

Inaugural - Dissertation

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

vorgelegt von
M. Sc. Thomas Sittel
aus Worms

Tag der mündlichen Prüfung:
16. Juli 2021

Spektroskopische Untersuchung zur Komplexierung von Actiniden & Lanthaniden mit organischen Liganden

Erstgutachter: Prof. Dr. Petra J. Panak

Zweitgutachter: Prof. Dr. Horst Geckeis

ausgeführt am

Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und am

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Institut für
Nukleare Entsorgung (INE)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2018 bis März 2021 unter der Leitung von Prof. Dr. Petra Panak und Herrn Dr. Andreas Geist am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) - Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt.

Ich danke meinen beiden Betreuern Frau Prof. Dr. Petra J. Panak und Herrn Dr. Andreas Geist für die exzellente wissenschaftliche Betreuung, die interessante Themenstellung und der steten Bereitschaft und Verfügbarkeit für fachliche und weltliche Diskussionen.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Horst Geckeis, Institutsleiter des KIT-INE, für die Schaffung des finanziellen Rahmens, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre sowie für die mir gewährte Möglichkeit, die experimentellen Arbeiten mit all den nötigen Freiheiten in seinen Laboren durchführen zu dürfen.

Großen Dank schulde ich zudem Dr. Christian Adam für die - zeitlich leider begrenzte - Betreuung meiner ersten Arbeiten und die Vermittlung des notwendigen experimentellen und technischen Wissens über die NMR-Spektroskopie. Die überaus interessanten wissenschaftlichen und weltlichen Diskussionen am NMR-Spektrometer werden auch auf absehbarer Zeit unerreicht bleiben.

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Michael Trumm und Dr. Patrik Wessling für die Unterstützung bei den quantenchemischen Berechnungen, den TRLFS-Messungen und Extraktionsexperimenten.

Udo Müllich danke ich für die Unterstützung in der Synthese, für all die durchgeführten Bestellaufträge in meinem Namen und die Bereitschaft das NMR-Spektrometer in regelmäßiger Zusammenarbeit oder in meiner Vertretung mit Stickstoff und Helium zu versorgen.

Ein weiterer Dank gilt den Forschungspraktikanten Felix, Max, Max und Dennis sowie unserer wissenschaftlicher Hilfskraft Cedric, welche alle maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des KIT-INE für die gute und stets entspannte Zusammenarbeit. Insbesondere geht mein Dank an die Auszubildenden Ariane, Alex und Miriam für die Unterstützung bei der Ligandsynthese.

Ich danke meinen aktuellen und ehemaligen Kollegen der Kaffeerrunde Patrik, Martin, Nicole, Christian, Michael, Fabian und Felix für das sehr entspannte und tolerante Arbeitsklima, die stets vorhandene Hilfsbereitschaft und für die interessanten und humorvollen Diskussionen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Freundin Kathrin, meiner Familie sowie meinen Freunden und Bekannten bedanken, die mich über die gesamte Studien- und Doktorandenzeit hinweg unterstützt haben.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Metall-Ligand-Wechselwirkung in Ln(III), An(III) und An(IV)-Komplexverbindungen mit O-, N,O- und N-Donorliganden. Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der NMR-Spektroskopie, die durch Methoden wie die *Electron Spray Ionization* Massenspektrometrie (ESI-MS), die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) und quantenmechanische Modellrechnungen punktuell ergänzt wird.

Der erste Teil der Arbeit konzentriert sich auf die NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung von Ln(III) und Am(III) mit dem O-Donorliganden N,N,N',N'-Tetraethylglycolamid (TEDGA). Daraus geht hervor, dass die Ln(III)-O und Am(III)-O-Bindung im $[M(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplex ($M = \text{Ln}, \text{Am}$) ähnliche Bindungseigenschaften besitzen. Die Wechselwirkung zwischen Ligand und Am(III) bzw. Ln(III) ist daher von vergleichbarer elektrostatischer Natur.

Im zweiten Teil wird die Komplexbildung von Ln(III) und Am(III) mit dem N,O-Donorliganden N,N,N',N'-Tetraethyl-2,6-carboxamidopyridin (Et-Pic) untersucht. Die NMR-Analyse von $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($M = \text{Ln}, \text{Am}$) legt ähnliche Bindungseigenschaften von Ln(III)-O und Am(III)-O-Bindung nahe. Im Gegensatz dazu zeigen die Ln(III)-N und Am(III)-N-Bindung unterschiedliche Eigenschaften. Der partiell höhere kovalente Bindungsanteil der An(III)-N-Bindung kann mittels TRLFS bestätigt werden, da Cm(III) um eine Größenordnung stabilere 1:3-Komplexe mit Et-Pic bildet als Eu(III).

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der NMR-spektroskopischen Studie von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ ($n\text{Pr-BTP} = 2,6\text{-Bis(dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin}$). Abhängig von der Wahl des Lösungsmittels zeigen sich für $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ unterschiedliche Komplexspezies. Eine asymmetrische Spezies wird in polar-protischen Lösungsmitteln gebildet, wohingegen eine symmetrische Spezies in polar-aprotischen Lösungsmitteln auftritt. Die symmetrische Spezies ist dabei isostrukturell zu den bereits untersuchten Komplexen $[M(n\text{Pr-BTP})_3]^{3+}$ ($M = \text{Ln}, \text{Am}$). Untersuchungen von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in einer Vielzahl deuterierter Lösungsmittel und binären Lösungsmittelgemischen zeigen, dass die Ligandkonfiguration von der Fähigkeit des Lösungsmittels abhängig ist, aktiv H-Brückenbindungen auszubilden. Ursache hierfür ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Komplex und dem Lösungsmittel. Unterstützt werden die experimentellen Befunde durch theoretische Rechnungen, die die Struktur der asymmetrischen Spezies untersuchen.

Abstract

This work investigates the metal-ligand interaction of O-, N,O- and N-donor ligands with Ln(III), An(III) and An(IV). The main focus lies on NMR spectroscopy, which is supported by electron spray ionization mass spectra analysis (ESI-MS), time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS) and quantum mechanics.

The first part of this thesis focuses on the NMR spectroscopic study of the complexation of Ln(III) and Am(III) with the O-donor ligand N,N,N',N'-tetraethyldiglycolamid (TEDGA). The NMR analyses of $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($M = \text{Ln}, \text{Am}$) show similar bonding properties of the Ln(III)-O and Am(III)-O bond. Therefore, both the Ln(III)-O and Am(III)-O interaction are mainly driven by electrostatic forces.

The second part deals with the complexation of Ln(III) and Am(III) with the N,O-donor ligand N,N,N',N'-tetraethyl-2,6-carboxamidopyridine (Et-Pic). By using NMR spectroscopy slight differences in the Ln(III)-N and Am(III)-N interaction are found. In contrast, the Ln(III)-O and Am(III)-O bond in the $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($M = \text{Ln}, \text{Am}$) complex show similar bonding properties. Furthermore, significant differences in complex stability constants are observed by using TRLFS. The 1:3 Cm(III) complex is by one order of magnitude more stable than the respective Eu(III) complex. The results are in exact agreement with the partially covalent character of the An(III)-N bond in comparison to the Ln(III)-N bond.

The third part of this thesis focuses on a combined NMR spectroscopic and theoretical investigation on $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ ($n\text{Pr-BTP} = 2,6\text{-bis(dipropyl-1,2,4-triazine-3-yl)pyridine}$). Depending on the solvent used, the formation of different complex species for $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ is observed. In polar aprotic solvents, a symmetric complex is obtained which is isostructural with $[M(n\text{Pr-BTP})_3]^{3+}$ ($M = \text{Am}, \text{Ln}$) complexes studied earlier. In contrast, NMR spectra recorded in polar protic solvents indicate the formation of an asymmetric species. The high charge of the Th(IV) ion results in a stronger complex-solvent interaction which leads to slightly different ligand configurations in the complex. The ligand configuration highly depends on the solvent's ability to actively form H-bonds. This correlation was found by preparing $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in a range of deuterated organic solvents as well as in binary solvent mixtures. The experimental findings are supported by complementary calculations probing the structure of the asymmetric species.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Kenntnisstand	5
2.1 Lanthanide und Actinide	5
2.1.1 Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen	5
2.1.2 Koordinationsverbindungen der Lanthanid- und Actinidionen	7
2.2 Fluoreszenzspektroskopie	10
2.2.1 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie	10
2.2.2 Fluoreszenzeigenschaften von Eu(III)	11
2.2.3 Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)	14
2.3 NMR-Spektroskopie	16
2.3.1 Grundlagen	16
2.3.1.1 Chemische Verschiebung	18
2.3.1.2 Relaxation	18
2.3.2 Paramagnetische Effekte	21
2.3.2.1 Fermi-Kontaktshift	22
2.3.2.2 Pseudo-Kontaktshift	24
2.3.3 Magnetische Eigenschaften der Lanthanid- und Actinidionen	25
3 Experimenteller Teil	29
3.1 Chemikalien	29
3.2 Methoden	29
3.2.1 NMR	29
3.2.2 TRLFS	30
3.2.3 Massenspektrometrie	30
3.2.4 Absorptionsspektroskopie	31
3.2.5 Quantenmechanische Rechnungen	31
3.3 Stammlösungen	31
3.3.1 Isotopenzusammensetzung der Cm(III)-Stammlösung	32

3.3.2	Isotopenzusammensetzung der Pu(IV)-Stammlösung	32
3.3.3	Herstellung der Th(CF ₃ SO ₃) ₄ -Stammlösung	32
3.4	Probenpräparation	33
3.4.1	NMR-Spektroskopie	33
3.4.1.1	Synthese von Ln(III)-Komplexen	33
3.4.1.2	Synthese von Am(III)-Komplexen	33
3.4.1.3	Synthese von Th(IV)-Komplexen	33
3.4.1.4	Synthese von Pu(IV)-Komplexen	34
3.4.2	TRLFS	34
3.5	Synthese von organischen Liganden	34
3.5.1	Synthese von N,N,N,N-Tetraethyldiglycolamid	34
3.5.2	Synthese von N,N,N,N-Tetraethyl-2,6-dicarboxamidpyridin	35
3.5.3	Synthese von 4,5-Octandion	36
3.5.4	Synthese von 2,6-Bis(carboximidhydrazid)pyridin	37
3.5.5	Synthese von 2,6-Bis(dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin	38
4	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Komplexierung von Ln(III), Am(III) und An(IV) mit TEDGA	39
4.1.1	¹⁷ O-NMR-Spektroskopie von Digylcolamiden	41
4.1.2	Charakterisierung von [Ln(TEDGA) ₃](NO ₃) ₃	43
4.1.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchung von Ln(III) mit TEDGA unter Variation des M:L-Verhältnisses	43
4.1.2.2	Massenspektrometrische Analyse von [Ln(TEDGA) ₃] ³⁺	46
4.1.2.3	Auswertung der ¹ H- & ¹³ C-Daten	48
4.1.2.4	Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren	50
4.1.2.5	Trennung von FCS und PCS: Bleaney-Methode	55
4.1.3	Charakterisierung von [Am(TEDGA) ₃](NO ₃) ₃	61
4.1.3.1	¹ H- und ¹³ C-Spektren	61
4.1.3.2	¹⁵ N-NMR-Spektren	64
4.1.4	Charakterisierung von [An(TEDGA) ₃] ⁴⁺	66
4.1.5	Kurzzusammenfassung	68
4.2	Spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Et–Pic mit Ln(III) und An(III)	69
4.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchung von [Ln(Et–Pic) ₃](OTf) ₃ und [Am(Et–Pic) ₃](NO ₃) ₃	71
4.2.1.1	NMR-spektroskopische Untersuchung von Ln(III) mit Et–Pic unter Variation des M:L-Verhältnisses	71
4.2.1.2	Massenspektrometrische Analyse von [Ln(Et–Pic) ₃] ³⁺	73

4.2.1.3	Charakterisierung von $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($M = \text{Ln, Am}$) . . .	74
4.2.2	TRLFS-Studien mit Et-Pic	78
4.2.2.1	Komplexierung von Cm(III) mit Et-Pic	78
4.2.2.2	Komplexierung von Eu(III) mit Et-Pic	86
4.2.2.3	Vergleich der Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)- Et-Pic-Komplexe	91
4.2.3	Kurzzusammenfassung	93
4.3	NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Th(IV) mit $n\text{Pr-BTP}$	95
4.3.1	Speziation von Th- $n\text{Pr-BTP}$ -Komplexen in MeOD_4 und THF-d_8	96
4.3.2	Die Rolle des Triflatanions	98
4.3.3	Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Ligandkonfiguration	99
4.3.4	$[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in binären Lösungsmittelgemischen	102
4.3.4.1	Lösungsmittelpolarität von Pyridin-Methanol-Gemischen	102
4.3.4.2	$[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in binären Lösungsmittelgemischen	104
4.3.4.3	Vergleich reine Lösungsmittel und binäre Gemische	105
4.3.5	Quantenmechanische Studien zur Komplexstruktur	107
4.3.6	Auswertung der ^{15}N -NMR-Daten	111
4.3.7	Kurzzusammenfassung	114
5	Zusammenfassung	115
6	Analytik	119
6.1	$[\text{M}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$	119
6.1.1	$[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$	119
6.1.2	$[\text{Am}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$	125
6.2	$[\text{An}(\text{TEDGA})_2]^{4+}$	126
6.3	$[\text{M}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$	127
6.3.1	$[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$	127
6.3.2	$[\text{Am}(\text{Et-Pic})_3](\text{NO}_3)_3$	129
6.4	$[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$	130
	Literaturverzeichnis	137
	A Anhang	149
	B Publikationsliste	159

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
An	Actinide
B	magnetische Flussdichte
B_0^2/B_2^2	Kristallfeldparameter
BTBPs	Bis(triazinyl)bipyridine
BTPs	Bis(triazinyl)pyridine
γ	gyromagnetisches Verhältnis
c	Lichtgeschwindigkeit
c_i/c_0	Stoffmengenkonzentration
C_5 -BPP	2,6-Bis-(2,2-dimethylpropyl)1H-pyrazol-3-yl)pyridin
CD ₃ CN	Acetonitril (deutert)
COSMO	<i>conductor-like screening model</i>
COSY	<i>Correlated Spectroscopy</i>
CyHexol	Cyclohexanol
CyMe4BTPPhen	2,9-Bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-1,10-phenanthrolin
δ	chemische Verschiebung in ppm
δ^{obs}	beobachtete chemische Verschiebung in ppm
δ^{para}	paramagnetische chemische Verschiebung in ppm
ΔG	freie Enthalpie (Gibbs-Energie)
ΔH	Enthalpie
ΔS	Entropie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIAMEX	<i>Diamide Extraction</i>
DMDOHEMA	N,N'-Dimethyl,N,N'-dioctylhexylethoxymalonamid
DMF	Dimethylformamid

DMSO	Dimethylsulfoxid
E_{cf}	Kristallfeldaufspaltung
$E_T(30)$	Maß der Lösungsmittelpolarität gemessen an Betain 30
E_T^N	normierte Lösungsmittelpolarität
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et–MePh ₂ –Pic	N ² ,N ⁶ -Dimethyl-N ² ,N ⁶ -bis(4-ethylphenyl)-2,6-dicarboxamidpyridin
Et–Ph ₂ –Pic	N ² ,N ⁶ -Diethyl-N ² ,N ⁶ -diphenyl-2,6-dicarboxamidpyridin
Et–Pic	N,N,N,N-Tetraethyl-2,6-carboxamidopyridin
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
EXAm	<i>Extraction of Americium</i>
FCS	Fermi-Kontaktshift
f_i	Fluoreszenzintensitätsfaktor
FID	<i>free induction decay</i>
FWHM	Halbwertsbreite (<i>Full Width at Half Maximum</i>)
g_j	Landé-Faktor
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
H	Magnetfeldstärke
HDEHP	Bis(2-ethylhexyl)phosphat
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation</i>
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
I	Kernspinzahlnzahl
I/I_o	Intensität
<i>i</i> Pr-BTBP	6,6'-Bis(5,6-diisopropyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
<i>i</i> Pr-BTP	2,6-Bis(diisopropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
iPrOD	Isopropanol-d ₈
\vec{J}	Gesamtdrehimpuls

k_B	Boltzmann-Konstante
λ	Wellenlänge in nm
l	Bahndrehimpulsquantenzahl
Ln	Lanthanide
$\log \beta'$	konditionale Stabilitätskonstante
$\log K'$	stufenweise konditionale Stabilitätskonstante
μ_0	magnetische Permeabilität
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
M	Magnetisierung
m_l	Magnetquantenzahl
m_s	Spinquantenzahl
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
MeOD	Methanol- d_4
MeOH	Methanol
MOx	Mischoxid
MRT	Kernresonanztomographie
n	Hauptquantenzahl
N_A	Avogadro-Konstante
N-Donorligand	Stickstoffdonorligand
N,O-Donorligand	Stickstoff-Sauerstoff-Donorligand
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
O-Donorligand	Sauerstoff-Donorligand
OTF ⁻	Triflatanion (CF_3SO_3^-)
$n\text{Pr}$ -BTP	2,6-Bis(dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
PCS	Pseudo-Kontaktshift

PRE	paramagnetische Relaxationsbeschleunigung (<i>Paramagnetic Relaxation Enhancement</i>)
PUREX	<i>Plutonium Uranium Reduction Extraction</i>
PyrMOD	Pyridin-Methanol (deutert) Lösungsmittelgemisch
R	allgemeine Gaskonstante
\vec{S}	Gesamtelektronenspin
SF	Trennfaktor (<i>Separation Factor</i>)
SOMO	<i>single occupied molecular orbital</i>
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
τ	Fluoreszenzlebensdauer
$t_{1/2}$	Halbwertszeit radioaktiver Zerfall
T	Temperatur
T_1	longitudinale Relaxationszeit (NMR)
T_{1e}	longitudinale elektronische Relaxationszeit
T_2	transversale Relaxationszeit (NMR)
TEDGA	N,N,N,N-Tetraethyldiglycolamid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
TRLFS	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (<i>Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy</i>)
TODGA	N,N,N,N-Tetraoctyldiglycolamid
ω_0	Larmorfrequenz
χ_{ax}	axiale magnetische Suszeptibilität
χ_i	Molenbruch von i
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität
χ_{rh}	rhomische magnetische Suszeptibilität
χ_v	volumenbezogene magnetische Suszeptibilität

1 Einleitung

Weltweit sind nach der Internationalen Atomenergie Organisation (IAEA) 443 Kernreaktoren in Betrieb (Stand 2019)^[1], wovon noch sechs Reaktoren in Deutschland aktiv sind (Stand März 2021). Diese sollen im Rahmen des 2011 beschlossenen Ausstiegs aus der Kernenergie schrittweise bis zum Jahresende 2022 abgeschaltet werden. Trotz Atomausstieg wird auch in den kommenden Jahren das Thema Kernenergie und Abfallentsorgung im öffentlichen Interesse stehen. Die Frage nach der Endlagerung radioaktiver Abfälle ist prävalent und deren Lösung stellt ein gesamtgesellschaftliches Problem dar. Dabei soll die Endlagerung in tiefengeologischen Formationen erfolgen, um den Austritt von Radionukliden in die Biosphäre effektiv zu verhindern.^[2-4] Hauptbestandteil des abgebrannten Kernbrennstoffes stellt unverbrauchtes Uran dar, welches nicht im Rahmen der Kernspaltung umgesetzt wurde. Neben den Spaltprodukten fallen zu einem geringen Prozentsatz die Transuranelemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium an.^[5] Diese gehen aus Neutroneneinfangsreaktionen des Uran-238 hervor und tragen maßgeblich zur Langzeitradiotoxizität und -wärmeleistung der abgebrannten Brennelemente bei.^[6,7] In Ländern, die langfristig weiterhin auf die kommerzielle Nutzung der Kernenergie setzen, kann die effizientere Nutzung des Energierohstoffes Uran eine wichtige Rolle spielen. Zur Rückgewinnung spaltbaren Materials aus abgebrannten Kernbrennstoffen wird hierbei auf die Flüssig-Flüssig-Extraktion gesetzt.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist eine sehr vielfältige Technik, um gelöste ionische Stoffe voneinander zu trennen.^[8] Dabei lässt sich der Extraktionsprozess in aller Regel in zwei Schritte unterteilen. Im ersten Schritt wird eine organische Lösung, in der ein Extraktionsmittel gelöst ist, in Kontakt mit einer wässrigen Lösung, die die zu extrahierende ionische Substanz enthält, gebracht. Es kommt zur Bildung eines Komplexes, der in der organischen Phase löslich ist. Im zweiten Schritt wird die ionische Substanz in eine neue wässrige Lösung überführt, die sich, im Vergleich zur Ausgangslösung, durch Variation des pH-Wertes oder der Ionenstärke chemisch unterscheidet. Die organische Phase kann daraufhin wiederverwendet werden.

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion wird in einem weiten Spektrum – von analytischer Trennung im Submilliliterbereich bis hin zum groß-industriellen Prozess wie der Kupfereinreinigung – angewendet.^[9] Innerhalb des nuklearen Brennstoffkreislaufs spielt sie ebenfalls eine wichtige Rolle. Im PUREX-Prozess (*plutonium uranium reduction extraction*) werden Uran und Plutonium mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion aus dem abgebrannten Kernbrennstoff abgetrennt und als MOx-Brennstoffe dem Brennstoffkreislauf wieder zugeführt.^[10–12] In einigen Ländern wird diskutiert, zusätzlich zu Uran und Plutonium auch die minoren Actinide (Np, Am, Cm) zu rezyklieren. Hintergrund hierfür ist eine bessere Ausnutzung des Endlagervolumens.^[6] Die größte Herausforderung hierbei liegt in der Trennung der dreiwertigen Actinidionen Am(III) und Cm(III) von den (Spalt)lanthanidionen. Hierzu werden aufgrund des ähnlichen chemischen Verhaltens sowie ähnlicher Ionenradien dieser Ionen für die Flüssig-Flüssig-Extraktion hoch selektive Extraktionsliganden benötigt. Die erforderliche Selektivität kann mit Liganden erreicht werden, die weiche Schwefel- oder Stickstoff-Donoratome besitzen.^[13–20] Heterozyklische N-Donorliganden wie Bis(triazinyl)pyridine (BTPs) oder Bis(triazinyl)bipyridine (BTBPs) zeigen das gewünschte selektive Verhalten mit Trennfaktoren größer 100 für Am(III) gegenüber Eu(III).^[21,22] Die molekularen Gründe für die Selektivität dieser Liganden sind bisher nicht ausreichend verstanden.^[23] Es wird angenommen, dass ein erhöhter Grad an kovalentem Charakter der An-Ligand-Bindung im Vergleich zur Ln-Ligand-Bindung für die Selektivität verantwortlich ist.^[24–27]

Eine hervorragende Methode, um die Wechselwirkung von Metallionen und weichen Donoratomen zu untersuchen, stellt die NMR-Spektroskopie dar. Im Falle von Ln/An-Komplexen ist diese Wechselwirkung weitgehend elektrostatisch, besitzt jedoch durch die Überlappung von Grenzorbitalen auch einen geringen kovalenten Anteil. Eine Änderung der Elektronendichteverteilung im Liganden steht im unmittelbaren Zusammenhang mit der Änderung des lokalen magnetischen Feldes. Dies lässt sich sehr präzise anhand der chemischen Verschiebung nachweisen.^[23] Zum Beispiel bewirkt der höhere Anteil an kovalentem Charakter der Am(III)-N-Bindung in dem schwach paramagnetischen $[\text{Am}(n\text{Pr}-\text{BTP})_3]^{3+}$ Komplex eine starke chemische Verschiebung der bindenden Stickstoffatome im ^{15}N -NMR-Spektrum.^[23] Im Gegensatz dazu wird diese starke Verschiebung bei diamagnetischen und schwach paramagnetischen Ln-Komplexen nicht beobachtet.

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS, *time-resolved laser fluorescence spectroscopy*) ist eine vielseitige Methode, um die Komplexierung von Lanthaniden und Actiniden mit anorganischen und organischen Liganden zu untersuchen.^[28] Aufgrund ihrer exzellenten Fluoreszenzeigenschaften werden hierfür Eu(III) und Cm(III) als Model-

lelemente für die dreiwertigen Lanthanid- und Actinidionen verwendet.^[29] Vorteil dieser Methode ist die hohe Sensitivität, welche Untersuchungen im submikromolaren Konzentrationsbereich ermöglicht. Mit Hilfe der verschiedenen spektroskopischen Parameter wie der Lage und der Intensität der Emissionsbanden sowie der Fluoreszenzlebensdauer können verschiedene Komplexspezies identifiziert und quantifiziert werden.^[30–33] Darüber hinaus eignet sich diese Methode hervorragend zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten und thermodynamischen Daten wie Enthalpie (ΔH) und Entropie (ΔS).^[29,34–36] So ist zum Beispiel die Stabilitätskonstante in einem 1:1-Methanol-Wasser-Gemisch für den $[\text{Cm}(n\text{Pr-BTP})_3]^{3+}$ Komplex ($\log K_{\text{Cm(III)}} = 14.4 \pm 0.1$) signifikant höher als die Stabilitätskonstante des analogen Eu(III)-Komplexes ($\log K_{\text{Eu(III)}} = 11.9 \pm 0.1$).^[35] Dieser Unterschied in den Stabilitätskonstanten ist auf eine stärkere negative Enthalpie der Cm(III)-Komplexierung zurückzuführen. Der Enthalpieunterschied beträgt 10.1 kJ mol^{-1} , während die Unterschiede in der Entropie zu vernachlässigen sind.

Theoretische Untersuchungen mit Hilfe der Hirshfeld-Methode^[37] zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen Ladung und Polarisierbarkeit von N-Donorliganden und der Trennwirkung in der Gasphase besteht.^[38] Hierzu wurde der Einfluss verschiedener Ringgerüststrukturen (Diazin, Triazin, Tetrazin) und der Seitenketten (Methyl, Ethyl, Propyl) im Liganden an einem Cm(III)/Gd(III)-System untersucht. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass im Vergleich zu anderen N-Donorliganden, die mit dieser Methode untersucht wurden, *n*Pr-BTP die höchste Selektivität aufweist. Durch die Identifikation von Bereichen mit optimaler Selektivität sind Voraussagen bezüglich neuer Liganden mit verbesserter Selektivität möglich. Darüber hinaus spielen quantenmechanische Studien eine essenzielle Rolle zur Strukturaufklärung von Actiniden- und Lanthanidenverbindungen.

Ziel dieser Arbeit ist es, zum grundlegenden Verständnis der Bindungsverhältnisse in dreiwertigen Lanthanid- und Actinidionenkomplexen mit unterschiedlichen Ligandensystemen beizutragen. Darüber hinaus sollen die bisherigen Erkenntnisse durch Untersuchungen an An(IV)-Komplexen mit N-Donorliganden ergänzt und erweitert werden. Als Ligandensysteme werden im Rahmen dieser Arbeit der O-Donorligand N,N,N',N'-Tetraethylglycolylamid (TEDGA), der N,O-Mischdonorligand N,N,N',N'-Tetraethyl-2,6-car-

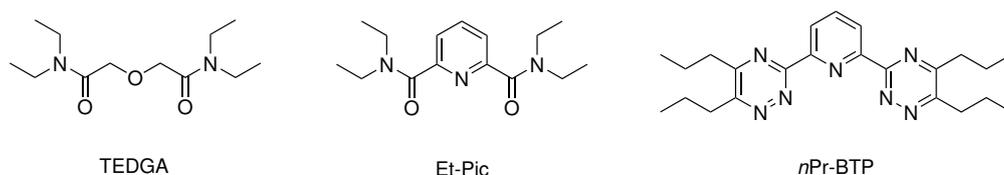


Abb. 1.1: Im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Liganden.

boxamidpyridin (Et-Pic) und der N-Donorligand 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin (*n*Pr-BTP) verwendet. Hauptfokus liegt hierbei auf der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Komplexsysteme. Allerdings wird diese durch Untersuchungen mit anderen Methoden wie der TRLFS, Massenspektrometrie und theoretischen Modellrechnungen punktuell unterstützt.

2 Kenntnisstand

2.1 Lanthanide und Actinide

Die Gruppen der Lanthanide und Actinide zeichnen sich im Periodensystem der Elemente durch die Besetzung der 4f- bzw. 5f-Orbitale aus. Beide Gruppen umfassen jeweils 14 Elemente beginnend mit der Ordnungszahl 58 (Cer, Ce) für die Lanthanide und der Ordnungszahl 90 (Thorium, Th) für die Actinide. Die Gruppen enden jeweils nach voller Besetzung der f-Orbitale bei der Ordnungszahl 71 (Lutetium, Lu) für die Lanthanide und bei der Ordnungszahl 103 (Lawrencium, Lr) für die Actinide.

Alle Lanthanide – mit Ausnahme von Promethium – besitzen stabile Isotope und kommen in der Natur vor. Zusammen mit Lanthan, Yttrium und Scandium werden die Lanthanide unter dem Namen „Seltene Erden“ zusammengefasst. Alle Isotope der Actinide sind dagegen radioaktiv. In größeren Mengen kommen nur Thorium ($t_{1/2}(^{232}\text{Th}) = 1.4 \cdot 10^{10}$ a) und Uran ($t_{1/2}(^{238}\text{U}) = 4.5 \cdot 10^9$ a, $t_{1/2}(^{235}\text{U}) = 7.0 \cdot 10^8$ a) in diversen sauerstoffhaltigen Mineralien vor. Die Transuranelemente dagegen müssen künstlich hergestellt werden. Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am) und Curium (Cm) fallen in geringen Mengen bei der Kernspaltung an.^[5,39]

2.1.1 Elektronenkonfiguration und Oxidationsstufen

Bei den Lanthaniden und Actiniden werden mit steigender Ordnungszahl sukzessive die 4f- bzw. 5f- Orbitale aufgefüllt. Dabei können die Lanthanide entweder die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$ oder $[\text{Xe}]6s^2 5d 4f^{n-1}$ und die Actinide $[\text{Rn}]7s^2 5f^n$ oder $[\text{Rn}]7s^2 6d 5f^{n-1}$ einnehmen. Welcher elektronische Grundzustand jeweils vorliegt ist abhängig von der Energiedifferenz beider Zustände. Ce und Pr liegen in der Konfiguration $[\text{Xe}]6s^2 5d 4f^{n-1}$ vor.^[40] Gleiches gilt für die leichten Actinide Th, Pa und U ($[\text{Rn}]7s^2 6d 5f^{n-1}$). Alle weiteren Elemente - mit Ausnahme von Cm und Gd - der jeweiligen Gruppe besitzen die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^2 4f^n$ bzw. $[\text{Rn}]7s^2 5f^n$.^[41,42]

Die Lanthanide liegen in der Regel in der Oxidationsstufe +III vor. Die allgemeine Elektronenkonfiguration der Ln(III)-Ionen ist $4f^n$. Allerdings ergeben sich in Einzelfällen

auch weitere Oxidationsstufen abhängig davon ob eine leere, halbvoll oder voll besetzte f-Unterschale erreicht wird.^[40,43,44] Aus diesem Grund sind Ce(IV) und Eu(II) ebenfalls in Lösung stabil.

Im Vergleich zu den Lanthaniden werden die 5f-Orbitale der frühen Actinide (Th-Am) wesentlich schwächer von den 6s- und 6p-Orbitalen abgeschirmt. Dadurch werden diese diffuser und besitzen somit eine größere räumliche Ausdehnung, was zu einer energetischen Annäherung der 5f-Orbitalen an die 7s- und 6d-Orbitale führt. Als Konsequenz dessen zeigen die Elemente der frühen Actinide eine sehr vielfältige Redoxchemie (vgl. Abb. 2.1). Die Zunahme der Kernladung entlang der Actinidenserie führt ähnlich wie bei den Lanthaniden zu einer stärkeren Lokalisierung der 5f-Orbitale, wodurch sich der energetische Abstand zu den 7s- und 6d-Orbitalen vergrößert. Die Elemente Cm - Lr liegen daher in aller Regel als stabile dreiwertige An(III)-Ionen vor.^[42,44,45] Die An(III)-Ionen der schweren Actinide verhalten sich hierbei nahezu chemisch äquivalent zu den Ln(III)-Ionen. Einzige Ausnahme in der Cm-Lr-Reihe stellt No(II) dar. Nobelium erreicht durch die Abgabe zweier Elektronen eine energetisch bevorzugte vollständige Besetzung der f-Schale.^[40,42-44]

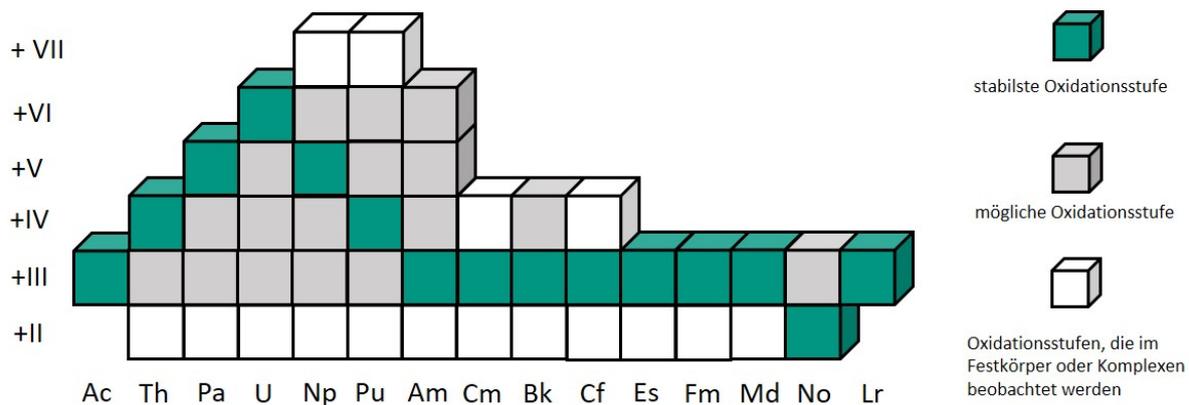


Abb. 2.1: Oxidationsstufen der Actinidionen. Die in wässriger Lösung bevorzugte Oxidationsstufe ist farbig hervorgehoben.^[40,42-44]

2.1.2 Koordinationsverbindungen der Lanthanid- und Actinidionen

Aufgrund der gemeinsamen stabilen Oxidationsstufe +III besitzen alle Ionen der Lanthanidenserie ähnliche chemische Eigenschaften. Zum Beispiel bilden Ln(III)-Ionen unter sauren Bedingungen stabile Aquokomplexe $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{8-9}]^{3+}$. Wie die allgemeine Summenformel vermuten lässt, ist die Komplexstöchiometrie nicht für alle Ln(III)-Ionen identisch. Diese steht vielmehr im Zusammenhang mit dem Ionenradius, der mit zunehmender Kernladungszahl sukzessive abnimmt.^[46,47] Diese Abnahme des Ionenradius wird in der Literatur als Lanthanidenkontraktion beschrieben.^[48] Für La(III) bis Nd(III) wird eine neunfache Koordination mit Wasser beobachtet, wohingegen die schweren Lanthanidionen ab Dy(III) eine achtfache Koordination bevorzugen.^[40,46] Für die Ionen Sm(III) bis Tb(III) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen neunfacher und achtfacher Koordination ein.^[40,46]

Die Koordinationschemie der Actinide ist aufgrund der vielfältigen Redoxchemie wesentlich diverser. Unter sauren Bedingungen verhalten sich dreiwertige Actinidionen ähnlich wie ihre 4f-Analoga. So bilden die leichten Actinidionen bis Am(III) eine neunfach koordinierte Aquospezies, während ab Einsteinium nur noch eine achtfache Koordination vorliegt.^[46] Die Änderung der Komplexstöchiometrie ist ebenfalls auf der Abnahme des Ionenradius zurückzuführen. In diesem Fall spricht man von der Actinidenkontraktion.^[48] Vierwertige Actinidionen treten ähnlich wie An(III) als sphärische Ionen mit einer effektiven Ladung von +4.0 auf. Durch die hohe Ladungsdichte gelten An(IV)-Ionen nach dem Pearson'schen HSAB-Prinzip^[49] als sehr harte Lewis-Säuren (Elektronenakzeptor)^[40,46], weshalb sie die Koordination mit harten Lewis-Basen (Elektronendonoren) wie Sauerstoff oder Fluor bevorzugen.^[50] Die Ionen in den Oxidationsstufen +V und +VI liegen als lineare Actinylionen AnO_2^+ bzw. AnO_2^{2+} vor.^[51] Die koordinierten Oxoliganden verringern durch ihre hohe Elektronegativität die Elektronendichte am Metallzentrum, wodurch die effektive Ladung im Vergleich zur formalen Ladung erhöht ist. Im Falle des AnO_2^+ -Ions beträgt die effektive Ladung +2.3 und im Falle des AnO_2^{2+} -Ions +3.3.^[51] Die Komplexbildungsstärke korreliert mit der effektiven Ladung, sodass sich für die Actinidionen folgende Reihenfolge ergibt

Komplexierungsstärke	An^{4+}	>	AnO_2^{2+}	>	An^{3+}	>	AnO_2^+
Oxidationsstufe	+IV		+VI		+III		+V
effektive Ladung	+4.0		+3.3		+3.0		+2.3

NMR-Studien metallorganischer Lanthanid- und Actinidverbindungen

Viele Jahre spielten die f-Block Elemente nur eine Nebenrolle in der NMR-spektroskopischen Landschaft der organischen Metallkomplexe. Mittlerweile erfährt die Koordinationschemie der Lanthanidionen ein gesteigertes Interesse aufgrund des potentiellen Anwendungsgebietes als Einzelmolekülmagnete^[52] oder als Kontrastmittel für Kernresonanztomographie (MRT)^[53,54]. NMR-Studien zu Actinidkoordinationsverbindungen mit organischen Donorliganden gibt es nur sehr wenige, da Untersuchungen der gering verfügbaren Radionukliden hohe Konzentrationen benötigen. Daher fokussierte sich die Koordinationschemie der Actinidionen bisher auf Verbindungen der besser verfügbaren Th(IV)- und U(IV)-Ionen. Wilkinson *et al.* berichteten erstmals 1956 über die Synthese von U(IV)Cp₃Cl (Cp = Cyclopentadienyl, C₅H₅⁻) sowie dessen NMR-spektroskopischer Charakterisierung.^[55] Danach wurden weitere Uran- und Thoriummetallocenverbindungen hergestellt, deren Charakterisierung ebenfalls in der Literatur beschrieben wurde.^[56-62]

Neben den Metallocenverbindungen wurden weitere Ln- und An-Koordinationsverbindungen mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Donorliganden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. In einer detaillierten Studie konnten Bolvin *et al.* zeigen, dass der Fermi-Kontaktshift in Komplexen der sechswertigen Actinidionen UO₂²⁺, NpO₂²⁺, PuO₂²⁺ mit 4-Ethyl-2,6-dipicolinsäure (Et-DPA) vernachlässigbar klein ist.^[63] In einer weiteren Arbeit wurde die Kristallstruktur von [An(S-PEBA)₃]Cl (S-PEBA = (S,S)-N,N'-bis(1-phenyl-ethyl)benzamidinat; An = Th(IV), U(IV), Np(IV)) mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt.^[64] Ausgehend von einem einfachen Signalsatz des Liganden in den NMR-Spektren wurde nachgewiesen, dass der Komplex die C₃-Symmetrie in Lösung beibehält. In einer weiteren NMR-spektroskopischen und kristallographischen Studie wurde gezeigt, dass für [M(salpn)₂] Komplexe (H₂salpn = N,N'-disalicyliden-1,3-diaminopropan) unterschiedliche Speziationen in Lösung vorliegen.^[65] Für M = Ce(IV) wird die Koexistenz einer Komplexspezies mit und ohne koordiniertem Lösungsmittelmolekül berichtet. Dagegen dominiert die Komplexspezies ohne das zusätzlich koordinierte Lösungsmittelmolekül in den Spektren der vierwertigen Actinidionen Th(IV), U(IV), Np(IV) und Pu(IV).^[65] Auch die Komplexierung der dreiwertigen Ionen der Lanthanidenserie sowie der dreiwertigen Actinidionen Pu(III), Am(III), Cm(III) und Cf(III) mit Et-DPA wurde detailliert mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht. Dabei wurde die Bildung des 1:3-Komplexes [M(Et-DPA)₃]³⁻ beobachtet.^[66] NMR-Titrationsstudien des N-Donorliganden Me-BTP mit U(III) und Ce(III) ergaben die Bildung des jeweiligen 1:3-Komplexes. Für U(III) wurde dabei die Bildung von [U(Me-BTP)₃]³⁺ unabhängig vom stöchiometrischen Verhältnis von Metallion und Ligand beobachtet, währenddessen [Ce(Me-BTP)₃]³⁺ nur bei hohen Ligandkonzentrationen quantitativ gebildet wurde. Darüber hinaus konnte ge-

zeigt werden, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von U(III) und Ce(III) sich bevorzugt $[\text{U}(\text{Me}-\text{BTP})_3]^{3+}$ bildet.^[21,67]

Im vergangenen Jahrzehnt wurden erfolgreich organometallische sowie biomolekulare Am(III)-Systeme mittels NMR-Spektroskopie untersucht.^[23,24,68,69] Der Hauptfokus der Studien mit organometallischen Am(III)-Komplexen lag auf der Frage nach der Selektivität von N-Donorliganden wie 2,6-bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazine-3-yl)pyridine (*n*Pr-BTP) oder 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)1H-pyrazol)-3-yl-pyridine (C_5 -BPP) für dreiwertige Actinide gegenüber Lanthanide.^[23,24] Entsprechend dem HSAB-Prinzip stellen dreiwertige Lanthanid- sowie Actinidionen harte Ionen dar, die die Koordination mit harten Donorliganden wie Sauerstoff bevorzugen. In diesem Fall dominieren elektrostatische Kräfte die Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralatom. In N-Donorkomplexen verursachen die weicheren Stickstoffdonoratome eine Fehlpaarungssituation, wodurch eine Überlappung von Grenzorbitalen zwischen Ligand und Metallion auftreten kann.^[70,71] Mit Hilfe von ^{15}N -NMR-Spektroskopie konnten Adam *et al.* zum ersten Mal Unterschiede in der Ln(III)-N und An(III)-N-Bindung nachweisen.^[23,24,68] Im Vergleich zu dem diamagnetischen Lu(III)- oder dem schwach paramagnetischen Sm(III)-Komplex zeigen die koordinierenden Stickstoffatome im Am(III)-Komplex signifikante Verschiebungen im ^{15}N -Spektrum. Die unterschiedliche Verschiebung kann nur durch einen partiell höheren kovalenten Charakter in der Am(III)-N-Bindung als in vergleichbaren Ln(III)-Systemen erklärt werden. Die NMR-Untersuchungen wurden durch systematische EXAFS-Studien (*extended X-ray absorption fine structure*) mit Ln(III) (Sm, Dy, Ho, Tm) und An(III) (U, Pu, Am, Cm) ergänzt. Dabei wurde festgestellt, dass die mittlere Bindungslänge der Ln(III)-N-Bindung der Lanthanidenkontraktion folgt, demnach mit abnehmendem Ionenradius abnimmt. Für die An(III)-N-Bindung wurden mittlere Bindungslängen im Bereich von 256 - 257 pm gefunden. Diese zeigen sich unabhängig vom Ionenradius des zentralen An(III)-Ions (zum Vergleich: $r(\text{U}(\text{III})) = 121 \text{ pm}$, $r(\text{Cm}(\text{III})) = 115 \text{ pm}$) und stehen somit im starken Kontrast zu den Beobachtungen der Ln(III)-Komplexen.^[18,21,25,72] Insgesamt wurden diese Ergebnisse als Indikator für einen generell höheren ionischen Bindungscharakter der Ln(III)-N- im Vergleich zur An(III)-N-Bindung interpretiert.^[18]

2.2 Fluoreszenzspektroskopie

2.2.1 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie

Die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (*time-resolved laser fluorescence spectroscopy*, *TRLFS*) stellt eine sehr sensitive Methode zur Untersuchung von f-Elementmetallionen und deren Speziation dar. Aufgrund ihrer hervorragenden spektroskopischen Eigenschaften werden Cm(III)- und Eu(III)-Ionen als Referenzmetallionen für ihre jeweilige Elementgruppe eingesetzt.^[21,24,35] Die Vorteile dieser spektroskopischen Methode gegenüber der NMR- oder Absorptionsspektroskopie liegen in den relativ kurzen Messzeiten und den sehr niedrigen Nachweisgrenzen im Subnanomolbereich. Die Anregung der Metallionen erfolgt über einen gepulsten Laser bei einer Wellenlänge von 396.6 nm für Cm(III) und 394.0 nm für Eu(III). Anschließend wird zeitversetzt die Fluoreszenz des Metallions detektiert.

f-f-Übergänge sind Laporte-verboden, daher besitzen die angeregten Zustände eine lange Lebensdauer im Mikro- bis Millisekundenbereich. Die Abnahme der Fluoreszenzintensität einer einzelnen Komplexspezies wird durch Gleichung 2.1 beschrieben

$$I = I_0 \cdot e^{-k_{obs}t} = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (2.1)$$

mit

$$\tau = \frac{1}{k_{obs}}. \quad (2.2)$$

τ beschreibt hierbei die Fluoreszenzlebensdauer, welche der reziproken Zerfallskonstante k_{obs} entspricht. I_0 steht für die Fluoreszenzintensität zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Fluoreszenzlebensdauer kann allerdings deutlich verkürzt werden, wenn Energie aus dem ersten angeregten Zustand des Metallions auf Lösungsmittelmolekülschwingungen übertragen wird. In wässrigen Lösungen erfolgt die Energieübertragung vom ersten angeregten Zustand des Cm(III)- und Eu(III)-Ions (ca. 17000 cm^{-1}) auf die vierte OH-Oberschwingung (13000 cm^{-1}) der Wassermoleküle der inneren Koordinationssphäre. Die Lebensdauern für $[\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ betragen $65 \text{ }\mu\text{s}$ bzw. $111 \text{ }\mu\text{s}$.^[73,74] Durch Komplexierung der Metallionen mit Liganden werden Wassermoleküle aus der inneren Koordinationssphäre verdrängt, wodurch weniger Lösungsmittelmoleküle zur Energieübertragung vorhanden sind. Die dadurch erhöhte Quantenausbeute des f-f-Übergangs resultiert in einer Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer.^[75] Demzufolge kann die Fluoreszenzlebensdauer wichtige Informationen zur Komplexstöchiometrie liefern. Horrocks *et al.* und Kimura *et al.* ermittelten anhand von $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Gemischen einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der

koordinierten Wassermoleküle an Cm(III) und Eu(III) und deren Lebensdauer:^[30,31]

$$\text{Eu(III)} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 1.07 \cdot k_{\text{obs}} - 0.62 \quad (2.3)$$

$$\text{Cm(III)} : \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 0.65 \cdot k_{\text{obs}} - 0.88 \quad (2.4)$$

Beide Gleichungen können allerdings nur angewendet werden, wenn keine zusätzlichen Quenchprozesse durch koordinierte Liganden auftreten.^[75]

2.2.2 Fluoreszenzeigenschaften von Eu(III)

Im Falle des Eu(III)-Ions ist die Spin-Bahn-Kopplung im Vergleich zur Coulomb-Abstößung der Elektronen verhältnismäßig klein, weshalb zur Beschreibung des elektronischen Grundzustandes des Eu(III)-Ions die Russel-Saunders-Kopplung angewendet werden kann. Diese beschreibt die Wechselwirkung des Gesamtbahndrehimpulses mit dem Gesamteigen-drehimpuls der Elektronen (Elektronenspin). Die Elektronenspins \vec{s} koppeln hierbei zum Gesamtelektronenspin \vec{S} sowie die Bahndrehimpulse \vec{l} zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} . Daraus ergeben sich $(2S+1)(2L+1)$ Zustände. Unter Berücksichtigung der Elektronenkonfiguration des Eu(III)-Ions ($[\text{Xe}]4f^6$) resultieren somit 49 Zustände (mit $S = 3$; $L = 3$) im Grundzustand. Wird darüber hinaus die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt, koppeln der Gesamtelektronenspin \vec{S} und der Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} zu dem Gesamtdrehimpuls \vec{J} ($\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$). Dadurch spaltet jeder Zustand in $2J+1$ -Mikrozustände ($J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, |L+S|$) auf. Demnach wird der Grundzustand des Eu(III)-Ions durch einen 7F_J -Term ($J = 0, 1, 2, \dots, 6$) mit dem Grundterm 7F_0 beschrieben.^[30,76] Das Termschema des Eu(III)-Ions ist in Abbildung 2.2 dargestellt.^[77]

Die Anregung des Eu(III)-Ions erfolgt bei 394 nm in das 5L_6 -Niveau.^[78] Daraufhin relaxiert das System strahlungslos in das 5D_J -Niveau. Von dort erfolgt die Fluoreszenzemission in den 7F_J -Grundzustand ($J = 0, 1, \dots, 6$). Die Übergänge in die 7F_3 -, 7F_5 - und 7F_6 -Niveaus zeigen nur sehr geringe Intensitäten, weshalb lediglich die Übergänge nach 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 und nach 7F_4 spektroskopisch bedeutend sind. Abhängig von der Ligandfeldsymmetrie können diese Niveaus in weitere $(2J+1)$ Subenergieniveaus aufspalten (Stark-Aufspaltung).^[79] Erfolgt die Fluoreszenzemission nicht aus dem 5D_0 -Niveau, sondern aus einem höheren Niveau des 5D_J -Multipletts ($J = 1, 2, \dots, 4$), können zusätzliche Banden geringer Intensität beobachtet werden. Diese Niveaus sind gemäß der Boltzmann-Verteilung zu einem geringen Prozentsatz populiert sind.^[80] Man spricht hierbei von sogenannten heißen Banden. Zusammenfassend ist in Abbildung 2.3 der Absorptions- und Emissionsprozess des Eu(III)-Ion veranschaulicht.^[81]

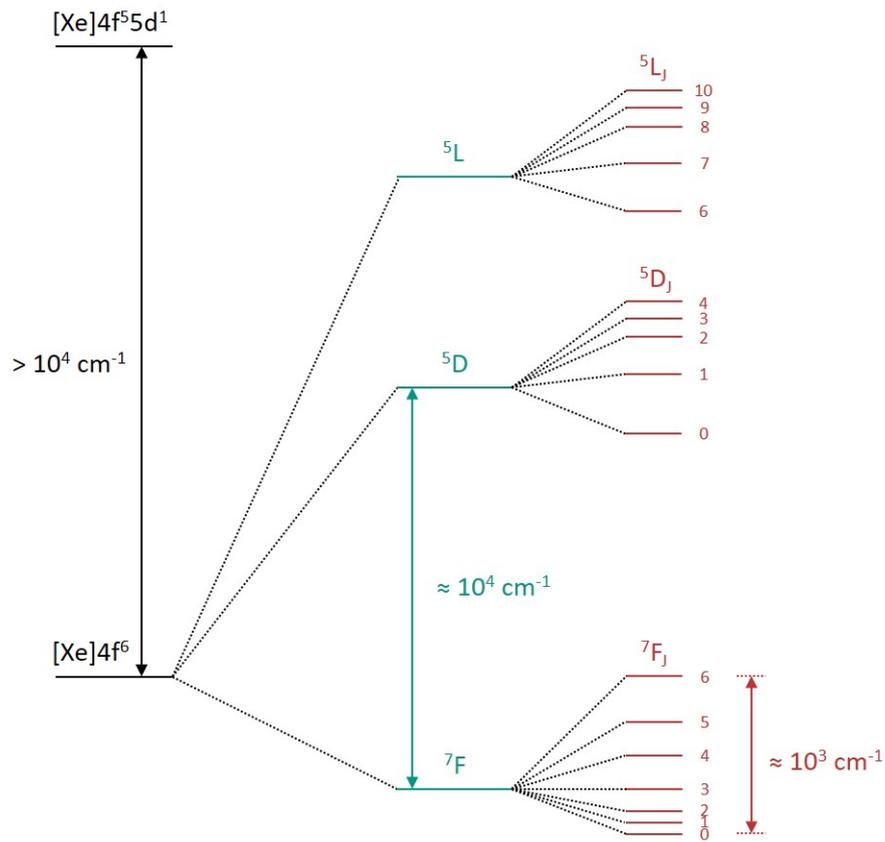


Abb. 2.2: Termschema von Eu(III) .^[77]

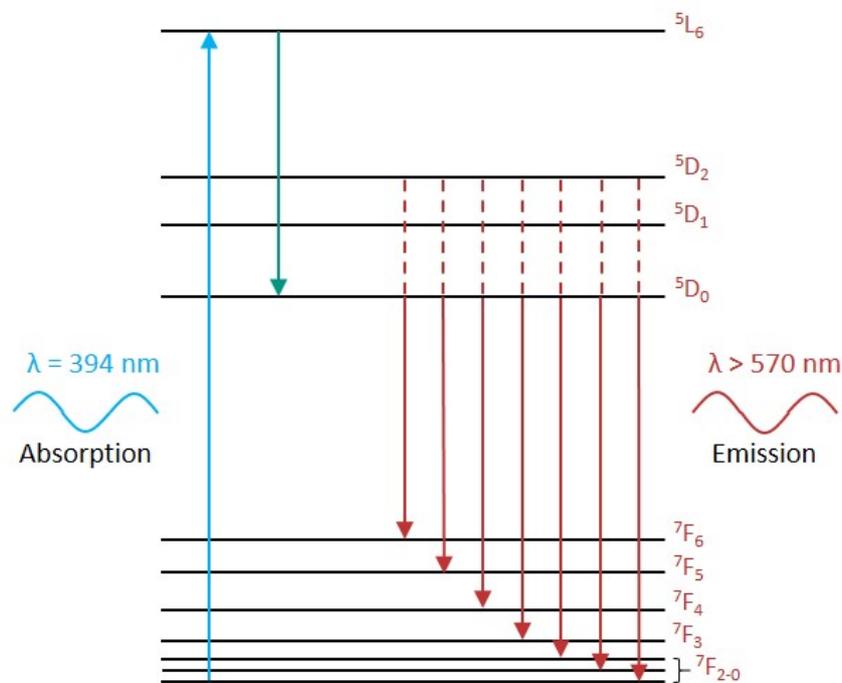


Abb. 2.3: Absorptions- und Emissionsprozesse des Eu(III) -Ions.^[81]

Abbildung 2.4 zeigt das Emissionsspektrum von Eu(III) ($[\text{Eu}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$.^[82] Bei dem Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ handelt es sich um einen magnetischen Übergang, der nicht dem Laporte-Verbot unterliegt.^[83] Die ${}^7\text{F}_1$ -Bande weist deshalb eine verhältnismäßig hohe Intensität auf und wird nicht von der chemischen Umgebung beeinflusst. Anders verhält es bei dem elektronischen Übergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Hierbei handelt es sich um einen hypersensitiven Übergang, der sehr sensitiv auf Änderungen der chemischen Umgebung des Eu(III)-Ions reagiert.^[83,84] In hochsymmetrischen Systemen unterliegt der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ -Übergang dem Laporte-Verbot, welches allerdings mit abnehmender Komplexsymmetrie zunehmend aufgehoben wird. Aus dem Intensitätsverhältnis der ${}^7\text{F}_1$ und ${}^7\text{F}_2$ -Bande können somit wichtige strukturelle Informationen über die Komplexsymmetrie von Eu(III)-Verbindungen gewonnen werden. Beispielsweise liegt das Verhältnis für den hochsymmetrischen $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ Komplex bei ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2 = 2$.^[83] In TRIFS-Studien zur Komplexierung von Eu(III) mit tBu-C2-BTBP in Wasser/2-Propanol 1:1 wurde ein ${}^7\text{F}_1/{}^7\text{F}_2$ -Verhältnis von 3.16 für die Solvensspezies und 0.31 für Komplexspezies $[\text{Eu}(\text{tBu-C}_2\text{-BTBP})_2(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ermittelt.^[36]

Besonders hervorzuheben ist der elektrische Dipolübergang ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. Dabei weisen weder der Grund- noch der angeregte Zustand aufgespaltene Subenergieniveaus auf.^[40,76] Demnach wird für jede Europiumspezies nur eine Emissionsbande erhalten.^[85] Anhand der ${}^7\text{F}_0$ -Emissionsbanden kann somit bei hinreichender Auflösung und Intensität die Anzahl der Eu(III)-Spezies in einem System bestimmt werden. Des Weiteren ist diese Emissionsbande ein Indikator für die Symmetrie des untersuchten Komplexes. In Systemen hoher Symmetrie mit einem Inversionszentrum ist der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang symmetrieverboten.^[76]

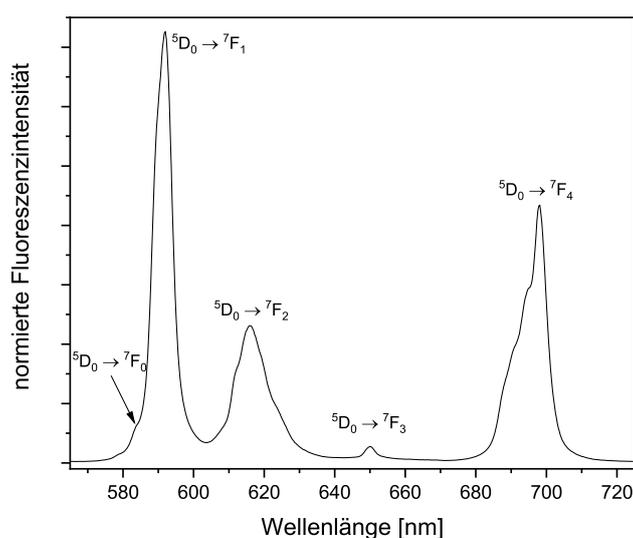


Abb. 2.4: Emissionsspektrum von Eu(III) ($[\text{Eu}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HClO}_4$.^[82]

In Folge einer Symmetrierniedrigung steigt die Fluoreszenzintensität der 7F_0 -Emissionsbande an. Neben der Intensität ist die Lage der 7F_0 -Emissionsbande entscheidend. Diese wird durch zwei gegenläufige Effekte beeinflusst. Zum einen sorgt die Elektronen-Elektronen-Abstoßung mit zunehmender Kovalenz zwischen dem Eu(III)-Ion und den Liganden für eine Abnahme der Komplexsymmetrie. Dadurch wird der energetische Abstand zwischen dem 7F_0 und dem 5D_0 -Niveau verringert, wodurch es zu einer bathochromen Verschiebung (Rotverschiebung) im Spektrum kommt. In der Literatur wird dieser Effekt als nephelauxetischer Effekt beschrieben.^[79,85-87] Zum anderen kann es zu einer hypsochromen Verschiebung (Blauverschiebung) kommen, wenn die energetische Differenz zwischen den 7F_0 und 5D_0 -Niveaus zunimmt.^[79,88] Ursache hierfür kann eine Herabsenkung des 7F_0 -Niveaus in Folge einer Zunahme der Stark-Aufspaltung des 7F_1 -Niveaus sein. Dies wird allerdings nur in Festkörpern beobachtet.^[88-90]

2.2.3 Fluoreszenzeigenschaften von Cm(III)

Im Gegensatz zu den frühen Actinidionen, die eine vielfältige Redoxchemie zeigen, liegt Curium in wässrigen Lösungen in der Oxidationsstufe +III ($[Rn]5f^7$) vor. Aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung kann der elektronische Grundzustand nur als Linearkombination verschiedener Russel-Saunders-Terme beschrieben werden.^[29,46] Daher wird der Grundzustand des Cm(III)-Ions als ${}^8S'_{7/2}$ -Term angegeben, der sich zu 78% aus einem ${}^8S_{7/2}$ -Term und zu 19% aus einem ${}^6P_{7/2}$ -Term zusammensetzt. Aus diesem Grundzustand erfolgt die Anregung der Elektronen in einen angeregten Zustand. Da es sich hierbei um f-f-Übergänge handelt, die nach dem Paritätsprinzip verboten sind, weisen diese Übergänge nur eine geringe Wahrscheinlichkeit auf. Dies spiegelt sich in kleinen Extinktionskoeffizienten wider (siehe Abbildung 2.5).

Im Rahmen der Fluoreszenzspektroskopie erfolgt die Anregung von Cm^{3+} in der Regel bei 396.6 nm in den Zustand F (siehe Abbildung 2.5).^[91] Von dort findet eine strahlungslose Relaxation in den Zustand A (${}^6D'_{7/2}$ -Zustand) statt.^[29] Die Energiedifferenz dieses angeregten Zustands zum Grundzustand ${}^8S'_{7/2}$ beträgt 16840 cm^{-1} . Aufgrund dieser großen Energielücke kann die Fluoreszenzemission in Konkurrenz zu strahlungslosen Relaxationsprozessen treten.^[29] Eine noch größere Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand weist Gadolinium(III) auf. Der Grundzustand ist für beide Ionen besonders stabil, da sie über eine halb gefüllte Schale (Cm(III): $5f^7$, Gd(III): $4f^7$) verfügen.

Der Grundzustand sowie der angeregte Zustand des Cm(III)-Ions werden durch ein Ligandenfeld vierfach aufgespalten (siehe Abbildung 2.6).^[77,92] Diese Aufspaltung beträgt im Falle des Grundzustands $10\text{-}30\text{ cm}^{-1}$, weshalb der Grundzustand in erster Näherung als

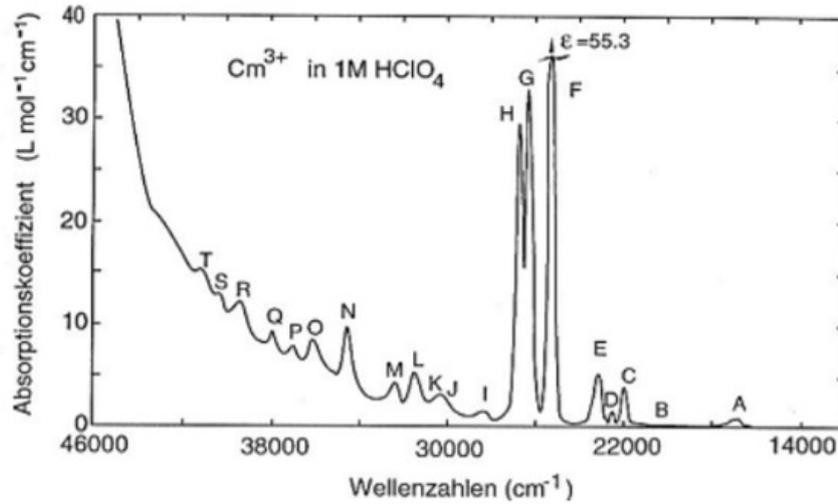


Abb. 2.5: Absorptionsspektrum von Cm(III) in 1.0 mol L⁻¹ HClO₄.^[91]

entartet angenommen werden kann. Der angeregte Zustand A ist ebenfalls vierfach aufgespalten. Im Gegensatz zum Grundzustand liegt die Aufspaltung im Bereich von mehreren hundert Wellenzahlen. Bedingt durch die lange Lebensdauer des angeregten Zustandes A wird die Besetzung dieser Ligandenfeldniveaus durch die thermische Gleichgewichtsverteilung der Elektronen bestimmt.^[93] Daraus folgt, dass bei Raumtemperatur die Emission nahezu ausschließlich aus dem niedrigsten Niveau erfolgt. Veränderungen im Ligandenfeld durch zum Beispiel Komplexierung des Cm(III)-Ions resultieren in einer Veränderung der Aufspaltung des angeregten Zustandes ${}^6D'_{7/2}$. Je stärker das Ligandenfeldaufspaltung ist, je geringer ist die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten populierten angeregten Niveau und dem Grundzustand, was sich als bathochrome Verschiebung des Emissionspektrums des Cm(III)-Ions beobachten lässt (vgl. Abb. 2.6).^[77]

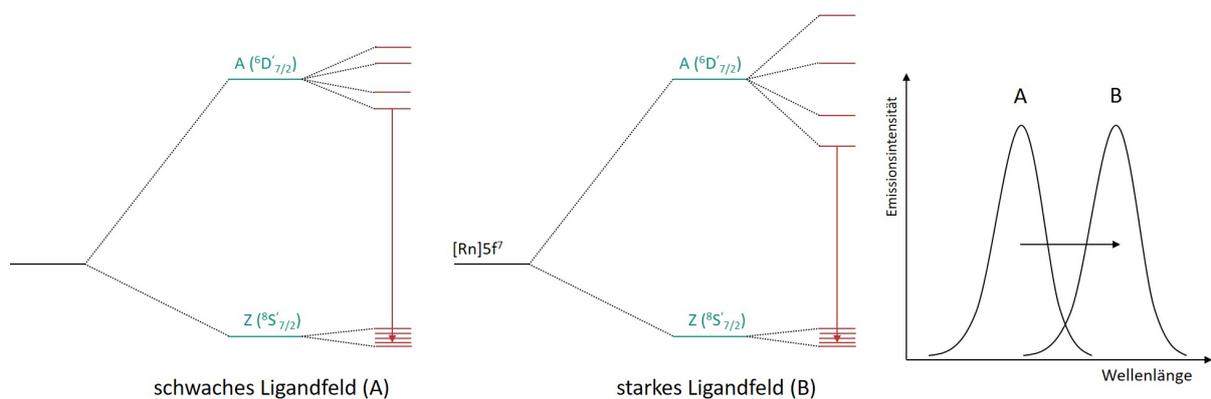


Abb. 2.6: Termschema von Cm(III) in Abhängigkeit der Stärke des Ligandenfeldes (links) und zugehörige Emissionsbanden von Cm(III) (rechts).^[77]

2.3 NMR-Spektroskopie

2.3.1 Grundlagen

Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) wird die Resonanzfrequenz eines Ensembles von Atomkernen mit Hilfe hochfrequenter magnetischer Wechselfelder gemessen. Hierbei sind alle Atomkerne mit einem Kernspin I ungleich null NMR-aktiv und besitzen daher ein magnetisches Moment μ ^[94-96]

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I+1)} \hbar. \quad (2.5)$$

γ repräsentiert hierbei das gyromagnetische Verhältnis, welches ein Proportionalitätsfaktor zwischen dem Drehimpuls eines Teilchens und dem magnetischen Moment darstellt, \hbar ist das reduzierte Plancksches Wirkungsquantum. Die Kernspinquantenzahl $I = 1/2, 1, 3/2, 2, \dots$ ist definiert als die Summe

$$\vec{I} = \sum_{i=1}^A (\vec{s}_i + \vec{l}_i) \quad (2.6)$$

der Spins \vec{s}_i (stets $s = 1/2$) und der Bahndrehimpulse \vec{l}_i (mit $l = 0, 1, 2, 3, \dots$) der Atomkerne mit der Gesamtmasse $A = \text{Neutronen (N)} + \text{Protonen (Z)}$. Je nach Zusammensetzung des Atomkerns ergeben sich mehrere Möglichkeiten (vgl. Tabelle 2.1).^[96]

Tabelle 2.1: Übersicht zur Korrelation von Kernspin und Kernbausteinen sowie Beispiele für NMR-aktive und NMR-inaktive Isotope.

$A = Z + N$	Kernart Z/N	Kernspinquantenzahl I	NMR aktiv	Beispiele
ungerade	gu	$I = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$	ja	$^1\text{H}, ^{13}\text{C}$
	ug		ja	$^{15}\text{N}, ^{99}\text{Tc}$
gerade	gg	$I = 0$	nein	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$
	uu	$I = 1, 2, 3, 4, \dots$	ja	$^2\text{D}, ^{14}\text{N}$

Die wichtigsten Kerne in der organischen Chemie sind die Wasserstoffisotope ^1H und ^2H sowie die Isotope ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F und ^{31}P . Darüber hinaus sind ^{195}Pt ^[97,98], ^{27}Al ^[99,100] und ^{29}Si ^[101,102] geeignet.

Sofern die Kerne keinem äußeren statischen Magnetfeld ausgesetzt sind, ist die Orientierung der Kernspins zufällig. Setzt man die Kernspins allerdings einem starken Magnetfeld aus, so spalten diese gemäß ihres Einstellwinkels in $2I + 1$ Kern-Zeeman-Niveaus auf. Demnach gibt es für den NMR aktiven Kern ^1H mit $I = 1/2$ insgesamt zwei Einstellmöglichkeiten. Der Grundzustand wird als α -Spin bezeichnet. Dieser ist parallel zum Magnetfeld

B_0 ausgerichtet und repräsentiert den energetisch günstigsten Zustand. Im Gegensatz dazu zeigt der β -Spin eine antiparallele Orientierung zum statischen Magnetfeld B_0 . Dies ist zugleich der energetisch ungünstigere Zustand und somit der erste angeregte Zustand des Systems. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Energieniveaus wird beschrieben durch

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 \quad (2.7)$$

und ist somit proportional zum gyromagnetischen Verhältnis γ des beobachteten Kerns sowie zur Magnetfeldstärke B_0 des äußeren Magnetfeldes. Darüber hinaus steht die Energiedifferenz im Zusammenhang mit der Larmorfrequenz ω_0 . Diese beschreibt die Präzession des Drehimpulses des Kernspins. Die Anregung der Kerne erfolgt mit Hilfe hochfrequenter magnetischer Wechselfelder, die als Radiofrequenzimpulse P_x in die Probe eingestrahlt werden. Entspricht die eingestrahlte Energie genau der Larmorfrequenz des Kerns, kommt es zur Resonanz beziehungsweise einer Spinumkehr. Die dabei entstehende Magnetisierung klingt exponentiell ab (*free induction decay*, FID), was über eine induzierte Spannung in der Empfängerspule als Funktion der Zeit aufgezeichnet wird (siehe Abbildung 2.7).

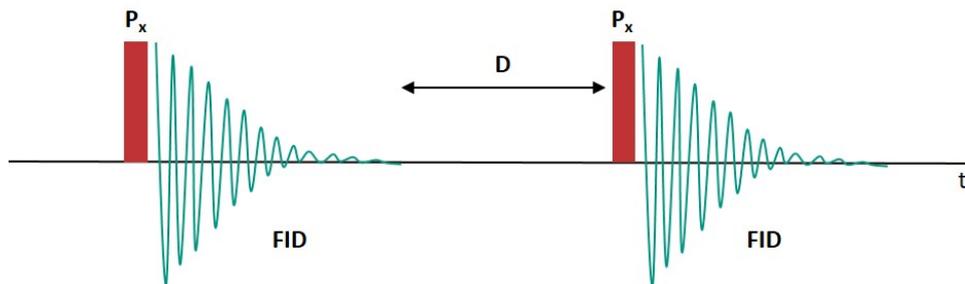


Abb. 2.7: Schematischer Ablauf eines NMR-Experimentes. Der Radiofrequenzimpuls P_x baut eine Quermagnetisierung auf, die mit der Zeit exponentiell abnimmt. Die Abnahme der Quermagnetisierung wird als FID (*free induction decay*) aufgezeichnet. D bezeichnet die Wartezeit zwischen zwei Akquisitionen.

Die FID zeigt überlagerte Oszillationen der unterschiedlichen Kerne in der Zeitdomäne. Um diese auswerten zu können, muss zunächst eine Fourier-Transformation durchgeführt werden. Hierbei wird das Spektrum von der Zeitdomäne in eine ppm-Domäne übersetzt. Der Vorteil dieser ppm-Skala liegt vor allem darin, dass diese feldunabhängig ist. Die chemische Verschiebung δ_S ist definiert als der Quotient aus der Differenz der gemessenen Frequenz ω_S und einer festgelegten Referenzfrequenz ω_{ref} ^[96]

$$\delta_S = \frac{\omega_S - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \cdot 10^6. \quad (2.8)$$

Dabei kann die Referenz frei gewählt werden. Konventionsgemäß wird Tetramethylsilan (TMS) als Referenzverbindung für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si verwendet.

2.3.1.1 Chemische Verschiebung

Sofern alle Kernspins eines Moleküls dieselbe Magnetfeldstärke B_0 erfahren, folgt aus Gleichung 2.7, dass die Kernspins die exakt gleiche Larmorfrequenz besitzen. Die Wechselwirkung der molekularen Elektronenwolke mit dem statischen Magnetfeld induziert im Wechselspiel mit der Molekularbewegung elektrische Ströme innerhalb der molekularen Elektronenwolke, wodurch ein dem statischen B_0 -Feld entgegengesetztes Magnetfeld B_j^{ind} erzeugt wird.^[94,95] Je nach Stärke des induzierten Magnetfeldes wird das Kernmagnetmoment unterschiedlich stark abgeschirmt. Dies resultiert in einer Verschiebung der Larmorfrequenz ω_0 des beobachteten Kerns im Bereich von wenigen Hertz bis Kilohertz. Dabei kann die chemische Verschiebung nicht nur von intramolekularen Prozessen beeinflusst werden, sondern ist auch von intermolekularen Wechselwirkungen abhängig. Ein Beispiel hierfür sind unterschiedliche chemische Verschiebungen einer Verbindung in unterschiedlichen Lösungsmitteln.^[103]

Das lokale Magnetfeld eines Kernspins B_j^{lokal} ist definiert durch^[96]

$$B_j^{lokal} = B_0 + B_j^{ind} \quad (2.9)$$

wobei B_j^{ind} in nächster Näherung linear abhängig von B_0 ist

$$B_j^{ind} = \delta_j \cdot B_0. \quad (2.10)$$

Der Proportionalitätsfaktor δ_j wird Tensor der chemischen Verschiebung genannt.

Der Einfluss des induzierten Magnetfeldes B_j^{ind} lässt sich anhand des Ringstromeffektes in aromatischen Systemen darstellen. Im aromatischen System erzeugen die π -Elektronen der konjugierten Bindungen ein sehr starkes induziertes Magnetfeld. Kerne, die sich im Ringinnern befinden, werden dadurch sehr stark abgeschirmt. Dies führt dazu, dass die Protonen im Ringinneren von [18]-Annulen eine chemische Verschiebung von -1.92 ppm aufweisen (Hochfeldverschiebung). Dagegen werden die Protonen, die sich außerhalb des konjugierten Systems befinden, sehr stark entschirmt, weshalb diese eine chemische Verschiebung von 8.88 ppm zeigen (Tiefeldverschiebung).^[104]

2.3.1.2 Relaxation

Bei einem NMR-Experiment wird das thermische Gleichgewicht eines Kernspin(ensembles) durch Einstrahlen eines Radiofrequenzimpulses gestört. Das Resultat dieser Störung wird als FID aufgezeichnet und anhand der resultierenden chemischen Verschiebung darge-

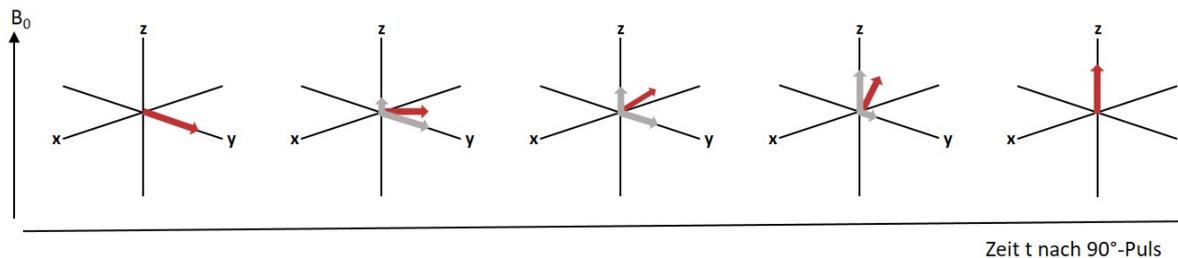


Abb. 2.8: Schematischer Ablauf der longitudinalen Relaxation. Die Gleichgewichtsmagnetisierung wird nach Anregung eines Kernspin(ensembles) mit einem 90° -Radiofrequenzimpuls wieder hergestellt.^[94]

stellt. Da es sich hierbei um einen reversiblen Prozess handelt, ist die Frage nach der Rückkehr zum thermischen Gleichgewicht – der Relaxation – omnipräsent. Hierzu stehen verschiedene Relaxationspfade zur Verfügung, welche im Laufe dieses Abschnittes genauer betrachtet werden. Angeregte nukleare Zustände sind um Größenordnungen langlebiger als angeregte elektronische Zustände.^[94,105] Für letztere werden Lebensdauern im Piko- bis Mikrosekundenbereich beobachtet, während Lebensdauern im Bereich von Millisekunden bis Sekunden für angeregte nukleare Zustände keine Seltenheit darstellen.^[105] In Extremfällen kann die Lebensdauer sogar Minuten betragen.^[106,107] Gemäß der Heisenberg'schen Unschärferelation sind NMR-Banden daher verhältnismäßig schmal. Des Weiteren ist es durch die lange Lebensdauer möglich, das Spinsystem nach initialer Anregung zusätzlich zu manipulieren. Durch die Auswahl unterschiedlicher Abfolgen von Radiofrequenzimpulsen können somit unterschiedliche Informationen zur räumlichen Struktur und der chemischen Umgebung der zu untersuchenden Verbindung gewonnen werden. Dies ist die Grundlage der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie.

Abbildung 2.8 zeigt die Wiederherstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung eines Kernspin(ensembles) nach einer Anregung durch einen 90° -Puls in x-Richtung.^[94] Konventionsgemäß zeigt der Vektor der Bulk magnetisierung im thermischen Gleichgewicht in Richtung der $+z$ -Ebene. Das heißt der z-Beitrag des Magnetisierungsvektors in longitudinaler Richtung (z-Achse) ist maximal, während die Beiträge in transversaler Richtung (x- und y-Achse) null sind. Nach Anregung rotiert der Vektor aus der $+z$ -Ebene in die $-y$ -Ebene. Die x-Komponente des Vektors bleibt dabei unverändert. Die Gleichgewichtsmagnetisierung wird entlang der z-Achse wieder hergestellt, weshalb dieser Prozess auch longitudinale Relaxation genannt wird. Dabei nimmt die z-Komponente des Vektors mit der Zeit zu, während die y-Komponente allmählich abnimmt. Die überschüssige Energie des Kernspin(ensembles) wird in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Der freiwerdende Energiebetrag ist allerdings so gering, dass Temperaturveränderungen im Bulkmaterial nicht beobachtbar sind.

Für Spin $\frac{1}{2}$ -Kerne folgt die Wiederherstellung der Magnetisierung nach Störung in z-Richtung einem exponentiellen Zeitgesetz. Das ergibt sich aus der zeitliche Änderung der Magnetisierung in z-Richtung, die mathematisch wie folgt beschrieben werden kann^[94]

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (2.11)$$

M_0 beschreibt hierbei die Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht und T_1 stellt die Zeitkonstante des Relaxationsprozesses dar. Aus Gleichung 2.12 folgt

$$M_z = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}) \quad (2.12)$$

wobei $t = 0$ den Zeitpunkt unmittelbar nach Anregung des Kernspin(ensembles) darstellt.

Die Relaxationszeitkonstante T_1 kann experimentell bestimmt werden. Hierzu stehen zum einen die *Inversion Recovery* Methode^[108,109] und zum anderen die *Saturation Recovery* Methode^[96,110] zur Verfügung. Beide Methoden unterscheiden sich in der Wahl der eingekoppelten initialen Radiofrequenzimpulse, wobei bei der Inversion Recovery Methode ein 180° Puls und bei der Saturation Recovery Methode ein 90° Puls verwendet wird. Nach einer individuellen Wartezeit τ wird via eines weiteren 90° Pulses eine Quermagnetisierung erzeugt, die sich in unterschiedlichen Signalintensitäten im Spektrum widerspiegelt.

Die Darstellung in Abbildung 2.8 suggeriert, dass alle Kernspins denselben Weg entlang der y-Achse nehmen. In der Realität erfahren allerdings einige Kerne eine höhere bzw. niedrigere Magnetfeldstärke als der Durchschnitt. Daraus folgen gemäß Gleichung 2.7 unterschiedliche Larmorfrequenzen für die jeweiligen Kernspins. Demnach relaxieren die einzelnen Kernspins unterschiedlich schnell. In vektorieller Darstellung entspricht dieser Prozess einer Auffächerung der individuellen Magnetisierungsvektoren in der transversalen Ebene (siehe Abbildung 2.9). Man spricht hierbei von der transversalen Relaxation.

Die transversale Relaxation steht im Zusammenhang mit der Verbreiterung der NMR-Signale. Dabei gilt für die Halbwertsbreite $\Delta\nu_{1/2}$ (FWHM, *F*ull *W*idth at *H*alf *M*aximum) des Signals folgender Zusammenhang

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi \cdot T_2^*} \quad (2.13)$$

mit

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{\Delta B_0}}. \quad (2.14)$$

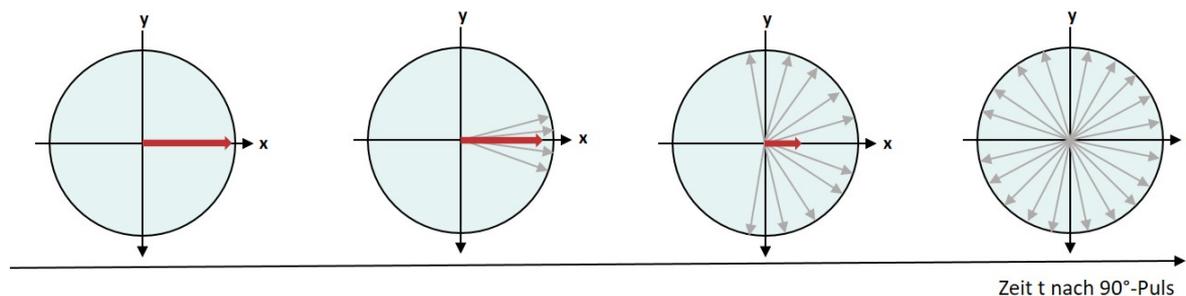


Abb. 2.9: Schematischer Ablauf der transversalen Relaxation. Durch Feldfluktuationen kommt es zu einer Auffächerung des Magnetisierungsvektors in der transversalen Ebene.^[94]

T_2^* ist die transversale Zeitkonstante. Diese setzt sich dabei aus einem Beitrag der statischen Magnetfeldinhomogenität ($T_{\Delta B_0}$), die technisch bedingt ist und lokaler Magnetfeldfluktuationen (T_2) durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen innerhalb der Probe zusammen. Für die transversale Zeitkonstante gilt $T_2^* \leq T_1$, da keine Restmagnetisierung in der x-y-Ebene auftreten kann, wenn sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Im Gegensatz zur longitudinalen Relaxation, die durch den Energieverlust der Kernspins verursacht wird, beruht die transversale Relaxation auf einem Energieaustausch zwischen den Kernspins. Demnach ist die longitudinale Relaxation ein enthalpischer und die transversale Relaxation ein entropischer Prozess.^[94] Aufgrund der Spinwechselwirkungen wird dieser Prozess auch als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet.

2.3.2 Paramagnetische Effekte

Die NMR-Spektroskopie eignet sich hervorragend zur Untersuchung von paramagnetischen Molekülen, wodurch nicht nur strukturelle Erkenntnisse gewonnen, sondern auch Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Komplexen getroffen werden können. Bei paramagnetischen Molekülen erfolgt eine Kopplung des Elektronenspins eines ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin. Da der Elektronenspin signifikant größer ist als der Kernspin, ergeben sich dadurch charakteristische Effekte auf die chemische Verschiebung des beobachteten Kerns sowie die Linienbreite des dazugehörigen Signals im NMR-Spektrum.^[111-113] Ursache für die Verbreiterung des Signals ist die paramagnetische Relaxationsbeschleunigung (PRE, *paramagnetic relaxation enhancement*). In stark paramagnetischen Verbindungen kann die Verbreiterung so groß sein, dass die Signale nicht mehr auflösen sind oder gänzlich im Untergrundrauschen verschwinden. Neben der PRE zeichnet sich der Paramagnetismus einer Verbindung vor allem durch starke chemische Verschiebungen im NMR-Spektrum aus. Hierbei setzt sich die beobachtete chemische Verschiebung δ^{obs} eines Kerns i additiv aus einem diamagnetischen (δ^{dia}) und einem pa-

paramagnetischen (δ^{para}) Beitrag zusammen (Gleichung 2.15).^[105,111,114]

$$\delta_i^{obs} = \delta_i^{dia} + \delta_i^{para} \quad (2.15)$$

δ_i^{dia} ist temperaturunabhängig und resultiert aus dem Einfluss der Orbitale (δ^{orb}), der Umverteilung von Elektronendichte durch Koordination (δ^{coord}) und dem Einfluss des Anions (δ^{anion}). Der paramagnetische Teil δ_i^{para} beschreibt die Wechselwirkung zwischen Kernspin und Elektron. Aus Gleichung 2.16 folgt, dass dieser sowohl vom Gesamtelektronenspin S und dem gyromagnetischen Verhältnis μ_i des beobachteten Kerns als auch von der Temperatur T abhängig ist.

$$\delta^{para} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3k_B T \mu_i} \cdot g \cdot A \quad (2.16)$$

Bei g handelt es sich um den Landé-Faktor (siehe Gleichung 2.29), S repräsentiert den Gesamtelektronenspin, μ_B steht für das Bohr'sche Magneton und A beschreibt den Tensor der Hyperfeinkopplungskonstante, die den gegenseitigen Einfluss des Kernspins und des Elektronenspins repräsentiert. Bei g und A handelt es jeweils um 3 x 3 Matrizen. Die Lösung von Gleichung 2.16 ergibt neun Terme, wovon einige ausschließlich isotrop oder anisotrop sind.^[115] Die anisotropen Beiträge sind nur im Festkörper relevant und können in Lösung vernachlässigt werden. Von großer Bedeutung sind in Lösung die isotropen Beiträge, die den Fermi-Kontaktshift (FCS) und Pseudo-Kontaktshift (PCS) beschreiben.^[115-117] Es gilt

$$\delta_i^{para} = \delta_i^{FCS} + \delta_i^{PCS}, \quad (2.17)$$

weshalb sich Gleichung 2.15 auch schreiben lässt als

$$\delta_i^{obs} = \left(\delta_i^{orb} + \delta_i^{coord} + \delta_i^{anion} \right) + \left(\delta_i^{FCS} + \delta_i^{PCS} \right). \quad (2.18)$$

2.3.2.1 Fermi-Kontaktshift

Der Fermi-Kontaktshift δ_i^{FCS} entsteht durch die skalare Kopplung von Kernspin und ungepaartem Elektronenspin und wird über chemische Bindungen übertragen. Im einfachsten Fall befindet sich ein ungepaartes Elektron in einem einfach besetzten Molekülorbital (SOMO, *single occupied molecular orbital*) im Metallion. Der ungepaarte Elektronenspin polarisiert dabei die gepaarten Elektronenspins in benachbarten Orbitalen und kann somit Elektronenspindichte ρ über mehrere weiter entfernte Orbitale übertragen.^[111] Der Einfluss des ungepaarten Elektronenspins ist allerdings endlich und nimmt stark über die Distanz ab.^[118]

In komplexeren Systemen kann die Übertragung des FCS auf unterschiedlichen Wegen erfolgen.^[112] Zum einen ist eine Übertragung von ungepaarter Elektronenspindichte der d- oder f-Orbitale des Metallzentrums in unbesetzte Orbitale der Liganden mit σ - oder π - Charakter möglich. Im umgekehrten Fall kann die Übertragung von Elektronenspindichte von einem paramagnetischen Zentrum am Ligand (z.B. organische Radikale) aus Ligandorbitalen in Orbitale des Metallzentrums stattfinden. Eine Übertragung von FCS findet ebenfalls statt, wenn teilweise besetzte d-Orbitale des Metallions, die nicht an der Ligand-Metall-Bindung beteiligt sind, mit Ligandorbitalen überlappen.

Mathematisch lässt sich der Fermi-Kontakshift δ^{FCS} aus Gleichung 2.16 ableiten.

$$\delta^{FCS} = \frac{S(S+1)\mu_B}{3k_B T \gamma_i} g A_{FCS}. \quad (2.19)$$

Betrachtet man den einfachsten Fall eines ungepaarten Elektrons im System, folgt für die Hyperfeinkopplungskonstante A_{FCS} des Kontaktshifts^[105]

$$A_{FCS} = \frac{2}{3} \mu_0 \hbar \gamma_i g_e \mu_B \rho \quad (2.20)$$

wobei für $g = g_e$ (gyromagnetischer Faktor des Elektrons $g_e = 2.0023$) angenommen wird. μ_0 steht für die magnetische Permeabilität, \hbar für das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, γ_i für das gyromagnetische Verhältnis des Kerns i , μ_B für das Bohr'sche Magneton und ρ Elektronenspindichte. A_{FCS} ist dabei proportional zur Elektronenspindichte direkt am Ort des beobachteten Kerns. Fasst man die Gleichungen 2.19 und 2.20 dividiert durch \hbar (gibt A_{FCS} in Frequenzeinheiten an) zusammen, so folgt für δ^{FCS} für ein System mit einem ungepaarten Elektron

$$\delta^{FCS} = \frac{2 \mu_0 \mu_B^2 g_e^2 S(S+1)}{9k_B T} \rho. \quad (2.21)$$

Gleichung 2.21 ist für ein einzelnes gut separiertes ungepaartes Elektronen sowie in manchen Fällen für mehrere ungepaarte Elektronen in unterschiedlichen Molekülorbitalen gültig, wenn die Spin-Bahnkopplung vernachlässigbar klein ist.^[115,119–121] Des weiteren geht aus obiger Beziehung hervor, dass δ^{FCS} eine kernunabhängige Größe ist, die sich proportional zur Spindichte ρ sowie zu T^{-1} verhält. Aus der Unabhängigkeit des betrachteten Kerns ergibt sich, dass δ^{FCS} von Protonen, ^{13}C Kernen oder anderen NMR-aktiven Kernen miteinander vergleichbar sind. Jedoch zeigen Heterokerne zumeist höhere FCS-Beiträge als Protonen, da diese über zugängliche p-Orbitale Spindichte übertragen können. Daraus folgt zumeist eine Spinpolarisierung des s-Orbitals.^[122] Darüber hinaus kann Gleichung 2.21 in Systemen mit $S > 1/2$ und Nullfeldaufspaltung lediglich als gute Näherung betrach-

tet werden. Diese Vereinfachung ist für ein System dann gültig, wenn δ^{FCS} einen linearen Zusammenhang mit der inversen Temperatur T^{-1} zeigt.^[111,123] Abweichungen von diesem linearen Zusammenhang werden zum Beispiel durch starke dipolare Wechselwirkungen (Spindelokalisierung), Änderungen des Spinzustandes mit der Temperatur oder Konzentrationsänderungen der paramagnetischen Verbindung verursacht.

2.3.2.2 Pseudo-Kontaktshift

Der Pseudo-Kontaktshift PCS entsteht durch die dipolare Wechselwirkung des ungepaarten Elektronenspins mit dem Kernspin durch den Raum. Diese dipolare Kopplung von Elektron und Atomkern ist sowohl winkel- als auch distanzabhängig und kann einen positiven oder negativen Beitrag zur paramagnetischen Verschiebung liefern. Dieser Beitrag ist allerdings schwierig zu erfassen, da ein Elektron nicht an einem bestimmten Punkt im Raum lokalisiert werden kann, wenn es sich mit einer gewissen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Molekülorbital bewegt.^[105,111] In nächster Näherung wird zwischen einem metallzentrierten und ligandzentrierten Beitrag unterschieden. Bei ersterem wird angenommen, dass das ungepaarte Elektron im Komplex am Metallion lokalisiert ist. Dies ist für die meisten paramagnetischen Lanthanid- und Actinidverbindungen der Fall.

δ^{PCS} lässt sich unter anderem in Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität beschreiben.^[105] Es gilt

$$\delta^{PCS} = \frac{1}{12\pi} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \left(\Delta\chi_{ax}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{3}{2} \Delta\chi_{rh} \sin^2\theta \cos^2\phi \right) \quad (2.22)$$

mit

$$\Delta\chi_{ax} = \chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy}) \quad (2.23)$$

und

$$\Delta\chi_{rh} = \chi_{xx} + \chi_{yy}. \quad (2.24)$$

$\Delta\chi_{ax}$ und $\Delta\chi_{rh}$ beschreiben die axiale bzw. rhombische Komponente des Tensors der magnetischen Suszeptibilität χ . Die Winkel θ und ϕ definieren die Position des beobachteten Kerns in einem sphärischen Koordinatensystem, dessen Hauptachsen durch den magnetischen Suszeptibilitätstensor vorgegeben sind. Im Ursprung dieses Koordinatensystems befindet sich das Metallion. θ beschreibt den Winkel des Ortsvektors \vec{r} des beobachteten Kerns und der z-Achse des Anisotropie-Tensors, wohingegen ϕ die Lage des Ortsvektors in der xy-Ebene definiert. r steht für die Länge des Ortsvektors \vec{r} und beschreibt damit den Abstand zwischen Metallion und dem beobachteten Kern.

Aus Gleichung 2.22 lassen sich folgende Aussagen ableiten: Der Pseudo-Kontaktshift ist nicht von der Gesamtsuszeptibilität eines Systems abhängig, sondern von der magnetischen Anisotropie. Darüber hinaus korreliert δ^{PCS} mit $\Delta\chi_{ax}$ bzw. $\Delta\chi_{rh}$, wobei das sphärische Koordinatensystem so gewählt wird, dass $|\Delta\chi_{rh}| \leq \frac{3}{2}|\Delta\chi_{ax}|$ gilt. Das bedeutet, dass sich für kleine $\Delta\chi$ -Werte sich ebenfalls kleine δ^{PCS} -Werte ergeben. In einem Einelektronensystem ($S = 1/2$) mit sphärischem Ligandfeld beträgt $\Delta\chi = 0$, weshalb kein Beitrag des Pseudo-Kontaktshiftes zu beobachten ist ($\delta^{PCS} = 0$). Ebenfalls kein PCS ist zu beobachten, wenn θ einen Wert von 54.74° annimmt, da der Term $\cos^2\theta - 1$ null wird. Weiterhin ist der PCS proportional zu r^{-3} . Für NMR-Spektren von Lanthanid- und Actinidverbindungen bedeutet dies, dass weit entfernte Kerne einen geringeren paramagnetischen Einfluss erfahren als Kerne, die sich sehr nah am paramagnetischen Zentrum befinden.

2.3.3 Magnetische Eigenschaften der Lanthanid- und Actinidionen

Im Hinblick auf NMR-spektroskopische Untersuchungen von Lanthanid- und Actinidverbindungen spielen die magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Ionen eine wichtige Rolle. Der Ursprung der magnetischen Eigenschaften liegt im Spin der Elektronen begründet. Der Elektronenspin beschreibt die Rotationsbewegung eines Elektrons um seine eigene Achse. Mit dem Elektronenspin verbunden ist ein magnetisches Dipolmoment.^[124-127] Daraus folgt, dass das Elektron eine Kraft erfährt, wenn es sich in einem äußeren Magnetfeld befindet. Diese Kraft verursacht eine Präzessionsbewegung des Elektrons. Gemäß der Quantenmechanik kann das Elektron dabei zwei Orientierungen einnehmen: $m_s = +1/2$ oder $m_s = -1/2$. Im Allgemeinen spricht man hierbei von „paralleler“ und „antiparalleler“ Orientierung des Elektrons, obwohl die zugrundeliegenden Vektoren des Elektronenspins keinesfalls parallel oder antiparallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet sein müssen. Die Elektronen in einem Atom sind nicht unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegenseitig. Laut Quantenmechanik unterscheiden sich die Elektronen in einem Atom mindestens in einer Quantenzahl. Als Quantenzahlen zur Beschreibung eines Elektrons dienen die Hauptquantenzahl n ($n = 1, 2, 3, \dots$), die Bahndrehimpulsquantenzahl l ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$), die Magnetquantenzahl m_l ($m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$) sowie die Spinquantenzahl m_s . Unterscheiden sich zwei Elektronen lediglich in der Spinquantenzahl m_s , so sind diese gepaart und man spricht von einem Elektronenpaar. Dieses Elektronenpaar zeichnet aus, dass sich die Dipolmomente der einzelnen Elektronen gegenseitig aufheben. Liegen in einer Verbindung lediglich gepaarte Elektronen vor, so ist diese diamagnetisch. In einem äußeren Magnetfeld werden in den Molekülorbitalen elektrische Ströme induziert, deren Magnetfelder dem äußerem Magnetfeld entgegengesetzt sind (Lenz'sche Regel). In Summe nimmt dabei die Magnetfeldstärke im Inneren der Probe ab (vgl. Abbildung 2.10 links). Gemäß der Hund'schen Regel sind ungepaarte Elektronen bestrebt, sich parallel aus-

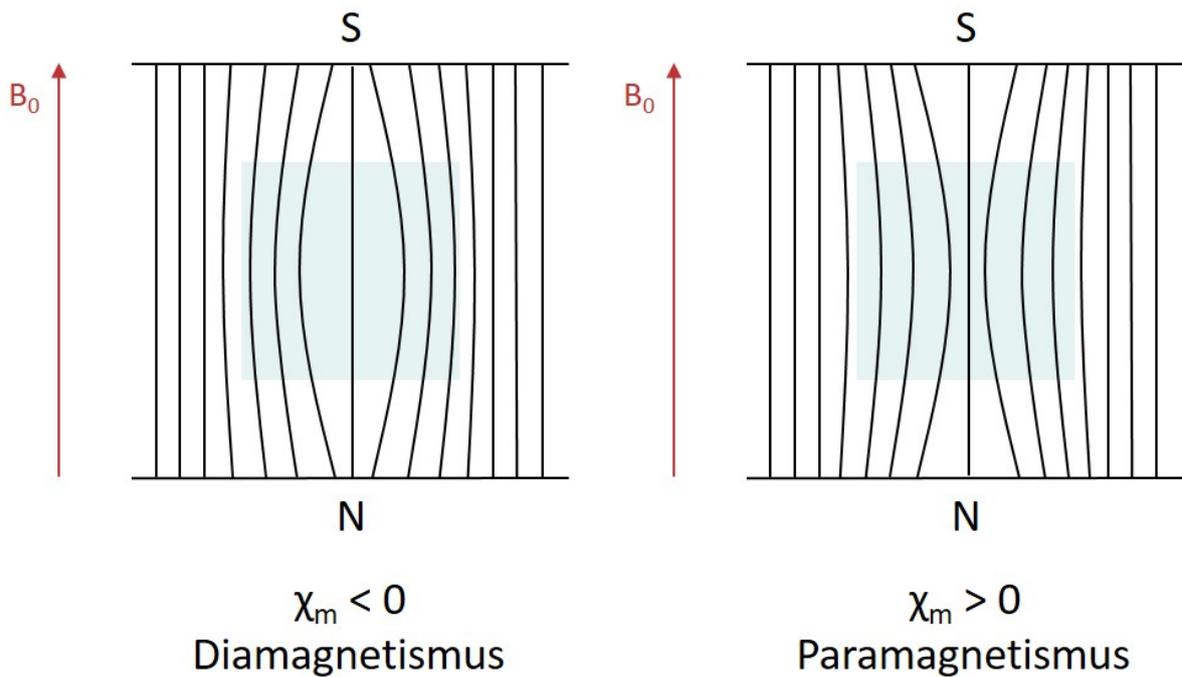


Abb. 2.10: Wechselwirkung einer magnetischer Substanz mit molarer magnetischen Suszeptibilität $\chi_m < 0$ oder $\chi_m > 0$ mit einem äußeren Magnetfeld. Die Magnetfeldlinien verlaufen vom Nordpol (N) zum Südpol (S). Je nach Eigenschaften der magnetischen Substanz wird das äußere Magnetfeld im Inneren abgeschwächt (Diamagnetismus) oder verstärkt (Paramagnetismus).^[127]

zurichten, sodass das resultierende Magnetfeld maximiert wird. Im Vergleich zu einem Elektronenpaar haben diese Elektronen dieselbe Spinquantenzahl m_s . Demzufolge besitzen Verbindungen mit ungepaarten Elektronen ein permanentes Dipolmoment. Befindet sich die Verbindung nicht im Einfluss eines äußeren angelegten Magnetfeldes, verteilen sich die molekularen Dipole aufgrund der thermischen Bewegung statistisch im Raum. Dabei heben sich die Dipolmomente gegenseitig auf, sodass die mittlere Magnetisierung Null beträgt. Befindet sich die Verbindung allerdings in einem homogenen Magnetfeld, richten sich die Elektronen bzw. das molekulare Dipolmoment parallel zu diesem Magnetfeld aus. Die Verbindung wird magnetisiert und die Magnetfeldstärke im Inneren der Verbindung nimmt im Vergleich zum äußeren angelegten Magnetfeld zu (Abbildung 2.10 rechts). Verbindungen, die diesen Effekt zeigen, sind paramagnetisch.

Das magnetische Feld wird entweder als Magnetfeldstärke H oder als magnetische Induktion B , die auch magnetische Flussdichte genannt wird, beschrieben. Setzt man einem Material, das eine Vielzahl magnetischer Momente besitzt, ein externes Magnetfeld aus, so induziert das Magnetfeld eine Bulk magnetisierung M , die das gesamte magnetische Moment pro Volumeneinheit repräsentiert. Der Zusammenhang zwischen B und H ist

wie folgt definiert

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi_v)H \quad \text{mit} \quad M = \chi_v \cdot H. \quad (2.25)$$

μ_0 steht hierbei für die magnetische Permeabilität und der dimensionslose Proportionalitätsfaktor χ_v wird magnetische Volumenssuszeptibilität genannt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird jedoch ausschließlich die molare magnetische Suszeptibilität χ_m verwendet. Diese ist wie folgt definiert

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} \cdot M \quad [\chi_m] = \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (2.26)$$

wobei χ_v für die magnetische Volumenssuszeptibilität, ρ für die Dichte und M für die molare Masse der zu untersuchenden Substanz stehen.

M bzw. χ kann negative (diamagnetisch) oder positive (paramagnetisch) Werte annehmen. Die magnetische Suszeptibilität kann mit einer Magnetwaage^[128,129] oder einem SQUID^[130,131] (*superconducting quantum interference device*) bestimmt werden. Die NMR-Spektroskopie ist ebenfalls eine sehr gute Methode, um die magnetische Suszeptibilität von gelösten Stoffen zu bestimmen.^[132–134] Hierzu hat sich ein Verfahren etabliert, das 1959 von D. F. Evans erstmals vorgeschlagen wurde.^[132] Die NMR-Probe enthält das reine Lösungsmittel(gemisch) sowie separiert durch eine Kapillare, einen PTFE- oder einen Glaseinsatz eine Lösung der magnetischen Substanz in demselben Lösungsmittel(gemisch).^[135,136] Im ^1H -NMR-Spektrum werden so zwei unterschiedliche Signalsätze für das Lösungsmittel(gemisch) beobachtet. Ursache hierfür ist die Anlagerung des Lösungsmittel(gemisches) an das magnetische Zentrum. Über die Beziehung

$$\chi_m = \frac{\Delta\delta}{10^3 \cdot c} \quad (2.27)$$

lässt sich anhand der Differenz in der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ bei bekannter Konzentration c die molare magnetische Suszeptibilität χ_m bestimmen.^[135]

Abbildung 2.11 zeigt den Verlauf der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m von Lanthanid- und Actinidionen.^[135,137,138] Zum Vergleich ist der Erwartungswert der Lanthanidionen gemäß der Hund'schen Regel als gepunktete Linie dargestellt.^[138] Diese ergibt sich über folgende Beziehung

$$\chi_m = \mu_0 \frac{N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T}. \quad (2.28)$$

Die molare magnetische Suszeptibilität ist demnach abhängig von der magnetischen Permeabilität μ_0 , der Avogadrokonstante N_A , dem Landé-Faktor g , dem Bohr'schen Magneton μ_B sowie dem Gesamtdrehimpuls J des Ions. k_B steht für die Boltzmann-Konstante und T für die Temperatur. Der Landé-Faktor für die Lanthanidionen setzt sich aus dem Gesamtdrehimpuls J , dem Gesamtbahndrehimpuls L und dem Gesamtelektronenspin S zusammen. Hierfür gilt

$$g_j = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)}. \quad (2.29)$$

Zur Berechnung der grau gepunkteten Linie wurden die Grundzustände der jeweiligen Ionen betrachtet. Für die Lanthanide werden sehr gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten bei Raumtemperatur beobachtet. Lediglich Eu(III) und Sm(III) weichen von den berechneten Werten ab. Auf den ersten Blick ähnelt der Kurvenverlauf der Actinidionen dem der 4f-Elemente. Im Detail unterscheidet sich dieser jedoch an manchen Stellen. Dabei zeigen die dreiwertigen Ionen Pu(III) sowie Am(III) wesentlich bessere Übereinstimmungen mit dem Hund'schen Modell als die jeweiligen 4f-Analoga Sm(III) und Eu(III).

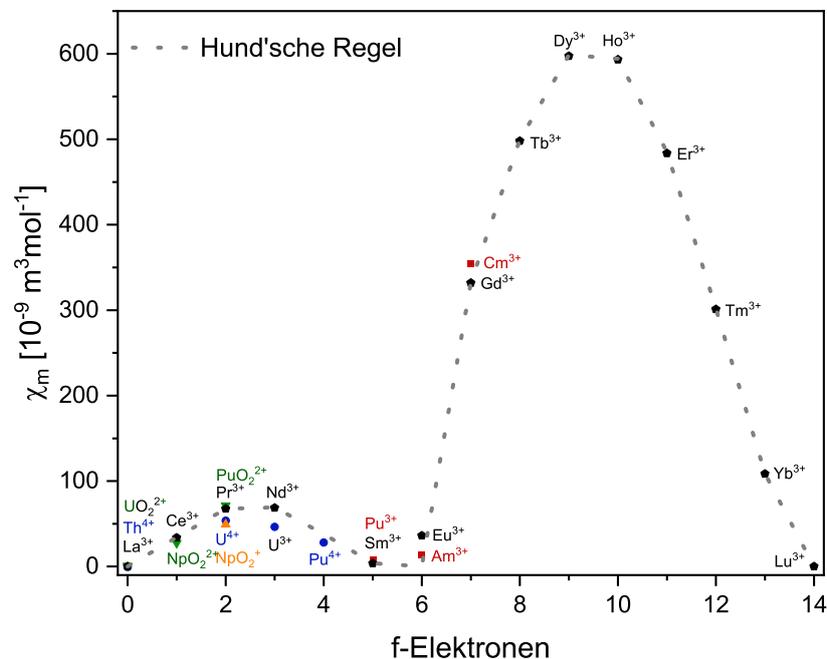


Abb. 2.11: Molare magnetische Suszeptibilität χ_m in Abhängigkeit der f-Elektronenanzahl von Lanthanid- und Actinidionen. Die gepunktete Linie gibt die berechneten Werte gemäß Gleichungen 2.28 und 2.29 an. ^[135,137,138]

3 Experimenteller Teil

3.1 Chemikalien

Deuterierte Lösungsmittel wurden bei Euriso-top GmbH gekauft. Chemikalien für die Synthese wurden von VWR International bezogen und wie gekauft verwendet. ^{15}N -Hydrazinmonohydrat (98 atom-% ^{15}N) wurde von Sigma-Aldrich bezogen und ebenfalls ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

3.2 Methoden

3.2.1 NMR

Alle NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance III 400 MHz Spektrometer bei 300 K gemessen (falls nicht anders angegeben). ^1H -Spektren wurden bei einer Transmitterfrequenz von 400.13 MHz, ^{19}F -Spektren bei 376.50 MHz, ^{13}C -Spektren bei 100.63 MHz, ^{15}N -Spektren bei 40.58 MHz und ^{17}O bei 54.26 MHz aufgenommen. Zur Detektion wurde ein BBFO^{plus} Probenkopf mit z-Gradient und direkter x-Detektion verwendet. Die chemische Verschiebung wurden intern referenziert auf TMS ($\delta(\text{TMS}) = 0$ ppm) für ^1H und ^{13}C , auf CFCl_3 ($\delta(\text{CFCl}_3) = 0$ ppm) für ^{19}F , auf $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ ($\delta(^{15}\text{NH}_4\text{Cl}) = 0$ ppm) für ^{15}N und auf D_2O ($\delta(\text{D}_2\text{O}) = 0$ ppm) für ^{17}O . Zur Aufnahme aller Spektren wurden Bruker Standardpulssequenzen verwendet. ^1H -, ^{13}C - und ^{15}N -Spektren wurden mit 32k Datenpunkten aufgenommen und diese mit Hilfe von Zero-Filling auf 64k Datenpunkte erhöht. ^{19}F -Spektren wurden zum Zwecke einer erhöhten Auflösung mit 64k Datenpunkten aufgenommen. ^{15}N NMR Daten bei Proben mit natürlicher Häufigkeit wurden mit Hilfe von hochauflösenden ^1H , ^{15}N -HMQC Spektren mit einer Auflösung von 4k Datenpunkten in der indirekten Dimension gewonnen. Signalmultiplizitäten sind wie folgt angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), sex (Sextett), sept (Septett), m (Multipllett) und br. s (breites Signal).

3.2.2 TRLFS

Das TRLF-Spektrometer verwendet einen Nd:YAG-Pumplaser (Continuum Surelite Laser) und einen durchstimmbaren Farbstofflaser (NARROWscan D-R Dye Laser). Dabei pumpt der Nd:YAG-Laser mit einer Frequenz von 10 Hz bei 355 nm den Farbstofflaser, der mit dem Farbstoff Exalite 398 (391-404 nm) betrieben wird. Die Anregung des Cm(III)-Ions erfolgte bei einer Wellenlänge von 396.6 nm, die Anregung des Eu(III)-Ions bei 394.0 nm. Das Fluoreszenzsignal wurde über eine Quarzfaser in den Spektrographen (Shamrock 303i) geleitet und mit Hilfe eines Gitters mit 1199 Linien/mm spektral zerlegt. Die Detektion erfolgte durch eine ICCD-Kamera (iStar Gen III, ANDOR), in die ein digitaler Delaygenerator integriert war. Bei der Messung von Cm(III)/Eu(III) wurde die Fluoreszenz des Liganden sowie der Rayleigh- und Ramanstreuung mit Hilfe einer Delayzeit von 1 μ s zwischen Anregung und Detektion diskriminiert.

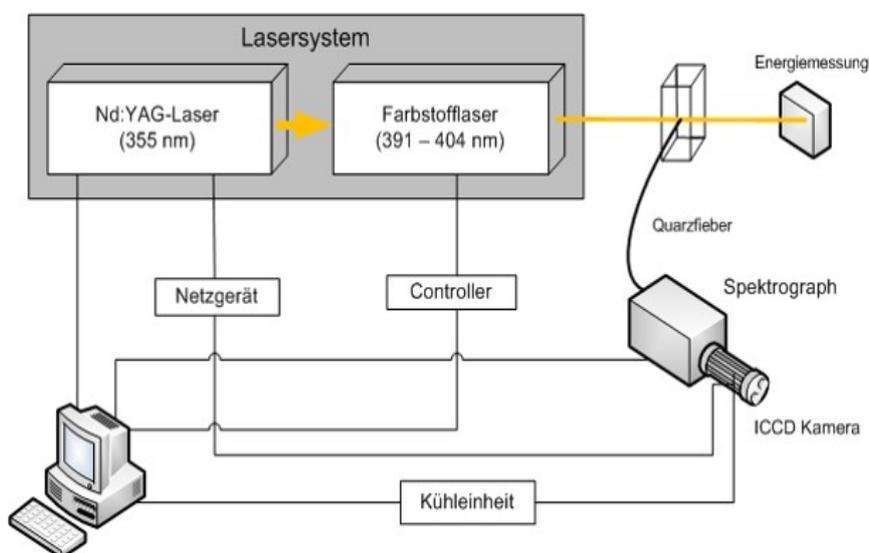


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des TRLF-Spektrometers.^[77]

3.2.3 Massenspektrometrie

Elektronenionisationsmassenspektren (EI-MS) wurden mit einem JEOL AccuTOF GCx Gerät gekoppelt an ein AGILENT 7890B GC System (Injektor: 250°C; Säule: 30 m HP-5, 0.320 mm dia., 0.25 μ m film; Temperatur: 30°C - 3 min - 20°C/min - 280°C) aufgenommen. Elektronenspray-Ionisationsmassenspektren (ESI-MS) wurden mit einem Bruker ApexQe FT-ICR Instrument gemessen. Alle Massenspektren wurden in der massenspektrometrischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg aufgenommen.

3.2.4 Absorptionsspektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Agilent Cary 5G UV-VIS-NIR-Spektrophotometer in einem Wellenlängenbereich von 300 - 700 nm mit einem Datenintervall von 0.1 nm und einer Scanrate von 60 nm s⁻¹. Die Spaltbreite des Monochromators betrug bei allen Messungen 0.7 nm. Die Messungen erfolgten in Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma Analytics mit einer optischen Weglänge von 10 ± 0.1 mm.

3.2.5 Quantenmechanische Rechnungen

Strukturoptimierungen wurden auf dem Dichtefunktionaltheorie-Niveau (DFT, *density functional theory*) mit Hilfe des B3LYP-Funktional^[139], wie in TURBOMOLE^[140] implementiert, durchgeführt. Th(IV) wurde durch das ECP60WB^[141] Kleinkern-Pseudopotential mit dem dazugehörigen Basisset mit Triple-Zeta-Potential beschrieben. Für alle anderen Atome wurde das Basisset def2-TVZP^[142] verwendet. Die Bindungsenergie E_{bind} der optimierten Komplexstrukturen ergab sich aus

$$E_{bind} = E_{tot} - E_{solv} - 3E_{lig} - E_{Th}$$

wobei E_{tot} , E_{solv} , E_{lig} und E_{Th} für die jeweiligen DFT-Energien des Komplexes, der Lösungsmittelmoleküle, des Liganden sowie des Th(IV)-Ions stehen. Die Gibbs-Energie des Komplexes wurde mittels vibronischer Energiekorrekturen E_{vib} und Berücksichtigung der Lösungsmittelenergie E_{cosmo} bestimmt. Für letztere wurde das *conductor-like screening model* (COSMO)^[143] mit einem Käfigradius von 192 pm für Th(IV) verwendet.

$$\Delta G = \Delta E_{bind} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{cosmo}.$$

3.3 Stammlösungen

Für die TRIFS- und NMR-Untersuchungen wurden folgende Stammlösungen verwendet (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Verwendete Stammlösungen für die durchgeführten NMR- und TRIFS-Studien.

Salz	[M] [molL ⁻¹]	Medium/Säure	Anmerkung
²⁴³ Am(NO ₃) ₃	1.23·10 ⁻²	0.5 mol L ⁻¹ HNO ₃	NMR
²⁴⁸ Cm(ClO ₄) ₃	2.12·10 ⁻⁵	0.1 mol L ⁻¹ HClO ₄	TRIFS
Eu(ClO ₄) ₃	1.07·10 ⁻¹	0.1 mol L ⁻¹ HClO ₄	TRIFS, inaktiv
²³⁹ Pu(NO ₃) ₄	1.67·10 ⁻¹	1.0 mol L ⁻¹ HNO ₃	NMR
²³² Th(CF ₃ SO ₃) ₄	1.30·10 ⁻¹	0.7 mol L ⁻¹ CF ₃ SO ₃ H	NMR

3.3.1 Isotopenzusammensetzung der Cm(III)-Stammlösung

Die Analyse der Isotopenzusammensetzung der Cm(III)-Stammlösung erfolgte mittels ICP-MS und α -Spektrometrie (siehe Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Isotopenzusammensetzung der Cm(III)-Stammlösung

Isotop	prozentualer Anteil [%]	Aktivität [kBq mL ⁻¹]
²⁴⁸ Cm	89.7	4.46
²⁴⁷ Cm	0.1	0.79
²⁴⁶ Cm	9.4	3.33
²⁴⁵ Cm	0.1	0.28
²⁴⁴ Cm	0.3	283
²⁴³ Cm	0.4	230
Gesamt	100	530.7

3.3.2 Isotopenzusammensetzung der Pu(IV)-Stammlösung

Die Zusammensetzung der Pu(NO₃)₄-Stammlösung wurde mittels ICP-MS, α - und γ -Spektrometrie sowie LSC bestimmt. Die Isotopenzusammensetzung der Pu(IV)-Stammlösung ist in Tabelle 3.3 gegeben.

Tabelle 3.3: Isotopenzusammensetzung der Pu(IV)-Stammlösung

Nuklid	prozentualer Anteil [%]	Aktivität [MBq mL ⁻¹]
²³⁹ Pu	98.95	9.18
²⁴⁰ Pu	0.86	0.33
²⁴¹ Pu	<0.01	0.33
²⁴¹ Am	0.01	0.07
²³⁵ U	0.17	-
Gesamt	100	9.91

3.3.3 Herstellung der Th(CF₃SO₃)₄-Stammlösung

206.38 mg Th(NO₃)₄ · 5 H₂O (0.362 mmol) wurden in 2 mL milliQ-Wasser in einem 4 mL Schraubdeckelgläschen gelöst und anschließend 400 μ L 10 mol L⁻¹ NaOH hinzugegeben. Das Schraubdeckelgläschen wurde daraufhin mehrere Male zentrifugiert, und solange 10 mol L⁻¹ NaOH Lösung hinzugegeben bis keine weitere Präzipitation mehr beobachtet wurde. Nach dem Entfernen der überstehenden Lösung wurde der Niederschlag zweimal mit 2 mL 0.05 mol L⁻¹ NaOH gewaschen. Nachdem 2 mL milliQ-Wasser hinzugegeben

wurden, wurde der Niederschlag langsam mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf, 170 μL) aufgelöst.

3.4 Probenpräparation

3.4.1 NMR-Spektroskopie

3.4.1.1 Synthese von Ln(III)-Komplexen

In einem 2 mL Schraubdeckelgläschen wurden 18 μmol Ligand in 600 μL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die Ligandlösung wurde daraufhin zu 6 μmol Ln(III)-Salz gegeben und geschüttelt. Die Komplexlösung wurde daraufhin in ein hochauflösendes NMR-Röhrchen überführt.

Folgende Salze wurden verwendet: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ und $\text{Y}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ mit $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

3.4.1.2 Synthese von Am(III)-Komplexen

333 μL (4.12 μmol $^{243}\text{Am}(\text{NO}_3)_3$, 1.0 mg ^{243}Am) einer Am(III) Stammlösung (3 g L^{-1} , 0.5 mol L^{-1} HNO_3) wurden in einem 2 mL Schraubdeckelgläschen langsam bis zur Trockene eingedampft. 12.4 μmol Ligand wurden in 600 μL deuteriertem Lösungsmittel gelöst und die Ligandlösung zu dem $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ Rückstand gegeben. Die Komplexlösung wurde daraufhin in ein J. Young-Typ NMR-Röhrchen überführt.

3.4.1.3 Synthese von Th(IV)-Komplexen

Nitrat-Komplexe

In einem 2 mL Schraubdeckelgläschen wurden 18 μmol Ligand in 600 μL deuteriertem Lösungsmittel gelöst. Die Ligandlösung wurde daraufhin zu 6 μmol $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (3.42 mg, 1.4 mg Th(IV)) gegeben und geschüttelt. Die Komplexlösung wurde dann in ein hochauflösendes NMR-Röhrchen überführt.

Triflat-Komplexe

46.24 μL (6 μmol $\text{Th}(\text{OTf})_4$, 1.4 mg Th(IV)) einer Th(IV)-Stammlösung (0.13 mol L^{-1}) und 200 μL D_2O wurden in einem 2 mL Schraubdeckelgläschen 30 Minuten lang bis zur Trockene eingedampft. 18 μmol Ligand wurden in 600 μL deuteriertem Lösungsmittel gelöst und die Ligandlösung zu dem $\text{Th}(\text{OTf})_4$ Rückstand gegeben. Die Komplexlösung wurde daraufhin in ein hochauflösendes NMR-Röhrchen überführt.

3.4.1.4 Synthese von Pu(IV)-Komplexen

250 μL (4.18 μmol $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$, 1.0 mg ^{239}Pu) einer Pu(IV)-Stammlösung (4 g L^{-1} , 1.0 mol L^{-1} HNO_3) wurden in einem 2 mL Schraubdeckelgläschen 45 Minuten lang bis zur Trockene eingedampft. 12.6 μmol Ligand wurden in 600 μL deuteriertem Lösungsmittel gelöst und die Ligandlösung zu dem Pu(IV) Rückstand gegeben. Die Komplexlösung wurde daraufhin in ein J. Young NMR-Röhrchen überführt.

3.4.2 TRLFS

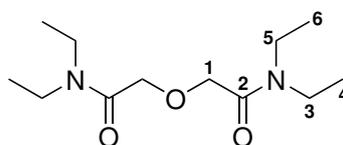
4.7 μL Cm(III)-Stammlösung wurden zu 995.3 μL Solvent gegeben, sodass die initiale Cm(III)-Konzentration $[\text{Cm}(\text{III})] = 1 \cdot 10^{-7}$ mol L^{-1} betrug. Daraufhin wurde die Ligandkonzentration graduell durch Zugabe von Aliquots einer Ligandlösung erhöht. Um eine Einstellung des chemischen Gleichgewichts zu gewährleisten, wurden vor der Spektrenaufnahme 5 bis 15 Minuten gewartet.

Zur Durchführung der spektroskopischen Untersuchung von Eu(III) wurden 9.4 μL Stammlösung mit 990.6 μL Solvent verdünnt. Die Eu(III)-Anfangskonzentration betrug demnach $[\text{Eu}(\text{III})] = 1 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} . Die Ligandkonzentration wurde durch Zugabe von Aliquots der jeweiligen Ligandlösung schrittweise erhöht und vor der Spektrenaufnahme 5 bis 15 Minuten gewartet.

3.5 Synthese von organischen Liganden

3.5.1 Synthese von N,N,N,N-Tetraethyldiglycolamid

8.55 g Diglycolylechlorid (50.0 mmol, 5.94 mL, 1.0 äq.) wurden in 100 mL Diethylether gelöst und langsam innerhalb von 60 Minuten zu 10.97 g Diethylamin (150.0 mmol, 15.52 mL, 3.0 äq.) gelöst in 200 mL wässriger NaOH-Lösung (6 g NaOH, 150.0 mmol, 3.0 äq) bei 0°C getropft. Die Reaktionslösung wurde weitere 2 Stunden bei 0°C gerührt und die Phasen daraufhin getrennt. Die wässrige Phase wurde mit NaCl gesättigt und mehrere Male mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das saubere Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten. Oranges Öl. Ausbeute: 8.50 g, 70%.^[144]



$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 4.40 (s, 4 H, H-1), 3.41 (q, $^3J_{\text{H}_5-\text{H}_6} = 7.2$ Hz, 4 H, H-5), 3.34 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 7.2$ Hz, 4 H, H-3), 1.21 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 7.2$ Hz, 6 H, H-4), 1.16 (t, $^3J_{\text{H}_5-\text{H}_6} = 7.2$ Hz, 6 H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 169.8 (C_q , C_2), 68.3 (C_s , C_1), 41.6 (C_s , C_3), 40.8 (C_s , C_5), 13.0 (C_p , C_6), 12.0 (C_p , C_4).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.56 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 136.5.

MS (EI^+)

[M+H] = $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_3$, berechnet: 245.1865, gefunden: 245.1875,

[M- $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$] = $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}$, berechnet: 172.0974, gefunden: 172.0982,

[M- $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}$] = $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$, berechnet: 144.1024, gefunden: 144.1031,

[M- $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}$] = $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$, berechnet: 130.0868, gefunden: 130.0872,

[M- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$] = $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$, berechnet: 115.0997, gefunden: 115.1001,

[M- $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}_2$] = $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}$, berechnet: 100.0762, gefunden: 100.0766,

[M- $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$] = $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$, berechnet: 86.0970, gefunden: 86.968,

[M- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$] = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, berechnet: 72.0575, gefunden: 72.0813,

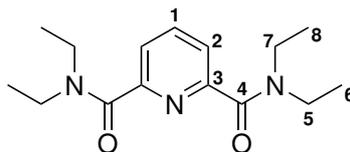
[M- $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$] = C_4H_8 , berechnet: 56.0626, gefunden: 56.0501.

3.5.2 Synthese von N,N,N,N-Tetraethyl-2,6-dicarboxamidpyridin

2.5 g 2,6-Pyridindicarbonsäuredichlorid (12.25 mmol, 1.0 äq) wurden in einem Schlenkrohr unter Inertgasatmosphäre in 10 mL trockenem DCM gelöst. Die milchig trübe Lösung wurde auf etwa 0 °C gekühlt und daraufhin eine Lösung von 36.75 mmol Diethylamin (2.69 g, 3.80 mL, 3.0 äq.) in 5 mL trockenem DCM langsam hinzugegeben. Die nun orange Lösung wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung in 20 mL 1%ige HCl-Lösung gegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde ein weiteres Mal mit 1%iger HCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silikagel, 20:1 CHCl_3 :MeOH) aufgereinigt. Weißer Feststoff. Ausbeute: 2.75 g, 76%.^[145]

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , 300 K):

δ [ppm] = 7.94 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 7.8$ Hz, 1 H, H-1), 7.51 (d, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 7.8$ Hz, 2 H, H-2), 3.51 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.4$ Hz, H-5), 3.26 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, H-6), 1.20 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.4$ Hz, H-7), 1.09 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, H-8).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 168.8 (C_q , C-4), 155.4 (C_q , C-3), 139.1 (C_s , C-1), 123.4 (C_s , C-2), 43.8 (C_s , C-7), 40.4 (C_s , C-5), 14.5 (C_p , C-8), 13.1 (C_p , C-6).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.58 MHz, CDCl_3 , 300 K)

δ [ppm] = 304 (N_{pyr}), 130 ($\text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$).

MS (EI^+)

[M] = $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$, berechnet: 277.1790, gefunden: 277.1812,

[M- CH_3] = $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2$, berechnet: 262.1556, gefunden: 262.1576,

[M-CO] = $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$, berechnet: 249.1841, gefunden: 249.1873,

[M- $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$] = $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$, berechnet: 206.1419, gefunden: 206.1442,

[M- $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$] = $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$, berechnet: 178.1106, gefunden: 178.1120,

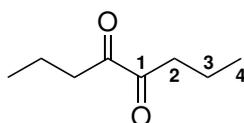
[M- $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$] = $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, berechnet: 133.0528, gefunden: 133.0519,

[M- $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$] = $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, berechnet: 107.0371, gefunden: 107.0385,

[M- $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$] = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, berechnet: 72.0575, gefunden: 72.0819.

3.5.3 Synthese von 4,5-Octandion

10 g 5-Hydroxyoctan-4-on (69.3 mmol, 10.92 mL, 1 äq.) wurden in 70%iger Essigsäure gelöst und 27.6 g Kupfer(III)acetat-Monohydrat (138.6 mmol, 2 äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde zunächst für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit 200 mL Wasser verdünnt und filtriert. Die wässrige Phase wurde daraufhin mit Diethylether (4 mal je 80 mL) extrahiert und die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung vorsichtig neutralisiert. Anschließend wurde die organische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mittels Destillation im Vakuum erhalten. Kopftemperatur: 65 °C bei 5 mbar. Gelbes Öl. Ausbeute: 6.90 g, 48.5 mmol, 70%.



$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , 300 K):

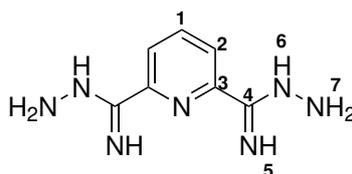
δ [ppm] = 2.72 (t, $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.3$ Hz, 4 H, H-2), 1.61 (q, $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.3$ Hz, 4 H, H-3), 0.95 (t, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.3$ Hz, 6 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CDCl_3 , 300 K)

δ [ppm] = 122.8 (C_s , C-6), 35.4 (C_s , C-11), 29.0 (C_s , C-14), 23.9 (C_s , C-15), 23.7 (C_s , C-12), 14.6 (C_p , C-16), 14.3 (C_p , C-13).

3.5.4 Synthese von 2,6-Bis(carboximidhydrazid)pyridin

Eine Lösung aus 516 mg 2,6-Dicyanopyridin (4.0 mmol, 1 äq.) in 1.0 g Hydrazinmonohydrat (20 mmol, 5 äq., 10 mol% $^{15}\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 90 mol% $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) wurde bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und drei Mal mit 20 mL kaltem destilliertem Wasser gewaschen. Weiß kristalliner Feststoff. Ausbeute: 610 mg, 3.16 mmol, 79%.^[23]



$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, DMSO-d_6 , 300 K):

δ [ppm] = 7.80 (d, $^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.9$ Hz, 2 H, H-1), 7.64 (t, $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 7.9$ Hz, 2 H, H-2), 6.03 (s, 4 H, H-7), 6.03 (s, 4 H, H-5/H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, DMSO-d_6 , 300 K)

δ [ppm] = 150.3 (C_q , C-3), 143.6 (C_q , C-4), 135.9 (C_t , C-1), 118.0 (C_t , C-2).

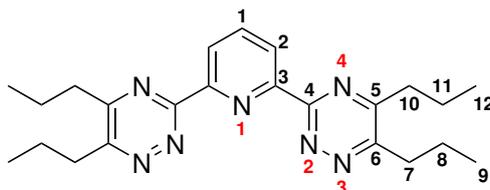
$^{15}\text{N-NMR}$ (40.58 MHz, DMSO-d_6 , 300 K)

δ [ppm] = 284* (N_{pyr}), 252 (d, $^1J_{\text{N-N}} = 11$ Hz, NH), 95 (d, $^1J_{\text{N-N}} = 11$ Hz, NH_2).

*Verschiebung aus ^1H , ^{15}N -HMQC entnommen.

3.5.5 Synthese von 2,6-Bis(dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin

Eine Lösung von 500 mg (2.6 mmol, 1 äq.) ^{15}N markiertes 2,6-Bis(carboximidhydrazid)-pyridin und 920 mg (6.5 mmol, 2.5 äq.) Octan-4,5-dion in 20 mL absolutem Ethanol wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Petrolether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt aus Essigsäureethylester umkristallisiert. Oranges, kristalliner Feststoff. Ausbeute: 0.65 g, 1.60 mmol, 62%.^[23]



$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ [ppm] = 8.61 (d, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 8.0$ Hz, 2 H, H-2), 8.25 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 8.0$ Hz, 1 H, H-1), 3.09 (t, $^3J_{\text{H}_7-\text{H}_8} = 7.8$ Hz, 4 H, H-7), 2.99 (t, $^3J_{\text{H}_{10}-\text{H}_{11}} = 7.8$ Hz, 4 H, H-10), 1.97-1.91 (m, 8 H, H-8/H-11), 1.11 (t, $^3J_{\text{H}_8-\text{H}_9} = 7.4$ Hz/ $^3J_{\text{H}_{11}-\text{H}_{12}} = 7.4$ Hz, 12 H, H-9/H-12),

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 165.0 (C_q , C-6), 161.9 (C_q , C-5), 161.5 (C_q , C-3), 154.0 (C_q , C-4), 140.2 (C_t , C-1), 126.7 (C_t , C-2), 36.5 (C_s , C-10), 34.9 (C_s , C-7), 22.6 (C_s , C-11), 21.9 (C_s , C-8), 14.3 (C_p , C-9), 14.2 (C_p , C-12).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.58 MHz, CDCl_3 , 300 K)

δ [ppm] = 403 (d, $^1J_{\text{N-N}} = 22$ Hz, N-3), 351 (d, $^1J_{\text{N-N}} = 22$ Hz, N-2), 304* (N-1), 293* (N-4).

*Verschiebung aus ^1H , ^{15}N -HMQC entnommen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Ln(III), An(III) und An(IV) mit TEDGA

Die Metall-Ligand-Wechselwirkung in dreiwertigen Lanthanid- und Actinidkomplexen mit N-Donorliganden wie *n*Pr-BTP oder C₅-BPP wurde in den letzten Jahren erfolgreich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht.^[23,24] Im Vergleich dazu gibt es wenige detaillierte NMR-Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Ligand und Zentralatom in dreiwertigen Lanthanid- und Actinidkomplexen mit O-Donorliganden.^[66]

Diglycolamide sind sehr gut untersuchte Vertreter neutraler dreizähliger O-Donorliganden.^[146,147] Diese werden unter anderem für die Koextraktion von Actiniden und Lanthaniden (DIAMEX-Prozess^[148]) diskutiert. Dabei zeichnen sich diese Liganden vor allem durch ihre einfache Synthese, hohe Stabilitäten gegenüber Hydrolyse und Radiolyse sowie exzellente Komplexierungseigenschaften bezüglich Ln(III) und An(III) aus. Weiterhin können anhand einfacher Modifikationen der Amidseitenketten die Löslichkeits- und Komplexierungseigenschaften gezielt beeinflusst werden.^[149,150] Langkettige Diglycolamide wie N,N,N',N'-Tetraoctyldiglycolamid (TODGA) spielen im Hinblick auf die Entwicklung von Separationsprozessen eine große Rolle.^[147,149-152] Allerdings eignen sich diese Verbindungen für NMR-Untersuchungen nicht, da aufgrund der langen Alkylketten die NMR-Spektren dieser Verbindungen beliebig kompliziert werden, wodurch Informationen zur chemischen Bindung zwischen Metallion und Ligand nur schwer zugänglich sind.

Für NMR-spektroskopische Untersuchungen sind daher kurzkettige Diglycolamide wie zum Beispiel N,N,N',N'-Tetraethyldiglycolamid (TEDGA)^[153,154] besser geeignet. TEDGA wird in Extraktionssystemen als Maskierungs- oder Strippingreagenz in der wässrigen Phase verwendet. Im Fokus steht hierbei die selektive Trennung von Am(III) und Cm(III), welche aufgrund nahezu identischer chemischer Eigenschaften eine schwierige Aufgabe darstellt. Erfolgreich wurde der Einsatz von TEDGA in dem sogenannten

EXAm-Prozess getestet. Der EXAm-Prozess zielt auf die Extraktion von Americium aus PUREX-Raffinat ab.^[155,156] Hierbei wird Am zusammen mit den leichten Lanthanidionen mit Hilfe einer Kombination aus dem Malonamid DMDOHEMA und HDEHP (Bis(2-ethylhexyl)phosphat) in die organische Phase extrahiert. In der wässrigen Phase verbleiben Curium sowie die schweren Lanthanidionen. Der Trennfaktor für die Trennung von Am und Cm beträgt $SF_{Am/Cm} = 1.6$.^[155] Die Selektivität der Am/Cm-Trennung wird erhöht ($SF_{Am/Cm} = 2.5$)^[156], wenn das wasserlösliche Diglycolamid TEDGA in der wässrigen Phase als Maskierungsmittel eingesetzt wird. Hintergrund hierfür ist die bevorzugte Komplexierung von Cm(III) und den schweren Ln(III)-Ionen durch TEDGA, sodass diese in der wässrigen Phase verstärkt zurückgehalten werden. Neben der Kombination aus TEDGA/DMDOHEMA wurden weitere Kombinationen mit TEDGA getestet, um die Selektivität der Am/Cm-Trennung zu erhöhen. Für die Kombination TEDGA/CyMe₄BTPhen wurde ein Trennfaktor von $SF_{Am/Cm} = 4.9$ ^[157] und für die Kombination TEDGA/N,N,N,N,N,N-hexaalkyl-nitrilotriacetamid von $SF_{Am/Cm} = 6.5$ ^[158] erhalten. Um die Komplexierungsprozesse in der wässrigen Phase besser zu verstehen, wurden die Komplexeigenschaften von TEDGA mit An(III) und Ln(III) mit Hilfe verschiedener spektroskopischen Methoden untersucht.^[146,156,159–164]

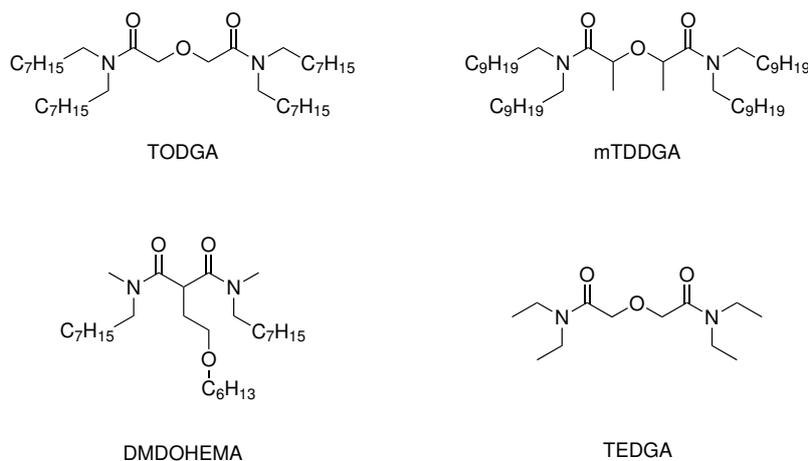


Abb. 4.1: Strukturformeln der Diglycolamide TODGA, mTDDGA und TEDGA sowie des Malonamids DMDOHEMA.

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der spektroskopischen Untersuchung der $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$ Komplexe (mit Ln = La - Lu, Y) sowie des $[Am(TEDGA)_3]^{3+}$ Komplexes in D₂O. Hierzu gehören Untersuchungen bezüglich der Komplexstöchiometrie unter NMR-Bedingungen sowie die vollständige Charakterisierung der 1:3-Komplexe mittels 1D- und 2D-NMR-Methoden sowie Electron Spray Ionization Massenspektrometrie (ESI-MS). Darüber hinaus wurde für die Lanthanidenreihe der Einfluss des Paramagnetismus auf die ¹H- und ¹³C-NMR Verschiebungen untersucht.

4.1.1 ^{17}O -NMR-Spektroskopie von Diglycolamiden

Im Gegensatz zu Untersuchungen der Ln(III)/An(III)-N-Bindung mittels ^{15}N -NMR-Spektroskopie gestalten sich Untersuchungen der Ln(III)/An(III)-O-Bindung als erheblich schwieriger. Das NMR-aktive Sauerstoffisotop ^{17}O ist ein Quadrupolkern mit Kernspin $I = 5/2$, was die Detektion aufgrund der Linienverbreiterung einschränkt. Darüber hinaus werden für ^{17}O -Untersuchungen wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des Isotops von 0.038% und einer niedrigen Empfindlichkeit sehr hohe Konzentrationen oder eine ^{17}O -Isotopenanreicherung der koordinierenden Sauerstoffatome im Liganden benötigt. Abbildung 4.2 zeigt die ^{17}O -NMR-Spektren (54.26 MHz, 300 K) von TEDGA in deuteriertem Methanol bei Ligandkonzentrationen von 0.16 mol L^{-1} und 0.85 mol L^{-1} . Das Spektrum umfasst 500 ppm, da für das Lösungsmittel eine chemische Verschiebung zwischen 0 ppm und -50 ppm und für die Ether- sowie Carbonylsauerstoffatome eine Verschiebung im Bereich von 400 ppm bis 100 ppm erwartet wird.^[165,166] Beide Spektren zeigen ein intensives Methanol-Signal bei -36 ppm. Für TEDGA wurden keine Signale beobachtet. Die Basislinie des Spektrums bei 0.85 mol L^{-1} TEDGA weist möglicherweise eine sehr schwache und breite Bande im Bereich zwischen 400 ppm und 300 ppm auf. Hierbei könnte es sich um die Signale der Carbonylsauerstoffe handeln. Allerdings ist die Auflösung zu gering und das Signal zu schwach, um detaillierte Rückschlüsse daraus zu ziehen. Anhand des Methanolsignals kann abgeschätzt werden, dass eine TEDGA-Konzentration von etwa 8 mol L^{-1} benötigt würde, um auswertbare ^{17}O -Signale zu erhalten. Dies ist aufgrund der Löslichkeit des Liganden nicht zu realisieren. Demnach ist es ohne Isotopenmarkierung des Liganden nicht möglich, direkt die Ln(III)-O beziehungsweise An(III)-O-Wechselwirkung NMR-spektroskopisch zu untersuchen.

Die Amidbindung $\text{R}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ bietet allerdings die Möglichkeit, indirekt die Sauerstoff-Metall-Wechselwirkung zu untersuchen. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ist in der π -Bindung der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung delokalisiert. Aus diesem Grund lässt sich für die Amidgruppe eine zwitterionische Grenzstruktur formulieren. Die C-N-Bindung besitzt daher einen partiellen Doppelbindungscharakter (vgl. Abbildung 4.3).^[167] Die sp^2 -Hybridisierung wird durch Delokalisierung eines Elektronenpaares des Stickstoffatoms und eines der beiden freien Elektronenpaare des Carbonylsauerstoffatoms verursacht (primäre elektronische Delokalisierung).^[167,168] Die zweite elektronische Delokalisierung resultiert aus der Überlappung des zweiten freien Elektronenpaares des Carbonylsauerstoffatoms, welches antiperiplanar zur C-N-Bindung orientiert ist, mit dem antibindenden Orbital der C-N-Sigmabindung (σ^*).

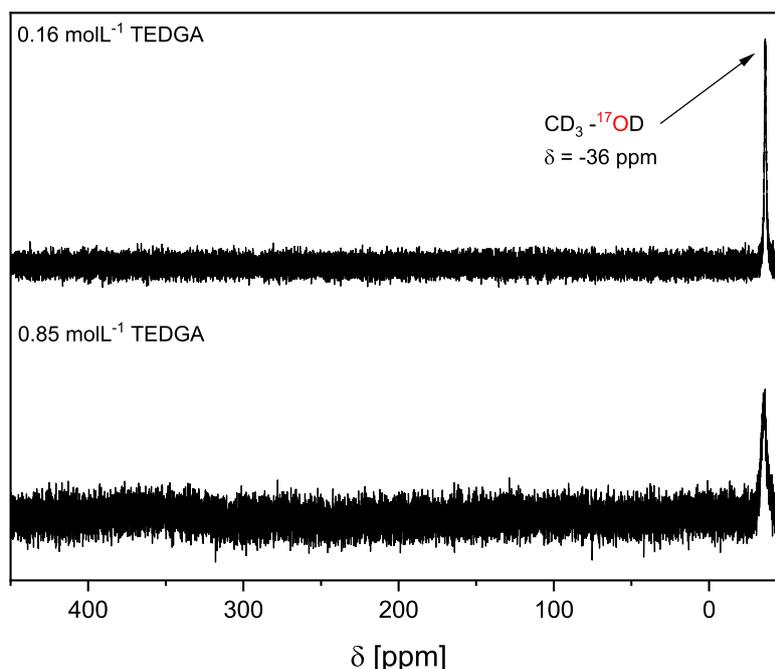


Abb. 4.2: ^{17}O -NMR-Spektren (54.26 MHz, 300 K) von TEDGA in MeOD-d_4 bei Ligandkonzentrationen von 0.16 mol L^{-1} und 0.85 mol L^{-1} .

Die Delokalisierung der freien Elektronenpaare stellt einen effektiven Weg zur Übertragung von Elektronendichte innerhalb des Liganden dar. Daher ist es nicht zwingend notwendig, die Metall-Sauerstoff-Bindung mittels ^{17}O -NMR zu untersuchen. Stattdessen können anhand der ^{15}N - und ^{13}C -Verschiebungen indirekt Erkenntnisse zur Metall-Ligand-Wechselwirkung gewonnen werden. Da geringste Änderungen der Elektronendichte in einem Molekül mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgt werden können, sollte sich – analog zu den N-Donorligandsystemen – eine potentiell erhöhte Kovalenz der Am(III)-O-Bindung als erhöhter FCS-Anteil des Amidkohlenstoffs und -stickstoffs äußern. Dies sollte sich somit in unterschiedlichen NMR-Verschiebungen im Vergleich zu den strukturell ähnlichen Ln(III)-Komplexen zeigen.

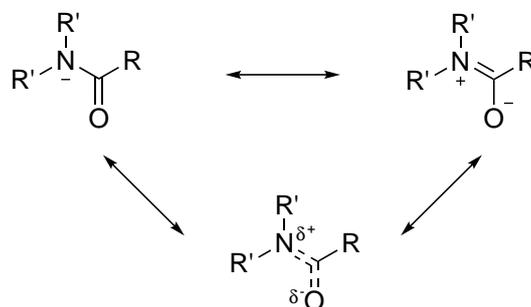


Abb. 4.3: Mesomere Grenzformeln zur Beschreibung des Doppelbindungscharakters der N-C-Bindung in der Amidbindung.

4.1.2 Charakterisierung von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$

4.1.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung von Ln(III) mit TEDGA unter Variation des M:L-Verhältnisses

In der Literatur werden für die TEDGA-Komplexe der dreiwertigen Lanthanide unterschiedliche Stöchiometrien berichtet.^[146,153,159] Um sicher zu stellen, dass sich unter den experimentellen Bedingungen ausschließlich der $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplex bildet, wurden für alle dreiwertigen Ionen der Lanthanidenserie (mit Ausnahme von Promethium und Gadolinium) und das chemisch verwandte Yttriumion NMR-Titrationsen in D_2O durchgeführt. Hierbei wurde sukzessive TEDGA in 0.5 äq. Schritten zu einer konstanten Metallsalzstoffmenge ($10 \mu\text{mol Ln}(\text{NO}_3)_3$) bis zu einem Metall-Ligandverhältnis von 1:5 erhöht. Für jeden Titrationschritt wurde ein ^1H -NMR-Spektrum bei 300 K aufgenommen. Abbildung 4.4a stellt den Spektrenverlauf für das diamagnetische La(III)-Ion dar. Insgesamt werden alle fünf Signale des Liganden in einem Bereich von 5 ppm bis 0 ppm beobachtet. Auffallend ist, dass nach stöchiometrischer Absättigung der Koordinationsphäre des La(III)-Ions bei M:L 1:3 auch für hohe Ligandkonzentrationen keine Signale des freien Liganden beobachtet werden. Stattdessen verschieben sich die Signale der CH_2 -Gruppe am Ether (H_1), der CH_2 -Gruppe der dem Metall nahestehenden Seitenkette (H_3) sowie der benachbarten CH_3 -Gruppe (H_4). Das Ausmaß der Verschiebung nimmt dabei mit steigendem Abstand zum Metallzentrum ab. So zeigt H_1 eine Verschiebung von ca. 0.15 ppm, H_3 nur noch eine Verschiebung von 0.06 ppm und H_4 verschiebt sich insgesamt um 0.02 ppm. Im Gegensatz dazu zeigen die Protonen der vom Metall weit entfernten Ethylkette H_5 und H_6 keine Änderung in der chemischen Verschiebung.

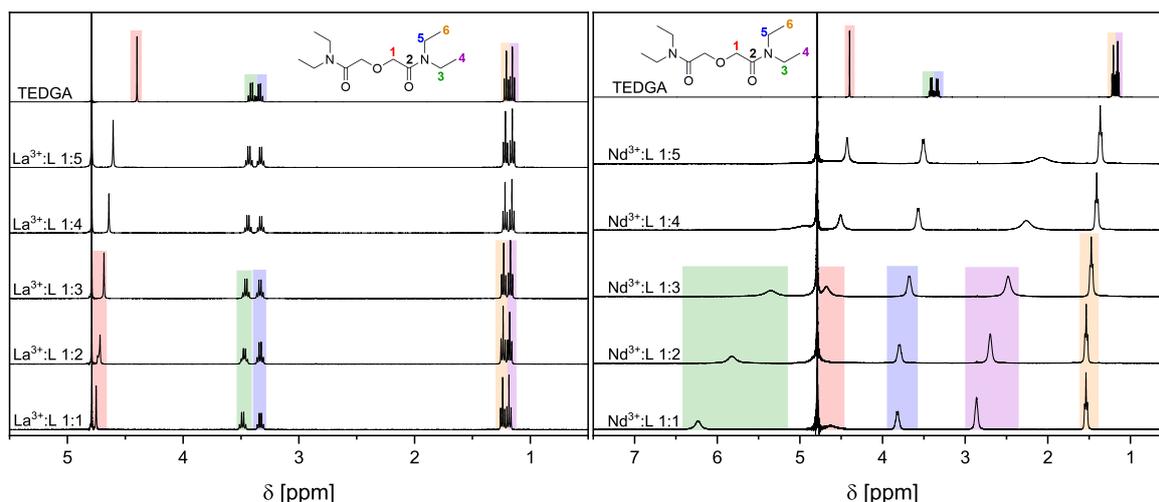


Abb. 4.4: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300K) von La(III) und Nd(III) in D_2O bei unterschiedlichen TEDGA-Konzentrationen.

Ein ähnliches Ergebnis wird für Nd(III) erhalten (siehe Abbildung 4.4b). Mit Ausnahme von H_1 erfolgt eine Hochfeldverschiebung der Protonensignale mit zunehmender TEDGA-Konzentration. Der Effekt ist bei H_3 am stärksten ausgeprägt. Die Differenz in der chemischen Verschiebung zwischen M:L 1:1 und M:L 1:4 liegt bei 1.28 ppm. Für die benachbarte CH_3 -Gruppe H_4 wird eine Verschiebung um 0.60 ppm beobachtet. H_5 und H_6 zeigen vergleichsweise kleine Verschiebungen um 0.25 ppm beziehungsweise 0.13 ppm.

Insgesamt lässt sich zusammenfassend feststellen, dass für alle leichten Ionen der Lanthanidenserie mit zunehmender Ligandkonzentration eine Verschiebung der Signale zu beobachten ist. Ce(III) zeigt eine La(III)-esque Verschiebung, wohingegen Pr(III)-Eu(III) ähnliche Trends in den Spektren aufweisen wie Nd(III). Demnach kann für die frühen Lanthanidionen die Komplexstöchiometrie unter NMR-Bedingungen nicht eindeutig geklärt werden. Die kontinuierliche Verschiebung der Protonensignale deutet darauf hin, dass der Komplex im Austausch mit dem freien Liganden steht. Die Austauschrate (1-1000 Hz) ist so schnell, dass im NMR-Spektrum nur die gemittelten Signale der jeweiligen Protonen des freien und des gebundenen Liganden zu beobachten sind.

Der Spektrenverlauf für die schweren Lanthanide ist exemplarisch für Lu(III) in Abbildung 4.5 dargestellt. Wie bereits für La(III) beobachtet, sind alle Protonensignale des Liganden in einem Bereich von 5 ppm bis 0 ppm zu finden. Im Vergleich zu La(III) sind die Protonensignale für H_1 und H_3 verbreitert. Im Falle von H_3 lässt sich daraus schließen, dass die Seitenketten des Liganden im Komplex nur noch über eingeschränkte Freiheitsgrade verfügen. Dadurch werden die Protonen der einzelnen CH_2 -Gruppen diastereotop und zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen (3.39 ppm und 3.25 ppm). Ähnliches wurde bereits für $[Ln(nPr-BTP)_3](NO_3)_3$ Komplexe mit Abnahme des Ionenradius des Ln(III)-Ions beobachtet.^[24,122] Für H_1 (4.78 ppm) ist die Aufspaltung klein, weshalb nur ein stark verbreitertes Singulett zu beobachten ist. Der Spektrenverlauf für Lu(III) zeigt, dass unabhängig von der Ligandkonzentration jeweils nur eine Komplexspezies gebildet wird. Erst ab einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:4 ist ein zusätzliches Signal bei 4.25 ppm sowie Veränderungen der Signale von H_3 und H_4 zu beobachten. Das zusätzliche Signal lässt sich den Protonen der CH_2 -Gruppe (H_1) des freien Liganden zuordnen. Wie der direkte Spektrenvergleich zeigt, ist die Varianz in der chemischen Verschiebung zwischen dem komplexierten und freien Liganden für die Ethylseitenketten insignifikant, wodurch es zu überlagernden Signalen kommt. Bemerkenswert ist hierbei die steigende Verbreiterung der Signale von H_1 , H_3 und H_4 bei zunehmendem Ligandüberschuss. Obwohl der Komplex im Vergleich zu dem diamagnetischen La(III)-Komplex wesentlich stabiler scheint, deutet die starke Verbreiterung der Signale darauf hin, dass der Kom-

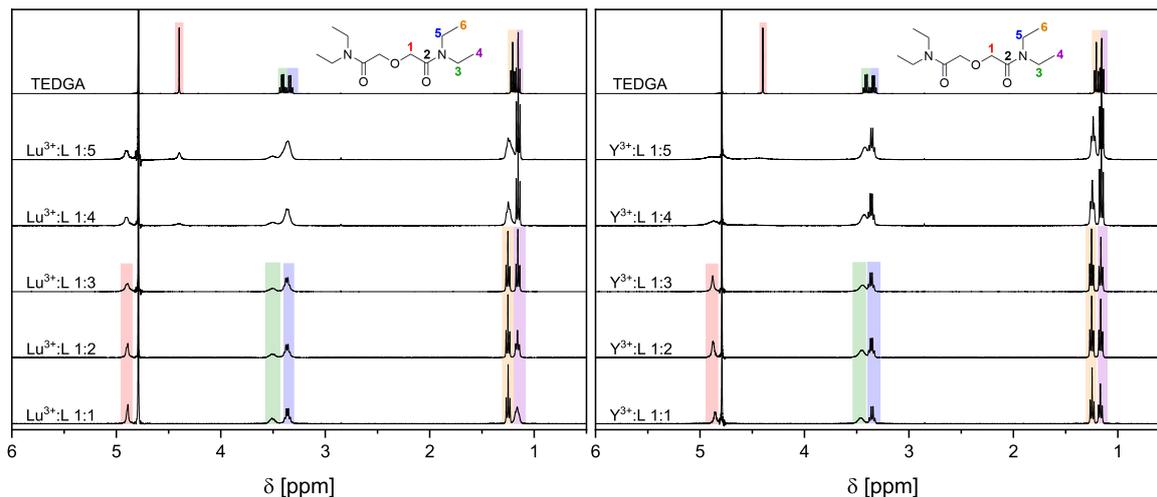


Abb. 4.5: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300K) von Lu(III) und Y(III) in D_2O bei unterschiedlichen TEDGA-Konzentrationen.

plex ebenfalls im Austausch mit dem freien Liganden steht. Im Vergleich zu den leichten Lanthanidionen ist dieser Austausch auf der NMR-Zeitskala wesentlich langsamer, sodass getrennte Signalsets für den freien und den gebundenen Liganden beobachtet werden.

Die Spektrenverläufe der stark paramagnetischen Ionen der Lanthanidenserie Tb(III) - Yb(III) sind schwieriger zu interpretieren. Im Allgemeinen zeigen diese einen ähnlichen Verlauf wie bei Lu(III), wobei eine zusätzliche Verbreiterung der Signale bei Ligandüberschuss aufgrund der vorhandenen Relaxationsbeschleunigung nicht beobachtbar ist. Das Y(III)-Ion ($r_{\text{Y(III)}}=104$ pm) besitzt einen ähnlichen Ionenradius wie Ho(III) ($r_{\text{Ho(III)}}=104.1$ pm) und Er(III) ($r_{\text{Er(III)}}=103$ pm) und dient damit als besseres Bezugssystem als das kleinere Lu(III)-Ion ($r_{\text{Lu(III)}}=100$ pm).^[47,169] Insgesamt folgen die für Y(III) erhaltenen Spektren dem beobachteten Trend für Lu(III) (vgl. Abb. 4.5b). Den einzigen Unterschied stellen die geringe Intensität und starke Verbreiterung der H_1 -Signale des freien und gebundenen Liganden bei M:L 1:4 und M:L 1:5 dar, was ebenfalls auf einen schnellen Komplex-Ligand-Austausch hindeutet.

Zusammenfassend zeigt die NMR-spektroskopische Untersuchung der Ln(III)-Ionen mit TEDGA unter Variation des M:L-Verhältnisses in D_2O , dass die Komplexstabilität innerhalb der Lanthanidenserie mit abnehmendem Ionenradius stark ansteigt. Labile Komplexe zeigen eine konstante Veränderung der Ligandsignale im ^1H -NMR-Spektrum, während stabilere Komplexe Veränderungen erst bei sehr hohen Metall-Ligandverhältnissen und Anwesenheit von freiem Liganden aufweisen. Für die schweren Lanthanidionen Tb(III) bis Lu(III) sowie für das diamagnetische Y(III) wurde die ausschließliche Bildung des

1:3-Komplexes $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ nachgewiesen. Im Gegensatz dazu sind die NMR-Ergebnisse für die leichten Ln(III) nicht eindeutig, weshalb daraus keine Komplexstöchiometrien ermittelt werden konnten.

4.1.2.2 Massenspektrometrische Analyse von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$

Um die Komplexstöchiometrie der leichten Ln(III)-Ionen zu ermitteln, wurden ergänzend zu den NMR-Untersuchungen alle Ln(III)-Komplexlösungen massenspektrometrisch untersucht. Sofern die leichten Lanthanide sich in der Speziation von ihren schweren Gruppenmitgliedern unterscheiden, müsste sich dies anhand des Fragmentierungsschemas zeigen. Exemplarisch sind in Abbildung 4.6 die Massenspektren für La(III), Nd(III), Tb(III) und Lu(III) gezeigt.

In allen Spektren besitzt das Massensignal bei m/z 751.2398 (La(III)), m/z 754.2408 (Nd(III)), m/z 771.2581 (Tb(III)) und m/z 787.2744 für Lu(III) die höchste Intensität. Die Molekülmassen stimmen sehr gut mit der berechneten Masse der Komplexspezies $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ überein. Neben dem Hauptsignal werden weitere Signale geringerer Intensität beobachtet. Bei der Masse im Bereich um m/z 470 handelt es sich um die Komplexspezies $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$. Die Komplexspezies $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+$ und $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+}$ wurden in allen Massenspektren der Ln(III) nachgewiesen. In den Spektren von La(III), Tb(III) und Lu(III) ist zudem ein Massensignal bei m/z 590.3080 zu beobachten, das in der Intensität stark variiert. Hierbei handelt es sich um die Calciumspezies $[\text{Ca}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)]^+$. Darüber hinaus ist für La(III), Nd(III) und Tb(III) ein Signal im Bereich um m/z 1350 zu beobachten. Hierbei handelt es sich um das Addukt $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)_3 + \text{Ln}(\text{NO}_3)_2]^+$, welches für Ln = La - Dy gebildet wird.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (Abbildung 4.6) bestätigen, dass es keine signifikanten Unterschiede in der Speziation zwischen leichten und schweren Lanthanidionen gibt. Zwar spiegelt die MS-Speziation nicht die tatsächliche Speziation in Lösung wider, allerdings konnte gezeigt werden, dass die Fragmentierungsschemata über die gesamte Lanthanidenserie nahezu identisch sind. In Kombination mit den NMR-Untersuchungen folgt, dass für alle Ln(III)-Ionen unter den in Abschnitt 4.1.2.1 gegebenen Bedingungen ausschließlich $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ gebildet wird.

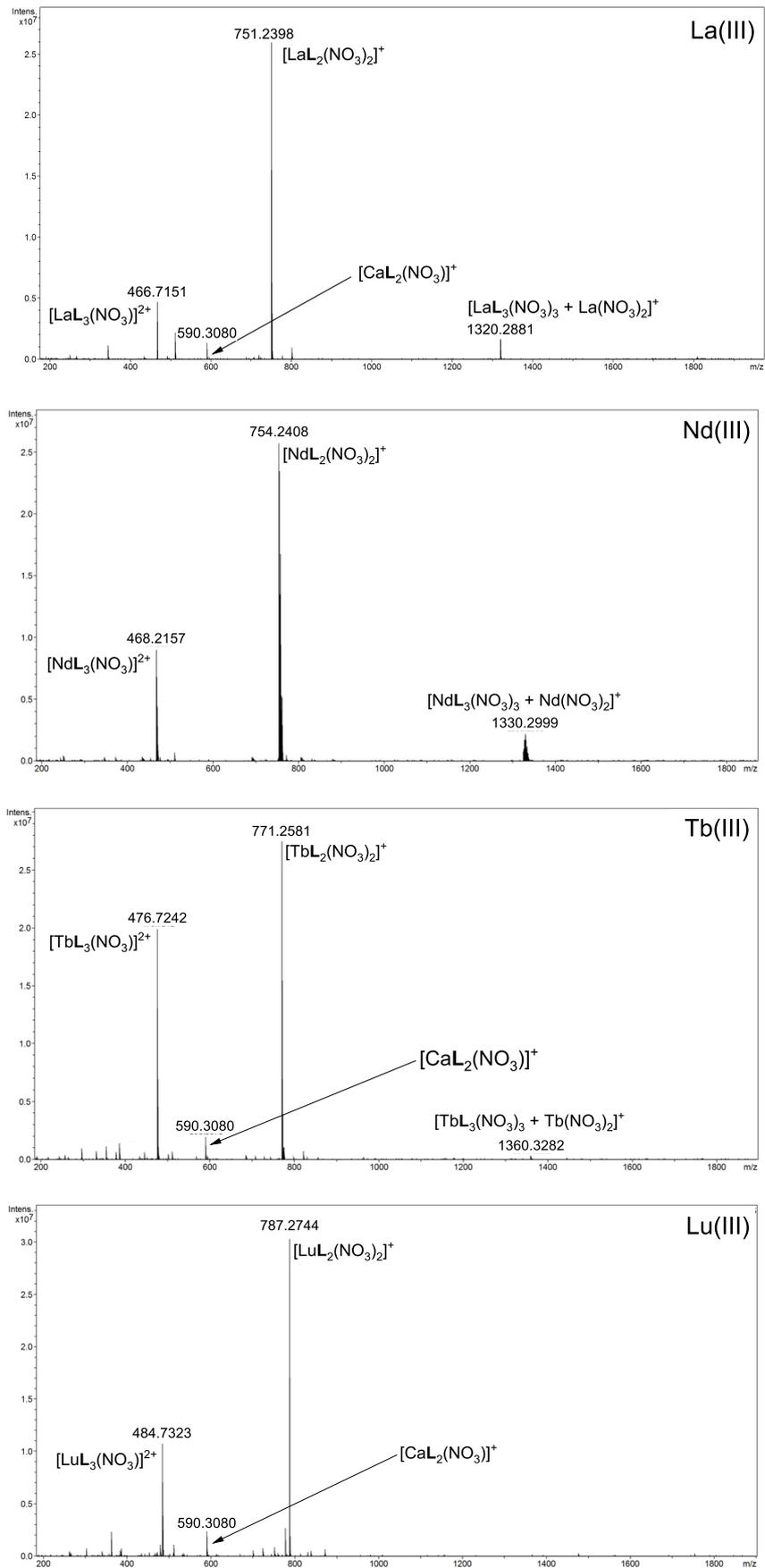


Abb. 4.6: ESI⁺-Spektren der Komplexlösungen von La(III), Nd(III), Tb(III) und Lu(III) mit TEDGA (**L**) ([Ln(III)] = 10 mmol L⁻¹, [TEDGA] = 30 mmol L⁻¹).

4.1.2.3 Auswertung der ^1H - & ^{13}C -Daten**Tabelle 4.1:** ^1H -NMR-Daten (400.18 MHz, 300 K) von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ ($[\text{Ln}(\text{III})] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{TEDGA}] = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O .

	H_{1a}		H_{1b}		H_{3a}		H_{3b}		H_4		H_5		H_6	
	δ^{obs}	δ^{para}	δ^{obs}	δ^{para}	δ^{obs}	δ^{para}	δ^{obs}	δ^{para}	δ^{obs}	δ^{para}	δ^{obs}	δ^{para}	δ^{obs}	δ^{para}
Ce^{3+}	5.61	0.72	5.61	0.72	3.97	0.47	3.97	0.47	1.39	0.23	3.62	0.26	1.39	0.14
Pr^{3+}	7.56	2.67	7.56	2.67	4.25	0.75	4.25	0.75	1.30	0.14	4.11	0.75	1.62	0.37
Nd^{3+}	5.23	0.34	5.23	0.34	4.68	1.18	4.68	1.18	2.38	1.22	3.68	0.32	1.46	0.21
Sm^{3+}	4.51	-0.38	4.51	-0.38	3.72	0.22	3.72	0.22	1.36	0.20	3.37	0.01	1.26	0.01
Eu^{3+}	3.13	-1.76	3.13	-1.76	2.46	-1.04	2.46	-1.04	0.37	-0.79	3.13	-0.23	1.06	-0.19
Tb^{3+}	-15.00	-19.89	-10.00	-14.89	16.38	12.88	16.38	12.88	9.00	7.84	3.67	0.31	1.64	0.39
Dy^{3+}	-8.97	-13.86	-6.25	-11.14	13.22	9.72	13.22	9.72	6.12	4.96	4.31	0.95	1.77	0.52
Ho^{3+}	-28.18	-33.07	-17.24	-22.13	23.22	19.72	18.90	15.54	15.64	14.48	3.25	-0.11	2.27	1.02
Er^{3+}	-7.46	-12.35	-2.80	-7.69	8.41	4.91	6.53	3.17	5.61	4.45	3.24	-0.12	1.50	0.25
Tm^{3+}	39.88	34.99	27.17	22.28	-19.49	-22.99	-13.75	-17.11	-16.74	-17.90	4.48	1.12	0.20	-1.05
Yb^{3+}	14.33	9.44	11.30	6.41	-2.88	-6.38	-1.18	-4.54	-3.50	-4.66	3.51	0.15	0.85	-0.40
Lu^{3+}	4.89	-	4.89	-	3.50	-	3.36	-	1.16	-	3.36	-	1.25	-
Y^{3+}	4.86	-	4.86	-	3.44	-	3.36	-	1.16	-	3.36	-	1.25	-
La^{3+}	4.71	-	4.71	-	3.47	-	3.47	-	1.18	-	3.33	-	1.23	-

Aus den vorangegangenen Abschnitten geht hervor, dass für alle dreiwertigen Lanthanidionen der $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplex vorliegt. Somit können im Folgenden die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen der jeweiligen Komplexe miteinander verglichen werden. Damit sind Aussagen zur Struktur sowie der Wechselwirkung zwischen Ligand und Metall möglich. Diese sind essenziell für einen späteren Vergleich mit dem $\text{Am}(\text{III})$ -Komplex.

Anhand von Gleichung 2.15 wurde für die Protonen der $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplexe die paramagnetische Verschiebung δ^{para} bestimmt. Als diamagnetische Referenz diente hierbei $\text{Lu}(\text{III})$, da dieses den stabilsten 1:3-Komplex aller diamagnetischen $\text{Ln}(\text{III})$ -Ionen bildet. Die beobachteten chemischen Verschiebungen δ^{obs} sowie die paramagnetischen Verschiebungen δ^{para} der Komplexserie sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Im Allgemeinen zeigt sich, dass mit zunehmendem Paramagnetismus des Zentralions die nahe am Metallion befindlichen Protonen H_1 , H_3 und H_4 stark beeinflusst werden. Dabei weisen die leichten Lanthanidionen $\text{Ce}(\text{III})$ bis $\text{Eu}(\text{III})$ paramagnetische Verschiebungen im Bereich von -3 ppm bis +3 ppm auf. Für die stark paramagnetischen Ionen $\text{Tb}(\text{III})$ - $\text{Yb}(\text{III})$ sind dagegen Verschiebungen im Bereich von -30 ppm bis +40 ppm zu beobachten. Den geringsten paramagnetischen Einfluss besitzt das sehr schwach paramagnetische Lanthanidion $\text{Sm}(\text{III})$, weshalb $[\text{Sm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ vollständig mit Hilfe von zweidimensionalen

NMR-Methoden charakterisiert werden konnte. Ein Vergleich der Werte für δ^{para} zeigt, dass für Ce(III), Pr(III) und Nd(III) stets positive Werte für alle Protonen, für Eu(III) dagegen durchgängig negative Werte erhalten werden. Darüber hinaus sind H₁ und H₃ für alle leichten Ln(III)-Ionen enantiotrop, das heißt, es wird keine Aufspaltung der CH₂-Signale beobachtet. Demnach besitzen die Liganden im Komplex eine ausreichende Flexibilität. Diese Flexibilität wird allerdings mit abnehmendem Ionenradius stärker eingeschränkt, wodurch die nahe am Zentrum stehenden Protonen diastereotop werden. Das heißt, sie sind im NMR-Spektrum unterscheidbar. Für H₁ ist dieser Effekt für alle schweren Lanthanidionen ab Tb(III) zu beobachten. Dabei beträgt die Aufspaltung zwischen den Protonen in einzelnen Fällen bis zu 10 ppm. Die Ursache hierfür liegt in der Abstandsabhängigkeit des paramagnetischen Einflusses. H_{1a} scheint demnach räumlich direkt auf das Metallion ausgerichtet zu sein, während H_{1b} vom Metallzentrum weg orientiert ist. Eine Aufspaltung von H₃ ist nur für Ho(III), Er(III), Tm(III) und Yb(III) sowie für die diamagnetischen Komplexe des Lu(III)- und Y(III)-Ions zu beobachten.

Die schweren Lanthanidionen haben einen stärkeren paramagnetischen Einfluss auf das Protonenspektrum. Tb(III), Dy(III), Ho(III) und Er(III) zeigen allesamt hohe negative paramagnetische Verschiebungen δ^{para} im Bereich von -12.55 ppm bis -33.19 ppm für H₁. Im Gegensatz dazu besitzen die Protonen H₃ und H₄ positive δ^{para} . Nahezu unbeeinflusst von den paramagnetischen Eigenschaften des Zentralions sind die Protonen der weiter entfernten Ethylkette (H₅/H₆). Auch ist keine Aufspaltung der CH₂-Gruppe zu beobachten, was darauf hindeutet, dass diese Seitenkette wesentlich mehr Flexibilität besitzt. Tm(III) und Yb(III) zeigen unterschiedliche Vorzeichen für δ^{para} im Vergleich zu den restlichen schweren Ln(III)-Ionen. Ursache hierfür liegt im Vorzeichen der axialen bzw. rhombischen magnetischen Anisotropie, die für beide Ionen negativ ist, wodurch sich die Isoflächen des PCS umkehren.^[137]

Gleichung 2.15 ist nicht nur auf die Protonenspektren beschränkt, sondern kann ebenfalls für Heterokerne angewendet werden. Tabelle 4.2 zeigt die beobachtete chemische Verschiebung δ^{obs} sowie die paramagnetische Verschiebung δ^{para} der ¹³C-Kerne für die [Ln(TEDGA)₃]³⁺ Komplexe. Im Allgemeinen zeigen sich für die Kohlenstoffatome der CH₂-Gruppen C₁, C₃ und C₅ ähnliche Trends wie für die Protonen. Selbiges gilt für die CH₃-Gruppen C₄ und C₆. Dabei ermöglicht das ¹³C-Spektrum einen ersten Einblick in die koordinative Wechselwirkung zwischen Ligandmolekül und Zentralatom. Die Werte für C₂ beschreiben die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms, das unmittelbar im Komplexzentrum sitzt. Bei den leichten Lanthanidionen – mit Ausnahme von Eu(III) – ist δ^{para} von C₂ klein. Die schweren Lanthanidionen haben allesamt einen starken Einfluss auf δ^{para} von C₂. Dabei zeigen alle Ionen mit Ausnahme von Tb(III) und Yb(III) die

Tabelle 4.2: ^{13}C -NMR-Daten (100.63 MHz, 300 K) von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ ($[\text{Ln}(\text{III})] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{TEDGA}] = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O .

	C_1		C_2		C_3		C_4		C_5		C_6	
	δ^{obs}	δ^{para}										
Ce^{3+}	71.9	2.9	171.5	0.7	42.2	0.3	12.0	0.1	43.0	0.6	12.7	0.2
Pr^{3+}	77.6	8.6	176.7	5.9	44.7	2.8	12.0	0.1	43.1	0.7	12.7	0.2
Nd^{3+}	74.2	5.2	175.5	4.7	44.3	2.4	12.4	0.5	45.0	2.6	13.0	0.5
Sm^{3+}	69.4	0.4	172.0	1.2	42.0	-0.1	12.1	0.2	42.4	0.0	12.6	0.1
Eu^{3+}	55.9	-13.1	160.3	-10.5	37.7	-4.2	11.4	-0.5	39.4	-3.0	13.4	0.9
Tb^{3+}	-6.4	-75.4	127.7	-43.1	50.4	8.5	22.8	10.8	30.5	-11.9	17.7	5.2
Dy^{3+}	8.9	-60.1	139.8	-31.0	48.6	6.7	20.1	8.2	33.5	-8.9	17.7	5.2
Ho^{3+}	-9.6	-78.6	138.7	-32.1	57.2	15.3	28.8	16.9	36.0	-6.4	17.4	4.9
Er^{3+}	26.5	-42.5	136.8	-34.0	44.2	2.3	17.3	5.4	37.3	-5.1	15.2	2.7
Tm^{3+}	103.1	34.1	136.4	-34.4	20.5	-20.3	-5.6	-17.5	38.4	-4.0	12.8	0.3
Yb^{3+}	76.4	7.4	154.2	-16.6	36.3	-5.6	7.5	-4.4	41.1	-1.3	12.7	0.2
Lu^{3+}	69.0	-	170.8	-	41.9	-	11.9	-	42.4	-	12.5	-
Y^{3+}	69.2	-	170.4	-	41.8	-	11.9	-	42.4	-	12.6	-
La^{3+}	69.6	-	170.3	-	41.2	-	11.9	-	41.8	-	12.6	-

Verschiebung im Bereich von -31.0 ppm bis -34.6 ppm. Ursache hierfür könnte ein konstanter FCS-Anteil in der Ligand-Metall-Bindung sein, der vom Carbonylsauerstoff auf den Kohlenstoff übertragen wird. Allerdings neigen Atome mit zugänglichen p-Orbitalen auch zur Spinpolarisation des s-Orbitals, wodurch sich unerwartet hohe FCS-Beiträge zur paramagnetischen Verschiebung ergeben können.

4.1.2.4 Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren

Ein charakteristisches Merkmal von NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen ist, dass die chemische Verschiebung temperaturabhängig ist. Je nachdem, ob die skalare oder dipolare Kopplung des Elektronen- und Kernspins die chemische Verschiebung eines Kernspins prägt, liegen unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten vor. Der FCS ist dabei proportional zur inversen Temperatur (T^{-1}) und der PCS invers proportional zum Quadrat der Temperatur (T^{-2}). Dabei werden die NMR-Signale mit ansteigender Temperatur schmaler. Mitunter führt dies dazu, dass durch die PRE verlorengegangenen Informationen wie Kopplungsmuster aus den Spektren erhalten werden. Neben der vereinfachten

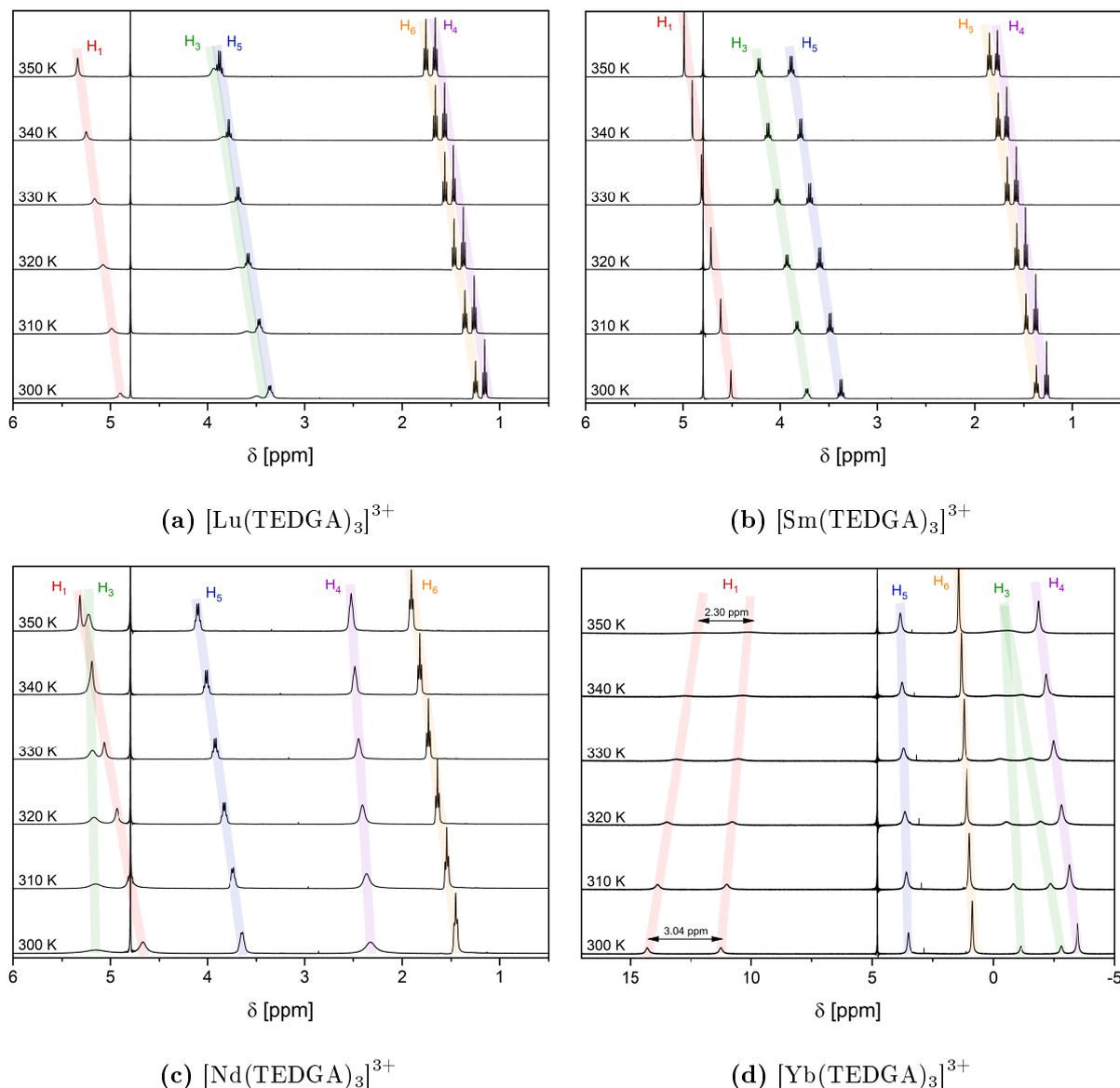


Abb. 4.7: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ ($[\text{Ln}(\text{III})] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O im Temperaturbereich von 300-350 K.

Charakterisierung der Ligandsignale im Komplex sind temperaturabhängige Spektren die Ausgangsbasis zur Evaluation der FCS- und PCS-Anteile in einem paramagnetischen Komplexsystem. Vor diesem Hintergrund wurden für die gesamte Lanthanidenserie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 300 K und 350 K in D_2O aufgenommen. Ausgewählte Beispiele hierfür finden sich in Abbildung 4.7 und 4.8.

Abbildung 4.7 zeigt die temperaturabhängigen ^1H -Spektren von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ (mit $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) in D_2O . Auf den ersten Blick erkennt man, dass sich mit steigender Temperatur alle Ligandsignale verschieben. Dabei erfolgt die Verschiebung mit

Ausnahme der Protonen H_1 stets in Richtung höherer Resonanzfrequenzen. Für den diamagnetischen Lu(III)-Komplex ist dies etwas überraschend, da keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Signale erwartet wurde. Ähnliche Verschiebungen wurden auch für den diamagnetischen Y(III)-Komplex beobachtet. Im Mittel beträgt die Verschiebung beim Lu(III)-Komplex für jedes Signal etwa +0.10 ppm pro 10 K Temperaturanstieg. Minimal abweichend hiervon ist das Signal von H_3 , welches sich um etwa +0.08 ppm pro 10 K verschiebt. Dies führt zur teilweisen Überlagerung der Signale von H_3 und H_5 bei höheren Temperaturen. Allerdings sei an dieser Stelle angemerkt, dass bei höherer Temperatur die Protonen der CH_2 -Gruppe nicht mehr diastereotop sind und nur ein Signal ergeben. Dies wurde durch 1H -COSY-Korrelationsspektren bei 350 K bestätigt. Daraus folgt, dass die Flexibilität des Ligandgerüsts mit erhöhter Temperatur zunimmt. Ähnliches ist auch für die Protonen der isolierten CH_2 -Gruppe H_1 zu beobachten. Bei erhöhten Temperaturen zeichnet sich ein klares Singulett für die CH_2 -Gruppe ab. Die Ursache der beobachteten temperaturabhängigen Verschiebungen im Lu(III)-Komplex geht vermutlich auf Änderungen in der Koordinationssphäre zurück. Dabei spricht die kontinuierliche Verschiebung sowie die Reversibilität des Effektes beim Abkühlen der Probe für Änderungen in der äußeren Koordinationssphäre (Solvathülle).

Der Verlauf der temperaturabhängigen Spektren von $[Sm(TEDGA)_3]^{3+}$ (vgl. Abbildung 4.7b) ähnelt dem des Lu(III)-Komplexes. Dabei variiert die Gesamtverschiebung abhängig vom beobachteten Kern zwischen +0.45 ppm und +0.60 ppm. Diese schwache Temperaturabhängigkeit steht im Einklang mit dem schwachen Paramagnetismus des Sm(III)-Ions. Da die Verschiebung in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Lu(III) und Y(III) liegt, ist nicht auszuschließen, dass die beobachtete Verschiebung ebenfalls durch Änderungen der Koordinationssphäre hervorgerufen wird. Die Halbwertsbreite der Signale nimmt wie erwartet, mit steigender Temperatur ab. Besonders gut zu beobachten ist dies für H_1 (300 K = 3.5 Hz; 350 K = 1.5 Hz), H_6 und H_3 . Bei Letzterem führt dies dazu, dass die 3J -Kopplung zu den Protonen der benachbarten CH_3 -Gruppe gut zu beobachten ist.

Von größerem Interesse sind die temperaturabhängigen Spektren der Komplexverbindungen der stärker paramagnetischen Ionen wie Nd(III) (Abbildung 4.7c). In diesem Fall werden stark unterschiedliche temperaturabhängige Verschiebungen für die jeweiligen Protonen des Liganden beobachtet. Am stärksten tieffeldverschoben sind hierbei die Protonen der isolierten CH_2 -Gruppe H_1 . Die Gesamtverschiebung über den untersuchten Temperaturbereich beträgt +0.65 ppm. Dabei nimmt die Halbwertsbreite des Singuletts von 26 Hz auf 7 Hz ab. Weniger stark verschoben zeigen sich die Protonensignale der weiter entfernten Ethylseitenkette H_5 und H_6 . Für diese liegt die Verschiebung bei jeweils

+0.45 ppm. Wie auch für H_1 nimmt die Halbwertsbreite des Signals mit zunehmender Temperatur ab. Als Resultat dessen können die jeweiligen Kopplungsmuster (Quartett für H_5 und Triplett für H_6) eindeutig identifiziert werden. Die geringste Verschiebung, jedoch die stärkste Verringerung der Signalbreite, zeigen die Protonen der Ethylseitenkette H_3 und H_4 . Die Differenz zwischen 300 K und 350 K beträgt für die CH_3 -Gruppe H_3 +0.19 ppm. Die Signalbreite halbiert sich mit zunehmender Temperatur von 38 Hz auf 16 Hz, sodass bei 350 K das Triplett-Kopplungsmuster angedeutet erkennbar ist. Im selben Temperaturbereich verringert sich die Halbwertsbreite der CH_2 -Gruppe H_3 von 75 Hz auf 17 Hz. Allerdings beträgt die Tieffeldverschiebung des Signals insgesamt nur +0.07 ppm.

In Abbildung 4.7d ist der Spektrenverlauf des Yb(III)-Komplexes abgebildet. Hervorzuheben ist, dass die Protonen der CH_2 -Gruppen H_1 und H_3 diastereotop sind und bei 300 K stark unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen. Die jeweiligen Protonen zeigen dabei verschiedene Temperaturabhängigkeiten, wobei das räumlich zum Metallion orientierte Proton eine stärkere Verschiebung erfährt. Bei 300 K besitzt das Proton H_{1a} eine chemische Verschiebung von 14.29 ppm. Im Zuge der Temperaturerhöhung verschiebt sich das Signal zu kleineren Resonanzfrequenzen um etwa -2 ppm zu 12.22 ppm. Gleichzeitig verschiebt sich das Signal des benachbarten Protons H_{1b} von 11.25 ppm (300 K) zu 10.13 ppm. Als Resultat dieses unterschiedlich stark ausgeprägten Temperatureinflusses nimmt die Differenz zwischen H_{1a} und H_{1b} signifikant von 3.04 ppm auf 2.11 ppm ab. Bei noch höheren Temperaturen ist es denkbar, dass beide Signale zu einem Signal zusammenfallen. Ein ähnlicher Verlauf wird für die diastereotope Protonen H_{3a} und H_{3b} beobachtet. Bei 300 K beträgt der Abstand zwischen den beiden Protonensignalen 1.67 ppm. Mit steigender Temperatur erfolgt eine Tieffeldverschiebung von +0.44 ppm für H_{3a} und +0.30 ppm für H_{3b} . Dies führt dazu, dass bereits bei 350 K beide Signale zu einem sehr breiten Signal ($\delta^{obs} = -0.58$ ppm) zusammenfallen. Allerdings geht aus der unsymmetrischen Bandenform hervor, dass die Protonen weiterhin diastereotop sind. Die Signale der restlichen Protonen H_4 , H_5 und H_6 erfahren ebenfalls eine temperaturbedingte Verschiebung von insgesamt +1.60 ppm (H_4), +0.34 ppm (H_5) und +0.60 ppm (H_6).

Im Falle der nicht in Abbildung 4.7 dargestellten Lanthanidionen ähnelt der Spektrenverlauf von Ce(III), Pr(III) und Eu(III) dem in Abbildung 4.7c dargestellten Verlauf des Nd(III)-Komplexes. Bei Dy(III) und Tb(III) tritt die Aufspaltung der Protonensignale der CH_2 -Gruppe H_1 auf. Auch die 1H -Spektren von Tm(III), Er(III) und Ho(III) zeichnen sich dadurch aus, dass sowohl H_1 als auch H_3 bei 300 K diastereotop sind. Im Falle der beiden letztgenannten Ln(III)-Ionen sind die Protonen der CH_2 -Gruppe der Seiten-

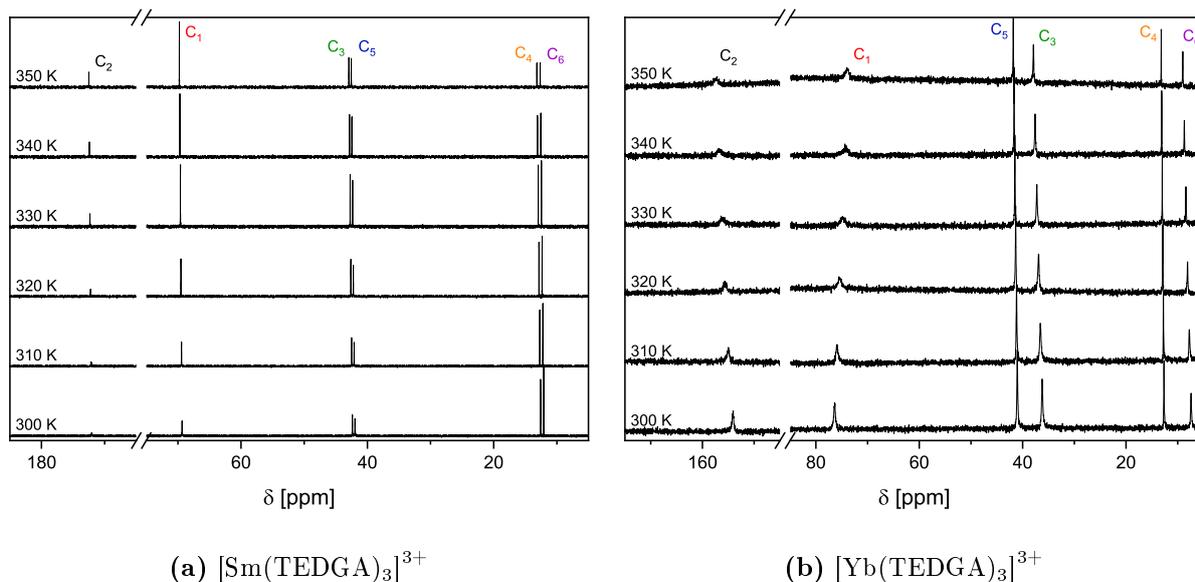


Abb. 4.8: Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ ($[\text{Ln}(\text{III})] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O im Temperaturbereich von 300-350 K.

kette bei höheren Temperaturen chemisch äquivalent, weshalb diese die gleiche chemische Verschiebung besitzen. Unabhängig davon zeigen die genannten schweren Lanthanidionen ähnliche temperaturabhängige Verläufe wie Yb(III).

Zur Veranschaulichung des Temperatureinflusses auf die chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne sind in Abbildung 4.8 die ^{13}C -Spektren von $[\text{Sm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ und $[\text{Yb}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ dargestellt. Sm(III) gilt hierbei als Referenz für die weniger stark paramagnetischen Ln(III)-Ionen Ce(III) - Nd(III) sowie Eu(III), Yb(III) als Referenz für die stark paramagnetischen Ionen Tb(III) - Tm(III).

Die Spektren von Sm(III) zeichnen sich vor allem durch eine geringe Linienverbreiterung über den gesamten Temperaturbereich aus. Ausnahme hiervon ist das Carbonylkohlenstoffatom C_2 , für das im Bereich von 300 K bis 320 K verhältnismäßig breite Signale beobachtet werden. Dies ist auf die Koordination des Metallions zurückzuführen. Die Gesamtverschiebung von C_2 liegt bei +0.5 ppm. C_1 hingegen zeigt eine Verschiebung von +0.4 ppm, die Kohlenstoffatome der Seitenketten von jeweils +0.6 ppm. Die beobachteten temperaturbedingten Verschiebungen sind damit ähnlich wie die der diamagnetischen Komplexe Lu(III) und Y(III) ($\Delta\delta\text{C}_1$: +0.6 ppm, $\Delta\delta\text{C}_2$: +0.5 ppm, $\Delta\delta\text{C}_3\text{-C}_6$: +0.6 ppm).

Ein stärkerer Temperatureinfluss auf die chemische Verschiebung der ^{13}C -Kerne wird im Falle des Yb(III)-Komplexes beobachtet. C_2 erfährt eine Verschiebung von +3.3 ppm von 154.1 ppm zu 157.4 ppm. Gleichzeitig nimmt die Linienbreite zu sowie die damit einhergehende Signalintensität signifikant ab. Gleiches gilt für C_1 , wobei hier eine Hochfeldverschiebung von -2.5 ppm von 76.4 ppm zu 73.9 ppm erfolgt. Die aliphatischen Kohlenstoffatome zeigen unterschiedlich stark ausgeprägte Verschiebungen mit zunehmender Temperatur. Für C_3 und C_5 beträgt die Gesamtverschiebung +1.6 ppm bzw. +0.8 ppm, während für die benachbarten Methylgruppen C_4 und C_6 eine Verschiebung von +1.6 ppm und +0.5 ppm zu beobachten ist.

4.1.2.5 Trennung von FCS und PCS: Bleaney-Methode

Modellierung

Zur Auftrennung der paramagnetischen Verschiebung δ^{para} in den FCS- und PCS-Beitrag stehen verschiedene Modelle zur Verfügung. Bleaney postulierte 1972, dass der Pseudo-Kontaktshift anhand der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ermittelt werden kann.^[170] Dabei wird angenommen, dass die Kristallfeldparameter B_0^2 und B_2^2 bzw. die Kristallfeldaufspaltung ΔE_{CF} kleiner ist als $k_B T$. Demnach sind alle Kristallfeldniveaus des Grundzustandes gleich populiert, weshalb sich die paramagnetische Verschiebung als Taylorreihe entwickeln lässt.^[171] Es gilt

$$\delta^{para} = \sum_{n=0}^{\infty} a^n T^{-n} = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2} + \dots \quad (4.1)$$

a_0 beschreibt einen temperaturunabhängigen Term, der im Vergleich zu den höheren a_n -Termen klein ist und damit vernachlässigt werden kann. Darüber hinaus sind die Terme T^{-n} mit $n > 2$ ebenfalls zu vernachlässigen, da diese unter der Bedingung $k_B T > \Delta E_{\text{CF}}$ sehr klein werden.^[171] Nach der Multiplikation mit T ergibt sich

$$\delta^{para} \cdot T = a_1 + \frac{a_2}{T}. \quad (4.2)$$

Trägt man nun $\delta^{para} \cdot T$ gegen T^{-1} auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wobei der Ordinaten-Abschnitt a_1 dem FCS und die Steigung der Geraden a_2 dem PCS entspricht.^[172–174] Für δ^{FCS} und δ^{PCS} ergeben sich demnach folgende Zusammenhänge

$$\delta^{FCS} = \frac{a_1}{T} \quad (4.3)$$

sowie

$$\delta^{PCS} = \frac{a_2}{T^2}. \quad (4.4)$$

Die Bleaney-Methode bietet den Vorteil, dass sie ausschließlich auf den experimentellen Daten der jeweiligen Komplexverbindung beruht und keine empirisch oder theoretisch bestimmten Konstanten benötigt werden.

Auswertung

In Abbildung 4.9 ist die Auswertung der linearen Regression nach dem Bleaney-Modell für die Protonen des TEDGA-Liganden dargestellt. Dabei wurden die temperaturabhängigen Effekte, die für die diamagnetische Referenz $[\text{Lu}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ beobachtet wurden, mit in das Modell einbezogen. Abbildung 4.9a und 4.9b repräsentieren hierbei die Protonen H_{1a} und H_{1b} der isolierten CH_2 -Gruppe zwischen Ethersauerstoff und der Carbonylgruppe. Auf den ersten Blick unterscheiden sich beide Abbildungen nur marginal. Bei den Komplexen von Ce(III), Sm(III) und Eu(III) dominiert der FCS-Beitrag die paramagnetische Verschiebung, in den Komplexen der restlichen Ln(III)-Ionen der PCS-Beitrag. Im Falle der Komplexe von Ho(III), Tm(III) und Yb(III) sind die Anteile des PCS sehr hoch. Dabei trägt zum Beispiel der PCS im Yb(III)-Komplex zu 97% und zu 90% zur paramagnetischen Verschiebung für H_{1a} bzw. für H_{1b} bei. Wesentliche Unterschiede in den Abbildungen finden sich lediglich in den jeweiligen Anteilen für den Dy(III)-Komplex. Für H_{1a} dominiert der PCS, für H_{1b} der FCS.

Abbildung 4.9c und 4.9d stellen die Ergebnisse für die nächstliegende Ethylseitenkette (H_3 , H_4) dar. Wie bereits gezeigt, weisen die Protonen der CH_2 -Gruppe mit abnehmendem Ionenradius des Zentralatoms unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Dieser Effekt ist ab Ho(III) zu beobachten. Die Auftragung nach dem Bleaney-Modell ergab im Gegensatz zu $\text{H}_{1a}/\text{H}_{1b}$ allerdings keine signifikanten Unterschiede, weshalb Abbildung 4.9c repräsentativ für beide Protonen ist. Auffallend sind die hohen FCS-Beiträge für alle Ln(III)-Ionen, wobei dieser für die leichten Lanthanidionen Ce(III) - Dy(III) sowie für Yb(III) dominiert. Für die schweren Ln(III)-Ionen Ho(III) - Tm(III) dominiert dagegen, wie erwartet, der PCS. Ausnahme hiervon ist der Er(III)-Komplex, was möglicherweise ebenfalls auf die verminderte Güte der lineare Regression ($\bar{R}^2 = 0.77$) aufgrund der Aufhebung der Enantiotopie der Protonen zurückzuführen ist. Überwiegend dominante PCS-Beiträge werden für die Protonen der CH_3 -Gruppe H_4 beobachtet. Einzige Ausnahmen hiervon sind die Komplexe von Dy(III), Er(III) und Yb(III).

In Abbildung 4.9e und 4.9f sind die Ergebnisse der Trennung der paramagnetischen Verschiebung für die weiter entfernte Ethylseitenkette (H_5 , H_6) gegeben. Hier ist bereits aufgrund der unterschiedlichen Skalierung der geringe Einfluss des paramagnetischen Zentrums auf die chemische Verschiebung erkennbar.

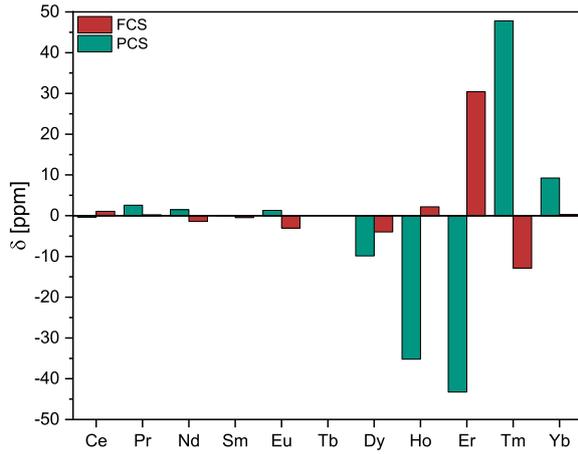
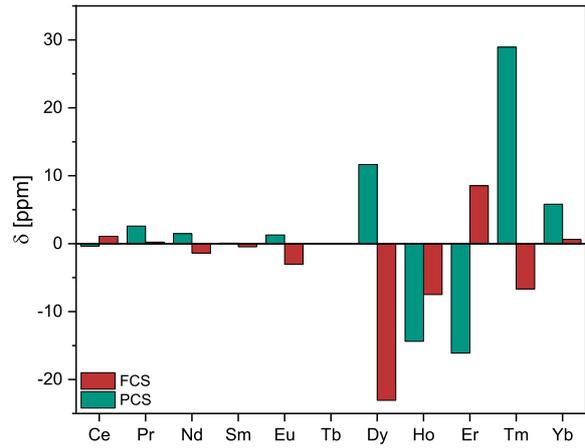
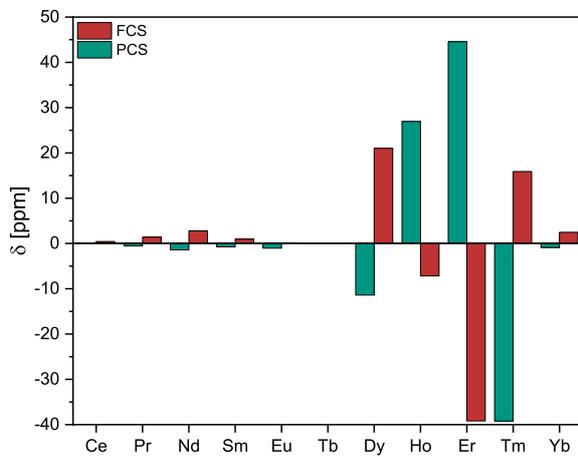
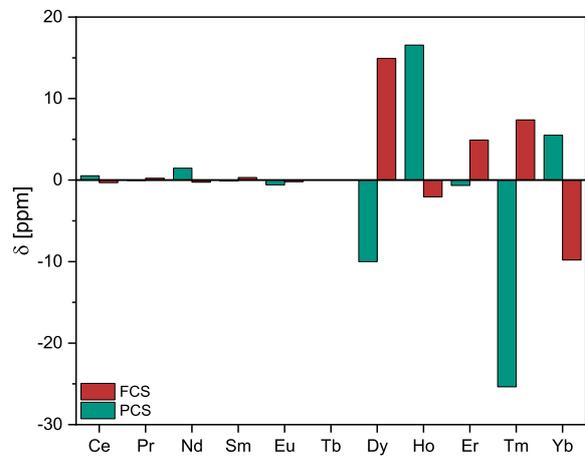
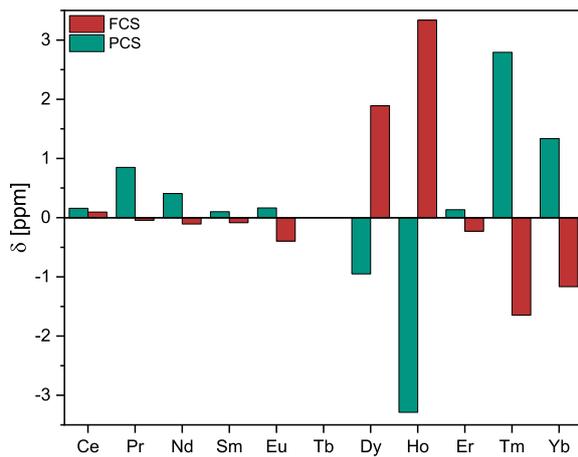
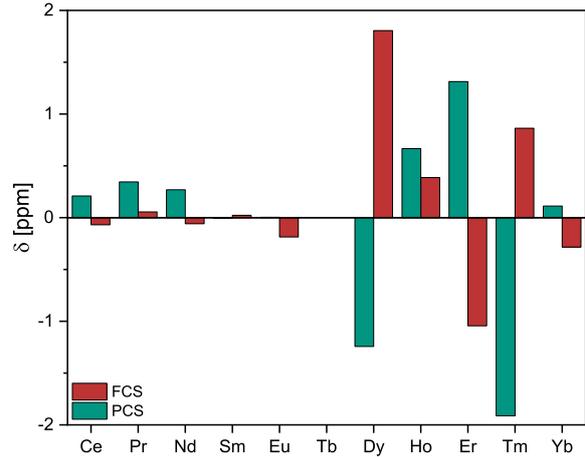
(a) H_{1a}(b) H_{1b}(c) H₃(d) H₄(e) H₅(f) H₆

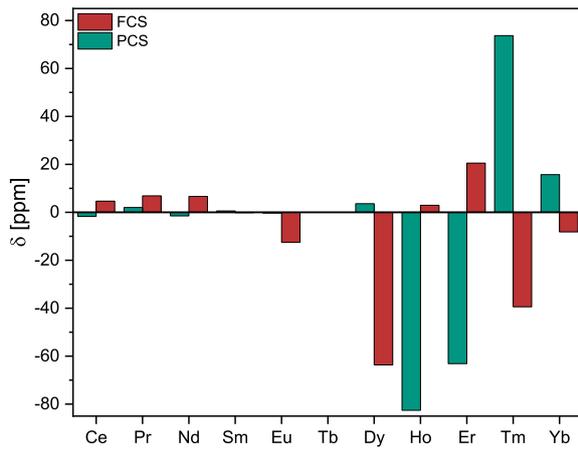
Abb. 4.9: Trennung des FCS und PCS mittels Bleaney-Methode für die Protonen des TEDGA-Liganden in $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$. Als Basis hierfür wurden die temperaturabhängigen ^1H -Verschiebungen der Ln(III)-Komplexserie verwendet.

Für H_5 werden für die Lanthanidionenkomplexe von Eu(III) bis Er(III) dominante FCS-Beiträge beobachtet, während die leichten Lanthanidionen Ce(III) bis Sm(III) sowie Tm(III) und Yb(III) dominante PCS-Beiträge zeigen. Ähnlich sieht es indes auch für die Protonen der benachbarten CH_3 -Gruppe aus, wobei der FCS lediglich für Eu(III), Dy(III) und Yb(III) maßgeblich zur paramagnetischen Verschiebung beiträgt. In allen anderen Ln(III)-Komplexen überwiegt der PCS-Beitrag signifikant.

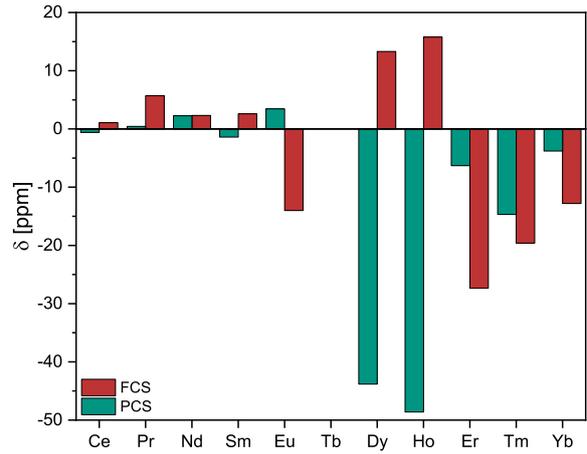
Die Trennung des FCS und PCS ist auch für Heterokerne möglich (siehe Abbildung 4.10). Hier ist vor allem das Carbonylkohlenstoffatom C_2 von besonderem Interesse, da dieses einen guten Einblick in die direkte Metall-Ligand-Wechselwirkung ermöglicht (Abbildung 4.10b). In allen Ln(III)-Verbindungen mit Ausnahme von Dy(III) und Ho(III) trägt der FCS maßgebend zur paramagnetischen Verschiebung bei, insbesondere im Falle von Pr(III), Eu(III), Er(III) und Yb(III). Die Abweichungen von Dy(III) und Ho(III) sind wahrscheinlich auf die geringe Auflösung des Signals zurückzuführen, was sich in größeren Unsicherheiten in der linearen Regression widerspiegelt.

Ein etwas differenziertes Bild liefert die Auswertung für das Kohlenstoffatom der isolierten CH_2 -Gruppe C_1 (Abbildung 4.10a). Für die leichten Lanthanidionen dominiert – mit Ausnahme von Nd(III) – überwiegend der FCS-Beitrag, wobei dieser im Falle von Eu(III) verhältnismäßig groß ist. Im Gegensatz dazu wird mit Ausnahme des Dy(III)-Komplexes für die schweren Lanthanidionen ein starker PCS-Beitrag beobachtet. Bis auf wenige Ausnahmen stehen diese Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit denen der dazugehörigen Protonen H_{1a} bzw. H_{1b} .

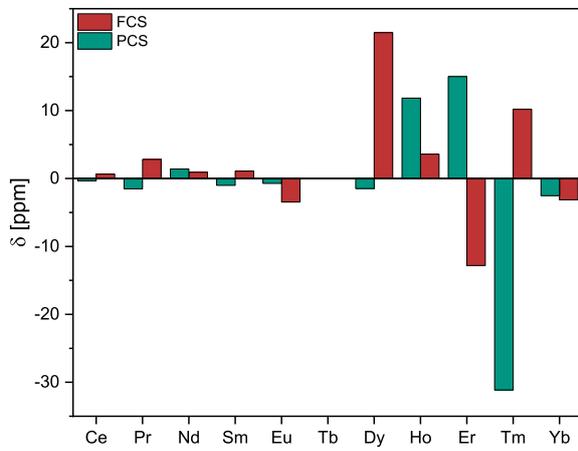
Die Ergebnisse der Auswertung nach Bleaney für C_3 und C_4 sind in Abbildung 4.10c und 4.10d dargestellt. Für C_3 zeichnet sich ein ähnliches Bild wie für C_1 . Mit Ausnahme von Ho(III), Er(III) und Tm(III) dominieren die FCS-Beiträge in allen Ln(III)-Komplexen. Dies ist durchaus überraschend, da mit steigendem Abstand zum Metallion der FCS-Anteil entlang des aliphatischen Grundgerüsts stark abnehmen sollte. Genau dieses Verhalten wird für C_4 beobachtet. Mit Ausnahme von Dy(III) zeigen alle anderen Ln(III)-Ionen einen hohen Beitrag von PCS zur beobachteten paramagnetischen Verschiebung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Bleaney-Analyse für die Protonen H_4 . Abbildung 4.10e und Abbildung 4.10f zeigen die Ergebnisse der Bleaney-Analyse für die Kohlenstoffatome C_5 und C_6 der weiter entfernten Ethylseitenkette. Wie bereits für die dazugehörigen Protonen ist der geringe paramagnetische Einfluss auf die beobachtete Verschiebung anhand der Skalierung zu erkennen.



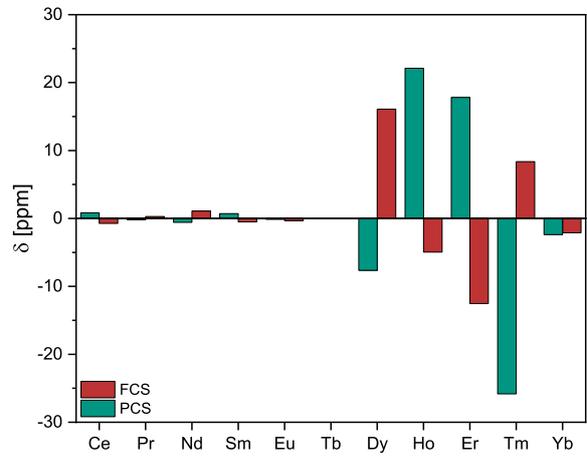
(a) C₁



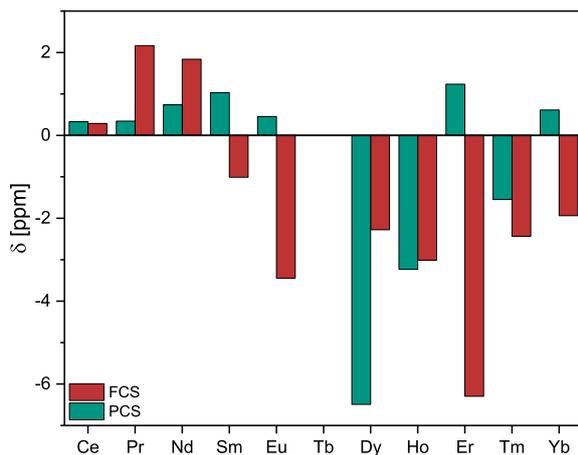
(b) C₂



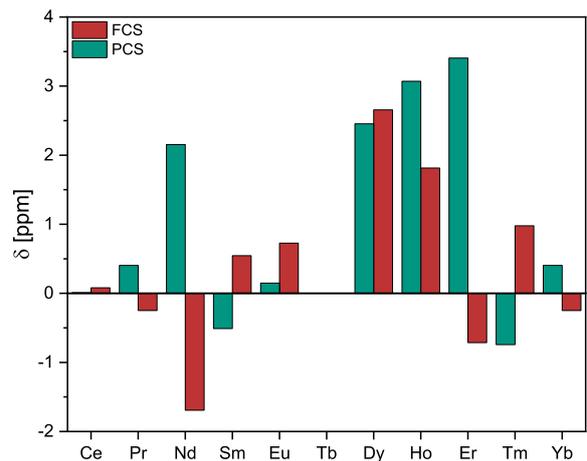
(c) C₃



(d) C₄



(e) C₅



(f) C₆

Abb. 4.10: Trennung des FCS und PCS mittels Bleaney-Methode für die ¹³C-Kerne des TEDGA-Liganden in [Ln(TEDGA)₃]³⁺. Als Basis hierfür wurden die temperaturabhängigen ¹³C-Verschiebungen der Ln(III)-Komplexserie verwendet.

Abbildung 4.10e zeigt dabei für C_5 unerwartet dominante FCS-Beiträge für die gesamte Lanthanidenserie mit Ausnahme von Ce(III), Dy(III) und Ho(III). Dies steht zwar im Einklang mit den Beobachtungen für C_3 , allerdings sollte der Einfluss des FCS entlang des Molekülgerüsts abnehmen. Die dazugehörigen Protonen H_5 dagegen weisen einen dominanten PCS-Beitrag auf. Für C_6 werden ein ähnliches Ergebnisse wie für C_4 erhalten. Mit Ausnahme von Ce(III) und Eu(III) trägt der PCS maßgeblich zur paramagnetischen Verschiebung aller anderen Ln(III)-Ionen bei. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen für die Protonen H_6 (vgl. Abbildung 4.9f).

Bewertung der Ergebnisse

Die Bleaney-Analyse der $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplexe zeigt kein eindeutiges Bild für die dominierenden Beiträge der jeweiligen Protonen und Kohlenstoffatome. Während für die Protonen insgesamt der PCS der entscheidende Beitrag zur paramagnetischen und somit zur Gesamtverschiebung ist, zeigt sich für die Kohlenstoffatome mit Ausnahme der CH_3 -Gruppen insgesamt ein dominanter FCS-Beitrag. Dies spiegelt im Detail betrachtet mehrere Probleme des Modells wider. Nicht alle Ln(III)-Ionen liefern ein konsistentes Bild für die jeweiligen Protonen und Kohlenstoffatome, was das Ableiten von allgemein gültigen Erkenntnissen erschwert. Der Trend, dass der FCS mit abnehmendem Ionenradius ansteigt, wodurch eine potentiell stärkere Überlappung von Orbitalen gegeben ist, konnte bestätigt werden. Allerdings sind die FCS-Beiträge sowohl für die Protonen als auch für die Kohlenstoffatome der Seitenketten vergleichsweise sehr hoch. Für die Protonen sollte der FCS nicht höher als 5% sein. Die hier ermittelten hohen FCS-Beiträge suggerieren eine hohe Kovalenz, was im Kontrast zu dem elektrostatischen Bindungsmodell zwischen Ligand und Lanthanidion steht. Für die ^{13}C -Kerne wird zwar im Allgemeinen ein höherer FCS-Beitrag erwartet, doch erscheint dieser für die $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplexe vor allem für die Seitenketten viel zu hoch. Eine mögliche Erklärung für die hohen FCS-Anteile bietet das ausgeprägte Auftreten von Spinpolarisation im System. Allerdings sollte sich hierzu ein alternierender Vorzeichenwechsel von δ^{FCS} abzeichnen, welcher lediglich in einzelnen Fällen beobachtet wird.

Die hier erhaltenen Ergebnisse legen nahe, dass die Bleaney-Methode die tatsächlich vorliegenden Wechselwirkungsmechanismen zwischen paramagnetischem Zentrum und Liganden nicht korrekt beschreibt. Ähnliche Beobachtungen wurden unter anderem bereits für die Lanthanidenkomplexe mit den N-Donorliganden $n\text{Pr-BTP}$ und $C_5\text{-BPP}$ gemacht.^[122] Darüber hinaus sind weitere Komplexsysteme bekannt, welche ebenfalls nicht durch das Bleaney-Modell beschrieben werden können.^[175–178] Grundbedingung für die Taylorreihenentwicklung gemäß Gleichung 4.1 ist, dass $k_B T > \Delta E_{\text{CF}}$ gilt. Dies ist allerdings bei den

meisten Lanthanid- und Actinidverbindungen nicht der Fall. Zum Beispiel beträgt die Ligandfeldaufspaltung in Lanthanidverbindungen mit weichen Donorliganden etwa 400 cm^{-1} und übertrifft bei weitem $k_B T$ ($T = 300\text{ K}$, $k_B T \approx 209\text{ cm}^{-1}$). Ist diese Bedingung nicht erfüllt, müssen höhere Terme der Taylorreihe berücksichtigt werden.^[179] Problematisch hierbei ist allerdings, dass dadurch die physikalische Bedeutung von a_n verloren geht.^[122]

4.1.3 Charakterisierung von $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$

4.1.3.1 ^1H - und ^{13}C -Spektren

In Ergänzung zu den Untersuchungen der Ln-TEDGA-Komplexe soll die folgende Studie erste Einblicke in die Koordinationschemie der dreiwertigen Actinidionen mit TEDGA geben. Repräsentativ für die trivalenten Actinidionen wurde der $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ Komplex untersucht. Vorteil von Am(III) ist die stabile dreiwertige Oxidationsstufe unter den gewählten experimentellen Bedingungen sowie die ausreichende Verfügbarkeit.

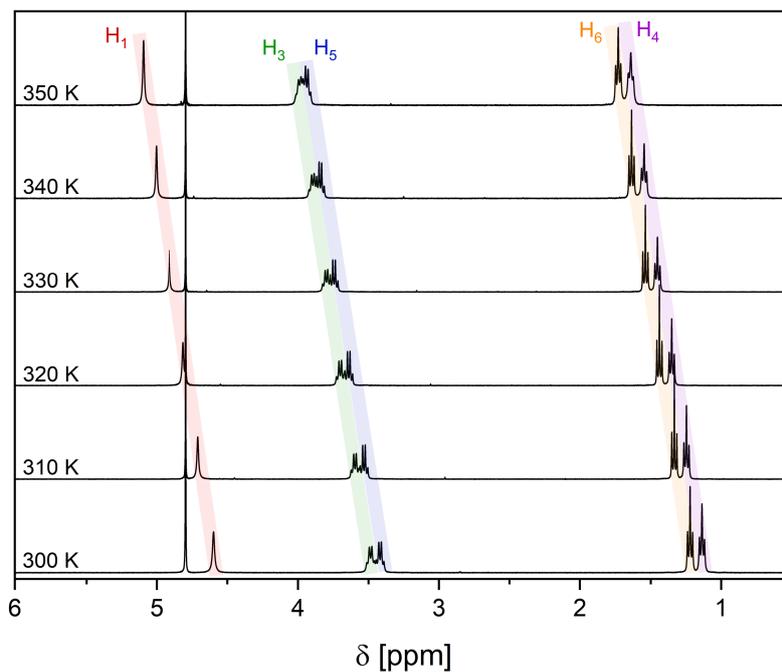


Abb. 4.11: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ ($[\text{Am(III)}] = 6.8\text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O im Temperaturbereich von 300-350 K.

Abbildung 4.11 zeigt die temperaturabhängigen Spektren von $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ ($[\text{Am(III)}] = 6.8\text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O . Die Spektrenaufnahme erfolgte im Temperaturbereich zwischen 300 und 350 K. Bei 300 K verfügt das Spektrum über fünf Signale des Liganden, die im Vergleich zum freien Liganden allesamt tieffeldverschoben sind. Die Verschiebung

der isolierten CH₂-Gruppe H₁ ist hierbei wie erwartet stärker ausgeprägt als die der Signale der jeweiligen Seitenketten. Wird die Temperatur schrittweise erhöht, verschieben sich die Signale um etwa 0.1 ppm pro 10 K. Dabei ist die Verschiebung im Mittel für alle Protonensignale gleich. Dies ist ungewöhnlich, da im Allgemeinen für den Temperatureinfluss eine Abstandsabhängigkeit zum Metallion erwartet wird. Da die Verschiebung in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Lu(III) und Sm(III) liegt, ist nicht auszuschließen, dass die beobachtete Verschiebung ebenfalls durch Änderungen der Koordinationssphäre hervorgerufen wird. Auffallend ist darüber hinaus, dass sich die Bandenform von H₃ und H₅ im Verlauf der Temperaturreihe verändert. Im Spektrum bei 300 K sind beide Quartetts als getrennte Signale zu beobachten. Infolge einer stetigen Verbreiterung des Signals der CH₂-Gruppe H₃ mit zunehmender Temperatur fallen die Signale von H₃ und H₅ bei 350 K zusammen. Insgesamt zeigt das Protonenspektrum des [Am(TEDGA)₃](NO₃)₃ Komplexes keine signifikanten Unterschiede zu den Spektren der schwach paramagnetischen oder diamagnetischen Ln(III)-Ionen. Schlussfolgernd liegt hier dieselbe Komplexstruktur mit identischer Stöchiometrie vor.

Abbildung 4.12 zeigt die temperaturabhängigen ¹³C-Spektren von [Am(TEDGA)₃](NO₃)₃ im Bereich von 300 - 350 K. Wie schon bei den ¹H-Spektren zu beobachten, sind die Signale aller Kohlenstoffatome bei 300 K gegenüber dem freien Liganden tieffeldverschoben. Dabei nimmt der Einfluss der Koordination auf die chemische Verschiebung des beobachteten Kerns mit steigendem Abstand ab. Beispielsweise wird für die isolierte CH₂-Gruppe C₁ ein Unterschied von 0.8 ppm beobachtet, während die Tieffeldverschiebung der weiter entfernten CH₃-Gruppe C₆ 0.3 ppm beträgt. Im Vergleich zu Sm(III) oder den diamagnetischen Ln(III)-Ionen ergeben sich weder für die chemische Verschiebung noch für die Linienbreite bedeutende Unterschiede in den Kohlenstoffsignalen der isolierten CH₂-Gruppe oder der Seitenketten. Mit steigender Temperatur wird eine Tieffeldverschiebung der Signale beobachtet. Im Gegensatz zu den Protonenspektren ist allerdings eine Abstandsabhängigkeit vom Metallion zu beobachten. Der Effekt ist nur schwach ausgeprägt, weshalb für C₁ eine Gesamtverschiebung von 0.9 ppm, für die aliphatischen CH₂-Gruppen der Seitenketten C₃ und C₅ von 0.7 bzw. 0.6 ppm sowie von 0.5 ppm für die CH₃-Gruppen beobachtet werden. Das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms C₂ fehlt im Spektrum bei 300 K. Jedoch konnte das Signal anhand der ³J-Kopplung von H₅ und C₂ im ¹H/¹³C-HMBC-Korrelationspektrum bei 176.8 ppm beobachtet werden. Die Tieffeldverschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms im Vergleich zum freien Liganden beträgt demnach etwa 7.0 ppm, was verglichen mit den restlichen Kohlenstoffatomen beachtenswert ist. Das C₂-Signal wird erst bei höheren Temperaturen im ¹H entkoppelten Spektrum beobachtet. Dabei steigt die Signalintensität mit steigender Temperatur an. Bei 350 K besitzt C₂ eine

chemische Verschiebung von 177.8 ppm und ist somit um 1.0 ppm gegenüber dem Signal des $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ HMBC-Korrelationspektrums verschoben. Die Halbwertsbreite beträgt 20 Hz und ist zehnmal so hoch wie für den vergleichbar paramagnetischen $[\text{Sm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplex ($\text{FWHM}_{\text{C}_2, \text{Sm}}(350 \text{ K}) = 2 \text{ Hz}$). Darüber hinaus ist das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms um etwa 5 ppm gegenüber dem des Sm(III)-Komplexes verschoben. Dies ist beachtlich, wenn man berücksichtigt, dass die Verschiebungen für Sm(III), Lu(III), La(III) und Y(III) im Bereich von etwa 1.5 ppm schwanken. Somit deuten die Linienbreite sowie die chemische Verschiebung auf eine abweichende Metall-Ligand-Wechselwirkung im Am(III)-Komplex hin. Der Effekt ist allerdings zu gering, um daraus Rückschlüsse auf eine erhöhte Kovalenz in der Am(III)-O Bindung zu ziehen.

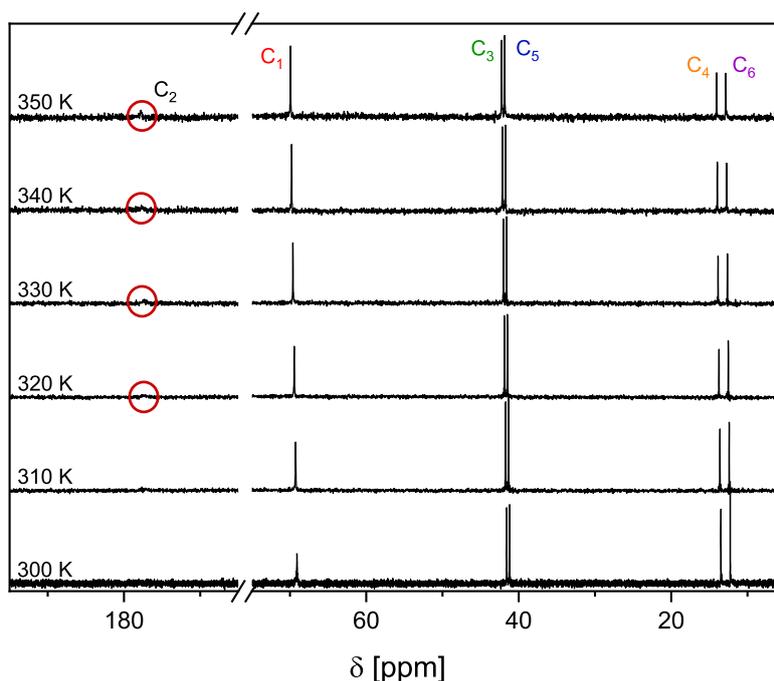


Abb. 4.12: Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$ ($[\text{Am}(\text{III})] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O im Temperaturbereich von 300-350 K.

4.1.3.2 ^{15}N -NMR-Spektren

Weitere Details hinsichtlich der Bindungseigenschaften lassen sich aus der chemischen Verschiebung des Amidstickstoffatoms ableiten. Dieses ist – wie in Abbildung 4.3 gezeigt – in das π -System der Carbonylbindung mit eingebunden. Die Aufnahme von ^{15}N -NMR-Spektren gestaltet sich allerdings ähnlich schwierig wie für den ^{17}O -Kern. Spektren können bei direkter Anregung nur bei Isotopenanreicherung/-markierung erhalten werden. Ursache hierfür ist zum einen der geringe natürliche Anteil des Isotops von 0.4% und zum anderen ein geringes gyromagnetisches Verhältnis des Kerns im Vergleich zu ^{13}C . Für nicht isotopen-angereicherten Verbindungen können Korrelationsspektren aufgenommen werden, die Kopplungen über mehrere Bindungen beobachten. Beispiele hierfür sind die Methoden HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) oder HMQC (*Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation*). Problematisch hierbei ist allerdings, dass diese für paramagnetische Verbindungen nur eingeschränkt einsetzbar sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC-Korrelationsspektren für den freien Liganden, für die diamagnetischen Komplexe $[\text{La}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$, $[\text{Lu}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ und $[\text{Y}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$, für die schwach paramagnetischen Komplexe $[\text{Sm}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ und $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ sowie für den $[\text{Ce}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ Komplex aufgenommen. Mit Ausnahme von Ce(III) und Y(III) sind die HMQC-Spektren in Abbildung 4.13 dargestellt. Tabelle 4.3 enthält die chemischen Verschiebungen des Amidstickstoffatoms der jeweiligen Komplexe.

Tabelle 4.3: ^{15}N -NMR-Daten (40.58 MHz, 300 K) von $[\text{M}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ (M = Am, Sm, Lu, Y, La; $[\text{Am}] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O . Die chemischen Verschiebungen des Stickstoffatoms wurden mit Hilfe von $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC-Korrelationsspektren bestimmt.

$[\text{M}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$	δ^{obs} [ppm]
Am	139
Ce	144
La	137
Lu	138
Sm	138
Y	139
TEDGA	136

Die Spektren zeigen ähnliche chemische Verschiebungen und unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der Kopplungspartner für den Amidstickstoff. Für den Am(III)-Komplex ist nur die ^3J -Kopplung zwischen H_6 und N zu beobachten. Ursache hierfür sind unterschiedliche Messparameter und natürliche Effekte wie Signalverbreiterung der Protonen durch die PRE oder dynamische Prozesse zwischen Komplex und Lösungsmittel/freiem Liganden. Wie in Tabelle 4.3 gezeigt, sind die Unterschiede der ^{15}N -Verschiebung zwischen Am(III) und Ln(III) vernachlässigbar klein. Ein erhöhter kovalenter Anteil in der O-Am(III)-Bindung lässt sich somit nicht nachweisen. Vielmehr legt die NMR-Auswertung nahe, dass sich Am(III) ähnlich wie die Lanthanidionen verhält. Demnach ist die Wechselwirkung zwischen Ligand und Am(III) von vergleichbarer elektrostatischer Natur.

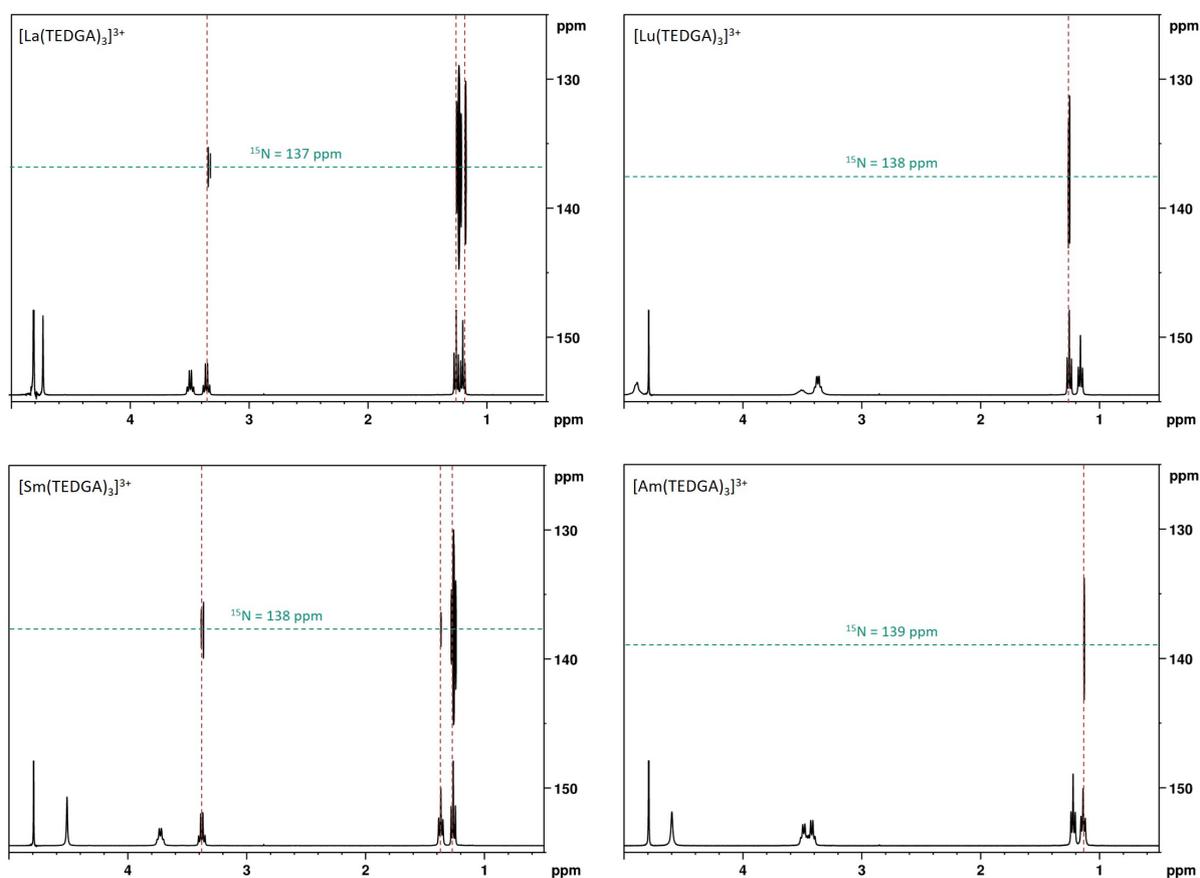


Abb. 4.13: $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC-Korrelationsspektren für $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Lu}$; $[\text{Ln}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) und $[\text{Am}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ ($[\text{Am}] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$).

4.1.4 Charakterisierung von $[\text{An}(\text{TEDGA})_3]^{4+}$

Die Komplexierung mit TEDGA wurde auch für die vierwertigen Actinidionen Th(IV) und Pu(IV) untersucht. Dem HSAB-Prinzip zu Folge sind diese Ionen mit einer effektiven Kernladung von +4 sehr harte Lewis-Säuren und bilden daher sehr starke Verbindungen mit harten Lewis-Basen wie O-Donorliganden. Bezüglich der Komplexstruktur gibt es lediglich kristallographische Studien von Farger *et al.* und Reilley *et al.*, in denen Komplexstrukturen mit den Stöchiometrien $\text{Th}(\text{TEDGA})_2(\text{Oxalat})_2(\text{NO}_3)_2$, $\text{Th}(\text{TMDGA})_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{MeCN}/\text{EtOH}$ (TMDGA = N,N,N',N'-Tetramethyldiglycolamid) beschrieben sind.^[180] Die Komplexstrukturen in Lösung sind dagegen unbekannt.

Abbildung 4.14 zeigt das ^1H -NMR Spektrum von Th(IV) mit TEDGA im Metall-Ligand-Verhältnis 1:3 ($[\text{Th}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{TEDGA}] = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O und Acetonitril (CD_3CN). Auffallend für beide Spektren ist die starke Linienverbreiterung aller Signale, wobei diese in Acetonitril geringer ausfällt als in D_2O . Am deutlichsten ist der Unterschied für das Signal der CH_2 -Gruppe H_5 zu beobachten. In Acetonitril ist für die CH_2 -Gruppe H_5 klar das Kopplungsmuster als Quartett zu erkennen, während in Wasser lediglich ein breites Signal auftritt. Das beobachtete Ausmaß der Linienverbreiterung ist für diamagnetische Verbindungen untypisch. Als mögliche Erklärung hierfür kommen dynamische Prozesse – ähnlich wie bei den Ln(III)-Verbindungen – in Betracht. Die dynamischen Prozesse werden auch ersichtlich, wenn man die Stöchiometrie der Komplexverbindung betrachtet. Beide Spektren zeigen für das Th(IV)-System jeweils ein weiteres Signal bei 4.44 ppm in D_2O und 4.20 ppm in MeCN-d_3 . Vergleicht man diese mit den Spektren des freien Liganden, so stellt man fest, dass diese Signale der isolierten CH_2 -Gruppe am Ether H_1 des freien Liganden zugeordnet werden können. Aus den normierten Integralen von H_1 des komplexierten sowie des freien Liganden wird ein Verhältnis von 2:1 zugunsten des Komplexes erhalten. Schlussfolgernd handelt es sich somit bei der Komplexspezies um einen 1:2-Komplex mit der Summenformel $[\text{Th}(\text{TEDGA})_2]^{4+}$.

In Ergänzung zu dem Th(IV)-Komplex wurde auch der Pu(IV)-Komplex ($[\text{Pu}] = 6.9 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O hergestellt. Insgesamt werden abzüglich des Lösungsmittelsignals sieben Ligandsignale im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet (vgl. Abbildung 4.15). Dabei sind die vier Signale bei -10.78 ppm, -18.40 ppm, -32.18 ppm und -46 ppm sehr stark verbreitert. Pu(IV) ist ähnlich stark paramagnetisch wie Ce(III), bei welchem jedoch solche Signalverbreiterungen nicht beobachtet wurden. Darüber hinaus stehen die besagten vier Signale in keinem sinnvollen Integralverhältnis zu den wesentlich intensiveren breiten Signalen bei 4.46 ppm, 3.23 ppm und 1.22 ppm. Es ist durchaus denkbar, dass unter den gewählten Bedingungen eine teilweise Oxidation von Plutonium zur Oxidationsstufe

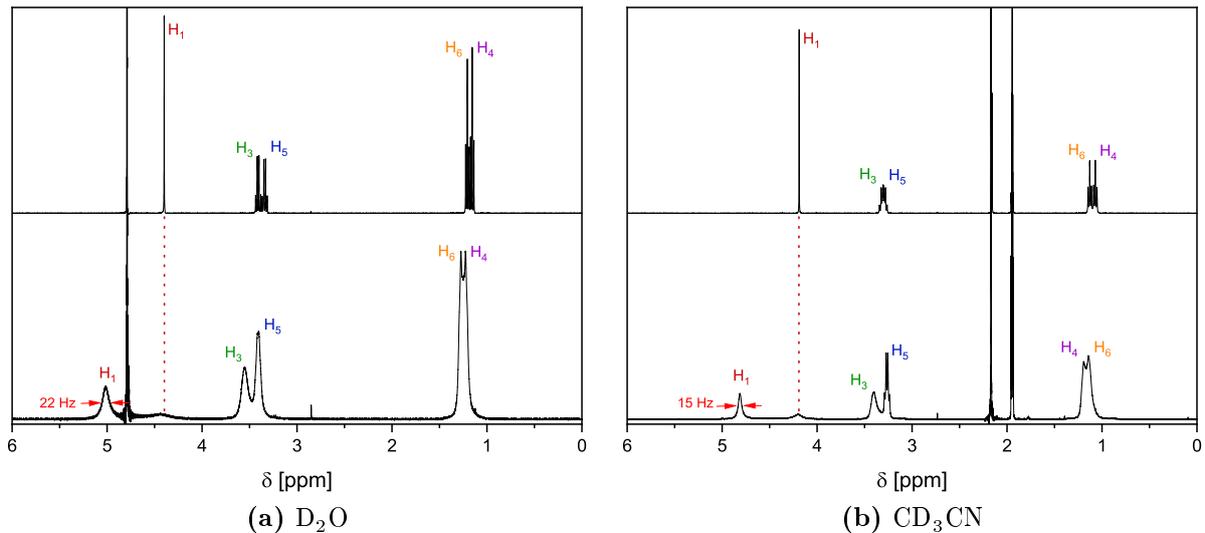


Abb. 4.14: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von TEDGA mit $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bei einem Metall-Ligand-Verhältnis 1:3 (unten) sowie des unkoordinierten Liganden (oben) in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

+VI stattgefunden hat. PuO_2^{2+} ist stärker paramagnetisch als $\text{Pu}(\text{IV})$, was die chemische Verschiebung und die Breite der Signale erklären könnte. Die breiten intensiven Signale bei 4.46 ppm, 3.23 ppm und 1.22 ppm zeigen ein 1:2:3-Verhältnis, welches gut – unter der Annahme, dass H_3 und H_5 sowie H_4 und H_6 je ein Signal geben – mit der Aufspaltung im $\text{Th}(\text{IV})$ -TEDGA-System übereinstimmt. Auch hierbei handelt es sich vermutlich um den $\text{Pu}(\text{IV})$ -Komplex $[\text{Pu}(\text{TEDGA})_2]^{4+}$.

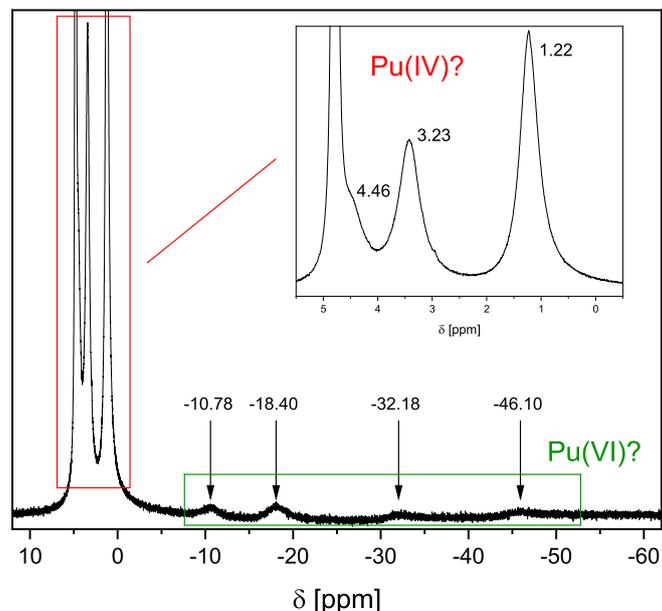


Abb. 4.15: ^1H -NMR-Spektrum von TEDGA mit $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ ($[\text{Pu}] = 6.9 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{TEDGA}] = 14 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O .

4.1.5 Kurzzusammenfassung

Die Untersuchung der Komplexbildung von TEDGA mit Ln(III), Am(III) und An(IV) in D₂O mittels NMR-Spektroskopie ergab ...

... die Bildung von ausschließlich [Ln(TEDGA)₃]³⁺, [Am(TEDGA)₃]³⁺ und [An(TEDGA)₂]⁴⁺.

... unerwartet hohe FCS-Beiträge für die Protonen sowie der Kohlenstoffatome für [Ln(TEDGA)₃]³⁺ nach Anwendung des Bleaney-Modells.

⇒ Die temperaturabhängige Bleaney-Methode zur Bestimmung von FCS- und PCS-Anteilen kann nicht zur Beschreibung des Komplexsystems angewendet werden. Aus dem Modell geht eine hohe Kovalenz der Ln(III)-O-Bindung hervor, die im Kontrast zum elektrostatischen Bindungsmodell der Ln(III)-Ionen steht.

... ähnliche Bindungseigenschaften für die Am(III)-O und Ln(III)-O-Bindung.

⇒ Es sind keine signifikanten Unterschiede in $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^{15}\text{N})$ zwischen dem Am(III) und Ln(III) zu beobachten.

4.2 Spektroskopische Untersuchung der Komplexierung von Et–Pic mit Ln(III) und An(III)

Das vorangegangene Kapitel befasst sich mit der NMR-spektroskopischen Untersuchung des reinen O-Donorliganden TEDGA. Im Vergleich zu reinen N-Donorliganden sind die Unterschiede der Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallion in den Komplexen der dreiwertigen Actinidionen und Lanthanidionen nur marginal. Dabei stellt sich die Frage nach der Ligand-Metall-Wechselwirkung, wenn beide Ligandtypen miteinander kombiniert werden. Solche Mischliganden – N,O-Liganden – besitzen sowohl koordinierende Sauerstoff- als auch Stickstoffatome. Bezüglich der Anordnung der einzelnen Koordinationsstellen gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Denkbar sind N,O-Donorliganden mit alternierendem Wechsel von Sauerstoff- und Stickstoffatomen. Hierzu zählen zum Beispiel Liganden mit zwei Sauerstoffatomen und einem zentralen Stickstoffatom (Muster O-N-O) sowie mit zwei Stickstoffatomen und einem zentralen Sauerstoffatom (Muster: N-O-N). Ebenfalls denkbar sind Liganden mit gruppierten Donorfunktionen mit den Mustern N-O-O oder O-N-N. Darüber hinaus stehen unterschiedliche funktionale Gruppen zur Verfügung, um die jeweiligen Donorfunktionen in einem Liganden zu implementieren. Sauerstoffdonoratome können hierbei in Form einer Amidbindung, einer Ketobindung oder aromatisch als Furan verwendet werden. Für die Stickstoffdonoratome sind alkylierte Imine und Amine sowie eine große Anzahl an aromatischen Heterozyklen wie Pyridin, Imidazol oder 1,2,4-Triazine zur Implementierung verfügbar. Denkbar ist auch die Verwendung des heterozyklischen Aromaten Oxazol, der bei freier Drehbarkeit des Ringgerüsts prinzipiell über den Sauerstoff wie auch über das Stickstoffatom an das Metallion binden könnte. Als Beispiel für einen oxazolbasierten Liganden wäre 2,6-Bis(benzo[d]oxazol-2-yl)pyridin zu nennen.^[181,182]

Picolindiamide weisen strukturelle Merkmale von BTPs und Diglycolamiden auf. An einen zentralen Pyridinring ist in 2,6-Position jeweils eine Amidfunktion gekoppelt. Somit handelt es sich bei dieser Ligandklasse um einen alternierenden N,O-Donorliganden mit dem Muster O-N-O. Picolindiamide werden aus dem Carbonsäurechlorid der 2,6-Pyridincarbonsäure und einem alkylierten Diamin hergestellt und sind demnach synthetisch einfach zugänglich.^[145,183–185] Ähnlich wie bei den Diglycolamiden beeinflusst die Wahl des Diamins das Löslichkeits- und Komplexierungsverhalten des Liganden. Die wichtigsten Vertreter sind hierbei Tetraethyl-2,6-dicarboxamidpyridin (Et–Pic)^[186–190], N,N'-Diethyl-N,N'-diphenyl-2,6-dicarboxamidpyridin (Et₂-Ph₂-Pic)^[187,191–194] und N,N'-Dimethyl-N,N'-bis(4-ethylphenyl)-2,6-dicarboxamidpyridin (Et₂-MePh₂-Pic)^[191,195–198]. Die Strukturen der genannten Liganden sind in Abbildung 4.16 gegeben.

Die Koordinationschemie von Et–Pic mit dreiwertigen Lanthanidionen wurde von Renaud *et al.* in einer umfassenden Studie untersucht.^[190] Anhand von Kristallstrukturen, NMR- und massenspektrometrischen Daten wurde für alle Ln(III)-Ionen der $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ Komplexe nachgewiesen. Die NMR-spektroskopische Analyse der Ln(III)-Koordinationsverbindungen beschränkte sich hierbei allerdings auf die ^1H - und ^{13}C -Kerne. ^{15}N -Spektroskopie sowie Koordinationsverbindungen mit Actinidionen waren nicht Gegenstand der Studie. Extraktionsstudien zeigten, dass die Wahl der Amidseitenketten sowie die Wahl des Diluents einen erheblichen Einfluss auf eine selektive Trennung von Am(III)/Eu(III) hat.^[197] In polaren fluoridierten Diluenten werden für Picolindiamide mit aromatischen Seitenketten höhere Verteilungsverhältnisse und Trennfaktoren $\text{SF}_{\text{Am/Eu}}$ erhalten als in aromatischen Diluenten.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der spektroskopischen Untersuchung der $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ Verbindungen (Ln = La, Sm, Lu, Y) sowie des $[\text{Am}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ Komplexes in CD_3CN . Diese beinhaltet Untersuchungen bezüglich der Komplexstöchiometrie unter NMR-Bedingungen sowie die vollständige Charakterisierung der 1:3-Komplexe mittels 1D- und 2D-NMR-Methoden und *Electron Spray Ionization* Massenspektrometrie (ESI-MS). Zusätzlich wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit Et–Pic mittels TRLFS untersucht.

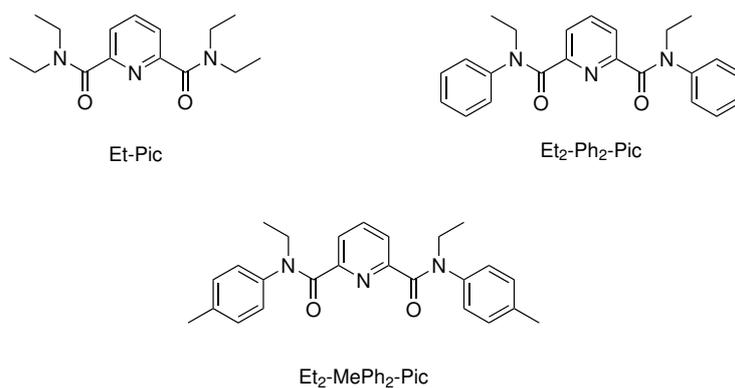


Abb. 4.16: Strukturformeln der Picolindiamide Et–Pic, Et₂–Ph₂–Pic und Et₂–MePh₂–Pic.

4.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung von [Ln(Et–Pic)₃](OTf)₃ und [Am(Et–Pic)₃](NO₃)₃

4.2.1.1 NMR-spektroskopische Untersuchung von Ln(III) mit Et–Pic unter Variation des M:L-Verhältnisses

Die NMR-spektroskopische Untersuchung soll klären, ob Komplexe mit dreiwertigen Lanthanid- und Actinidionen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der ¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-Kerne aufweisen. Die Komplexierung wurde wie in der Literatur beschrieben in CD₃CN mit Triflat (CF₃SO₃⁻) als Gegenion untersucht.^[190,199] Die Ergebnisse der NMR-Titrations von Lu(III) mit Et–Pic sind in Abbildung 4.17 und 4.18 gezeigt. Dabei wird sukzessive Et–Pic in 0.5 äq. Schritten zu einer konstanten Metallsalzstoffmenge (10 μmol Ln(III)) bis zu einem Metall-Ligandverhältnis von 1:5 gegeben. Für jeden Titrationschritt wurde ein ¹H-NMR-Spektrum bei 300 K aufgenommen.

Abbildung 4.17 zeigt den aromatischen Bereich des ¹H-Spektrums. Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass sich die Speziation mit steigender Ligandkonzentration verändert. Bei M:L 1:0.5 sind zwei intensive Signale bei 8.40 ppm (H₁' , Triplet) und 8.15 ppm (H₂') zu beobachten. Bei M:L 1:1 tritt ein weiteres Signalset auf. Die Intensität steigt bis zu einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:2 kontinuierlich an. Gleichzeitig nimmt die Intensität von H₁' und H₂' mit steigender Ligandkonzentration ab. δ(H₁'') und δ(H₂'') liegen bei 8.39 ppm bzw. 8.11 ppm. Bei noch höheren Ligandkonzentrationen bildet sich eine dritte Komplex-

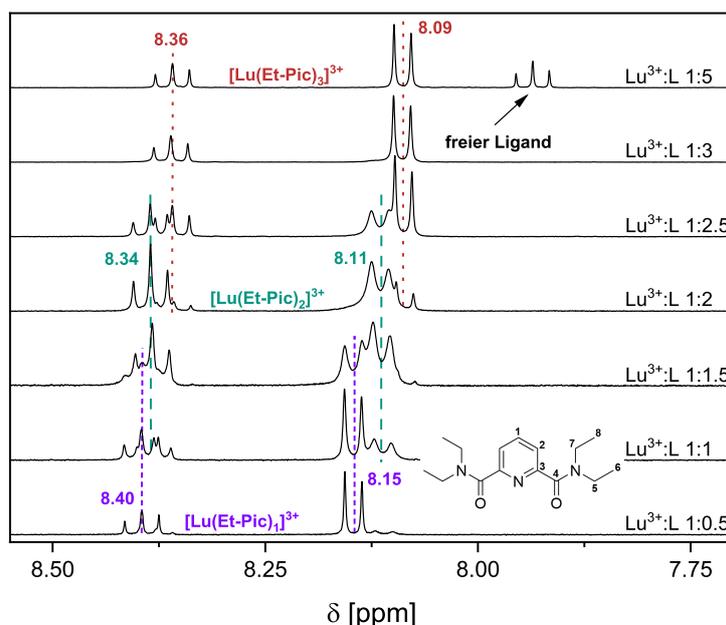


Abb. 4.17: Aromatischer Bereich (8.6 - 7.6 ppm) der ¹H-NMR-Spektren (400.18 MHz, 300K) von Lu(OTf)₃ in CD₃CN bei unterschiedlichen Metallion/Et–Pic-Verhältnissen.

spezies, deren Protonen H_1''' und H_2''' chemische Verschiebungen von 8.36 ppm bzw. 8.09 ppm aufweisen. Bei einem Ligandüberschuss von $M:L > 1:3$ wird ein weiteres Signal bei 7.94 ppm beobachtet, das eindeutig dem freien Liganden zugeordnet werden kann (vgl. NMR-Daten Abschnitt 3.5.2). Basierend auf der konstanten chemischen Verschiebung der Signale kann auf eine sukzessive Bildung der Komplexspezies $[Lu(Et-Pic)_1]^{3+}$, $[Lu(Et-Pic)_2]^{3+}$ und $[Lu(Et-Pic)_3]^{3+}$ geschlossen werden.

Die Bildung der $[Lu(Et-Pic)_n]^{3+}$ Komplexe ($n = 1,2,3$) lässt sich ebenfalls sehr gut im aliphatischen Bereich der CH_2 -Gruppen beobachten (Abbildung 4.18). $[Lu(Et-Pic)_1]^{3+}$ zeichnet sich dabei durch zwei nahe beieinanderliegende Quartetts bei 3.80 ppm und 3.73 ppm aus. Steigt die Ligandkonzentration, so verändern sich beide Signale und formen ein sehr breites Signal bei $M:L$ 1:2. Darüber hinaus ist das Auftreten eines weiteren sehr breiten Signal bei 3.46 zu beobachten. Beide Signale können dem 1:2-Komplex zugeordnet werden. Wird die Ligandkonzentration noch weiter erhöht, zeigt sich die Bildung des $[Lu(Et-Pic)_3]^{3+}$ Komplexes mit einem Multiplett bei 3.77 - 3.70 ppm und zwei weiteren Signalen bei 3.35 - 3.26 ppm und 3.17 - 3.08 ppm. Aus dem Aufspaltungsmuster folgt, dass im 1:3-Komplex die Protonen beider CH_2 -Gruppen diastereotop sind.

Insgesamt zeigt sich sehr anschaulich der Effekt der Koordination auf die chemische Verschiebung. Anhand der geringen Verschiebung der aromatischen Signale bei sukzessiver Koordination des Metallions lässt sich ableiten, dass der Einfluss des Metallzentrums auf

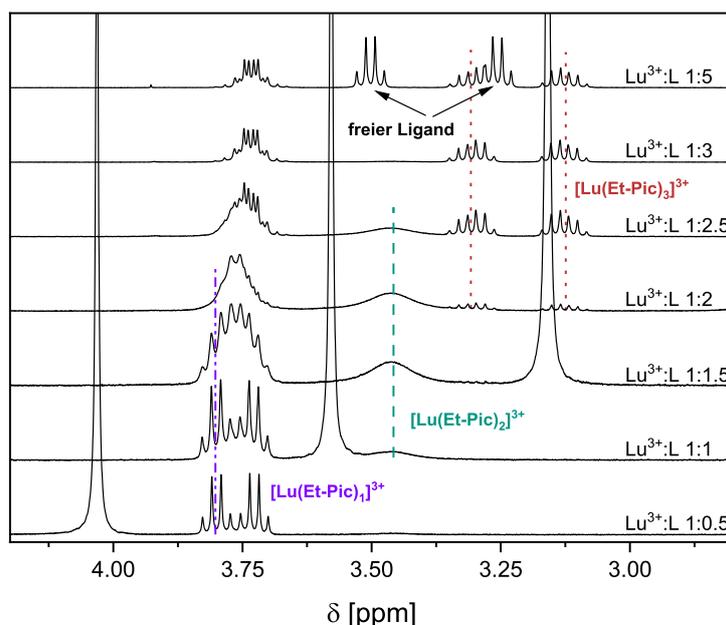


Abb. 4.18: Aliphatischer Bereich (4.3 - 2.8 ppm) der 1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300K) von $Lu(OTf)_3$ in CD_3CN bei unterschiedlichen Metallion/ $Et-Pic$ -Verhältnissen.

diese im 1:1-, 1:2- und im 1:3-Komplex nahezu identisch ist. Demnach ändert sich der Bindungsabstand des koordinierenden Pyridinstickstoffatoms zu dem Metallzentrum nur minimal. Im Gegensatz dazu zeigen die Seitenketten eine erhebliche Änderung der chemischen Verschiebung bei sukzessiver Koordination des Zentralatoms durch den Liganden. Dies steht vor allem im Zusammenhang mit der zunehmenden Einschränkung der freien Drehbarkeit der Seitenketten bei zunehmender Koordination. Dies ist im 1:3-Komplex anhand der Aufspaltung der Protonensignale der CH₂-Gruppe H₅ zu beobachten.

4.2.1.2 Massenspektrometrische Analyse von [Ln(Et–Pic)₃]³⁺

Komplexlösungen von La(III), Sm(III), Y(III) und Lu(III) ([Ln(III)] = 0.01 mol L⁻¹) mit dem Picolindiamid Et–Pic in CD₃CN mit ESI-MS charakterisiert. Die Spektren von [Sm(Et–Pic)₃](OTf)₃ und [Lu(Et–Pic)₃](OTf)₃ sind in Abbildung 4.19 gegeben.

In den Spektren der [Ln(Et–Pic)₃](OTf)₃ Komplexe besitzt das Massensignal bei m/z 1004.1836 für Sm(III) bzw. m/z 1027.2034 für Lu(III) die höchste Intensität. Die Molekülmassen stimmen sehr gut mit den berechneten Massen der Komplexspezies [Ln(Et–Pic)₂(OTf)₂]⁺ überein. Diese Komplexspezies wurden ebenfalls in den Spektren von La(III) und Y(III) nachgewiesen. Darüber hinaus zeichnen sich die Spektren durch weitere Massensignale bei m/z 886.2498 und m/z 566.2048 für Sm(III) bzw. bei m/z 909.2700 und m/z 577.7148 für Lu(III) aus. Die Intensitätsanteile dieser Komplexspezies liegen im Bereich von 10% - 17%, wobei für Lu(III) höhere Anteile beobachtet werden. Die jeweiligen Massen entsprechen den Komplexspezies [Ln(Et–Pic)₂(OTf)(MeO)]⁺ sowie [Ln(Et–Pic)₃(OTf)]²⁺. Beide Komplexspezies werden ebenfalls für La(III) und Y(III) beobachtet.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass die MS-Spektren von [Ln(Et–Pic)₃](OTf)₃ kohärent mit den Ergebnissen der NMR-Titration sind. Die MS-Speziation spiegelt nicht die tatsächliche Speziation in Lösung wider. Vielmehr gilt es zu zeigen, dass das Fragmentierungsschema für die unterschiedlichen Ln(III)-Ionen gleich ist. Daraus kann geschlossen werden, dass als Ausgangsbasis dieselbe Komplexspezies vorliegt, welche mit NMR bereits identifiziert wurde.

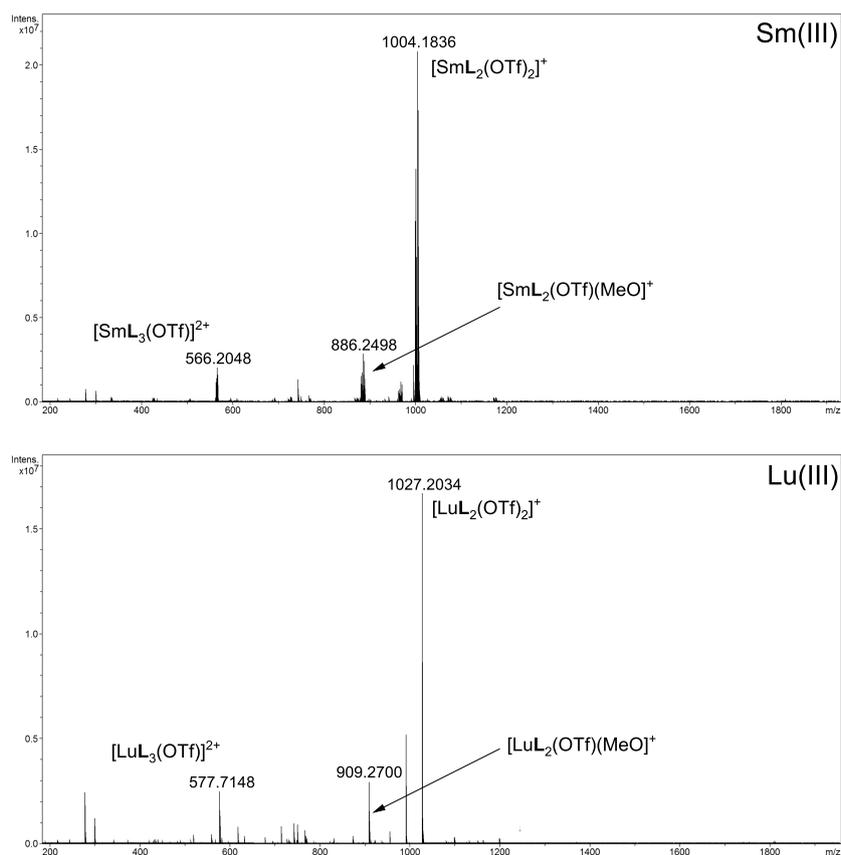


Abb. 4.19: ESI⁺-Spektren von $[\text{Sm}(\text{Et-Pic})_3](\text{OTf})_3$ und $[\text{Lu}(\text{Et-Pic})_3](\text{OTf})_3$ ($[\text{Ln}(\text{III})] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol.

4.2.1.3 Charakterisierung von $[\text{M}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ln}, \text{Am}$)

Wie die bisherigen Ergebnisse zeigen, formen alle Ln(III)-Ionen ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Lu}, \text{Y}$) bei einem Metall-Ligand-Verhältnis von 1:3 den isostrukturellen $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_3](\text{OTf})_3$ Komplex in CD_3CN . In analoger Weise wurde auch der $[\text{Am}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ Komplex hergestellt. Allerdings wurde aufgrund der Verfügbarkeit dabei das Nitratsalz $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ für die Komplexherstellung verwendet. Alle Komplexe wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei sind die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome sowie die chemische Verschiebungen der Stickstoffatome im Et-Pic-Liganden von großer Bedeutung. Daraus lassen sich wesentliche Erkenntnisse zu den Bindungsverhältnissen zwischen Metallion und Ligand ableiten.

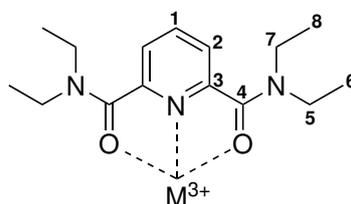
¹³C-NMR-Spektren

Im Fokus stehen die Kohlenstoffatome des Pyridinringes C_{1-3} sowie das Carbonylkohlenstoffatom C_4 . Die chemischen Verschiebungen dieser sowie der Kohlenstoffatome der Seitenketten $\text{C}_5\text{-C}_8$ sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Für C_1 werden über die gesamte

Metallionenserie keine großen Unterschiede in den einzelnen chemischen Verschiebungen erhalten. $\delta(C_1)$ variiert zwischen 141.2 ppm und 142.3 ppm. Alle Komplexe zeigen somit eine geringe Tieffeldverschiebung von 3.0 - 4.1 ppm gegenüber dem freien Liganden, was auf die Koordination des Metallions zurückzuführen ist. Interessant ist allerdings, dass das Signal von C_1 im Spektrum des Am(III)-Komplexes stark verbreitert ist (ca. 70 Hz), während für die Ln(III)-Komplexe Linienbreiten im Bereich von 2 - 15 Hz beobachtet werden. Im Falle der Komplexbildung mit Lanthaniden wird C_2 ebenfalls entschirmt, wobei Tieffeldverschiebungen von bis zu +5.2 ppm beobachtet werden. Am(III) dagegen verstärkt die Abschirmung des Kohlenstoffspins geringfügig, sodass eine Hochfeldverschiebung um etwa -1.0 ppm im Vergleich zum freien Liganden erfolgt. C_3 zeigt für alle Ionen eine Hochfeldverschiebung, wobei diese für den Am(III)-Komplex ($\Delta\delta = -0.9$ ppm) geringfügig kleiner ist als für die dreiwertigen Lanthanidionen.

Das Carbonylkohlenstoffatom C_4 aller Komplexverbindungen erfährt wie C_1 eine Tieffeldverschiebung. Für Am(III) beträgt diese im Vergleich zum freien Liganden +4.5 ppm. Für die $[Ln(Et-Pic)_3]^{3+}$ Komplexe werden Tieffeldverschiebungen im Bereich von +0.4 ppm und +3.2 ppm beobachtet. Dabei zeigt Sm(III) einen stärkeren Einfluss auf die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms als die diamagnetischen Ionen.

Tabelle 4.4: ^{13}C -NMR-Daten (100.63 MHz, 300 K) von $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($M = \text{Am, Sm, Lu, Y, La}$; $[\text{Am}] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in CD_3CN .



$[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
Am^{3+*}	141.4	121.4	153.5	172.3**	43.5	13.8	40.7	12.1
Sm^{3+}	142.3	126.4	151.0	171.0	42.7	11.3	44.6	13.2
Lu^{3+}	141.8	127.5	148.0	168.4	43.5	11.4	44.8	13.2
Y^{3+}	141.9	127.2	148.5	168.2	43.3	11.4	44.8	13.2
La^{3+}	141.2	126.1	150.5	169.1	42.0	11.4	44.4	13.2
Et-Pic	138.2	122.4	154.4	167.8	42.9	13.5	39.5	12.1

* Nitratkomplex

** aus $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC

Insgesamt folgt aus den ^{13}C -Spektren, dass Am(III) und Ln(III) unterschiedliche Trends in der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome des Pyridinrings zeigen. Ähnliches wurde auch für $[\text{Am}(n\text{Pr-BTP})_3]^{3+}$ und $[\text{Ln}(n\text{Pr-BTP})_3]^{3+}$ beobachtet.^[23] Dies ist auf unterschiedliche Bindungseigenschaften der Ln(III)-N und Am(III)-N-Bindung zurückzuführen. Das Carbonylkohlenstoffatom der Amidbindung hingegen alle Ionen einen ähnlichen Trend. Dabei sind die Signale der Koordinationsverbindungen der paramagnetischen Ionen Am(III) und Sm(III) am stärksten tieffeldverschoben. Dies deutet auf ähnliche Bindungseigenschaften der Ln(III)-O- und Am(III)-O-Bindung hin.

^{15}N -NMR-Spektren

Tabelle 4.5: ^{15}N -NMR-Daten (40.58 MHz, 300 K) von $[\text{M}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Am}, \text{Sm}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{La}$; $[\text{Am}] = 6.8 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in D_2O . Die chemischen Verschiebungen des Stickstoffatoms wurden mit Hilfe von $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC-Korrelationspektren bestimmt.

$[\text{M}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$	N_{pyr}	N_{amid}
Am ^{3+*}	-	137
Sm ³⁺	-	144
Lu ³⁺	297	144
Y ³⁺	297	146
La ³⁺	299	143
Et-Pic	304	129

* Nitratkomplex

Die beobachteten Trends der Kohlenstoffverschiebungen sind allein betrachtet nicht groß genug, um konkrete Aussagen bezüglich unterschiedlicher Wechselwirkungsmechanismus in den Actinid- und Lanthanidkomplexen herzuleiten. Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Koordination auf die Stickstoffatome des Pyridinrings sowie der Amidbindung mittels ^{15}N -NMR-Spektroskopie untersucht. Tabelle 4.5 stellt hierzu die ^{15}N -Verschiebungen von $[\text{Am}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ und $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ denen des freien Liganden gegenüber. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, war es nicht möglich, ^{15}N -Verschiebungen des Pyridinstickstoffatoms via $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC für die paramagnetischen Ionen Am(III) und Sm(III) zu erhalten. Die Ursachen hierfür können vielfältig sein, wahrscheinlich liegt

dies jedoch an der allgemeinen Linienverbreiterung der Protonenspektren. Für die diamagnetischen Ionen La(III), Lu(III) und Y(III) wird eine geringe Hochfeldverschiebung im Bereich von 5-7 ppm im Vergleich zum freien Liganden beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen Zentralion und dem Pyridinstickstoffatom nur schwach ausgeprägt ist. Dies wiederum ist in gutem Einklang mit den sehr geringen Unterschieden in den Kohlenstoffverschiebungen des Pyridinringes.

Im Gegensatz zu N_{pyr} wurden für den Amidstickstoff ^{15}N -Verschiebungen für alle Komplexverbindungen erhalten. Hierbei zeichnet sich ein interessantes Bild ab. Die Verschiebungen der Ln(III)-Komplexe sind vergleichbar groß. Diese liegen bei +15 - +17 ppm im Vergleich zum freien Liganden. Da das Stickstoffatom der Amidbindung im π -System der Carbonylbindung eingebunden ist, kann daraus geschlossen werden, dass die Ln(III)-O-Wechselwirkung im Vergleich zu der des zentralen Stickstoffatoms des Liganden verhältnismäßig stark ist. Dies entspricht den Erwartungen, da die harten Ln(III)-Ionen die Koordination von harten Donoraten bevorzugen. Im Falle von Am(III) wird eine Tieffeldverschiebung des Amidstickstoffatoms um +8 ppm beobachtet. Gemessen an der konsistenten ^{15}N -Verschiebung der Ln(III) lässt dies die Vermutung zu, dass sich die Am(III)-O-Wechselwirkungen von denen der Ln(III)-O-Interaktion unterscheiden, auch wenn die beobachtete Differenz zwischen Am(III) und Ln(III) nur gering ist.

4.2.2 TRLFS-Studien mit Et–Pic

Um weitere Informationen zur Komplexbildung von dreiwertigen Lanthanid- und Actinid-Ionen mit Et–Pic zu erhalten, wurden neben den NMR-spektroskopischen Untersuchungen TRLFS-Studien mit Eu(III) und Cm(III) durchgeführt. Mit Hilfe dieser wurden die Speziation, die Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Komplexspezies sowie thermodynamische Daten bestimmt.

4.2.2.1 Komplexbildung von Cm(III) mit Et–Pic

Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Abbildung 4.20 zeigt die Fluoreszenzspektren von Cm(III) in Acetonitril mit 10%_{vol} Wasser bei zunehmenden Et–Pic Konzentrationen. Insgesamt sind vier charakteristische Banden bei 594.6 nm, 600.0 nm, 606.3 nm und 611.7 nm zu beobachten. Die Emissionsbande bei 594.6 nm entspricht der Solvensspezies des Cm(III)-Ions im Lösungsmittelgemisch. Die Fluoreszenzlebensdauer dieser Spezies beträgt $\tau = 71 \pm 4 \mu\text{s}$. Mit zunehmender Ligandkonzentration wird eine bathochrome Verschiebung der Emissionsbande beobachtet. Dies deutet auf eine schrittweise Komplexbildung des Cm(III)-Ions hin. Die Bildung der ersten Komplexspezies wird im Konzentrationsbereich von $4.13 \cdot 10^{-6}$ - $5.11 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ beobachtet. Dabei nimmt die Intensität der Solvensspezies ab und es folgt die Ausbildung einer neuen Emissionsbande bei $\lambda_{max} = 600.0 \text{ nm}$. Die maximale Intensität dieser Emissionsbande wird bei einer Konzentration von $1.51 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ erreicht. Im Konzentrationsbereich zwischen $8.05 \cdot 10^{-5}$ und $8.05 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ tritt eine zweite Komplexspezies mit einem Maximum bei $\lambda_{max} = 606.3 \text{ nm}$ auf. Wird die Ligandkonzentration weiter erhöht, bildet sich eine dritte Komplexspezies, deren Emissionbande ein Maximum bei $\lambda_{max} = 611.7 \text{ nm}$ besitzt.

Zur quantitativen Auswertung der Spektren werden die einzelnen Flächenanteile x_i der jeweiligen Emissionsbanden bestimmt. Diese werden daraufhin in die entsprechenden Konzentrationen der Spezies χ_i (als Molenbruch) umgerechnet, wobei die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitäten der verschiedenen Spezies berücksichtigt werden müssen. Diese werden durch den Fluoreszenzintensitätsfaktor f_i beschrieben. Der f_i -Faktor wird aus dem Verhältnis der Fluoreszenzintensität einer Spezies I_i und der Fluoreszenzintensität einer Referenzbande I_{ref} gebildet. Somit folgt

$$f_i = \frac{I_i}{I_{ref}}. \quad (4.5)$$

Als Referenz dient in aller Regel die Fluoreszenzintensität der Solvensspezies. Dabei ist

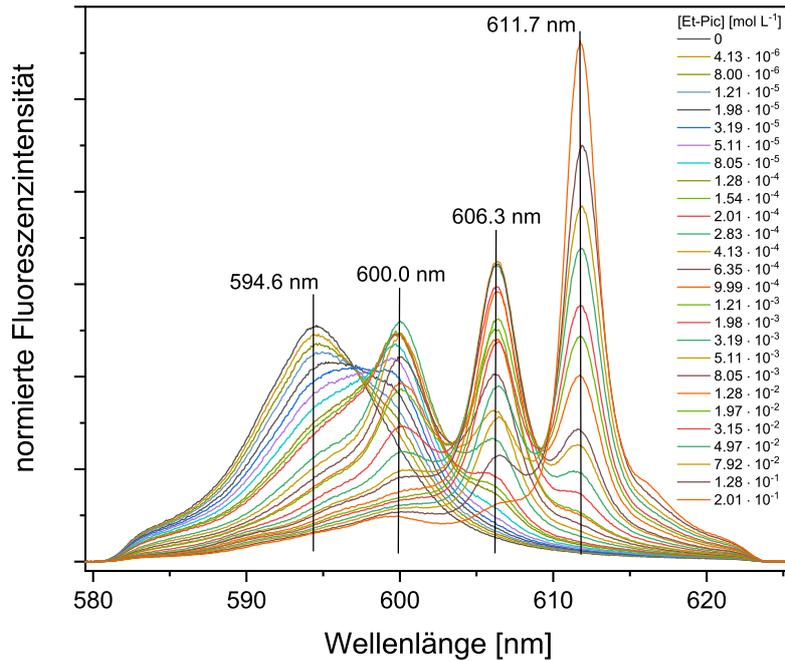


Abb. 4.20: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) ($[Cm]_{ini} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) bei zunehmender Konzentration von Et–Pic in Acetonitril + 10%_{vol} H₂O.

per Definition der f_i -Faktor der Referenz gleich 1. Die Gesamtfluoreszenzintensität I_{ges} setzt sich als Summe der f_i -korrigierten Konzentrationsanteile aller Komplexspezies eines Systems zusammen, somit gilt

$$I_{ges} = \sum_{i=0}^n f_i \cdot x_i. \quad (4.6)$$

Bleibt die Gesamtintensität über den gesamten Ligandkonzentrationsbereich konstant, kann angenommen werden, dass jede Spezies einen f_i -Faktor von 1 besitzt. In diesem Falle entsprechen die durch Spektrenentfaltung ermittelten Flächenanteile direkt den Konzentrationen χ_i der gebildeten Spezies. In den oben dargestellten Spektren erfolgt insbesondere bei hohen Ligandkonzentrationen jedoch eine starke Zunahme der Fluoreszenzintensität, weshalb die f_i -Faktoren bei der Berechnung der Konzentration berücksichtigt werden müssen. Für die Konzentration folgt

$$c_i = \frac{x_i^*}{\sum_i^n x_i^*} \cdot c_0 \quad (4.7)$$

mit c_0 für die Gesamtkonzentration und

$$x_i^* = \frac{x_i}{f_i}. \quad (4.8)$$

Abbildung 4.21 stellt den Verlauf der relativen Fluoreszenzintensität der Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit der Et–Pic-Konzentration dar. Die f_i -Faktoren wurden durch Anpassung nach Gleichung 4.6 bestimmt und sind in Abbildung 4.21 angegeben. Wie daraus hervorgeht, steigt die Fluoreszenzintensität ab einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ signifikant an. Damit einhergehend ist die Bildung der dritten Komplexspezies, die einen f_i -Faktor von 14 ± 1.5 besitzt, während für die beiden anderen Komplexspezies f_i -Faktoren von 1.0 ± 0.1 und 1.3 ± 0.3 bestimmt wurden.

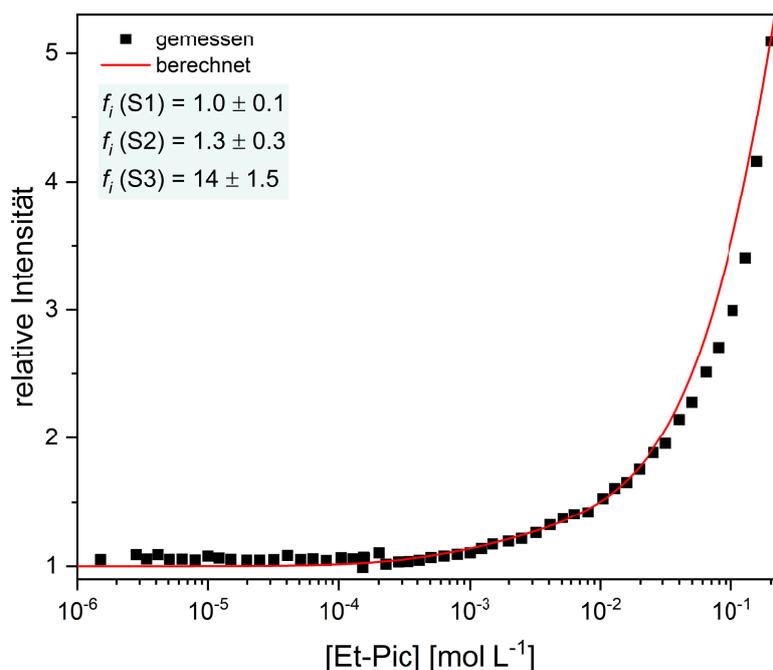


Abb. 4.21: Relative Fluoreszenzintensität für die Komplexbildung von Cm(III) ($[Cm]_{ini} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) mit Et–Pic in Acetonitril + 10%_{vol} H₂O in Abhängigkeit der Ligandkonzentration.

Speziation und Steigungsanalyse

Die Spektrenentfaltung stellt eine effektive Methode dar, die in Abbildung 4.20 gezeigten Spektren zu analysieren. Hierbei werden für alle Spektren die Flächenanteile der jeweiligen Komplexspezies bestimmt. Dafür müssen zunächst die Einzelkomponentenspektren der jeweiligen Komplexspezies ermittelt werden. Diese sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Das Einzelkomponentenspektrum der Solvensspezies kann in Abwesenheit des Liganden direkt gemessen werden. Die restlichen Spektren werden durch subtraktive Spektrenentfaltung aus den experimentellen Spektren bei unterschiedlichen Ligandkonzentrationen bestimmt. Beispiele für die Entfaltung befinden sich im Anhang (Abbildung A.1). Hierbei wird die Güte der Anpassung anhand der Residue bestimmt.

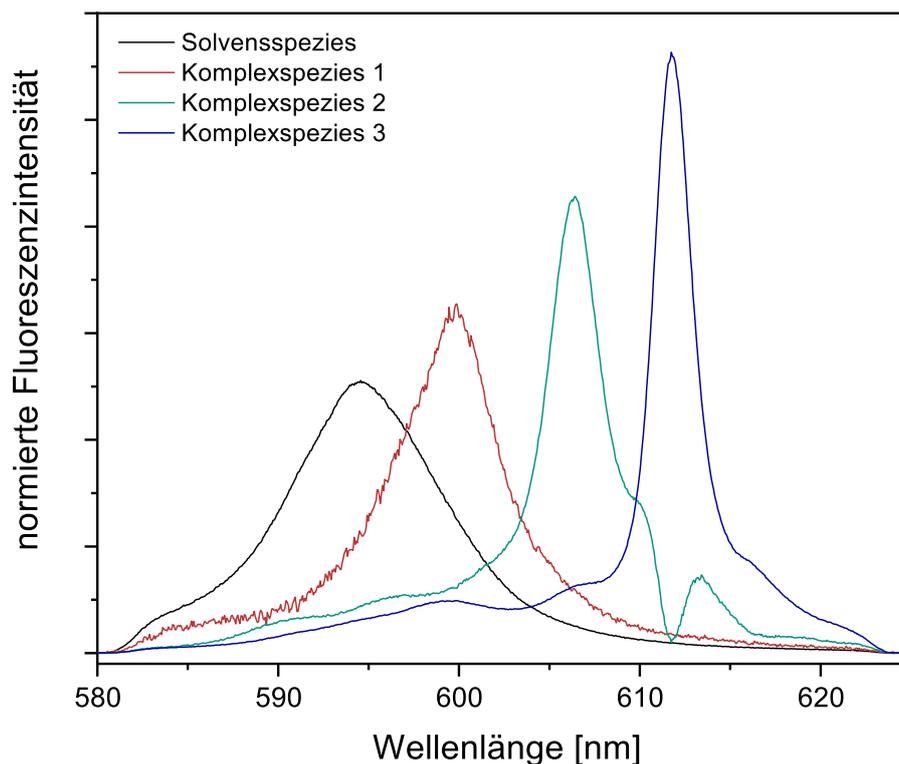


Abb. 4.22: Flächennormierte Einzelkomponentenspektren der verschiedenen Cm(III)-Et–Pic-Komplexspezies in Acetonitril + 10%_{voll} H₂O.

Die Komplexbildung des Cm(III)-Ions mit Et–Pic wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben.



Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz gilt:

$$K'_i = \frac{[CmL_i]^{3+}}{[CmL_{i-1}]^{3+} \cdot [L]_{frei}} \quad (4.10)$$

Durch Logarithmieren erhält man:

$$\log K'_i = \log \left(\frac{[CmL_i]^{3+}}{[CmL_{i-1}]^{3+} \cdot [L]_{frei}} \right) \quad (4.11)$$

Diese Gleichung lässt sich umformen zu

$$\log \left(\frac{[CmL_i]^{3+}}{[CmL_{i-1}]^{3+}} \right) = \log [L]_{frei} + \log K'_i \quad (4.12)$$

Während K'_i die stufenweise Komplexbildung beschreibt, gilt für die Stabilitätskonstante

der verschiedenen Spezies folgendes:

$$\log \beta'_i = \log \left(\frac{[CmL_i]^{3+}}{[CmL_{aq}]^{3+} \cdot [L]_{frei}^i} \right), \quad (4.13)$$

$$\log \left(\frac{[CmL_i]^{3+}}{[CmL_{i-1}]^{3+}} \right) = \log [L]_{frei} + \log \beta'_i. \quad (4.14)$$

$[L]_{frei}$ wird über folgende Beziehung erhalten

$$[L]_{frei} = [L]_0 - [Cm(III)] \cdot (\chi_{S1} + 2 \cdot \chi_{S2} + 3 \cdot \chi_{S3}), \quad (4.15)$$

wobei $[L]_0$ die totale Ligandkonzentration und χ_{S1} , χ_{S2} und χ_{S3} die relativen Speziesanteile der einzelnen Komplexspezies beschreibt. Die obigen Gleichungen repräsentieren einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der freien Ligandkonzentration und dem Logarithmus des Quotienten der Konzentrationen der Komplexspezies.

Daher kann anhand der Auftragung des Quotienten $\log \left(\frac{[CmL_i]^{3+}}{[CmL_{i-1}]^{3+}} \right)$ gegen $\log [L]_{frei}$ aus der Geradensteigung die Anzahl der beteiligten Ligandmoleküle in einem Komplexierungsschritt ermittelt werden. Die Steigungsanalysen sowie die Speziation der Komplexierung von Cm(III) mit dem N,O-Donorliganden Et-Pic sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

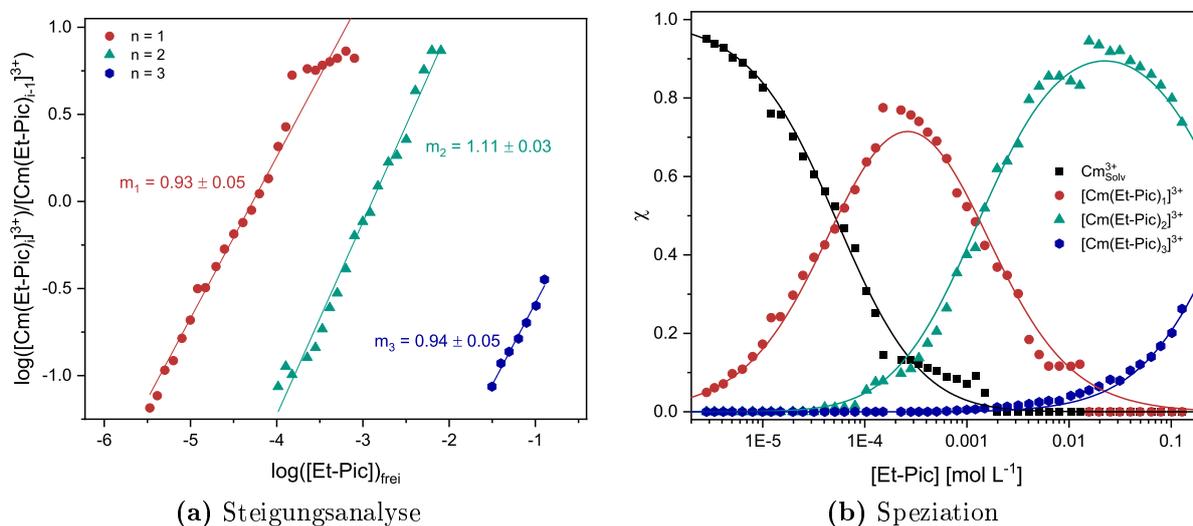


Abb. 4.23: (a) Doppellogarithmische Auftragung des Verhältnisses $[Cm(Et-Pic)_n]^{3+}/[Cm(Et-Pic)_{n-1}]^{3+}$ gegen die freie Konzentration von Et-Pic. (b) Speziesverteilung von Cm(III) mit Et-Pic in Acetonitril + 10%_{v/v} H₂O als Funktion der freien Ligandkonzentration. Die Punkte stellen die experimentellen Daten dar. Die Speziationskurven wurden mit $\log \beta'_1 = 4.3$, $\log \beta'_2 = 7.2$, $\log \beta'_3 = 7.6$ berechnet.

Die ermittelnden Steigungen betragen 0.93 ± 0.03 für die erste Spezies, 1.11 ± 0.03 für die zweite Spezies und 0.94 ± 0.05 für die dritte Spezies. Demnach erfolgt eine schrittweise Koordination mit Et–Pic. Die Steigungsanalysen bestätigen, dass es sich bei der Komplexspezies mit $\lambda_{max} = 600.0$ nm um $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_1]^{3+}$, bei der Komplexspezies $\lambda_{max} = 606.3$ nm um $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$ und bei der Komplexspezies mit $\lambda_{max} = 611.7$ nm um $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ handelt. Die aus den Steigungsanalysen folgenden Komplexstöchiometrien können darüber hinaus anhand der Fluoreszenzlebensdauern τ bestätigt werden (siehe Anhang Abbildung A.2). Durch die schrittweise Komplexbildung des Cm(III)-Ions durch Et–Pic werden Solvensmoleküle (im wesentlichen Wassermoleküle) aus der ersten Koordinationssphäre verdrängt. Qualitativ lässt sich die Anzahl der Wassermoleküle mit Hilfe von Gleichung 2.3 bestimmen. Für die Solvensspezies wird eine Fluoreszenzlebensdauer von $\tau = 71 \pm 4$ μs beobachtet, woraus folgt, dass sich 8.3 ± 0.5 Wassermoleküle in der ersten Koordinationssphäre befinden. Für die jeweiligen Komplexspezies $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_1]^{3+}$ ($\tau = 88 \pm 4$ μs ; 6.5 ± 0.5 Wassermoleküle) und $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ ($\tau = 559 \pm 28$ μs ; 0.3 ± 0.5 Wassermoleküle) werden signifikant längere Fluoreszenzlebensdauern erhalten. Die Abnahme der Anzahl der koordinierenden Wassermoleküle korreliert hierbei sehr gut mit der zunehmenden Anzahl der koordinierenden dreizähligen Et–Pic-Liganden.

Wie aus dem Speziationsdiagramm hervorgeht, wird die erste Spezies im Bereich von $5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ - $1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ Et–Pic gebildet. Der höchste Speziesanteil wird hierbei bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ ($\chi \approx 0.7$) erhalten. Ab einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ tritt die Bildung des 1:2-Komplexes auf. Im Bereich einer Ligandkonzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ liegt nahezu ausschließlich der $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$ Komplex mit einem Anteil $\chi = 0.9$ vor. Der 1:3-Komplex wird ausschließlich bei sehr hohen Ligandkonzentrationen gebildet, wobei bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ ein Speziesanteil von etwa 0.2 vorliegt. Die Stabilitätskonstanten $\log K'$ und $\log \beta'$ wurden nach Gleichung 4.11

Tabelle 4.6: Stabilitätskonstanten $\log K'$ und $\log \beta'$ für die Komplexbildung von Cm(III) mit Et–Pic in Acetonitril mit 10%_{vol} Wasser.

	$\log K'$	$\log \beta'$
$[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_1]^{3+}$	4.3 ± 0.3	4.3 ± 0.3
$[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$	2.9 ± 0.3	7.2 ± 0.3
$[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$	0.4 ± 0.4	7.6 ± 0.4

und Gleichung 4.13 bestimmt und sind für die Komplexbildung von Cm(III) mit Et-Pic in Acetonitril mit 10%vol Wasser in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Thermodynamische Studie zur Komplexbildung von Cm(III) mit Et-Pic

Zur Bestimmung der thermodynamischen Daten für die Komplexbildung von Cm(III) mit Et-Pic wurden Cm(III)-Lösungen bei verschiedenen Ligandkonzentrationen im Temperaturbereich von 20°C - 70°C untersucht. Die temperaturabhängigen Spektren sind für zwei Ligandkonzentrationen in Abbildung 4.24 gezeigt. In beiden Fällen sind jeweils temperaturabhängige bathochrome Verschiebungen zu beobachten. Für die Konzentration von $2.01 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ wird eine temperaturabhängige Verschiebung von $\lambda_{max} = 599.8 \text{ nm}$ zu 600.2 nm , bei der höheren Ligandkonzentration von $\lambda_{max} = 611.7 \text{ nm}$ zu $\lambda_{max} = 612.2 \text{ nm}$ erhalten.

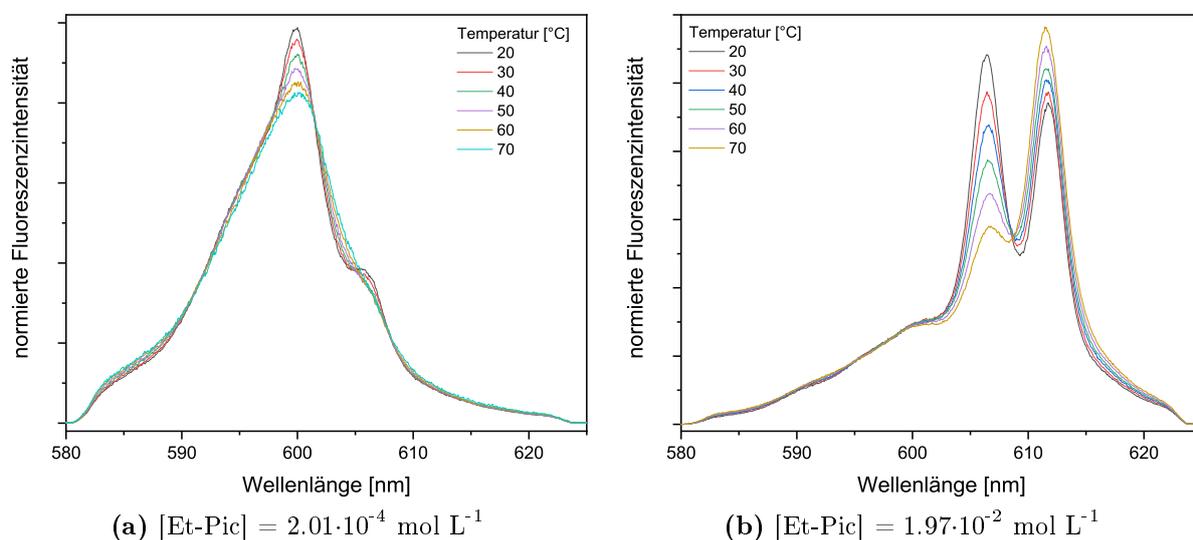


Abb. 4.24: Flächennormierte Fluoreszenzspektren von Cm(III) ($[Cm]_{ini} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) mit Et-Pic in Acetonitril + 10%vol H_2O bei $[Et-Pic] = 2.01 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (a) und $[Et-Pic] = 1.97 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (b).

Mittels Spektrenentfaltung wurden unter Berücksichtigung der f_i -Faktoren die Stabilitätskonstanten für die verschiedenen Temperaturen ermittelt. Mit Hilfe des integrierten Van't-Hoff-Gesetzes (vgl. Gleichung 4.16) kann aus den temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten durch lineare Regression die Reaktionsenthalpie ΔH und die Reaktionsentropie ΔS bestimmt werden. Dabei wird $\ln K'$ gegen die inverse Temperatur T^{-1} aufgetragen. ΔH ergibt sich aus der Geradensteigung und ΔS aus dem Schnittpunkt mit der Ordinatenachse.

$$\ln K'_i = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.16)$$

Die lineare Regression nach Gleichung 4.16 für die temperaturabhängigen Stabilitätskonstanten der $[Cm(Et-Pic)_i]^{3+}$ Komplexe ($i = 1, 2, 3$) sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die

bestimmten thermodynamischen Konstanten sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

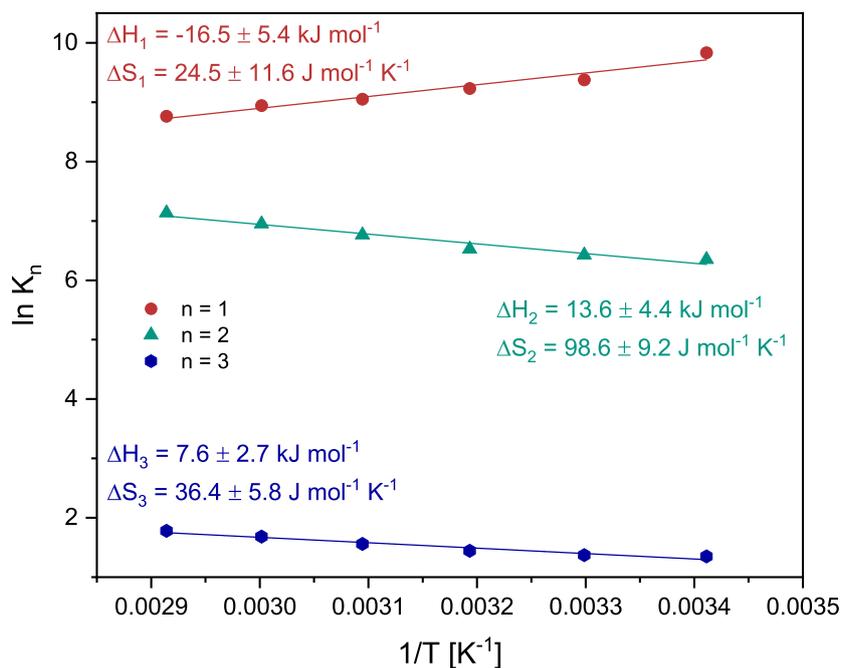


Abb. 4.25: Stabilitätskonstanten in Abhängigkeit der reziproken Temperatur (Van't-Hoff-Diagramm) zur Bestimmung der thermodynamischen Daten der Bildung von $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_i]^{3+}$ ($i = 1-3$).

Tabelle 4.7: Reaktionsenthalpien ΔH und -entropien ΔS für die Komplexbildung von Cm(III) mit Et–Pic in Acetonitril mit 10%_{voll} Wasser.

	ΔH [kJ mol^{-1}]	ΔS [$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]	$\Delta G(300 \text{ K})$ [kJ mol^{-1}]
$[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_1]^{3+}$	-16.5 ± 5.4	24.5 ± 11.6	-23.9 ± 8.9
$[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$	13.6 ± 4.4	98.6 ± 9.2	-16 ± 1.6
$[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$	7.6 ± 2.7	36.4 ± 5.8	-3.3 ± 1.0

Für die Bildung des 1:1-Komplexes wird ein negativer Wert für ΔH und positiver Wert für ΔS erhalten. Somit handelt es sich hierbei um eine exotherme Reaktion, die entropiegetrieben ist. Im Gegensatz dazu sind die Werte für ΔH für die Bildung des 1:2- und 1:3-Komplexes positiv und die Reaktionen somit endotherm. Die absoluten Werte für ΔH_2 und ΔH_3 zeigen deutlich, dass der zusätzliche Energiegewinn durch die Komplexbildung eines weiteren Liganden im Falle des 1:3-Komplexes im Vergleich zur Bildung des $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$ Komplexes erheblich reduziert ist. Dies steht im Einklang mit der geringen stufenweisen Stabilitätskonstanten $\log K'_3$.

4.2.2.2 Komplexierung von Eu(III) mit Et–Pic

Spektren und Fluoreszenzintensitätsfaktoren

Die Komplexierung von Eu(III) mit Et–Pic wurde ebenfalls mittels TRLFS untersucht. Eu(III) dient hierbei als Referenzion für die Lanthanidenserie. Im Gegensatz zum Cm(III)-Ion lassen sich für das Eu(III)-Ion mehrere Übergänge beobachten. Die Fluoreszenzspektren der Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ bei unterschiedlichen Ligandkonzentrationen sind in Abbildung 4.26 dargestellt.

Der Dipolübergang ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ verfügt über keine aufgespaltenen Subenergieniveaus, weshalb aus der Anzahl der beobachteten Emissionsbanden die Anzahl der vorliegenden Eu(III)-Spezies ermittelt werden kann. Die Fluoreszenzspektren dieses Überganges zeigen eine bathochrome Verschiebung im Wellenlängenbereich von $\lambda_{max} = 578.8$ nm zu $\lambda_{max} = 580.1$ nm mit steigender Ligandkonzentration. Aus den Fluoreszenzspektren geht hervor, dass neben der Solvensspezies ($\lambda_{max} = 578.8$ nm) zwei weitere Komplexspezies bei $\lambda_{max} = 579.1$ nm und $\lambda_{max} = 580.1$ nm auftreten.

Aus dem Spektrenverlauf der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Banden folgt die Bildung von drei Eu(III)-Komplexspezies. Die erste Komplexspezies zeichnet sich hierbei durch eine starke Zunahme der Fluoreszenzintensität der F_2 -Bande im Vergleich zur Eu(III)-Solvensspezies, aus was auf eine Abnahme der Komplexsymmetrie durch die Verdrängung von H_2O -Molekülen aus der ersten Koordinationssphäre des Eu(III)-Ions durch Et–Pic zurückzuführen ist. Im weiteren Verlauf ist eine signifikante Änderung der F_2 -Bande sowohl in der Fluoreszenzintensität als auch in der Bandenform zu beobachten, was auf die Bildung einer zweiten Spezies schließen lässt. λ_{max} beträgt für diese Komplexspezies 614.0 nm. Im Konzentrationsbereich von 10^{-2} - 10^{-1} mol L⁻¹ ist die Ausbildung eines weiteren Fluoreszenzmaximums bei $\lambda_{max} = 615.8$ nm zu erkennen. Die Lebensdauer dieser dritten Spezies beträgt 1740 ± 87 μ s (siehe Anhang Abbildung A.3) und ist im Vergleich zur Lebensdauer der Solvensspezies ($\tau_{solv} = 116 \pm 6$ μ s) signifikant erhöht. Die sehr lange Fluoreszenzdauer weist auf eine vollständige Koordination des Eu(III)-Ions hin, somit handelt es sich bei der dritten Komplexspezies um den 1:3-Komplex.

Die Emissionsbande des Übergangs ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ reagiert ebenfalls sensitiv auf Änderungen der chemischen Umgebung. Aus den dargestellten Fluoreszenzspektren im Wellenlängenbereich von 680 - 710 nm geht eine deutliche Veränderung der Lage und Intensität der verschiedenen Emissionsbanden mit steigender Ligandkonzentration hervor. Es werden neben der Solvensspezies ebenfalls drei Komplexspezies beobachtet. Die erste Komplex-

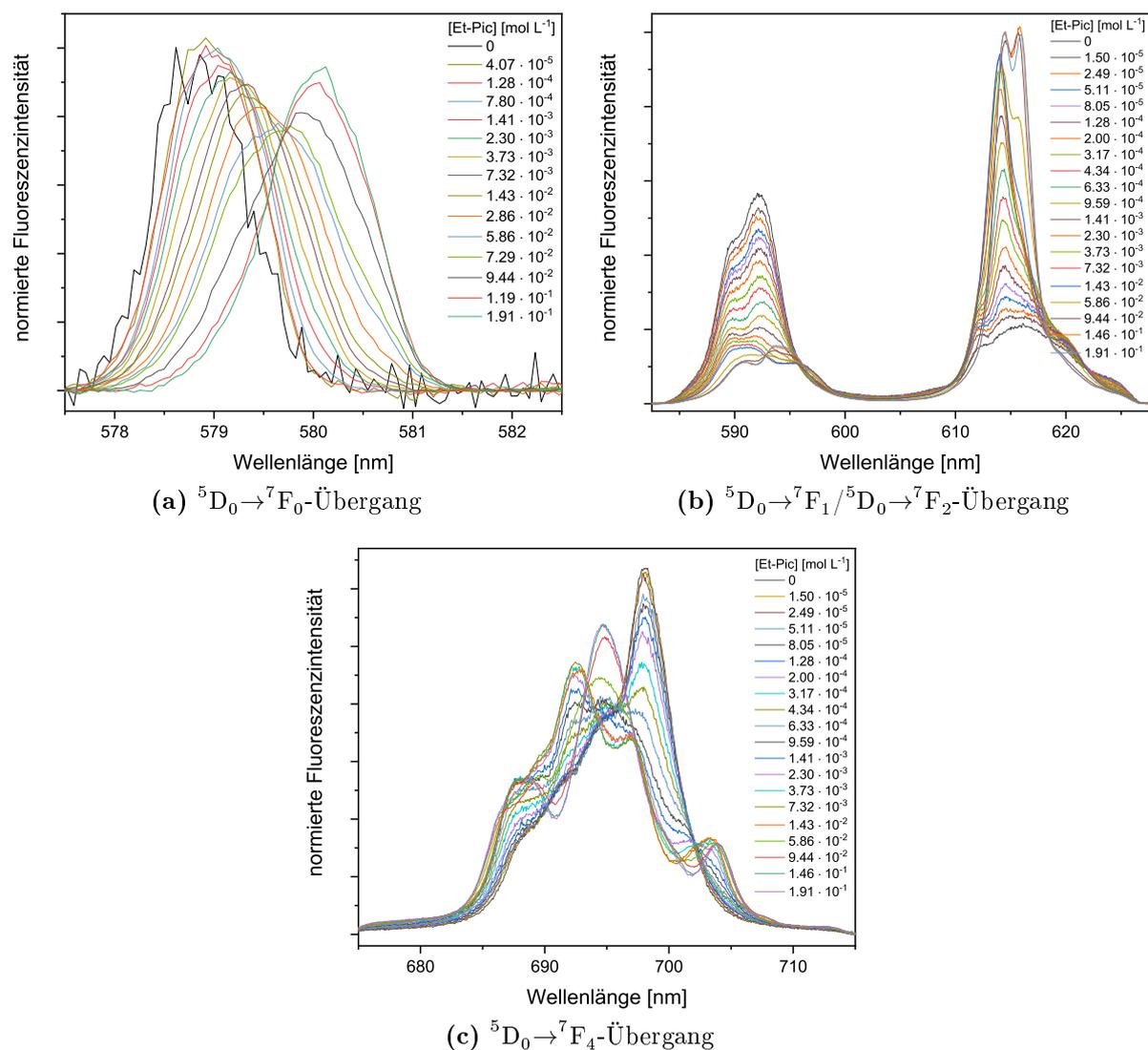


Abb. 4.26: Flächennormierte Fluoreszenzspektren verschiedener Übergänge von Eu(III) bei zunehmender Konzentration von Et–Pic in Acetonitril + 10%_{vol} H₂O.

spezies tritt überwiegend in einem Konzentrationsbereich von $5.11 \cdot 10^{-5}$ - $6.33 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ auf. Die Emissionsbande dieser Spezies zeichnet sich vor allem durch eine deutliche Intensitätsabnahme und einer Verbreiterung gegenüber der Solvensspezies aus. Die zweite Komplexspezies wird vorwiegend im Konzentrationsbereich $9.59 \cdot 10^{-4}$ - $1.43 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ gebildet. Diese weist ein deutliches Fluoreszenzmaximum bei $\lambda = 692.5$ nm sowie zwei weitere weniger intensive Maxima bei $\lambda = 696.8$ nm und $\lambda = 703.1$ nm auf. Die dritte Komplexspezies wird bei sehr hohen Ligandkonzentrationen gebildet. Charakteristisch für diese Emissionsbande sind die Fluoreszenzmaxima bei $\lambda = 688.6$ nm, $\lambda = 694.7$ nm und $\lambda = 703.9$ nm.

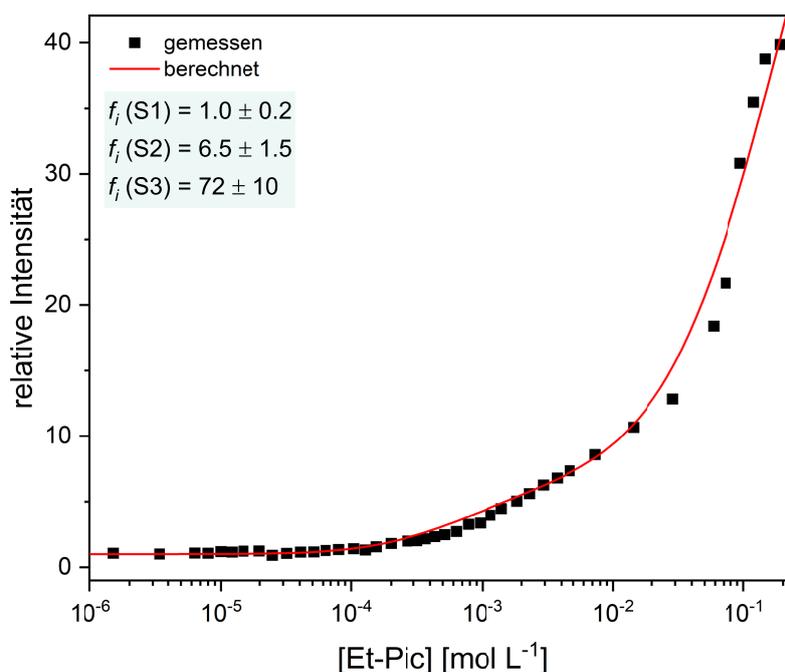
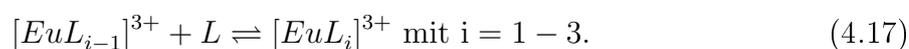


Abb. 4.27: Relative Fluoreszenzintensität für die Komplexbildung von Eu(III) ($[Eu]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) mit Et-Pic in Acetonitril + 10%_{v/v} H₂O in Abhängigkeit der Ligandkonzentration.

Die Speziationsanalyse sowie die Steigungsanalyse wird im nachfolgenden anhand der Fluoreszenzspektren der ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ - und ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Übergänge durchgeführt. Aufgrund der starken Zunahme der Fluoreszenzintensität müssen zur Bestimmung der Speziesanteile die Fluoreszenzintensitätsfaktoren f_i der einzelnen Komplexspezies bestimmt werden (siehe Gleichungen 4.5 - 4.7). Abbildung 4.27 stellt den Verlauf der relativen Fluoreszenzintensität der in Abbildung 4.26b gezeigten Spektren in Abhängigkeit der Et-Pic-Konzentration dar. Die f_i -Faktoren wurden durch Anpassung nach Gleichung 4.6 bestimmt und sind in Abbildung 4.27 angegeben. Wie daraus hervorgeht, steigt die Fluoreszenzintensität ab einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ signifikant an. Im Gegensatz zu Cm(III) ($f_i(S2)_{\text{Cm}} = 1.3 \pm 0.3$) weist die zweite Komplexspezies des Europiums einen erhöhten f_i -Faktor von 6.5 ± 1.5 auf. Wie bereits für Cm(III) beobachtet, geht die Bildung der dritten Komplexspezies mit einer starken Zunahme der Fluoreszenzintensität einher. Der f_i -Faktor für diese Spezies liegt bei $f_i(S3) = 72 \pm 10$.

Speziation und Steigungsanalyse

Die stufenweise Komplexbildung des Eu(III)-Ions durch Et-Pic wird durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben



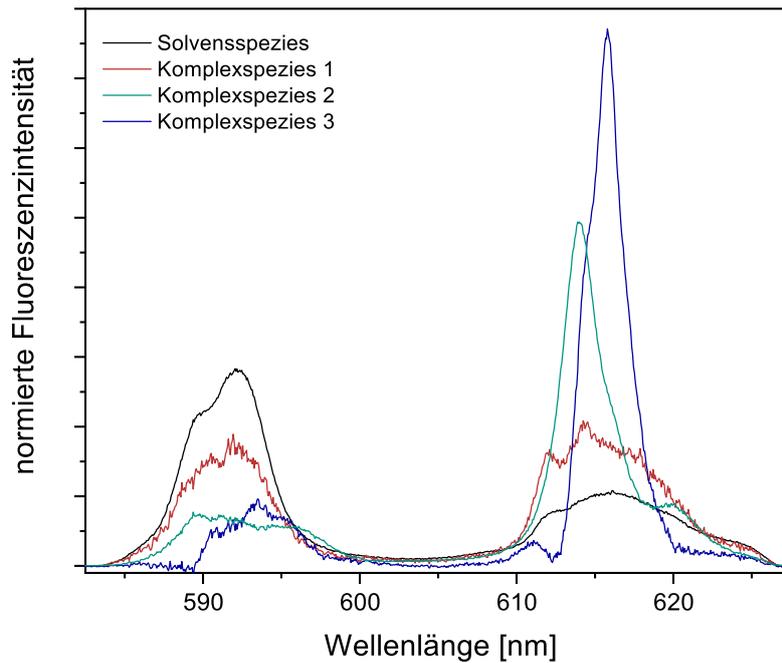


Abb. 4.28: Flächennormierte Einzelkomponentenspektren der verschiedenen Eu(III)-Et–Pic-Komplexspezies in Acetonitril + 10%_{vol} H₂O.

Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante K'_i

$$K'_i = \frac{[EuL_i]^{3+}}{[EuL_{i-1}]^{3+} \cdot [L]_{frei}} \quad (4.18)$$

und in logarithmierter Form

$$\log\left(\frac{[EuL_i]^{3+}}{[EuL_{i-1}]^{3+}}\right) = \log[L]_{frei} + \log K'_i. \quad (4.19)$$

Zur Spektrenentfaltung wurden die in Abbildung 4.28 dargestellten Einzelkomponentenspektren verwendet. Die Speziation unter Berücksichtigung der f_i -Faktoren sowie die dazugehörigen Steigungsanalysen sind in Abbildung 4.29 wiedergegeben. Die ermittelten Steigungen betragen 0.98 ± 0.05 für die erste Spezies, 1.03 ± 0.03 für die zweiten Spezies und 1.00 ± 0.16 für die dritte Spezies. Demnach erfolgt auch bei Eu(III) eine schrittweise Koordination durch Ligandmoleküle. Somit handelt es sich bei der ersten Komplexspezies um $[Eu(Et-Pic)_1]^{3+}$, bei der zweiten um $[Eu(Et-Pic)_2]^{3+}$ und bei der dritten um $[Eu(Et-Pic)_3]^{3+}$. Aus dem Speziationdiagramm geht hervor, dass mit zunehmender Ligandkonzentration der Anteil der Solvensspezies sukzessive abnimmt. Ab einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ liegt der Solvensspeziesanteil unterhalb von 5%. Die Bildung des 1:2-Komplexes ist erst ab einer Konzentration von $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ zu höheren Anteilen zu beobachten. Unterhalb dieser Konzentration liegt nahezu ausschließlich der 1:1-Komplex

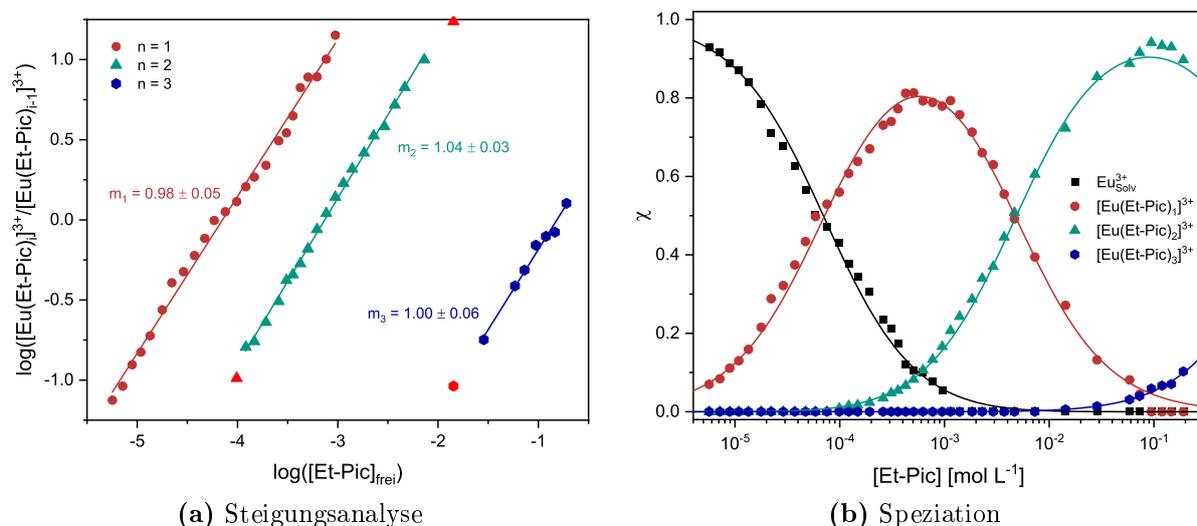


Abb. 4.29: (a) Doppeltlogarithmische Auftragung des Verhältnisses $[\text{Eu}(\text{Et-Pic})_i]^{3+} / [\text{Eu}(\text{Et-Pic})_{i-1}]^{3+}$ gegen die freie Konzentration von Et-Pic. (b) Speziesverteilung von Eu(III) mit Et-Pic in Acetonitril + 10%_{vol} H₂O als Funktion der freien Et-Pic-Konzentration. Die Punkte stellen die experimentellen Daten dar. Die Speziationen wurden mit $\log \beta'_1 = 4.2$, $\log \beta'_2 = 6.5$, $\log \beta'_3 = 6.3$ berechnet.

Tabelle 4.8: Stabilitätskonstanten $\log K'$ und $\log \beta'$ für die Komplexbildung von Eu(III) mit Et-Pic in Acetonitril mit 10%_{vol} Wasser.

	$\log K'$	$\log \beta'$
$[\text{Eu}(\text{Et-Pic})_1]^{3+}$	4.2 ± 0.3	4.2 ± 0.3
$[\text{Eu}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$	2.3 ± 0.3	6.5 ± 0.3
$[\text{Eu}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$	-0.2 ± 0.3	6.3 ± 0.3

vor. Ähnlich wie bei Cm(III) wird der 1:3-Komplex nur zu geringen Anteilen gebildet. Die Stabilitätskonstanten $\log K'$ und $\log \beta'$ wurden nach Gleichung 4.11 und 4.13 bestimmt und sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

4.2.2.3 Vergleich der Stabilitätskonstanten der Cm(III)- und Eu(III)-Et–Pic-Komplexe

In Tabelle 4.9 sind die Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe für Cm(III) und Eu(III) mit dem N,O-Donorliganden Et–Pic, dem O-Donorliganden TODGA^[147] sowie dem N-Donorliganden *n*Pr–BTP^[35] zusammengefasst. Alle Stabilitätskonstanten wurden mittels TRLFS bestimmt. Die absoluten $\log\beta$ -Werte können nicht direkt miteinander verglichen werden, da diese jeweils in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt wurden. Jedoch lassen sich wesentliche Trends ableiten.

Tabelle 4.9: Vergleich der konditionalen Stabilitätskonstanten $\log\beta$ sowie der Selektivität bestimmt mittels TRLFS, $SF_{Cm/Eu}^{TRLFS}$, bzw. mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion, $SF_{Cm/Eu}^{extr}$, der Cm(III)/ Eu(III) 1:3-Komplexe mit dem O-Donorliganden TODGA, dem N-Donorliganden *n*Pr–BTP sowie dem N,O-Mischdonorliganden Et–Pic.

	$\log\beta(\text{Cm(III)}_{1:3})$	$\log\beta(\text{Eu(III)}_{1:3})$	$SF_{Cm/Eu}^{TRLFS}$	$SF_{Cm/Eu}^{extr}$
TODGA	14.9 ± 0.3	15.7 ± 0.2	$0.16^{[147]}$	$0.19^{[200]}$
Et–Pic	7.6 ± 0.4	6.3 ± 0.3	20	-
<i>n</i> Pr–BTP	14.4 ± 0.1	11.9 ± 0.1	$300^{[35]}$	$230^{[18]}$

Der O-Donorligand TODGA bildet mit Eu(III) stabilere 1:3-Komplexverbindungen als mit Cm(III) ($\Delta\log\beta_{Eu-Cm} = 0.8$). Im Gegensatz dazu werden mit dem N-Donorligand *n*Pr–BTP signifikant stabilere Cm(III)-Komplexe erhalten ($\Delta\log\beta_{Cm-Eu} = 2.5$). Demnach werden die dreiwertigen Actinidionen bevorzugt von weichen Donoratomen, während die dreiwertigen Lanthanidionen bevorzugt von harten Donoratome koordiniert. Aus den Stabilitätskonstanten für Et–Pic geht hervor, dass Cm(III) um 1.3 Größenordnungen stabilere 1:3-Komplexe mit diesem N,O-Donorliganden bildet als Eu(III). Durch die Anwesenheit der O- und N-Donorfunktion zeigt sich, dass die Selektivität des Liganden für An(III) zwischen der von reinen O- und N-Donorliganden liegt. Dabei ergab die NMR-spektroskopische Auswertung keine signifikanten Unterschiede in der Ln(III)-O und der Am(III)-O-Bindung. Deshalb muss die erhöhte Stabilitätskonstante von $[\text{Cm}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ im Vergleich zum Ln(III)-Analogon – ähnlich wie bei *n*Pr–BTP – im Zusammenhang mit einer erhöhten kovalenten Wechselwirkung in der Cm(III)-N-Bindung stehen. Diese Ergebnisse wurden bereits mittels NMR-Spektroskopie postuliert. Die ¹³C-Verschiebungen des Pyridinringes legen unterschiedliche Bindungseigenschaften der Am(III)-N und Ln(III)-N-Bindung nahe.

Zusätzlich sind in Tabelle 4.9 die anhand der Stabilitätskonstanten berechneten Trennfaktoren $SF_{Cm/Eu}^{TRLFS}$ sowie die in Extraktionsstudien ermittelten Separationsfaktoren $SF_{Cm/Eu}^{extr}$ aufgeführt. TODGA zeigt eine geringe Selektivität für Eu(III) gegenüber Cm(III). Der Trennfaktor mit $SF_{Cm/Eu}^{TRLFS} = 0.16$ weicht nur geringfügig von dem durch Flüssig-Flüssig-Extraktion bestimmten Trennfaktor $SF_{Cm/Eu}^{extr} = 0.19$ ab^[201]. *nPr*-BTP gilt als hochselektiver N-Donorligand, der eine Trennung von dreiwertigen Actinidionen von dreiwertigen Lanthanidionen ermöglicht. Dies spiegelt sich in dem Trennfaktor von $SF_{Cm/Eu}^{TRLFS} = 300$ ^[35] sowie dem Trennfaktor $SF_{Cm/Eu}^{extr} = 230$ ^[18] wieder. Für Et-Pic wird ein Trennfaktor $SF_{Cm/Eu}^{TRLFS} = 20$ erhalten. Extraktionsstudien von Nigond *et al.*^[202] und Paulena *et al.*^[196] mit den strukturverwandten Picolindiamiden Bu-Pic und Et₂-MePh₂-Pic weisen Trennfaktoren in ähnlicher Größenordnung im Bereich von 1.4 - 6 für die Am(III)/Eu(III)-Trennung auf. Der $SF_{Cm/Eu}^{TRLFS}$ für Et-Pic steht somit in gutem Einklang mit den Trennfaktoren aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion $SF_{Cm/Eu}^{extr}$ und verdeutlichen, dass der N,O-Donorligand Et-Pic Selektivitäten aufweist, die zwischen reinen O-Donor und N-Donorliganden liegen.

4.2.3 Kurzzusammenfassung

Die Charakterisierung von $[\text{Am}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ und $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ (Ln = La, Sm, Lu, Y) in CD_3CN mittels NMR-Spektroskopie ergab ...

... unterschiedliche Bindungsmodi für Am(III)-N und Ln(III)-N-Bindung.

⇒ Basiert auf der Analyse der ^{13}C -Verschiebungen des Pyridinringes, die für Am(III) und Ln(III) unterschiedliche Trends aufweist.

... ähnliche Bindungseigenschaften zwischen Am(III)-O und Ln(III)-O-Bindung.

⇒ Basiert auf den ^{15}N -Verschiebungen des Amidstickstoffatoms, welche keine signifikanten Unterschiede zwischen Am(III) und Ln(III) aufweist.

Komplexierungsstudien von Cm(III) und Eu(III) mit Et–Pic in Acetonitril mit 10%_{vol} Wasser mittels TRLFS ergaben ...

... eine erhöhte Selektivität von Et–Pic um eine Größenordnung für Cm(III) gegenüber Eu(III). Die Selektivität liegt zwischen den beobachteten Selektivitäten von reinen O- und N-Donorliganden.

⇒ Basiert auf dem Vergleich der Trennfaktoren $\text{SF}_{\text{Cm/Eu}}^{\text{TRLFS}}$ und $\text{SF}_{\text{Cm/Eu}}^{\text{extr}}$ für TODGA, Et–Pic und nPr–Pic, die aus den $\log \beta$ -Werten der 1:3-Komplexen (TRLFS) bzw. aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion folgen.

... geringfügig höhere kovalente Bindungsanteile in der Cm(III)-N-Bindung, auf denen die Selektivität des Liganden beruht.

4.3 NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexbildung von Th(IV) mit *n*Pr-BTP

In den letzten Jahren wurden erfolgreich Untersuchungen der Metall-Ligand-Wechselwirkung in dreiwertigen Actinid- und Lanthanidkomplexen mit N-Donorliganden mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt.^[23,24,68] Die charakteristische chemische Verschiebung von 300 ppm der koordinierenden Stickstoffatome im $[\text{Am}(\textit{nPr-BTP})_3]^{3+}$ Komplex im Vergleich zu der des ähnlich stark paramagnetischen $[\text{Sm}(\textit{nPr-BTP})_3]^{3+}$ oder des diamagnetischen Lu(III)-Komplexes gilt als wesentlicher experimenteller Beweis für eine erhöhte Kovalenz in der An-N-Bindung. Ähnlich große Verschiebungen wurden auch in den Am(III)-Komplexen mit *C*₅-BPP und *i*Pr-BTP nachgewiesen.^[24,68]

Im Rahmen dieser Arbeit soll die NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der vierwertigen An-Ionen eingesetzt werden. Im Zentrum des Interesses stehen hierbei die Bindungseigenschaften der An-N-Bindung der tetravalenten An-Ionen im Vergleich zu den trivalenten An-Ionen. Ein wichtiger Vorteil bei der Untersuchung der vierwertigen $[\text{An}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$ Komplexe liegt darin, dass mit Thorium ein diamagnetisches Referenzion für die paramagnetische Analyse zur Verfügung steht. Für diese Multikern-NMR-Studie wurde doppelt ¹⁵N-markiertes *n*Pr-BTP eingesetzt. Hierbei wurden die aromatischen Stickstoffatome in den 1,2,4-Triazinringen an Position 1 und 2 markiert.

Im Vergleich zu den NMR-Studien von Ln(III)/Am(III) mit *n*Pr-BTP wurden für das Th(IV)-*n*Pr-BTP-System zwei Änderungen vorgenommen. Erstens zeigte sich, dass bei hohem Wassergehalt (D₂O:Methanol 1:3) die Komplexbildung des Th(IV)-Ions durch *n*Pr-BTP nur unvollständig abläuft. Daher wurde auf den D₂O-Zusatz verzichtet und der Komplex in reinen deuterierten Lösungsmitteln hergestellt. Ursache für das intensive Wassersignal in den ¹H-Spektren ist der Einbau von Kristallwasser beim Eindampfen der Th(IV)-Stammlösung sowie Wasserrückstände im deuterierten Lösungsmittel. Die zweite Änderung im Vergleich zu den Arbeiten von Adam *et al.* betraf die Wahl des Anions. Adam *et al.* verwendeten NO₃⁻ als Anion für die entsprechenden Ln(III) und Am(III)-Komplexe.^[23] Th(NO₃)₄ zeigt allerdings nur eine sehr eingeschränkte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, weshalb auf das besser lösliche Th(OTf)₄ zurückgegriffen wurde.

4.3.1 Speziation von Th-*n*Pr-BTP-Komplexen in MeOD₄ und THF-d₈

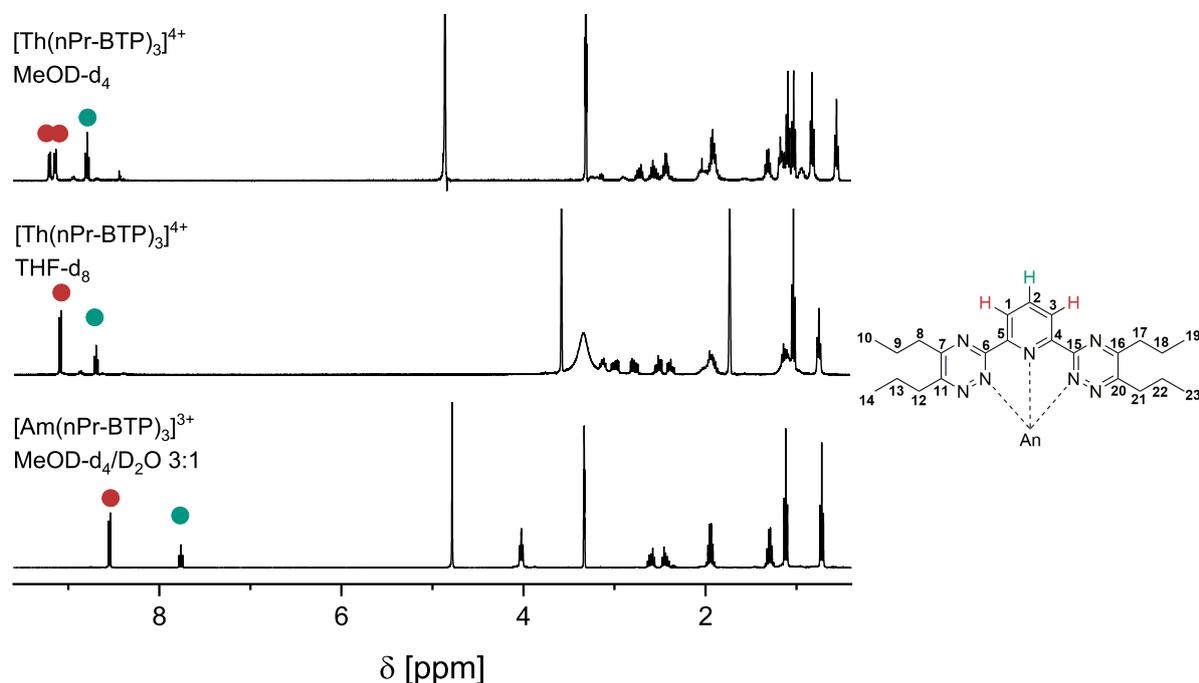


Abb. 4.30: ^1H -NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) von $[\text{Th}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{4+}$ ($[\text{Th}^{4+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in Methanol- d_4 (MeOD- d_4) und THF- d_8 sowie von $[\text{Am}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{3+}$ ($[\text{Am}^{3+}] = 7 \text{ mmol L}^{-1}$) in MeOD- $\text{d}_4/\text{D}_2\text{O}$ 3:1. Teilweise reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

Abbildung 4.30 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (400.18 MHz, 300 K) von $[\text{Th}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{4+}$ in Methanol- d_4 (MeOD- d_4) und Tetrahydrofuran- d_8 (THF- d_8) sowie das Spektrum von $[\text{Am}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{3+}$ in MeOD- $\text{d}_4/\text{D}_2\text{O}$ 3:1. In THF- d_8 sind im aromatischen Bereich des Spektrums jeweils ein Dublett und ein Triplet bei 9.09 ppm (H_1/H_3) und 8.69 (H_2) mit einem Integralverhältnis von 2:1 zu beobachten. Im aliphatischen Bereich zeigen die inneren CH_2 -Gruppen H_8 (2.51/2.38 ppm) und H_{12} (2.99/2.80 ppm) aufgrund ihrer eingeschränkten Rotationsmöglichkeit eine Signalaufspaltung. Die äußere CH_2 -Gruppe der Seitenkette, die dem Metallion näher steht (H_{13}), zeigt eine große Hochfeldverschiebung zu 1.08 ppm. H_9 dagegen weist ein Signal bei 1.93 ppm auf. Die Triplets im Spektrum bei 1.02 ppm und 0.73 ppm können den Protonen H_{10} beziehungsweise H_{14} zugeordnet werden. Insgesamt erfüllt das vorliegende Spektrum alle Erwartungen und entspricht in weiten Teilen den ^1H -NMR-Spektren der dreiwertigen Lanthanidenserie und dem des $[\text{Am}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{3+}$ Komplexes. Die Aufspaltung der CH_2 -Gruppen H_8 und H_{12} , bedingt durch eine eingeschränkte Rotation der CH_2 -Gruppen, wurde zwar weder für den Am(III)-Komplex noch für den diamagnetischen $[\text{Lu}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{3+}$ Komplex beobachtet, allerdings trat diese Si-

gnalaufspaltung bei isostrukturellen paramagnetischen Komplexen der Lanthanidenserie auf. Daraus folgt, dass Th(IV) in THF- d_8 einen identischen isostrukturellen 1:3 *n*Pr-BTP Komplex bildet wie in der Literatur für die trivalenten Ln- und An-Ionen beschrieben.^[23]

Im Gegensatz dazu wird in MeOD- d_4 die Bildung eines strukturell unterschiedlichen Komplexes nachgewiesen (vgl. Abbildung 4.30). Verglichen mit dem Spektrum in THF- d_8 werden große Unterschiede im aromatischen Bereich zwischen 9.30 ppm und 8.70 ppm und im aliphatischen Bereich zwischen 1.10 ppm und 0.40 ppm beobachtet. Der aromatische Bereich zeigt zwei Dubletts bei 9.21 ppm (H_1) und 9.15 ppm (H_3) sowie ein Triplett bei 8.79 ppm (H_2) mit einem Integralverhältnis 1:1:1. Dabei bindet der Ligand asymmetrisch an das Kation, wodurch H_1 und H_3 nicht mehr chemisch äquivalent sind. Dies wird ebenfalls für die Seitenketten beobachtet. Im aliphatischen Bereich des Spektrums sind für die Methylgruppen vier Signale bei 1.09 ppm (H_{19}), 1.02 ppm (H_{14}), 0.81 ppm (H_{10}) und 0.53 ppm (H_{23}) zu erkennen. In den ^1H -COSY Korrelationspektren findet sich ebenfalls ein doppelter Signalsatz für die CH_2 -Gruppen der Seitenketten, woraus folgt, dass analog zu dem aromatischen Bereich alle Protonen der Seitenketten im Liganden chemisch unterscheidbar sind. Die Symmetrie des Liganden im Komplex ist demnach aufgehoben. Dies wird ebenfalls durch die entkoppelten ^{13}C -Spektren (100.63 MHz, 300 K) bestätigt. Hierbei zeigt der Komplex in MeOD nahezu doppelt so viele Signale wie in THF- d_8 (vgl. Abbildung 4.31).

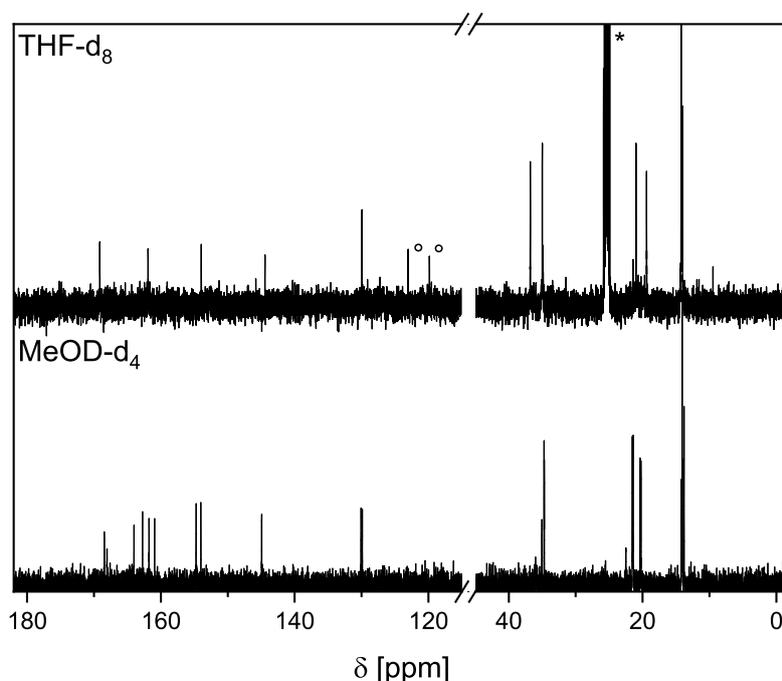


Abb. 4.31: ^{13}C -NMR (100.63 Hz, 300 K) Spektren von $[\text{Th}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{4+}$ ($[\text{Th}^{4+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in MeOD- d_4 und THF- d_8 . Markierte Signale: * Lösungsmittel; $^\circ$ CF_3SO_3^- .

4.3.2 Die Rolle des Triflatsions

Neben der erhöhten Löslichkeit bietet das OTf^- -Ion den Vorteil, dass mit Hilfe von ^{19}F -NMR-Spektren (376.50 MHz, 300 K) zum einen die vollständige Auflösung des Salzes und zum anderen der Einfluss des Anions auf die Komplexbildung beobachtet werden konnte. Abbildung 4.32 zeigt die ^{19}F -Spektren von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in MeOD-d_4 und THF-d_8 . Im Vergleich zu den bisher diskutierten ^1H -Spektren unterscheiden sich die Spektren nur geringfügig voneinander. Für beide Lösungsmittel wurde jeweils nur ein Signal bei -79.99 ppm beziehungsweise -79.28 ppm beobachtet. Damit kann eine Koordination des Anions in der inneren Koordinationssphäre ausgeschlossen werden. Hierfür müsste das Spektrum ein weiteres Signal für das koordinierte Triflatanion aufweisen. Die geringe Differenz von $\Delta\delta_{\text{THF-MeOD}} = 0.71$ ppm ist auf unterschiedliche Hydratisierung des Ions zurückzuführen. Anhand der ^{19}F -Datenlage kann somit eine direkte Beteiligung des Triflatsions am Auftreten der Asymmetrie des Liganden im Komplex ausgeschlossen werden.

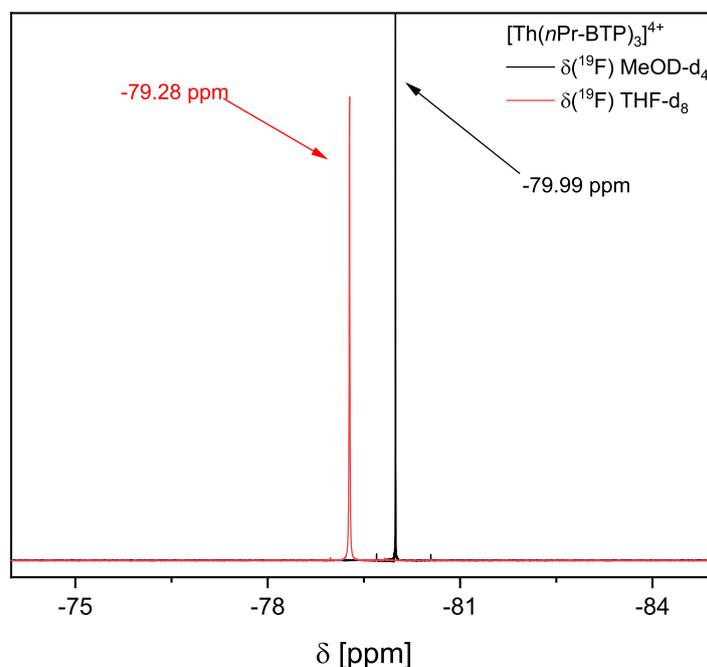


Abb. 4.32: ^{19}F -NMR (376.50 Hz, 300 K) Spektren von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3](\text{OTf})_4$ ($[\text{Th}^{4+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in MeOD-d_4 und THF-d_8 .

4.3.3 Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Ligandkonfiguration

Tabelle 4.10: Chemische Verschiebungen der aromatischen ^1H - und ^{13}C -Atome (300 K) im Pyridinring von $[\text{Th}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{4+}$ ($[\text{Th}^{4+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in Abhängigkeit der Lösungsmittelpolarität E_{T}^{N} . Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

	E_{T}^{N}	H_1	H_2	H_3	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	Konfig*
MeOD- d_4	0.760	9.15	8.79	9.20	129.9	144.9	130.1	154.7	154.0	a
<i>i</i> PrOD- d_8	0.549	9.05	8.77	9.14	128.7	143.1	128.6	154.0	152.6	a
CyHexol- d_{12} **	0.509	9.32	8.95	9.40	128.9	143.1	129.4	154.2	152.8	a
		9.37	9.01	9.37	129.2	143.1	129.2	153.0	153.0	s
CD_3CN	0.466	9.13	8.77	9.13	130.2	146.1	130.2	153.4	153.4	s
DMSO- d_6	0.444	8.54	8.26	8.54	124.9	138.6	124.9	153.6	153.6	s
DMF- d_7	0.386	8.66	8.35	8.66	125.6	139.2	125.6	153.7	153.7	s
Aceton- d_6	0.355	9.28	9.00	9.28	130.2	145.6	130.2	153.7	153.7	s
Pyridin- d_5	0.302	8.82	8.25	8.82	126.1	140.0	126.1	154.3	154.3	s
THF- d_8	0.207	9.09	8.69	9.09	129.9	144.5	129.9	154.0	154.0	s

* a/s asymmetrisch/symmetrisch ** gemessen bei 348 K

Um zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen der Ligandkonfiguration im Komplex und der Lösungsmittelpolarität besteht, wurde $[\text{Th}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{4+}$ in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln untersucht. Tabelle 4.10 zeigt die chemische Verschiebung der ^1H - ($\text{H}_1\text{-H}_3$) und ^{13}C -Atome ($\text{C}_1\text{-C}_5$) des aromatischen Pyridinringes in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel geordnet nach ihrer Lösungsmittelpolarität. Die Lösungsmittelpolarität wird anhand des E_{T}^{N} -Wertes beschrieben.^[204] Die E_{T}^{N} -Werte in Tabelle 4.10 dienen allerdings nur zur Orientierung, da unter den experimentellen Bedingungen eine Kontamination mit Wasser/ D_2O nicht ausgeschlossen werden konnte und somit die Lösungsmittelpolarität möglicherweise geringfügig größer ist als angegeben. Darüber hinaus sind die E_{T}^{N} -Werte nur für nicht deuterierte Lösungsmittel gegeben. Es ist jedoch bekannt,

dass deuterierte Lösungsmittel eine geringfügig abweichende Polarität aufweisen.^[204] Wie Tabelle 4.10 zeigt, besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Ligandkonfiguration und der Lösungsmittelpolarität. In sehr polaren Lösungsmitteln mit einem E_T^N -Wert größer 0.5 (polar protische Lösungsmittel) wie Methanol- d_4 oder Isopropanol- d_8 (*i*PrOD- d_8) bildet sich die asymmetrische Komplexspezies. Dagegen liegt in weniger polaren Lösungsmitteln mit E_T^N kleiner als 0.5 (polar aprotische Lösungsmittel) wie THF- d_8 oder Acetonitril- d_3 der Komplex bevorzugt in symmetrischer Form vor. Hierbei fällt auf, dass starke Diskrepanzen zwischen den chemischen Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln bestehen, sodass innerhalb der polar aprotischen Reihe zwei Gruppen auftreten: zum einen DMSO- d_6 , DMF- d_7 und Pyridin- d_5 und zum anderen Acetonitril- d_3 , Aceton- d_6 und THF- d_8 . Beispielsweise zeigen die Protonen H_1/H_3 eine chemische Verschiebung von 8.82 ppm in Pyridin- d_5 ($E_T^N = 0.302$), jedoch eine chemische Verschiebung von 9.28 ppm in Aceton- d_6 . Dieser Trend ist ebenfalls für C_1/C_3 und C_2 zu beobachten. Der Unterschied ist erklärbar mit einer unterschiedlichen Wechselwirkung von Lösungsmittelmolekülen mit dem Metallkomplex, wodurch möglicherweise eine unterschiedlich orientierte Solvenshülle gebildet wird.^[205,206]

Ein spezieller Fall stellt Cyclohexanol- d_{12} (CyHexol- d_{12}) dar. Mit einem E_T^N -Wert von 0.509 liegt dieses Lösungsmittel auf der Polaritätsskala zwischen Isopropanol und Acetonitril und markiert somit die Grenze zwischen polar aprotischen und polar protischen Lösungsmitteln. Abbildung 4.33 zeigt das $^1\text{H-COSY}$ Korrelationspektrum von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in CyHexol- d_{12} bei 348 K. Die erhöhte Temperatur war notwendig, da der niedrige Schmelzpunkt von 299 K zu einer starken Verbreiterung der Signale im ^1H -Spektrum bei 300 K führte, wodurch keine vollständige Charakterisierung des Komplexes möglich war. Wie aus Tabelle 4.10 hervorgeht, wird in CyHexol- d_{12} die Bildung der symmetrischen sowie der asymmetrischen Spezies beobachtet. Dies ist eindrucksvoll in Abbildung 4.33 veranschaulicht. Während der aliphatische Bereich aufgrund der Überlagerungen der Seitenkettensignale nur bedingt aussagekräftig ist, zeigt der aromatische Bereich deutlich das Vorliegen zweier Verbindungen an. Der asymmetrische Komplex zeichnet sich durch die Kopplung des intensiveren Triplets bei 8.96 ppm mit den zwei Dublettsignalen bei 9.43 ppm und 9.35 ppm aus. Der symmetrische Komplex ist anhand der Kopplung zwischen dem Triplett bei 9.00 ppm und dem Doublett bei 9.40 ppm zu identifizieren. Aus dem ^1H -Spektrum geht hervor, dass das Verhältnis auf Seiten der asymmetrischen Spezies liegt (sym:asym 1:1.5).

Die Analyse zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Lösungsmittelpolarität und der Konfiguration der BTP-Liganden im Komplex. Ein Erklärungsansatz dafür bietet die Einbeziehung von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Komplex und

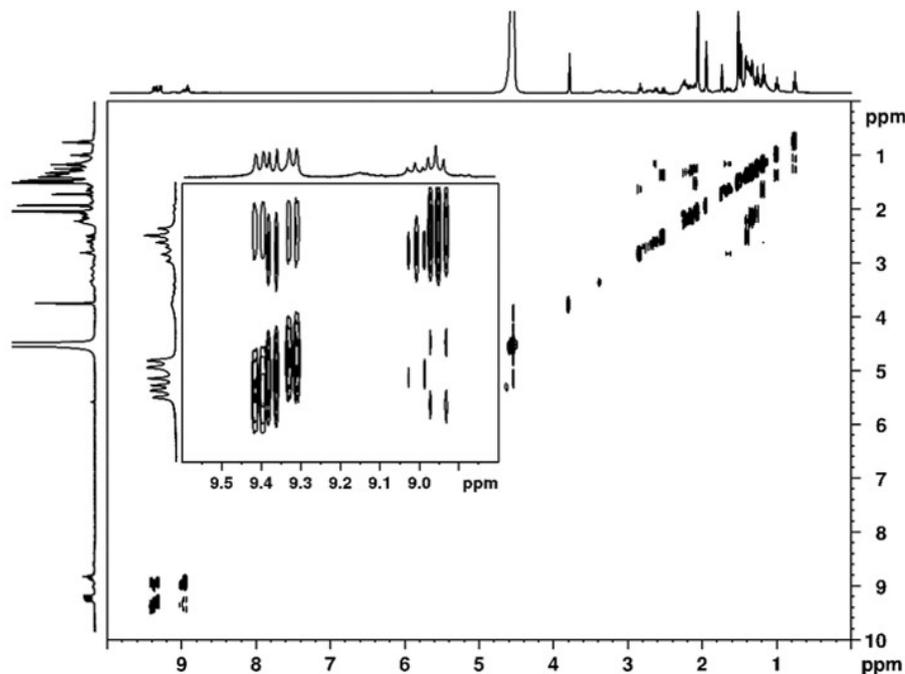


Abb. 4.33: ^1H -COSY-Korrelationsspektrum (400.18 MHz, 348 K) von $[\text{Th}(\text{nPr-BTP})_3]^{4+}$ ($[\text{Th}^{4+}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) in Cyclohexanol- d_{12} . Reproduziert nach Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

Lösungsmittel mittels Wasserstoffbrückenbindungen. Polar protische Lösungsmittel wie Methanol oder Isopropanol zeichnen aus, dass sie ambivalente Moleküle sind, die im Bezug auf Wasserstoffbrückenbindungen sowohl als Donor als auch als Akzeptor fungieren können. Für Übergangsmetallkomplexe konnte gezeigt werden, dass Wasserstoffbrückenbindungen die Morphologie des Komplexes beeinflussen können. Breault *et al.* beobachteten, dass die Ligandstruktur in Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Tris-bipyridin-Komplexen durch die Fähigkeit des Lösungsmittels H-Brückenbindungen auszubilden, verändert wird. Dies wurde mit einer Polarisierung der aromatischen Ringe durch die Ladung des Ions begründet, welche dadurch als H-Brückenakzeptoren fungieren können.^[207] Die hohe Ladung des Th(IV)-Kations könnte ebenfalls eine starke Polarisierung des Liganden verursachen, sodass bei einer Reorganisation der Seitenketten zusätzliche H-Brückenbindungsstellen geschaffen werden, die die asymmetrische Komplexspezies energetisch stabilisieren. Erste Hinweise zu einem Einfluss von H-Brückenbindungen auf die Ligandkonfiguration im $[\text{Th}(\text{nPr-BTP})_3]^{4+}$ Komplex liefern die Spektren in CyHexol- d_{12} (vgl. Tabelle 4.10). Aufgrund des großen aliphatischen Restes ist die Ausbildung von H-Brückenbindungen für das CyHexol-Molekül nur noch begrenzt möglich. Für den Komplex hat dies zur Folge, dass die Bildung der asymmetrischen Spezies nicht mehr so stark begünstigt wird und sich daher ein Gleichgewicht zwischen symmetrischer und asymmetrischer Ligandkonfiguration im $[\text{Th}(\text{nPr-BTP})_3]^{4+}$ Komplex ausbildet.

4.3.4 [Th(*n*Pr–BTP)₃]⁴⁺ in binären Lösungsmittelgemischen

Zur weiteren Untersuchung bezüglich der Rolle von H-Brückenbindungen im Hinblick auf [Th(*n*Pr–BTP)₃]⁴⁺ eignen sich binäre Lösungsmittelgemische aus Pyridin und Methanol.^[204,208] Dabei sollte sich der in Tabelle 4.10 beobachtete Trend, dass mit steigender Lösungsmittelpolarität bevorzugt der asymmetrische Komplex gebildet wird, reproduzieren lassen.

4.3.4.1 Lösungsmittelpolarität von Pyridin-Methanol-Gemischen

Als einzige Datengrundlage für die Lösungsmittelpolarität von Pyridin-d₅-Methanol-d₄ (PyrMOD) Gemischen stand nur eine Abbildung aus dem Jahre 1981 von Elias *et al.* zur Verfügung.^[208] Aus der Literatur ist bekannt, dass zum einen Wasserrückstände im Lösungsmittelgemisch die Polarität teilweise erheblich beeinflussen und zum anderen deuterierte Lösungsmittel minimal abweichende E_T^N-Werte besitzen. Aus diesem Grund wurde zunächst die Lösungsmittelpolarität von Pyridin-d₅-Methanol-d₄-Gemischen untersucht.

Die Lösungsmittelpolarität wird mit Hilfe des Farbstoffes Betain 30 bestimmt. Dieser ist ein negativer solvatochromer Farbstoff, was bedeutet, dass sich die intramolekulare Charge-Transfer-Absorptionsbande ($\pi \rightarrow \pi^*$) mit steigender Lösungsmittelpolarität hypsochrom verschiebt. Beispielsweise liegt die Absorptionsbande in Diphenylether bei $\lambda_{max} = 810$ nm, in Wasser dagegen bei $\lambda_{max} = 453$ nm. Mathematisch lässt sich die Lösungsmittelpolarität als molare elektronische Übergangsenergie E_T(30) von Betain 30 bei Standardbedingungen beschreiben. Der E_T(30)-Wert wird hierbei in kcal mol⁻¹ angegeben. Die Berechnung des E_T(30) erfolgt nach Gleichung 4.20

$$E_T(30) = hc\tilde{\nu}_{max}N_A = 2.8591 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu}_{max} = \frac{28591 \text{ nm}}{\lambda_{max}}. \quad (4.20)$$

Das Absorptionsmaximum von Betain 30 wird entweder in Wellenzahlen ($\tilde{\nu}_{max}$ in cm⁻¹) oder in Wellenlängen (λ_{max} in nm) angegeben. h , c und N_A beschreiben das Planck'sche Wirkungsquantum, die Lichtgeschwindigkeit und die Avogadro-Konstante. Anstatt des E_T(30)-Wertes wird oftmals der normierte E_T^N-Wert angegeben. Als Standards zur Normierung dienen Tetramethylsilan (E_T(30) = 30.7 kcal mol⁻¹) und Wasser (E_T(30) = 63.1 kcal mol⁻¹). Der E_T^N-Wert kann mit Hilfe von Gleichung 4.21 ermittelt werden

$$E_T^N = \frac{E_T(solvent) - E_T(TMS)}{E_T(H_2O) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(solvent) - 30.7}{32.4}. \quad (4.21)$$

Abbildung 4.34 zeigt die Absorptionsspektren von Betain 30 in verschiedenen Pyridin-d₅-Methanol-d₄-Mischungen bei steigendem Methanolgehalt. Die Methanolkonzentration ist

hierbei als Molenbruch χ angegeben, welcher wie folgt definiert ist

$$\chi = \frac{n_{MeOD}}{n_{MeOD} + n_{Pyr}} \quad (4.22)$$

wobei n_{MeOD} bzw. n_{Pyr} für die Stoffmenge von Methanol bzw. Pyridin steht. Ausgehend von dem Spektrum bei 663.4 nm ($[Betain30] = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\chi(\text{MeOD}) = 4.7 \cdot 10^{-2}$) ist eine hypsochrome Verschiebung mit steigendem Methanolgehalt um 110 nm auf 574.0 nm beobachtbar. Da es sich hierbei um eine Verschiebung im sichtbaren Bereich handelt, kann die hypsochrome Verschiebung auch optisch sehr gut nachvollzogen werden. Mit steigendem Methanolgehalt ist ein Farbwechsel von der ursprünglich grünen Lösung über verschiedene Blautöne zu violett zu beobachten (siehe Abbildung 4.34 rechts). Betain 30 gelöst in reinem Methanol ist rot. Die hypsochrome Verschiebung ist darauf zurückzuführen, dass Pyridinmoleküle der Solvenshülle des Betain 30-Farbstoffmoleküls sukzessive gegen Methanolkoleküle ausgetauscht werden.

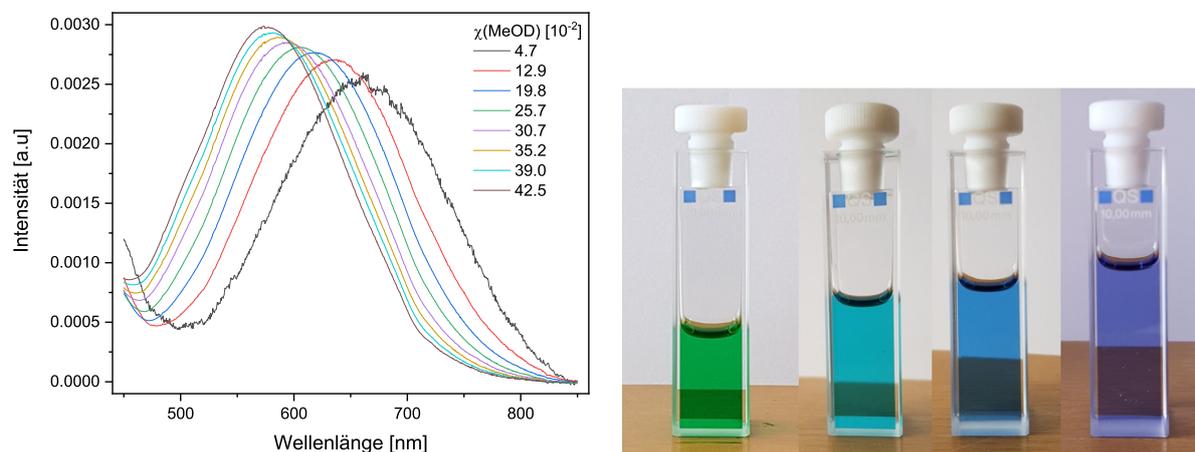


Abb. 4.34: links: Absorptionsspektren von Betain 30 ($[Betain30] = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in Pyridin- d_5 -Methanol- d_4 -Mischungen in Abhängigkeit der Methanolkonzentration (angegeben als Molenbruch $\chi(\text{MeOD})$). rechts: Farbveränderung der Lösung mit steigendem Methanolgehalt.

Mit Hilfe von Gleichung 4.20 und 4.21 wurde die Lösungsmittelpolarität der verschiedenen Gemische bestimmt. Wird der E_T^N -Wert gegen $\chi(\text{MeOD})$ aufgetragen, so ergibt sich die Polaritätskurve des binären Lösungsmittelgemischs (Abbildung 4.35). Diese wurde bereits für nichtdeuterierte, wasserfreie Pyridin-Methanol-Mischungen von Elias *et al.* beschrieben.^[208] Bei sehr niedrigen Methanolkonzentrationen ($\chi(\text{MeOD}) < 0.1$) zeigen sich für das deuterierte, nicht wasserfreie System im Vergleich zur Literatur einige Abweichungen. Diese sind vermutlich auf den Einfluss von Wasser zurückzuführen. Ab $\chi(\text{MeOD}) = 0.1$ sind die Abweichungen zwischen dem deuterierten und nicht deuterierten System marginal. Für Methanolkonzentrationen mit $\chi(\text{MeOD}) > 0.45$ kann daher angenommen werden, dass die Polaritätskurve von Elias *et al.* das deuterierte System sehr gut

beschreibt. Der Grenzbereich von polar protischen und polar aprotischen Lösungsmitteln liegt bei E_T^N -Werten von 0.48 bis 0.52 und wird im MeOD-d₄/Pyridin-d₅-System bei Methanolkonzentrationen im Bereich von $\chi(\text{MeOD}) = 0.20$ bis $\chi(\text{MeOD}) = 0.28$ erreicht.

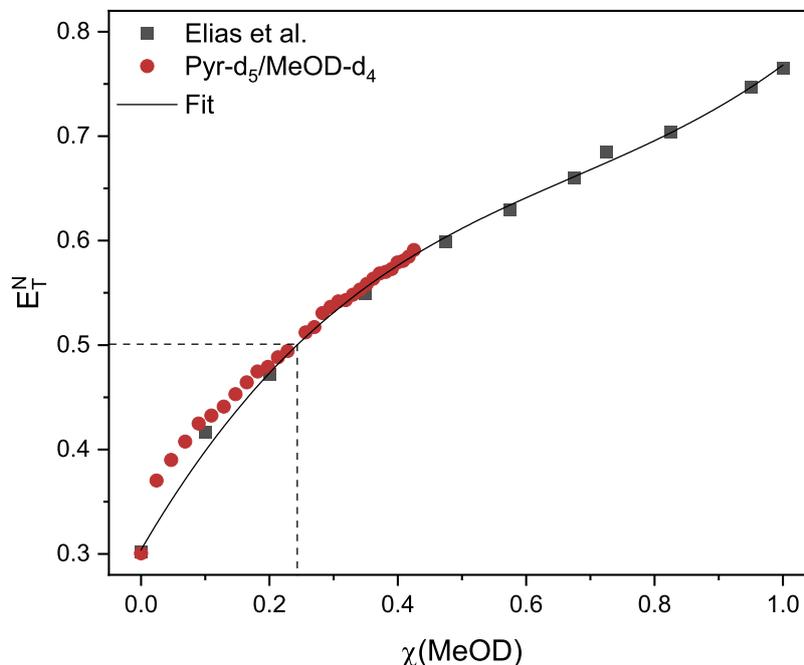


Abb. 4.35: Lösungsmittelpolarität des binären Lösungsmittelgemisches Pyridin-d₅-Methanol-d₄ im Vergleich zu den Daten von Elias *et al.* für das nichtdeuterierte System.^[208]

4.3.4.2 $[\text{Th}(n\text{Pr}-\text{BTP})_3]^{4+}$ in binären Lösungsmittelgemischen

Analog zu den Untersuchungen in deuterierten Lösungsmitteln unterschiedlicher Lösungsmittelpolarität wurde $[\text{Th}(n\text{Pr}-\text{BTP})_3]^{4+}$ in verschiedenen PyrMOD-Mischungen hergestellt und mittels ¹H-NMR untersucht. Abbildung 4.36 zeigt die ¹H-NMR-Spektren (400.18 MHz, 300 K) im E_T^N -Bereich von 0.48 bis 0.52 (Abb. 4.36a), bei $E_T^N = 0.61$ (Abb. 4.36b), bei $E_T^N = 0.68$ (Abb. 4.36c) und bei $E_T^N = 0.74$ (Abb. 4.36d).

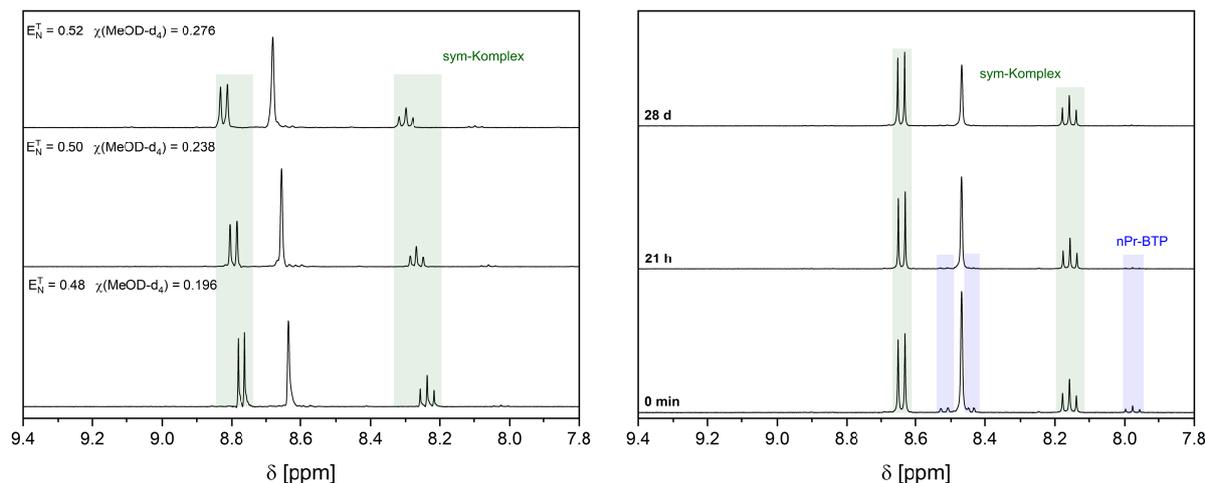
Abbildung 4.36a zeigt den aromatischen Bereich der ¹H-NMR-Spektren von 9.0 bis 8.0 ppm. Für $E_T^N = 0.48 - 0.52$ wird nur eine Komplexspezies, deren Aufspaltungsmuster dem symmetrischen Komplex entspricht, beobachtet. Offensichtlich scheint bei Molenbrüche von $\chi(\text{MeOD}) = 0.20 - 0.28$ die Methanolkonzentration noch zu gering zu sein, um die Bildung des asymmetrischen Komplexes zu ermöglichen. Abbildung 4.36b zeigt den aromatischen Bereich der ¹H-NMR-Spektren von $[\text{Th}(n\text{Pr}-\text{BTP})_3]^{4+}$ in Abhängigkeit der Zeit in einer PyrMOD-Mischung mit $E_T^N = 0.61$. Zu Beginn wird neben der Bildung des

symmetrischen Komplexes eine weitere Spezies mit einem Anteil von rund 14% beobachtet. Hierbei handelt es sich um die Signale des freien Liganden, welche mit der Zeit an Intensität abnehmen (Anteile von 4% nach 21 h und 0% nach 28 Tagen). Die Bildung der asymmetrischen Komplexspezies wird, trotz des Methanolüberschusses, bei $E_T^N = 0.61$ nicht beobachtet. Abbildung 4.36c zeigt die zeitliche Entwicklung des ^1H -Spektrums von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ bei $E_T^N = 0.68$ ($\chi(\text{MeOD}) = 0.747$). Auf den ersten Blick ähnelt das Spektrum bei $t = 0$ min den entsprechenden Spektren aus Abbildung 4.36b, wenngleich sich die Intensitätsverteilung zwischen symmetrischem Komplex und freiem Liganden erheblich unterscheiden. Allerdings zeigen sich im Bereich von 9.40 ppm und 8.80 ppm zusätzliche Signale, die der chemischen Verschiebung des asymmetrischen Komplexes in reinem Methanol gleichkommen. Der initiale Intensitätsanteil der asymmetrischen Komplexspezies beträgt 3%, steigt auf 6% nach zwei Stunden an und nimmt daraufhin auf 9% nach 20 Stunden zu. Im selben Zeitraum nehmen die Intensitätsanteile des freien Liganden kontinuierlich ab. Für die symmetrische Komplexspezies wird zunächst eine Zunahme der Intensitätsanteile von 76% (0 min) auf 88% (2 h) und dann eine sehr langsame Abnahme auf 86% nach 16 Tagen beobachtet.

Der Anteil der symmetrischen Komplexspezies ist bei $E_T^N = 0.68$ trotz dem hohen Methanolüberschuss dominierend. Daher wurde die Methanolkonzentration abermals erhöht, um die Bildung des asymmetrischen Komplexes zu forcieren ($E_T^N = 0.74$; $\chi(\text{MeOD-d}_4) = 0.983$). Die Spektrenänderungen über einen Zeitraum von 13 Tagen sind in Abbildung 4.36d dargestellt. Zu Beginn sind deutlich die Signalsätze für den asymmetrischen und symmetrischen Komplex sowie für den freien Liganden zu beobachten. Der Anteil des freien Liganden liegt zu Beginn bei 7% und nimmt nach 19 Stunden auf einen Wert von $< 1\%$ ab. Der Anteil der asymmetrischen Spezies liegt zu Beginn bei 58%, nach zwei Stunden bei 74%, nach vier Stunden bei 77% und nach 19 Stunden bei 80%, während der Anteil der symmetrischen Spezies von 35% auf 19% abnimmt.

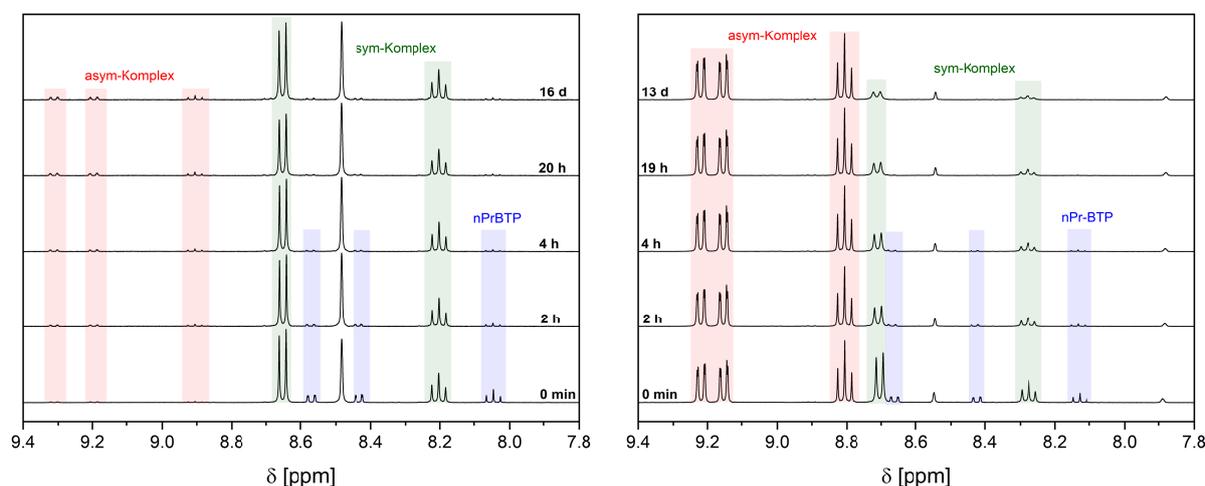
4.3.4.3 Vergleich reine Lösungsmittel und binäre Gemische

Aus Abbildung 4.36 gehen deutliche Unterschiede zwischen reinen Lösungsmitteln und binären Lösungsmittelgemischen hervor. Obwohl in Cyclohexanol- d_{12} ($E_T^N = 0.506$) beide Komplexe gleichzeitig gebildet werden, wird für PyrMOD-Gemische mit ähnlicher Polarität ($0.48 \leq E_T^N \leq 0.52$) nur der symmetrische Komplex nachgewiesen. Die Bildung des asymmetrischen Komplexes wird lediglich bei sehr hohen Methanolkonzentrationen beobachtet. Darüber hinaus zeigt sich anhand der zeitlichen Entwicklung der Intensitätsverteilung der asymmetrischen und symmetrischen Komplexspezies, dass eine Komplexisomerisation stattfindet. Da die Lösungsmittelpolarität in binären Lösungsmittelgemischen, wie



(a) $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in PyrMOD-Mischungen im Polaritätsbereich von $E_T^N = 0.48 - 0.52$.

(b) Zeitliche Änderung von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ bei $E_T^N = 0.61$ mit $\chi(\text{MeOD-d}_4) = 0.505$.



(c) Zeitliche Änderung von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ bei $E_T^N = 0.68$ mit $\chi(\text{MeOD-d}_4) = 0.747$.

(d) Zeitliche Änderung von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ bei $E_T^N = 0.74$ mit $\chi(\text{MeOD-d}_4) = 0.983$.

Abb. 4.36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400.18 MHz, 300 K) von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in PyrMOD-Mischungen verschiedener Polarität. (a) und (d) reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

in Abbildung 4.35b gezeigt, nicht linear mit der Methanolkonzentration ansteigt, liegt der Methanolanteil in dem Gemisch mit $E_T^N = 0.50$ bei 24%. Daraus folgt, dass die Lösungsmittelpolarität des binären Gemischs keinen direkten Einfluss auf das Verhältnis von sym/asym-Komplex hat. Vielmehr ist die Konfiguration des Liganden im Komplex auf die molekularen Eigenschaften der Einzelkomponenten des Gemischs zurückzuführen. Wie bereits in Abschnitt 4.3.3 erwähnt, unterscheiden sich polar protische (Methanol) von polar aprotischen (Pyridin) Lösungsmitteln in der Fähigkeit, als H-Brückendonoren

zu fungieren. Die Experimente zeigen, dass eine ausreichend hohe Konzentration von Methanolmolekülen für die Bildung des asymmetrischen Komplexes vonnöten ist. Folglich ist die Bildung dieser Komplexspezies auf eine zusätzliche Wechselwirkung von Komplex und Lösungsmittel über H-Brückenbindungen zurückzuführen.

Entgegen der Erwartung wird ein signifikanter Anteil von symmetrischer Komplexspezies auch in Lösungsmittelgemischen mit einem sehr hohen Methanolanteil ($\chi = 0.983$) beobachtet. Vermutlich wird die Bildung des symmetrischen Komplexes zunächst energetisch bevorzugt, da die Seitenketten so angeordnet sind, dass die repulsive Wechselwirkung zwischen den Liganden minimiert wird. Zur Ausbildung von effektiven H-Brücken müssen sich die Seitenketten im asymmetrischen Komplex reorganisieren. Das Auftreten des freien Liganden in den NMR-Spektren deutet darauf hin, dass die Energiebarriere zur Reorganisation der Seitenketten innerhalb des Komplexes zu groß ist, wodurch der Ligand sich zunächst vom Th^{4+} -Ion (teilweise) löst und pre-organisiert an das Metallion bindet.

4.3.5 Quantenmechanische Studien zur Komplexstruktur

Der symmetrische Komplex weist eine ähnliche Struktur auf wie die Komplexe der trivalenten Lanthanid- und Actinidionen^[23]. Dabei koordiniert der Ligand jeweils mit den Stickstoffatomen des Pyridinringes sowie den Stickstoffatomen in 2-Position der 1,2,4-Triazinylringe an das Zentralatom. Die zugrundeliegende Struktur ist ein dreifachüberkapptes Prisma mit D_{3h} -Symmetrie. Im Falle des asymmetrischen Komplexes wären zwei verschiedene Strukturen denkbar (siehe Abbildung 4.37): Bei $\text{flip-}[\text{Th}(\textit{nPr}\text{-BTP})_3]^{4+}$ wird die Symmetrie durch die Rotation eines 1,2,4-Triazinrings um die $\text{C}_{\text{pyr}}\text{-C}_{\text{triazin}}$ -Bindung aufgehoben. Dadurch bindet einer der 1,2,4-Triazinringe über das Stickstoffatom in 4-Position an das Th(IV)-Ion. Im Falle der asym-Konfiguration resultiert die Asymmetrie aus einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Propylseitenketten. Dadurch kommt es zu einer Symmetrierniedrigung, sodass der zugrundeliegende Komplex lediglich eine D_3 -Symmetrie aufweist.

Die drei Komplexe wurden mittels quantenmechanischer Rechnungen untersucht. Die Energiewerte sowie die Bindungsabstände sind in Tabelle 4.11 gelistet. Die DFT-optimierten Strukturen (B3LYP, def-TZVP) sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Im *sym* Komplex liegen die Bindungsabstände bei $r(\text{Th-N}_{\text{pyr}}) = 265$ pm und $r(\text{Th-N}_{\text{triazin}}) = 262$ pm. Diese sind in guter Übereinstimmung mit den durchschnittlichen N-Ln(III)-Bindungsabständen von 256 pm^[18] in BTP-Komplexen des Dy(III) ($r(\text{Dy(III)}) = 108$ pm) und Ho(III) ($r(\text{Ho(III)}) = 107$ pm) (zum Vergleich $r(\text{Th(IV)}) = 108$ pm).^[47,169] Die *sym* Konfiguration ist energetisch bevorzugt, weshalb sie im weiteren Verlauf der Diskussion als Referenz

Tabelle 4.11: Energiewerte der DFT-optimierten Komplexstrukturen (B3LYP Funktional, def-TZVP) Basisset) von $\text{sym-}[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ sowie der zwei möglichen asymmetrischen Komplexspezies $\text{asym-}[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ und $\text{flip-}[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

$[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$	sym	asym	flip
E_{bind} [kJ mol ⁻¹]	-4547.7	-4546.7	-4322.5
E_{COSMO} [kJ mol ⁻¹]	-1434.1	-1434.1	-1482.7
E_{zp} [kJ mol ⁻¹]	2972	2979	2969
E_{H} [kJ mol ⁻¹]	3171.0	3154.7	3167.9
E_{TS} [kJ mol ⁻¹]	-518.1	-502.0	-522.3
ΔG [kJ mol ⁻¹]	-	7.8	166.3
$r(\text{Th-N}_{\text{pyr}})$ [pm]	265	264	261
$r(\text{Th-N}_{\text{triazin}})$ [pm]	262	261	259 ^a /285 ^b

^a nicht gedrehter Ring, ^b gedrehter Ring

dient. Die DFT-optimierte Struktur des *flip* Komplexes zeigt, dass die beiden Triazinringe eine Neigung aufweisen. Dabei unterscheiden sich diese im Vorzeichen ihrer Neigung. Der nicht gedrehte Triazinring neigt sich zum Metallzentrum hin, während der gedrehte Ring sich vom Zentrum wegdreht. Dadurch sind die $\text{N}_{\text{triazin}}\text{-Th(IV)}$ -Bindungsabstände unterschiedlich groß. Im gedrehten Ring beträgt der Abstand zum Th(IV)-Ion 285 pm und im nicht gedrehten Ring 259 pm. Dies wirkt sich auch auf die Bindungsenergie E_{bind} des Komplexes aus. Im Vergleich zur *sym* Konfiguration beträgt $\Delta E_{\text{bind}} = 225.2$ kJ mol⁻¹. Werden Korrekturterme für die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel sowie Vibrationen miteinbezogen, beträgt die Energiedifferenz $\Delta G_{\text{flip-sym}}$ immer noch 166.3 kJ mol⁻¹. Im Falle der *asym* Konfiguration wird die Symmetrie durch die Rotation der Seitenketten gebrochen. Die innere Koordinationsphäre gleicht der der *sym* Konfiguration. Dadurch sind die Th-N Bindungsabstände nahezu identisch ($r(\text{Th-N}_{\text{triazin}}) = 265$ pm vs. 264 pm; $r(\text{Th-N}_{\text{pyr}}) = 262$ pm vs. 261 pm). Werden Lösungsmittelleffekte und vibronische Korrekturen miteinbezogen, liegt die Gibbs-Energiedifferenz $\Delta G_{\text{asym-sym}}$ bei 7.8 kJ mol⁻¹. Diese hat ihren Ursprung in der gegenseitigen repulsiven Wechselwirkung der Propylseitenketten. Aufgrund der hohen ΔG -Werte kann die *flip* Konfiguration ausgeschlossen werden. Demnach repräsentiert der *asym* Komplex die asymmetrische $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ Spezies.

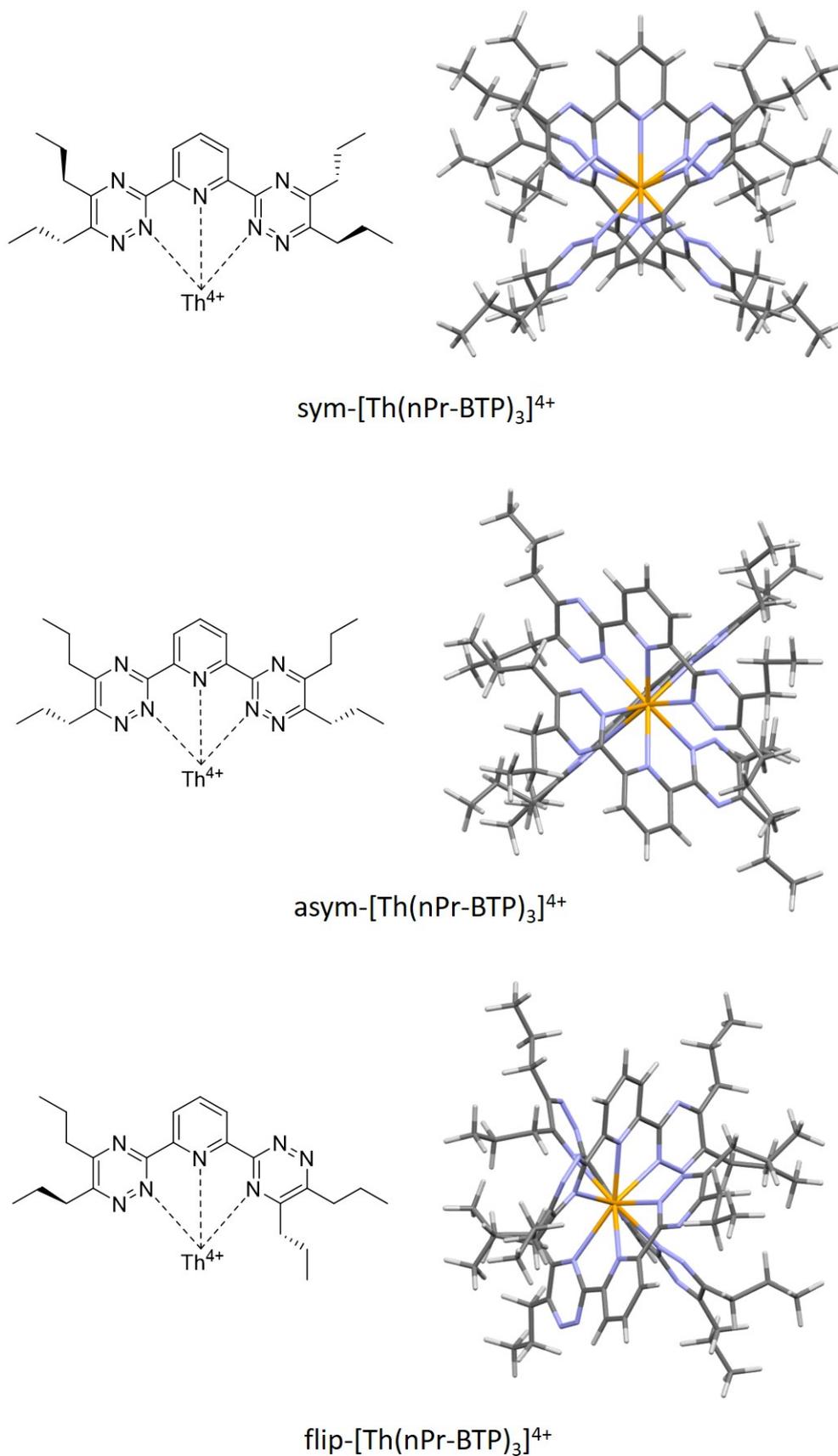


Abb. 4.37: Strukturvorschläge und DFT-optimierte (B3-LYP, def-TVZP) Komplexstrukturen für den symmetrischen Komplex $\text{sym-}[\text{Th}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$ und die unsymmetrischen Komplexe $\text{asym-}[\text{Th}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$ und $\text{flip-}[\text{Th}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

Die geringe Energiedifferenz von 7.8 kJ mol^{-1} kann durch zusätzliche Wechselwirkungsmechanismen mit Lösungsmittelmolekülen kompensiert werden. Hierzu wurden weitere Rechnungen durchgeführt, die den abstandsabhängigen Einfluss eines einzelnen Lösungsmittelmoleküls auf die Bindungsenergie des *sym* Komplexes verdeutlicht. Repräsentativ für die jeweiligen Lösungsmittelgruppen wurden Methanol (polar protisch) und Acetonitril (polar aprotisch) gewählt. Der Abstand zwischen Lösungsmittelmolekül und dem Zentralatom $r_{\text{Th-solv}}$ wurde in 25 pm Schritten von 300 pm auf 600 pm erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.38 dargestellt.

Für beide Lösungsmittel wird ein signifikanter Anstieg der Bindungsenergie im Bereich zwischen 450 pm und 300 pm beobachtet. Das Energieminimum wird für Acetonitril bei $r_{\text{Th-solv}} = 525 \text{ pm}$ erreicht. Im Vergleich dazu werden für Methanol zwei Minima bei 500 pm und 575 pm beobachtet. Zwischen diesen Minima ist die Bindungsenergie der Komplexspezies um 0.26 kJ mol^{-1} bei 525 pm und um 0.75 kJ mol^{-1} bei 550 pm erhöht. Das erste Minimum ist induziert durch eine H-Brückenbindung zwischen dem Liganden und dem Lösungsmittelmolekül. Die geringe Energiebarriere zwischen den beiden Minima ist allerdings nicht repräsentativ, da weitere Lösungsmittelmoleküle die Energiebarriere zusätzlich erhöhen. Hierzu wurde der Einfluss eines Methanolemoleküls bei $r_{\text{Th-solv}} = 500 \text{ pm}$ auf die

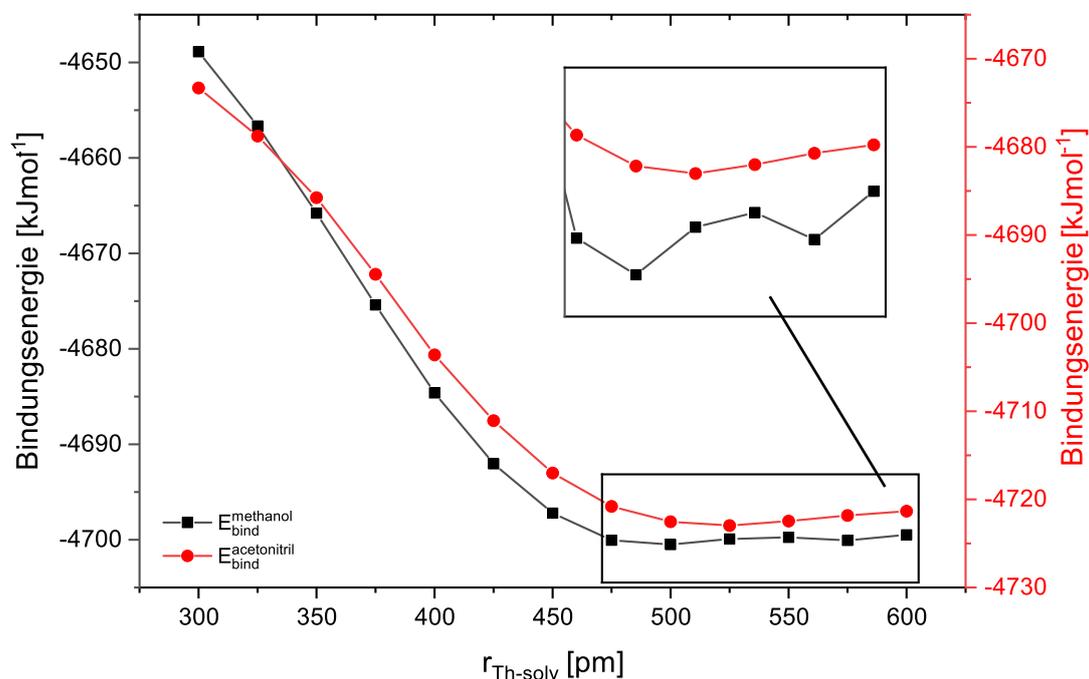


Abb. 4.38: Einfluss polar protischer und polar aprotischer Lösungsmittelmoleküle auf die Bindungsenergie von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$. Für die DFT-Rechnungen (B3LYP, def-TVZP) wurden die in Abbildung 4.37 gegebenen Komplexstrukturen verwendet. Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.

asym Spezies untersucht. Es zeigt sich, dass sich dadurch der Energieunterschied zwischen *asym* und *sym* Komplex von 7.8 kJ mol^{-1} auf 3.6 kJ mol^{-1} verringert. Dies bestätigt, dass die Bildung des asymmetrischen Komplexes in polar-protischen Lösungsmitteln auf eine Komplex-Lösungsmittel-Wechselwirkung via H-Brückenbindungen zurückzuführen ist.

4.3.6 Auswertung der ^{15}N -NMR-Daten

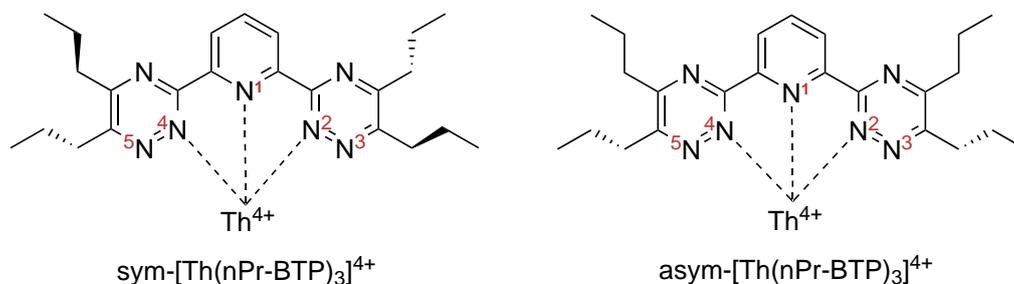
Die NMR-Analyse der ^1H - und ^{13}C -Spektren fokussierte sich hauptsächlich auf die chemischen Verschiebungen im aromatischen Pyridinring, da hier die Unterschiede zwischen *sym/asym* Konfiguration am deutlichsten hervortraten. Darüber hinaus bieten die chemischen Verschiebungen der ^{15}N -Kerne einen einfachen Zugang zur NMR-spektroskopischen Analyse der Seitenringe. Dadurch können nicht nur die ^1H - und ^{13}C -Erkenntnisse untermauert, sondern auch Einblicke in die Th-N Bindungseigenschaften erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde zur Herstellung der Th-Komplexe ein doppelt ^{15}N markiertes *n*Pr-BTP verwendet.

Tabelle 4.12 zeigt die chemischen Verschiebungen des Pyridinstickstoffs N_1 und die der ^{15}N markierten Stickstoffatome N_2 - N_5 der Triazinylringe des $[\text{Th}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$ Komplexes in unterschiedlichen deuterierten Lösungsmitteln. Die chemischen Verschiebungen von N_1 wurden mittels $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ HMQC Korrelationsspektren bestimmt. $\delta(\text{N}_2\text{-N}_5)$ konnten mit Hilfe von gepulsten Entkopplungsexperimenten direkt detektiert werden. Für die Stickstoffatome N_6 und N_7 wurden weder via HMQC noch mittels entkoppelter Experimente Signale erhalten. Aufgrund sehr geringer Intensitäten wegen der Signalaufspaltung zwischen *sym*- und *asym*-Komplex konnten für CyHexol- d_{12} keine ^{15}N -NMR-Signale detektiert werden.

N_1 zeigt chemische Verschiebungen im Bereich von 286 ppm bis 313 ppm. Wie schon für die ^1H - und ^{13}C -Spektren beobachtet wurde, werden in DMSO- d_6 (313 ppm), DMF- d_7 (313 ppm) und Pyridin- d_5 (299 ppm) stark abweichende chemische Verschiebungen im Vergleich zu Methanol- d_4 (286 ppm) oder THF- d_8 (286 ppm) erhalten. Für die restlichen Lösungsmittel werden keine großen Differenzen beobachtet. Die Korrelationsspektren unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der koppelnden Protonen. In MeOD- d_4 zeigt N_1 eine Kopplung zu den beiden Wasserstoffatomen bei 9.20 ppm und 9.15 ppm, währenddessen in THF- d_8 N_1 nur eine Kopplung zu den Wasserstoffatomen bei 9.09 ppm aufweist. Anhand dieser Ergebnisse kann gefolgert werden, dass die Bindungseigenschaften der Th- N_1 -Bindung in den *asym*- $[\text{Th}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$ und *sym*- $[\text{Th}(\textit{nPr-BTP})_3]^{4+}$ Komplexen nahezu identisch sind. Ein anderes Bild ergibt sich für die markierten Stickstoffatome N_2 - N_5 der 1,2,4-Triazinylringe. Wie erwartet werden vier Dubletts ($J_{\text{N-N}} = 20.8 \text{ Hz}$) in

Methanol-d₄ und *i*PrOD-d₈ beobachtet. In polar aprotischen Lösungsmitteln wie THF-d₈ oder Aceton-d₆ wird aufgrund der Symmetrie des Liganden im Komplex für N₂/N₄ und N₃/N₅ jeweils nur ein Dublett ($J_{N-N} = 20.8-22.3$ Hz) erhalten. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen der ¹H und ¹³C-Spektren. Überraschend gering sind die Unterschiede in der chemischen Verschiebung der N₂/N₄ und N₃/N₅ Stickstoffpaare im asym-[Th(*n*Pr-BTP)₃]⁴⁺ Komplex. Tatsächlich zeigen die entkoppelten Spektren ähnlich kleine chemische Verschiebungen für beide Stickstoffatome ($\Delta\delta_{N_2/N_4} = 2$ ppm für MeOD-d₄, $\Delta\delta_{N_2/N_4} = 3$ ppm für *i*PrOD-d₈). Dies bestätigt die Theorie, dass die Asymmetrie nur durch eine Reorganisation der Seitenketten verursacht wird, da bei einer Drehung eines Triazinringes im Liganden wesentlich größere Unterschiede in der ¹⁵N-Verschiebung auftreten müssten. Dies ist auch im sehr guten Einklang mit den quantenmechanischen Rechnungen. Insgesamt zeigen sich kaum Unterschiede in der chemischen Verschiebung zwischen sym- und asym-Komplex, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass, wie für N₁, die Bindungsverhältnisse in beiden Komplexen ähnlich sind. Tabelle 4.12 gibt darüber hinaus die chemischen Verschiebungen von N₁-N₅ für den freien Liganden, den diamagnetischen [Lu(*n*Pr-BTP)₃]³⁺ und den schwach paramagnetischen [Am(*n*Pr-BTP)₃]³⁺ Komplex aus der Literatur an.^[23] Dabei zeigt sich, dass der Th⁴⁺-Komplex nicht die charakteristische chemische Verschiebung des [Am(*n*Pr-BTP)₃]³⁺ Komplexes von etwa 300 ppm für N₁ und N₂/N₄ aufweist, die die Annahme einer erhöhten Kovalenz in der Am³⁺-N-Bindung bestätigt. Daraus folgt, dass die Wechselwirkung im [Th(*n*Pr-BTP)₃]⁴⁺ Komplex – analog zu den Lanthaniden – weitgehend elektrostatischer Natur ist.

Tabelle 4.12: ^{15}N chemische Verschiebungen (40.58 MHz, 300 K) des Pyridinstickstoffatoms N_1 und der ^{15}N markierten Stickstoffatome der 1,2,4-Triazinylringe N_2 - N_5 . Reproduziert mit Erlaubnis von Ref.^[203]. Copyright 2021 American Chemical Society.



	E_{T}^{N}	N_1^{a}	N_2	N_3	N_4	N_5	Konfig
MeOD- d_4	0.760	286	327	387	325	386	asym
iPrOD- d_8	0.549	287	327	388	324	386	asym
CyHexol- d_{12}^{b}	0.509	-	-	-	-	-	asym/sym
Acetonitril- d_3	0.466	286	319	381	319	381	sym
DMSO- d_6	0.444	313	359	409	359	381	sym
DMF- d_7	0.386	313	359	410	359	410	sym
Aceton- d_6	0.355	286	319	381	319	381	sym
Pyridin- d_5	0.302	300	350	409	350	409	sym
THF- d_8	0.207	286	318	379	318	379	sym
<i>n</i> Pr-BTP ^c		303	347	398	347	398	
$[\text{Lu}(\text{nPr-BTP})_3]^{3+ \text{c}}$		269	308	387	308	387	sym
$[\text{Am}(\text{nPr-BTP})_3]^{3+ \text{c}}$		-25	-18	419	-18	419	sym

^a $\delta(\text{N}_1)$ wurde via $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC Korrelationsspektren erhalten. $\delta(\text{N}_2\text{-N}_5)$ wurde mit Hilfe gepulster Entkopplungsexperimente direkt bestimmt.

^b aufgrund zu geringer Signalintensität konnten keine ^{15}N -Verschiebungen in Cyclohexanol ermittelt werden

^c gemessen in MeOD- $\text{d}_4/\text{D}_2\text{O}$ 3:1^[23]

4.3.7 Kurzzusammenfassung

Die Untersuchung von $[\text{Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ mittels NMR-Spektroskopie ergab ...

... die Bildung strukturell unterschiedlicher Komplexspezies abhängig von den molekularen Eigenschaften des Lösungsmittels.

Der symmetrische Komplex $\text{sym-Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ wird in polar-aprotischen Lösungsmitteln und der asymmetrische Komplex $\text{asym-Th}(n\text{Pr-BTP})_3]^{4+}$ in polar-aprotischen Lösungsmitteln gebildet.

... räumlich unterschiedlich orientierte $n\text{Pr}$ -Seitenketten, die für das Aufheben der Ligandsymmetrie im Komplex verantwortlich sind.

DFT-Rechnungen der optimierten Komplexstrukturen zeigen einen Energieunterschied zwischen asym- und sym-Komplex $\Delta G_{\text{asym-sym}}$ von 7.8 kJ mol^{-1} . Unter Berücksichtigung von H-Brückenbindungen zwischen Komplex und Lösungsmittelmolekülen wird diese Differenz weiter reduziert.

... mit Ln(III) vergleichbare $\delta(^{15}\text{N})$ -Werte der koordinierenden Stickstoffatome des BTP-Liganden.

Demnach wird die charakteristische Verschiebung der koordinierenden Stickstoffatome im $\text{Am}(n\text{Pr-BTP})_3]^{3+}$ Komplex nicht beobachtet. Die Th-N-Wechselwirkung ist – ähnlich zu der Ln(III)-N-Wechselwirkung – weitgehend elektrostatischer Natur.

5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Informationen über die Bindungsverhältnisse in dreiwertigen Lanthanid- und Actinidionenkomplexen sowie vierwertigen Actinidionenkomplexen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu erhalten. Hierzu wurden Komplexe mit dem N-Donorliganden *n*Pr-BTP, dem O-Donorliganden TEDGA und dem N,O-Donorliganden Et-Pic hergestellt und charakterisiert.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Lanthanidkomplexe (Ln = La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III), Lu(III) und Y(III)) mit dem Diglycolamid TEDGA in D₂O mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im ersten Schritt der Untersuchung wurde die Speziation im für NMR-Spektroskopie relevanten Konzentrationsbereich untersucht. Diese Untersuchung ergab für alle Ln(III)-Ionen die Bildung des [Ln(TEDGA)₃]⁺ Komplexes. Allerdings sind gravierende Unterschiede in den Komplexstabilitäten zwischen frühen und späten Ln(III)-Ionen zu beobachten. Für die frühen Ln(III) wurden stetige Veränderungen der ¹H-Verschiebungen abhängig von der Ligandkonzentration beobachtet. Diese sind auf dynamische Austauschprozesse zwischen dem 1:3-Komplex und dem freien Liganden zurückzuführen. Massenspektrometrische Analysen aller Komplexlösungen bestätigten, dass die Speziation für alle Ln(III)-Ionen trotz unterschiedlicher Komplexstabilitäten identisch ist. In allen Fällen wurde der [Ln(TEDGA)₃]³⁺ Komplex nachgewiesen.

Weiterhin wurden mit Hilfe des diamagnetischen [Lu(TEDGA)₃]³⁺ Komplexes die paramagnetischen Verschiebungen δ^{para} der ¹H- und ¹³C-Kerne in den paramagnetischen Ln(III)-Komplexen ermittelt. Anhand der temperaturabhängigen paramagnetischen Verschiebung wurde mittels Bleaney-Methode die Trennung von PCS und FCS durchgeführt. Die Analyse ergab hierbei jedoch viel zu hohe FCS-Anteile für die Protonen sowie die Kohlenstoffatome der Amidseitenketten. Das Bleaney-Modell ist demnach nicht auf Ln-TEDGA-Systeme anwendbar. Damit reiht sich das Ln-TEDGA-System in eine Vielzahl von Systemen ein, die die Bleaney'schen Annahmen widerlegen.

Erste Erkenntnisse zu den Bindungsverhältnissen der O-Ln(III)-Bindung und der O-An(III)-Bindung wurden aus den $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ -HMQC-Korrelationsspektren der diamagnetischen Ionen La(III), Lu(III) und Y(III) sowie der paramagnetischen Ionen Ce(III), Sm(III) und Am(III) gewonnen. Die beobachteten ^{15}N Verschiebungen des Amidstickstoffes unterscheiden sich nur wenig von der des freien Liganden ($\Delta(\delta^{15}\text{N}) = 1\text{-}8$ ppm). Ein erhöhter kovalenter Anteil in der O-Am(III)-Bindung konnte nicht nachgewiesen werden. Demnach verfügen die O-Am(III)- und O-Ln(III)-Bindungen über vergleichbare Eigenschaften.

Zusätzlich zu den dreiwertigen Ionen wurde die Komplexierung der vierwertigen Ionen Th(IV) und Pu(IV) mit TEDGA untersucht. Für Th(IV) wird sowohl in D_2O als auch in CD_3CN die Bildung von $[\text{Th}(\text{TEDGA})_2]^{4+}$ beobachtet. Für Pu(IV) ist die Komplexstöchiometrie nicht eindeutig. Die Vermutung liegt jedoch nahe, dass ebenfalls $[\text{Pu}(\text{TEDGA})_2]^{4+}$ gebildet wird. Zusätzlich ist die Bildung eines Pu(VI)-Komplexes in geringen Mengen zu beobachten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Komplexierung der dreiwertigen Ionen La(III), Sm(III), Y(III), Lu(III) und Am(III) mit dem N,O-Donorliganden Et-Pic NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde zunächst die Komplexstöchiometrie überprüft. Hierbei wurde die sukzessive Komplexierung des Zentralions beobachtet. $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_1]^{3+}$, $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_2]^{3+}$ und $[\text{Ln}(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ zeigten im aromatischen sowie im aliphatischen Bereich zwischen 4 ppm und 3 ppm unterscheidbare Signale. Die Bildung des 1:3-Komplexes wurde zudem mittels Massenspektrometrie für alle Ln(III)-Ionen verifiziert.

Ein erhöhter kovalenter Bindungscharakter wurde für die O-Am(III)-Bindung nicht nachgewiesen. Demnach besitzen O-Am(III)- sowie der O-Ln(III)-Bindung vergleichbare Bindungseigenschaften. Dies ergibt sich aus dem direkten Vergleich der $\delta(^{13}\text{C})$ und $\delta(^{15}\text{N})$ -Daten. Für die N-Am(III)-Bindung legen die ^{13}C -Daten jedoch einen geringen Unterschied zur N-Ln(III)-Bindung nahe. Dabei weisen die Kohlenstoffatome des koordinierten Pyridinrings zwischen dem Am(III)- und Ln(III)-Komplex unterschiedliche Trends in der chemischen Verschiebung auf. Dies ist ein wichtiger Hinweis auf einen leicht höheren kovalenten Bindungsanteil in der Am(III)-N-Bindung im Vergleich zur Ln(III)-N-Bindung.

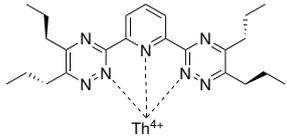
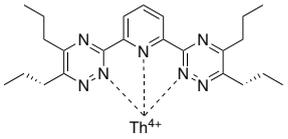
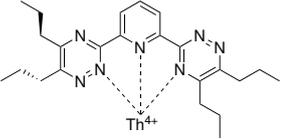
Neben den NMR-Studien wurde die Komplexierung der dreiwertigen Ionen mittels TRLFS untersucht. Sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) wird die sukzessive Komplexierung des Metallions durch den Picolindiamidliganden beobachtet. Dabei zeichnen sich die 1:3-Komplexe durch sehr hohe Fluoreszenzintensitätsfaktoren (f_i -Faktor) von 14 ± 1.5 (Cm(III)) und 72 ± 10 (Eu(III)) aus. Die Stabilitätskonstanten $\log \beta$ in Ace-

	$\log \beta_{Cm(III)}$	$\log \beta_{Eu(III)}$
$[M(Et-Pic)_1]^{3+}$	4.3 ± 0.3	4.2 ± 0.3
$[M(Et-Pic)_2]^{3+}$	7.2 ± 0.3	6.5 ± 0.3
$[M(Et-Pic)_3]^{3+}$	7.6 ± 0.4	6.3 ± 0.3

tonitril mit 10%_{vol} Wasser sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Für die Komplexierung von Cm(III) mit Et-Pic wurden darüber hinaus thermodynamische Daten bestimmt. Diese zeigen, dass es sich bei der Bildung des 1:1-Komplexes um eine exotherme und bei der Bildung des 1:2- sowie des 1:3-Komplexes um endotherme Reaktionen handelt, die alle entropiegetrieben sind. Aus den Stabilitätskonstanten der 1:3-Komplexe folgt ein Trennfaktor von 20. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit Extraktionsdaten aus der Literatur für die Americium/Europium-Trennung im Bereich von 1.4-6.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurde die Komplexierung von Th(IV) mit dem N-Donorliganden *n*Pr-BTP mittels NMR-Spektroskopie untersucht. $[Th(nPr-BTP)_3]^{4+}$ wurde hierbei in einer Vielzahl von deuterierten Lösungsmitteln hergestellt. Dabei zeigte sich, dass abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel der Ligand im Th(IV)-Komplex unterschiedliche Konfigurationen besitzt. In polar-protischen Lösungsmitteln wie Methanol wird die Symmetrie des Liganden im Komplex aufgehoben. Im Gegensatz dazu bildet sich in polar-aprotischen Lösungsmitteln wie THF ein symmetrischer Komplex. Dabei weist der symmetrische Komplex dieselbe Komplexstruktur auf, die bereits für die dreiwertigen Lanthanidionen- und den Am(III)-Komplex beobachtet wurde. Basierend auf der NMR-Analyse wurden zwei mögliche Ligandkonfigurationen für die asymmetrische Komplexspezies postuliert. Bei flip- $[Th(nPr-BTP)_3]^{4+}$ wird die Symmetrie durch die Rotation eines 1,2,4-Triazinrings um die C_{pyr}-C_{triazin}-Bindung aufgehoben. Dadurch bindet einer der 1,2,4-Triazinringe über das Stickstoffatom in 4-Position an das Th(IV)-Ion. Für die asymmetrische Konfiguration resultiert die Asymmetrie aus einer unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Propylseitenketten. Beide asymmetrischen Komplexspezies sowie die symmetrische Komplexspezies wurden zusätzlich mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen charakterisiert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Auf Basis der ermittelten Werte für ΔG handelt es sich bei der asymmetrischen Th(IV)-Spezies um asym- $[Th(nPr-BTP)_3]^{4+}$. Folglich wird die Asymmetrie des Liganden durch eine Reorganisation der *n*Pr-Seitenketten verursacht. Dabei profitiert der asym-Komplex von einer erhöhten Wechselwirkung des komplexierten Liganden mit den polar-protischen

			
	sym-[Th(<i>n</i> Pr-BTP) ₃] ⁴⁺	asym-[Th(<i>n</i> Pr-BTP) ₃] ⁴⁺	flip-[Th(<i>n</i> Pr-BTP) ₃] ⁴⁺
ΔG [kJ mol ⁻¹]	-	7.8	166.3
r(Th-N _{pyr}) [pm]	265	264	261
r(Th-N _{triazin}) [pm]	262	261	259 ^a /285 ^b

^a nicht gedrehter Ring, ^a gedrehter Ring

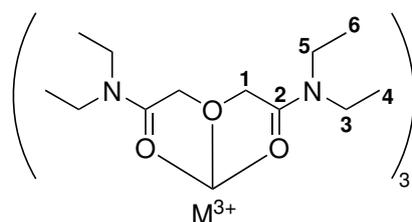
Lösungsmittelmolekülen über zusätzliche H-Brückenbindungen. Dies konnte sowohl mit Hilfe von quantenmechanischen Rechnungen als auch experimentell in binären Lösungsmittelgemischen belegt werden. Die experimentellen Befunde demonstrieren, dass die Bildung der asymmetrischen Komplexspezies nicht direkt von der Lösungsmittelpolarität, sondern vielmehr von den molekularen Eigenschaften der Lösungsmittelkomponenten abhängt.

Aus den ¹⁵N-Verschiebungen der komplexierenden Stickstoffatome kann geschlossen werden, dass die Bindungseigenschaften der N-Th-Bindung im sym-[Th(*n*Pr-BTP)₃]⁴⁺ und asym-[Th(*n*Pr-BTP)₃]⁴⁺ Komplex ähnlich sind. Im Vergleich zu Am(III) zeigt Th(IV) nur einen geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Stickstoffatome des Liganden. Daraus folgt, dass die Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallion eher lanthanidenähnlich und somit weitestgehend elektrostatisch ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vorliegende Arbeit eine Vielzahl neuer Erkenntnisse zur Wechselwirkung von Lanthanid- und Actinidionen verschiedener Oxidationsstufen mit organischen Donorliganden liefert. Durch systematische und gleichzeitig detailreiche Grundlagenstudien konnte hierbei ein in sich schlüssiges Bild gezeichnet werden, welches durch ergänzende Methoden wie TRLFS oder DFT-Rechnungen vervollständigt wurde. Insgesamt zeigt sich, dass die NMR-Spektroskopie nicht nur als sehr gute Methode zur Strukturaufklärung eines Komplexes geeignet ist, sondern vielmehr detailreiche Informationen zur direkten Metall-Ligand-Wechselwirkung sowie Komplex-Solvens-Wechselwirkung liefern kann. Damit stellen die umfassenden NMR-spektroskopischen Studien zur Komplexbildung von dreiwertigen und vierwertigen f-Elementen mit TEDGA, Et-Pic und *n*Pr-BTP einen signifikanten Beitrag zum besseren Verständnis der Komplexchemie der Lanthanid- und Actinidionen dar.

6 Analytik

6.1 [M(TEDGA)₃](NO₃)₃



6.1.1 [Ln(TEDGA)₃](NO₃)₃

[La(TEDGA)₃](NO₃)₃

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 4.71 (s, 4H, H-1), 3.47 (q, ³J_{H₃-H₄} = 7.2 Hz, 4H, H-3), 3.33 (q, ³J_{H₅-H₆} = 7.3 Hz, 4H, H-5), 1.23 (t, ³J_{H₅-H₆} = 7.3 Hz, 6H, H-6), 1.18 (t, ³J_{H₃-H₄} = 7.2 Hz, 6H, H-4).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 170.3 (C_q, C-2), 69.6 (C_s, C-1), 41.8 (C_s, C-5), 41.2 (C_s, C-3), 12.6 (C_p, C-6), 11.9 (C_p, C-4).

¹⁵N NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 137*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[La(TEDGA)₃(NO₃)₃]²⁺ = LaC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 466.7147, gefunden: 466.7151,

[Ca(TEDGA)₂(NO₃)₃]⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,

[La(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = LaC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 751.2385, gefunden: 751.2398,

[La(TEDGA)₃(NO₃)₃ + La(NO₃)₂]²⁺ = La₂C₃₆H₇₂N₁₁O₂₄, berechnet: 1320.2861, gefunden: 1320.2881.

[Ce(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 5.61 (br. s, 4H, H-1), 3.96 (br. s, 4H, H-3), 3.62 (q, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 7.2$ Hz, 4H, H-5), 1.39 (br. s, 12H, H-4/H-6).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 171.5 (C_q, C-2), 71.9 (C_s, C-1), 43.0 (C_s, C-5), 42.2 (C_s, C-3), 12.6 (C_p, C-6), 12.0 (C_p, C-4).

¹⁵N NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 144*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Ce(TEDGA)₃(NO₃)₃]²⁺ = CeC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 467.2147, gefunden: 467.2146,

[Ca(TEDGA)₂(NO₃)₃]⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,

[Ce(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = CeC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 752.2385, gefunden: 752.2389,

[Ce(TEDGA)₃(NO₃)₃ + Ce(NO₃)₂]²⁺ = Ce₂C₃₆H₇₂N₁₁O₂₄, berechnet: 1332.2860, gefunden: 1322.2892.

[Pr(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 7.56 (br. s, 4H, H-3), 4.25 (br. s, 4H, H-1), 4.11 (br. s, 4H, H-5), 1.62 (br. s, 6H, H-6), 1.30 (br. s, 6H, H-4).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 176.7 (C_q, C-2), 77.6 (C_s, C-1), 44.7 (C_s, C-5), 43.1 (C_s, C-3), 12.7 (C_p, C-6), 12.0 (C_p, C-4).

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Pr(TEDGA)₃(NO₃)₃]²⁺ = PrC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 467.7158, gefunden: 467.7154,

[Pr(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = PrC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 753.2407, gefunden: 753.2406,

[Pr(TEDGA)₃(NO₃)₃ + Pr(NO₃)₂]²⁺ = Pr₂C₃₆H₇₂N₁₁O₂₄, berechnet: 1324.2905, gefunden: 1324.2931.

[Nd(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 5.23 (br. s, 4H, H-3), 4.68 (br. s, 4H, H-1), 3.67 (br. s, 4H, H-5), 2.38 (br. s, 6H, H-4), 1.46 (t, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 6.8$ Hz, 6H, H-6).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 175.5 (C_q, C-2), 74.2 (C_s, C-1), 45.0 (C_s, C-5), 44.3 (C_s, C-3), 13.0 (C_p, C-6), 12.4 (C_p, C-4).

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

$[\text{Nd}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+} = \text{NdC}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_7\text{O}_{12}$, berechnet: 468.2158, gefunden: 468.2157,

$[\text{Nd}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+ = \text{NdC}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}$, berechnet: 754.2407, gefunden: 754.2408,

$[\text{Nd}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)_3 + \text{Nd}(\text{NO}_3)_2]^{2+} = \text{Nd}_2\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_{11}\text{O}_{24}$, berechnet: 1330.2966, gefunden: 1330.2999.

[Sm(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 4.51 (s, 4H, H-1), 3.72 (q, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.2$ Hz, 4H, H-3), 3.37 (q, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 7.3$ Hz, 4H, H-5), 1.36 (t, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.2$ Hz, 6H, H-4), 1.26 (t, $^3J_{\text{H}_5\text{-H}_6} = 7.3$ Hz, 6H, H-6).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 172.1 (C_q, C-2), 69.3 (C_s, C-1), 41.4 (C_s, C-5), 42.0 (C_s, C-3), 12.6 (C_p, C-6), 12.1 (C_p, C-4).

¹⁵N NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 138*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

$[\text{Sm}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+} = \text{SmC}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_7\text{O}_{12}$, berechnet: 473.2218, gefunden: 473.2216,

$[\text{Sm}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+ = \text{SmC}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}$, berechnet: 764.2528, gefunden: 764.2529,

$[\text{Sm}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)_3 + \text{Sm}(\text{NO}_3)_2]^{2+} = \text{Sm}_2\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_{11}\text{O}_{24}$, berechnet: 1343.3125, gefunden: 1343.3160.

[Eu(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 3.13 (br. s, 8H, H-1/H-5), 2.46 (br. s, 4H, H-3), 1.06 (t, $^3J_{\text{H}_3\text{-H}_4} = 7.2$ Hz, 6H, H-6), 0.37 (br. s, 6H, H-4).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 160.3 (C_q, C-2), 55.9 (C_s, C-1), 39.5 (C_s, C-5), 37.7 (C_s, C-3), 13.4 (C_p, C-6), 11.4 (C_p, C-4).

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Eu(TEDGA)₃(NO₃)₂]²⁺ = EuC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 473.7226, gefunden: 472.7216,
 [Eu(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = EuC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 765.2542, gefunden: 765.2545,
 [Eu(TEDGA)₃(NO₃)₃ + Eu(NO₃)₂]²⁺ = Eu₂C₃₆H₇₂N₁₁O₂₄, berechnet: 1348.3176, gefunden: 1346.3195.

[Tb(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 16.38 (br. s, 4H, H-3), 9.00 (br. s, 4H, H-4), 3.67 (br. s, 4H, H-5), 1.04 (br. s, 6H, H-6), -10.00 (br. s, 4H, H-1b), -15.00 (br. s, 4H, H-1a).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 127.7 (C_q, C-2), 50.4 (C_s, C-3), 30.5 (C_s, C-5), 22.8 (C_p, C-4), 17.7 (C_p, C-6), -6.4 (C_s, C-1).

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Tb(TEDGA)₃(NO₃)₂]²⁺ = TbC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 476.7246, gefunden: 476.7242,
 [Ca(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,
 [Tb(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = TbC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 771.2584, gefunden: 771.2581,
 [Tb(TEDGA)₃(NO₃)₃ + Tb(NO₃)₂]²⁺ = Tb₂C₃₆H₇₂N₁₁O₂₄, berechnet: 1360.3259, gefunden: 1360.3282.

[Dy(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 13.22 (br. s, 4H, H-3), 6.12 (br. s, 4H, H-4), 4.31 (br. s, 4H, H-5), 1.77 (br. s, 6H, H-6), -6.25 (br. s, 4H, H-1b), -8.97 (br. s, 4H, H-1a).

^{13}C NMR (100.63 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 139.8 (C_q , C-2), 48.6 (C_s , C-3), 33.5 (C_s , C-5), 20.1 (C_p , C-4), 17.7 (C_p , C-6), 8.9 (C_s , C-1).

MS (ESI⁺, $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOH}$)

$[\text{Dy}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+} = \text{DyC}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_7\text{O}_{12}$, berechnet: 479,2266, gefunden: 479.2262,

$[\text{Dy}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+ = \text{DyC}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}$, berechnet: 776.2622, gefunden: 776.2627,

$[\text{Dy}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)_3 + \text{Tb}(\text{NO}_3)_2]^{2+} = \text{Dy}_2\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_{11}\text{O}_{24}$, berechnet: 1370.3335, gefunden: 1370.3390.

$[\text{Ho}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$

^1H -NMR (400.13 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 23.22 (br. s, 4H, H-3a), 18.90 (br. s, 4H, H-3b), 6.12 (br. s, 4H, H-4), 3.25 (br. s, 4H, H-5), 2.27 (br. s, 6H, H-6), -17.24 (br. s, 4H, H-1b), -28.18 (br. s, 4H, H-1a).

^{13}C NMR (100.63 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 138.7 (C_q , C-2), 57.2 (C_s , C-3), 36.0 (C_s , C-5), 28.8 (C_p , C-4), 17.4 (C_p , C-6), -9.6 (C_s , C-1).

MS (ESI⁺, $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOH}$)

$[\text{Ho}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+} = \text{HoC}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_7\text{O}_{12}$, berechnet: 479.7271, gefunden: 479.7271,

$[\text{Ho}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+ = \text{HoC}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}$, berechnet: 777.2633, gefunden: 777.2640.

$[\text{Er}(\text{TEDGA})_3](\text{NO}_3)_3$

^1H -NMR (400.13 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 8.41 (br. s, 4H, H-3a), 6.53 (br. s, 4H, H-3b), 5.61 (br. s, 4H, H-4), 3.24 (br. s, 4H, H-5), 1.50 (br. s, 6H, H-6), -2.80 (br. s, 4H, H-1b), -7.46 (br. s, 4H, H-1a).

^{13}C NMR (100.63 MHz, D_2O , 300 K)

δ [ppm] = 136.8 (C_q , C-2), 44.2 (C_s , C-3), 37.3 (C_s , C-5), 26.5 (C_s , C-1), 17.3 (C_p , C-4), 15.2 (C_p , C-6),

MS (ESI⁺, $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOH}$)

$[\text{Er}(\text{TEDGA})_3(\text{NO}_3)]^{2+} = \text{ErC}_{36}\text{H}_{72}\text{N}_7\text{O}_{12}$, berechnet: 480,2271, gefunden: 480.2269,

$[\text{Er}(\text{TEDGA})_2(\text{NO}_3)_2]^+ = \text{ErC}_{24}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_{12}$, berechnet: 778.2633, gefunden: 778.2636.

[Tm(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 39.88 (br. s, 4H, H-1a), 27.17 (br. s, 4H, H-1b), 4.48 (br. s, 4H, H-5), 0.20 (br. s, 6H, H-6), -13.75 (br. s, 4H, H-3b), -16.74 (br. s, 6H, H-4), -19.49 (br. s, 4H, H-3a).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 136.4 (C_q, C-2), 103.1 (C_s, C-1), 38.4 (C_s, C-5), 20.5 (C_s, C-3), 12.8 (C_p, C-6), -5.6 (C_p, C-4).

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Tm(TEDGA)₃(NO₃)₂]²⁺ = TmC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 481,7291, gefunden: 481.7291,

[Ca(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,

[Tm(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = TmC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 781.2672, gefunden: 781.2679.

[Yb(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 14.33 (br. s, 4H, H-1a), 11.30 (br. s, 4H, H-1b), 3.51 (br. s, 4H, H-5), 0.85 (br. s, 6H, H-6), -1.18 (br. s, 4H, H-3b), -2.88 (br. s, 4H, H-3a), -3.50 (br. s, 6H, H-4).

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 154.2 (C_q, C-2), 76.4 (C_s, C-1), 41.1 (C_s, C-5), 36.3 (C_s, C-3), 12.7 (C_p, C-6), 7.5 (C_p, C-4).

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Yb(TEDGA)₃(NO₃)₂]²⁺ = YbC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 484,2314, gefunden: 484.2314,

[Ca(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,

[Yb(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = YbC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 786.2719, gefunden: 786.2726.

[Lu(TEDGA)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 4.89 (br. s, 4H, H-1), 3.51 (br. s, 2H, H-3a), 3.36 (q, ³J_{H₅-H₆ = 7.2 Hz, 4H, H-3b/H-5), 1.25 (t, ³J_{H₅-H₆ = 7.2 Hz, 6H, H-6), 1.16 (t, ³J_{H₃-H₄ = 7.2 Hz, 6H, H-4).}}}

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 170.8 (C_q, C-2), 69.0 (C_s, C-1), 42.4 (C_s, C-5), 41.9 (C_s, C-3), 12.5 (C_p, C-6), 11.9 (C_p, C-4).

¹⁵N NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 138*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Lu(TEDGA)₃]³⁺ = LuC₃₆H₇₂N₆O₉, berechnet: 302.4923, gefunden: 302.4922,

[Lu(TEDGA)₂(NO₃)²⁺ = LuC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 362.6430, gefunden: 362.6429,

[Lu(TEDGA)₃(NO₃)²⁺ = LuC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 484.7324, gefunden: 484.7323,

[Ca(TEDGA)₂(NO₃)⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,

[Lu(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = LuC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 787.2738, gefunden: 787.2744.

[Y(TEDGA)₃](NO₃)₃

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 4.87 (br. s, 4H, H-1), 3.44 (br. s, 4H, H-3), 3.36 (q, ³J<sub>H₅-H₆ = 7.2 Hz, 4H, H-5),
1.25 (t, ³J_{H₅-H₆ = 7.2 Hz, 6H, H-6), 1.16 (t, ³J_{H₃-H₄ = 7.3 Hz, 6H, H-4).}}</sub>

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 170.4 (C_q, C-2), 69.2 (C_s, C-1), 42.4 (C_s, C-5), 41.8 (C_s, C-3), 12.5 (C_p, C-6),
11.9 (C_p, C-4).

¹⁵N NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 139*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

MS (ESI⁺, D₂O/MeOH)

[Y(TEDGA)₃(NO₃)²⁺ = YC₃₆H₇₂N₇O₁₂, berechnet: 441.7149, gefunden: 441.7149,

[Ca(TEDGA)₂(NO₃)⁺ = CaC₂₄H₄₈N₅O₉, berechnet: 590.3078, gefunden: 590.3080,

[Y(TEDGA)₂(NO₃)₂]⁺ = YC₂₄H₄₈N₆O₁₂, berechnet: 701.2389, gefunden: 701.2392.

6.1.2 [Am(TEDGA)₃](NO₃)₃

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 4.59 (s, 4H, H-1), 3.48 (q, ³J<sub>H₃-H₄ = 7.2 Hz, 4H, H-3), 3.41 (q, ³J<sub>H₅-H₆ = 7.2 Hz,
4H, H-5), 1.21 (t, ³J_{H₅-H₆ = 7.2 Hz, 6H, H-6), 1.14 (t, ³J_{H₃-H₄ = 7.3 Hz, 6H, H-4).}}</sub></sub>

¹³C NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm]= 176.6 (C_q, C-2), 69.1 (C_s, C-1), 41.6 (C_s, C-3), 41.2 (C_s, C-5), 13.5 (C_p, C-6),

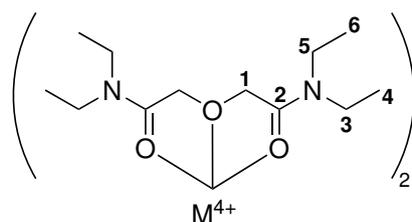
12.3 (C_p, C-4).

¹⁵N NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 139*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

6.2 [An(TEDGA)₂]⁴⁺



[Th(TEDGA)₂]⁴⁺

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 5.02 (br. s, 4H, H-1), 3.55 (br. s, 4H, H-3), 3.40 (br. s, 4H, H-5), 1.27 (br. s, 6H, H-6), 1.25 (br. s, 6H, H-4).

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 4.81 (br. s, 4H, H-1), 3.40 (br. s, 4H, H-3), 3.26 (q, ³J_{H₅-H₆} = 7.2 Hz, 4H, H-5), 1.19 (br. s, 6H, H-4), 1.14 (br. s, 6H, H-5).

¹³C NMR (100.63 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 71.1 (C_s, C-1), 42.5 (C_s, C-5), 41.8 (C_s, C-3), 12.4 (C_p, C-4/C-6), 11.9 (C_p, C-4/C-6).

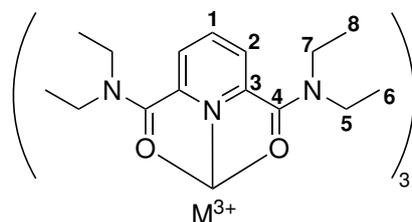
[Pu(TEDGA)₂]⁴⁺

¹H-NMR (400.13 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 4.46 (br. s, H-1), 3.23 (br. s, 8H, H-3/h-5), 1.22 (br. s, 12H, H-4/H-6).

¹³C NMR (100.63 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 170.0 (br., C_q, C-2) 68.1 (br., C_s, C-1), 41.4 (br., C_s, C-3/C-5), 12.1 (br., C_p, C-4/C-6).

6.3 $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ 6.3.1 $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$ $[\text{La}(\text{Et-Pic})_3](\text{OTf})_3$ $^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , 300 K):

δ [ppm] = 8.24 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 7.8$ Hz, 1H, H-1), 7.91 (d, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 7.8$ Hz, 2H, H-2), 3.60 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 4H, H-7), 3.33 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 4H, H-5), 1.32 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 6H, H-8), 1.02 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 6H, H-6).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 169.1 (C_q , C-4), 150.5 (C_q , C-3), 141.2 (C_s , C-1), 126.1 (C_s , C-2), 44.4 (C_s , C-7), 42.0 (C_s , C-5), 13.2 (C_p , C-8), 11.4 (C_p , C-6).

 $^{15}\text{N-NMR}$ (40.58 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 299* (N_{pyr}), 143* ($\text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$).

*Verschiebung aus ^1H , ^{15}N -HMQC entnommen.

 $^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = -79.29 (CF_3SO_3^-).

MS (ESI⁺, MeOH)

$[\text{La}(\text{Et-Pic})_3(\text{OTf})]^{2+} = \text{LaC}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_9\text{SF}_3$, berechnet: 559.6973, gefunden: 559.6976,

$[\text{La}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})(\text{MeO})]^+ = \text{LaC}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_8\text{SF}_3$, berechnet: 873.2339, gefunden: 873.2359,

$[\text{La}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})_2]^+ = \text{LaC}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{F}_6$, berechnet: 991.1675, gefunden: 991.1692.

 $[\text{Sm}(\text{Et-Pic})_3](\text{OTf})_3$ $^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , 300 K):

δ [ppm] = 8.45 (br. s, 1H, H-1), 8.14 (br. s, 2H, H-2), 3.65 (br. s, 4H, H-7), 3.23 (br. s, 4H, H-5), 1.36 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 6.7$ Hz, 6H, H-8), 0.84 (br. t, 6H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 171.0 (C_q , C-4), 151.0 (C_q , C-3), 142.3 (C_s , C-1), 126.4 (C_s , C-2), 44.5 (C_s , C-7), 42.7 (C_s , C-5), 13.2 (C_p , C-8), 11.3 (C_p , C-6).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.58 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 144* ($\text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$).

*Verschiebung aus ^1H , $^{15}\text{N-HMQC}$ entnommen.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = -79.28 (CF_3SO_3^-).

MS (ESI⁺, MeOH)

$[\text{Sm}(\text{Et-Pic})_3(\text{OTf})]^{2+} = \text{SmC}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_9\text{SF}_3$, berechnet: 566.2044, gefunden: 566.2048,

$[\text{Sm}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})(\text{MeO})]^+ = \text{SmC}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_8\text{SF}_3$, berechnet: 886.2482, gefunden: 886.2498,

$[\text{Sm}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})_2]^+ = \text{SmC}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{F}_6$, berechnet: 1004.1817, gefunden: 1004.1836.

$[\text{Lu}(\text{Et-Pic})_3](\text{OTf})_3$

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, CD_3CN , 300 K):

δ [ppm] = 8.36 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 7.8$ Hz, 1H, H-1), 8.08 (d, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 7.8$ Hz, 2H, H-2), 3.76-3.70 (m, 4H, H-7), 3.35-3.25 (m, 2H, H-5a), 3.17-3.08 (m, 2H, H-5b), 1.40 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 6H, H-8), 0.87 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 6H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 168.4 (C_q , C-4), 148.0 (C_q , C-3), 141.8 (C_s , C-1), 127.5 (C_s , C-2), 44.8 (C_s , C-7), 43.5 (C_s , C-5), 13.2 (C_p , C-8), 11.4 (C_p , C-6).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.58 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = 297* (N_{pyr}), 144* ($\text{R}_2\text{N}-\text{C}=\text{O}$).

*Verschiebung aus ^1H , $^{15}\text{N-HMQC}$ entnommen.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, CD_3CN , 300 K)

δ [ppm] = -79.28 (CF_3SO_3^-).

MS (ESI⁺, MeOH)

$[\text{Lu}(\text{Et-Pic})_3(\text{OTf})]^{2+} = \text{LuC}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_9\text{SF}_3$, berechnet: 577.7150, gefunden: 577.7148,

$[\text{Lu}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})(\text{MeO})]^+ = \text{LuC}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_8\text{SF}_3$, berechnet: 909.2692, gefunden: 909.2700,

$[\text{Lu}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})_2]^+ = \text{LuC}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{F}_6$, berechnet: 1027.2029, gefunden: 1027.2034.

[Y(Et-Pic)₃](OTf)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, CD₃CN, 300 K):

δ [ppm] = 8.34 (t, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 8.06 (d, $^3J_{\text{H}_1-\text{H}_2} = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 3.75-3.68 (br. m, 4H, H-7), 3.36-3.27 (br. m, 2H, H-5a), 3.20-3.11 (br. m, 2H, H-5b), 1.39 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 6H, H-8), 0.90 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.2$ Hz, 6H, H-6).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 168.2 (C_q, C-4), 148.5 (C_q, C-3), 141.9 (C_s, C-1), 127.2 (C_s, C-2), 44.8 (C_s, C-7), 43.3 (C_s, C-5), 13.2 (C_p, C-8), 11.4 (C_p, C-6).

¹⁵N-NMR (40.58 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 297* (N_{pyr}), 146* (R₂N-C=O).

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = -79.28 (CF₃SO₃⁻).

MS (ESI⁺, MeOH)

$[\text{Y}(\text{Et-Pic})_3(\text{OTf})]^{2+} = \text{YC}_{46}\text{H}_{69}\text{N}_9\text{O}_9\text{SF}_3$, berechnet: 534,6975, gefunden: 534.6972,

$[\text{Y}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})(\text{MeO})]^+ = \text{YC}_{32}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_8\text{SF}_3$, berechnet: 823.2343, gefunden: 823.2348,

$[\text{Y}(\text{Et-Pic})_2(\text{OTf})_2]^+ = \text{YC}_{32}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{F}_6$, berechnet: 941.1679, gefunden: 941.1683.

6.3.2 [Am(Et-Pic)₃](NO₃)₃**¹H-NMR** (400.13 MHz, CD₃CN, 300 K):

δ [ppm] = 7.87-7.75 (m, 3H, H-1/H-2), 3.60 (q, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.8$ Hz, 4H, H-7), 3.33 (br s, 4H, H-5), 1.21 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.0$ Hz, 6H, H-6), 1.19 (t, $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_5} = 7.8$ Hz, 6H, H-8).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CD₃CN, 300 K)

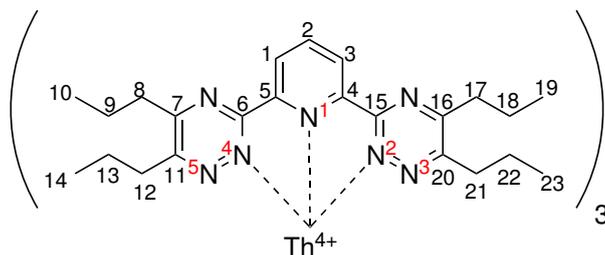
δ [ppm] = 172.3* (C_q, C-4), 153.5 (C_q, C-3), 141.4 (C_s, C-1), 121.4 (C_s, C-2), 43.5 (C_s, C-7), 40.7 (C_s, C-5), 13.8 (C_p, C-6), 12.1 (C_p, C-8).

*Verschiebung aus ¹H, ¹³C-HMBC entnommen.

¹⁵N-NMR (40.58 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 137* (R₂N-C=O).

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

6.4 [Th(*n*Pr-BTP)₃]⁴⁺**Methanol-d₄****¹H-NMR** (400.13 MHz, MeOD-d₄, 300 K)

δ [ppm] = 9.20 (d, $^3J_{H_2-H_3} = 8.0$ Hz, 1H, H-3), 9.15 (d, $^3J_{H_1-H_2} = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 8.79 (dd, $^3J_{H_1-H_2}/^3J_{H_2-H_3} = 8.0$ Hz, 1H, H-2), 2.78-2.70 (m, 1H, H-17a), 2.60-2.52 (m, 1H, H-17b), 2.43 (t, $^3J_{H_{12}-H_{13}} = 7.8$ Hz, 2H, H-12), 1.99-1.86 (m, 6H, H-8/H-9/H-21), 1.30 (sex, $^3J_{H_{17}-H_{18}} = 7.6$ Hz, $^3J_{H_{18}-H_{19}} = 7.3$ Hz, 2H, H-18), 1.14-1.10 (m, 2H, H-22), 1.03 (t, $^3J_{H_{22}-H_{23}} = 7.6$ Hz, 3H, H-23), 0.97-0.87 (m, 1H, H-13a), 0.88-0.76 (m, 1H, H-13b), 0.82 (t, $^3J_{H_{18}-H_{19}} = 7.3$ Hz, 3H, H-19), 0.53 (t, $^3J_{H_{13}-H_{14}} = 7.3$ Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (100.63 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 167.1 (C_q, C-11), 166.7 (C_q, C-16), 162.5 (C_q, C-6), 161.3 (C_q, C-7), 160.4 (C_q, C-20), 159.6 (C_q, C-15), 153.4 (C_q, C-4), 152.7 (C_q, C-5), 143.5 (C_t, C-2), 128.7 (C_t, C-3), 128.6 (C_t, C-1), 34.7 (C_s, C-8), 34.2 (C_s, C-21), 33.4 (C_s, C-17), 33.3 (C_s, C-12), 20.2 (C_s, C-13), 20.1 (C_s, C-18), 19.1 (C_s, C-22), 18.9 (C_s, C-9), 12.9 (C_p, C-14), 12.7 (C_p, C-10), 12.5 (C_p, C-23), 12.4 (C_p, C-19).

¹⁵N-NMR (40.56 MHz, D₂O, 300 K)

δ [ppm] = 387 (d, $^1J_{N_2-N_3} = 20.8$ Hz, N-3), 386 (d, $^1J_{N_4-N_5} = 20.8$ Hz, N-5), 327 (d, $^1J_{N_2-N_3} = 20.8$ Hz, N-2), 325 (d, $^1J_{N_4-N_5} = 20.8$ Hz, N-4), 287 (N-1)*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.**¹⁹F-NMR** (376.50 MHz, iPrOD-d₈, 300 K) δ [ppm] = -79.99 (CF₃SO₃⁻).**Isopropanol-d₈****¹H-NMR** (400.13 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm] = 9.16 (d, $^3J_{H_2-H_3} = 8.0$ Hz, 1H, H-3), 9.07 (d, $^3J_{H_1-H_2} = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 8.79

(dd, ${}^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/{}^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 8.0$ Hz, 1H, H-2), 2.59 (t, ${}^3J_{\text{H}_{17}\text{-H}_{18}} = 7.4$ Hz, 2H, H-17), 2.47-2.23 (m, 2H, H-12), 2.06-1.92-1.80 (m, 6H, H-8/H-9/H-21), 1.45-1.26 (m, 2H, H-18), 1.06 (t, ${}^3J_{\text{H}_9\text{-H}_{10}} = 7.4$ Hz, 3H, H-22), 0.99 (t, ${}^3J_{\text{H}_{22}\text{-H}_{23}} = 7.5$ Hz, 3H, H-23), 0.92 (t, ${}^3J_{\text{H}_{18}\text{-H}_{19}} = 7.4$ Hz, 3H, H-19) 0.85-0.79 (m, 2H, H-13), 0.53 (t, ${}^3J_{\text{H}_{13}\text{-H}_{14}} = 7.5$ Hz, 3H, H-14).

¹³C-NMR (100.63 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm]= 166.9 (C_q, C-11), 166.0 (C_q, C-16), 162.8 (C_q, C-6), 160.9 (C_q, C-7), 160.1 (C_q, C-20), 159.9 (C_q, C-15), 154.0 (C_q, C-4), 152.5 (C_q, C-5), 143.0 (C_t, C-2), 128.6 (C_t, C-3), 128.5 (C_t, C-1), 34.1 (C_s, C-8), 33.9 (C_s, C-21), 33.7 (C_s, C-17/12), 20.6 (C_s, C-13), 19.9 (C_s, C-18), 18.9 (C_s, C-22), 18.5 (C_s, C-9), 13.7 (C_p, C-14), 13.3 (C_p, C-10), 13.1 (C_p, C-23), 13.0 (C_p, C 19).

¹⁵N-NMR (40.56 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm]= 388 (d, ${}^1J_{\text{N}_2\text{-N}_3} = 20.8$ Hz, N-3), 386 (d, ${}^1J_{\text{N}_4\text{-N}_5} = 20.8$ Hz, N-5), 327 (d, ${}^1J_{\text{N}_2\text{-N}_3} = 20.8$ Hz, N-2), 324 (d, ${}^1J_{\text{N}_4\text{-N}_5} = 20.8$ Hz, N-4), 287 (N-1)*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm]= -79.10 (CF₃SO₃⁻).

Cyclohexanol-d₁₂

¹H-NMR (400.13 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm]= 9.41 (d, ${}^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2} = 7.8$ Hz, 1H, H-1, asym), 9.37 (d, ${}^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 8.0$ Hz, 1H, H-1/H-3, sym), 9.32 (d, ${}^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.8$ Hz, 1H, H-3, asym), 9.00 (t, ${}^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/{}^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 8.0$ Hz, 1H, H-2, cis), 8.95 (t, ${}^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/{}^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.8$ Hz, 1H, H-2, asym), 3.44 3.37 (m), 3.29-3.23 (m), 3.14 (s broad), 3.06-2.94 (m), 2.85 (t, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz), 2.76-2.61 (m), 2.57 2.47 (m), 2.36-2.10 (m), 1.40-1.31 (m), 1.27 (t, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 1.19 (t, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 1.00 (t, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 0.76 (t, ${}^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

¹³C-NMR (100.63 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm]= 168.7 (C_q), 167.2 (C_q), 163.0 (C_q), 161.4 (C_q), 160.2 (C_q), 154.2 (C_q, C-4, asym), 153.0 (C_q, C-4/C-5, sym), 152.8 (C_q, C-5, asym), 143.1 (C_t, C-2,sym/asym), 129.4 (C_t, C-3, asym), 129.2 (C_t, C-1/3, sym), 128.9 (C_t, C-1, asym), 35.1 (C_s), 34.9 (C_s), 34.7 (C_s), 34.6 (C_s), 21.0 (C_s), 20.4 (C_s), 20.3 (C_s), 19.6 (C_s), 18.9 (C_s), 13.9 (C_p), 13.5 (C_p), 13.2 (C_p).

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, iPrOD-d₈, 300 K)

δ [ppm] = -78.18 (CF₃SO₃⁻).

Acetonitril-d₃

¹H-NMR (400.13 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 9.13 (d, $^3J_{H_1-H_2}/^3J_{H_2-H_3} = 7.8$ Hz, 2H, H-1/H-3), 8.78 (t, $^3J_{H_1-H_2}/^3J_{H_2-H_3} = 7.8$ Hz, 1H, H-2), 2.90 (t, $^3J_{H_{12}-H_{13}} = 7.8$ Hz, 4H, H-12), 2.89 (t, $^3J_{H_8-H_9} = 7.8$ Hz, 4H, H-8), 1.88 (sex, $^3J_{H_8-H_9}/^3J_{H_{12}-H_{13}} = 7.8$ Hz, $^3J_{H_9-H_{10}}/^3J_{H_{13}-H_{14}} = 7.8$ Hz, 4H, H-9/H-13), 1.03 (t, $^3J_{H_9-H_{10}}/^3J_{H_{13}-H_{14}} = 7.8$ Hz, 6H, H-10/H-14).

¹³C-NMR (100.63 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 169.8 (C_q, C-7/C-11), 161.7 (broad, C_q, C-6), 153.3 (broad, C_q, C-4/C-5), 146.1 (C_t, C-2), 130.2 (C_t, C-1/C-3), 36.7 (C_s, C-8), 34.7 (C_s, C-12), 21.3 (C_s, C-9), 19.8 (C_s, C-13), 13.9 (C_p, C-10), 13.8 (C_p, C-14).

¹⁵N-NMR (40.56 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = 381 (broad, N-3), 319 (broad, N-2), 286 (N-1)*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, CD₃CN, 300 K)

δ [ppm] = -79.25 (CF₃SO₃⁻).

Dimethylsulfoxid-d₆

¹H-NMR (400.13 MHz, DMSO-d₆, 300 K)

δ [ppm] = 8.55 (d, $^3J_{H_1-H_2}/^3J_{H_2-H_3} = 7.8$ Hz, 2H, H-1/H-3), 8.26 (t, $^3J_{H_1-H_2}/^3J_{H_2-H_3} = 7.8$ Hz, 1H, H-2), 3.04 (t, $^3J_{H_{12}-H_{13}} = 7.7$ Hz, 4H, H-12), 2.93 (t, $^3J_{H_8-H_9} = 7.7$ Hz, 4H, H-8), 1.85 (sex, $^3J_{H_8-H_9}/^3J_{H_{12}-H_{13}} = 7.7$ Hz, $^3J_{H_9-H_{10}}/^3J_{H_{13}-H_{14}} = 7.3$ Hz, 8H, H-9/H-13), 1.03 (t, $^3J_{H_9-H_{10}}/^3J_{H_{13}-H_{14}} = 7.3$ Hz, 6H, H-10/H-14), 1.02 (t, $^3J_{H_9-H_{10}}/^3J_{H_{13}-H_{14}} = 7.3$ Hz, 6H, H-10/H-14).

¹³C-NMR (100.63 MHz, DMSO-d₆, 300 K)

δ [ppm] = 161.7 (C_q, C-7), 160.6 (C_q, C-6), 159.6 (C_q, C-11), 153.6 (C_q, C-4/C-5), 138.6 (C_t, C-2), 124.9 (C_t, C-1/C-3), 34.7 (C_s, C-8), 33.4 (C_s, C-12), 20.8 (C_s, C-9), 19.8 (C_s, C-13), 13.8 (C_p, C-10), 13.7 (C_p, C-14).

¹⁵N-NMR (40.56 MHz, DMSO-d₆, 300 K)

δ [ppm] = 409 (d, $^1J_{N_2-N_3} = 21.7$ Hz, N-3), 359 (d, $^1J_{N_2-N_3} = 21.7$ Hz, N-2), 313 (N-1)*.

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, DMSO-d₆, 300 K)

δ [ppm] = -77.73 (CF₃SO₃⁻).

Dimethylformamid-d₇

¹H-NMR (400.13 MHz, DMF-d₇, 300 K)

δ [ppm] = 8.66 (d, ³J_{H₁-H₂/³J_{H₂-H₃ = 7.6 Hz, 2H, H-1/H-3), 8.35 (t, ³J_{H₁-H₂/³J_{H₂-H₃ = 7.6 Hz, 1H, H-2), 3.10 (t, ³J_{H₁₂-H₁₃ = 7.8 Hz, 4H, H-12), 3.00 (t, ³J_{H₈-H₉ = 7.8 Hz, 4H, H-8), 1.85 (sex, ³J_{H₈-H₉/³J_{H₁₂-H₁₃ = 7.8 Hz, ³J_{H₉-H₁₀/³J_{H₁₃-H₁₄ = 7.4 Hz, 8H, H-9/H-13), 1.09 (t, ³J_{H₉-H₁₀/³J_{H₁₃-H₁₄ = 7.4 Hz, 6H, H-10/H-14), 1.06 (t, ³J_{H₉-H₁₀/³J_{H₁₃-H₁₄ = 7.4 Hz, 6H, H-10/H-14).}}}}}}}}}}}}}}

¹³C-NMR (100.63 MHz, DMF-d₇, 300 K)

δ [ppm] = 162.6 (C_q, C-7), 161.6 (C_q, C-6) 160.6 (C_q, C-11), 154.7 (C_q, C-4/C-5), 139.2 (C_t, C-2), 125.6 (C_t, C-1/C-3), 35.7 (C_s, C-8), 34.4 (C_s, C-12), 21.6 (C_s, C-9), 20.8 (C_s, C-13), 14.1 (C_p, C-10), 14.0 (C_p, C-14).

¹⁵N-NMR (40.56 MHz, DMF-d₇, 300 K)

δ [ppm] = 410 (d, ¹J_{N₂-N₃ = 22.2 Hz, N-3), 358 (d, ¹J_{N₂-N₃ = 22.2 Hz, N-2), 313 (N-1)*.}}

*Verschiebung aus ¹H, ¹⁵N-HMQC entnommen.

¹⁹F-NMR (376.50 MHz, DMF-d₇, 300 K)

δ [ppm] = -78.68 (CF₃SO₃⁻).

Aceton-d₆

¹H-NMR (400.13 MHz, Aceton-d₆, 300 K)

δ [ppm] = 9.28 (d, ³J_{H₁-H₂/³J_{H₂-H₃ = 8.2 Hz, 2H, H-1/H-3), 9.00 (t, ³J_{H₁-H₂/³J_{H₂-H₃ = 8.2 Hz, 1H, H-2), 2.96 (t, ³J_{H₁₂-H₁₃ = 7.4 Hz, 4H, H-12), 2.65-2.57 (m, 2H, H-8a), 2.52-2.44 (m, 2H, H-8b) 1.92 (sex, ³J_{H₈-H₉ = 7.4 Hz, ³J_{H₉-H₁₀ = 7.4 Hz, 4H, H-9), 1.17-1.07 (m, 4H, H-13), 1.03 (t, ³J_{H₁₃-H₁₄ = 7.4 Hz, 6H, H-14), 0.76 (t, ³J_{H₉-H₁₀ = 7.4 Hz, 6H, H-10).}}}}}}}}}

¹³C-NMR (100.63 MHz, Aceton-d₆, 300 K)

δ [ppm] = 169.4 (C_q, C-7), 162.4 (C_q, C-6) 161.4 (C_q, C-11), 153.7 (C_q, C-4/C-5), 144.6 (C_t, C-2), 130.2 (C_t, C-1/C-3), 36.1 (C_s, C-8), 34.8 (C_s, C-12), 21.2 (C_s, C-9), 19.5 (C_s, C-13), 14.1 (C_p, C-10), 13.9 (C_p, C-14).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.56 MHz, Aceton- d_6 , 300 K)

δ [ppm] = 381 (d, $^1J_{\text{N}_2\text{-N}_3} = 20.8$ Hz, N-3), 319 (d, $^1J_{\text{N}_2\text{-N}_3} = 20.8$ Hz, N-2), 286 (N-1)*.

*Verschiebung aus ^1H , $^{15}\text{N-HMQC}$ entnommen.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, Aceton- d_6 , 300 K)

δ [ppm] = -78.88 (CF_3SO_3^-).

Pyridin- d_5

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, Pyridin- d_5 , 300 K)

δ [ppm] = 8.82 (d, $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.9$ Hz, 2H, H-1/H-3), 8.26 (t, $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.9$ Hz, 1H, H-2), 2.91 (t, $^3J_{\text{H}_{12}\text{-H}_{13}} = 7.5$ Hz, 4H, H-12), 2.80 (t, $^3J_{\text{H}_8\text{-H}_9} = 7.6$ Hz, 4H, H-8), 1.91-1.76 (m, 8H, H-9/H-13), 0.99 (t, $^3J_{\text{H}_9\text{-H}_{10}}/^3J_{\text{H}_{13}\text{-H}_{14}} = 7.3$ Hz, 6H, H-10/H-14), 0.94 (t, $^3J_{\text{H}_9\text{-H}_{10}}/^3J_{\text{H}_{13}\text{-H}_{14}} = 7.3$ Hz, 6H, H-10/H-14).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, Pyridin- d_5 , 300 K)

δ [ppm] = 162.9 (C_q , C-7), 161.2 (C_q , C-6), 160.9 (C_q , C-11), 154.3 (C_q , C-4/C-5), 140.0 (C_t , C-2), 126.1 (C_t , C-1/C-3), 36.0 (C_s , C-8), 34.7 (C_s , C-12), 21.8 (C_s , C-9), 20.8 (C_s , C-13), 14.5 (C_p , C-10/C-14).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.56 MHz, Pyridin- d_5 , 300 K)

δ [ppm] = 409 (d, $^1J_{\text{N}_2\text{-N}_3} = 21.8$ Hz, N-3), 351 (d, $^1J_{\text{N}_2\text{-N}_3} = 21.8$ Hz, N-2), 300 (N-1)*.

*Verschiebung aus ^1H , $^{15}\text{N-HMQC}$ entnommen.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.50 MHz, Pyridin- d_5 , 300 K)

δ [ppm] = -77.37 (CF_3SO_3^-).

Tetrahydrofuran- d_5

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, THF- d_5 , 300 K)

δ [ppm] = 9.09 (d, $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.9$ Hz, 2H, H-1/H-3), 8.70 (t, $^3J_{\text{H}_1\text{-H}_2}/^3J_{\text{H}_2\text{-H}_3} = 7.9$ Hz, 1H, H-2), 3.02-2.94 (m, 2H, H-12a), 2.81-2.73 (m, 2H, H-12b), 2.54-2.47 (m, 2H, H-8a), 2.41-2.33 (m, 2H, H-8b)', 2.04-1.84 (m, 8H, H-9/H-13), 1.02 (t, $^3J_{\text{H}_{13}\text{-H}_{14}} = 7.3$ Hz, 6H, H-14), 0.76 (t, $^3J_{\text{H}_9\text{-H}_{10}} = 7.3$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.63 MHz, THF- d_5 , 300 K)

δ [ppm] = 169.1 (C_q , C-7), 161.9 (C_q , C-6/C-11), 154.0 (C_q , C-4/C-5), 144.5 (C_t , C-2), 129.9 (C_t , C-1/C-3), 36.8 (C_s , C-8), 35.0 (C_s , C-12), 21.0 (C_s , C-9), 19.4 (C_s , C-13), 14.2 (C_p , C-10), 14.0 (C_p , C-14).

^{15}N -NMR (40.56 MHz, THF-d₅, 300 K)

δ [ppm] = 379 (d, $^1J_{N_2-N_3} = 20.8$ Hz, N-3), 318 (d, $^1J_{N_2-N_3} = 20.8$ Hz, N-2), 286 (N-1)*.

*Verschiebung aus 1H , ^{15}N -HMQC entnommen.

^{19}F -NMR (376.50 MHz, THF-d₅, 300 K)

δ [ppm] = -79.28 (CF₃SO₃⁻).

Literaturverzeichnis

- [1] *IAEA Annual Report (2019)*, International Atomic Energy Agency (IAEA), **2020**.
- [2] K.-J. Röhlig, H. Geckeis, K. Mengel, *Chemie in unserer Zeit* **2012**, *46*(3), 140–149.
- [3] *Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste*, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, **2011**.
- [4] *Disposal of Radioactive Waste*, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, **2011**.
- [5] J. Bruno, R. C. Ewing, *Elements* **2006**, *2*(6), 343–349.
- [6] *Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation (NEA No. 6894)*, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) - Nuclear Energy Agency (NEA), Paris, **2011**.
- [7] H. Geckeis, K. Gompper, M. Weigl, T. Fanghänel, *NACHRICHTEN - Forschungszentrum Karlsruhe* **2004**, 97–102.
- [8] J. Rydberg, *Solvent Extraction Principles and Practice*, 2. Aufl., CRC Press, New York, **2004**.
- [9] T. Robinson, M. Moats, W. Davenport, S. Demetrio, E. Domic, Proc. International Solvent Extraction Conference (ISEC 2008), Moyer, B. A. Ed., Tucson, AZ, **2008**.
- [10] J. C. Warf, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*(9), 3257–3258.
- [11] W. W. Schulz, K. P. Bender, L. L. Burger, J. D. Navratil, *Science and technology of tributyl phosphate*, Bd. III, CRC Press, Boca Raton, FL, **1990**.
- [12] W. B. Lantham, T. C. Runion, *PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1949**.
- [13] R. M. Diamond, K. Street, G. T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*(6), 1461–1469.
- [14] Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*(1), 61–68.
- [15] G. Modolo, R. Odoj, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, *228*(1), 83–89.
- [16] G. Modolo, R. Odoj, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*(1), 33–53.

- [17] Z. Kolarik, U. Müllich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*(5), 1155–1170.
- [18] N. L. Banik, M. A. Denecke, A. Geist, G. Modolo, P. J. Panak, J. Rothe, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 172–174.
- [19] M. R. S. J. Foreman, M. J. Hudson, A. Geist, C. Madic, M. Weigl, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23*(5), 645–662.
- [20] M. G. B. Drew, M. R. S. J. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*(3), 239–241.
- [21] P. J. Panak, A. Geist, *Chem. Rev.* **2013**, *113*(2), 1199–1236.
- [22] A. Geist, P. J. Panak, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2021**, *39*(2), 128–151.
- [23] C. Adam, P. Kaden, B. B. Beele, U. Müllich, S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Dalton Trans.* **2013**, *42*(39), 14068–74.
- [24] C. Adam, B. B. Beele, A. Geist, U. Müllich, P. Kaden, P. J. Panak, *Chem. Sci.* **2015**, *6*(2), 1548–1561.
- [25] M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*(23), 8418–8425.
- [26] M. Mazzanti, R. Wietzke, J. Pécaut, J.-M. Latour, P. Maldivi, M. Remy, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*(9), 2389–2399.
- [27] L. Karmazin, M. Mazzanti, J.-P. Bezombes, C. Gateau, J. Pécaut, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*(16), 5147–5158.
- [28] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Bd. 5, Springer, Berlin Heidelberg New York, **2007**.
- [29] N. M. Edelstein, R. Klenze, T. Fanghänel, S. Hubert, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*(7–8), 948–973.
- [30] W. D. Horrocks, D. R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*(2), 334–340.
- [31] T. Kimura, G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.* **1994**, *213-214*, 313–317.
- [32] T. Kimura, Y. Kato, *J. Alloys Compd.* **1998**, *278*(1), 92–97.
- [33] T. Kimura, Y. Kato, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 806–810.
- [34] A. Skerencak, P. J. Panak, W. Hauser, V. Neck, R. Klenze, P. Lindqvist-Reis, T. Fanghänel, *Radiochimica Acta* **2009**, *97*(8), 385.
- [35] S. Trumm, P. J. Panak, A. Geist, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*(19), 3022–3028.

- [36] S. Trumm, G. Lieser, M. R. S. J. Foreman, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghanel, *Dalton Trans.* **2010**, 39(3), 923–929.
- [37] F. L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta* **1977**, 44(2), 129–138.
- [38] M. Trumm, B. Schimmelpfennig, *Mol. Phys.* **2016**, 114(6), 876–883.
- [39] J. Veliscek-Carolan, *J. Hazard. Mater.* **2016**, 318, 266–281.
- [40] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, Bd. 1. Auflage, Wiley, Hoboken, NJ, **2006**.
- [41] L. Brewer, *J. Opt. Soc. Am.* **1971**, 61(12), 1666–1682.
- [42] N. M. Edelstein, *J. Alloys Compd.* **1995**, 223(2), 197–203.
- [43] A. F. Hollemann, E. Wilberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Bd. 102, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [44] G. T. Seaborg, *Radiochimica Acta* **1993**, 61(3-4), 115–122.
- [45] K. H. Lieser, *Nuclear and radiochemistry: fundamentals and applications*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **2001**.
- [46] L. R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Bd. 1-5, 3. Aufl., Soringer Netherlands, **2006**.
- [47] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, A32, 751–767.
- [48] M. Seth, M. Dolg, P. Fulde, P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117(24), 6597–6598.
- [49] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(22), 3533–3539.
- [50] G. R. Choppin, *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27(1-2), 23–42.
- [51] G. R. Choppin, *Radiochimica Acta* **1983**, 32(1-3), 43–53.
- [52] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, 113(7), 5110–5148.
- [53] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chem. Rev.* **1999**, 99(9), 2293–2352.
- [54] D. Parker, R. S. Dickins, H. Puschmann, C. Crossland, J. A. K. Howard, *Chem. Rev.* **2002**, 102(6), 1977–2010.
- [55] J. M. Birmingham, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78(1), 42–44.
- [56] J. A. Pool, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(5), 1338–1339.

- [57] P. Rungthanaphatsophon, I. del Rosal, R. J. Ward, S. P. Vilanova, S. P. Kelley, L. Maron, J. R. Walensky, *Organometallics* **2019**, *38*(8), 1733–1740.
- [58] G. Zi, L. Jia, E. L. Werkema, M. D. Walter, J. P. Gottfriedsen, R. A. Andersen, *Organometallics* **2005**, *24*(17), 4251–4264.
- [59] A. Recknagel, M. Witt, F. T. Edelman, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*(3), C40–C44.
- [60] F. G. N. Cloke, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, P. Scott, *Organometallics* **1994**, *13*(7), 2895–2897.
- [61] V. Paprocki, P. Hrobárik, K. L. M. Harriman, M. S. Luff, T. Kupfer, M. Kaupp, M. Murugesu, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*(31), 13109–13115.
- [62] E. J. Schelter, P. Yang, B. L. Scott, J. D. Thompson, R. L. Martin, P. J. Hay, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(18), 7477–7488.
- [63] H. Bolvin, M. Autillo, M. A. Islam, J. Héron, L. Guérin, E. Acher, C. Tamain, M.-C. Illy, P. Moisy, E. Colineau, J.-C. Griveau, C. Berthon, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*(24), 7138–7153.
- [64] R. Kloditz, S. Fichter, S. Kaufmann, T. S. Brunner, P. Kaden, M. Patzschke, T. Stumpf, P. W. Roesky, M. Schmidt, J. März, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*(21), 15670–15680.
- [65] T. Radoske, R. Kloditz, S. Fichter, J. März, P. Kaden, M. Patzschke, M. Schmidt, T. Stumpf, O. Walter, A. Ikeda-Ohno, *Dalton Trans.* **2020**, *49*(48), 17559–17570.
- [66] M. Autillo, L. Guerin, T. Dumas, M. S. Grigoriev, A. M. Fedoseev, S. Cammelli, P. L. Solari, D. Guillaumont, P. Guilbaud, P. Moisy, H. Bolvin, C. Berthon, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*(17), 4435–4451.
- [67] P. B. Iveson, C. Rivière, D. Guillaneux, M. Nierlich, P. Thuéry, M. Ephritikhine, C. Madic, *Chem. Commun.* **2001**, (16), 1512–1513.
- [68] C. Adam, V. Rohde, U. Müllich, P. Kaden, A. Geist, P. J. Panak, H. Geckeis, *Procedia Chemistry* **2016**, *21*, 38–45.
- [69] N. Adam, C. Adam, M. Keskitalo, J. Pfeuffer-Rooschüz, P. J. Panak, *J. Inorg. Biochem.* **2019**, *192*, 45–51.
- [70] G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.* **1995**, *223*(2), 174–179.
- [71] N. Kaltsoyannis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*(7), 3407–3413.
- [72] M. A. Denecke, P. J. Panak, F. Burdet, M. Weigl, A. Geist, R. Klenze, M. Mazzanti, K. Gompper, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*(10), 872–882.
- [73] J. V. Beitz, J. P. Hessler, *Nucl. Technol.* **1980**, *51*(2), 169–177.

- [74] J. L. Kropp, M. W. Windsor, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*(5), 1599–1608.
- [75] T. Kimura, R. Choppin Gregory, Y. Kato, Z. Yoshida, *Radiochimica Acta* **1996**, *72*(2), 61.
- [76] G. R. Choppin, D. R. Peterman, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*(1), 283–299.
- [77] C. Ruff, *Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen*, Thesis, **2013**.
- [78] W. T. Carnall, *Chapter 24 The absorption and fluorescence spectra of rare earth ions in solution*, Bd. 3, S. 171–208, Elsevier, **1979**.
- [79] B. Marmodée, J. S. de Klerk, F. Ariese, C. Gooijer, M. U. Kumke, *Anal. Chim. Acta* **2009**, *652*(1), 285–294.
- [80] A. U. Pawar, A. P. Jadhav, U. Pal, B. K. Kim, Y. S. Kang, *J. Lumin.* **2012**, *132*(3), 659–664.
- [81] N. Bauer, *Untersuchung der Wechselwirkung trivalenter Actinid- und Lanthanidionen mit humanem Serumtransferrin mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie*, Thesis, **2015**.
- [82] P. Weßling, *Extraktions- und Speziationsuntersuchungen zur Optimierung des EURO-GANEX-Prozesses*, Thesis, **2020**.
- [83] J. C. G. Bünzli, J. R. Yersin, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*(3), 605–607.
- [84] C. K. Jørgensen, B. R. Judd, *Mol. Phys.* **1964**, *8*(3), 281–290.
- [85] M. Latva, J. Kankare, *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*(2-3), 121–142.
- [86] S. T. Frey, W. D. Horrocks, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*(1), 383–390.
- [87] O. L. Malta, H. J. Batista, L. D. Carlos, *Chem. Phys.* **2002**, *282*(1), 21–30.
- [88] C. Brecher, L. A. Riseberg, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*(6), 2607–2618.
- [89] O. K. Moune, P. Caro, *J. Less-Common Met.* **1989**, *148*(1), 181–186.
- [90] G. Boulon, M. Bouderbala, J. Sériot, *J. Less-Common Met.* **1985**, *112*(1), 41–66.
- [91] W. T. Carnall, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*(8), 3510–3514.
- [92] P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert, T. Fanghänel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(7), 3077–3083.
- [93] P. J. Panak, *Untersuchung von intramolekularen Energietransferprozessen in Cm(III)- und Tb(III)-Komplexen mit organischen Liganden mit Hilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie*, Thesis, **1996**.

- [94] T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam Oxford Cambridge, MA, **2016**.
- [95] J. Keeler, *Understanding NMR-Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, UK, **2010**.
- [96] M. H. Levitt, *Spin Dynamics Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, Chichester, UK, **2015**.
- [97] D. P. Bancroft, C. A. Lepre, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(19), 6860–6871.
- [98] B. M. Still, P. G. A. Kumar, J. R. Aldrich-Wright, W. S. Price, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*(4), 665–686.
- [99] W. T. Reichle, S. Y. Kang, D. S. Everhardt, *J. Catal.* **1986**, *101*(2), 352–359.
- [100] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Parker, Jr., R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, *J. Phys. Chem. A* **1994**, *98*(17), 4627–4634.
- [101] E. Lippmaa, M. Maegi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(15), 4889–4893.
- [102] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *127*(1), 53–64.
- [103] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*(9), 2176–2179.
- [104] D. Lungerich, A. V. Nizovtsev, F. W. Heinemann, F. Hampel, K. Meyer, G. Majetich, P. v. R. Schleyer, N. Jux, *Chem. Commun.* **2016**, *52*(25), 4710–4713.
- [105] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, E. Ravera, *NMR of paramagnetic molecules : applications to metalloproteins and models*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam Boston Heidelberg, **2017**.
- [106] B. M. Goodson, *J. Magn. Reson.* **2002**, *155*(2), 157–216.
- [107] G. Stevanato, J. T. Hill-Cousins, P. Håkansson, S. S. Roy, L. J. Brown, R. C. D. Brown, G. Pileio, M. H. Levitt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*(12), 3740–3743.
- [108] M. T. Bautista, K. A. Earl, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, A. Sella, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(21), 7031–7036.
- [109] X.-A. Mao, C.-H. Ye, *Concepts Magn. Reson.* **1997**, *9*(3), 173–187.
- [110] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Chem. Mater.* **1995**, *7*(10), 1829–1832.
- [111] M. Enders, *Modeling of molecular properties*, Wiley-VCH, **2011**.
- [112] K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.* **1970**, *82*(24), 975–982.

- [113] C. L. I. Bertini, S. Aime, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 29–75.
- [114] M. Kaupp, F. H. Köhler, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*(19), 2376–2386.
- [115] H. Liimatainen, T. O. Pennanen, J. Vaara, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*(7), 954–964.
- [116] S. Moon, S. Patchkovskii, *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [117] T. O. Pennanen, J. Vaara, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*(13), 133002.
- [118] S. Di Pietro, S. L. Piano, L. Di Bari, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*(23), 2810–2820.
- [119] R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson.* **1970**, *2*(3), 286–301.
- [120] J. Mao, Y. Zhang, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(46), 13911–13920.
- [121] P. Fernández, H. Pritzkow, J. J. Carbó, P. Hofmann, M. Enders, *Organometallics* **2007**, *26*(18), 4402–4412.
- [122] C. Adam, *Charakterisierung von partitioningrelevanten Lanthaniden- und Actinidenkomplexen mittels NMR-Spektroskopie*, Thesis, **2016**.
- [123] R. Knorr, H. Hauer, A. Weiss, H. Polzer, F. Ruf, P. Löw, P. Dvortsák, P. Böhler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(20), 8379–8390.
- [124] P. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [125] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [126] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [127] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer-Spektrum, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [128] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*(1), 81–86.
- [129] T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*(11), 4238–4241.
- [130] C. A. Brown, M. A. Pavlosky, T. E. Westre, Y. Zhang, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(2), 715–732.
- [131] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*(16), 5441–5450.
- [132] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, (0), 2003–2005.
- [133] B. Weber, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*(16), 6794–6803.

- [134] D. Ostfeld, I. A. Cohen, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*(12), 829.
- [135] T. F. Wall, S. Jan, M. Autillo, K. L. Nash, L. Guerin, C. L. Naour, P. Moisy, C. Berthon, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*(5), 2450–2459.
- [136] M. Autillo, P. Kaden, A. Geist, L. Guerin, P. Moisy, C. Berthon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*(18), 8608–8614.
- [137] G. Pintacuda, M. John, X.-C. Su, G. Otting, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*(3), 206–212.
- [138] F. Hund, *Zeitschrift für Physik* **1925**, *33*(1), 855–859.
- [139] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 785–789.
- [140] *TURBOMOLE V7.0 2012, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*
- [141] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(10), 7535–7542.
- [142] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*(18), 3297–3305.
- [143] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, (5), 799–805.
- [144] A. Leoncini, J. Huskens, W. Verboom, *Synlett* **2016**, *27*(17), 2463–2466.
- [145] P. V. Ivchenko, I. E. Nifant'ev, I. V. Buslov, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*(3), 217–219.
- [146] L. Klaß, A. Wilden, F. Kreft, C. Wagner, A. Geist, P. J. Panak, I. Herdzik-Koniecko, J. Narbutt, G. Modolo, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2019**, *37*(5), 297–312.
- [147] A. Wilden, G. Modolo, S. Lange, F. Sadowski, B. B. Beele, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, M. Iqbal, W. Verboom, A. Geist, D. Bosbach, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*(2), 119–137.
- [148] G. Modolo, A. Wilden, A. Geist, D. Magnusson, R. Malmbeck, *Radiochimica Acta* **2012**, *100*(8-9), 715–725.
- [149] S. A. Ansari, P. Pathak, P. K. Mohapatra, V. K. Manchanda, *Chem. Rev.* **2012**, *112*(3), 1751–1772.
- [150] D. Whittaker, A. Geist, G. Modolo, R. Taylor, M. Sarsfield, A. Wilden, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2018**, *36*(3), 223–256.
- [151] Y. Sasaki, Y. Sugo, S. Suzuki, S. Tachimori, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*(1), 91–103.
- [152] D. Magnusson, A. Geist, R. Malmbeck, G. Modolo, A. Wilden, *Procedia Chemistry* **2012**, *7*, 245–250.

- [153] Y. Sasaki, H. Suzuki, Y. Sugo, T. Kimura, G. R. Choppin, *Chem. Lett.* **2006**, *35*(3), 256–257.
- [154] Y. Sasaki, Y. Sugo, Y. Kitatsuji, A. Kirishima, T. Kimura, G. R. Choppin, *Anal. Sci.* **2007**, *23*(6), 727–731.
- [155] S. Chapron, C. Marie, G. Arrachart, M. Miguirditchian, S. Pellet-Rostaing, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, *33*(3), 236–248.
- [156] C. Rostaing, C. Poinssot, D. Warin, P. Baron, B. Lorraina, *Procedia Chemistry* **2012**, *7*, 367–373.
- [157] S. Lange, A. Wilden, G. Modolo, F. Sadowski, M. Gerdes, D. Bosbach, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2017**, *35*(3), 161–173.
- [158] Y. Sasaki, Y. Tsubata, Y. Kitatsuji, Y. Sugo, N. Shirasu, Y. Morita, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*(2), 179–188.
- [159] M. C. Charbonnel, C. Berthon, L. Berthon, N. Boubals, F. Burdet, M. T. Duchesne, P. Guilbaud, N. Mabile, S. Petit, N. Zorz, *Procedia Chemistry* **2012**, *7*, 20–26.
- [160] S. A. Ansari, P. K. Mohapatra, S. Musharaf Ali, N. Rawat, B. S. Tomar, A. Leoncini, J. Huskens, W. Verboom, *New J. Chem.* **2018**, *42*(1), 708–716.
- [161] I. Herdzyk-Koniecko, C. Wagner, M. Trumm, U. Müllich, B. Schimmelpfennig, J. Narbutt, A. Geist, P. J. Panak, *New J. Chem.* **2019**, *43*(16), 6314–6322.
- [162] S. Okumura, T. Kawasaki, Y. Sasaki, Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*(10), 1133–1139.
- [163] T. Kawasaki, S. Okumura, Y. Sasaki, Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, *87*(2), 294–300.
- [164] J. Narbutt, A. Wodyński, M. Pecul, *Dalton Trans.* **2015**, *44*(6), 2657–2666.
- [165] A. Steinschneider, M. I. Bugar, A. Buku, D. Fiat, *Int. J. Pept. Protein Res.* **1981**, *18*(3), 324–333.
- [166] V. Pace, W. Holzer, L. Ielo, S. Shi, G. Meng, M. Hanna, R. Szostak, M. Szostak, *Chem. Commun.* **2019**, *55*(30), 4423–4426.
- [167] V. Pace, W. Holzer, B. Olofsson, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*(18), 3697–3736.
- [168] P. Deslongchamps, *Stereoelectronic effects in organic chemistry*, Pergamon Pr., Oxford, **1984**.
- [169] F. David, *J. Less-Common Met.* **1986**, *121*, 27–42.

- [170] B. Bleaney, C. M. Dobson, B. A. Levine, R. B. Martin, R. J. P. Williams, A. V. Xavier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, (13), 791b–793.
- [171] J. W. M. De Boer, P. J. D. Sakkers, C. W. Hilbers, E. De Boer, *J. Magn. Reson.* **1977**, *25*(3), 455–476.
- [172] J. F. Desreux, C. N. Reilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*(8), 2105–2109.
- [173] C. N. Reilley, B. W. Good, J. F. Desreux, *Anal. Chem.* **1975**, *47*(13), 2110–2116.
- [174] C. N. Reilley, B. W. Good, R. D. Allendoerfer, *Anal. Chem.* **1976**, *48*(11), 1446–1458.
- [175] A. M. Funk, K.-L. N. A. Finney, P. Harvey, A. M. Kenwright, E. R. Neil, N. J. Rogers, P. Kanthi Senanayake, D. Parker, *Chem. Sci.* **2015**, *6*(3), 1655–1662.
- [176] M. Vonci, K. Mason, E. A. Suturina, A. T. Frawley, S. G. Worswick, I. Kuprov, D. Parker, E. J. L. McInnes, N. F. Chilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*(40), 14166–14172.
- [177] G. Castro, M. Regueiro-Figueroa, D. Esteban-Gómez, P. Pérez-Lourido, C. Platas-Iglesias, L. Valencia, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*(7), 3490–3497.
- [178] P. H. J. Keizers, A. Saragliadis, Y. Hiruma, M. Overhand, M. Ubbink, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(44), 14802–14812.
- [179] C. Piguet, C. F. Geraldes, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 33, Elsevier, **2003**, S. 353–463.
- [180] P. Farger, B. Haidon, P. Roussel, B. Arab-Chapelet, M. Rivenet, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*(2), 1267–1277.
- [181] M. G. B. Drew, C. Hill, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, L. Vaillant, T. G. A. Youngs, *New J. Chem.* **2004**, *28*(4), 462–470.
- [182] A. Singh, G. Das, B. Mondal, *Polyhedron* **2008**, *27*(12), 2563–2568.
- [183] J. Zhou, B. Li, Z.-C. Qian, B.-F. Shi, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*(5), 1038–1046.
- [184] L.-Y. Yuan, M. Sun, L. Mei, L. Wang, L.-R. Zheng, Z.-Q. Gao, J. Zhang, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai, W.-Q. Shi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*(4), 1992–1999.
- [185] J. L. Lapka, A. Paulenova, M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, R. S. Herbst, J. D. Law, *Radiochimica Acta* **2009**, *97*(6), 291–296.
- [186] E. Makrlík, P. Vaňura, P. Selucký, V. A. Babain, I. V. Smirnov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *284*(3), 629–633.
- [187] M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, I. V. Smirnov, *Radiochemistry* **2004**, *46*(3), 270–271.

- [188] E. Makrlík, P. Vaňura, P. Selucký, V. A. Babain, I. V. Smirnov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2009**, *279*(3), 743–747.
- [189] V. N. Romanovskiy, V. A. Babain, M. Y. Alyapyshev, I. V. Smirnov, R. S. Herbst, J. D. Law, T. A. Todd, *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*(10), 2111–2127.
- [190] F. Renaud, C. Piguët, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*(10), 1646–1659.
- [191] V. A. Babain, M. Y. Alyapyshev, R. N. Kiseleva, *Radiochimica Acta* **2007**, *95*(4), 217–223.
- [192] E. Makrlík, P. Vaňura, P. Selucký, V. A. Babain, I. V. Smirnov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2010**, *283*(3), 839–844.
- [193] Y. A. Ustynyuk, I. P. Gloriov, S. N. Kalmykov, A. A. Mitrofanov, V. A. Babain, M. Y. Alyapyshev, N. A. Ustynyuk, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*(5), 508–528.
- [194] M. Alyapyshev, V. Babain, L. Tkachenko, V. Gurzhiy, A. Zolotarev, Y. Ustynyuk, I. Gloriov, A. Lumpov, D. Dar'in, A. Paulenova, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*(9), 585–592.
- [195] M. Bubeníková, J. Rais, P. Selucký, J. Kvičala, *Radiochimica Acta* **2013**, *101*(12), 753–759.
- [196] A. Paulenova, M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, R. S. Herbst, J. D. Law, *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*(9-10), 2606–2618.
- [197] M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, L. I. Tkachenko, I. I. Eliseev, A. V. Didenko, M. L. Petrov, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*(4), 619–636.
- [198] J. L. Lapka, A. Paulenova, M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, R. S. Herbst, J. D. Law, *Radiochimica Acta* **2009**, *97*(6), 291–296.
- [199] T. Le Borgne, J.-M. Bénech, S. Floquet, G. Bernardinelli, C. Aliprandini, P. Bettens, C. Piguët, *Dalton Trans.* **2003**, (20), 3856–3868.
- [200] A. Geist, U. Müllich, D. Magnusson, P. Kaden, G. Modolo, A. Wilden, T. Zevaco, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, *30*(5), 433–444.
- [201] A. Wilden, G. Modolo, P. Kaufholz, F. Sadowski, S. Lange, M. Sypula, D. Magnusson, U. Müllich, A. Geist, D. Bosbach, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2015**, *33*(2), 91–108.
- [202] L. Nigond, C. Musikas, C. Cuillerdier, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1994**, *12*(2), 261–296.
- [203] T. Sittel, M. Trumm, C. Adam, A. Geist, P. J. Panak, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*(2), 1092–1098.
- [204] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*(8), 2319–2358.
- [205] R. J. Abraham, J. J. Byrne, L. Griffiths, M. Perez, *Magn. Reson. Chem.* **2006**, *44*(5), 491–509.

- [206] A. D. Buckingham, T. Schaefer, W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*(3), 1064–1065.
- [207] G. A. Breault, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(14), 3402–3410.
- [208] H. Elias, G. Gumbel, S. Neitzel, H. Volz, *Z. Anal. Chem.* **1981**, *306*(4), 240–244.

A Anhang

Bleaney-Auswertung

Tabelle A.1: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_{1a} für $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	74.1859	832181.86	0.24729	9.24647	0.02605	0.97395
Tm	-3863.048	4301145.7	-12.87683	47.79051	0.21225	0.78775
Er	9128.69	-3894218.3	30.42897	-43.26909	0.41289	0.58711
Ho	649.65	-3168240.7	2.1655	-35.20267	0.05795	0.94205
Dy	-1199.62	-888663.14	-3.99873	-9.87403	0.28824	0.71176
Eu	-915.055	115927.1	-3.05018	1.28808	0.70309	0.29691
Sm	-141.36	7804.2	-0.4712	0.08671	0.84458	0.15542
Nd	-420.59	132619.73	-1.40197	1.47355	0.48755	0.51245
Pr	67.1132	232885.09	0.22371	2.58761	0.07957	0.92043
Ce	325.11	-33149.4	1.0837	-0.36833	0.74634	0.25366

Tabelle A.2: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_{1b} für $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	186.095	523138.17	0.62032	5.81265	0.09643	0.90357
Tm	-2004.289	2603130.4	-6.68096	28.92367	0.18764	0.81236
Er	2556.79	-1450498.9	8.52263	-16.11665	0.3459	0.6541
Ho	-2248.48	-1294614.8	-7.49493	-14.38461	0.34255	0.65745
Dy	-6918.395	1049398.9	-23.06132	11.65999	0.66418	0.33582
Eu	-915.05	115927.1	-3.05017	1.28808	0.70309	0.29691
Sm	-141.36	7804.2	-0.4712	0.08671	0.84458	0.15542
Nd	-420.59	132619.7	-1.40197	1.47355	0.48755	0.51245
Pr	67.11	232885.09	0.2237	2.58761	0.07957	0.92043
Ce	325.11	-33149.4	1.0837	-0.36833	0.74634	0.25366

Tabelle A.3: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_{3a} für $[\text{Ln}(\text{TEDGA})_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	745.073	-79272.4	2.48358	-0.8808	0.7382	0.2618
Tm	4766.59	-3529260.1	15.88863	-39.214	0.28835	0.71165
Er	-11756.22	4010717.2	-39.1874	44.56352	0.4679	0.5321
Ho	-2151.76	2425407	-7.17253	26.94897	0.21021	0.78979
Dy	6304.08	-1026309	21.0136	-11.40343	0.64823	0.35177
Eu	-8.46169	-91889.6	-0.02821	-1.021	0.02688	0.97312
Sm	288.503	-67057.5	0.96168	-0.74508	0.56345	0.43655
Nd	836.95	-126125.3	2.78983	-1.40139	0.66564	0.33436
Pr	418.86	-49171.92	1.3962	-0.54635	0.71874	0.28126
Ce	131.451	113.11	0.43817	0.00126	0.99714	0.00286

Tabelle A.4: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_{3b} für $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-2436.63	328347.8	-8.1221	3.64831	0.69004	0.30996
Tm	-332.43	-1434480.8	-1.1081	-15.93868	0.065	0.935
Er	-7809.65	2664290.3	-26.03217	29.60323	0.46791	0.53209
Ho	6470.86	-588934.4	21.56953	-6.54372	0.76724	0.23276
Dy	6174.3	-974232.3	20.581	-10.8248	0.65532	0.34468
Eu	-138.26	-39812.12	-0.46087	-0.44236	0.51025	0.48975
Sm	158.703	-14980.07	0.52901	-0.16645	0.76067	0.23933
Nd	707.155	-74047.87	2.35718	-0.82275	0.74127	0.25873
Pr	291.51	2217.819	0.9717	0.02464	0.97527	0.02473
Ce	1.65142	52190.56	0.0055	0.5799	0.0094	0.9906

Tabelle A.5: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_4 für $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-2942.09	495230.73	-9.80697	5.50256	0.64058	0.35942
Tm	2215.38	-2282207.7	7.3846	-25.35786	0.22554	0.77446
Er	1472.46	-59870.66	4.9082	-0.66523	0.88064	0.11936
Ho	-618.74	1490677.3	-2.06247	16.56308	0.11073	0.88927
Dy	4476.69	-900781	14.9223	-10.00868	0.59854	0.40146
Eu	-60.65	-52848.6	-0.20217	-0.58721	0.25611	0.74389
Sm	95.569	-10112.7	0.31856	-0.11236	0.73925	0.26075
Nd	-78.29	132147.3	-0.26097	1.4683	0.15091	0.84909
Pr	71.18	-3786.2	0.23727	-0.04207	0.8494	0.1506
Ce	-94.732	47377.68	-0.31577	0.52642	0.37494	0.62506

Tabelle A.6: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_5 für $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-349.71	120184.74	-1.1657	1.33539	0.46608	0.53392
Tm	-494.19	251380	-1.6473	2.79311	0.37098	0.62902
Er	-68.722	12085.3	-0.22907	0.13428	0.63044	0.36956
Ho	1001	-295942.4	3.33667	-3.28825	0.50365	0.49635
Dy	567.42	-85449.66	1.8914	-0.94944	0.66579	0.33421
Eu	-118.88	14854.54	-0.39627	0.16505	0.70596	0.29404
Sm	-25.75	9022.25	-0.08583	0.10025	0.46127	0.53873
Nd	-32.26	36789.08	-0.10753	0.40877	0.20828	0.79172
Pr	-13.0702	76354.21	-0.04357	0.84838	0.04885	0.95115
Ce	28.65	14310.35	0.0955	0.159	0.37524	0.62476

Tabelle A.7: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für die Protonen H_5 für $[Ln(TEDGA)_3]^{3+}$.

	a_2	a_1	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-85.06	10044.42	-0.28353	0.1116	0.0084	0.9916
Tm	259.06	-172068.4	0.86353	-1.91187	0.0015	0.9985
Er	-313.23	118170.7	-1.0441	1.31301	0.00264	0.99736
Ho	116	59927.2	0.38667	0.66586	0.00193	0.99807
Dy	541.76898	-111901.9	1.8059	-1.24335	0.00482	0.99518
Eu	-56.1342	335.2065	-0.18711	0.00372	0.14344	0.85656
Sm	6.722	-601.44	0.02241	-0.00668	0.01105	0.98895
Nd	-17.75	24241.7	-0.05917	0.26935	7.31674E-4	0.99927
Pr	16.51	31070.81	0.05503	0.34523	5.31085E-4	0.99947
Ce	-20.57	18870.1	-0.06857	0.20967	0.00109	0.99891

Tabelle A.8: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für das Kohlenstoffatom C₁ für [Ln(TEDGA)₃]³⁺.

	a ₂	a ₁	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-2446	1415599	-8.15333	15.72888	0.3414	0.6586
Tm	-11830	6634428	-39.43333	73.71587	0.34851	0.65149
Er	6160	-5683411	20.53333	-63.14901	0.24537	0.75463
Ho	875	-7432284	2.91667	-82.58093	0.03411	0.96589
Dy	-19103	323893	-63.67667	3.59881	0.94651	0.05349
Eu	-3770	-31368	-12.56667	-0.34853	0.97301	0.02699
Sm	-43.67	50777	-0.14557	0.56419	0.20509	0.79491
Nd	1994.66	-133150	6.64887	-1.47944	0.81799	0.18201
Pr	2065.97	180748	6.88657	2.00831	0.77422	0.22578
Ce	1395.21	-157635	4.6507	-1.7515	0.72642	0.27358

Tabelle A.9: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für das Kohlenstoffatom C₂ für [Ln(TEDGA)₃]³⁺.

	a ₂	a ₁	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-3839.5	-340791	-12.79833	-3.78657	0.77169	0.22831
Tm	-5880.9	-1322093	-19.603	-14.68992	0.57163	0.42837
Er	-8205.44	-567302	-27.35147	-6.30336	0.81271	0.18729
Ho	4736	-4374954	15.78667	-48.6106	0.24514	0.75486
Dy	3990.25	-3944894	13.30083	-43.83216	0.2328	0.7672
Eu	-4200.84	310223	-14.0028	3.44692	0.80247	0.19753
Sm	778.42	-125888	2.59473	-1.39876	0.64974	0.35026
Nd	693.66	203536	2.3122	2.26151	0.50554	0.49446
Pr	1709.93	39183	5.69977	0.43537	0.92904	0.07096
Ce	324.34276	-52453.35	1.08114	-0.58282	0.64974	0.35026

Tabelle A.10: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für das Kohlenstoffatom C₃ für [Ln(TEDGA)₃]³⁺.

	a ₂	a ₁	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-940.50819	-226759.83	-3.13503	-2.51955	0.55442	0.44558
Tm	3054.47	-2801139	10.18157	-31.12377	0.2465	0.7535
Er	-3841.54	1349840	-12.80513	14.99822	0.46056	0.53944
Ho	1076.28	1064523	3.5876	11.82803	0.23272	0.76728
Dy	6439.09	-131803	21.46363	-1.46448	0.93613	0.06387
Eu	-1042.83	-64495.86	-3.4761	-0.71662	0.82908	0.17092
Sm	327.12	-91760.6	1.0904	-1.01956	0.51679	0.48321
Nd	277.03	125198	0.92343	1.39109	0.39897	0.60103
Pr	843.29	-136378	2.81097	-1.51531	0.64974	0.35026
Ce	194.6	-31472.01	0.64867	-0.34969	0.64974	0.35026

Tabelle A.11: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für das Kohlenstoffatom C₄ für [Ln(TEDGA)₃]³⁺.

	a ₂	a ₁	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-628.79	-214027.58	-2.09597	-2.37808	0.46847	0.53153
Tm	2507.71	-2324142.1	8.35903	-25.8238	0.24454	0.75546
Er	-3755.25	1603030	-12.5175	17.81144	0.41272	0.58728
Ho	-1487.38	1989130	-4.95793	22.10144	0.18322	0.81678
Dy	4823.39	-687763.2	16.07797	-7.64181	0.67783	0.32217
Eu	-100.62	-12870.2	-0.3354	-0.143	0.70108	0.29892
Sm	-154.14	63785.48	-0.5138	0.70873	0.42028	0.57972
Nd	324.34	-52453.35	1.08113	-0.58282	0.64974	0.35026
Pr	84.1362	-18463.85	0.28045	-0.20515	0.57753	0.42247
Ce	-219.009	74276.15	-0.73003	0.82529	0.46938	0.53062

Tabelle A.12: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für das Kohlenstoffatom C₅ für [Ln(TEDGA)₃]³⁺.

	a ₂	a ₁	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-581.03	55108.79	-1.93677	0.61232	0.75979	0.24021
Tm	-730.27	-139330.69	-2.43423	-1.54812	0.61126	0.38874
Er	-1888.91	111190.12	-6.29637	1.23545	0.83597	0.16403
Ho	-903.9	-290966.04	-3.013	-3.23296	0.48239	0.51761
Dy	-682.76	-584159.92	-2.27587	-6.49067	0.25961	0.74039
Eu	-1034.26	40976.41	-3.44753	0.45529	0.88334	0.11666
Sm	-303.15	92740.01	-1.0105	1.03044	0.49511	0.50489
Nd	551.07	66309.84	1.8369	0.73678	0.71373	0.28627
Pr	649.76	30920.21	2.16587	0.34356	0.86309	0.13691
Ce	86.0656	29795.98	0.28689	0.33107	0.46425	0.53575

Tabelle A.13: Ergebnisse der Trennung von FCS und PCS mit Hilfe der Bleaney-Methode für das Kohlenstoffatom C₆ für [Ln(TEDGA)₃]³⁺.

	a ₂	a ₁	FCS [ppm]	PCS [ppm]	FCS	PCS
Yb	-74.715	36369.03	-0.24905	0.4041	0.38131	0.61869
Tm	293.29	-66861.64	0.97763	-0.74291	0.56821	0.43179
Er	-214.07	306622.76	-0.71357	3.40692	0.17318	0.82682
Ho	544.23	276274.97	1.8141	3.06972	0.37145	0.62855
Dy	796.64	220883.4	2.65547	2.45426	0.51969	0.48031
Eu	218.16	13290.93	0.7272	0.14768	0.8312	0.1688
Sm	163.56	-45880.3	0.5452	-0.50978	0.51679	0.48321
Nd	-508.02	193873.93	-1.6934	2.15415	0.44012	0.55988
Pr	-74.72	36369.04	-0.24907	0.4041	0.38132	0.61868
Ce	23.98	979.4	0.07993	0.01088	0.88017	0.11983

Spektrenentfaltung und Lebensdauern

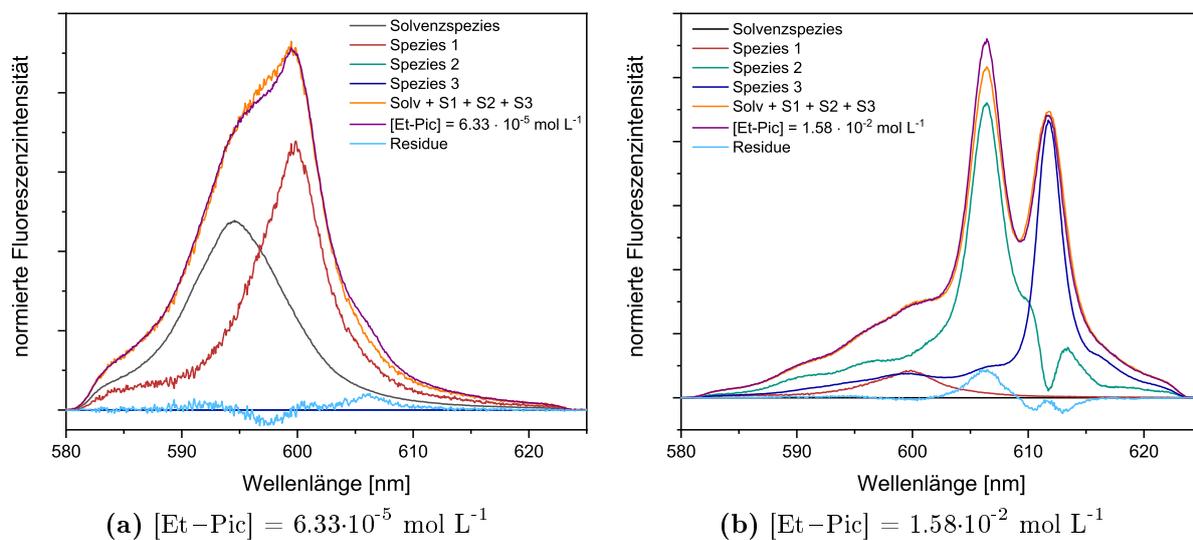


Abb. A.1: Exemplarische Spektrenentfaltung für die Bestimmung der Cm(III)-Speziation bei unterschiedlichen Et-Pic-Konzentrationen. Die Güte der Anpassung anhand der Residue (türkise Linie) bestimmt.

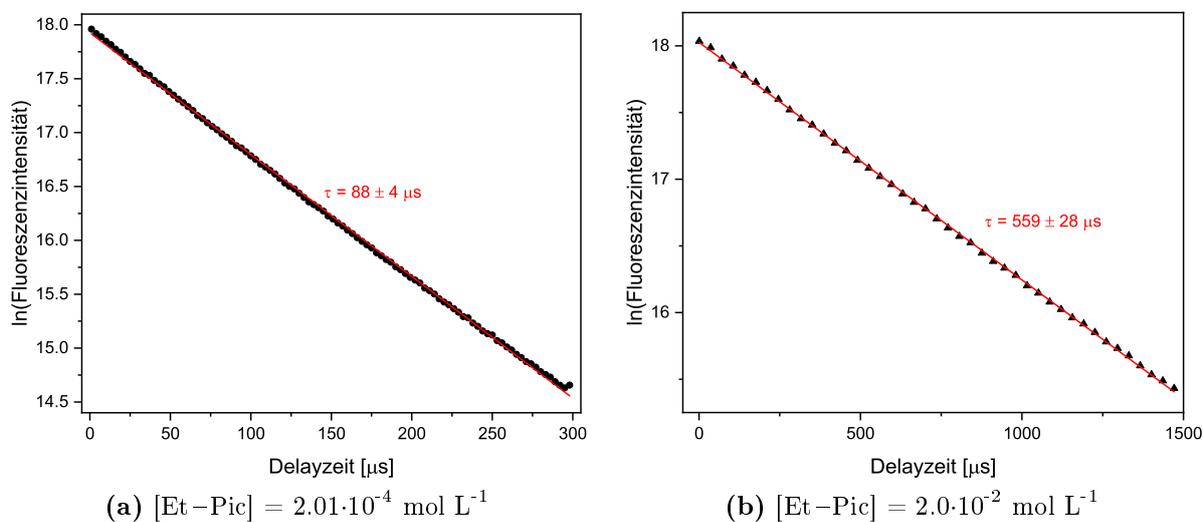
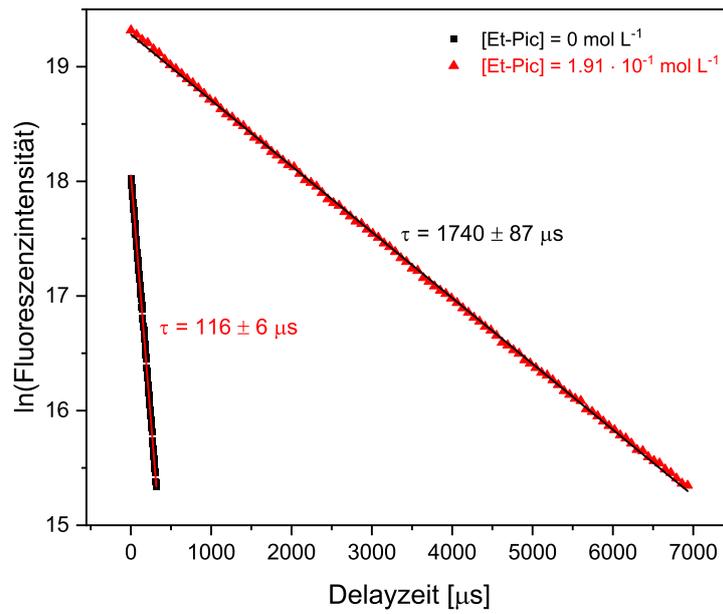


Abb. A.2: Flächennormierte Einzelkomponentenspektren von Cm(III) mit Et-Pic in Acetonitril + 10%_{vol} H₂O. Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit (Delay) für Cm(III) bei unterschiedlichen Konzentrationen von Et-Pic. ($[\text{Cm}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$).



(a) Lebensdauer

Abb. A.3: Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von Eu(III) durch Auftragung der Abnahme der Fluoreszenzintensität als Funktion der Verzögerungszeit (Delay) bei unterschiedlichen Et–Pic-Konzentrationen. ($[\text{Eu}]_{\text{ini}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Quantenmechanische Rechnungen

Tabelle A.14: Komplexeenergien E_{tot} (in Hartree) und Bindungsenergien E_{bind} (in kJ mol^{-1}) von $[\text{Th}(\text{nPr-BTP})_3](\text{solv})$ bei verschiedenen Th-Solvent Abständen. E_{bind} wurde wie folgt berechnet: $E_{\text{bind}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{solv}} - E_{\text{Th}} - 3E_{\text{BTP}}$.

$r_{\text{Th-solv}}$ [pm]	$E_{\text{tot}}(\text{MeOH})$ [hartree]	$E_{\text{tot}}(\text{CH}_3\text{CN})$ [hartree]	$E_{\text{bind}}(\text{MeOH})$ [kJ mol^{-1}]	$E_{\text{bind}}(\text{CH}_3\text{CN})$ [kJ mol^{-1}]
300	-4356.51877	-4373.54962	-4648.87432	-4673.30846
325	-4356.52173	-4373.5517	-4656.65243	-4678.77448
350	-4356.5252	-4373.55436	-4665.78552	-4685.75248
375	-4356.52886	-4373.55767	-4675.40026	-4694.46184
400	-4356.53237	-4373.56115	-4684.62028	-4703.59824
425	-4356.5352	-4373.56399	-4692.04639	-4711.06349
450	-4356.53717	-4373.56626	-4697.21176	-4717.01948
475	-4356.53825	-4373.5677	-4700.05492	-4720.79748
500	-4356.53842	-4373.56836	-4700.49622	-4722.53995
525	-4356.5382	-4373.56852	-4699.92301	-4722.96341
550	-4356.53813	-4373.56833	-4699.74531	-4722.455
575	-4356.53825	-4373.56809	-4700.07126	-4721.82361
600	-4356.53803	-4373.5679	-4699.48978	-4721.34055

Tabelle A.15: Energiewerte der DFT-optimierten Strukturen (Funktional: B3LYP; Basisset: def2-TVZP) von nPr-BTP, Methanol, Acetonitril und des Th(IV)-Kations (ECP60MWB Kleinkern Pseudopotential mit dem dazugehörigen Basisset mit Triple-Zeta-Potential).

	nPr-BTP	Methanol	Acetonitril	Th(IV)
E [hartree]	-1278.001069	-115.707706	-132.7292594	-405.0383787

B Publikationsliste

Beiträge in Zeitschriften

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

T. Sittel, M. Trumm, C. Adam, A. Geist, P. J. Panak, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 1092-1098.

T. Sittel, M. Meissner, M. Keller, A. Geist, P. J. Panak **2021** (submitted)

T. Sittel, P. Weßling, D. Großmann, A. Geist, P. J. Panak **2021** (in preparation)

weitere Fachbeiträge

M. Zegke *et al.* **2021** (in preparation)

P. Weßling, M. Trumm, T. Sittel, A. Geist, P. J. Panak *Solv. Extr. Ion Exch.* **2021** (im Reviewprozess)

N. Çevirim-Papaioannou, X. Gaona, M. Böttle, E. Y. Bethune, D. Schild, C. Adam, T. Sittel, M. Altmaier *Appl. Geochem.* **2020**, *117*, 104601.

M. Hiller, T. Sittel, H. Wadepohl, M. Enders *Chem Eur. J.* **2019**, *25*, 10668-10677.

Konferenzbeiträge

08/2019 - Poster - T. Sittel, C. Adam, A. Geist, P. J. Panak Investigation of the Ligand Configuration in Th(IV) N-Donor Ligand Complexes - EUROISMAR 2019 Berlin, Deutschland

10/2019 - Vortrag - T. Sittel, C. Adam, A. Geist, P. J. Panak Synthese von 8,8-Oxybis-3,4-dipropylcinnolin und TRLFS-Untersuchung der Komplexierung mit Cm(III) - GdCH Jahrestagung Fachgruppe Nuklearchemie, Dresden, Deutschland

08/2020 - Vortrag - T. Sittel, M. Trumm, C. Adam, P. J. Panak Investigation of the ligand configuration in Th(IV) N-donor ligand complexes - NRC 2020, Brighton, Vereinigte Königreiche (abgesagt wegen Covid-19)



**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung für die
Naturwissenschaftlich-Mathematische Gesamtfakultät der Universität Heidelberg /
Sworn Affidavit according to § 8 of the doctoral degree regulations of the Combined
Faculty of Natural Sciences and Mathematics**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema / **The thesis I have submitted entitled**

.....
.....

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung / **is my own work.**

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. / **I have only used the sources indicated and have not made unauthorised use of services of a third party. Where the work of others has been quoted or reproduced, the source is always given.**

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht¹⁾ an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. / **I have not yet/have already¹⁾ presented this thesis or parts thereof to a university as part of an examination or degree.**

Titel der Arbeit / **Title of the thesis:**

Hochschule und Jahr / **University and year:**

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung / **Type of examination or degree:**

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. / **I confirm that the declarations made above are correct.**

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. / **I am aware of the importance of a sworn affidavit and the criminal prosecution in case of a false or incomplete affidavit.**

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe. / **I affirm that the above is the absolute truth to the best of my knowledge and that I have not concealed anything.**

.....
Ort und Datum / **Place and date**

.....
Unterschrift / **Signature**

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. / **Please cross out what is not applicable. If applicable, please provide: the title of the thesis that was presented elsewhere, the name of the university, the year of presentation and the type of examination or degree.**