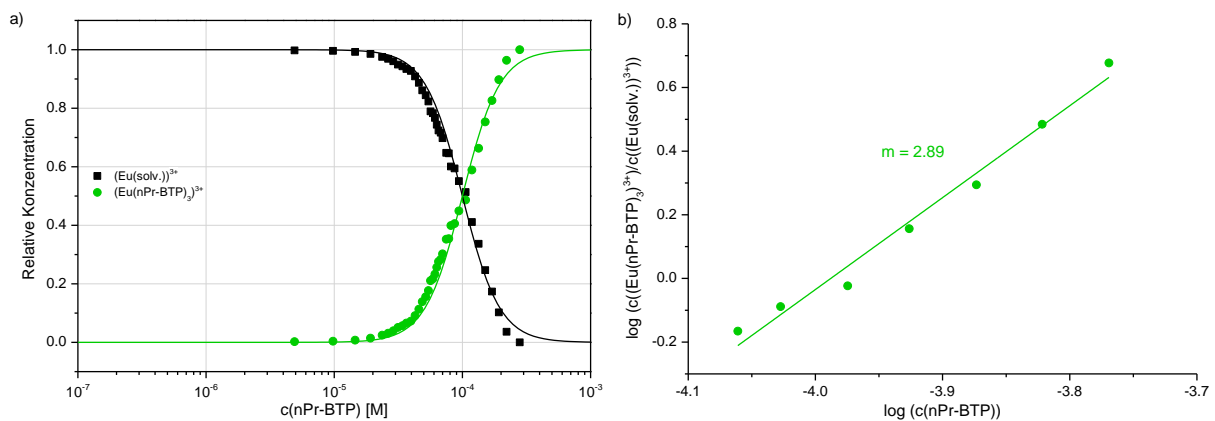


Abb. 6.10: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 (Vol.). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_3 = 12.0$. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})/c((\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 1:1 (Vol.).

Die bei der Analyse der Intensitätszunahme bestimmten Daten werden gemäß Gleichung (6.3) für eine Steigungsanalyse verwendet. Wie in Abb. 6.10 b) dargestellt, ergibt die lineare Anpassung der experimentellen Daten eine Gerade mit Steigung 2.89 ± 0.13 . Dies bestätigt die Bildung eines $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes. Des Weiteren wird die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes aus den Speziationsdaten ermittelt (Abb. 6.10 a), Gleichung (6.2)). Für den Eu(III)-nPr-BTP 1:3-Komplex ergibt sich eine Stabilitätskonstante von $\log \beta_3 = 12.0 \pm 0.1$. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von *Trumm et al.* bestimmten Wert von 11.9 ± 0.1 .²⁴ Im Vergleich zum $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex im 1:1-Gemisch aus Methanol und Wasser ist die Stabilitätskonstante um 2.4 Größenordnungen niedriger.

6.2.3 Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP in Methanol : Wasser 7:1

Entsprechend den Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) wird der Einfluss eines erniedrigten Wassergehalts auf die Komplexierung von Eu(III) mit nPr-BTP anhand von verschiedenen Lösungsmittelgemischen aus Methanol und Wasser mit abnehmendem Wassergehalt untersucht. Exemplarisch sind die Ergebnisse für ein Volumenverhältnis von 7:1 dargestellt. Abb. 6.11 zeigt die Entwicklung der aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen des Europiums resultierenden Emissionsbanden. Beide Banden der Eu(III)-Solvensspezies weisen zwei Maxima auf. Die der Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs liegen bei 589.8 nm und 592.3 nm, die der Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs bei 612.1 nm und 617.3 nm. Die im Vergleich zur Solvensspezies im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch leicht veränderten Formen der Emissionsbanden sowie das von 1.6 auf 1.3 reduzierte $^7F_1/{}^7F_2$ -Intensitätsverhältnis zeigen, dass im 7:1-Gemisch ein größerer Teil der Wassermoleküle in der inneren Eu(III)-Koordinationsphäre durch Methanolmoleküle ausgetauscht wurde. Dies wird durch die erhöhte Fluoreszenzlebensdauer von $135 \pm 12 \mu\text{s}$ bestätigt.

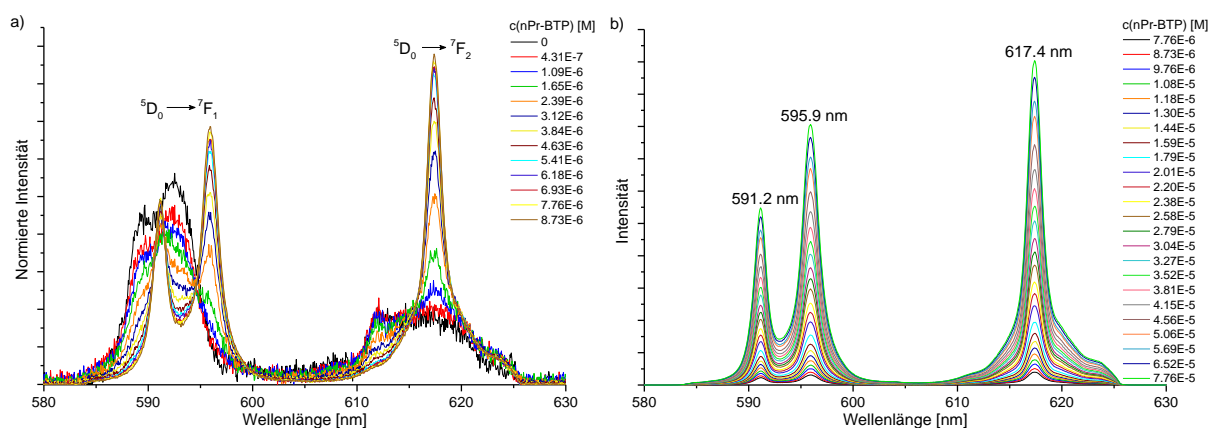


Abb. 6.11: Flächennormierte (a) bzw. energienormierte (b) Fluoreszenzspektren, resultierend aus den $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ - und $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergängen von Eu(III) mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 7:1 (Vol.) ($c(\text{Eu(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-5}$ M, $c(\text{nPr-BTP}) = 0 - 7.76 \cdot 10^{-5}$ M, $c(\text{H}^+) = 10$ mM).

Bei der Titration mit nPr-BTP ist bei niedrigen nPr-BTP-Konzentrationen, ähnlich wie im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch, eine kontinuierliche Veränderung der Bandenformen zu beobachten (Abb. 6.11 a)). Bei Ligandkonzentrationen größer als $7.76 \cdot 10^{-6}$ M verändern sich die Formen der Banden nicht weiter. Wie im 1:1-Gemisch aus Methanol und Wasser weist die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergangs zwei deutlich getrennte Maxima bei 591.2 nm und 595.9 nm auf. Die Bande des $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergangs ist sehr schmal mit einem Maximum bei 617.4 nm. Aufgrund der Übereinstimmung in den Spektren ist anzunehmen, dass auch hier der $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex gebildet wird. Die Fluoreszenzlebensdauer der Komplexspezies ist mit $3015 \pm 211 \mu\text{s}$ ebenfalls sehr lang und bestätigt daher die Bildung des 1:3-Komplexes.

Durch die fortschreitende Bildung des $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes nimmt die Intensität der Fluoreszenzemission bis zu einer nPr-BTP-Konzentration von $7.39 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ deutlich zu. Die Analyse der Emissionsspektren erfolgt über den Vergleich der jeweiligen Fluoreszenzintensität mit der Intensität bei quantitativer Bildung des $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes. Die daraus abgeleiteten Konzentrationen des 1:3-Komplexes sowie der Eu(III)-Solvensspezies in Abhängigkeit von der freien nPr-BTP-Konzentration sind in Abb. 6.12 a) dargestellt. Bei einer freien Ligandkonzentration von ca. $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ liegen beide Eu(III)-Spezies zu gleichen Anteilen vor. Bei freien nPr BTP-Konzentrationen größer als $7.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ist der 1:3-Komplex die einzige in Lösung vorliegende Spezies. Vergleicht man diese Werte mit den entsprechenden Werten des Speziationsdiagramms im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch ($1.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bzw. $2.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), zeigt sich eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Ligandkonzentrationen. Im Vergleich zu den Werten der Titration von Cm(III) im 7:1-Gemisch ($3.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ bzw. $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) werden bei Eu(III) deutlich höhere Konzentrationen benötigt.

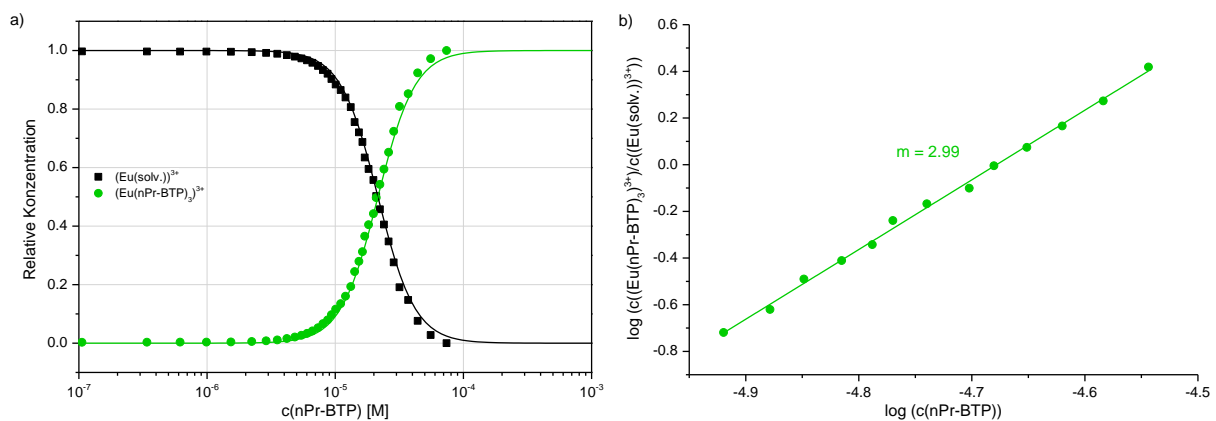


Abb. 6.12: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 7:1 (Vol.). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_3 = 14.0$. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})/c((\text{Eu}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien nPr-BTP-Konzentration in Methanol : Wasser 7:1 (Vol.).

Mit Hilfe der im Speziationsdiagramm zusammengefassten Daten und Gleichung (6.3) wird eine Steigungsanalyse durchgeführt. Wie Abb. 6.12 b) zeigt, ergibt die lineare Anpassung der experimentellen Daten eine Geraden der Steigung 2.99 ± 0.10 , was die Bildung eines 1:3-Komplexes bestätigt. Berechnet man gemäß Gleichung (6.2) die konditionale Stabilitätskonstante dieser Spezies, ergibt sich ein Wert von $\log \beta_3 = 14.0 \pm 0.3$. Die Stabilitätskonstante des $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes ist im 7:1-Gemisch von Methanol und Wasser somit zwei Größenordnungen höher als im 1:1-Gemisch der beiden Lösungsmittel. Die Differenz zur Stabilitätskonstanten des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes im 7:1-Gemisch beträgt 2.3 Größenordnungen, ist also im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Differenz zwischen den Cm(III)- und Eu(III)-Stabilitätskonstanten im 1:1-Gemisch vergleichbar.

6.2.4 Zusammenfassung der Komplextierungsuntersuchungen mit Eu(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen

Um zu untersuchen, ob die Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vom Wassergehalt im Lösungsmittel für die Komplextierung von Cm(III) und Eu(III) vergleichbar ist, wurden Titrationsexperimente mit Eu(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen mit einem Wasseranteil zwischen 50 Vol.-% und 5 Vol.-% durchgeführt. Bei diesen Komplextierungsuntersuchungen konnte in allen Lösungsmittelgemischen mit steigender nPr-BTP-Konzentration die Bildung von nur einer Komplexspezies und damit einhergehend eine deutliche Intensitätszunahme der Fluoreszenzemission beobachtet werden. Die Analyse der Intensitätszunahme ermöglicht die Verifizierung der Bildung des $(Eu(nPr-BTP)_3)^{3+}$ -Komplexes mittels Steigungsanalyse sowie die Berechnung der konditionalen Stabilitätskonstanten im jeweiligen Medium. In Abb. 6.13 sind diese Stabilitätskonstanten zusammengefasst und den entsprechenden Werten des $(Cm(nPr-BTP)_3)^{3+}$ -Komplexes gegenübergestellt.

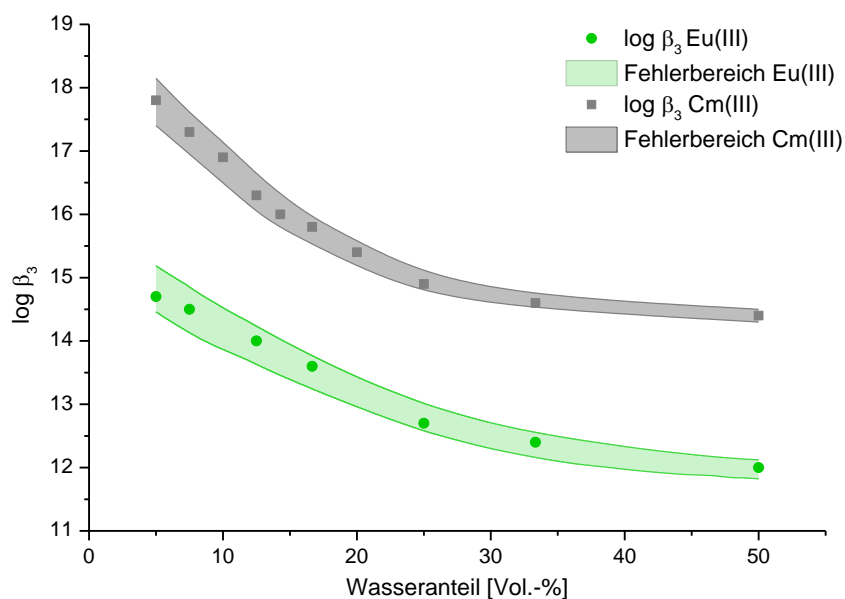


Abb. 6.13: Abhängigkeit des Logarithmus der Stabilitätskonstante β_3 des Eu(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes vom Wasseranteil in Methanol/Wasser-Gemischen (grün, Anteil Wasser: 5 – 50 Vol.-%). Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für den $(Cm(nPr-BTP)_3)^{3+}$ -Komplex ebenfalls dargestellt (grau).

Mit abnehmendem Wassergehalt des Lösungsmittels nimmt die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes deutlich zu. Wie bei der Komplextierung von Cm(III) ist auch hier der Einfluss des Wassergehalts vor allem bei geringen Anteilen von Wasser am Lösungsmittelgemisch erheblich. Insgesamt erhöht sich die Stabilitätskonstante von $\log \beta_3 = 12.0 \pm 0.1$ bei einem Wasseranteil von 50 Vol.-% auf den Wert $\log \beta_3 = 14.7 \pm 0.4$ bei einem Wasseranteil von 5 Vol.-%. Die Zunahme der Stabilitätskonstanten des $(M(nPr-BTP)_3)^{3+}$ -Komplexes bei Eu(III) ist mit $\Delta \log \beta_3 = 2.7$ nur etwas weniger stark ausgeprägt als bei Cm(III) ($\Delta \log \beta_3 = 3.4$). Diese Abweichung in der Zunahme der Stabilitätskonstanten sollte angesichts der relativ großen

Unsicherheiten bei geringem Wasseranteil nicht überinterpretiert werden. Im Wesentlichen scheint die Lösungsmittelabhängigkeit der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit nPr-BTP vergleichbar zu sein. Demnach kann die Komplexbildung von Cm(III) als Referenzprozess für die Komplexbildung von Eu(III) angesehen werden und die beiden Reaktionsserien können über eine Lineare Freie Enthalpie-Beziehung in Bezug gesetzt werden (vgl. Kapitel 2.4.1). Folglich lässt sich die Stabilitätskonstante des $(\text{Eu}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes bei einer gegebenen Lösungsmittelzusammensetzung i gemäß Gleichung (6.4) aus der Stabilitätskonstante des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes in diesem Lösungsmittel errechnen. 2.4 ist dabei die gemittelte Differenz zwischen den hier bestimmten Stabilitätskonstanten für den 1:3-Komplex von Cm(III) und Eu(III).

$$\log K_i^{\text{Eu}} = \log K_i^{\text{Cm}} - 2.4 \quad (6.4)$$

Unter der Annahme, dass auch bei anderen Liganden die Lösungsmittelabhängigkeit der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) vergleichbar ist, kann aus der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Komplexbildung von Cm(III) mit diesem Liganden sowie der Untersuchung der Eu(III)-Komplexbildung bei einer einzigen Lösungsmittelzusammensetzung, zur Bestimmung der Differenz der Stabilitätskonstanten, eine Abschätzung der Stabilitätskonstante des Eu(III)-Komplexes bei anderen Lösungsmittelzusammensetzungen erhalten werden. Da die hier vorgestellte Arbeit bisher allerdings der einzige Beleg für die Vergleichbarkeit der Lösungsmittelabhängigkeit der Stabilitätskonstante für Cm(III) und Eu(III) ist, sollte dies zukünftig durch die Untersuchung weiterer Liganden bestätigt werden.

6.3 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen

Um den Einfluss der Alkylkette des verwendeten Alkohols auf die Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP zu untersuchen, wurden Komplexierungsuntersuchungen in verschiedenen 2-Propanol/Wasser-Gemischen durchgeführt und die Ergebnisse mit denen der Methanol/Wasser-Gemische verglichen.

6.3.1 Solvensspezies von Cm(III) in 2-Propanol/Wasser-Gemischen

Die Emissionsbande der Cm(III)-Solvensspezies in einem 2-Propanol/Wasser-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1:1 liegt bei 594.0 nm (Abb. 6.14 a)) und ist somit nur 0.2 nm bathochrom gegenüber der Bande des Cm(III)-Aquoions mit Maximum bei 593.8 nm verschoben. Auch die Lebensdauer dieser Spezies ist mit $67 \pm 4 \mu\text{s}$ nur geringfügig länger als die des Cm(III)-Aquoions ($65 \pm 2 \mu\text{s}$). Beides deutet darauf hin, dass die Cm(III)-Solvathülle überwiegend aus Wassermolekülen besteht und nur sehr wenige 2-Propanolmoleküle enthält. Die Unterschiede zwischen dieser Cm(III)-Solvensspezies im 2-Propanol : Wasser 1:1-Gemisch und dem Cm(III)-Aquoion sind noch geringer als die zwischen der Solvensspezies im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch und dem Cm(III)-Aquoion.

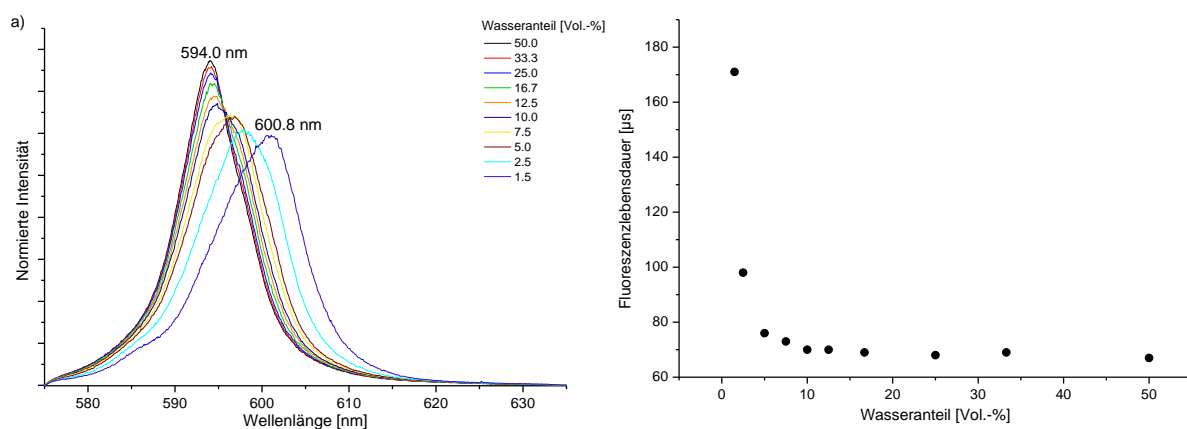


Abb. 6.14: a) Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) in verschiedenen 2-Propanol/Wasser-Gemischen ($c(\text{Cm(III)}) = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$). b) Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies vom Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch.

Mit abnehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch verschiebt sich die Emissionsbande der Cm(III)-Solvensspezies zunehmend bathochrom (Abb. 4.15 a)). Während anfangs sowohl im Emissionsspektrum als auch in der Fluoreszenzlebensdauer nur kleine Veränderungen ersichtlich sind, ändern sich bei Wasseranteilen größer 7.5 Vol.-% sowohl die Lage als auch die Form der Bande deutlich und die Lebensdauer der Solvensspezies nimmt signifikant zu. So liegt die Emissionsbande der Solvensspezies bei einem Wassergehalt von 1.5 Vol.-% bei 600.8 nm und die Fluoreszenzlebensdauer beträgt $171 \pm 14 \mu\text{s}$. Die beschriebenen Veränderungen basieren auf dem fortschreitenden Austausch von Wasser-

molekülen durch 2-Propanolmoleküle in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III). Eine genaue Quantifizierung dieses Austauschs ist anhand der vorliegenden Daten allerdings nicht möglich.

Um die Solvensspezies im 2-Propanol/Wasser-System mit jenen im Methanol/Wasser-System vergleichen zu können, müssen statt der Volumenverhältnisse die Molenbrüche χ der Komponenten verwendet werden. In Tab. 6.1 sind die einem bestimmten Volumenverhältnis entsprechenden Molenbrüche für beide Lösungsmittelgemische zusammengefasst. Da in der Literatur fast ausschließlich Volumenverhältnisse angegeben werden, wurden diese auch in dieser Arbeit bevorzugt verwendet.

Tab. 6.1: Übersicht über Molenbrüche von Wasser und Methanol bzw. 2-Propanol in den Lösungsmittelgemischen verschiedener Zusammensetzung.

Vol.-verhältnis ROH : H ₂ O	Vol.-% H ₂ O	Methanol		2-Propanol	
		$\chi(\text{MeOH})$	$\chi(\text{H}_2\text{O})$	$\chi(2\text{-PrOH})$	$\chi(\text{H}_2\text{O})$
1.0 : 1	50.0	0.31	0.69	0.19	0.81
2.0 : 1	33.3	0.47	0.53	0.32	0.68
3.0 : 1	25.0	0.57	0.43	0.41	0.59
4.0 : 1	20.0	0.64	0.36	0.49	0.51
5.0 : 1	16.7	0.69	0.31	0.54	0.46
6.0 : 1	14.3	0.73	0.27	0.59	0.41
7.0 : 1	12.5	0.76	0.24	0.62	0.38
9.0 : 1	10.0	0.80	0.20	0.68	0.32
12.3 : 1	7.5	0.85	0.15	0.74	0.26
19.0 : 1	5.0	0.89	0.11	0.82	0.18
39.0 : 1	2.5	0.95	0.05	0.90	0.10
65.7 : 1	1.5	0.97	0.03	0.94	0.06

Ein weiterer Faktor, der für den Vergleich von 2-Propanol/Wasser- und Methanol/Wasser-Gemischen berücksichtigt werden muss, ist das abweichende Verhalten hinsichtlich der Vorzugssolvatation des Cm(III)-Ions (vgl. Kapitel 2.4.2). Zwar gibt es für 2-Propanol/Wasser-Gemische bisher diesbezüglich keine Untersuchungen, Literaturdaten zu Methanol und *tert*-Butanol deuten jedoch darauf hin, dass sich das Verhalten kurzkettiger Alkohole bezüglich der Vorzugssolvatation von Cm(III) unterscheidet. Bei Lösungsmittelzusammensetzungen mit geringerem Wasseranteil ($0.1 < \chi_{\text{Wasser}} < 0.6$) zeigt sich, dass die Vorzugssolvatation durch Wasser in *tert*-Butanol/Wasser-Gemischen stärker ausgeprägt ist als in Gemischen mit

Methanol.¹⁵¹ Nimmt der Wasseranteil noch weiter ab, unterscheiden sich die verschiedenen Alkohol/Wasser-Gemische kaum noch. Weiterhin konnte anhand der Abhängigkeit von Lösungsmittelparametern (α , β , π^* , ..., vgl. Kapitel 2.4) von der Zusammensetzung verschiedener Alkohol/Wasser-Gemische gezeigt werden, dass Methanol/Wasser-Gemische sich deutlich von 2-Propanol/, *tert*-Butanol/ oder Ethanol/Wasser-Gemischen unterscheiden.¹⁴² 2-Propanol/ und *tert*-Butanol/Wasser-Gemische hingegen verhalten sich ähnlich, so dass die Verwendung der Daten zur Vorzugssolvatation von Cm(III) in *tert*-Butanol/Wasser-Gemischen als Näherung für die Vorzugssolvatation in 2-Propanol/Wasser-Gemischen legitim erscheint.

Der Unterschied in der Vorzugssolvatation für $0.1 < \chi_{\text{Wasser}} < 0.6$ zeigt sich beim Vergleich der Entwicklung der Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies mit abnehmendem Wasseranteil in den Gemischen mit 2-Propanol oder Methanol (Abb. 6.15). Für $\chi_{\text{Wasser}} \geq 0.15$ ist die Lebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen geringer als jene in den Methanol/Wasser-Gemischen. Da Wassermoleküle die Lebensdauer des angeregten Zustands stärker quenchen als Alkoholmoleküle,¹¹² bewirkt der durch die stärkere Vorzugssolvatation begründete höhere Wasseranteil in der inneren Koordinationssphäre beim Gemisch mit 2-Propanol eine kürzere Lebensdauer. In diesem Gemisch ist die Solvathülle also stärker von Wasser dominiert, als dies im Gemisch mit Methanol der Fall ist.

Vergleicht man die Lebensdauern bei sehr geringen Wasseranteilen ($\chi_{\text{Wasser}} = 0.06$ im 2-Propanol/Wasser-Gemisch; $\chi_{\text{Wasser}} = 0.05$ und $\chi_{\text{Wasser}} = 0.03$ in Methanol/Wasser-Gemischen) zeigt sich, dass hier die Fluoreszenz der Solvensspezies im 2-Propanol/Wasser-Gemisch langlebiger ist. Da der Molenbruch des Wassers in diesem Gemisch sogar geringfügig höher ist und auch kein signifikanter Unterschied in der Vorzugssolvatation zu erwarten ist, kann diese längere Lebensdauer auf einen schwächeren Quench-Effekt der Fluoreszenz des Cm(III)-Ions durch 2-Propanol im Vergleich zu Methanol zurückgeführt werden.

In Gemischen mit einem Wasseranteil von $\chi_{\text{Wasser}} \geq 0.6$ besteht kaum ein Unterschied in der Vorzugssolvatation.¹⁵¹ Die geringere Abweichung der Solvensspezies im 2-Propanol : Wasser 1:1-Gemisch vom Cm(III)-Aquoion im Vergleich zur Abweichung des Spektrums der Solvensspezies im Methanol : Wasser 1:1-Gemisch vom Cm(III)-Aquoion ist daher ausschließlich auf den höheren Molenbruch des Wassers im Gemisch mit 2-Propanol zurückzuführen.

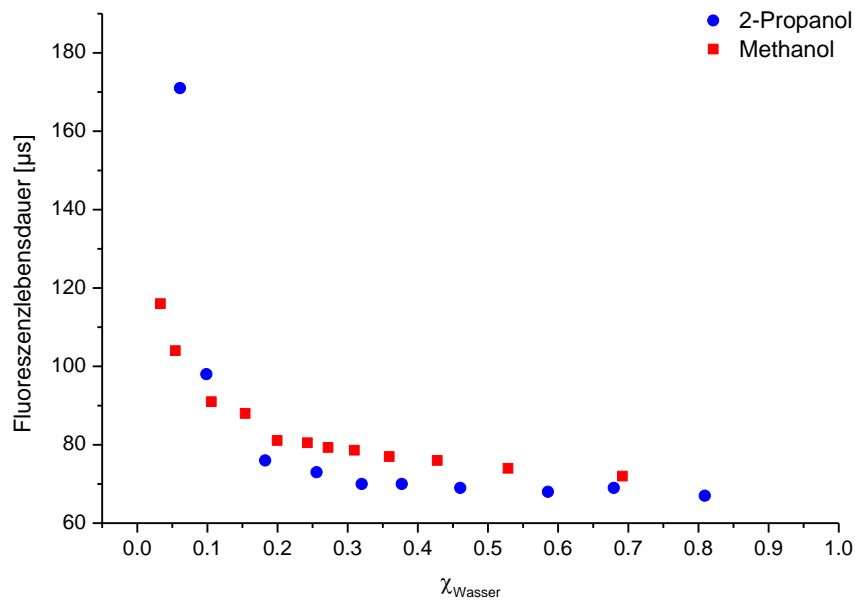


Abb. 6.15: Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer der Cm(III)-Solvensspezies vom Molenbruch χ des Wassers im Lösungsmittelgemisch mit 2-Propanol oder Methanol.

6.3.2 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol : Wasser 1:1

Die bei der Komplexierungsuntersuchungen im 2-Propanol : Wasser 1:1-Gemisch erhaltenen Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit einer zunehmenden nPr-BTP-Konzentration sind in Abb. 6.16 dargestellt. Die Intensität der Emissionsbande der Solvensspezies mit Maximum bei 594.0 nm verliert kontinuierlich an Intensität, während die Intensität einer Bande mit Maximum bei 613.1 nm beständig zunimmt. Lage und Form dieser Bande stimmen mit den für den 1:3-Komplex im Methanol/Wasser-System beobachteten überein. Daher kann von der Bildung des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes ausgegangen werden. Der isosbestische Punkt bei 601.5 nm zeigt, dass auch hier keine Zwischenspezies gebildet werden.

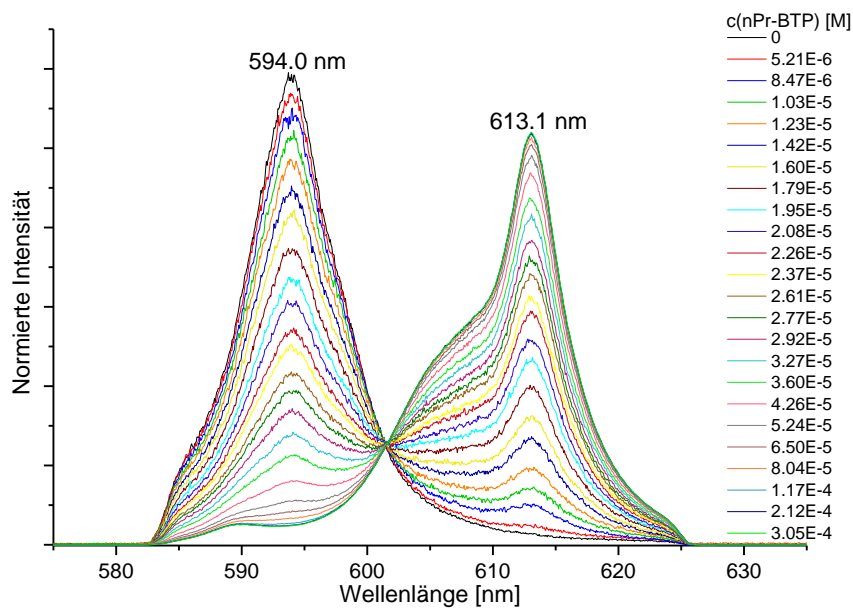


Abb. 6.16: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in 2-Propanol : Wasser 1:1 (Vol.) ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{nPr-BTP}) = 0 - 3.05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$).

Zur Quantifizierung der Anteile der verschiedenen Cm(III)-Spezies bei einer gegebenen nPr-BTP-Konzentration werden die Spektren mittels Peakentfaltung analysiert. Aus der Intensitätszunahme relativ zur Cm(III)-Solvensspezies lässt sich ein FI-Faktor von 40 ± 4 für den 1:3-Komplex bestimmen. Nach Umrechnung der aus der Peakentfaltung erhaltenen Flächenanteile in Konzentrationen gemäß Gleichung (4.3) ergibt sich das in Abb. 6.17 a) dargestellte Speziationsdiagramm. Es zeigt, dass die Konzentration der Cm(III)-Solvensspezies mit zunehmender freier Ligandkonzentration kontinuierlich abnimmt, während die Konzentration des 1:3-Komplexes beständig zunimmt. Bei einer freien nPr-BTP-Konzentration von ca. $7.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ liegen beide Spezies zu gleichen Anteilen vor. Ab einer freien Ligandkonzentration von ca. $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ist der 1:3-Komplex die einzige Cm(III)-Spezies in Lösung. Neben den aus dem Experiment erhaltenen Daten ist in Abb. 6.17 a) auch ein mit Hilfe der Komplexstabilitätskonstanten (s. u.) berechneter Verlauf der Speziesverteilung dargestellt. Beides steht in sehr guter Übereinstimmung.

Mit Hilfe der im Speziationsdiagramm dargestellten Daten wird eine Steigungsanalyse durchgeführt, um die Stöchiometrie der Cm(III)-nPr-BTP-Spezies zu überprüfen (vgl. Gleichung (6.3)). Wie in Abb. 6.17 b) dargestellt, ergibt die lineare Anpassung der experimentellen Daten eine Geraden mit Steigung 3.04 ± 0.13 , was die Bildung des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes bestätigt.

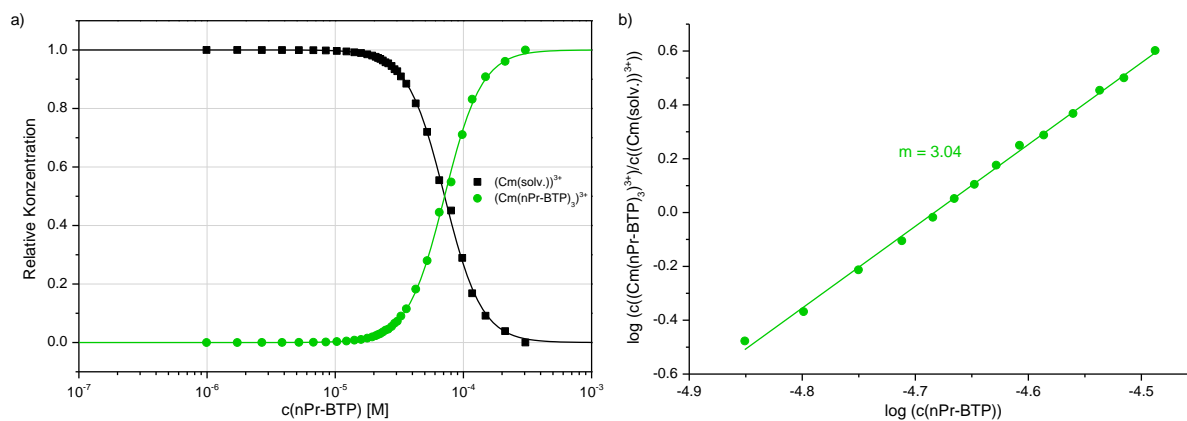


Abb. 6.17: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien nPr-BTP-Konzentration in 2-Propanol : Wasser 1:1 (Vol.). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_3 = 12.4$. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})/c((\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien nPr-BTP-Konzentration in 2-Propanol : Wasser 1:1 (Vol.).

Des Weiteren wird mit Hilfe der durch die Spektrenanalyse erhaltenen Daten und Gleichung (6.2) die Stabilitätskonstante für den $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex bestimmt. Der Wert von $\log \beta_3 = 12.4 \pm 0.2$ ist etwas kleiner als der von *Beele et al.* publizierte Wert für die Stabilitätskonstante von $\log \beta_3 = 13.1 \pm 0.3$ für den 1:3-Komplex im 2-Propanol : Wasser 1:1-Gemisch.⁵⁴ Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung ist die im Rahmen dieser Arbeit verwendete höhere Protonenkonzentration von 10 mM, die während der Titrationsexperimente konstant gehalten wurde. Bei den Untersuchungen von *Beele et al.* hingegen betrug die Protonenkonzentration zu Beginn der Titration nur 0.3 mM und nahm im Zuge der nPr-BTP-Zugabe weiter ab, da die Ligandlösungen keine Säure enthielten.

6.3.3 Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol : Wasser 7:1

Obwohl wie bei den Methanol/Wasser-Gemischen eine Vielzahl von 2-Propanol/Wasser-Gemischen untersucht wurde, wird auch hier nur ein Beispiel bei verringertem Wassergehalt diskutiert. Die Emissionsbande der Cm(III)-Solvensspezies in einem 2-Propanol/Wasser-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 7:1 hat ihr Maximum bei 594.4 nm und weist eine leichte Schulter an der bathochromen Flanke auf (Abb. 6.18). Die bathochrome Verschiebung der Bande um 0.4 nm im Vergleich zur Solvensspezies im 1:1-Gemisch und die stärker ausgeprägte Schulter deuten auf einen vermehrten Austausch von Wassermolekülen durch 2-Propanolmoleküle in der inneren Koordinationssphäre von Cm(III) hin.

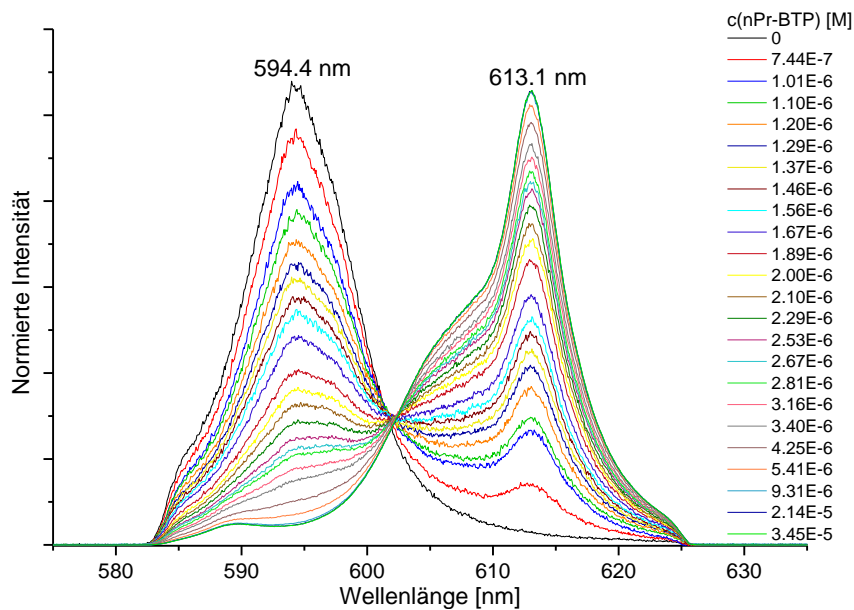


Abb. 6.18: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration in 2-Propanol : Wasser 7:1 (Vol.) ($c(\text{Cm(III)})_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $c(\text{nPr-BTP}) = 0 - 3.45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mM}$).

Die Intensität der Bande der Solvensspezies nimmt mit zunehmender nPr-BTP-Konzentration ab und die Bande des $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexes mit Maximum bei 613.1 nm gewinnt an Intensität. Der isobestische Punkt bei 602.0 nm zeigt, dass auch hier eine direkte Umsetzung zum 1:3-Komplex erfolgt.

Durch Peakentfaltung und anschließende FI-Faktor-Korrektur ($FI_{1:3\text{-Komplex}} = 42 \pm 5$) der erhaltenen Flächenanteile gemäß Gleichung (4.3) lassen sich aus den Fluoreszenzspektren die Konzentrationen der Cm(III)-Solvensspezies und des 1:3-Komplexes bei einer gegebenen Ligandkonzentration berechnen. Das Speziationsdiagramm (Abb. 6.19 a)) stellt die Abhängigkeit der Spezieskonzentrationen von der freien nPr-BTP-Konzentration dar. In diesem Lösungsmittelgemisch liegen die beiden Spezies bei einer freien Ligandkonzentration von ca. $5.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ zu gleichen Anteilen vor. Übersteigt die freie nPr-BTP-Konzentration einen Wert von $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, ist der 1:3-Komplex die einzige Cm(III)-Spezies in der Lösung. Wie zu erwarten, sind diese Konzentrationen wesentlich geringer als die entsprechenden Werte in 2-Propanol : Wasser 1:1 ($7.0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ bzw. $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

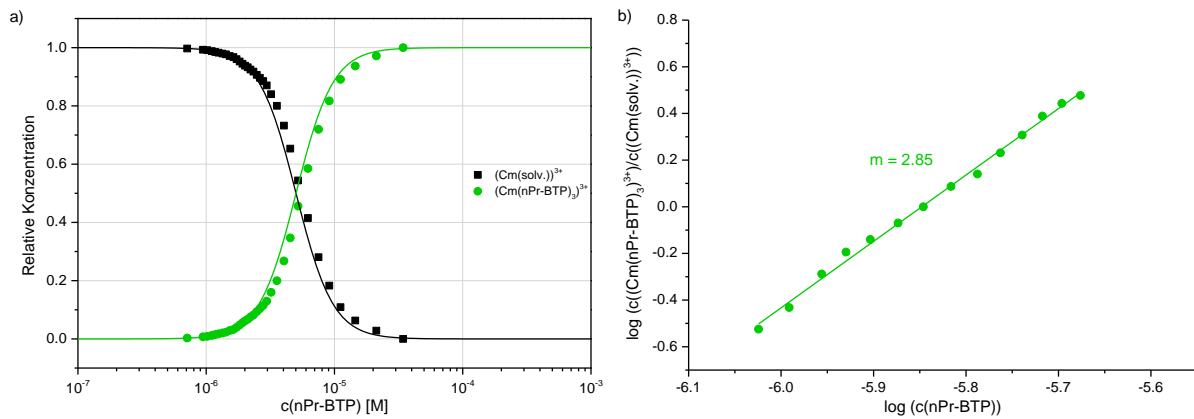


Abb. 6.19: a) Entwicklung der Speziesverteilung der $(\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+}$ - und $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplexe in Abhängigkeit von der freien nPr-BTP-Konzentration in 2-Propanol : Wasser 7:1 (Vol.). Punkte stellen experimentell ermittelte Werte dar, Linien sind berechnet mit $\log \beta_3 = 15.9$. b) Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses $c((\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+})/c((\text{Cm}(\text{solv.}))^{3+})$ von der freien nPr-BTP-Konzentration in 2-Propanol : Wasser 7:1 (Vol.).

Mit Hilfe der durch die Analyse der Spektren ermittelten Konzentrationsverteilung wird die aus dem Vergleich mit vorangegangenen Experimenten angenommene Stöchiometrie der $\text{Cm}(\text{III})$ -nPr-BTP-Spezies mittels Steigungsanalyse verifiziert (Gleichung (6.3)). Wie in Abb. 6.19 b) gezeigt, ergibt die lineare Anpassung der experimentellen Daten eine Gerade mit Steigung 2.85 ± 0.16 und bestätigt somit die Bildung des $\text{Cm}(\text{III})$ -nPr-BTP 1:3-Komplexes. Die konditionale Stabilitätskonstante dieses Komplexes wird mittels Gleichung (6.2) und unter Verwendung der durch die Spektrenanalyse erhaltenen Daten zu $\log \beta_3 = 15.9 \pm 0.4$ bestimmt. Sie liegt somit 3.5 logarithmische Einheiten über der im 2-Propanol : Wasser 1:1-Gemisch bestimmten Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes.

6.3.4 Zusammenfassung der Komplextierungsuntersuchungen mit $\text{Cm}(\text{III})$ und nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen

Bei den Untersuchungen zur Komplextierung von $\text{Cm}(\text{III})$ mit nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen wurde, wie schon im Methanol/Wasser-System, ausschließlich die direkte Umsetzung der jeweiligen $\text{Cm}(\text{III})$ -Solvensspezies zum $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex beobachtet. Sowohl die Form der Emissionsbande dieses Komplexes als auch deren Lage mit Maximum bei 613.1 nm sind unabhängig vom verwendeten Alkohol und vom Wassergehalt im Lösungsmittelgemisch. Bei allen Untersuchungen wurde mittels Steigungsanalyse die Stöchiometrie der gebildeten nPr-BTP-Komplexspezies verifiziert und die konditionale Stabilitätskonstante des Komplexes bestimmt. Abb. 6.20 zeigt die Abhängigkeit des Logarithmus der Stabilitätskonstanten vom Wassergehalt der 2-Propanol/Wasser-Gemische. Insgesamt steigt diese um etwa fünf Größenordnungen von $\log \beta_3 = 12.4 \pm 0.2$ bei einem Wasseranteil von 50 Vol.-% auf $\log \beta_3 = 17.5 \pm 0.4$ bei einem Wasseranteil von 5 Vol.-%. Wie

bei den Untersuchungen in Methanol/Wasser-Gemischen ist auch hier die Zunahme der Stabilitätskonstanten bei hohen Wasseranteilen zwischen 50 Vol.-% und 20 Vol.-% gering (ca. 1.4 Größenordnungen). Erst bei einer weiteren Erniedrigung des Wassergehaltes ist ein deutlich stärkerer Anstieg der Stabilitätskonstanten zu beobachten. Als Ursache des Anstiegs der Komplexbildungskonstanten ist der zunehmende Anteil von 2-Propanolmolekülen in der inneren Cm(III)-Koordinationsphäre und deren leichtere Substituierbarkeit durch den nPr-BTP-Liganden anzunehmen.

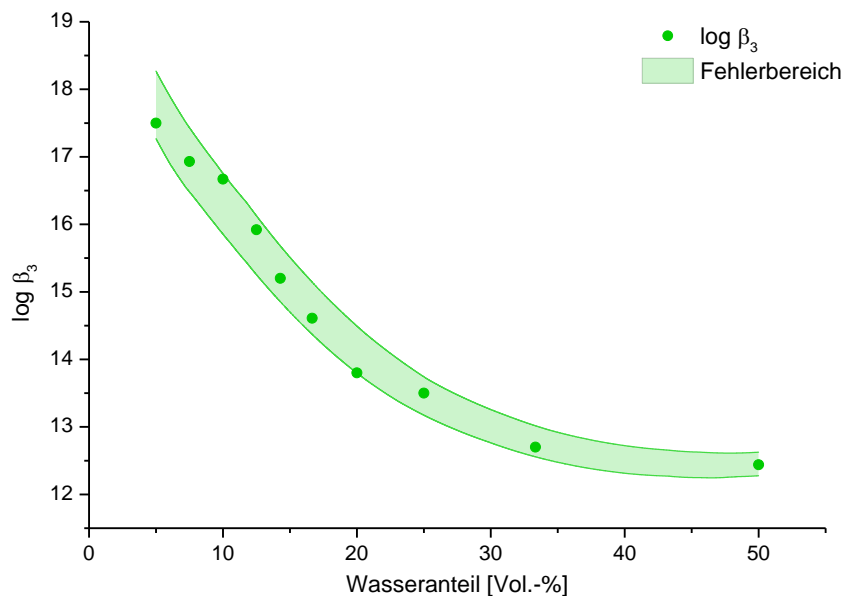


Abb. 6.20: Abhängigkeit des Logarithmus der Stabilitätskonstante β_3 des Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes vom Wasseranteil in 2-Propanol/Wasser-Gemischen (Anteil Wasser: 5 – 50 Vol.-%).

Wie bereits bei der Diskussion der Solvensspezies angemerkt, ist für den Vergleich von Lösungsmittelgemischen verschiedener Alkohole mit Wasser der Molenbruch der Komponenten und nicht das in der Literatur zumeist verwendete Volumenverhältnis entscheidend. In Abb. 6.21 ist daher die Entwicklung der Stabilitätskonstanten des Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes in Abhängigkeit vom Molenbruch χ des Wassers in den untersuchten Alkohol/Wasser-Gemischen dargestellt. Obwohl der untersuchte Molenbruchbereich für beide Systeme ähnlich ist, ist die Zunahme der Stabilitätskonstanten im 2-Propanol/Wasser-Gemisch deutlich größer. Auffällig ist dabei, dass der Unterschied zwischen den Stabilitätskonstanten vor allem bei hohen Wasseranteilen ($\chi_{\text{Wasser}} > 0.5$) groß ist. Hier liegen die Stabilitätskonstanten des 1:3-Komplexes in den Methanol/Wasser-Gemischen um bis zu zwei Größenordnungen über jenen, die in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen bestimmt wurden. Bei geringen Wasseranteilen ($\chi_{\text{Wasser}} < 0.4$) hingegen sind die Stabilitätskonstanten in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen etwa eine halbe Größenordnung höher als die in den Methanol/Wasser-Gemischen.

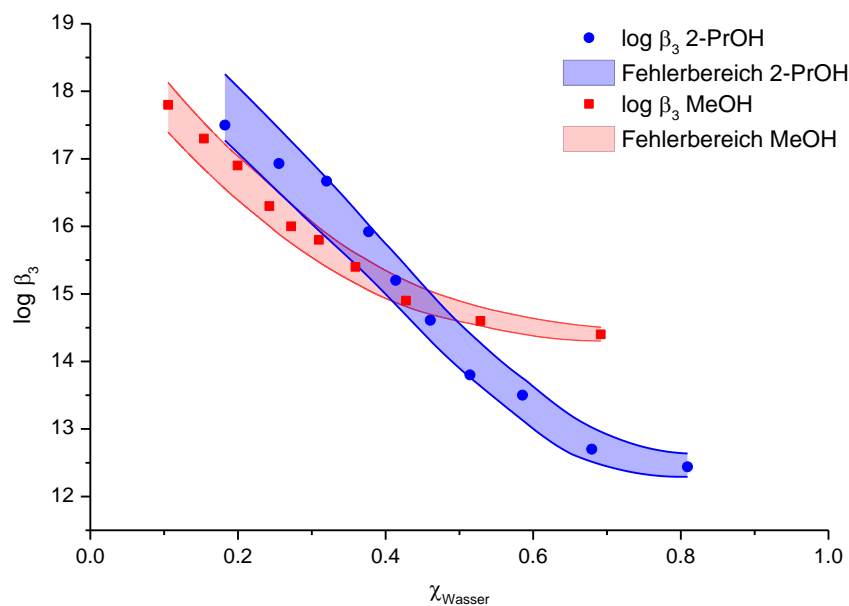


Abb. 6.21: Vergleich der Abhängigkeit des Logarithmus der Stabilitätskonstante β_3 des Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes vom Molenbruch χ des Wassers in 2-Propanol/Wasser-Gemischen (blau) und Methanol/Wasser-Gemischen (rot).

Wie bereits in Kapitel 6.3.1 erläutert, ist die Vorzugssolvatation durch Wasser in Gemischen mit 2-Propanol stärker ausgeprägt als in Gemischen mit Methanol. Wie anhand der Solvensspezies in den Methanol/ und 2-Propanol/Wasser-Gemischen gezeigt werden konnte (vgl. Kapitel 6.1.1 und Kapitel 6.3.1) dominieren Wassermoleküle vor allem im Bereich mit $\chi_{\text{Wasser}} \geq 0.3$ die innere Cm(III)-Koordinationsphäre deutlich. Da Wasser im Vergleich zu Alkoholen ein wesentlich stärkerer Konkurrenzligand ist,¹⁵³ erklärt die überwiegende Koordination von Wassermolekülen die niedrigeren Stabilitätskonstanten in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen mit hohem Wasseranteil. Dass sich die Stabilitätskonstanten in den verschiedenen Alkohol/Wasser-Systemen bei geringeren Wasseranteilen annähern, lässt sich hingegen nicht auf Basis der unterschiedlichen Vorzugssolvatation erklären. Stattdessen werden thermodynamische Betrachtungen, die eine Aussage über die Triebkraft der Komplexbildungsreaktion in den verschiedenen Medien ermöglichen, zu Rate gezogen. In Tab. 6.2 sind literaturbekannte Daten zur Thermodynamik der Komplexbildung von Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden in Wasser, in einem Methanol : Wasser 1:1-Gemisch und in reinem Methanol zusammengefasst.³⁹ Die Reaktionsenthalpie ist in allen Lösungsmitteln negativ, wobei der Betrag der Enthalpie in Methanol aufgrund der schwächeren Koordination der Lösungsmittelmoleküle an das Metallion und der dadurch bedingten geringeren Desolvatisierungsenthalpie größer ist als in Wasser (vgl. Kapitel 2.1.6). Die Entropie der Komplexbildungsreaktion hingegen ist positiv und nimmt beim Übergang von wässriger zu methanolischer Lösung ab. Im Hinblick auf die Triebkraft der Reaktion bewirkt der Übergang vom wässrigen zum alkoholischen Lösungsmittel gegenläufige Effekte.

Während die mit abnehmendem Wassergehalt kleiner werdende Entropie die Komplexierung weniger stark begünstigt, fördert die zunehmend negative Enthalpie die Komplexbildung. Insgesamt wurden mit abnehmendem Wassergehalt stärker negativ werdende Freie Enthalpien und somit zunehmende Komplexbildungskonstanten bestimmt. Ein Vergleich der in Tab. 6.2 dargestellten Daten zeigt, dass die Triebkraft der Komplexbildung in wässrigen Lösungen von der Entropie, in alkoholischen Lösungen hingegen von der Enthalpie dominiert ist.

Tab. 6.2: Thermodynamischen Daten zur Bildung des 1:3-Komplexes von Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden in Wasser, Methanol : Wasser 1:1 (Vol.) und Methanol. Die Daten zu Et-BTP wurden mittels Mikrokalorimetrie bestimmt, die übrigen Daten mittels TRLEFS. Die Werte für $T \cdot \Delta S$ wurden mit den in der jeweiligen Referenz angegebenen Temperatur berechnet (63: 25 °C; 24, 64: 20 °C).

	Ligand	Lösungs- mittel	ΔH [kJ/mol]	ΔS [J/(mol · K)]	$T \cdot \Delta S$ [kJ/mol]	ΔG [kJ/mol]	Lit.
	SO ₃ -Ph-BTP	H ₂ O	-12.3 ± 4.0	156.5 ± 10.4	46.6 ± 3.1	-58.9 ± 7.6	63
Eu(III)	nPr-BTP	MeOH : H ₂ O (1:1 Vol.)	-26.4 ± 1.8	138 ± 7	40 ± 2	-66.8 ± 2.8	24
	Et-BTP	MeOH	-73 ± 2	17 ± 6	5 ± 2	-77.7	64

Für Gemische mit geringem Wasseranteil ist folglich die Reaktionsenthalpie entscheidend. Da diese unter den gegebenen Bedingungen hauptsächlich von der Wechselwirkung der Metallionen und des Liganden abhängt (vgl. Kapitel 2.1.6), ist hier der Unterschied zwischen den Stabilitätskonstanten in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen und den Methanol/Wasser-Gemischen (bei gleichem Wassergehalt) gering. Die Tatsache, dass die Werte in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen jene, die in den Methanol/Wasser-Gemischen bestimmt wurden, geringfügig übersteigen, ist die Folge der schwächeren Donoreigenschaften von 2-Propanol verglichen mit Methanol.¹⁵³

Insgesamt scheint der Verlauf der Stabilitätskonstanten demnach das Resultat verschiedener Effekte zu sein. Die Einflüsse der unterschiedlichen Vorzugssolvatation und der unterschiedlichen Koordinationsstärke der Alkohole ist überlagert von einem Wechsel der Triebkraft der Komplexierung. Während bei geringen Wasseranteilen die Enthalpie der Reaktion entscheidend ist, dominiert bei einem hohen Wassergehalt die Entropie. Um die Bedeutung der einzelnen Einflüsse besser zu verstehen, müsste diese Studie auf weitere Alkohol/Wasser-Gemische ausgedehnt werden. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen aber deutlich, dass der Lösungsmittelleffekt auf die Speziation von An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexen sehr groß und schwer vorhersagbar ist. Bereits eine geringfügige Variation des Wassergehalts im Lösungsmittel bewirkt eine Änderung der thermodynamischen Daten um

mehrere Größenordnungen. Ändert sich zudem noch der Alkohol, ist eine Abschätzung des Lösungsmiteleinflusses noch problematischer. Durch diesen enormen Lösungsmiteleffekt ist es kaum möglich, die zahlreichen literaturbekannten Daten zum Komplexierungsverhalten verschiedener partitioning-relevanter Liganden zu vergleichen, da diese nur in den seltensten Fällen bei identischen Bedingungen ermittelt wurden. Möchte man verschiedene Liganden miteinander vergleichen, sollte man künftig darauf achten, möglichst das gleiche Lösungsmittel zu verwenden. Um eine bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen, ist es außerdem empfehlenswert ein Lösungsmittelgemisch mit im Rahmen der Löslichkeit des jeweiligen Liganden möglichst hohem Wassergehalt zu verwenden.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit verschiedenen partitioning-relevanten N-Donor-Liganden mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht. Cm(III) und Eu(III) dienten dabei aufgrund ihrer hervorragenden fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften als Vertreter der trivalenten Actiniden und Lanthaniden. Die erfolgreichsten der bisher im Rahmen des P&T-Konzepts für die selektive Extraktion von An(III) im SANEX-Prozess getesteten N-Donor-Liganden gehören zu den BTP- oder BTBP-Liganden. Obwohl diese Liganden bereits seit ca. 15 Jahren eingehend untersucht werden, ist die molekulare Ursache für ihre Selektivität bisher noch nicht verstanden. Für eine gezielte Weiterentwicklung dieser Extraktionsmittel ist allerdings ein fundamentales Verständnis dieser Ursache unumgänglich. Daher werden in verschiedenen nationalen und internationalen Projekten zum einen detaillierte Untersuchungen von An(III)- und Ln(III)-BTP- und -BTBP-Komplexen durchgeführt, zum anderen werden strukturell von den BTP- oder BTBP-Liganden abgeleitete Moleküle auf ihre Extraktions- und Komplexbildungseigenschaften hin untersucht.

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierte C5-BPP-Ligand (vgl. Abb. 1.3) ist ein Beispiel für ein solches strukturell auf den BTP-Liganden basierendes Molekül. In diesem sind die beiden Triazinringe des BTP-Grundgerüsts durch Pyrazolyringsysteme ersetzt worden. Im Gegensatz zu den BTP-Liganden ist C5-BPP nur mit Hilfe eines zusätzlichen lipophilen Anions in der Lage, selektiv An(III) mit hohen Trennfaktoren aus salpetersauren Lösungen zu extrahieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten laserspektroskopischen Untersuchungen sollen neben der Charakterisierung der An(III)- und Ln(III)-C5-BPP-Komplexe ein besseres Verständnis der Wirkung beziehungsweise Aufgabe des zusätzlichen lipophilen Anions ermöglichen.

Für die Komplexbildung von Cm(III) mit C5-BPP wurde in TRLFS-Untersuchungen in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser die Bildung von 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexen mit Emissionsbanden bei 603.7 nm, 607.7 nm und 611.6 nm nachgewiesen. Durch Analyse der Fluoreszenzspektren mittels Peakentfaltung wurden Speziationsdaten bestimmt, die Grundlage für die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Komplexbildungsschritte sind. Aus diesen log K-Werten ($\log K_1 = 6.9 \pm 0.2$, $\log K_2 = 4.3 \pm 0.1$, $\log K_3 = 3.6 \pm 0.1$) ließ sich die Bruttostabilitätskonstante des Cm(III)-C5-BPP 1:3-Komplexes $\log \beta_3 = 14.8 \pm 0.4$ bestimmen.

Um den Einfluss eines lipophilen Anions auf die Komplexbildung zu untersuchen, wurden weitere TRLFS-Experimente in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure durchgeführt. Wie im System ohne lipophiles Anion, wurde eine schrittweise Komplexbildung von Cm(III) mit

C5-BPP beobachtet. Anhand der verschiedenen Emissionsbanden mit Maxima bei 604.1 nm, 607.9 nm und 611.5 nm konnte gezeigt werden, dass bei geringen C5-BPP-Konzentrationen 2-Bromhexanoationen an das Cm(III) koordiniert sind, diese jedoch nach und nach durch den dreizähligen N-Donor-Liganden aus der inneren Koordinationssphäre des Metallions verdrängt werden und sich derselbe Cm(III)-C5-BPP 1:3-Komplex wie in Abwesenheit der 2-Bromcarbonsäure bildet. Die Bruttostabilitätskonstante des $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplexes ($\log \beta_3 = 13.3 \pm 0.4$) ist aufgrund der konkurrierenden Komplexbildung des lipophilen Anions kleiner als im System ohne 2-Bromhexansäure ($\log \beta_3 = 14.8 \pm 0.4$).

Durch den Vergleich der Emissionsbanden der Cm(III)-C5-BPP-Spezies, die in Methanol mit 3.3 Mol-% Wasser beobachtet wurden, mit der Emissionsbande der Cm(III)-C5-BPP-Spezies, die nach einem Extraktionsexperiment in der organischen Phase vorlag, konnte außerdem gezeigt werden, dass auch im zweiphasigen System der $(\text{Cm}(\text{C5-BPP})_3)^{3+}$ -Komplex gebildet wird. Die drei 2-Bromcarbonsäureanionen, die für die Ladungsneutralität des Komplexes in der organischen Phase notwendig sind, befinden sich demnach in einer äußeren Koordinationssphäre, wo sie keinen Einfluss auf das Cm(III)-Emissionsspektrum haben. Mit Hilfe der TRIFS-Untersuchungen gelang erstmals die Aufklärung der Stöchiometrie der extrahierten Spezies. Da dies aufgrund assoziativer Wechselwirkungen zwischen den Ligandmolekülen in der organischen Phase nicht anhand von Steigungsanalysen von Extraktionsexperimenten möglich war, haben die hier vorgestellten Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Funktion des zusätzlichen lipophilen Anions geleistet.

Bei vergleichbaren Experimenten mit Eu(III) und C5-BPP konnte ebenfalls die Bildung des 1:3-Komplexes sowohl in Ab- als auch in Anwesenheit von 2-Bromhexansäure gezeigt werden. Allerdings war eine quantitative Auswertung der Daten infolge von extrem kleinen Verschiebungen in den Fluoreszenzspektren in diesem Fall nicht möglich.

Ein anderer N-Donor-Ligand, dessen Komplexbildungseigenschaften im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, ist der $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ -Ligand (vgl. Abb. 1.4 links). $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ ist das derzeitige europäische Referenzmolekül für die Trennung von An(III) und Ln(III) im SANEX-Prozess. Eine Weiterentwicklung dieses sehr erfolgreichen Moleküls ist der $\text{CyMe}_4\text{-BTPPhen}$ -Ligand, welcher ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurde (vgl. Abb. 1.4 rechts). Bei diesem Liganden ist die für die tetradentate Komplexbildung eines Metallions notwendige *cis*-Konformation des Moleküls durch eine Phenanthrolineinheit im aromatischen Gerüst vorgegeben. Dies sollte einen positiven Einfluss auf das Extraktionsverhalten sowie auf die thermodynamischen Eigenschaften des Moleküls haben. Extraktionsuntersuchungen haben gezeigt, dass die Präorganisation tatsächlich eine schnellere

Extraktionskinetik und höhere Verteilungsverhältnisse im Vergleich zu CyMe₄-BTBP zur Folge hat. Die bisher veröffentlichten Studien zum Komplexierungsverhalten beider Liganden sind jedoch kaum vergleichbar, so dass bisher keine Aussage über den Einfluss der Präorganisation auf die thermodynamischen Eigenschaften des Liganden möglich war. Da bislang auch noch keine Daten zur Komplexierung von An(III) vorliegen, wurde in dieser Arbeit die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit CyMe₄-BTBP und CyMe₄-BTPPhen bei identischen Bedingungen untersucht, um einen Vergleich beider Liganden zu ermöglichen. Es hat sich gezeigt, dass die Komplexierungsreaktionen beider Liganden mit Cm(III) und Eu(III) bei den für die Laserfluoreszenzspektroskopie verwendeten Konzentrationen einer langsamen Kinetik unterliegen und bis zu 24 Stunden für die Einstellung des chemischen Gleichgewichts notwendig sind. Während bei den kinetischen Studien die intermediäre Bildung der 1:1-Komplexe nachgewiesen wurde, konnten in den equilibrierten Proben von Cm(III) und Eu(III) mit CyMe₄-BTBP und CyMe₄-BTPPhen ausschließlich die 1:2-Komplexe nachgewiesen werden. Durch Analyse der mit fortschreitender Komplexierung stark zunehmenden Intensität der Spektren war es möglich, die Bildung der 1:2-Komplexe zu quantifizieren und Gleichgewichtskonstanten für die Komplexierungsreaktionen zu bestimmen. Für den 1:2-Komplex von Cm(III) mit CyMe₄-BTPPhen ergab sich eine Stabilitätskonstanten von $\log \beta_2 = 13.8 \pm 0.2$, mit CyMe₄-BTBP $\log \beta_2 = 12.4 \pm 0.3$. Für Eu(III) wurden Werte von $\log \beta_2 = 11.6 \pm 0.4$ (CyMe₄-BTPPhen) und $\log \beta_2 = 11.3 \pm 0.3$ (CyMe₄-BTBP) bestimmt. Die Stabilitätskonstanten der 1:2-Komplexe mit CyMe₄-BTPPhen sind demnach, vor allem für Cm(III), höher als die der CyMe₄-BTBP-Komplexe. Dies zeigt, dass die Präorganisation des CyMe₄-BTPPhen-Liganden einen positiven Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften des Liganden hat. Weiterhin ist die Differenz zwischen den Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-Komplexe für CyMe₄-BTPPhen größer als für den CyMe₄-BTBP-Liganden. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Extraktionsexperimenten, bei denen für CyMe₄-BTPPhen deutlich höhere Trennfaktoren beobachtet wurden.

Neben den Komplexierungsuntersuchungen wurden auch mit diesen Liganden Extraktionsexperimente durchgeführt und die extrahierten Cm(III)- und Eu(III)-CyMe₄-BTBP- und -CyMe₄-BTPPhen-Spezies in der organischen Phase laserfluoreszenzspektroskopisch untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass im zweiphasigen Experiment neben den 1:2-Komplexen, bei denen die neunte Koordinationsstelle der Metallionen durch ein Solvensmolekül besetzt ist, auch ein ternärer Komplex gebildet wird, bei dem sich zusätzlich zu den zwei N-Donor-Ligandmolekülen ein Nitration in der inneren Koordinationssphäre des

Metallions befindet. Diese Studie liefert somit einen wichtiger Beitrag zur Aufklärung der bislang unklaren Struktur der extrahierten Spezies.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit N-Donor-Liganden untersucht. Dazu wurde nPr-BTP (vgl. Abb. 1.5) aufgrund seiner guten Komplexierungseigenschaften als Referenzmolekül gewählt. Zwar ist bekannt, dass die Wahl des Lösungsmittels die Speziation von An(III)- und Ln(III)-BTP-Komplexen beeinflusst, eine systematisch Studie darüber lag bisher allerdings nicht vor. Um jedoch die thermodynamischen Daten verschiedener Liganden, die häufig nicht bei identischen Bedingungen erhalten wurden, miteinander vergleichen zu können, ist eine genaue Kenntnis des Lösungsmittelleffekts notwendig. Die im Rahmen der Dissertation durchgeführten Arbeiten fokussierten sich dabei auf Alkohol/Wasser-Gemische, wobei zum einen der Einfluss des Wassergehalts und zum andern der Einfluss der Alkylgruppe des Alkohols untersucht wurde.

Um den Einfluss des Wassergehaltes im Lösungsmittelgemisch zu untersuchen, wurde die Komplexierung von Cm(III) mit nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen mit einem Wassergehalt zwischen 50 Vol.-% und 5 Vol.-% untersucht. Dabei wurde unabhängig vom Lösungsmittelgemisch ausschließlich die direkte Umsetzung von Cm(III) zum $(\text{Cm}(\text{nPr-BTP})_3)^{3+}$ -Komplex beobachtet. Durch Analyse der Fluoreszenzspektren mittels Peakentfaltung wurde für jedes Experiment die konditionale Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes bestimmt. Bei einem Wassergehalt von 50 Vol.-% beträgt diese $\log \beta_3 = 14.4 \pm 0.1$. Nimmt der Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch ab, steigt dieser Wert erst geringfügig ($\log \beta_3 = 15.4 \pm 0.2$ bei einem Wassergehalt von 20 Vol.-%) und bei niedrigem Wassergehalt sehr stark an. Die Stabilitätskonstante des 1:3-Komplexes bei einem Wasseranteil von 5 Vol.-% liegt mit $\log \beta_3 = 17.8 \pm 0.4$ um ca. 3.5 Größenordnungen über der im 1:1-Gemisch bestimmten Konstanten. Ein Vergleich der Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vom Wassergehalt mit Daten zur Vorzugssolvatation von Cm(III) in Methanol/Wasser-Gemischen und mit den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Solvensspezies zeigt, dass die Zunahme der Stabilitätskonstanten mit Veränderungen in der Solvathülle des Metallions zu begründen ist. Mit abnehmendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch steigt der Anteil der Methanolmoleküle in der Solvathülle des Cm(III)-Ions bei niedrigem Wassergehalt erst geringfügig und dann deutlich an. Da Methanolmoleküle schwächer koordinieren als Wassermoleküle, wird die Komplexierung mit nPr-BTP mit zunehmendem Anteil an Methanolmolekülen in der inneren Koordinationssphäre begünstigt.

Analog zu Cm(III) wurden auch Komplexierungsstudien mit Eu(III) und nPr-BTP in Methanol/Wasser-Gemischen durchgeführt. Auch hier wurde ausschließlich die Bildung des 1:3-Komplexes beobachtet. Die Zunahme der Stabilitätskonstanten dieses Komplexes folgt einem ähnlichen Verlauf wie die des Cm(III)-nPr-BTP 1:3-Komplexes. Bei einem Wassergehalt von 50 Vol.-% wurde eine Stabilitätskonstante von $\log \beta_3 = 12.0 \pm 0.1$ bestimmt, für einen Wassergehalt von 5 Vol.-% eine Stabilitätskonstante von $\log \beta_3 = 14.7 \pm 0.4$. Da die im Vergleich zu Cm(III) etwas geringere Zunahme der Stabilitätskonstanten wohl auf den relativ großen Ungenauigkeiten, mit denen die Werte bei geringen Wasseranteilen behaftet sind, beruht, zeigen die Ergebnisse, dass der Lösungsmittelleffekt auf die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar ist. Unabhängig von der Zusammensetzung des Lösungsmittels unterscheiden sich die Stabilitätskonstanten der $(M(nPr-BTP)_3)^{3+}$ -Komplexe konstant um ca. 2.5 Größenordnungen.

Da neben Methanol/Wasser-Gemischen häufig auch andere Alkohol/Wasser-Gemische als Lösungsmittel für Untersuchungen mit partitioning-relevanten Liganden eingesetzt werden, wurde auch der Einfluss der Alkylkette des Alkohols untersucht. Dazu wurden analoge Komplexierungsuntersuchungen von Cm(III) mit nPr-BTP in 2-Propanol/Wasser-Gemischen mit unterschiedlichem Wassergehalt durchgeführt und die Ergebnisse mit jenen im Methanol/Wasser-System verglichen. Auch in den Gemischen aus 2-Propanol und Wasser wurde ausschließlich die Bildung des 1:3-Komplexes beobachtet. Dabei hat sich gezeigt, dass die Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten dieses Komplexes vom Wassergehalt noch größer ist als im Methanol/Wasser-System. Bei einem Wasseranteil von 50 Vol.-% wurde für die Stabilitätskonstante des $(Cm(nPr-BTP)_3)^{3+}$ -Komplexes ein Wert von $\log \beta_3 = 12.4 \pm 0.2$ bestimmt, bei einem Wassergehalt von 5 Vol.-% ein Wert von $\log \beta_3 = 17.5 \pm 0.4$. Insgesamt nimmt die Stabilitätskonstante im untersuchten Bereich um ca. fünf Größenordnungen zu.

Vergleicht man die Stabilitätskonstanten in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen mit denen in Methanol/Wasser-Gemischen, zeigt sich, dass sich die Werte bei Gemischen mit hohem Alkoholanteil kaum unterscheiden, bei geringem Alkoholanteil hingegen sehr stark. Die Stabilitätskonstanten des 1:3-Komplexes liegen in den 2-Propanol/Wasser-Gemischen für $\chi_{\text{Wasser}} < 0.4$ etwa eine halbe Größenordnung über den in Methanol/Wasser-Gemischen mit vergleichbarem Molenbruch des Wassers bestimmten Werten. Bei Gemischen mit hohem Wasseranteilen hingegen sind die Werte in den Methanol/Wasser-Gemischen etwa zwei Größenordnungen höher. Dieser Verlauf lässt schließen, dass diese Entwicklung der Stabilitätskonstanten das Resultat der Überlagerung verschiedener Effekte ist. Die Untersuchung der Solvensspezies in 2-Propanol/Wasser-Gemischen zeigt, dass die Cm(III)-Solvathülle in großen Teilen des untersuchten Bereichs stärker von Wasser dominiert ist als

dies bei den Methanol/Wasser-Gemischen der Fall ist. Diese stärkere Vorzugssolvatisierung durch Wasser bewirkt die geringeren Stabilitätskonstanten des 1:3-Komplexes in 2-Propanol/Wasser-Gemischen mit hohen Wasseranteilen. Ein weiterer Effekt, der für die Abhängigkeit der Stabilitätskonstante vom Wassergehalt eine Rolle spielt, ist die Triebkraft der Komplexbildung bei unterschiedlichen Wassergehalten. Aus literaturbekannten thermodynamischen Daten zur Komplexbildung von Eu(III) mit verschiedenen BTP-Liganden zeigt sich, dass die Reaktion bei geringem Wasseranteil enthalpiegetrieben, bei hohem Wasseranteil hingegen entropiegetrieben ist. Da die bei geringen Wasseranteilen sehr stark negative Enthalpie dabei kaum vom Lösungsmittel abhängt, ist der Unterschied zwischen den Systemen bei niedrigem Wassergehalt nur gering. Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor sind die schwächeren elektrostatischen Wechselwirkungen der 2-Propanolmoleküle mit dem Cm(III)-Ion im Vergleich zu Methanolmolekülen. Dieser Unterschied bewirkt, dass die Stabilitätskonstanten bei geringen Wasseranteilen im 2-Propanol/Wasser-System etwas größer sind als im Methanol/Wasser-System.

Insgesamt haben diese Arbeiten gezeigt, welche große Bedeutung die Wahl des Lösungsmittels auf die konditionalen Stabilitätskonstanten von Cm(III)- und Eu(III)-BTP-Komplexen hat. Bereits geringfügige Änderungen im Wassergehalt bei verschiedenen Studien erschweren einen adäquaten Vergleich der Daten. Ändert sich zusätzlich der verwendete Alkohol, scheint ein zuverlässiger Vergleich kaum noch möglich. Basierend auf den hier erhaltenen Ergebnissen wird empfohlen, zukünftige Untersuchungen im gleichen Lösungsmittel durchzuführen. Wenn dies jedoch beispielsweise aus Gründen der Löslichkeit nicht möglich ist, können anhand der hier vorgestellten Daten Lösungsmittelleffekte berücksichtigt werden, um so auch Daten, die in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen beziehungsweise bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen bestimmt wurden, gegenüberstellen zu können.

8. Literaturverzeichnis

- ¹ M. Salvatores, G. Palmiotti, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **2011**, *66*, 144-166.
- ² OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), *Status and Assessment Report on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, Paris, **1999**.
- ³ J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H. W. Wiese, G. Heusener, J. Tommasi, G. Youinou, *Nucl. Energy* **2003**, *42*, 263-277.
- ⁴ OECD, Nuclear Energy Agency (NEA), *Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation*, NEA No. 6894, Paris, **2011**.
- ⁵ D. F. Peppard, P. R. Gray, M. M. Markus, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 6063-6064.
- ⁶ D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier, W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1957**, *4*, 334-343.
- ⁷ C. Musikas, P. Vitorge, D. Pattee, *Progress in trivalent actinide lanthanide group separation*, International Solvent Extraction Conference (ISEC 1983), Denver, Colorado, USA, 26. August – 2. September **1983**.
- ⁸ Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 61-68.
- ⁹ Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155-1170.
- ¹⁰ Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 23-32.
- ¹¹ 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 J. Chem.* **2006**, *30*, 1171-1183.
- ¹² S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 213-229.
- ¹³ M. G. B. Drew, M. R. S. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 239-241.
- ¹⁴ M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, A. Geist, C. Madic, M. Weigl, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*, 645-662.
- ¹⁵ M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, C. Hill, C. Madic, *Dalton Trans.* **2006**, 1645-1653.
- ¹⁶ A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. S. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson, C. Madic, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463-483.
- ¹⁷ A. Geist, M. A. Denecke, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, K. Gompper, *FZK-Nachrichten* **2005**, *37*, 191-196.
- ¹⁸ M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880-2908.
- ¹⁹ A. Geist, U. Müllich, A. Wilden, S. Gülland, G. Modolo, *C5-BPP - a new highly selective extractant for the separation of trivalent actinides from lanthanides*, 19th International Solvent Extraction Conference (ISEC 2011), Santiago, Chile, 3.-7. Oktober **2011**.
- ²⁰ D. Magnusson, B. Christiansen, M. R. S. Foreman, A. Geist, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 97-106.

-
- 21 G. Modolo, A. Wilden, H. Daniels, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, *Radiochim. Acta* **2013**, *101*, 155-162.
- 22 A. Wilden, G. Modolo, C. Schreinemachers, F. Sadowski, S. Lange, M. Sypula, D. Magnusson, A. Geist, F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31*, 519-537.
- 23 F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, J. F. Desreux, G. Vidick, N. Bouslimani, G. Modolo, A. Wilden, M. Sypula, T.-H. Vu, J.-P. Simonin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093-13102.
- 24 S. Trumm, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3022-3028.
- 25 A. Geist, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, *FZK-Nachrichten* **2004**, *36*, 97-102.
- 26 R. Malmbeck, C. Nourry, M. Ougier, P. Souček, J. P. Glatz, T. Kato, T. Koyama, *Energy Procedia* **2011**, *7*, 93-102.
- 27 W. B. Lantham, T. C. Runion, *PUREX process for plutonium and uranium recovery*, USEAC Report ORNL-479, Oak Ridge, **1949**.
- 28 B. Dinh, P. Moisy, P. Baron, J.-N. Calor, D. Espinoux, B. Lorrain, M. Benchikouhne-Ranchoux, *Modified PUREX first-cycle extraction for neptunium recovery*, International Solvent Extraction Conference (ISEC 2008), Tucso, Arizona, USA, 15.-19. September **2008**.
- 29 Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 91-103.
- 30 D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J. P. Glatz, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 351-355.
- 31 G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703-721.
- 32 D. Magnusson, B. Christiansen, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 26-35.
- 33 G. Modolo, P. Kluxen, A. Geist, *Radiochim. Acta* **2010**, *98*, 193-201.
- 34 C. Madic, M. J. Hudson, *High Level Liquid Waste Partitioning by Means of Completely Incinerable Extractants*, European Commission Contract No. FI2W-CT91-0112, EUR 18038, Luxembourg, **1998**.
- 35 G. Modolo, R. Odoj, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 33-53.
- 36 C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, S. Englund, M. Nilsson, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 225-233.
- 37 F. W. Lewis, M. J. Hudson, L. M. Harwood, *Synlett* **2011**, 2609-2632.
- 38 M. J. Hudson, L. M. Harwood, D. M. Laventine, F. W. Lewis, *Inorg. Chem.* **2012**, *52*, 3414-3428.
- 39 P. J. Panak, A. Geist, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1199-1236.
- 40 M. Weigl, A. Geist, U. Müllich, K. Gompper, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 845-860.
- 41 M. G. B. Drew, D. Guillaneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, M. L. Russell, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 12-15.

- 42 P. B. Iveson, C. Riviere, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuery, M. Ephritikhine, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, 1512-1513.
- 43 M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8418-8425.
- 44 M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti, K. Gompper, *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 872-882.
- 45 N. L. Banik, B. Schimmelpfennig, C. M. Marquardt, B. Brendebach, A. Geist, M. A. Denecke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5117-5122.
- 46 N. L. Banik, M. A. Denecke, A. Geist, G. Modolo, P. J. Panak, J. Rothe, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 172-174.
- 47 C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 14068-14074.
- 48 C. Hill, D. Guillaneux, L. Berthon, C. Madic, *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, *Supplement 3*, 309-312.
- 49 C. Hill, L. Berthon, C. Madic, *Study of the stability of BTP extractants under radiolysis*, International Conference on Nuclear Energy Systems for Future Generations and Global Sustainability (GLOBAL 2005), Tsukuba, Japan, 9.-13. Oktober **2005**.
- 50 B. J. Mincher, G. Modolo, S. P. Mezyk, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 415-436.
- 51 M. Nilsson, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J. O. Liljenzin, G. Modolo, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 823-843.
- 52 D. Girnt, P. W. Roesky, A. Geist, C. M. Ruff, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9627-9635.
- 53 A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7582-7589.
- 54 B. B. Beele, E. Rüdiger, F. Schwörer, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12139-12147.
- 55 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, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5199-5207.
- 56 C. Ekberg, E. Aneheim, A. Fermvik, M. Foreman, E. Löfström-Engdahl, T. Retegan, I. Spendlikova, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5133-5137.
- 57 F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. Distler, J. John, K. Stamberg, A. Núñez, H. Galán, A. G. Espartero, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1509-1519.
- 58 L. M. Harwood, F. W. Lewis, M. J. Hudson, J. John, P. Distler, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 551-576.
- 59 G. Benay, R. Schurhammer, G. Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2922-2934.
- 60 F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, V. Hubscher-Bruder, V. Videva, F. Arnaud-Neu, K. Stamberg, S. Vyas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4993-5005.
- 61 D. M. Whittaker, T. L. Griffiths, M. Helliwell, A. N. Swinburne, L. S. Natrajan, F. W. Lewis, L. M. Harwood, S. A. Parry, C. A. Sharrad, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3429-3444.
- 62 V. Hubscher-Bruder, J. Haddaoui, S. Bouhroum, F. Arnaud-Neu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1363-1371.

-
- 63 C. M. Ruff, U. Müllich, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14594-14602.
- 64 N. Rawat, A. Bhattacharyya, S. K. Ghosh, T. Gadly, B. S. Tomar, *Radiochim. Acta* **2011**, *99*, 705-712.
- 65 S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, 1. Auflage, John Wiley Sons Ltd., Chichester, **2006**.
- 66 N. M. Edelstein, *J. Alloy. Compd.* **1995**, *223*, 197-203.
- 67 G. R. Choppin, *J. Alloy. Compd.* **1995**, *223*, 174-179.
- 68 G. T. Seaborg, *Radiochim. Acta* **1993**, *61*, 115-122.
- 69 N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, L. R. Morss, *Summary and Comparison of Properties of the Actinide and Transactinide Elements*, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 1. Auflage, Band 3, Springer Verlag, Dordrecht, Niederlande, **2006**, 1753-1835.
- 70 J.-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science - Theory and Practice*, 1. Auflage, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, **1989**.
- 71 G. R. Choppin, M. P. Jensen, *Actinides in Solution: Complexation and Kinetics*, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 1. Auflage, Band 4, Springer Verlag, Dordrecht, Niederlande, **2006**, 2524-2621.
- 72 S. Skanthakumar, M. R. Antonio, R. E. Wilson, L. Soderholm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3485-3491.
- 73 R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- 74 R. M. Diamond, K. Street, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1461-1469.
- 75 M. Miguiriditchian, D. Guillaneux, D. Guillaumont, P. Moisy, C. Madic, M. P. Jensen, K. L. Nash, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1404-1412.
- 76 G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 283-299.
- 77 J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters, S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2623-2633.
- 78 J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, in: P. Hänninen, H. Härmä, *Lanthanide Luminescence - Photophysical Analytical and Biological Aspects*, 1. Auflage, Springer Verlag, **2011**, 1-45.
- 79 G. Meinrath, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *224*, 119-126.
- 80 J. V. Beitz, G. Jursich, J. C. Sullivan, *J. Less Common Met.* **1986**, *126*, 301.
- 81 N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 948-973.
- 82 G. K. Liu, J. V. Beitz, *J. Lumin.* **1990**, *45*, 254-257.
- 83 W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswhite, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2301-2308.
- 84 G. Liu, J. V. Beitz, *Optical Spectra and Electronic Structure*, in: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 1. Auflage, Band 3, Springer Verlag, Dordrecht, Niederlande, **2006**, 2013-2111.

- 85 C. M. Ruff, *Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- 86 W. T. Carnall, *The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, in: K. A. Gschneidner, L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1. Auflage, Band 3, Elsevier, **1979**, 171-208.
- 87 B. Marmodée, J. S. de Klerk, F. Ariese, C. Gooijer, M. U. Kumke, *Anal. Chim. Acta* **2009**, 652, 285-294.
- 88 S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, 229, 383-390.
- 89 M. Latva, J. Kankare, *J. Coord. Chem.* **1998**, 43, 121-142.
- 90 O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.* **2002**, 282, 21-30.
- 91 G. R. Choppin, Z. M. Wang, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 249-252.
- 92 M. Albin, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 895-900.
- 93 C. K. Jørgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.* **1964**, 8, 281-290.
- 94 J.-C. G. Bünzli, J.-R. Yersin, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 605-607.
- 95 P. K. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3061-3069.
- 96 J. Sytsma, K. M. Murdoch, N. M. Edelstein, L. A. Boatner, M. M. Abraham, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 12668-12676.
- 97 P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhofer, T. Fanghänel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 5279-5285.
- 98 W. T. Carnall, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 3510-3514.
- 99 P. J. Panak, *Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- 100 J. V. Beitz, *Radiochim. Acta* **1991**, 52/53, 35-39.
- 101 R. Klenze, J. I. Kim, H. Wimmer, *Radiochim. Acta* **1991**, 52/53, 97-103.
- 102 C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, 226, 135-138.
- 103 G. Geipel, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 844-854.
- 104 A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2058-2059.
- 105 J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2769-2770.
- 106 J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1599-1608.
- 107 G. Stein, E. Würzberg, *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 208-213.
- 108 W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 334-340.
- 109 T. Kimura, G. R. Choppin, *J. Alloy. Compd.* **1994**, 213, 313-317.
- 110 T. Kimura, G. R. Choppin, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **1996**, 72, 61-64.
- 111 A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 493-504.

-
- ¹¹² T. Kimura, R. Nagaishi, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochim. Acta* **2001**, *89*, 125-130.
- ¹¹³ R. M. Supkowski, W. D. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 44-48.
- ¹¹⁴ I. Billard, *Lanthanide and actinide solution chemistry as studied by time-resolved emission spectroscopy*, in: K. A. Gschneidner, J.-C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1. Auflage, Band 33, Elsevier, **2003**, 465-514.
- ¹¹⁵ C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 3. Auflage, WILEY-VCH Verlag Weinheim, **2003**.
- ¹¹⁶ C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 105-113.
- ¹¹⁷ J. Catalán, *Solvent Effects Based on Pure Solvent Scales*, in: G. Wypych, *Handbook of Solvents*, 1. Auflage, ChemTec Publishing, William Andrew Inc., Toronto, New York **2001**, 583-616.
- ¹¹⁸ A. Hantzsch, *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* **1922**, *55*, 953-979.
- ¹¹⁹ IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology* 2. Auflage, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- ¹²⁰ S. Ahrland, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 2019-2039.
- ¹²¹ P. Müller, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.
- ¹²² C. Reichardt, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 119-131.
- ¹²³ C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
- ¹²⁴ P. Nicolet, C. Laurence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1071-1079.
- ¹²⁵ C. Laurence, P. Nicolet, M. Helbert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1986**, 1081-1090.
- ¹²⁶ M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 337-341.
- ¹²⁷ M. J. Kamlet, M. E. Jones, R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1979**, 342-348.
- ¹²⁸ R. W. Taft, J.-L. M. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 153-186.
- ¹²⁹ M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, J. M. Harris, R. W. Taft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 1097-1101.
- ¹³⁰ E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 846-854.
- ¹³¹ A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2770-2777.
- ¹³² E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3253-3260.
- ¹³³ K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 1-37.
- ¹³⁴ R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886-2894.
- ¹³⁵ M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377-383.
- ¹³⁶ M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027-6038.
- ¹³⁷ C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J.-L. M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807-5816.

- 138 V. Gutmann, E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1966**, *2*, 257-260.
- 139 U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235-1257.
- 140 Y. Y. Fialkov, V. L. Chumak, *Mixed Solvents*, in: G. Wypych, *Handbook of Solvents*, 1. Auflage, ChemTec Publishing, William Andrew Inc., Toronto, New York **2001**, 505-564.
- 141 Z. B. Maksimović, C. Reichardt, A. Spirić, *Z. Anal. Chem.* **1974**, *270*, 100-104.
- 142 U. Buhvestov, F. Rived, C. Rafols, E. Bosch, M. Rosés, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 185-192.
- 143 Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1015-1021.
- 144 Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1751-1758.
- 145 H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 724-733.
- 146 R. D. Skwierczynski, K. A. Connors, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 467-472.
- 147 E. Bosch, M. Roses, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3541-3546.
- 148 M. Roses, C. Rafols, J. Ortega, E. Bosch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1607-1615.
- 149 M. Roses, U. Buhvestov, C. Rafols, F. Rived, E. Bosch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1341-1348.
- 150 F. Tanaka, Y. Kawasaki, S. Yamashita, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 1083-1090.
- 151 S. Trumm, G. Lieser, P. J. Panak, *Radiochim. Acta* **2011**, *99*, 783-790.
- 152 E. N. Rizkalla, G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.* **1992**, *180*, 325-336.
- 153 I. Persson, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1153-1161.
- 154 R. S. Dickins, D. Parker, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 697-698.
- 155 T. Stumpf, T. Rabung, R. Klenze, H. Geckeis, J. I. Kim, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2001**, *238*, 219-224.
- 156 S. Stumpf, T. Stumpf, J. Lützenkirchen, C. Walther, T. Fanghänel, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2008**, *318*, 5-14.
- 157 S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214-217.
- 158 P. J. Breen, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 536-540.
- 159 S. Lis, G. R. Choppin, *Mater. Chem. Phys.* **1992**, *31*, 159-161.
- 160 F. Tanaka, S. Yamashita, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2044-2046.
- 161 S. Trumm, G. Lieser, M. R. S. Foreman, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 923-929.
- 162 M. Steppert, I. Císařová, T. Fanghänel, A. Geist, P. Lindqvist-Reis, P. J. Panak, P. Štěpnička, S. Trumm, C. Walther, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 591-600.

9. Liste der Veröffentlichungen

9.1 Publikationen

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7582-7589.

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, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5199-5207.

A. Bremer, C. Ruff, D. Girnt, U. Müllich, J. Rothe, P. W. Roesky, P. J. Panak, M. A. Denecke, A. Geist, *C5-BPP as a Ligand for Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation*, ANKA Highlights **2012**. (eingeladener Beitrag)

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Radiochim. Acta* **2013**, 101, 285-292.

A. Bremer, D. M. Whittaker, C. A. Sharrad, A. Geist, P. J. Panak, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 2684-2694.

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Solvent effect on the stability constants of Cm(III)- and Eu(III)-nPr-BTP complexes*, in Vorbereitung.

9.2 Vorträge

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Complexation of Cm(III) with C₅-hemi-BTP studied by TRLFS*, GDCh Wissenschaftsforum Chemie 2011, 4. -7. September **2011**, Bremen.

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Complexation of Cm(III) with 2,6-bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine (C5-BPP) studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, NRC-8, EuCheMS International Conference on Nuclear and Radiochemistry, 16.-21. September **2012**, Como, Italien.

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Selective complexation of f-elements – Partitioning & Transmutation*, 1. Projektstatusgespräch zur BMBF-geförderten Nuklearen Sicherheitsforschung, 6.-7. März **2013**, Karlsruhe. (eingeladener Vortrag)

A. Bremer, D. M. Whittaker, A. Geist, P. J. Panak, *Complexation of Cm(III) and Eu(III) with CyMe₄-BTBP and CyMe₄-BTPPhen studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy*, EUFEN 2 (European F-Element Network), 15.-18. April **2013**, Dublin, Irland.

9.3 Posterpräsentationen

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Complexation of Cm(III) with the partitioning relevant ligand C5-BPP studied by TRLFS*, Joint ITU-INE Research Fellows' Day, 22. Juni **2012**, Karlsruhe.

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Complexation of Cm(III) with the partitioning relevant ligand C5-BPP studied by TRLFS*, 7th ESSSMIISC (Seventh European Summer School on Supramolecular, Intramolecular, Interaggregate Interactions and Separation Chemistry, 20.-23. Juli **2012**, Moskau, Russland.

A. Bremer, A. Geist, P. J. Panak, *Influence of the solvent on the complexation of Cm(III) with nPr-BTP studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, 9th International Conference on the Chemistry and Physics of the Actinide Elements, ACTINIDES 2013, 21.-26. Juli **2013**, Karlsruhe.

A. Bremer, D. M. Whittaker, A. Geist, P. J. Panak, *Complexation of Cm(III) and Eu(III) with CyMe₄-BTBP and CyMe₄-BTPPhen studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, Joint ITU-INE Research Fellows' Day, 6. Februar **2014**, Karlsruhe.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung von

Cm(III) und Eu(III) mit partitioning-relevanten N-Donor-Liganden

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~~/bisher 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.