

## Anna Teresa Wagner

# Neue funktionalisierte Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle: Synthese, Strukturen, Eigenschaften



Cuvillier Verlag Göttingen Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Neue funktionalisierte Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle: Synthese, Strukturen, Eigenschaften

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

# Neue funktionalisierte Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle: Synthese, Strukturen, Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

#### DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

# genehmigte DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Anna Teresa Wagner aus Filderstadt

Dekan:	Prof. Dr. Peter W. Roesky
Referent:	Prof. Dr. Peter W. Roesky
Korreferent:	Prof. Dr. Stefan Bräse
Tag der mündlichen Prüfung:	17. Juli 2015



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. Februar 2012 bis zum 03. Juni 2015 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky durchgeführt.

#### Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2015 Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015 Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen Telefon: 0551-54724-0 Telefax: 0551-54724-21 www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2015
Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9102-6 eISBN 978-3-7369-8102-7

# "Das Größte, was man erreichen kann,

## ist nicht, nie zu straucheln,

sondern jedes Mal wieder aufzustehen."

Mandla

NELSON MANDELA 1918 – 2013 Friedensnobelpreisträger und Aktivist im Widerstand gegen die Apartheid sowie erster farbiger Präsident von Südafrika

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einle	eitung		1
	1.1	Seltenerdmetalle		
		1.1.1	Magnetische Eigenschaften	4
		1.1.2	Photophysikalische Eigenschaften	7
	1.2	Selter	nerdmetall-Dimere	. 11
	1.3	Selter	nerdmetall-Cluster	. 12
		1.3.1	Strukturelle Aspekte und Bindungssituation	. 12
		1.3.2	Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster	. 13
		1.3.3	Darstellung von Seltenerdmetall-Hydroxo-Clustern	. 19
	1.4	Pepto	ide als molekulare Transporter	. 20
	1.5	Abtrei	nnung langlebiger Radionuklide (Partitioning)	. 23
		1.5.1	Partitioning und Transmutation	. 24
		1.5.2	Selektive Extraktion der Actinoide im SANEX-Prozess	. 26
2	Aufo	ufgabenstellung		
3	Erge	rgebnisse und Diskussion		
	3.1	Selter	nerdmetall-Dimere	. 30
		3.1.1	Darstellung von [Ln(OAc)(DBM) <sub>2</sub> (DMF)] <sub>2</sub>	. 30
		3.1.2	Diskussion der Festkörperstruktur	. 32
		3.1.3	Magnetische Eigenschaften	. 33
	3.2	Fünfk	ernige Seltenerdmetall-Cluster und 1D-Polymere	. 38
		3.2.1	Darstellung von [Ln <sub>5</sub> (OH) <sub>5</sub> (DBM) <sub>6</sub> (Ph <sub>2</sub> Gly) <sub>4</sub> ]	. 38
		3.2.2	Diskussion der Festkörperstrukturen	. 41
	3.3	Neun	kerniger Seltenerdmetall-Cluster	. 44
		3.3.1	Darstellung von [Tb <sub>9</sub> (O)(OH) <sub>9</sub> (acacOEt) <sub>16</sub> ]	. 45
		3.3.2	Diskussion der Festkörperstruktur	. 46
		3.3.3	Magnetische Eigenschaften	. 49
	3.4	Fünfz	ehnkernige Seltenerdmetall-Cluster mit Peptoidliganden	. 54
		3.4.1	Seltenerdmetall-Cluster als zellgängige Tumormarker	. 54
		3.4.2	Der Peptoidligand PepHNH <i>t</i> Boc	. 55
			3.4.2.1 Darstellung von [Eu <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepNH <i>t</i> Boc) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub>	. 56

			3.4.2.2	ESI-MS Untersuchungen	
			3.4.2.3	Diskussion der Festkörperstruktur 59	
			3.4.2.4	Lumineszenz Untersuchungen61	
			3.4.2.5	In Vitro Lumineszenz Untersuchungen	
			3.4.2.6	PGSE-Diffusionsexperimente	
			3.4.2.7	2D-NMR Experimente	
		3.4.3	Die Pept	oidliganden PepHBr und PepHOMe71	
			3.4.3.1	Weiterentwicklung des DBMH-Ligandensystems71	
			3.4.3.2	Weiterentwicklung der Peptoidliganden	
			3.4.3.3	Darstellung von $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_473$	
			3.4.3.4	Darstellung von $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepOMe)_{10}CI]CI_476$	
			3.4.3.5	Diskussion der Festkörperstruktur	
			3.4.3.6	Lumineszenz Untersuchungen	
	3.5	Neue	Liganden	zur Abtrennung langlebiger Radionuklide	
		3.5.1	Weiteren	twicklung des Liganden HN₄bipy81	
		3.5.2	Darstellu	ng von HN₄ <i>t</i> Bubipy82	
		3.5.3	Darstellu	ng der Sm- und Eu-Komplexe 84	
4	Expe	erimer	nteller Tei	I 94	
	4.1	Allger	emeine Arbeitstechniken		
	4.2	Analy	nalytische Methoden		
	4.3	3 Darstellung der Seltenerdmetall-Dimere		Seltenerdmetall-Dimere	
		4.3.1	[Y(OAc)(	DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	
		4.3.2	[Tb(OAc)	(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2)	
		4.3.3	[Dy(OAc)	0(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)	
		4.3.4	[Er(OAc)	(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (4)	
	4.4	Darst	ellung der	fühfkernigen Seltenerdmetall-Cluster	
		4.4.1		$_{5}(DBM)_{6}(Ph_{2}Gly)_{4}] (5)$	
		4.4.2		$_{5}(DBM)_{6}(Pn_{2}Giy)_{4}]$ (6)	
	4 5	4.4.3	[ID₅(OH)	5(DBIVI)6(Ph <sub>2</sub> GIV)4] (7)	
	4.5		ILUNG GEN		
		4.5.1		$\frac{101}{101}$	
	16	4.5.2 Daret		neunkernigen Seltenerdmetall-Cluster 107	
	4.0	1 6 1		$\frac{102}{102}$	
	47	Daret	elluna der	Verbindungen [I n(DBMOMe) $_{0}$ ] 102	
		4.7 1		)Me)₃] (11)	
		472	IFu(DBM	OMe)₂] (12)	

	4.7.3 [D	(DBMOMe) <sub>3</sub> ] (1	3)	104
4.8	4.8 Darstellung der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster		kernigen Seltenerdmetall-Cluster	105
	4.8.1 [E	115(OH)20(DBM)	<sub>10</sub> (PepNH <i>t</i> Boc) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (14)	105
	4.8.2 [Y	<sub>5</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub>	(PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (15)	106
	4.8.3 [E	1 <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM)	<sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (16)	106
	4.8.4 [T	15(OH)20(DBM)1	<sub>0</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (17)	107
	4.8.5 [D	v <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM)	<sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (18)	107
	4.8.6 [Y	<sub>5</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub>	(PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (19)	108
	4.8.7 [D	v <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM)	<sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (20)	108
4.9	Darstellu	ng des HN₄ <i>t</i> Bub	ipy-Ligandensystems	110
	4.9.1 H	₄ <i>t</i> Bubipy⋅HNO <sub>3</sub>	(21)	111
4.10	Darstellu	ng der Ln-Komp	lexe des HN₄ <i>t</i> Bubipy-Ligandensystems	113
	4.10.1 [S	n(N₄ <i>t</i> Bubipy)(N0	D <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)]⁻[HN₄ <i>t</i> BubipyH]⁺ (22)	113
	4.10.2[E	ı(N₄ <i>t</i> Bubipy)(NC	0 <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup> [HN₄ <i>t</i> BubipyH] <sup>+</sup> (23)	113
4.11	Kristallsti	ukturuntersuchu	ingen	115
	4.11.1 Da	tensammlung u	nd Verfeinerung	115
	4.11.2 Da	ten zu den Krist	allstrukturanalysen	116
	4.	1.2.1 [Y(OAc)(	DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1)	116
	4.	1.2.2 [Tb(OAc]	)(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2)	117
	4.	1.2.3 [Dy(OAc	)(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3)	118
	4.	1.2.4 [Er(OAc)	(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (4)	119
	4.	1.2.5 [Eu <sub>5</sub> (OH)	) <sub>5</sub> (DBM) <sub>6</sub> (Ph <sub>2</sub> Gly) <sub>4</sub> ] (5)	120
	4.	1.2.6 [Gd <sub>5</sub> (OH	) <sub>5</sub> (DBM) <sub>6</sub> (Ph <sub>2</sub> Gly) <sub>4</sub> ] (6)	121
	4.	1.2.7 [Tb <sub>5</sub> (OH)	<sub>5</sub> (DBM) <sub>6</sub> (Ph <sub>2</sub> Gly) <sub>4</sub> ] (7)	122
	4.	1.2.8 [Eu(Ph <sub>2</sub> C	aly)(DBM) <sub>2</sub> (MeOH)] <sub>n</sub> (8)	123
	4.	1.2.9 [Gd(Ph <sub>2</sub>	Gly)(DBM) <sub>2</sub> (MeOH)] <sub>n</sub> (9)	124
	4.	1.2.10 [Tb <sub>9</sub> (O)(0	OH)₀(acacOEt)₁₀] (10)	125
	4.	1.2.11 [Y(DBM0	DMe) <sub>3</sub> ] (11)	126
	4.	1.2.12 [Eu(DBN	IOMe) <sub>3</sub> ] (12)	127
	4.	1.2.13 [Dy(DBN	IOMe) <sub>3</sub> ] (13)	128
	4.	1.2.14 [Eu <sub>15</sub> (OF	I) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepNH <i>t</i> Boc) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (14)	129
	4.	1.2.15 [Y <sub>15</sub> (OH)	<sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (15)	130
	4.	1.2.16 [Eu <sub>15</sub> (OF	I) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (16)	131
	4.	1.2.17 [Tb <sub>15</sub> (OF	I) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> CI]Cl <sub>4</sub> (17)	132
	4.	1.2.18 [Dy <sub>15</sub> (OF	I) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (18)	133
	4.	1.2.19 [Y <sub>15</sub> (OH)	<sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (19)	134
	4.	1.2.20 [Dy <sub>15</sub> (OF	I) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> CI]Cl <sub>4</sub> (20)	135

4.11.2.21 HN₄ <i>t</i> Bubipy⋅HNO₃ (21)1	36
4.11.2.22 [Sm(N₄ <i>t</i> Bubipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup> [HN₄ <i>t</i> BubipyH] <sup>+</sup> (22)	37
4.11.2.23 [Eu(N₄ <i>t</i> Bubipy)(NO₃)₃(H₂O)] <sup>-</sup> [HN₄ <i>t</i> BubipyH] <sup>+</sup> (23)1	38
5 Zusammenfassung / Summary 1	39
5.1 Zusammenfassung 1	39
5.2 Summary 1	43
Literaturverzeichnis 1	47
Abkürzungsverzeichnis 1	54
Kooperationspartner 1	58
Publikationscover 1	59
Persönliche Angaben 1	64
Lebenslauf1	64
Poster und Vorträge1	65
Publikationen1	66
Danksagung 1	67

# 1 Einleitung

#### 1.1 Seltenerdmetalle

Seltenerdmetalle gelangen durch Berichterstattungen in den Medien immer wieder in den Fokus des öffentlichen Interesses, da diese Elemente mittlerweile wichtige Rohstoffe für viele Hightechprodukte geworden sind.

Industriell werden Seltenerdmetalle mit steigender Nachfrage unter anderem in der Metallurgie als Zusatzstoff für Legierungen, in Batterien, in Permanentmagneten, als Katalysatoren beim Cracken von Petroleum bzw. Benzin und in Leuchtmitteln eingesetzt (Abbildung 1.1).<sup>[1-3]</sup>





**Abbildung 1.1:** Verwendung von Seltenerdmetallen nach Einsatzbereichen in den Jahren 2006 und 2011. Die Vorhersage für 2020 basiert auf den aktuellen Wachstumsraten.<sup>[1-2]</sup>

Die faszinierenden chemischen Eigenschaften der Seltenerdmetalle sind nicht nur für industrielle Anwendungen interessant, sondern spielen auch in der Forschung eine bedeutende Rolle:

Der Überbegriff Seltenerdmetalle (Ln) wird für insgesamt 17 Elemente des Periodensystems verwendet, die sich aus den Metallen der 3. Gruppe Scandium (Sc) und Yttrium (Y) sowie den 15 Elementen der Lanthanoide zusammensetzen. Als Lanthanoide bezeichnet man die 15 aufeinander folgenden Metalle von Lanthan (La) bis Lutetium (Lu).<sup>[4-5]</sup>

Die etwas irreführende Bezeichnung Seltenerdmetalle ist auf die Zeit ihrer Entdeckung gegen Ende des 18. Jahrhunderts in Ytterby, Schweden, zurückzuführen. Die ersten Elemente dieser Gruppe wurden in einem seltenen Mineral, dem Ytterbit, entdeckt und aus diesem in Form ihrer Oxide (früher als Erden bezeichnet) isoliert. Alle stabilen Elemente der Seltenerdmetalle sind in der Erdkruste jedoch häufiger vertreten als Gold oder Platin. Selbst das seltenste, stabile Lanthanoid Thulium ist noch häufiger in der Erdkruste zu finden als z. B. Silber oder die Platinmetalle.<sup>[6]</sup>

In der Natur kommen Seltenerdmetalle häufig miteinander vergesellschaftet vor, die wichtigsten Mineralien sind der Monazit (Th, Ln)PO<sub>4</sub>, der Bastnäsit Ln(FCO<sub>3</sub>) und der Xenotim LnPO<sub>4</sub>.<sup>[6]</sup> Größere Vorkommen dieser Erze sind in China, Skandinavien, Südindien, Südafrika, Brasilien, Australien, Malaysia und Russland zu finden.<sup>[4]</sup>

Nach der Entdeckung der ersten seltenerdmetallhaltigen Mineralien im Jahr 1794, dauerte es weitere 100 Jahre alle stabilen Elemente der Seltenerdmetalle aus Erzen zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[4-5]</sup>

Diese relativ lange Zeitspanne kann dadurch erklärt werden, dass die Seltenerdmetalle sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen und damit schwer voneinander zu trennen sind.

Die ähnlichen chemischen Eigenschaften werden vor allem durch den Aufbau ihrer Elektronenhülle hervorgerufen. In der Reihe der Lanthanoide sind die 5s-, 5p- und 6s-Orbitale vollbesetzt, während das 4f-Orbital mit steigender Ordnungszahl mit Elektronen aufgefüllt wird. Die 4f-Orbitale haben, verglichen mit den anderen Orbitalen, eine geringe radiale Ausdehnung, d.h. sie befinden sich relativ nahe am Atomkern (Abbildung 1.2).<sup>[6]</sup>



**Abbildung 1.2:** Radiale Verteilungsfunktion der 4f-, 5s- und 5p-Orbitale des freien Pr<sup>3+</sup>-Kations berechnet nach der Hartree-Fock-Methode.<sup>[7]</sup>

Aufgrund der kernnahen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen sind die Elektronen weniger an Bindungen beteiligt. Zusätzlich wird das innen liegende 4f-Orbital von den anderen vollbesetzten Orbitalen mit größeren radialen Ausdehnungen von äußeren Einflüssen abgeschirmt (Abbildung 1.2). Dieser Aspekt erlaubt nur eine sehr eingeschränkte chemische Zugänglichkeit der 4f-Elektronen, da sie in stärkerer Wechselwirkung mit den jeweiligen Atomkernen stehen und damit höhere Ionisierungsenergien aufweisen.<sup>[6]</sup> Im Wesentlichen unterscheiden sich die Lanthanoide in der Besetzung des drittäußersten Orbitals, welches die chemischen Eigenschaften dieser Elemente nur wenig beeinflusst. Somit sind die Lanthanoide untereinander chemisch viel ähnlicher im Vergleich zu den Übergangsmetallen (Ausbau des zweitäußersten Orbitals) oder zu den Hauptgruppenelementen (Ausbau des äußersten Orbitals).<sup>[4]</sup>

Die stabilste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +III, was die Zugehörigkeit zu den Elementen der Gruppe 3 (Sc, Y, La) untermauert. Diese Tatsache resultiert aus den energetisch günstig liegenden 5d<sup>1</sup>- und 6s<sup>2</sup>-Elektronen, die im Gegensatz zu den Elektronen in den 4f-Orbitalen eine geringere Ionisierungsenergie aufweisen. Bei der Bildung der Ionen werden daher zuerst die 3 Elektronen aus den 6s- und 5d-Orbitalen entfernt. Dadurch ergibt sich die stabilste Oxidationsstufe der Seltenerdmetalle von +III und eine Elektronenkonfiguration von [Xe]4f<sup>n</sup> (n = 1-14) (Tabelle 1.1).<sup>[4]</sup>

Seltenerdmetall	Elektronenkonfiguration Ln	Elektronenkonfiguration Ln <sup>3+</sup>	lonenradius Ln³⁺ in Å (KZ = 6)
Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	0.89
Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	1.04
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	1.17
Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	1.15
Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	1.13
Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	1.123
Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	1.11
Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	1.098
Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	1.087
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	1.078
Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	1.063
Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	1.052
Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	1.041
Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	1.030
Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	1.02
Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	1.008
Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	1.001

**Tabelle 1.1:**Elektronenkonfigurationen der Seltenerdmetalle für das jeweilige freie Atom (Ln) und<br/>das dreifach positiv geladene Kation (Ln<sup>3+</sup>).<sup>[6]</sup> Die angegebenen Ionenradien beziehen<br/>sich auf die Oxidationsstufe +III und die Koordinationszahl 6.<sup>[4]</sup>

Beim Vergleich der Ionenradien der Seltenerdmetalle in der Oxidationsstufe +III, nehmen diese bei den Metallen Sc, Y und La mit steigender Atommasse zu, was allgemein innerhalb einer Gruppe des Periodensystems vorhersehbar ist.

Bei den Lanthanoiden jedoch tritt eine Abnahme der Atom- und Ionenradien mit steigender Atommasse auf, was als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet wird. Diese Abnahme resultiert aus der Erhöhung der Kernladung von La bis Lu, die aber nur unvollständig von den 4f-Elektronen abgeschirmt werden kann und wodurch die effektive Kernladung zunimmt. Diese Erhöhung führt zu einer stärkeren Anziehung der Elektronen durch den Kern und damit zu einer Abnahme der Atom- bzw. Ionenradien.<sup>[8]</sup>

Die dreiwertigen Lanthanoide reagieren als starke, harte Lewis-Säuren und bevorzugen daher hohe Koordinationszahlen und wiederum starke, harte Lewis-Basen als Reaktionspartner. Als solche kommen sehr häufig anionische Liganden zum Einsatz, deren sterischer Anspruch groß genug sein muss, um die großen Metallzentren abzuschirmen und zu stabilisieren. Im ionischen Zustand sind bei den Lanthanoiden nur die 4f-Orbitale besetzt und als Folge ihrer geringen räumlichen Ausdehnung ist die Überlappung mit den Ligandenorbitalen schwach. Daher basieren die chemischen Bindungen zwischen Lanthanoid und Ligand eher auf elektrostatischen Wechselwirkungen, kovalente Bindungsanteile spielen hingegen eine untergeordnete Rolle.<sup>[5-6]</sup>

#### 1.1.1 Magnetische Eigenschaften

Beim Einbringen eines Körpers in ein äußeres Magnetfeld  $B_{außen}$  wird im Innern dieses Körpers ein neues Magnetfeld induziert, das ungleich dem äußeren Magnetfeld ist:

$$B_{\text{innen}} = B_{\text{außen}} + B^{\circ}$$

Das magnetische Verhalten eines Körpers kann durch zwei Größen beschrieben werden: Einerseits durch die relative Permeabilität  $\mu_r$  und andererseits durch die magnetische Suszeptibilität  $\chi$ . Beide Größen stellen Proportionalitätskonstanten dar und beschreiben das Verhältnis des äußeren Magnetfeldes zu dem im Innern des Körpers induzierten Magnetfeld näher. Im Hinblick auf die obere Gleichung gilt:

$$B_{\text{innen}} = \mu_r \cdot B_{\text{außen}}$$
 und  $B' = \chi \cdot B_{\text{außen}}$ 

Die Betrachtung der magnetischen Eigenschaften von Atomen (auch: Ionen, Molekülen) zeigt, dass die Elektronenhülle eines Atoms (auch: Ions, Moleküls) den größten Teil zu dessen magnetischen Moment beiträgt. Dabei wird dieser Beitrag weiterhin von dem Bahndrehimpuls und von dem jeweiligen Spinmoment der einzelnen Elektronen bestimmt, die im Atom miteinander koppeln.<sup>[4]</sup>

Mithilfe der oben definierten Größen kann Materie anhand ihrer magnetischen Eigenschaften in drei Gruppen eingeteilt werden:

•	Diamagnetische Stoffe:	µ <sub>r</sub> < 1	<i>χ</i> < 1
•	Paramagnetische Stoffe:	$\mu_r > 1$	χ > 1
•	Ferromagnetische Stoffe:	µ <sub>r</sub> >> 1	<i>χ</i> >> 1

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Gruppen näher erläutert:

- **Diamagnetismus:** Alle Atome (auch: Ionen, Moleküle), die abgeschlossene Elektronenschalen besitzen, sind diamagnetisch. Da sich alle Spinmomente und Bahnmomente der Elektronen gegenseitig kompensieren, tritt kein resultierendes magnetisches Moment auf. Bringt man eine diamagnetische Probe in ein äußeres Magnetfeld, wird in der Probe ein Magnetfeld induziert. Dieses resultierende Magnetfeld ist dem äußeren entgegengesetzt, wodurch die Probe vom äußeren Magnetfeld abgestoßen wird.<sup>[4]</sup>
- **Paramagnetismus:** Kompensieren sich die Spin- und Bahnmomente der einzelnen Elektronen eines Atoms (auch: Ions, Moleküls) nicht gegenseitig, resultiert ein permanentes magnetisches Gesamtmoment und man spricht von einem paramagnetischen Stoff. Dies ist immer dann der Fall, wenn eine ungerade Elektronenzahl in der Substanz vorliegt. Ohne äußeres Feld sind die einzelnen magnetischen Momente statistisch verteilt und heben sich gegenseitig auf. Legt man ein äußeres Feld an, so richten sie sich in Feldrichtung aus und es entsteht ein induziertes Magnetfeld, das dem äußeren Magnetfeld gleichgerichtet ist (Abbildung 1.3). Eine paramagnetische Probe wird von einem äußeren inhomogenen Magnetfeld angezogen.<sup>[4]</sup>



Abbildung 1.3: Orientierung der einzelnen magnetischen Momente in einem Paramagneten:<sup>[9]</sup>

- A) Ohne äußeres Magnetfeld: Die einzelnen magnetischen Momente kompensieren sich.
- **B)** Mit äußerem Magnetfeld: Die einzelnen magnetischen Momente richten sich in Feldrichtung aus.
- **Ferromagnetismus:** Bisher wurden nur die magnetischen Eigenschaften eines isolierten Atoms (auch: Ions oder Moleküls) betrachtet. Bezieht man auch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins individueller paramagnetischer Teilchen mit ein, können sogenannte kooperative bzw. kollektive magnetische Phänomene auftreten. Der Ferromagnetismus ist eine von mehreren Varianten dieses Phänomens. Hierbei tritt unterhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_c$ , eine spontane parallele Ausrichtung der magnetischen Spinmomente auf. Die parallele Kopplung der magnetischen Momente erstreckt sich aber nicht über die gesamte Probe,

 $\mathbf{Q}$ 

sondern beschränkt sich auf kleine Bezirke, die als Weisssche Bereiche bezeichnet werden. Die Verteilung der Weissschen Bereiche ist statistisch, sodass die gesamte Probe keine Magnetisierung nach außen hin aufweist. Ein äußeres Magnetfeld führt jedoch zu einer spontanen Ausrichtung dieser Weissschen Bereiche, wobei diese Ausrichtung nach Entfernen des äußeren Magnetfeldes erhalten bleibt und eine permanente Magnetisierung beobachtet werden kann. Diese spontane Ausrichtung der Weisschen Bereiche bricht oberhalb von  $T_c$  zusammen und es liegt wieder Paramagnetismus vor.<sup>[4, 9]</sup>

• Antiferromagnetismus: Beim Antiferromagnetismus handelt es sich um das Gegenstück zum Ferromagnetismus und um eine weitere Variante der kooperativen, magnetischen Phänomene. Hierbei sind bei tiefen Temperaturen die Elektronenspins im Kristallgitter paarweise antiparallel ausgerichtet und es ist keine oder eine extrem geringe Magnetisierung vorhanden. Durch Erhöhung der Temperatur brechen diese Kopplungen auf und gehen oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Néel-Temperatur  $T_{N_r}$ , ganz verloren und das System zeigt wieder paramagnetisches Verhalten.<sup>[10]</sup>

Seltenerdmetalle, insbesondere Lanthanoide, werden häufig als Materialien für Permanentmagnete wie z.B. Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B eingesetzt. Bis auf Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup> und Lu<sup>3+</sup> zeigen alle dreiwertigen Seltenerdmetallionen aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen paramagnetisches Verhalten.

In Folge der kernnahen Anordnung der 4f-Orbitale (Abbildung 1.2), ist das magnetische Moment fast unabhängig von der chemischen Umgebung in der sich das Ln<sup>3+</sup>-Ion befindet. Eine Unterscheidung zwischen verschiedenen Koordinationsgeometrien, wie es häufig bei Nebengruppenmetallen möglich ist, ist daher anhand des magnetischen Moments bei den Lanthanoiden nicht realisierbar.<sup>[6]</sup>

Die magnetischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch den Grundzustand der Ionen geprägt, da der Energieunterschied zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand durch eine hohe Spin-Bahn-Kopplung groß ist. Demzufolge ist der angeregte Zustand bei den meisten Lanthanoiden thermisch unzugänglich.<sup>[6]</sup>

Für die Berechnung des magnetischen Moments  $\mu_{mag}$  kann für Seltenerdmetalle, unter Berücksichtigung der hohen Spin-Bahn-Kopplung, die folgende Formel verwendet werden:

$$\mu_{mag} = g\sqrt{J(J+1)}$$
wobei für den Landé-Faktor gilt:  $g = \left[1.5 + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}\right]$ 

Dabei ist *J* die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl, die sich aus der Gesamtspin-Quantenzahl *S* und der Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl *L* ergibt.<sup>[4, 11]</sup>

Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften sind die Seltenerdmetalle prädestiniert für den Einsatz im Bereich der Einzelmolekülmagnete (single molecule magnets – SMMs).<sup>[12-14]</sup> Bei SMMs handelt es sich um Moleküle, die sich unterhalb einer

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

gewissen Temperatur, der so genannten Blocking-Temperatur  $T_B$ , wie kleine Magnete verhalten und eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung zeigen. Diese Relaxation kann 10<sup>8</sup> mal langsamer sein als in üblichen paramagnetischen Materialien.<sup>[13]</sup> Damit kann eine Magnetisierung, die durch ein äußeres Magnetfeld induziert wurde, auch Tage nach Entfernen des äußeren Feldes noch vorhanden sein. Dieses Relaxationsverhalten resultiert ausschließlich aus den Eigenschaften der Moleküle an sich und beruht, im Unterschied zu normalen Magneten, nicht auf intermolekularen Ordnungseffekten.<sup>[15]</sup>

Grundlegende Voraussetzungen für SMM-Verhalten sind ein von null verschiedener Spingrundzustand, magnetische Anisotropie und ein hohes magnetisches Moment im Grundzustand.<sup>[13, 16]</sup> Diese Anforderungen werden von vielen Lanthanoiden erfüllt: Mit Ausnahme von Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> und Lu<sup>3+</sup> zeigen alle 4f-Orbitale der übrigen Lanthanoide eine anisotrope Geometrie.<sup>[13]</sup> Darüber hinaus besitzt Dy<sup>3+</sup> beispielsweise ein hohes magnetisches Moment von 10.65  $\mu_{\rm B}$ .<sup>[4]</sup>

Die Gruppe von *Ishikawa et al.* berichtete erstmals im Jahre 2003 von mononuklearen Lanthanoid-Komplexen  $(Bu_4N)[Ln(Pc)_2]$  (mit Ln = Tb, Dy und H<sub>2</sub>Pc = Phthalocyanin), die eine langsame Relaxation ihrer Magnetisierung bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes zeigen und damit SMM-Charakter aufweisen.<sup>[17-18]</sup> Seit dieser Entdeckung sind Seltenerdmetalle, insbesondere Dy<sup>3+</sup>, etablierte Ausgangsmaterialien für SMMs und zahlreiche Publikationen über mononukleare,<sup>[12, 14, 17-21]</sup> dinukleare<sup>[14, 21-22]</sup> aber auch multinukleare<sup>[14, 21, 23-25]</sup> Lanthanoid-Verbindungen mit SMM-Verhalten wurden bereits veröffentlicht.

#### 1.1.2 Photophysikalische Eigenschaften

Photophysikalische Prozesse basieren auf der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung in Form von Licht. Durch diese Interaktion werden Übergänge von Elektronen zwischen unterschiedlichen Energieniveaus in der Materie angeregt. Man unterscheidet bei diesen elektronischen Übergängen zwischen Absorptions- und Emissionsprozessen.

Bei der Absorption eines Photons durch ein Molekül wechselt ein Elektron von einem Zustand niedriger Energie in einen angeregten Zustand mit höherer Energie. In der Regel erfolgt die Anregung aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Singulett-Grundzustands (S<sub>0</sub>) heraus in verschiedene Schwingungszustände eines angeregten Zustands (Abbildung 1.4).

Befindet sich das Elektron in einem energetisch angeregten Zustand (S\*), existieren mehrere Möglichkeiten wie die Energie abgegeben werden kann:

Bei strahlungslosen Prozessen wird die Energie durch Schwingungsrelaxation und/oder isoenergetische Übergänge zwischen unterschiedlichen angeregten Zuständen ( $S^* \rightarrow T^*$  bzw.  $T^* \rightarrow S^*$  - Intersystem Crossing: ISC) umgewandelt (Abbildung 1.4).<sup>[10, 26]</sup>

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



Abbildung 1.4: Jablonski-Diagramm: Schematische Darstellung der Absorptions- und Emissionsprozesse in einem Molekül. Die Abbildung stellt eine vereinfachte Form des Originals dar.<sup>[26]</sup>

Von Emission oder strahlenden Prozessen ist die Rede, wenn der Wechsel zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus unter Aussendung eines Photons erfolgt. Wird beim Übergang von einem elektronisch angeregten Zustand zu einem energetisch niedrigeren Niveau unter Erhalt der Spinrichtung ( $S^* \rightarrow S_0$  bzw.  $T^* \rightarrow T_0$ ) Licht emittiert, handelt es sich um Fluoreszenz (Abbildung 1.4). Da bei der Fluoreszenz ein Wechsel zwischen zwei Niveaus unter Erhalt der Multiplizität stattfindet, ist der Übergang erlaubt und somit schnell (Fluoreszenzlebensdauer =  $10^{-4}$  bis  $10^{-8}$  s).

Bei der Phosphoreszenz erfolgt der Übergang zwischen den Niveaus unter Spinumkehr des Elektrons (T\* $\rightarrow$ S<sub>0</sub>), dieser Wechsel der Spinmultiplizität ist durch die Auswahlregeln für elektronische Übergänge verboten ( $\Delta$ S = 0) und somit langsam (Phosphoreszenzlebensdauer = 10<sup>-4</sup> bis 10<sup>2</sup> s).<sup>[10, 26]</sup> In der Literatur wird häufig nicht genau zwischen Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz unterschieden und beide Prozesse werden mit dem allgemeinen Begriff Lumineszenz zusammengefasst. Auch im Folgenden wird zur Vereinfachung dieser Sammelbegriff verwendet.

Ein Anwendungsbeispiel für die Lumineszenz-Eigenschaften der Seltenerdmetalle trägt jeder von uns alltäglich bei sich: Eu(III)-Verbindungen dienen als Sicherheitsfarbe auf den Euro-Banknoten und lassen unter Ultraviolett (UV)-Licht bestimmte Motive auf den Geldscheinen rot lumineszieren.<sup>[6]</sup>

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Bei den Absorptionsprozessen in Lanthanoidionen dominieren drei unterschiedliche Arten von elektronischen Übergängen, die ein Elektron in ein energetisch höheres Niveau anregen können. Dabei handelt es sich um die 4f-4f-, die 4f-5d- und die Charge-Transfer-Übergänge.<sup>[27]</sup>

Von den aufgeführten elektronischen Übergängen zeigen die 4f-4f-Übergänge die geringste Intensität. Eine Erklärung hierfür liefert die Laporte-Auswahlregel, die besagt, dass sich bei einem elektronischen Übergang in einem zentrosymmetrischen Molekül die Parität der beteiligten Orbitale ändern muss. Bei einem f-f-Übergang bleibt die Parität der Orbitale gleich, der Übergang ist somit weniger wahrscheinlich und von geringerer Intensität. Die Laporte-Auswahlregel kann unter Einfluss eines externen Ligandenfeldes aufgehoben werden, dabei führen Schwingungen der Liganden relativ zum Zentralmetall dazu, dass die Zentrosymmetrie des Moleküls kurzzeitig aufgehoben wird. Der Übergang ist deswegen erlaubt und die Elektronenanregung für kurze Zeit möglich.<sup>[28]</sup>

Die Anregung eines 4f-Elektrons in eine 5d-Unterschale ist im Hinblick auf die Parität der Orbitale erlaubt und zeigt daher eine höhere Intensität im Vergleich zu den 4f-4f-Übergängen. Die zugehörige Energie wird stärker vom chemischen Umfeld des Ln<sup>3+</sup>-Ions geprägt, da die 5d-Orbitale eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit weiter entfernt vom Atomkern besitzen und somit in direkteren Wechselwirkungen mit den Orbitalen der Liganden stehen.<sup>[28-29]</sup>

Die weitaus intensivsten Banden werden durch Ligand-to-Metal-Charge-Transfer-Übergänge (LMCT) hervorgerufen, wobei Elektronen aus einem Molekülorbital eines geeigneten Liganden in ein niedriger liegendes Molekülorbital des Metallatoms übertragen werden. Durch diesen Prozess steigt die Population des angeregten Zustandes im Metallion und die Relaxation durch Emission von Strahlung kann häufiger stattfinden. Im Gegensatz zu den f-f-Übergängen sind die Charge-Transfer-Übergänge erlaubt und führen daher zu wesentlich intensiveren Absorptionen.<sup>[29]</sup>

Betrachtet man die Emissionsprozesse in Lanthanoidionen, haben fast alle dreiwertigen Kationen lumineszierende Eigenschaften. Die Emissionslinien der Ln<sup>3+</sup>lonen reichen über das gesamte Spektrum von Infrarot (IR)-Strahlung (Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>), über den sichtbaren Bereich (Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>), bis hin zur UV-Strahlung (Gd<sup>3+</sup>). Dabei zeigen manche Fluoreszenz ( $\Delta S = 0$ ), manche Phosphoreszenz ( $\Delta S \neq 0$ ) und manche zeigen sogar beide Eigenschaften.<sup>[29]</sup>

Ein sehr charakteristisches Merkmal der Emissionsspektren von Lanthanoid-Komplexen sind die scharfen Banden der Emissionslinien, die von den 4f-4f-Übergängen hervorgerufen werden. Als Begründung kann die Tatsache herangezogen werden, dass Absorptions- bzw. Emissionsprozesse in den 4f-Orbitalen nur einen geringen Einfluss auf die Bindungssituation des Gesamtmoleküls haben. Damit bleiben die Bindungsabstände im angeregten Zustand des Moleküls fast unverändert, was zu scharfen Emissionslinien führt (Franck-Condon-Faktoren, Abbildung 1.5).<sup>[28]</sup>





#### Bindungsabstand

**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung von zwei elektronischen Zuständen am Beispiel eines organischen Farbstoffs (links) und eines Lanthanoidions (rechts). Die Pfeile stellen elektronische Übergänge zwischen den beiden elektronischen Zuständen dar.<sup>[28]</sup>

Verursacht von der Abschirmung der 4f-Orbitale durch die gefüllten 5s<sup>2</sup>- und 5p<sup>6</sup>-Unterschalen, resultieren ungewöhnlich hohe Lebensdauern der angeregten Zustände in Ln<sup>3+</sup>-Ionen, was eine zeitaufgelöste Lumineszenz-Messung bei vielen biologischen Untersuchungen erst ermöglicht.<sup>[27]</sup>

Neben der Lebensdauer der angeregten Zustände wird als wichtiger Parameter zur Beschreibung der Emission von Licht die Quantenausbeute *Q* herangezogen. Dieser Quotient gibt das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen zur Anzahl absorbierter Photonen an und ist bei der Charakterisierung von Leuchtstoffen von Bedeutung:<sup>[28]</sup>

 $Q = \frac{\text{Anzahl emittierter Photonen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$ 

### 1.2 Seltenerdmetall-Dimere

Mit der Erhöhung der Nuklearität einer Seltenerdmetall-Verbindung ist eine Verstärkung der zuvor beschriebenen magnetischen und photophysikalischen Eigenschaften zu erwarten. Deshalb sind nicht nur mononukleare, sondern auch dimere, oligo- und polynukleare Verbindungen schon lange Gegenstand des wissenschaftlichen Interesses.

Der Bereich der dimeren Seltenerdmetall-Verbindungen ist ein breit erforschtes Feld, aus dem etliche Publikationen hervorgegangen sind. Bereits in den 1980er Jahren berichteten mehrere Forschergruppen, dass viele dreiwertige Seltenerdmetall-Acetat-Komplexe in kristalliner Form als dimere Verbindungen vorliegen.<sup>[30-31]</sup> Seit dieser Zeit dienen neben Acetat-Liganden auch andere Carboxylat-<sup>[32]</sup> und Imin-Liganden<sup>[33-</sup> 35] zur Stabilisierung von dinuklearen Seltenerdmetall-Komplexen. Auch heute beschäftigen sich Wissenschaftler mit Seltenerdmetall-Dimeren. Die meist gute synthetische Zugänglichkeit kombiniert mit den interessanten Eigenschaften der Seltenerdmetalle machen diese Verbindungen zu einem geeigneten Studienobjekt.[36-38]

Unter Verwendung einer Hydroxyphenylpropionylpyridincarbonsäure (H<sub>3</sub>L) veröffentlichte die Gruppe von Aromi et al. Komplexe der Form [Ln2(HL)2(H2L)-(NO<sub>3</sub>)(py)(H<sub>2</sub>O)], die mit allen Seltenerdmetallen, außer Scandium (Sc) und Lutetium (Lu), isoliert werden konnten.<sup>[39]</sup> Bei diesen Verbindungen handelt es sich um asymmetrische Seltenerdmetall-Dimere, die wesentlich seltener vorkommen als symmetrisch koordinierte Verbindungen. Die Reihe an guasi-isostrukturellen Komplexen von Yttrium (Y) bis Ytterbium (Yb) macht es möglich, die Auswirkung der Lanthanoidenkontraktion auf diese Verbindungen zu untersuchen. Meist wird die Kontraktion der Lanthanoide daran deutlich, dass die Koordinationszahl in den Komplexen bei Verkleinerung des Ionenradius abnimmt. Durch die Asymmetrie in den Verbindungen tritt die Abnahme der Koordinationszahl in diesem Fall nur bei einem Zentralmetall auf. Somit koordiniert der Nitrat-Ligand bei den Komplexen mit größeren Zentralionen (Ln = La bis Eu) mit zwei Sauerstoffatomen an das Metall. Bei den übrigen Strukturen (Ln = Tb bis Yb) besitzen die Zentralmetalle einen geringeren Ionenradius und das Nitration fungiert als einzähniger Ligand. Somit verringert sich die Koordinationszahl an einem der Metalle in diesen Verbindungen.<sup>[39]</sup>

Ein weiterer Vorteil der Seltenerdmetall-Dimere besteht darin, dass sie als einfache Modell-Verbindungen für neue, komplexere Materialien, insbesondere im Bereich der Oxide und Hydroxide, verwendet werden können. *Evans et al.* berichteten von einem der ersten Seltenerdmetall-Dimere, die über Hydroxo-Gruppen in Form von  $[(N-MeIm)_5Sm(\mu-OH)]_2I_4$  (*N*-MeIm = *N*-Methylimidazol) verbrückt sind.<sup>[40]</sup> Diese Verbindung war Produkt einer ungewollten Hydrolyse, hervorgerufen durch die Lewis-sauren Seltenerdmetallionen und die Verwendung von Methylimidazol als Base. Spätere Bemühungen zielten darauf ab, diese bisherigen Zufallsprodukte kontrolliert herzustellen.<sup>[41]</sup> Somit sind die hydroxoverbrückten Seltenerdmetall-Dimere bereits viel länger bekannt als die Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster und können als Vorstufe von diesen betrachtet werden.<sup>[42]</sup>



### 1.3 Seltenerdmetall-Cluster

Die schrittweise Erhöhung der Nuklearität von dimeren Lanthanoid-Hydroxo-Komplexen hin zu oligo- und polynuklearen Verbindungen eröffnet das Gebiet der Seltenerdmetall-Cluster.

Diese Verbindungen sind besonders interessant, da sie die Teilbereiche der Festkörper- und Molekülchemie miteinander vereinen und die Untersuchung der Größenabhängigkeit bestimmter physikalischer Eigenschaften möglich machen.<sup>[43]</sup>

Dabei ist die Chemie der Seltenerdmetall-Cluster bei weitem noch nicht so etabliert wie die der Übergangsmetalle, speziell im Hinblick auf die Verwendung von Mangan,<sup>[44-45]</sup> Molybdän<sup>[46]</sup> und der Münzmetalle<sup>[47-48]</sup> im Clusterkern. Dieser Aspekt ist überraschend, da diese Verbindungen ein breites Anwendungsgebiet ermöglichen, angefangen bei magnetischen Materialien,<sup>[23, 49]</sup> über Katalysatorsysteme,<sup>[50]</sup> bis hin zu Kontrastmitteln in der Magnetresonanztomographie (magnetic resonance imaging, MRI).<sup>[51]</sup>

#### 1.3.1 Strukturelle Aspekte und Bindungssituation

Um die Eigenschaften dieser Verbindungsklasse besser verstehen zu können, werden zunächst die vorherrschende Bindungssituation und die strukturellen Besonderheiten näher erläutert:

Mehrkernige Seltenerdmetall-Verbindungen als Cluster zu bezeichnen ist in Wissenschaftskreisen international anerkannt und verbreitet. Allerdings entsprechen gerade diese Strukturen nicht vollständig der allgemeinen Definition von *F. Albert Cotton* aus dem Jahre 1964:

"The term cluster seems an appropriate one for a finite group of metal atoms which are held together mainly, or at least to a significant extent, by bonds directly between the metal atoms, even though some nonmetal atoms may also be intimately associated with the cluster."<sup>[52]</sup>

Die entsprechend dieser Definition geforderte Ausbildung von direkten Metall-Metall-Bindungen ist bei den Seltenerdmetallen aufgrund der Elektronenkonfiguration nicht möglich. Daher werden die mehrkernigen Verbindungen der Seltenerdmetalle ausschließlich in Anwesenheit von Elektronendonoren gebildet, die dazu in der Lage sind, mehrere Seltenerdmetall-Einheiten zu verbrücken und zu stabilisieren. Streng nach *F. Albert Cotton* wäre die Bezeichnung "Koordinationsoligomere" für diese Verbindungen der zutreffendere Begriff.

Selbst im Jahr 2015 - 50 Jahre später - ist eine einheitliche strukturelle Einordnung dieser Verbindungen noch Gegenstand aktueller Diskussionen:

Die Gruppe von *Powell et al.* bezeichnet diese Verbindungsklasse als "Koordinations-Cluster", die in eine Ligandenhülle eingebettet sind, welche das Wachstum der inneren Metallstrukturen gleichzeitig limitiert und kontrolliert.<sup>[53-54]</sup> Dem Vorschlag von *O'Keeffe et al.* folgend, sollte zur Beschreibung dieser Strukturen der Begriff "low connectivity nets" verwendet werden.<sup>[55]</sup> Dabei werden die Clusterverbindungen auf einfache Netzstrukturen aus polyedrischen Grundeinheiten (Dreiecke, Tetraeder, etc.) der Metallionen reduziert und im Hinblick auf die Konnektivität der jeweiligen Grundbausteine weiter definiert.<sup>[55]</sup>

Die Betrachtungen über die strukturellen Aspekte der Seltenerdmetall-Cluster sollen verdeutlichen, dass es sich um eine faszinierende Verbindungsklasse handelt, für deren strukturelle Beschreibung noch keine einheitliche Konvention existiert. Bisher blieb die Bezeichnung und Einordnung der Strukturen dieser mehrkernigen Komplexe demnach den Autoren selbst überlassen. So wird auch im Folgenden weiterhin der etablierte Begriff Cluster verwendet. Es sei aber nochmals darauf hingewiesen, dass die Verwendung dieses Begriffes nicht das Vorhandensein von Metall-Metall-Bindungen im Clusterkern mit einschließt.

#### 1.3.2 Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster

Aus der Beschreibung der Bindungssituation in den Clustern geht hervor, dass der Clusterkern, bestehend aus dreiwertigen Kationen, nur in Anwesenheit von Elektronendonoren stabilisiert werden kann. Als Elektronendonoren kommen häufig anionische Lewis-Basen zum Einsatz, die sowohl in der Lage sind den positiven Ladungsüberschuss des Clusterkerns auszugleichen, als auch die gesamte Struktur zu stabilisieren.

Die Stabilisation der Clusterverbindungen ist durch viele unterschiedliche Elektronendonoren möglich. In der Literatur sind Beispiele bekannt, bei denen das Clustergrundgerüst aus Lanthanoidionen unter anderem von Oxid-,<sup>[56]</sup> Hydroxid-,<sup>[57]</sup> Fluorid-,<sup>[58]</sup> Schwefel-,<sup>[59]</sup> Selenid-<sup>[59-60]</sup> oder auch Azid-Brücken<sup>[61]</sup> umgeben wird. Weiterhin tragen literaturbekannte Strukturen nicht nur Lanthanoide sondern auch Übergangsmetalle<sup>[24, 62-63]</sup> bzw. Halbmetalle<sup>[62]</sup> in Kombination mit Elektronendonoren im Clusterkern. Diese Vielfältigkeit an Stabilisationsmöglichkeiten verdeutlicht das hohe synthetische Potential, das in der Verbindungsklasse der Seltenerdmetall-Cluster steckt. Wobei die obige Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. Eine große Varianz an Stabilisationsmöglichkeiten und Liganden ist von großer chemischer Bedeutung, können so die Eigenschaften der einzelnen Verbindungen perfekt auf den jeweiligen Einsatzbereich abgestimmt werden.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich im Speziellen auf die Seltenerdmetall-Cluster, deren Clusterkern in der ersten Koordinationssphäre von Oxo- bzw. Hydroxo-Gruppen stabilisiert werden. Eine umfassende Darstellung des Forschungsstandes der anderen vorgestellten Cluster-Typen ist im Rahmen dieser Arbeit nicht realisierbar.

Die Oxo- bzw. Hydroxo-Cluster der Seltenerdmetalle zählen zu den stabilsten Clustern dieser Elemente.<sup>[50]</sup> Die resultierende Koordinationsgeometrie und Größe des Clusterkerns wird sowohl von den Atomradien der Zentralmetalle, als auch von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der verwendeten Liganden bestimmt.<sup>[64]</sup> Die Vielfalt der verwendbaren Ligandensysteme reicht von eher kleineren Alkoxy-,<sup>[65-66]</sup> und Acetat-Gruppen<sup>[67]</sup> über sterisch anspruchsvollere Systeme wie Diketonat-,<sup>[68-72]</sup> Nitrophenolat-<sup>[73]</sup> und Calixaren-Liganden<sup>[74]</sup> bis hin zu biologisch aktiven Molekülen wie  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>[75-76]</sup> und Peptiden.<sup>[77]</sup>

Der Gruppe von *Kong et al.* gelang im Jahr 2014 die Darstellung des bisher größten Seltenerdmetall-Clusters  $[Ln_{104}(ClO_4)_6(OAc)_{56}(OH)_{168}(O)_{30}(H_2O)_{112}](ClO_4)_{22}$  (Ln = Nd, Gd), wobei der Clusterkern unter anderem von Acetat-Liganden umgeben wird.<sup>[67]</sup> Der Clusterkern besteht insgesamt aus 104 Lanthanoidionen, die eine sphärische, käfigartige Struktur ausbilden (Abbildung 1.6 A). Diese Käfigstruktur kann wiederum schematisch in mehrere polyedrische Schalen unterteilt werden, wobei die äußerste dieser Schalen (grün) bei der entsprechenden Gd-Verbindung einen Durchmesser von 2.06 nm aufweist (Abbildung 1.6 B).

Neben der beeindruckenden Größe dieser Strukturen, zeigt der Gd-Cluster einen magnetokalorischen Effekt, das heißt die Verbindung erwärmt sich sobald man sie in ein äußeres Magnetfeld bringt.<sup>[67]</sup>





**B**) Farbliche Unterscheidung der verschiedenen Schalen aus denen der Clusterkern schematisch aufgebaut werden kann.

Die Koordinationssphäre Verwendung von α-Aminosäuren in der von Seltenerdmetall-Clustern stellt ebenfalls ein interessantes Forschungsgebiet dar. α-Aminosäuren sind die zentralen Grundbausteine der Proteine und versprechen, als Ligand eingesetzt, Verträglichkeit mit biologischen Systemen. Ein Clusterkern aus Seltenerdmetallen mit den bereits dargelegten magnetischen und photophysikalischen Eigenschaften, in Verbindung mit einer biologisch verträglichen Ligandenhülle, verspricht eine interessante Kombination dieser beiden Bereiche. Potentielle Anwendungsgebiete solcher Verbindungen sind unter anderem in der klinischen Diagnostik denkbar, beispielsweise als Kontrastmittel im MRI.

Aus diesem Grund sind bereits diverse Verbindungen mit dieser Kombination an Eigenschaften literaturbekannt. Die strukturelle Vielfalt reicht von dimeren Verbindungen, über eindimensionale Polymere bis hin zu ausgedehnten Cluster-verbindungen mit einer käfigartigen Struktur.<sup>[42, 77-78]</sup>

Ein weit verbreitetes Strukturmotiv ist dabei die Heterokuban-Einheit  $[Ln_4(OH)_4]^{8+}$ . Hierbei bilden die dreiwertigen Kationen ein tetraedrisches Grundgerüst, dessen Flächen alle mit  $\mu_3$ -Hydroxo-Gruppen überkappt sind. Neben den Hydroxo-Gruppen sorgt die Koordination der jeweiligen  $\alpha$ -Aminosäure für die koordinative Absättigung dieser Verbindungen, wobei die  $\alpha$ -Aminosäuren jeweils in ihrer deprotonierten Form an das Metall binden. Beispielhaft seien hier die Verbindungen  $[Sm_4(OH)_4(Gly)_5(H_2O)_{11}(ClO_4)](ClO_4)_7$ (Gly = Glycin in deprotonierter Form),<sup>[75]</sup>  $[Nd_4(OH)_4(H_2O)_{10}(L-Ala)_6](ClO_4)_8$  (*L*-Ala = Alanin in deprotonierter Form),<sup>[75]</sup>  $[Er_4(OH)_4(H_2O)_{10}(L-Val)_5]Cl_8$  (*L*-Val = Valin in deprotonierter Form),<sup>[75]</sup> und  $[Eu_4(OH)_4(L-Asp)_2(L-HAsp)_3(H_2O)_7]Cl$  (*L*-Asp = Asparaginsäure in deprotonierter Form)<sup>[79]</sup> aufgeführt.

Der Gruppe von Zheng et al. gelang es ebenfalls Clusterverbindungen mit komplexeren Strukturmotiven darzustellen.<sup>[80]</sup> Hierbei handelt es sich um dodekanukleare Hydroxo-Cluster  $[Ln_{12}(OH)_{16}(I)_2(L-Tyr)_8(H_2O)_{20}](CIO_4)_{10}$  (Ln = Dy, Er; *L*-Tyr = Tyrosin in deprotonierter Form) mit einem ringförmigen Clusterkern. Dieser Kern ist aus vier verknüpften Heterokuban-Einheiten aufgebaut und wird in zentraler Position von zwei Iodidanionen stabilisiert (Abbildung 1.7).

Die Autoren konnten darlegen, dass das verwendete Halogenidanion eine strukturdirigierende Wirkung auf den gebildeten Cluster hat, was allgemein als Templat-Effekt bezeichnet wird. Unter Verwendung der kleineren Halogenidanionen bildet sich ein pentadekanuklearer Clusterkern  $[Eu_{15}(OH)_{20}(X)(L-Tyr)_{10}(OH)_n(H_2O)_5 (H_2O)_m](CIO_4)_I (X = CI n = 2 m = 18 I = 12; X = Br n = 0 m = 20 I = 14) aus.<sup>[80]</sup>$ 



**Abbildung 1.7:** Festkörperstruktur von  $[Dy_{12}(OH)_{16}(I)_2(L-Tyr)_8(H_2O)_{20}](CIO_4)_{10}$ . Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und koordinierenden Wassermoleküle nicht dargestellt.<sup>[80]</sup>

- A) Seitenansicht
- B) Aufsicht
- **C)** Perspektivische Darstellung

Eine weitere immense Vergrößerung des Clusterkerns ist mit der Verbindung  $[Er_{60}(L-Thre)_{34}(CO_3)_8(OH)_{96}(O)_2(H_2O)_{18}]Br_{12}(CIO_4)_{18}$  (*L*-Thre = Threonin in deprotonierter Form) von *Zheng et al.* realisiert worden.<sup>[81]</sup> Das Innere dieser Struktur ist aus einem Clusterkern bestehend aus 60 dreiwertigen Kationen aufgebaut, die sich wiederum in 24 Heterokuban-Grundbausteine  $[Ln_4(OH)_4]^{8+}$  unterteilen lassen. Zur



Stabilisierung dieser chiralen Struktur dienen Carbonatanionen, die jeweils in der Mitte von sechs ringförmig angeordneten Heterokuban-Einheiten positioniert sind. Das käfigartige Grundgerüst dieser Struktur wird komplettiert, indem die ringförmigen Anordnungen der Heterokuban-Einheiten durch Verknüpfungen in eine sphärische Form gebracht werden.<sup>[81]</sup>



**Abbildung 1.8:** Festkörperstruktur von [Er<sub>60</sub>(*L*-Thre)<sub>34</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>96</sub>(O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>]. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome, Gegenionen und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.<sup>[81]</sup>

Allen bisher beschriebenen Seltenerdmetall-Clustern ist gemein, dass sowohl die elektrostatische als auch die koordinative Absättigung des positiv geladenen Clusterkerns nicht vollständig von dem verwendeten Ligandensystem übernommen wird. Somit koordinieren auch neutrale Lösungsmittelmoleküle, wie Wasser, oder kleinere Anionen, wie Carbonat, an die Zentralmetalle, um die hohe positive Ladung des Clusterkerns auszugleichen und die Koordinationssphäre zu vervollständigen.

Inspiriert von den Vorzügen der zuvor beschriebenen Clustertypen, zielten neuere Bemühungen von *Roesky et al.* darauf ab, Clusterverbindungen mit biokompatiblen Molekülen in der Koordinationssphäre zu synthetisieren.<sup>[57]</sup> Gleichzeitig stand bei den Bemühungen im Vordergrund, den Clusterkern möglichst vollständig durch die verwendeten Ligandensysteme abzusättigen und die Koordination von anderen Anionen oder Lösungsmittelmolekülen zu vermeiden. Daher kam eine Synthesestrategie zum Einsatz, bei der zwei Ligandensysteme verwendet wurden: Zum Einen ein biokompatibles Molekül für die Verträglichkeit mit biologischen Systemen, zum Anderen ein Hilfsligand, der zur vollständigen Absättigung der Koordinationssphäre des Clusters beiträgt. Die Wahl des Hilfsliganden fiel auf 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion (DBMH), ein  $\beta$ -Diketonat-System, das bereits etabliert in der Chemie der Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster ist.<sup>[50, 68, 70]</sup>

Unter Verwendung von DBMH und unterschiedlichen  $\alpha$ -Aminosäuren sind fünfkernige Seltenerdmetall-Cluster isoliert worden, die das Strukturmotiv der quadratischen Pyramide  $[Ln_5(OH)_5]^{10+}$  (Ln = Y, Dy) aufweisen (Abbildung 1.9). Der fünfkernige Clusterkern ist jeweils von sechs deprotonierten DBM-Liganden und vier Molekülen der entsprechenden  $\alpha$ -Aminosäure umgeben. Die  $\alpha$ -Aminosäuren besetzen dabei selektiv die verbrückend-chelatisierenden Positionen an den basalen Atomen des quadratisch-pyramidalen Clusters (Abbildung 1.9).<sup>[23, 57]</sup>



**Abbildung 1.9:** Festkörperstruktur von  $[Y_5(OH)_5(DBM)_6(L-Val)_4]$ . Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.<sup>[57]</sup>

Der Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster konnte mit Yttrium bzw. Dysprosium und den α-Aminosäuren *L*-Prolin, *D*-Phenylglycin, *L*-Tryptophan und *L*-Valin bzw. Diphenylglycin isoliert werden. Dabei ist die Koordinationssphäre komplett durch die zwei verwendeten Ligandensysteme gesättigt und keine weiteren Lösungsmittelmoleküle und Anionen koordinieren an den Clusterkern.

Je nach eingesetztem Zentralmetall haben diese Verbindungen unterschiedliche Eigenschaften, die ein breites Anwendungsgebiet eröffnen. Einerseits zeigen die Dysprosium-Verbindungen magnetische Eigenschaften und wirken bei tiefen Temperaturen unterhalb 1.8 K als SMMs. Die Relaxation der Magnetisierung konnte jedoch noch nicht eindeutig charakterisiert werden. Andererseits wurde die Struktur der analogen Yttrium-Clusterverbindungen per pulsed gradient spin echo (PGSE)-NMR in Lösung aufgeklärt und eine hohe Tendenz zur Aggregation in Lösung festgestellt.<sup>[23, 57]</sup>

Ein weiterer Schritt hin zu zellgängigen und biokompatiblen Seltenerdmetall-Hydroxo-Clustern gelang durch die Substitution der bisher verwendeten  $\alpha$ -Aminosäuren mit zellgängigen Peptoidliganden (nähere Informationen zu Peptoiden in Abschnitt 1.4). Eine solche Verbindung wurde im Jahr 2011 von *Roesky et al.* erstmals in Form eines templatgestützten fünfzehnkernigen Clusters  $[Ln_{15}(OH)_{20}(PepNHtBoc)_{10}(DBM)_{10}CI]Cl_4$  (Ln = Y, Tb, Dy) isoliert (PepNHtBoc = 2-[{3-(((*tert*-butoxycarbonyl)-amino)methyl)benzyl}amino]acetat).<sup>[82]</sup> Die Koordinationsumgebung dieses mehrkernigen Komplexes wird von Peptoid- und DBM-Liganden komplett abgesättigt (Abbildung 1.10).



**Abbildung 1.10:** Festkörperstruktur von [Y<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub>. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und Gegenanionen nicht dargestellt.<sup>[82]</sup>

Der entsprechende Terbium-Cluster zeigt eine orangefarbene Lumineszenz mit scharfen Emissionslinien im Bereich  $\lambda = 613$  nm. Magnetische Messungen der Dysprosium-Verbindung ergeben, dass es sich um einen ferromagnetisch gekoppelten Cluster handelt. Unterhalb von 8 K ist eine langsame Relaxation der Magnetisierung zu beobachten, was typisch für einen SMM ist. Weiterhin sind PGSEund 2D-NMR Untersuchungen mit dem Yttrium-Cluster angestellt worden, auf die im Abschnitt 3.4.2.4 genauer eingegangen wird.<sup>[82]</sup>

Die beschriebenen Eigenschaften machen die Chemie der Seltenerdmetall-Cluster zu einem interessanten Forschungsgebiet, dem künftig vermutlich ein höheres Maß an Bedeutung zukommen wird. Gerade die Möglichkeit die Koordinationssphäre des Clusters individuell an die gewünschten Eigenschaften der Verbindung anzupassen und die leichte synthetische Zugänglichkeit stellen zwei große Vorteile dieser Verbindungsklasse dar.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

#### 1.3.3 Darstellung von Seltenerdmetall-Hydroxo-Clustern

Die Synthese der ersten Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster muss zunächst eher glücklichen Zufällen und unerwarteten Entdeckungen zugerechnet werden, als einer gezielten Synthesestrategie. Doch mit zunehmendem Interesse an diesen Verbindungen entwickelten sich exaktere Synthesemethoden, um eine gezielte Darstellung der Cluster zu ermöglichen.

Grundsätzlich existieren zwei Herangehensweisen um Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster zu synthetisieren: Einerseits die gezielte Hydrolyse von luftempfindlichen Ausgangsmaterialien und andererseits eine hydrolytische Methode, die unter Deprotonierung der koordinierenden Wassermoleküle des Seltenerdmetall-Edukts verläuft .<sup>[42, 50]</sup> Da in dieser Arbeit ausschließlich die zweite Methode angewandt wurde, soll diese im Folgenden etwas näher ausgeführt werden:

Bei dieser kontrollierten Deprotonierungsreaktion werden die jeweiligen Lanthanoid-Edukte in Form ihrer hydratisierten Salze eingesetzt und es wird, unter Verwendung von protischen Lösungsmitteln, im basischen Milieu gearbeitet. Der hohe pH-Wert während der Reaktion führt dazu, dass die koordinierenden Wassermoleküle der Lanthanoid-Salze teilweise deprotoniert werden, wodurch der entsprechende Hydroxo-Komplex entsteht. Die gebildete OH-Gruppe ist koordinativ nicht abgesättigt und aufgrund der hohen Oxophilie der Seltenerdmetalle herrscht eine starke Tendenz zur Ausbildung von verbrückten und mehrkernigen Spezies. Diese Strukturen entstehen durch die Aggregation von mehreren Hydroxo-Komplexen miteinander (Abbildung 1.11). Dabei nehmen die Hydroxo-Gruppen jeweils die Positionen den Polvederflächen flächenzentrierten auf des Lanthanoid-Clustergerüsts ein. Um das Gesamtsystem an der vollständigen Hydrolyse zu hindern, werden Liganden eingesetzt, die durch Koordination an die Metallionen die Koordinationssphäre der Cluster absättigen. Dadurch wird die mehrkernige Clusterverbindung stabilisiert und isolierbar.[42, 78, 83-84]



Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der Synthese von mehrkernigen Seltenerdmetall-Hydroxo-Clustern.<sup>[83]</sup>

### **1.4 Peptoide als molekulare Transporter**

Wie bereits dargelegt wurde, sind viele Seltenerdmetall-Cluster, die α-Aminosäuren und Peptide in ihrer Koordinationssphäre tragen, bereits literaturbekannt.<sup>[42]</sup> Im Jahre 2011 gelang es *Roesky et al.* erstmals einen Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster zu isolieren, dessen Ligandensphäre teilweise aus Peptoiden besteht.<sup>[82]</sup>

Die Peptoide bilden eine Klasse der Peptidomimetika, die in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden. Es handelt sich dabei um unnatürliche Regioisomere der Peptide. Ihr Aufbau kann von der Struktur der Peptide durch eine formale Verschiebung der Seitenkette vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom auf das benachbarte Stickstoffatom abgeleitet werden (Schema 1.1). Als Grundbaustein der Peptoide ergibt sich damit ein *N*-substituiertes Glycin. Durch Aneinanderreihung dieser Grundbausteine können oligomere Einheiten mit variabler Länge erhalten werden.<sup>[85]</sup>



L-Peptid

D-Peptid

Peptoid

Schema 1.1: Strukturelle Grundbausteine der natürlichen *L*-Peptide und ausgewählter Peptidomimetika.

Wie die meisten anderen Peptidomimetika sind auch die Peptoide wesentlich stabiler gegenüber enzymatischem Abbau in Zellen als ihre natürlichen Vorbilder, die Peptide. Durch die tertiäre Amid-Bindung im Rückgrat können Peptoide zwei stabile Konformationen (*cis* und *trans*) annehmen und verfügen damit über eine höhere Flexibilität. Mit Hilfe geeigneter Seitenketten kann, je nach Bedarf, die gewünschte Konformation stabilisiert werden.<sup>[86]</sup>

Ein weiterer, großer Vorteil liegt in der einfachen synthetischen Zugänglichkeit dieser Verbindungen. Zudem ist das Peptoid-Rückgrat, im Gegensatz zum chiralen Grundgerüst der Peptide, grundsätzlich achiral und bei der Synthese kann keine Racemisierung auftreten.<sup>[85, 87]</sup>

Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den Peptiden, erfolgt auch die Darstellung der Peptoide in Analogie zu der bereits etablierten Festphasen-basierten Synthesemethode für Peptide.<sup>[85, 88]</sup>

Im Allgemeinen finden diese Darstellungsmethoden in heterogener Phase statt, als feste Trägermaterialien kommen meist quervernetzte Polystyrol (PS)-Harze zum Einsatz, die mit geeigneten Linkern funktionalisiert werden. Dabei werden die jeweiligen Grundbausteine der Peptoide an den festen Träger gekoppelt, durch wiederholte Kupplungsreaktionen die Oligomere aufgebaut und nach der Reaktion das fertige Peptoid abgespalten. Die Immobilisierung an der festen Phase hat den Vorteil, dass der Träger nach Ende der Reaktion abfiltriert werden kann und die aufwendige Isolierung von Zwischenprodukten entfällt.<sup>[89]</sup>

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Durch die spezielle Struktur der Peptoide sind zwei unterschiedliche Ansätze der Festphasensynthese zur Herstellung von Peptoiden anwendbar: Die klassische Monomer-Methode nach *Merrifield et al.*<sup>[88]</sup> und die Submonomer-Methode von der Gruppe um *Zuckermann et al.*<sup>[90]</sup> (Schema 1.2).



Monomer-Methode:

Schema 1.2: Grundprinzip der Festphasen-basierten Synthese von Peptoiden nach der Monomer-Methode (oben) und nach der Submonomer-Methode (unten).<sup>[88, 90]</sup>

Durch diese Synthesemethoden können Peptoide mit zellpenetrierenden Eigenschaften dargestellt werden.<sup>[91]</sup> Aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber dem enzymatischen Abbau in Zellen lassen sich solche Peptoide auch als molekulare Transporter einsetzen.<sup>[92-93]</sup>

Häufig ist es notwendig, Substanzen gezielt von außen ins Zellinnere zu befördern, um biologische Vorgänge näher untersuchen und Krankheiten therapieren zu können. Auf dem Weg ins Zellinnere stellt aber die Zellmembran für viele (zellfremde) Substanzen ein unüberwindbares Hindernis dar.

In vereinfachter Darstellung besteht die Zellmembran unter anderem aus Phospholipiden, die in einer Doppelschicht angeordnet sind und deren polare Kopfgruppen sich jeweils zur wässrigen Umgebung hin ausrichten. Die übrigen hydrophoben Kohlenwasserstoffketten der Phospholipide wechselwirken Innern der im doppelschichtigen Zellmembran miteinander (Abbildung 1.12). Infolae des hydrophoben Kerns ist die Phospholipid-Doppelschicht für wasserlösliche Substanzen fast undurchlässig, außer es existieren spezielle Transport-Systeme. Unpolare Moleküle können die Zellmembran zwar durch Diffusion passieren, jedoch sind diese nur begrenzt im wässrigen Medium des Extrazellularraums löslich. Folglich wird die Internalisierung von (zellfremden) Substanzen ins Zellinnere oft durch die Zellmembran sehr erschwert oder gar verhindert.<sup>[94-95]</sup>

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



Abbildung 1.12: Schematischer Aufbau einer Zellmembran.<sup>[96]</sup>

Eine elegante und gleichzeitig schonende Methode, um das Hindernis Zellmembran doch zu überwinden, ist der Einsatz von molekularen Transportern. Molekulare Transporter sind Moleküle, die nicht nur alleine zellgängig sind, sondern auch andere Substanzen ins Zellinnere befördern können. Damit versorgen sie die zu transportierenden Substanzen auf molekularer Ebene mit der notwendigen Zellgängigkeit ohne dabei die Zelle selbst zu schädigen.<sup>[97]</sup>

Mögliche Wege der Internalisierung von Peptiden oder Peptoiden sind noch immer nicht vollständig verstanden und aufgeklärt. Neben der direkten Penetration zählt die Aufnahme via Endozytose zu einem der wichtigsten Mechanismen. Dieser komplizierte Prozess umfasst die Einstülpung der Zellmembran, währenddessen die zu transportierende Substanz komplett von der Membran umgeben wird. Am Ende des Einstülpungsvorgangs wird ein Endosom ins Zytoplasma abgeschnürt und ins Zellinnere transportiert. Die Zelle selbst nimmt dabei einen Teil der sie umgebenden Membran in ihr Inneres mit auf (Abbildung 1.13).<sup>[98]</sup>



Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der Internalisierung via Endozytose.<sup>[99]</sup>

### **1.5** Abtrennung langlebiger Radionuklide (Partitioning)

Der zweite Teil der Dissertation behandelt die Synthese und Charakterisierung neuer Ligandensysteme zur selektiven Extraktion von Actinoiden. Auch zu diesem Themengebiet soll ein kurzer Überblick gegeben werden:

Weltweit (OECD-Mitglieder) wurde im Jahr 2012 noch rund 11% des erzeugten Stroms aus Kernenergie gewonnen.<sup>[100]</sup> In Deutschland wurden 2012 etwa 18% des gesamten Stromverbrauchs durch Kernkraftwerke gedeckt.<sup>[101]</sup> Dabei ist die Nutzung von Kernenergie nach wie vor umstritten. Neben dem sicheren Betrieb der Kernkraftwerke liegt die Hauptproblematik vor allem in der Entsorgung und Endlagerung der abgebrannten Kernbrennstoffe. Pro Jahr fallen dabei weltweit zusätzlich rund 10.500 t radioaktiver Abfall an.<sup>[102]</sup>

Das Gefährdungspotential radioaktiver Abfälle wird anhand seiner Radiotoxizität eingestuft. Dabei ist die Radiotoxizität ein Maß dafür, wie gesundheitsschädlich ein radioaktives Nuklid ist. Strahlenart, Strahlenergie sowie Aufnahme, Resorption und Verweildauer im Organismus bestimmen die Radiotoxizität eines Radionuklids näher.

Eine Problematik bei der Entsorgung der abgebrannten Kernbrennstoffe ist, dass die Radiotoxizität dieses Materials erst nach mehr als hunderttausend Jahren auf das Niveau von natürlichem Uran absinkt (Abbildung 1.14).



 Abbildung 1.14: Zeitabhängigkeit der Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffes nach seiner Entladung aus dem Reaktor. Die Werte beziehen sich auf eine Tonne Kernmaterial mit einer Anreicherung von 4.2% <sup>235</sup>U und einem Abbrand von 50 GWd·t<sup>-1</sup>. -Waagrechte Linie (U<sub>nat</sub>): Radiotoxizität der Menge natürlichen Urans, die benötigt wird, um eine Tonne frischen, angereicherten Kernbrennstoff herzustellen. – Schwarze Kurve (S): Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs. – Blaue Kurve (SP): Radiotoxizität der kurzlebigen Spaltprodukte, insbesondere <sup>137</sup>Cs und <sup>90</sup>Sr. – Grüne Kurve (MA): Radiotoxizität der minoren Actinoide Neptunium, Americium und Curium. – Rote Kurve (Pu): Radiotoxizität von Plutonium.<sup>[102]</sup>

Zunächst tragen die kurzlebigen Spaltprodukte, insbesondere <sup>137</sup>Cs und <sup>90</sup>Sr, den Hauptanteil zur Radiotoxizität des gesamten Materials bei. Doch durch ihre relativ kurze Halbwertszeit sinkt die Radiotoxizität dieser Spaltprodukte relativ schnell auf den Wert von natürlichem Uran ab (Abbildung 1.14, blaue Kurve (SP)). Nach etwa 200 Jahren wird die Radiotoxizität des abgebrannten Kernbrennstoffs ausschließlich von Plutonium (Abbildung 1.14, rote Kurve (Pu)) sowie in geringem Maße von den minoren Actinoiden Neptunium, Americium und Curium bestimmt (Abbildung 1.14, grüne Kurve (MA)).<sup>[102]</sup>

#### **1.5.1 Partitioning und Transmutation**

Eine Möglichkeit zur Verkürzung dieser langen Abklingzeiten ist die selektive Auftrennung des radioaktiven Abfalls in seine Bestandteile (Partitioning), um die einzelnen Komponenten anschließend durch Neutronenbeschuss in kurzlebigere und nichtradioaktive Nuklide überführen zu können (Transmutation).

Der Partitioning-Prozess kann durch drei aufeinanderfolgende Verfahren realisiert werden (Abbildung 1.15):



Abbildung 1.15: Schematische Darstellung der Abtrennung von Plutonium und den minoren Actinoiden durch den PUREX-, DIAMEX, und SANEX-Prozess (Ln: Lanthanoide; SP: Spaltprodukte).<sup>[102]</sup>

Zuerst werden die Elemente Uran, Plutonium und Neptunium im sogenannten PUREX-Prozess (Plutonium and Uranium Recovery by Extraction) von dem restlichen radioaktiven Abfall abgetrennt, was durch die gezielte Einstellung einer Oxidationsstufe einfach realisiert werden kann. Das Verfahren zur Abtrennung von Uran und Plutonium wird bereits heute großtechnisch in den Wiederaufbereitungsanlagen von La Hague (Frankreich), Sellafield (Großbritannien) und Rokkasho (Japan) mit etwa einem Drittel der jährlich anfallenden abgebrannten Kernbrennstoffe durchgeführt. Auch Neptunium kann nach einer leichten Modifikation des PUREX-Prozesses abgetrennt werden.<sup>[102]</sup>

Im nächsten Verfahrensschritt, dem sogenannten DIAMEX-Verfahren (Diamide Extraction), werden Americium und Curium zusammen mit den Lanthanoiden extrahiert. Auch dieser Prozess findet bereits im halbtechnischen Maßstab Anwendung.<sup>[102]</sup>

Die letzte Stufe im Partitioning-Prozess umfasst die Extraktion der Actinoide aus stark salpetersaurem Medium in eine organische Phase. Dieser Schritt wird unter Zuhilfenahme geeigneter Liganden im SANEX-Prozess (Selective Actinoide

Extraction) realisiert. Dabei werden Americium und Curium notwendigerweise von den Lanthanoiden getrennt, da die anschließende Transmutation der beiden Actinoide durch den hohen Neutroneneinfangsquerschnitt der Lanthanoide gestört werden würde.<sup>[102]</sup>

Die lange Abklingzeit der Radiotoxizität des radioaktiven Abfalls kann mithilfe der Partitioning- und Transmutations- (P&T) Prozesse erheblich verkürzt werden (Abbildung 1.16). Allein die Abtrennung von 99% des Plutoniums führt dazu, dass die Radiotoxizität des restlichen Atommülls schon nach etwa 14000 Jahren auf das Niveau von natürlichem Uran absinkt (Abbildung 1.16, blaue Kurve (WA)). Wird sowohl der Partitioning- als auch der Transmutations-Prozess durchlaufen, hat dies eine weitere drastische Verringerung der benötigten Lagerzeit zur Folge, jedoch ist hierzu eine sehr hohe P&T-Effizienz erforderlich. Bei einer Gesamteffizienz der P&T-Prozesse von 95% kann keine drastische Verkürzung der Radiotoxizität erreicht werden (Abbildung 1.16, orangefarbene Kurve (B)). Erst eine Gesamteffizienz von 99.5% ermöglicht eine Absenkung der Abklingdauer auf unter 1000 Jahre (Abbildung 1.16, rote Kurve (A)).<sup>[102]</sup>



Abbildung 1.16: Zeitabhängigkeit der Radiotoxizität nach Abtrennung und Transmutation von Plutonium sowie der minoren Actinoide. – Schwarze Kurve (S): Ohne Abtrennung. – Blaue Kurve (WA): Hochradioaktiver Abfall nach Abtrennung von 99% des Plutoniums (Wiederaufarbeitung). – Rote Kurve (A): Nach Abtrennung von Plutonium und den minoren Actinoiden (P&T-Effizienz: 99.5%). – Orangefarbene Kurve (B): Nach Abtrennung von Plutonium und den minoren Actinoiden (P&T-Effizienz: 95%).<sup>[102]</sup>


## **1.5.2 Selektive Extraktion der Actinoide im SANEX-Prozess**

Sowohl der PUREX- als auch der DIAMEX-Prozess sind bereits gut erforscht und finden großtechnische Anwendung. Im Gegensatz dazu stellt die Separation von Americium und Curium von den Lanthanoiden im SANEX-Prozess bisher eine Herausforderung dar. Dies ist vor allem den ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthanoide und der schweren Actinoide Americium und Curium zuzuschreiben. Auch bei den beiden schweren Actinoiden haben die 5f-Elektronen aufgrund der Actinoidenkontraktion (analog zu der Lanthanoidenkontraktion) eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Atomkerns und beeinflussen die chemischen Eigenschaften daher wenig. Dieser Aufbau der Elektronenhülle ist analog zu den Lanthanoiden und die Ursache für die ähnlichen chemischen Eigenschaften. Daraus resultieren ähnliche Ionenradien und die stabilste Oxidationsstufe +III, was die Trennung der einzelnen Elemente voneinander schwierig macht.<sup>[102]</sup>

Die Trennung des Americiums und Curiums von den Lanthanoiden gelingt nur mit Ligandensystemen, die über weiche Donoratome, wie Stickstoff oder Schwefel, koordinieren.<sup>[102]</sup> Um einen erfolgreichen Einsatz bei der Extraktion im SANEX-Prozess zu erzielen, müssen die Ligandensysteme weitere Anforderungen erfüllen:<sup>[103]</sup>

- Sowohl der Ligand als auch der entstehende Actinoidkomplex müssen eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, sodass sich keine dritte Phase bei der Extraktion bildet oder Feststoff ausfällt.<sup>[103]</sup>
- Der Ligand muss sowohl radiolyse- als auch hydrolysestabil sein und in stark acidem Milieu extrahieren können.<sup>[103]</sup>
- Die Selektivität des Liganden gegenüber den Actinoiden muss ausreichend genug sein, sodass Americium und Curium in möglichst wenigen Schritten vollständig extrahiert werden können. Eine zu hohe Affinität ist aber nicht vorteilhaft, da sonst keine Möglichkeit zur Rückextraktion (Stripping) besteht und die organische Phase nicht wiederverwendet werden kann.<sup>[103]</sup>
- Die Darstellung des Ligandensystems sollte möglichst einfach, kostengünstig und in großen Mengen realisierbar sein, damit auch der Einsatz in großtechnischen Verfahren gewährleistet werden kann.<sup>[103]</sup>
- Um eine sichere und effiziente Entsorgung des Liganden bzw. seiner Nebenprodukte durch Verbrennung garantieren zu können, sollte der Ligand ausschließlich aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen.<sup>[103]</sup>

Im Bereich der schwefelhaltigen Ligandensysteme berichteten *Zhu et al.* erstmals vom Einsatz der Dithiophosphinsäuren in der Lanthanoiden-Actinoiden-Extraktion.<sup>[104]</sup> Unter Verwendung von Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure konnte bereits eine gute Trennung zwischen den Actinoiden und Lanthanoiden erreicht werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Ein weiteres erfolgversprechendes Extraktionssystem mit Schwefel ist die synergistische Mischung von Bis(chlorophenyl)dithiophosphinsäure mit Tris(*n*-octyl)-phosphanoxid. Dieses System wurde am Forschungszentrum Jülich entwickelt und ist in der Lage Am<sup>3+</sup> selektiv aus bis zu 1 mol/L Salpetersäure zu extrahieren. Weiterhin konnte Am<sup>3+</sup> im Labormaßstab bei kontinuierlichen Prozesstests zu mehr als 99.9% von den Lanthanoiden abgetrennt werden.<sup>[102]</sup>

Bei den stickstoffhaltigen Extraktionsliganden zählen die Bis(triazinyl)pyridine (BTPs) zu den effektivsten Systemen, die untersucht wurden (Schema 1.3 links).<sup>[105-106]</sup> Die Synthese dieser Ligandensysteme wurde erstmals 1971 von *Case et al.*<sup>[107]</sup> veröffentlicht, einige Zeit später berichteten *Kolarik et al.*<sup>[108]</sup> von den ersten Extraktionsstudien in Lösung mit alkylierten BTP-Liganden. Hierbei waren die untersuchten Ligandensysteme in der Lage selektiv Am<sup>3+</sup> bzw. Cm<sup>3+</sup> gegenüber den Lanthanoiden aus bis zu 1 mol/L Salpetersäure zu extrahieren und der Trennfaktor für Am<sup>3+</sup> gegenüber Eu<sup>3+</sup> ist größer als 100.<sup>[108]</sup>



**Schema 1.3:** Stickstoff-Donorliganden für den SANEX-Prozess. Hier als Beispiel *n*Pr-BTP (links) und CyMe<sub>4</sub>-BTBP (rechts).<sup>[102, 105-106]</sup>

Durch erste prozessrelevante Untersuchungen wurde zwar die Eignung der Liganden für die Extraktion festgestellt, jedoch wurde auch deren geringe Stabilität gegenüber Strahlung und Hydrolyse aufgedeckt.<sup>[102]</sup> Durch Modifikation des BTP-Systems entstanden die alkylierten Bis(triazinyl)bipyridine (BTBPs). Das in Großbritannien entwickelte CyMe<sub>4</sub>-BTBP gehört momentan zu den stabilsten Extraktionsmitteln und wird derzeit als europäisches Referenzmolekül für die SANEX-Prozessentwicklung verwendet (Schema 1.3 rechts).<sup>[105]</sup> Im Labormaßstab ließen sich während erster Prozesstests Am<sup>3+</sup> und Cm<sup>3+</sup> zu über 99.9% von den Lanthanoiden abtrennen.<sup>[105]</sup>

Trotz intensiver Forschungsbemühungen konnte die Ursache für die hohe Selektivität dieser *N*-Donor-Extraktionssysteme bis heute nicht ausreichend aufgeklärt werden.<sup>[102]</sup> Auch die systematische Modifikation des BTP-Systems an den äußeren Triazinylringsystemen,<sup>[109-110]</sup> am Pyridinring<sup>[111]</sup> und an der Peripherie des Liganden<sup>[105, 112]</sup> führt nicht zur gewünschten Optimierung der Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften.

Um den Einfluss der Geometrie des Liganden auf das Koordinationsverhalten besser zu verstehen, zielten neuere Bemühungen von *Roesky et al.* darauf ab, die beiden Triazin-Einheiten im Grundgerüst des BTP-Ligandensystems zu verändern. Bisher sind die Koordinations- und Extraktionseigenschaften des 6-(3,5-Dimethyl-1*H*-Pyrazol-1-yl)-2,2-Bipyridin (dmpbipy),<sup>[109]</sup> des 2,6-Bis-[5-(2,2-Dimethylpropyl)-1*H*-Pyrazol-3-yl]Pyridin (C5-BPP)<sup>[110]</sup> und des 6-(tetrazol-5-yl)-2,2-bipyridin (HN<sub>4</sub>bipy)<sup>[113]</sup> näher untersucht worden (Schema 1.4).

28



**Schema 1.4:** Modifizierte Stickstoff-Donorliganden: dmpbipy (links), C5-BPP (Mitte) und HN<sub>4</sub>bipy in zwitterionischer Darstellung (rechts).<sup>[109-110, 113]</sup>

Beim HN<sub>4</sub>bipy-Liganden handelt es sich um ein modifiziertes BTP-System, dessen Triazinyl-Substituenten durch einen weiteren Pyridinring sowie durch eine Tetrazol-Einheit ersetzt wurden.<sup>[113]</sup> Bei ersten Komplexierungsversuchen mit Sm<sup>3+</sup> bilden sich, im Gegensatz zu den Vorgängersystemen C5-BPP und dmpbipy, Sm-Komplexe mit zwei N<sub>4</sub>bipy<sup>-</sup>-Anionen in der Koordinationssphäre aus. Desweiteren zeigt das HN<sub>4</sub>bipy-System eine außerordentlich hohe Selektivität, die vergleichbar mit dem bereits etablierten Liganden *n*Pr-BTP ist. Bei den Titrationsversuchen wurde ein theoretischer Trennfaktor von Cm<sup>3+</sup> gegenüber Eu<sup>3+</sup> von 500 ermittelt. Leider begrenzt die geringe Löslichkeit von HN<sub>4</sub>bipy in unpolaren Lösungsmitteln dessen Einsatz als Extraktionsmittel und es findet keine Extraktion von <sup>241</sup>Am<sup>3+</sup> oder <sup>152</sup>Eu<sup>3+</sup> aus Salpetersäure in die organische Phase statt.<sup>[113]</sup>

# 2 Aufgabenstellung

Aufbauend auf den in unserem Arbeitskreis bereits erhaltenen Ergebnissen im Bereich der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster mit biokompatiblen Peptoidliganden, sollen weitere mehrkernige Verbindungen hergestellt werden, die zellgängige Ligandensysteme in ihrer Koordinationssphäre tragen.

Ebenfalls steht die detaillierte Aufklärung der Clusterstruktur in Lösung im Vordergrund. Der Lösungsprozess der Cluster soll sowohl durch ESI-Massenspektrometrie als auch durch NMR-basierte Methoden nachvollzogen werden. Hierbei sind weitere PGSE- sowie <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC-Messungen in Kooperation mit *Prof. Dr. Ignacio Fernández* und *Dr. Pascual Oña-Burgos* an der Universität Almería geplant.

Hinsichtlich der Untersuchung der Lumineszenz-Eigenschaften in Zellen ist besonders die Verwendung von Zentralmetallen mit photophysikalischen Eigenschaften von Interesse. Die resultierenden Clusterverbindungen sollen in Kooperation mit *Priv.-Doz. Dr. Ute Schepers* am KIT auf ihre zelluläre Aufnahme und intrazelluläre Lumineszenz in HeLa Zellen getestet werden.

Weiterhin besteht die Aufgabe darin, die Anwendbarkeit der bekannten Synthesestrategie (Schema 3.5) auf Peptoidliganden mit anderen Substitutionsmustern zu prüfen und gegebenenfalls anzupassen. Dabei sind die Erhöhung der Wasserlöslichkeit dieser Komplexe, sowie weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten am Cluster selbst, besonders wichtige Aspekte.

Im Zuge dieser Forschungsarbeit sollen weitere Erkenntnisse gewonnen werden, inwieweit der Ionenradius des Zentralmetalls, das verwendete Ligandensystem oder die verwendete Base, die Größe und Beschaffenheit der resultierenden Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster beeinflussen. Die angestellten Untersuchungen haben das Ziel, die Synthese dieser mehrkernigen Komplexe weiter zu rationalisieren und besser vorhersehbar zu machen. Darüber hinaus sollen auch die magnetischen Eigenschaften dieser neuartigen Verbindungen in Kooperation mit *Dr. Yanhua Lan* sowie *Dr. Valeriu Mereacre* am KIT aufgeklärt werden.

Die Zielsetzung des zweiten Teils dieser Dissertation besteht in der Darstellung neuer Ligandensysteme für die selektive Extraktion von Actinoiden. Die Liganden sollen sich dabei strukturell von HN<sub>4</sub>bipy ableiten und eine erhöhte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln aufweisen. Weiterhin sollen die Komplexierungseigenschaften dieser optimierten Ligandensysteme gegenüber Lanthanoiden und Actinoiden getestet werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Seltenerdmetall-Dimere

#### 3.1.1 Darstellung von [Ln(OAc)(DBM)<sub>2</sub>(DMF)]<sub>2</sub>

Um den Einfluss der verwendeten Base bei der Entstehung der Clusterverbindungen untersuchen zu können, sollte das bisher etablierte Kalium-*tert*-butanolat (KO*t*Bu) durch andere Systeme ersetzt werden.

Hierfür wurde Natriumacetat ([NaOAc(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]) als Ausgangsverbindung verwendet. Bei der Reaktion dieses Eduktes in Methanol mit [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (mit Ln = Y, Tb, Dy, Er) unter Verwendung von 1,3-Diphenylpropan-1,3-dion (DBMH) als Ligandensystem fallen die Verbindungen **1** - **4** als feiner weißer Feststoff aus der Reaktionslösung aus (Schema 3.1). Nach Kristallisation aus Dimethylformamid (DMF) erhält man die Verbindung [Ln(OAc)(DBM)<sub>2</sub>(DMF)]<sub>2</sub> mit Ln = Y (**1**), Tb (**2**), Dy (**3**) und Er (**4**) als Einkristalle in Form von farblosen Nadeln.



Schema 3.1: Synthese von [Ln(OAc)(DBM)<sub>2</sub>(DMF)]<sub>2</sub> mit Ln = Y (1), Tb (2), Dy (3), Er (4).

Die Komplexe konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- (nur Verbindung 1), IR- und Raman-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden. In den aufgenommenen El-Massenspektren kann kein Molekülpeak zugeordnet werden und die gemessenen Signale zeigen ausschließlich Zersetzungsprodukte. Damit ist anzunehmen, dass die Komplexe unter massenspektrometrischen Bedingungen zerfallen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Im aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Verbindung **1** in DMSO-*d*<sub>6</sub> können hingegen alle gemessenen Signale vollständig zugeordnet werden (Abbildung 3.1). Die aromatischen Protonen der DBM-Liganden erscheinen in einem Dublett ( $\delta = 8.06$  ppm) sowie in einem sehr breiten Singulett bei  $\delta = 7.45$  ppm. Die insgesamt vier Protonen der CH-Gruppe in  $\alpha$ -Position des DBM-Liganden ergeben ein Signal bei  $\delta = 6.79$  ppm. Die beiden Aldehyd-Protonen der koordinierenden DMF-Moleküle werden bei  $\delta = 7.95$  ppm beobachtet. Die übrigen drei Singuletts im Hochfeld ( $\delta = 2.89$ , 2.73 und 1.80 ppm) entsprechen den jeweiligen Methyl-Gruppen der Acetat- bzw. DMF-Moleküle in Verbindung **1**.



Abbildung 3.1: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum von [Y(OAc)(DBM)<sub>2</sub>(DMF)]<sub>2</sub> (1) in DMSO-d<sub>6</sub>.

Sowohl dieses Spektrum als auch das  ${}^{13}C{}^{1}H$ -NMR bestätigen die Reinheit von Verbindung **1**. Die Ergebnisse der IR- und Raman-Spektroskopie sowie der Elementaranalyse für **1** - **4** entsprechen ebenfalls den Erwartungen. Damit gelang die Darstellung der Komplexe **1** - **4** (Abbildung 3.2) in hoher Reinheit und mäßiger bis guter Ausbeute (12 – 48%).







#### 3.1.2 Diskussion der Festkörperstruktur

Die Komplexe **1** - **4** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen  $P_{2_1}/c$  (**1** und **4**) und  $P_{2_1}/a$  (**2** und **3**) mit jeweils zwei Molekülen in der Elementarzelle und einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit.

Die zwei monoanionischen Acetat-Liganden halten die dimere Einheit zusammen und beide Zentralmetalle werden über jeweils ein Sauerstoffatom der Acetat-Gruppe verbrückt (1: Y-O5: 2.500(3) Å, Y-O5': 2.304(4) Å, Y-O5-Y': 111.806(9)°. **2**: Tb-O5: 2.528(4) Å, Tb-O5': 2.337(5) Å, Tb-O5-Tb': 111.700(9)°. **3**: Dy-O5: 2.505(2) Å, Dy-O5': 2.330(2) Å, Dy-O5-Dy': 111.726(9)°. **4**: Er-O5: 2.492(2) Å, Er-O5': 2.296(2) Å, Er-O5-Er': 111.741(9)°).

Neben der verbrückenden Koordination bindet das zweite Sauerstoffatom der Acetat-Liganden zusätzlich direkt an die Seltenerdmetalle, wodurch sich ein  $\mu$ : $\eta^2$ -Koordinationsmodus ergibt. Betrachtet man ausschließlich die koordinierenden Acetat-Gruppen und die beiden Zentralmetalle, ergibt sich eine fast planare Anordnung dieser einzelnen Einheiten (Abbildung 3.3).



Abbildung 3.3: Aufbau der inneren Koordinationssphäre von Verbindung 1. Die beiden Acetat-Liganden und die Zentralmetalle liegen dabei in der gleichen Ebene. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: 1: Y-O1 2.304(4), Y-O2 2.288(4), Y-O3 2.309(4), Y-O4 2.270(4), Y-O5 2.500(3), Y-O6 2.444(3), Y-O7 2.390(3); O1-Y-O2 72.65(13), O3-Y-O4 73.93(13), O5-Y-O6 119.15(12). 2: Tb-O1 2.305(4), Tb-O2 2.298(4), Tb-O3 2.330(5), Tb-O4 2.298(4), Tb-O5 2.337(5), Tb-O6 2.471(4), Tb-O7 2.417(4); O1-Tb-O2 72.30(2), O3-Tb-O4 73.40(2), O5-Tb-O6 119.28(14). 3: Dy-O1 2.302(2), Dy-O2 2.287(2), Dy-O3 2.323(2), Dy-O4 2.291 (2), Dy-O5 2.505 (2), Dy-O6 2.457(2), Dy-O7 2.406(2); O1-Dy-O2 72.86(7), O3-Dy-O4 73.47(7), O5-Dy-O6 118.90(6). 4: Er-O1 2.283(2), Er-O2 2.270(2), Er-O3 2.299(2), Er-O4 2.267(2), Er-O5 2.492(2), Er-O6 2.436(2), Er-O7 2.392(2); O1-Er-O2 73.18(8), O3-Er-O4 74.37(8), O5-Er-O6 119.45(8).

Jedes Seltenerdmetall wird zusätzlich von insgesamt vier Sauerstoffatomen der DBM-Liganden und einem Sauerstoffatom eines koordinierenden DMF-Lösungsmittelmoleküls umgeben. Daraus resultiert für jedes Seltenerdmetall eine Koordinationszahl von acht.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die insgesamt vier in der Struktur vorhandenen DBM-Moleküle fungieren jeweils als zweizähnige Liganden im  $\eta^2$ -Modus. Die Koordinationssphäre jedes Zentralmetalls wird darüber hinaus von einem DMF-Lösungsmittelmolekül komplettiert, das mithilfe des Sauerstoffatoms der Aldehyd-Funktion an die Zentralmetalle bindet.

Der literaturbekannte Komplex [Y(OAc)<sub>3</sub>](H<sub>2</sub>O) von *H. W. Roesky et al.* weist einen ähnlichen Aufbau der inneren Koordinationssphäre auf.<sup>[37]</sup> Die jeweiligen Bindungslängen des verbrückenden Sauerstoffatoms zu den Yttriumatomen liegen mit Y-O5: 2.541(3) Å und Y-O5<sup>+</sup>: 2.335(3) Å im gleichen Bereich wie in Verbindung **1**.<sup>[37]</sup> Die geringfügig kleineren Bindungsabstände in Komplex **1** sind damit zu erklären, dass in der literaturbekannten Verbindung eine höhere Koordinationszahl vorliegt und damit die innere Koordinationssphäre etwas weiter vom Zentralmetall entfernt ist.

#### 3.1.3 Magnetische Eigenschaften

In Kooperation mit: Dr. Valeriu Mereacre Institut für Anorganische Chemie (AOC) Karlsruher Institut für Technologie

Die magnetischen Eigenschaften von Verbindungen 2 und 3 wurden von *Dr. Valeriu Mereacre,* im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Annie Powell* am Institut für Anorganische Chemie des KIT, näher untersucht. Für die magnetischen Untersuchungen wurde ein SQUID-Magnetometer (superconducting quantum interference device) verwendet. Hierbei handelt es sich um einen Sensor, der aus einem supraleitenden Ring und einem oder mehreren Josephson-Kontakten aufgebaut ist. Mithilfe dieses Sensors können sehr präzise Messungen extrem geringer Magnetfeldänderungen durchgeführt werden.

Bei Raumtemperatur beträgt das magnetische Suszeptibilitätsprodukt  $\chi T$  für die Terbium-Verbindung **2** bzw. die Dysprosium-Verbindung **3** jeweils 25.0 cm<sup>3</sup>K/mol bzw. 28.2 cm<sup>3</sup>K/mol. Diese Werte stimmen sehr gut mit den errechneten Werten von 23.6 bzw. 28.3 cm<sup>3</sup>K/mol für zwei nicht miteinander wechselwirkende Tb<sup>3+</sup>- bzw. Dy<sup>3+</sup>-Ionen überein (Tb<sup>3+</sup>: *S* = 3, *L* = 3, *g* = 3/2, <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, *C* = 11.82 cm<sup>3</sup>K/mol; Dy<sup>3+</sup>: *S* = 5/2, *L* = 5, *g* = 4/3, <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, *C* = 14.17 cm<sup>3</sup>K/mol; *S* = Spin, *L* = Drehimpulsquantenzahl, *g* = gyromagnetisches Verhältnis, *C* = Curie-Konstante).

Bei Verringerung der Temperatur bleibt der  $\chi T$ -Wert für beide Verbindungen zunächst bis zu einem Grenzwert von 100 K fast konstant. Anschließend sinkt  $\chi T$  ab einer Temperatur von 40 K steil auf die endgültigen Werte von 7.0 cm<sup>3</sup>K/mol für **2** und 16.0 cm<sup>3</sup>K/mol für **3** bei T = 2 K ab (Abbildung 3.4 links).

Dieser Kurvenverlauf ist charakteristisch für  $Ln^{3+}$ -Ionen und wird durch die thermische Depopulation der angeregten Stark-Level des Grundzustands der  $Ln^{3+}$ -Ionen hervorgerufen. Die Aufspaltung des Grundzustands in die unterschiedlichen Stark-Level ist wiederum durch die Symmetrie des Kristallfeldes um das  $Ln^{3+}$ -Ion bedingt. Darüber hinaus können ebenfalls schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen in Verbindung **2** und **3** für dieses Verhalten verantwortlich sein.



Abbildung 3.4: Links: Temperaturabhängigkeit des XT-Produkts von Verbindung 2 (oben) und 3 (unten) bei einer magnetischen Feldstärke von 1000 Oe. Rechts: Abhängigkeit der Magnetisierung M von der magnetischen Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 5 K für Verbindung 2 (oben) und 3 (unten).

Die Abhängigkeit der Magnetisierung M von der magnetischen Feldstärke H bei verschiedenen Temperaturen zeigt für Verbindung 2 und 3 zunächst einen starken Anstieg von M bei niedriger Feldstärke (Abbildung 3.4 rechts). Im Bereich der höheren magnetischen Feldstärken ist ein eher linearer Zuwachs zu beobachten und die Magnetisierung erreicht einen endgültigen Wert von 10.6  $\mu_{\rm B}$  (2) bzw. 10.7  $\mu_{\rm B}$  (3) bei einem Magnetfeld von 7 T. Diese Werte liegen leicht unter dem Bereich für die erwartete Sättigungsmagnetisierung von zwei Ln<sup>3+</sup>-Ionen.

Um die magnetischen Eigenschaften von 2 und 3 tiefergehend zu untersuchen, wurden ebenfalls dynamische AC-Suszeptibilitätsmessungen (AC = alternating current, Wechselstrom) in Abhängigkeit von der Frequenz in einem Temperaturbereich von 1.8 bis 3.2 K durchgeführt:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Ohne angelegtes DC-Feld (DC = direct current, Gleichstrom) zeigen beide Verbindungen keine Signale. Bei Dysprosium-Verbindung **3** ist jedoch, in Anwesenheit eines DC-Feldes ( $H_{DC}$  = 2000 Oe), eine langsame Relaxation der Magnetisierung zu beobachten, was auf SMM-Eigenschaften dieses Komplexes hindeutet (Abbildung 3.5).



**Abbildung 3.5:** Frequenzabhängigkeit des *in-phase* Signals  $\chi'$  und *out-of-phase* Signals  $\chi''$  von Verbindung **3** in einem Temperaturbereich von 1.8 bis 3.2 K ( $H_{DC} = 2000 \text{ Oe}$ ).



**Abbildung 3.6:** Temperaturabhängigkeit des *in-phase* Signals  $\chi'$  und *out-of-phase* Signals  $\chi''$  von Verbindung **3** ( $H_{DC}$  = 2000 Oe).

Weiterhin gibt das Auftreten der zwei Maxima bei  $\chi$ " Hinweis darauf, dass in **3** zwei Relaxationsprozesse stattfinden (Abbildung 3.5 rechts). Dies kann einerseits durch die zwei Dy<sup>3+</sup>-Zentren in dieser dimeren Verbindung hervorgerufen werden. Jedoch sind beide Zentralmetalle in Verbindung **3** kristallographisch nicht unterscheidbar und nur ein Relaxationsprozess wäre anhand der Festkörperstruktur zu erwarten. Andererseits ist das Auftreten zweier unterschiedlicher Relaxationsprozesse in ähnlichen Dysprosium-Komplexen literaturbekannt und bereits dokumentiert worden.<sup>[114-116]</sup>

Die Terbium-Verbindung **2** hingegen zeigt keine frequenz- oder temperaturabhängige *out-of-phase* Signale, die den SMM-Charakter für diese Verbindung komplett ausschließen würden. Damit ist die Energiebarriere in **2** nicht hoch genug, um die Magnetisierung auf einer Seite des Potentialtopfs zu halten. Dies stellt jedoch eine notwendige Voraussetzung für SMM-Verhalten oberhalb einer Temperatur von 2 K dar.

Zuletzt wurde für **3** die effektive Energiebarriere ( $U_{eff}$ ) für die Relaxation der Magnetisierung und die Zeitkonstante ( $\tau_0$ ) für hohe sowie niedrige Temperaturen bestimmt. Hierfür wurde der Zusammenhang  $\chi'' = f(v)$ ,  $\chi'' = f(T)$  und  $\ln(\tau) = f(T^{-1})$ genutzt, wobei bei gegebener Frequenz für die zugehörige Relaxation folgt:  $\tau =$  $1/2\pi v$ . Durch Anpassung der beiden Kurvenverläufe an die Arrhenius-Gleichung  $\tau =$  $\tau_0 \exp(U_{eff}/kT)$ , erhält man für Verbindung **3** zwei effektive Energiebarrieren:  $U_{eff} = 6.2$ K und 13.4 K mit den jeweiligen Präexponentialfaktoren  $\tau_0 = 3.3 \times 10^{-5}$  s und  $3.2 \cdot 10^{-6}$  s für hohe und niedrige Temperaturen (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8). Dieser Zusammenhang bestätigt, dass die Relaxationsprozesse thermisch aktiviert sind.



**Abbildung 3.7:** Auftragung von 1/*T* gegen ln (t) für **3** mit den Daten der frequenzabhängigen *in-phase* AC-Signale ( $\chi$ ) und *out-of-phase* AC-Signale ( $\chi$ ") ( $H_{DC}$  = 2000 Oe). Die schwarzen Dreiecke stellen den Temperaturbereich 1.8 bis 2.4 K dar ( $U_{eff}$  = 6.2 K,  $\tau_o$  = 3.3x10<sup>-5</sup> s). Die roten Kreise stellen den Temperaturbereich 2.5 bis 3.2 K dar ( $U_{eff}$  = 13.4 K,  $\tau_o$  = 3.2x10<sup>-6</sup> s).



**Abbildung 3.8:** Auftragung von 1/*T* gegen ln ( $\tau$ ) für **3** mit den Daten der temperaturabhängigen *in-phase* AC-Signale ( $\chi$ ) und *out-of-phase* AC-Signale ( $\chi$ ") ( $H_{DC}$  = 2000 Oe). Hier konnte nur der hohe Temperaturbereich zur Auswertung verwendet werden ( $U_{\text{eff}}$  = 19.0 K,  $\tau_o$  = 8.7×10<sup>-7</sup> s).

Bei Verbindung **1** - **4** handelt es sich um dimere Verbindungen, die über Acetat-Gruppen verbrückt werden. Die Verwendung von Natriumacetat als Base hat nicht zur Ausbildung von Cluster-Komplexen geführt, sondern das Acetatanion wurde direkt in die Struktur als Ligand eingebaut.

Die Vermutung liegt nahe, dass die Basenstärke von Natriumacetat nicht ausreicht, um bei der gezielten Deprotonierung der Seltenerdmetall-Edukte einen Cluster hervorzubringen. Demnach ist die Koordination der Acetat-Gruppe an das Seltenerdmetall der favorisierte Konkurrenzprozess, der zur Bildung von Verbindung **1** - **4** führt.

Die Verbindungen **2** und **3** wurden weiterhin auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigt Verbindung **3** in Anwesenheit eines DC-Feldes von 2000 Oe ( $H_{DC}$  = 2000 Oe) eine langsame Relaxation der Magnetisierung, die Hinweis darauf gibt, dass es sich bei **3** um einen SMM handelt.

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass zwei thermisch aktivierte Relaxationsprozesse in **3** stattfinden mit den zwei effektiven Energiebarrieren  $U_{eff}$  = 6.2 K und 13.4 K mit  $\tau_0$  = 3.3x10<sup>-5</sup> s und 3.2x10<sup>-6</sup> s.



### 3.2 Fünfkernige Seltenerdmetall-Cluster und 1D-Polymere

Aus den Arbeiten unseres Arbeitskreises aus dem Jahr 2010 ging ein fünfkerniger Yttrium-Cluster hervor, dessen quadratisch-pyramidal angeordneten Yttriumatome in basaler Position sowohl von DBM-Liganden als auch von  $\alpha$ -Aminosäuren koordiniert werden.<sup>[57]</sup> Die Erweiterung dieses Darstellungsverfahrens auf andere Seltenerd-metalle gelang auch mit Dysprosium.<sup>[23]</sup>

Alle hier präsentierten Ergebnisse gründen auf der Arbeit von *Dr. Dominique Thielemann*, der bereits diese heteroleptischen, fünfkernigen Clusterverbindungen mit den Zentralmetallen Yttrium und Dysprosium und unterschiedlichen  $\alpha$ -Aminosäuren herstellen und charakterisieren konnte.

#### 3.2.1 Darstellung von [Ln<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>(DBM)<sub>6</sub>(Ph<sub>2</sub>Gly)<sub>4</sub>]

Basierend auf der bereits literaturbekannten Syntheseroute<sup>[23, 57]</sup> sollte die Anwendbarkeit dieses etablierten Syntheseprotokolls auf andere, größere Seltenerdmetalle getestet werden.

Zu diesem Zweck wurde die  $\alpha$ -Aminosäure 2,2-Diphenylglycin (Ph<sub>2</sub>GlyH) mit den verschiedenen Seltenerdmetall-Chloriden [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Eu, Gd, Tb) und dem Liganden DBMH in Methanol umgesetzt (Schema 3.2).



**Schema 3.2:** Synthese von  $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  mit Ln = Eu (5), Gd (6), Tb (7).

Der bei der Reaktion entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und nach dem Trocknen mit heißem Chloroform extrahiert. Durch vorsichtiges Überschichten des Chloroform-Extrakts mit *n*-Hexan bei -78°C können die fünfkernigen Cluster-verbindungen  $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  mit Ln = Eu (5), Gd (6) und Tb (7) in Form von gelben, kristallinen Prismen isoliert werden (Abbildung 3.9). Die Cluster wurden mithilfe der Standard Spektroskopie- und Spektrometrietechniken charakterisiert und die Festkörperstruktur mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Somit gelang erstmals die erfolgreiche Darstellung der Cluster **5** - **7** in Analogie zu dem literaturbekannten Syntheseweg. Die neuartigen Clusterverbindungen konnten in hoher Reinheit, aber schlechten Ausbeuten (3 - 8%), hergestellt werden.



**Abbildung 3.9:** Festkörperstruktur von  $[Eu_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  (5). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.

Diese Reaktion führt allerdings nicht immer zu den gewünschten, fünfkernigen Clustern. In unregelmäßigen Abständen waren die durch Überschichten entstandenen Kristalle nicht prismenförmig, sondern hatten eine längliche, nadelartige Form. Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde auch die Zusammensetzung dieses zweiten Reaktionsproduktes aufgeklärt:

Hierbei handelt es sich um ein eindimensionales Polymer aus Lanthanoidatomen, die jeweils über die Carboxylatgruppen des Liganden Ph<sub>2</sub>Gly verknüpft sind (Schema 3.3 und Abbildung 3.10).



**Schema 3.3:** Synthese von [Ln(Ph<sub>2</sub>Gly)(DBM)<sub>2</sub>(MeOH)]<sub>n</sub> mit Ln = Eu (8), Gd (9). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.



**Abbildung 3.10:** Festkörperstruktur von [Eu(Ph<sub>2</sub>Gly)(DBM)<sub>2</sub>(MeOH)]<sub>n</sub> (8). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.

Auch nach mehrmaliger Wiederholung der Reaktion sind die Faktoren, die zu der Bildung der fünfkernigen Cluster oder zu den eindimensionalen Polymeren führen, noch nicht bekannt. Jedoch kann eine gleichzeitige Kristallisation beider Produkte in einem Reaktionsansatz ausgeschlossen werden.

Eine Erklärung für die Bildung zweier unterschiedlicher Reaktionsprodukte bei gleichen Synthesebedingungen könnte sein, dass bei zunehmendem Ionenradius des Zentralmetalls die Entstehung von Clusterverbindungen weniger favorisiert ist. Frühere Ergebnisse in unserem Arbeitskreis haben gezeigt, dass bei einer ähnlichen Reaktion von größeren Seltenerdmetallen wie [NdCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] in Methanol mit DBMH und KO*t*Bu ohne die Verwendung von  $\alpha$ -Aminosäuren ausschließlich polymere Strukturen [K{Nd(DBM)<sub>4</sub>}(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> isoliert werden können.<sup>[82]</sup> Andererseits war bei der Synthese der fünfkernigen Yttrium- und Dysprosium-Cluster nie die Bildung einer polymeren Struktur zu beobachten.

Daher liegt die Vermutung nahe, dass mit Verwendung von Eu<sup>3+</sup> und Gd<sup>3+</sup> eine grenzwertige Größe der Ionenradien erreicht wurde. Damit führen kleinste Abweichungen in den Synthesebedingungen dazu, dass entweder Cluster-verbindungen oder polymere Strukturen, die bei größeren Seltenerdmetallen favorisiert sind, ausgebildet werden (Abbildung 3.11).



Ionenradius nimmt zu

Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der isolierten Strukturen in Abhängigkeit der Ionenradien des Zentralmetalls. Die angegebenen Ionenradien beziehen sich auf die Oxidationsstufe +III und die Koordinationszahl 6.<sup>[4]</sup>

#### 3.2.2 Diskussion der Festkörperstrukturen

Die Clusterverbindungen **5** - **7** sind alle isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C^{2}/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle (Z = 4).

Die innere Koordinationssphäre des Clusters zeigt den bekannten  $[Ln_5(OH)_5]^{10+}$ -Kern (Ln = Eu (**5**), Gd (**6**), Tb (**7**)), dessen Aufbau und Struktur bereits in der Literatur diskutiert wurde.<sup>[23, 57, 70]</sup> Dabei besetzen alle Lanthanoidatome die Ecken eines quadratisch-planaren Koordinationspolyeders, dessen Grundflächen jeweils von überkappenden Sauerstoffatomen verbrückt werden. Diese überkappenden Sauerstoffatome sind alle Bestandteil von verbrückenden Hydroxogruppen, die den Clusterkern umgeben und stabilisieren. Die Existenz dieser Hydroxogruppen kann im IR-Spektrum durch die charakteristischen Absorptionsbanden im *fingerprint*-Bereich für OH-Gruppen bei 1220-1400 cm<sup>-1</sup> bestätigt werden.<sup>[117]</sup>

Der  $[Ln_5(OH)_5]^{10+}$ -Clusterkern (Ln = Eu (5), Gd (6), Tb (7)) ist von insgesamt sechs DBM-Liganden umgeben, wobei das Lanthanoidatom in apikaler Position gleich von zwei Liganden im  $\eta^2$ -Modus koordiniert wird. Die übrigen vier Zentralmetalle, die in der quadratischen Grundfläche des pyramidalen Koordinationspolyeders liegen, werden jeweils von einem DBM-Liganden chelatisiert (Abbildung 3.12).



Abbildung 3.12: Unterschiedliche Koordination des DBM-Liganden an den Clusterkern von Verbindung 5. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: 5: Eu1-O1 2.326(2), Eu1-O2 2.360(2), Eu2-O3 2.312(2), Eu2-O4 2.311(2); O1-Eu1-O2 78.83(8), O3-Eu2-O4 72.56(7). 6: Gd1-O1 2.321(3), Gd1-O2 2.348(4), Gd2-O3 2.317(3), Gd2-O4 2.306(3); O1-Gd1-O2 78.03(12), O3-Gd2-O4 73.05(12). 7: Tb1-O1 2.315(4), Tb1-O2 2.324(4), Tb2-O3 2.306(4), Tb2-O4 2.292(3); O1-Tb1-O2 78.25(14), O3-Tb2-O4 73.41(13).

Wie bereits für die literaturbekannten und strukturanalogen fünfkernigen Cluster beobachtet, binden die  $\alpha$ -Aminosäuremoleküle ausschließlich an die basalen Lanthanoidatome. Dort verbindet die Carbonsäurefunktion von 2,2-Diphenylglycin in deprotonierter Form, als Carboxylat, zwei Lanthanoidatome der quadratischen Grundfläche. Die Aminofunktion bindet über den Stickstoff an ein Lanthanoidatom, folglich ergibt sich für die  $\alpha$ -Aminosäure ein  $\mu$ : $\eta^2$ -Koordinationsmodus (Abbildung 3.13). Insgesamt ergibt sich sowohl für das apikale Lanthanoidatom als auch für die basalen Lanthanoidatome eine Koordinationszahl von acht.



Abbildung 3.13: Koordinationsmodus von 2,2-Diphenylglycin in Verbindung 5. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: 5: Eu2-N1 2.553(2), Eu2-O5 2.41(2), Eu3-O5 2.472(2); Eu2-O5-Eu3 108.02(5). 6: Gd2-N1 2.528(4), Gd2-O5 2.394(3), Gd3-O5 2.451(3); Gd2-O5-Gd3 108.28(7). 7: Tb2-N1 2.522(4), Tb2-O5 2.398(4), Tb3-O5 2.458(3); Tb2-O5-Tb3 108.74(8).

Die polymeren Verbindungen **8** und **9** kristallisieren beide in der triklinen Raumgruppe  $P\overline{1}$  mit insgesamt zwei Molekülen des Produkts in der Elementarzelle.

Der Abstand zwischen den jeweiligen Lanthanoidatomen im Rückgrat dieses eindimensionalen Polymers beträgt für Verbindung **8** 6.1545(14) Å (Eu1-Eu2) und 6.0976(14) Å (Eu2-Eu3). Der dazugehörige Winkel nimmt einen Wert von 172.89(2)° (Eu1-Eu2-Eu3) an. In Verbindung **9** ergibt sich der interatomare Abstand zu 6.1592(3) Å (Gd1-Gd2) bzw. 6.1198(3) Å (Gd2-Gd3) und der Winkel zwischen den Gadoliniumatomen beträgt 173.299(2)° (Gd1-Gd2-Gd3). Somit ist das Polymer-Rückgrat, bestehend aus Lanthanoidatomen, nicht linear aufgebaut und auch die Abstände zwischen den Zentralmetallen sind unterschiedlich groß.

An jedes der Lanthanoidatome im Rückgrat dieses Polymers koordinieren zwei DBM-Liganden im  $\eta^2$ -Modus. Die Verbrückung der Zentralmetalle zu der polymeren Struktur findet über die Carboxylatfunktionen des 2,2-Diphenylglycins statt (Abbildung 3.14). Das verbleibende Stickstoffatom der Aminogruppe bindet über direkte Koordination an ein Zentralmetall des Polymers. Neben der Koordination der zwei DBM-Liganden und der  $\alpha$ -Aminosäure 2,2-Diphenylglycin, bindet ein neutrales Methanol-Molekül an jedes Lanthanoidatom und es resultiert auch bei dieser Struktur eine Koordinationszahl von acht.



Abbildung 3.14: Verbrückende Koordination von 2,2-Diphenylglycin in Verbindung 8. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: 8: Eu1-Eu2 6.1545(14), Eu2-Eu3 6.0976(14), Eu1-N1 2.581(5), Eu1-O6 2.378(4), Eu2-O7 2.398(4), Eu2-N2 2.628(4), Eu2-O13 2.350(4), Eu3-O14 2.405(4); Eu1-Eu2-Eu3 172.89(2), N1-Eu1-O6 63.41(13), N2-Eu2-O13 63.69(14). 9: Gd1-Gd2 6.1592(3), Gd2-Gd3 6.1198(3), Gd1-N1 2.553(7), Gd1-O6 2.371(7), Gd2-O7 2.383(6), Gd2-N2 2.597(7), Gd2-O13 2.354(6), Gd3-O14 2.386(6); Gd1-Gd2-Gd3 173.299(2), N1-Gd1-O6 63.5(2), N2-Gd2-O13 63.6(2).

Im Vergleich zu den bereits publizierten Y<sub>5</sub>- bzw. Dy<sub>5</sub>-Verbindungen kann mit den strukturanalogen Verbindungen **5** - **7** gezeigt werden, dass die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse auch vom Ionenradius des verwendeten Zentralmetalls abhängt. Infolge dessen kann das Strukturmotiv des fünfkernigen Clusters, trotz gleicher Synthesebedingungen, nicht immer isoliert werden. Dabei wird deutlich, dass die Bildung des mehrkernigen Clusters in Konkurrenz mit der Ausbildung von polymeren Strukturen wie Verbindung **8** oder **9** steht.



## 3.3 Neunkerniger Seltenerdmetall-Cluster

Im vorangegangenen Kapitel 3.2 wird dargelegt, dass der Ionenradius des verwendeten Zentralmetalls Einfluss auf die resultierende Größe des Seltenerdmetall-Clusters hat.

Darüber hinaus hat auch der sterische Anspruch des verwendeten Ligandensystems Auswirkungen auf die Clustergröße. Bei Betrachtung von unterschiedlich substituierten  $\beta$ -Diketonat-Ligandensystemen stellt sich heraus, dass schon kleine Unterschiede in den Seitenketten der Liganden zu verschiedenen Clustergrößen führen:

Die Verwendung des DBMH-Liganden mit zwei sterisch anspruchsvollen Phenylringen am  $\beta$ -Diketonat-Rückgrat führt zu den bekannten fünfkernigen, homoleptischen Clustern [Ln<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>(DBM)<sub>10</sub>] (Abbildung 3.15 links).<sup>[50, 68, 70]</sup>

Durch Verkleinerung des sterischen Anspruchs der Liganden wird eine Zunahme der Clustergröße von fünf zu neun Zentralmetallen im Kern beobachtet. Der Aufbau des Clusterkerns leitet sich dabei formal durch Verknüpfung zweier quadratischer Pyramiden an der jeweiligen apikalen Position ab (Abbildung 3.15 Mitte).<sup>[68, 118]</sup>

Eine weitere Vergrößerung des Clusterkerns kann durch Verwendung des einfachsten β-Diketonat-Liganden, dem Acetylaceton (acacH), realisiert werden. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen kann eine vierzehnkernige Clusterverbindung isoliert werden, deren Kern formal durch zwei neunkernige Cluster aufgebaut ist, die durch eine quadratische Grundfläche verbunden sind (Abbildung 3.15 rechts).<sup>[68, 119]</sup> Somit kann anhand des sterischen Einflusses der Ligandensysteme auch die Größe der resultierenden Clusterverbindungen beeinflusst werden. Die angesprochenen fünf-, neun- und vierzehnkernigen Clusterkerne können aber auch mit anderen Liganden stabilisiert werden.



Abbildung 3.15: Mit zunehmendem sterischen Anspruch des Ligandensystems verkleinert sich der Clusterkern. Die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Kerne leiten sich alle durch die Verknüpfung von quadratischen Pyramiden als Grundbausteine ab. Im unteren Bereich sind jeweils die verwendeten Ligandensysteme in ihrer Keto-Form dargestellt.<sup>[68]</sup> Unter Verwendung von Acetessigsäureethylester (acacOEtH) als Ligandensystem wurden auch in unserem Arbeitskreis neunkernige Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster der Zusammensetzung  $[Ln_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  (Ln = Y, Nd, Dy) hergestellt.<sup>[82]</sup> Um die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen besser untersuchen zu können, zielten die neueren Bemühungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit darauf ab, die isostrukturelle Terbium-Verbindung darzustellen.

#### 3.3.1 Darstellung von [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>]

In Analogie zu der bereits bekannten Darstellungsmethode von *Dr. Dominique Thielemann* wurde die Synthese der Clusterverbindung **10** in Methanol mit Natriumhydroxid (NaOH) als Base und dem Ligandensystem acacOEtH durchgeführt.<sup>[82]</sup> Als leichter Unterschied zu der etablierten Methode wurden in dieser Arbeit nicht nur die Chloride, sondern auch die entsprechenden Trifluormethansulfonate (Triflate) als Seltenerdmetall-Edukte eingesetzt (Schema 3.4).





Verbindung **10** kann als Einkristall in Form von farblosen, kleinen Kuben durch langsames Abkühlen einer heiß-gesättigten Lösung des Produkts in Ethanol isoliert werden. Der neunkernige Cluster wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, IRund Raman-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Elementaranalyse liefert nach mehreren Messungen durchgängig zu niedrige Kohlenstoffwerte und kann daher nicht sinnvoll ausgewertet werden. Die Ausbeute bei der Herstellung von Verbindung **10** beträgt 37%.



**Abbildung 3.16:** Festkörperstruktur von [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] (**10**). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.

#### 3.3.2 Diskussion der Festkörperstruktur

In Kooperation mit: Dr. Yanhua Lan Institut für Nanotechnologie (INT) Karlsruher Institut für Technologie

Verbindung **10** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Pn\overline{3}n$  mit insgesamt sechs Molekülen in der Elementarzelle und ist damit isostrukturell zu den bereits bekannten neunkernigen Clustern unseres Arbeitskreises.<sup>[82]</sup> Die Struktur des Clusterkerns ist ebenfalls literaturbekannt<sup>[68, 118, 121-122]</sup> und kann formal als Fusion zweier quadratisch pyramidaler Koordinationspolyeder an der Spitze betrachtet werden (Abbildung 3.17 A und B).



- Abbildung 3.17: Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Verbindung 10 im Festkörper. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.
  - A) Quadratisch pyramidale Grundeinheit
  - B) Neunkerniger Clusterkern

- C) Koordination des acacOEt-Liganden
- D) Gesamte Festkörperstruktur

Die resultierende diaboloförmige Doppelpyramide besitzt zwei quadratische, parallele Flächen, die gestaffelt übereinander angeordnet sind und damit eine  $D_{40}$ -Symmetrie besitzen. Das verknüpfende Metallatom in zentraler Position ist von insgesamt acht Seltenerdmetallen umgeben, die in Form eines quadratischen Antiprismas angeordnet sind. Die acht Dreiecksflächen des Koordinationspolyeders sind von  $\mu_3$ -Hydroxogruppen überkappt, die ebenfalls ein quadratisches Antiprisma um das zentrale Seltenerdmetall bilden. Für das Metallatom in zentraler Position resultiert damit eine Koordinationszahl von acht.

Das verwendete acacOEtH-Ligandensystem koordiniert auf zwei unterschiedliche Arten an die Zentralmetalle des Clusterkerns. Von den insgesamt sechzehn koordinierenden Liganden, binden acht im  $n^2$ -Modus an die Zentralmetalle (Abbildung 3.17 C). Die übrigen acht koordinieren ebenfalls chelatisierend an ein Seltenerdmetall, wobei ein Sauerstoffatom auch eine verbrückende Position woraus sich ein  $\mu:n^2$ zwischen zwei lonen im Clusterkern einnimmt, ergibt (Abbildung 3.17 C). Durch überkappenden Koordinationsmodus die  $\mu_3$ -Hydroxogruppen und die koordinierenden Sauerstoffatome des acacOEt-Liganden sind auch die basalen Zentralmetalle achtfach koordiniert (Abbildung 3.17 D).



Abbildung 3.18: Festkörperstruktur von [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] (10). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Tb1-Tb2 3.7117(7), Tb1-O4 2.430(7), Tb2-O1 2.405(7), Tb2-O2 2.366(9), Tb2-O3 2.566(2), Tb2-O4 2.342(7), Tb2-O7 2.295(8), Tb2-O8 2.336(8); Tb1-O4-Tb2 77.8(2), O1-Tb2-O2 70.0(3), O2-Tb2-O8 74.2(3), O7-Tb2-O8 72.9(3).

Anhand der durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Daten kann die Summenformel von Verbindung **10** nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Die Elektroneutralität des Clusterkomplexes wäre erreicht, wenn die postulierte Summenformel [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] gelten würde. Somit müsste ein  $\mu_4$ -Sauerstoffatom als Hydroxoligand ( $\mu_4$ -OH)<sup>-</sup> fungieren und das andere als Oxoligand ( $\mu_4$ -O)<sup>2-</sup>.

In der Festkörperstruktur sind die beiden  $\mu_{4}$ -Sauerstoffatome aber kristallographisch nicht unterscheidbar, da sich nur ein  $\mu_{4}$ -Sauerstoffatom in der asymmetrischen Einheit befindet. Das Zweite wird anhand des ermittelten Kristallsystems (kubisch) und der Raumgruppe  $Pn\overline{3}n$  per Symmetrieoperation erzeugt. Somit sind beide  $\mu_4$ -Sauerstoffatome identisch und koordinieren entweder als Hydroxo- oder als Oxoligand, wodurch die zwei unterschiedlichen Summenformeln [Tb<sub>9</sub>(O)<sub>2</sub>(OH)<sub>8</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>]<sup>-</sup> oder [Tb<sub>9</sub>(OH)<sub>10</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>]<sup>+</sup> resultieren. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse liefert aber keinen weiteren Hinweis auf eventuell vorhandene Gegenionen in der Elementarzelle.

Um weitere Informationen über das vorhandene Gegenanion zu erhalten, wurde das Seltenerdmetalledukt [Tb(OTf)<sub>3</sub>] verwendet. Bei Triflat handelt es sich um ein wesentlich größeres Anion im Vergleich zu Chlorid, sodass dieses Anion in der Festkörperstruktur auffindbar sein müsste. Aber auch in diesem Datensatz lässt sich kein Gegenanion zuordnen.

Die Untersuchungen mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie wurden in Kooperation mit *Dr. Yanhua Lan* am Institut für Nanotechnologie (INT) des KIT durchgeführt. Das Massenspektrum der Produktkristalle in Dichlormethan zeigt das deutliche Signal einer monokationischen Spezies bei m/z = 3666.249 amu. Die postulierte Summenformel [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] liefert ein berechnetes Massezu-Ladungs-Verhältnis von m/z = 3665.23 amu. Die detektierte Spezies kann damit einer einfach protonierten Form von Verbindung **10** zugeordnet werden.

Jedoch ist dieses Signal kein eindeutiger Beweis für die kationische Natur von Verbindung **10**. Eine Protonierung des Terbium-Clusters **10** könnte ebenfalls während des Lösungsprozesses oder durch die Ionisation im Verlauf der ESI-Massenspektrometrie hervorgerufen werden.

In der Literatur sind Beispiele für sowohl anionische  $[Ln_9(\mu_4-O)_2(\mu_3-OH)_8L_{16}]^-$  als auch kationische Cluster  $[Ln_9(\mu_4-OH)_2(\mu_3-OH)_8L_{16}]^+$  bekannt, jedoch konnten in diesen Fällen auch die jeweiligen Gegenionen per Einkristallröntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden.<sup>[118, 120-122]</sup> *Reber und Luneau et al.* berichteten im Jahr 2009 ebenfalls von einer neunkernigen Clusterverbindung, in deren Festkörperstruktur kein Gegenion zugeordnet werden konnte.<sup>[123]</sup> Die Autoren kommen zu der Annahme, dass die Protonen aufgrund von Fehlordnungen nicht eindeutig zu den jeweiligen  $\mu_4$ -Sauerstoffatomen hinzu gerechnet werden können. Damit ergibt sich ein halbbesetztes Proton, das formal an beide  $\mu_4$ -Sauerstoffatome gebunden ist mit einer Summenformel von  $[Ln_9(\mu_4-O)(\mu_4-OH)(\mu_3-OH)_8L_{16}]$ .<sup>[123]</sup>

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse für Verbindung **10** lässt keine eindeutige Zuordnung der Summenformel zu. Auch hier kann das Vorliegen zweier fehlgeordneter ( $\mu_4$ -O,OH)-Gruppen nicht ausgeschlossen werden. Somit bleibt die postulierte Summenformel [Tb<sub>9</sub>( $\mu_4$ -O)( $\mu_4$ -OH)( $\mu_3$ -OH)<sub>8</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] bis auf weiteres bestehen.

Genauere Untersuchungen zur Festkörperstruktur von Verbindung **10** werden von *Dr. Christopher Anson* am Institut für Anorganische Chemie des KIT durchgeführt. Zum Verfassungszeitpunkt dieser Arbeit liegen aber noch keine Ergebnisse dieser Untersuchungen vor.

#### 3.3.3 Magnetische Eigenschaften

In Kooperation mit: Dr. Yanhua Lan Institut für Nanotechnologie (INT) Karlsruher Institut für Technologie

Zur Aufklärung der magnetischen Eigenschaften der neunkernigen Clusterverbindungen, wurde Verbindung **10** und der analoge Dysprosium-Cluster mithilfe eines SQUID-Magnetometers untersucht. Die Messungen wurden von *Dr. Yanhua Lan* am Institut für Nanotechnologie (INT) des KIT vorgenommen.

Das magnetische Suszeptibilitätsprodukt  $\chi T$  für Verbindung **10** erreicht bei Raumtemperatur einen Wert von 106.29 cm<sup>3</sup>K/mol (Abbildung 3.19 links). Dieser Wert liegt nahe dem erwarteten Wert von 106.38 cm<sup>3</sup>K/mol für neun nicht miteinander wechselwirkende Tb<sup>3+</sup>-Ionen (S = 3, L = 3, g = 3/2, <sup>7</sup>F<sub>6</sub>, C = 11.82 cm<sup>3</sup>K/mol; S = Spin, L = Drehimpulsquantenzahl, g = gyromagnetisches Verhältnis, C = Curie-Konstante). Durch Abkühlen des Systems nimmt das  $\chi T$ -Produkt langsam ab und erreicht einen Wert von 47.56 cm<sup>3</sup>K/mol bei einer Temperatur von 1.8 K und einer magnetischen Feldstärke von 1000 Oe. Dieser Kurvenverlauf liefert einen Hinweis auf antiferromagnetische Wechselwirkungen in **10** (Abbildung 3.19 links).

Die Auftragung der Magnetisierung *M* in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke *H* für Verbindung **10** lässt auf die Anwesenheit von Anisotropie schließen (Abbildung 3.19 rechts). Die Magnetisierung *M* nimmt einen Wert von 43.2  $\mu_B$  bei einer Temperatur von 2 K und einer magnetischen Feldstärke von 70 kOe an (Abbildung 3.19 rechts).



**Abbildung 3.19:** Links: Temperaturabhängigkeit des *χT*-Produkts von Verbindung **10** bei einer magnetischen Feldstärke von 1000 Oe. Rechts: Abhängigkeit der Magnetisierung *M* von der magnetischen Feldstärke *H* für Verbindung **10** in einem Temperaturbereich von 2 bis 5 K.

Der Kurvenverlauf der Magnetisierung *M* in Abhängigkeit von der Feldstärke *H* kann durch den anisotropen Charakter des Systems und/oder durch das Vorhandensein von energetisch niedrig liegenden angeregten Zuständen begründet werden.

Weiterhin ist oberhalb von 2 K keine magnetische Hysterese anhand der Magnetisierungskurve zu beobachten.

Die Messung der AC-Suszeptibilität  $\chi$  in Abhängigkeit von der Temperatur *T* ohne angelegtes DC-Feld ( $H_{DC} = 0$  Oe) zeigt keine Veränderung des *out-of-phase* Signals  $\chi$ " (Abbildung 3.20 rechts).



Abbildung 3.20: Messung der magnetischen Suszeptibilität von 10 in Abhängigkeit von der Temperatur  $T(H_{DC} = 0 \text{ Oe})$ .

Bei Betrachtung der Frequenzabhängigkeit von  $\chi$  unter Einfluss von DC-Feldern verschiedener Stärke ( $H_{DC}$  = 500 bis 3000 Oe) bei 1.8 K ist nur eine leichte Zunahme der Intensität des *out-of-phase* Signals  $\chi$ <sup>"</sup> mit steigendem  $H_{DC}$  zu erkennen (Abbildung 3.21).



Abbildung 3.21: Messung der magnetischen Suszeptibilität von 10 in Abhängigkeit von der Frequenz v bei 1.8 K ( $H_{DC}$  = 500 - 3000 Oe).

Anhand des Kurvenverlaufs des magnetischen Suszeptibilitätsproduktes  $\chi T$  in Abhängigkeit von der Temperatur ist zu erkennen, dass es sich bei Verbindung **10** um einen antiferromagnetischen Cluster handelt. Da die magnetische Suszeptibilität sowohl in Abhängigkeit von der Temperatur als auch in Abhängigkeit von der Frequenz keine Veränderungen zeigt, handelt es sich bei Verbindung **10** nicht um einen SMM.

Beim analogen Dysprosium-Cluster  $[Dy_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  kann anhand der Abhängigkeit des magnetischen Suszeptibilitätsprodukts  $\chi T$  von der Temperatur Tebenfalls auf eine antiferromagnetische Clusterverbindung geschlossen werden (Abbildung 3.22 links). Bei Raumtemperatur nimmt  $\chi T$  einen Wert von 126.17 cm<sup>3</sup>K/mol an, was ebenfalls gut mit dem erwarteten Wert von 127.53 cm<sup>3</sup>K/mol für neun nicht miteinander wechselwirkende Dy<sup>3+</sup>-Ionen übereinstimmt (S = 5/2, L = 5, g = 4/3, <sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, C = 14.17 cm<sup>3</sup>K/mol, wobei S = Spin, L = Drehimpulsquantenzahl, g = gyromagnetisches Verhältnis, C = Curie-Konstante).

Bei Verringerung der Temperatur ist eine stetige Abnahme von  $\chi T$  zu beobachten und bei 1.8 K erreicht  $\chi T$  letztendlich einen Wert von 69.47 cm<sup>3</sup>K/mol. Neben den schwachen antiferromagnetischen Kopplungen in der Clusterverbindung kann auch eine Depopulation der Stark-Level eine Ursache für dieses Verhalten sein.

Die Abhängigkeit der Magnetisierung *M* von der magnetischen Feldstärke *H* zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bereits bei Verbindung **10** beobachtet (Abbildung 3.22 rechts). Bei einer Temperatur von 2 K und einer magnetischen Feldstärke von 70 kOe nimmt *M* einen Wert von 51.0  $\mu_{\rm B}$  an und liegt damit etwas höher als bei **10**. Auch hier ist eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten die Anwesenheit von Anisotropie im vorliegenden System.



**Abbildung 3.22:** Links: Temperaturabhängigkeit des  $\chi T$ -Produkts von  $[Dy_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  bei einer magnetischen Feldstärke von 1000 Oe. Rechts: Abhängigkeit der Magnetisierung *M* von der magnetischen Feldstärke *H* für  $[Dy_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$ in einem Temperaturbereich von 2 bis 5 K.

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der AC-Suszeptibilität  $\chi$  ohne angelegtes DC-Feld ( $H_{DC} = 0$  Oe) von Verbindung **10** mit dem Dy-Analogon, kann für die Dysprosium-Verbindung eine langsame Relaxation der Magnetisierung unterhalb von 6 K festgestellt werden (Abbildung 3.23). Die frequenzabhängigen Kurvenverläufe sowohl des *in-phase* Signals  $\chi$ ' als auch des *out-of-phase* Signals  $\chi$ " zeigen jedoch keine Maxima (Abbildung 3.24). Das Fehlen dieser Extremwerte kann darauf zurückgeführt werden, dass es sich bei dem neunkernigen Dysprosium-Cluster um einen SMM mit einer  $T_B$  unterhalb von 1.8 K handelt. Als Begründung für eine  $T_B$  bei solch niedrigen Temperaturen können starke Tunneleffekte angeführt werden, die häufig bei Messungen von SMMs auftreten, die Dy<sup>3+</sup>-Ionen beinhalten und ohne äußeres DC-Feld durchgeführt werden.<sup>[12, 124-125]</sup>. Die Anwendung eines externen DC-Feldes ( $H_{DC} = 500 - 3000$  Oe) führt wie erwartet zu einer Verlangsamung der magnetischen Relaxation, was die Beeinflussung dieses Systems durch Tunneleffekte nur bestätigt (Abbildung 3.24).

Der Kurvenverlauf des magnetischen Suszeptibilitätsprodukts  $\chi T$  in Abhängigkeit von der Temperatur für [Dy<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] lässt ebenfalls die Vermutung zu, dass es sich hierbei ebenfalls um ein System handelt, bei dem antiferromagnetische Wechselwirkungen vorherrschen.



**Abbildung 3.23:** Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $[Dy_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  in Abhängigkeit von der Temperatur *T* unter Verwendung eines Wechselstromfeldes mit unterschiedlicher Frequenz ( $H_{AC}$  = 1-1500 Hz,  $H_{DC}$  = Oe).



**Abbildung 3.24:** Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $[Dy_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  in Abhängigkeit von der Frequenz *v* des Wechselstromfeldes bei 1.8 K ( $H_{DC} = 500 - 3000 \text{ Oe}$ ).

Im Gegensatz zu Verbindung **10** weisen jedoch die frequenzabhängigen Kurvenverläufe der AC-Suszeptibilität darauf hin, dass es sich bei dem Dysprosium-Cluster um einen SMM mit einer Blocking-Temperatur  $T_B$  unterhalb von 1.8 K handelt (Abbildung 3.24). In der Literatur wurden bereits einige neunkernige Lanthanoid-Cluster auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei berichten die Gruppen um *Stamatatos et al.*<sup>[120]</sup> und *Liang et al.*<sup>[122]</sup> von Dysprosium-Clustern, die sich wie SMMs verhalten. Im Gegensatz dazu zeigen die neunkernigen Cluster von *Tang et al.*<sup>[21]</sup> und *Singh-Wilmot et al.*<sup>[121]</sup> keine magnetischen Eigenschaften.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch. Als mögliche Erklärung hierfür können die leicht unterschiedlichen Koordinationsumgebungen der neunkernigen Cluster herangezogen werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die bekannte Synthesemethode für die neunkernigen Cluster mit Acetessigsäureethylester in der Koordinationssphäre erfolgreich auf das Zentralmetall Terbium erweitert werden konnte. Die magnetischen Eigenschaften von Terbium-Verbindung **10** und dem isostrukturellen Dysprosium-Komplex wurden untersucht und miteinander verglichen. Hierbei verhält sich der Dysprosium-Cluster bei Temperaturen unterhalb von 1.8 K als SMM. Weitere Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind geplant.



## 3.4 Fünfzehnkernige Seltenerdmetall-Cluster mit Peptoidliganden

#### 3.4.1 Seltenerdmetall-Cluster als zellgängige Tumormarker

In der Biologie und Biochemie werden biokompatible Leuchtmittel eingesetzt, um die Prozesse in Zellen sichtbar zu machen und um ein besseres Verständnis von der Struktur und der Funktion von biologischen Systemen zu erlangen. Im Bereich der seltenerdmetallbasierten Leuchtmittel werden auf diesem Gebiet vor allem mononukleare Komplexe<sup>[126]</sup> und Nanopartikel<sup>[127]</sup> verwendet.

Der Einsatz von mononuklearen Seltenerdmetall-Komplexen hat den Vorteil, dass diese Verbindungen über eine definierte Struktur verfügen und ihr Aufbau leicht an die jeweilige Aufgabe angepasst werden kann. Ein Nachteil liegt in der hohen Anfälligkeit dieser Verbindungen für Quenchingprozesse. Infolge dieser Prozesse wird die Lumineszenz der mononuklearen Komplexe geschwächt, da die Energie der angeregten Zustände durch Konkurrenzprozesse, wie Schwingung oder Rotation, abgebaut wird.<sup>[128]</sup>

Im Gegensatz dazu verfügen Nanopartikel auf Basis von Seltenerdmetallen über längere Fluoreszenzlebensdauern und die Anregungswellenlänge der Ln<sup>3+</sup>-Ionen wird nicht durch die Größe der Nanopartikel beeinflusst. Andererseits kann die Größe der Nanopartikel nur eingeschränkt kontrolliert werden, sodass bei ihrer Synthese immer eine Größenverteilung anstelle von definierten Strukturen entsteht.<sup>[127]</sup>

Zwischen diesen zwei Extremen sind die Seltenerdmetall-Cluster positioniert. Ein Vorteil dieser Verbindungsklasse ist, dass sie mehr Zentralmetalle als mononukleare Komplexe beinhalten und trotzdem über eine definierte Struktur und Zusammensetzung verfügen.<sup>[42, 78]</sup> Dadurch wird die Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindungen, im Vergleich zu den Nanopartikeln, wesentlich vereinfacht.

Auf diesen Überlegungen basierend, zielen aktuelle Forschungsbemühungen in unserem Arbeitskreis daraufhin, Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster zu synthetisieren, deren Clusterkern von einer biokompatiblen und zellgängigen Ligandenhülle umgeben ist. Zu diesem Zweck wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Stefan Bräse* am Institut für Organische Chemie des KIT neue Ligandensysteme entwickelt, deren Aufbau sich formal von den Peptoiden ableitet. Bei den Peptoiden handelt es sich um molekulare Transporter, die nicht nur alleine zellgängig sind, sondern auch andere Substanzen ins Zellinnere befördern können (Abschnitt 1.4). Eine Kombination dieser Eigenschaft mit einem Clusterkern aus lumineszierenden Seltenerdmetallen stellt einen neuen Ansatz zum Design von

lumineszierenden Seltenerdmetallen stellt einen neuen Ansatz zum Design von biokompatiblen Leuchtmitteln dar. Unseren angestellten Nachforschungen zufolge, sind noch keine anderen mehrkernigen Seltenerdmetall-Verbindungen bekannt, die bereits für vergleichbare biologische Anwendungen getestet wurden.

Das erste Ligandensystem, das auf seine Anwendbarkeit im Bereich der Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster geprüft wurde, ist der Ligand 2-[{3-(((tert-butoxy-carbonyl)amino)methyl)benzyl}amino]essigsäure (PepHNH*t*Boc) (Abbildung 3.25).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.



Abbildung 3.25: Das Ligandensystem PepHNH*t*Boc als Hydrochlorid (PepHNH*t*Boc·HCl).

Dieser Ligand leitet sich strukturell von der α-Aminosäure Glycin ab, die am Stickstoffatom einen *meta*-Xylen Substituenten trägt. Dieser *meta*-Xylen Linker ist auf der anderen Seite mit einer Aminofunktion verbunden, die mit einer *tert*-butyl-oxycarbonyl (*t*Boc) Schutzgruppe geschützt ist (Abbildung 3.25).

Der Vergleich des Ligandensystems PepHNH*t*Boc·HCI mit dem Grundbaustein eines Peptoids in Abschnitt 1.4 verdeutlicht, dass das Stickstoffatom im Glycin-Rest des Liganden nicht vollständig substituiert vorliegt. Somit handelt es sich bei PepHNH*t*Boc nicht um ein Peptoid im klassischen Sinne, sondern eher um einen Peptoid-Baustein oder eine Peptoid-Vorstufe. Der Aufbau des ersten Ligandensystems sollte jedoch so einfach wie möglich gehalten werden. Darum wurde diese einfache Peptoid-Vorstufe als Testsystem ausgewählt und auf ihre Anwendbarkeit als Ligand in einem Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster geprüft.

#### 3.4.2 Der Peptoidligand PepHNH*t*Boc

Wie bereits in Abschnitt 1.3.2 erwähnt, wurde die Integration des Ligandensystems PepHNH*t*Boc in eine Clusterverbindung in unserem Arbeitskreis von *Dr. Dominique Thielemann* im Jahr 2011 realisiert. Die Verbindung konnte in Form eines fünfzehnkernigen Clusters  $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNH$ *t* $Boc)_{10}CI]Cl_4$  (Ln = Y, Tb, Dy) mit den Zentralmetallen Yttrium, Terbium und Dysprosium isoliert werden.<sup>[82]</sup>

Mit der jeweiligen Dysprosium-Verbindung wurden die magnetischen Eigenschaften aufgeklärt, hierbei zeigte sich, dass bei dem Dysprosium-Komplex ferromagnetische Wechselwirkungen auftreten. Das Auftreten einer langsamen Relaxation der Magnetisierung unterhalb von 8 K gibt weiterhin einen Hinweis darauf, dass sich diese Verbindung wie ein SMM verhält.<sup>[129]</sup>

Mithilfe von PGSE-Diffusionsmessungen wurde die Stabilität der Clusterverbindungen in Lösung weiter erforscht. Bei der Untersuchung des fünfzehnkernigen Yttrium-Clusters in THF-*d*<sub>8</sub> wurde neben dem hydrodynamischen Radius des Clusters auch der einer unbekannten Spezies bestimmt.

Diese Ergebnisse wurden ebenfalls durch zweidimensionale <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC-NMR Messungen bestätigt. Die Zusammensetzung dieser unbekannten Spezies oder der mögliche Zersetzungsprozess in THF-*d*<sub>8</sub> wurde aber nicht weiter untersucht.<sup>[82]</sup> Die Messung der Lumineszenzeigenschaften der entsprechenden Terbium-Verbindung ergab eine orangefarbene Lumineszenz bei einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 613$  nm.<sup>[82]</sup>

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden in der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften dieser Verbindungen näher untersucht und weitere Aspekte erforscht.

#### 3.4.2.1 Darstellung von [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNHtBoc)<sub>10</sub>CI]CI<sub>4</sub>

Um die seltene, orangefarbene Lumineszenz des Terbium-Clusters genauer zu untersuchen, wurde die Synthese mit hochreinem Terbium(III)chlorid (Reinheit: 99.999%) wiederholt und erneut Absorptions- sowie Emissionsspektren aufgenommen.





Bei den neuen Absorptions- und Emissionsspektren liegt die stärkste Emissionsbande bei  $\lambda = 550$  nm und die Probe zeigt die erwartete grüne Lumineszenz.

Damit liegt die Vermutung nahe, dass die orangefarbene Terbium-Lumineszenz durch Verunreinigungen des Terbium(III)chlorids mit anderen Lanthanoiden zustande gekommen ist. Gerade der Übergang im zuvor gemessenen Spektrum bei  $\lambda = 613$  nm ist eigentlich charakteristisch für Eu<sup>3+</sup>, sodass eine Verunreinigung des Terbium-Eduktes mit kleinen Mengen Europium naheliegend ist.

Diese neuen Erkenntnisse gaben den Anlass, den fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster ebenfalls mit Europium als Zentralmetall herzustellen. Die Synthese wurde in Analogie zu der bereits bekannten Vorschrift mit hochreinem Europium(III)chlorid (Reinheit: 99.999%) durchgeführt.<sup>[82]</sup>



[Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>CI]Cl<sub>4</sub>

Schema 3.5: Synthese von [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (14). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse können durch langsame Diffusion von Wasser in das DMF-Extrakt nach etwa einem Monat isoliert werden. Die Herstellung des gewünschten Produkts gelingt mit einer Ausbeute von 40% in Form von feinen, gelben Nadeln. Die kristallinen Nadeln bestehen aus dünnen Schichten, die beim Aufbringen auf den Glasfaden zur Einkristallröntgenstrukturanalyse schnell brüchig und rissig werden, sodass von Verbindung **14** nur ein Datensatz geringer Qualität aufgenommen werden konnte. Die erhaltenen Zellkonstanten stimmen aber mit den bisher bekannten fünfzehnkernigen Clustern mit Yttrium, Terbium und Dysprosium überein.

Weiterhin wurde die Reinheit von **14** mithilfe von IR- und Raman-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie sowie Schmelzpunktbestimmung ermittelt. Die Elementaranalyse liefert in mehreren Messungen konstant zu niedrige Kohlenstoffwerte, sodass diese nicht sinnvoll ausgewertet werden kann.

#### 3.4.2.2 ESI-MS Untersuchungen

In Kooperation mit: Dr. Olaf Fuhr

Institut für Nanotechnologie (INT) Karlsruher Institut für Technologie

Anhand der ESI-Massenspektren wurde bestätigt, dass die Zusammensetzung von Verbindung **14** mit den übrigen fünfzehnkernigen Clustern übereinstimmt. Wie bei den bereits bekannten Verbindungen, kann der größte Peak im ESI-Spektrum bei m/z = 3946.09 amu dem zweifach positiv geladenen Kation {[Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>-PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>CI]Cl<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> (M<sub>0</sub><sup>2+</sup>) per Spektrensimulation zugeordnet werden (Abbildung 3.27). Auch die gemessene und simulierte Isotopenverteilung für die dikationische Spezies M<sub>0</sub><sup>2+</sup> stimmen gut miteinander überein (Abbildung 3.27, Insets). Somit geht die Solvatation von Verbindung **14** unter Dissoziation von zwei der vier nicht koordinierenden Chloridanionen vonstatten. Weiterhin liefert das ESI-Spektrum erste Hinweise darauf, dass die fünfzehnkernigen Cluster in Lösung in ihrer dikationischen Form stabil sind.



**Abbildung 3.27:** ESI-Massenspektrum von **14** im Bereich m/z = 3920 bis 4150 amu. Insets: Vergleich der simulierten (oben) und gemessenen (unten) Isotopenverteilung für M<sub>0</sub><sup>2+</sup>.

Nach einigen Stunden bei Raumtemperatur ergeben sich anhand einer erneuten Messung der ethanolischen Lösung von **14** zusätzliche Signale im Vergleich zum ursprünglichen ESI-Spektrum. Diese Signale zeigen ein ähnliches Isotopenmuster wie der Peak  $M_0^{2+}$  und sind im Vergleich dazu in den Bereich höherer m/z-Werte verschoben. Die drei intensivsten Peaks entsprechen ebenfalls zweifach positiv geladenen Kationen und sind bei m/z = 3960.59, 3974.07 und 3988.58 amu zu finden (Abbildung 3.28).



**Abbildung 3.28:** Vergrößertes ESI-Spektrum von **14** nach einigen Stunden bei Raumtemperatur im Bereich m/z = 3955 bis 4000 amu.

Auffallend bei diesen Signalsätzen ist, dass alle Signale den gleichen Abstand  $\Delta = 14 \text{ m/z}$  (bei z = 2) zueinander aufweisen, woraus sich eine Massenzunahme von  $\Delta = 28$  u für jedes Signal ergibt. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass die zusätzlichen Signale durch einen Hydroxy-Ethoxy-Austausch auftreten, der durch das verwendete Lösungsmittel Ethanol hervorgerufen wird. Damit verursacht die Acidität des Lösungsmittels eine Ethanolyse, wodurch die mit Ethoxy-Gruppen substituierten Spezies {[Eu<sub>15</sub>(OEt)<sub>n</sub>(OH)<sub>20-n</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNHtBoc)<sub>10</sub>CI]Cl<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> (n = 1-3) entstehen (Schema 3.6). Diese Austauschprozesse sind auch bei den bereits bekannten fünfzehnkernigen Clustern beobachtet worden.<sup>[82]</sup>

 $\{ [Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]Cl_2 \}^{2+} \xrightarrow{+n EtOH} \{ [Eu_{15}(OEt)_n(OH)_{20-n}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]Cl_2 \}^{2+} \Big\}$ 

Schema 3.6: Schematische Darstellung des Ethanolyse-Prozesses bei Verbindung 14.

#### 3.4.2.3 Diskussion der Festkörperstruktur

Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse kann die Struktur von Verbindung **14** nur bis zu den Heteroatomen verfeinert werden, die direkt an den Clusterkern binden (Abbildung 3.29). Jedoch kann anhand der Zellkonstanten und der ESI-Massenspektren die analoge Zusammensetzung von Verbindung **14** im Vergleich zu den bekannten Clustern mit Yttrium, Terbium und Dysprosium nachgewiesen werden. Die Koordination der Liganden an den Clusterkern wird daher in Analogie zu den bekannten Verbindungen wiedergegeben, obwohl diese nicht per Einkristallröntgenstrukturanalyse an Verbindung **14** nachgewiesen werden konnte.



Abbildung 3.29: Festkörperstruktur des [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl]<sup>24+</sup>-Kerns von Verbindung 14 inklusive aller Heteroatome der Liganden, die an den Clusterkern binden. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

- A) Perspektivische Darstellung
- B) Aufsicht
- C) Seitenansicht

Der Verbindung **14** liegt das zentrale Strukturmotiv  $[Eu_{15}(OH)_{20}CI]^{24+}$  zugrunde, das bereits in der Literatur bekannt ist.<sup>[76]</sup> Dieser Clusterkern ist aus fünf  $[Eu_4(OH)_4]^{8+}$  Heterokuban-Einheiten aufgebaut, die durch Eckenverknüpfung eine pentagonale, ringförmige Struktur ausbilden (Abbildung 3.30 A und B).





- Abbildung 3.30: Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der fünfzehnkernigen Cluster [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> im Festkörper (Ln = Y, Eu (14), Tb, Dy). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.
  - A) Heterokuban-Einheit
  - B) Pentagonale, ringförmige Anordnung der Heterokuban-Einheiten
  - C) Koordination der DBM- und PepNHtBoc-Liganden
  - D) Gesamte Festkörperstruktur

Stabilisiert wird diese zyklische Anordnung einerseits durch die flächenüberkappenden Hydroxo-Gruppen. Die Existenz dieser Hydroxo-Funktionen kann durch die starken Absorptionen im *fingerprint*-Bereich für OH-Gruppen bei 1250-1400 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum bestätigt werden.<sup>[117]</sup>

Andererseits erfolgt die Stabilisierung des Clusterkerns durch ein  $\mu_5$ -verbrückendes Chloridanion in zentraler Position (Abbildung 3.30 B). Das zentrale Chloridanion koordiniert ausschließlich an die inneren Zentralmetalle des Clusterkerns und übt daher ebenfalls einen templatisierenden Effekt auf den Kern aus. Darüber hinaus sind in dem Clusterkern fünf  $C_2$ -Symmetrieachsen vorhanden, die jeweils durch das Templation in zentraler Position und ein verknüpfendes Zentralmetall des Clusterkerns führen. Aus diesen insgesamt fünf  $C_2$ -Symmetrieachsen folgt eine  $D_{5h}$ -Symmetrie der [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>CI]<sup>24+</sup>-Einheit (Abbildung 3.30 B).

Die insgesamt zehn DBM-Liganden koordinieren einheitlich im  $\eta^2$ -Modus an die Zentralmetalle, die nicht an den Eckenverknüpfungen der Heterokuban-Einheiten des Clusterkerns beteiligt sind. Dabei befinden sich alle DBM-Liganden in der gleichen Ebene wie die pentagonale Ringstruktur des Kerns (Abbildung 3.30 C).

Im Gegensatz dazu koordinieren die PepNH*t*Boc-Liganden jeweils als dreizähnige Liganden an die Zentralmetalle und sind senkrecht zu dem ringförmigen Clusterkern angeordnet. Dabei bindet jedes PepNH*t*Boc-Molekül mit beiden Sauerstoffatomen der Carboxylat-Gruppe und dem Stickstoffatom des Glycin-Rests an drei Zentralmetalle, woraus ein  $\mu_3$ : $\eta^2$ : $\eta^1$ -Koordinationsmodus resultiert (Abbildung 3.30 C und D).<sup>[129-130]</sup>

Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes wird auf eine tiefergehende Diskussion der Bindungslängen und –winkel verzichtet.

#### 3.4.2.4 Lumineszenz Untersuchungen

In Kooperation mit: Dr. Joachim Heck Institut für Anorganische Chemie (AOC) Karlsruher Institut für Technologie

Nach Synthese und vollständiger Charakterisierung des strukturanalogen Europium-Clusters **14**, war die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften dieser Verbindung von besonderem Interesse.

Hierzu wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. Joachim Heck,* aus dem Arbeitskreis von *Prof. Claus Feldmann* des Instituts für Anorganischen Chemie des KIT, zunächst Absorptionsspektren von Verbindung **14** im Festkörper gemessen.

Dabei zeigt sich, dass **14** über eine starke Absorptionsbande bei  $\lambda$  = 365 nm verfügt, die durch einen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang im aromatischen Bereich der Liganden hervorgerufen wird.

Bestrahlt man die Probe folglich mit einer Anregungswellenlänge von 365 nm, absorbieren die Liganden die Energie und übertragen diese auf die angeregten Energieniveaus der Eu<sup>3+</sup>-Kationen. Daraus resultiert die LMCT-induzierte rote Lumineszenz von Verbindung **14** (Abbildung 3.31 und Abbildung 3.32).


**Abbildung 3.31:** Verbindung **14** an Tageslicht (links) und bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe  $\lambda = 366 \text{ nm} (\text{rechts}).^{[130]}$ 



Abbildung 3.32: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 14.<sup>[130]</sup>

Der weitaus intensivste Übergang im Emissionsspektrum von Verbindung **14** ist bei  $\lambda$  = 612 nm sichtbar und gehört zu dem  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  Übergang, der sehr charakteristisch für Eu<sup>3+</sup> ist. Die übrigen Emissionslinien bei 580 bis 700 nm können den übrigen  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  und  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$  Übergängen zugeordnet werden.<sup>[27, 131]</sup>

Zur Quantifizierung der Lumineszenz-Eigenschaften von Verbindung **14** wurden die Quantenausbeuten dieser Probe ermittelt, dabei wurde einmal absolut und einmal relativ zu einem bekannten Leuchtstoff (hier: YVO<sub>4</sub>:Eu) gemessen.

Ein großes Problem der Lumineszenz von Seltenerdmetall-Verbindungen ist, dass die Emissionsprozesse häufig durch Schwingungsrelaxation in Anwesenheit von wird.<sup>[128]</sup> Wassermolekülen Hydroxo-Liganden oder gequencht Unter Berücksichtigung der direkten Koordination von Hydroxidanionen an den Clusterkern. der Lumineszenz, sind die Quantenausbeuten für als Zentrum **14** bei Raumtemperatur überraschend hoch. Für die absolute Quantenausbeute ergibt sich 16(1)% und für die Quantenausbeute relativ zu YVO<sub>4</sub>:Eu 19(1)%.

Im Vergleich dazu zeigt die entsprechende Terbium-Verbindung  $[Tb_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}-(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$  wesentlich geringere Emissionsintensitäten und Quanten-ausbeuten (<3%) (Tabelle 3.1).<sup>[130]</sup>

Quantenausbeute	Eu <sub>15</sub> -Cluster (14)	Tb <sub>15</sub> -Cluster
<b>Q<sub>rel</sub></b> relativ zu YVO₄:Eu, 298 K λ <sub>ex</sub> = 315 nm	19(1)%	< 3%
<b>Q<sub>abs</sub></b> 298 K, λ <sub>ex</sub> = 400 nm	16(1)%	< 3%

Tabelle 3.1: Quantenausbeuten für Verbindung 14 und den analogen Terbium-Cluster.<sup>[130]</sup>

#### 3.4.2.5 In Vitro Lumineszenz Untersuchungen

In Kooperation mit: Priv.-Doz. Dr. Ute Schepers Institut für Toxikologie und Genetik (ITG) Karlsruher Institut für Technologie

Wie im Kapitel 3.4.2.4 dargelegt wurde, zeigt Verbindung **14** eine überraschend intensive, rote Lumineszenz bei Anregungswellenlängen von  $\lambda$  = 280 bis 400 nm, trotz der Anwesenheit von Hydroxo-Gruppen in unmittelbarer Nähe der Lumineszenz-Zentren.

Der nächste Untersuchungsschritt soll nun der Frage nachgehen, ob die Verwendung des biokompatiblen Peptoidliganden PepHNH*t*Boc wirklich zu einer Internalisierung von **14** ins Zellinnere führt. Kann die Zellmembran erfolgreich überwunden werden, handelt es sich bei den untersuchten fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Clustern um neuartige, zellgängige und biokompatible Strukturen auf molekularem Level. Den angestellten Literaturrecherchen zufolge, sind bisher keine anderen mehrkernigen Seltenerdmetall-Verbindungen mit definierter Struktur auf ihre Biokompatibilität hin untersucht worden.

Die Verbindungen  $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$  mit Ln = Eu (14) und Tb sind auf ihre Anwendbarkeit als Leuchtmittel in Zellkulturen von Priv.-Doz. Dr. Ute Schepers am Institut für Toxikologie und Genetik (ITG) des KIT getestet worden. Um die zelluläre Aufnahme sowie die Prozesse in der Zelle selbst verfolgen zu können. wurden die Clusterverbindungen in den Zellen mittels konfokaler Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Mit dieser Untersuchungsmethode kann die zelluläre Aufnahme der Cluster anhand des Fluoreszenzsignals eindeutig nachgewiesen werden. Dabei kam nicht nur ein konventionelles Konfokalmikroskop zum Einsatz, sondern es wurden auch zeitaufgelöste Lumineszenz Untersuchungen mittels timeresolved long-lived luminescent microscopy (TRLLM) angestellt. Ein Vorteil dieser TRLLM-Methode ist, dass die kurzzeitige Lumineszenz des Zellgewebes ausgeblendet werden kann und nur die Lumineszenz mit hoher Lebensdauer aufgezeichnet wird. Damit entstehen Bilder mit weitaus höherer Auflösung und besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Gerade Lanthanoid-Komplexe sind mit Lumineszenzlebensdauern von einigen Millisekunden für die Untersuchung mittels TRLLM besonders gut geeignet.<sup>[132-133]</sup>

Für die *in vitro* Untersuchungen wurden beide Clusterverbindungen mit einer Konzentration von 0.1-1 μM in Zellkulturexperimenten mit HeLa Zellen für 24 h bei 37 °C inkubiert. Bei HeLa Zellen handelt es sich um eine unsterbliche menschliche Zelllinie aus Gewebe eines Gebärmutterhals-Karzinoms.<sup>[134]</sup> Durch Ausblendung der kurzzeitigen Autofluoreszenz der Zellen konnte die intrazelluläre Lumineszenz der Cluster gemessen werden.<sup>[130]</sup>

Die Europium-Verbindung **14** zeigt eine intensive Lumineszenz in der Zelle. Im Gegenteil dazu müssen die Aufnahmen des Terbium-Clusters aufgrund der schwachen Lumineszenz durch eine 32-fache Frame Akkumulation verstärkt werden, um ein messbares Signal zu erhalten (Abbildung 3.33 A und B).





- A) Intrazelluläre Lumineszenz des Eu-Clusters.
- **B)** Intrazelluläre Lumineszenz des Tb-Clusters. Die Aufnahmen wurden durch 32-fache Frame-Akkumulation verstärkt.
- **C)** Bei der Inkubation von HeLa Zellen mit [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bzw. [TbCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] kann keine intrazelluläre Lumineszenz bzw. Internalisierung in das Zellinnere beobachtet werden.

Bei beiden Clustern findet sowohl eine Verteilung im Zytoplasma als auch im Zellkern statt. Weiterhin ist bei beiden Proben eine starke Anreicherung im Endosomalenlysosomalen System der Zelle festzustellen. Dies lässt auf eine zelluläre Aufnahme via Endozytose, begleitet von einer Verteilung in das Zytoplasma und in den Zellkern, vermuten.

Um die Vermutung zu bestätigen, dass die zelluläre Aufnahme der Cluster auf energieabhängigen Prozessen bei der Endozytose basiert, wurde die Internalisierung erneut bei tieferen Temperaturen von 4 °C untersucht: Die Reduktion der thermischen Energie resultiert in einer drastischen Verlangsamung der Internalisierungsprozesse. Dies unterstützt die zuvor getroffene Annahme, dass die beiden Clusterverbindungen via Endozytose in das Zellinnere aufgenommen werden. Um die Prozesse der zellulären Aufnahme genauer aufklären zu können, sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.<sup>[130]</sup>

Als Blindprobe wurden die Seltenerdmetall-Edukte  $[EuCl_3(H_2O)_6]$  und  $[TbCl_3(H_2O)_6]$ unter den gleichen Bedingungen mit HeLa Zellen inkubiert. Bei diesen Zellkulturexperimenten wurde aber keine intrazelluläre Lumineszenz oder Internalisierung in das Zellinnere festgestellt (Abbildung 3.33 C).<sup>[130]</sup>

Um weitere Aussagen über die intrazelluläre Lokalisierung der Cluster treffen zu können, wurde ein xyλ-Scan im TRLLM-Modus des Konfokalmikroskops durchgeführt. Unter Zuhilfenahme dieser Untersuchungsmethode kann ein spezifischer Punkt im Zellinneren fokussiert und dort die auftretende Lumineszenz gemessen werden. Hierbei liegt das Emissionsmaximum für Verbindung **14** bei 617 nm und die entsprechende Tb-Verbindung zeigt mehrere Peaks bei jeweils 493, 553 und 595 nm (Abbildung 3.34). Alle Lumineszenzsignale sind leicht zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Dieser bathochrome Effekt kann durch Aggregation in der Zelle oder Lösungsmitteleffekte hervorgerufen werden. Das Auftreten dieser Signale bestätigt jedoch, dass beide Clusterverbindungen in das Zellinnere aufgenommen wurden und nicht nur eine Absorption an der Oberfläche der Zellwände stattgefunden hat.<sup>[130]</sup>





- A) Intrazelluläre Lumineszenz des Eu-Clusters.
- **B**) Intrazelluläre Lumineszenz des Tb-Clusters. Die Aufnahmen wurden durch 32fache Frame Akkumulation verstärkt.

Die Ergebnisse der *in vitro* Lumineszenz Untersuchungen bestätigen, dass beide Cluster in das Zellinnere aufgenommen werden und dort lumineszieren. Somit ist es erstmals mithilfe von Peptoidliganden in der Ligandensphäre gelungen, einen mehrkernigen Seltenerdmetall-Cluster in das Innere einer Zelle zu transportieren. Die geringe Wasserlöslichkeit der Cluster beschränkt aber die bisher einsetzbare Konzentration. Eine erhöhte Cluster-Konzentration führt zur Ausbildung von Kristallen, was eine zytotoxische Wirkung zur Folge hat.



#### 3.4.2.6 PGSE-Diffusionsexperimente

In Kooperation mit: Prof. Dr. Ignacio Fernández, Dr. Pascual Oña-Burgos Fakultät für Chemie und Physik Universität Almería, Spanien

Bereits die ESI-Massenspektren der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster haben gezeigt, dass diese Verbindungen in Lösung als dikationische Spezies stabil sind. Um die Stabilität dieser Cluster in Lösung weiter zu untermauern, wurden NMR-basierte PGSE–Diffusionsmessungen mit der diamagnetischen Yttrium-Verbindung durchgeführt.

In Kooperation mit *Prof. Dr. Ignacio Fernández* und *Dr. Pascual Oña-Burgos* wurde die Verbindung  $[Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$  auf ihren Diffusions-koeffizienten *D* und ihren hydrodynamischen Radius  $r_H$  hin untersucht.

Da aus den Vorarbeiten von *Dr. Dominique Thielemann* bereits Diffusionsmessungen in THF- $d_8$  hervorgegangen waren, wurden die Messungen erneut unter Verwendung einer 20mM Lösung des Yttrium-Clusters in CDCl<sub>3</sub> vorgenommen.

Mithilfe der PGSE-Methode wurden zwei unterschiedliche Signale detektiert, die somit auch für zwei unterschiedliche Diffusionskoeffizienten sprechen (Tabelle 3.2):

Der kleinere Wert des Diffusionskoeffizienten D ( $D = 0.273 \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) liefert den größeren Wert des hydrodynamischen Radius  $r_{\text{H}}$  ( $r_{\text{H}} = 14.0$  Å). Dieser Wert kann der dikationischen Spezies {[ $Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]Cl_2$ }<sup>2+</sup> zugeordnet werden, da anhand der Festkörperstruktur des Yttrium-Clusters ein ähnlicher Wert von  $r_{X-ray} = 13.0$  Å durch Berechnung ermittelt werden kann.

Verbindung	<i>D</i> [10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	<i>т</i> н [Å] <sup>[b]</sup>	<i>I</i> ∕ <sub>X-ray</sub> [Å] <sup>[c]</sup>
Y-Cluster (1.32) <sup>[d]</sup>	0.273	14.0	13.0
DMF (2.89) <sup>[d]</sup>	1.813	2.1	

**Tabelle 3.2:** Werte der ermittelten Diffusionskoeffizienten (*D*) und der hydrodynamischen Radien ( $r_{\rm H}$ ) für den Yttrium-Cluster bei 295 K in CDCl<sub>3</sub>. [a] Experimenteller Fehler der *D*-Werte:  $\pm$  2%. [b] Die in der Stokes-Einstein Gleichung verwendete Viskosität  $\eta$  ist 0.5559x10<sup>-3</sup> kg·m<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Die Viskosität stammt von www.knovel.com. [c] Der berechnete Radius der Festkörperstruktur ergibt sich aus der Division des Volumens der Elementarzelle durch die Anzahl der asymmetrischen Einheiten (*Z*). Unter der Annahme einer kugelsymmetrischen Form folgt V = 4/3 $\pi r^3$ . [d] Die Angaben in Klammern entsprechen den jeweiligen Signalen in ppm.<sup>[129]</sup>

Der Unterschied von etwa 1.0 Å kann zum Einen dadurch erklärt werden, dass der Cluster keine ideal kugelsymmetrische Form aufweist, wie bei der Berechnung von  $r_{X-ray}$  angenommen. Zum Anderen beträgt der experimentelle Fehler bei dieser Messung bereits ± 0.3 Å. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen aus den ESI-Massenspektren überein und bestätigen damit die Stabilität der untersuchten Clusterverbindung in Lösung.<sup>[129]</sup>

Das zweite auftretende Signal bei der Messung ( $D = 1.813 \ 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $r_{\text{H}} = 2.1 \text{ Å}$ ) kann dem Lösungsmittel Dimethylformamid zugeordnet werden, das zur Kristallisation der Cluster verwendet wurde. Auch dies entspricht den Ergebnissen

aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse, bei der vier nicht-koordinierende DMF-Moleküle in der Elementarzelle nachgewiesen werden können.<sup>[129]</sup>

Neben den neu durchgeführten Messungen in  $CDCl_3$  wurden weitere Bemühungen angestellt, die unbekannte Verbindung näher zu identifizieren, die bei den analogen Messungen in THF- $d_8$  aufgetreten ist (Tabelle 3.3).

Verbindung	<i>D</i> [10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>	<i>г</i> н [Å] <sup>[b]</sup>
Unbekannt (8.14, 7.43) <sup>[c]</sup>	0.659	6.6

**Tabelle 3.3:** Werte der ermittelten Diffusionskoeffizienten (*D*) und der hydrodynamischen Radien ( $r_{\rm H}$ ) für die unbekannte Spezies bei 295 K in THF- $d_8$ . [a] Experimenteller Fehler der *D*-Werte:  $\pm 2\%$ . [b] Die in der Stokes-Einstein Gleichung verwendete Viskosität  $\eta$  ist  $0.4809 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Die Viskosität stammt von www.knovel.com. [c] Die Angaben in Klammern entsprechen den jeweiligen Signalen in ppm.

Anhand des Diffusionskoeffizienten D ( $D = 0.659 \ 10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) ergibt sich der hydrodynamische Radius der unbekannten Verbindung zu  $r_{\text{H}} = 6.6$  Å. Weiterhin können der Verbindung Signale im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei  $\delta = 8.14$  und 7.43 ppm zugeordnet werden (Tabelle 3.3). Zur näheren Untersuchung der Kopplungsverhältnisse in dieser Verbindung wurden ebenfalls 1D-ROESY-NMR Spektren (rotating frame overhauser effect) und 1D-TOCSY-NMR Spektren (total correlated spectroscopy) aufgenommen (Abbildung 3.35).



Aus den 1D-TOCSY-NMR Spektren wird ersichtlich, dass das Signal bei  $\delta = 8.14$  ppm zum Dublett aufgespalten wird und damit den aromatischen Protonen in *ortho*-Postition am Phenylring zugeordnet werden kann. Das Signal weiter im Hochfeld bei  $\delta = 7.43$  ppm zeigt das Aufspaltungsmuster eines Multipletts. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um *meta*- oder *para*-ständige Phenylprotonen handelt, die mit mehreren benachbarten Wasserstoffatomen koppeln können und damit zum Multiplett aufspalten. Aus dem unteren 1D-ROESY-NMR Spektrum ergibt sich, dass eine weitere CH-Gruppe mit den aromatischen Protonen in *meta*- oder *para*-Position wechselwirkt, die bisher von anderen Signalen des Clusters überlagert wurde (Abbildung 3.35).

Insgesamt können damit drei Signale aus dem <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Yttrium-Clusters der unbekannten Verbindung zugeordnet werden, im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum sind es sogar sechs (Tabelle 3.4). Letztendlich kann aus dem hydrodynamischen Radius sowie aus den chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmustern der unterschiedlichen NMR Spektren geschlussfolgert werden, dass es sich bei der unbekannten Spezies um das Ligandensystem DBMH handelt. Die gefundenen Signale stimmen gut mit Werten aus der Literatur überein (Tabelle 3.4). Somit ist ein Zersetzungsprozess des Yttrium-Clusters im Lösungsmittel THF nicht ausgeschlossen.

	<sup>1</sup> H-NMR (Unbekannt) in THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>[135]</sup> (DBMH) in CDCl₃	<sup>13</sup> C-NMR (Unbekannt) in THF- <i>d</i> <sub>8</sub>	<sup>13</sup> C-NMR <sup>[135]</sup> (DBMH) in CDCl <sub>3</sub>
	-	16.88	183.5	185.9
_	8.14	8.00	132.4	135.7
[md	7.43	7.56	130.1	132.6
d [b	-	7.50	128.5	128.8
	7.00	6.87	127.1	127.3
			93.7	93.3

**Tabelle 3.4:**Vergleich der chemischen Verschiebungen  $\delta$  für DBM in den Diffusionsmessungen von<br/> $[Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$  mit Werten aus der Literatur.<sup>[135]</sup>

#### 3.4.2.7 2D-NMR Experimente

In Kooperation mit: Prof. Dr. Ignacio Fernández, Dr. Pascual Oña-Burgos Fakultät für Chemie und Physik Universität Almería, Spanien

Um weitere Einblicke in die Struktur von  $[Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$  in Lösung zu erhalten, wurden per 2D-NMR in CDCI<sub>3</sub> die heteronuklearen Korrelationen zwischen den <sup>1</sup>H- und <sup>89</sup>Y-Kernen aufgezeichnet. Das resultierende Spektrum zeigt eine eindeutige Wechselwirkung der <sup>1</sup>H- und <sup>89</sup>Y-Kerne, wobei die wechselwirkenden Protonen von den überkappenden Hydroxogruppen sowie von der α-CH Gruppe des DBM-Liganden stammen (Abbildung 3.36).

68

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Weiterhin sind in dem Spektrum zwei gut aufgelöste Signale bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf der <sup>89</sup>Y-Skala zu sehen ( $\delta$  (<sup>89</sup>Y) = 80.9 und 109.8 ppm). Diese beiden Signale bestätigen, dass in der untersuchten Clusterstruktur zwei Arten von Yttriumatomen mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen, was auch von den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt wird.<sup>[129]</sup>



**Abbildung 3.36:** <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC Spektrum einer 10mM Lösung des Yttrium-Clusters in CDCl<sub>3</sub> bei 298 K. Die gesamten Daten wurden innerhalb von 7 h 46 min aufgenommen. Dabei wurde die Messmethode auf eine Kopplungskonstante von 7 Hz optimiert.<sup>[129]</sup>

Darüber hinaus zeigt das gemessene eindimensionale <sup>89</sup>Y-NMR Spektrum ebenfalls diese beiden Signale in einem relativen Verhältnis von 2:1. Dabei kann dem Signal bei  $\delta$  = 110.4 ppm der intensivere Peak zugeordnet werden (Abbildung 3.37).

Auch diese Erkenntnis stimmt mit der Festkörperstruktur überein: Der Clusterkern der Verbindung besteht aus jeweils fünf Zentralmetallen, die die einzelnen Heterokuban-Einheiten miteinander verknüpfen. Außerdem sind zehn nicht verknüpfende Seltenerdmetalle in den äußeren Positionen vorhanden, was ebenfalls in einem relativen Verhältnis von 2:1 resultiert (Abbildung 3.30 B).<sup>[129]</sup>



Abbildung 3.37: <sup>89</sup>Y-NMR Spektrum einer 20mM Lösung des Yttrium-Clusters in CDCl<sub>3</sub> bei 298 K.<sup>[129]</sup>

Das intensivere Signal im 1D <sup>89</sup>Y-NMR Spektrum tritt ebenfalls in der <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC-Messung auf ( $\delta$  (<sup>89</sup>Y) = 109.8 ppm) und zeigt dort eine Wechselwirkung mit der  $\alpha$ -CH Gruppe des DBM-Liganden ( $\delta$  (<sup>1</sup>H) = 6.3 ppm). Unter Berücksichtigung der Festkörperstruktur ist zu erkennen, dass der DBM-Ligand ausschließlich an die äußeren Zentralmetalle des Clusterkerns bindet. Diese sind nicht an der Eckenverknüpfung der Heterokuban-Einheiten beteiligt.<sup>[129]</sup>

Letztendlich kann das zweite Signal bei  $\delta$  (<sup>89</sup>Y) = 80.9 ppm den fünf inneren Zentralmetallen zugeordnet werden, die in verknüpfender Position alle fünf [Ln<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>]<sup>8+</sup>-Elemente miteinander verbinden.<sup>[129]</sup>

Zusammenfassend ermöglichte die erfolgreiche Darstellung von 14 die tiefergehende Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften dieser Clusterverbindungen. Hierbei zeigt 14 eine intensive rote Lumineszenz, die durch LMCT-induzierte Übergänge hervorgerufen wird. Die Quantifizierung der Lumineszenz-Eigenschaften von **14** resultiert in einer überraschend hohen Quantenausbeute von 16(1)% ( $Q_{abs}$ ) und 19(1)% ( $Q_{rel}$ ). Darüber hinaus konnte erstmals die Internalisierung von Seltenerdmetall-Clustern in das Innere von HeLa Zellen nachgewiesen und dort die intrazelluläre Lumineszenz gemessen werden. Dabei ist eine Verteilung der Cluster in das Zytoplasma aber auch in den Zellkern zu beobachten. Die geringe Wasserlöslichkeit der Cluster beschränkt bisher weitergehende in vitro Lumineszenz Untersuchungen. Anhand der analogen Yttrium-Verbindung wurde die Struktur der Cluster in Lösung weiter aufgeklärt. Bereits die ESI-Massenspektren weisen daraufhin, dass die Cluster als dikationische Spezies stabil sind. Dies konnte weiter mit NMR-basierten PGSE-Messungen des Diffusionskoeffizienten sowie <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>YgHMQC-Messungen untermauert werden. Gleichzeitig gelang die Aufklärung des Zersetzungsprozesses, der im Zuge der Solvatation der Cluster in THF vonstattengeht.

70

# 3.4.3 Die Peptoidliganden PepHBr und PepHOMe

Der nächste Schritt in diesem Projekt umfasst die Überprüfung von weiteren Peptoidliganden auf ihre Anwendbarkeit als Liganden für Seltenerdmetall-Cluster. Basierend auf den bisher erlangten Erkenntnissen, die mit dem Ligandensystem PepHNH*t*Boc erhalten wurden, besteht eine weitere Aufgabe darin, die Wasserlöslichkeit der resultierenden Cluster zu erhöhen. Letztendlich ist die Fragestellung noch ungeklärt, inwieweit die fünfzehnkernigen Verbindungen stabil gegenüber einer direkten Funktionalisierung an der Ligandensphäre der Cluster sind.

#### 3.4.3.1 Weiterentwicklung des DBMH-Ligandensystems

Eine Herangehensweise um die Polarität und Wasserlöslichkeit der resultierenden Cluster zu erhöhen, beinhaltet die Substitution der Ligandensysteme mit polaren funktionellen Gruppen.

Als Testreaktion wurde ein mit Methoxy-Gruppen funktionalisierter DBMH-Ligand (1,3-Bis(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion = DBMHOMe) in der bekannten Synthesevorschrift für die fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster verwendet.<sup>[129-130]</sup> Anstatt des erwarteten Clusters kann nur ein mononuklearer Komplex [Ln(DBMOMe)<sub>3</sub>] mit Ln = Y (**11**), Eu (**12**) und Dy(**13**) isoliert werden (Schema 3.7).



Schema 3.7: Synthese von [Ln(DBMOMe)₃] mit Ln = Y(11), Eu (12) und Dy (13). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Die Verbindungen **11** - **13** können als Einkristalle durch langsame Diffusion von Wasser in das DMF-Extrakt in Form von gelben Kristallen isoliert werden. Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen betragen 8 - 26%. **11**, **12** und **13** wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR- (nur **11**), <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR- (nur **11**), IR- und Raman-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse, El-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die Werte der Elementaranalyse zeigen einen geringen Stickstoff-Anteil in den Proben, was auf das Vorhandensein von Dimethylformamid aus der Mutterlauge zurückgeführt werden kann.

Die drei mononuklearen Komplexe sind isostrukturell und kristallisieren im trigonalen Kristallsystem  $R\overline{3}$  mit sechs Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 3.38). Auf die tiefergehende Diskussion der Festkörperstruktur der Verbindungen **11**, **12** und **13** wird an dieser Stelle verzichtet. Die Struktur ist mit Neodym als Zentralmetall bereits von *Junk et al.* publiziert worden, wobei auch in diesem Fall eine mehrkernige Verbindung hergestellt werden sollte.<sup>[72]</sup> Dabei ist unklar, ob der mononukleare Komplex das einzige Produkt der Reaktion ist oder ob die Verbindung aus der Zersetzung eines Clusters in DMF entsteht.<sup>[72]</sup> Aus vorherigen Publikationen ist jedoch bekannt, dass Clusterverbindungen eine hohe Stabilität in polaren organischen Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO zeigen.<sup>[136]</sup> Somit kann als Begründung für die unerwartete Entstehung eines mononuklearen Komplexes die geringe Löslichkeit der entstandenen Verbindung angenommen werden.<sup>[72]</sup>

Die Verbindungen **11 - 13** können auch auf rationalem Syntheseweg durch die Reaktion von DBMHOMe mit Kalium-*tert*-butanolat und den entsprechenden Seltenerdmetall-Chloriden synthetisiert werden (Abschnitt 4.7).



Abbildung 3.38: Festkörperstruktur von [Eu(DBMOMe)<sub>3</sub>] (12). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Auf die Angabe von Abständen und Winkeln wird in diesem Fall verzichtet.

#### 3.4.3.2 Weiterentwicklung der Peptoidliganden

In Kooperation mit: Dr. Dominik Kölmel und Danny Wagner Institut für Organische Chemie Karlsruher Institut für Technologie

Nach dem erfolgreichen Einsatz des Ligandensystems PepHNH*t*Boc stand nun die Erweiterung der strukturellen Vielfalt der Peptoidliganden am Clusterkern im Vordergrund. Es sollte getestet werden, inwiefern die Änderung des Substitutionsmusters am Phenylring der Peptoide Einfluss auf die Koordinationsgeometrie des Clusters nimmt. Gleichzeitig sollten die neuen Peptoidliganden über funktionelle Gruppen verfügen, die für Folgereaktionen am Cluster bereitstehen.

Auch hierzu wurden in Zusammenarbeit mit *Dr. Dominik Kölmel* und *Danny Wagner* vom Institut für Organische Chemie am KIT neue Peptoidliganden entwickelt. Die in dieser Arbeit verwendeten Peptoidliganden der zweiten Generation verfügen alle über einen Substituenten am Phenylring in *para*-Position zu der *N*-substituierten Glycin-Einheit (Abbildung 3.39).



Abbildung 3.39: Die Peptoidligandensysteme zweiter Generation (4-Bromobenzyl)glycin PepHBr und (4-Methoxybenzyl)glycin PepHOMe in Form ihrer Hydrochloride.

#### 3.4.3.3 Darstellung von [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>CI]CI<sub>4</sub>

Mit einer leicht abgewandelten Synthesemethode wurden die Cluster  $[Ln_{15}(OH)_{20}-(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$  mit Ln = Y (**15**), Eu (**16**), Tb (**17**) und Dy (**18**) durch eine gezielte Deprotonierung der entsprechenden Seltenerdmetall-Chloride  $[LnCI_3(H_2O)_6]$  mit Ln = Y, Eu, Tb und Dy dargestellt. Auch hier wurde Kalium-*tert*-butanolat im Überschuss zugesetzt. Im Gegensatz zu **14** fallen diese Verbindungen als Niederschlag während der Reaktion aus. Nach Extraktion aus heißem Chloroform und vorsichtigem Überschichten mit *n*-Hexan können die Verbindungen **15** - **18** als Einkristalle isoliert werden (Schema 3.8).



**Schema 3.8:** Synthese von  $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$  mit Ln = Y (**15**), Eu (**16**), Tb (**17**) und Dy (**18**). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Die Cluster [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> konnten vollständig durch <sup>1</sup>H-NMRbzw. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie (nur **15**), Einkristallröntgenstrukturanalyse, IRbzw. Raman-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Dabei führt die teilweise unsymmetrische Koordination des DBM-Liganden an den Clusterkern dazu, dass die Liganden nicht alle die gleiche chemische Umgebung haben. Infolge dessen zeigt das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR mehr als die erwarteten Signale für die Carbonyl-, Phenyl- und *ipso*-Kohlenstoffatome. Die Synthese der fünfzehnkernigen Clusterverbindungen **15 - 18** konnte in hoher Reinheit und zufriedenstellender Ausbeute (21-29%) durchgeführt werden.

Die Verbindungen **15** - **18** zeigen ebenfalls den fünfzehnkernigen Clusterkern  $[Ln_{15}(OH)_{20}CI]^{24+}$  und unterscheiden sich damit von den Seltenerdmetall-Clustern erster Generation lediglich durch die unterschiedlichen Peptoidliganden (Abbildung 3.40).



**Abbildung 3.40:** Festkörperstruktur von [Y<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (**15**). Zur besseren Übersicht werden Wasserstoffatome und freie Lösungsmittel nicht dargestellt.

Um auch bei diesen Clusterverbindungen die Stabilität in Lösung aufzuklären, wurden Untersuchungen per ESI-Massenspektrometrie in Kooperation mit *Dr. Olaf Fuhr* am Institut für Nanotechnologie des KIT durchgeführt. Für die Verbindungen **15** - **18** wird exemplarisch das Spektrum des Dysprosium-Clusters (**18**) diskutiert.

Das ESI-Massenspektrum der erhaltenen Kristalle von **18** in Chloroform ist in Abbildung 3.41 gezeigt. Die beiden intensivsten Signale sind bei m/z = 3773.5581 und 2504.0543 amu zu sehen.



Abbildung 3.41: ESI-Positivionen-Spektrum der erhaltenen Kristalle von Verbindung 18 in Chloroform im Bereich m/z = 1500 bis 4250 amu.

Beide Signale können durch Spektrensimulation mit dem Programm IonSpec OMEGA Version 8.0.194 zugeordnet werden. Der Peak bei m/z = 3773.5581 amu entspricht der dikationischen Spezies {[Dy<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> (Abbildung 3.42). Somit liegen auch die Seltenerdmetall-Cluster zweiter Generation in Lösung bevorzugt als zweifach positiv geladene Kationen vor. Darüber hinaus entspricht der kleinere Peak bei m/z = 2504.0543 amu dem dreifach positiv geladenen Kation der Zusammensetzung {[Dy<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>Cl]Cl]<sup>3+</sup>. Bei Verbindung **15** kann die dreifach positiv geladene Spezies nicht beobachtet werden.



Abbildung 3.42: A)Vergrößertes Massenspektrum von 18 im Bereich m/z = 3765 bis 3785 amu.B)Simuliertes Spektrum für { $[Dy_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]Cl_2$ 

Damit geht auch bei den Verbindungen **15** - **18** der Lösungsprozesses unter Dissoziation der nicht koordinierenden Chloridanionen vonstatten.



Auch unter Verwendung des zweiten Ligandensystems PepHOMe wurden fünfzehnkernige Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster isoliert (Schema 3.9). Dabei ist die Löslichkeit der entstandenen Cluster im Reaktionsmedium Methanol so hoch, dass sie während der Reaktion in Lösung verbleiben. Nach Entfernen des Reaktionslösungsmittels unter Vakuum wird der Rückstand mit heißem Dimethylformamid extrahiert.



**Schema 3.9:** Synthese von [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepOMe)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> mit Ln = Y (**19**) und Dy (**20**). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Die Cluster **19** und **20** können als Einkristalle durch langsame Diffusion von Wasser in das DMF-Extrakt isoliert werden. Die Qualität des erhaltenen Datensatzes aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse von Yttrium-Verbindung **19** ist gering, sodass nur die bei der Messung ermittelten Zellkonstanten angegeben werden (Abschnitt 4.11.2.19). Weiterhin ist die vollständige Auswertung der aufgenommenen NMR Spektren aufgrund der geringen Auflösung nicht möglich. Die Zusammensetzung von Verbindung **19** wurde jedoch mittels ESI-Massenspektrometrie, IR- und Raman-Spektroskopie sowie Elementaranalyse eindeutig aufgeklärt.

Der Dysprosium-Cluster **20** konnte hingegen vollständig mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, IR- bzw. Raman-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden (Abbildung 3.43).

Beide Cluster können in ihrer dikationischen Form im ESI-Massenspektrum in DMF detektiert werden. Die Ausbeuten für **19** und **20** sind mit 4 - 5% jedoch eher gering.

76



**Abbildung 3.43:** Festkörperstruktur von [Dy<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepOMe)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (**20**). Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt.

#### 3.4.3.5 Diskussion der Festkörperstruktur

Alle hier diskutierten fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Hydroxo-Cluster verfügen über den gleichen [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl]<sup>24+</sup>-Clusterkern, dessen Aufbau bereits erläutert wurde (Abbildung 3.30). Somit liegt der Unterschied zwischen den Strukturen in der Koordination der unterschiedlichen Peptoide (Abbildung 3.44).



**Abbildung 3.44:** Koordination der drei unterschiedlichen Peptoidliganden an den [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>Cl]<sup>24+</sup>-Clusterkern.

Bei Verbindung **15** - **18** ist die Ligandensphäre unter anderem aus dem PepHBr Ligandensystem aufgebaut. Diese Komplexe kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*1 mit zwei Cluster-Molekülen in der Elementarzelle. Die Anzahl der freien Lösungsmittel pro Elementarzelle variiert bei jeder Verbindung. Bei Verbindung **15** sind vier Tetrahydrofuran- und drei Methanol-Moleküle enthalten. Die Elementarzelle von **18** beinhaltet dagegen drei Chloroform- und vier Methanol-Moleküle. Aufgrund von Fehlordnungen wurden bei der Verfeinerung der entsprechenden Europium- und Terbium-Verbindung (**16** und **17**) die Lösungsmittel-moleküle mit dem *Solvent Mask*-Befehl von *Olex2* entfernt.<sup>[137]</sup>

Das neue PepHBr Ligandensystem bindet genauso wie der vorherige Ligand PepHNH*t*Boc im  $\mu_3:\eta^2:\eta^1$ -Koordinationsmodus an die Zentralmetalle des Clusterkerns (Abbildung 3.44). Ein exemplarischer Vergleich ausgewählter Bindungslängen der jeweiligen Dysprosium-Verbindung ist zur besseren Übersicht tabellarisch aufgeführt (Tabelle 3.5 und Abbildung 3.45).



Abbildung 3.45: Schematische Darstellung der zum Vergleich ausgewählten Bindungslängen. Zur besseren Übersicht werden die Wasserstoffatome sowie die Phenylsubstituenten am Peptoidliganden nicht dargestellt.

Bindungslängen [Å]	Dy₁₅ mit PepHNHtBoc	Dy <sub>15</sub> mit PepHBr (18)	Dy₁₅ mit PepHOMe (20)
Dy3-Dy6*	6.0185(1)	6.0730(2)	6.0520(1)
Dy1-Dy3	3.5861(12)	3.5999(1)	3.5875(1)
Dy2-Dy3	3.8284(8)	3.8169(2)	3.8270(1)
Dy3-Dy4	3.8724(7)	3.8152(1)	3.8541(1)
Dy2-O3	2.4548(5)	2.4240(1)	2.4467(1)
Dy2-N2	2.5806(5)	2.5491(1)	2.459(1)
Dy2-O11	2.3160(4)	2.3395(1)	2.2853(1)
Dy2-012	2.3160(4)	2.3395(1)	2.2853(1)
Dy5-04	2.3731(4)	2.3096(1)	2.3718(1)

**Tabelle 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **18** und **20** im Vergleich zur analogen Verbindung [Dy<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub>.<sup>[129]</sup>\*Dy3 und Dy6 sind nicht durch eine direkte Bindung verbunden, hier soll der Abstand der beiden Zentralmetalle verdeutlicht werden.



Auch die Verbindungen **19** und **20** mit dem PepHOMe Liganden wurden per Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Der Datensatz von **19** ist jedoch von geringer Qualität und wird nicht weiter diskutiert. Verbindung **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit jeweils vier Cluster-Molekülen, zwei Molekülen Wasser sowie einem Methanol-Molekül in der Elementarzelle.

Auch hier bindet der Peptoidligand im gleichen Koordinationsmodus an die Zentralmetalle. Ausgewählte Bindungslängen von Verbindung **20** können aus der angeführten Tabelle entnommen werden (Tabelle 3.5 und Abbildung 3.45).

Der Vergleich der Bindungslängen führt zu dem Ergebnis, dass die Bindungslängen der unterschiedlichen Dysprosium-Verbindungen bis auf wenige Ausnahmen eine Übereinstimmung bis zur ersten Nachkommastelle zeigen. Da die Änderungen der Substitutionsmuster der jeweiligen Peptoide nur in der Peripherie des Ligandensystems vorgenommen wurden, haben diese nur wenig Einfluss auf die Bindungsverhältnisse am Clusterkern.

#### 3.4.3.6 Lumineszenz Untersuchungen



Auch von Verbindung **16** sollten zum Vergleich die photophysikalischen Eigenschaften bestimmt werden. Dazu wurden in Kooperation mit *Marieke PoB* Absorptionsspektren von Verbindung **16** im Festkörper gemessen. Dabei wird ersichtlich, dass **16** ebenfalls über eine starke Absorptionsbande bei  $\lambda = 375$  nm verfügt, die durch einen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang der Liganden hervorgerufen wird.



Abbildung 3.46: Absorptions- und Emissionsspektrum von Verbindung 16.

Folglich resultiert auch hier bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm eine intensive rote Lumineszenz, die durch LMCT-Übergänge hervorgerufen wird. Das Emissionsspektrum von **16** zeigt die für Lanthanoide charakteristisch scharfe Linienform mit einem besonders intensiven  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  Übergang bei  $\lambda = 612$  nm (Abbildung 3.46). Die übrigen Emissionslinien der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  und  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  Übergänge sind ebenso zu beobachten.<sup>[27, 131]</sup>

Bei der quantitativen Bestimmung der Lumineszenz-Eigenschaften zeigt sich, dass die Quantenausbeuten von Verbindung **16**, im Vergleich zu **14**, geringer ausfallen.

Quantenausbeute	Eu <sub>15</sub> -Cluster (16)
$Q_{rel}$ relativ zu YVO <sub>4</sub> :Eu, 298 K $\lambda_{ex} = 315$ nm	5.0%
<b>Q</b> <sub>abs</sub> 298 K, λ <sub>ex</sub> = 375 nm	9.5%



Damit ist das PepHBr Ligandensystem, verglichen mit PepHNH*t*Boc, weniger dazu geeignet die Anregungsenergie auf die angeregten Energieniveaus der Eu<sup>3+</sup>-Zentralmetalle zu übertragen. Eine Begründung hierfür könnte das Vorhandensein der C-Br Bindung sein. Auch Kohlenstoff-Halogen-Bindungen können durch Schwingungsrelaxation die Lumineszenz quenchen. Somit ist der Konkurrenzprozess der Schwingungsrelaxation aufgrund der zusätzlichen C-Br Bindungen in diesem Molekül verstärkt möglich.

Mit der Synthese und Charakterisierung der Verbindungen **15** - **20** konnte die Ligandensphäre der fünfzehnkernigen Clusterverbindungen erfolgreich auf zwei neue Peptoidliganden erweitert werden. Bei allen untersuchten Clusterverbindungen wurde ihre Stabilität in Lösung mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen. Dabei sind auch diese Cluster als dikationische Spezies stabil. Die entsprechende Europium-Verbindung [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>CI]Cl<sub>4</sub> wurde hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht und zeigt eine ähnlich intensive, rote Lumineszenz mit niedrigeren Quantenausbeuten im Vergleich zur analogen Verbindung mit PepHNH*t*Boc.

Ein großer Vorteil dieser fünfzehnkernigen Seltenerdmetallcluster zweiter Generation liegt darin, dass die weiterentwickelten Peptoidliganden zusätzliche funktionelle Gruppen aufweisen. Gerade die neuen pentadekanuklearen Cluster  $[Ln_{15}(OH)_{20}-(DBM)_{10}(PepBr)_{10}Cl]Cl_4$  mit Ln = Y (**15**), Eu (**16**), Tb (**17**), Dy (**18**) verfügen über Bromid-Einheiten, die zur weiteren Umsetzung mittels Pd-katalysierter Kreuz-kupplung geeignet sind. Dies eröffnet einen neuen Bereich der Funktionalisierungsmöglichkeiten und kann eine Lösung für die weiterhin geringe Wasserlöslichkeit der Cluster bieten.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2

# 3.5 Neue Liganden zur Abtrennung langlebiger Radionuklide

## 3.5.1 Weiterentwicklung des Liganden HN<sub>4</sub>bipy

Der zweite Teil dieser Arbeit hat das Ziel, die weitgehend unverstandene Ursache für die hohe Selektivität der chelatisierenden *N*-Donor-Liganden im SANEX-Prozess weiter aufzuklären.

Zu diesem Zweck wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits neue Ligandensysteme entwickelt, die sich direkt von den etablierten BTP- und BTBP-Systemen ableiten lassen (Abschnitt 1.5.2). Weiterhin wurde das Komplexierungsverhalten von diesen Systemen gegenüber Lanthanoiden und Actinoiden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des KIT untersucht.

Hierbei zeichnete sich besonders der Ligand 6-(Tetrazol-5-yl)-2,2-bipyridin (HN<sub>4</sub>bipy) durch seine hohe Selektivität aus. Bei der Reaktion von drei Äguivalenten HN<sub>4</sub>bipy mit  $[Sm(NO_3)_3(H_2O)_6]$ entstehen zwei unterschiedliche Komplexe,  $[Sm(N_4 bipy)_2(OH)(H_2O)_2]$  und  $[Sm(N_4 bipy)_2(HCOO)(H_2O)_2]$ , die beide ein Metall-Ligand-Verhältnis 1:2 aufweisen. Beide Verbindungen von wurden per Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Das Komplexierungsverhalten des HN₄bipy-Liganden gegenüber Cm<sup>3+</sup> wurde mithilfe von zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (time resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS) aufgeklärt.<sup>[113]</sup>

Bei der TRLFS handelt es sich um eine sehr empfindliche, spektroskopische Methode zur Charakterisierung von Lanthanoid- und Actinoidverbindungen in fester und flüssiger Phase. Unter Zuhilfenahme dieser Methode können zwei unterschiedliche Informationen generiert werden: Zum Einen kann die innere Koordinationssphäre des Metalls durch Veränderungen in den Emissionsspektren aufgeklärt werden. Andererseits erlaubt die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern Rückschlüsse darauf, wie viele Liganden an das Zentralmetall koordinieren und damit das Fluoreszenzsignal des Metalls durch Schwingungsrelaxation quenchen.<sup>[138]</sup> Weitere Vorteile der TRLFS liegen vor allem in der Möglichkeit, die Konzentrationsabhängigkeit der Koordinationssphäre des Metalls zu untersuchen sowie in der hohen Empfindlichkeit dieser Untersuchungsmethode (Tabelle 3.7).<sup>[139]</sup>

Element	Nachweisgrenze [mol/L]
Eu	5·10 <sup>-12</sup>
Sm	10 <sup>-10</sup>
U	5·10 <sup>-13</sup>
Am	10 <sup>-9</sup>
Cm	5·10 <sup>-13</sup>

**Tabelle 3.7:** Nachweisgrenzen bei der TRLFS für ausgewählte Lanthanoide und Actinoide.<sup>[139]</sup>

Das Komplexierungsverhalten des HN<sub>4</sub>bipy-Ligandensystems wurde mithilfe von TRLFS in Ethanol als Lösungsmittel näher untersucht, hierbei konnte gezeigt werden, dass der Ligand in Lösung mit Cm<sup>3+</sup> sowohl 1:2- als auch 1:3-Komplexe bildet. Im Vergleich dazu entstehen bei Eu<sup>3+</sup> die 1:1- und 1:3-Komplexe. Weiterhin zeigt [Cm(N<sub>4</sub>bipy)<sub>3</sub>] eine höhere Stabilität als die analoge Eu-Verbindung, der theoretische Trennfaktor von Cm<sup>3+</sup> gegenüber Eu<sup>3+</sup> ermittelt sich zu 500. Die erhaltenen Werte liegen im gleichen Größenordnungsbereich wie die des literaturbekannten *n*Pr-BTP (Schema 1.3 links) und verdeutlichen die hohe Selektivität des HN<sub>4</sub>bipy-Systems. Leider beschränkt die geringe Löslichkeit von HN<sub>4</sub>bipy in unpolaren Lösungsmitteln die Untersuchungen des Extraktionsverhaltens im Zwei-Phasen-System. Somit kann keine Extraktion von <sup>241</sup>Am<sup>3+</sup> oder <sup>152</sup>Eu<sup>3+</sup> aus salpetersaurem Medium in die organische Phase beobachtet werden.<sup>[113]</sup>

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte die Löslichkeit des HN<sub>4</sub>bipy-Ligandensystems in unpolaren Lösungsmitteln durch Einführung von *tert*-butyl-Substituenten am Bipyridin-Grundgerüst erhöht werden (Schema 3.10).



HN<sub>4</sub>bipy

HN<sub>4</sub>*t*Bubipy

Schema 3.10: Geplante Variation des HN4bipy-Ligandensystems zur Verbesserung der Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln

Genau wie die Darstellung des  $HN_4$ bipy-Systems und der entsprechenden Samarium-Komplexe, wurden auch die ersten Vorarbeiten zur Synthese des weiterentwickelten  $HN_4tBubipy$ -Ligandensystems von *Dr. Jochen Kratsch* aus unserem Arbeitskreis durchgeführt. Ihm gelang die Synthese des gewünschten  $HN_4tBubipy$ -Systems in Form des Hydrochlorids ( $HN_4tBubipy$ ·HCI), aber lediglich in geringen Ausbeuten. Um weitere Untersuchungen mit diesem Ligandensystem zu ermöglichen, stand zunächst die Optimierung dieser Synthesebedingungen im Vordergrund.

### 3.5.2 Darstellung von HN<sub>4</sub>*t*Bubipy

Die Darstellung von 4,4'-Bis-*tert*-butyl-6-(tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin (HN<sub>4</sub>*t*Bubipy) wurde in Analogie zu der bereits literaturbekannten Synthesemethode für das Vorgängersystem HN<sub>4</sub>bipy durchgeführt.<sup>[113, 140]</sup>

Die Synthese umfasst zunächst die Oxidation des Ausgangsstoffes 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin zum 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-*N*-oxid (Schema 3.11).



**Schema 3.11:** Oxidation von 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin zum entsprechenden *N*-Oxid<sup>[141]</sup> sowie die weitere Umsetzung zum 4,4'-Di-*tert*-butyl-[2,2'-bipyridin]-6-carbonitril.<sup>[142]</sup>

Ganz im Gegensatz zu der entsprechenden Zwischenstufe des HN<sub>4</sub>bipy-Liganden, bei der eine quantitative Oxidation zum einfachen *N*-Oxid erreicht werden kann,<sup>[141]</sup> können bei der Oxidation des 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin zunächst nur Ausbeuten von etwa 30% isoliert werden.

Nach Optimierung der Synthesebedingungen kann das *N*-Oxid durch die Reaktion bei Raumtemperatur mit 30% iger Wasserstoffperoxid-Lösung in Trifluoressigsäure nach 20 Stunden in sehr guter Ausbeute in Höhe von 77% erhalten werden (Schema 3.11). Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren zeigen die erwarteten Signale und Aufspaltungsmuster, wodurch die erfolgreiche Synthese des 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'- bipyridin-*N*-oxid bestätigt wird. Weiterhin wurde die Reinheit dieses Zwischenproduktes per IR-Spektroskopie überprüft.

Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Cyanierung des Bipyridin-Grundgerüsts in einer modifizierten Reissert-Henze-Reaktion nach Vorbild der literaturbekannten Methode von *Fife et al.* (Schema 3.11).<sup>[142]</sup> Dazu wird das 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-*N*-oxid mit Trimethylsilylcyanid in trockenem Dichlormethan umgesetzt und anschließend bei 0 °C langsam Benzoylchlorid zugetropft. Nach Zugabe von 10% iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsteht ein Zwei-Phasen-System, aus dessen organischer Phase nach mehreren Aufarbeitungs- und Waschschritten das Produkt 4,4'-Di-*tert*-butyl-[2,2'-bipyridin]-6-carbonitril in guter Ausbeute (65%) isoliert werden kann.

Im letzten Syntheseschritt wird die Synthese des Tetrazolrings und somit auch des kompletten Ligandensystems HN<sub>4</sub>*t*Bubipy in Anlehnung an die Vorschrift von *Chi et al.* realisiert.<sup>[140]</sup> Dies geschieht durch Umsetzung des 4,4'-Di-*tert*-butyl-[2,2'-bipyridin]-6-carbonitril mit Natriumazid und Ammoniumchlorid in Dimethylformamid (Schema 3.12).<sup>[140]</sup> Das Reaktionsgemisch wird für drei Tage bei 130 °C gerührt und nach beendeter Reaktion kann das Produkt durch die Zugabe von 0.1 molarer Salzsäure ausgefällt werden.





Im Gegensatz zu dem Vorgängersystem HN<sub>4</sub>bipy wird dieser Ligand nach der Aufarbeitung mit Salzsäure in Form seines Hydrochlorids HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HCl isoliert. In kristalliner Form erhält man das Produkt aus einer heiß-gesättigten *iso*-Propanol-Lösung in sehr guter Ausbeute (87%). Die bei der Zellkonstantenbestimmung erhaltenen Daten stimmen mit den bereits bekannten Werten überein.

Weiterhin wurde die Reinheit des Ligandensystems durch <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie ermittelt, wobei beide Spektren die erwarteten Signale für diese heteroaromatische Spezies zeigen. Auch in den ESI-Massenspektren des kristallinen Produkts in Chloroform kann der Molekülpeak [M-Cl<sup>-</sup>]<sup>+</sup> bei m/z = 337.22 amu zweifelsfrei zugeordnet werden. Dies bestätigt die Annahme, dass das Produkt nicht nur in sehr guter Ausbeute, sondern auch in hoher Reinheit synthetisiert werden konnte.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen führt dazu, dass bei allen drei Syntheseschritten eine Ausbeute von mindestens 65% isoliert werden kann. Die Gesamtausbeute an  $HN_4tBubipy \cdot HCI$  über alle drei Stufen liegt bei 42%.

### 3.5.3 Darstellung der Sm- und Eu-Komplexe

Das Komplexierungsverhalten des dargestellten Ligandensystems HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HCl wurde zunächst direkt durch Reaktion des Hydrochlorids mit Samarium(III)nitrat in *iso*-Propanol getestet. Sowohl bei dieser Reaktion als auch bei abgewandelten Synthesebedingungen unter Verwendung höherer Reaktionstemperaturen, anderer Lösungsmittel und verschiedener Samarium(III)-Edukte wird lediglich das Hydrochlorid des HN<sub>4</sub>*t*Bubipy-Liganden nach der Reaktion isoliert. Somit sitzt das Chloridanion sehr fest in der Koordinationstasche von HN<sub>4</sub>*t*Bubipy und kann nicht durch die angewandten Synthesebedingungen verdrängt werden.

Da der Neutralligand  $HN_4tBubipy$  trotz Anpassung der Aufarbeitungsschritte nicht direkt aus der dritten Synthesestufe dargestellt werden konnte, wurde das Hydrochlorid mit Silber(I)nitrat umgesetzt. Die Durchführung dieser Reaktion fand im Zwei-Phasen-System statt und nach Abtrennung des ausgefallenen Silber(I)chlorids und Einengen der organischen Phase liegt der Ligand als entsprechendes Hydronitrat  $HN_4tBubipy \cdot HNO_3$  (**21**) vor (Schema 3.13).





Die Darstellung von **21** hat den Vorteil, dass das Nitratanion allgemein besser dissoziiert als das Chloridanion und sich somit auch besser aus der Koordinationstasche von HN<sub>4</sub>*t*Bubipy lösen sollte. Weiterhin finden die Extraktionsversuche im SANEX-Prozess in salpetersaurem Medium statt, was vermuten lässt, dass der Ligand auch hier in Form seines Hydronitrats vorliegt. In kristalliner Form kann **21** für die Röntgenstrukturanalyse aus einer heiß-gesättigten *iso*-Propanol-Lösung isoliert werden (Abbildung 3.47).



Abbildung 3.47: Festkörperstruktur von HN<sub>4</sub>tBubipy·HNO<sub>3</sub> (21). Zur besseren Übersicht werden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-N1 1.345(3), C5-N1 1.340(3), C5-C11 1.472(3), C6-N2 1.349(3), C10-N2 1.334(3), C11-N6 1.324(3), C11-N3 1.330(3), N3-N4 1.358(3), N4-N5 1.298(3), N5-N6 1.362(3); N1-C1-C6 114.3(2), N1-C5-C11 115.4(2), N2-C6-C1 115.6(2), N6-C11-N3 109.0(2), N6-C11-C5 126.6(2), N3-C11-C5 124.4(2), C5-N1-C1 117.0(2), C10-N2-C6 122.2(2), C11-N3-N4 108.3(2), N5-N4-N3 106.2(2), N4-N5-N6 110.8(2), C11-N6-N5 105.6(2).

Verbindung **21** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P_{2_1}/n$  mit insgesamt vier Molekülen des Produktes in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht somit aus einem Molekül HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HNO<sub>3</sub>, wobei sowohl das Tetrazol als auch ein Pyridin in protonierter Form vorliegen. Beide Protonen an den Stickstoffatomen N2 und N3 sind über Wasserstoffbrücken jeweils mit dem Sauerstoffatom O1 des Nitratanions verknüpft (Abbildung 3.47).

Die N-N-Abstände im Tetrazolring betragen 1.358(3) Å (N3-N4), 1.298(3) Å (N4-N5) und 1.362(3) Å (N5-N6), die beiden C-N-Abstände liegen bei 1.330(3) Å (C11-N3) und 1.324(3) Å (C11-N6). Das Vorgängersystem HN<sub>4</sub>bipy zeigt sehr ähnliche Bindungslängen: Für die C-N-Abstände ergibt sich 1.339(3) Å (C11-N3) und 1.334(3) Å (C11-N6), für die N-N-Abstände gilt 1.341(3) Å (N3-N4), 1.328(3) Å (N4-N5) und 1.347(2) Å (N5-N6).<sup>[113]</sup> Für **21** beträgt der C-N-C-Winkel im protonierten Pyridinring 122.2(2)° (C10-N2-C6) und ist damit um etwa 5° größer als der analoge nicht protonierte Pyridinring (C5-N1-C1: 117.0(2)°). Diese Aufweitung des C-N-C-Winkels wird in der Literatur mit dem elektronenziehenden Effekt des Pyridiniumprotons begründet.<sup>[143]</sup>

Neben der Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde Verbindung 21 mithilfe von <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR- und Raman-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. HN<sub>4</sub>tBubipy HNO<sub>3</sub> zeigt im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum im Vergleich zu HN4tBubipy HCl eine erwartete Verschiebung der Signale um 0.2 - 0.3 ppm zu höherem Feld. Dies trifft sowohl für die fünf Protonen am Bipyridin-Grundgerüst, als auch für die Protonen der tert-butyl-Gruppen des Liganden zu. Im ESI-Massenspektrum kann der Molekülpeak  $[M-NO_3]^+$  bei m/z = 337.21 amu zugeordnet werden, darüber hinaus spricht ein weiteres Signal bei m/z = 673.41 amu für die Bildung eines dimeren Adduktes [2M-2NO<sub>3</sub>-H]<sup>+</sup>. Die Elementaranalyse liefert in mehreren Messungen konstant zu niedrige Kohlenstoffwerte, was ein Hinweis auf Verunreinigungen durch schlecht abgetrenntes Silber(I)chlorid oder nicht umgesetztes Edukt sein kann.

Auch mit Verbindung **21** wurde das Komplexierungsverhalten des Ligandensystems durch die Reaktion von drei Äquivalenten  $HN_4tBubipy \cdot HNO_3$  mit einem Äquivalent  $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_6]$  (Ln = Sm, Eu) in Acetonitril untersucht. Die entstandene rosafarbene Lösung wird für 9 Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei die Reaktionslösung eine leicht gelbliche Verfärbung annimmt. Durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung können die Verbindungen  $[Ln(N_4tBubipy)(NO_3)_3(H_2O)]$  [ $HN_4tBubipyH$ ]<sup>+</sup> (Ln = Sm (**22**), Eu (**23**)) in mäßigen Ausbeuten (**22**: 25%, **23**: 15%) isoliert werden (Schema 3.14).



**Schema 3.14:** Synthese von  $[Ln(N_4tBubipy)(NO_3)_3(H_2O)]^{-}[HN_4tBubipyH]^{+}$  (Ln = Sm (22), Eu (23)).

In den isolierten Komplexen **22** und **23** koordiniert der Ligand einmal in seiner deprotonierten Form (N<sub>4</sub>*t*Bubipy) an das Zentralmetall. Die Koordinationssphäre des Zentralmetalls wird weiterhin von drei Nitratgegenionen und einem Wassermolekül abgesättigt. Um die Ladung der entstandenen anionischen Verbindung auszugleichen, fungiert ein weiteres Molekül [HN<sub>4</sub>*t*BubipyH]<sup>+</sup> als Gegenkation und sorgt für die notwendige Elektroneutralität.

Im Gegensatz zu dem Vorgängersystem  $HN_4$ bipy, das in den Komplexverbindungen zweimal an das Zentralmetall koordiniert,<sup>[113]</sup> ist das  $HN_4t$ Bubipy nicht in der Lage, die Nitrat-Gegenionen zu verdrängen, was zu der einfachen Koordination des  $HN_4t$ Bubipy an das jeweilige Zentralmetall führt. Aufgrund dieser lediglich einfachen Koordination des  $HN_4t$ Bubipy und um das Auskristallisieren des restlichen Liganden neben dem gewünschten Komplex zu vermeiden, wurden die eingesetzten Äquivalente des Ligandensystems im weiteren Verlauf der Untersuchungen auf eins gekürzt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Die Verbindungen **22** und **23** wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse, ESI-Massenspektrometrie sowie IR- bzw. Raman-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert.

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse konnten Einkristalle für beide Verbindungen durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung erhalten werden. Verbindungen **22** und **23** sind isostrukturell und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\overline{1}$  mit jeweils zwei Molekülen des anionischen Komplexes inklusive Gegenkation sowie vier Molekülen Acetonitril in der Elementarzelle.



Übersicht Abbildung 3.48: Festkörperstruktur von 22. Zur besseren werden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und freien Lösungsmittel nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: 22: N1-C1 1.345(13), N1-C5 1.352(12), C5-C11 1.455(13), C1-C6 1.483(13), C6-N2 1.361(12), C11-N3 1.340(12), N1-Sm 2.581(8), N2-Sm 2.575(9), N3-Sm 2.493(8), O1-Sm 2.527(7), O2-Sm 2.455(8), O4-Sm 2.526(7), O5-Sm 2.567(7); N1-C1-C6 115.9(8), N1-C5-C11 114.5(8), C5-N1-C1 117.6(8), N2-C6-C1 115.2(9), N3-C11-C5 121.0(8), O1-Sm-O2 51.3(2), O4-Sm-O5 50.2(2), N2-Sm-N3 124.7(3), N2-Sm-N1 61.9(3), N1-Sm-N3 64.6(2). 23: N1-C1 1.352(7), N1-C5 1.362(7), C5-C11 1.461(8), C1-C6 1.505(8), C6-N2 1.351(7), C11-N3 1.336(7), N1-Eu 2.570(4), N2-Eu 2.560(4), N3-Eu 2.474(4), O1-Eu 2.534(4), O2-Eu 2.432(4), O4-Eu 2.510(4), O5-Eu 2.550(4); N1-C1-C6 114.3(4), N1-C5-C11 113.2(4), C5-N1-C1 116.7(4), N2-C6-C1 115.5(5), N3-C11-C5 121.8(4), O1-Eu-O2 51.55(13), O4-Eu-O5 50.32(12), N2-Eu-N3 125.25(14), N2-Eu-N1 62.10(14), N1-Eu-N3 64.91(14).

In den Komplexen **22** und **23** sind die jeweiligen Zentralmetalle durch die drei Stickstoffatome von N<sub>4</sub>*t*Bubipy<sup>-</sup>, die sechs Sauerstoffatome der zweizähnigen Nitratanionen und durch ein Wassermolekül insgesamt zehnfach koordiniert. Die beiden Pyridin-Substituenten des Liganden weisen ähnliche Bindungsabstände zum jeweiligen Zentralmetall auf (N1-Sm: 2.581(8) Å, N2-Sm: 2.575(9) Å; N1-Eu: 2.570(4) Å, N2-Eu: 2.560(4) Å). Verglichen dazu ist der Bindungsabstand zwischen dem Stickstoffatom N3 des Tetrazol-Substituenten und dem Zentralmetall etwas geringer (N3-Sm: 2.493(8) Å, N3-Eu: 2.474(4) Å).

	Verbindung 22	Verbindung 23
Bisswinkel des	Ln = Sm	Ln = Eu
Liganden HN₄ <i>t</i> Bubipy	r(Sm <sup>3+</sup> ) = 1.272 Å <sup>[4]</sup>	r(Eu <sup>3+</sup> ) = 1.260 Å <sup>[4]</sup>
	(KZ = 9)	(KZ = 9)
N1-Ln-N2	61.9(3)°	62.10(14)°
N1-Ln-N3	64.6(2)°	64.91(14)°
N2-Ln-N3	124.7(3)°	125.25(14)°

**Tabelle 3.8:** Vergleich der Bisswinkel des Liganden HN<sub>4</sub>*t*Bubipy in Verbindung **22** und **23**.

Der Vergleich der Winkel zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen des Liganden und dem jeweiligen Zentralmetall zeigt den Zusammenhang, dass der Winkel mit abnehmendem Ionenradius des Zentralmetalls zunimmt (Tabelle 3.8). So ergeben sich für die Europium-Verbindung **23** insgesamt Bisswinkel, die um 0.2 - 0.6° größer sind als in Verbindung **22** mit Samarium als Zentralmetall ( $r(Sm^{3+}) = 1.272$  Å, KZ = 9;  $r(Eu^{3+}) = 1.260$  Å, KZ = 9).<sup>[4]</sup> Diese Tatsache kann damit erklärt werden, dass sich bei einem kleineren Zentralmetall wie Europium der Abstand zwischen Metall und Ligand verringert (vgl. N1-Eu: 2.570(4) Å und N1-Sm: 2.581(8) Å). Infolge dessen kommen sich Metall und Ligand näher, was zu einer Vergrößerung des Bisswinkels führt.

Um die Annahme zu untermauern, dass **22** und **23** im Festkörper als Ionenpaare vorliegen, wurden ebenfalls Untersuchungen per ESI-Massenspektrometrie angestellt. Die Kationen-Gesamtspektren der Kristalle von den Verbindungen **22** und **23** in Acetonitril sind unten abgebildet (Abbildung 3.49).



Abbildung 3.49: Oben: Gesamtes Positivionen-Spektrum von Verbindung 22. Unten: Gesamtes Positivionen-Spektrum von Verbindung 23.

Im Positivionen-Spektrum der Samarium-Verbindung **22** sind die intensivsten Signale bei m/z = 309.21, 337.22, 1158.55 und 1499.80 amu zu sehen. Analog dazu zeigt das Positivionen-Spektrum von **23** die intensivsten Signale bei m/z = 309.24, 337.24, 1159.68 und 1495.97 amu.

Im Bereich kleinerer Massen kann in beiden Spektren das Signal bei m/z = 337 amu dem protonierten Liganden [HN<sub>4</sub>*t*BubipyH]<sup>+</sup> zugeordnet werden. Das Signal bei m/z =309 amu entspricht dem Zersetzungsprodukt des Liganden, das durch Abspaltung von molekularem Stickstoff entsteht [HN<sub>4</sub>*t*BubipyH-N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Das Auftreten dieser Signalsätze bei beiden Verbindungen unterstützt die Annahme, dass Verbindungen **22** und **23** als Ionenpaare vorliegen. Zumindest kann das Gegenkation  $[HN_4tBubipyH]^+$  in Lösung ebenfalls detektiert werden.

Darüber hinaus sind für die Verbindungen **22** und **23** in Lösung weitere kationische Komplexspezies mit anderen Metall-Ligand-Verhältnissen zu erkennen. Das Signal bei m/z = 1158.55 amu für Verbindung **22** bzw. m/z = 1159.68 amu für Verbindung **23** kann durch Spektrensimulation mit dem Programm IonSpec OMEGA Version 8.0.194 der Verbindung [Ln(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup> (Ln = Sm (**22**), Eu (**23**)) zugeordnet werden (Abbildung 3.50).



**D)** Simuliertes Spektrum für  $[Eu(N_4tBubipy)_3+H]^+$  (23).

Ein weiterer intensiver Signalsatz im höheren Massenbereich ist bei m/z = 1496.80 amu für Verbindung **22** und bei m/z = 1495.98 amu für Verbindung **23** zu sehen. Dabei handelt es sich um die Verbindungen [Ln(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)<sub>3</sub>(HN<sub>4</sub>*t*Bubipy)+H]<sup>+</sup> (Ln = Sm (**22**), Eu (**23**)). Die Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Spektren ist in Abbildung 3.51 gezeigt.





**C)** Simuliertes Spektrum für  $[Sm(N_4tBubipy)_3(HN_4tBubipy)+H]^+$  (22).

**D)** Simuliertes Spektrum für  $[Eu(N_4tBubipy)_3(HN_4tBubipy)+H]^+$  (23).

In Abbildung 3.52 sowie in Abbildung 3.53 sind die Anionen-Gesamtspektren von Verbindung **22** und Verbindung **23** dargestellt. Im Spektrum der Samarium-Verbindung **22** ist das intensivste Signal bei m/z = 946.31 amu zu sehen. Ein weiteres, kleineres Signal liegt bei m/z = 673.10 amu. Das Anionen-Spektrum für Verbindung **23** zeigt im kleineren Massenbereich viele sehr kleine Signale mit hohen, negativen Ladungen. Die beiden deutlichsten Signale können den Massenbereichen bei m/z = 674.12 und 947.34 amu zugeordnet werden.

90



Abbildung 3.52: Gesamtes Negativionen-Spektrum von Verbindung 22.



Abbildung 3.53: Gesamtes Negativionen-Spektrum von Verbindung 23.

Die Auswertung des Negativionen-Spektrums unterstützt die Vermutung, dass im Kristall ein Ionenpaar vorliegt. In beiden Spektren, sowohl für Verbindung **22** als auch für Verbindung **23**, kann das Signal bei m/z = 673.10 bzw. 674.12 amu durch Spektrensimulation der Verbindung [Ln(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Ln = Sm (**22**), Eu (**23**)) zugeordnet werden (Abbildung 3.54 und Abbildung 3.55). Hierbei handelt es sich um den gleichen anionischen Komplex wie in der Festkörperstruktur, jedoch ohne das koordinierende Wassermolekül.



**B**) Simuliertes Spektrum für  $[Sm(N_4tBubipy)(NO_3)_3]^{-}$  (22).





Die anderen zwei intensiven Signale in den Anionen-Spektren im Bereich m/z = 946.31 bzw. 947.34 amu können dem Komplex [Ln(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (Ln = Sm (**22**), Eu (**23**)) zugeordnet werden (Abbildung 3.56).



**D)** Simuliertes Spektrum für  $[Eu(N_4tBubipy)_2(NO_3)_2]$  (22).

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

92

Zusammenfassend konnte das modifizierte HN<sub>4</sub>*t*Bubipy-System erstmals in ausreichender Ausbeute hergestellt werden, um weitere Untersuchungen an diesem Ligandensystem vornehmen zu können.

Die Komplexierungseigenschaften dieses Liganden wurden in Form seines Hydrochlorids und Hydronitrats getestet. Unter Verwendung des Hydronitrats konnten erstmals Komplexverbindungen mit Europium und Samarium isoliert und charakterisiert werden. Die Festkörperstruktur bestätigt, dass der HN<sub>4</sub>*t*Bubipy-Ligand nicht in der Lage ist, die Nitratanionen aus der Koordinationssphäre der Lanthanoidatome zu verdrängen. In Lösung zeigt sich jedoch, dass auch Komplexe mit anderen Metall-Ligand-Verhältnissen gebildet werden. Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen, umfasst der nächste Schritt die Aufklärung des Komplexierungsverhaltens von HN<sub>4</sub>*t*Bubipy gegenüber Cm<sup>3+</sup> mithilfe von TRLFS. Diese Messungen werden von *Martin Maiwald* am Institut für Nukleare Entsorgung (INE) des KIT im Rahmen seiner Masterarbeit unter Anleitung von *Prof. Dr. Petra Panak* durchgeführt. Zum Verfassungszeitpunkt dieser Arbeit liegen aber noch keine Ergebnisse dieser Untersuchungen vor, die in diesem Rahmen diskutiert werden könnten.

# 4 **Experimenteller Teil**

# 4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Arbeitsschritte der durchgeführten Clustersynthesen wurden unter aeroben Bedingungen vorgenommen. Die eingesetzten Reagenzien und Lösungsmittel sind, falls nicht anders angegeben, wie kommerziell erhältlich und ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet worden. Die in dieser Arbeit eingesetzten Peptoidliganden sind von Kooperationspartnern am Institut für Organische Chemie in der Gruppe von Prof. Dr. Stefan Bräse synthetisiert und charakterisiert worden.

Die Handhabung sämtlicher luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen ist explizit in der betreffenden Synthesevorschrift vermerkt und wurde unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Hierzu wurden ausgeheizte Schlenkgefäße an einer Hochvakuumapparatur mit einem Endvakuum von 7.10<sup>-3</sup> mbar verwendet. Vorrats- und Reaktionsgefäße wurden über Schlauchverbindungen oder direkt über Schliffverbindungen an die Apparatur angeschlossen, wiederholt auf Maximalvakuum evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet.

Das Lösungsmittel Dichlormethan wurde über Calciumhydrid unter Stickstoffatmosphäre mehrere Stunden refluxiert und anschließend destilliert. Die Aufbewahrung des trockenen Dichlormethans fand in wiederverschließbaren Glasgeräten unter Stickstoffatmosphäre statt.

Die Einwaage luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen sowie deren längerfristige Aufbewahrung erfolgte in einer mit Argon beschickten Glovebox der Firma *MBraun*.

Als Lösungsmittel für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde deuteriertes Chloroform (CDCl<sub>3</sub>) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO- $d_6$ ) eingesetzt. Die Bezugsquellen für die beiden deuterierten Lösungsmittel sind *Sigma Aldrich* und die *Carl Roth GmbH & Co. KG*.

94

# 4.2 Analytische Methoden

#### NMR-Spektroskopie

Alle <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-Kernresonanzspektren wurden bei Raumtemperatur mit den Geräten *Bruker* Avance 400 MHz oder *Bruker* Avance II 300 MHz aufgenommen. Dabei betragen die jeweiligen Messfrequenzen für die <sup>1</sup>H-NMR Spektren 400 MHz bzw. 300.13 MHz und für die <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektren 100.5 MHz bzw. 75.47 MHz. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm und relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Als Referenz dienen die Restsignale der deuterierten Lösungsmittel.

#### Pulsed Gradient Spin Echo (PGSE)-Diffusionsmessungen/<sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC-NMR

Die in den Abschnitten 3.4.2.4 und 3.4.2.7 besprochenen Spezialmessungen wurden mit Spektrometern des Typs AM 400 und DRX 500 der Firma *Bruker* bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die <sup>89</sup>Y-NMR Daten dient Yttrium(III)nitrat  $(Y(NO_3)_3)$  als interner Standard und die Spektren wurden bei einer Messfrequenz von 24.5 MHz gemessen.<sup>[129]</sup>

#### Massen-Spektrometrie

Die Aufnahme der El-Massenspektren erfolgte an dem Gerät MAT 8200 der Firma *Finnigan.* Die ESI-Massenspektren der fünfzehnkernigen Cluster wurden auf einem *Bruker* Daltonics micrO-TOF-Q Massenspektrometer aufgenommen. Für die Messung der hochauflösenden ESI-Massenspektren in Abschnitt 3.3.2 wurde ein SYNAPT G2S HD Massenspektrometer verwendet. Die Messung aller anderen ESI-Massenspektren wurde auf einem IonSpec Ultima FTICR der Firma *Varian Inc.* durchgeführt. Alle gemessenen Signale beziehen sich auf das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z).

#### Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden mithilfe eines MultiRAM-Spektrometers der Firma *Bruker* gemessen, wobei die Position der jeweiligen Intensitätsbanden im Spektrum in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] angegeben wird.

#### **IR-Spektroskopie**

Die Messung der IR-Spektren erfolgte an einem Tensor 37-Spektrometer, ebenfalls ein Gerät der Firma *Bruker*, wobei auch hier die Lage der verschiedenen Schwingungsbanden in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>] angegeben wird.

#### Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL bzw. Microcube der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* gemessen.

#### Kristallstrukturanalyse

Die Kristallstrukturuntersuchungen wurden auf Diffraktometern des Typs *STOE* IPDS 2 und *STOE* STADIVARI durchgeführt. Als Strahlungsquelle dient bei beiden Geräten eine Molybdän-Anode (Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å). Die *STOE* IPDS 2 Messgeräte verwenden einen nachgeschalteten Graphitmonochromator zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlung, bei dem Diffraktometer des



Typs STADIVARI kommt hierfür eine Einzel-Reflektions-Optik zum Einsatz. Weitere Informationen zur Messung der Kristallstrukturdaten bzw. zur Verfeinerung der aufgenommenen Daten siehe 4.11.1.

#### Lumineszenz Messungen

Die Messung der Absorptions- und Emissionsspektren wurden auf einem Spektrofluorimeter des Typs Jobin Yvon Spex Fluorolog 3 der Firma *Horiba Scientific* aufgenommen (Abschnitt 3.4.2.4 und 3.4.3.6). Als Strahlungsquelle dient eine 450 W Xenon Lampe, weiterhin ist das Gerät mit einem Doppelmonochromator für Absorption und Emission, einer Ulbricht-Kugel und einem Photomultiplier als Detektor ausgestattet.<sup>[130]</sup>

#### *In vitro* Lumineszenz Messungen

Die Aufnahmen der Zellen zur Verdeutlichung der *in vitro* Lumineszenz der fünfzehnkernigen Cluster in Abschnitt 3.4.2.5 wurden mithilfe von konfokaler Fluoreszenzmikroskopie erstellt. Dafür kamen Konfokalmikroskope des Typs *Leica* SP5 und *Leica* SP5 tandem DM(I)6000 zum Einsatz, wobei die Geräte jeweils mit einem HCX PL APO CS 63.0 x 1.20 WATER UV Objektiv ausgestattet sind. Als Anregungsquelle dient ein UV Argon Laser ( $\lambda$  = 368 nm) oder ein Weißlich-Laser ( $\lambda$  = 368 nm, 405 nm). Für die zeitaufgelösten Lumineszenz Untersuchungen (time resolved long-lived luminescence imaging - TRLLM) wurde zusätzlich ein Xenon Blitzlicht und ein Bildverstärker verwendet.<sup>[130]</sup>

#### Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen wurden mithilfe eines Magnetometers mit einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (SQUID) des Typs MPMS-XL der Firma *Quantum Design* untersucht.

# 4.3 Darstellung der Seltenerdmetall-Dimere

#### Allgemeine Synthesevorschrift:

Ein Äquivalent des entsprechenden [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Y, Tb, Dy, Er) wird in MeOH gelöst und zu der entstandenen farblosen Lösung werden zwei Äquivalente DBMH als Feststoff hinzugegeben. Die Lösung verfärbt sich gelb und wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 4 Äquivalenten [NaOAc(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] als Feststoff wird die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein feiner, weißer Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und an Luft getrocknet. Aus einer heiß-gesättigten Lösung des Filtrationsrückstands in DMF kann das Produkt nach ca. einer Woche in Form von kleinen, farblosen Nadeln isoliert werden.

# 4.3.1 [Y(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1)

Der Komplex wurde aus 202 mg (0.67 mmol, 1.00 eq.)  $[YCI_3(H_2O)_6]$ , 299 mg (1.33 mmol, 2.00 eq.) DBMH und 360 mg (2.65 mmol, 4.00 eq.)  $[NaOAc(H_2O)_3]$  in 10 mL MeOH hergestellt. – Ausbeute (auf  $[YCI_3(H_2O)_6]$  bezogen): 54 mg (0.04 mmol, 12%), farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 298 K): *δ* (ppm) = 8.06 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 16H, Ph<sub>DBM</sub>), 7.95 (br s, 2H, CHO), 7.45 (m, 24H, Ph<sub>DBM</sub>), 6.79 (m, 4H, α-C*H*<sub>DBM</sub>), 2.89 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>), 2.73 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>), 1.80 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz, 298 K): *δ* (ppm) = 182.89 (*CO*), 162.79 (*C*HO<sub>DMF</sub>), 140.85 (*i*-Ph), 130.99 (Ph), 128.50 (Ph), 127.77 (Ph), 93.69 (α-*C*H<sub>DBM</sub>), 36.24 (*C*H<sub>3</sub>), 31.23 (*C*H<sub>3</sub>), 24.20 (*C*H<sub>3</sub>). - IR (ATR):  $\tilde{v}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3058 (vw), 2937 (vw), 1664 (w), 1608 (w), 1596 (w), 1585 (m), 1551 (s), 1518 (s), 1478 (m), 1456 (m), 1436 (w), 1404 (m), 1387 (m), 1371 (m), 1341 (w), 1311 (w), 1282 (w), 1223 (w), 1179 (vw), 1157 (vw), 1112 (vw), 1064 (w), 1024 (w), 999 (vw), 956 (vw), 942 (vw), 926 (vw), 865 (vw), 841 (vw), 815 (vw), 782 (vw), 745 (m), 717 (m), 682 (s), 609 (w), 513 (m). - Raman:  $\tilde{v}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (vw), 2939 (vw), 1596 (vs), 1568 (vw), 1554 (vw), 1521 (vw), 1491 (vw), 1444 (vw), 1316 (m), 1284 (s), 1225 (vw), 1187 (vw), 1180 (vw), 1160 (vw), 1154 (vw), 620 (vw), 247 (vw), 203 (vw), 81 (w). - *C*<sub>70</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub>Y<sub>2</sub> (1335.07): berechnet C, 62.97; H, 4.83; N, 2.10; gefunden C, 62.98; H, 4.85; N, 2.10.

# 4.3.2 [Tb(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2)

Der Komplex wurde aus 206 mg (0.55 mmol, 1.00 eq.)  $[TbCl_3(H_2O)_6]$ , 240 mg (1.07 mmol, 2.00 eq.) DBMH und 292 mg (2.15 mmol, 4.00 eq.)  $[NaOAc(H_2O)_3]$  in 10 mL MeOH hergestellt. – Ausbeute (auf  $[TbCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 130 mg (0.09 mmol, 32%), farblose Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3057$  (vw), 2934 (vw), 1662 (s), 1607 (m), 1595 (s), 1583 (s), 1549 (vs), 1516 (vs), 1477 (vs), 1455 (vs), 1400 (vs), 1371 (vs), 1341 (m), 1310 (s),
1281 (m), 1223 (s), 1179 (w), 1157 (vw), 1112 (w), 1064 (m), 1024 (m), 999 (vw), 953 (w), 942 (w), 927 (vw), 865 (vw), 841 (vw), 815 (vw), 782 (w), 745 (vs), 717 (vs), 680 (vs), 608 (m), 510 (s). - Raman:  $\tilde{v}(cm^{-1}) = 3063$  (vw), 2932 (vw), 1596 (w), 1521 (vw), 1491 (vw), 1444 (vw), 1316 (vw), 1284 (w), 1225 (vw), 1187 (vw), 1180 (vw), 1160 (vw), 1064 (vw), 1002 (w), 943 (vw), 794 (vw), 784 (vw), 688 (vw), 676 (vw), 620 (vw), 247 (vw), 200 (vw), 187 (vw), 79 (vw). - C\_{70}H\_{64}N\_2O\_{14}Tb\_2 (1475.11): berechnet C, 57.00; H, 4.37; N, 1.90; gefunden C, 57.02; H, 4.46; N, 1.92.

### 4.3.3 [Dy(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)

Der Komplex wurde aus 201 mg (0.53 mmol, 1.00 eq.)  $[DyCl_3(H_2O)_6]$ , 238 mg (1.06 mmol, 2.00 eq) DBMH und 289 mg (2.12 mmol, 4.00 eq.)  $[NaOAc(H_2O)_3]$  in 10 mL MeOH hergestellt. – Ausbeute (auf  $[DyCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 140 mg (0.09 mmol, 36%), farblose Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3057$  (vw), 2963 (vw), 1662 (m), 1607 (w), 1595 (m), 1584 (m), 1549 (s), 1517 (vs), 1477 (m), 1455 (s), 1434 (w), 1401 (s), 1384 (s), 1371 (s), 1341 (w), 1310 (m), 1282 (w), 1223 (m), 1179 (vw), 1157 (vw), 1112 (w), 1064 (w), 1024 (w), 999 (vw), 954 (vw), 942 (vw), 927 (vw), 865 (vw), 841 (vw), 815 (vw), 782 (vw), 745 (s), 717 (s), 681 (s), 609 (w), 512 (m). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3063$  (vw), 2933 (vw), 1595 (vw), 1520 (vw), 1491 (vw), 1444 (vw), 1315 (w), 1283 (m), 1225 (vw), 1187 (vw), 1180 (vw), 1160 (vw), 1065 (vw), 1025 (vw), 1002 (m), 943 (vw), 793 (vw), 784 (vw), 688 (vw), 674 (vw), 620 (vw), 247 (vw), 205 (vw), 187 (vw), 79 (w). - C<sub>70</sub>H<sub>64</sub>Dy<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (1482.26): berechnet C, 56.72; H, 4.35; N, 1.89; gefunden C, 56.77; H, 4.36; N, 1.87.

#### 4.3.4 [Er(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4)

98

Der Komplex wurde aus 202 mg (0.53 mmol, 1.00 eq.)  $[ErCl_3(H_2O)_6]$ , 238 mg (1.06 mmol, 2.00 eq.) DBMH und 290 mg (2.13 mmol, 4.00 eq.)  $[NaOAc(H_2O)_3]$  in 10 mL MeOH hergestellt. – Ausbeute (auf  $[ErCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 187 mg (0.13 mmol, 48%), farblose Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3057$  (vw), 2935 (vw), 1663 (s), 1608 (m), 1596 (s), 1585 (vs), 1551 (vs), 1518 (vs), 1478 (vs), 1456 (vs), 1436 (s), 1403 (vs), 1387 (vs), 1371 (vs), 1341 (m), 1311 (s), 1282 (m), 1223 (s), 1179 (w), 1157 (vw), 1112 (w), 1064 (m), 1024 (m), 999 (vw), 957 (w), 942 (w), 926 (vw), 866 (vw), 841 (vw), 815 (vw), 782 (w), 745 (vs), 717 (vs), 682 (vs), 610 (m), 514 (s), 458 (vw), 431 (vw), 413 (vw). - Raman:  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3063$  (vw), 2863 (vw), 1596 (vs), 1566 (vw), 1521 (vw), 1491 (w), 1444 (vw), 1316 (s), 1285 (vs), 1226 (vw), 1187 (vw), 1160 (vw), 1066 (vw), 1002 (s), 944 (vw), 794 (vw), 620 (vw), 248 (vw), 208 (vw), 82 (m). - C<sub>70</sub>H<sub>64</sub>Er<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>14</sub> (1491.75): berechnet C, 56.36; H, 4.32; N, 1.88; gefunden C, 55.68; H, 4.08; N, 1.95.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

R

## 4.4 Darstellung der fünfkernigen Seltenerdmetall-Cluster

### Allgemeine Synthesevorschrift:<sup>[23, 57]</sup>

Zu einer Lösung aus drei Äquivalenten KO*t*Bu in MeOH werden 0.8 Äquivalente Ph<sub>2</sub>GlyH und 1.2 Äquivalente DBMH als Feststoffe hinzugegeben. Die entstandene gelbe Lösung wird für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird ein Äquivalent des entsprechenden [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Eu, Gd, Tb) in MeOH gelöst zu der Reaktionslösung langsam hinzu getropft, wobei ein gelblich weißer Niederschlag entsteht. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand der Filtration wird dreimal mit je 5 mL MeOH gewaschen und an Luft getrocknet. Der hellgelbe Feststoff wird mit 5-10 mL heißem CHCl<sub>3</sub> extrahiert und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf -78 °C gekühlt und vorsichtig mit CHCl<sub>3</sub> und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet [CHCl<sub>3</sub>:Hex; 1:3]. Nach ca. 24 Stunden kann das Produkt in Form von gelben, prismenförmigen Einkristallen erhalten werden.

## 4.4.1 $[Eu_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$ (5)

Der Cluster wurde aus 506 mg (1.38 mmol, 1.00 eq.) [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], 249 mg (1.10 mmol, 0.80 eq.) Ph<sub>2</sub>GlyH, 368 mg (1.64 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 463 mg (4.13 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die Salze wurden jeweils in 10 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 49 mg (0.02 mmol, 6%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3621 (vw), 3335 (vw), 3057 (vw), 1653 (vw), 1594 (s), 1547 (vs), 1516 (vs), 1478 (s), 1453 (s), 1409 (s), 1378 (vs), 1304 (s), 1222 (w), 1181 (vw), 1157 (vw), 1125 (vw), 1102 (vw), 1067 (w), 1023 (w), 1008 (w), 940 (vw), 902 (vw), 842 (vw), 802 (vw), 784 (vw), 744 (vs), 718 (s), 686 (vs), 672 (vs), 608 (vs), 595 (s), 515 (s). - Raman:  $\tilde{v}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (vw), 1598 (vs), 1553 (vw), 1520 (vw), 1492 (w), 1444 (vw), 1380 (vw), 1316 (m), 1286 (s), 1226 (vw), 1183 (vw), 1158 (vw), 1130 (vw), 1063 (vw), 1025 (vw), 1001 (vs), 942 (w), 792 (vw), 688 (vw), 618 (vw), 404 (vw), 245 (vw), 183 (vw), 72 (vs). - C<sub>146</sub>H<sub>119</sub>Eu<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>25</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub> (3328.12): berechnet C, 53.41; H, 3.66; N, 1.68; gefunden C, 53.65; H, 3.71; N, 1.70.

## 4.4.2 $[Gd_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$ (6)

Der Cluster wurde aus 500 mg (1.35 mmol, 1.00 eq.)  $[GdCl_3(H_2O)_6]$ , 245 mg (1.08 mmol, 0.80 eq.) Ph<sub>2</sub>GlyH, 364 mg (1.62 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 454 mg (4.05 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die Salze wurden jeweils in 10 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf  $[GdCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 64 mg (0.02 mmol, 8%), gelbliche Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3059$  (vw), 1656 (w), 1595 (m), 1549 (s), 1516 (s), 1478 (s), 1453 (m), 1410 (s), 1380 (vs), 1307 (m), 1223 (w), 1181 (vw), 1157 (vw), 1125 (vw), 1101 (vw), 1068 (w), 1023 (w), 1008 (w), 941 (vw), 843 (vw), 802 (w), 784 (w), 751 (m), 720 (m), 687 (vs), 671 (s), 609 (vs), 519 (s), 432 (m). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3064$  (w), 1599 (vs), 1554 (vw), 1520 (vw), 1492 (w), 1445 (vw), 1385 (vw), 1317 (m), 1287 (m), 1226 (vw), 1184 (vw), 1159 (vw), 1064 (vw), 1026 (vw), 1002 (m), 943 (vw), 793 (vw), 688 (vw), 619 (vw), 405 (vw), 73 (m). - C<sub>146</sub>H<sub>119</sub>Gd<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>25</sub> · 2 CHCl<sub>3</sub> (3354.55): berechnet C, 52.99; H, 3.64; N, 1.67; gefunden C, 52.79; H, 3.60; N, 1.70.

# 4.4.3 $[Tb_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$ (7)

Der Cluster wurde aus 1.01 g (2.70 mmol, 1.00 eq.)  $[TbCl_3(H_2O)_6]$ , 489 mg (2.15 mmol, 0.80 eq.) Ph<sub>2</sub>GlyH, 722 mg (3.22 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 902 mg (8.04 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die Salze wurden jeweils in 20 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf  $[TbCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 46 mg (0.02 mmol, 3%), gelbliche Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 1654$  (vw), 1595 (w), 1548 (w), 1517 (m), 1479 (w), 1452 (w), 1383 (m), 1306 (m), 1235 (vs), 1182 (m), 1126 (s), 983 (s), 941 (w), 803 (w), 747 (m), 719 (m), 695 (s), 670 (m), 610 (m), 521 (m). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3064$  (w), 1599 (vs), 1554 (vw), 1522 (vw), 1492 (w), 1445 (vw), 1385 (vw), 1318 (m), 1288 (m), 1226 (vw), 1184 (vw), 1159 (vw), 1064 (vw), 1026 (vw), 1002 (m), 943 (w), 792 (vw), 688 (vw), 675 (vw), 619 (vw), 405 (vw), 74 (s).

R

## 4.5 Darstellung der eindimensionalen Seltenerdmetall-Polymere

#### Allgemeine Synthesevorschrift:

Die Synthese wurde analog zu der Beschreibung in Abschnitt 4.4 durchgeführt.

## 4.5.1 $[Eu(Ph_2Gly)(DBM)_2(MeOH)]_n$ (8)

Die Verbindung wurde aus 1.01 g (2.75 mmol, 1.00 eq.)  $[EuCl_3(H_2O)_6]$ , 501 mg (2.21 mmol, 0.80 eq.) Ph<sub>2</sub>GlyH, 736 mg (3.28 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 930 mg (8.29 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die Salze wurden jeweils in 20 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf  $[EuCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 100 mg (0.04 mmol, 4%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3629 \text{ (vw)}$ , 3057 (w), 1594 (s), 1548 (s), 1516 (vs), 1477 (s), 1453 (s), 1386 (s), 1307 (m), 1285 (m), 1218 (m), 1177 (m), 1156 (w), 1067 (m), 1023 (m), 987 (m), 938 (m), 901 (m), 840 (w), 812 (w), 783 (m), 743 (s), 720 (s), 688 (vs), 617 (s), 608 (s), 508 (s), 421 (s). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3064 \text{ (w)}$ , 1598 (vs), 1566 (vw), 1521 (vw), 1491 (w), 1444 (vw), 1316 (m), 1286 (vs), 1181 (vw), 1158 (vw), 1065 (vw), 1027 (vw), 1002 (s), 943 (vw), 812 (vw), 791 (vw), 687 (vw), 619 (vw), 180 (vw), 73 (s). -  $C_{135}H_{114}\text{Eu}_3N_3O_{21} \cdot \text{CHCl}_3 \text{ (2689.66)}$ : berechnet C, 60.73; H, 4.31; N, 1.56; gefunden C, 61.01; H, 4.41; N, 1.53.

## 4.5.2 $[Gd(Ph_2Gly)(DBM)_2(MeOH)]_n$ (9)

Die Verbindung wurde aus 1.01 g (2.72 mmol, 1.00 eq.)  $[GdCl_3(H_2O)_6]$ , 490 mg (2.16 mmol, 0.80 eq.) Ph<sub>2</sub>GlyH, 724 mg (3.23 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 920 mg (8.20 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die Salze wurden jeweils in 20 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf  $[GdCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 112 mg (0.04 mmol, 5%), gelbliche Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3631$  (vw), 3058 (w), 1594 (vs), 1549 (vs), 1516 (vs), 1477 (vs), 1454 (vs), 1387 (vs), 1307 (s), 1285 (s), 1218 (s), 1177 (m), 1156 (m), 1122 (w), 1067 (s), 1024 (m), 988 (m), 938 (s), 902 (m), 840 (w), 813 (m), 783 (m), 742 (vs), 720 (vs), 688 (vs), 618 (vs), 608 (vs), 511 (vs), 426 (vs). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3064$  (w), 1598 (vs), 1566 (vw), 1521 (vw), 1491 (w), 1444 (vw), 1391 (vw), 1316 (s), 1285 (vs), 1222 (vw), 1180 (vw), 1158 (vw), 1065 (vw), 1026 (vw), 1002 (s), 943 (vw), 812 (vw), 790 (vw), 687 (vw), 619 (vw), 405 (vw), 179 (vw), 73 (s). - C<sub>135</sub>H<sub>114</sub>Gd<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>21</sub> · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2756.00): berechnet C, 59.71; H, 4.32; N, 1.52; gefunden C, 59.50; H, 4.07; N, 1.58.



## 4.6 Darstellung der neunkernigen Seltenerdmetall-Cluster

#### Allgemeine Synthesevorschrift:<sup>[82]</sup>

Zu einer Lösung aus drei Äquivalenten NaOH in EtOH werden drei Äquivalente acacOEt gegeben. Die entstandene gelbliche Lösung wird 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird eine Lösung aus einem Äquivalent [TbCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] in EtOH langsam zugetropft, wobei ein heller, flockiger Niederschlag entsteht. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter Hochvakuum entfernt und der Rückstand in heißem EtOH gelöst. Das Produkt kann in Form von farblosen Würfeln innerhalb von 12 Stunden durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung aus EtOH isoliert werden.

# 4.6.1 [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] (10)

Der Cluster wurde aus 1.00 g (2.69 mmol, 1.00 eq.) [TbCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], 1 mL (1.02 g, 7.84 mmol, 3.00 eq.) acacOEtH und 322 mg (8.05 mmol. 3.00 eq.) NaOH hergestellt. Die Lösungen wurden mit jeweils 20 mL EtOH angesetzt. – Ausbeute (auf [TbCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 407 mg (0.11 mmol, 37%), farblose Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3283$  (vw), 2981 (vw), 1717 (vw), 1640 (s), 1612 (s), 1545 (s), 1513 (vs), 1475 (w), 1445 (w), 1408 (m), 1364 (m), 1299 (w), 1249 (vs), 1166 (vs), 1094 (m), 1058 (s), 1013 (s), 965 (s), 858 (w), 784 (vs), 600 (w), 563 (w), 458 (m). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3095$  (vw), 2976 (s), 2920 (vs), 2874 (w), 2769 (vw), 2715 (vw), 1660 (vw), 1625 (vw), 1552 (s), 1515 (m), 1449 (w), 1417 (w), 1361 (w), 1300 (vw), 1257 (w), 1172 (w), 1115 (vw), 1064 (vw), 1028 (vw), 975 (s), 862 (vw), 736 (vw), 602 (vw), 566 (vw), 461 (vw), 419 (vw), 354 (m), 284 (vw), 162 (w), 74 (vs). - ESI-MS (MeOH, positiv): m/z = 3666.33 ([M+H]<sup>+</sup>), 3652.32 ([M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O+CH<sub>3</sub>O+H]<sup>+</sup>), 3638.31 ([M-2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O+2CH<sub>3</sub>O+H]<sup>+</sup>), 3624.31 ([M-3C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O+3CH<sub>3</sub>O+H]<sup>+</sup>). - HR-ESI-MS (DCM, positiv): m/z = 3666.249 ([M+H]<sup>+</sup>).

R

# 4.7 Darstellung der Verbindungen [Ln(DBMOMe)<sub>3</sub>]

#### Allgemeine Synthesevorschrift:

Zu einer Lösung aus drei Äquivalenten KO*t*Bu in MeOH werden zwei Äquivalente DBMHOMe als Feststoff gegeben. Die entstandene orange Lösung wird 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird eine Lösung aus einem Äquivalent des jeweiligen [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Y, Eu, Dy) in MeOH langsam zugetropft, wobei ein heller, flockiger Niederschlag entsteht. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit ca. 5 mL MeOH gewaschen und an Luft getrocknet. Der Filtrationsrückstand wird in DMF gelöst und durch langsame Diffusion von Wasser in die Mutterlauge kann das Produkt nach ca. einer Woche in Form von gelblichen, kristallinen Nadeln isoliert werden.

# 4.7.1 [Y(DBMOMe)<sub>3</sub>] (11)

Der Komplex wurde aus 173 mg (1.54 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu, 288 mg (1.01 mmol, 2.00 eq.) DBMHOMe und 156 mg (0.51 mmol, 1.00 eq.) [YCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] hergestellt. Die Salze wurden in jeweils 10 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf [YCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 126 mg (0.13 mmol, 26%), gelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 8.03 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.7 Hz, 12H, Ph<sub>DBM</sub>), 6.92 (d,  ${}^{3}J_{HH}$  = 9.0 Hz, 12H, Ph<sub>DBM</sub>), 6.77 (s, 3H,  $\alpha$ -CH), 3.80 (s, 18H, CH<sub>3</sub>). -  ${}^{13}C{}^{1}H{}$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 75 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 182.08 (*C*O), 161.77 (*i*-Ph), 133.15 (Ph), 129.58 (*i*-Ph), 113.77 (Ph), 92.71 ( $\alpha$ -CH), 55.73 (CH<sub>3</sub>). - IR (ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3001 (vw), 2961 (vw), 2834 (vw), 1669 (vw), 1600 (m), 1589 (m), 1523 (vs), 1488 (vs), 1461 (s), 1437 (m), 1426 (s), 1412 (m), 1383 (vs), 1295 (s), 1255 (vs), 1223 (vs), 1182 (vs), 1126 (s), 1104 (s), 1059 (w), 1017 (vs), 969 (w), 938 (w), 847 (s), 812 (w), 790 (vs), 704 (w), 644 (m), 622 (w), 596 (m), 513 (vs), 467 (s). - Raman:  $\tilde{v}(cm^{-1}) =$ 3069 (vw), 3020 (vw), 3003 (vw), 2846 (vw), 2835 (vw), 1603 (vs), 1555 (w), 1526 (m), 1510 (s), 1416 (m), 1308 (s), 1297 (vs), 1260 (vw), 1226 (m), 1183 (s), 1128 (vw), 1063 (vw), 1025 (vw), 940 (w), 798 (w), 757 (vw), 733 (vw), 646 (vw), 635 (vw), 625 (vw), 524 (vw), 512 (vw), 475 (vw), 416 (vw), 349 (vw), 336 (vw), 314 (vw), 301 (vw), 263 (vw), 218 (vw), 99 (w), 86 (m). - EI-MS (70eV, 380°C): m/z (%) = 938 ([M]<sup>+</sup>, 2), 664 (77), 655 ([M-(DBMOMe)]<sup>+</sup>, 4), 530 (46), 298 (60), 284 ([C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 98), 267  $([C_{17}H_{15}O_3]^+, 13), 253 ([C_{16}H_{13}O_3]^+; 9), 177 ([C_7H_7O]^+, 25), 166 (38), 135 ([C_8H_7O_2]^+, 13))$ 100), 107 ( $[C_7H_7O]^+$ , 78). -  $C_{51}H_{45}O_{12}Y \cdot 0.3 C_3H_7NO$  (960.74): berechnet C, 64.88; H, 4.94; N, 0.44; gefunden C, 64.41; H, 5.09; N, 0.16.

# 4.7.2 [Eu(DBMOMe)<sub>3</sub>] (12)

Der Komplex wurde aus 923 mg (8.23 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu, 1.55 g (5.45 mmol, 2.00 eq.) DBMHOMe und 1.09 g (2.97 mmol, 1.00 eq.) [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] hergestellt. Die Salze wurden in jeweils 20 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 246 mg (0.25 mmol, 8%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3066$  (vw), 3000 (vw), 2982 (vw), 2959 (vw), 2934 (vw), 2834 (vw), 1667 (vw), 1600 (w), 1589 (w), 1521 (s), 1487 (vs), 1461 (s), 1437 (m), 1425 (m), 1411 (m), 1377 (s), 1294 (s), 1255 (s), 1223 (s), 1181 (vs), 1125 (s), 1105 (s), 1057 (w), 1017 (s), 968 (vw), 937 (w), 847 (s), 812 (w), 789 (vs), 733 (vw), 703 (w), 669 (vw), 643 (m), 621 (w), 594 (m), 509 (s), 466 (s). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3068$  (vw), 3021 (vw), 3001 (vw), 2840 (vw), 1603 (s), 1553 (vw), 1525 (vw), 1509 (w), 1490 (vw), 1466 (vw), 1438 (vw), 1415 (vw), 1308 (w), 1297 (s), 1258 (vw), 1225 (vw), 1182 (vw), 1127 (vw), 939 (vw), 798 (vw), 756 (vw), 733 (vw), 644 (vw), 635 (vw), 624 (vw), 521 (vw), 509 (vw), 333 (vw), 216 (vw), 80 (vw). - EI-MS (70eV, 360°C): m/z (%) = 1002 ([M]<sup>+</sup>, 4), 719 ([M-(DBMOMe)]<sup>+</sup>, 3), 664 (77), 558 (62), 530 (89), 424 (77), 294 (83), 284 ([C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 100), 267 ([C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 69), 253 ([C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 69), 241 (57), 177 ([C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 86), 166 (75), 150 ([C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 90), 135 ([C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 128 (76), 121 (84), 109 (89), 107 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 89). - C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>EuO<sub>12</sub> · 1.5 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO (1111.52): berechnet C, 59.97; H, 5.03; N, 1.89; gefunden C, 59.53; H, 4.48; N, 1.56.

## 4.7.3 [Dy(DBMOMe)<sub>3</sub>] (13)

Der Komplex wurde aus 626 mg (5.58 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu, 1.08 g (3.73 mmol, 2.00 eq.) DBMHOMe und 702 mg (1.87 mmol, 1.00 eq.) [DyCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] hergestellt. Die Salze wurden in jeweils 20 mL MeOH gelöst. – Ausbeute (auf [DyCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 226 mg (0.22 mmol, 12%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3001$  (vw), 2961 (vw), 2834 (vw), 1668 (vw), 1600 (m), 1589 (m), 1522 (s), 1488 (vs), 1461 (s), 1437 (m), 1425 (s), 1411 (m), 1379 (s), 1295 (s), 1255 (s), 1223 (s), 1181 (vs), 1125 (s), 1104 (s), 1058 (w), 1017 (s), 967 (w), 937 (m), 847 (s), 812 (m), 790 (vs), 703 (m), 643 (m), 622 (m), 595 (m), 511 (s), 466 (s), 414 (w). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3068$  (vw), 3053 (vw), 3019 (vw), 3002 (vw), 2847 (vw), 2836 (vw), 2728 (vw), 2604 (vw), 1602 (w), 1553 (vw), 1524 (vw), 1509 (w), 1415 (vw), 1308 (m), 1296 (vs), 1258 (vw), 1225 (w), 1183 (m), 1127 (vw), 1060 (vw), 1022 (vw), 940 (w), 797 (vw), 756 (vw), 732 (vw), 645 (vw), 635 (vw), 624 (vw), 525 (vw), 512 (vw), 474 (vw), 337 (vw), 313 (vw), 251 (vw), 218 (vw), 181 (vw), 83 (m). - EI-MS (70eV, 370°C): m/z (%) = 1013 ([M]<sup>+</sup>, 0.06), 664 (24), 530 (80), 294 (90), 284 ([C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 98), 267 ([C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 10), 253 ([C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 7), 177 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 25), 166 (44), 150 ([C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 77), 135 ([C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 100), 107 ([C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 81). - C<sub>51</sub>H<sub>45</sub>DyO<sub>12</sub> (1012.41): berechnet C, 60.50; H, 4.48; gefunden C, 59.98; H, 4.78; N, 0.17.

104

## 4.8 Darstellung der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster

#### Allgemeine Synthesevorschrift bei Verwendung von PepHNHtBoc:<sup>[129]</sup>

Eine Lösung aus drei Äquivalenten KO*t*Bu in MeOH wird mit 0.59 Äquivalenten festem PepHNH*t*Boc·HCI versehen und die resultierende farblose Suspension wird für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend tropft man langsam eine Lösung aus 0.67 Äquivalenten DBMH in MeOH hinzu, wobei sich die Reaktionsmischung gelblich verfärbt. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 45 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, tropft man eine weitere Lösung aus einem Äquivalent des entsprechenden [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Eu) in MeOH hinzu. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter Hochvakuum entfernt. Der getrocknete Rückstand wird mit heißem DMF extrahiert und nochmals filtriert. Das Produkt in kristalliner Form erhält man nach einem Monat durch langsame Diffusion von Wasser in das Filtrat unter vermindertem Druck. Die Kristalle können in Form von gelben Prismen isoliert werden.

## 4.8.1 $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$ (14)

Der Cluster wurde aus 919 mg (8.19 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu, 533 mg (1.61 mmol, 0.59 eq.) PepHNH*t*Boc·HCl, 413 mg (1.84 mmol, 0.67 eq.) DBMH und 1.01 g (2.75 mmol, 1.00 eq.) [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. - Ausbeute (auf [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 701 mg (0.06 mmol, 40%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3346$  (vw), 2975 (vw), 2928 (vw), 1707 (w), 1666 (w), 1588 (s), 1552 (vs), 1518 (vs), 1479 (s), 1453 (s), 1385 (vs), 1312 (m), 1286 (w), 1249 (w), 1224 (w), 1166 (m), 1096 (w), 1068 (w), 1024 (w), 1000 (w), 941 (w), 923 (w), 860 (w), 784 (m), 749 (m), 721 (s), 687 (s), 668 (m), 608 (vs), 517 (s). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3066$  (w), 2969 (vw), 2934 (w), 1598 (vs), 1492 (w), 1445 (vw), 1316 (m), 1287 (s), 1183 (vw), 1063 (vw), 1002 (m), 942 (vw). - ESI-MS (EtOH, positiv): m/z = 3946.1 ([M-2CI]<sup>2+</sup>). - Schmelzpunkt: 258°C.

#### Allgemeine Synthesevorschrift bei Verwendung von PepHBr:

Es werden drei Äquivalente KO*t*Bu in MeOH gelöst und die farblose Lösung wird mit 0.8 Äquivalenten festem PepHBr·HCl versehen. Nachdem die farblose Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, tropft man langsam eine Lösung aus 1.2 Äquivalenten DBMH in MeOH hinzu. Die Suspension verfärbt sich gelb und wird für weitere 45 Minuten gerührt. Im Anschluss tropft man eine Lösung aus einem Äquivalent [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Y, Eu, Tb, Dy) in MeOH langsam zu der Reaktionsmischung, die sich merklich verdichtet. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand der Filtration wird mehrmals mit ca. 5 mL MeOH gewaschen und an Luft



getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird mit heißem  $CHCl_3$  extrahiert und nochmals filtriert. Das gelbe Filtrat wird auf -78 °C gekühlt und vorsichtig mit  $CHCl_3$  und anschließend mit *n*-Hexan überschichtet [CHCl\_3:Hex; 1:3]. Nach ca. 24 Stunden kann das Produkt in Form von gelben, prismenförmigen Einkristallen erhalten werden.

## 4.8.2 $[Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$ (15)

Der Cluster wurde aus 1.00 g (3.31 mmol, 1.00 eq.)  $[YCI_3(H_2O)_6]$ , 740 mg (2.64 mmol, 0.80 eq.) PepHBr·HCl, 893 mg (3.98 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 1.11 g (9.89 mmol, 3.00 eq.) KOtBu hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. – Ausbeute (auf  $[YCI_3(H_2O)_6]$  bezogen): 411 mg (0.06 mmol, 29%), gelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.67 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 20H, Ph<sub>PenBr</sub>), 7.59 (d,  ${}^{3}J_{HH}$  = 7.8 Hz, 20H, Ph<sub>PepBr</sub>), 7.27 (t,  ${}^{3}J_{HH}$  = 7.4 Hz, 20H, Ph<sub>DBM</sub>), 7.11-7.03 (m, 40H, Ph<sub>DBM</sub>), 6.93 (t,  ${}^{3}J_{HH}$  = 7.7 Hz, 20H, Ph<sub>DBM</sub>), 6.85 (m, 20H, Ph<sub>DBM</sub>), 6.25 (s, 10H, α-CH<sub>DBM</sub>), 4.97 (s, 10H, OH<sub>Cluster</sub>), 4.56 (br s, 10H, NH<sub>PepBr</sub>), 4.01 (d, 10H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Hz, CH<sub>2,PepBr</sub>), 3.50 (s, 10H, OH<sub>Cluster</sub>), 3.23-2.97 (m, 30H, CH<sub>2,PepBr</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 185.80 (*C*O), 183.66 (*C*O), 182.99 (*C*O), 178.88 (CO), 139.81 (i-Ph), 139.53 (i-Ph), 136.39 (i-Ph), 132.48 (Ph), 131.49 (Ph), 130.56 (Ph), 130.45 (Ph), 128.72 (Ph), 128.53 (Ph), 127.97 (Ph), 127.23 (Ph), 127.20 (Ph), 126.70 (Ph), 126.45 (Ph), 124.24 (Ph), 123.27 (Ph), 121.03 (Ph), 94.91 (α- $CH_{\text{DBM}}$ ), 53.45 ( $CH_{2,\text{PepBr}}$ ), 51.64 ( $CH_{2,\text{PepBr}}$ ). - IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3643$  (vw), 3187 (vw), 3059 (vw), 2933 (vw), 1591 (vs), 1553 (vs), 1520 (s), 1478 (m), 1452 (s), 1388 (vs), 1310 (m), 1223 (w), 1181 (w), 1157 (vw), 1126 (w), 1098 (w), 1069 (m), 1025 (w), 1012 (w), 1000 (w), 942 (w), 914 (w), 837 (w), 804 (w), 786 (m), 749 (m), 718 (s), 686 (s), 654 (s), 609 (vs), 520 (s), 412 (vs). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3064$  (w), 2917 (vw), 1599 (vs), 1561 (vw), 1525 (vw), 1492 (w), 1445 (vw), 1399 (vw), 1318 (s), 1290 (s), 1225 (vw), 1183 (vw), 1159 (vw), 1066 (vw), 1026 (vw), 1002 (s), 944 (vw), 843 (vw), 792 (vw), 688 (vw), 632 (vw), 619 (vw), 405 (vw), 248 (vw), 75 (s). - ESI-MS (CHCl<sub>3</sub>, positiv): m/z = 3221.46 ([M-2Cl<sup>-</sup>]<sup>2+</sup>). - C<sub>240</sub>H<sub>220</sub>Br<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>10</sub>O<sub>60</sub>Y<sub>15</sub> · 4 CHCl<sub>3</sub> (6991.76): berechnet C, 41.92; H, 3.23; N, 2.00; gefunden C, 41.84; H, 3.52; N, 2.15.

## 4.8.3 $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$ (16)

Der Cluster wurde aus 1.00 g (2.73 mmol, 1.00 eq.) [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], 614 mg (2.19 mmol, 0.80 eq.) PepHBr·HCl, 735 mg (3.28 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 925 mg (8.24 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. – Ausbeute (auf [EuCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] bezogen): 283 mg (0.04 mmol, 21%), gelbliche Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3189$  (vw), 2919 (vw), 1588 (vs), 1550 (vs), 1518 (vs), 1478 (s), 1452 (s), 1442 (s), 1381 (vs), 1309 (m), 1222 (w), 1180 (vw), 1157 (vw), 1095 (w), 1069 (m), 1024 (w), 1012 (w), 999 (w), 940 (w), 912 (w), 837 (w), 805 (w), 790 (m), 750 (s), 717 (s), 686 (s), 631 (s), 608 (vs), 536 (s), 516 (s). - Raman:  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3064$ 

106

(vw), 2938 (vw), 1599 (vs), 1558 (vw), 1522 (vw), 1492 (vw), 1444 (vw), 1386 (vw), 1317 (m), 1288 (s), 1225 (vw), 1183 (vw), 1159 (vw), 1065 (vw), 1026 (vw), 1002 (m), 942 (vw), 792 (vw), 687 (vw), 632 (vw), 619 (vw), 405 (vw), 247 (vw), 73 (m). - ESI-MS (CHCl<sub>3</sub>, positiv): m/z = 3816.98, 3694.49 ([M-2Cl<sup>-</sup>]<sup>2+</sup>), 2451.36 ([M-3Cl<sup>-</sup>]<sup>3+</sup>). - C<sub>240</sub>H<sub>220</sub>Br<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>Eu<sub>15</sub>N<sub>10</sub>O<sub>60</sub> · 4 CHCl<sub>3</sub> (7937.64): berechnet C, 36.92; H, 2.84; N, 1.76; gefunden C, 36.69; H, 3.11; N, 1.99.

## 4.8.4 $[Tb_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$ (17)

Der Cluster wurde aus 999 mg (2.68 mmol, 1.00 eq.)  $[TbCl_3(H_2O)_6]$ , 604 mg (2.15 mmol, 0.80 eq.) PepHBr·HCl, 722 mg (3.22 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 904 mg (8.06 mmol, 3.00 eq.) KOtBu hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. – Ausbeute (auf  $[TbCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 350 mg (0.05 mmol, 26%), gelbliche Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3636 \text{ (vw)}, 3197 \text{ (w)}, 3057 \text{ (w)}, 2918 \text{ (vw)}, 2821 \text{ (vw)}, 1589 \text{ (vs)},$ 1551 (vs), 1519 (vs), 1478 (s), 1452 (s), 1418 (m), 1383 (vs), 1309 (s), 1222 (m), 1180 (w), 1157 (w), 1098 (w), 1068 (m), 1024 (w), 1012 (m), 999 (m), 941 (m), 914 (m), 838 (m), 804 (m), 786 (m), 750 (s), 717 (vs), 686 (vs), 651 (s), 608 (vs), 517 (vs). - Raman:  $\tilde{v}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (vw), 2917 (vw), 1599 (vs), 1560 (vw), 1523 (vw), 1492 (vw), 1445 (vw), 1388 (vw), 1317 (m), 1288 (m), 1226 (vw), 1183 (vw), 1159 (vw), 1130 (vw), 1065 (vw), 1026 (vw), 1002 (m), 943 (vw), 843 (vw), 792 (vw), 688 (vw), 632 (vw), 620 (vw), 406 (vw), 246 (vw), 188 (vw), 74 (m). - ESI-MS (CHCl<sub>3</sub>, positiv): 3746.57  $([M-2Cl^{-}]^{2+}),$ m/z= 4077.78. 2486.06 ([M-3Cl<sup>-</sup>]<sup>3+</sup>). C<sub>240</sub>H<sub>220</sub>Br<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>10</sub>O<sub>60</sub>Tb<sub>15</sub> · 3 CHCl<sub>3</sub> (7922.69): berechnet C, 36.84; H, 2.84; N, 1.77; gefunden C, 36.51; H, 3.05; N, 1.87.

## 4.8.5 $[Dy_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$ (18)

Der Cluster wurde aus 997 mg (2.65 mmol, 1.00 eq.)  $[DyCl_3(H_2O)_6]$ , 597 mg (2.13 mmol, 0.80 eq.) PepHBr·HCl, 715 mg (3.19 mmol, 1.20 eq.) DBMH und 895 mg (7.98 mmol, 3.00 eq.) KOtBu hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. – Ausbeute (auf  $[DyCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 379 mg (0.05 mmol, 28%), gelbliche Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3854$  (vw), 3751 (vw), 3630 (vw), 3059 (vw), 2939 (vw), 2847 (vw), 1590 (vs), 1552 (vs), 1519 (s), 1478 (m), 1453 (s), 1386 (vs), 1309 (m), 1223 (w), 1181 (w), 1157 (vw), 1126 (vw), 1099 (w), 1069 (m), 1024 (w), 1012 (w), 1000 (w), 941 (w), 915 (w), 884 (w), 870 (vw), 824 (w), 805 (w), 786 (m), 750 (m), 717 (s), 686 (s), 653 (m), 609 (s), 513 (s). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3063$  (w), 2937 (vw), 2768 (vw), 2593 (vw), 1598 (m), 1557 (vw), 1521 (vw), 1492 (vw), 1444 (vw), 1388 (vw), 1316 (m), 1288 (s), 1224 (vw), 1183 (vw), 1159 (vw), 1128 (vw), 1066 (vw), 1026 (vw), 1002 (s), 943 (vw), 790 (vw), 688 (vw), 632 (vw), 620 (vw), 404 (vw), 288 (vw), 248 (vw), 74 (vs). - ESI-MS (CHCl<sub>3</sub>, positiv): m/z = 3773.56 ([M-2CI]<sup>2+</sup>), 2504.05 ([M-3CI]<sup>3+</sup>). - C<sub>240</sub>H<sub>220</sub>Br<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>Dy<sub>15</sub>N<sub>10</sub>O<sub>60</sub> · 3 CHCl<sub>3</sub> (7976.31): berechnet C, 36.59; H, 2.82; N, 1.76; gefunden C, 36.15; H, 3.05; N, 2.03.



#### Allgemeine Synthesevorschrift bei Verwendung von PepHOMe:

Es werden drei Äquivalente KO*t*Bu in MeOH gelöst und die farblose Lösung wird mit 0.59 Äquivalenten festem PepHOMe·HCl versehen. Nachdem die farblose Suspension 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde, tropft man langsam eine Lösung aus 0.67 Äquivalenten DBMH in MeOH hinzu, die Suspension verfärbt sich gelb und wird für weitere 45 Minuten gerührt. Im Anschluss tropft man eine Lösung aus einem Äquivalent [LnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (Ln = Y, Dy) in MeOH langsam zu der Reaktionsmischung und lässt die Suspension nach vollständiger Zugabe über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats wird unter Hochvakuum entfernt. Der getrocknete Rückstand wird mit heißem DMF extrahiert und nochmals filtriert. Das Produkt in kristalliner Form erhält man nach einem Monat durch langsame Diffusion von Wasser in das Filtrat unter vermindertem Druck. Die Kristalle können in Form von gelblichen Prismen isoliert werden.

## 4.8.6 $[Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepOMe)_{10}CI]CI_4$ (19)

Der Cluster wurde aus 1.01 g (3.33 mmol, 1.00 eq.)  $[YCI_3(H_2O)_6]$ , 453 mg (1.96 mmol, 0.59 eq.) PepHOMe·HCl, 496 mg (2.21 mmol, 0.67 eq.) DBMH und 1.12 g (9.98 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. – Ausbeute (auf  $[YCI_3(H_2O)_6]$  bezogen): 47 mg (0.01 mmol, 4%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3645$  (vw), 3189 (vw), 3060 (vw), 2931 (vw), 2834 (vw), 1591 (vs), 1554 (vs), 1513 (vs), 1479 (m), 1453 (s), 1422 (w), 1388 (vs), 1313 (m), 1301 (m), 1247 (m), 1224 (w), 1177 (w), 1124 (w), 1095 (w), 1068 (w), 1026 (w), 987 (w), 942 (w), 911 (w), 813 (w), 785 (w), 749 (m), 719 (s), 686 (s), 652 (m), 609 (vs), 582 (s), 519 (s), 415 (vs). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3066$  (vw), 2933 (vw), 2835 (vw), 1599 (vs), 1561 (vw), 1525 (vw), 1492 (w), 1445 (vw), 1399 (vw), 1318 (m), 1288 (s), 1227 (vw), 1183 (vw), 1158 (vw), 1067 (vw), 1026 (vw), 1002 (m), 944 (vw), 845 (vw), 817 (vw), 792 (vw), 688 (vw), 639 (vw), 619 (vw), 406 (vw), 248 (vw), 187 (vw), 74 (m). - ESI-MS (DMF, positiv): m/z = 2977.01 ([M-2CI]<sup>2+</sup>), 1293.17. C<sub>250</sub>H<sub>250</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>10</sub>O<sub>70</sub>Y<sub>15</sub> · 7 H<sub>2</sub>O (6151.69): berechnet C, 48.81; H, 4.33; N, 2.28; gefunden C, 48.36; H, 4.26; N, 2.47.

## 4.8.7 $[Dy_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepOMe)_{10}CI]CI_4$ (20)

108

Der Cluster wurde aus 1.03 g (2.73 mmol, 1.00 eq.)  $[DyCl_3(H_2O)_6]$ , 365 mg (1.58 mmol, 0.59 eq.) PepHOMe·HCl, 401 mg (1.79 mmol, 0.67 eq.) DBMH und 894 mg (7.97 mmol, 3.00 eq.) KO*t*Bu hergestellt. Die verschiedenen Lösungen wurden mit jeweils 20 mL MeOH angesetzt. – Ausbeute (auf  $[DyCl_3(H_2O)_6]$  bezogen): 60 mg (0.01 mmol, 5%), gelbe Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3642 (vw), 3186 (vw), 3058 (vw), 2929 (vw), 2835 (vw), 1671 (w), 1590 (vs), 1552 (vs), 1513 (vs), 1478 (s), 1453 (s), 1384 (vs), 1312 (m), 1301 (m), 1248 (m), 1223 (m), 1177 (w), 1157 (w), 1121 (w), 1091 (w), 1067 (w), 1025 (m), 985

109

(w), 941 (w), 910 (w), 813 (w), 784 (w), 749 (m), 721 (s), 687 (s), 645 (m), 609 (s), 580 (s), 518 (s). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3065$  (w), 2910 (vw), 2835 (vw), 2768 (vw), 2593 (vw), 1598 (m), 1559 (vw), 1522 (vw), 1492 (vw), 1444 (vw), 1399 (vw), 1316 (m), 1286 (s), 1224 (vw), 1182 (vw), 1159 (vw), 1128 (vw), 1065 (vw), 1026 (vw), 1002 (s), 943 (vw), 843 (vw), 815 (vw), 790 (vw), 687 (vw), 638 (vw), 619 (vw), 405 (vw), 248 (vw), 186 (vw), 73 (vs). - ESI-MS (DMF, positiv): m/z = 3529.09 ([M-2Cl<sup>-</sup>]<sup>2+</sup>). - C<sub>250</sub>H<sub>250</sub>Cl<sub>5</sub>Dy<sub>15</sub>N<sub>10</sub>O<sub>70</sub> · CH<sub>4</sub>O · 2 H<sub>2</sub>O (7197.57): berechnet C, 41.89; H, 3.61; N, 1.95; gefunden C, 41.63; H, 3.72; N, 2.59.



# 4.9 Darstellung des HN<sub>4</sub>*t*Bubipy-Ligandensystems

#### Synthese von 4,4<sup>-</sup>Di-*tert*-butyl-2,2<sup>-</sup>bipyridin-*N*-oxid:

6.04 g (22.5 mmol, 1.00 eq.) 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin werden in 15 mL Trifluoressigsäure gelöst und mit 3.4 mL (30%, 1.13 g, 33.3 mmol, 1.50 eq.) Wasserstoffperoxid versetzt. Die farblose Lösung wird für ca. 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 60 mL CHCl<sub>3</sub> versetzt. Es werden vorsichtig 60 mL (6 M) NaOH-Lösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird noch zweimal mit je 60 mL 6 M NaOH-Lösung gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Als Rückstand verbleibt ein leicht gelblicher bis farbloser Feststoff, der mehrmals mit Pentan gewaschen wird. Das Produkt kann nach dem Trocknen als farbloses Pulver isoliert werden. - Ausbeute: 4.89 g (17.2 mmol, 77%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 8.94 (dd, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 1H, *CH*<sub>Py</sub>), 8.66 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 1H, *CH*<sub>Py</sub>), 8.26 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 1H, *CH*<sub>Py</sub>), 8.11 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 1H, *CH*<sub>Py</sub>), 7.37 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 5.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H, *CH*<sub>Py</sub>), 7.29 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 1H, *CH*<sub>Py</sub>), 1.40 (s, 9H, *CH*<sub>3</sub>), 1.39 (s, 9H, *CH*<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 160.23 (*C*H<sub>Py</sub>), 150.37 (*C*H<sub>Py</sub>), 150.05 (*C*H<sub>Py</sub>), 149.17 (*C*H<sub>Py</sub>), 146.63 (*C*H<sub>Py</sub>), 139.86 (*C*H<sub>Py</sub>), 124.76 (*C*H<sub>Py</sub>), 122.92 (*C*H<sub>Py</sub>), 122.52 (*C*H<sub>Py</sub>), 121.30 (*C*H<sub>Py</sub>), 35.02 (*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.70 (*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.56 (C(*C*H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). - IR (ATR):  $\tilde{\nu}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3119 (w), 3064 (vw), 2956 (s), 2904 (m), 2868 (m), 1687 (w), 1583 (s), 1547 (m), 1478 (w), 1463 (s), 1432 (m), 1394 (w), 1376 (vs), 1364 (w), 1300 (s), 1254 (s), 1243 (m), 205 (m), 849 (w), 841 (vw), 832 (vs), 786 (vw), 755 (w), 728 (w), 715 (m), 689 (w), 666 (m), 597 (s), 578 (m), 534 (w), 516 (w), 503 (w), 459 (w), 424 (m).

#### Synthese von 4,4'-Di-*tert*-butyl-[2,2'-bipyridin]-6-carbonitril:<sup>[142]</sup>

Unter Schutzgas wird das 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin-*N*-oxid in 50 mL trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden langsam 10.8 mL (8.54 g, 86.0 mmol, 5.00 eq.) Trimethylsilylcyanid und anschließend 4 mL (4.84 g, 34.4 mmol, 2.00 eq.) Benzoylchlorid zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht und für 24 h gerührt. Vorsichtig wird die Reaktionslösung mit 10%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann. Das entstandene Zwei-Phasen-System wird für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter Hochvakuum entfernt. Der schwachbraune Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und unter Hochvakuum getrocknet. Das Produkt kann als farbloser, pulvriger Feststoff isoliert werden. - Ausbeute: 3.28 g (11.2 mmol, 65%)

#### Synthese von 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin:<sup>[140]</sup>

Das oben erhaltene Produkt wird ohne weitere Aufreinigung oder Charakterisierung mit 1.09 g (16.8 mmol, 1.50 eq.) Natriumazid und 898 mg (16.8 mmol, 1.50 eq.) Ammoniumchlorid in 40 mL DMF suspendiert und für drei Tage bei 130°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension mit 40 mL verdünnter Salzsäure versetzt und für zwei Stunden gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. In kristalliner Form kann das Produkt aus einer heiß-gesättigten *iso*-Propanol-Lösung erhalten werden. - Ausbeute: 3.55 g (9.51 mmol, 87%) - Gesamtausbeute: 42%.

Kristalldaten:  $C_{19}H_{25}CIN_6$ , monoklin, a = 11.069(2) Å, b = 14.409(3) Å, c = 13.018(3)Å,  $\beta = 103.40(3)$  °, V = 2019.8(7), T = 200(3) K. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 9.04 (br s, 1H,  $CH_{Py}$ ), 8.41 (d, <sup>4</sup> $J_{HH} = 1.2$  Hz, 1H,  $CH_{Py}$ ), 8.27 (s, 1H,  $CH_{Py}$ ), 8.00 (d, <sup>3</sup> $J_{HH} = 5.1$  Hz, 1H,  $CH_{Py}$ ), 7.97 (d, <sup>4</sup> $J_{HH} = 1.2$  Hz, 1H,  $CH_{Py}$ ), 1.58 (s, 9H,  $CH_3$ ), 1.47 (s, 9H,  $CH_3$ ). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 173.05 ( $Cq_{Tetrazol}$ ). 165.39 ( $Cq_{Py}$ ), 153.75 ( $Cq_{Py}$ ), 146.58 ( $Cq_{Py}$ ), 145.87 ( $Cq_{Py}$ ), 144.59 ( $Cq_{Py}$ ), 142.63 ( $CH_{Py}$ ), 124.37 ( $CH_{Py}$ ), 122.81 ( $CH_{Py}$ ), 119.52 ( $CH_{Py}$ ), 119.03 ( $CH_{Py}$ ), 37.12 ( $C(CH_3)_3$ ), 35.88 ( $C(CH_3)_3$ ), 30.48 ( $C(CH_3)_3$ ), 30.31 ( $C(CH_3)_3$ ). - ESI-MS (CHCl<sub>3</sub>): m/z= 337.22 [M-Cl]<sup>+</sup> -  $C_{19}H_{25}CIN_6$  (372.90): berechnet C, 61.20; H, 6.76; N, 22.54; gefunden C, 61.36; H, 6.75; N, 22.32.

### 4.9.1 $HN_4 tBubipy \cdot HNO_3$ (21)

502 mg (1.35 mmol, 1.00 eq.) des oben erhaltenen Produktes werden in 75 mL CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit einer Lösung aus 350 mg (2.06 mmol, 1.50 eq.) Silbernitrat in 10 mL destilliertem Wasser versehen. Unter Rühren bildet sich ein weißer, faseriger Niederschlag aus Silberchlorid, der sich mit der Zeit gräulich verfärbt. Das Zwei-Phasen-System wird nach 2 h filtriert und die Phasen getrennt, wobei die wässrige Phase noch zweimal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert wird. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wird unter Hochvakuum entfernt, der verbleibende, rosafarbene Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen und anschießend im Hochvakuum getrocknet. In kristalliner Form kann das Produkt aus einer heiß-gesättigten *iso*-Propanol-Lösung erhalten werden. - Ausbeute: 603 mg (1.50 mmol, 28%)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 8.75 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, 1H, CH<sub>Py</sub>), 8.20 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 1H, CH<sub>Py</sub>), 7.97-7.95 (m, 2H, CH<sub>Py</sub>), 7.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, 1H, CH<sub>Py</sub>), 1.34 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 298 K):  $\delta$  (ppm) = 163.49 (Cq). 162.98 (Cq), 155.71 (Cq), 155.21 (Cq), 154.71 (Cq), 147.52 (CH<sub>Py</sub>), 144.19 (CH<sub>Py</sub>), 121.43 (CH<sub>Py</sub>), 120.45 (CH<sub>Py</sub>), 120.10 (CH<sub>Py</sub>), 35.31 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 35.26 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.47 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.22 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Es wurden nur 5 von insgesamt 6 C<sub>q</sub> detektiert - IR (ATR):  $\tilde{v}$ (cm<sup>-1</sup>) = 3077 (vw), 2963 (m), 2906 (w), 2870 (w), 2717 (w), 2070 (vw), 1921 (vw), 1734 (vw), 1717 (vw), 1699 (vw), 1684 (vw), 1653 (w), 1633 (s), 1598 (s), 1542 (w), 1520 (m), 1476 (s), 1447 (m), 1396 (s), 1372 (m), 1349 (vs), 1301 (m), 1268 (m), 1252 (m), 1232 (m), 1204 (w), 1181 (w), 1144 (w), 1107 (w), 1090 (w), 1067 (m), 1037 (m), 1022 (m), 994 (w), 967 (m), 936 (m), 893 (vs), 861 (vs), 844 (m), 821 (m), 771 (m), 761 (m), 725 (m), 680 (w), 668 (w), 629 (m), 587 (w), 563 (w), 535 (m), 488 (w), 455 (w), 434 (w). -

112

Raman:  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3092 \text{ (vw)}, 2969 \text{ (w)}, 2907 \text{ (w)}, 2871 \text{ (vw)}, 2788 \text{ (vw)}, 2723 \text{ (vw)}, 1633 \text{ (w)}, 1612 \text{ (vs)}, 1567 \text{ (m)}, 1552 \text{ (m)}, 1506 \text{ (vw)}, 1479 \text{ (vw)}, 1429 \text{ (vw)}, 1404 \text{ (w)}, 1391 \text{ (w)}, 1370 \text{ (vw)}, 1352 \text{ (w)}, 1316 \text{ (vw)}, 1253 \text{ (vw)}, 1235 \text{ (vw)}, 1205 \text{ (vw)}, 1145 \text{ (vw)}, 1115 \text{ (vw)}, 1069 \text{ (vw)}, 1039 \text{ (vw)}, 1000 \text{ (m)}, 938 \text{ (vw)}, 904 \text{ (vw)}, 865 \text{ (vw)}, 822 \text{ (vw)}, 774 \text{ (vw)}, 763 \text{ (vw)}, 727 \text{ (vw)}, 682 \text{ (vw)}, 670 \text{ (vw)}, 542 \text{ (vw)}, 367 \text{ (vw)}, 305 \text{ (vw)}, 233 \text{ (vw)}. - \text{ESI-MS} (\text{CHCl}_3, \text{positiv}): <math>m/z = 337.21 \text{ [M-NO}_3^{-1}, 673.41 \text{ [2M-2NO}_3^{--}\text{H]}^+.$ 

# 4.10 Darstellung der Ln-Komplexe des HN<sub>4</sub>*t*Bubipy-Ligandensystems

#### Allgemeine Synthesevorschrift:

Zu einer Lösung aus einem Äquivalent des entsprechenden  $[Ln(NO_3)_3(H_2O)_6]$  (Ln = Sm, Eu) in MeCN wird ein Äquivalent HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HNO<sub>3</sub> als Feststoff hinzugegeben. Die rosafarbene Lösung wird für 9 Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei die Reaktionslösung eine gelbliche Färbung annimmt. Durch langsames Eindampfen der Reaktionslösung können die Produkte als farblose, einkristalline Nadeln erhalten werden.

## 4.10.1 $[Sm(N_4tBubipy)(NO_3)_3(H_2O)]^{-}[HN_4tBubipyH]^{+}$ (22)

Der Komplex wurde aus 168 mg (0.38 mmol, 1.00 eq.)  $[Sm(NO_3)_3(H_2O)_6]$  und 150 mg (0.38 mmol, 1.00 eq.)  $HN_4tBubipy \cdot HNO_3$  in 25 mL MeCN hergestellt. – Ausbeute (auf  $[Sm(NO_3)_3(H_2O)_6]$  bezogen): 96 mg (0.09 mmol, 25%), farblose Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 2961$  (vw), 1613 (w), 1583 (vs), 1555 (w), 1503 (s), 1388 (w), 1368 (vw), 1278 (vs), 1205 (vw), 1025 (w), 932 (vw), 908 (vw), 864 (vw), 811 (vw), 754 (vw), 739 (w), 613 (w), 548 (vw), 488 (vw), 461 (vw). - Raman:  $\tilde{v}(\text{cm}^{-1}) = 3086$ (vw), 2969 (w), 2938 (w), 2909 (w), 2871 (vw), 2791 (vw), 2719 (vw), 2252 (vw), 1613 (vs), 1553 (m), 1513 (w), 1494 (w), 1445 (vw), 1404 (w), 1315 (m), 1251 (w), 1225 (vw), 1203 (vw), 1151 (vw), 1110 (vw), 1070 (vw), 1017 (vs), 933 (vw), 907 (vw), 867 (vw), 823 (vw), 774 (vw), 733 (vw), 709 (vw), 684 (vw), 636 (vw), 544 (vw), 465 (vw), 453 (vw), 381 (vw), 308 (vw), 235 (vw). - ESI-MS (MeCN, negativ): m/z =  $([Sm(N_4tBubipy)_2(NO_3)_2]), 673.10 ([Sm(N_4tBubipy)(NO_3)_3]), -$ ESI-MS 946.31 (MeCN, positiv): m/z = 1496.80 ([Sm(N<sub>4</sub>tBubipy)<sub>3</sub>(HN<sub>4</sub>tBubipy)+H]<sup>+</sup>), 1158.55  $([Sm(N_4tBubipy)_3+H]^+),$  $([Sm(N_4tBubipy)_2(NO_3)+H]^+),$ 885.33 337.22  $([HN_4 tBubipy+H]^+)$ , 309.21  $([HN_4 tBubipy-N_2+H]^+)$ . -  $C_{38}H_{50}N_{15}O_{10}Sm$  (1027.27): berechnet C, 44.43; H, 4.91; N, 20.45; gefunden C, 44.09; H, 4.72; N, 20.96.

## 4.10.2 $[Eu(N_4tBubipy)(NO_3)_3(H_2O)]^{-}[HN_4tBubipyH]^{+}$ (23)

Der Komplex wurde aus 170 mg (0.38 mmol, 1.00 eq.)  $[Eu(NO_3)_3(H_2O)_6]$  und 151 mg (0.38 mmol, 1.00 eq.)  $HN_4tBubipy \cdot HNO_3$  in 25 mL MeCN hergestellt. – Ausbeute (auf  $[Eu(NO_3)_3(H_2O)_6]$  bezogen): 59 mg (0.06 mmol, 15%), farblose Kristalle.

IR (ATR):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3072$  (vw), 2961 (w), 2873 (vw), 1633 (w), 1606 (m), 1545 (w), 1462 (vs), 1402 (m), 1367 (w), 1285 (vs), 1245 (m), 1229 (w), 1204 (w), 1147 (w), 1113 (w), 1070 (w), 1031 (m), 1015 (m), 997 (w), 955 (w), 929 (w), 905 (w), 891 (w), 863 (w), 847 (w), 838 (m), 817 (m), 774 (w), 762 (w), 738 (m), 683 (w), 669 (w), 635 (w), 587 (w), 577 (w), 542 (w), 491 (w), 454 (w), 434 (w). - Raman:  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3085$  (vw), 2967 (w), 2938 (w), 2910 (m), 2871 (vw), 2790 (vw), 2720 (vw), 2252 (vw),

1636 (w), 1616 (vs), 1553 (s), 1517 (w), 1494 (vw), 1464 (vw), 1449 (vw), 1403 (m), 1370 (vw), 1319 (m), 1255 (w), 1204 (vw), 1154 (vw), 1113 (vw), 1073 (vw), 1039 (w), 1019 (s), 1004 (w), 934 (vw), 907 (vw), 868 (vw), 847 (vw), 823 (vw), 802 (vw), 775 (vw), 734 (vw), 707 (vw), 684 (vw), 635 (vw), 545 (vw), 491 (vw), 437 (vw), 383 (vw), 321 (vw), 244 (vw), 194 (vw). - ESI-MS (MeCN, negativ): m/z = 947.34 ([Eu(N<sub>4</sub>tBubipy)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>), 674.12 ([Eu(N<sub>4</sub>tBubipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>). - ESI-MS (MeCN, positiv): m/z = 1495.97 ([Eu(N<sub>4</sub>tBubipy)<sub>3</sub>(N<sub>4</sub>tBubipy)+H]<sup>+</sup>), 1159.68 ([Eu(N<sub>4</sub>tBubipy)<sub>3</sub>+H]<sup>+</sup>), 337.24 ([HN<sub>4</sub>tBubipy +H]<sup>+</sup>), 309.24 ([HN<sub>4</sub>tBubipy -N<sub>2</sub>+H]<sup>+</sup>). - C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>EuN<sub>15</sub>O<sub>10</sub> (1028.88): berechnet C, 44.36; H, 4.90; N, 20.42; gefunden C, 43.93; H, 4.80; N, 20.81.

# 4.11 Kristallstrukturuntersuchungen

## 4.11.1 Datensammlung und Verfeinerung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten röntgenographischen Kristallstrukturuntersuchungen wurden auf Diffraktometern der Firma *STOE* vom Typ IPDS 2 und STADIVARI durchgeführt.

Beide Gerätetypen arbeiten mit einer Molybdän-Anode (Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung:  $\lambda = 0.71073$  Å) als Strahlungsquelle. Wobei bei den *STOE* IPDS 2 Geräten ein nachgeschalteter Graphitmonochromator zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlung zum Einsatz kommt, bei dem Diffraktometer des Typs STADIVARI wird eine Einzel-Reflektions-Optik verwendet.

Zu Beginn der Messung wurden zunächst unter dem Polarisationsmikroskop geeignete Kristalle aus der Probe isoliert, anschließend mit etwas Mineralöl auf einen Glasfaden angebracht und im kalten Stickstoffstrom auf dem Goniometerkopf befestigt.

Die anschließende Kristallstrukturanalyse umfasst folgende Schritte:

- 1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500 1000 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
- 2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
- 3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- bzw. Polarisationskorrektur.
- 4. Die Strukturlösung bzw. Strukturverfeinerung wurde mithilfe der Programmpakete *PLATON*,<sup>[144]</sup> *SHELXS*,<sup>[145]</sup> *SHELXL*<sup>[145]</sup> und *Olex2*<sup>[137]</sup> durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mittels direkter oder Patterson-Methoden bzw. mit dem Superflip-Befehl<sup>[146]</sup> des Programmpakets *Olex2*<sup>[137]</sup>. Anschließend wurden eine Differenz-Fourier-Synthese, sowie eine Optimierung der Atomparameter durch die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_0^2$  für die gesamte Matrix durchgeführt.
- 5. Zur Erstellung von Molekülbildern wurde das Programm *Diamond 3.2g*<sup>[147]</sup> verwendet.

# 4.11.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen

## 4.11.2.1 [Y(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1)

Summenformel	$C_{70}H_{64}N_2O_{14}Y_2$
Molare Masse [g/mol]	1335.05
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	14.321(3)
<i>b</i> [Å]	22.445(5)
<i>c</i> [Å]	10.159(2)
β [°]	101.87(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3195.8(12)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.874
Gemessene Reflexe	13303
Unabhängige Reflexe	5902
R <sub>int</sub>	0.0971
<i>R</i> 1	0.0586
wR <sub>2</sub>	0.1132
GooF	0.895



R

# 4.11.2.2 [Tb(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2)

Summenformel	$C_{70}H_{64}N_2O_{14}Tb_2$
Molare Masse [g/mol]	1475.07
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	10.217(2)
<i>b</i> [Å]	22.503(5)
<i>c</i> [Å]	14.422(3)
β [°]	101.59(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3248.2(12)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /a (Nr. 14)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	2.220
Gemessene Reflexe	24001
Unabhängige Reflexe	6038
R <sub>int</sub>	0.1014
<i>R</i> 1	0.0426
wR2	0.0617
GooF	0.792





### 4.11.2.3 [Dy(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)

Summenformel	$C_{70}H_{64}Dy_2N_2O_{14}$
Molare Masse [g/mol]	1482.23
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	10.159(2)
<i>b</i> [Å]	22.440(5)
<i>c</i> [Å]	14.323(3)
β [°]	101.71(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3197.2(12)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /a (Nr. 14)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	2.386
Gemessene Reflexe	25989
Unabhängige Reflexe	5921
R <sub>int</sub>	0.0360
<i>R</i> 1	0.0219
wR2	0.0500
GooF	1.017



## 4.11.2.4 [Er(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4)

Summenformel	$C_{70}H_{64}Er_2N_2O_{14}$
Molare Masse [g/mol]	1491.75
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	14.382(3)
<i>b</i> [Å]	22.512(5)
<i>c</i> [Å]	10.158(2)
β [°]	101.84(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	3218.9(12)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	2.650
Gemessene Reflexe	25643
Unabhängige Reflexe	5990
R <sub>int</sub>	0.0616
<i>R</i> 1	0.0278
wR2	0.0642
GooF	1.042





### 4.11.2.5 [Eu<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>(DBM)<sub>6</sub>(Ph<sub>2</sub>Gly)<sub>4</sub>] (5)

Summenformel	$C_{146}H_{119}Eu_5N_4O_{25}$
Molare Masse [g/mol]	3088.24
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	30.035(6)
<i>b</i> [Å]	14.881(3)
<i>c</i> [Å]	34.777(7)
β [°]	102.64(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15167(6)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c (Nr. 15)
Ζ	4
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	2.100
Gemessene Reflexe	52983
Unabhängige Reflexe	16032
R <sub>int</sub>	0.0470
<i>R</i> 1	0.0259
wR2	0.0737
GooF	1.034



## 4.11.2.6 [Gd<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>(DBM)<sub>6</sub>(Ph<sub>2</sub>Gly)<sub>4</sub>] (6)

Summenformel	$C_{146}H_{119}Gd_5N_4O_{25}$
Molare Masse [g/mol]	3115.81
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	29.9849(9)
<i>b</i> [Å]	14.8850(3)
<i>c</i> [Å]	34.713(1)
β [°]	102.573(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15121.7(7)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c (Nr. 15)
Ζ	4
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	2.226
Gemessene Reflexe	38395
Unabhängige Reflexe	14649
R <sub>int</sub>	0.0642
<i>R</i> 1	0.0379
wR2	0.0854
GooF	0.862





#### 4.11.2.7 [Tb<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>(DBM)<sub>6</sub>(Ph<sub>2</sub>Gly)<sub>4</sub>] (7)

Summenformel	$C_{146}H_{119}N_4O_{25}Tb_5$
Molare Masse [g/mol]	3124.19
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	30.106(6)
<i>b</i> [Å]	15.049(3)
<i>c</i> [Å]	34.797(7)
β [°]	102.54(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15389(6)
Messtemperatur [K]	200
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c (Nr. 15)
Ζ	4
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	2.330
Gemessene Reflexe	46566
Unabhängige Reflexe	14356
R <sub>int</sub>	0.0833
<i>R</i> 1	0.0428
wR2	0.1154
GooF	0.958



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

4.11.2.8	[Eu(Ph <sub>2</sub> Gly)(DBM) <sub>2</sub> (MeOH)] <sub>n</sub>	(8)

Summenformel	$C_{135}H_{114}Eu_3N_3O_{21}$
Molare Masse [g/mol]	2570.17
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	16.039(3)
<i>b</i> [Å]	18.268(4)
<i>c</i> [Å]	21.814(4)
α [°]	73.50(3)
<b>β</b> [°]	83.78(3)
γ [°]	86.30(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6088(2)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.595
Gemessene Reflexe	41108
Unabhängige Reflexe	21888
R <sub>int</sub>	0.0576
<i>R</i> 1	0.0447
wR2	0.0771
GooF	0.880





#### 4.11.2.9 [Gd(Ph<sub>2</sub>Gly)(DBM)<sub>2</sub>(MeOH)]<sub>n</sub> (9)

Summenformel	$C_{135}H_{114}Gd_3N_3O_{21}$
Molare Masse [g/mol]	2586.04
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	16.1293(9)
<i>b</i> [Å]	18.2993(9)
<i>c</i> [Å]	21.9328(12)
α [°]	73.585(4)
β [°]	83.883(4)
γ [°]	86.095(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6169.5(6)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.662
Gemessene Reflexe	46956
Unabhängige Reflexe	24039
R <sub>int</sub>	0.1061
<i>R</i> 1	0.0497
wR2	0.0796
GooF	0.567



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

R

## 4.11.2.10 $[Tb_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$ (10)

Summenformel	$C_{96}H_{153}O_{58}Tb_9$
Molare Masse [g/mol]	3665.54
Kristallsystem	Kubisch
<i>a</i> [Å]	30.307(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	27837(10)
Messtemperatur [K]	200
Raumgruppe	<i>Pn</i> 3 <i>n</i> (Nr. 222)
Ζ	6
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	3.442
Gemessene Reflexe	372378
Unabhängige Reflexe	4229
R <sub>int</sub>	0.1651
<i>R</i> 1	0.0757
wR2	0.1558
GooF	1.132



## 4.11.2.11 [Y(DBMOMe)<sub>3</sub>] (11)

Summenformel	$C_{51}H_{45}O_{12}Y$
Molare Masse [g/mol]	938.78
Kristallsystem	Trigonal
<i>a</i> [Å]	20.754(3)
<i>c</i> [Å]	17.507(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6530(2)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>R</i> 3 (Nr. 148)
Ζ	6
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.406
Gemessene Reflexe	5695
Unabhängige Reflexe	2693
R <sub>int</sub>	0.1004
<i>R</i> 1	0.0580
wR2	0.0923
GooF	0.886



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

## 4.11.2.12 [Eu(DBMOMe)<sub>3</sub>] (12)

Summenformel	$C_{51}H_{45}EuO_{12}$
Molare Masse [g/mol]	1001.83
Kristallsystem	Trigonal
<i>a</i> [Å]	20.823(3)
<i>c</i> [Å]	17.456(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6555(2)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>R</i> 3̄ (Nr. 148)
Ζ	6
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.500
Gemessene Reflexe	17706
Unabhängige Reflexe	3092
R <sub>int</sub>	0.0563
<i>R</i> 1	0.0243
wR2	0.0610
GooF	1.077



## 4.11.2.13 [Dy(DBMOMe)<sub>3</sub>] (13)

Summenformel	$C_{51}H_{45}DyO_{12}$	
Molare Masse [g/mol]	1012.37	
Kristallsystem	Trigonal	
<i>a</i> [Å]	20.840(3)	
<i>c</i> [Å]	17.588(4)	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6616(2)	
Messtemperatur [K]	200(2)	
Raumgruppe	<i>R</i> 3̄ (Nr. 148)	
Ζ	6	
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.760	
Gemessene Reflexe	5899	
Unabhängige Reflexe	2734	
R <sub>int</sub>	0.0437	
<i>R</i> 1	0.0383	
wR2	0.0681	
GooF	0.869	



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Summenformel	$C_{300}H_{340}CI_5Eu_{15}N_{20}O_{80}\hbox{\cdot} xC_3H_7NO\hbox{\cdot} yH_2O$
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	36.1381(11)
<i>b</i> [Å]	23.8230(6)
<i>c</i> [Å]	43.918(2)
β [°]	100.660(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	37156(2)
Messtemperatur [K]	100(2)

#### 4.11.2.14 [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (14)

Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes werden im Rahmen dieser Arbeit nur die Zellkonstanten von Verbindung **14** wiedergegeben.





## 4.11.2.15 $[Y_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$ (15)

Summenformel	$C_{240}H_{220}Br_{10}CI_5N_{10}O_{60}Y_{15}\cdot 4C_4H_8O\cdot 3CH_4O$
Molare Masse [g/mol]	6898.79
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	19.7107(6)
<i>b</i> [Å]	23.5658(8)
<i>C</i> [Å]	34.3863(10)
α [°]	92.871(3)
<b>β</b> [°]	94.523(2)
γ [°]	104.349(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15385.8(9)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1 (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	4.220
Gemessene Reflexe	134248
Unabhängige Reflexe	57054
R <sub>int</sub>	0.1729
<i>R</i> 1	0.1016
wR2	0.2633
GooF	0.926



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Summenformel	$C_{240}H_{220}Br_{10}CI_5Eu_{15}N_{10}O_{60}$
Molare Masse [g/mol]	7460.16
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	29.0988(14)
<i>b</i> [Å]	22.619(2)
<i>c</i> [Å]	38.544(3)
α [°]	96.965(6)
β [°]	99.315(5)
γ [°]	109.602(5)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15996(2)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	4.244
Gemessene Reflexe	173885
Unabhängige Reflexe	62263
R <sub>int</sub>	0.2426
<i>R</i> 1	0.1217
wR2	0.3060
GooF	0.789

## $4.11.2.16 \quad [Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4 (16)$



131



#### 4.11.2.17 $[Tb_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$ (17)

Summenformel	$C_{240}H_{220}Br_{10}CI_5N_{10}O_{60}Tb_{15}$
Molare Masse [g/mol]	7564.40
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	19.7320(4)
<i>b</i> [Å]	20.4627(5)
<i>c</i> [Å]	37.9560(8)
α [°]	88.284(2)
β [°]	85.929(2)
γ [°]	75.319(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	14786.6(6)
Messtemperatur [K]	100(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	4.997
Gemessene Reflexe	133973
Unabhängige Reflexe	57281
R <sub>int</sub>	0.0963
<i>R</i> 1	0.1017
wR2	0.2948
GooF	0.969



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

R

Summenformel	$C_{240}H_{220}Br_{10}CI_5Dy_{15}N_{10}O_{60}$ · 3CHCI <sub>3</sub> · 4CH <sub>4</sub> O
Molare Masse [g/mol]	8104.47
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	19.6218(6)
<i>b</i> [Å]	23.4742(8)
<i>c</i> [Å]	34.0382(11)
α [°]	93.283(3)
β [°]	96.922(3)
γ [°]	105.356(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	14943.0(9)
Messtemperatur [K]	150(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	5.260
Gemessene Reflexe	104218
Unabhängige Reflexe	54165
R <sub>int</sub>	0.0943
<i>R</i> 1	0.0646
wR2	0.1781
GooF	0.831

# $4.11.2.18 \quad [Dy_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4 (18)$




#### 4.11.2.19 [Y<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepOMe)<sub>10</sub>CI]Cl<sub>4</sub> (19)

Summenformel	$C_{250}H_{250}CI_5N_{10}O_{70}Y_{15}{\cdot}xC_3H_7NO{\cdot}yH_2O$
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	24.028(5)
<i>b</i> [Å]	36.352(7)
<i>c</i> [Å]	34.362(7)
β [°]	93.89(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	29944(10)
Messtemperatur [K]	200(2)

Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes werden im Rahmen dieser Arbeit nur die Zellkonstanten von Verbindung **19** wiedergegeben.

R

Summenformel	$C_{250}H_{250}CI_5Dy_{15}N_{10}O_{70}\cdot CH_4O\cdot 2H_2O$
Molare Masse [g/mol]	7197.41
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	23.5544(6)
b [Å]	35.2396(6)
<i>c</i> [Å]	33.5743(9)
β [°]	94.711(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	27774.1(11)
Messtemperatur [K]	100(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)
Ζ	4
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	4.105
Gemessene Reflexe	209194
Unabhängige Reflexe	54575
R <sub>int</sub>	0.1280
<i>R</i> 1	0.0838
wR2	0.2948
GooF	0.918

### $4.11.2.20 \quad [Dy_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepOMe)_{10}CI]CI_4 (20)$



### 4.11.2.21 HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HNO<sub>3</sub> (21)

Summenformel	$C_{16}H_{25}N_7O_3$
Molare Masse [g/mol]	399.46
Kristallsystem	Monoklin
<i>a</i> [Å]	10.986(2)
<i>b</i> [Å]	14.179(3)
<i>c</i> [Å]	13.626(3)
β [°]	98.60(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2098.7(7)
Messtemperatur [K]	200(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Ζ	4
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	0.089
Gemessene Reflexe	21511
Unabhängige Reflexe	4121
R <sub>int</sub>	0.0667
<i>R</i> 1	0.0591
wR2	0.1402
GooF	1.037



Summenformel	$C_{38}H_{50}N_{15}O_{10}Sm \cdot 2C_2H_3N$
Molare Masse [g/mol]	1109.38
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	11.7340(4)
<i>b</i> [Å]	12.5947(5)
<i>c</i> [Å]	18.8646(7)
α [°]	78.530(3)
β [°]	83.976(3)
γ [°]	69.834(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2562.8(2)
Messtemperatur [K]	100(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.216
Gemessene Reflexe	22842
Unabhängige Reflexe	10056
R <sub>int</sub>	0.1059
<i>R</i> 1	0.0914
wR2	0.2806
GooF	0.987

### 4.11.2.22 [Sm(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>[HN<sub>4</sub>*t*BubipyH]<sup>+</sup> (22)





### 4.11.2.23 [Eu(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>[HN<sub>4</sub>*t*BubipyH]<sup>+</sup> (23)

Summenformel	$C_{38}H_{50}EuN_{15}O_{10}\cdot 2C_2H_3N$
Molare Masse [g/mol]	1110.99
Kristallsystem	Triklin
<i>a</i> [Å]	11.7167(6)
<i>b</i> [Å]	12.6377(6)
<i>c</i> [Å]	18.8304(9)
α [°]	78.482(4)
β [°]	83.989(4)
γ [°]	69.750(4)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2561.3(2)
Messtemperatur [K]	100(2)
Raumgruppe	<i>P</i> 1̄ (Nr. 2)
Ζ	2
Absorptionskoeffizient [µ/mm]	1.294
Gemessene Reflexe	21421
Unabhängige Reflexe	9949
R <sub>int</sub>	0.0911
<i>R</i> 1	0.0484
wR2	0.1045
GooF	0.833



## 5 Zusammenfassung / Summary

### 5.1 Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit umfasst die Synthese und Charakterisierung von neuartigen Seltenerdmetall-Hydroxo-Clustern sowie die Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindungen.

Dazu wurde zunächst der Peptoidligand 2-[{3-(((*tert*-butoxycarbonyl)amino)methyl)benzyl}amino]acetat (PepNH*t*Boc) verwendet, welcher in unserem Arbeitskreis bereits eingesetzt wurde. Basierend auf der bekannten Syntheseroute zur Herstellung der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster konnte die analoge Europium-Verbindung [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (**14**) isoliert werden (Schema 5.1).



Schema 5.1: Synthese von [Eu<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (14). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Dieser mehrkernige Komplex erwies sich als Leuchtmittel mit intensiver, roter Lumineszenz. Dabei konnten Quantenausbeuten von  $Q_{rel} = 19(1)\%$  ( $\lambda_{exc} = 315$  nm) und  $Q_{abs} = 16(1)\%$  ( $\lambda_{exc} = 400$  nm) im Festkörper bestimmt werden. Nach Inkubation dieser Clusterverbindung mit HeLa Tumorzellen, wurden eine Internalisierung des Clusters sowie eine Anreicherung im Zytoplasma und Zellkern nachgewiesen. Desweiteren zeigt der Europium-Cluster eine intensive intrazelluläre Lumineszenz. ESI-MS Untersuchungen der Clusterverbindung haben gezeigt, dass der **Eu-Komplex** der mehrkernige in dikationischen Form  $\{[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]Cl_2\}^{2+}$  in Lösung stabil ist. Wobei zusätzlich ein Austauschprozess der Hydroxobrücken durch Ethoxyeinheiten im verwendeten Lösungsmittel Ethanol zu beobachten ist.

Bei NMR-basierten Untersuchungen der analogen Yttrium-Verbindung konnte die Stabilität der Cluster in Lösung durch eine weitere Bestimmungsmethode untermauert werden. Der über PGSE-Diffusionsmessungen ermittelte hydrodynamische Radius  $r_H$  für den Yttrium-Cluster stimmt gut mit dem abgeleiteten

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Wert aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse überein. Darüber hinaus bestätigt das zweidimensionale <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC-Spektrum der Yttrium-Verbindung die Präsenz von zwei chemisch unterscheidbaren Yttriumatomen im Verhältnis 1:2. Auch diese Ergebnisse decken sich mit den Resultaten aus der Festkörperstruktur.

Darauf aufbauend konnte mit der Synthese und Charakterisierung der Verbindungen **15 - 20** die Ligandensphäre der fünfzehnkernigen Clusterverbindungen erfolgreich auf die zwei neuen Peptoidliganden (4-Bromobenzyl)glycin (PepHBr) und (4-Methoxybenzyl)glycin (PepHOMe) erweitert werden (Schema 5.2 und Schema 5.3).



Schema 5.2: Synthese von [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepBr)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (Ln = Y (15), Eu (16), Tb (17) und Dy (18)). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.



**Schema 5.3:** Synthese von [Ln<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepOMe)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub> (Ln = Y (**19**) und Dy (**20**)). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Auch bei diesen Verbindungen wurde die Stabilität in Lösung mittels ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen, dabei sind auch die Cluster zweiter Generation als dikationische Spezies stabil.

Die entsprechende Europium-Verbindung  $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$  (**16**) wurde hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht und zeigt eine ähnliche intensive rote Lumineszenz mit niedrigeren Quantenausbeuten im Vergleich zur analogen Verbindung mit dem Ligandensystem PepNH*t*Boc.

Neben der erfolgreicher Synthese und Weiterentwicklung der pentadekanuklearen Seltenerdmetall-Cluster, wurden in dieser Arbeit auch weitere Clusterverbindungen hergestellt:

Unter Verwendung von Acetessigsäureethylester (acacOEtH) als Ligandensystem konnte ein neunkerniger Seltenerdmetall-Cluster [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>] (**10**) mit Terbium als Zentralmetall dargestellt werden (Schema 5.4).



Schema 5.4: Synthese von [Tb<sub>9</sub>(O)(OH)<sub>9</sub>(acacOEt)<sub>16</sub>l] (10). Die Reaktionsgleichung gibt idealisierte Stöchiometrieverhältnisse wieder.

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung ergeben, dass es sich bei dem Terbium-Cluster um eine antiferromagnetische Verbindung handelt, die jedoch nicht über SMM-Charakter verfügt (SMM = single molecule magnet, Einzelmolekülmagnet). Im Gegensatz dazu, verhält sich der analoge Dysprosium-Cluster bei Temperaturen unterhalb von 1.8 K als SMM.

Darüber hinaus wurden die fünfkernigen Cluster  $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  mit Ln = Eu (5), Gd (6) und Tb (7) dargestellt und charakterisiert (Schema 5.5).



**Schema 5.5:** Synthese von  $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  (Ln = Eu(5), Gd (6) und Tb (7)).

Im Vergleich zu den bereits publizierten, analogen  $Y_5$ - bzw. Dy<sub>5</sub>-Verbindungen konnte mit den Komplexen **5** und **6** gezeigt werden, dass die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse vom Ionenradius des verwendeten Zentralmetalls abhängig ist. Infolge dessen konnte das Strukturmotiv des fünfkernigen Clusters trotz gleicher Synthesebedingungen nicht immer isoliert werden. Dabei wurde deutlich, dass die Bildung des fünfkernigen Clusters bei zunehmendem Ionenradius des Seltenerdmetalls in Konkurrenz mit der Ausbildung von polymeren Strukturen wie beispielsweise [Ln(Ph<sub>2</sub>Gly)(DBM)<sub>2</sub>(MeOH)]<sub>n</sub> mit Ln = Eu (**8**) und Gd (**9**) steht.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte weiterhin der Einfluss der eingesetzten Base bei der Darstellung von Clusterverbindungen untersucht werden, um die Synthese weiter zu rationalisieren und vorhersehbarer zu machen. Dabei hat die Verwendung von Natriumacetat, anstatt dem üblichen Kalium-*tert*-butanolat, nicht zur Ausbildung von Cluster-Komplexen geführt. Das Acetatanion wurde hingegen direkt als Ligand in die Struktur eingebaut. Die daraus resultierenden, verbrückten Seltenerdmetall-Dimere  $[Ln(OAc)(DMF)(DBM)_2]_2$  mit Ln = Y (1), Tb (2), Dy (3) und Er(4) wurden komplett charakterisiert (Schema 5.6).





Schema 5.6: Synthese von [Ln(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ln = Y (1), Tb (2), Dy (3) und Er(4)).

Die Verbindungen **2** und **3** wurden weiterhin auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Hierbei zeigt Verbindung **3** in Anwesenheit eines externen Gleichstrom (DC)-Feldes von 2000 Oe ( $H_{DC}$  = 2000 Oe) eine langsame Relaxation der Magnetisierung, die Hinweis darauf gibt, dass es sich bei **3** um einen SMM handelt.

Im zweiten Teil dieser Dissertation sollten neue Liganden für die Actinoiden-Lanthanoiden-Trennung synthetisiert und auf ihre Komplexierungseigenschaften untersucht werden. Dazu wurde zunächst die dreistufige Synthese des Ligandensystems 4,4'-Di-*tert*-butyl-6-(tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin (HN<sub>4</sub>*t*Bubipy) erfolgreich optimiert. Dadurch kann das Ligandensystem HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HCl nun in einer Gesamtausbeute von 42% über drei Stufen hergestellt werden.

Die Komplexierungseigenschaften dieses Liganden wurden in Form seines Hydrochlorids und Hydronitrats getestet. Durch Umsetzung von drei Äquivalenten des  $HN_4tBubipy \cdot HNO_3$  (21) mit Samarium(III)- und Europium(III)nitrat in Acetonitril wurden die Komplexe [Ln(N<sub>4</sub>tBubipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>[HN<sub>4</sub>tBubipyH]<sup>+</sup> mit Ln = Sm (22) und Eu (23) erfolgreich dargestellt und charakterisiert.



**Schema 5.7:** Synthese von  $[Ln(N_4tBubipy)(NO_3)_3(H_2O)][HN_4tBubipyH]^+$  (Ln = Sm (22), Eu (23)).

Die Festkörperstruktur bestätigt, dass der HN<sub>4</sub>*t*Bubipy-Ligand nicht in der Lage ist, die Nitratanionen aus der Koordinationssphäre der Lanthanoidatome zu verdrängen. In Lösung konnte per ESI-Massenspektrometrie jedoch nachgewiesen werden, dass auch Komplexe mit anderen Metall-Ligand-Verhältnissen gebildet werden und das Nitratanion durch den Ligand vom Metallzentrum verdrängt werden kann.

### 5.2 Summary

The first part of this thesis deals with the preparation and characterization of novel rare earth metal hydroxy clusters. In addition, these complexes were investigated with respect to potential applications.

The cell-penetrating peptoid monomer 2-[{3-(((*tert*-butoxycarbonyl)amino)methyl)benzyl}amino]acetate (PepNH*t*Boc) was used, which is well established in our group. Based on the known synthetic procedure for pentadecanuclear rare earth clusters, the analogous europium compound  $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNH$ *t* $Boc)_{10}Cl]Cl_4$  (**14**) was isolated (Scheme 5.1).



**Scheme 5.1:** Synthesis of  $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]CI_4$  (**14**). The reaction equation indicates only idealized stoichiometric ratios.

This multinuclear europium complex showed intense red fluorescence with characteristic Eu<sup>3+</sup>-related f→f transitions at 580–700 nm. The quantum yield at room temperature is surprisingly high, and values of 19(1)% (relative to YVO<sub>4</sub>:Eu as a reference;  $\lambda_{exc} = 315$  nm) and 16(1)% (for absolute counting of photons;  $\lambda_{exc} = 400$  nm) were obtained. *In vitro* investigations were performed by incubating HeLa tumor cells with the europium cluster, showing internalization of the cluster and subsequent enrichment in the cytoplasm and the nucleus. Furthermore, the europium compound showed intense intracellular luminescence.

ESI-MS experiments revealed that the cluster compound is stable in solution in its dicationic form  $\{[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHtBoc)_{10}CI]Cl_2\}^{2+}$ . In the chosen ethanolic medium, an additional exchange reaction was observed, which is attributed to the substitution of hydroxyl bridges by ethanol-derived ethoxy groups.

In addition to the ESI-MS studies, the stability of the cluster in solution was confirmed by NMR spectroscopy. The hydrodynamic radius ( $r_H$ ) of the analogous yttrium compound [Y<sub>15</sub>(OH)<sub>20</sub>(DBM)<sub>10</sub>(PepNH*t*Boc)<sub>10</sub>Cl]Cl<sub>4</sub>, determined via PGSE NMR diffusion experiments, agrees very well with the value deduced from single crystal Xray diffraction. Further, the <sup>1</sup>H,<sup>89</sup>Y-*g*HMQC spectrum of the yttrium compound confirmed the presence of two chemically distinguishable yttrium atoms, showing an absolute ratio of 1:2. These results correspond with the findings derived from the Xray data.

By using new cell-penetrating peptoids (4-bromobenzyl)glycine (PepHBr) and (4-methoxybenzyl)glycine (PepHOMe) the pentadecanuclear cluster compounds **15** to **20** were obtained (Scheme 5.2 and Scheme 5.3).



**Scheme 5.2:** Synthesis of  $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$  (Ln = Y (**15**), Eu (**16**), Tb (**17**), Dy (**18**)). The reaction equation indicates only idealized stoichiometric ratios.



**Scheme 5.3:** Synthesis of  $[Ln_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepOMe)_{10}CI]CI_4$  (Ln = Y (**19**) and Dy (**20**)). The reaction equation indicates only idealized stoichiometric ratios.

Further ESI-MS experiments confirmed the stability of compounds **15** to **20** in solution as cationic species. Photophysical measurements of the respective europium compound  $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepBr)_{10}CI]CI_4$  (**16**) revealed intense red luminescence similar to **14**, but with a lower quantum yield.

Besides the successful synthesis and further development of the pentadecanuclear rare earth hydroxy clusters, other multinuclear compounds were also isolated and characterized in this work.

By using ethyl acetoacetate (acacOEtH) as a ligand the nonanuclear cluster  $[Tb_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  (**10**) was obtained (Scheme 5.4).



Scheme 5.4: Synthesis of  $[Tb_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  (10). The reaction equation indicates only idealized stoichiometric ratios.

Both the static and dynamic magnetic properties of **10** and the corresponding dysprosium analogue  $[Dy_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$  were studied. By lowering the temperature, the susceptibility product  $\chi T$  steadily decreased to 47.56 cm<sup>3</sup>K/mol (**10**) and 69.47 cm<sup>3</sup>K/mol (dysprosium compound) respectively. This type of behavior indicates the presence of antiferromagnetic interactions within both cluster

compounds. Compound **10** showed no single molecular magnet (SMM) behavior during further studies. In contrast, the appearance of slow relaxation of magnetization below 1.8 K may be attributed to the dysprosium cluster being a SMM.

Apart from that, the pentanuclear heteroleptic rare earth metal hydroxy clusters  $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  (Ln = Eu (5), Gd (6) and Tb (7)) were prepared and the corresponding solid-state structures were established by single crystal X-ray analysis (Scheme 5.5).



Scheme 5.5: Synthesis of  $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$  (Ln = Eu(5), Gd (6) und Tb (7)).

Compared to other known isostructural pentanuclear yttrium and dysprosium compounds, the new complexes revealed that the ionic radii of the central atoms have an influence on the nuclearities of these cluster compounds. By applying the same reaction conditions, the pentanuclear compounds 5 to 7 were not always the isolated reaction products. Instead, polymeric products  $[Ln(Ph_2Gly)(DBM)_2(MeOH)]_n$  (Ln = Eu (8) and Gd (9)) were isolated on some occasions. Consequently, the formation of the pentanuclear clusters 5 to 7 is in competition with the formation of the polymeric products 8 and 9.

The influence of the base used in the synthesis of these clusters was investigated. When sodium acetate was used, no formation of cluster compounds was observed. Instead, the acetate anion acted as a bridging ligand, leading to dimeric complexes  $[Ln(OAc)(DMF)(DBM)_2]_2$  (Ln = Y (1), Tb (2), Dy (3) and Er(4)) (Scheme 5.6).



Scheme 5.6: Synthesis of [Ln(OAc)(DMF)(DBM)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Ln = Y (1), Tb (2), Dy (3) und Er(4)).

The magnetic properties of compounds **2** and **3** were investigated. The susceptibility measurements applying alternate current (AC) showed that compound **3** exhibits slow relaxation of magnetization under an applied DC-field of 2000 Oe. This behavior suggests that compound **3** might be an SMM.

In the second part of this work, a new ligand for the lanthanide/actinide separation was synthesized and investigated for its complexation behavior towards the lanthanides. Firstly, the three step synthesis of the ligand 4,4'-di-*tert*-butyl-6-(1*H*-tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridine (HN<sub>4</sub>*t*Bubipy) was successfully optimized to an overall yield of 42%. Secondly, the complexation behavior of this ligand was examined by using the hydrochloride (HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HCl) and the respective hydronitrate (HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HNO<sub>3</sub>) of the ligand. The reaction of three equivalents of HN<sub>4</sub>*t*Bubipy·HNO<sub>3</sub> with samarium(III) and europium(III) nitrate resulted in the formation of [Ln(N<sub>4</sub>*t*Bubipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>[HN<sub>4</sub>*t*BubipyH]<sup>+</sup> (Ln = Sm (**22**) and Eu (**23**)) (Scheme 5.7).



**Scheme 5.7:** Synthesis of  $[Ln(N_4tBubipy)(NO_3)_3(H_2O)]$   $[HN_4tBubipyH]^+$  (Ln = Sm (22), Eu (23)).

As shown by the solid-state structure, the ligand is not able to displace the nitrate anions at the metal center. A complex with one coordinating ligand, three nitrate anions and one water molecule was obtained. The formation of complexes with two or more ligands at the lanthanide center was observed by ESI-MS.

### Literaturverzeichnis

- [1] P. Christmann, *Procedia Engineering* **2014**, *83*, 19-26.
- [2] M. Liedtke, H. Elsner, in *Seltene Erden*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, **2009**.
- [3] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165-1176.
- [4] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 102*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **2007**.
- [5] J.-C. G. Bünzli, J. Coord. Chem. 2014, 67, 3706-3733.
- [6] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, **2006**.
- [7] P. C. Becker, N. A. Olsson, J. R. Simpson, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers -Fundamentals and Technology*, Academic Press, London, **1999**.
- [8] N. Kaltsoyannis, P. Scott, *The f elements*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [9] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Vol. 5*, De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [10] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [11] H. Kurzen, L. Bovigny, C. Bulloni, C. Daul, *Chem. Phys. Lett.* 2013, *574*, 129-132.
- [12] R. Sessoli, A. K. Powell, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2328-2341.
- [13] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078-2085.
- [14] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* 2013, 113, 5110-5148.
- [15] D. Gatteschi, R. Sessoli, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 268-297.
- [16] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 725-732.
- [17] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 8694-8695.
- [18] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 11265-11271.
- [19] F. Völcker, Y. Lan, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* 2013, 42, 11471-11475.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch. N

[20] V. E. Campbell, R. Guillot, E. Riviere, P.-T. Brun, W. Wernsdorfer, T. Mallah, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5194-5200.

R

- [21] P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, Coord. Chem. Rev. 2013, 257, 1728-1763.
- [22] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 14236-14239.
- [23] D. T. Thielemann, A. T. Wagner, Y. Lan, C. E. Anson, M. T. Gamer, A. K. Powell, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* 2013, *42*, 14794-14800.
- [24] C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.-F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4659-4662.
- [25] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson,
   C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1729-1733.
- [26] C. E. Wayne, R. P. Wayne, *Photochemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [27] J.-C. G. Bünzli, Chem. Rev. 2010, 110, 2729-2755.
- [28] P. Hänninen, H. Härmä, *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [29] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bunzli, Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 189-227.
- [30] S. Ganapathy, V. P. Chacko, R. G. Bryant, M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, *108*, 3159-3165.
- [31] M. C. Favas, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 454-458.
- [32] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Ohki, Y. Koizumi, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 29-43.
- [33] S. Liu, L. Gelmini, S. J. Rettig, R. C. Thompson, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 6081-6087.
- [34] I. A. Kahwa, J. Selbin, T. C. Y. Hsieh, R. A. Laine, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, 179-185.
- [35] J. Chakraborty, A. Ray, G. Pilet, G. Chastanet, D. Luneau, R. F. Ziessel, L. J. Charbonniere, L. Carrella, E. Rentschler, M. S. El Fallah, S. Mitra, *Dalton Trans.* 2009, 10263-10272.
- [36] A.-J. Hutchings, F. Habib, R. J. Holmberg, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2102-2112.
- [37] P. Lobinger, H. Jarzina, H. W. Roesky, S. Singh, S. S. Kumar, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. C. Freyhardt, *Inorg. Chem.* 2005, *44*, 9192-9196.
- [38] P.-H. Lin, W.-B. Sun, M.-F. Yu, G.-M. Li, P.-F. Yan, M. Murugesu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10993-10995.
- [39] D. Aguilà, L. A. Barrios, V. Velasco, L. Arnedo, N. Aliaga-Alcalde, M. Menelaou, S. J. Teat, O. Roubeau, F. Luis, G. Aromí, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 5881-5891.

- [40] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3072-3078.
- [41] W. J. Evans, M. A. Hozbor, S. G. Bott, G. H. Robinson, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1990-1993.
- [42] Z. Zheng, *Cluster Compounds of Rare-Earth Elements, Vol. 40*, Elsevier, Amsterdam, **2010**.
- [43] G. Schmid, *Clusters and Colloids From Theory to Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**.
- [44] A. J. West, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem. 2013, 109, 131-141.
- [45] J. Dreiser, A. M. Ako, C. Wäckerlin, J. Heidler, C. E. Anson, A. K. Powell, C. Piamonteze, F. Nolting, S. Rusponi, H. Brune, *J. Phys. Chem. C* 2015, *119*, 3550-3555.
- [46] A. Müller, P. Kögerler, Coord. Chem. Rev. 1999, 182, 3-17.
- [47] P. Sevillano, O. Fuhr, M. Kattannek, P. Nava, O. Hampe, S. Lebedkin, R. Ahlrichs, D. Fenske, M. M. Kappes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3702-3708.
- [48] O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871-1906.
- [49] E. C. Mazarakioti, K. M. Poole, L. Cunha-Silva, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11456-11460.
- [50] P. W. Roesky, G. Canseco-Melchor, A. Zulys, *Chem. Commun.* **2004**, 738-739.
- [51] G. Guthausen, J. R. Machado, B. Luy, A. Baniodeh, A. K. Powell, S. Kramer,
   F. Ranzinger, M. P. Herrling, S. Lackner, H. Horn, *Dalton Trans.* 2015, 44, 5032-5040.
- [52] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217-1220.
- [53] G. E. Kostakis, A. K. Powell, Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2686-2697.
- [54] G. E. Kostakis, I. J. Hewitt, A. M. Ako, V. Mereacre, A. K. Powell, *Phil. Trans. R. Soc. A* 2010, *368*, 1509-1536.
- [55] M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, O. M. Yaghi, J. Solid State Chem. 2000, 152, 3-20.
- [56] W.-Q. Lin, X.-F. Liao, J.-H. Jia, J.-D. Leng, J.-L. Liu, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 12254-12258.
- [57] D. T. Thielemann, I. Fernandez, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* 2010, *39*, 6661-6666.
- [58] M. Romanelli, G. A. Kumar, T. J. Emge, R. E. Riman, J. G. Brennan, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 6049-6051.
- [59] M. Fitzgerald, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3528-3532.
- [60] B. F. Moore, G. A. Kumar, M.-C. Tan, J. Kohl, R. E. Riman, M. G. Brik, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 373-378.

- [61] B. F. Moore, T. J. Emge, J. G. Brennan, Inorg. Chem. 2013, 52, 6021-6027.
- [62] N. Arleth, S. Bestgen, M. T. Gamer, P. W. Roesky, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 14023-14026.

- [63] K. Hallier, M. Hołyńska, M. Rouzières, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 3929-3931.
- [64] C. P. Hauser, D. T. Thielemann, M. Adlung, C. Wickleder, P. W. Roesky, C. K. Weiss, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* 2011, *212*, 286-296.
- [65] J. Gromada, A. Mortreux, T. Chenal, J. W. Ziller, F. Leising, J.-F. Carpentier, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3773-3788.
- [66] W. J. Evans, M. A. Greci, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3213-3220.
- [67] J.-B. Peng, X.-J. Kong, Q.-C. Zhang, M. Orendáč, J. Prokleška, Y.-P. Ren, L. S. Long, Z. Zheng, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, *136*, 17938-17941.
- [68] P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk, M. Massi, *New J. Chem.* 2013, *37*, 35-48.
- [69] P. C. Andrews, W. J. Gee, P. C. Junk, J. G. MacLellan, *Dalton Trans.* 2011, 40, 12169-12179.
- [70] M. T. Gamer, Y. Lan, P. W. Roesky, A. K. Powell, R. Clerac, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 6581-6583.
- [71] X.-Y. Chen, X. Yang, B. J. Holliday, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2583-2585.
- [72] P. C. Andrews, T. Beck, B. H. Fraser, P. C. Junk, M. Massi, B. Moubaraki, K. S. Murray, M. Silberstein, *Polyhedron* 2009, *28*, 2123-2130.
- [73] M. R. Bürgstein, M. T. Gamer, P. W. Roesky, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5213-5218.
- [74] R. E. Fairbairn, R. McLellan, R. D. McIntosh, S. M. Taylor, E. K. Brechin, S. J. Dalgarno, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8493-8495.
- [75] R. Wang, H. Liu, M. D. Carducci, T. Jin, C. Zheng, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2743-2750.
- [76] R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. J. Staples, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 1813-1815.
- [77] C. Kremer, J. Torres, S. Domínguez, A. Mederos, *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 567-590.
- [78] Z. Zheng, Chem. Commun. 2001, 2521-2529.
- [79] H.-Y. Zhang, H.-J. Yu, H.-X. Xu, J.-S. Ren, X.-G. Qu, Polyhedron 2007, 26, 5250-5256.
- [80] R. Wang, H. D. Selby, H. Liu, M. D. Carducci, T. Jin, Z. Zheng, J. W. Anthis,
   R. J. Staples, *Inorg. Chem.* 2002, *41*, 278-286.
- [81] X.-J. Kong, Y. Wu, L.-S. Long, L.-S. Zheng, Z. Zheng, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6918-6919.

R

- [82] D. T. Thielemann, Dissertation thesis, Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe), **2011**.
- [83] X.-J. Kong, L.-S. Long, L.-S. Zheng, R. Wang, Z. Zheng, *Inorg. Chem.* 2009, 48, 3268-3273.
- [84] Z. Zheng, R. Wang, Comments Inorg. Chem. 2000, 22, 1-30.
- [85] R. N. Zuckermann, Peptide Science 2011, 96, 545-555.
- [86] S. B. L. Vollrath, S. Brase, K. Kirshenbaum, Chem. Sci. 2012, 3, 2726-2731.
- [87] H. Kessler, Angew. Chem. Int. Ed. 1993, 32, 543-544.
- [88] R. B. Merrifield, J. Am. Chem. Soc. 1963, 85, 2149-2154.
- [89] K. Gordon, S. Balasubramanian, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 835-851.
- [90] R. N. Zuckermann, J. M. Kerr, S. B. H. Kent, W. H. Moos, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, *114*, 10646-10647.
- [91] D. Kölmel, D. Fürniss, S. Susanto, A. Lauer, C. Grabher, S. Bräse, U. Schepers, *Pharmaceuticals* **2012**, *5*, 1265-1281.
- [92] I. Peretto, R. M. Sanchez-Martin, X.-h. Wang, J. Ellard, S. Mittoo, M. Bradley, *Chem. Commun.* **2003**, 2312-2313.
- [93] E. A. Goun, T. H. Pillow, L. R. Jones, J. B. Rothbard, P. A. Wender, *ChemBioChem* 2006, 7, 1497-1515.
- [94] K. Boesze-Battaglia, R. Schimmel, J. Exp. Biol. 1997, 200, 2927-2936.
- [95] D. Boujard, B. Anselme, C. Cullin, C. Raguénès-Nicol, *Zell- und Molekularbiologie im Überblick*, Springer-Verlag, Berlin **2014**.
- [96] http://www.wikipedia.org/wiki/Zellmembran, Stand 15.04.15.
- [97] D. K. Kölmel, Dissertation thesis, Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe), **2013**.
- [98] F. Madani, S. Lindberg, Ü. Langel, S. Futaki, A. Gräslund, *J. Biophys.* **2011**, *2011*, 1-10.
- [99] http://www.biologie-lexikon.de/lexikon/endocytose.php, Stand 16.04.15.
- [100] IEA Key World Energy Statistics 2014, International Energy Agency (IEA), 2014.
- [101] IEA Energy Policies of IEA Countires Germany Review 2013, International Energy Agency (IEA), 2013.
- [102] K. Gompper, A. Geist, H. Geckeis, *Nachrichten aus der Chemie* **2010**, *58*, 1015-1019.
- [103] M. J. Hudson, Czech J. Phys. 2003, 53, A305-A311.
- [104] Y. Zhu, J. Chen, R. Jiao, Solvent Extr. Ion Exch. 1996, 14, 61-68.
- [105] P. J. Panak, A. Geist, Chem. Rev. 2013, 113, 1199-1236.
- [106] S. Trumm, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 3022-3028.

- [107] F. H. Case, J. Heterocycl. Chem. 1971, 8, 1043-1046.
- [108] Z. Kolarik, U. Mullich, F. Gassner, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 1155-1170.

- [109] D. Girnt, P. W. Roesky, A. Geist, C. M. Ruff, P. J. Panak, M. A. Denecke, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9627-9635.
- [110] A. Bremer, C. M. Ruff, D. Girnt, U. Müllich, J. Rothe, P. W. Roesky, P. J. Panak, A. Karpov, T. J. J. Müller, M. A. Denecke, A. Geist, *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 5199-5207.
- [111] S. Trumm, G. Wipff, A. Geist, J. Panak Petra, T. Fanghänel, *Radiochim. Acta* **2011**, *99*, 13-16.
- [112] S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 213-229.
- [113] J. Kratsch, B. B. Beele, C. Koke, M. A. Denecke, A. Geist, P. J. Panak, P. W. Roesky, *Inorg. Chem.* 2014, *53*, 8949-8958.
- [114] J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, S. Titos, J. M. Herrera, E. Ruiz, E. Cremades, J. P. Costes, E. Colacio, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7916-7918.
- [115] G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, *51*, 1606-1610.
- [116] K. R. Meihaus, J. D. Rinehart, J. R. Long, Inorg. Chem. 2011, 50, 8484-8489.
- [117] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [118] G. Xu, Z.-M. Wang, Z. He, Z. Lü, C.-S. Liao, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.* 2002, 41, 6802-6807.
- [119] R. Wang, D. Song, S. Wang, Chem. Commun. 2002, 368-369.
- [120] D. I. Alexandropoulos, S. Mukherjee, C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, V. Bekiari, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 11276-11278.
- [121] M. A. Singh-Wilmot, R. A. Sinclair, M. Andrews, C. Rowland, C. L. Cahill, M. Murugesu, *Polyhedron* 2013, *53*, 187-192.
- [122] H.-H. Zou, L.-B. Sheng, Z.-L. Chen, F.-P. Liang, *Polyhedron* 2015, *88*, 110-115.
- [123] S. Petit, F. Baril-Robert, G. Pilet, C. Reber, D. Luneau, *Dalton Trans.* 2009, 6809-6815.
- [124] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, G. Su, Z.-M. Wang, S. Gao, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 7448-7451.
- [125] H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. Eur. J.* 2011, *17*, 4362-4365.
- [126] C. P. Montgomery, B. S. Murray, E. J. New, R. Pal, D. Parker, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 925-937.

- [127] J. Shen, L.-D. Sun, C.-H. Yan, *Dalton Trans.* 2008, 5687-5697.
- [128] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1999, 493-504.
- [129] D. T. Thielemann, A. T. Wagner, Y. Lan, P. Oña-Burgos, I. Fernández, E. S. Rösch, D. K. Kölmel, A. K. Powell, S. Bräse, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* 2015, *21*, 2813-2820.
- [130] D. T. Thielemann, A. T. Wagner, E. Rösch, D. K. Kölmel, J. G. Heck, B. Rudat, M. Neumaier, C. Feldmann, U. Schepers, S. Bräse, P. W. Roesky, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 7454-7457.
- [131] F. S. Richardson, Chem. Rev. 1982, 82, 541-552.
- [132] K. Hanaoka, K. Kikuchi, S. Kobayashi, T. Nagano, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 13502-13509.
- [133] E. H. K. Stelzer, A. Merdes, J. De Mey, *Biologie in unserer Zeit* **1991**, *21*, 19-25.
- [134] J. R. Masters, Nat. Rev. Cancer 2002, 2, 315-319.
- [135] Z. He, X. Qi, S. Li, Y. Zhao, G. Gao, Y. Lan, Y. Wu, J. Lan, J. You, Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 855-859.
- [136] N. Mahé, O. Guillou, C. Daiguebonne, Y. Gérault, A. Caneschi, C. Sangregorio, J. Y. Chane-Ching, P. E. Car, T. Roisnel, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 7743-7750.
- [137] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339-341.
- [138] T. Rabung, M. C. Pierret, A. Bauer, H. Geckeis, M. H. Bradbury, B. Baeyens, *Geochim. Cosmochim. Acta* 2005, *69*, 5393-5402.
- [139] C. Moulin, P. Decambox, P. Mauchien, J. Radioanal. Nucl. Chem. 1997, 226, 135-138.
- [140] Y.-H. Song, Y.-C. Chiu, Y. Chi, P.-T. Chou, Y.-M. Cheng, C.-W. Lin, G.-H. Lee, A. J. Carty, *Organometallics* **2008**, *27*, 80-87.
- [141] F. W. Joachim Demnitz, M. B. D'Heni, Org. Prep. Proced. Int. 1998, 30, 467-469.
- [142] W. K. Fife, J. Org. Chem. 1983, 48, 1375-1377.
- [143] R. J. Bowen, M. A. Fernandes, P. W. Gitari, M. Layh, Acta Cryst. Sect. C 2004, 60, 0113-0114.
- [144] A. L. Spek, Acta Crystallogr. 2009, D65, 148-155.
- [145] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 2008, A64, 112-122.
- [146] L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Crystallogr. 2007, 40, 786-790.
- [147] K. Brandenburg, Diamond 3.2g Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact GbR, Bonn, 2011.

# Abkürzungsverzeichnis

acacOEtH	Acetessigsäureethylester
BTBP	6,6'-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin
BTP	2,6-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
C5-BPP	2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1 <i>H-</i> pyrazol-3-yl)pyridin
CDCI <sub>3</sub>	Deuteriertes Chloroform
CHCI3	Chloroform
СТ	Charge-Transfer
d. h.	das heißt
DBMH	1,3-Diphenylpropan-1,3-dion
DBMHOMe	1,3-Bis(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion
DIAMEX	Diamide Extraction
DMF	Dimethylformamid
dmpbipy	6-(3,5-Dimethylpyrazol-1-yl)2,2'-bipyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d <sub>6</sub>	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
et al.	<i>et alia</i> (und andere)
EtOH	Ethanol
Fmoc	9H-Fluoren-9-ylmethoxycarbonyl
g	gyromagnetisches Verhältnis
h	Stunde
H <sub>2</sub> Pc	Phthalocyanin
HN₄bipy	6-Tetrazol-5-yl-2,2'-bipyridin
HN₄ <i>t</i> Bubipy	4,4'-Bis- <i>tert</i> -butyl-6-(tetrazol-5-yl)-2,2'-bipyridin
IR	Infrarot
ISC	Intersystem Crossing
J	Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KO <i>t</i> Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
KZ	Koordinationszahl
L	Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl
L-AlaH	L-Alanin
<i>L</i> -AspH	L-Asparaginsäure
<i>L</i> -GlyH	<i>L</i> -Glycin
LMCT	Ligand-to-Metal-Charge-Transfer
Ln	Seltenerdmetallatom oder -ion
<i>L</i> -ProH	<i>L</i> -Prolin
<i>L</i> -ThreH	L-Threonin
<i>L</i> -TyrH	<i>L</i> -Tyrosin
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
MA	Minore Actinoide
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
mL	Milliliter (10 <sup>-3</sup> L)
mmol	Millimol (10 <sup>-3</sup> mol)
MRI	Magnetic Resonance Imaging
MS	Massenspektrometrie
NaOH	Natriumhydroxid
[NaOAc(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	Natriumacetat
<i>N</i> -Melm	<i>N</i> -Methylimidazol
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>n</i> Pr-BTP	2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridin
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
P & T	Partitioning and Transmutation
PepHBr	(4-Bromobenzyl)glycin
PepHNH <i>t</i> Boc	2-[{3-(((tert-butoxycarbonyl)amino)methyl)-benzyl}-amino]-
PenHOMe	essigsäure (4-Methoxybenzyl)alycin
PGSE	Pulsed gradient spin echo
nnm	parts per milion
PPIII	

PrivDoz.	Privatdozent(in)
PS	Polystyrol
PUREX	Plutonium and Uranium Recovery by Extraction
Reflux	Unter Rückfluss
RT	Raumtemperatur
S	Sekunden
S	Spin
S*	Angeregter Singulettzustand
S <sub>0</sub>	Singulett-Grundzustand
SANEX	Selective Actinoide Extraction
SMM	Single Molecule Magnet
SP	Spaltprodukte
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
т	Temperatur
Т*	Angeregter Triplettzustand
$T_B$	Blocking-Temperatur
T <sub>c</sub>	Curie-Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
$T_N$	Néel-Temperatur
Triflat	Trifluormethansulfonat
TRLFS	Time-resolved laser fluorescence spectrosopy
TRLLM	Time-resolved long-lived luminescent microscopy
UV	Ultraviolett

#### **IR-Spektroskopie**

ATR	Attenuated total reflection
IR	Infrarot
m	mittel
S	stark
VS	sehr stark
VW	sehr schwach
W	schwach

156

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

### NMR-Spektroskopie

br	breit
d	Dublett
<i>g</i> HMQC	Gradient Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
J	Kopplungskonstante in Hz
m	Multiplett
ROESY	Rotating Frame Overhauser Effect
S	Singulett
TOCSY	Total Correlated Spectroscopy
δ	Chemische Verschiebung in ppm

## Kooperationspartner

Prof. Dr. Stefan Bräse Dr. Dominik K. Kölmel Danny Wagner Institut für Organische Chemie (IOC) Karlsruher Institut für Technologie

Institut für Anorganische Chemie (AOC)

Synthese der Peptoidliganden Kapitel: 3.4.1 und 3.4.3.2

Lumineszenz Untersuchungen Kapitel: 3.4.2.4 und 3.4.3.6

Kapitel: 3.4.2.6 und 3.4.2.7

**ESI-MS** Untersuchungen

Magnetische Messungen

Kapitel: 3.3.3 und 3.3.1

Kapitel: 3.4.2.2, 3.4.3.3 und 3.4.3.4

Magnetische Messungen und HR-ESI-MS

gHMQC- und PGSE-NMR Untersuchungen

Prof. Dr. Ignacio Fernández Dr. Pascual Oña-Burgos Fakultät für Chemie und Physik Universität Almería, Spanien

Karlsruher Institut für Technologie

Prof. Dr. Claus Feldmann

Dipl.-Chem. Marieke Poß

Dr. Joachim Heck

Dr. Olaf Fuhr Institut für Nanotechnologie (INT) Karlsruher Institut für Technologie

Prof. Dr. Annie Powell Dr. Valeriu Mereacre Institut für Anorganische Chemie (AOC) Karlsruher Institut für Technologie

Kapitel: 3.1.3

Dr. Yanhua Lan Institut für Nanotechnologie (INT) Karlsruher Institut für Technologie

Priv.-Doz. Dr. Ute Schepers In vitro Lumineszenz Untersuchungen Institut für Toxikologie und Genetik (ITG) Kapitel: 3.4.2.5 Karlsruher Institut für Technologie

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

# Publikationscover

Neben meiner wissenschaftlichen Tätigkeit, hatte ich während meiner Promotion ebenfalls die Möglichkeit, mein Talent im Zeichnen und Gestalten an einigen Covern für Publikationsmanuskripte unter Beweis zu stellen. Im Folgenden eine chronologische Auflistung der Ergebnisse:



Inside Front Cover: Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 3702-3702.



Inside front cover: Chem. Commun. 2013, 49, 2164-2164.



Back Cover: Chem. Eur. J. 2015, 21, 916-916.



Titel Cover: Chem. Eur. J. 2015, 21, 2709-2709.



Inside front cover: Chem. Commun. 2015, 51, 11732-11732.

# Persönliche Angaben

### Lebenslauf

Name:	Anna Teresa Wagner
Geburtsdatum:	22.09.1985
Geburtsort:	Filderstadt
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	
Sep 1992 – Jul 1996	Waldschule Etzenrot
Sep 1996 – Jun2005	Gymnasium Karlsbad
Praktika:	
Okt 2005 – Mär 2006	Zentrum für Kunst und Medientechnologie, Karlsruhe
Apr 2006 – Aug 2006	Trickfilmstudio FILM BILDER, Stuttgart
Studium:	
Okt 2006 – Okt 2011	Diplomstudiengang Chemie
	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Mär 2009	Vordiplom
Apr 2011 – Okt 2011	Diplomarbeit
	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
	Arbeitskreis von Prof. Dr. P. W. Roesky
Okt 2011	Abschluss: Diplom-Chemikerin
Feb 2012 – Jul 2015	Promotion
	Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
	Arbeitskreis von Prof. Dr. P. W. Roesky
Seit Jan 2013	Promotionsbegleitendes MBA-Studium
	Collège des Ingénieurs (CDI) in Paris, München, Turin
Stipendien:	
Mär 2012 – Jul 2015	e-fellows.net - Stipendium
Seit Jan 2013	Stipendium des Collège des Ingénieurs (CDI)

164

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

### Poster und Vorträge

#### Poster

#### Luminescent Cell-Penetrating Pentadecanuclear Lanthanide Clusters

Anna T. Wagner, Dominique T. Thielemann, Esther Rösch, Dominik K. Kölmel, Joachim G. Heck, Birgit Rudat, Marco Neumaier, Claus Feldmann, Ute Schepers, Stefan Bräse and Peter W. Roesky

- 2nd Rare Earth Elements and Compounds Conference, Münster, 2013
- XXV. Tage der Seltenen Erden Terrae Rarae, Stuttgart, 2013
- EUFEN 3 European f-Element Network Research Conference, Nürnberg, 2014
- First Joint Student Workshop on f-Element Chemistry, Manchester, **2014** Gewinner des ersten Posterpreises für die beste Posterpräsentation

#### Peptoid-Ligated Pentadecanuclear Yttrium and Dysprosium Hydroxy Clusters

Anna T. Wagner, Dominique T. Thielemann, Yanhua Lan, Pascual Oña-Burgos, Ignacio Fernandez, Esther Rösch, Dominik K. Kölmel, Annie K. Powell, Stefan Bräse and Peter W. Roesky

- EUFEN 4 European f-Element Network Research Conference, Lissabon, 2015
- 9<sup>th</sup> international conference on f-elements, Oxford, **2015**

### Vorträge

# Fünfzehnkernige Lanthanoid-Hydroxy-Cluster: Synthese, Struktur, Eigenschaften Tessa Wagner

Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie der Universitäten Hannover, Karlsruhe, Leipzig, Marburg, Münster, Regensburg und Würzburg, Hirschegg, **2013** 

### Publikationen

D. T. Thielemann, A. T. Wagner, E. S. Rösch, D. K. Kölmel, J. G. Heck, B. Rudat, M. Neumaier, C. Feldmann, U. Schepers, S. Bräse, P. W. Roesky *Luminescent Cell-Penetrating Pentadecanuclear Lanthanide Clusters J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7454-7457.

D. T. Thielemann, A. T. Wagner, Y. Lan. C. E. Anson, A. K. Powell, P. W. Roesky Slow Magnetic Relaxation in Four Square-Based Pyramidal Dysprosium Hydroxo Clusters Ligated by Chiral Amino Acids Anions - A Comparative Study Dalton Trans. **2013**, *42*, 14794-14800.

D. T. Thielemann, A. T. Wagner, Y. Lan, P. Oña-Burgos, I. Fernández, E. S. Rösch,
D. K. Kölmel, A. K. Powell, S. Bräse, P. W. Roesky *Peptoid-Ligated Pentadecanuclear Yttrium and Dysprosium Hydroxy Clusters Chem. Eur. J.* 2015, *21*, 2813-2820.

C. Kiefer, A. T. Wagner, B. B. Beele, A. Geist, P. J. Panak, P. W. Roesky A complexation study of 2,6-bis(1-(p-tolyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine using single crystal X-ray diffraction and TRLFS Inorg. Chem. **2015**, 54, 7301-7308.

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter W. Roesky für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis durchführen zu dürfen, für die große Freiheit in der Bearbeitung meines Themengebietes und für das mir entgegengebrachte Vertrauen. Darüber hinaus danke ich ihm für die Chance, mich auch bei der Gestaltung von mehreren Covern für Publikationsmanuskripte kreativ austoben zu dürfen.

Für die bereitwillige Anfertigung des Zweitgutachtens bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Stefan Bräse.

Ich danke allen zuvor genannten Kooperationspartnern/innen ganz herzlich für ihren Einsatz und ihre Motivation. Ohne ihre Unterstützung wäre die vorliegende Arbeit nicht realisierbar gewesen.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen überaus fleißigen Korrekturlesern: Katharina Fanselau, Dr. Rory Kelly, Dr. Jochen Kratsch, Julius Müller, Christoph Schoo, Dr. Lena Wagner sowie Helga und Wolfgang Wagner.

Den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie Helga Berberich, Lena Friedrich, Dr. Michael Gamer, Henriette Gröger, Larissa Hartenstein, Werner Kastner, Nicole Klaasen. Dr. Ralf Köppe, Gabi Leichle, Kalam Munshi und Frank Rieß danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und ihre unersetzliche Arbeit. Weiterhin bedanke ich mich bei Monika Kayas und Angie Pendl für Ihre Hilfe in den unendlichen Weiten der Bürokratie. Insbesondere bei Sibylle Schneider möchte ich mich für ihre großartige Unterstützung bedanken, die weit über die Messung und Auswertung meiner *ganzschönverflixten* Kristallstrukturen hinaus ging.

Für die angenehme Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Roesky. Insbesondere Franzi, Jochen, Tanja und Tobi danke ich für die unterhaltsamen Pausen von der Laborkocherei.

Mein Dank gilt auch meinem Lehrer Herrn Walter Schmitt, der mich fast meine ganze Schulkarriere lang im Fach Chemie unterrichtet hat. Ohne seine Begeisterung für das Fach, wäre ich wohl nie auf die Idee gekommen Chemie zu studieren.

All meinen Freunden möchte ich meinen tief empfundenen Dank dafür aussprechen, dass sie immer für mich da waren. Insbesondere der Lerngruppe rundum Julian Bär, Tobias Brunner, Lenny Brütsch, Meike Gotthardt, Els Müller, Judith Schäfer, Roland Schoch und Barbara Witt sei gedankt. Ohne diese Chaostruppe hätte ich nur halb so viel Spaß in meinem Studium und in meiner Promotion gehabt. Ich werde das Dummgebabbel beim Feierabendbier und an unserem wöchentlichen Mittags-Stammtisch im Oxford sehr vermissen.

Bei Julius Müller bedanke ich mich für seinen liebevollen Beistand in allen Gemütslagen und auch für sein wunderbares *IchverstehenurBahnhof*-Gesicht, wenn ich in meiner Freizeit chemischen Fragestellungen nachgegangen bin. Dieser Gesichtsausdruck hat mich immer wieder in die nicht-chemische Welt zurückgebracht.

Schließlich danke ich ganz besonders meinen Eltern Helga und Wolfgang Wagner sowie meiner Schwester Lena für ihre unendliche Unterstützung – ohne Euch wäre ich nie soweit gekommen.



Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.
Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden. Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.