



Anna Teresa Wagner (Autor)

## **Neue funktionalisierte Clusterverbindungen der Seltenerdmetalle**

Synthese, Strukturen, Eigenschaften



Anna Teresa Wagner

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



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7077>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Seltenerdmetalle .....	1
1.1.1 Magnetische Eigenschaften .....	4
1.1.2 Photophysikalische Eigenschaften .....	7
1.2 Seltenerdmetall-Dimere .....	11
1.3 Seltenerdmetall-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 Peptoide als molekulare Transporter .....	20
1.5 Abtrennung langlebiger Radionuklide (Partitioning) .....	23
1.5.1 Partitioning und Transmutation.....	24
1.5.2 Selektive Extraktion der Actinoide im SANEX-Prozess .....	26
<b>2 Aufgabenstellung</b>	<b>29</b>
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>30</b>
3.1 Seltenerdmetall-Dimere .....	30
3.1.1 Darstellung von $[\text{Ln}(\text{OAc})(\text{DBM})_2(\text{DMF})]_2$ .....	30
3.1.2 Diskussion der Festkörperstruktur.....	32
3.1.3 Magnetische Eigenschaften .....	33
3.2 Fünfkernige Seltenerdmetall-Cluster und 1D-Polymeren .....	38
3.2.1 Darstellung von $[\text{Ln}_5(\text{OH})_5(\text{DBM})_6(\text{Ph}_2\text{Gly})_4]$ .....	38
3.2.2 Diskussion der Festkörperstrukturen .....	41
3.3 Neunkerniger Seltenerdmetall-Cluster .....	44
3.3.1 Darstellung von $[\text{Tb}_9(\text{O})(\text{OH})_9(\text{acacOEt})_{16}]$ .....	45
3.3.2 Diskussion der Festkörperstruktur.....	46
3.3.3 Magnetische Eigenschaften .....	49
3.4 Fünfzehnkernige Seltenerdmetall-Cluster mit Peptoidliganden .....	54
3.4.1 Seltenerdmetall-Cluster als zellgängige Tumormarker.....	54
3.4.2 Der Peptoidligand PepHNH <sub>t</sub> Boc.....	55
3.4.2.1 Darstellung von $[\text{Eu}_{15}(\text{OH})_{20}(\text{DBM})_{10}(\text{PepNH}_t\text{Boc})_{10}\text{Cl}] \text{Cl}_4$ .....	56

3.4.2.2	ESI-MS Untersuchungen .....	57
3.4.2.3	Diskussion der Festkörperstruktur .....	59
3.4.2.4	Lumineszenz Untersuchungen .....	61
3.4.2.5	<i>In Vitro</i> Lumineszenz Untersuchungen .....	63
3.4.2.6	PGSE-Diffusionsexperimente .....	66
3.4.2.7	2D-NMR Experimente.....	68
3.4.3	Die Peptoidliganden PepHBr und PepHOMe .....	71
3.4.3.1	Weiterentwicklung des DBMH-Ligandensystems .....	71
3.4.3.2	Weiterentwicklung der Peptoidliganden.....	72
3.4.3.3	Darstellung von $[\text{Ln}_{15}(\text{OH})_{20}(\text{DBM})_{10}(\text{PepBr})_{10}\text{Cl}] \text{Cl}_4$ .....	73
3.4.3.4	Darstellung von $[\text{Ln}_{15}(\text{OH})_{20}(\text{DBM})_{10}(\text{PepOMe})_{10}\text{Cl}] \text{Cl}_4$ .....	76
3.4.3.5	Diskussion der Festkörperstruktur .....	77
3.4.3.6	Lumineszenz Untersuchungen .....	79
3.5	Neue Liganden zur Abtrennung langlebiger Radionuklide .....	81
3.5.1	Weiterentwicklung des Liganden $\text{HN}_4\text{bipy}$ .....	81
3.5.2	Darstellung von $\text{HN}_4\text{tBubipy}$ .....	82
3.5.3	Darstellung der Sm- und Eu-Komplexe .....	84
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>94</b>
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	94
4.2	Analytische Methoden.....	95
4.3	Darstellung der Seltenerdmetall-Dimere .....	97
4.3.1	$[\text{Y(OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (1) .....	97
4.3.2	$[\text{Tb(OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (2) .....	97
4.3.3	$[\text{Dy(OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (3) .....	98
4.3.4	$[\text{Er(OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (4) .....	98
4.4	Darstellung der fünfkernigen Seltenerdmetall-Cluster.....	99
4.4.1	$[\text{Eu}_5(\text{OH})_5(\text{DBM})_6(\text{Ph}_2\text{Gly})_4]$ (5) .....	99
4.4.2	$[\text{Gd}_5(\text{OH})_5(\text{DBM})_6(\text{Ph}_2\text{Gly})_4]$ (6) .....	99
4.4.3	$[\text{Tb}_5(\text{OH})_5(\text{DBM})_6(\text{Ph}_2\text{Gly})_4]$ (7) .....	100
4.5	Darstellung der eindimensionalen Seltenerdmetall-Polymer.....	101
4.5.1	$[\text{Eu}(\text{Ph}_2\text{Gly})(\text{DBM})_2(\text{MeOH})]_n$ (8) .....	101
4.5.2	$[\text{Gd}(\text{Ph}_2\text{Gly})(\text{DBM})_2(\text{MeOH})]_n$ (9) .....	101
4.6	Darstellung der neunkernigen Seltenerdmetall-Cluster.....	102
4.6.1	$[\text{Tb}_9(\text{O})(\text{OH})_9(\text{acacOEt})_{16}]$ (10) .....	102
4.7	Darstellung der Verbindungen $[\text{Ln}(\text{DBMOMe})_3]$ .....	103
4.7.1	$[\text{Y(DBMOMe)}_3]$ (11) .....	103
4.7.2	$[\text{Eu(DBMOMe)}_3]$ (12) .....	103

4.7.3 [Dy(DBMOMe) <sub>3</sub> ] (13) .....	104
4.8 Darstellung der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster.....	105
4.8.1 [Eu <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepNH <sub>t</sub> Boc) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (14).....	105
4.8.2 [Y <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (15).....	106
4.8.3 [Eu <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 [Tb <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (17).....	107
4.8.5 [Dy <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>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (19) .....	108
4.8.7 [Dy <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (20) .....	108
4.9 Darstellung des HN <sub>4</sub> <i>t</i> Bubipy-Ligandensystems.....	110
4.9.1 HN <sub>4</sub> <i>t</i> Bubipy·HNO <sub>3</sub> (21) .....	111
4.10 Darstellung der Ln-Komplexe des HN <sub>4</sub> <i>t</i> Bubipy-Ligandensystems .....	113
4.10.1 [Sm(N <sub>4</sub> <i>t</i> Bubipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup> [HN <sub>4</sub> <i>t</i> BubipyH] <sup>+</sup> (22).....	113
4.10.2 [Eu(N <sub>4</sub> <i>t</i> Bubipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>-</sup> [HN <sub>4</sub> <i>t</i> BubipyH] <sup>+</sup> (23).....	113
4.11 Kristallstrukturuntersuchungen.....	115
4.11.1 Datensammlung und Verfeinerung.....	115
4.11.2 Daten zu den Kristallstrukturanalysen .....	116
4.11.2.1 [Y(OAc)(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (1) .....	116
4.11.2.2 [Tb(OAc)(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (2).....	117
4.11.2.3 [Dy(OAc)(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (3).....	118
4.11.2.4 [Er(OAc)(DMF)(DBM) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (4) .....	119
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) .....	120
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).....	121
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) .....	122
4.11.2.8 [Eu(Ph <sub>2</sub> Gly)(DBM) <sub>2</sub> (MeOH)] <sub>n</sub> (8).....	123
4.11.2.9 [Gd(Ph <sub>2</sub> Gly)(DBM) <sub>2</sub> (MeOH)] <sub>n</sub> (9) .....	124
4.11.2.10 [Tb <sub>9</sub> (O)(OH) <sub>9</sub> (acacOEt) <sub>16</sub> ] (10) .....	125
4.11.2.11 [Y(DBMOMe) <sub>3</sub> ] (11).....	126
4.11.2.12 [Eu(DBMOMe) <sub>3</sub> ] (12).....	127
4.11.2.13 [Dy(DBMOMe) <sub>3</sub> ] (13).....	128
4.11.2.14 [Eu <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepNH <sub>t</sub> Boc) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (14) .....	129
4.11.2.15 [Y <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (15) .....	130
4.11.2.16 [Eu <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (16) .....	131
4.11.2.17 [Tb <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (17) .....	132
4.11.2.18 [Dy <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepBr) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (18) .....	133
4.11.2.19 [Y <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (19).....	134
4.11.2.20 [Dy <sub>15</sub> (OH) <sub>20</sub> (DBM) <sub>10</sub> (PepOMe) <sub>10</sub> Cl]Cl <sub>4</sub> (20) .....	135

4.11.2.21 $\text{HN}_4\text{tBubipy}\cdot\text{HNO}_3$ (21) .....	136
4.11.2.22 $[\text{Sm}(\text{N}_4\text{tBubipy})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})][\text{HN}_4\text{tBubipyH}]^+$ (22) .....	137
4.11.2.23 $[\text{Eu}(\text{N}_4\text{tBubipy})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})][\text{HN}_4\text{tBubipyH}]^+$ (23) .....	138
<b>5 Zusammenfassung / Summary</b>	<b>139</b>
5.1 Zusammenfassung .....	139
5.2 Summary .....	143
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>154</b>
<b>Kooperationspartner</b>	<b>158</b>
<b>Publikationscover</b>	<b>159</b>
<b>Persönliche Angaben</b>	<b>164</b>
Lebenslauf.....	164
Poster und Vorträge .....	165
Publikationen.....	166
<b>Danksagung</b>	<b>167</b>