

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
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
2	Aufgabenstellung	29
3	Ergebnisse und Diskussion	30
3.1	Seltenerdmetall-Dimere	30
3.1.1	Darstellung von $[Ln(OAc)(DBM)_2(DMF)]_2$	30
3.1.2	Diskussion der Festkörperstruktur	32
3.1.3	Magnetische Eigenschaften	33
3.2	Fünfkernige Seltenerdmetall-Cluster und 1D-Polymere	38
3.2.1	Darstellung von $[Ln_5(OH)_5(DBM)_6(Ph_2Gly)_4]$	38
3.2.2	Diskussion der Festkörperstrukturen	41
3.3	Neukerniger Seltenerdmetall-Cluster	44
3.3.1	Darstellung von $[Tb_9(O)(OH)_9(acacOEt)_{16}]$	45
3.3.2	Diskussion der Festkörperstruktur	46
3.3.3	Magnetische Eigenschaften	49
3.4	Fünfeizehnkernige Seltenerdmetall-Cluster mit Peptoidliganden	54
3.4.1	Seltenerdmetall-Cluster als zellgängige Tumormarker	54
3.4.2	Der Peptoidligand $PepHNHfBoc$	55
3.4.2.1	Darstellung von $[Eu_{15}(OH)_{20}(DBM)_{10}(PepNHfBoc)_{10}Cl]Cl_4$..	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 HN ₄ bipy	81
3.5.2	Darstellung von HN ₄ fBubipy	82
3.5.3	Darstellung der Sm- und Eu-Komplexe	84
4	Experimenteller Teil	94
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	94
4.2	Analytische Methoden	95
4.3	Darstellung der Seltenerdmetall-Dimere	97
4.3.1	$[\text{Y}(\text{OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (1)	97
4.3.2	$[\text{Tb}(\text{OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (2)	97
4.3.3	$[\text{Dy}(\text{OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (3)	98
4.3.4	$[\text{Er}(\text{OAc})(\text{DMF})(\text{DBM})_2]_2$ (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-Polymere	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	$[\text{Y}(\text{DBMOMe})_3]$ (11)	103
4.7.2	$[\text{Eu}(\text{DBMOMe})_3]$ (12)	103

4.7.3	[Dy(DBMOMe) ₃] (13)	104
4.8	Darstellung der fünfzehnkernigen Seltenerdmetall-Cluster	105
4.8.1	[Eu ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepNHfBoc) ₁₀ Cl]Cl ₄ (14)	105
4.8.2	[Y ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (15)	106
4.8.3	[Eu ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (16)	106
4.8.4	[Tb ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (17)	107
4.8.5	[Dy ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (18)	107
4.8.6	[Y ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepOMe) ₁₀ Cl]Cl ₄ (19)	108
4.8.7	[Dy ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepOMe) ₁₀ Cl]Cl ₄ (20)	108
4.9	Darstellung des HN ₄ fBubipy-Ligandensystems	110
4.9.1	HN ₄ fBubipy·HNO ₃ (21)	111
4.10	Darstellung der Ln-Komplexe des HN ₄ fBubipy-Ligandensystems	113
4.10.1	[Sm(N ₄ fBubipy)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)][HN ₄ fBubipyH] ⁺ (22)	113
4.10.2	[Eu(N ₄ fBubipy)(NO ₃) ₃ (H ₂ O)][HN ₄ fBubipyH] ⁺ (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) ₂] ₂ (1)	116
4.11.2.2	[Tb(OAc)(DMF)(DBM) ₂] ₂ (2)	117
4.11.2.3	[Dy(OAc)(DMF)(DBM) ₂] ₂ (3)	118
4.11.2.4	[Er(OAc)(DMF)(DBM) ₂] ₂ (4)	119
4.11.2.5	[Eu ₅ (OH) ₅ (DBM) ₆ (Ph ₂ Gly) ₄] (5)	120
4.11.2.6	[Gd ₅ (OH) ₅ (DBM) ₆ (Ph ₂ Gly) ₄] (6)	121
4.11.2.7	[Tb ₅ (OH) ₅ (DBM) ₆ (Ph ₂ Gly) ₄] (7)	122
4.11.2.8	[Eu(Ph ₂ Gly)(DBM) ₂ (MeOH)] _n (8)	123
4.11.2.9	[Gd(Ph ₂ Gly)(DBM) ₂ (MeOH)] _n (9)	124
4.11.2.10	[Tb ₉ (O)(OH) ₉ (acacOEt) ₁₆] (10)	125
4.11.2.11	[Y(DBMOMe) ₃] (11)	126
4.11.2.12	[Eu(DBMOMe) ₃] (12)	127
4.11.2.13	[Dy(DBMOMe) ₃] (13)	128
4.11.2.14	[Eu ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepNHfBoc) ₁₀ Cl]Cl ₄ (14)	129
4.11.2.15	[Y ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (15)	130
4.11.2.16	[Eu ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (16)	131
4.11.2.17	[Tb ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (17)	132
4.11.2.18	[Dy ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepBr) ₁₀ Cl]Cl ₄ (18)	133
4.11.2.19	[Y ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepOMe) ₁₀ Cl]Cl ₄ (19)	134
4.11.2.20	[Dy ₁₅ (OH) ₂₀ (DBM) ₁₀ (PepOMe) ₁₀ Cl]Cl ₄ (20)	135

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