

# **Doppelkryptate**

## **Selektive Darstellung von lumineszenten homo- und heterobimetallischen Lanthanoid-Komplexen**

### **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
M. Sc. Angelika Oswald  
aus Herrenberg

Tübingen  
2023



Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation: 03.11.2023

Dekan: Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter/-in: Prof. Dr. Michael Seitz

2. Berichterstatter/-in: Prof. Dr. Doris Kunz

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen April 2019 und Juli 2023 unter der Leitung von Prof. Dr. Michael Seitz am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen angefertigt.

## Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Seitz für die Möglichkeit meine Dissertation in seiner Gruppe anfertigen zu können, für die zahlreichen wertvollen Diskussionen und die Freiheit eigene Projekte verfolgen zu können.

Prof. Dr. Doris Kunz danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung und die angenehme Atmosphäre auf Ebene 8.

Meiner Familie danke ich für ihre Unterstützung und immerwährenden Rückhalt.

Bei Dr. Carolin Beil, Lisa Biener, Elias Behling, Dr. Laura Büldt, Henry Eggenweiler, Dr. Tobias Haas, Dr. Jens Kalmbach, Rene Kornmann, Dr. Elisabeth Kreidt, Dr. Wolfgang Leis, Timo Neumann und Dr. Markus Trautnitz bedanke ich mich für die produktive Arbeitsatmosphäre, großartige Zusammenarbeit und gute Musik im Labor (#Freitag). Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitenden des AK Kunz danke ich für die tolle Stimmung auf Ebene 8 und die hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen. Insbesondere danke ich der aktuellen Besetzung der Halbebene für ihre Unterstützung in schlechten Zeiten. Ihr alle habt dafür gesorgt, dass die Halbebene immer mehr für mich war als nur ein Arbeitsplatz.

Ein ganz besonderer Dank gilt Wolfi für seine Hilfe am Spektrometer, beim Schrauben an der HPLC und den ungezählten nützlichen Tipps im Labor. Ebenso danke ich dir für dein immer offenes Ohr und deine Hilfe in allen Lebenslagen.

Meinen Praktikantinnen Sabrina Jeltsch, Linda Müller und Julia Ketterer danke ich für ihre geleistete Arbeit.

Ich danke den NMR-Serviceabteilungen der Institute für Anorganische und Organische Chemie, insbesondere Dr. Klaus Eichele, Dr. Hartmut Schubert, Dominik Brzecki, Priska Kolb und Kristina Strohmaier. Dr. Peter Haiss und Dr. Dorothee Wistuba danke ich für die sorgfältige Aufnahme der Massenspektren. Dr. Hartmut Schubert danke ich des Weiteren für das Messen und Lösen von Kristallen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Felix Gauder, Dr. Tobias Haas, Dr. Jens Kalmbach, Dr. Wolfgang Leis und Dr. Fabio Mazzotta.

All meinen Freunden danke ich für ihre langjährige Freundschaft, teils seit Schultagen, die jede Distanz überdauert hat. Bei Arne möchte ich mich für unsere Freundschaft seit dem ersten Tag im Labor, die vielen – teils leicht wahnsinnigen – Fahrradtouren und die tolle gemeinsame Zeit in der WG bedanken. Bei Ronja und Caro bedanke ich mich für die Freundschaft und Kaffeepausen zu Uhrzeiten, an denen die meisten noch nicht mal angefangen hatten zu arbeiten. Dem *Team Michael* danke ich für die tolle Zeit und den ein oder anderen Abend auf der Gass'. Den Mitgliedern des *Seitz Racing Teams* danke ich für die Motivation und den Spaß beim Training für den Nikolauslauf (#Sub90) und Coach K für die gewissenhafte Erstellung meiner Trainingspläne.

Abschließend möchte ich mich noch bei allen aktuellen und ehemaligen Mitspielerinnen und Trainern des TSV Lustnau für den Zusammenhalt sowohl bei unseren größten Erfolgen als auch bei den bittersten Niederlagen bedanken. Die Trainings und Spiele haben immer viel Spaß gemacht und waren ein dringend benötigter Ausgleich zur Arbeit im Labor.

*The purpose of a storyteller is not to tell you how to think,  
but to give you questions to think upon.*

Brandon Sanderson  
in „The Way of Kings“

*no brain*  
*no game*



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Lanthanoide.....	1
1.1.1	Chemische Eigenschaften .....	1
1.1.2	Photophysikalische Eigenschaften.....	2
1.2	Kryptate.....	10
1.3	Bimetallische Lanthanoid-Komplexe.....	14
2	Zielsetzung.....	21
3	[Eu Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer.....	25
3.1	Einleitung.....	25
3.2	Projektkonzeption.....	29
3.3	Ergebnisse und Diskussion .....	30
3.3.1	Synthese.....	30
3.3.2	Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften.....	48
4	Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität.....	69
4.1	Einleitung.....	69
4.2	Projektkonzeption.....	72
4.3	Ergebnisse und Diskussion .....	74
4.3.1	Synthese.....	74
4.3.2	Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften.....	89
5	Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden.....	98
5.1	Einleitung.....	98
5.2	Projektkonzeption.....	101
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	102
5.3.1	Synthese.....	102
5.3.2	Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften.....	108

6	Festkörperstrukturen der Alkalimetall-Doppelkryptate .....	110
6.1	Einleitung.....	110
6.2	Festkörperstruktur von [Li Li]-4 .....	112
7	Zusammenfassung .....	115
8	Experimentalteil .....	118
8.1	General.....	118
8.2	Methods.....	118
8.3	Synthetic Procedures .....	122
9	Literaturverzeichnis .....	140
10	Anhang .....	154
10.1	Abkürzungsverzeichnis .....	154
10.2	NMR-Spektren .....	156
10.3	Absorptions- und Emissionsspektren .....	158
10.4	HPLC-Chromatogramme.....	163
10.5	Röntgenstrukturdaten von [Li Li]-4 .....	166

# 1 Einleitung

## 1.1 Lanthanoide

### 1.1.1 Chemische Eigenschaften

Als Lanthanoide (Ln) wird eine Gruppe von Elementen bezeichnet, welche Lanthan und die im Periodensystem darauffolgenden vierzehn Elemente, Cer bis Lutetium, umfasst. Häufig werden sie zusammen mit den chemisch ähnlichen Elementen Scandium und Yttrium auch als Seltene Erden bezeichnet.

57 La Lanthan	58 Ce Cer	59 Pr Praseodym	60 Nd Neodym	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium
---------------------	-----------------	-----------------------	--------------------	------------------------	----------------------	----------------------	------------------------	---------------------	------------------------	---------------------	--------------------	---------------------	-----------------------	----------------------

Abbildung 1-1: Ausschnitt des Periodensystems der Elemente, der die Lanthanoide zeigt.

Die am häufigsten vorkommende und für diese Arbeit relevante Oxidationsstufe ist +III.<sup>[1]</sup> Hierbei besitzen die Lanthanoide die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^n$  wobei die 4f-Orbitale beginnend bei  $\text{La}^{3+}$  ( $n = 0$ ) bis  $\text{Lu}^{3+}$  ( $n = 14$ ) sukzessive aufgefüllt werden.<sup>[2]</sup> Hieraus ergibt sich die besondere elektronische Struktur, welche die Lanthanoide von anderen Elementen abhebt, und für ihre einzigartigen chemischen und photophysikalischen Eigenschaften verantwortlich ist. Die 4f-Valenzorbitale besitzen eine geringere räumliche Ausdehnung als die energetisch tieferliegenden, vollständig besetzten 5s- und 5p-Orbitale. Die Elektronen in den 5s- und 5p-Orbitalen schirmen die 4f-Elektronen nun fast vollständig von der chemischen Umgebung ab.<sup>[3]</sup> Daraus ergeben sich einige weitreichende Konsequenzen, welche im Folgenden erläutert werden sollen.

Da die 4f-Orbitale der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen kaum mit ihrer Umgebung wechselwirken, wird die Interaktion mit Bindungspartnern durch elektrostatische Wechselwirkungen dominiert. Kovalente Bindungsanteile spielen eine untergeordnete Rolle. Als Konsequenz daraus spielen die, aus der Übergangsmetallchemie bekannten, Ligandenfeldeffekte und die daraus resultierende energetische Stabilisierung der Komplexe nur eine untergeordnete Rolle. In den meisten Fällen können sie in guter Näherung vernachlässigt werden. Metallkomplexe mit dreiwertigen Lanthanoid-Ionen sind daher in der Regel weder thermodynamisch noch kinetisch stabilisiert. Ebenso ergibt sich aus der Abschirmung der Valenzelektronen eine große chemische Ähnlichkeit zwischen den  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen.<sup>[4]</sup> Unterschiede in der

## Einleitung

Koordinationsumgebung von Lanthanoid-Komplexen werden vor allem durch die Abnahme des Ionenradius mit steigender Ordnungszahl der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen bestimmt (Lanthanoidenkontraktion).<sup>[5,6]</sup>

### 1.1.2 Photophysikalische Eigenschaften

#### 1.1.2.1 Lanthanoiden-Lumineszenz

Nicht nur für die chemischen, sondern auch für die photophysikalischen Eigenschaften ergeben sich aus der besonderen elektronischen Situation der Lanthanoide einige Besonderheiten. Die Photophysik der dreiwertigen Lanthanoidionen wird von metallzentrierten f-f-Übergängen dominiert. Aufgrund der Isoliertheit der f-Orbitale ist die energetische Lage der Übergänge weitestgehend unabhängig von der Koordinationsumgebung des Lanthanoids. Die resultierenden Spektren sind somit elementspezifisch und von sehr schmalen Banden geprägt, da auch kaum Linienverbreiterung durch Schwingungen oder Stöße stattfindet. Die Emissionsspektren der Lanthanoide decken den gesamten sichtbaren und Nah-Infraroten-Spektralbereich (NIR) ab.<sup>[2]</sup>

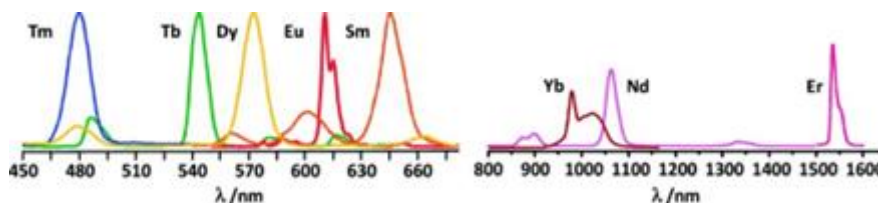


Abbildung 1-2: Elementspezifische, scharfe Emissionsbanden verschiedener  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen im sichtbaren und NIR-Spektralbereich. Abbildung entnommen aus Bünzli.<sup>[7]</sup>

Da f-f-Übergänge dem Paritätsverbot ( $\Delta l \neq 0$ ) unterliegen und eine Mischung der metallzentrierten 4f-Orbitale mit ligandenzentrierten Orbitalen, welche dieses Verbot aufweichen könnte, kaum stattfindet, sind diese Übergänge in hohem Maße verboten. Häufig sind die Übergänge zudem noch spin-verbotten ( $\Delta S = 0$ ). Als Resultat besitzen diese Übergänge nur geringe Übergangswahrscheinlichkeiten und damit geringe Extinktionskoeffizienten. Auf der anderen Seite ergeben sich lange Lumineszenzlebenszeiten im  $\mu\text{s}$ - bis  $\text{ms}$ -Bereich, was lumineszente Lanthanoid-Komplexe zu interessanten Kandidaten in verschiedenen Anwendungsbereichen wie mehrfarbigen Barcodes, medizinischer Diagnostik, Photonenumwandlungsprozessen, Einzelmolekülmagneten und Temperaturmessung macht.<sup>[8-17]</sup> In der Anwendung werden Messungen häufig durch Hintergrundsignale gestört, die häufig jedoch nur

## Einleitung

kurze Lumineszenzlebenszeiten besitzen. Durch eine zeitverzögerte Detektion der Lumineszenz („*time-gated*“), kann diese störende Emission des Hintergrunds ausgeblendet und exzellente Signal-Rausch-Verhältnisse für die Banden mit langen Lebenszeiten erhalten werden.<sup>[2]</sup>

Die sehr niedrigen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = 0.1 - 10 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), machen die direkte Anregung der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen mit konventionellen Lichtquellen fast unmöglich.<sup>[8]</sup> Eine direkte Anregung mittels Laserstrahlung ist zwar deutlich effizienter, diese hoch intensive Strahlung führt jedoch häufig zu einer Zersetzung der verwendeten Verbindung oder der Umgebung und ist im Rahmen mancher potenziellen Anwendungen (*in vivo*) natürlich unerwünscht. Um diese negativen Aspekte zu umgehen, hat sich die Anregung der Lanthanoidionen über den *Antennen-Effekt* etabliert.<sup>[18-20]</sup> Hierbei wird das schwach absorbierende Metallion mit einem stark absorbierenden, organischen Liganden umgeben, welcher das Anregungslicht aufnimmt und anschließend Energie auf das  $\text{Ln}^{3+}$ -Ion überträgt. Dieser, in Abbildung 1-3 schematisch dargestellte Prozess, soll nun kurz erläutert werden.

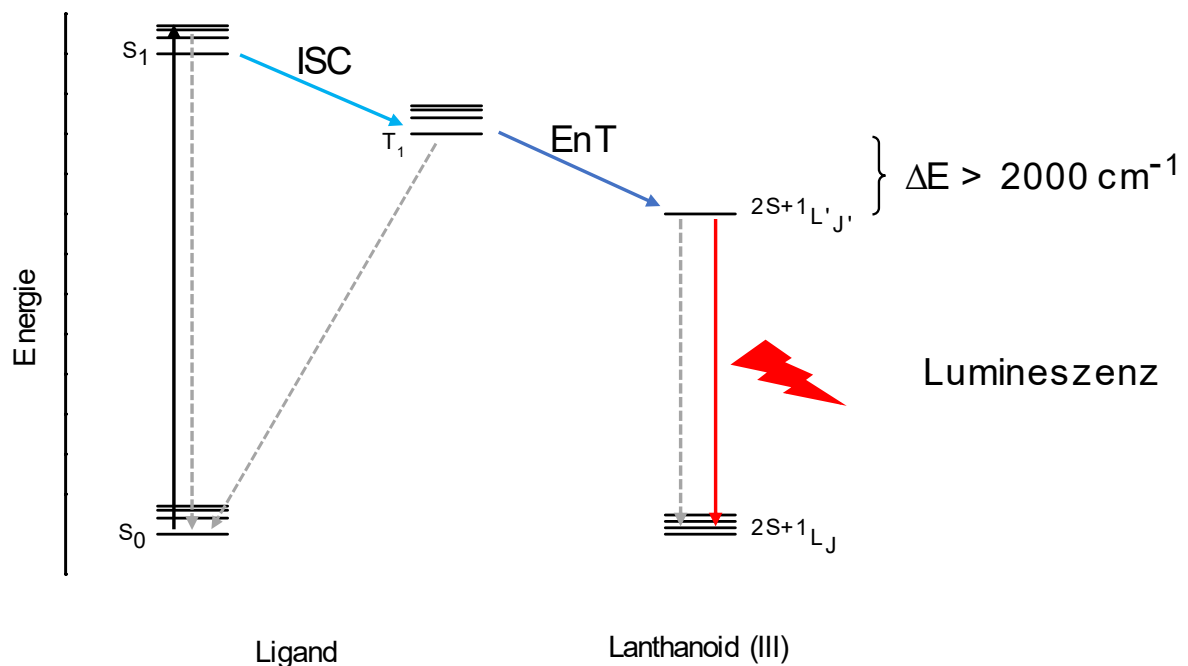


Abbildung 1-3: Jablonski-Termschema zur schematischen Darstellung der indirekten Anregung über den Antennen-Effekt und anschließender Lumineszenz eines  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions. Details siehe Text.

Als Antennen-Liganden werden in der Regel organische Moleküle mit ausgedehntem  $\pi$ -Elektronen-System verwendet, deren Extinktionskoeffizienten deutlich größer sind als die der  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen.<sup>[21]</sup> Der Ligand kann durch Bestrahlung mit Licht einer

## Einleitung

geeigneten Wellenlänge, in der Regel im ultravioletten (UV) Bereich des elektromagnetischen Spektrums, aus dem elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) in einen Singulett-Zustand ( $S_x$ ) angeregt werden (schwarzer Pfeil). Nach schneller Relaxation in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand ( $S_1$ ) kann das System zum einen entweder strahlungslos oder strahlend (Fluoreszenz) in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehren (gestrichelter Pfeil). Alternativ kann ausgehend von  $S_1$  durch Intersystem-Crossing (ISC) der energetisch etwas tieferliegende Triplett  $T_1$ -Zustand populiert werden (hellblauer Pfeil). Dieser spin-verbotene Übergang wird durch den Schweratom-Effekt des räumlich nahen Lanthanoids deutlich begünstigt. Der langlebigere Triplett-Zustand des Liganden ( $\mu\text{s}$ -Bereich) kann wiederum strahlend in den  $S_0$ -Zustand relaxieren (Phosphoreszenz, gestrichelter Pfeil) oder die Energie auf das Lanthanoid übertragen, wobei der Ligand wieder in den  $S_0$ -Grundzustand zurückkehrt (dunkelblauer Pfeil). Das elektronisch angeregte Lanthanoid-Ion kann nun wiederum sowohl strahlend (roter Pfeil) aber auch nicht strahlend (gestrichelter Pfeil) in seinen elektronischen Grundzustand relaxieren. Einen möglichen nicht strahlenden Desaktivierungsprozess stellt die Übertragung der Energie auf Obertöne hochenergetischer Oszillatoren in der nahen Umgebung des Lanthanoid-Ions dar (*multiphonon quenching*, Abbildung 1-4). Verantwortlich hierfür sind X-H-Bindungen ( $X = \text{C}, \text{N}, \text{O}$ ) des Antennenliganden oder in koordinierten Lösemittelmolekülen (z.B. Wasser oder Methanol). Um diesen Prozess zu vermindern, hat sich die Substitution dieser Wasserstoffatome durch Deuterium- oder (seltener) durch Fluoratome etabliert. Durch deren größere Atommasse, ergibt sich eine geringere Schwingungsfrequenz des Oszillators und damit ein energetisch niedrigerer Schwingungsübergang. Als Folge wird ein höherer Oberton für den Desaktivierungsprozess des Lanthanoids benötigt, wodurch dieser Desaktivierungsprozess weniger wahrscheinlich stattfindet. Mittels dieser Modifikation konnten die photophysikalischen Eigenschaften einer Vielzahl von Lanthanoid-Komplexen bereits deutlich verbessert werden.<sup>[22]</sup>

## Einleitung

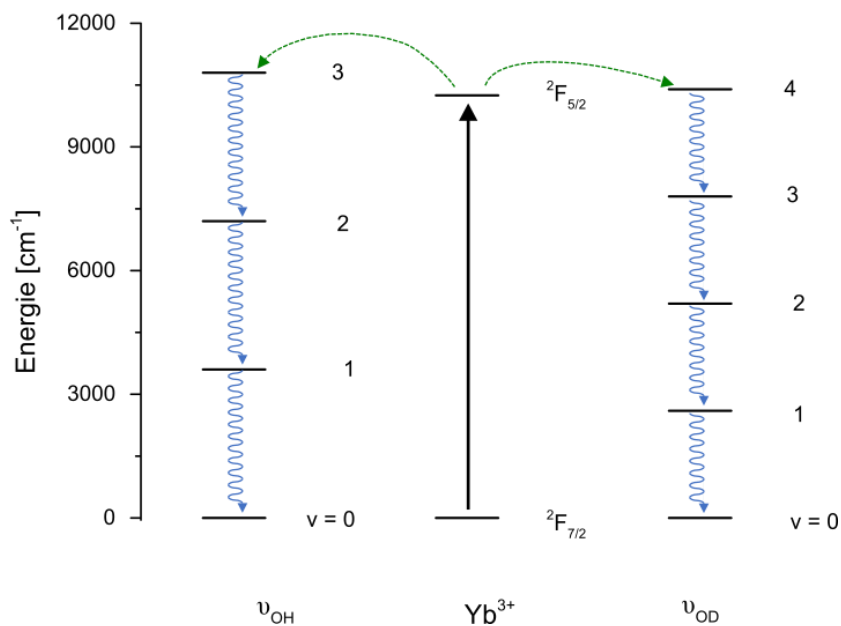


Abbildung 1-4: Strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands eines  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions durch Energietransfer auf Obertöne hochenergetischer OH- oder OD-Oszillatoren am Beispiel von  $\text{Yb}^{3+}$ . Anregung von  $\text{Yb}^{3+}$  (schwarzer Pfeil), Energietransfer auf die Oszillatoren (grüne Pfeile) und nicht strahlende Relaxation (blaue Pfeile).

Wie aus Abbildung 1-3 und Abbildung 1-4 ersichtlich wird, ist die energetische Lage der verschiedenen elektronischen Zustände sowie ihre relativen Abstände von entscheidender Bedeutung für die photophysikalischen Eigenschaften solcher Lanthanoid-Komplexe. Insbesondere dem angeregten Triplett-Zustand  $T_1$  des Liganden kommt hier eine besondere Bedeutung zu.<sup>[23]</sup> Damit einhergehend soll hier ein zweiter Prozess, der häufig zu einer unerwünschten, nicht-strahlenden Desaktivierung des angeregten Lanthanoid-Zustands führt, erläutert werden. Beim sogenannten „thermisch aktivierten Rücktransfer“ (*energy back transfer* (BEnT), Abbildung 1-5) wird die Energie vom angeregten Zustand des Lanthanoid-Ions wieder zurück auf den  $T_1$ -Zustand des Liganden übertragen, welches nun wiederum strahlungslos in seinen Grundzustand  $S_0$  relaxieren kann. Bei Raumtemperatur (RT, 298 K) beträgt die thermische Energie  $k_B$  ca. 200  $\text{cm}^{-1}$ . Eine Verzehnfachung dieser energetischen Differenz ( $\Delta E > 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) hat sich in der Praxis als nötig erwiesen, um diesen in der Regel unerwünschten Prozess weitestgehend zu unterdrücken.<sup>[24]</sup>

## Einleitung

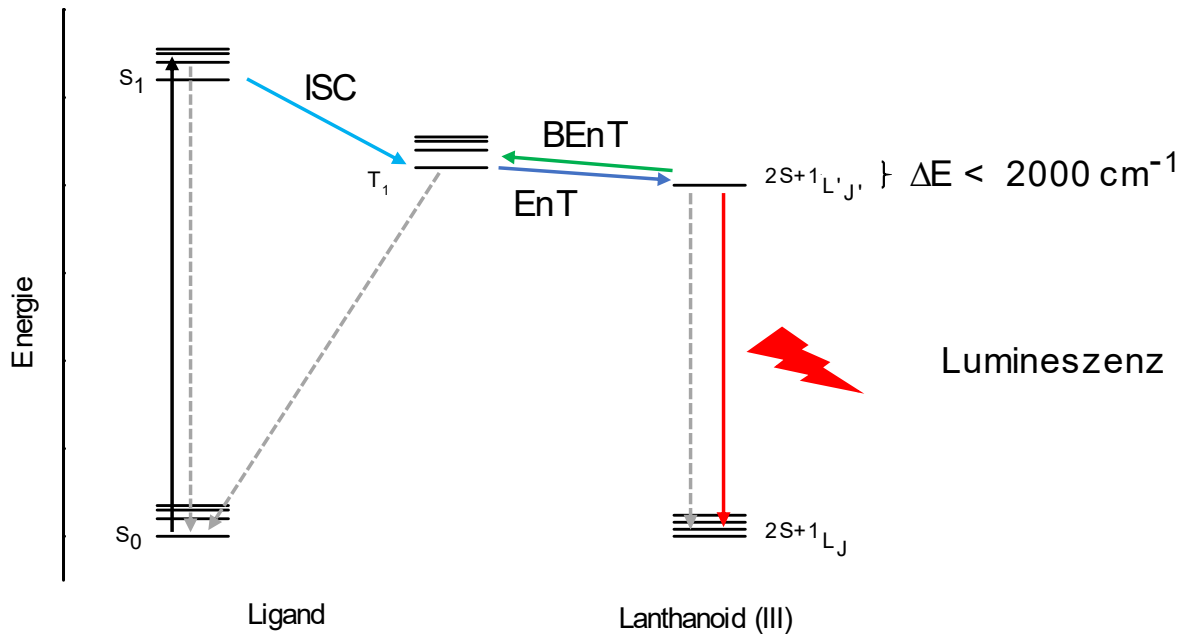


Abbildung 1-5: Jablonski-Termschema zur schematischen Darstellung der indirekten Anregung über den Antennen-Effekt und anschließender Lumineszenz eines  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions erweitert um einen BEnT-Prozess (grüner Pfeil).

Der thermische Rücktransfer kann jedoch auch für spezielle Anwendungen geschickt ausgenutzt werden. Da es sich bei BEnT um einen thermisch aktivierten Prozess handelt, ist seine Effizienz stark von der Temperatur abhängig. Eine Änderung der Temperatur der Probe führt daher zu Änderungen der Intensität und der Lumineszenz-Lebenszeiten der Lanthanoid-zentrierten Lumineszenz. Die Lumineszenz-Eigenschaften der Probe können daher als Maß für die Temperatur der Probe herangezogen werden.<sup>[14,25]</sup> Besonders vielversprechende Eigenschaften zur akkuraten Bestimmung der Temperatur haben Systeme gezeigt, die zwei unterschiedliche lumineszente Lanthanoide enthalten und ratiometrisch vermessen werden können.<sup>[26,27]</sup>

### 1.1.2.2 Energietransferprozesse zwischen Lanthanoid-Ionen

Bringt man in einem Komplex nun zwei Lanthanoid-Ionen in räumliche Nähe zueinander, können weitere photophysikalische Phänomene beobachtet werden, die auf der direkten Interaktion der beiden Lanthanoid-Ionen beruhen. Die Energie eines angeregten Lanthanoid-Ions kann nun nicht nur in Form von Lumineszenz abgegeben werden oder auf den Liganden bzw. Lösemittelmoleküle übertragen werden (Kapitel 1.1.2.1), sondern kann auch auf das zweite Lanthanoid-Ion übertragen



## Einleitung

werden. Dieser Energietransferprozess folgt im Allgemeinen einem der in Abbildung 1-6 dargestellten und im Folgenden erläuterten Prozesse.

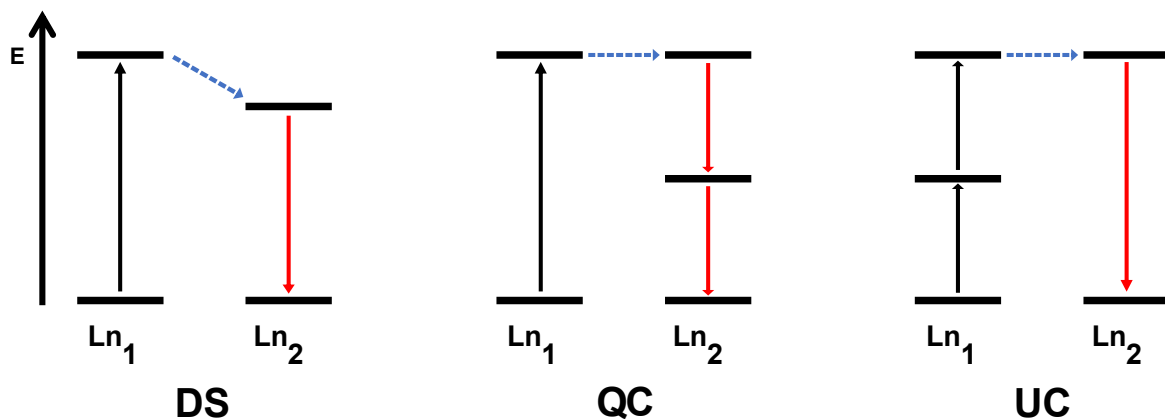


Abbildung 1-6: Schematische Darstellung der wichtigsten Energietransferprozesse zwischen zwei Lanthanoid-Ionen: *Downshifting* (links), *Quantum Cutting* (mitte) und *Upconversion* (rechts). Absorptionsprozesse sind mit schwarzen Pfeilen, Emissionsprozesse mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Die blauen Pfeile repräsentieren strahlungslose Energietransferprozesse.

Der *Downshifting*-Prozess (DS) besitzt große Ähnlichkeit mit dem bereits erläuterten *Antenneneffekt* (Abbildung 1-3). Hierbei wird durch Absorption eines Photons zunächst ein angeregter Zustand von  $Ln_1$  besetzt. Durch den darauffolgenden Energietransfer wird ein angeregter Zustand niedrigerer Energie des  $Ln_2$ -Ions populiert. Die Energiedifferenz zwischen den beiden angeregten Zuständen wird an die Umgebung abgegeben. Aufgrund seines im Vergleich zu  $Ln_1$  energetisch niedriger liegenden angeregten Zustands, emittiert das so indirekt angeregte  $Ln_2$  bei einer längeren Wellenlänge.

Ein weiterer Prozess bei dem Photonen niedrigerer Energie als der Anregungswellenlänge emittiert werden ist das *Quantum Cutting* (QC).<sup>[28]</sup> Hierbei wird die Energie des angeregten  $Ln_1$  aufgespalten und auf zwei  $Ln_2$  übertragen. Es wird also ein Photon hoher Energie in zwei gleiche Photonen niedriger Energie umgewandelt.

Als einen dem *Quantum Cutting* spiegelbildlich gegenüberstehenden Prozess kann die *Upconversion* (UC) betrachtet werden.<sup>[29]</sup> Hierbei wird die Energie von zwei oder mehr Photonen in ein Photon höherer Energie umgewandelt. Das so angeregte  $Ln_2$  kann nun bei einer höheren Energie als dem Anregungslicht Photonen emittieren. UC-Prozesse können weiter in verschiedene Gruppen unterteilt werden. Zwei verbreitete UC-Mechanismen sind der ESA- (excited state absorption) und der ETU-Prozess

## Einleitung

(energy transfer upconversion), welche anhand von Abbildung 1-7 kurz erläutert werden sollen.

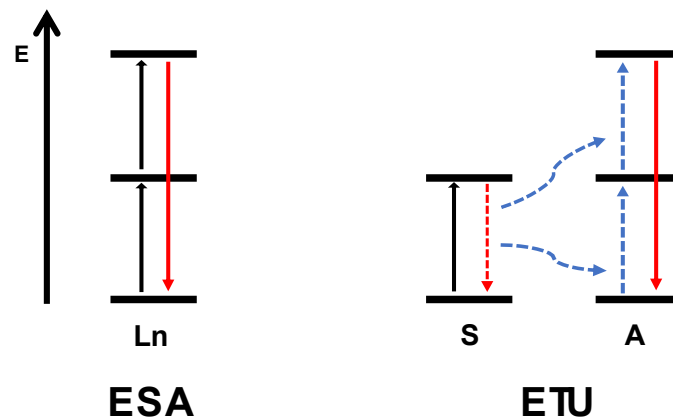


Abbildung 1-7: Schematische Darstellung zweier Upconversionprozesse: *Excited State Absorption* (ESA, links), und *Energy Transfer Upconversion* (rechts). Absorptionsprozesse sind mit schwarzen Pfeilen gekennzeichnet, Deaktivierungsprozesse mit roten Pfeilen. Die blauen Pfeile repräsentieren strahlungslose Energietransferprozesse.

Bei einem ESA-Prozess wird ein Lanthanoid-Ion mit einem Photon niedriger Energie in einen metastabilen Zustand angeregt (Abbildung 1-7 links). Besitzt dieser eine lange Lebensdauer, kann durch die anschließende Aufnahme eines zweiten Photons ein energetisch höher liegender angeregter Zustand populiert werden. Das Ion kann nun ein Photon mit höherer Energie als dem Anregungslicht emittieren. Die photophysikalischen Prozesse finden hier allesamt an einem einzigen Lanthanoid-Ion statt.

Bei einem ETU-Prozess hingegen sind mehrere Lanthanoid-Ionen in den Prozess eingebunden (Abbildung 1-7 rechts). Ein solches System besteht aus einem Aktivator (A) und einem oder mehreren Sensibilisatoren (S). Zunächst werden sowohl Aktivator als auch der Sensibilisator durch ein Photon niedriger Energie in einen metastabilen (A) bzw. angeregten Zustand (S) angeregt. Die Energie des angeregten Zustands des Sensibilisators kann anschließend auf den Aktivator übertragen werden, sodass ein energetisch höher liegender angeregter Zustand populiert wird. Der Aktivator kann nun ein Photon mit höherer Energie als der des Anregungslichts emittieren.<sup>[29]</sup>

Um einen effizienten Energieübertrag bei *Upconversion*-Prozessen zu ermöglichen, sollten Grundzustand, metastabiler Zustand und der angeregte Zustand der Lanthanoid-Ionen möglichst äquidistant sein. Insbesondere auf Seiten des Aktivators ist eine „leiterartige“ Anordnung der Zustände nötig, was die Lanthanoid-Ionen mit

## Einleitung

ihren vielen angeregten Zuständen prädestiniert für einen Einsatz in diesem Gebiet macht. Der Sensibilisator hingegen sollte möglichst gut direkt anregbar sein und benötigt einen angeregten Zustand in einem zum Aktivator passenden energetischen Bereich. Hierfür haben sich  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen aufgrund ihres vergleichsweise großen Absorptionsquerschnitts und ihres einfachen Energieniveauschemas als besonders gut geeignet erwiesen.<sup>[29,30]</sup>

### 1.2 Kryptate

Wie in Kapitel 1.1 ausgeführt, stellen die Lanthanoide aufgrund ihrer einzigartigen elektronischen Situation spezielle Anforderungen an das Ligandendesign. Es erfordert in der Regel sterisch anspruchsvolle, multidentate und makrozyklische Liganden, die das Lanthanoid-Ion von seiner chemischen Umgebung abschirmen und kinetisch stabilisieren. Dies erfolgt in der Regel durch sterisch anspruchsvolle, multidentate und makrozyklische Liganden, die das Lanthanoidion von seiner chemischen Umgebung abschirmen. Sollen lumineszente Lanthanoid-Komplexe erhalten werden, muss der Ligand zusätzlich ein geeignetes Triplett-Niveau besitzen, um die Anregung des Lanthanoids über den Antenneneffekt zu ermöglichen.

Eine Klasse von Liganden, die sich in dieser Hinsicht als hervorragend geeignet erwiesen hat, sind die von Jean-Marie Lehn entwickelten Kryptanden.<sup>[31,32]</sup> Seine Forschung baute auf Pionierarbeiten von Charles Pedersen auf. Dieser entdeckte, dass zyklische Oligoether in der Lage sind stabile Komplexe mit Alkalimetallionen zu bilden.<sup>[33]</sup> Die Stabilität dieser Komplexe beruht auf sterischen Einflüssen und elektrostatischen Wechselwirkungen der partiell negativ geladenen Donoratome im Ligandengerüst mit dem komplexierten, positiv geladenen Metallion. Abgeleitet von ihrer charakteristischen Festkörperstruktur nannte Pedersen diese Liganden Kronenether. Lehn erweiterte diese Ligandenklasse durch die Einführung einer weiteren Oligoether-Einheit zu einer käfigartigen Struktur. Aufgrund ihrer Fähigkeit Metallionen dreidimensional komplett zu umschließen, gab er ihnen den Namen Kryptanden (griech.: cryptos = versteckt).<sup>[32]</sup> Die von Kryptanden gebildeten Metallkomplexe werden als Kryptate bezeichnet. Gemeinsam mit Donald Cram wurden Pedersen und Lehn 1987 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.<sup>[34]</sup> Fokussierte sich Lehn zunächst auch auf die Darstellung von Alkalimetallkomplexen, konnte er später zeigen, dass durch Einführung heteroaromatischer Ligandenbausteine, die Darstellung von inerten Lanthanoidkomplexen mit effizienter Lumineszenz möglich ist.<sup>[18]</sup> In Abbildung 1-8 sind die jeweils ersten Beispiele für diese drei Ligandenklassen gezeigt.

## Einleitung

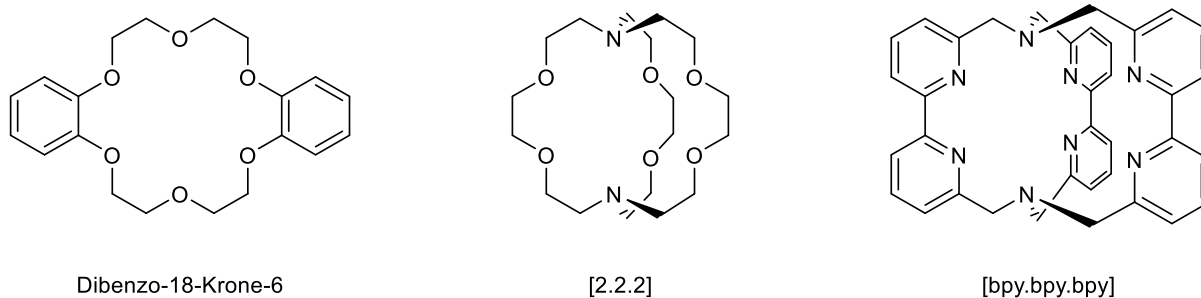


Abbildung 1-8: Erster von Pedersen dargestellter Kronenether (links), erster von Lehn dargestellter Kryptand (Mitte) und der erste Tris(bipyridin)-basierte Kryptand von Lehn (rechts).<sup>[18,32,33]</sup>

Die Einführung von (hetero-)aromatischen-Bausteinen anstelle der zuvor verwendeten Oligoether-Einheiten verändert die Eigenschaften der erhaltenen Kryptate signifikant.<sup>[35–38]</sup> Zum einen erhöht die Starrheit der Bipyridin-Einheiten die Rigidität des gesamten Ligandensystems und führt zu einer verbesserten Abschirmung der koordinierten Metallionen, zum anderen ermöglichen die aromatischen  $\pi$ -Elektronensysteme eine effiziente Anregung von Lanthanoidionen über den in Kapitel 1.1 erläuterten Antenneneffekt (Abbildung 1-3).<sup>[39]</sup> Die Kombination dieser beiden wichtigen Eigenschaften in einem Ligandensystem eröffnete eine völlig neue Welt im Bereich der Photophysik von Metallkomplexen – insbesondere von Lanthanoid-Verbindungen. Konsequenterweise wurden in den darauffolgenden Jahren eine Vielzahl an verwandten Verbindungen dargestellt und auf ihre Koordinations- sowie ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht.<sup>[18,36,40]</sup> Einige prototypische Verbindungen sind in Abbildung 1-9 gezeigt.

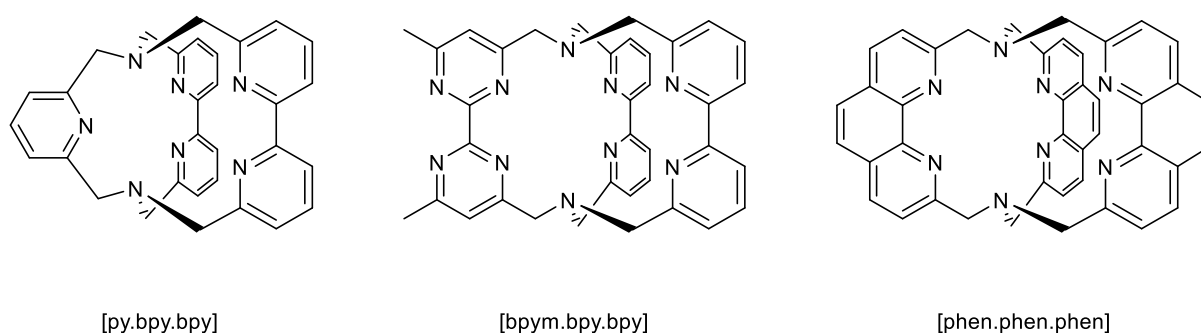


Abbildung 1-9: Auswahl an dargestellten Kryptanden mit aromatischen Grundgerüst. Die verwendeten Strukturmodule sind Pyridin (links), Bipyrimidin (mitte) und Phenanthrolin (rechts).<sup>[36,37,40]</sup>

Im Rahmen der Untersuchungen zu lumineszenten Lanthanoid-Kryptaten stellten sich Tris(2,2'-bipyridin)-basierte Kryptate als hervorragend geeignet heraus, um eine Vielzahl an Lanthanoiden anzuregen (Abbildung 1-10).<sup>[18,41]</sup>

## Einleitung

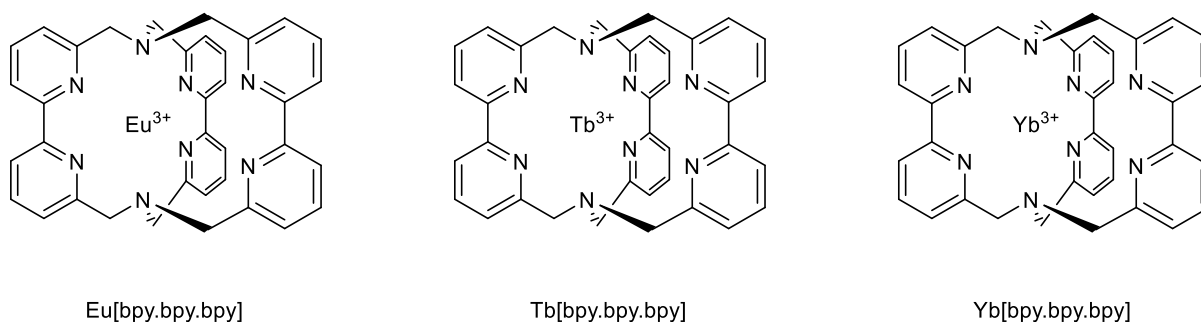


Abbildung 1-10: Beispiele für Tris(2,2'-bipyridin)-basierte, lumineszente Lanthanoid-Kryptate.<sup>[18,41]</sup>

Aufgrund des modularen Aufbaus dieser Kryptate, war es möglich durch gezielte synthetische Modifikationen systematischen Studien durchzuführen, die zum besseren Verständnis der Lanthanoid-Lumineszenz beigetragen haben.<sup>[42–49]</sup> Beispielsweise wurde durch Variation der Anzahl der aromatischen (2,2'-Bipyridin-) Einheiten deren Einfluss auf die Photophysik der Lanthanoide, durch die Deuterierung der Bipyridin-Einheiten deren Einfluss auf das *multiphonon quenching* und durch Einführung von *N,N'*-Dioxid-Einheiten deren Einfluss auf die Lumineszenzlebenszeiten der entsprechenden Kryptate untersucht.

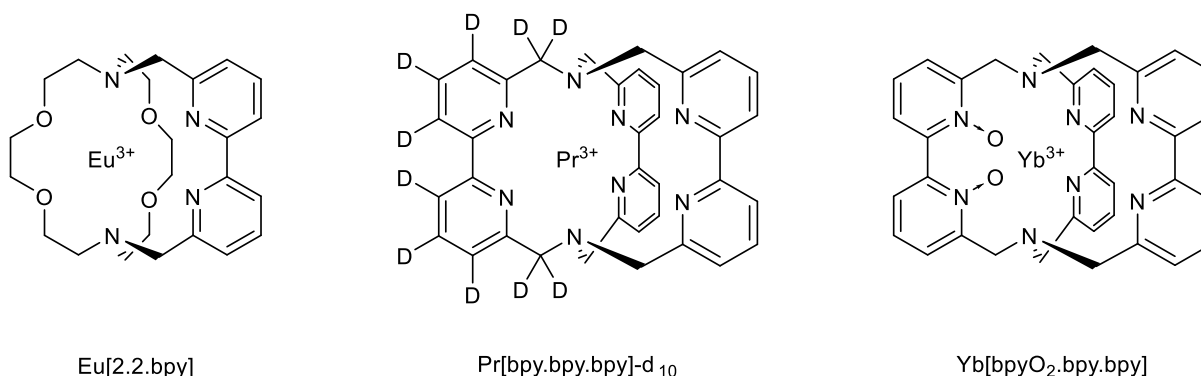


Abbildung 1-11: Ausgewählte Kryptate, die zur Untersuchung allgemeiner Prinzipien der Lanthanoiden-Lumineszenz genutzt wurden. Untersuchte Modifikationen: Anzahl der Bipyridin-Einheiten (links), (partielle) Deuterierung (Mitte) und Einführung von *N,N'*-Dioxid-Einheiten (rechts).<sup>[43,44,46]</sup>

Auf die Auswirkungen einer dieser Modifikationen – der Einführung von *N,N'*-Dioxid-Einheiten – soll im Folgenden genauer eingegangen werden. Durch diese, wiederum von Lehn *et al.* erstmals beschriebene, synthetische Modifikation verändern sich nicht nur die photophysikalischen Eigenschaften der Metallkomplexe, sondern auch die Koordinationseigenschaften des Liganden.<sup>[46–48,50]</sup> Aufgrund des sterischen Anspruchs der Sauerstoffatome wird die Größe der Kavität der entsprechenden Kryptate deutlich verringert. Die konformativen Freiheitsgrade werden eingeschränkt

## Einleitung

und damit die Rigidität des Ligandensystems erhöht. Des Weiteren sind die Sauerstoffatome stärker negativ polarisiert als die heteroaromatischen Stickstoffatome der Bipyridine und schirmen aufgrund des erhöhten Platzbedarfs die  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen noch besser von der Umgebung ab. All diese Punkte führen zu einer erhöhten Stabilität derartiger Lanthanoid-Kryptate.<sup>[51]</sup> Die detaillierte Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der resultierenden Lanthanoid-Kryptate konnte zeigen, dass diese Systeme ihren nicht oxidierten Analoga in vielen Punkten überlegen sind.<sup>[46–48,50,51]</sup>

Der sterische Anspruch der Sauerstoffatome verhindert zudem eine coplanare Anordnung der Pyridin-Ringe. Es findet eine Verdrehung der C-C-Bindung zwischen den beiden Pyridin-Ringen in einer Bipyridin-Einheit statt. Dies führt zu einer axialen Chiralität im Ligandengerüst. Bei der Synthese der Natrium-Kryptate wird eine racemische Mischung erhalten, welche im Folgenden zu einem racemischen Gemisch der entsprechenden Lanthanoid-Kryptate umgesetzt wird.

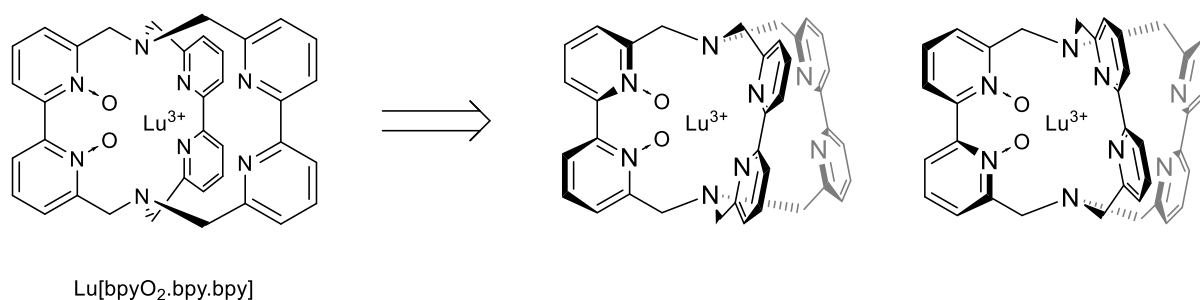


Abbildung 1-12: Ein chiraler Lutetium-Kryptat mit  $N,N'$ -Dioxid-Einheit (links) und die beiden möglichen Enantiomere (rechts).<sup>[52]</sup>

Bei den Lanthanoid-Kryptaten führt die eingeschränkte Drehbarkeit aufgrund der  $N,N'$ -Dioxide zu konformationsstabilen Strukturen. Für derartige Lanthanoid-Kryptate ist daher eine Spaltung des Racemats mittels chiraler High Performance Liquid Chromatography (HPLC) möglich.<sup>[52]</sup>

### 1.3 Bimetallische Lanthanoid-Komplexe

Während die Koordinationschemie und Lumineszenz-Eigenschaften von mononuklearen Lanthanoid-Komplexen in den letzten Jahrzehnten umfassend erforscht wurden, sind die Eigenschaften von entsprechenden binuklearen Komplexen deutlich weniger gut untersucht. Dies scheint zunächst erstaunlich, da solche Verbindungen die Untersuchung einzigartiger Phänomene ermöglichen, die auf der Interaktion der Metallionen beruhen. Solche Systeme werden derzeit intensiv im Kontext ihrer photophysikalischen und magnetischen Eigenschaften untersucht.<sup>[53,54]</sup> Insbesondere die Lumineszenz-Eigenschaften bieten großes Potenzial in Anwendungsbereichen wie *upconversion*, *bioimaging*, Quantencomputern oder kontaktfreien Thermometern.<sup>[55–62]</sup>

Die geringe Anzahl an bisher untersuchten Systemen wird jedoch verständlich, wenn man sich die chemischen Besonderheiten der Lanthanoide in Erinnerung ruft. Wie in Kapitel 1.1 erläutert, führt die Abschirmung der 4f-Elektronen zu großen Herausforderungen, hinsichtlich der Isolierung stabiler Lanthanoid-Komplexe. Bereits die selektive Darstellung und Isolierung von mononuklearen Komplexen erfordert ein aufwendiges und durchdachtes Ligandendesign. Will man nun mehrkernige Systeme mit unterschiedlichen Lanthanoid-Ionen darstellen, wird diese Problematik noch weiter verschärft. Zusätzlich muss hier noch sogenanntes *metal scrambling* vermieden werden. Es muss also nicht nur die Dissoziation des Lanthanoid-Komplexes in freies Kation und freien Liganden verhindert werden, sondern auch ein Austausch der beiden unterschiedlichen Metallionen innerhalb des Ligandengerüsts.<sup>[63]</sup> Aus diesen Gründen wurden die überwiegende Mehrheit an Studien zu heterobimetallischen Lanthanoid-basierten Systemen an Festkörpermateriale, Koordinationspolymeren oder Nanopartikeln durchgeführt, bei denen eine statistische Verteilung der Lanthanoid-Ionen vorlag.<sup>[29,57–59,61,64–67]</sup>

Um die hohen Anforderungen zu erfüllen, die sich bei der selektiven Darstellung molekularer heterobimetallischer Lanthanoid-Komplexe ergeben, haben sich zwei grundsätzlich unterschiedliche Strategien etabliert, welche in Abbildung 1-13 schematisch dargestellt sind und im Folgenden genauer erläutert werden sollen. Einige der folgenden Literaturbeispiele enthalten auch trinukleare Lanthanoid-Komplexe, welche zumindest zwei unterschiedliche Lanthanoide enthalten. Diese werden in die Diskussion der Literatur inkludiert, da für sie die gleichen



## Einleitung

Designprinzipien wie für heterobimetallische Komplexe gelten und sie häufig aus denselben Beweggründen dargestellt und untersucht werden.

Auf der einen Seite steht die Ausnutzung der unterschiedlichen Ionenradien der Lanthanoide (Strategie I), auf der anderen Seite die Verwendung einer zweistufigen Synthese, bei der die verschiedenen Lanthanoide nacheinander eingeführt werden (Strategie II). In Abbildung 1-13 sind die beiden Vorgehensweisen schematisch gegenübergestellt.

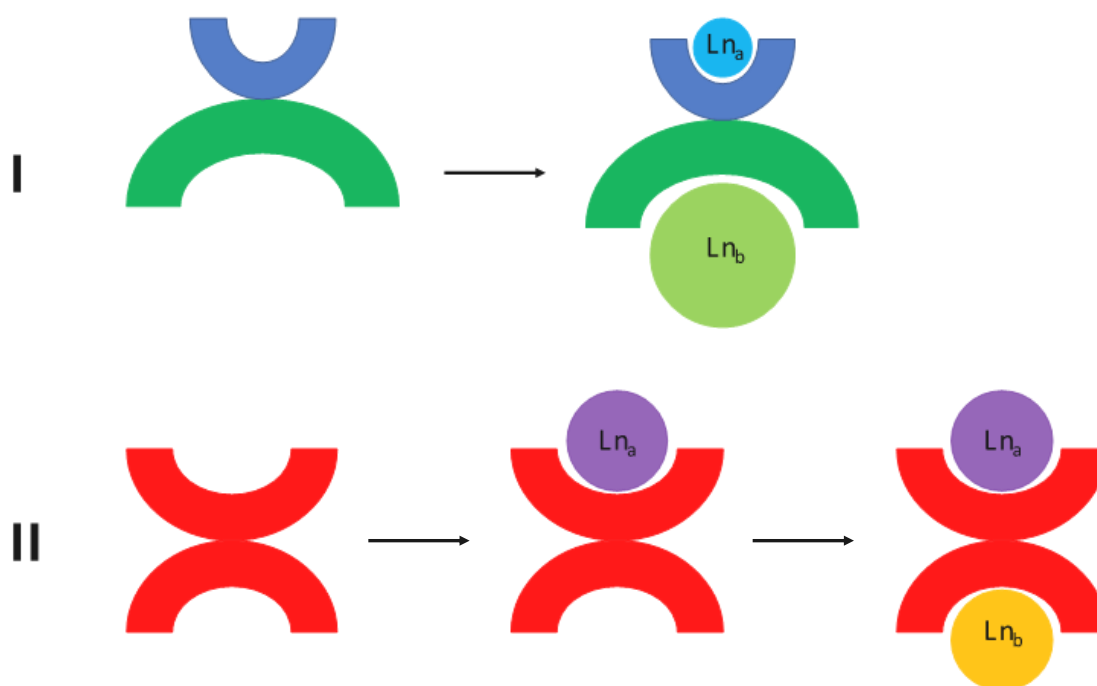


Abbildung 1-13: Schematische Darstellung zweier Synthesestrategien zur Darstellung heterobimetallischer Lanthanoid-Komplexe. I) Ausnutzung der unterschiedlichen Ionenradien der  $Ln^{3+}$ -Ionen durch einen unsymmetrischen Liganden. II) Schrittweise Einführung der Lanthanoide über eine zweistufige Synthese.

Um heterobimetallische Lanthanoid-Komplexe mittels der erstgenannten Strategie darzustellen, werden in der Regel unsymmetrische Liganden verwendet, mit deren zwei Koordinationstaschen aufgebaut werden, die sich deutlich unterscheiden.<sup>[68–73]</sup> Wie in Kapitel 1.1 erläutert, ist eine Unterscheidung der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften kaum möglich. Die wichtigste Unterscheidungsmöglichkeit ist der abnehmende Ionenradius mit zunehmender Ordnungszahl. Interessanterweise führt die Abnahme des Ionenradius gleichzeitig zu einer quadratischen Abnahme der Bindungslänge zu den Donoratomen der Liganden.<sup>[5]</sup> Dies kann nun ausgenutzt werden, indem der Ligand so gestaltet wird,

## Einleitung

dass eine Koordinationstasche kurze und die andere längere Bindungsabstände bevorzugt. Daraus ergibt sich nun eine leichte thermodynamische Bevorzugung der Koordination des kleineren Lanthanoids in der Tasche mit kürzeren Bindungsabständen und des größeren Lanthanoids in der Tasche mit längeren Bindungsabständen. Das erhaltene Koordinationsmuster weicht daher von einer statistischen Verteilung der Lanthanoidionen ab.<sup>[73–75]</sup> Diese Methodik ist umso erfolgreicher je größer der Unterschied in den Ionenradien der verwendeten Lanthanoid-Ionen ist.<sup>[76]</sup> In einigen wenigen, herausragenden Beispielen konnten Selektivitäten von über 90 % erreicht werden.<sup>[70,73,77]</sup>

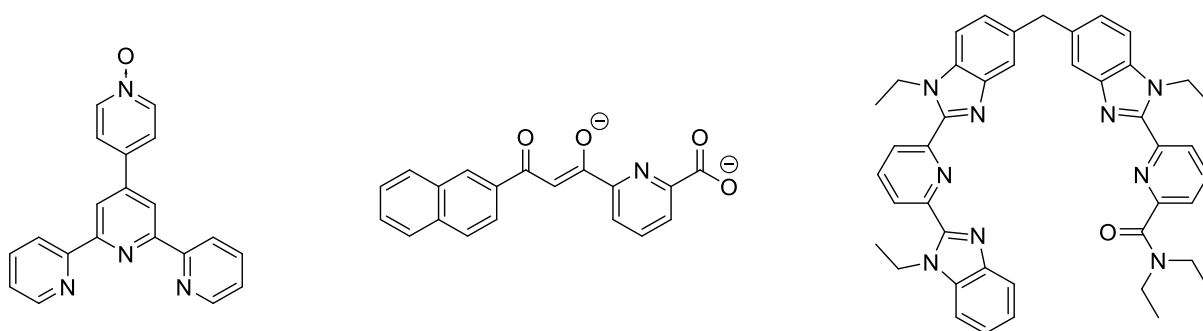


Abbildung 1-14: Ausgewählte Beispiele an asymmetrischen Liganden, die zur Darstellung von heterobi- und heterotrimetallischer Lanthanoid-Komplexe über Methode I verwendet wurden.<sup>[70,73,74]</sup>

Für eine eindeutige Untersuchung solcher Systeme bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften ist eine absolute Selektivität bezüglich der Lanthanoid-Ionen jedoch unumgänglich. Diesbezüglich hat sich die zweite Methodik (Abbildung 1-13), die sequenzielle Komplexierung der Lanthanoidionen, als überlegen erwiesen. Obgleich hier in der Regel ein deutlich erhöhter synthetischer Aufwand nötig ist. Konzeptionell beruht dieser Ansatz darauf einen inerten mononuklearen Lanthanoid-Komplex mit einem Liganden darzustellen, welcher noch eine zweite, freie Koordinationsstelle besitzt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird dieser Lanthanoid-Komplex mit einem weiteren Lanthanoid-Ion umgesetzt, welches selektiv an die freie Koordinationsstelle bindet. Ebenso ist es möglich zwei kinetisch inerte mononukleare Lanthanoid-Komplexe, die unterschiedliche Lanthanoid-Ionen koordinieren, darzustellen und anschließend kovalent miteinander zu verknüpfen.

Um für die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Komplexe eine höchstmögliche Reinheit zu gewährleisten, wurde auf die zweite vorgestellte Methodik zurückgegriffen. Durch selektive Koordination der

## Einleitung

Lanthanoid-Ionen in zwei aufeinander folgenden Syntheseschritten, soll eine vollkommene Selektivität bezüglich der Zusammensetzung der heterobimetallischen Komplexe erreicht werden.

Bahnbrechende Arbeiten auf diesem Gebiet gehen auf Faulkner *et al.* zurück, die zeigen konnten, dass DOTA-basierte (1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayltetraacetic acid) Ligandensysteme geeignet sind, um selektiv heterooligometallische Lanthanoid-Komplexe mittels beider eben genannter Varianten darzustellen.<sup>[78–84]</sup> Die Analyse der photophysikalischen Eigenschaften dieser Komplexe brachte einige interessante Phänomene zu Tage. So können die beiden in Abbildung 1-15 links gezeigten Europium-Terbium-Komplexe durch kovalente Verknüpfung der jeweiligen mononuklearen Lanthanoid-Komplexe dargestellt und zur präzisen Bestimmung der Sauerstoff-Konzentration verwendet werden.<sup>[79]</sup> Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die kovalente Verknüpfung solcher mononuklearen Bausteine auch zur Darstellung von tri- und tetranuklearen Spezies geeignet ist.<sup>[80,82,83]</sup>

Die Darstellung des in Abbildung 1-15 rechts gezeigten trinuklearen Komplexes erfolgt über eine Kombination der beiden genannten Ansätze. Zunächst erfolgt eine kovalente Verknüpfung zweier mononuklearer Terbium-Komplexe zu einem homobimetallischen Komplex, welcher eine weitere unbesetzte Koordinationstasche besitzt. In einem zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Koordination des Ytterbium-Ions in dieser zentralen Koordinationstasche. Die Terbium-Ionen in diesem Komplex sind in der Lage, anstelle eines klassischen organischen Liganden, als Antennen für die Anregung der Lumineszenz des Ytterbium-Ions zu dienen.<sup>[78]</sup>

## Einleitung

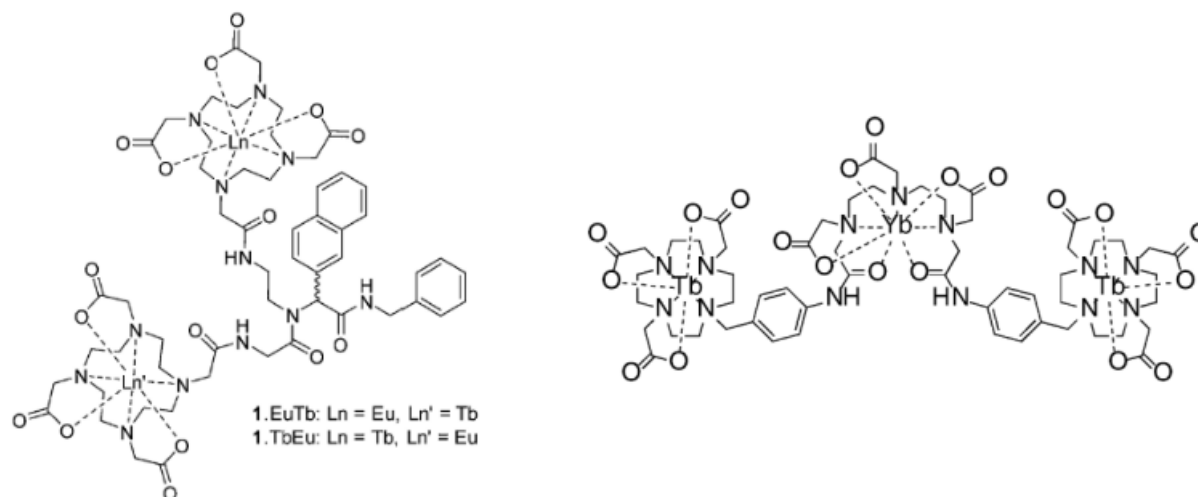


Abbildung 1-15: Ausgewählte Beispiele für zwei heterobi- und einen heterotrimetallischen Lanthanoid-Komplex von Faulkner *et al.* Heterobimetallische Europium-Terbium-Komplexe, welche durch kovalente Verknüpfung der monometallischen Komplexe dargestellt wurde (links) und ein trimetallischer Terbium-Ytterbium-Terbium-Komplex, welcher durch Umsetzung des homobimetallischen Terbium-Terbium-Komplexes mit einem Ytterbium-Salz dargestellt wurde (rechts). Abbildungen entnommen aus Faulkner *et al.*<sup>[78,79]</sup>

Aufbauend auf Faulkners Arbeiten wurden in den darauffolgenden Jahren eine Reihe an strukturell verwandten Liganden eingesetzt, um weitere heterometallische Lanthanoid-Komplexe darzustellen und ihre Lumineszenz-Eigenschaften zu untersuchen.<sup>[85–87]</sup> Auch wenn diese Methode heterooligometallische Lanthanoid-Komplexe darzustellen aufgrund ihres modularen Aufbaus große Vielfalt verspricht, ergibt sich hieraus auch ein signifikantes Problem. Aufgrund der vielen Freiheitsgrade in diesen Komplexen, ergeben sich viele mögliche Anordnungen der Lanthanoid-Ionen zueinander in Lösung.<sup>[88]</sup> Eine genaue Struktur in Lösung mit wohldefinierten Abständen zwischen den Metallzentren, kann den beobachteten photophysikalischen Eigenschaften nicht eindeutig zugeordnet werden.

Einen etwas anderen Ansatz zur Darstellung heterometallischer Lanthanoid-Komplexe wählten daher Charbonnière *et al.* Sie zeigten, dass es mit den in Abbildung 1-16 gezeigten Liganden möglich ist diskrete, mononukleare Lanthanoid-Komplexe darzustellen. Bei Zugabe eines zweiten Lanthanoid-Salzes verbrückt dieses Lanthanoid-Ion zwei Komplexe über die Phosphonat-Gruppen zu einem trimetallischen Komplex.<sup>[89–93]</sup> Über eine ähnliche Methode konnte durch Reaktion

## Einleitung

zweier verschiedener Lanthanoid-Komplexe die Darstellung von heterobimetallischen Systemen erreicht werden.<sup>[94]</sup>

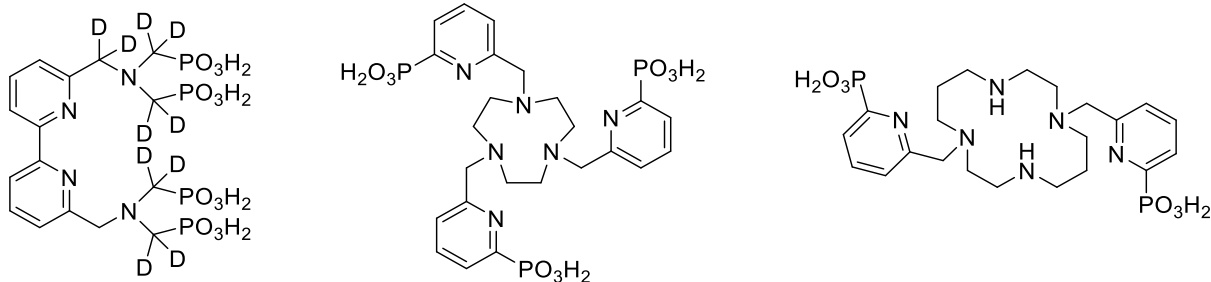


Abbildung 1-16: Ausgewählte Beispiele für die von Charbonnière *et al.* verwendete Liganden zur Darstellung von heterometallischen trinuklearen Lanthanoid-Komplexen, die in Lösung im Gleichgewicht mit höhernuklearen Spezies stehen.<sup>[90–92]</sup>

Diese Systeme zeigen zwar erstaunliche photophysikalische Eigenschaften und gehören zu den ersten Beispielen, bei denen *molecular upconversion* (siehe Kapitel 1.1.2.2) in Lösung bestätigt werden konnte, sie haben jedoch einen großen Nachteil. In Lösung liegen stets mehrere heterooligometallische Komplexe verschiedener Nuklearität im Gleichgewicht nebeneinander vor, sodass eine eindeutige Zuschreibung der beobachteten Eigenschaften zu einer konkreten Spezies nicht möglich ist.

Weitere Möglichkeiten heterobimetallische Lanthanoid-Komplexe darzustellen basieren auf der Verwendung von Phthalocyanin- oder Schiffischen Basen-basierten Liganden, welche spannende magnetische Eigenschaften zeigen.<sup>[95–97]</sup> Des Weiteren konnten Kreidt *et al.* zeigen, dass es möglich ist mononukleare Lanthanoid-Kryptate, welche sich, wie in Kapitel 1.2 erläutert, durch ihre extreme kinetische Inertheit auszeichnen, über Festphasenpeptid-Synthese zu heterotrimetallischen Systemen zu verknüpfen.<sup>[17]</sup>

Eine weitere Möglichkeit heterobimetallische Lanthanoid-Komplexe darzustellen eröffneten Wahsner *et al.* indem sie einen ditopischen Lehn-Kryptat entwickelten, welcher in der Lage ist heterobimetallische Selten-Erdmetall-Komplexe durch sequenzielle Koordination der beiden Metallionen zu bilden.<sup>[98]</sup> In diesem Ligandensystem werden die beiden Metallionen in räumlich separierten Koordinationskäfigen mit definiertem Abstand gebunden. Verbunden werden die beiden Lanthanid-Ionen durch das Strukturmotiv des Bipyrimidins, welches zur Untersuchung von elektronischen und magnetischen Wechselwirkungen zwischen Metallionen hervorragend geeignet ist.<sup>[99–112]</sup>

## Einleitung

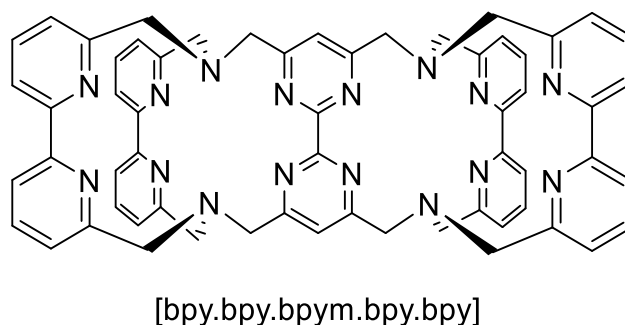


Abbildung 1-17: Von Washner *et al.* verwendeter Doppelkryptand zur Darstellung bimettallischer Seltener-Erd-Metall-Komplexe.<sup>[98]</sup>

In ersten Untersuchungen an diesem System wurden ein heterobimettallischer Europium-Yttrium-Kryptat sowie ein homobimettallischer Europium-Europium-Kryptat dargestellt.<sup>[98]</sup> Die Darstellung des heterobimettallischen Komplexes erfolgt aus einem mononuklearen Europium-Komplex, welcher über RP-HPLC (*reversed phase high performance liquid chromatography*) gereinigt werden kann. Dies zeigt, dass die hohe Inertheit derartiger Lanthanoid-Kryptate auch in diesem ditopischen Ligandensystem erhalten bleibt und sich dieses zur zweistufigen Darstellung heterobimettallischer Metallkomplexe sehr gut eignet.

## 2 Zielsetzung

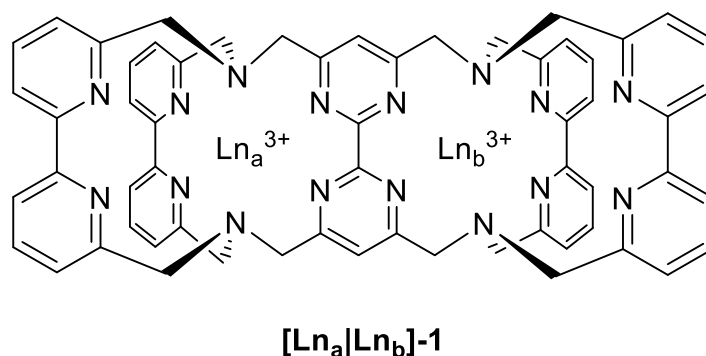
Kryptanden haben sich in den letzten Jahrzehnten als zuverlässige Liganden für die Koordination einer Vielzahl an Metallionen etabliert. Insbesondere für die Koordination von Lanthanoid-Ionen sind sie aufgrund ihres modularen Aufbaus, ihrer kinetischen Stabilität sowie der starken sterischen Abschirmung der Zentralteilchen hervorragend geeignet. In letzter Zeit hat sich der Schwerpunkt der Forschung jedoch auf die Darstellung und Untersuchung von Verbindungen verlagert, die mehrere Lanthanoide enthalten. Solche mehrkernigen Verbindungen, insbesondere heterobimetallische Spezies, stellen interessante Kandidaten für den Einsatz in verschiedenen Anwendungsbereichen dar.

Wie in der Einleitung dargelegt, konnten mit verschiedenen Ligandensystemen bereits entsprechende Komplexe beschrieben werden. Im Bereich der Kryptanden ist dieser Aspekt hingegen noch deutlich unterentwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher mehrkernige Kryptate dargestellt werden, wobei speziell heterobimetallische Komplexe von Interesse sind.

Die sich aus diesem übergeordneten Ziel ergebenden konkreten Zielsetzungen dieser Arbeit sollen im Folgenden dargelegt werden.

### Untersuchung von Energietransferprozessen in Lanthanoid-Doppelkryptaten

Ausgehend von dem von Wahsner *et al.* etablierten Doppelkryptat-Ligandensystem soll die Eignung dieses Ligandensystems zur Darstellung von lumineszenten Lanthanoid-Kryptaten mit weiteren Lanthanoid-Ionen untersucht werden.<sup>[98]</sup>



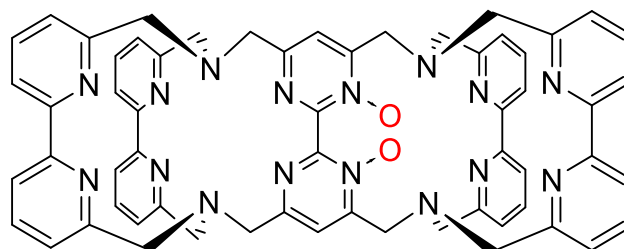
## Zielsetzung

Konkret sollen folgende Ziele erreicht werden:

- Darstellung und anschließende Aufreinigung mittels RP-HPLC von mononuklearen sowie homobimetallischen Doppelkryptaten mit Europium(III), Terbium(III) sowie Samarium(III)
- Entwicklung einer Syntheseroute zur Darstellung des ersten heterobimetallischen Europium-Terbium-Doppelkryptats sowie anschließende Aufreinigung mittels RP-HPLC
- Strukturelle und photophysikalische Charakterisierung aller erhaltenen Lanthanoid-Doppelkryptate
- Für den heterobimetallischen Europium-Terbium-Doppelkryptat soll zudem eine Untersuchung der temperaturabhängigen Lumineszenz-Eigenschaften sowie der ablaufenden Energietransferprozesse erfolgen
  - Quantifizierung des  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ -Energietransfers
  - Untersuchung des BEnT von  $Tb^{3+}$  auf den Liganden
  - Überprüfung der Eignung als molekulares Thermometer

## Einführung von *N,N'*-Dioxid-Einheiten in das Ligandengerüst

Die Einführung von *N,N'*-Dioxid-Einheiten in das Ligandengerüst von mononuklearen Lanthanoid-Komplexen führte dort zu deutlich stabileren und rigideren Komplexen, sowie verbesserten photophysikalischen Eigenschaften der Lanthanoid-Kryptate. Diese Ligandmodifikation soll im Rahmen dieser Arbeit auf das Doppelkryptat-Ligandensystem übertragen werden.



2



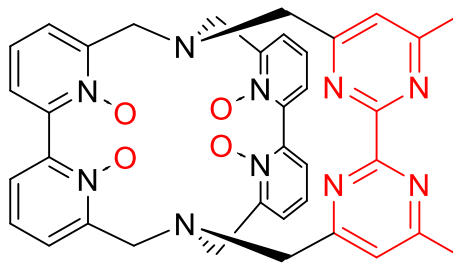
## Zielsetzung

Folgende Ziele sollen im Rahmen der Arbeit erreicht werden:

- Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Doppelkryptat-Ligandensystems mit einer *N,N'*-Dioxid-Einheit
- Darstellung und Untersuchung des Einflusses der *N,N'*-Dioxid-Einheit auf die photophysikalischen Eigenschaften des entsprechenden homobimetallischen Europium-Doppelkryptats
- Darstellung und Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften des entsprechenden mononuklearen Ytterbium-Doppelkryptats als Vorstufe zur Darstellung heterobimetallischer Doppelkryptate

## Darstellung mononuklearer Lanthanoid-Kryptate mit weiterer Koordinationsstelle

Als ein weiteres Projekt im Rahmen dieser Arbeit soll ein neuartiges Ligandensystem zur Darstellung mononuklearer Lanthanoid-Kryptate entwickelt werden, welches im Ligandenrückgrat eine weitere Koordinationsstelle für Metallionen besitzt.



3

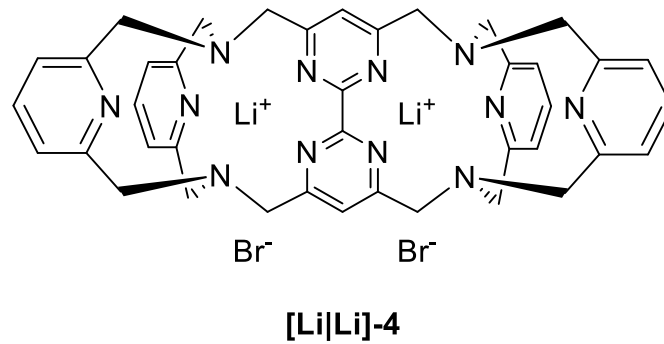
Hierfür sollen folgende Ziele erreicht werden:

- Integration eines Bipyrimidin-Bausteins in das literaturbekannte Ligandensystem mit zwei Bipyridin-*N,N'*-Dioxid-Einheiten
- Entwicklung einer Synthesestrategie zur Darstellung des Natrium-Kryptats
- Darstellung der Lutetium- und Ytterbium-Kryptate sowie Bestimmung der relevanten photophysikalischen Parameter

Zielsetzung

### Erhalt der Festkörperstruktur eines Doppelkryptats

Für **[Na|Na]-1** konnte eine der wenigen Festkörperstrukturen für zweikernige Kryptate erhalten werden.<sup>[113]</sup> Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Anzahl der bekannten Strukturen erweitert und der Erhalt einer Festkörperstruktur von **[Li|Li]-4** angestrebt werden.



### 3 [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

#### 3.1 Einleitung

Zur akkuraten Untersuchung von Energietransferprozessen in hetero(bi-)metallischen Metallkomplexen ist es nötig ein Ligandensystem zu verwenden, welches die beiden Metallionen, hier Lanthanoid-Ionen im Speziellen, in einer definierten Koordinationsumgebung und in einem kurzen, definierten Abstand koordiniert. Wahsner *et al.* etablierten hierfür ein Ligandensystem, das formal aus zwei Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Kryptanden zusammengesetzt ist. Hieraus ergibt sich ein Ligandensystem mit zwei Kavitäten, welche über eine verbrückende 2,2'-Bipyrimidin-Einheit miteinander verbunden sind. In ersten Untersuchungen konnte die prinzipielle Eignung des Ligandensystems zur Darstellung heterobinuklearer Komplexe gezeigt werden.<sup>[98,114]</sup>

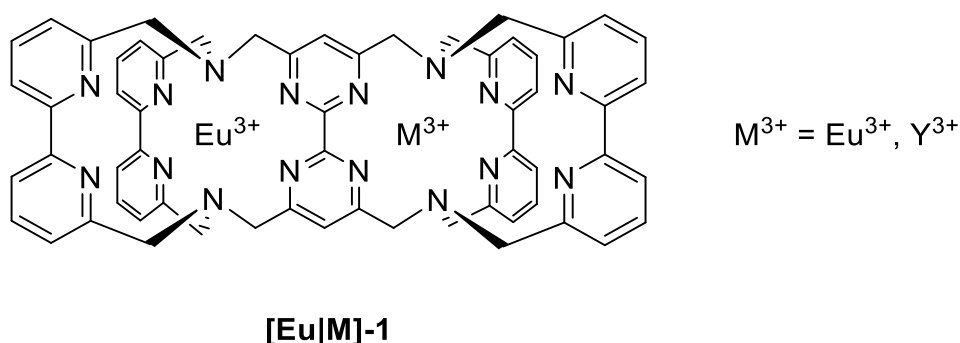


Abbildung 3-1: Von Washner *et al.* dargestellte bimetallische Doppelkryptate.<sup>[98]</sup>

Die Untersuchung der Lumineszenz-Eigenschaften der dargestellten Kryptate zeigt die typischen Europium-zentrierten Emissionsbanden. Im Falle des homobimetallichen Kryptats **[Eu|Eu]-1** zeigt sich eine interessante Besonderheit. Die  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -Bande ist in zwei separierte Banden aufgespalten, was auf zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen für beiden Europium-Ionen hindeutet.<sup>[115]</sup> Untermuert wird diese Annahme dadurch, dass Lumineszenz-Lebenszeit-Messungen an diesem Kryptat eine biexponentielle Zerfallskinetik zeigen, wobei beide Lumineszenz-Lebenszeiten im gleichen Maße beitragen. Ein Vergleich der Lebenszeiten in Methanol und deuteriertem Methanol legt nahe, dass die Anzahl der koordinierten Lösemittelmoleküle an den beiden Europium-Ionen verschieden ist.<sup>[98]</sup>

Aufgrund der Möglichkeit selektiv über eine schrittweise Synthese nacheinander verschiedene Lanthanoid-Ionen in einem definierten Abstand koordinieren zu können,

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

eröffnet das Doppelkryptat-Ligandensystem einzigartige Möglichkeiten zur Darstellung heterobimetallischer Lanthanoid-Komplexe.

Eine Anwendungsmöglichkeit heterobimetallischer Lanthanoid-Komplexe, die in den letzten Jahren stetig an Forschungsinteresse gewonnen hat, ist die kontaktfreie Temperaturbestimmung über temperaturabhängige Lumineszenz-Messungen.<sup>[27,116–118]</sup> Diese Arte der Temperaturmessung verspricht einige Vorteile gegenüber konventionellen Thermometern in wichtigen Parametern wie hohe räumliche Auflösung, hohe Sensitivität und schnelle Reaktionszeiten.<sup>[14]</sup> Da kein physischer Kontakt mit der Probe benötigt wird, sind sie prädestiniert für den Einsatz in technischen Anwendungen, in denen elektrische Kontakte zu nachteiligem elektronischem Rauschen und möglicherweise gefährlichen Funken führen könnten.<sup>[25,119,120]</sup> Diese Lumineszenz-Thermometer nutzen den in Kapitel 1.1.2 erläuterten temperaturabhängigen BEnT, um aus der Lumineszenz-Intensität oder der Lumineszenz-Lebensdauer die Temperatur der Probe zu bestimmen.

Obwohl mononukleare Lanthanoid-Komplexe selbstverständlich auch temperaturabhängige Lumineszenzeigenschaften besitzen können, haben sich heterobimetallische Systeme als überlegen herauskristallisiert. Die Möglichkeit, zwei diskrete Banden ratiometrisch, also im Verhältnis zueinander, zu vermessen, führt in der Regel zu verbesserten Eigenschaften.<sup>[121,122]</sup> Aufgrund ihrer gut untersuchten photophysikalischen Eigenschaften, ihrer Emission im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und ihren langlebigen Lumineszenz-Lebenszeiten (ms-Bereich), sind die dreiwertigen Europium- und Terbium-Ionen die am häufigsten verwendeten für diese Anwendung. Wie für heterobimetallische Lanthanoid-basierte Systeme im Allgemeinen auch, ist auch auf diesem Gebiet die Forschung an Koordinationspolymeren und Nanopartikeln deutlich weiterverbreitet und fortgeschritten als die Forschung an molekularen Systemen.<sup>[27,120,123–125]</sup>

Fundamentale Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von der Gruppe um Hasegawa durchgeführt. Ihre Arbeiten an heterobimetallischen Europium-Terbium-Koordinationspolymeren führten nicht nur zu hoch funktionalen Materialien, sondern sie konnten durch gezielte Variation der Zusammensetzung detaillierte mechanistische Untersuchungen durchführen. So konnten sie den Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzung der beiden Lanthanoid-Ionen, des räumlichen Abstands der Lanthanoidionen und der Lage der Triplett-Energien der Liganden

## [Eu]Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

untersuchen.<sup>[27,59,122,126–128]</sup> Mit den untersuchten Systemen können im Festkörper hohe Temperaturen im Bereich von 200 – 500 K bestimmt werden. Eine repräsentative Auswahl der untersuchten Systeme ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

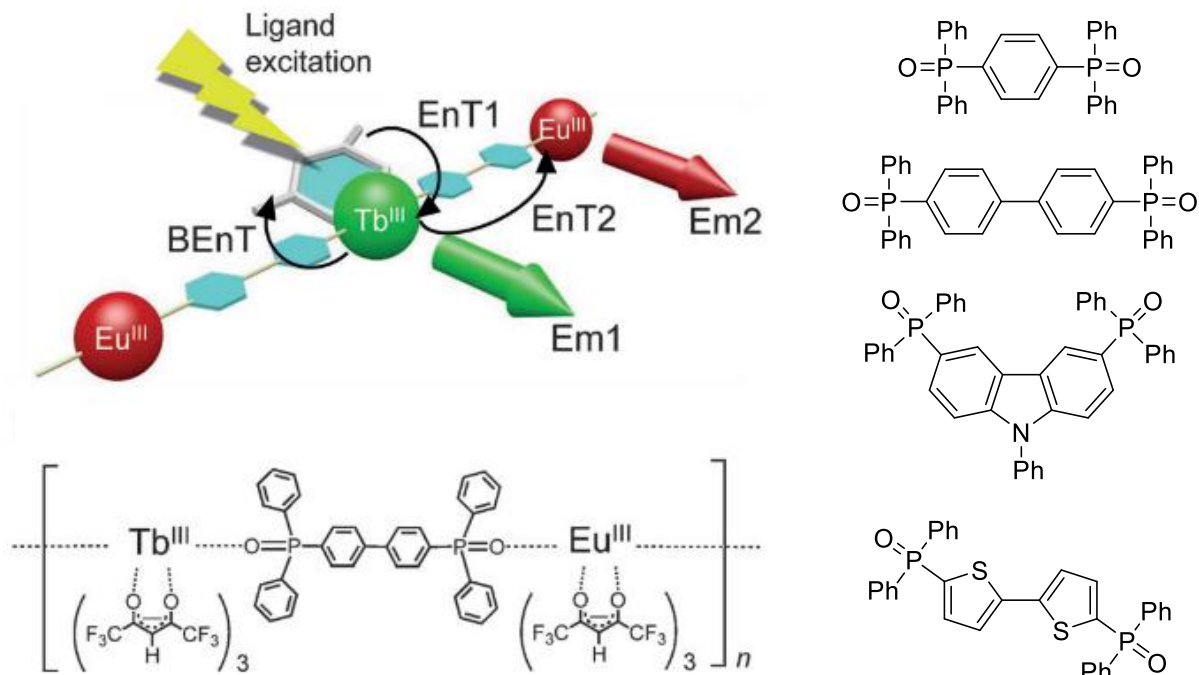


Abbildung 3-2: links oben: Schematische Darstellung der Energietransferprozesse in einem Europium-Terbium-Koordinationspolymer nach Hasegawa *et al.* links unten: Chemische Struktur des untersuchten Materials.<sup>[27]</sup> rechts: Darstellung einer Auswahl von organischen Linker-Molekülen, die zur Kontrolle der Lumineszenz-Eigenschaften verwendet wurden.<sup>[128]</sup>

Der Transfer dieser faszinierenden Eigenschaften in molekulare Systeme ist hingegen noch kaum untersucht. Beispielhaft soll hier das von Bao *et al.* dargestellte System vorgestellt werden.<sup>[116]</sup> Hierbei wurde, in Analogie zu den bereits in Kapitel 1.3 beschriebenen Systemen von Faulkner *et al.*, zunächst ein mononuklearer Lanthanoid-Komplex mit dem bekannten DOTA-Ligandensystem dargestellt, welcher dann in einem zweiten Schritt mit einem anderen Lanthanoid-Ion zu dem gewünschten heterobimetallischen Komplex umgesetzt wurde. So konnten die beiden in Abbildung 3-3 gezeigten Europium-Terbium-Komplexe erhalten werden und der Einfluss der Koordinationsumgebung auf die photophysikalischen Eigenschaften der beiden Komplexe untersucht werden.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

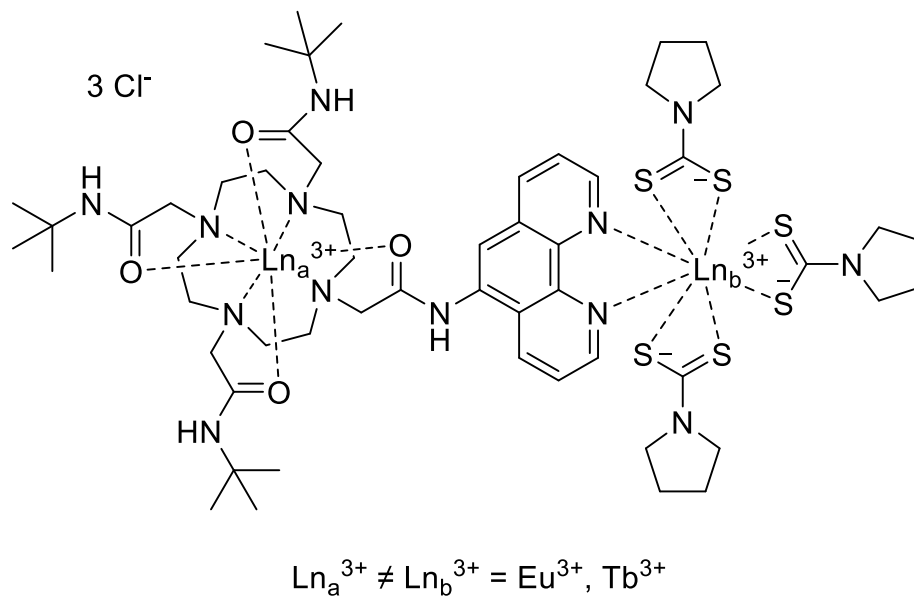


Abbildung 3-3: Von Bao *et al.* dargestellte heterobinukleare Europium-Terbium-Komplexe.<sup>[116]</sup>

Die beiden dargestellten Europium-Terbium-Komplexe zeigen eine deutliche Verlängerung der Terbium-zentrierten Lumineszenz-Lebenszeiten bei Verringerung der Temperatur, während die Europium-zentrierten Lebenszeiten lediglich eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Temperaturabhängigkeit der Terbium-zentrierten Lumineszenz ist in der DOTA-Koordinationstasche (Abbildung 3-3 links) etwa um den Faktor zwei stärker ausgeprägt als für die Phenanthrolin-Koordinationstasche (Abbildung 3-3 rechts). Mit beiden Komplexen kann ein weiterer Temperaturbereich von 10 – 300 K vermessen werden.

### 3.2 Projektkonzeption

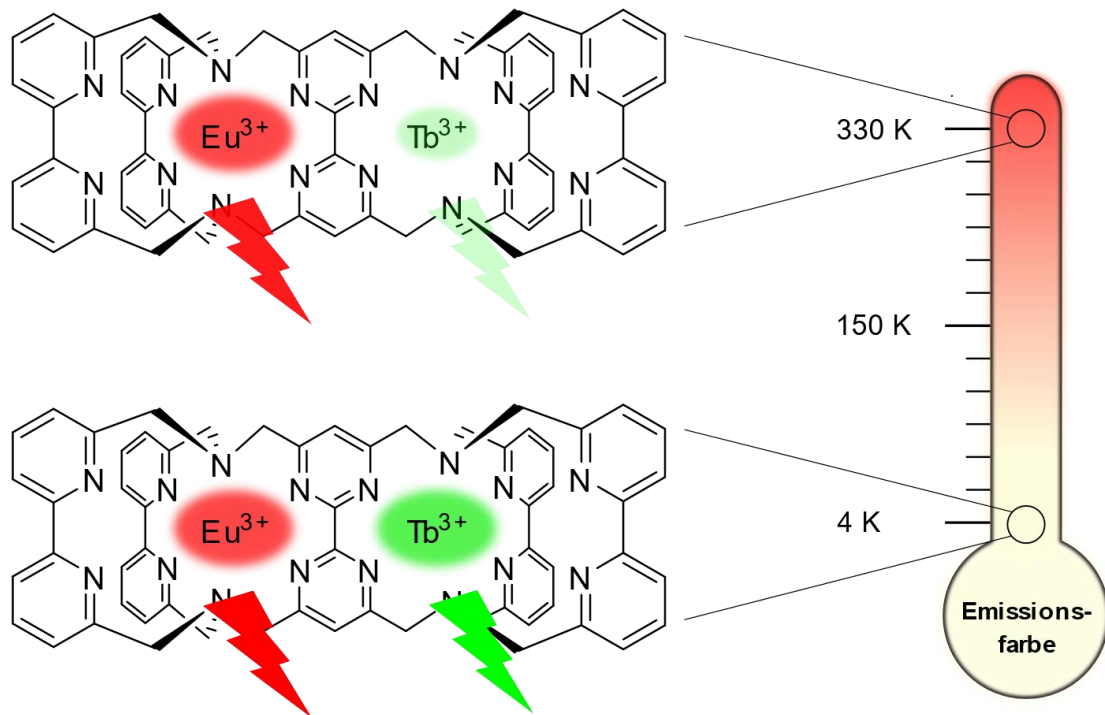


Abbildung 3-4: Angestrebter heterobimetallischer Europium-Terbium-Kryptat mit temperaturabhängiger Lumineszenz.

Aufbauend auf den Arbeiten von Wahsner *et al.*, sollen die hervorragenden Koordinationseigenschaften des Doppelkryptat-Liganden genutzt werden, um binukleare Lanthanoid-Komplexe mit weiteren Lanthanoid-Ionen darzustellen und ihre photophysikalischen Eigenschaften zu untersuchen.<sup>[98]</sup> Da für den mononuklearen Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Kryptat die Reinigung über RP-HPLC für die Lanthanoid-Ionen kleiner als Ho<sup>3+</sup> (1.072 Å (KZ 9))<sup>[129]</sup> nicht möglich ist, soll die Existenz eines entsprechenden Limits für das Doppelkryptat-Ligandensystem untersucht werden.<sup>[130]</sup>

Insbesondere wird die sequenzielle Koordination zweier verschiedener Lanthanoid-Ionen zur Darstellung des ersten heterobimetallischen Europium-Terbium-Kryptats angestrebt. Durch Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften sollen anschließend die in diesem System ablaufenden Energietransferprozesse detailliert untersucht werden. Ein besonderer Fokus liegt auf der Überprüfung der Eignung dieses Doppelkryptats zur kontaktlosen Temperaturbestimmung über temperaturabhängige Lumineszenz durch BEnT der Tb<sup>3+</sup>-Ionen auf den Liganden.

### 3.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.3.1 Synthese

Lanthanoid-Kryptate mit Tris(bipyridin)-basierten Liganden lassen sich durch Metallaustauschreaktionen aus den entsprechenden Natrium-Komplexen darstellen.<sup>[48,49,98]</sup> Vor der Darstellung und Untersuchung dieser interessanten Klasse an Lanthanoid-Verbindungen steht also zunächst die Darstellung der Natrium-Komplexe.

Analog zu dem ursprünglichen mononuklearen Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Kryptat von Lehn *et al.* erfolgt die Synthese des Natrium-Natrium-Doppelkryptats, wie in Abbildung 3-5 gezeigt, durch eine zweifache Makrobizyklisierungsreaktion zwischen einem 2,2'-Bipyridin-basierten Makrozyklus und einem heteroaromatischen Biaryl mit Bromid-Substituenten an seinen benzylicchen Positionen.<sup>[36]</sup> Zur Darstellung eines ditopischen Kryptats ist die Verwendung eines Bipyrimidins anstatt eines Bipyridins nötig, um Stickstoffatome zur Koordination der Metallionen in beiden Koordinationstaschen zur Verfügung zu stellen und konsequenterweise auch jeweils zwei benzylicche Bromide für den Aufbau der beiden Koordinationstaschen. Die retrosynthetische Zerlegung von **[Na|Na]-1** in die beiden wichtigen Synthesebausteine Bipyrimidin **5** und Makrozyklus **6** ist in Abbildung 3-5 dargestellt.

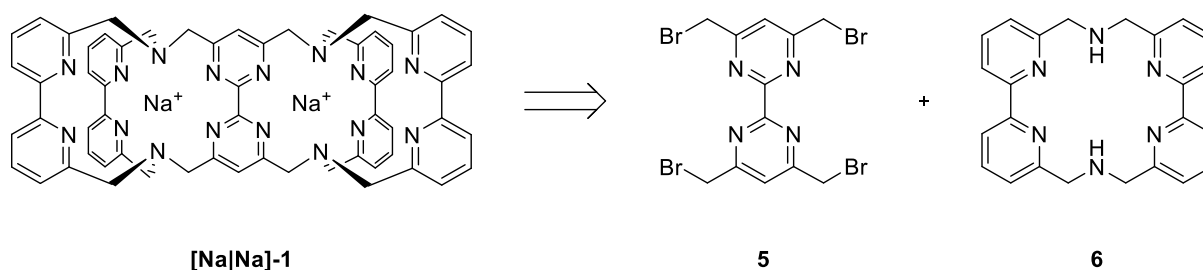


Abbildung 3-5: Retrosynthetische Darstellung der Synthese des Natrium-Natrium-Doppelkryptats **[Na|Na]-1** über eine zweifache Makrobizyklisierungsreaktion aus Bipyrimidin **5** und Makrozyklus **6**.<sup>[98,114]</sup>

Die Synthese des Makrozyklus **6** erfolgte entsprechend literaturbekannter Vorschriften und wird daher im Folgenden nicht genauer ausgeführt.<sup>[45,131]</sup> Die Synthese des vierfach bromierten, zentralen Bipyrimidin-Bausteins **5** erfolgte ausgehend von kommerziell erhältlichem 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin **7** auf Basis der bereits im Arbeitskreis Seitz etablierten Syntheseroute.<sup>[98,132]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese des Bipyrimidin-Bausteins **5** sowie die anschließende Umsetzung der



beiden organischen Bausteine zu Doppelkryptat **[Na|Na]-1** weiter optimiert und sollen daher im Folgenden gezeigt werden (Abbildung 3-6 und Abbildung 3-7).

### 3.3.1.1 Optimierung der Darstellung von **[Na|Na]-1**

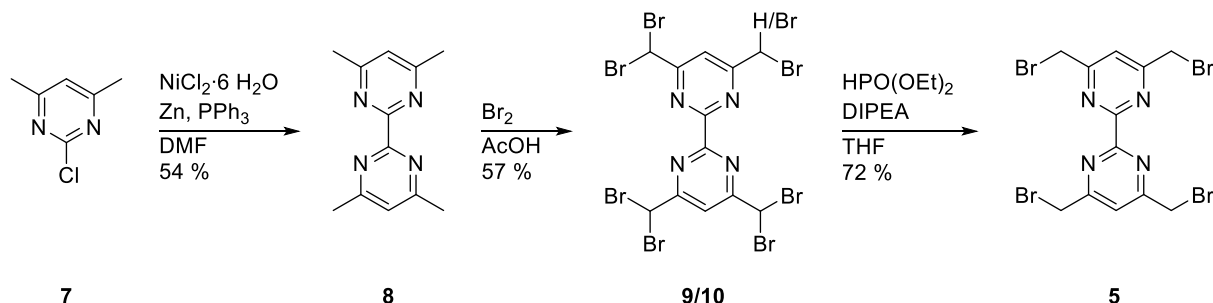


Abbildung 3-6: Syntheseroute zur Darstellung des zentralen Bipyrimidin-Bausteins 4,4'-6,6'-Tetrakis(bromomethyl)-2,2'-bipyrimidin **5** aus 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin **7** über drei Stufen für die Doppelkryptat-Synthese.

Die Darstellung des Bipyrimidins **5** startet mit einer Ni<sup>0</sup>-katalysierten Homokupplungsreaktion von 2-Chlor-4,6-dimethylpyrimidin **7** zu 4,4'-6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyrimidin **8**. Der Präkatalysator NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O wird unter Inertbedingungen *in situ* mit Zinkpulver in Gegenwart von PPh<sub>3</sub> zur aktiven Ni<sup>0</sup>-Spezies reduziert. Entgegen bisherigen Synthesebeschreibungen ist ein Vorlösen von **7** in DMF (Dimethylformamid) und anschließendes Entgasen der Lösung mittels *freeze-pump-thaw*-Zyklen nicht nötig. Pyrimidin **7** kann portionsweise fest zum entgasten Reaktionsgemisch gegeben werden. Die Ausbeute wird von dieser Änderung nicht beeinflusst, sie bedeutet aber eine praktische Erleichterung.

Da eine selektive Synthese von Tetrabromid **5** direkt aus der Tetramethyl-Verbindung **8** nicht möglich ist, muss ein Umweg über eine höher bromierte Spezies gewählt werden, die anschließend selektiv reduziert werden kann.<sup>[98,113,132,133]</sup> Die unselektive Bromierung der benzylichen Positionen von **8** mit elementarem Brom in konzentrierter Essigsäure liefert ein Gemisch der sieben- und achtfach bromierten Spezies **9** und **10**. Nach Protonierung eines Stickstoffatoms von **8** bildet sich, nach Deprotonierung einer Methyl-Gruppe, das entsprechende Enamin. Dieses reagiert nun mit elementarem Brom zur entsprechenden bromierten Verbindung.<sup>[134]</sup> Eine Separation von **9** und **10** ist sowohl durch säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel als auch über Kristallisation möglich. Beide Verbindungen können anschließend mit HPO(OEt)<sub>2</sub> in Gegenwart von Diisopropylamin (DIPEA) als nicht nukleophiler Base zu Tetrabromid **5** reduziert werden.<sup>[113]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit zeigte sich, dass eine Trennung der

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

beiden höherbromierten Spezies nicht nötig ist und die Durchführung der Reduktion zu **5** mit dem Gemisch mit vergleichbarer Ausbeute möglich ist.

In der Makrobizyklisierungsreaktion zur Darstellung des Natrium-Natrium-Doppelkryptats reagieren das elektrophile Bipyrimidin **5** sowie zwei Äquivalente des nukleophilen Makrozyklus **6** mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Base und Templatsalz.<sup>[98]</sup> Wie bereits in vorangegangenen Arbeiten gezeigt wurde, entstehen bei dieser Reaktion die beiden isomeren Natrium-Natrium-Doppelkryptate **[Na|Na]-1** und **[Na-Na]-11** (Abbildung 3-7).<sup>[132]</sup>

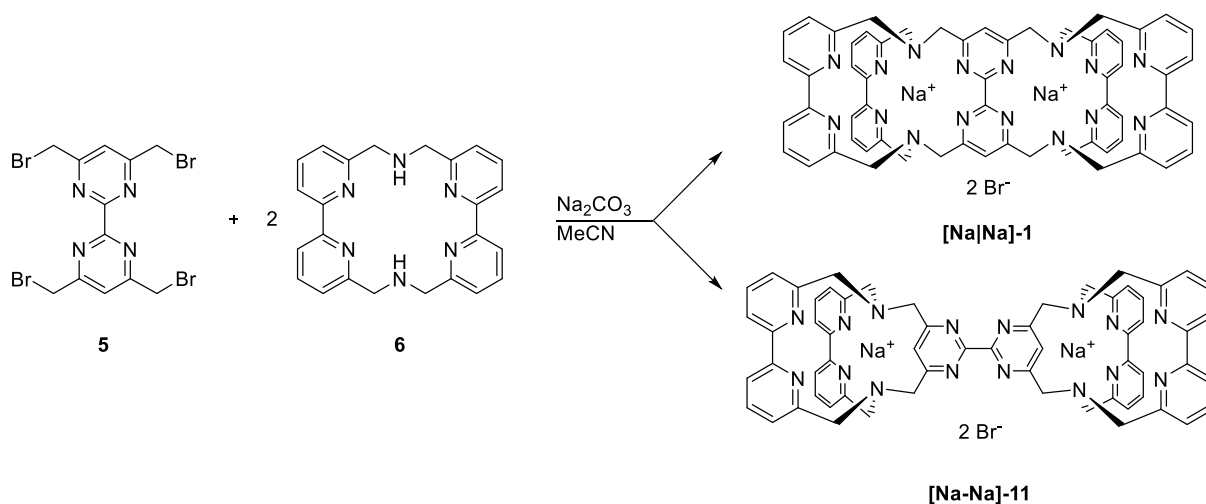


Abbildung 3-7: Darstellung der beiden isomeren Natrium-Natrium-Doppelkryptate **[Na|Na]-1** (oben) und **[Na-Na]-11** (unten) aus Tetrabromid **5** und Makrozyklus **6**.

Die beiden Doppelkryptate können durch säulenchromatographische Aufreinigung über Kieselgel getrennt werden (Gradient; DCM:MeOH = 50:1  $\rightarrow$  2:1). In bisherigen Arbeiten war es stets ein Problem, die beiden Isomere vollständig voneinander zu trennen sodass häufig große Mischfraktionen der beiden Verbindungen erhalten wurden.<sup>[132]</sup> Die Verwendung eines Lösemittelgradienten bei der säulenchromatographischen Aufreinigung erlaubt es, die Aufreinigung unter weniger polaren Bedingungen zu beginnen, was zu einer besseren Auftrennung der beiden Kryptate im Vergleich zu den bisherigen isokratisch durchgeführten säulenchromatographischen Aufarbeitungen führt. Für die Darstellung von Lanthanoid-Kryptaten ist lediglich **[Na|Na]-1** geeignet. Für **[Na-Na]-11** ist aufgrund der, in die Kavitäten hineinstehenden, aromatischen Protonen des Bipyrimidin-Bausteins die inerte Koordination von Metallionen stark behindert.<sup>[132]</sup>

In Abbildung 3-8 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[Na|Na]-1** in methanolischer Lösung gezeigt.

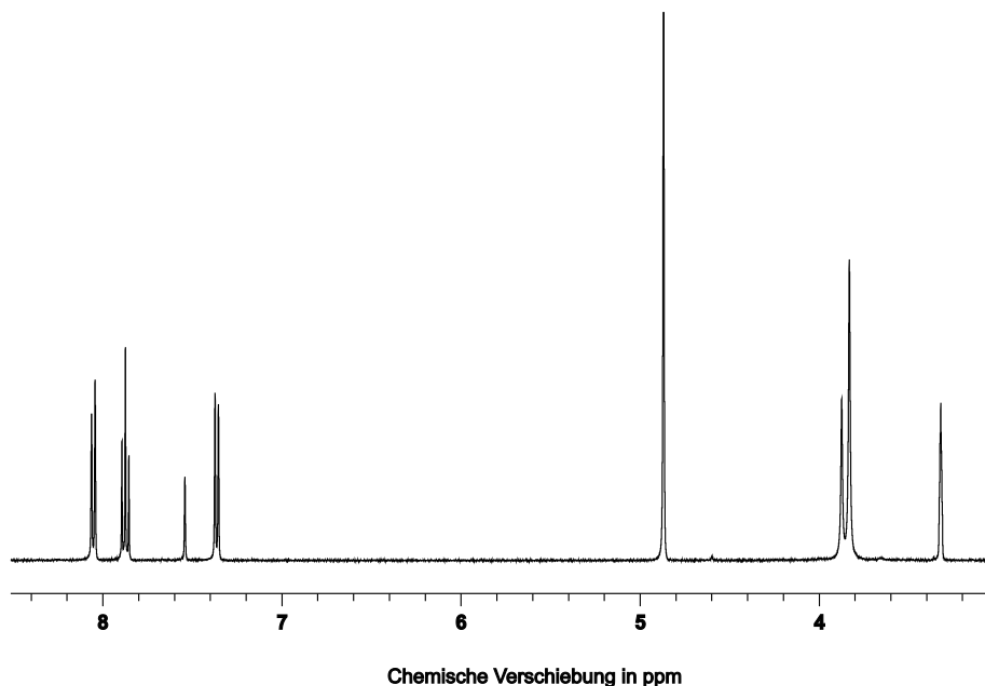


Abbildung 3-8:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) von **[Na|Na]-1** nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[Na|Na]-1** zeigt sechs Signale und weist auf eine  $\text{C}_2$ -symmetrische Verbindung hin. Die benzylicchen Protonen sind als breite Singuletts bei 3.82 ppm und 3.86 ppm zu erkennen. Im aromatischen Bereich zeigt das Spektrum drei Resonanzen, welche den Bipyridin-Protonen zugeordnet werden können. Zusätzlich ist in diesem Bereich eindeutig das Singulett der aromatischen Bipyrimidin-Protonen zu erkennen (7.52 ppm).

### 3.3.1.2 Selektive Darstellung von Lanthanoid-Doppelkryptaten

#### 3.3.1.2.1 Darstellung von homobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptaten

Als Vergleichssysteme zur Einordnung der Eigenschaften des heterobimetallischen Komplexes werden die jeweiligen homobimetallischen Komplexe benötigt. Ihre Darstellung erfolgt analog zu Wahsner *et al.* durch Umsetzung von **[Na|Na]-1** in siedendem Acetonitril mit einem Überschuss des jeweiligen Lanthanoid(III)-Chlorid-Hexahydrats in einer Metallaustauschreaktion.<sup>[98]</sup>

Anschließend können die erhaltenen Kryptate, wie für solche Systeme in den letzten Jahren etabliert, über RP-HPLC gereinigt werden (siehe Abbildung 3-9).<sup>[42,98]</sup> Die

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Reinigung über RP-HPLC in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser mit einem Zusatz an Trifluoressigsäure (TFA) bietet hierbei den Vorteil, dass im Zuge der Aufreinigung auch ein quantitativer Austausch der Gegenionen zu Trifluoracetat-Anionen stattfindet. Bei Aufreinigungen, die mittels Kristallisation durchgeführt wurden, wurden in vorangegangenen Arbeiten häufig keine definierte Anionensituation erhalten.<sup>[45,51,135]</sup>

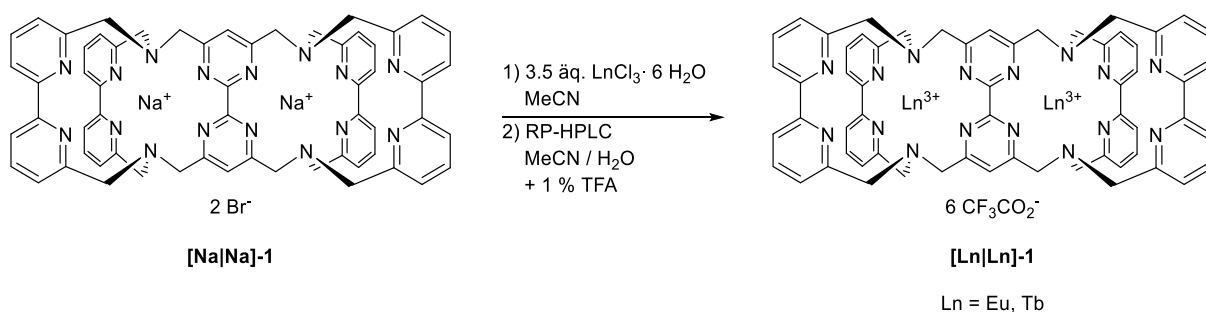


Abbildung 3-9: Metallaustauschreaktion und anschließende Reinigung über RP-HPLC zur Synthese der beiden homobimetallichen Lanthanoid-Doppelkryptate **[Ln|Ln]-1**.

Die Chromatogramme der Analyse der Rohprodukte der beiden Synthesen mittels analytischer RP-HPLC zeigen jeweils die Präsenz mehrerer Spezies (Anhang). Trotz des Überschusses an Lanthanoid-Salz wird neben den gewünschten homobimetallichen Kryptaten stets eine kleine Menge des mononuklearen Kryptats **[Ln]-1** als Nebenprodukt erhalten.

Für **[Eu|Eu]-1** konnten Synthese und Aufreinigung mittels präparativer RP-HPLC wie in bisherigen Arbeiten durchgeführt werden und der Kryptat wurde in hoher Reinheit erhalten (siehe Abbildung 3-10, links).<sup>[114]</sup> Die analytische RP-HPLC zur Überprüfung der Reinheit von **[Tb|Tb]-1** nach präparativer Trennung hingegen zeigt einen geringen Anteil an Verunreinigung (ca. 8 %) durch **[Tb]-1** (siehe Abbildung 3-10, rechts). Es ist davon auszugehen, dass die kleineren Terbium-Ionen ( $\text{Tb}^{3+}$ : 1.095 Å (KZ 9),  $\text{Eu}^{3+}$ : 1.120 Å (KZ 9))<sup>[129]</sup> weniger gut durch den Liganden von ihrer chemischen Umgebung abgeschirmt werden und unter den extrem sauren Bedingungen der chromatographischen Aufarbeitung teilweise dekomplexiert werden.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

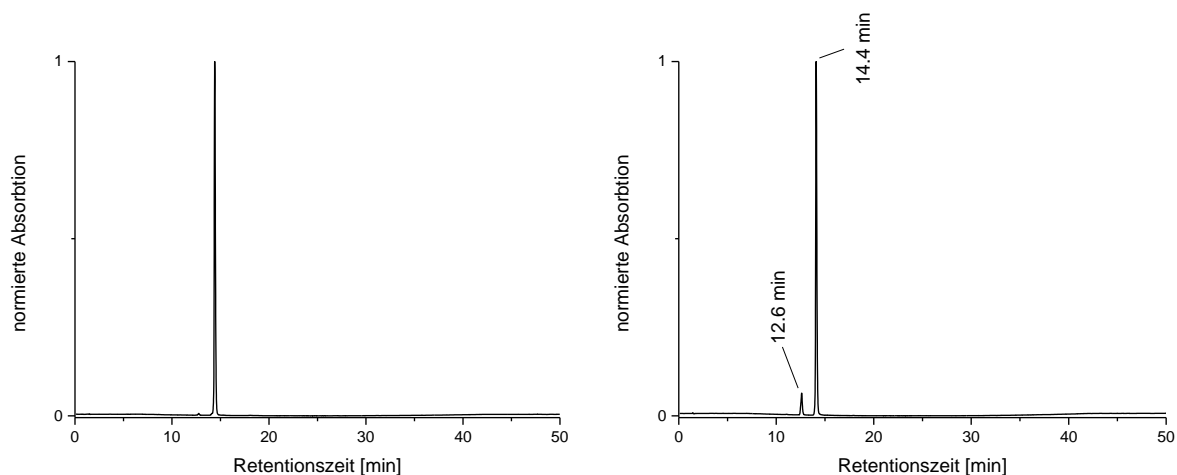


Abbildung 3-10: HPLC-Chromatogramme (analytische Läufe mit Programm A (Kapitel 8.2), nach präparativer Trennung) von **[Eu|Eu]-1** (links) und **[Tb|Tb]-1** (rechts).

Die beiden homobimetallischen Kryptate **[Eu|Eu]-1** und **[Tb|Tb]-1** besitzen jeweils eine Retentionszeit von  $t_r = 14.4$  min. Die Retentionszeit ist demnach unabhängig von der Art des koordinierten  $\text{Ln}^{3+}$ -Ions. Sie verändert sich jedoch mit der Anzahl der koordinierten  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen. Der mononukleare Kryptat **[Tb]-1** besitzt mit  $t_r = 12.6$  min eine etwas geringere Retentionszeit. Neben der massenspektrometrischen Identifizierung der beiden homobimetallischen Kryptate konnte im Falle von **[Eu|Eu]-1** der Metallkomplex zudem NMR-spektroskopisch untersucht werden. Aufgrund des Paramagnetismus der dreiwertigen Europium-Ionen ist zu erwarten, dass die Signale im Vergleich zu **[Na|Na]-1** deutlich verbreitert und über einen großen chemischen Verschiebungsbereich verteilt sind.<sup>[133,136,137]</sup> Die in Abbildung 3-11 zu erkennende Linienverbreiterung lässt sich jedoch nicht ausschließlich durch den Paramagnetismus erklären. Hier scheinen zusätzlich auf der Zeitskala der Messung Austauschprozesse stattzufinden. Diese deutliche Linienverbreiterung wurde bereits von Wahsner *et al.* in vorherigen Untersuchungen beobachtet.<sup>[98]</sup>

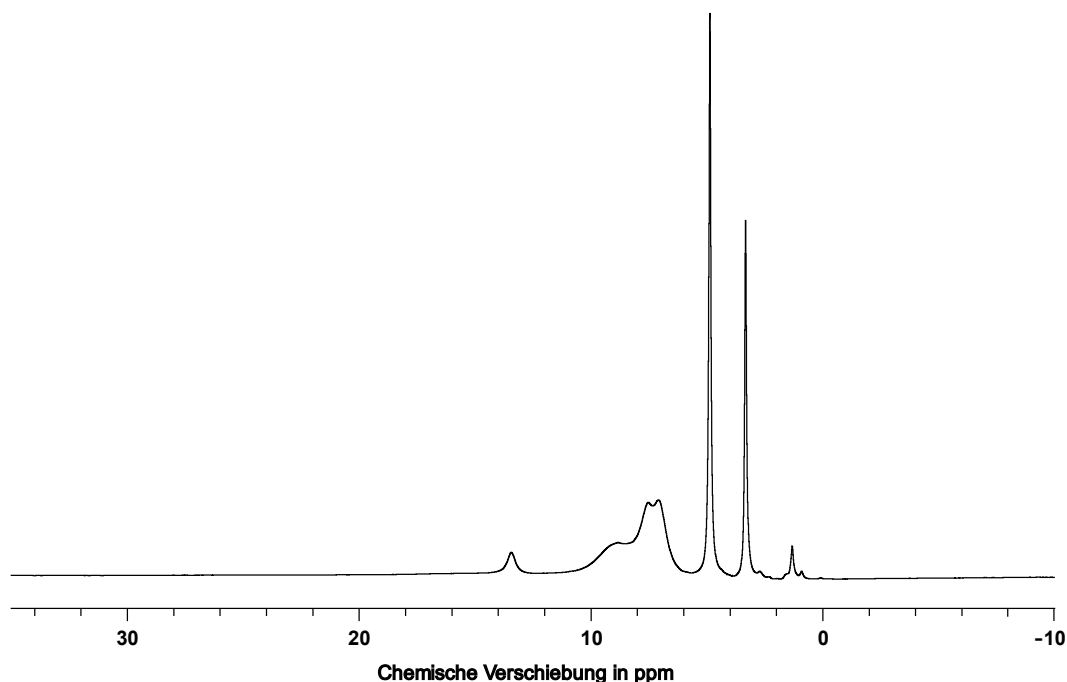


Abbildung 3-11:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) von **[Eu|Eu]-1** nach Reinigung über RP-HPLC.

Um diese unerwünschten Austauschprozesse zu unterdrücken, wurde die Lösung von **[Eu|Eu]-1** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  mit einem Überschuss Fluorid (100 mM KF) versetzt. Es ist bekannt, dass die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen als harte Lewis-Säuren die ebenfalls harten Fluorid-Ionen stark binden und die innere Koordinationssphäre der Lanthanoid-Ionen absättigen.<sup>[138]</sup> Die Koordination solcher Fluorid-Liganden führt nicht nur zur Unterdrückung von Austauschprozessen, sondern hat auch einen signifikanten Einfluss auf die Orientierung der magnetischen Anisotropie der paramagnetischen Lanthanoid-Ionen.<sup>[137,139–145]</sup> Es ist daher zu erwarten, dass die NMR- und Lumineszenzspektren durch den Austausch der Liganden deutlich verändert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des mit Fluorid versetzten Europium-Europium-Doppelkryptats ist in Abbildung 3-12 gezeigt, der Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften wird in Kapitel 3.3.2 besprochen.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

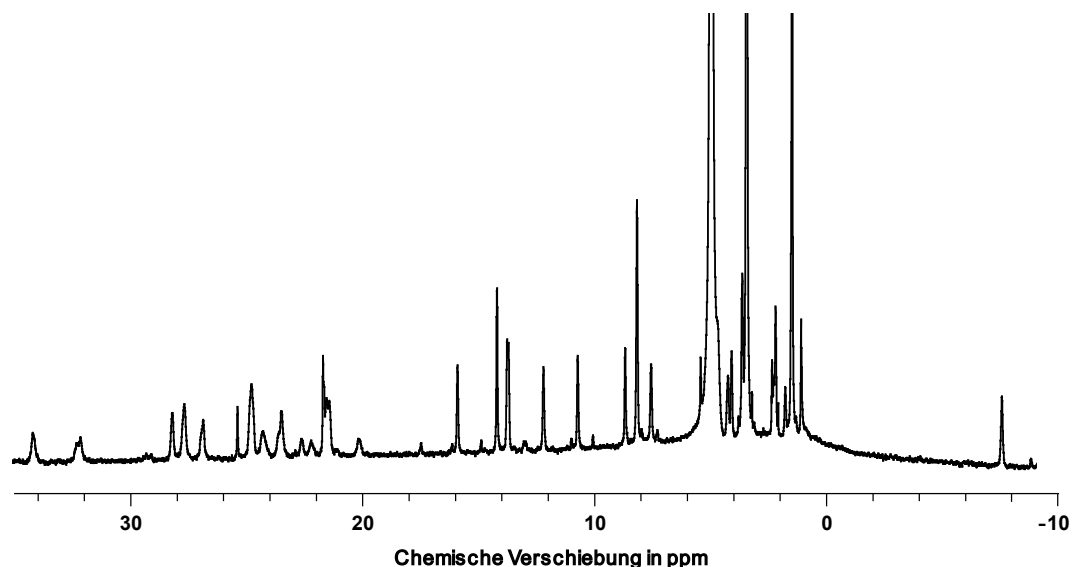


Abbildung 3-12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF)) von **[Eu|Eu]-1** nach Reinigung über RP-HPLC und Zugabe von Fluorid.

Wie erwartet führt der Zusatz von Fluorid-Ionen zu signifikanten Änderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung. Die Signale sind deutlich schärfer, was darauf hindeutet, dass die stattfindenden Austauschprozesse tatsächlich unterdrückt werden konnten. Der Einfluss der paramagnetischen  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen führt jedoch weiterhin zu breiteren Signalen (FWHM = 20 – 50 Hz) als im entsprechenden Natrium-Natrium-Kryptat und die Signale umfassen einen chemischen Verschiebungsbereich von etwa -10 bis 40 ppm. Eine eindeutige Zuordnung der Signale ist nicht möglich, die große Anzahl an Signalen lässt jedoch auf eine Spezies niedriger Symmetrie (vermutlich  $C_1$ ) in Lösung schließen. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF), Anhang) zeigen sowohl die Signale für freie TFA-Anionen (-77 ppm) und freie Fluorid-Ionen (-158 ppm) als auch fünf Signale im Bereich von -220 bis -320 ppm, welche den an das paramagnetische Europium-Ion koordinierten Fluorid-Ionen zugeordnet werden konnten.<sup>[137,145]</sup>

### 3.3.1.2.2 Darstellung des heterobimetallischen Eu-Tb-Doppelkryptats

Die Darstellung des heterobimetallischen Europium-Terbium-Kryptats **[Eu|Tb]-1** erfolgt über eine zweistufige Synthese aus **[Na|Na]-1**. Der erste Schritt hierbei ist die Isolierung eines einfach substituierten Lanthanoid Kryptats **[Ln<sub>1</sub>]-1**, welcher in einem zweiten Reaktionsschritt anschließend zur heterobimetallischen Zielverbindung **[Ln<sub>1</sub>|Ln<sub>2</sub>]-1** umgesetzt wird.

Wie in Kapitel 3.3.1.2.1 dargelegt wurde, ist die Reinigung von **[Eu|Eu]-1** problemlos möglich, während bei **[Tb|Tb]-1** leichte Verunreinigungen aufgrund von Dekomplexierung auftreten. Daher wurde als erster Schritt der Synthese die Darstellung des mononuklearen **[Eu]-1** angestrebt, da für diese Verbindung eine bessere Aufreinigung als für **[Tb]-1** erwartet wurde.

Die Darstellung von **[Eu]-1** erfolgte wie in Abbildung 3-13 gezeigt, analog zu Wahsner *et al.* durch Reaktion von **[Na|Na]-1** mit 1.5 Äquivalenten  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in refluxierendem Acetonitril.<sup>[98]</sup>

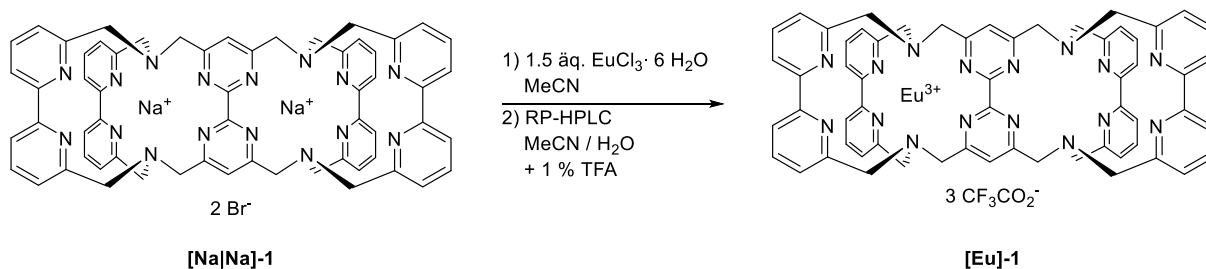


Abbildung 3-13: Metallaustauschreaktion und anschließende Reinigung über RP-HPLC zur Synthese des mononuklearen Lanthanoid-Doppelkryptats **[Eu]-1**.

Die Untersuchung des erhaltenen Reaktionsgemischs mittels analytischer RP-HPLC zeigte, analog zur Synthese der homobimetallischen Kryptate, ein Gemisch aus mono- und disubstituierten Kryptaten. **[Eu]-1** konnte als Hauptprodukt der Reaktion mittels präparativer RP-HPLC von den anderen Komponenten abgetrennt werden.



## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

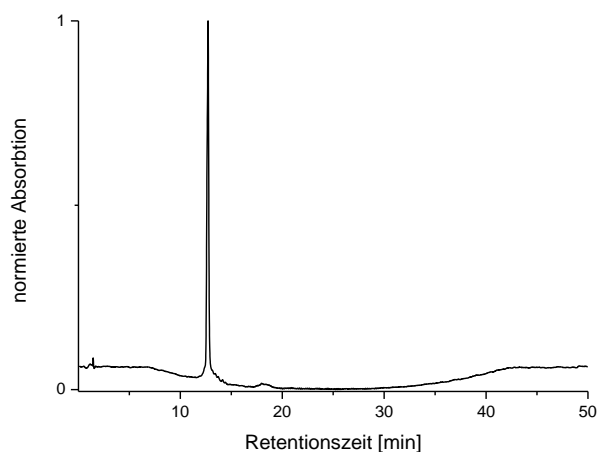


Abbildung 3-14: HPLC-Chromatogramm (analytischer Lauf mit Programm A (Kapitel 8.2), nach präparativer Trennung) von **[Eu]-1**.

Wie der homobimetallische Kryptat konnte **[Eu]-1** sowohl massenspektrometrisch als auch NMR-spektroskopisch untersucht werden. Um die Spektren mit denen von **[Eu|Eu]-1** vergleichen zu können, wurden alle Untersuchungen in Lösung von **[Eu]-1** ebenso mit einem Überschuss Kaliumfluorid durchgeführt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in methanolischer Lösung (100 mM KF) ist in Abbildung 3-15 gezeigt.

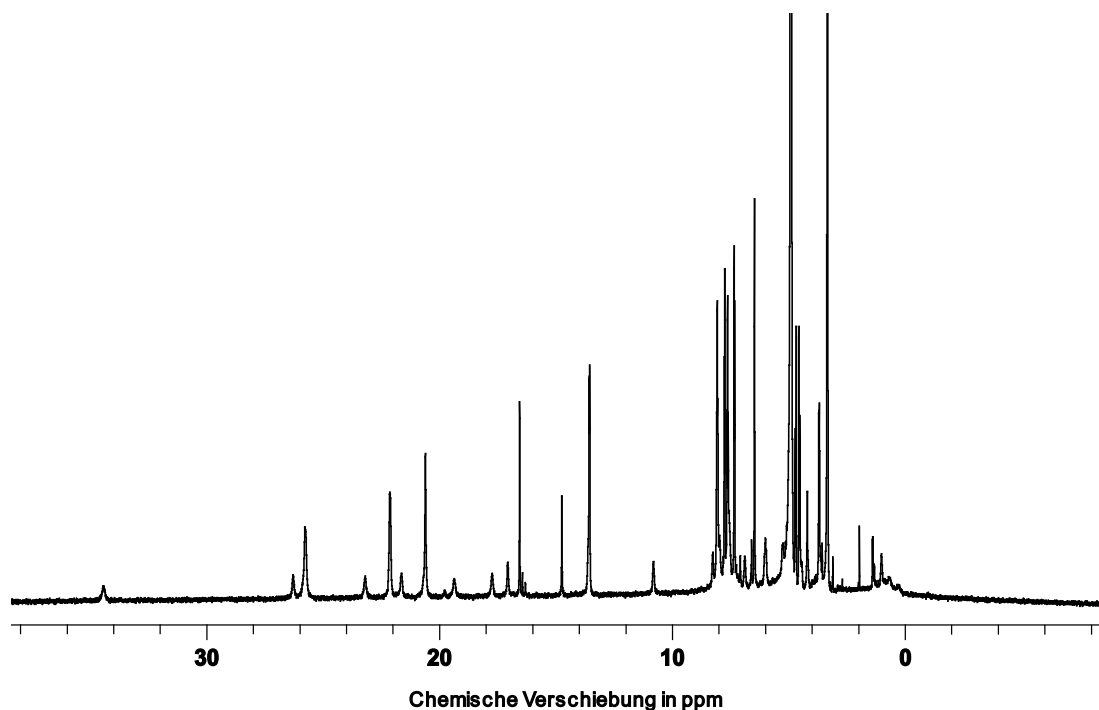


Abbildung 3-15:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF)) von **[Eu]-1** nach Reinigung über RP-HPLC und Zugabe von Fluorid.

## [Eu]Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Auffällig bei diesem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist, dass die  $C_2$ -Symmetrie im Vergleich zum Edukt **[Na][Na]-1** gebrochen wird, da nun eine der beiden Kryptat-Hälften durch ein  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion koordiniert ist. Die Protonen der beiden Kryptat-Hälften sind nun, im Gegensatz zu **[Na][Na]-1**, chemisch nicht mehr äquivalent, sodass zwei Signalsätze zu erkennen sind, die sich deutlich in ihren Linienbreiten unterscheiden. Aufgrund des komplexierten, paramagnetischen  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions sind die Signale einer Kryptat-Hälfte im Vergleich zur nicht komplexierten, diamagnetischen Hälfte signifikant verbreitert (FWHM = 5 – 45 Hz) und über einen weiten chemischen Verschiebungsbereich von 6 – 45 ppm verschoben. Wie in Abbildung 3-16 zu erkennen ist, koppeln die benzylicischen Protonen der diamagnetischen Hälfte nun in einem AB-Spinsystem, wie es für solche Systeme zu erwarten ist.<sup>[46,47,133]</sup>

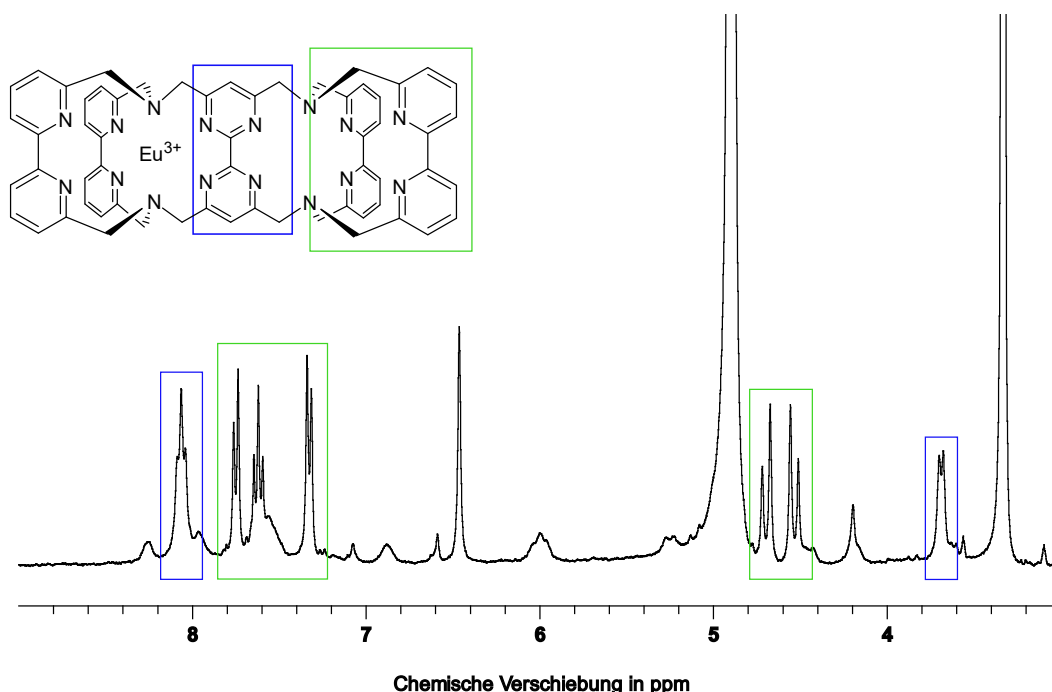


Abbildung 3-16: Ausschnitt des diamagnetischen Teils des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF)) von **[Eu]-1** mit Zuordnung der Signale zu Bipyrimidin- (blau) oder Bipyridin-Einheiten (grün).

Im Edukt **[Na][Na]-1** sind für diese Protonen nur Singulets zu beobachten, da diese Protonen dort dieselbe chemische Verschiebung zu haben scheinen.<sup>[132]</sup> Die Änderung der koordinierten Ionen in den beiden Kavitäten verändert die chemischen Verschiebungen der räumlich sehr nahen Protonen, sodass die erwarteten Kopplungen sichtbar werden. Über  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY}$ -Spektren konnten die benzylicischen Protonen eindeutig dem zentralen Bipyrimidin- (3.69 ppm) oder den äußeren Bipyridin-Bausteinen (4.53 ppm und 4.69 ppm) zugeordnet werden (Abbildung 3-16). Weitere

## [EuTb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Untersuchungen mittels  $^{23}\text{Na}$ -NMR-Spektroskopie zeigen keinerlei Präsenz von Natrium-Ionen im Kryptat-Gerüst. Es ist davon auszugehen, dass die nach der Reaktion verbleibenden Natrium-Ionen während der Reinigung über RP-HPLC unter den sauren Bedingungen dekomplexiert werden. Die genaue Besetzung der diamagnetischen Kavität konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer bestimmt werden. Aufgrund des niedrigen pH-Werts der Lösung während der Reinigung über RP-HPLC erscheint eine Protonierung zumindest eines Stickstoffs in der Kavität jedoch plausibel. Ein NMR-spektroskopischer Nachweis eines solchen Protons innerhalb der Kavität konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden. Solche Protonen liegen im Regelfall auf der NMR-Zeitskala dynamisch an verschiedenen Donoratome vor und konnten bisher nur in wenigen Kryptatsystemen eindeutig identifiziert werden.<sup>[135,146,147]</sup> Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ( $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF), Anhang) zeigen sowohl die Signale für freie TFA-Anionen (-77 ppm) und freie Fluorid-Ionen (-158 ppm) als auch ein einziges Signal bei -304 ppm, welches den an das paramagnetische Europium-Ion koordinierten Fluorid-Ionen zugeordnet werden konnte.<sup>[137,145]</sup>

Der so erhaltene mononukleare Europium-Kryptat **[Eu]-1** wurde anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt, wie in Abbildung 3-17 gezeigt, mit zwei Äquivalenten  $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in refluxierendem Acetonitril zum gewünschten heterobimetallischen Kryptat **[EuTb]-1** umgesetzt.

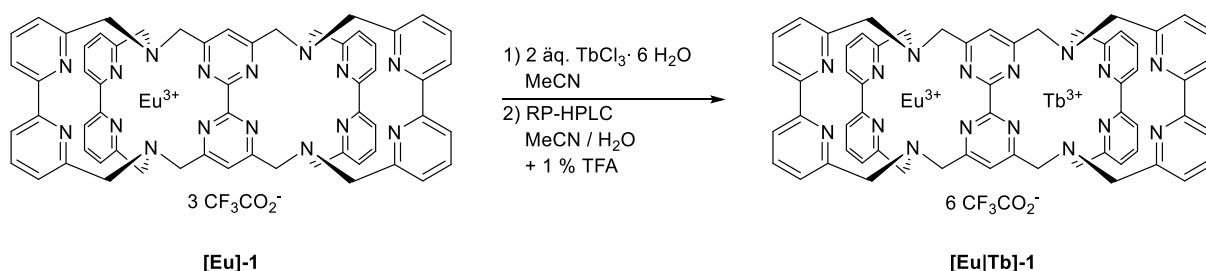


Abbildung 3-17: Darstellung und anschließende Reinigung über RP-HPLC des heterobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptats **[EuTb]-1**.

Die Aufreinigung der Zielverbindung erfolgte über ein optimiertes HPLC-Programm, welches die Auftrennung der mono- und disubstituierten Kryptate verbessert sowie den Zeitaufwand des Programms verringert (Kapitel 8.2). Die Retentionszeiten der Lanthanoid-Kryptate werden durch die Anpassungen um etwa zwei Minuten erhöht. Im Folgenden ergeben sich daher leicht veränderte Retentionszeiten der mono- und disubstituierten Verbindungen in den gezeigten HPLC-Chromatogrammen.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

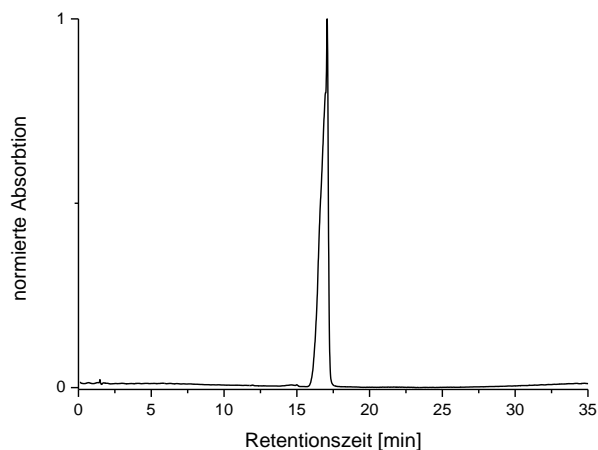


Abbildung 3-18: HPLC-Chromatogramm (analytischer Lauf mit Programm B (Kapitel 8.2), nach präparativer Trennung) von **[Eu|Tb]-1**.

Die Entstehung von **[Eu|Tb]-1** konnte zudem massenspektrometrisch nachgewiesen werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen an diesem Komplex konnten aufgrund des ausgeprägten Paramagnetismus der Tb<sup>3+</sup>-Ionen nicht durchgeführt werden.

### 3.3.1.3 Chancen und Limitationen des Ligandensystems

Um die Eignung des Doppelkryptat-Ligandensystems zur Untersuchung weiterer Energietransferprozesse zu testen, wurde zunächst die Darstellung von Lanthanoid-Doppelkryptaten mit weiteren Lanthanoid-Ionen angestrebt.

Im Zuge dieser Arbeiten zeigte sich, dass die Lanthanoid-Kryptate mit  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen, welche einen geringeren Ionenradius als  $\text{Tb}^{3+}$  ( $1.095 \text{ \AA}$  (KZ 9))<sup>[129]</sup> besitzen, unter den Bedingungen der Aufreinigung über RP-HPLC nicht stabil sind. Diese Kryptate scheinen unter den extrem sauren Bedingungen zu dekomplexieren, sodass stets eine Mischung aus dem freien Liganden, der mono-substituierten Spezies sowie, je nach verwendeter Stöchiometrie, dem homobimetallischen Kryptat vorliegt. Für das Doppelkryptat-Ligandensystem scheint die Grenze, bis zu der die Lanthanoid-Kryptate stabil gegenüber den Bedingungen der Reinigung über RP-HPLC sind, etwas höher zu liegen als für den mononuklearen Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Kryptat ( $\text{Ho}^{3+}$ :  $1.072 \text{ \AA}$  (KZ 9)).<sup>[129]</sup>

Es wurde daher entschieden die Darstellung dieser durchaus interessanten Systeme über ein verbessertes Ligandendesign anzustreben (Kapitel 4) und die Arbeit mit dem bereits dargestellten Liganden auf die Darstellung der Lanthanoid-Kryptate mit den größeren  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen zu fokussieren.

Unter den Lanthanoid-Ionen mit größerem Ionenradius nimmt  $\text{Sm}^{3+}$  eine besondere Stellung ein, da es Lumineszenz-Banden sowohl im sichtbaren als auch im NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums besitzt. Samarium-Komplexe werden aufgrund dieser Eigenschaft und ihrer Fähigkeit zirkular polarisiertes Licht zu emittieren für einen potentiellen Einsatz in *bioimaging* Anwendungen untersucht.<sup>[148–151]</sup> Aufgrund seiner Vielzahl an eng beieinander liegenden angeregten Zuständen, spielen allerdings nicht strahlende Desaktivierungsprozesse eine signifikante Rolle in der Photophysik von Samarium-Verbindungen (Abbildung 3-19).

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

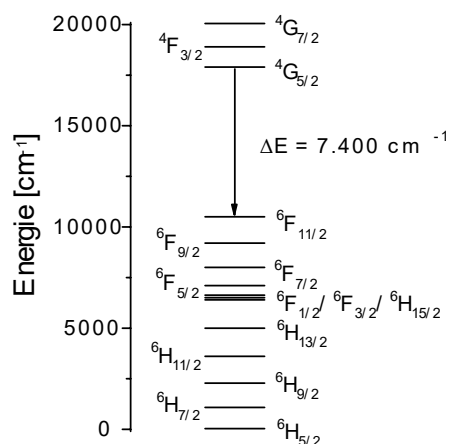


Abbildung 3-19: Elektronische Zustände von  $\text{Sm}^{3+}$ -Ionen (in  $\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>[152]</sup>

Samarium-Komplexe besitzen daher in der Regel kurze Lumineszenz-Lebenszeiten im  $\mu\text{s}$ -Bereich und geringe Quantenausbeuten von  $< 1\%$ .<sup>[153–156]</sup> Im Bereich der Kryptat-Chemie ist hier an erster Stelle der in Abbildung 3-20 gezeigte mononukleare Samarium-Kryptat mit einer Lumineszenz-Lebenszeit von  $30\ \mu\text{s}$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zu nennen.<sup>[153]</sup>

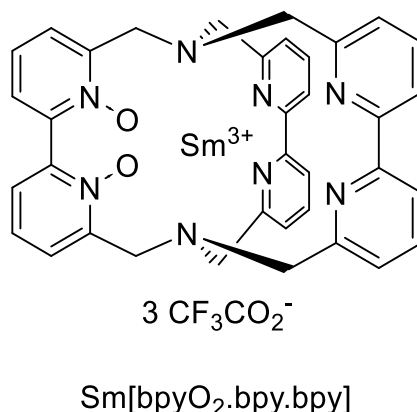


Abbildung 3-20: Von Doffek *et al.* dargestellter Tris(bipyridin)-basierter  $\text{Sm}^{3+}$ -Kryptat.<sup>[153]</sup>

Die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften solcher Komplexe ist daher im Vergleich zu anderen Lanthanoid-Ionen wie Europium deutlich unterentwickelt. Dies gilt umso mehr für homobimetallische Samarium-Komplexe aufgrund der in Kapitel 1.3 bereits beschriebenen Schwierigkeiten bimetallische Lanthanoid-Komplexe darzustellen. Es sind daher nur wenige solcher Komplexe bekannt an denen erste Studien zu den photophysikalischen Eigenschaften, aber auch zu magnetischen oder zu katalytischen Eigenschaften solcher homobimetallischen Samarium-Komplexe durchgeführt wurden.<sup>[157–159]</sup>

### 3.3.1.3.1 Darstellung von Samarium-Doppelkryptaten

Die Darstellung des homobimetallischen Samarium-Doppelkryptats ist in Abbildung 3-21 gezeigt und erfolgte analog zur Darstellung der anderen homobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptate durch Umsetzung des Natrium-Natrium-Doppelkryptats **[Na|Na]-1** in siedendem Acetonitril mit einem Überschuss  $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in einer Metallaustauschreaktion.

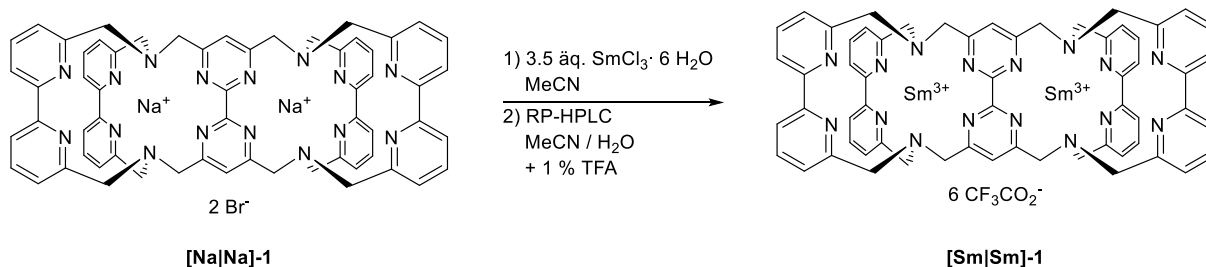


Abbildung 3-21: Metallaustauschreaktion und anschließende Reinigung über RP-HPLC zur Synthese von **[Sm|Sm]-1**.

Nach Reinigung des Rohprodukts über RP-HPLC (Programm A) konnte der angestrebte homobimetallische Kryptat **[Sm|Sm]-1** als Hauptprodukt der Reaktion erhalten werden. Der einfach substituierte Kryptat **[Sm]-1** konnte als Nebenprodukt ebenso in ausreichender Menge isoliert werden.

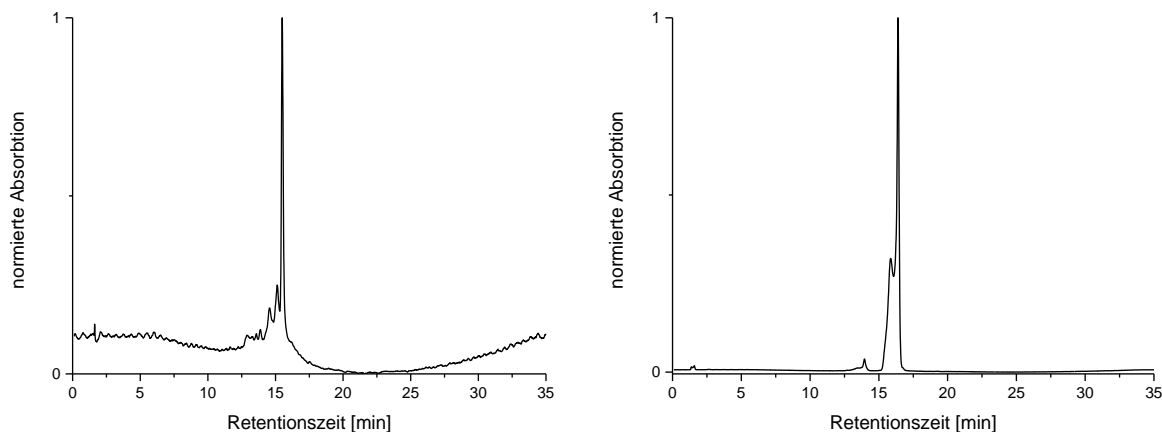


Abbildung 3-22: HPLC-Chromatogramme (analytische Läufe mit Programm B (Kapitel 8.2), nach präparativer Trennung) von **[Sm]-1** (links) und **[Sm|Sm]-1** (rechts).

Die beiden erhaltenen Kryptate konnten sowohl massenspektrometrisch als auch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch untersucht werden. Aufgrund des wenig ausgeprägten Paramagnetismus der dreiwertigen Samarium-Ionen sind in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nur

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

geringe Veränderungen der chemischen Verschiebungen im Vergleich zu **[Na|Na]-1** zu erwarten.

Das in Abbildung 3-23 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[Sm|Sm]-1** in methanolischer Lösung zeigt Signale im gleichen chemischen Verschiebungsbereich wie **[Na|Na]-1**. Die Linien sind jedoch, wie ebenso für **[Eu|Eu]-1** beobachtet, deutlich verbreitert (FWHM = 15 – 35 Hz).

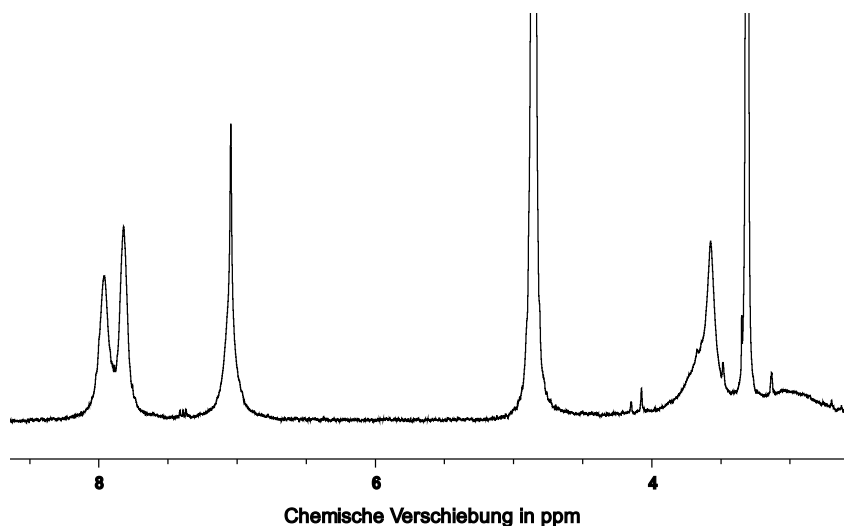


Abbildung 3-23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) von **[Sm|Sm]-1** nach Reinigung über RP-HPLC.

Wie schon für **[Eu|Eu]-1**, kann diese Linienverbreiterung nicht nur durch den Paramagnetismus der koordinierten  $\text{Sm}^{3+}$ -Ionen erklärt werden. Auch hier scheinen auf der NMR-Zeitskala zusätzlich Austauschprozesse stattzufinden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **[Sm]-1** unter denselben Bedingungen hingegen zeigt eine definierte Verbindung, die keinerlei Verbreiterung durch Austauschprozesse zu zeigen scheint (Abbildung 3-24).



## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

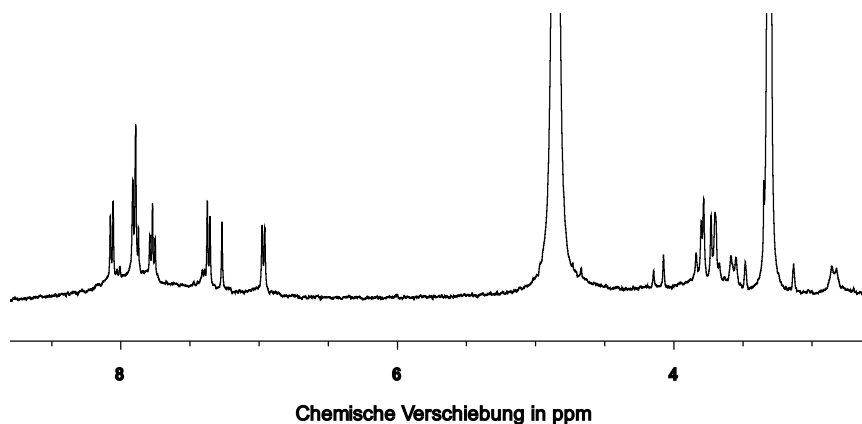


Abbildung 3-24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) von **[Sm]-1** nach Reinigung über RP-HPLC.

Das Spektrum zeigt eine  $C_2$ -symmetrische Spezies in Lösung. Das Singulett der aromatischen Protonen der Bipyrimidin-Einheit ist bei 7.27 ppm zu erkennen. Da nun eine der beiden Kryptat-Hälften durch ein  $\text{Sm}^{3+}$ -Ion koordiniert ist, sind die Protonen der beiden Kavitäten nicht mehr chemisch äquivalent und in zwei Signalsätze aufgespalten. Gut zu erkennen ist dies an den Signalen der aromatischen Protonen, welche nun zwei Triplets für die 4'-Protonen der Bipyridin-Einheiten bei 7.77 ppm und 7.89 ppm zeigen. Die benzylichen Protonen zeigen nun AB-Spektren, eine genauere Interpretation dieser Signale wurde aufgrund der deutlichen Überlagerungen nicht durchgeführt. Die Signale des Kryptats sind im Vergleich zu **[Na|Na]-1** etwas verbreitert, eine Unterscheidung zwischen den beiden unterschiedlichen Kavitäten anhand der Signalbreiten ist jedoch nicht möglich.

### 3.3.2 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

Nachdem die angestrebten Lanthanoid-Doppelkryptate dargestellt und zufriedenstellend aufgereinigt werden konnten, soll nun die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften erfolgen.

Die Spektren aller Verbindungen wurden wiederum in methanolischer Lösung mit einem Überschuss Fluorid (100 mM KF) aufgenommen, um mögliche Austauschprozesse zu unterdrücken.

#### 3.3.2.1 Absorptionsspektren

Bei der Charakterisierung der Doppelkryptate über Absorptionsspektroskopie zeigte sich, dass die Anzahl der koordinierten Lanthanoid-Ionen einen sichtbaren Einfluss auf die Bandenform der UV/Vis-Absorptionsspektren hat. Dieser Effekt ist exemplarisch in Abbildung 3-25 anhand von **[Eu]-1** und **[Eu|Eu]-1** gezeigt. Für **[Sm]-1** und **[Sm|Sm]-1** kann der selbe Effekt beobachtet werden (Anhang).

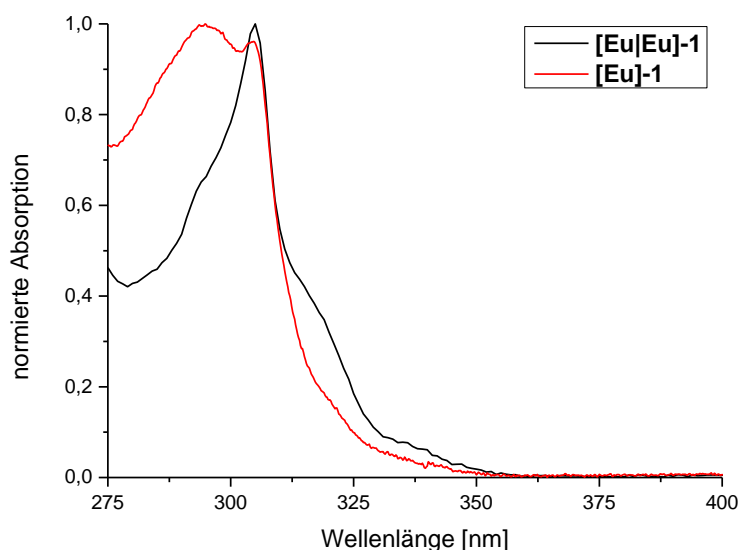


Abbildung 3-25: Normierte Absorptionsspektren von **[Eu]-1** (rot) und **[Eu|Eu]-1** (schwarz) in Methanol (100 mM KF) bei RT.

Beide Doppelkryptate zeigen Absorptionsspektren mit ähnlicher energetischer Lage, sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Bandenstruktur. Für **[Eu|Eu]-1** kann eine deutliche Schulter in der Absorptionsbande um 325 nm beobachtet werden, welche charakteristisch die binuklearen Doppelkryptate von den Mononuklearen unterscheidet.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der bimetallichen Doppelkryptate **[Eu|Eu]-1**, **[Tb|Tb]-1** und **[Eu|Tb]-1** sind in Abbildung 3-26 dargestellt.

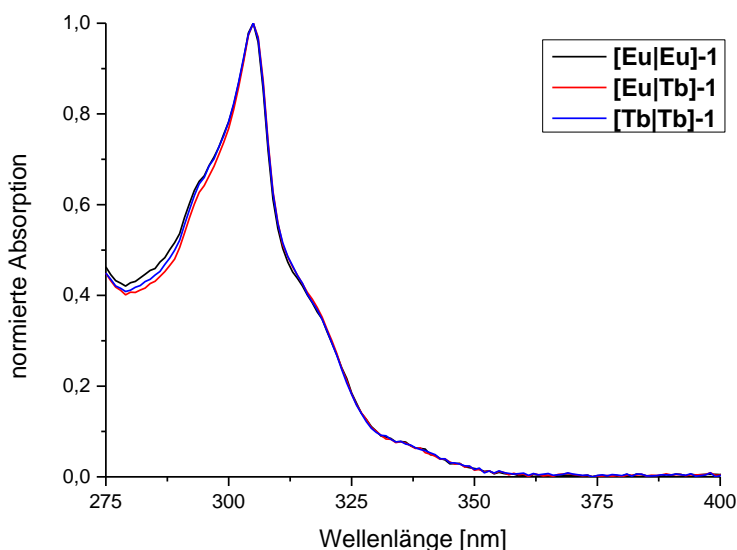


Abbildung 3-26: Normierte Absorptionsspektren von **[Eu|Eu]-1** (schwarz), **[Eu|Tb]-1** (rot) und **[Tb|Tb]-1** (blau) in Methanol (100 mM KF).

Zwischen den Spektren der drei bimetallichen Doppelkryptate in Methanol (100 mM KF) sind keinerlei Unterschiede bezüglich des Absorptionsmaximums oder der Bandenstruktur zu erkennen. Die Art des koordinierten Metallions scheint somit keinen Einfluss auf die UV/Vis-Spektren der Doppelkryptate zu nehmen, lediglich die Anzahl der koordinierten Lanthanoid-Ionen führt zu leichten Unterschieden in der Bandenstruktur. Dies ist auch zu erwarten, da die Spektren die Absorptionsbanden des Liganden in der Geometrie des jeweiligen Lanthanoid-Doppelkryptats darstellen. Sofern die Strukturen der drei binuklearen Doppelkryptate ähnlich sind, sollten auch die Absorptionsspektren sehr ähnlich sein.

Anhand der Absorptionsspektren wurde für die Aufnahme der Emissionsspektren eine Anregungswellenlänge von 305 nm gewählt.

### 3.3.2.2 Bestimmung des Triplett-Niveaus des Liganden

Die energetische Lage des niedrigsten angeregten Triplett-Zustands ( $T_1$ ) des Liganden ist von entscheidender Bedeutung für die photophysikalischen Eigenschaften von Lanthanoid-Komplexen. Dies gilt umso mehr, da in diesem Projekt der BEnT von den

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

angeregten Zuständen der Lanthanoid-Ionen auf den  $T_1$ -Zustand des Liganden zur Bestimmung der Temperatur ausgenutzt werden soll (Abbildung 1-5).

Die Bestimmung der energetischen Lage des  $T_1$ -Niveaus erfolgt in der Regel durch Analyse der Emissionsspektren des Komplexes mit dem photoinaktiven  $\text{Lu}^{3+}$ -Ion, welches aufgrund der hohen energetischen Lage des angeregten Zustands des  $\text{Lu}^{3+}$ -Ions nicht mittels *Antenneneffekt* angeregt werden kann. Da die Darstellung des  $\text{Lu}^{3+}$ -Komplexes mit dem Doppelkryptat-Liganden nicht gelang (Kapitel 3.3.1), wurde hier auf eine Bestimmung über **[Na|Na]-1** zurückgegriffen. Die Bestimmung eines Triplett-Niveaus über Natrium-Komplexe ist aufgrund des fehlenden Schweratom-Effekts des Lanthanoids und der damit einhergehenden deutlich schwächer ausgeprägten Phosphoreszenz erschwert. Es ist zudem davon auszugehen, dass ein Austausch des koordinierten Ions von einem einfach positiv geladenem Alkalimetall-Ion zu einem dreifach positiven Lanthanoid-Ion zu einer Veränderung der Struktur des Metall-Komplexes führt, welche einen Einfluss auf die Lage des Triplett-Niveaus nehmen kann. Die Abweichungen sind jedoch in der Regel nicht stark ausgeprägt, sodass das Triplett-Niveau eines Natrium-Kryptats als Maß für die Lage des entsprechenden Lanthanoid-Kryptats verwendet werden kann.

Die Bestimmung des Triplett-Niveaus von **[Na|Na]-1** erfolgt über ein Tieftemperatur-Emission-Spektrum bei 77 K. Hier kann Ligand-zentrierte Phosphoreszenz aus dem  $T_1$ -Zustand beobachtet werden (Anhang). Die vermessene Bande zeigt keine Vibrations-Feinstruktur, weshalb lediglich eine Abschätzung der energetischen Lage des emittierenden Zustands vorgenommen werden konnte. In Tabelle 3-1 ist die energetische Lage des Triplett-Niveaus von **[Na|Na]-1** im Vergleich zu dem strukturell vergleichbaren mononuklearen Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Kryptat gezeigt.

Tabelle 3-1: Abgeschätzte energetische Lage des Triplett-Niveaus von **[Na|Na]-1** und Vergleich mit den Daten eines strukturell ähnlichen, literaturbekannten Kryptats.<sup>[43]</sup>

	<b><math>T_1</math>-Niveau [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>
<b>[Na Na]-1</b>	22.000
<b>Lu[bpy.bpy.bpy]<sup>[43]</sup></b>	21.600

Das Triplett-Level von **[Na|Na]-1** ist bei ca.  $22.000 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert und liegt damit im selben Bereich der entsprechende mononukleare Kryptat. Die Erweiterung des Ligandensystems um eine zweite Kavität scheint also keinen signifikanten Einfluss auf

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

die Lage des Triplett-Niveaus des Liganden zu nehmen. Ausgehend von diesen Daten kann nun die Eignung des Ligandensystems zur Temperaturbestimmung über temperaturabhängige Lumineszenz abgeschätzt werden.

Das Triplett-Niveau des Liganden liegt deutlich höher als der emittierende  $^5D_0$ -Zustand von  $\text{Eu}^{3+}$  ( $17.400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E = 2.600 \text{ cm}^{-1}$ ). Das Ligandensystem scheint daher zur effektiven Anregung von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen geeignet. Für einen effektiven BEnT bei Raumtemperatur ist eine energetische Differenz der beiden Zustände von  $\Delta E < 2.000 \text{ cm}^{-1}$  nötig.<sup>[24]</sup> Ein ausgeprägter BEnT ausgehend vom  $^5D_0$ -Zustand der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen ist daher nicht zu erwarten und dementsprechend keine signifikante Abhängigkeit der Europium-zentrierten Lumineszenz von der Temperatur. Die energetische Differenz zwischen dem  $T_1$ -Niveau des Liganden und dem angeregten  $^5D_4$ -Zustand der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen ( $20.500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E = 1.500 \text{ cm}^{-1}$ ) ist dagegen deutlich geringer. In **[Eu|Tb]-1** ist daher bei Raumtemperatur ein ausgeprägter BEnT vom  $^5D_4$ -Zustand der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen auf den Liganden zu erwarten, welcher die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz quencht.<sup>[160]</sup> Bei Erniedrigung der Temperatur sollte der BEnT weniger effizient sein und entsprechend die Effizienz der  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz zunehmen.

Der heterobimetallische Doppelkryptat **[Eu|Tb]-1** besteht also aus einem  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion, mit weitestgehend temperaturunabhängigen Lumineszenz-Eigenschaften und einem  $\text{Tb}^{3+}$ -Ion mit stark temperaturabhängiger Lumineszenz und stellt daher einen vielversprechenden Kandidaten für einen ratiometrischen Temperatur-Sensor dar.

### 3.3.2.3 Charakterisierung der monometallischen Kontrollsysteme

Bevor die temperaturabhängige Lumineszenz des heterobimetallischen Kryptats **[Eu|Tb]-1** diskutiert wird, sollen zunächst die Kontrollsysteme **[Eu]-1**, **[Eu|Eu]-1**, **[Tb|Tb]-1** diskutiert werden, um anschließend die photophysikalischen Eigenschaften des heterobimetallischen Kryptats **[Eu|Tb]-1** einordnen zu können. In Abbildung 3-27 sind zunächst die Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu]-1** und **[Eu|Eu]-1** in MeOH (100 mM KF) gegenübergestellt.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

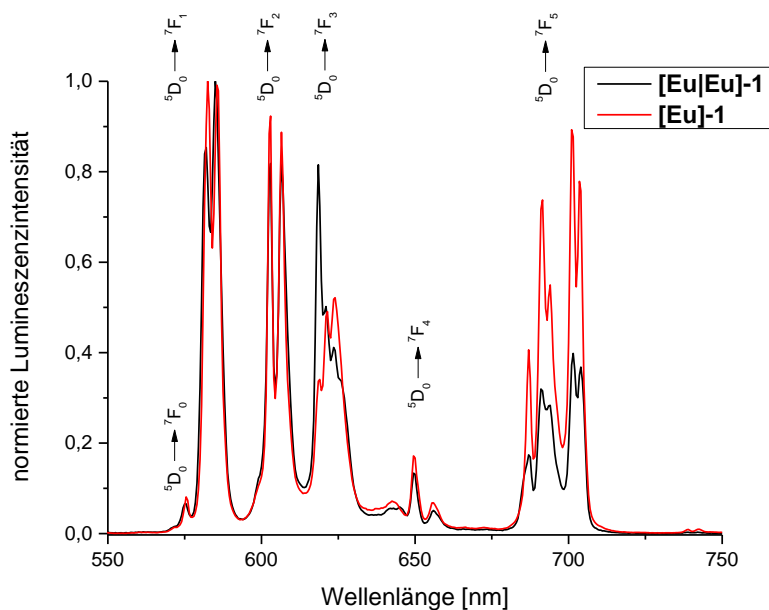


Abbildung 3-27: Normierte Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu]-1** (rot) und **[Eu|Eu]-1** (schwarz) ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ ) bei RT in MeOH (100 mM KF).

Die Steady-State-Emissionsspektren der beiden Verbindungen zeigen die typische Bandenstruktur  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierter Lumineszenz. Die Bandenstruktur der beiden Doppelkryptate ist insgesamt als sehr ähnlich zu bewerten, lediglich der  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang (700 nm) erscheint in **[Eu]-1** deutlich intensiver als in **[Eu|Eu]-1**. Eine genauere Analyse des  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs (575 nm) zeigt für beide Verbindungen lediglich eine einzige Bande, woraus geschlossen werden kann, dass in beiden Fällen lediglich eine emittierende  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies in Lösung vorhanden ist. Im Falle von **[Eu|Eu]-1** bedeutet dies, dass die beiden Europium-Zentren auf der Zeitskala der Messung äquivalent sind.<sup>[115]</sup> Diese Beobachtung wird weiter durch Lumineszenz-Lebenszeitmessungen untermauert, welche für beide Verbindungen eine monoexponentielle Zerfallskinetik zeigen (Tabelle 3-2).

Für **[Eu|Eu]-1** stellen diese Ergebnisse einen Kontrast zu vorangegangenen Lumineszenz-Messungen an diesem System dar. Ohne Zugabe von Fluorid-Ionen wurden zwei Banden für den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergang sowie eine biexponentielle Zerfallskinetik erhalten (Tabelle 3-2). Diese Ergebnisse wurden von Wahsner *et al.* auf zwei unterschiedliche Solvatationzustände der beiden koordinierten Europium-Ionen zurückgeführt.<sup>[98]</sup> Die Zugabe von Fluorid als Gegenion scheint, wie bereits in den  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Abbildung 3-11 und Abbildung 3-12) beobachtet, zu einer eindeutigen Anionensituation zu führen und Austauschprozesse zu unterdrücken.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Tabelle 3-2: Gemessene Lumineszenz-Lebenszeiten von **[Eu]-1** und **[Eu|Eu]-1** in MeOH (100 mM KF) bei RT und Vergleich mit den entsprechenden Daten von Wahsner *et al.*<sup>[98]</sup>

	Lösemittel	$\tau$ [ms] <sup>a</sup>	$\tau_a$ [ms] <sup>b</sup>	$\tau_b$ [ms] <sup>b</sup>
<b>[Eu]-1</b>	CH <sub>3</sub> OH (100 mM KF)	1.89		
<b>[Eu Eu]-1</b>	CH <sub>3</sub> OH (100 mM KF)	1.75		
<b>[Eu Eu]-1</b> <sup>[98]</sup>	CH <sub>3</sub> OH		1.02 (50 %)	0.096 (50 %)

<sup>a</sup> $\lambda_{ex} = 305$  nm,  $\lambda_{em} = 691$  nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ), geschätzter Messfehler  $\pm 10$  %; <sup>b</sup> $\lambda_{ex} = 305$  nm,  $\lambda_{em} = 619$  nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), geschätzter Messfehler  $\pm 10$  %.

Um das Überlappen von Tb<sup>3+</sup>- und Eu<sup>3+</sup>-zentrierten Banden, im heterobimetallischen Kryptat **[Eu|Tb]-1** zu vermeiden und damit farbenreine, zuverlässige Lumineszenz-Lebenszeitmessungen zu gewährleisten (Abbildung 3-28), wurden die Europium-zentrierten Lumineszenz-Lebenszeiten am  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ -Übergang (691 nm) bestimmt.

Die Lumineszenz-Lebenszeit von **[Eu]-1** erscheint zunächst etwas länger als die von **[Eu|Eu]-1**. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind sie jedoch als äquivalent einzustufen. Die Zugabe der Fluorid-Ionen führt nicht nur zu einer monoexponentiellen Zerfallskinetik für den  $^5D_0$ -Zustand, sondern erhöht auch die Lumineszenz-Lebenszeit in **[Eu|Eu]-1** deutlich gegenüber den von Wahsner *et al.* erhaltenen Werten. Dies dürfte auf die Verdrängung von Lösemittelmolekülen durch die Fluorid-Ionen in der inneren Koordinationssphäre und damit vermindertes *multiphonon quenching* zurückzuführen sein.

Die Anzahl der in der inneren Koordinationssphäre an die Eu<sup>3+</sup>-Ionen koordinierten Methanol-Moleküle  $q$  kann anhand der Lumineszenz-Lebenszeiten in undeutertem ( $\tau_H$ ) und deuteriertem ( $\tau_D$ ) Lösemittel über die folgende empirische Gleichung abgeschätzt werden.<sup>[98,161]</sup>

$$q_{MeOH} = 2.4 \left( \frac{1}{\tau_H} - \frac{1}{\tau_D} - 0.125 \text{ ms}^{-1} \right) \quad (\text{Gl. 1})$$

Für **[Eu|Eu]-1** wurde in CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) ebenso eine monoexponentielle Zerfallskinetik des  $^5D_0$ -Zustands ( $\tau = 2.61$  ms) erhalten.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Tabelle 3-3: Vergleich der Lumineszenz-Lebenszeiten von **[Eu|Eu]-1** in MeOH (100 mM KF) und CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) bei RT.

	Lösemittel	$\tau$ [ms] <sup>a</sup>
<b>[Eu Eu]-1</b>	CH <sub>3</sub> OH (100 mM KF)	1.75
<b>[Eu Eu]-1</b>	CD <sub>3</sub> OD (100 mM KF)	2.61

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{ex}}= 305 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}= 691 \text{ nm}$  (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>), geschätzter Messfehler  $\pm 10 \%$ ; <sup>b</sup> $\lambda_{\text{ex}}= 305 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}}= 619 \text{ nm}$  (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>), geschätzter Messfehler  $\pm 10 \%$

Mit den erhaltenen Daten kann somit abgeschätzt werden, dass nach Zugabe von Fluorid keine Lösemittelmoleküle in der inneren Koordinationssphäre vorhanden sind (Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: Ermittelte Werte für  $q$  in **[Eu|Eu]-1** in MeOH (100 mM KF) bei RT und Vergleich mit den literaturbekannten Werten für **[Eu|Eu]-1** in MeOH bei RT.<sup>[98]</sup>

	Zugabe KF	$q$ ( $\tau$ )	$q$ ( $\tau_a$ )	$q$ ( $\tau_b$ )
<b>[Eu Eu]-1</b>	Ja	0.1		
<b>[Eu Eu]-1</b> <sup>[98]</sup>	nein		0.5	2.9

Die erfolgreiche Sättigung der inneren Koordinationssphäre um die Eu<sup>3+</sup>-Ionen dürfte also die Ursache für die Verlängerung der Lumineszenz-Lebenszeit gegenüber den von Wahsner *et al.* erhaltenen Werten plausibel erklären. Die erhaltenen Werte sollten allerdings zunächst mit Vorsicht betrachtet werden, da in **[Eu|Eu]-1** zusätzlich ein direkter Eu→Eu-Energietransfer möglich ist, dessen Einfluss auf die Photophysik der Verbindung bisher nicht geklärt ist.

Nachdem nun bereits die beiden Europium-haltigen Kontrollsysteme eingehend bezüglich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht wurden, soll im nächsten Schritt der homobimetallische Doppelkryptat **[Tb|Tb]-1** auf seine photophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Das Steady-State-Emissionsspektrum von **[Tb|Tb]-1** ist in Abbildung 3-28 im Vergleich zum entsprechenden Spektrum von **[Eu|Eu]-1** dargestellt und zeigt die charakteristische Bandenstruktur Tb<sup>3+</sup>-zentrierter Lumineszenz.



## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

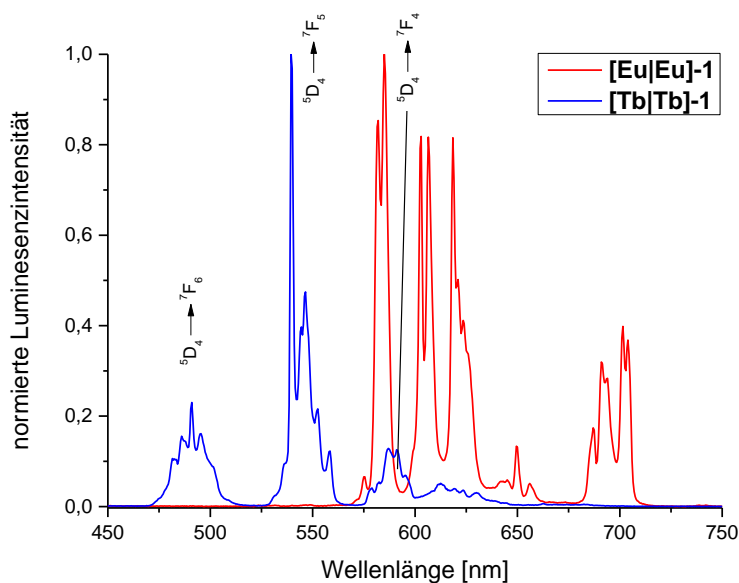


Abbildung 3-28: Normierte Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu|Eu]-1** (rot) und **[Tb|Tb]-1** (blau) ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ ) bei RT in MeOH (100 mM KF).

Für **[Tb|Tb]-1** konnte im Kontrast zu **[Eu|Eu]-1** eine biexponentielle Zerfallskinetik für den  $^5\text{D}_4$ -Zustand der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen mit zwei beinahe gleichermaßen beitragenden Lebenszeiten  $\tau_a = 0.21 \text{ ms}$  (55 %) und  $\tau_b = 0.40 \text{ ms}$  (45 %) beobachtet werden.

Auch hier wurde zur zuverlässigen Messung der Lumineszenz-Lebenszeiten, die Lebenszeiten der Terbium-zentrierten Lumineszenz am  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ -Übergang (540 nm) gemessen, um Überlappung mit  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierten Übergängen in **[Eu|Tb]-1** zu vermeiden und Farbenreinheit zu garantieren. Diese Ergebnisse könnten auch hier durch zwei unterschiedliche Koordinationsumgebungen der beiden  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen erklärt werden. Die Ursache für die unterschiedlichen photophysikalischen Eigenschaften von **[Eu|Eu]-1** und **[Tb|Tb]-1** könnte eine schlechtere sterische Abschirmung der etwas kleineren Terbium-Ionen ( $\text{Tb}^{3+}$ :  $1.095 \text{ \AA}$  (KZ 9))<sup>[129]</sup> durch das Ligandensystem darstellen. Ein Unterschied zwischen **[Eu|Eu]-1** und **[Tb|Tb]-1**, der auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sein dürfte, wurde bereits bei der Reinigung der Verbindungen über RP-HPLC beobachtet (Kapitel 3.3.1.2.1). Die im Vergleich zu **[Eu|Eu]-1** deutlich kürzeren Lumineszenz-Lebenszeiten in **[Tb|Tb]-1** stellen einen Hinweis auf den deutlich effektiveren BEnT des energetisch hochliegenden  $^5\text{D}_4$ -Levels der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen auf den Triplett-Zustand des Liganden dar. Entsprechende Studien wurden bereits für den entsprechenden mononuklearen Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Terbium-Kryptat durchgeführt und vergleichbare Werte für die Lumineszenz-Lebenszeit erhalten.<sup>[43,160]</sup>

### 3.3.2.4 Eignung von [Eu|Tb]-1 als molekulares Thermometer

Nachdem die homobimetallischen Kontrollsysteme untersucht wurden, soll nun die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften des heterobinuklearen Doppelkryptats [Eu|Tb]-1 erfolgen. Zunächst soll der Einfluss der Koordination zweier unterschiedlicher Lanthanoid-Ionen auf die photophysikalischen Eigenschaften des Doppelkryptats bei Raumtemperatur gezeigt und mit den bereits erhaltenen Daten für [Eu|Eu]-1 sowie [Tb|Tb]-1 verglichen werden. Anschließend werden die temperaturabhängigen Lumineszenz-Eigenschaften von [Eu|Tb]-1 untersucht.

#### 3.3.2.4.1 Emissionsspektren bei Raumtemperatur

Das Steady-State-Emissionsspektrum von [Eu|Tb]-1 bei Raumtemperatur ist in Abbildung 3-29 dargestellt und zeigt die charakteristische Bandenstruktur sowohl für  $\text{Eu}^{3+}$ - als auch für  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz.

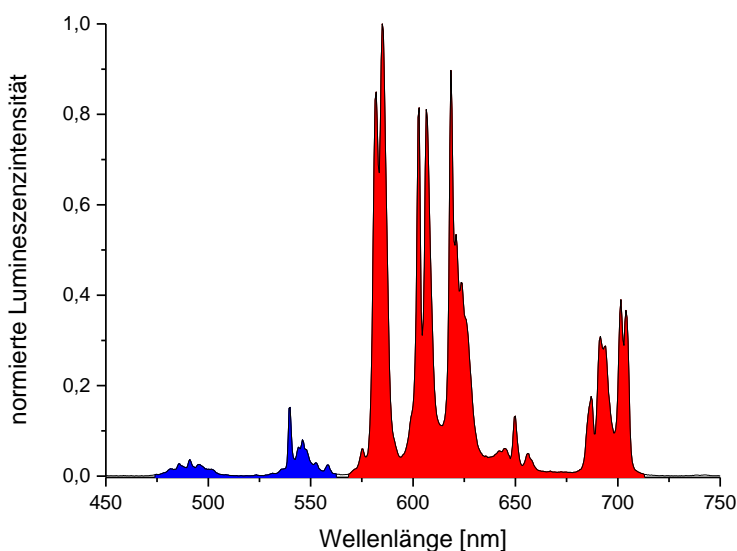


Abbildung 3-29: Normiertes Steady-State-Emissionsspektrum von [Eu|Tb]-1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ ) bei RT in MeOH (100 mM KF).  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Banden sind blau,  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierte Banden rot unterlegt.

Es fällt sofort auf, dass die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz im Vergleich zur  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz eine deutlich geringere Intensität aufweist, obwohl gleiche Mengen der beiden Lanthanoide im Doppelkryptat vorhanden sind. Eine genauere Analyse des  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierten  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ -Übergangs (575 nm) zeigt lediglich eine einzige Bande, woraus geschlossen werden kann, dass lediglich eine emittierende  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies in Lösung vorhanden ist.<sup>[115]</sup> Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Lumineszenz-Lebenszeit-Messungen. Für Europium wurde wiederum eine monoexponentielle Zerfallskinetik mit einer Lumineszenz-Lebenszeit von  $\tau = 1.75$  ms erhalten. Für die Tb<sup>3+</sup>-zentrierte Lumineszenz hingegen wurde wie in **[Tb|Tb]-1** eine biexponentielle Zerfallskinetik mit zwei beinahe gleichermaßen beitragenden Lebenszeiten  $\tau_a = 0.06$  ms (51 %) und  $\tau_b = 0.15$  ms (49 %) erhalten. Die Lebenszeiten sind im Vergleich zu **[Tb|Tb]-1** jedoch deutlich verkürzt. In Tabelle 3-5 sind die gemessenen Lumineszenz-Lebenszeiten der drei bimetallichen Doppelkryptate übersichtlich aufgelistet.

Tabelle 3-5: Gemessene Lumineszenz-Lebenszeiten der Komplexe **[Eu|Eu]-1**, **[Tb|Tb]-1** und **[Eu|Tb]-1** in MeOH (100 mM KF) bei Raumtemperatur.

	$\tau$ (Eu <sup>3+</sup> ) [ms] <sup>a</sup>	$\tau_a$ (Tb <sup>3+</sup> ) [ms] <sup>b</sup>	$\tau_b$ (Tb <sup>3+</sup> ) [ms] <sup>b</sup>
<b>[Eu Eu]-1</b>	1.75		
<b>[Tb Tb]-1</b>		0.21 (55 %)	0.40 (45 %)
<b>[Eu Tb]-1</b>	1.75	0.06 (51 %)	0.15 (49 %)

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 691$  nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>), geschätzter Messfehler ±10 %; <sup>b</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm (<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>), Lebenszeiten wurden biexponentiell gefittet, relative Amplituden in Klammern, geschätzter Messfehler ±10 %.

Eine plausible Erklärung für die signifikant kürzeren Lebenszeiten der Tb<sup>3+</sup>-zentrierten Lumineszenz in **[Eu|Tb]-1**, im Vergleich zu den Lebenszeiten im homobimetallichen **[Tb|Tb]-1** sowie die allgemein geringere Lumineszenz-Intensität, ist ein effizienter Tb→Eu-Energietransfer. Die Effizienz dieses Energietransfers ( $\eta_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}}$ ) kann durch Vergleich der Lumineszenz-Lebenszeiten des Donor-Ions (Tb<sup>3+</sup>) im homo- ( $\tau_{[\text{Tb}|\text{Tb}]}$ ) und im heterobimetallichen ( $\tau_{[\text{Eu}|\text{Tb}]}$ ) Doppelkryptat über die folgende Gleichung berechnet werden:<sup>[69,126]</sup>

$$\eta_{\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}} = 1 - \frac{\tau_{[\text{Eu}|\text{Tb}]}}{\tau_{[\text{Tb}|\text{Tb}]}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Für die kürzere Komponente der Lebenszeit  $\tau_a$  wird somit eine Energietransfereffizienz von 71 % und für die längere Komponente  $\tau_b$  eine Effizienz von 63 % erhalten. Die erhaltenen Werte zeigen, dass im gewählten Doppelkryptat-System in der Tat Energietransferprozesse zwischen Lanthanoid-Ionen mit hoher Effizienz beobachtet werden können.

### 3.3.2.4.2 Temperaturabhängige Lumineszenz

Um weitere Informationen über die photophysikalischen Eigenschaften von **[Eu|Tb]-1** zu erhalten und seine Eignung zur kontaktlosen Temperaturbestimmung über Lumineszenz zu testen, wurden im letzten Schritt temperaturabhängige Steady-State-Emissionsspektren aufgenommen.

Für diese Anwendung wird der zuvor erwähnte BEnT von den angeregten Niveaus der Lanthanoide auf das Triplett-Niveau des Liganden ausgenutzt (Abbildung 1-5). Da dieser Prozess thermisch aktiviert ist, variieren die Lumineszenz-Eigenschaften der Verbindung mit der Temperatur. Für einen effektiven BEnT bei Raumtemperatur sollte der energetische Abstand zwischen Triplett-Niveau des Liganden und des angeregten Zustands des Lanthanoid-Ions  $< 2.000 \text{ cm}^{-1}$  betragen.<sup>[24]</sup> Über Tieftemperatur-Lumineszenzmessungen an **[Na|Na]-1** konnte das Triplett-Niveau des Liganden auf etwa  $22.000 \text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden (Kapitel 3.3.2.2). Aufgrund des geringen energetischen Abstands zum angeregten  $^5D_4$ -Level der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen ( $20.500 \text{ cm}^{-1}$ ) ist davon auszugehen, dass die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz bei Raumtemperatur stark gequencht wird. Deshalb verspricht dieser Effekt einen starken Einfluss auf die Lumineszenz-Eigenschaften bei Veränderung der Temperatur und damit großes Potenzial als molekulares Thermometer. Da der angeregte Zustand der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen energetisch deutlich höher gelegen ist ( $17.400 \text{ cm}^{-1}$ ), ist für die Europium-zentrierte Lumineszenz ein deutlich weniger ausgeprägter Effekt zu erwarten. Die Verwendung zweier unterschiedlicher lumineszenter Lanthanoid-Ionen eröffnet jedoch die Möglichkeit für ratiometrische und damit präzisere sowie konzentrationsunabhängige Messungen.<sup>[26,27]</sup>

Die temperaturabhängigen Steady-State-Emissionsspektren wurden in Lösung bzw. einem transparenten Glas aufgenommen (MeOH/EtOH = 1:1 (100 mM KF)), indem die Probe in einem Kryostat in 10 K bis 20 K Schritten von 330 K auf 4 K gekühlt wurde. Die gemessenen Spektren zeigen über den gesamten Temperaturbereich die typischen  $\text{Eu}^{3+}$ - und  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Emissionsbanden. In Abbildung 3-30 sind einige exemplarische Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu|Tb]-1** bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Eine vollständige Darstellung aller gemessenen Spektren befindet sich im Anhang.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

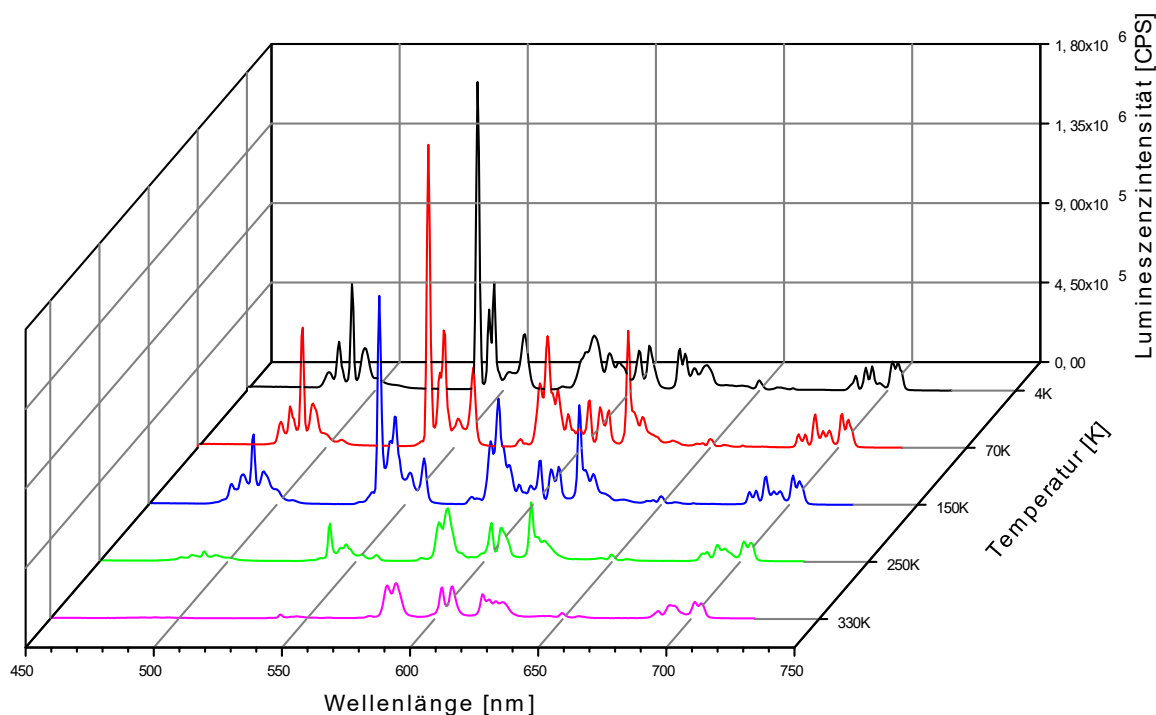


Abbildung 3-30: Ausgewählte Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu|Tb]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 380 nm, MeOH:EtOH = 1:1 (100 mM KF)) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 330 K bis 4 K.

Wie erwartet, zeigt die  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierte Emission lediglich eine leichte Erhöhung der Lumineszenz-Intensität bei Erniedrigung der Temperatur. Die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz hingegen zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit der Lumineszenz-Intensität von der Temperatur. Bei hohen Temperaturen sind die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Banden aufgrund des BEnT auf den Liganden kaum zu erkennen, bei tiefen Temperaturen zeigen sie eine ähnliche Intensität wie die  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz. Dabei zeigt **[Eu|Tb]-1** die temperaturabhängige Lumineszenz bei niedrigeren Temperaturen als vergleichbare literaturbekannte Systeme.<sup>[27,116]</sup>

Zur genaueren Quantifizierung des Effektes wurde über den  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang (um 700 nm) der  $\text{Eu}^{3+}$ - und über den  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ -Übergang (um 540 nm) der  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz integriert. Durch die begrenzte Integration wird auch hier sichergestellt, dass überlagernde Europium und Terbium Signale vermieden werden. In Abbildung 3-31 sind die Integrale (links) sowie das Integralverhältnis (rechts) gezeigt.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

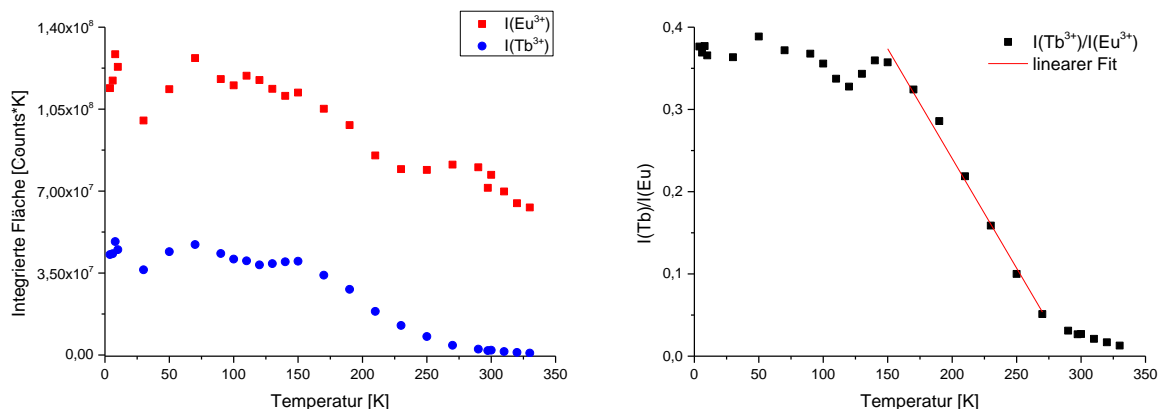


Abbildung 3-31: Links) Temperaturabhängigkeit der Integrale der  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ -Bande ( $\text{Eu}^{3+}$ ; rot) und  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ -Bande ( $\text{Tb}^{3+}$ , blau) von **[Eu|Tb]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , Langpass-Filter  $380 \text{ nm}$ , MeOH:EtOH = 1:1 (100 mM KF)). Rechts) Temperaturabhängigkeit des Integralverhältnisses  $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$  mit linearem Fit im Bereich 270 K – 150 K (rot):  $y = (0.77 \pm 0.02) + (-2.7 \cdot 10^{-3} \pm 1.1 \cdot 10^{-4}) \cdot x$ ; adj.  $R^2 = 0.989$ .

Wie auf der linken Seite der Abbildung zu sehen ist, nimmt die Emissions-Intensität beider Lanthanoid-Ionen mit sinkender Temperatur zu. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Anstieg im Bereich von 330 K bis 150 K. Bei tieferen Temperaturen bleibt die Lumineszenz weitestgehend konstant. Für die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz ist diese Änderung jedoch deutlich stärker zu erkennen (Faktor 5.3) als für die  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz (Faktor 1.8).

Auf der rechten Seite der Abbildung ist das Integralverhältnis  $I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+})$  gezeigt. Für den Temperaturbereich von 270 K bis 150 K lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Integralverhältnis und der Temperatur erkennen. Die entsprechende Regressionsgerade ist in roter Farbe in der Abbildung gezeigt. Aus der Steigung dieser Regressionsgeraden ergibt sich für  $\tau_b$  eine absolute Sensitivität  $S = \frac{d(I(\text{Tb}^{3+})/I(\text{Eu}^{3+}))}{dT}$  von  $S = 0.27 \% \cdot \text{K}^{-1}$ . In der Literatur werden für Europium-Terbium-basierte Systeme typischerweise Werte im Bereich um  $S = 0.5 - 1.5 \% \cdot \text{K}^{-1}$  erreicht.<sup>[59]</sup> Der Wert für **[Eu|Tb]-1** ist somit für das Integralverhältnis als unterdurchschnittlich einzustufen.

Die Intensivierung der  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz im Vergleich zur  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierten führt zu einer graduellen Veränderung der Emissionsfarbe von **[Eu|Tb]-1** von Rot bei 300 K über eine Vielzahl an Orange- und Gelbtönen zu einer beinahe weißen Emissionsfarbe bei 4 K. Exemplarisch sind in Abbildung 3-32 zwei fotografische Aufnahmen abgebildet, welche die Probe bei hoher und bei tiefer Temperatur zeigen.

## [Eu]Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

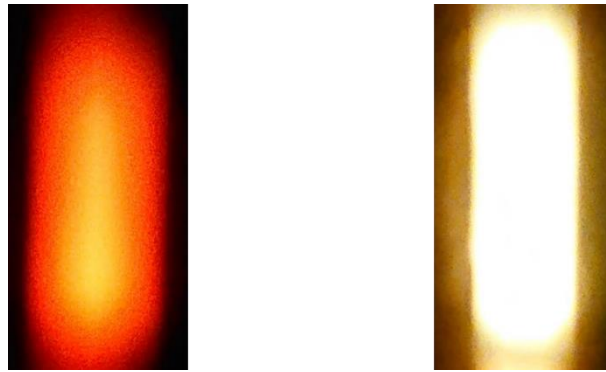


Abbildung 3-32: Fotografien der lumineszierenden Probe von **[Eu]Tb]-1** in MeOH:EtOH = 1:1 ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , 100 mM KF) im Kryostaten bei 330 K (links) und 4 K (rechts).

Auch wenn die Bestimmung der Temperatur der Probe anhand der integrierten Lumineszenz-Intensität mit diesem System über einen weiten Temperaturbereich möglich ist und diese Methodik in der Literatur häufig verwendet wird, ist für die praktische Anwendung die Verwendung der Lumineszenz-Lebenszeiten zu bevorzugen.<sup>[27,116]</sup> Die Bestimmung der Lumineszenz-Lebenszeiten ist hoch präzise und weitestgehend unabhängig von Einflussfaktoren wie Konzentration, Probenform oder überlappenden Emissionsbanden der Probe und ist selbstreferenzierend.<sup>[118,162]</sup>

Die Auftragung der gemessenen Lebenszeiten über denselben Temperaturbereich zeigt, wie erwartet, eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die integrierte Lumineszenz-Intensität.

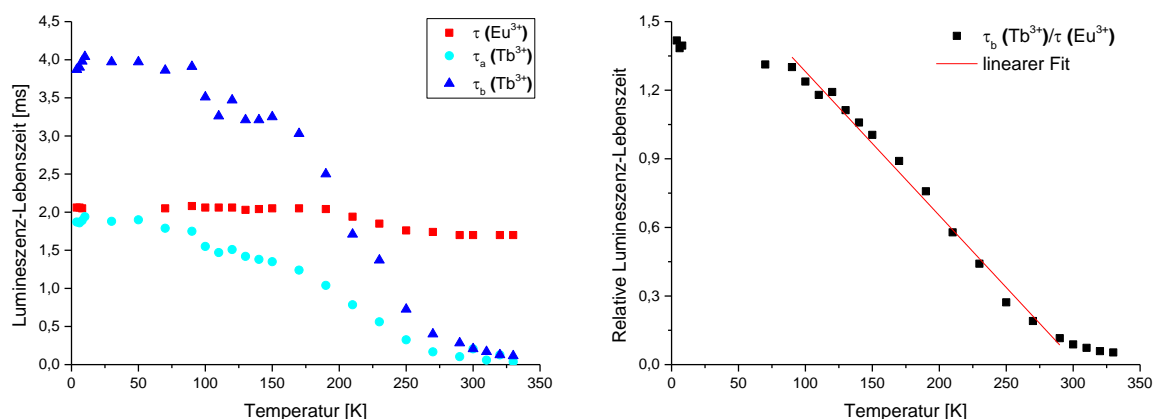


Abbildung 3-33: Links) Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Lebenszeiten des  $^5\text{D}_0$ -Zustands ( $\text{Eu}^{3+}$  rot) und des  $^5\text{D}_4$ -Zustands ( $\text{Tb}_a^{3+}$  hellblau,  $\text{Tb}_b^{3+}$  dunkelblau) von **[Eu]Tb]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em, Eu}^{3+}} = 691 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em, Tb}^{3+}} = 540 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 380 nm, MeOH:EtOH = 1:1 (100 mM KF)). Rechts) Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses  $(\tau_b(\text{Tb}^{3+})/\tau(\text{Eu}^{3+}))$  mit linearem Fit im Bereich 290 K – 90 K (rot):  $y = (1.91 \pm 0.03) + (-6.3 \cdot 10^{-3} \pm 1.7 \cdot 10^{-4}) \cdot x$ ; adj.  $R^2 = 0.990$ .

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Die Lebenszeit des  $^5D_0$ -Zustands der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen zeigt, wie erwartet, lediglich einen recht kleinen Anstieg von  $\tau = 1.70$  ms bei 330 K auf  $\tau = 2.03$  ms bei 4 K (Abbildung 3-33, links). Der Großteil des Anstiegs dieser Lumineszenz-Lebenszeit liegt im Bereich von 250 – 200 K und könnte daher mit dem Erstarren des verwendeten Lösemittelgemisches zusammenhängen. Die damit einhergehende Verringerung der Stoß- und Schwingungsrelaxation sowie die Änderung des Brechungsindex des Lösemittel-Gemisches dürften dabei die wesentlichsten Beiträge sein. Die  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz-Lebenszeiten hingegen zeigen beide eine starke Temperaturabhängigkeit. Mit Verringerung der Temperatur steigen die Lebenszeiten des  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten  $^5D_4$ -Zustandes von **[Eu|Tb]-1** um ein Vielfaches an.

Tabelle 3-6: Gemessene Lumineszenz-Lebenszeiten von **[Eu|Tb]-1** in MeOH (100 mM KF) bei RT und 4 K.

	$\tau$ ( $\text{Eu}^{3+}$ ) [ms] <sup>a</sup>	$\tau_a$ ( $\text{Tb}^{3+}$ ) [ms] <sup>b</sup>	$\tau_b$ ( $\text{Tb}^{3+}$ ) [ms] <sup>b</sup>
RT	1.75	0.06 (51 %)	0.15 (49 %)
4 K	2.03	1.87 (48 %)	3.87 (52 %)

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 691$  nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ), geschätzter Messfehler  $\pm 10$  %; <sup>b</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), Lebenszeiten wurden biexponentiell gefittet, relative Amplituden in Klammern, geschätzter Messfehler  $\pm 10$  %.

Der größte Teil des Anstiegs findet im Bereich von 270 K bis 90 K statt. Da die längere Lumineszenz-Lebenszeit  $\tau_b$  die stärkere Temperaturabhängigkeit zeigt, erscheint diese für die ratiometrische Bestimmung geeigneter. Deshalb wurde das Lebenszeitverhältnis auch nur mit dieser dargestellt (Abbildung 3-33, rechts). Für den Temperaturbereich von 290 K bis 90 K konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der relativen Lumineszenz-Lebenszeit und der Temperatur ermittelt werden. Die entsprechende Fit-Funktion ist in roter Farbe in der Abbildung gezeigt. Für  $\tau_b$  ergibt sich aus der Steigung eine absolute Sensitivität ( $S = \frac{d(\tau(Tb)/\tau(Eu))}{dT}$ ) von  $S = 0.63$  %·K<sup>-1</sup>. Für Europium-Terbium-basierte Systeme werden in der Literatur typischerweise Werte im Bereich um  $S = 0.5 - 1.5$  %·K<sup>-1</sup> erreicht.<sup>[59]</sup> Für die Lumineszenz-Lebenszeit kann somit für **[Eu|Tb]-1** somit eine absolute Sensitivität im Bereich entsprechender literaturbekannter Systeme erreicht werden.

In der Literatur wird angenommen, dass der BEnt in diesen Systemen mit einer Arrhenius-artigen Gleichung beschrieben werden kann.<sup>[27,100]</sup> Für diese Berechnung wird ein einfaches Zwei-Level-Modell verwendet und angenommen, dass nur der



## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

angeregte  $^5D_4$ -Zustand der  $Tb^{3+}$ -Ionen und das  $T_1$ -Niveau des Liganden in diesen Prozess involviert sind. Die Temperaturabhängigkeit der  $Tb^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz sollte sich also anhand Gl. 3 beschreiben lassen. Die energetische Lage des am BEnT beteiligten Ligand-zentrierten Triplett-Niveaus sollte sich dann aus  $\Delta E$  ergeben.

$$\tau_{Tb} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_0} + A \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k \cdot T}}} \quad (\text{Gl. 3})$$

Hierbei entspricht  $\tau_0$  der theoretischen Lumineszenz-Lebenszeit bei 0 K, A ist ein präexponentieller Faktor, k ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Die energetische Differenz zwischen dem  $^5D_4$ -Zustand und dem  $T_1$ -Niveau des Liganden wird als  $\Delta E$  bezeichnet.

In Abbildung 3-34 ist die über diese Gleichung erstellte Fit-Funktion exemplarisch für die längere Lumineszenz-Lebenszeit-Komponente  $\tau_b$  dargestellt. Eine entsprechende Analyse wurde ebenso für die kürzere Lumineszenz-Lebenszeit-Komponente  $\tau_a$  durchgeführt (Anhang).

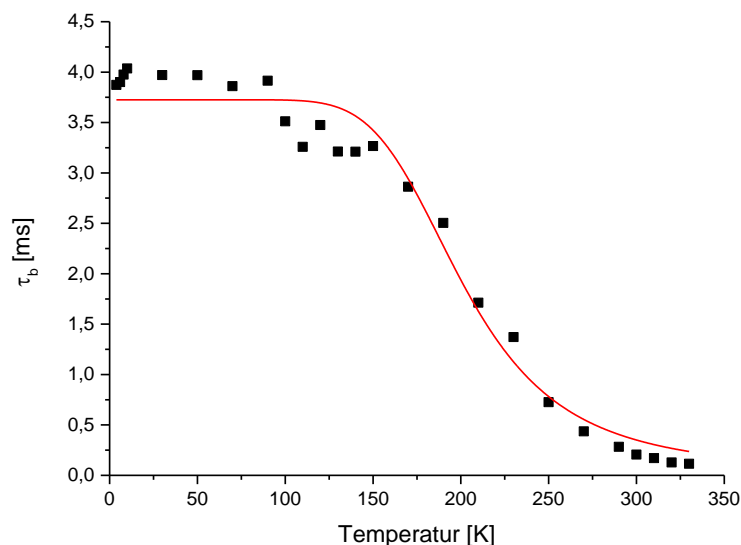


Abbildung 3-34: Lumineszenz-Lebenszeiten  $\tau_b$  des  $Tb^{3+}$ -zentrierten  $^5D_4$ -Zustands in **[Eu|Tb]-1** über den Temperaturbereich von 330 K bis 4 K (schwarz) mit Fit-Funktion (rot). Fit-Parameter siehe Tabelle 3-7.

In Tabelle 3-7 sind erhaltenen Parameter für die Fit-Funktion in übersichtlicher Form aufgelistet.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Tabelle 3-7: Tabellarische Auflistung Werte für die Fit-Funktion und ermittelter Standardfehler mit  $\sigma = 2$ .

	Wert	Standardfehler
$\tau_0$	3.73 ms	0.137 ms
$\Delta E$	978 $\text{cm}^{-1}$	226 $\text{cm}^{-1}$
A	0.28 $\mu\text{s}^{-1}$	0.43 $\mu\text{s}^{-1}$
Adj. R <sup>2</sup>	0.97595	

Aus  $\Delta E$  und der energetischen Lage des  $^5\text{D}_4$ -Niveaus der  $\text{Tb}^{3+}$ -Ionen kann nun die energetische Lage des Triplett-Niveaus abgeschätzt werden. Die für die beiden Lumineszenz-Lebenszeiten  $\tau_a$  und  $\tau_b$  erhaltenen Werte sind in Tabelle 3-8 im Vergleich zu dem über Tieftemperatur-Emissionsspektren an **[Na|Na]-1** erhaltenen Wert aufgelistet (Kapitel 3.3.2.2).

Tabelle 3-8: Abgeschätzte Lage des Triplett-Niveaus  $T_1$  des Doppelkryptanden über **[Na|Na]-1** sowie über **[Eu|Tb]-1**.

	$T_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] bei 77 K	$T_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] aus $\tau_a$	$T_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] aus $\tau_b$
<b>[Na Na]-1</b>	22.000		
<b>[Eu Tb]-1</b>		21.500	21.200

Die beiden über diese neuartige Methode erhaltenen Werte sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus dem Tieftemperatur-Emissionsspektrum von **[Na|Na]-1** erhaltenen Wert für das  $T_1$ -Niveau. Die Verwendung dieses einfachen Zwei-Level-Modells scheint somit für die Beschreibung dieses komplexen Systems ausreichend zu sein. Die Bestimmung der energetischen Lage des  $T_1$ -Niveaus von **[Eu|Tb]-1** anhand der Temperaturabhängigkeit der  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz konnte erfolgreich durchgeführt werden.

Anhand der ermittelten Fit-Funktionen kann zudem die relative Sensitivität  $S_r$  bestimmt werden, welche in der Literatur üblicherweise für den Vergleich der Eigenschaften lumineszenter Thermometer verwendet wird.

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

$$S_r = - \frac{1}{\tau_b(Tb)/\tau(Eu)} \cdot \frac{d(\tau_b(Tb)/\tau(Eu))}{dT} \quad \text{Gl. 4}$$

Die entsprechende Auswertung ist im Anhang dargestellt. Für die kürzere Lebenszeit-Komponente  $\tau_a$  ergibt sich eine maximale relative Sensitivität  $S_r = 1.47 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  bei 200 K und für die längere Lebenszeit-Komponente  $\tau_b$  ein Wert von  $S_r = 1.86 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  bei 225 K. In der Literatur werden für Europium-Terbium-basierte Systeme typischerweise Werte im Bereich um  $S_r = 0.5 - 2.0 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  erreicht.<sup>[27,59,116,128]</sup> Die Werte für **[Eu|Tb]-1** liegen also für beide Terbium-Lebenszeiten im oberen Bereich und können als sehr gute Werte eingeordnet werden.

Mit den gesammelten Daten können die in **[Eu|Tb]-1** ablaufenden photophysikalischen Prozesse in dem in Abbildung 3-35 gezeigten Jablonski-Termschema veranschaulicht und erklärt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden lediglich der über  $\tau_b$  erhaltene Wert für den  $T_1$ -Zustand des Liganden verwendet.

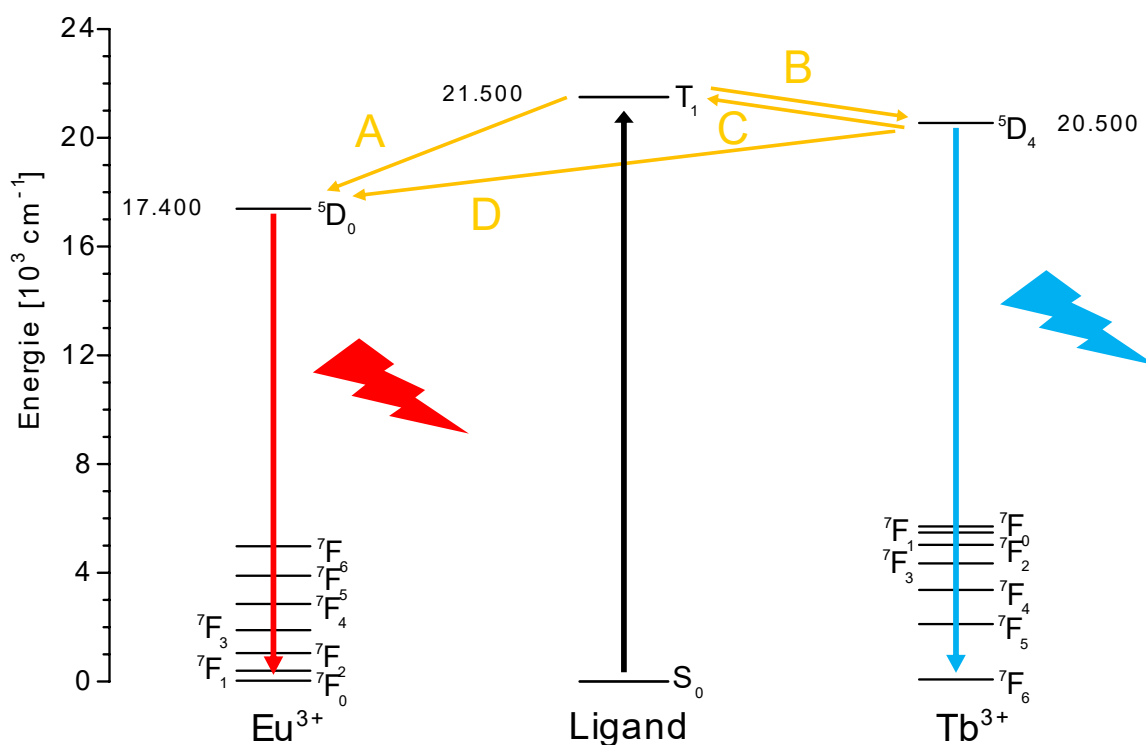


Abbildung 3-35: Jablonski-Termschema (maßstabsgetreu) für **[Eu|Tb]-1** inklusive aller untersuchten Energietransferprozesse. Absorptionsprozesse schwarzer Pfeil,  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierte Emission roter Pfeil,  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierte Emission blauer Pfeil und Energietransferprozesse unter Beteiligung des  $T_1$ -Niveaus gelbe Pfeile.

Nach Anregung des Liganden und ISC in den  $T_1$ -Zustand (schwarzer Pfeil), kann die Energie entweder auf das  $\text{Eu}^{3+}$ - oder  $\text{Tb}^{3+}$ -Ion übertragen werden. Wird die Energie auf das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion übertragen (A, *Antenneneffekt*), kann das Ion entweder unter

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Emission von Lumineszenz (roter Pfeil) oder nicht strahlend in seinen Grundzustand relaxieren (grauer Pfeil). Ein thermisch aktivierter BEnT auf das  $T_1$ -Niveau des Liganden wird nicht beobachtet.

Wird die Energie jedoch auf das  $Tb^{3+}$ -Ion übertragen (B, *Antenneneffekt*), können neben der strahlenden (blauer Pfeil) und nicht strahlenden Desaktivierung (grauer Pfeil) weitere photophysikalische Prozesse beobachtet werden. Zum einen ist hier der direkte Energietransfer vom  $Tb^{3+}$ -Ion auf das  $Eu^{3+}$ -Ion zu nennen (D), welcher für die starke Verkürzung der Terbium-zentrierten Lumineszenz-Lebenszeit in **[Eu|Tb]-1** im Vergleich zu **[Tb|Tb]-1** verantwortlich ist. Aufgrund der geringen energetischen Differenz zwischen dem  $T_1$ -Niveau des Liganden und dem  $^5D_4$ -Niveau der  $Tb^{3+}$ -Ionen ( $\Delta E \approx 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), kann der thermisch aktivierte BEnT auf das  $T_1$ -Niveau des Liganden beobachtet werden (C), woraus die starke Temperaturabhängigkeit der  $Tb^{3+}$ -zentrierten Lumineszenz resultiert.

### 3.3.2.5 $Sm^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz im Vis und NIR

Um Vergleichbarkeit mit den bereits beschriebenen Lanthanoid-Doppelkryptaten herzustellen und potentiell ablaufende Austauschprozesse zu unterdrücken, wurden auch die beiden Samarium-haltigen Doppelkryptate **[Sm]-1** und **[Sm|Sm]-1** in einer methanolischen Lösung mit einem Zusatz von 100 mM KF vermessen. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand und dem energetisch höchsten Grundzustand von  $Sm^{3+}$  ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6F_{11/2}$ ,  $\Delta E = 7.400 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden alle Untersuchungen der Samarium-haltigen Kryptate in  $CD_3OD$  durchgeführt, um *multiphonon quenching* durch Lösemittelmoleküle mit hochenergetischen CH- oder OH-Oszillatoren zu reduzieren (Abbildung 1-4).

In Abbildung 3-36 sind zunächst die Steady-State-Emission-Spektren von **[Sm]-1** und **[Sm|Sm]-1** im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums gezeigt ( $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ).

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

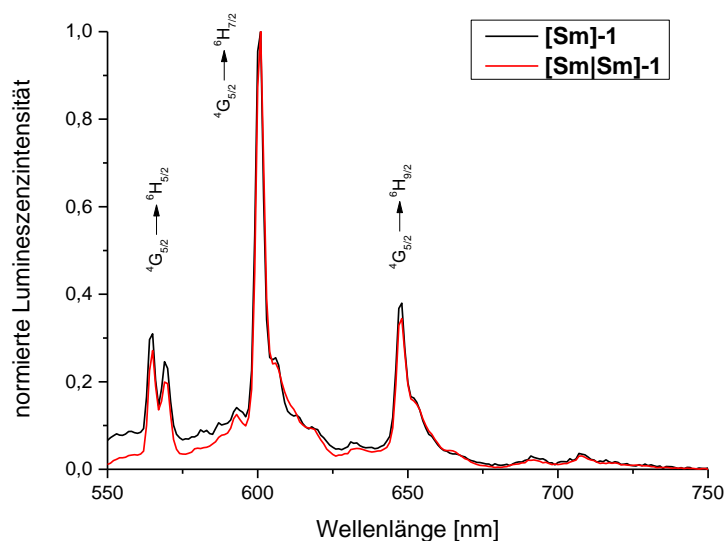


Abbildung 3-36: Steady-State-Emissionsspektrum im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums von **[Sm]-1** (schwarz) und **[Sm|Sm]-1** (rot) ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 395 nm) in  $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF) bei RT.

Beide Spektren zeigen die typischen  $\text{Sm}^{3+}$ -zentrierten Emissionsbanden vom angeregten  ${}^4G_{5/2}$ -Zustand in die  ${}^6H_J$ -Zustände und zeigen keine signifikanten Unterschiede in der Bandenstruktur.

Im Falle von **[Sm|Sm]-1** konnte zudem die  $\text{Sm}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz im NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums detektiert werden ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6F_J$ ) (Abbildung 3-37).

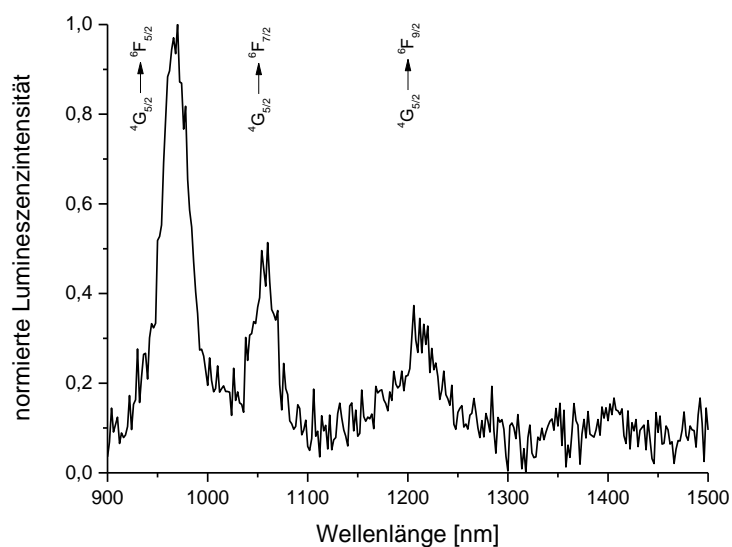


Abbildung 3-37: Steady-State-Emissionsspektrum im NIR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums von **[Sm|Sm]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 395 nm) bei RT in  $\text{CD}_3\text{OD}$  (100 mM KF).

## [Eu|Tb]-1 – Ein molekulares Thermometer

Des Weiteren wurden die Lumineszenz-Lebenszeiten der beiden Kryptate in CD<sub>3</sub>OD ohne Zugabe von KF und in CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) bestimmt. Sie sind in Tabelle 3-9 im Vergleich zu dem Wert für einen strukturell vergleichbaren, literaturbekannten Kryptat angegeben.<sup>[153]</sup>

Tabelle 3-9: Gemessene Lumineszenz-Lebenszeiten von **[Sm]-1** und **[Sm|Sm]-1** bei Raumtemperatur und Vergleich mit den Daten eines strukturell ähnlichen, literaturbekannten Systems.<sup>[153]</sup>

	Lösemittel	$\tau$ [ $\mu$ s]
<b>Sm[bpyO<sub>2</sub>.bpy.bpy]</b> <sup>[153]</sup>	CD <sub>3</sub> OD	30 <sup>a</sup>
<b>[Sm]-1</b>	CD <sub>3</sub> OD	37 <sup>b</sup>
<b>[Sm Sm]-1</b>	CD <sub>3</sub> OD	44 <sup>b</sup>
<b>[Sm]-1</b>	CD <sub>3</sub> OD (100 mM KF)	47 <sup>b</sup>
<b>[Sm Sm]-1</b>	CD <sub>3</sub> OD (100 mM KF)	46 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 600$  nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ), geschätzter Messfehler  $\pm 10$  %; <sup>b</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 305$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 600$  nm ( $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ), Langpass-Filter 395 nm, geschätzter Messfehler  $\pm 10$  %.

Die beobachtete Lumineszenz-Lebenszeit für **[Sm]-1** ist im Vergleich zu **Sm[bpyO<sub>2</sub>.bpy.bpy]** um etwa 25 % erhöht. Dies erscheint zunächst überraschend, da für den Kryptat mit *N,N'*-Dioxid-Einheit eine bessere sterische Abschirmung der Sm<sup>3+</sup>-Ionen und damit verringertem *multiphonon quenching* durch koordinierte Lösemittelmoleküle (Abbildung 1-4) zu erwarten wäre. In Studien an den analogen mononuklearen Eu<sup>3+</sup>-Kryptaten wurde jedoch bereits gezeigt, dass die Inkorporation einer *N,N'*-Dioxid-Einheit zu einer signifikanten Verkürzung der (radiativen) Lumineszenz-Lebenszeit führt.<sup>[47]</sup> Ein entsprechendes Verhalten ist auch hier nun für den Samarium-Kryptat **[Sm]-1** zu beobachten. Für den homobimetallischen Doppelkryptat **[Sm|Sm]-1** wird eine weitere Erhöhung der Lumineszenz-Lebenszeit gegenüber **[Sm]-1** um etwa 20 % beobachtet. Die Zugabe von Fluorid-Ionen führt im Falle von **[Sm]-1** zu einer weiteren signifikanten Erhöhung der Lumineszenz-Lebenszeit, während für **[Sm|Sm]-1** keine signifikante Änderung der Lebenszeit festgestellt werden kann.

## 4 Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

### 4.1 Einleitung

Die Umwandlung von Photonen hoher Energie in mehrere Photonen niedrigerer Energie (*Quantum Cutting*) sowie der entgegengesetzte Prozess, der Umwandlung mehrerer Photonen geringer Energie in ein Photon mit hoher Energie (*Upconversion*), sind interessante photophysikalische Prozesse nicht nur für die Grundlagenforschung, sondern auch für Anwendungen in verschiedenen Bereichen.<sup>[28,29]</sup> Die potenziellen Anwendungsbereiche erstrecken sich von bildgebenden Verfahren bis zur Erhöhung der Effizienz von Solarzellen.<sup>[58,163–165]</sup> Diese interessanten photophysikalischen Phänomene wurden zunächst ausschließlich in Festkörpermateriale und Nanopartikeln erforscht.<sup>[29,64,65,67]</sup> In Abbildung 4-1 ist gezeigt, wie solche UC-Nanopartikel bereits im Tierversuch verwendet werden. Hierbei wurden mit Lanthanoiden dotierte Nanopartikel ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ ) injiziert, die sich bevorzugt in Krebszellen akkumulieren (b, rechts). Anschließend werden die injizierten Nanopartikel mit energiearmer NIR-Strahlung angeregt, die Detektion erfolgt hingegen im sichtbaren Spektralbereich.<sup>[166]</sup>

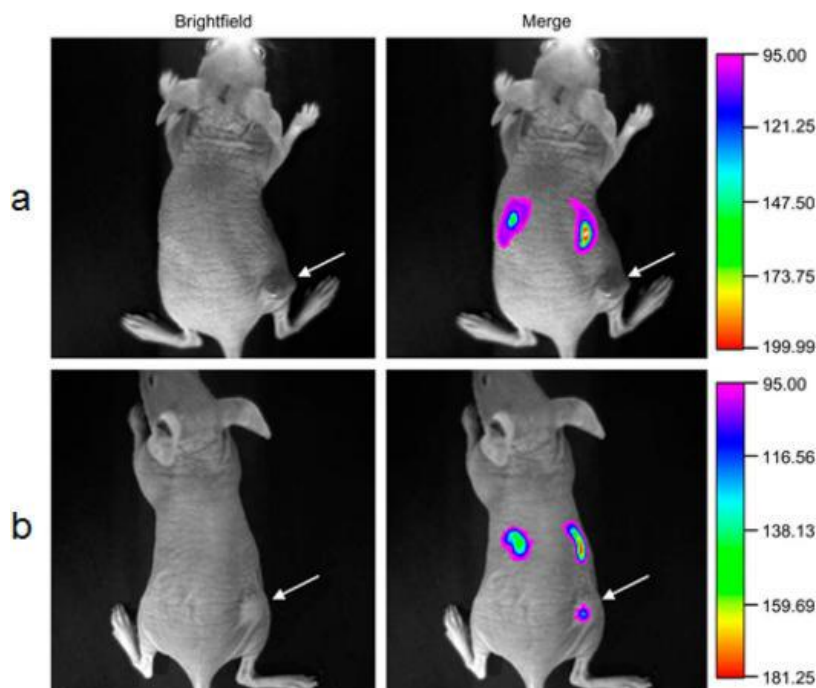


Abbildung 4-1:

In-vivo *bioimaging* via *Upconversion*-Lumineszenz zur Tumorerkennung bei einer Maus nach intravenöser Injektion von  $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Nanopartikeln ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 600 - 700 \text{ nm}$ ). Abbildung entnommen von Huang.<sup>[166]</sup>

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Eine Umsetzung dieser Phänomene in diskrete, molekulare Metallkomplexe galt lange als unmöglich.<sup>[22,167]</sup> Die synthetischen Probleme bei der Darstellung von wohldefinierten heterobimetallischen Lanthanoid-Komplexen und die Unterdrückung von ausgeprägter nicht strahlender Relaxation der angeregten Lanthanoid-zentrierten Zustände, beispielsweise via *multiphonon quenching* (Abbildung 1-4), stellten zunächst große Herausforderungen dar. Erst in den letzten Jahren konnten erste entsprechende Modellsysteme dargestellt und untersucht werden.<sup>[62,83,90,91,99,168–172]</sup> Wie in Kapitel 1.1.2.2 bereits erläutert, gibt es verschiedene Mechanismen nach denen ein *Upconversion*-Prozess ablaufen kann.<sup>[29]</sup> Die häufig ablaufenden ETU- und CSU-Prozesse haben gemeinsam, dass sie ein Sensibilisator-Ion benötigen, welches leicht anzuregen ist und eine lange Lumineszenz-Lebensdauer besitzt. Zudem wird ein Aktivator-Ion benötigt, dessen angeregter Zustand etwa die doppelte Energie des angeregten Zustands des Sensibilisators besitzt, auf welches die Energie übertragen wird (Abbildung 1-7). Zur Sensibilisierung von *Upconversion*-Prozessen eignen sich besonders  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen, welche aufgrund ihres großen Absorptionsquerschnitts und ihres einfachen Energieniveauschemas notwendige Kriterien für einen effektiven Einsatz erfüllen.<sup>[30]</sup> So konnten bereits die meisten  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen sowie eine Vielzahl an Übergangsmetall-Ionen und organischen Molekülen mit einem  $\text{Yb}^{3+}$ -Sensibilisator zu einem *Upconversion*-Paar kombiniert werden.<sup>[173]</sup> Fundamentale Fortschritte in der Erforschung von *Upconversion*-Prozessen in molekularen Lanthanoid-Komplexen in Lösung wurden von der Gruppe um Charbonnière durchgeführt.<sup>[90–93,171,174]</sup> In Abbildung 4-2 ist ein von dieser Arbeitsgruppe dargestelltes Ytterbium-Terbium-basiertes System dargestellt.<sup>[90]</sup> Zunächst wurde ein mononuklearer Ytterbium-Komplex mit einem Bipyridin-basierten Liganden mit Phosphonsäuregruppen isoliert. In einem zweiten Reaktionsschritt wurden nach Zugabe eines Terbium-Salzes mehrkernige, heterometallische Komplexe erhalten, welche in Lösung im Gleichgewicht stehen.



## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

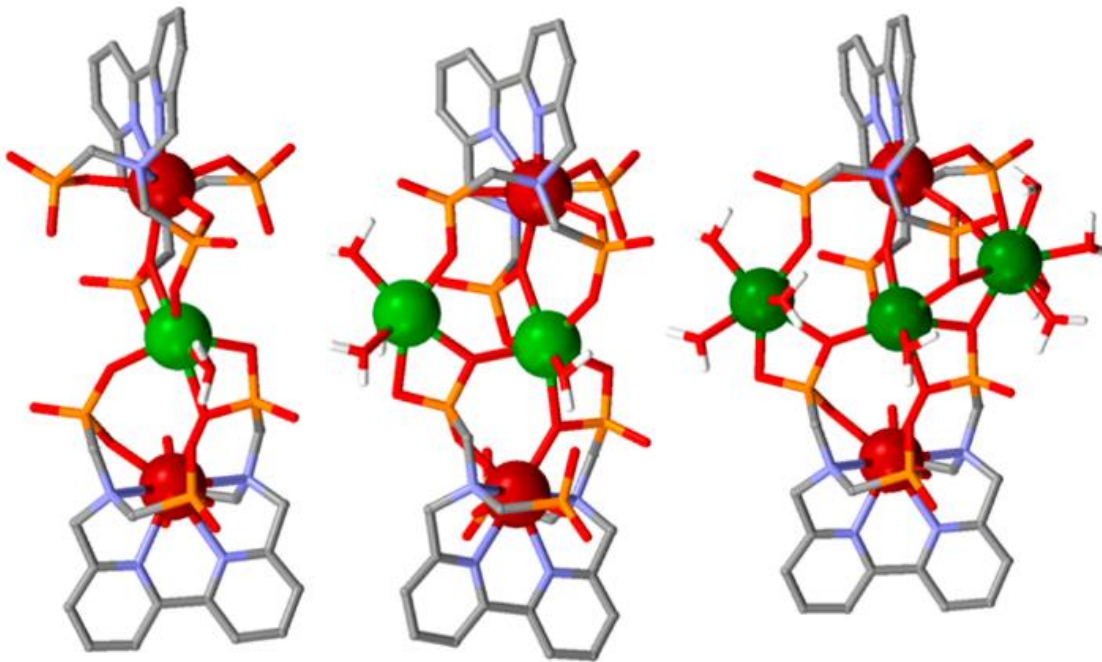


Abbildung 4-2: Mittels Dichtefunktionaltheorie berechnete Strukturen der drei in Lösung im Gleichgewicht stehenden Ytterbium-Terbium-Komplexe, bei denen  $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ -*Upconversion* beobachtet werden konnte.  $[\text{YbTbYb}]$  (links),  $[\text{YbTb}_2\text{Yb}]$  (Mitte) und  $[\text{YbTb}_3\text{Yb}]$  (rechts). Abbildung entnommen aus Sourì *et al.*<sup>[90]</sup>

Nach Anregung der  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen mit energiearmem Licht im NIR-Bereich (980 nm), wurde Terbium-zentrierte *Upconversion*-Lumineszenz im grünen Spektralbereich detektiert. Eine Trennung der drei Spezies ist jedoch nicht möglich, sodass eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Eigenschaften zu einer konkreten Spezies innerhalb des Gleichgewichts nicht möglich ist.

## 4.2 Projektkonzeption

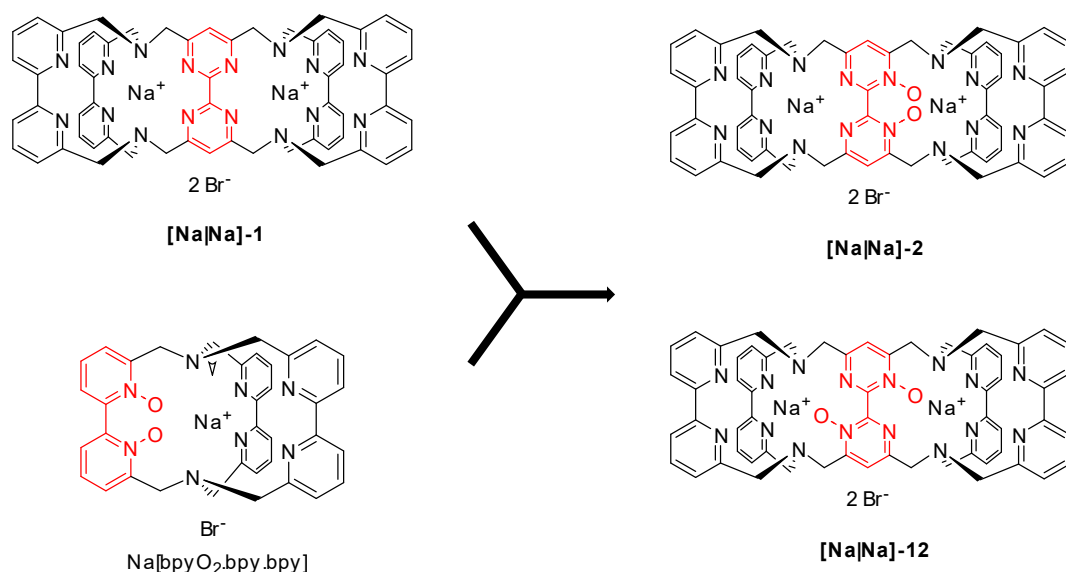


Abbildung 4-3: Kombination des bekannten Doppelkryptats ohne *N,N'*-Dioxid-Einheit **[Na|Na]-1** (oben links) und dem von Lehn *et al.* dargestellten Kryptanden mit einer *N,N'*-Dioxid-Einheit (unten links) zu zwei möglichen isomeren Doppelkryptaten **[Na|Na]-2** und **[Na|Na]-12** mit einer *N,N'*-Dioxid-Einheit am zentralen Bipyrimidin-Baustein (rechts).<sup>[36,98]</sup>

Wie in Kapitel 3 gezeigt, ist die kontrollierte Darstellung von Lanthanoid-Komplexen mit dem bekannten Doppelkryptat-Ligandensystem für die kleinen Lanthanoid-Ionen ( $\text{Dy}^{3+}$  -  $\text{Lu}^{3+}$ ) nicht möglich. Die schlechtere sterische Abschirmung dieser Ionen durch das Ligandensystem führt zu (teilweiser) Dekomplexierung während der Aufreinigung über RP-HPLC unter sauren Bedingungen. (Hetero-)binukleare Komplexe mit diesen kleineren Lanthanoid-Ionen wie Dysprosium, Erbium und insbesondere Ytterbium sind jedoch besonders interessant für die Untersuchung magnetischer und photophysikalischer Phänomene (Kapitel 1.1.2.2).<sup>[29,57,58,61,63,97,165]</sup>

Um die Darstellung solcher, in einer ersten prinzipiellen Betrachtung vielversprechenden, Metallkomplexe zu ermöglichen, muss das bekannte Doppelkryptat-Ligandensystem an die kleineren Ionen angepasst werden. Eine synthetische Modifikation von Kryptaten, welche in Bereich der mononuklearen Lanthanoid-Kryptate bereits etabliert wurde, ist die Einführung von *N,N'*-Dioxid-Einheiten, welche die Kavität des Liganden verkleinern. In diesem Zuge wird die sterische Abschirmung der Lanthanoid-Ionen verbessert und die Rigidität des Ligandengerüsts erhöht. Die resultierenden Lanthanoid-Kryptate zeichnen sich durch eine erhöhte Stabilität aus (siehe Kapitel 1.2).

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Um dieses Konzept auf das Doppelkryptat-Ligandensystem zu übertragen, ergeben sich zunächst zwei Möglichkeiten, um eine *N,N'*-Dioxid-Einheit einzubauen. Es ist sowohl denkbar, die äußeren Bipyridin-Einheiten als auch die zentrale Bipyrimidin-Einheit zu oxidieren. Im Rahmen dieses Kapitels soll auf die Einführung von *N*-Oxiden an der zentralen Bipyrimidin-Einheit eingegangen werden.

## 4.3 Ergebnisse und Diskussion

### 4.3.1 Synthese

Da eine Oxidation der Stickstoffatome im Anschluss an die Kryptatsynthese nicht möglich ist, muss diese Oxidation bereits während der Ligandsynthese erfolgen. Hierfür wurde die Oxidation von Bipyrimidin **5** angestrebt. Die Einführung der *N*-Oxide im letzten Syntheseschritt vor der Darstellung des Kryptats hat den Vorteil, dass alle vorangegangenen Syntheseschritte wie in Kapitel 3.3.1 durchgeführt werden können und keine erneute Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig ist.

#### 4.3.1.1 Oxidation der zentralen Bipyrimidin-Einheit

Die häufig in der Kryptatchemie verwendete Darstellung von 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid-Einheiten mittels meta-Chlorbenzoesäure (*m*-CPBA) führte im Falle des Bipyrimidins **5** stets zu Mischungen aus einfach und zweifach oxidierten Spezies, sodass diese Strategie nicht weiter verfolgt wurde.<sup>[45,48]</sup> Stattdessen wurde, wie in Abbildung 4-4 gezeigt, eine Oxidation der zentralen Bipyrimidin-Einheit mittels eines Gemisches aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Urea und Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) angestrebt, welches speziell für die Oxidation von elektronenarmen Systemen entwickelt wurde.<sup>[175,176]</sup>

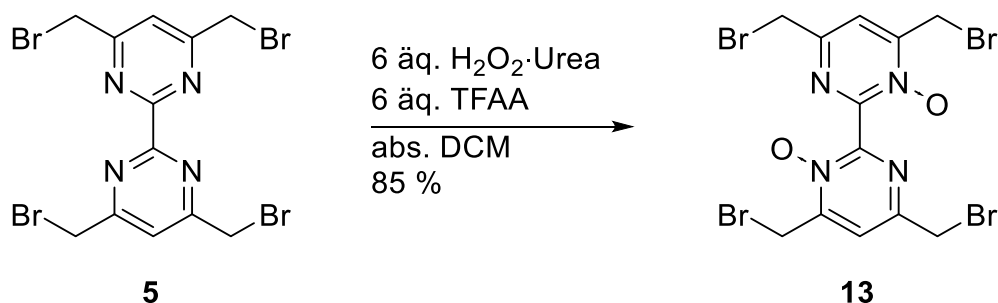


Abbildung 4-4: Darstellung des zweifach *N*-oxidierten Bipyrimidins **13** mit einem Gemisch aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Urea und TFAA als Oxidationsmittel.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (DCM:MeOH = 100:1) wurde als Hauptprodukt dieser Reaktion das *N,N'*-Dioxid **13** erhalten. Durch Einsatz eines deutlichen Überschusses an Oxidationsmittel konnte die Isolierung der einfach oxidierten Spezies fast vollständig unterdrückt werden. Dreifach oder vierfach oxidierte Spezies konnten über diese Syntheseroute nicht erhalten werden.

Die Entstehung der zweifach oxidierten Spezies konnte sowohl massenspektrometrisch als auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

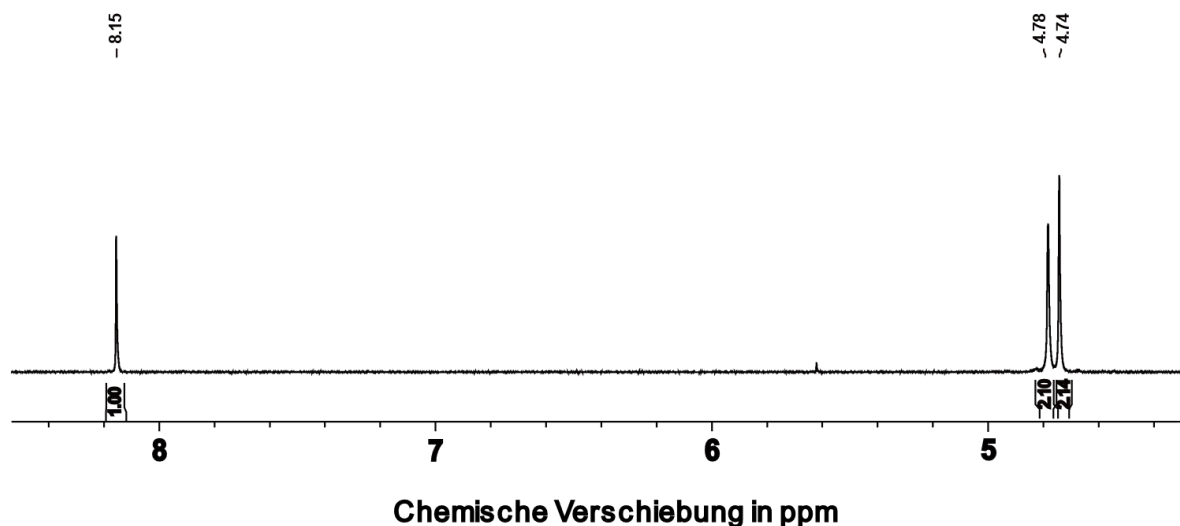


Abbildung 4-5: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>) von Bipyrimidin **13** nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel.

Das in Abbildung 4-5 gezeigte <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des erhaltenen Produkts zeigt im Kontrast zum nicht oxidierten **5** zwei Singulets für die benzylichen CH<sub>2</sub>-Gruppen im Verhältnis 1:1 (4.74 ppm und 4.78 ppm) und weiterhin ein Signal für die aromatischen Protonen (8.15 ppm). Dies lässt darauf schließen, dass an beiden Pyrimidin-Ringen genau eine Oxidation eines Stickstoffatoms stattgefunden hat.

Nach erfolgreicher Darstellung des *N,N'*-Dioxid-haltigen Bipyrimidin-Bausteins **13**, kann im nächsten Schritt die Darstellung eines Natrium-Natrium-Doppelkryptats mit dem neuen Baustein angestrebt werden.

### 4.3.1.2 Synthese eines Natrium-Natrium-Doppelkryptats mit zwei *N*-Oxiden

Die Darstellung des Natrium-Natrium-Doppelkryptats erfolgt, wie in Abbildung 4-16 gezeigt, analog zu **[Na|Na]-1** aus dem neuartigen Bipyrimidin-Baustein **13** und dem bekannten Makrozyklus **6** über eine zweifache Makrobizyklisierungsreaktion.<sup>[98]</sup> Wie bereits bei der Synthese von **[Na|Na]-1** können in dieser Synthese prinzipiell verschiedene konstitutionsisomere Natrium-Natrium-Doppelkryptate entstehen.<sup>[132]</sup>

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

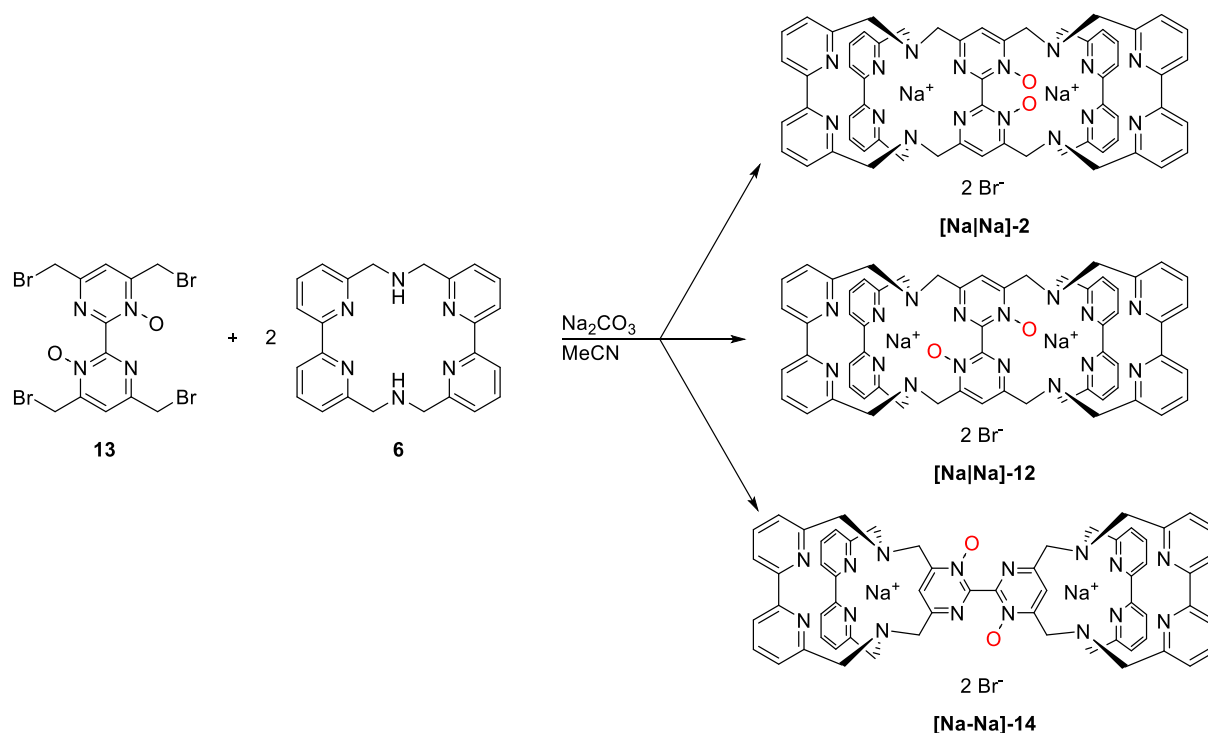


Abbildung 4-6: Darstellung der drei möglichen isomeren Doppelkryptate **[Na|Na]-2**, **[Na|Na]-12** und **[Na-Na]-14** die bei der zweifachen Makrobizyklisierungsreaktion von Bipyrimidin **13** und Makrozyklus **6** entstehen können.

Mit **[Na|Na]-2** und **[Na|Na]-12** scheinen zwei der in Abbildung 4-6 gezeigten Isomere zumindest theoretisch gut geeignet, um als Ausgangsverbindungen für die Darstellung von Lanthanoid-Kryptaten zu dienen. Für **[Na-Na]-14** hingegen sollte in Analogie zu **[Na-Na]-11** die Koordination von Lanthanoid-Ionen aufgrund des in die Kavitäten hineinstehenden aromatischen Protonen der Bipyrimidin-Einheit nicht möglich sein (siehe Kapitel 3.3.1.2).

Die Reaktionsführung erfolgte analog zur Darstellung von **[Na|Na]-1**, indem **13** und **6** mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Base und Templatsalz für 72 Stunden in Acetonitril unter reflux erhitzt wurden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel ( $\text{DCM}:\text{MeOH} = 9:1$ ) wurde überraschenderweise nur ein einziger Natrium-Natrium-Doppelkryptat als gelblicher Feststoff erhalten, was durch NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen bestätigt werden konnte ( $m/z = 536.1$  ( $[\text{M}]^{2+}$ )). Der erhaltene Doppelkryptat ist in sehr polaren Lösemitteln wie Methanol oder Wasser gut, aber in Acetonitril nur schlecht, löslich. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung in methanolischer Lösung ist in Abbildung 4-7 gezeigt und soll im Folgenden näher erläutert werden.

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

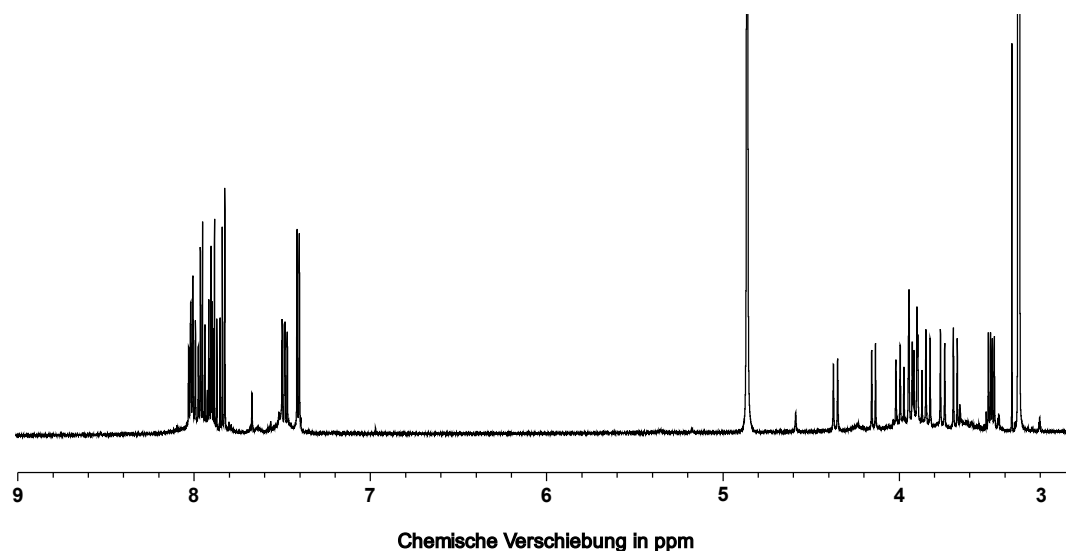


Abbildung 4-7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) des erhaltenen Natrium-Natrium-Doppelkryptats mit zwei *N*-Oxiden nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt 25 Signale und weist auf eine  $\text{C}_2$ -symmetrische Verbindung hin. Die benzylicischen Protonen im Bereich von 3.4 – 4.4 ppm sind in zwölf Dubletts aufgespalten, wie es für *N*-Oxidhaltige Kryptate zu erwarten ist.<sup>[46,47]</sup> Dies stellt einen deutlichen Unterschied zu dem bisher verwendeten Doppelkryptat dar, bei dem die benzylicischen Protonen lediglich als zwei breite Singulets detektiert wurden.<sup>[114,132]</sup> Die diastereotopen Protonen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe können in eine axiale ( $\text{H}_{\text{ax}}$ ) und äquatoriale ( $\text{H}_{\text{eq}}$ ) Position unterschieden werden und sind daher chemisch und magnetisch nicht äquivalent. Daraus resultieren geminale Kopplungen im Bereich von  $^2J_{\text{H,H}} = 12.9 \text{ Hz}$  bis  $^2J_{\text{H,H}} = 17.1 \text{ Hz}$ . Im aromatischen Bereich zeigt das Spektrum zwölf Resonanzen, welche den Bipyridin-Protonen zugeordnet werden können und sich teilweise überlagern. Zusätzlich ist im aromatischen Bereich das Singulett der Bipyrimidin-Protonen zu erkennen (7.81 ppm). Die chemische Verschiebung dieses Signals ist ein guter Hinweis darauf, dass es sich bei der isolierten Verbindung nicht um **[Na-Na]-14** handelt. Die in die Kavität hineinstehenden aromatischen Protonen waren in bisherigen Untersuchungen an ähnlichen Systemen deutlich stärker entschirmt und im chemischen Verschiebungsbereich  $> 9 \text{ ppm}$  detektiert worden.<sup>[132]</sup>

Die verbleibenden beiden Doppelkryptate **[Na|Na]-2** und **[Na|Na]-12** stehen aus stereochemischer Sicht in einem interessanten Verhältnis zu einander. Zum einen liegt eine cis-trans-Isomerie bezüglich der Stellung der beiden *N*-Oxide vor. Die beiden Verbindungen können somit als Diastereomere bezeichnet werden. Zum anderen

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

könnte die Stellung der *N*-Oxide auch als eine Regioisomerie betrachtet werden und die beiden Verbindungen als Konstitutionsisomere betrachtet werden.

Eine Unterscheidung zwischen den beiden Verbindungen über NMR-spektroskopische Methoden ist mit den bisher gewonnenen Daten jedoch nicht sicher möglich. Wie in Abbildung 4-8 ersichtlich ist, ist für beide Verbindungen eine  $C_2$ -symmetrische Spezies in Lösung zu erwarten.

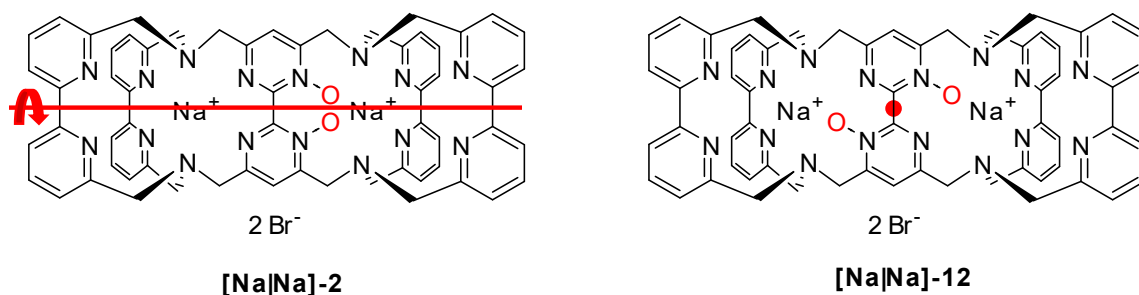


Abbildung 4-8: Gegenüberstellung der beiden Doppelkryptate **[Na|Na]-2** (links) und **[Na|Na]-12** (rechts). In roter Farbe sind die erwarteten  $C_2$ -Achsen eingezeichnet.

Für **[Na|Na]-2** überführt die  $C_2$ -Achse die obere und die untere Kryptat-Hälfte ineinander, während für **[Na|Na]-12** durch die  $C_2$ -Achse die beiden Kryptat-Hälften des Doppelkryptats ineinander überführt werden. Über zweidimensionale NMR-spektroskopische Methoden ist eine vollständige Zuordnung zumindest der benzylicchen Protonen zu den axialen und äquatorialen Positionen jeder  $CH_2$ -Gruppe möglich. Der Einfluss der unterschiedlichen Anordnungen der beiden *N*-Oxide auf die chemischen Verschiebungen oder Kopplungskonstanten dieser Signale kann jedoch nicht abgeschätzt werden, da keine Daten zu Kryptaten mit einer *N*-Oxid-Einheit literaturbekannt sind.

Da eine eindeutige Identifizierung des erhaltenen Produkts mittels der vorhandenen spektroskopischen Daten nicht möglich war, sollte die Strukturaufklärung über eine alternative Methode erfolgen. Hierzu wurde die Darstellung von Lanthanoid-Kryptaten angestrebt, da in vorherigen Arbeiten gezeigt werden konnte, dass *N*-Oxide einen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften von Lanthanoid-Kryptaten nehmen.<sup>[46,47]</sup> Die Untersuchung der beiden Verbindungen mittels Lumineszenz-Spektroskopie sollte daher eine Unterscheidung der beiden Verbindungen ermöglichen. In diesem Zuge soll zudem die Eignung des Ligandensystems zur Anregung von Lanthanoiden-Lumineszenz geprüft werden.



#### 4.3.1.3 Darstellung des homobinuklearen Europium-Kryptats mit zwei *N*-Oxiden

Um eine Unterscheidung der zwei möglichen Isomere zu ermöglichen, wurde eine Identifizierung anhand der Lanthanoid-Kryptate angestrebt. Aus bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Lanthanoiden-Lumineszenz ist bekannt, dass die Anzahl der *N*-Oxid-Donoratome eines Liganden einen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften, insbesondere die radiative Lumineszenzlebenszeit, des Komplexes hat.<sup>[46,47,177]</sup> Es ist daher plausibel anzunehmen, dass die beiden Isomere anhand der Lumineszenz-Lebenszeiten unterschieden werden können. Für diese Untersuchungen wurde die Isolierung des homobinuklearen Europium-Europium-Kryptats angestrebt, da die photophysikalischen Eigenschaften dieses Lanthanoids extrem gut untersucht sind.<sup>[115]</sup> Der Vergleich mit den bereits erhaltenen Daten zu **[Eu|Eu]-1** und anderen intensiv untersuchten literaturbekannten  $\text{Eu}^{3+}$ -Kryptaten verspricht zusätzliche Informationen über das System.<sup>[47]</sup>

In **[Eu|Eu]-2** ist ein Europium-Ion analog zu **[Eu|Eu]-1** nur von Stickstoffdonoratomen koordiniert, während das andere von zwei *N*-Oxid-Donoren koordiniert wird. Da sich die beiden  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in verschiedenen Koordinationsumgebungen befinden, wäre in Lumineszenz-Lebenszeitmessungen ein biexponentieller Zerfall des angeregten Zustands zu erwarten, der zwei unterschiedlichen Lumineszenz-Lebenszeiten zugeordnet werden kann (Abbildung 4-9 links). In **[Eu|Eu]-12** hingegen befinden sich beide  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen in der gleichen Koordinationsumgebung und werden von einem *N*-Oxid koordiniert. Für die beiden  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen würde daher dieselbe Lumineszenz-Lebenszeit erwartet (Abbildung 4-9 rechts).

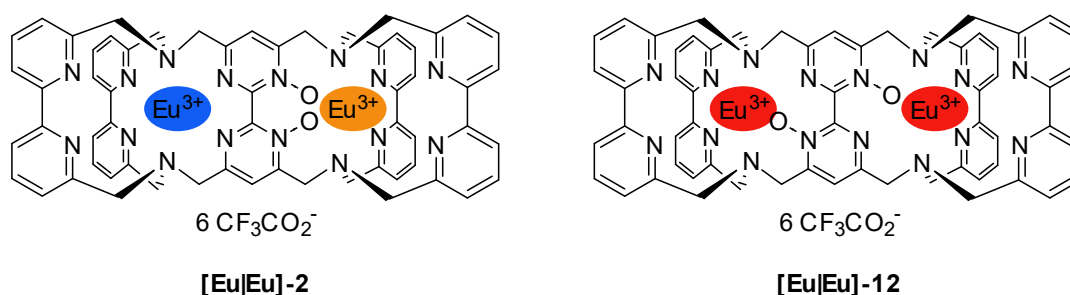


Abbildung 4-9: Für **[Eu|Eu]-2** (links) werden zwei unterschiedliche Lumineszenz-Lebenszeiten der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen erwartet (blau und orange), für **[Eu|Eu]-12** (rechts) nur eine (rot).

Die Darstellung des Europium-Europium-Kryptats erfolgt analog zur Darstellung von **[Eu|Eu]-1** (siehe Kapitel 3.3.1.2.1) durch Umsetzung des Natrium-Natrium-

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Doppelkryptats in siedendem Acetonitril mit einem Überschuss von  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in einer Metallaustauschreaktion (Abbildung 4-10). Im Gegensatz zu bisherigen Lanthanoid-Kryptatsynthesen konnte bereits während des Erwärmens ein leicht gelblicher Niederschlag beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösemittel am Vakuum entfernt und anschließend wurde das erhaltene Gemisch über RP-HPLC unter den gleichen Bedingungen wie **[Eu|Tb]-1** gereinigt (Kapitel 8.2).

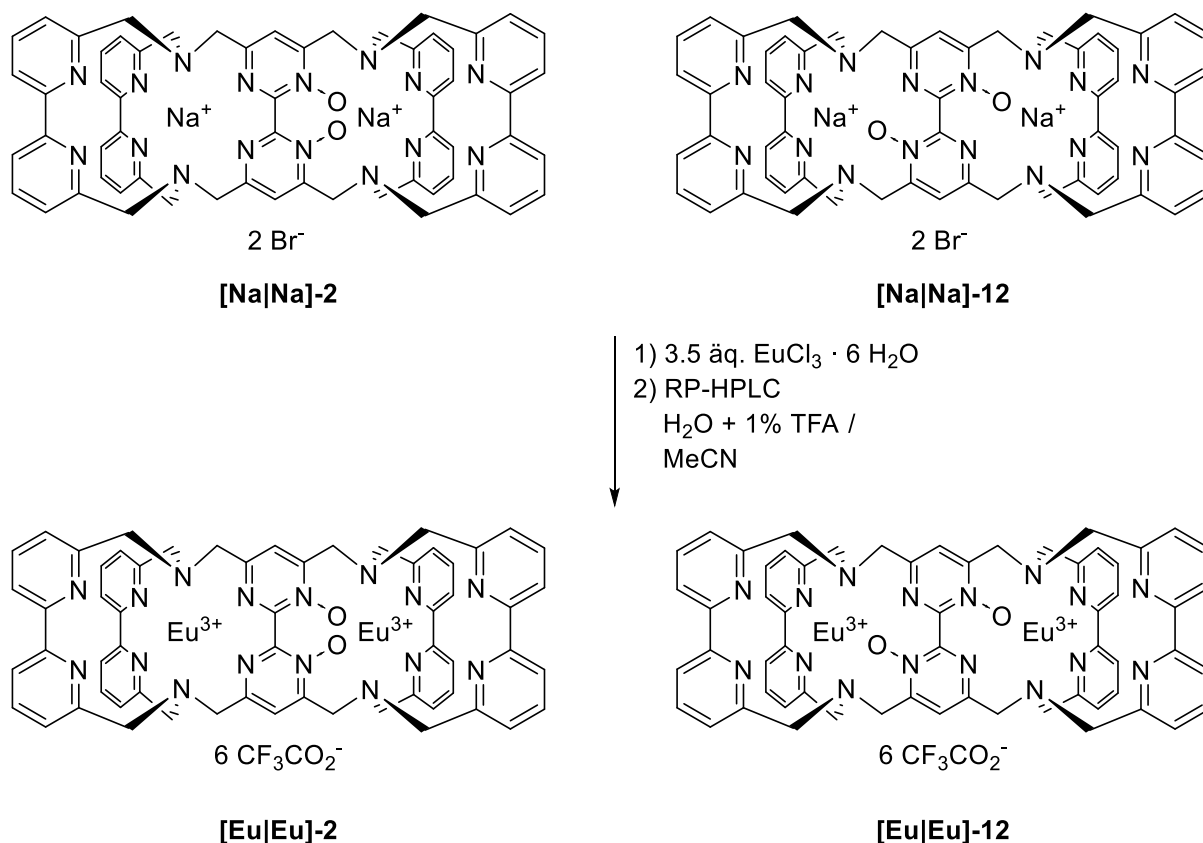


Abbildung 4-10: Geplante Darstellung und anschließende Reinigung über RP-HPLC der homobimetallischen Europium-Europium-Doppelkryptate **[Eu|Eu]-2** (links) und **[Eu|Eu]-12** (rechts).

Das Chromatogramm der präparativen Trennung über RP-HPLC des Rohprodukts ist in Abbildung 4-11 gezeigt.

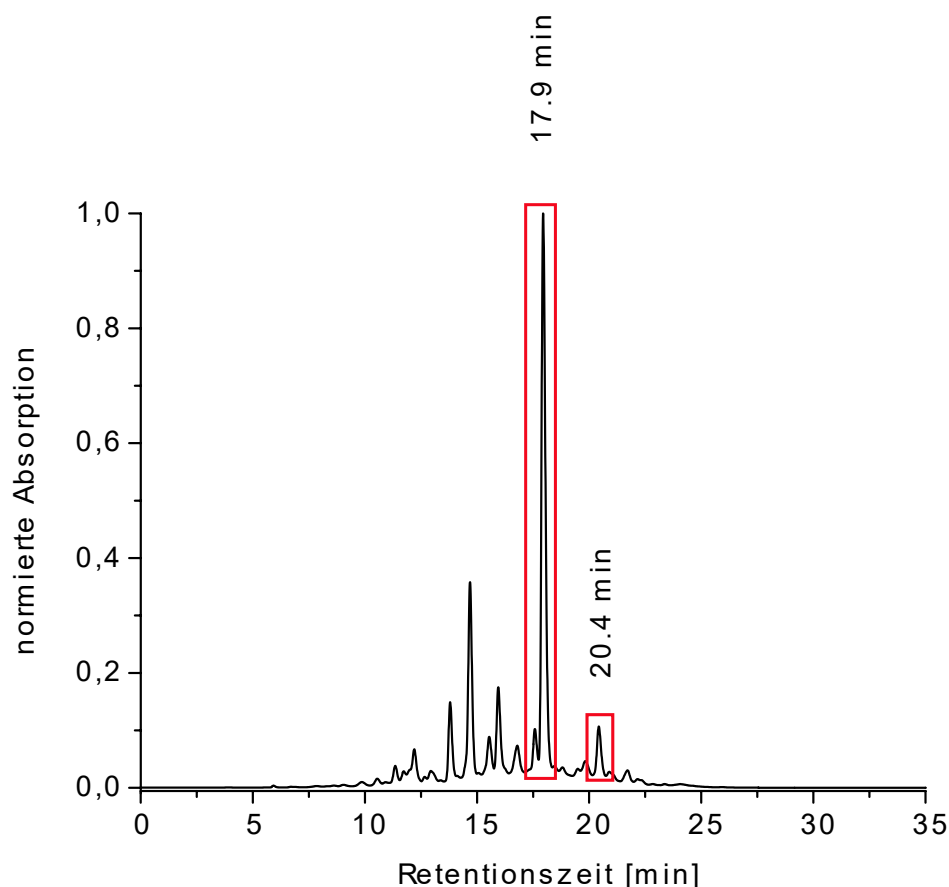


Abbildung 4-11: HPLC-Chromatogramm (präparativer Lauf mit Programm B (Kapitel 8.2)) des Rohproduktes der angestrebten Darstellung eines homobimetallischen Europium-Europium-Doppelkryptats mit zwei *N*-Oxiden.

Typisch für Umsetzungen von Natrium-Kryptaten zu den entsprechenden Lanthanoid-Kryptaten, werden bei der Reinigung über RP-HPLC mehrere Spezies detektiert. Die bei einer Retentionszeit  $t_r = 20.4$  min isolierte Spezies zeigt als einzige die typische Europium-zentrierte rote Lumineszenz. Aufgrund der geringen isolierbaren Substanzmenge war eine detaillierte strukturelle Charakterisierung der Verbindung über NMR-Spektroskopie nicht möglich. Aufgrund des großen Überschusses an  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  im Reaktionsgemisch, scheint die Bildung des geplanten homobinuklearen Europium-Kryptats jedoch plausibel. Die Verbindung wird im Folgenden daher zunächst als **[Eu|Eu]-2/12** bezeichnet. Einen ersten Einblick in den strukturellen Aufbau der erhaltenen Verbindung soll die Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften geben, welche in Kapitel 4.3.2.2 erfolgen wird.

Überraschend ist jedoch die Entstehung einer nicht lumineszenten Spezies mit einer Retentionszeit von  $t_r = 17.9$  min als Hauptprodukt der Reaktion. Die Charakterisierung dieser neuartigen Verbindung soll im folgenden Kapitel 4.3.1.4 dargelegt werden.

#### 4.3.1.4 Die unerwartete Entdeckung eines heterobimetallischen Natrium-Calcium-Doppelkryptats

Die unbekannte Verbindung wird nach Aufreinigung über RP-HPLC und entfernen des Lösemittels am Vakuum als leicht gelblicher Feststoff erhalten und wurde sowohl massenspektrometrisch (Abbildung 4-13) als auch NMR-spektroskopisch (Abbildung 4-12) charakterisiert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt eine diamagnetische,  $C_2$ -symmetrische Spezies mit geminalen Kopplungen der benzylichen Protonen, wie sie für *N*-Oxid-haltige Kryptate zu erwarten sind.<sup>[46,47]</sup> Dies und die Tatsache, dass es sich um eine nicht lumineszierende Verbindung handelt, lassen darauf schließen, dass keine gewünschte Koordination von  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen stattgefunden hat.

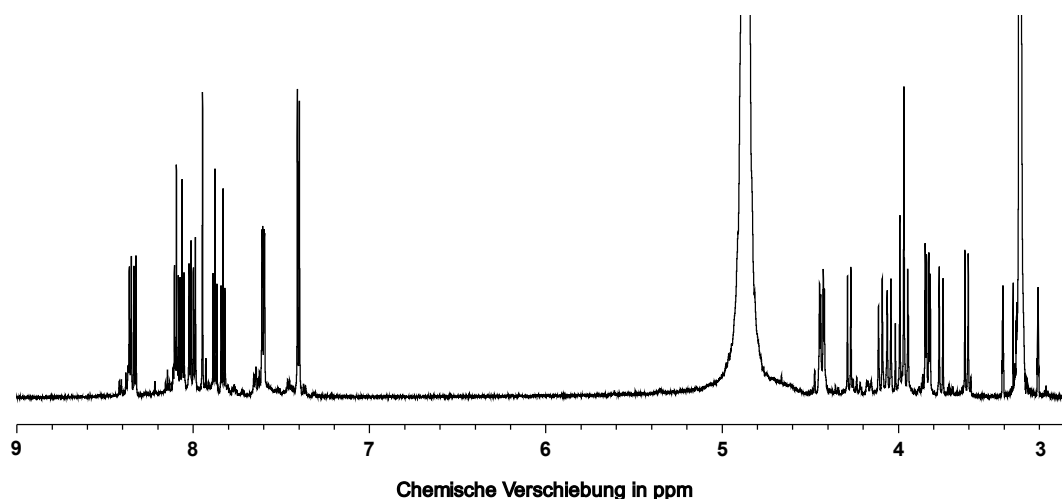


Abbildung 4-12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) des erhaltenen Hauptprodukts nach Reinigung über RP-HPLC.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung weist eine große Ähnlichkeit mit dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Edukts auf (Abbildung 4-7). Wie im Edukt sind die benzylichen Protonen aufgrund der geminalen Kopplungen in zwölf Dubletts aufgespalten. Im aromatischen Bereich zeigt das Spektrum zwölf Resonanzen, welche den Bipyridin-Protonen zugeordnet werden können. Zusätzlich ist im aromatischen Bereich das Singulett der Bipyrimidin-Protonen zu erkennen, welches eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld (7.81 ppm) im Vergleich zum Edukt (7.95 ppm) erfahren hat. Bei genauerer Betrachtung scheint es so, dass jeweils genau die Hälfte der benzylichen sowie der aromatischen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine deutliche Veränderung der chemischen Verschiebung erfahren hat. Eine plausible Erklärung dieses Spektrums ist, dass in einer Metallaustauschreaktion genau ein  $\text{Na}^+$ -Ion in einer beiden Kavitäten durch ein anderes, diamagnetisches Metallion substituiert wurde.

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Massenspektrometrische Untersuchungen, insbesondere das in Abbildung 4-13 gezeigte hochaufgelöste Massenspektrum der Verbindung, lieferten einen wichtigen Hinweis darauf, welches Metallion in das Kryptatgerüst eingebaut wurde.

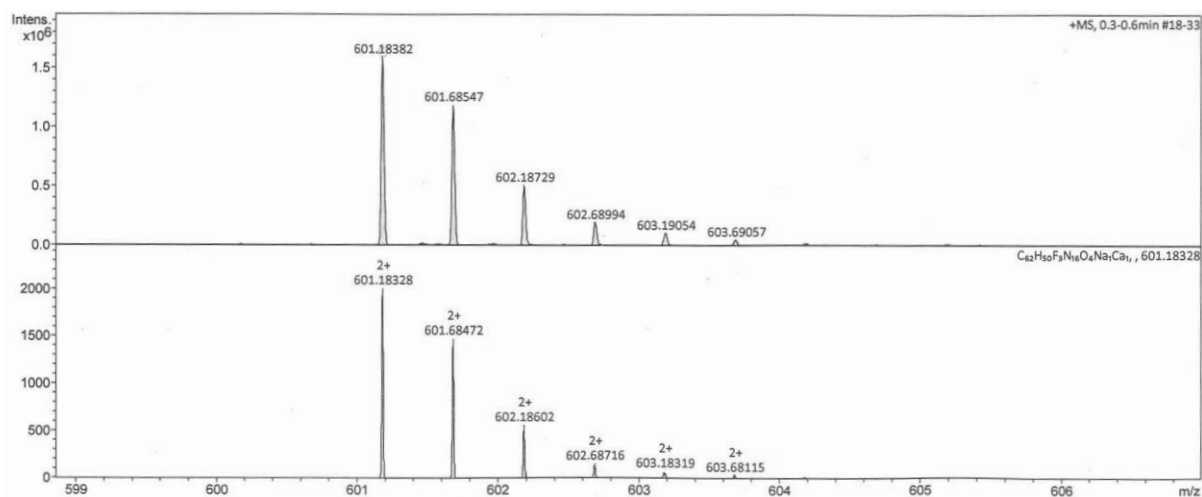


Abbildung 4-13: Oben) Ausschnitt des intensivsten Peaks des hochaufgelösten ESI-Massenspektrums des unbekanntes Doppelkryptats. Unten) Simuliertes hochaufgelöstes Massenspektrum für eine Spezies mit der Summenformel  $C_{62}H_{50}CaF_3N_{16}NaO_4$ .

Die Signale in den hochaufgelösten Massenspektren können einer Doppelkryptatspezies zugeordnet werden, bei der im Vergleich zum Edukt ein  $Na^+$ -Ion durch ein  $Ca^{2+}$ -Ion substituiert wurde. Zusätzlich ist ein Trifluoracetat-Anion an den Kryptat koordiniert. Auch wenn ein Massenspektrum nicht als eindeutiger Beweis für die Identität des Gesamtmaterials anzusehen ist, liefert es doch einen Hinweis, in welche Richtung weitergehende Untersuchungen zu unternehmen sind.

Anhand der verwendeten Synthesvorschriften ist zunächst nicht einleuchtend zu erklären, wie eine stöchiometrische Menge  $Ca^{2+}$ -Ionen in die Probe eingebracht wurde. Hier kann jedoch auf Ergebnisse zurückgegriffen werden, die in der Arbeitsgruppe bei ähnlichen Systemen beobachtet wurden. Bei der Synthese von mononuklearen (Tris-)bipyridin-basierten Lanthanoid-Kryptaten mit zwei  $N,N'$ -Dioxid-Einheiten wurde in vorangegangenen Arbeiten neben der Bildung des gewünschten Lanthanoid-Kryptats ebenso die Bildung einer diamagnetischen, nicht lumineszenten Kryptat-Spezies als Hauptprodukt der Reaktion beobachtet. Für die beiden in Abbildung 4-14 gezeigten Systeme konnte anhand der Festkörperstrukturen die Bildung des jeweiligen Calcium-Kryptats bestätigt werden.<sup>[135,178]</sup>

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

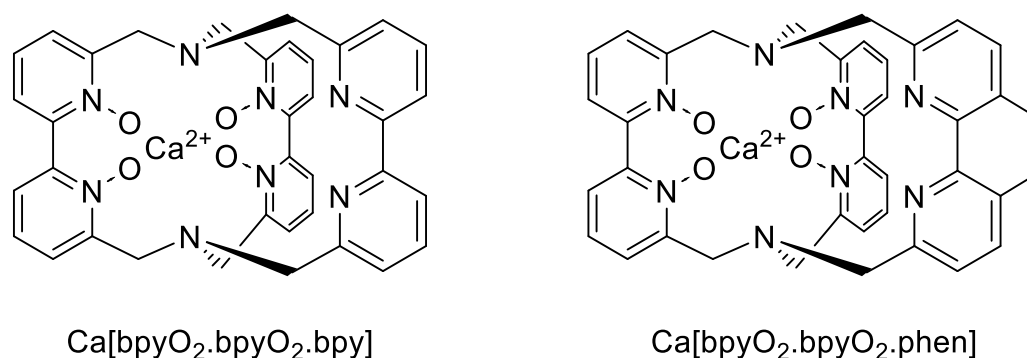


Abbildung 4-14: Von Trautnitz (links) und Haas (rechts) dargestellte Calcium-Kryptate.<sup>[135,178]</sup>

Im Rahmen ihrer Untersuchungen konnten Trautnitz *et al.* die Ursache der Kontamination der Probe durch  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ermitteln. Während der säulenchromatographischen Reinigung des entsprechenden Natrium-Kryptats über Kieselgel werden aufgrund der verwendeten sehr polaren Lösemittelgemische (DCM: MeOH = 9:1 oder 4:1) anorganische Salze aus der stationären Phase ausgewaschen. Der erhaltene Natrium-Kryptat ist daher durch Calcium-Salze verunreinigt. Erhitzt man diesen verunreinigten Natrium-Kryptat in Lösung, findet eine Metallaustauschreaktion von Natrium zu Calcium statt. Durch Konkurrenzexperimente konnten Trautnitz und Haas feststellen, dass diese Ligandensysteme eine extrem hohe Selektivität für  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in Gegenwart von  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen besitzen und zu den stärksten bisher bekannten Komplexbildnern für  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zählen.<sup>[135,178,179]</sup> Diese hohe Selektivität erklärt die Entstehung der jeweiligen Calcium-Kryptate trotz des verwendeten Überschusses der Lanthanoidsalze.

Aufgrund dieser vorangegangenen Ergebnisse erscheint die aufgrund der massenspektrometrischen Untersuchungen aufgestellte These der Isolierung eines Natrium-Calcium-Doppelkryptats plausibel. Aufbauend auf dieser Erkenntnis lässt sich nun auch die Anordnung der *N*-Oxide innerhalb des Ligandengerüsts bestimmen.

### 4.3.1.4.1 Strukturelle Charakterisierung des isolierten Isomers

Die Substitution eines der beiden koordinierten Metallionen in den Kavitäten des Doppelkryptats hat weitreichende Folgen für die erwartete Symmetrie des erhaltenen Produkts. Wie in Abbildung 4-8 bereits dargestellt, wird für beide Isomere des Natrium-Natrium-Doppelkryptats eine  $\text{C}_2$ -symmetrische Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet. Der Austausch eines  $\text{Na}^+$ -Ions gegen ein  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion bricht die  $\text{C}_2$ -Achse, welche in **[Na|Na]-12**, die beiden Kavitäten ineinander überführt. Die  $\text{C}_2$ -Achse, welche in

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

**[Na|Na]-2** die obere und untere Hälfte des Kryptats ineinander überführt, bleibt von der Substitution unberührt.

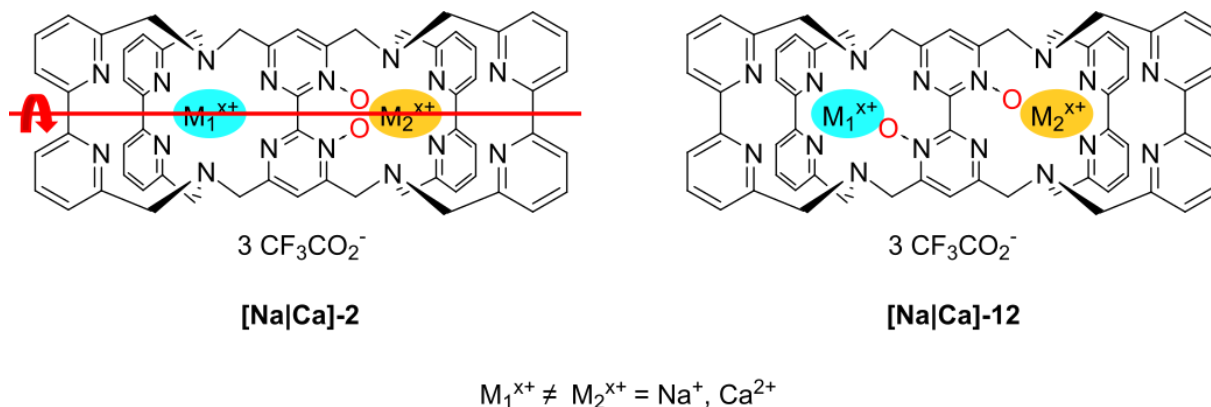


Abbildung 4-15: Darstellung der beiden Isomere des Calcium-Natrium-Kryptats. Nur das Isomer mit zwei *N*-Oxiden in einer Kavität (links) besitzt eine  $C_2$ -Achse (rot).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des erhaltenen Produkts zeigt eine  $C_2$ -symmetrische Spezies, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Isomer des Liganden erhalten wurde, welches zwei *N*-Oxide in derselben Kavität besitzt. In Abbildung 4-16 ist nun gezeigt, wie die Entstehung des Calcium-Natrium-Kryptats **[Na|Ca]-2** über zwei Reaktionsschritte verläuft.

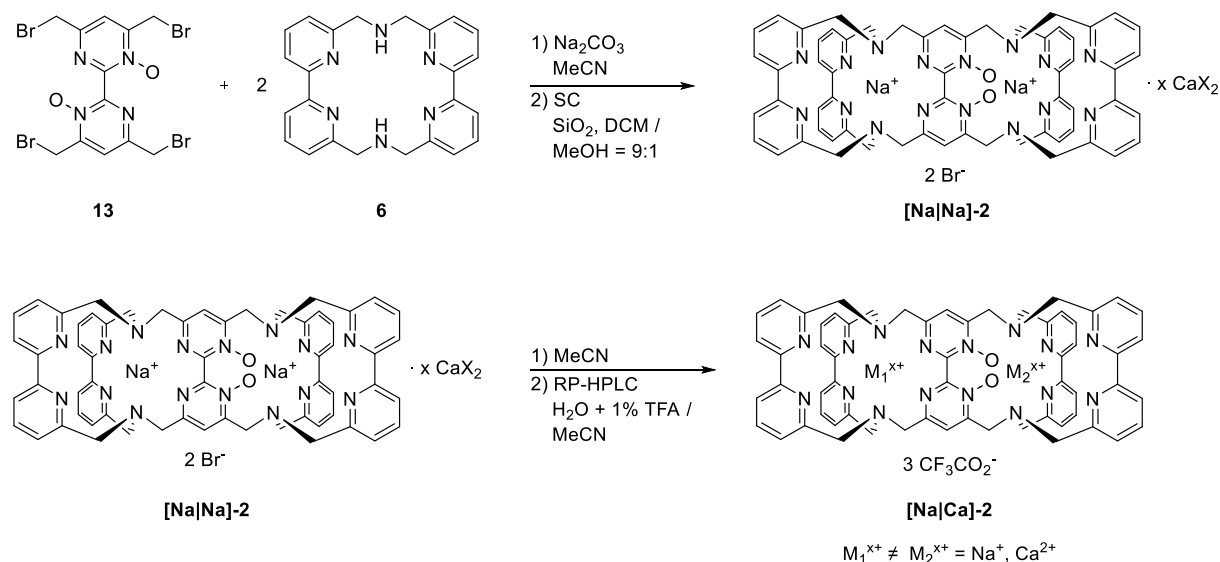


Abbildung 4-16: Oben) Selektive Darstellung von **[Na|Na]-2** über eine zweifache Makrobizyklisierungsreaktion von **13** mit **6**. Unten) Entstehung des hetero-bimetallischen Calcium-Natrium-Doppelkryptats **[Na|Ca]-2** aus **[Na|Na]-2** aufgrund Verunreinigung des Edukts mit Calcium-Salzen.

Im ersten Syntheseschritt, der Darstellung des Ligandengerüsts, wird selektiv der Natrium-Natrium-Doppelkryptat **[Na|Na]-2** gebildet. Die weiteren möglichen Isomere konnten nicht isoliert werden (Abbildung 4-6). Die Bildung dieses Isomers entgegen

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

der elektrostatischen Abstoßung der beiden Sauerstoffatome der *N,N*-Dioxid-Einheit, lässt sich dadurch erklären, dass im Zuge der Bildung der ersten Kavität ein Na<sup>+</sup>-Ion an diese sehr harten Donoratome koordiniert und diese Konformation der Bipyrimidin-Einheit erzwingt. Dieser Templat-Effekt scheint die elektrostatische Abstoßung der *N,N*-Dioxid-Einheit zu überwiegen.<sup>[37,180,181]</sup> Im Zuge der säulenchromatographischen Reinigung von **[Na|Na]-2** über Kieselgel (SiO<sub>2</sub>) werden aufgrund der sehr polaren Säulenbedingungen anorganische Calcium-Salze aus der stationären Phase hinausgewaschen und verunreinigen das erhaltene Produkt (Kapitel 4.3.1.4). Wird das Gemisch aus **[Na|Na]-2** und diesen Calcium-Salzen im Zuge von Folgereaktionen in Acetonitril erhitzt, bildet sich bevorzugt der Natrium-Calcium-Doppelkryptat, welcher selbst unter den extrem sauren Bedingungen der Reinigung über RP-HPLC (pH ≈ 1) stabil ist.<sup>[178,182]</sup> Die bevorzugte Bildung von **[Na|Ca]-2** anstelle von **[Eu|Eu]-2** ist durchaus als überraschend anzusehen, da die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen, aufgrund ihrer höheren Lewis-Acidität bei vergleichbarem Ionenradius, in der Regel stabilere Komplexe als die zweiwertigen Calcium-Ionen bilden.<sup>[179]</sup> Eine umfassende Erklärung dieser bevorzugten Bildung von **[Na|Ca]-2** ist bisher nicht möglich. Trautnitz *et al.* konnten in ihren Untersuchungen an mononuklearen Kryptaten mit zwei *N,N*-Dioxid-Einheiten zeigen, dass die Bildung des Calcium-Kryptats kinetisch bevorzugt ist. Der Einfluss von thermodynamischen Faktoren konnte nicht eindeutig belegt werden.<sup>[178,182]</sup>

### 4.3.1.5 Calcium-freie Darstellung von **[Na|Na]-2**

Zur Darstellung der gewünschten Lanthanoid-Kryptate mit diesem Ligandensystem muss nun also zunächst eine Reinigungsmethode gefunden werden, welche die Kontamination von **[Na|Na]-2** mit Calcium-Salzen verhindert. Hierbei konnte wiederum auf die Ergebnisse von Trautnitz *et al.* zurückgegriffen werden. Im Rahmen dieser Arbeiten zeigte sich, dass die Durchführung der säulenchromatographischen Aufreinigung über neutralem Aluminiumoxid die Verunreinigung des Natrium-Kryptats mit Calcium-Salzen verhindert.<sup>[178]</sup> Entsprechend wurde diese Herangehensweise auf die Darstellung von **[Na|Na]-2** übertragen (Abbildung 4-17).



## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

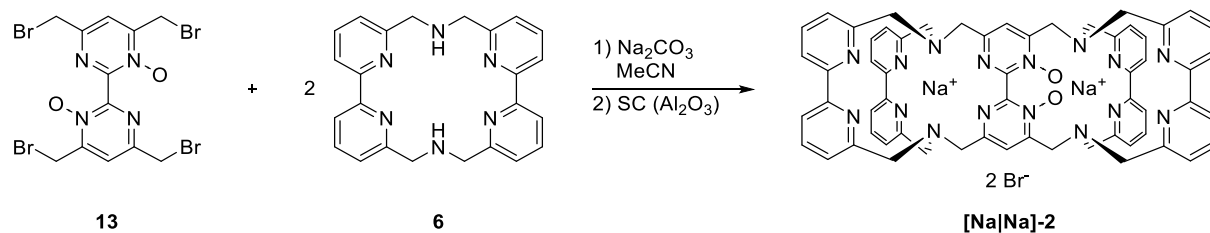


Abbildung 4-17: Darstellung von [Na|Na]-2 über eine zweifache Makrobicyklisierungsreaktion von **13** mit **6** und Aufreinigung säulenchromatographischer Reinigung über neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nach Darstellung von [Na|Na]-2 aus Bipyrimidin-Baustein **13** und Makrozyklus **6** über eine zweifache Makrobicyklisierungsreaktion analog zu Kapitel 4.3.1.2., wurde [Na|Na]-2 über neutralem Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Brockmann I, DCM:MeOH = 9:1) gereinigt und wiederum als leicht gelblicher Feststoff erhalten. Mit dem frei von Kontaminationen erhaltenen Doppelkryptat in der Hand, wurde nun die Darstellung des ersten Ytterbium-haltigen Doppelkryptats angestrebt.

### 4.3.1.6 Darstellung eines Ytterbium-Kryptats

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, ist die Darstellung von Ytterbium-Doppelkryptaten von besonderem Interesse, da diese Systeme großes Potenzial in Anwendungen wie *upconversion* oder *quantum cutting* besitzen.<sup>[30]</sup> Aufgrund des geringen Ionenradius der Yb<sup>3+</sup>-Ionen (1.042 Å (KZ 9))<sup>[129]</sup> bilden sie keine inerten Komplexe mit Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Kryptaten, sondern benötigen die Einführung von zumindest einer *N,N'*-Dioxid-Einheit, welche die Größe der Kavität verringert und die sterische Abschirmung der koordinierten Ionen verbessert.<sup>[49,51]</sup> Des Weiteren sind Lanthanoid-Kryptate mit *N,N'*-Dioxid-Einheiten, wie bereits in Kapitel 1.2 erläutert, konfigurationsstabil und lassen sich in ihre Enantiomere auftrennen.<sup>[52,150]</sup> Dies erlaubt die Untersuchung dieser Verbindungen in Hinblick auf ihre zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL), einem aufstrebenden Anwendungsgebiet mit großem Potenzial in Bioimaging oder dem Design neuartiger Lichtquellen. In den letzten Jahren wurden eine große Zahl an enantiomerenreinen mononuklearen Lanthanoid-Komplexen für diesen Zweck untersucht.<sup>[150,151,183–185]</sup> Die wenigen Beispiele für zweikernige Lanthanoid-Komplexe, die auf ihre CPL-Aktivität untersucht wurden, umfassen ausschließlich homobinukleare Komplexe.<sup>[186,187]</sup>

Betrachtet man nun den Doppelkryptat [Na|Na]-2, ist ersichtlich, dass nur eine der beiden Kavitäten eine *N,N'*-Dioxid-Einheit enthält und daher für die Koordination von

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

$\text{Yb}^{3+}$ -Ionen geeignet ist. Dies kann im Folgenden ausgenutzt werden, um selektiv einen mononuklearen Ytterbium-Kryptat darzustellen (Abbildung 4-18).

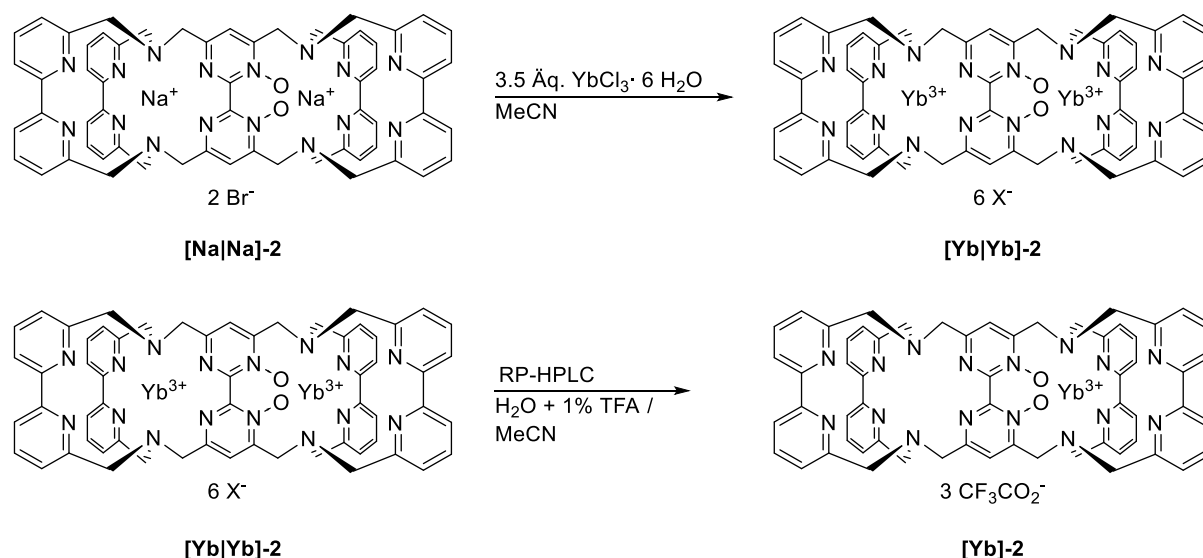


Abbildung 4-18: Darstellung von **[Yb]-2** aus **[Na|Na]-2** über zwei Syntheseschritte. Zunächst wird über eine Metallaustauschreaktion ein Gemisch aus **[Yb]-2** und **[Yb|Yb]-2** erhalten. Durch Reinigung über RP-HPLC wird das  $\text{Yb}^{3+}$ -Ion aus der Kavität ohne *N,N*-Dioxid-Einheit dekomplexiert und der mononukleare Kryptat **[Yb]-2** erhalten.

Durch Umsetzung von **[Na|Na]-2** in siedendem Acetonitril mit einem Überschuss von  $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in einer Metallaustauschreaktion wird **[Yb|Yb]-2** als Hauptprodukt der Reaktion erhalten. Wiederum wurde bereits während des Erhitzens die Bildung eines farblosen Niederschlags beobachtet. Während der Reinigung des erhaltenen Rohprodukts über RP-HPLC (Programm B, Kapitel 8.2) wird das  $\text{Yb}^{3+}$ -Ion in der Kavität ohne *N,N*-Dioxid-Einheit dekomplexiert. Die HPLC dient somit nicht nur als Aufreinigungsmethode, sondern inkludiert gleichzeitig einen weiteren Syntheseschritt. Wie in Abbildung 4-18 dargestellt, wird nach der Reinigung über RP-HPLC **[Yb]-2** als einziges Produkt der Reaktion erhalten (Anhang). Die Bildung von **[Na|Ca]-2** konnte somit über die veränderte Aufreinigung von **[Na|Na]-2** erfolgreich unterdrückt werden.

Über diese Synthesestrategie konnten jedoch nur  $< 1 \text{ mg}$  des Produkts erhalten werden. Eine weitergehende Charakterisierung der Verbindung über NMR-spektroskopische Methoden war aufgrund der geringen Mengen und des ausgeprägten Paramagnetismus der koordinierten  $\text{Yb}^{3+}$ -Ionen nicht möglich. Eine genauere Charakterisierung der erhaltenen Verbindung, welche im Folgenden als **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** bezeichnet wird, muss in weitergehenden Untersuchungen erfolgen.

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Es wurde daher entschieden auf eine Reinigung über RP-HPLC zunächst zu verzichten und den während der Reaktion entstandenen farblosen Feststoff nur durch Filtration aufzuarbeiten. Über diese Methode wurde genug Substanz isoliert, um ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in methanolischer Lösung zu erhalten (Anhang). Eine eindeutige Zuordnung der Signale ist nicht möglich, es kann jedoch die typische Verbreiterung und Verteilung der Signale über einen großen chemischen Verschiebungsbereich wie sie bereits für andere  $\text{Yb}^{3+}$ -basierte Kryptate beobachtet werden.<sup>[45]</sup> Das erhaltene Spektrum soll daher keineswegs als eindeutiger Strukturbeweis, sondern lediglich als Hinweis auf die Entstehung einer Ytterbium-haltigen Kryptat-Spezies, welche im Folgenden als **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** bezeichnet wird, gesehen werden.

Wenngleich für beide Substanzen weiterführende Untersuchungen zur Strukturaufklärung nötig sind, soll in Kapitel 4.3.2.3 eine kurze Diskussion der photophysikalischen Eigenschaften erfolgen, da diese ebenso einen Einblick in die Struktur der Verbindungen in Lösung erlauben.

### 4.3.2 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

Nach abgeschlossener Darstellung und Aufreinigung der Doppelkryptate erfolgte die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften, um weitere Informationen über den strukturellen Aufbau der erhaltenen Substanzen zu erlangen.

#### 4.3.2.1 Absorptionsspektren

Abbildung 4-19 zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren von **[Eu|Eu]-2**, **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** und **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** im Vergleich zu **[Eu|Eu]-1**. Die erhaltene Bandenstruktur für die neuartigen Kryptate ist vergleichbar mit den bisher erhaltenen Spektren für Doppelkryptate ohne *N,N'*-Dioxid-Einheit.

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

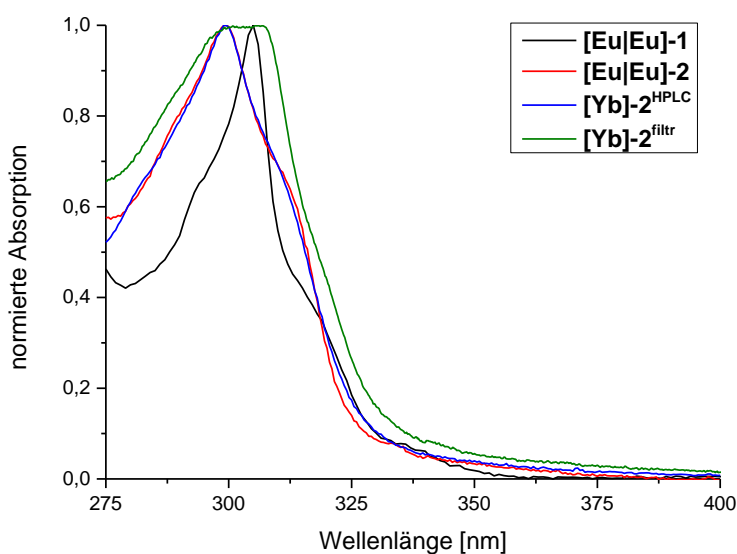


Abbildung 4-19: Normierte Absorptionsspektren von **[Eu|Eu]-1** (schwarz), **[Eu|Eu]-2** (rot) und **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** (blau) in Methanol und **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** (grün) in CD<sub>3</sub>OD bei RT.

Insgesamt sind die Banden von für **[Eu|Eu]-2** und **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** signifikant breiter und gegenüber **[Eu|Eu]-1** etwas hypsochrom verschoben. Wobei die langwellige Schulter um 320 nm für die *N,N'*-Dioxid-Kryptate etwas intensiver zu sein scheint. Zwischen den beiden über RP-HPLC gereinigten Verbindungen **[Eu|Eu]-2** und **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** ist hinsichtlich der Absorptionsspektren kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Für den filtrierte Kryptat **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** wird eine nochmals verbreiterte und deutlich unstrukturiertere Bande erhalten.

### 4.3.2.2 Photophysikalische Charakterisierung von **[Eu|Eu]-2**

Aus der Synthese zur geplanten Darstellung von **[Eu|Eu]-2** konnte lediglich eine geringe Menge einer Substanz erhalten werden, die unter Bestrahlung mit UV-Licht die typische Eu<sup>3+</sup>-zentrierte Lumineszenz zeigt (Kapitel 4.3.1.3). Die isolierte Verbindung soll nun auf ihre photophysikalischen Eigenschaften untersucht und damit strukturell charakterisiert werden.

Aus der Syntheseroute von **[Eu|Eu]-2** sind grundsätzlich die drei in Abbildung 4-20 gezeigten Europium-haltigen Doppelkryptate als Produkt der Reaktion möglich. Aufgrund des großen verwendeten Überschusses an EuCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O erscheint die Entstehung des homobimetallischen Kryptats als am wahrscheinlichsten (Abbildung 4-10).

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

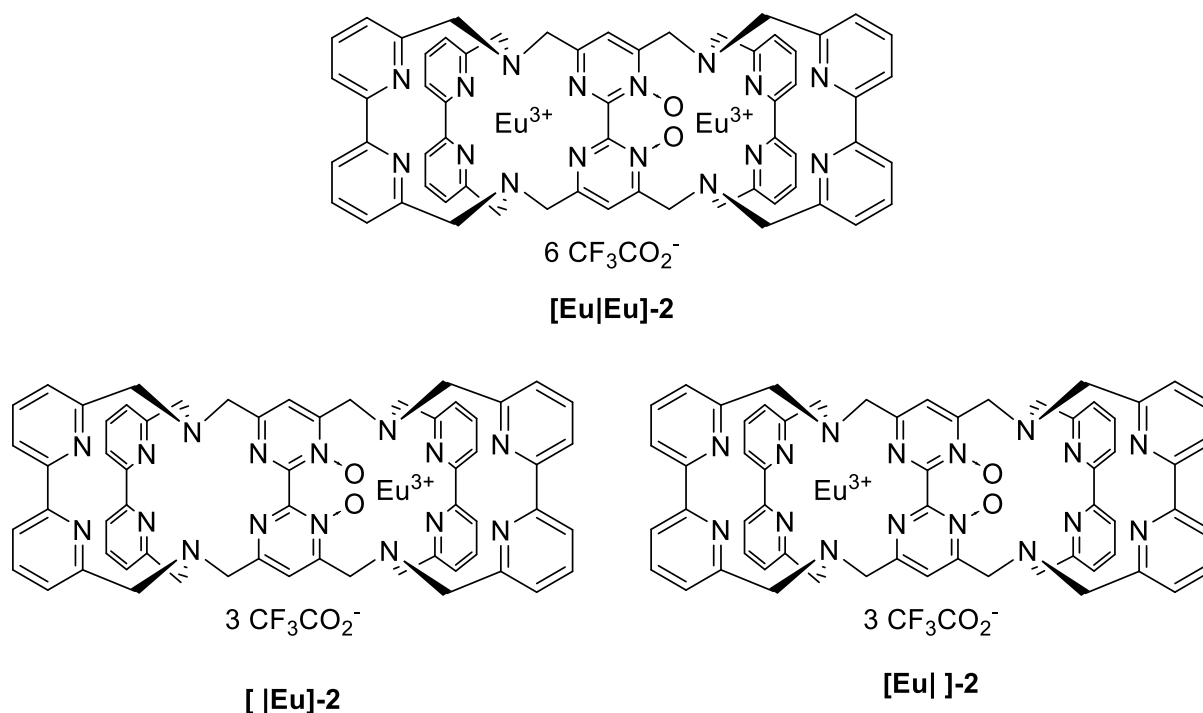


Abbildung 4-20: Mögliche Doppelkryptate **[Eu|Eu]-2** (oben) sowie **[EuO<sub>2</sub>]-2** (links unten) und **[Eu]-2** (rechts unten).

Um Einsicht in den strukturellen Aufbau von **[Eu|Eu]-2** zu erhalten, wurde die Verbindung in Bezug auf ihre Lumineszenz-Eigenschaften untersucht. Für **[Eu|Eu]-2** würden zwei verschiedene lumineszierende  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren und damit eine biexponentielle Zerfallskinetik für den  $^5\text{D}_0$ -Zustand erwartet werden, während für die beiden anderen Doppelkryptate jeweils eine lumineszierende  $\text{Eu}^{3+}$ -Spezies zu erwarten ist (Abbildung 4-9).<sup>[115]</sup>

Im Rahmen der Charakterisierung wurde zunächst ein Steady-State-Emissionsspektrum in methanolischer Lösung ohne Zusatz von KF aufgenommen (Abbildung 4-21).

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

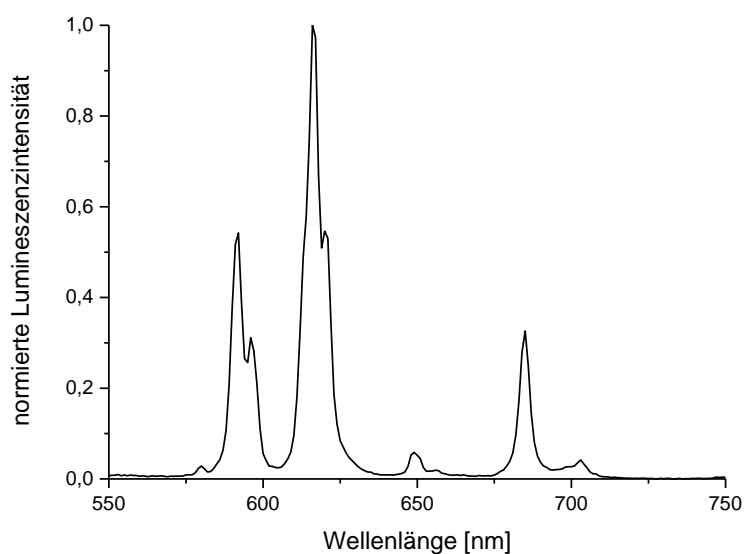


Abbildung 4-21: Normiertes Steady-State-Emissionsspektrum von **[Eu|Eu]-2** in CH<sub>3</sub>OH ( $\lambda_{\text{ex}} = 310$  nm, Langpass-Filter 400 nm) bei RT.

Das erhaltene Spektrum zeigt die typische Bandenstruktur Eu<sup>3+</sup>-zentrierter Lumineszenz. Für den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergang (580 nm) konnte keine Aufspaltung in zwei diskrete Banden beobachtet werden, was für eine Verbindung mit zwei Eu<sup>3+</sup>-Ionen in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen möglich wäre.<sup>[115]</sup> Hierzu ist anzumerken, dass die Aufspaltung des <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Übergangs bei geringen Energieunterschieden der beiden Eu<sup>3+</sup>-Ionen auch nur in einer asymmetrischen Bandenform resultieren kann oder die Linienbreite der Bande eine zweite Bande kaschieren kann.<sup>[115]</sup> Eine Untersuchung der Lumineszenz-Lebenszeit kann hier ein genaueres Bild liefern. Sie zeigt für **[Eu|Eu]-2** eine biexponentielle Zerfallskinetik für den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Zustand mit zwei beinahe gleichermaßen beitragenden Lebenszeiten ( $\tau_a = 0.49$  ms (58 %) und  $\tau_b = 1.53$  ms (42 %)). Dieses Ergebnis spricht nun deutlich dafür, dass zwei Eu<sup>3+</sup>-Ionen in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen in Lösung vorliegen.

Eine solche biexponentielle Zerfallskinetik wurde bisher nur für homobimetallische Eu<sup>3+</sup>-Doppelkryptate beobachtet, während für den mononuklearen **[Eu]-1** in allen bisher untersuchten Fällen eine monoexponentielle Zerfallskinetik für den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Zustand beobachtet wurde.

Die Interpretation, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung tatsächlich um den homobimetallischen Kryptat **[Eu|Eu]-2** handelt und die zwei unterschiedlichen

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Lumineszenz-Lebenszeiten aus den beiden verschiedenen Koordinations-Umgebungen mit und ohne *N,N'*-Dioxid-Donoratomen der beiden  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen resultiert ist daher naheliegend.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Existenz zweier Lumineszenz-Lebenszeiten, die in Betracht gezogen werden muss, ist die Präsenz zweier unterschiedlicher Solvatationszustände an den  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen, welche in unterschiedlich stark ausgeprägtem *multiphonon quenching* für die  $\text{Eu}^{3+}$ -zentrierte Lumineszenz resultieren würde. Dieser Effekt wurde von Wahsner *et al.* bei Untersuchungen an **[Eu|Eu]-1** bereits beobachtet.<sup>[98]</sup> Um den Effekt von koordinierten Lösemittelmolekülen auf die photophysikalischen Eigenschaften von **[Eu|Eu]-2** zu untersuchen, wurde auch für **[Eu|Eu]-2** eine entsprechende Analyse durch Vergleich der Lumineszenz-Lebenszeiten in deuteriertem und undeuteriertem Lösemittel durchgeführt (Gl. 1).

Die Untersuchung der Lumineszenz-Lebenszeit für **[Eu|Eu]-2** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  zeigt wiederum eine biexponentielle Zerfallskinetik für den  $^5\text{D}_0$ -Zustand mit zwei ähnlich beitragenden Lebenszeiten  $\tau_a = 0.53$  ms (48 %) und  $\tau_b = 2.06$  ms (52 %). Die kürzere Lebenszeit-Komponente bleibt fast unverändert, während die längere Komponente deutlich zunimmt. Die Verlängerung der Lebenszeiten in einem deuterierten Lösemittel ist für **[Eu|Eu]-2** jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt als in vergleichbaren Europium-Kryptaten.<sup>[43,47,98]</sup> Für beide emittierenden  $\text{Eu}^{3+}$ -Zentren konnten über (Gl. 1 keine Lösemittelmoleküle in der inneren Koordinationssphäre ermittelt werden (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Ermittelte Werte für  $q$  in **[Eu|Eu]-2** und Vergleich mit den Werten für **[Eu|Eu]-1**.<sup>[98]</sup>

	$q$ ( $\tau_a$ )	$q$ ( $\tau_b$ )
<b>[Eu Eu]-2</b>	0.1	0.2
<b>[Eu Eu]-1</b> <sup>[98]</sup>	0.5	2.9

Dies ist zunächst einmal eine überraschende Erkenntnis, da sowohl für **[Eu|Eu]-1** (ohne Zugabe von KF) als auch für die entsprechenden mononuklearen Europium-Kryptate ohne *N,N'*-Dioxid-Einheit ( $q = 2.9$ ) und mit einer *N,N'*-Dioxid-Einheit ( $q = 1.2$ ) deutlich höhere Werte ermittelt wurden.<sup>[43,47]</sup> Zur Einordnung dieser Werte muss daher auch hier in Betracht gezogen werden, dass durch einen möglichen direkten  $\text{Eu} \rightarrow \text{Eu}$ -

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Energietransfer in den homobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptaten, die Zuverlässigkeit dieser Werte schwer einzuschätzen ist.

Wie in Kapitel 3.3.2 dargestellt, hatte die Zugabe von KF einen signifikanten Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften von **[Eu|Eu]-1**. Entsprechend wurde auch hier der Einfluss der Zugabe von Fluorid-Ionen auf die photophysikalischen Eigenschaften **[Eu|Eu]-2** untersucht. Die Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu|Eu]-2** in CD<sub>3</sub>OD und in CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) sind in Abbildung 4-22 dargestellt.

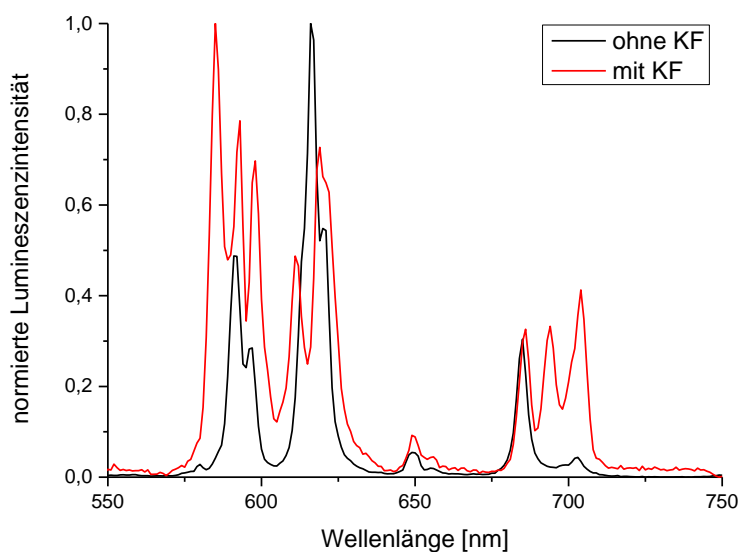


Abbildung 4-22: Normiertes Steady-State-Emissionsspektrum von **[Eu|Eu]-2** in CD<sub>3</sub>OD (schwarz) und in CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) (rot) ( $\lambda_{\text{ex}} = 310$  nm, Langpass-Filter 400 nm) bei RT.

Das Steady-State-Emissionsspektrum von **[Eu|Eu]-2** in CD<sub>3</sub>OD zeigt erwartungsgemäß keine Veränderung der Bandenform im Vergleich zur Messung in MeOH (Abbildung 4-21). Die Zugabe von KF hingegen führt zu einer veränderten Bandenstruktur. Auffällig im Vergleich der beiden Spektren ist die Änderung der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>-Bande (585 nm) nach Zugabe von KF. Sie ist nun die intensivste Bande im Spektrum, während ohne Fluorid-Zugabe die <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>-Bande am intensivsten ist. Dieser Effekt konnte bereits für andere Eu<sup>3+</sup>-Kryptate beobachtet werden.<sup>[139]</sup> Die <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>-Bande kann in diesem Spektrum nicht mehr beobachtet werden.

Die Untersuchung der Lumineszenz-Lebenszeiten für **[Eu|Eu]-2** in CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) zeigt weiterhin eine biexponentielle Zerfallskinetik für den <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Zustand mit zwei gleichermaßen beitragenden Lebenszeiten  $\tau_a = 0.73$  ms (50 %) und  $\tau_b = 2.02$  ms (50 %). Die kürzere Lebenszeit-Komponente zeigt eine signifikante Zunahme im



## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

Vergleich zur Messung in CD<sub>3</sub>OD, während die längere Komponente fast unverändert bleibt. Für eine übersichtliche Einordnung sind die erhaltenen Lumineszenz-Lebenszeiten für **[Eu|Eu]-2** nochmals in Tabelle 4-2 aufgelistet.

Tabelle 4-2: Gemessene Lumineszenz-Lebenszeiten von **[Eu|Eu]-2** in CH<sub>3</sub>OH, CD<sub>3</sub>OD und CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF) bei RT.

Lösemittel	$\tau_a$ [ms] <sup>a</sup>	$\tau_b$ [ms] <sup>a</sup>
CH <sub>3</sub> OH	0.49 (58 %)	1.53 (42 %)
CD <sub>3</sub> OD	0.53 (48 %)	2.06 (52 %)
CD <sub>3</sub> OD (100 mM KF)	0.73 (50 %)	2.02 (50 %)

<sup>a</sup> $\lambda_{ex} = 310$  nm,  $\lambda_{em} = 585$  nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub>), geschätzter Messfehler ±10 %;

### 4.3.2.3 Lumineszenz im NIR von **[Yb]-2**

Wie in Kapitel 4.3.1.6 diskutiert, konnten Ytterbium-haltige Kryptat-Spezies über zwei unterschiedliche Reinigungsmethoden isoliert werden. Die photophysikalischen Eigenschaften beider erhaltenen Substanzen sollen nun im Folgenden untersucht und verglichen werden.

Um *multi-phonon quenching* durch Lösemittelmoleküle mit hochenergetischen CH- oder OH-Oszillatoren zu unterbinden (Abbildung 1-4), wurden die Untersuchungen an beiden Substanzen in CD<sub>3</sub>OD durchgeführt. Die Steady-State-Emissionsspektren von **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** und **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4-23 dargestellt und zeigen in beiden Fällen die elementspezifische Yb<sup>3+</sup>-zentrierte Emission des <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> - Übergangs im NIR mit einem Emissionsmaximum bei 986 nm. Auch die Bandenformen in beiden Spektren ist sehr ähnlich, wenngleich die Schulter um 1020 nm für **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** besser aufgelöst ist.

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

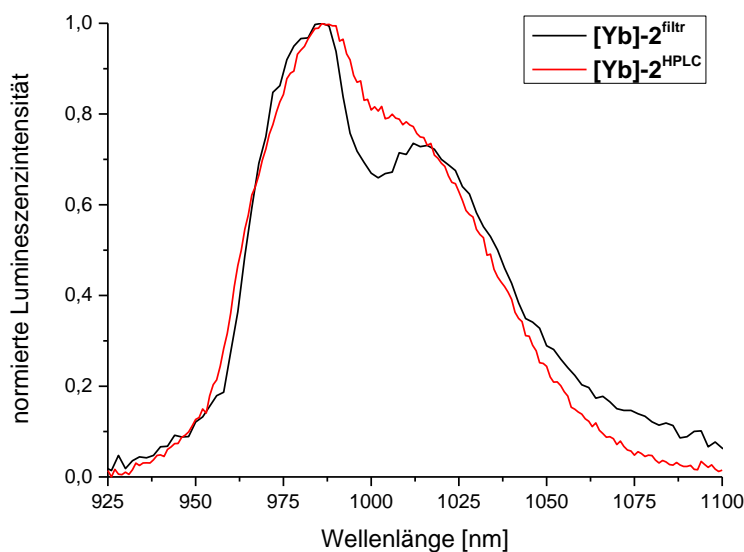


Abbildung 4-23: Normiertes Steady-State-Emissionsspektrum von **[Yb]-2** nach Reinigung über Filtration (schwarz,  $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ) und über RP-HPLC (rot, ( $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ ) in  $\text{CD}_3\text{OD}$  bei RT.

Die Untersuchung der Lumineszenz-Lebenszeit in  $\text{CD}_3\text{OD}$  zeigt in beiden Fällen eine monoexponentielle Zerfallskinetik für den  ${}^2\text{F}_{5/2}$ -Zustand mit einer Lumineszenz-Lebenszeit von  $13.8 \mu\text{s}$  für **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** und  $13.6 \mu\text{s}$  für **[Yb]-2<sup>filtr</sup>**. Diese Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit als äquivalent zu betrachten, während der für den entsprechenden literaturbekannten mononuklearen Tris(2,2'-bipyridin)-basierten  $\text{Yb}^{3+}$ -Kryptat mit einer  $N,N'$ -Dioxid-Einheit erhaltene Wert etwas kürzer zu sein scheint (Tabelle 4-3).<sup>[46]</sup>

Tabelle 4-3: Gemessene Lumineszenz-Lebenszeiten von **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** und **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  und Vergleich mit literaturbekannten Daten eines strukturell ähnlichen Kryptats bei RT.<sup>[46]</sup>

	$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]
<b>[Yb]-2<sup>HPLC</sup></b>	13.8 <sup>a</sup>
<b>[Yb]-2<sup>filtr</sup></b>	13.6 <sup>b</sup>
<b>Yb[bpy.bpy.bpyO<sub>2</sub>]<sup>[46]</sup></b>	12.3

<sup>a</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$  ( ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ), geschätzter Messfehler  $\pm 10 \%$ ; <sup>b</sup> $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 980 \text{ nm}$  ( ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ), geschätzter Messfehler  $\pm 10 \%$ .

Aufgrund der sehr ähnlichen photophysikalischen Eigenschaften der beiden Substanzen, ist es plausibel anzunehmen, dass es sich bei **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** und **[Yb]-2<sup>filtr</sup>** um dieselbe Kryptat-Spezies handelt. Die geringen Unterschiede könnten durch eine unterschiedliche Anionen-Situation hervorgerufen werden. Die in Kapitel 4.3.1.6

## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität

diskutierte Annahme, dass für **[Yb]-2<sup>HPLC</sup>** lediglich die Koordination der Yb<sup>3+</sup>-Ionen in der Kryptat-Hälfte mit *N,N'*-Dioxid-Einheit möglich ist, kann durch die Ähnlichkeit der Lumineszenz-Lebenszeit zum literaturbekannten mononuklearen Yb<sup>3+</sup>-Kryptat mit einer *N,N'*-Dioxid-Einheit untermauert werden.<sup>[46,188]</sup> Eine weitergehende strukturelle Charakterisierung der erhaltenen Verbindungen über weitere analytische Methoden sollte in weitergehenden Untersuchungen noch erfolgen.

## 5 Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

### 5.1 Einleitung

Ein anderes Beispiel, um Energietransferprozesse in Metallkomplexen zu untersuchen, ist die Verwendung von heterobimetallischen Komplexen, die ein Lanthanoid sowie ein Übergangsmetall (ÜM) enthalten. In den meisten bisher beschriebenen Systemen dienen ÜM-Komplexe mit langlebigen angeregten Zuständen der ÜM-Ionen, anstelle eines klassischen organischen Liganden, als Antennen zur indirekten Anregung der Lanthanoid-Ionen (siehe Kapitel 1.1.2.2).<sup>[111,189–192]</sup> Es ist jedoch auch möglich nach Anregung des Lanthanoids, eine Übergangsmetall-zentrierte Lumineszenz zu erhalten.<sup>[99,172,193]</sup>

Solche hybriden Systeme besitzen den Vorteil, dass ÜM-Komplexe, im Gegensatz zu Lanthanoid-Komplexen, aufgrund der Beteiligung der d-Orbitale an Metall-Ligandbindungen thermodynamisch stabilisiert werden können. Dies ermöglicht bzw. vereinfacht die Darstellung solcher Verbindungen in vielen Fällen, sodass die Forschung auf diesem Gebiet in den letzten Jahren deutlich schneller vorangeschritten ist als für rein Lanthanoid-basierte Systeme.<sup>[9,194–201]</sup>

Einige ausgewählte Beispiele für solche d-f-Dyaden, welche spannende photophysikalische Eigenschaften zeigen, sind in Abbildung 5-1 dargestellt.

Trotz der erstaunlichen photophysikalischen Eigenschaften, welche die gezeigten Systeme besitzen, besteht hier ebenso die Problematik, dass in den verwendeten Komplexen die Lanthanoid-Ionen nicht inert gebunden sind. Die meisten beschriebenen Systeme können daher nicht in Lösung, sondern nur im Festkörper untersucht werden. Es besteht also weiterhin Bedarf an Komplexen, in welchen auch das Lanthanoid-Ionen inert gebunden ist.

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

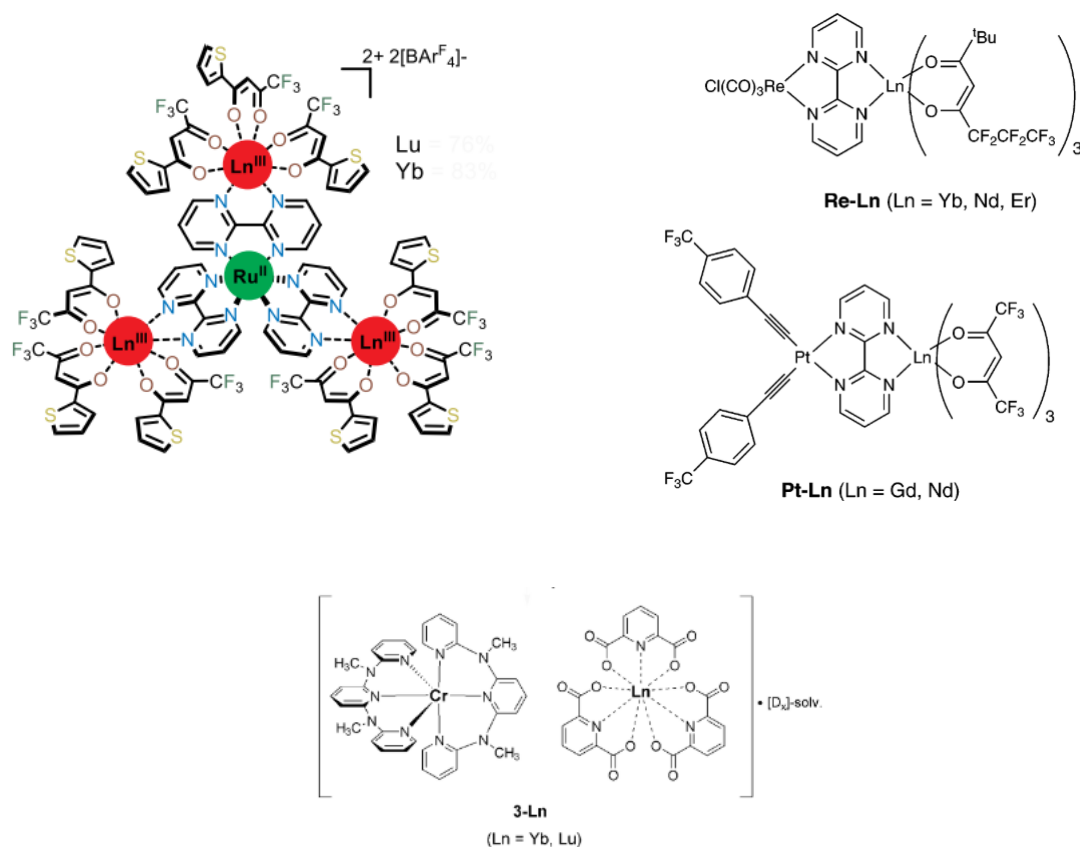


Abbildung 5-1: Ausgewählte Beispiele für heterobimetallische Komplexe mit einem Übergangsmetall deren Photophysik untersucht wurde. Abbildungen entnommen aus Knighton *et al.* (oben links), Shavaleev *et al.* (oben rechts) und Kalmbach *et al.* (unten).<sup>[99,111,172]</sup>

Auch in diesem Kontext sind Kryptate mit ihren außerordentlichen Koordinationseigenschaften prädestiniert, als inerte Lanthanoid-basierte Bausteine für den Aufbau solcher Systeme zu dienen. Hierfür werden Kryptate benötigt, die nicht nur in der Lage sind, Lanthanoide in ihrer Kavität inert zu binden, sondern zusätzlich die weitere Koordination eines Übergangsmetall-Ions an einer zweiten Koordinationsstelle erlauben. Erste Überlegungen für das Design solcher Kryptate wurden von Lehn *et al.* beschrieben, die eine Serie an mononuklearen Kryptaten darstellten, die potentiell verbrückende Liganden beinhalten (Abbildung 5-2).<sup>[40,133]</sup> Die Darstellung entsprechender heterobimetallischer Komplexe wurde im Rahmen dieser Arbeiten jedoch nie realisiert.

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

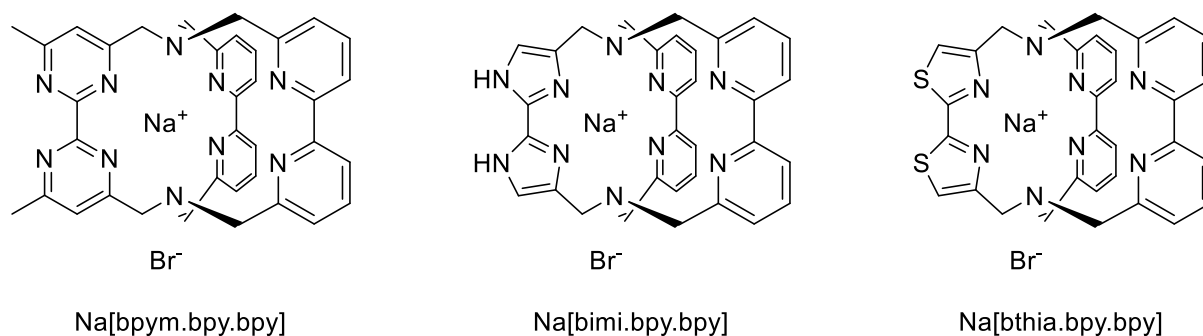


Abbildung 5-2: Auswahl an von Lehn *et al.* dargestellten Natrium-Kryptaten mit zusätzlicher Koordinationsstelle am Ligandengerüst. Das jeweilige verwendete Strukturmotiv ist Bipyrimidin (links), Bisimidazol (mitte) und Bithiazol (rechts).<sup>[40,133]</sup>

Die Untersuchung der jeweiligen Eu<sup>3+</sup>-Kryptate zeigte, dass lediglich der Bipyrimidin-basierte Kryptat vielversprechende photophysikalische Eigenschaften, ähnlich des Tris(2,2'-bipyridin)-basierten Ursprungssystems, besitzt.<sup>[133]</sup> Auch strukturell betrachtet besitzt dieser Kryptat optimale Eigenschaften, um Übergangsmetallionen zu koordinieren. Die nach außen zeigende Seite der Bipyrimidin-Einheit kann als Bipyridin-Analogon betrachtet werden, welches einer der am häufigsten verwendeten und am besten untersuchten Liganden der ÜM-Chemie ist.<sup>[202–204]</sup> Das Strukturmotiv des Bipyrimidins ist nicht nur geeignet zur Verbrückung von Lanthanoid-Ionen (Kapitel 3 und 4), sondern es sind in der Literatur bereits eine Vielzahl an heterobimetallischen ÜM-Komplexen sowie d-f-Dyaden beschrieben.<sup>[99,101,107,109–111]</sup>

## 5.2 Projektkonzeption

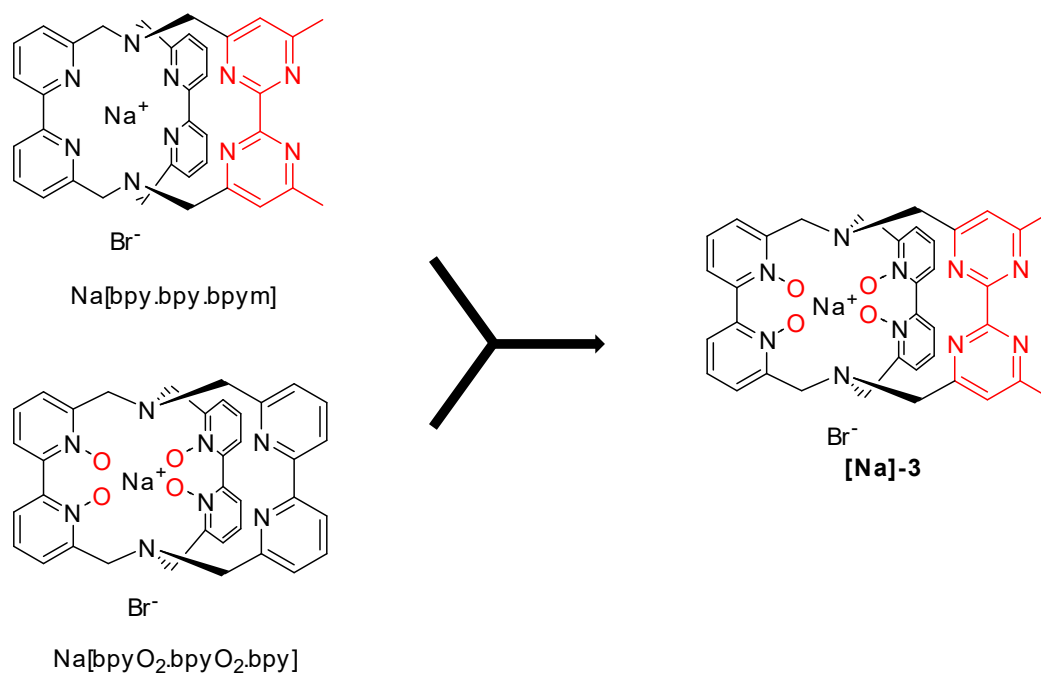


Abbildung 5-3: Kombination des von Lehn *et al.* dargestellten Kryptats mit 2-2'-Bipyrimidin-Einheit (oben links) und dem von Doffek *et al.* dargestellten Kryptat mit zwei Bipyridin-*N,N'*-Dioxid-Einheiten (unten links) zu dem in dieser Arbeit dargestellten Natrium-Kryptat **[Na]-3** (rechts).<sup>[40,46]</sup>

Ziel dieses Projektes ist es einen inerten, mononuklearen Lanthanoid-Kryptat zu entwickeln, welcher im Ligandenrückgrat eine weitere Koordinationsstelle besitzt, an welcher ein Übergangsmetallion koordiniert werden kann. Als Ausgangsbasis für das Design eines solchen Kryptats wurde zum einen der bereits gezeigte Natrium-Kryptat verwendet, welcher eine 2,2'-Bipyrimidin-Einheit besitzt (Abbildung 5-3 links oben).<sup>[40,133]</sup> Zum anderen wurde auf das von Doffek *et al.* eingeführte Strukturmotiv zweier Bipyridin-*N,N'*-Dioxid-Einheiten im Kryptatgerüst zurückgegriffen, um die chemischen und photophysikalischen Eigenschaften zu verbessern (Abbildung 5-3 links unten).<sup>[46]</sup> Diese Kryptate zeichnen sich, wie die bereits gezeigten Kryptate mit einer Bipyridin-*N,N'*-Dioxid-Einheit, durch eine hohe Inertheit auch mit den kleinen Lanthanoid-Ionen aus und besitzen nochmals verbesserte photophysikalische Eigenschaften.<sup>[47]</sup> So besitzt der resultierende (deuterierte)  $\text{Yb}^{3+}$ -Kryptat eine der höchsten bekannten Quantenausbeuten für  $\text{Yb}^{3+}$ -Komplexe.<sup>[46]</sup> Ein Kryptat, welches nun diese beiden Eigenschaften in sich vereint, stellt einen vielversprechenden Kandidaten für den Aufbau von  $\text{Ln}^{3+}$ -ÜM-Dyaden dar.

## 5.3 Ergebnisse und Diskussion

### 5.3.1 Synthese

Entsprechend der Darstellung anderer Tris(biaryl)-basierter Kryptate mit zwei Bipyridin-*N,N*-Dioxid-Einheiten kann der angestrebte Kryptat retrosynthetisch in zwei Bausteine zerlegt werden (Abbildung 5-4).

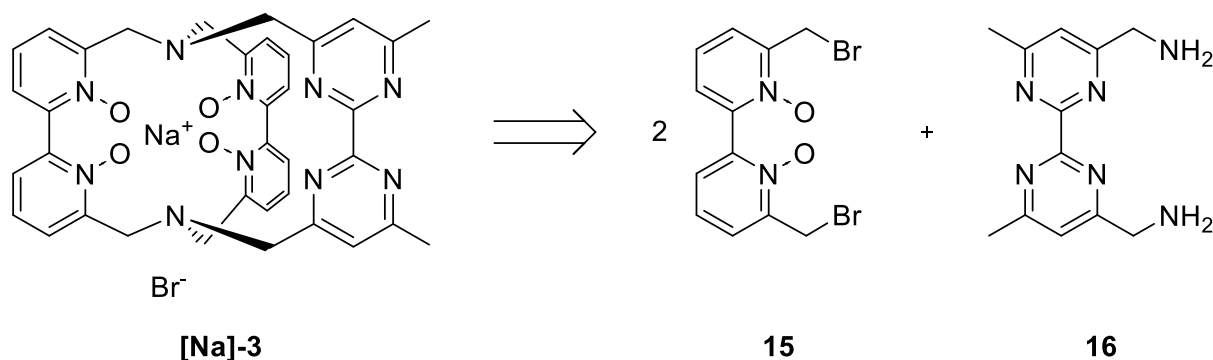


Abbildung 5-4: Retrosynthetische Darstellung der Synthese des Natrium-Kryptats **[Na]-3** über eine Makrobizylierungsreaktion aus Bipyridin **15** und Bipyrimidin **16**.

Die Darstellung des Bipyridin-Bausteins **15** erfolgte nach einer literaturbekannten Vorschrift und wird daher im Folgenden nicht genauer ausgeführt.<sup>[46,48]</sup> Für den Bipyrimidin-Baustein **16** hingegen musste ein neuer Syntheseweg entwickelt werden, welcher im folgenden Kapitel 5.3.1.1 erläutert werden soll.

#### 5.3.1.1 Darstellung des Di-Amin-Bausteins **16**

Da das benötigte Diamino-funktionalisierte Bipyrimidin **16** nicht literaturbekannt ist, musste im Rahmen dieser Arbeit zunächst eine Syntheseroute entwickelt werden. Als Basis für diese Synthese wurde das von Lehn *et al.* bereits dargestellte zweifach Bromid-funktionalisierte Bipyrimidin **17** verwendet.<sup>[48]</sup> Dieses kann wie in Abbildung 5-5 gezeigt über zwei Schritte aus dem in dieser Arbeit bereits verwendeten Tetramethyl-Bipyrimidin **8** dargestellt werden. Als Vorbild für die Darstellung des Diamins **16** diente die Aminierung des verwandten Bipyridin-Dibromids über eine Delépine-Reaktion, welche in der Heterozyklen-Chemie etabliert ist und daher einen einfachen Zugang zu primären, benzylicchen Aminen ermöglicht.<sup>[205,206]</sup>



## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

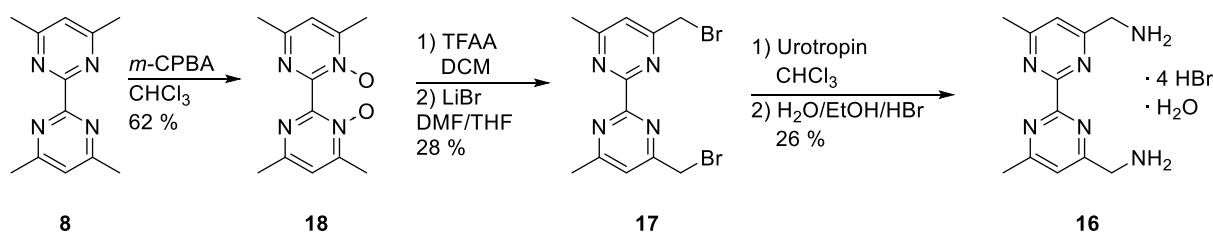


Abbildung 5-5: Darstellung des literaturbekannten Dibromid-Bipyrimidins **17** aus Tetramethyl-Bipyrimidin **8** und anschließende Reaktion zu Diamin-Bipyrimidin **16**.<sup>[48,206]</sup>

Analog zu Lehn *et al.* konnte Tetramethyl-Bipyrimidin **8** mittels des sanften Oxidationsmittels *m*-CPBA in guter Ausbeute zu *N,N'*-Dioxid **18** umgesetzt werden. Anschließend konnte über eine Boekelheide-Umlagerung mit Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) und LiBr das gewünschte Dibromo-Bipyrimidin **17** erhalten werden.<sup>[48]</sup> Hierbei wird aus *N,N'*-Dioxid **18** zunächst über eine sigmatrope Umlagerung der entsprechende benzyliche Trifluoressigsäureester gebildet. Dieser wird durch das Bromid nukleophil angegriffen und die gute Abgangsgruppe Trifluoracetat abgespalten.<sup>[207]</sup> Bei der Delépine-Reaktion zur Einführung der Amino-Funktionalitäten handelt es sich ebenso um einen mehrstufigen Reaktionsmechanismus. Zunächst werden die benzylichen Bromide in **18** durch Urotropin substituiert, anschließend werden die Urotropin-Addukte durch saure Hydrolyse zu den primären Aminen umgesetzt.<sup>[206]</sup> Das gewünschte Diamin **16** fällt aus dem Reaktionsgemisch als farbloser Feststoff aus und konnte sowohl massenspektrometrisch als auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Durch Verwendung des aprotischen Lösemittels  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , welches sich zudem durch langsame Protonenaustauschraten auszeichnet, können die aziden Protonen der Amino-Gruppen als breites Singulett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet werden (8.44 ppm). Durch Integration der Signale zeigt sich, dass die Amino-Gruppen protoniert vorliegen, wie es aufgrund der sauren Hydrolyse zu erwarten ist. Reibenspieß *et al.* beobachteten bei der Kristallisation der entsprechenden Bipyrimidin-Verbindung die Inkorporation von drei HBr-Molekülen sowie einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül.<sup>[205]</sup> Aus dem gezeigten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist bereits die Inkorporation zumindest von zwei HBr-Molekülen in **16** ersichtlich. Es wurde daher als plausibel erachtet, dass auch in **16** die heterozyklischen Stickstoffatome teilweise protoniert sind und die Bildung des (6,6'-Dimethyl-(2,2'-Bipyrimidin)-4,4'-diyl)dimethanamin-Tetrahydrobromid-Monohydrats angenommen. Eine genaue Bestimmung der enthaltenen HBr- und

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

Wasser-Moleküle über beispielsweise kristallographische oder elementaranalytische Methoden sollte in zukünftigen Untersuchungen erfolgen.

Ausgehend von Diamin **16**, erfolgte nun die Darstellung des angestrebten Natrium-Kryptats **[Na]-3**.

### 5.3.1.2 Darstellung des Natrium-Kryptats **[Na]-3**

Vor der Darstellung der Lanthanoid-Kryptate und der Untersuchung ihrer einzigartigen photophysikalischen Eigenschaften steht die erfolgreiche Darstellung der Natrium-Kryptate, die ihrerseits als Edukte für die Darstellung der Lanthanoid-Kryptate dienen. Die Darstellung des anvisierten Natrium-Kryptats **[Na]-3** erfolgte, analog zur Darstellung des strukturell ähnlichen Natrium-Kryptats, welcher eine Bipyridin-Einheit anstatt der Bipyrimidin-Einheit enthält, durch eine Makrobicyklisierungsreaktion von Bipyridin **15** und Bipyrimidin **16** in refluxierendem Acetonitril.<sup>[46]</sup>

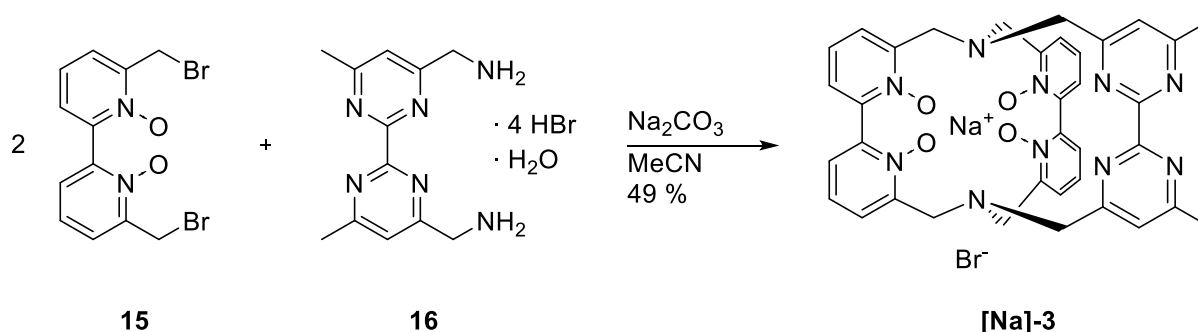


Abbildung 5-6: Darstellung von **[Na]-3** über eine Makrobicyklisierungsreaktion von **15** und **16**.

Nach säulenchromatographischer Reinigung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DCM:MeOH = 9:1), um eine Kontamination mit Calcium-Salzen zu verhindern (siehe Kapitel 4.3.1.4), wurde der Natrium-Kryptat als orangener Feststoff erhalten und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.<sup>[178]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung ist in Abbildung 5-7 dargestellt und zeigt eine C<sub>2</sub>-symmetrische Spezies sowie die für Kryptate mit *N,N'*-Dioxid-Einheiten charakteristischen sechs Dubletts mit geminaler Kopplung (<sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 12 –14 Hz) der benzyliischen CH<sub>2</sub>-Gruppen.<sup>[46,47]</sup>

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

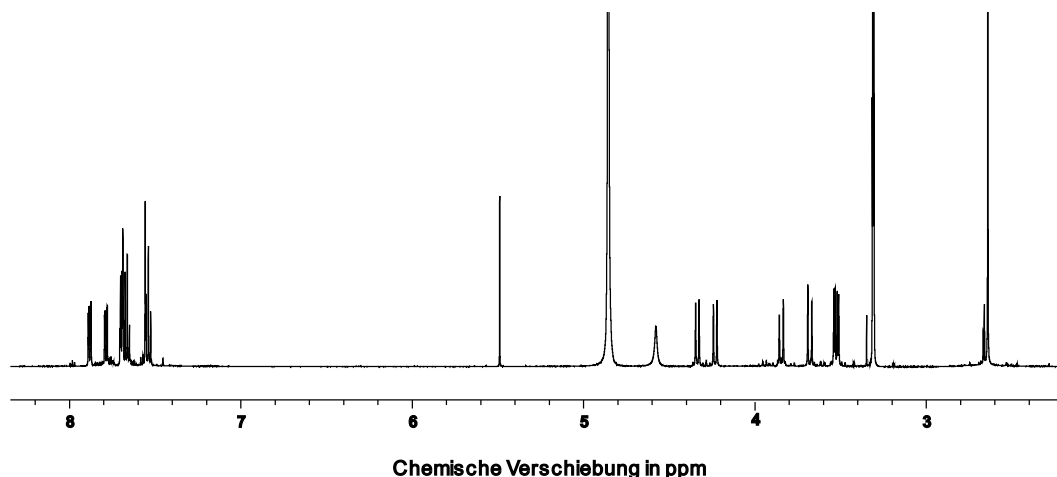
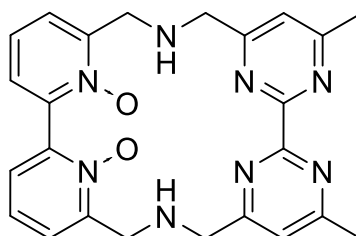


Abbildung 5-7:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) des erhaltenen Natrium-Kryptats **[Na]-3** mit zwei  $N,N'$ -Dioxid-Einheiten nach säulenchromatographischer Reinigung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Das Singulett der beiden Methyl-Gruppen an der Bipyrimidin-Einheit ist ebenso eindeutig zu erkennen (2.65 ppm).

Des Weiteren kann als Nebenprodukt der Reaktion (Ausbeute: 5 %) der asymmetrische Makrozyklus **19** isoliert werden. Der Makrozyklus kann als Zwischenprodukt in der Kryptatsynthese angesehen werden und ist in Abbildung 5-8 gezeigt.



**19**

Abbildung 5-8: Isolierter asymmetrischer Makrozyklus **19**, welcher aus einer Bipyridin- $N,N'$ -Dioxid- und einer Bipyrimidin-Einheit aufgebaut ist.

Makrozyklen mit  $N,N'$ -Dioxid-Einheiten sind in der Literatur bisher sehr selten beschrieben.<sup>[208]</sup> Makrozyklus **19** stellt somit einen interessanten Baustein zur potentiellen Darstellung einer Vielzahl an neuartigen Kryptaten dar.

### 5.3.1.3 Darstellung der Lanthanoid-Kryptate **[Lu]-3** und **[Yb]-3**

In ersten Studien mit diesem neuartigen Ligandensystem wurde zunächst die Darstellung der entsprechenden  $\text{Lu}^{3+}$ - und  $\text{Yb}^{3+}$ -Kryptate angestrebt.

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

$\text{Lu}^{3+}$  stellt hierbei ein diamagnetisches, photoinaktives Lanthanoid-Ion dar, welches sich zur Analytik und zur Bestimmung der energetischen Lage des Triplett-Niveaus von Kryptaten hervorragend eignet.<sup>[10]</sup> Erste Studien zeigen zudem, dass Lutetium-Komplexe mit langen Triplett-Lebenszeiten in *Upconversion*-Prozessen aktiv sein können.<sup>[209]</sup> Die Wahl als erstes zu untersuchendes lumineszentes Lanthanoid-Ion fiel auf  $\text{Yb}^{3+}$  aufgrund seiner, bereits in Kapitel 1.1.2.2 beschriebenen, interessanten potenziellen Anwendungen in bspw *Upconversion*-Prozessen.

Die Darstellung der beiden Lanthanoid-Kryptate erfolgte, wie in Abbildung 5-9 gezeigt, analog zu bisherigen Synthesen von strukturell ähnlichen Kryptaten durch Umsetzung des Natrium-Kryptats **[Na]-3** in siedendem Acetonitril mit einem Überschuss des jeweiligen Lanthanoid(III)-Chlorids in einer Metallaustauschreaktion.<sup>[46]</sup>

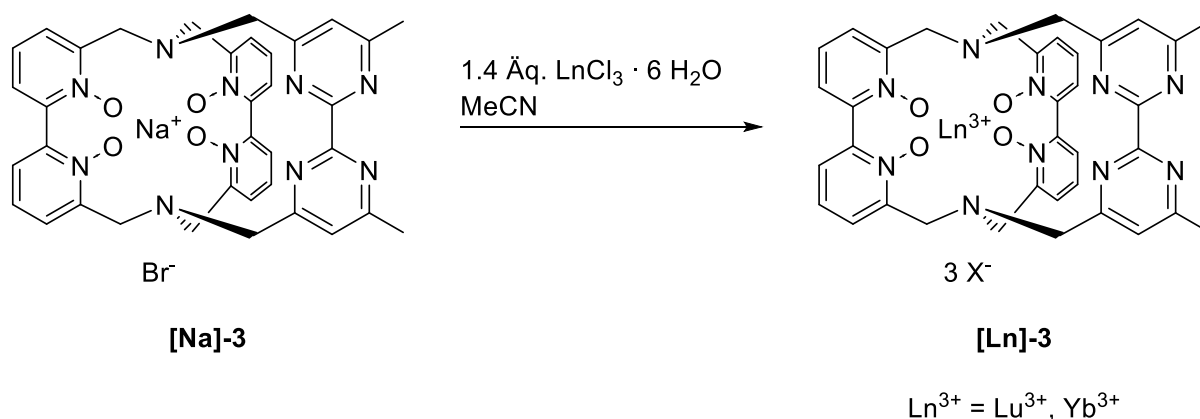


Abbildung 5-9: Durchgeführte Metallaustauschreaktion zur Synthese der mononuklearen Lanthanoid-Kryptate **[Lu]-3** und **[Yb]-3**.

Nach Beendigung der Reaktion wurden die Lanthanoid-Kryptate durch Überschichten einer methanolischen Lösung mit Diethylether gefällt und sowohl massenspektrometrisch als auch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert.<sup>[150]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des diamagnetischen **[Lu]-3** in methanolischer Lösung ist in Abbildung 5-10 dargestellt und zeigt weiterhin eine  $\text{C}_2$ -symmetrische Spezies in Lösung. Die benzylicischen Protonen zeigen scharfe Dubletts mit etwas größeren Kopplungskonstanten als für **[Na]-3** im Bereich von  $^2J_{\text{H,H}} = 13 - 16 \text{ Hz}$ . Die Signale sind im Vergleich zu **[Na]-3** in Übereinstimmung mit anderen Kryptaten leicht zu tieferem Feld verschoben (Abbildung 5-7).<sup>[135]</sup>

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden

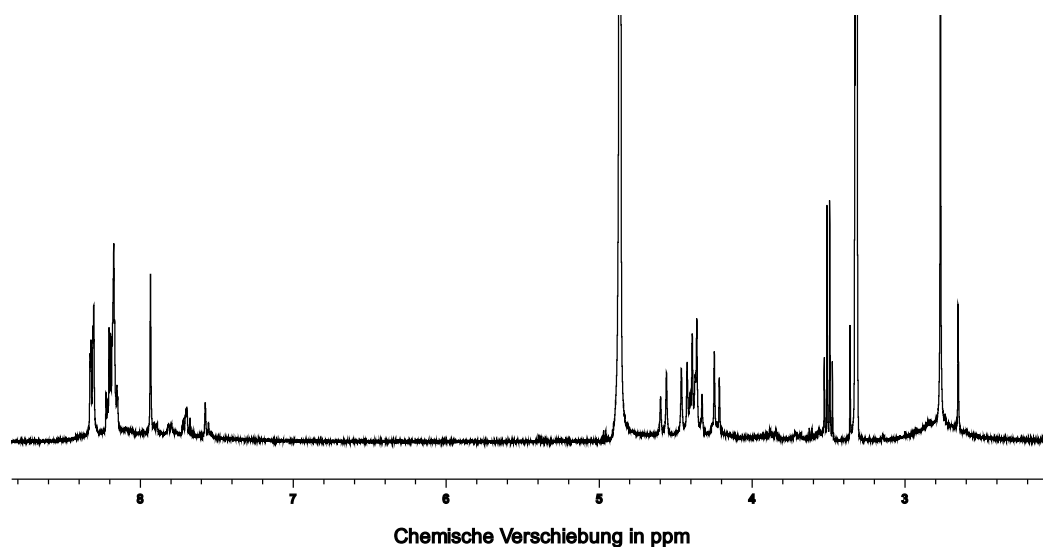


Abbildung 5-10: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) von **[Lu]-3** nach Aufreinigung durch Fällung.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **[Yb]-3** in methanolischer Lösung zeigt die erwarteten breiten, paramagnetisch verschobenen Signale, welche über einen chemischen Verschiebungsbereich von 120 ppm bis -30 ppm verteilt sind. Es können elf Signale beobachtet werden, was wie für **[Lu]-3** auf eine C<sub>2</sub>-symmetrische Spezies in Lösung hindeutet.

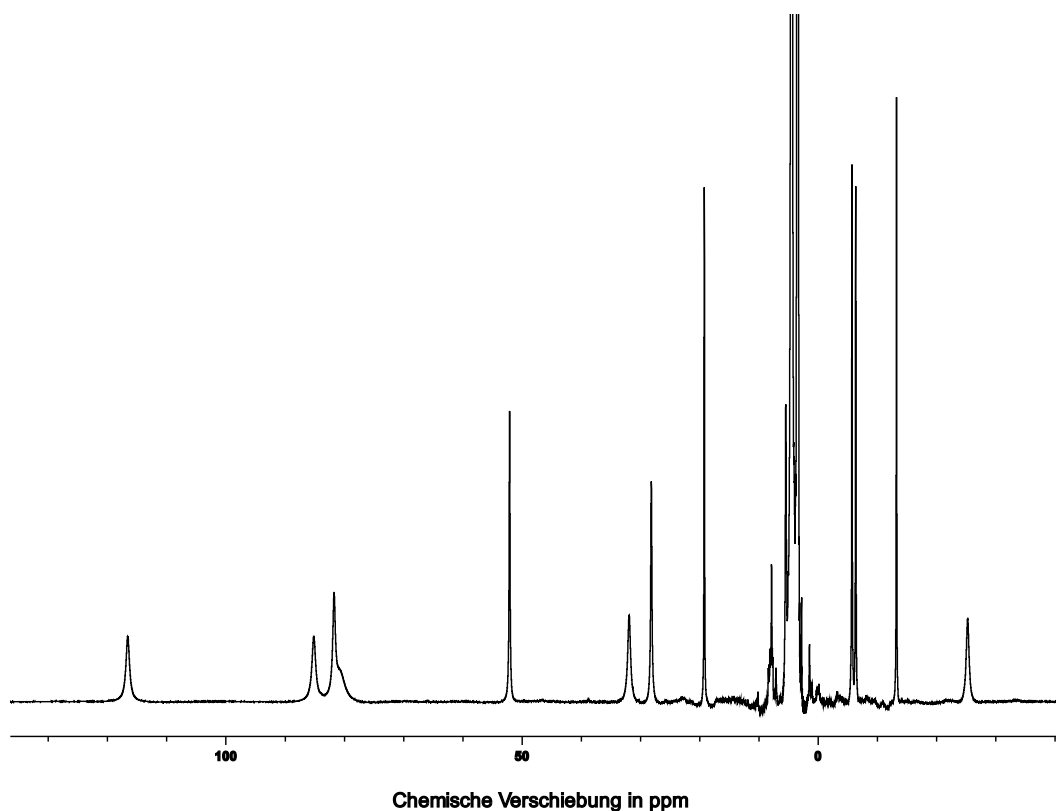


Abbildung 5-11: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) von **[Yb]-3** nach Aufreinigung durch Fällung.

## 5.3.2 Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften

### 5.3.2.1 Bestimmung des Triplett-Niveaus von [Lu]-3

Wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben ist die energetische Lage des angeregten Triplett-Zustands ( $T_1$ ) des Liganden von entscheidender Bedeutung für die photophysikalischen Eigenschaften der Lanthanoid-Komplexe.

Die Bestimmung der energetischen Lage des  $T_1$ -Niveaus erfolgt durch Analyse der Emissionsspektren des Lanthanoid-Komplexes mit dem photoinaktiven  $\text{Lu}^{3+}$ -Ion. Aufgrund der hohen energetischen Lage des angeregten Zustands des  $\text{Lu}^{3+}$ -Ions ist eine Anregung dieses Zustands mittels *Antenneneffekt* nicht möglich. In Tieftemperatur-Emission-Spektren bei 77 K kann daher Ligand-zentrierte Phosphoreszenz aus dem  $T_1$ -Zustand beobachtet werden (Anhang).

Aufgrund der fehlenden Vibrations-Feinstruktur der gemessenen Bande, konnte lediglich eine Abschätzung der energetischen Lage des emittierenden Zustands vorgenommen werden, welche für dieses Projekt jedoch vollkommen ausreicht und in Tabelle 5-1 im Vergleich mit literaturbekannten Kryptaten mit zwei *N,N'*-Dioxid-Einheiten aufgelistet ist.

Tabelle 5-1: Abgeschätzte Lage des Triplett-Niveaus von [Lu]-3 und Vergleich mit den Daten ähnlicher, literaturbekannter Systeme.<sup>[46,135]</sup>

	Triplett-Niveau $T_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
[Lu]-3	23.500
$\text{Lu}[\text{bpyO}_2.\text{bpyO}_2.\text{bpy}]^{[46]}$	22.600
$\text{Lu}[\text{bpyO}_2.\text{bpyO}_2.\text{phen}]^{[135]}$	25.000 – 23.500

Das Triplett-Level von [Lu]-3 ist bei ca.  $23.500 \text{ cm}^{-1}$  lokalisiert und liegt damit im selben Bereich wie Kryptate mit strukturell ähnlichem Aufbau. Diesen Messungen zufolge liegt das Triplett-Niveau deutlich höher als die emittierenden Zustände der meisten  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen.<sup>[152]</sup> Das Ligandensystem scheint daher zur effektiven Anregung einer Vielzahl an  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen geeignet und ein ausgeprägter BEnT, wie in Kapitel 3 beobachtet ist nicht zu erwarten.

### 5.3.2.2 Lumineszenz in NIR von [Yb]-3

Um *multiphonon quenching* durch Lösemittelmoleküle mit hochenergetischen CH- oder OH-Oszillatoren zu unterbinden (Abbildung 1-4), wurden alle Untersuchungen an **[Yb]-3** in CD<sub>3</sub>OD durchgeführt. Das Steady-State-Emissionsspektrum bei Raumtemperatur zeigt die elementspezifische Yb<sup>3+</sup>-zentrierte Emission des <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> → <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> - Übergangs im NIR mit einem Emissionsmaximum bei 972 nm.

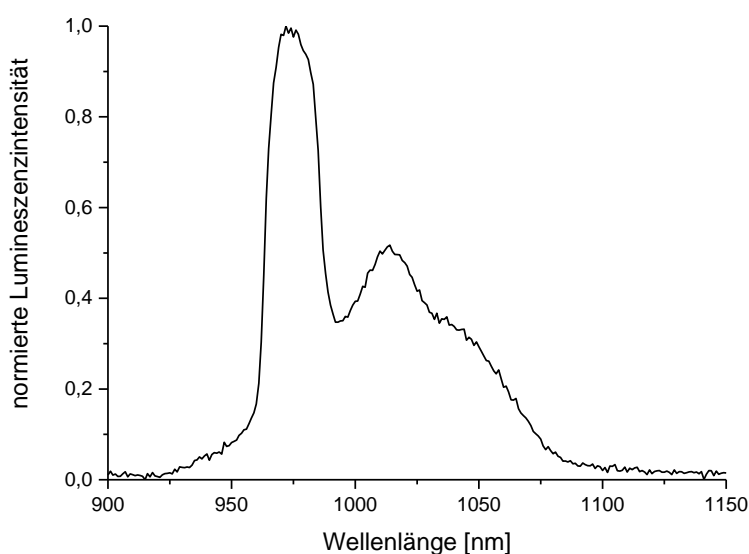


Abbildung 5-12: Normiertes Steady-State-Emissionsspektrum von **[Yb]-3** ( $\lambda_{exc} = 300$  nm) in CD<sub>3</sub>OD bei RT.

Die Bestimmung der Lumineszenz-Lebenszeit von **[Yb]-3** zeigt einen monoexponentiellen Zerfall des angeregten Zustands, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine weiteren Ytterbium-Ionen an der äußeren Koordinationsstelle koordiniert sind. Die Lumineszenz-Lebenszeit ( $\tau_{obs}$ ) in CD<sub>3</sub>OD liegt mit 16,5  $\mu$ s im erwarteten Bereich für einen solchen Kryptat und ist ausreichend lang, um **[Yb]-3** zu einem aussichtsreichen Kandidaten für den Energieübertrag auf andere Metallionen zu machen.<sup>[90,93,172]</sup>

## 6 Festkörperstrukturen der Alkalimetall-Doppelkryptate

### 6.1 Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Darstellung von Doppelkryptaten nicht nur mit dem bereits gezeigten Bipyridin-basierten Makrozyklus **6** möglich ist, sondern auch mit dem kleineren Pyridin-basierten Makrozyklus **20**.<sup>[132]</sup> Die Verwendung eines kleineren Makrozyklus ermöglicht die Isolierung von bimetallicen Kryptaten mit sehr kleinen Metallionen wie Lithium ( $\text{Li}^+$ : 0.76 Å (KZ 6)).<sup>[129]</sup>

Die Syntheseroute, welche zur Darstellung von **[Li|Li]-4** in der vorangegangenen Arbeit genutzt wurde, ist in Abbildung 6-1 dargestellt.<sup>[132]</sup>

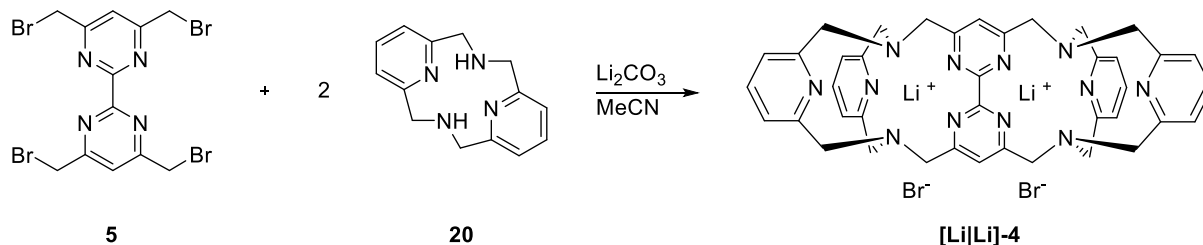


Abbildung 6-1: Darstellung von **[Li|Li]-4** über eine zweifache Makrobicyklisierungsreaktion aus Tetrabromid **5** und Makrozyklus **20**.<sup>[132]</sup>

Inerte Lithium-Komplexe haben in den letzten Jahren vermehrte Aufmerksamkeit im Bereich der medizinischen Diagnostik erhalten. Die Forschung fokussiert sich hier auf Anwendungen, welche die Möglichkeit zur Hyperpolarisierung von  $\text{Li}^+$ -Ionen zur Steigerung der Sensitivität von MRT-Untersuchungen ausnutzen. Als Hyperpolarisierung wird ein Prozess bezeichnet, welcher die Spinpolarisation eines Materials in einem magnetischen Feld über das, anhand der Boltzmann-Verteilung erwartete, Gleichgewicht hinaus ermöglicht.<sup>[210,211]</sup> Das Isotop  $^6\text{Li}$  ist aufgrund seiner langen longitudinalen Relaxationszeit in der Größenordnung von mehreren Minuten besonders gut für diese Anwendung geeignet. Erste Studien zeigen den erfolgreichen Einsatz solcher Verbindungen in der Diagnostik.<sup>[212,213]</sup>

Die weiterführende Untersuchung von **[Li|Li]-4** ist jedoch nicht nur im Hinblick auf einen Einsatz in der medizinischen Diagnostik, sondern auch aus kristallographischer Sicht interessant. Die Festkörperstruktur des bekannten Natrium-Doppelkryptats **[Na|Na]-1** zeigt eine schichtartige Anordnung der Doppelkryptate im Gitter.<sup>[113]</sup> Für anorganische Festkörpermateriale, die im  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp kristallisieren, oder



## Festkörperstrukturen der Alkalimetall-Doppelkryptate

Materialien wie Graphit sind solche Schichtstrukturen häufig anzutreffen.<sup>[214,215]</sup> In diesen Strukturen sind die Atome oder Ionen des Kristalls in Schichten angeordnet, welche durch nicht kovalente Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Interessant ist hier der deutliche Kontrast zwischen den starken kovalenten oder ionischen Bindungen innerhalb einer Schicht und den schwachen Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Schichten. Die Schichten können daher leicht gegeneinander verschoben werden. Als bekanntestes Beispiel hierfür ist sicherlich die Schmierfähigkeit von Graphit mit seiner alltäglichen Verwendung in Bleistiftminen zu nennen.<sup>[216]</sup> Für molekulare Verbindungen hingegen sind solche Schichtstrukturen in der Festkörperstruktur selten zu beobachten.

## 6.2 Festkörperstruktur von [Li|Li]-4

Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit dem bereits vorhandenen Material nach Gasdiffusion von Diethylether in eine methanolische Lösung von [Li|Li]-4 bei Raumtemperatur die Bildung farbloser, nadelförmiger Kristalle beobachtet werden.<sup>[132]</sup>

Die Struktur konnte mittels einer röntgenkristallographischen Untersuchung in der Raumgruppe  $C_2/c$  mit einem R-Faktor von 3.24 % gelöst werden und ist in Abbildung 6-2 gezeigt.

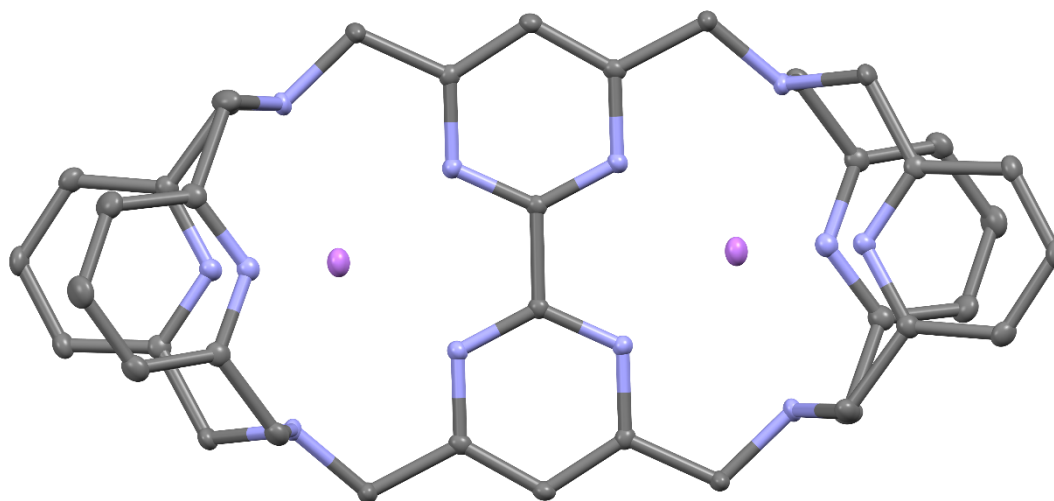


Abbildung 6-2: Festkörperstruktur von [Li|Li]-4. Thermische Ellipsoide (Mercury, 50 % Wahrscheinlichkeit). Wasserstoffatome und freie Bromid-Gegenionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit entfernt. Farbschema: C: grau; N: hellblau; Li: violett (Strukturinformationen, siehe Anhang).

Die  $C_2$ -Symmetrie der Verbindung ist in Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten.<sup>[132]</sup> Der Lithium-Lithium-Abstand in der Festkörperstruktur beträgt etwa 5.8 Å. Dies ist um etwa 1 Å kürzer als der Natrium-Natrium-Abstand in [Na|Na]-1, was aufgrund der kleineren Kavitäten in diesem Doppelkryptat auch zu erwarten ist.<sup>[113]</sup>

Besonders interessant an der erhaltenen Struktur ist, dass auch für [Li|Li]-4 wieder eine Schichtstruktur erhalten wird. Wie in Abbildung 6-3 dargestellt, sind die Doppelkryptat-Einheiten hierbei in einer ersten Schicht angeordnet, wobei die Pyridin-Einheit eines Doppelkryptats mit einer Bipyrimidin-Einheit sowie einer Pyridin-Einheit eines anderen Doppelkryptats überlappen und über nicht kovalente Wechselwirkungen die Schichtstruktur stabilisieren.

## Festkörperstrukturen der Alkalimetall-Doppelkryptate

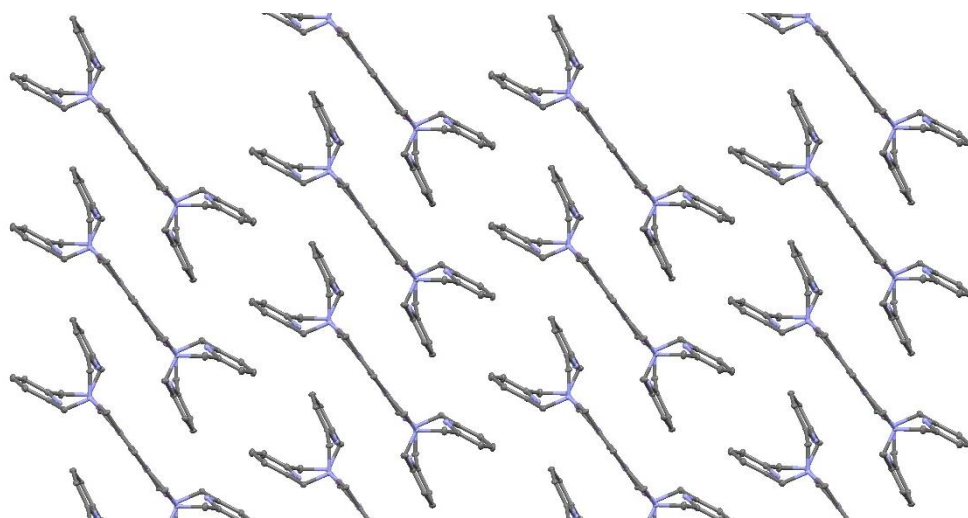


Abbildung 6-3: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **[Li|Li]-4**. Blick auf eine Schicht von Doppelkryptaten. Farbschema: C: grau; N: hellblau; Li: violett.

In einer zweiten Schicht sind wiederum Doppelkryptate in derselben Art angeordnet. Diese Schicht ist jedoch mit einem Torsionswinkel von ca.  $75^\circ$  gegen die Erste gedreht (Abbildung 6-4, links). Die Anionen und Lösemittelmoleküle in der Kristallstruktur sind zwischen diesen Schichten von Doppelkryptaten angeordnet (Abbildung 6-4, rechts).

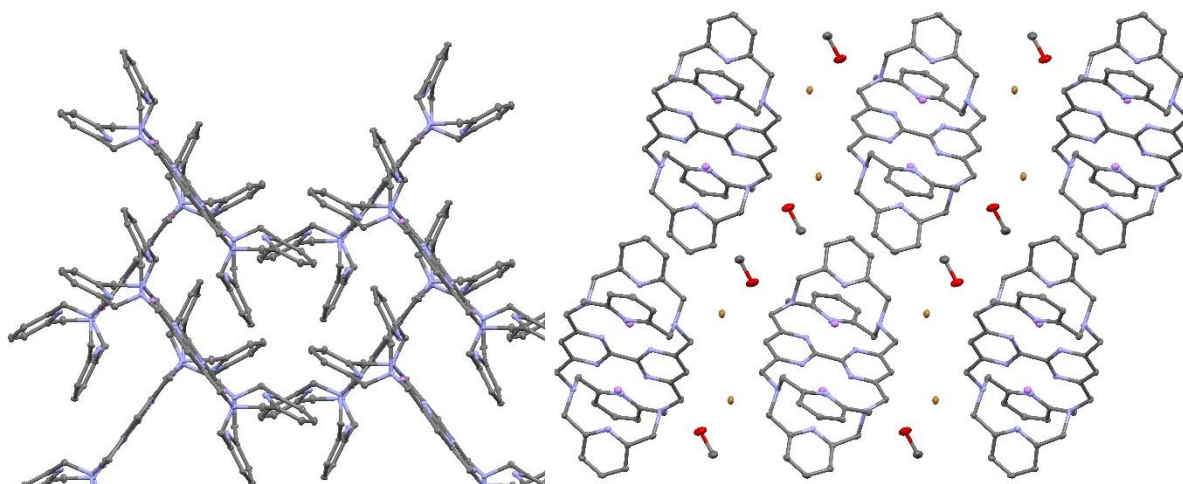


Abbildung 6-4: links) Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **[Li|Li]-4**. Blick auf die beiden gegeneinander gedrehten Schichten an Doppelkryptat-Einheiten. Farbschema: C: grau; N: hellblau; Li: violett. rechts) Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **[Li|Li]-4**. Zwischen den Schichten der Doppelkryptate sind die Anionen und Lösemittelmoleküle angeordnet. Farbschema: C: grau; N: hellblau; Li: violett; Br: orange; O: rot.

In Abbildung 6-5 ist zum Vergleich die literaturbekannte Festkörperstruktur von **[Na|Na]-1** gezeigt.<sup>[113]</sup> Hier kann eine ähnliche Struktur beobachtet werden, wobei hier lediglich eine Schicht an Doppelkryptaten erhalten wird. Die Bipyridin-Einheiten der verschiedenen Doppelkryptate interagieren miteinander und es erscheint auch hier plausibel, dass nicht kovalente Wechselwirkungen die Schichtstruktur stabilisieren

## Festkörperstrukturen der Alkalimetall-Doppelkryptate

(Abbildung 6-5, links). Wiederum sind die Anionen zwischen diesen Schichten von Doppelkryptaten angeordnet (Abbildung 6-5, rechts).

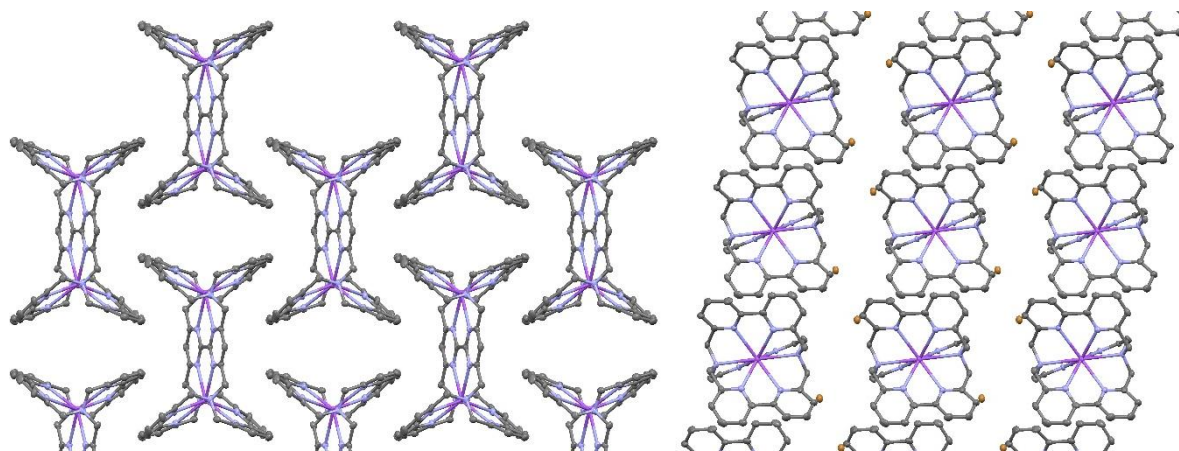


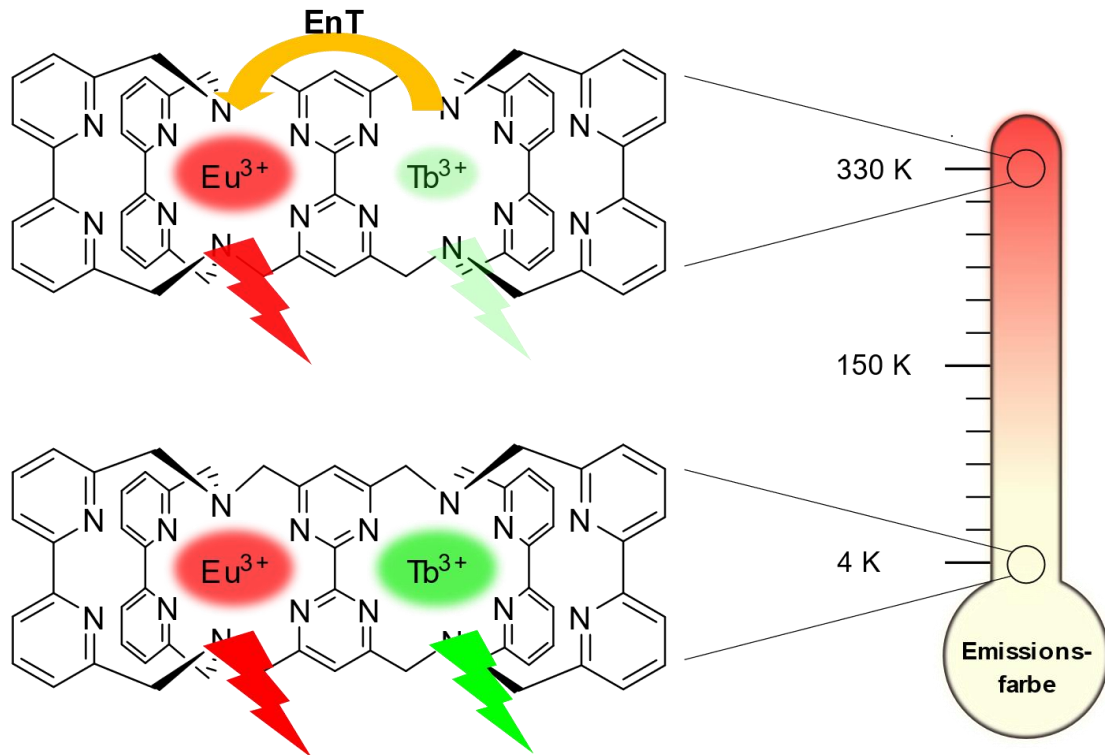
Abbildung 6-5: links) Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **[Na|Na]-1**. Blick auf eine Schicht von Doppelkryptaten. Farbschema: C: grau; N: hellblau; Na: violett. rechts) Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **[Na|Na]-1**. Zwischen den Schichten der Doppelkryptate sind die Anionen angeordnet. Farbschema: C: grau; N: hellblau; Na: violett; Br: orange.<sup>[113]</sup>

Auch für einige mononukleare Kryptate konnten Schichtstrukturen in den Festkörperstrukturen beobachtet werden.<sup>[217]</sup> Diese Schichtstrukturen scheinen ein wiederkehrendes Strukturelement in der Kryptat-Chemie darzustellen und könnten die Schwierigkeiten erklären, die beim Erhalt von Festkörperstrukturen von Kryptaten in bisherigen Arbeiten aufgetreten sind. Hier konnten die Struktur des Kryptat-Kations in hoher Qualität, die Anionen-Zusammensetzung sowie umgebende Lösemittelmoleküle jedoch nicht zufriedenstellend bestimmt werden.<sup>[135]</sup> Für die schwach gebundenen Anionen und Lösemittelmoleküle, welche zwischen den Doppelkryptat-Schichten angeordnet sind, ist plausibel vorstellbar, dass sie in einer Festkörperstruktur über mehrere Positionen im Raum zwischen den Kryptat-Schichten verteilt sind. Diese Fehlordnungen könnten den Kontrast zwischen der exzellenten Qualität der Festkörperstruktur hinsichtlich der Kryptat-Strukturen und der mangelnden Qualität bezüglich der Anionen- und Lösemittelmolekülsituation erklären.

Die schwach gebundenen Lösemittelmoleküle und Anionen, welche die Doppelkryptat-Schichten voneinander trennen, könnten auf der anderen Seite auch das Verschieben der Schichten gegeneinander erleichtern. Diese potenzielle Eigenschaft könnte die Doppelkryptate für Anwendungen, bei denen Monolagen der entsprechenden Verbindungen benötigt werden, interessant machen. Denkbar wären hier beispielsweise Langmuir-Blodgett-Techniken.<sup>[218,219]</sup>

## 7 Zusammenfassung

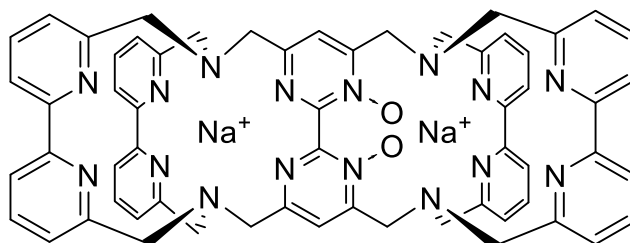
### [Eu|Tb]-1: Ein lumineszentes Thermometer



In dieser Arbeit konnte eine Synthesestrategie zur selektiven Darstellung von heterobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptaten entwickelt und erfolgreich umgesetzt werden. Neben der Darstellung und der herausfordernden Aufreinigung verschiedener Lanthanoid-Doppelkryptate konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Darstellung und Aufreinigung über RP-HPLC von **[Eu|Tb]-1**, dem ersten heterobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptat
- Darstellung und Aufreinigung über RP-HPLC der homobimetallischen Lanthanoid-Doppelkryptate **[Eu|Eu]-1** und **[Tb|Tb]-1** sowie des mononuklearen **[Eu]-1**
- Unterdrückung von Austauschprozessen durch Fluorid-Zugabe
- Effizienter Tb → Eu-Energietransfer in **[Eu|Tb]-1** (63 – 71 %)
- Untersuchung der temperaturabhängigen Lumineszenz von **[Eu|Tb]-1**
- **[Eu|Tb]-1** ist mit einer  $S_r = 1.86 \% \cdot K^{-1}$  bei 225 K sehr gut für den Einsatz als lumineszentes Thermometer geeignet

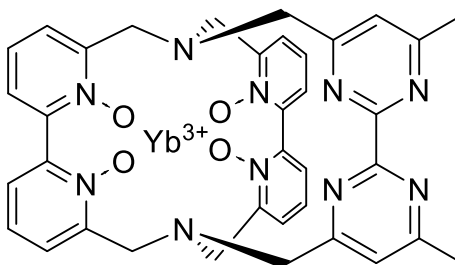
## Doppelkryptate mit verkleinerter Kavität



Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein neuartiges Doppelkryptand-Ligandensystem mit einer verkleinerten Kavität, durch Einführung einer *N,N'*-Dioxid-Einheit an der zentralen Bipyrimidin-Einheit, dargestellt werden. Die Untersuchung der Koordinations-Eigenschaften des Ligandensystems brachte folgende Erkenntnisse:

- Strukturelle Charakterisierung des erhaltenen Doppelkryptats **[Na|Na]-2**
- Klärung der Identität und strukturelle Charakterisierung des ersten heterobimetallischen Natrium-Calcium-Doppelkryptats **[Na|Ca]-2**
- Etablierung einer Syntheseroute für **[Na|Na]-2** ohne Verunreinigung mit Calcium-Salzen
- Darstellung und Aufreinigung über RP-HPLC von **[Eu|Eu]-2**
- Darstellung und Aufreinigung über RP-HPLC sowie über Kristallation von **[Yb]-2**
- Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften von **[Eu|Eu]-2** und **[Yb]-2**

## Kryptate zum Aufbau von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden



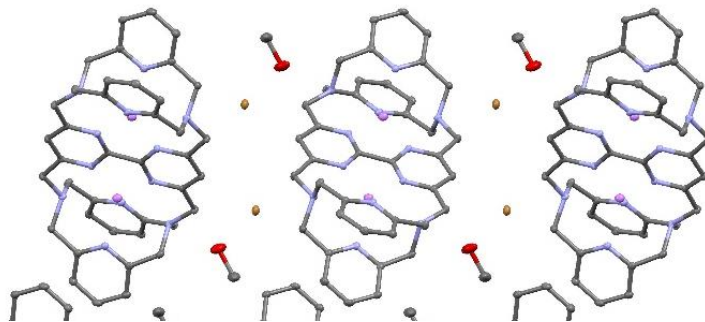
Auf dem Weg zur Darstellung von Lanthanoid-Übergangsmetall-Dyaden gelang in dieser Arbeit die erstmalige Einführung einer Bipyrimidin-Einheit in einen 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-Dioxid-Kryptat.

## Zusammenfassung

- Darstellung des Natrium-Kryptats **[Na]-3** sowie der Lanthanoid-Kryptate **[Lu]-3** und **[Yb]-3**
- Feststellung einer langen Lumineszenz-Lebenszeit für **[Yb]-3** von 16.5  $\mu\text{s}$  in  $\text{CD}_3\text{OD}$
- Mit Makrozyklus **19** konnte ein neuartiger Baustein in der Kryptatchemie dargestellt werden

Die erfolgreiche Darstellung des mononuklearen Lanthanoid-Kryptats **[Yb]-3** mit einer weiteren Koordinationsstelle im Ligandenrückgrat schafft eine aussichtsreiche Plattform zur Darstellung von heterobimetallischen Lanthanoid-Übergangsmetall-Komplexen in zukünftigen Studien.

## Schichtstrukturen in Festkörperstrukturen von Doppelkryptaten



Für **[Li|Li]-4** konnte eine der seltenen Festkörperstrukturen für Kryptate erhalten werden. Sie zeigt, wie bereits **[Na|Na]-1**, eine spannende Schichtstruktur, bei der die Schichten von Doppelkryptaten durch Schichten von Lösemittelmolekülen und Gegenionen getrennt sind.

## 8 Experimentalteil

Um die Nutzung des Experimentalteils dieser Arbeit für spätere Publikationen zu vereinfachen, ist dieses Kapitel in englischer Sprache verfasst.

### 8.1 General

All chemicals were purchased from commercial suppliers and used as received unless stated otherwise. Deuterium contents of deuterated solvents were > 99.8 %. Acetonitrile for the synthesis of the cryptates was HPLC-grade. DMF used for the nickel-catalyzed coupling reaction was peptide-grade. Tetrahydrofuran (THF) for the debromination reaction was SPS-grade (MBraun SPS-800). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was dried by refluxing the solvent over CaH<sub>2</sub> for several hours and afterwards distilling the solvent off. Air-sensitive reactions were carried out under a dry, dioxygen-free atmosphere of Argon (Argon 5.0 Westfalen AG) using Schlenk technique.

Lanthanoid salts with 99.9 % purity (REO, regarding contaminations with different rare earth oxides) were used for the preparation of lanthanoid cryptates.

Column chromatography was performed with silica gel (Macherey & Nagel, 0.040 – 0.063 mm) or aluminium oxide 60 (Acros Organics, neutral, Brockmann I, 40 – 300 µm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was done on silica gel 60 F<sub>254</sub> plates (Merck, coated on aluminium sheets) or aluminium oxide 60 F<sub>254</sub>, neutral plates (Supelco, coated on aluminium sheets).

### 8.2 Methods

#### NMR Spectroscopy

NMR spectra were measured on a Bruker AVIIIHD-300, Bruker AVII+400, Bruker AVII+500, Bruker AVIII-HDX 600 or a Bruker Avance III HDX 700. The chemical shifts ( $\delta$ ) are reported in ppm relative to TMS and the residual solvent signals have been used as internal reference. <sup>1</sup>H broadband decoupled spectra are marked with {<sup>1</sup>H}. Coupling constants *J* are specified in Hz, observed signal multiplicities and broad lines are specified as: s (singlet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet), br (broad).<sup>[220,221]</sup>

#### Mass Spectrometry

Mass spectrometry was performed at the Institute of Organic Chemistry of the Eberhard Karls University of Tübingen. ESI mass spectrometry was performed using



## Experimentalteil

a Bruker amaZon SL. ESI high-resolution mass spectrometry was performed using a Bruker maXis 4G. MALDI mass spectrometry was performed using Bruker Autoflex I and 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) as matrix material.

### RP-HPLC

Analytical reversed-phase HPLC (Lichrospher RP-18e (Merck), 125x4mm-5 $\mu$ m, flow rate: 1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, UV detection at 300 nm) and semi-preparative reversed-phase HPLC (Lichrospher RP-18e (Merck), 250x10mm-10 $\mu$ m, flow rate: 3 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, UV detection at 300 nm) were performed on a Knauer AZURA P6.1L system using one of two programs. All solvents were degassed by ultrasonification prior to use. The samples were dissolved in H<sub>2</sub>O (+1% TFA, v/v) and filtered over a nylon membrane filter (GE Healthcare Life Sciences Whatman™, 0.45  $\mu$ m pore size, 13 mm diameter) in a stainless steel cartridge prior to injection.

Program A:

Mobile Phases: A: H<sub>2</sub>O (+1% TFA, v/v) B: CH<sub>3</sub>CN (HPLC gradient grade)

t / min	0	5	19	25	40	50
%A	85	85	45	45	85	85
%B	15	15	55	55	15	15

Program B:

Mobile Phases: A: H<sub>2</sub>O (+1% TFA, v/v) B: CH<sub>3</sub>CN (HPLC gradient grade)

t / min	0	4	20	21	32	36
%A	85	85	55	55	85	85
%B	15	15	45	45	15	15

### X-Ray Analysis

X-ray data were collected with a Bruker Smart APEX II diffractometer with graphite-monochromatized Mo K $\alpha$  radiation. All measurements and structure refinements were performed by Dr. Hartmut Schubert. The programs used were Bruker's APEX2 v2011.8-0, including SADABS for absorption correction, SAINT for data reduction and SHELXS for structure solution, as well as the WinGX suite of programs version 1.70.01 or the GUI ShelXle, including SHELXL for structure refinement.<sup>[222–226]</sup>

### Photophysical Measurements

UV/VIS spectra were measured on a Jasco V-770 spectrophotometer using quartz cuvettes (1.0 cm pathlength) at room temperature. Typical concentrations of the sample solutions were  $c \approx 10 \mu\text{M}$ . Methanol (gradient grade 99.9%) and KF were purchased from commercial suppliers and used as received without special drying procedures.

Steady state emission spectra at room temperature were acquired on a Horiba Fluorolog-3 DF spectrofluorimeter using 1.0 cm quartz cuvettes. Methanol (gradient grade 99.9 %) and KF were purchased from commercial suppliers and used as received without special drying procedures. The excitation light source was a 450 W continuous xenon lamp. Emission was monitored at  $90^\circ$  using a Hamamatsu R2658P PMT (UV/vis/NIR,  $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 1010 \text{ nm}$ ) or a Hamamatsu R13456P PMT (UV/vis/NIR,  $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 1000 \text{ nm}$ ). Spectral selection was achieved by double grating monochromators (excitation: 1200 grooves/mm, blazed at 330 nm, emission: 1200 grooves/mm, blazed at 500 nm or 950 grooves/mm, blazed at 500 nm). To avoid higher order excitation light, long pass filter glass plates (Schott, 3 mm thickness) were used in the emission beam path when needed.

Temperature-dependent luminescence measurements in the range 4 – 330 K were carried out using the same general instrument configuration as described above but equipped with a closed-cycle helium cryostat CS204-X1.AI operated with a helium compressor module ARS-4HW (Advanced Research Systems) and a temperature controller LS-335 (Lake Shore Cryotronics). The cryostat was configured with high-purity quartz windows (W-X1-HPQ) and with a custom-made copper sample holder for quartz tubes (outer diameter 4 mm, length with cap ca. 2.5 cm) with PTFE caps. The temperature was measured using the standard silicon diode sensors of the cryostat attached to the base of the sample holder. The quartz tubes containing the sample tube is located about 5 cm below this temperature sensor. The entire cryostat volume was evacuated with a regular oil-pump reaching at least  $10^{-2}$  hPa before cooling. Methanol (gradient grade 99.9 %) and Ethanol (gradient grade 99.9 %) and KF were purchased from commercial suppliers and used as received without special drying procedures. The sample solution was degassed using three freeze-pump-thaw-cycles.

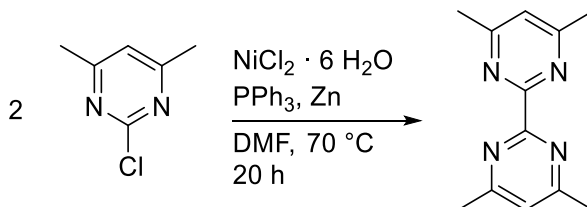
## Experimentalteil

Luminescence lifetimes were determined with the same instrumental setup as described above without using a long pass filter. The light source for these measurements was a xenon flash lamp (pulse width ca. 2  $\mu$ s FWHM). Lifetime data analysis (deconvolution, statistical parameters, etc.) was performed using the software package DAS analysis from Horiba. The decay data were either analyzed by tail-fitting (exclusion of the lamp-puls region) or by iterative reconvolution fitting with the instrument response function (IRF), which was determined using a dilute aqueous dispersion of colloidal silica (Ludox® AM-30). The estimated uncertainties of the obtained lifetimes are  $\pm 10$  %.

### 8.3 Synthetic Procedures

#### 4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyrimidine **8**

The synthesis was performed similarly to a procedure described in the literature.<sup>[98]</sup>

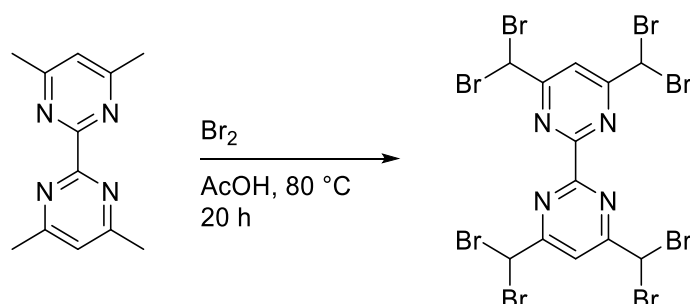


Under Ar,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (8.22 g, 35.1 mmol, 1.0 equiv.) and  $\text{PPh}_3$  (36.8 g, 140 mmol, 4.0 equivs.) were suspended in  $\text{DMF}$  (160 mL). After the blue mixture was degassed by three freeze-pump-thaw cycles, zinc powder (3.21 g, 49.1 mmol, 1.4 equivs.) was added and the reaction mixture was degassed by one additional freeze-pump-thaw cycle. The suspension was stirred under Ar for one hour at room temperature. 4,6-Dimethyl-2-chloropyrimidine **7** (5.00 g, 35.1 mmol, 1.0 equiv.) in degassed  $\text{DMF}$  (30 mL, three freeze-pump-thaw cycles) was added to the brown suspension and the reaction mixture was stirred at  $70^\circ\text{C}$  (bath temperature) for 20 hours. The black suspension was allowed to come to ambient temperature and was poured into 4 M aqueous ammonia (600 mL). The black precipitate was filtered off and the blue filtrate was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 x 200 mL). The combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and volatiles were removed under reduced pressure. The resulting yellow solid was suspended in 1 M  $\text{HCl}$  (130 mL), the colorless precipitate was filtered off and the aqueous phase was extracted with  $\text{DCM}$  (4 x 25 mL). The remaining aqueous phase was brought to  $\text{pH} = 8-9$  with saturated aqueous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution and extracted with  $\text{DCM}$  (3 x 20 mL). The combined organic phases of the second extraction-cycle were dried over  $\text{MgSO}_4$  and volatiles were removed under reduced pressure to yield a slight yellow solid (1.39 g, 6.5 mmol, 37 %). After extraction of the dark solid obtained from filtration with  $\text{DCM}$  (400 mL) and twofold purification according to the procedure described above another portion of the product could be isolated (0.65 g, 3.0 mmol, 17 %). The overall yield is 2.04 g (9.5 mmol, 54 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.13$  (s, 2 H), 2.64 (s, 12 H) ppm.

### 4,4',6,6'-Tetrakis(dibromomethyl)-2,2'-bipyrimidine **10**

The synthesis was performed similarly to a procedure described in the literature.<sup>[98]</sup>



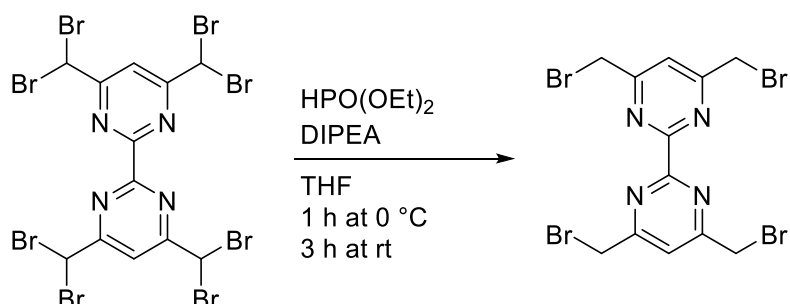
4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyrimidine **8** (1.57 g, 7.3 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in acetic acid (100 mL) and Br<sub>2</sub> (3.0 mL, 9.4 g, 59.0 mmol, 8.0 equivs.) was added at ambient temperature. The reaction mixture was heated to 90 °C (bath temperature) for 30 minutes and stirred at 80 °C (bath temperature) for 20 h. The orange suspension was allowed to come to ambient temperature and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was treated with an aqueous saturated solution of NaHCO<sub>3</sub> (50 mL) and the resulting suspension was extracted with CHCl<sub>3</sub> (4 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was suspended in CHCl<sub>3</sub> (10 mL) for two hours and the solids were filtered off to yield a colorless solid (3.50 g, 4.1 mmol, 57 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.51 (s, 2 H), 6.72 (s, 4 H) ppm.

Note: Heptabromide **9** can be obtained as a side product in varying amounts. The mixture of the hepta- and octabromide can be used for the next reaction step without further purification. However, the heptabromide **9** can be separated from the octabromide **10** via column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>) or crystallization from a CHCl<sub>3</sub> solution at 0 °C.

### 4,4',6,6'-Tetrakis(bromomethyl)-2,2'-bipyrimidine **5**

The synthesis was performed similarly to a procedure described in the literature.<sup>[98]</sup>



The *N,N*-diisopropylethylamine used in the reaction was stirred overnight with KOH.

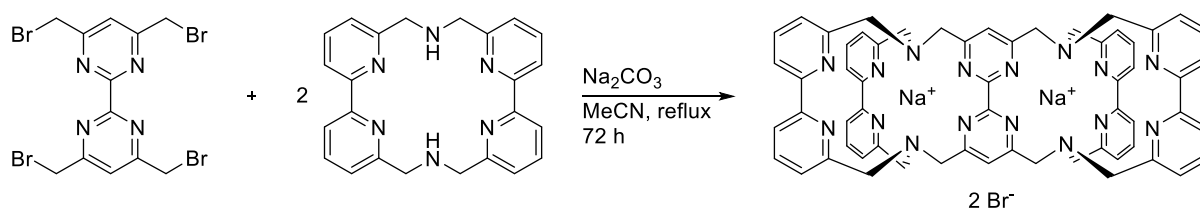
Under Ar, 4,4',6,6'-Tetrakis(dibromomethyl)-2,2'-bipyrimidine **10** (3.00 g, 3.56 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in dry THF (25 mL) and the solution was cooled in an ice bath. Diethyl phosphite (3.68 mL, 3.92 g, 28.4 mmol, 8.0 equivs.) and *N,N*-diisopropylethylamine (4.96 mL, 3.67 g, 28.4 mmol, 8.0 equivs.) were added by syringe. The slightly yellow solution was stirred at 0 °C for 1 h and additional 3 h at ambient temperature. The crude reaction mixture was poured onto crushed ice (50 g) and extracted with CHCl<sub>3</sub> (2 x 200 mL, 2 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was suspended in MeOH (15 mL), the solids were filtered off and suspended again in MeOH (6 mL). After another filtration, the product was obtained as a colorless solid (1.35 g, 2.55 mmol, 72 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.86 (s, 2 H), 4.64 (s, 8 H) ppm.

## Experimentalteil

### Binuclear sodium cryptate [Na|Na]-1

The synthesis was performed similarly to a procedure described in the literature.<sup>[98]</sup>



The macrocycle **6** (88.9 mg, 226  $\mu\text{mol}$ , 2.0 equivs.), 4,4',6,6'-Tetrakis(bromomethyl)-2,2'-bipyrimidine **5** (60.0 mg, 113  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.), and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (119 mg, 1.13 mmol, 10.0 equivs.) were suspended in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (300 mL, HPLC grade). The mixture was heated under reflux for 72 h, cooled to room temperature, and concentrated under reduced pressure. The crude residue was dry loaded onto silica and purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  gradient: 50:1  $\rightarrow$  2:1, detection: UV) to yield a colorless solid (30 mg, 29  $\mu\text{mol}$ , 22 %).

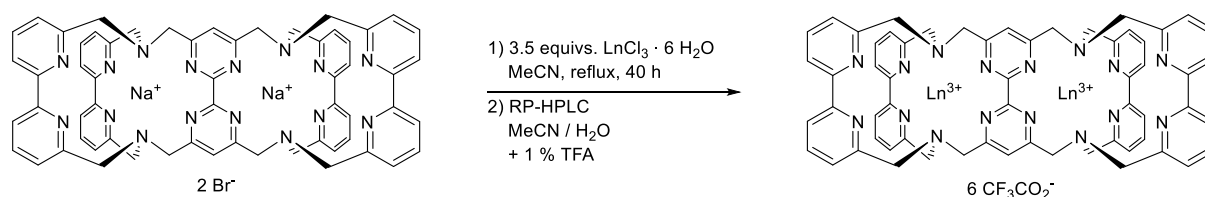
$R_f = 0.10$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  4:1, detection: UV)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 8.05$  (d,  $J = 7.8$  Hz, 8 H), 7.87 (t,  $J = 7.8$  Hz, 8 H), 7.52 (s, 2 H), 7.36 (d,  $J = 7.8$  Hz, 8 H), 3.86 (s, 8 H), 3.82 (s, 16 H) ppm.

MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 520.1$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ).

## Experimentaltteil

### Homobinuclear rare earth cryptates [Ln|Ln]-1



**[Na|Na]-1** (1.0 equiv.) was dissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (ca. 1 mL per 1 mg cryptate, HPLC grade) before  $\text{LnCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (3.5 equivs.) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 40 h. The colorless suspension was allowed to come to ambient temperature and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was redissolved in a mixture of  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{TFA}$  (10/10/0.1; v/v/v) (ca. 3 mg per mL) and purified by preparative HPLC ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ : program A;  $\text{Sm}^{3+}$ : program B) to isolate the binuclear cryptates as colorless solids.

#### **[Eu|Eu]-1:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 13.24$  (br, 4 H), 8.71 (br, 16 H), 7.45 (br, 20 H), 6.88 (br, 8 H) ppm. MALDI-MS (DHB, RP mode, pos. mode):  $m/z = 1604.527$ , 1755.663 (for all peaks: coordinated anions could not be identified unambiguously). MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 875.15$  ( $[\text{M} + 4 \text{CF}_3\text{CO}_2]^{2+}$ ,  $\text{Eu}_2$ -isotope pattern), 545.77 ( $[\text{M} + 3 \text{CF}_3\text{CO}_2]^{3+}$ ,  $\text{Eu}_2$ -isotope pattern).

#### **[Tb|Tb]-1:**

MALDI-MS (DHB, RP mode, pos. mode):  $m/z = 1617.249$ , 1646.061, 1770.270 (for all peaks: coordinated anions could not be identified unambiguously).

#### **[Sm|Sm]-1:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.96$  (br s), 7.82 (br s), 7.04 (br s), 3.57 (br s) ppm. MALDI-MS (DHB, RP mode, pos. mode):  $m/z = 1601.274$ , 1630.152, 1753.358 (for all peaks:  $\text{Sm}_2$ -isotope pattern; coordinated anions could not be identified unambiguously). MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 874.09$  ( $[\text{M} + 4 \text{CF}_3\text{CO}_2]^{2+}$ ,  $\text{Sm}_2$ -isotope pattern).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.96$  (br s), 7.82 (br s), 7.04 (br s), 3.57 (br s) ppm.



## Experimentalteil

Isolated as side product:

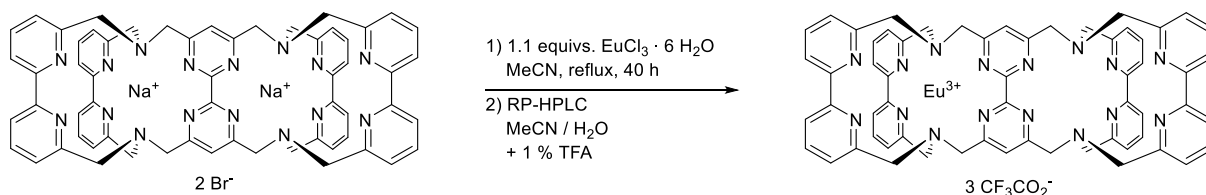
### **[Sm]-1:**

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 8.07 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4 H), 7.89 (m, 8 H), 7.77 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 4H), 7.36 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 7.27 (s, 2H), 6.97 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 4.15-3.55 (m, 24H) ppm.

MS (ESI, pos. mode):  $m/z$  = 427.44,  $[\text{M} + \text{Na} + \text{CF}_3\text{CO}_2]^{3+}$ , Sm-isotope pattern), 697.66 ( $[\text{M} + \text{Na} + 2 \text{CF}_3\text{CO}_2]^{2+}$ , Sm-isotope pattern).

## Experimentaltteil

### Mononuclear rare earth cryptate [Eu]-1

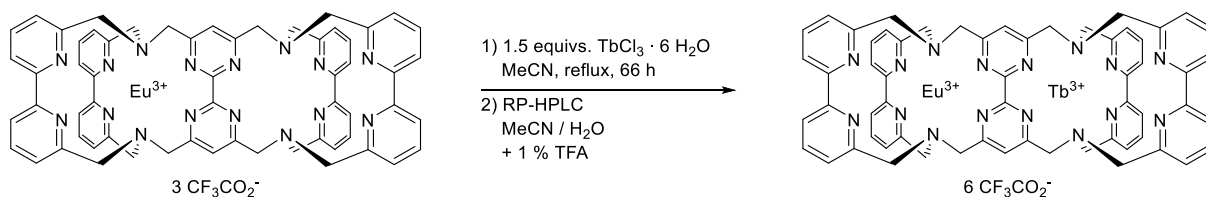


**[Na|Na]-1** (5.0 mg, 4.2  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) was dissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (8 mL, HPLC grade) before  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (1.7 mg, 4.6  $\mu\text{mol}$ , 1.1 equivs.) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 40 h. The colorless suspension was allowed to come to ambient temperature and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was redissolved in a mixture of  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{TFA}$  (10/10/0.1; v/v/v) (ca. 2 mg per mL) and purified by preparative HPLC (program B) to isolate the mononuclear cryptate **[Eu]-1** as a colorless solid (2.1 mg).

MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 664.15$  ( $[\text{M} + \text{Na} + \text{CF}_3\text{CO}_2 + \text{HCO}_2]^{2+}$ , Eu-isotope pattern), 698.12 ( $[\text{M} + \text{Na} + 2 \text{CF}_3\text{CO}_2]^{2+}$ , Eu-isotope pattern).

## Experimentalteil

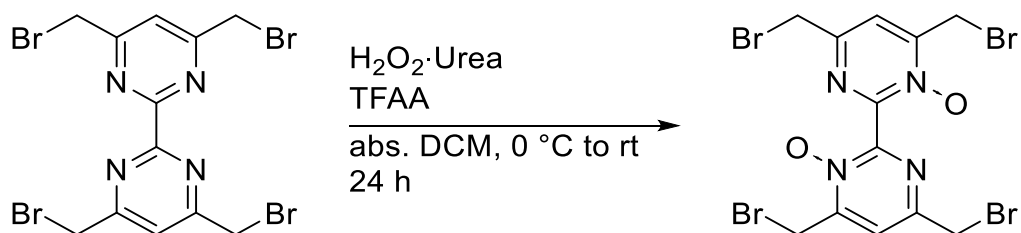
### Heterobinuclear rare earth cryptate [Eu|Tb]-1



**[Eu]-1** (1.8 mg, 1.1  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) was dissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL, HPLC grade) and  $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (0.6 mg, 1.7  $\mu\text{mol}$ , 1.5 equivs.) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 66 h. The white suspension was allowed to come to ambient temperature and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was redissolved in a mixture of  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{TFA}$  (10/10/0.1; v/v/v) (ca. 3 mg per mL) and purified by preparative HPLC (program B) to isolate the binuclear cryptate **[Eu|Tb]-1** as a colorless solid (0.8 mg).

MALDI-MS (DHB, RP mode, pos. mode):  $m/z = 1610.183, 1639.095, 1763.107$  (for all peaks: Eu-Tb-isotope pattern; coordinated anions could not be identified unambiguously).

**4,4',6,6'-Tetrakis(bromomethyl)-(2,2'-bipyrimidine)-1,1'-dioxide 13**



Under Ar,  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{urea}$  (852 mg, 9.0 mmol, 6.0 equivs.) was suspended in dry DCM (40 mL) and cooled in an ice bath. TFAA (1.2 mL, 9.0 mmol, 6.0 equivs.) was added dropwise under constant cooling. 4,4',6,6'-Tetrakis(bromomethyl)-2,2'-bipyrimidine **5** (800 mg, 1.5 mmol, 1.0 equiv.) was added in portions and the mixture was stirred under constant cooling for 30 min. Then the mixture was allowed to come to ambient temperature and stirred for 24 h. After  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) and slowly  $\text{NaHCO}_3$  (20 mL) were added, the aqueous phase was extracted with DCM (3 x 30 mL), the combined organic layers were dried over  $\text{MgSO}_4$  and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ : 100:1, detection: UV) to yield a colorless solid (719 mg, 1.28 mmol, 85 %).

$R_f = 0.21$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  50:1, detection: UV)

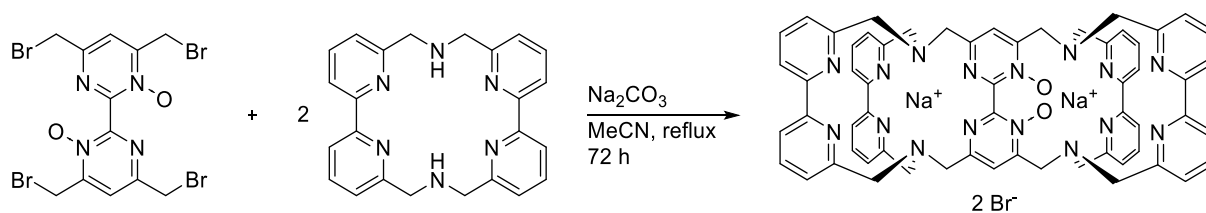
$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 8.15$  (s, 2 H), 4.78 (d,  $J = 1.9$  Hz, 4 H), 4.74 (d,  $J = 0.7$  Hz, 4 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 155.4, 151.5, 151.3, 123.0, 31.6, 23.9$  ppm.

MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 600.8$  ( $[\text{M}+\text{K}]^+$ ,  $\text{Br}_2$ -isotope pattern), 584.8 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ,  $\text{Br}_2$ -isotope pattern), 562.8 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $\text{Br}_2$ -isotope pattern).

## Experimentaltteil

### Binuclear sodium cryptate [Na|Na]-2



#### Version A):

The macrocycle **6** (100.0 mg, 253  $\mu\text{mol}$ , 2.0 equivs.), 4,4',6,6'-tetrakis(bromomethyl)-2,2'-bipyrimidine-1,1'-dioxide **13** (71.2 mg, 126  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.), and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (133.5 mg, 1.26 mmol, 10.0 equivs.) were suspended in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (350 mL, HPLC grade). The mixture was heated under reflux for 72 h, filtered hot and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ : 9:1, detection: UV) to yield a slight yellow solid (55 mg).

This procedure leads to the calcium-contaminated product (see Chapter 4.3) therefore no yield was calculated. To circumvent this problem a modified synthetic approach with a different purification procedure (Version B) was established.

$R_f = 0.15$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  9:1, detection: UV)

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 8.02 - 7.83$  (m, 16 H), 7.81 (s, 2 H), 7.48 (d, 2 H,  $J = 7.6$  Hz), 7.47 (d, 2 H,  $J = 7.4$  Hz), 7.40 (d, 4 H,  $J = 7.7$  Hz), 4.35 (d, 2 H,  $J = 14.4$  Hz), 4.13 (d, 2 H,  $J = 12.8$  Hz), 4.00 (d, 2 H,  $J = 14.6$  Hz), 3.95 (d, 2 H,  $J = 17.1$  Hz), 3.92 (d, 2 H,  $J = 16.9$  Hz), 3.90 (d, 2 H,  $J = 16.0$  Hz), 3.87 (d, 2 H,  $J = 14.6$  Hz), 3.82 (d, 2 H,  $J = 14.5$  Hz), 3.74 (d, 2 H,  $J = 14.6$  Hz), 3.67 (d, 2 H,  $J = 13.0$  Hz), 3.47 (d, 2 H,  $J = 13.4$  Hz), 3.46 (d, 2 H,  $J = 12.9$  Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 160.1, 160.0, 159.9, 159.0, 158.2, 157.6, 157.5, 157.0, 156.9, 156.8, 152.6, 139.8, 139.8, 139.7, 139.4, 125.8, 125.8, 125.7, 125.6, 124.3, 123.2, 122.5, 122.3, 122.3, 62.1, 61.4, 61.0, 59.9, 57.9, 54.7$  ppm.

$^{23}\text{Na-NMR}$  (79.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = -2.64$  (s) ppm.

MS (ESI, pos. Mode):  $m/z = 536.1$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ).

## Experimentalteil

### Version B):

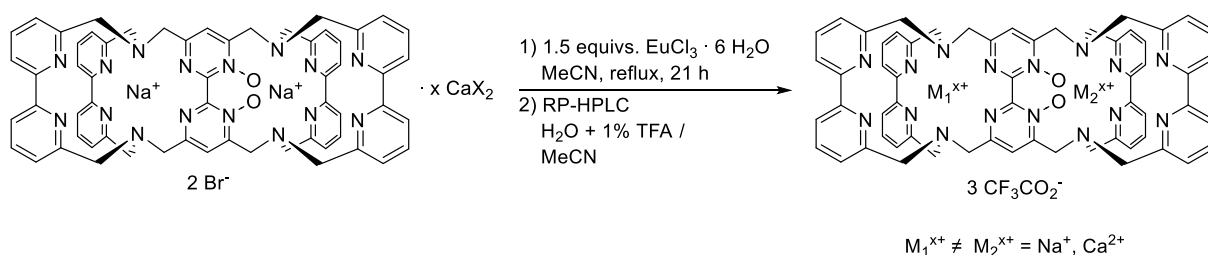
The macrocycle **6** (75.0 mg, 190  $\mu\text{mol}$ , 2.0 equivs.), 4,4',6,6'-Tetrakis(bromomethyl)-2,2'-bipyrimidine-1,1'-dioxide **13** (53.2 mg, 95.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.), and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (202 mg, 1.9 mmol, 20.0 equivs.) were suspended in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (300 mL, HPLC grade). The mixture was heated under reflux for 72 h, filtered hot and the filtrate was concentrated under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ : 15:1, detection: UV) to yield a slight yellow solid (24.1 mg, 19.5  $\mu\text{mol}$ , 20 %).

$R_f = 0.11$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  15:1, detection: UV)

Nmr and MS data are the same as for procedure A.

## Experimentaltteil

### Heterobinuclear cryptate [Na|Ca]-2



**[Na|Na]-2** (3.0 mg, 2.4  $\mu\text{mol}$ , 1.0 equiv.) was dissolved in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 mL, HPLC grade) before  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (3 mg, 8.4  $\mu\text{mol}$ , 3.5 equivs.) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 21 h. The off white suspension was allowed to come to ambient temperature and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was redissolved in a mixture of  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{TFA}$  (10/10/0.1; v/v/v) (ca. 2 mg per mL) and purified by preparative HPLC (program B) to isolate the heterobinuclear cryptate **[Na|Ca]-2** as a colorless solid (2.1 mg, 1.9  $\mu\text{mol}$ , 80 %).

$^1\text{H-NMR}$  (700 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 8.36$  (d, 2 H,  $J = 8.0$  Hz), 8.33 (d, 2 H,  $J = 8.0$  Hz), 8.09 (t, 2 H,  $J = 7.8$  Hz), 8.06 (t, 2 H,  $J = 7.8$  Hz), 8.01 (d, 2 H,  $J = 7.8$  Hz), 7.99 (d, 2 H,  $J = 7.8$  Hz), 7.95 (s, 2 H), 7.88 (t, 2 H,  $J = 7.7$  Hz), 7.83 (t, 2 H,  $J = 7.8$  Hz), 7.60 (d, 2 H,  $J = 7.8$  Hz), 7.60 (d, 2 H,  $J = 7.6$  Hz), 7.40 (d, 4 H,  $J = 7.3$  Hz), 4.44 (d, 2 H,  $J = 14.8$  Hz), 4.43 (d, 2 H,  $J = 14.5$  Hz), 4.28 (d, 2 H,  $J = 13.3$  Hz), 4.10 (d, 2 H,  $J = 15.3$  Hz), 4.06 (d, 2 H,  $J = 14.3$  Hz), 4.00 (d, 2 H,  $J = 17.9$  Hz), 3.96 (d, 2 H,  $J = 15.2$  Hz), 3.96 (d, 2 H,  $J = 18.1$  Hz), 3.84 (d, 2 H,  $J = 14.6$  Hz), 3.83 (d, 2 H,  $J = 14.6$  Hz), 3.76 (d, 2 H,  $J = 14.8$  Hz), 3.61 (d, 2 H,  $J = 13.1$  Hz) ppm.

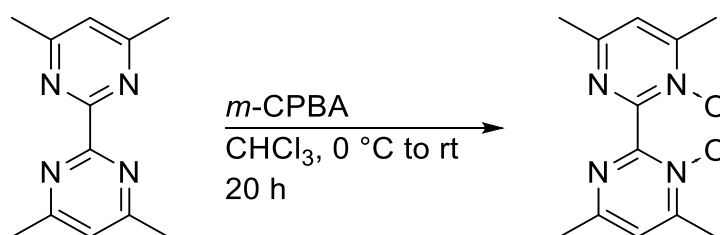
$^{13}\text{C-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 161.1, 160.1, 160.5, 159.6, 159.2, 157.1, 156.6, 156.0, 155.9, 154.8, 154.7, 141.4, 141.0, 139.8, 139.7, 126.4, 126.3, 125.6, 125.6, 124.8, 123.0, 122.8, 122.3, 122.2, 61.5, 61.4, 61.0, 59.9, 58.2, 55.4$  ppm.

$^{23}\text{Na-NMR}$  (79.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = -2.67$  (s) ppm.

MS (ESI, pos. Mode):  $m/z = 601.2$  ( $[\text{M}]^{2+}$ ).

**4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyrimidine-1,1'-dioxide 18**

The synthesis was performed similarly to a procedure described in the literature.<sup>[40]</sup>



4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyrimidine **8** (1.8 g, 8.4 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (40 mL) and cooled in an ice bath. A solution of *m*-CPBA (77 wt%, 5.8 g, 34 mmol, 4.0 equivs.) in CHCl<sub>3</sub> (100 mL) was added dropwise. The mixture was allowed to come to ambient temperature and stirred for 20 h. A saturated aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution (200 mL) was added, and the resulting suspension was stirred vigorously. The aqueous phase was extracted with CHCl<sub>3</sub> (3 x 30 mL), the combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH: 15:1, detection: UV) to yield a colorless solid (1.48 g, 6.0 mmol, 72 %).

R<sub>f</sub> = 0.50 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 9:1, detection: UV)

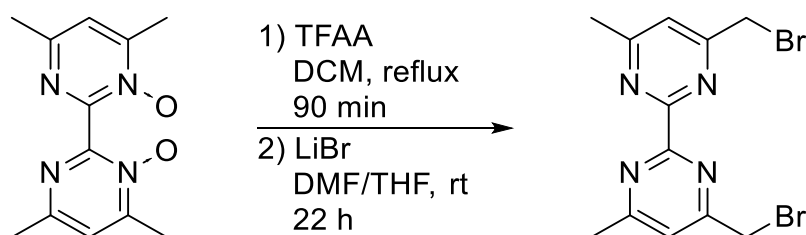
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.25 (s, 2 H), 2.57 (s, 6 H), 2.55 (s, 6 H) ppm.

MS (ESI, pos. Mode): m/z = 515.08 ([2 M+Na]<sup>+</sup>), 269.03 ([M+Na]<sup>+</sup>), 247.05 ([M+H]<sup>+</sup>).



### 4,4'-Bis(bromomethyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyrimidine **17**

The synthesis was performed similarly to a procedure described in the literature.<sup>[40]</sup>



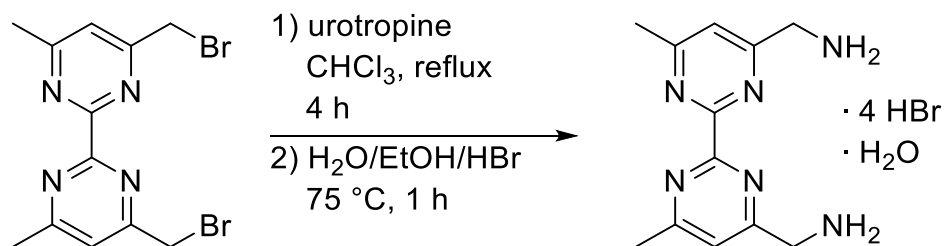
Under Argon, 4,4',6,6'-Tetramethyl-2,2'-bipyrimidine-1,1'-dioxide **18** (860 mg, 3.7 mmol, 1.0 equiv.) was dissolved in dry DCM (16 mL). TFAA (16.5 mL, 110 mmol, 30.0 equivs.) was added dropwise and the resulting orange solution was heated to reflux for 90 min. All volatiles were removed under reduced pressure and the remaining brown residue was again dissolved in a mixture of dry DMF (16 mL) and dry THF (12 mL). LiBr (3.51 g, 40.6 mmol, 11.0 equivs.) was added and the mixture was stirred at room temperature for 22 h. All volatiles were removed under reduced pressure and the remaining red-brown oily residue was suspended in DCM (50 mL) and the suspension was washed with H<sub>2</sub>O (3x 50 mL), the combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and volatiles were removed under reduced pressure. The crude residue was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH: 25:1, detection: UV) to yield an off-white solid (393 mg, 1.06 mmol, 28 %).

R<sub>f</sub> = 0.55 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 9:1, detection: UV)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.54 (s, 2 H), 4.62 (s, 4 H), 2.76 (s, 6 H) ppm.

MS (ESI, pos. mode): m/z = 372.98 ([M+H]<sup>+</sup>).

**(6,6'-Dimethyl-(2,2'-bipyrimidine)-4,4'-diyl)dimethanamine tetrahydrobromid hydrate 16**

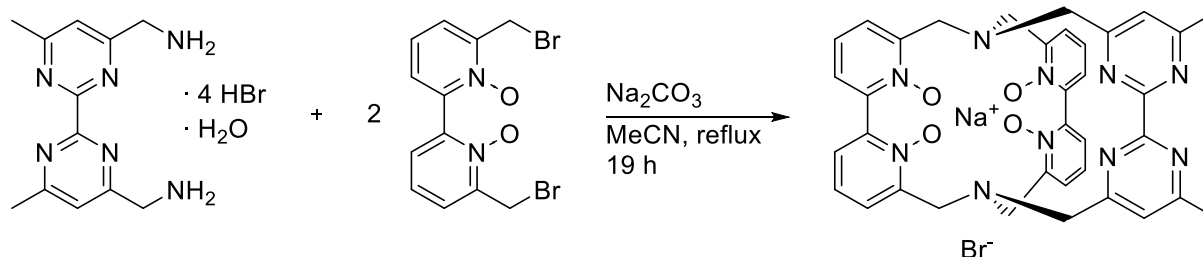


4,4'-Bis(bromomethyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyrimidine **17** (183.6 mg, 49.0  $\mu$ mol, 1.0 equiv.) was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (7 mL) and heated to reflux. A solution of urotropine (150 mg, 1.1 mmol, 2.2 equivs.) in CHCl<sub>3</sub> (6 mL) was added dropwise and the mixture was refluxed for 4 h. The mixture was allowed to come to room temperature, the red-brown precipitate was filtered off and washed with cold CHCl<sub>3</sub> (3 mL). The solid was dissolved in a mixture of EtOH (0.33 mL), H<sub>2</sub>O (1.43 mL) and aqueous HBr (48 %, 0.25 mL) and heated at 75 °C (bath temperature) for 1 h. The mixture was allowed to come to room temperature, the light brown precipitate was filtered off and washed with cold EtOH (2 mL) to yield a colorless solid (75.1 mg, 130  $\mu$ mol, 26 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO):  $\delta$  = 8.44 (s, br, 6 H) 7.61 (s, 2 H), 4.30 (s, 4 H), 2.60 (s, 6 H) ppm.

MS (ESI, pos. mode): m/z = 276.12 (M+Na<sup>+</sup>), 245.12 (M+H<sup>+</sup>).

**Sodium cryptate [Na]-3**



(6,6'-Dimethyl-(2,2'-bipyrimidine)-4,4'-diyl)dimethanamine tetrahydrobromid hydrate **16** (95.0 mg, 160  $\mu\text{mol}$ , 1 equiv.), 6,6'-bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide **15** (121 mg, 328  $\mu\text{mol}$ , 2.0 equivs.) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (172 mg, 1.62 mmol, 10.0 equivs.) were suspended in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (140 mL, HPLC grade). The mixture was heated under reflux for 19 h, cooled to room temperature and filtered off hot. All volatiles were removed under reduced pressure and the crude residue was purified by column chromatography ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ : 15:1, detection: UV) to yield a colorless solid (55.1 mg, 80  $\mu\text{mol}$ , 49 %).

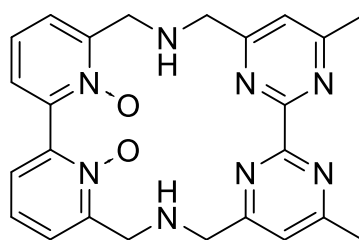
$R_f = 0.32$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  9:1, detection: UV)

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.88$  (dd, 2 H,  $J = 7.3$  Hz,  $J = 2.4$  Hz), 7.78 (dd, 2 H,  $J = 7.8$  Hz,  $J = 2.0$  Hz), 7.71-7.65 (m, 6 H), 7.56-7.51 (m, 4 H), 4.34 (d, 2 H,  $J = 12.0$  Hz), 4.23 (d, 2 H,  $J = 12.0$  Hz), 3.85 (d, 2 H,  $J = 13.8$  Hz), 3.68 (d, 2 H,  $J = 14.1$  Hz), 3.52 (dd, 4 H,  $J = 12.3$  Hz,  $J = 3.5$  Hz), 2.64 (s, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 168.6$ , 171.1, 149.4, 149.2, 131.2, 130.7, 129.6, 128.9, 127.4, 122.8, 61.1, 55.6, 55.3, 23.7 ppm.

MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 691.14$  ( $\text{M}^+$ ), 675.16 ( $[\text{M}-\text{O}]^+$ ), 346.07 ( $[\text{M}+\text{H}]^{2+}$ ), 338.08 ( $[\text{M}+\text{H}-\text{O}]^{2+}$ ).

As a side product the macrocycle **19** was obtained (4.1 mg, 8.6  $\mu\text{mol}$ , 5 %).



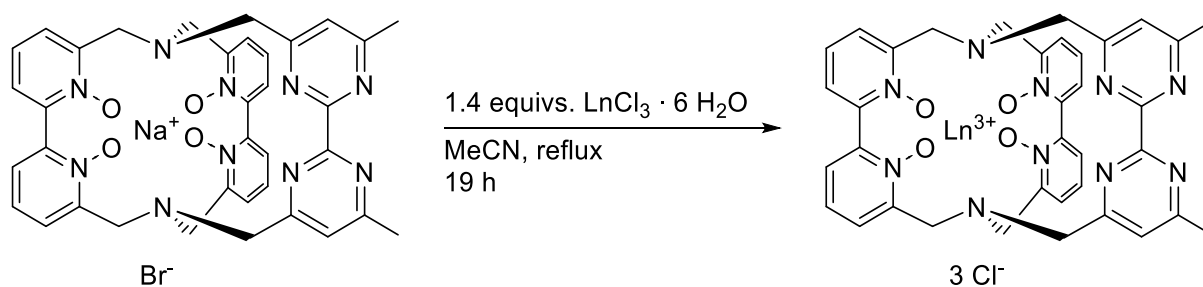
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 7.77$ -7.72 (m, 4H), 7.60 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2 H), 7.44 (s, 2 H), 4.36 (d,  $J = 12.7$  Hz, 2 H), 3.94 (d,  $J = 2.0$  Hz, 4 H), 3.87 (d,  $J = 12.9$  Hz, 2 H), 2.65 (s, 6H) ppm.

## Experimentalteil

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 169.7, 167.5, 148.7, 144.2, 128.0, 126.9, 126.7, 119.7, 52.4, 48.9, 22.3$  ppm.

MS (ESI, pos. mode):  $m/z = 479.12$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ).

### Lanthanoid cryptates [Ln]-3



**[Na]-3** (1.0 equiv.) was dissolved in CH<sub>3</sub>CN (ca. 1 mL per 2 mg cryptate, HPLC grade) before LnCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (1.4 equivs.) was added. The reaction mixture was heated under reflux for 19 h. The colorless suspension was filtered off hot. The crude residue was redissolved in a minimal amount of MeOH, overlaid with Et<sub>2</sub>O and the residue was filtered off to isolate the lanthanoid cryptate as an orange solid.

**[Lu]-3**: yield: 5.8 mg.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): δ = 8.32 (d, 2 H, *J* = 7.5 Hz), 8.31 (d, 2 H, *J* = 7.4 Hz), 8.22-8.15 (m, 8 H), 7.93 (s, 2 H), 4.58 (d, *J* = 15.6 Hz, 2 H), 4.44 (d, *J* = 15.5 Hz, 2 H), 4.40-4.33 (m, 6H), 4.23 (d, *J* = 13.3 Hz, 2 H), 2.76 (s, 6 H) ppm.

MS (ESI, pos. mode): *m/z* = 444.02 ([M+ HCO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>).

**[Yb]-3**: yield: 4.2 mg.

For the <sup>1</sup>H NMR spectrum see (Abbildung 5-11).

MS (ESI, pos. mode): *m/z* = 443.52 ([M+HCO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, Yb<sup>3+</sup> isotope pattern).

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] R. E. Connick, *J. Chem. Soc.* **1949**, 235–241.
- [2] J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048–1077.
- [3] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, in *Lanthan. Lumin. Photophysical, Anal. Biol. Asp.* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer Berlin, Heidelberg, **2011**, pp. 1–45.
- [4] D. G. Karraker, *J. Chem. Education* **1970**, *47*, 424–430.
- [5] M. Seitz, A. G. Oliver, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11153–11160.
- [6] P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, R. Spezia, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4572–4579.
- [7] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 104–109.
- [8] J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47.
- [9] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, in *Compr. Inorg. Chem. II* (Eds.: J. Reedijk, K. Poepelmeier), Elsevier Ltd, **2013**, pp. 339–398.
- [10] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2729–2755.
- [11] J.-C. G. Bünzli, *J. Lumin.* **2016**, *170*, 866–878.
- [12] M. Sy, A. Nonat, N. Hildebrandt, L. J. Charbonnière, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5080–5095.
- [13] S. T. Liddle, J. Van Slageren, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655–6669.
- [14] S. W. Allison, G. T. Gillies, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 2615–2650.
- [15] B. Golesorkhi, H. Nozary, A. Fürstenberg, C. Piguet, *Mater. Horizons* **2020**, *7*, 1279–1296.
- [16] M. C. Heffern, L. M. Matosziuk, T. J. Meade, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 4496–4539.
- [17] E. Kreidt, W. Leis, M. Seitz, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1346.
- [18] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1266–1267.
- [19] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214–217.

## Literaturverzeichnis

- [20] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201–228.
- [21] J. F. Joung, M. Han, M. Jeong, S. Park, *Sci. Data* **2020**, *7*, 295.
- [22] E. Kreidt, C. Kruck, M. Seitz, in *Handb. Phys. Chem. Rare Earths, Vol. 53*, Elsevier, **2018**, pp. 35–79.
- [23] S. Sato, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1955–1962.
- [24] M. Latva, H. Takalob, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149–169.
- [25] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4799–4829.
- [26] M. S. Tremblay, M. Halim, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7570–7577.
- [27] K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6413–6416.
- [28] R. T. Wegh, H. Donker, E. V.D. Van Loef, K. D. Oskam, A. Meijerink, *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 1017–1019.
- [29] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–173.
- [30] F. Wang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 976–989.
- [31] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885–2888.
- [32] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889–2892.
- [33] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [34] “The Nobel Prize in Chemistry 1987,” can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary>, **2023**.
- [35] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 200–204.
- [36] J. Rodriguz-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 2264–2269.
- [37] B. Alpha, E. Anklam, R. Deschenaux, J.-M. Lehn, M. Pietraskiewicz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1042–1052.
- [38] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 546–558.

## Literaturverzeichnis

- [39] B. Alpha, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1266–1267.
- [40] J.-M. Lehn, J.-B. Regnouf de Vains, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2209–2212.
- [41] S. Faulkner, A. Beeby, M.-C. Carrié, A. Dadabhoy, A. M. Kenwright, P. G. Sammes, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 187–190.
- [42] C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334–14335.
- [43] N. Alzakhem, C. Bischof, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9343–9349.
- [44] J. Scholten, G. A. Rosser, J. Wahsner, N. Alzakhem, C. Bischof, F. Stog, A. Beeby, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13915–13917.
- [45] C. Doffek, N. Alzakhem, C. Bischof, J. Wahsner, T. Güden-Silber, J. Lügger, C. Platas-Iglesias, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16413–16423.
- [46] C. Doffek, M. Seitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9719–9721.
- [47] M. F. K. Trautnitz, C. Doffek, M. Seitz, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2179–2186.
- [48] J.-M. Lehn, C. O. Roth, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 572–578.
- [49] C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *2*, 14334–14335.
- [50] L. Prodi, M. Maestri, V. Balzani, J.-M. Lehn, C. Roth, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 45–50.
- [51] C. Doffek, N. Alzakhem, M. Molon, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4539–4545.
- [52] E. Kreidt, C. Dee, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8752–8754.
- [53] G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis, O. Roubeau, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 537–546.
- [54] K. Liu, X. Zhang, X. Meng, W. Shi, P. Cheng, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2423–2439.
- [55] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 395–465.
- [56] F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278–3288.



- [57] H. H. Gorris, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3584–3600.
- [58] M. V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta* **2014**, *832*, 1–33.
- [59] Y. Hasegawa, Y. Kitagawa, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 7494–7511.
- [60] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139–173.
- [61] T. Soukka, T. Rantanen, K. Kuningas, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 188–200.
- [62] I. Hyppänen, S. Lahtinen, T. Ääritalo, J. Mäkelä, J. Kankare, T. Soukka, *ACS Photonics* **2014**, *1*, 394–397.
- [63] S. Faulkner, M. Tropiano, in *Lumin. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.* (Ed.: Ana de Bettencourt-Dias), John Wiley & Sons, Ltd., **2014**, pp. 331–358.
- [64] T. Gorai, W. Schmitt, T. Gunnlaugsson, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 770–784.
- [65] H. Dong, S. R. Du, X. Y. Zheng, G. M. Lyu, L. D. Sun, L. D. Li, P. Z. Zhang, C. Zhang, C. H. Yan, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10725–10815.
- [66] S. Gai, C. Li, P. Yang, J. Lin, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2343–2389.
- [67] I. Hernández, N. Pathumakanthar, P. B. Wyatt, W. P. Gillin, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5356–5360.
- [68] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 153–155.
- [69] A. Nonat, T. Liu, O. Jeannin, F. Camerel, L. J. Charbonnière, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3784–3792.
- [70] A. L. Bellucci, L. Fioravanti, L. Armelao, F. Marchetti, F. Pineider, S. Samaritani, L. Labella, *Chem. Eur. J* **2023**, *29*, e2022028.
- [71] D. Aguilà, L. A. Barrios, V. Velasco, O. Roubeau, A. Repollés, P. J. Alonso, J. Sesé, S. J. Teat, F. Luis, G. Aromí, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14215–14222.
- [72] E. Macaluso, M. Rubín, D. Aguilà, A. Chiesa, L. Barrios, J. I. Martínez, P. J. Alonso, O. Roubeau, F. Luis, G. Aromí, S. Carretta, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10337–10343.

## Literaturverzeichnis

- [73] D. Maniaki, D. Garay-Ruiz, L. A. Barrios, D. O. T. A. Martins, D. Aguilà, F. Tuna, D. Reta, O. Roubeau, C. Bo, G. Aromí, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 5574–5581.
- [74] K. Zeckert, J. Hamacek, J.-P. Rivera, S. Floquet, A. Pinto, M. Borkovec, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11589–11601.
- [75] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8197–8206.
- [76] D. Aguilà, V. Velasco, L. A. Barrios, J. González-Fabra, C. Bo, S. J. Teat, O. Roubeau, G. Aromí, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8429–8439.
- [77] F. Artizzu, F. Quochi, L. Marchiò, M. Saba, A. Serpe, A. Mura, M. L. Mercuri, G. Bongiovanni, P. Deplano, *MRS Adv.* **2016**, *1*, 2683–2688.
- [78] S. Faulkner, S. J. A. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10526–10527.
- [79] T. J. Sørensen, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2054–2059.
- [80] M. P. Placidi, A. J. L. Villaraza, L. S. Natrajan, D. Sykes, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9916–9917.
- [81] T. J. Sørensen, S. Faulkner, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2493–2501.
- [82] T. J. Sørensen, M. Tropiano, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2165–2172.
- [83] T. J. Sørensen, M. Tropiano, O. A. Blackburn, J. A. Tilney, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 783–785.
- [84] L. S. Natrajan, A. J. L. Villaraza, A. M. Kenwright, S. Faulkner, *Chem. Commun.* **2009**, 6020–6022.
- [85] M. S. Tremblay, D. Sames, *Chem. Commun.* **2006**, 4116–4118.
- [86] M. Suchý, A. X. Li, R. Bartha, R. H. E. Hudson, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1087–1090.
- [87] I. Mamedov, T. N. Parac-Vogt, N. K. Logothetis, G. Angelovski, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 5721–5727.
- [88] U. Cosentino, A. Villa, D. Pitea, G. Moro, V. Barone, A. Maiocchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4901–4909.

## Literaturverzeichnis

- [89] N. Souri, P. Tian, A. Lecointre, Z. Lemaire, S. Chafaa, J.-M. Strub, S. Cianfèrani, M. Elhabiri, C. Platas-Iglesias, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 12962–12974.
- [90] N. Souri, P. Tian, C. Platas-Iglesias, K.-L. Wong, A. Nonat, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1456–1459.
- [91] A. Nonat, S. Bahamyirou, A. Lecointre, F. Przybilla, Y. Mély, C. Platas-Iglesias, F. Camerel, O. Jeannin, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1568–1576.
- [92] R. C. Knighton, L. K. Soro, T. Troadec, V. Mazan, A. M. Nonat, M. Elhabiri, N. Saffon-Merceron, S. Djenad, R. Tripier, L. J. Charbonnière, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 10311–10327.
- [93] L. K. Soro, C. Charpentier, F. Przybilla, Y. Mély, A. M. Nonat, L. J. Charbonnière, *Chemistry* **2021**, *3*, 1037–1046.
- [94] J. Wang, Y. Jiang, J. Y. Liu, H. B. Xu, Y. X. Zhang, X. Peng, M. Kurmoo, S. W. Ng, M. H. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 22368–22375.
- [95] D. Chabach, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, M. E. M. Bibout, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 898–899.
- [96] J. J. Le Roy, J. Cremers, I. A. Thomlinson, M. Slota, W. K. Myers, P. H. Horton, S. J. Coles, H. L. Anderson, L. Bogani, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 8474–8481.
- [97] C. D. Buch, S. H. Hansen, D. Mitcov, C. M. Tram, G. S. Nichol, E. K. Brechin, S. Piligkos, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6983–6991.
- [98] J. Wahsner, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9681–9683.
- [99] R. C. Knighton, L. K. Soro, W. Thor, J.-M. Strub, S. Cianfèrani, Y. Mély, M. Lenertz, K.-L. Wong, C. Platas-Iglesias, F. Przybilla, L. J. Charbonnière, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 13356–13365.
- [100] S. Swavey, J. A. Krause, D. Collins, D. D’Cunha, A. Fratini, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1061–1069.
- [101] S. Swavey, R. Swavey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2627–2638.
- [102] D. Errulat, R. Marin, D. A. Gálico, K. L. M. Harriman, A. Pialat, B. Gabidullin, F.

## Literaturverzeichnis

- likawa, O. D. D. Couto, J. O. Moilanen, E. Hemmer, F. A. Sigoli, M. Murugesu, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1187–1198.
- [103] W. Yu, F. Schramm, E. M. Pineda, Y. Lan, O. Fuhr, J. Chen, H. Isshiki, W. Wernsdorfer, W. Wulfhekel, M. Ruben, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 126–137.
- [104] S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18546–18549.
- [105] R. Sultan, K. Gadamsetti, S. Swavey, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1233–1238.
- [106] D. Modder, M. Batov, T. Rajeshkumar, A. Sienkiewicz, R. Scopelliti, I. Zivkovic, L. Maron, M. Mazzanti, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 11294.
- [107] E. V. Dose, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2660–2666.
- [108] P. W. Zabierowski, O. Jeannin, T. Fix, J.-F. Guillemoles, L. J. Charbonnière, A. M. Nonat, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 8304–8314.
- [109] J.-M. Herrera, S. J. A. Pope, H. Adams, S. Faulkner, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3895–3904.
- [110] A. Inagaki, S. Yatsuda, S. Edure, A. Suzuki, T. Takahashi, M. Akita, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2432–2445.
- [111] N. M. Shavaleev, G. Accorsi, D. Virgili, Z. R. Bell, T. Lazarides, G. Calogero, N. Armaroli, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 61–72.
- [112] K. A. Romanova, A. Y. Freidzon, A. A. Bagaturyants, Y. G. Galyametdinov, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11244–11252.
- [113] E. Kreidt, Functional Lanthanoid Cryptates – From Mononuclear Amino Acids to Luminescent Nanocodes, Doktorarbeit, Universität Tübingen, **2018**.
- [114] J. Wahsner, Macrobicyclic Lanthanide Cryptates - Flexible Synthetical Scaffold for Innovative Applications, Doktorarbeit, Universität Bochum, **2015**.
- [115] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45.
- [116] G. Bao, K. L. Wong, D. Jin, P. A. Tanner, *Light Sci. Appl.* **2018**, *7*, 96.
- [117] C. D. S. Brites, S. Balabhadra, L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1801239.

## Literaturverzeichnis

- [118] M. D. Dramićanin, *J. Appl. Phys.* **2020**, *128*, 040902.
- [119] X. D. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7834–7869.
- [120] Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3979–3982.
- [121] M. Mitsuishi, S. Kikuchi, T. Miyashita, Y. Amao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2875–2879.
- [122] M. Yamamoto, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17719–17726.
- [123] Z. Wang, D. Ananias, A. Carné-Sánchez, C. D. S. Brites, I. Imaz, D. MasPOCH, J. Rocha, L. D. Carlos, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2824–2830.
- [124] A. Sedlmeier, D. E. Achatz, L. H. Fischer, H. H. Gorris, O. S. Wolfbeis, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7090–7096.
- [125] X. Rao, T. Song, J. Gao, Y. Cui, Y. Yang, C. Wu, B. Chen, G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15559–15564.
- [126] Y. Hirai, T. Nakanishi, K. Miyata, K. Fushimi, Y. Hasegawa, *Mater. Lett.* **2014**, *130*, 91–93.
- [127] S. Omagari, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Seki, K. Fushimi, H. Ito, A. Meijerink, Y. Hasegawa, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 37008.
- [128] M. Hatanaka, Y. Hirai, Y. Kitagawa, T. Nakanishi, Y. Hasegawa, K. Morokuma, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 423–429.
- [129] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751–767.
- [130] Arbeitsgruppe Seitz, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **2014**.
- [131] G. R. Newkome, S. Pappalardo, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4848–4851.
- [132] A. Oswald, Neue Erkenntnisse Zu Synthese Und Reaktivität von Binuklearen Alkalimetallkryptaten, Masterarbeit, Universität Tübingen, **2019**.
- [133] J.-M. Lehn, J. R. De Vains, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1221–1236.
- [134] L. Streckowski, R. L. Wydra, L. Janda, D. B. Harden, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*,

5610–5614.

- [135] T. Haas, Kryptate Und Sphera-kryptate - Funktionelle Metallkomplexe Mit Hoher Stabilität, Doktorarbeit, Universität Tübingen, **2022**.
- [136] J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 641–645.
- [137] O. A. Blackburn, A. M. Kenwright, P. D. Beer, S. Faulkner, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 19509–19517.
- [138] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [139] J. P. Cross, A. Dadabhoy, P. G. Sammes, *J. Lumin.* **2004**, *110*, 113–124.
- [140] R. S. Dickins, D. Parker, J. I. Bruce, D. J. Tozer, *Dalt. Trans.* **2003**, 1264–1271.
- [141] O. A. Blackburn, N. F. Chilton, K. Keller, C. E. Tait, W. K. Myers, E. J. L. McInnes, A. M. Kenwright, P. D. Beer, C. R. Timmel, S. Faulkner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10783–10786.
- [142] O. A. Blackburn, R. M. Edkins, S. Faulkner, A. M. Kenwright, D. Parker, N. J. Rogers, S. Shuvaev, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 6782–6800.
- [143] O. A. Blackburn, A. M. Kenwright, A. R. Jupp, J. M. Goicoechea, P. D. Beer, S. Faulkner, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8929–8936.
- [144] D. Parker, E. A. Suturina, I. Kuprov, N. F. Chilton, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1520–1534.
- [145] O. A. Blackburn, J. D. Routledge, L. B. Jennings, N. H. Rees, A. M. Kenwright, P. D. Beer, S. Faulkner, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 3070–3077.
- [146] J. C. Chambron, M. Meyer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1663–1673.
- [147] P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6044–6048.
- [148] A. T. Bui, A. Grichine, S. Brasselet, A. Duperray, C. Andraud, O. Maury, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 17757–17761.
- [149] A. Foucault-Collet, C. M. Shade, I. Nazarenko, S. Petoud, S. V. Eliseeva, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2927–2930.
- [150] E. Kreidt, L. Arrico, F. Zinna, L. Di Bari, M. Seitz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13556–

- 13564.
- [151] N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6148–6153.
- [152] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4450–4455.
- [153] C. Doffek, J. Wahsner, E. Kreidt, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3263–3265.
- [154] L. J. Daumann, D. S. Tatum, C. M. Andolina, J. I. Pacold, A. D'Aléo, G.-L. Law, J. Xu, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 114–124.
- [155] L. J. Daumann, D. S. Tatum, B. E. R. Snyder, C. Ni, G. L. Law, E. I. Solomon, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2816–2819.
- [156] J. Chen, Z. Xie, L. Meng, Z. Hu, X. Kuang, Y. Xie, C. Z. Lu, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 6963–6977.
- [157] F. R. Goncalves e Silva, O. L. Malta, C. Reinhard, H.-U. Güdel, C. Piquet, J. E. Moser, J.-C. G. Bünzli, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1670–1677.
- [158] N. Kazeminejad, L. Münzfeld, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 8153–8160.
- [159] I. G. Fomina, Z. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, G. G. Aleksandrov, V. O. Kazak, A. E. Gehman, N. N. Efimov, A. S. Bogomyakov, Y. S. Zavorotny, V. I. Gerasimova, V. M. Novotortsev, I. L. Eremenko, *Polyhedron* **2013**, *65*, 152–160.
- [160] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 299–306.
- [161] 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**, 493–503.
- [162] R. Datta, T. M. Heaster, J. T. Sharick, A. A. Gillette, M. C. Skala, *J. Biomed. Opt.* **2020**, *25*, 071203.
- [163] C. Lee, E. Z. Xu, Y. Liu, A. Teitelboim, K. Yao, A. Fernandez-Bravo, A. M. Kotulska, S. H. Nam, Y. D. Suh, A. Bednarkiewicz, B. E. Cohen, E. M. Chan, P. J. Schuck, *Nature* **2021**, *589*, 230–235.
- [164] B. Zhou, L. Yan, J. Huang, X. Liu, L. Tao, Q. Zhang, *Nat. Photonics* **2020**, *14*,

760–766.

- [165] Z. Jiang, L. He, Z. Yang, H. Qiu, X. Chen, X. Yu, W. Li, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 827.
- [166] L. Q. Xiong, Z. G. Chen, M. X. Yu, F. Y. Li, C. Liu, C. H. Huang, *Biomaterials* **2009**, *30*, 5592–5600.
- [167] C. Reinhard, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048–1055.
- [168] L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuel, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1644–1663.
- [169] B. Golesorkhi, H. Nozary, L. Guénée, A. Fürstenberg, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15172–15176.
- [170] B. Golesorkhi, A. Fürstenberg, H. Nozary, C. Piguet, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6876–6885.
- [171] A. Nonat, C. F. Chan, T. Liu, C. Platas-Iglesias, Z. Liu, W. T. Wong, W. K. Wong, K.-L. Wong, L. J. Charbonnière, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11978.
- [172] J. Kalmbach, C. Wang, Y. You, C. Förster, H. Schubert, K. Heinze, U. Resch-Genger, M. Seitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18804–18808.
- [173] X. Cheng, J. Zhou, J. Yue, Y. Wei, C. Gao, X. Xie, L. Huang, *Chem. Rev.* **2021**, *122*, 15998–16050.
- [174] R. C. Knighton, L. K. Soro, L. Francés-Soriano, A. Rodríguez-Rodríguez, G. Pilet, M. Lenertz, C. Platas-Iglesias, N. Hildebrandt, L. J. Charbonnière, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202113114.
- [175] S. Caron, N. M. Do, J. E. Sieser, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 2299–2302.
- [176] C. Dee, D. Esteban-Gómez, C. Platas-Iglesias, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 7390–7401.
- [177] S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5137–5144.
- [178] M. F. K. Trautnitz, T. Haas, H. Schubert, M. Seitz, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9874–9877.



## Literaturverzeichnis

- [179] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721–2085.
- [180] A. V. Bajaj, H. S. Poonia, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *87*, 55–213.
- [181] M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 213–217.
- [182] M. Trautnitz, Tris(Bipyridil)Poly-N-Oxid-Kryptate - Funktionelle Und Ultrastabile Komplexe, Doktorarbeit, Universität Tübingen, **2020**.
- [183] O. G. Willis, F. Petri, G. Pescitelli, A. Pucci, E. Cavalli, A. Mandoli, F. Zinna, L. Di Bari, *Angew. Chemie* **2022**, *61*, e202208326.
- [184] B. N. Willis, D. Schnable, N. D. Schley, G. Ung, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22421–22425.
- [185] F. Zinna, L. Arrico, T. Funaioli, L. Di Bari, M. Pasini, C. Botta, U. Giovanella, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 463–468.
- [186] B. Casanovas, S. Speed, M. S. El Fallah, R. Vicente, M. Font-Bardía, F. Zinna, L. Di Bari, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 2059–2067.
- [187] F. Stomeo, C. Lincheneau, J. P. Leonard, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, C. P. McCoy, T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9636–9637.
- [188] S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J. C. G. Bünzli, N. P. Kuzmina, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5137–5144.
- [189] D. Zare, Y. Suffren, H. Nozary, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14612–14617.
- [190] D. Zare, Y. Suffren, L. Guénée, S. V. Eliseeva, H. Nozary, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 2529–2540.
- [191] A. Jana, B. J. Crowston, J. R. Shewring, L. K. McKenzie, H. E. Bryant, S. W. Botchway, A. D. Ward, A. J. Amoroso, E. Baggaley, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5623–5633.
- [192] B. J. Crowston, J. D. Shipp, D. Chekulaev, L. K. McKenzie, C. Jones, J. A. Weinstein, A. J. H. Meijer, H. E. Bryant, L. Natrajan, A. Woodward, M. D. Ward, *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 6132–6152.
- [193] L. Aboshyan-Sorgho, C. Besnard, P. Pattison, K. R. Kittilstved, A. Aebischer, J.

- C. G. Bünzli, A. Hauser, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4108–4112.
- [194] S. Chorazy, M. Wyczęsany, B. Sieklucka, *Molecules* **2017**, *22*, 1902.
- [195] M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1663–1677.
- [196] M. D. Ward, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2634–2642.
- [197] M. D. Ward, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 8851–8867.
- [198] L. J. Xu, G. T. Xu, Z. N. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 47–62.
- [199] F. F. Chen, Z. Q. Chen, Z. Q. Bian, C. H. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 991–1010.
- [200] L. Aboshyan-Sorgho, M. Cantuel, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1644–1663.
- [201] Y. Suffren, D. Zare, S. V. Eliseeva, L. Guénée, H. Nozary, T. Lathion, L. Aboshyan-Sorgho, S. Petoud, A. Hauser, C. Piguet, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26957–26963.
- [202] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590.
- [203] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244.
- [204] C. Mari, V. Pierroz, S. Ferrari, G. Gasser, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2660–2686.
- [205] Z. Wang, J. Reibenspies, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1511–1518.
- [206] M. Delépine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1895**, *13*, 352–361.
- [207] V. Boekelheide, W. J. Linn, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1286–1291.
- [208] M. Pietraszkiewicz, J. Karpiuk, R. Gasiorowski, A. K. Rout, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1997**, *28*, 325–334.
- [209] Z. S. Yang, Y. Ning, H. Y. Yin, J. L. Zhang, *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2291–2299.
- [210] K. Golman, R. in 't Zandt, M. Thaning, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 11270–11275.
- [211] J. Kurhanewicz, D. B. Vigneron, K. Brindle, E. Y. Chekmenev, A. Comment, C.

## Literaturverzeichnis

- H. Cunningham, R. J. DeBerardinis, G. G. Green, M. O. Leach, S. S. Rajan, R. R. Rizi, B. D. Ross, W. S. Warren, C. R. Malloy, *Neoplasia* **2011**, *13*, 81–97.
- [212] R. Balzan, M. Mishkovsky, Y. Simonenko, R. B. van Heeswijk, R. Gruetter, U. Eliav, G. Navon, A. Comment, *Contrast Media Mol. Imaging* **2016**, *11*, 41–46.
- [213] R. B. van Heeswijk, K. Uffmann, A. Comment, F. Kurdzesau, C. Perazzolo, C. Cudalbu, S. Jannin, J. A. Konter, P. Hautle, B. van den Brandt, G. Navon, J. J. Van Der Klink, R. Gruetter, *Magn. Reson. Med.* **2009**, *61*, 1489–1493.
- [214] E. Riedel, C. Janiak, in *Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2011**, pp. 732–733.
- [215] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475–1489.
- [216] B. K. Yen, B. E. Schwickert, M. F. Toney, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 4702–4704.
- [217] Arbeitsgruppe Seitz, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, **2021**.
- [218] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848–1906.
- [219] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007–1022.
- [220] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [221] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. C. de Menezes, R. Goodfellow, R. Granger, *Pure Appl. Chem* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [222] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- [223] Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, **2007**.
- [224] G. M. Sheldrick, SADABS, University of Göttingen, **2008**.
- [225] G. M. Sheldrick, *Acty. Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [226] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.

## 10 Anhang

### 10.1 Abkürzungsverzeichnis

BE <sub>n</sub> T	Thermisch aktivierter Rücktransfer; engl.: back energy transfer
bimi	2,2'-Bisimidazol
bpy	2,2'-Bipyridin
bpym	2,2'-Bipyrimidin
bpyO <sub>2</sub>	2,2'-Bipyridin- <i>N,N'</i> -Dioxid
bthia	2,2'-Bithiazol
COSY	Korrelationsspektroskopie; engl.: Correlation spectroscopy
CPL	Zirkular polarisierte Lumineszenz; engl.: circular polarised luminescence
DCM	Dichlormethan
DIPEA	<i>N,N'</i> -Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOTA	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraessigsäure; engl.: 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetrayltetraaceticacid
DS	downshifting
ESA	excited state absorption
ESI	Elektronenspray-Ionisation
ETU	energy transfer upconversion
Equiv(s).	Äquivalente; engl.: equivalent(s)
FWHM	Halbwertsbreite; engl.: full width at half maximum
HPLC	high performance liquid chromatography
HRMS	Hochaufgelöste Massenspektrometrie; engl.: high resolution mass spectrometry
ISC	intersystem crossing
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanoid
MALDI	matrix-assisted laser desorption/ionisation
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure; engl.: <i>meta</i> -chloroperbenzoic acid
MS	Massenspektrometrie
NIR	Nah-Infrarot

## Anhang

NMR	Kernspinresonanz; engl.: nuclear magnetic resonance
phen	Phenanthrolin
ppm	parts per million
QC	quantum cutting
RP	reversed phase
RT	Raumtemperatur
TFA	Trifluoressigsäure; engl.: trifluoroacetic acid
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid; engl.: trifluoroacetic anhydride
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie; engl.: thin layer chromatography
UC	upconversion
UV	ultraviolett
ÜM	Übergangsmetall
Vis	Sichtbares Licht; engl.: visible

## 10.2 NMR-Spektren

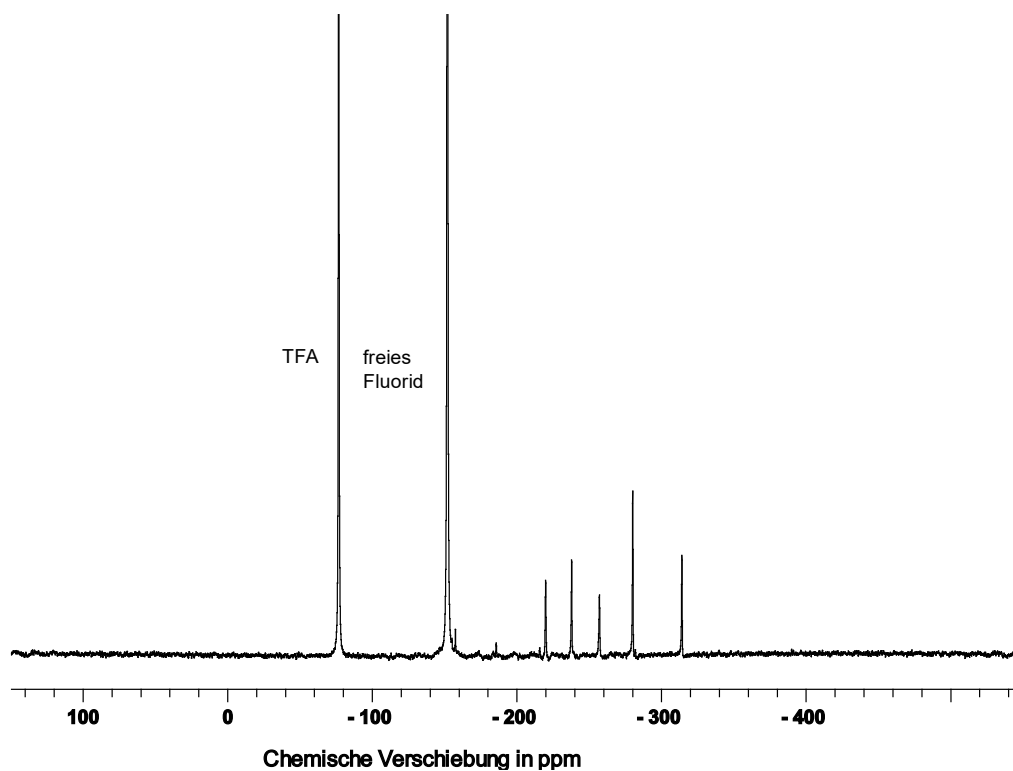


Abbildung 10-1: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (282 MHz, CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF)) von **[Eu]Eu-1** nach Reinigung über RP-HPLC und Zugabe von Fluorid.

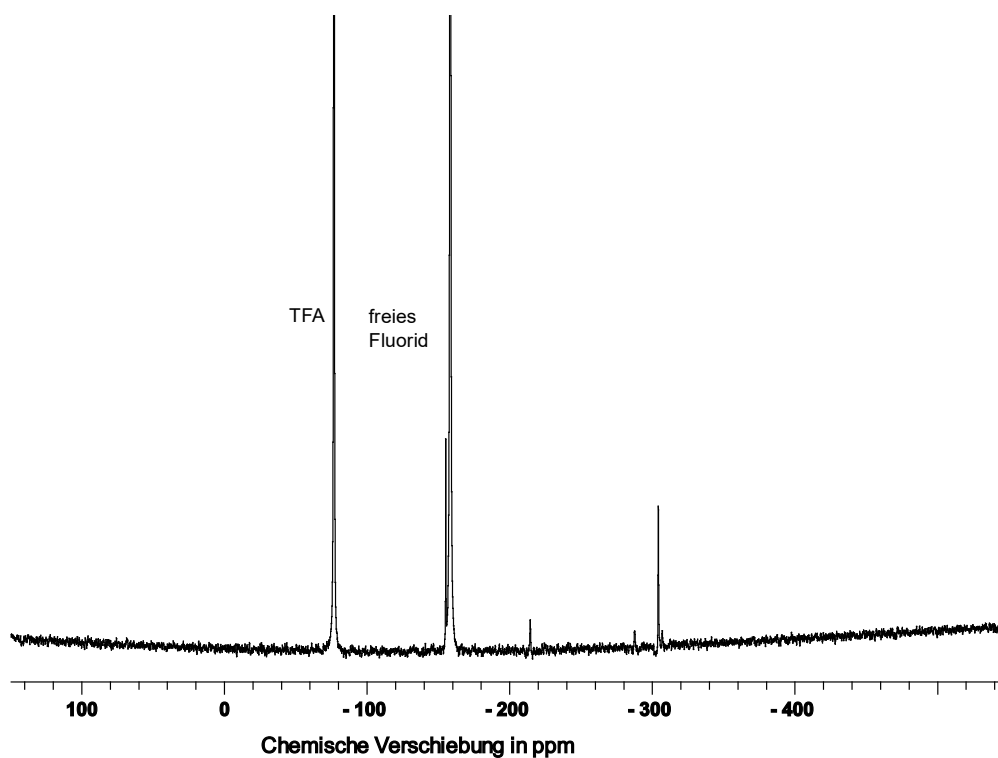


Abbildung 10-2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (282 MHz, CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF)) von **[Eu]-1** nach Reinigung über RP-HPLC und Zugabe von Fluorid.

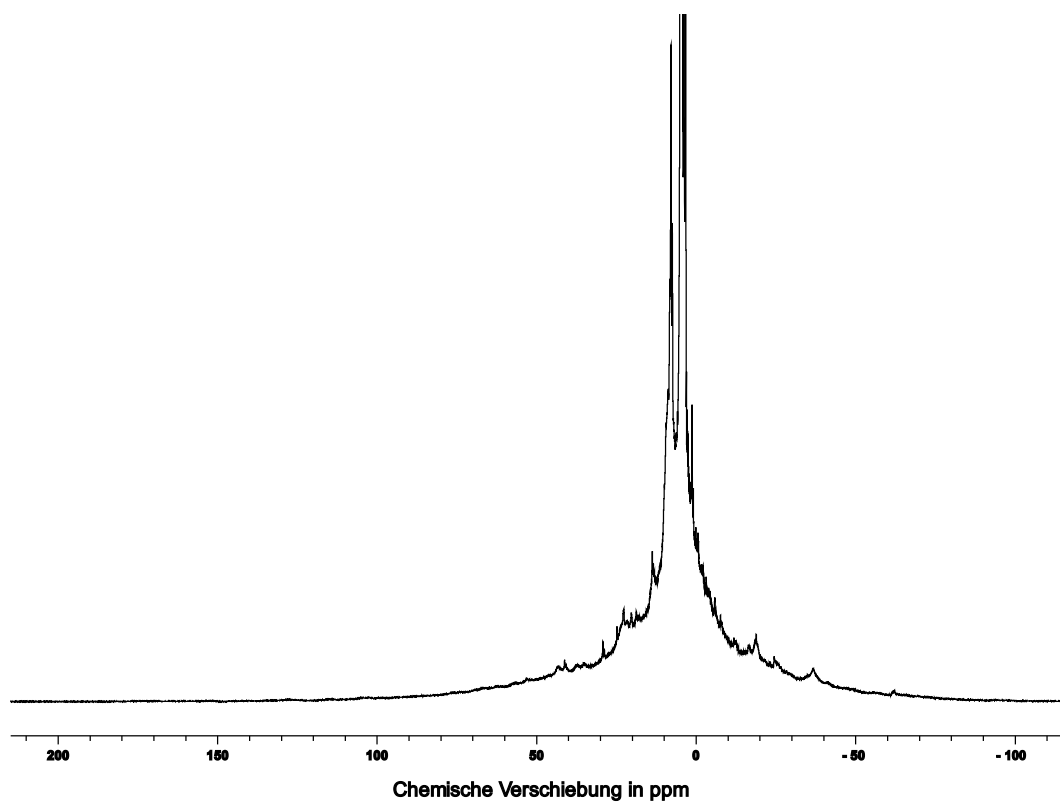


Abbildung 10-3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) von  $[\text{Yb}]\text{-2}^{\text{filtr.}}$ .

### 10.3 Absorptions- und Emissionsspektren

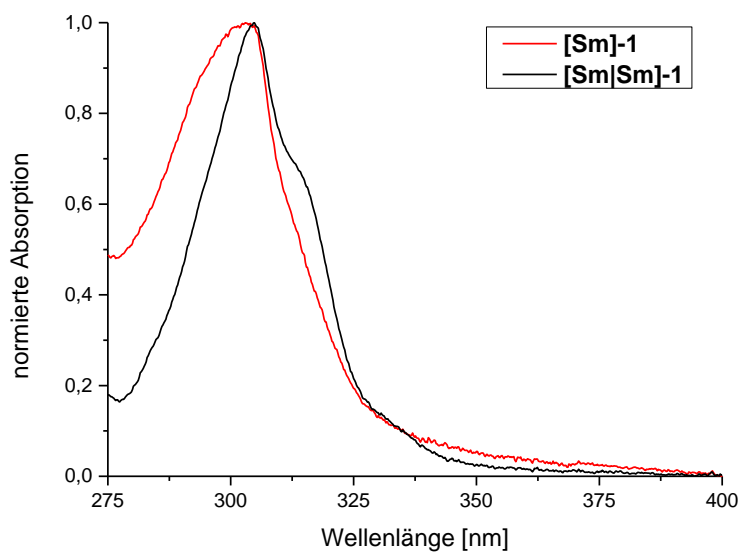


Abbildung 10-4: Normierte Absorptionsspektren von **[Sm]-1** (rot) und **[Sm|Sm]-1** (schwarz) in CD<sub>3</sub>OD (100 mM KF).

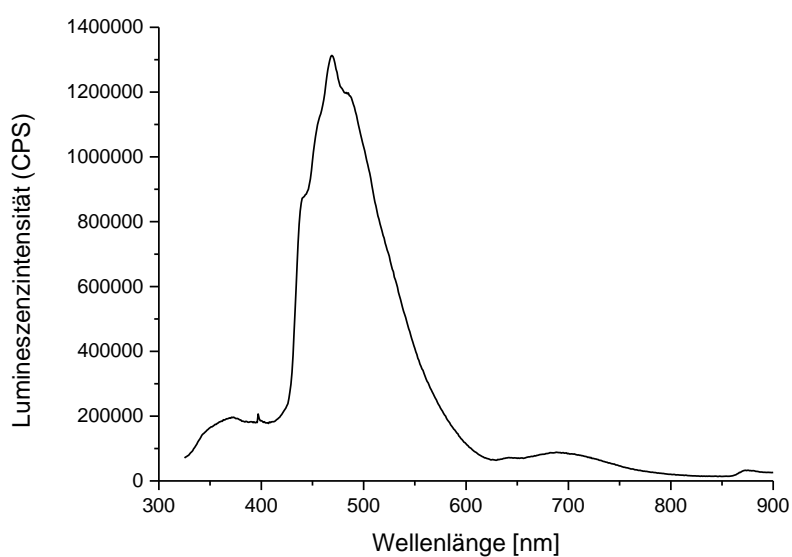


Abbildung 10-5: Tieftemperatur-Emissionsspektrum von **[Na|Na]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 290 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 320 nm, MeOH) bei 77 K.



# Anhang

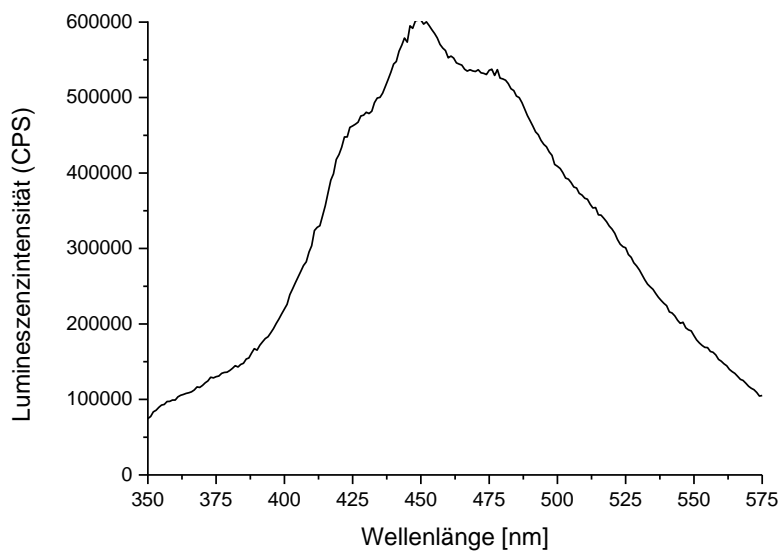


Abbildung 10-6: Tieftemperatur-Emissionsspektrum von **[Lu]-3** ( $\lambda_{ex} = 290$  nm, Langpass-Filter 320 nm, MeOH:EtOH = 1:1) bei 77 K.

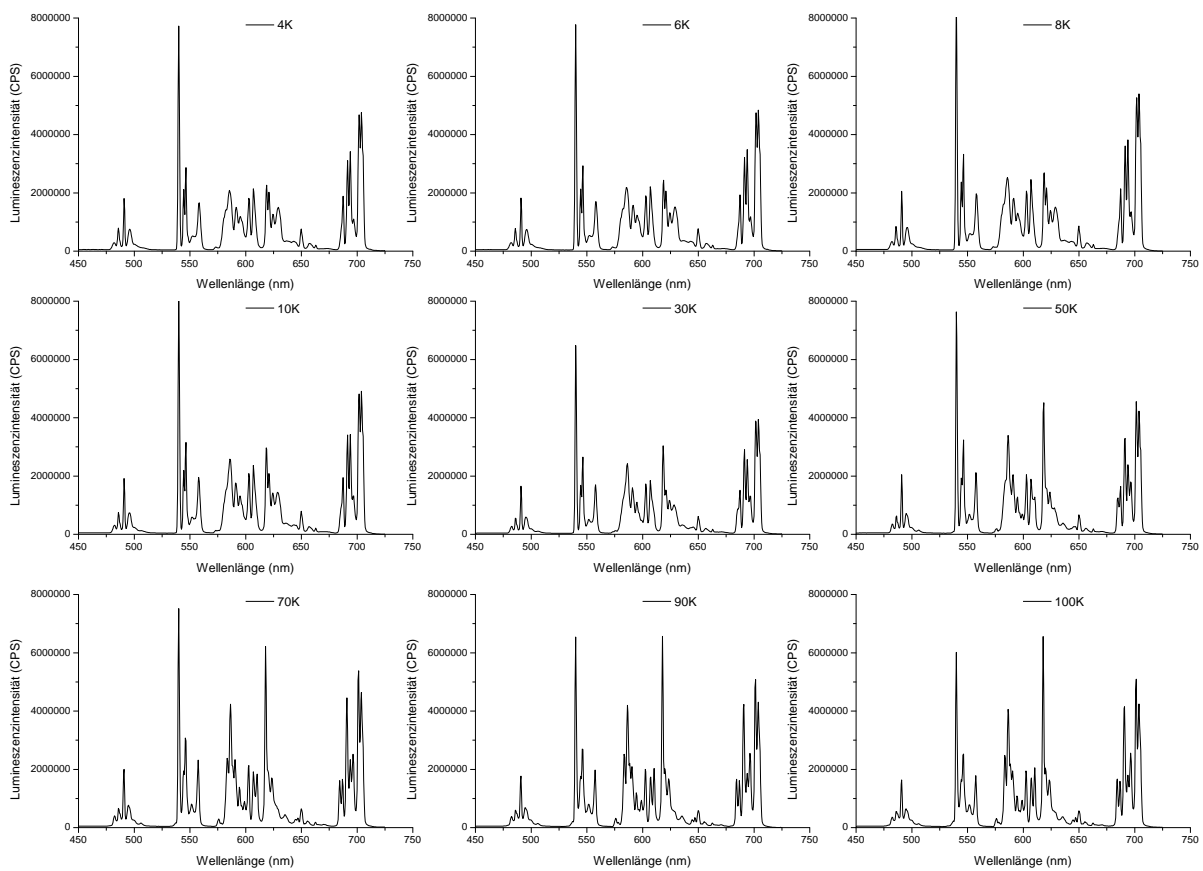


Abbildung 10-7: Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu]Tb]-1** ( $\lambda_{ex} = 305$  nm, Langpass-Filter 380 nm, MeOH:EtOH = 1:1 (100 mM KF)) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 4 K bis 100 K.

## Anhang

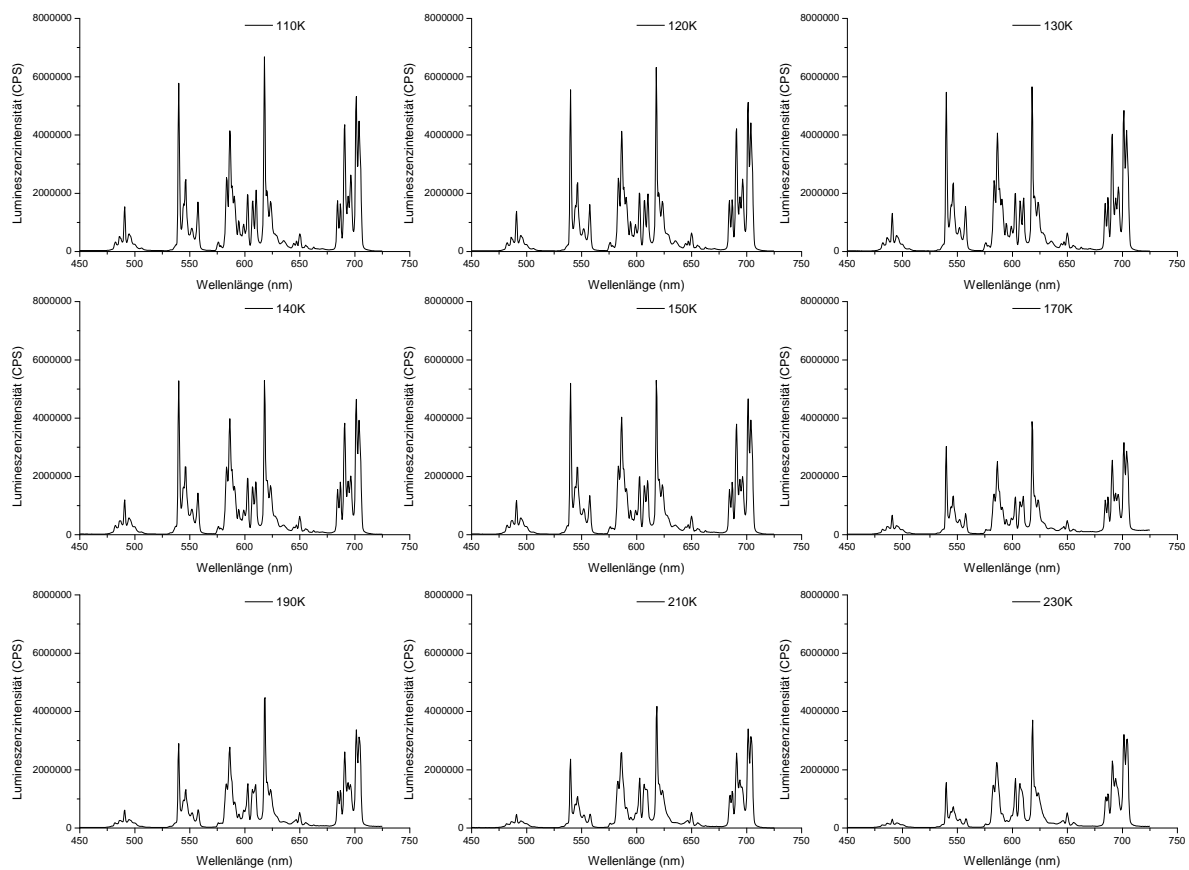


Abbildung 10-8: Steady-State-Emissionsspektren von **[Eu|Tb]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 380 nm, MeOH:EtOH = 1:1 (100 mM KF)) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 100 K bis 230 K.

# Anhang

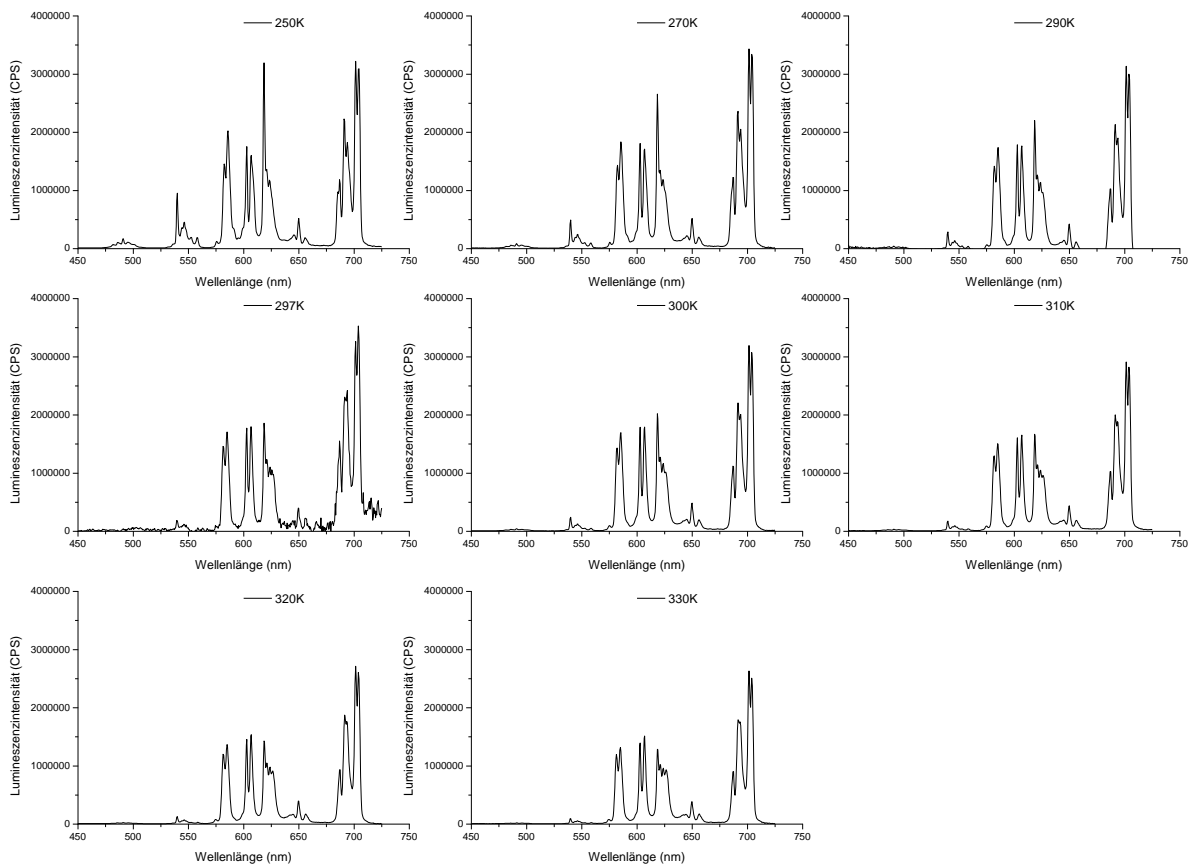


Abbildung 10-9: Steady-State-Emissionsspektren von **[EuTb]-1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 305 \text{ nm}$ , Langpass-Filter 380 nm, MeOH:EtOH = 1:1 (100 mM KF)) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 250 K bis 330 K.

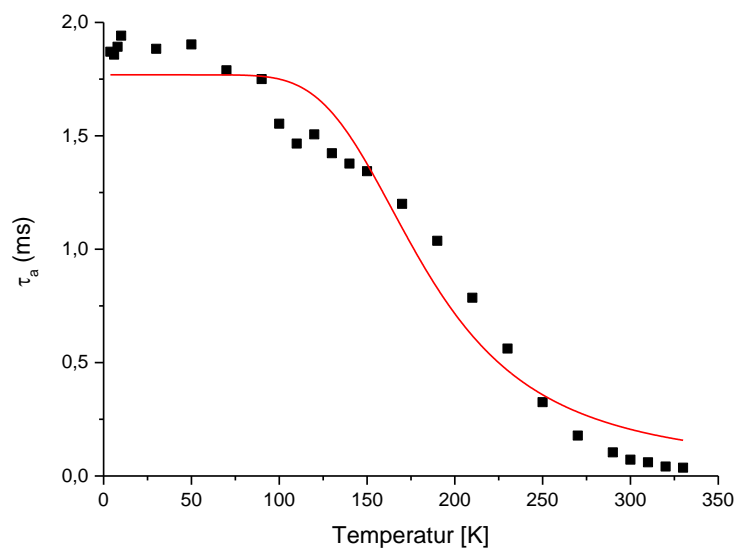


Abbildung 10-10: Lumineszenz-Lebenszeiten  $\tau_a$  des  $\text{Tb}^{3+}$ -zentrierten  $^5\text{D}_4$ -Zustands in **[EuTb]-1** über den Temperaturbereich von 4 K bis 330 K (schwarz) mit Fit-Funktion (rot).

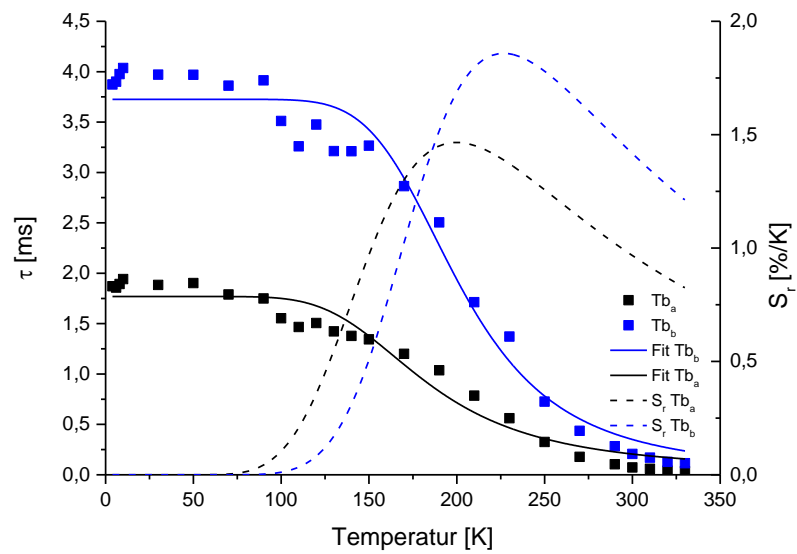


Abbildung 10-11: Darstellung der gemessenen Terbium-zentrierten Lumineszenz-Lebenszeiten  $\tau_a$  (blaue Punkte) und  $\tau_b$  (schwarze Punkte), den Fit-Funktionen gemäß Gleichung 3 ( $\tau_a$ : blaue durchgezogene Linie;  $\tau_b$ : schwarze durchgezogene Linie) und der relativen Sensitivität  $S_r$  ( $\tau_a$ : blaue gestrichelte Linie;  $\tau_b$ : schwarze gestrichelte Linie).

## 10.4 HPLC-Chromatogramme

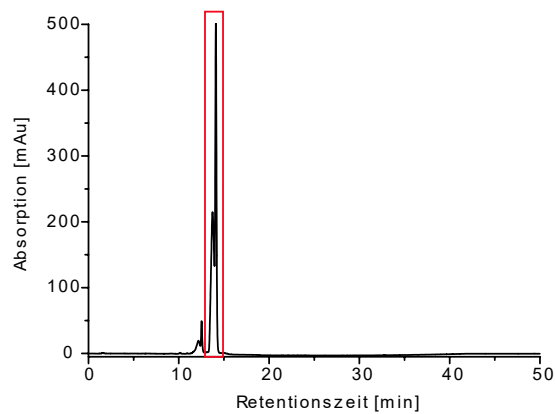


Abbildung 10-12: HPLC-Chromatogramm (präparativer Lauf mit Programm A (Kapitel 8.2)) des Rohproduktes der angestrebten Darstellung von **[Eu|Eu]-1**. Isolierte Fraktion rot umrandet.

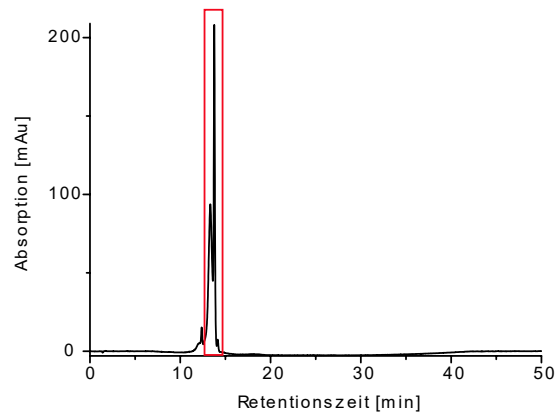


Abbildung 10-13: HPLC-Chromatogramm (präparativer Lauf mit Programm A (Kapitel 8.2)) des Rohproduktes der angestrebten Darstellung von **[Tb|Tb]-1**. Isolierte Fraktion rot umrandet.

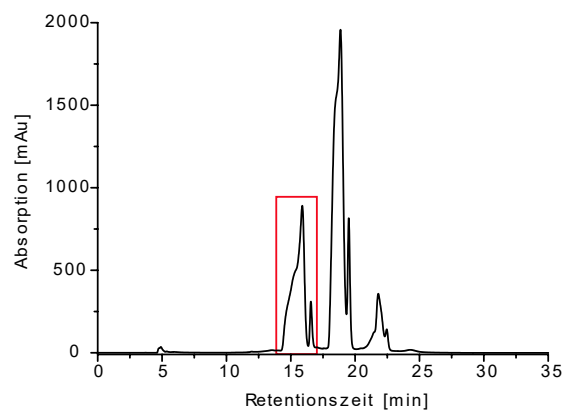


Abbildung 10-14: HPLC-Chromatogramm (präparativer Lauf mit Programm B (Kapitel 8.2)) des Rohproduktes der angestrebten Darstellung von **[Eu]-1**. Isolierte Fraktion rot umrandet.

## Anhang

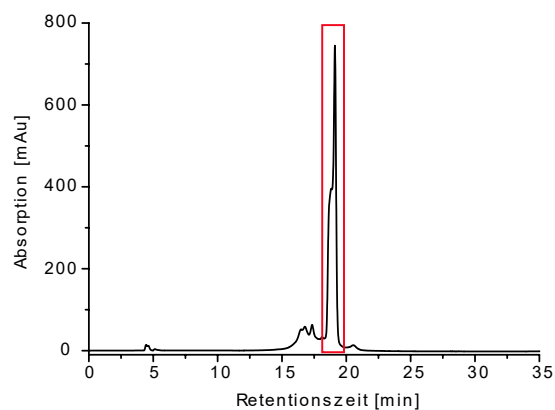


Abbildung 10-15: HPLC-Chromatogramm (präparativer Lauf mit Programm B (Kapitel 8.2)) des Rohproduktes der angestrebten Darstellung von **[Eu|Tb]-1**. Isolierte Fraktion rot umrandet.

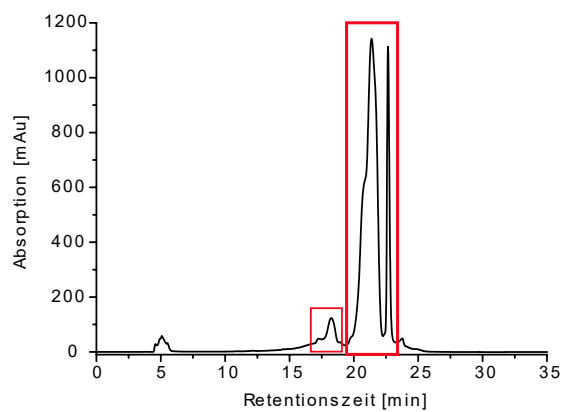


Abbildung 10-16: HPLC-Chromatogramm (präparativer Lauf mit Programm B (Kapitel 8.2)) des Rohproduktes der angestrebten Darstellung von **[Sm|Sm]-1**. Isolierte Fraktionen rot umrandet.

## Anhang

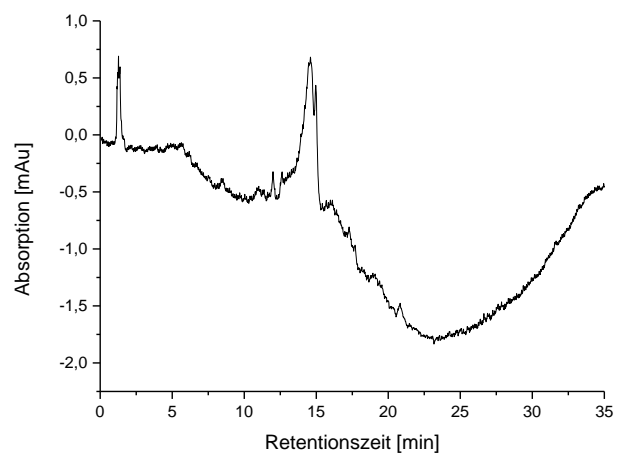


Abbildung 10-17: HPLC-Chromatogramm (analytischer Lauf mit Programm B (Kapitel 8.2), nach präparativer Trennung) von **[Yb]-2**.

## Anhang

### 10.5 Röntgenstrukturdaten von [Li|Li]-4

Table 1. Crystal data and structure refinement for A.

Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> Br Li N <sub>6</sub> O	
Formula weight	462.30	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 25.2179(5) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 7.9053(2) Å	$\beta = 111.4280(10)^\circ$ .
	c = 21.4808(4) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3986.30(15) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.541 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.089 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1896	
Crystal size	0.21 x 0.18 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.322 to 28.015°.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -10 ≤ k ≤ 10, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	35426	
Independent reflections	4802 [R(int) = 0.0470]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6729	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4802 / 0 / 273	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0752	
R indices (all data)	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0805	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.461 and -0.395 e.Å <sup>-3</sup>	



## Anhang

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for A.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	1533(1)	3547(1)	1977(1)	19(1)
N(4)	3717(1)	4133(2)	6407(1)	10(1)
O(1)	840(1)	6448(2)	2423(1)	33(1)
N(2)	3324(1)	1966(2)	5292(1)	12(1)
N(3)	4114(1)	4355(2)	5302(1)	12(1)
N(6)	2068(1)	8625(2)	4270(1)	10(1)
N(1)	3215(1)	3734(2)	4071(1)	11(1)
N(5)	2659(1)	6182(2)	4416(1)	10(1)
C(19)	4268(1)	4869(2)	6468(1)	14(1)
C(8)	3533(1)	-432(2)	4735(1)	14(1)
C(2)	1933(1)	8529(2)	3604(1)	11(1)
C(11)	3645(1)	1285(2)	5883(1)	12(1)
C(4)	2532(1)	6104(2)	3755(1)	10(1)
C(18)	4480(1)	4203(2)	5940(1)	13(1)
C(9)	3836(1)	-1174(2)	5348(1)	15(1)
C(7)	3284(1)	1134(2)	4729(1)	12(1)
C(1)	2420(1)	7448(2)	4633(1)	10(1)
C(10)	3895(1)	-308(2)	5929(1)	13(1)
C(12)	3735(1)	2297(2)	6513(1)	13(1)
C(20)	3455(1)	5092(2)	6806(1)	12(1)
C(14)	4243(1)	3605(3)	4816(1)	14(1)
C(17)	5005(1)	3408(3)	6105(1)	16(1)
C(13)	3806(1)	3695(3)	4106(1)	16(1)
C(15)	4760(1)	2769(3)	4948(1)	18(1)
C(3)	2158(1)	7265(2)	3324(1)	12(1)
C(5)	2837(1)	4758(2)	3512(1)	13(1)
C(6)	2969(1)	2053(2)	4084(1)	15(1)
C(16)	5148(1)	2690(3)	5596(1)	19(1)
C(00T)	322(1)	6316(5)	1890(2)	51(1)
Li(1)	3242(2)	4614(4)	5173(2)	15(1)

## Anhang

Table 3. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for A.

---

N(4)-C(19)	1.467(3)
N(4)-C(12)	1.467(2)
N(4)-C(20)	1.470(2)
N(4)-Li(1)	2.507(4)
O(1)-C(00T)	1.390(3)
O(1)-H(1)	0.8400
N(2)-C(11)	1.343(3)
N(2)-C(7)	1.348(3)
N(2)-Li(1)	2.109(4)
N(3)-C(14)	1.341(3)
N(3)-C(18)	1.350(3)
N(3)-Li(1)	2.125(4)
N(6)-C(1)	1.326(2)
N(6)-C(2)	1.347(2)
N(6)-Li(1)#1	2.160(4)
N(1)-C(13)	1.465(3)
N(1)-C(6)	1.471(2)
N(1)-C(5)	1.472(2)
N(1)-Li(1)	2.444(4)
N(5)-C(1)	1.336(2)
N(5)-C(4)	1.339(3)
N(5)-Li(1)	2.143(4)
C(19)-C(18)	1.515(3)
C(19)-H(19A)	0.9900
C(19)-H(19B)	0.9900
C(8)-C(7)	1.387(3)
C(8)-C(9)	1.389(3)
C(8)-H(8)	0.9500
C(2)-C(3)	1.390(3)
C(2)-C(20)#1	1.513(3)
C(11)-C(10)	1.396(3)
C(11)-C(12)	1.516(3)
C(4)-C(3)	1.396(3)
C(4)-C(5)	1.512(3)
C(18)-C(17)	1.388(3)
C(9)-C(10)	1.382(3)
C(9)-H(9)	0.9500

## Anhang

C(7)-C(6)	1.508(3)
C(1)-C(1)#1	1.481(4)
C(10)-H(10)	0.9500
C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900
C(20)-H(20A)	0.9900
C(20)-H(20B)	0.9900
C(14)-C(15)	1.395(3)
C(14)-C(13)	1.522(3)
C(17)-C(16)	1.390(3)
C(17)-H(17)	0.9500
C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900
C(15)-C(16)	1.380(3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(3)-H(3)	0.9500
C(5)-H(5A)	0.9900
C(5)-H(5B)	0.9900
C(6)-H(6A)	0.9900
C(6)-H(6B)	0.9900
C(16)-H(16)	0.9500
C(00T)-H(00A)	0.9800
C(00T)-H(00B)	0.9800
C(00T)-H(00C)	0.9800
C(19)-N(4)-C(12)	113.83(16)
C(19)-N(4)-C(20)	110.84(15)
C(12)-N(4)-C(20)	114.50(15)
C(19)-N(4)-Li(1)	96.06(14)
C(12)-N(4)-Li(1)	106.85(14)
C(20)-N(4)-Li(1)	113.30(14)
C(00T)-O(1)-H(1)	109.5
C(11)-N(2)-C(7)	118.27(17)
C(11)-N(2)-Li(1)	120.73(16)
C(7)-N(2)-Li(1)	113.75(16)
C(14)-N(3)-C(18)	118.81(17)
C(14)-N(3)-Li(1)	118.37(16)
C(18)-N(3)-Li(1)	115.62(16)
C(1)-N(6)-C(2)	116.14(16)

## Anhang

C(1)-N(6)-Li(1)#1	115.27(15)
C(2)-N(6)-Li(1)#1	128.52(16)
C(13)-N(1)-C(6)	114.11(16)
C(13)-N(1)-C(5)	113.46(16)
C(6)-N(1)-C(5)	111.09(15)
C(13)-N(1)-Li(1)	106.73(14)
C(6)-N(1)-Li(1)	95.83(14)
C(5)-N(1)-Li(1)	114.37(14)
C(1)-N(5)-C(4)	116.14(16)
C(1)-N(5)-Li(1)	116.18(16)
C(4)-N(5)-Li(1)	127.55(16)
N(4)-C(19)-C(18)	112.17(16)
N(4)-C(19)-H(19A)	109.2
C(18)-C(19)-H(19A)	109.2
N(4)-C(19)-H(19B)	109.2
C(18)-C(19)-H(19B)	109.2
H(19A)-C(19)-H(19B)	107.9
C(7)-C(8)-C(9)	118.36(19)
C(7)-C(8)-H(8)	120.8
C(9)-C(8)-H(8)	120.8
N(6)-C(2)-C(3)	120.95(17)
N(6)-C(2)-C(20)#1	115.88(16)
C(3)-C(2)-C(20)#1	123.12(17)
N(2)-C(11)-C(10)	122.01(18)
N(2)-C(11)-C(12)	118.27(17)
C(10)-C(11)-C(12)	119.73(18)
N(5)-C(4)-C(3)	120.96(17)
N(5)-C(4)-C(5)	116.34(17)
C(3)-C(4)-C(5)	122.64(17)
N(3)-C(18)-C(17)	122.23(18)
N(3)-C(18)-C(19)	115.57(17)
C(17)-C(18)-C(19)	122.12(18)
C(10)-C(9)-C(8)	119.22(18)
C(10)-C(9)-H(9)	120.4
C(8)-C(9)-H(9)	120.4
N(2)-C(7)-C(8)	122.88(18)
N(2)-C(7)-C(6)	115.58(17)
C(8)-C(7)-C(6)	121.49(18)
N(6)-C(1)-N(5)	127.71(17)

## Anhang

N(6)-C(1)-C(1)#1	116.8(2)
N(5)-C(1)-C(1)#1	115.5(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.06(19)
C(9)-C(10)-H(10)	120.5
C(11)-C(10)-H(10)	120.5
N(4)-C(12)-C(11)	113.40(16)
N(4)-C(12)-H(12A)	108.9
C(11)-C(12)-H(12A)	108.9
N(4)-C(12)-H(12B)	108.9
C(11)-C(12)-H(12B)	108.9
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.7
N(4)-C(20)-C(2)#1	111.39(15)
N(4)-C(20)-H(20A)	109.3
C(2)#1-C(20)-H(20A)	109.3
N(4)-C(20)-H(20B)	109.3
C(2)#1-C(20)-H(20B)	109.3
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.0
N(3)-C(14)-C(15)	121.66(19)
N(3)-C(14)-C(13)	117.82(18)
C(15)-C(14)-C(13)	120.52(18)
C(18)-C(17)-C(16)	118.8(2)
C(18)-C(17)-H(17)	120.6
C(16)-C(17)-H(17)	120.6
N(1)-C(13)-C(14)	113.83(17)
N(1)-C(13)-H(13A)	108.8
C(14)-C(13)-H(13A)	108.8
N(1)-C(13)-H(13B)	108.8
C(14)-C(13)-H(13B)	108.8
H(13A)-C(13)-H(13B)	107.7
C(16)-C(15)-C(14)	119.52(19)
C(16)-C(15)-H(15)	120.2
C(14)-C(15)-H(15)	120.2
C(2)-C(3)-C(4)	118.07(18)
C(2)-C(3)-H(3)	121.0
C(4)-C(3)-H(3)	121.0
N(1)-C(5)-C(4)	111.48(16)
N(1)-C(5)-H(5A)	109.3
C(4)-C(5)-H(5A)	109.3
N(1)-C(5)-H(5B)	109.3

## Anhang

C(4)-C(5)-H(5B)	109.3
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.0
N(1)-C(6)-C(7)	111.60(16)
N(1)-C(6)-H(6A)	109.3
C(7)-C(6)-H(6A)	109.3
N(1)-C(6)-H(6B)	109.3
C(7)-C(6)-H(6B)	109.3
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.0
C(15)-C(16)-C(17)	118.8(2)
C(15)-C(16)-H(16)	120.6
C(17)-C(16)-H(16)	120.6
O(1)-C(00T)-H(00A)	109.5
O(1)-C(00T)-H(00B)	109.5
H(00A)-C(00T)-H(00B)	109.5
O(1)-C(00T)-H(00C)	109.5
H(00A)-C(00T)-H(00C)	109.5
H(00B)-C(00T)-H(00C)	109.5
N(2)-Li(1)-N(3)	80.67(13)
N(2)-Li(1)-N(5)	132.51(18)
N(3)-Li(1)-N(5)	123.07(17)
N(2)-Li(1)-N(6)#1	127.67(18)
N(3)-Li(1)-N(6)#1	123.84(18)
N(5)-Li(1)-N(6)#1	76.13(13)
N(2)-Li(1)-N(1)	78.60(12)
N(3)-Li(1)-N(1)	76.12(12)
N(5)-Li(1)-N(1)	70.24(12)
N(6)#1-Li(1)-N(1)	146.35(18)
N(2)-Li(1)-N(4)	74.53(12)
N(3)-Li(1)-N(4)	77.01(12)
N(5)-Li(1)-N(4)	145.05(17)
N(6)#1-Li(1)-N(4)	69.00(11)
N(1)-Li(1)-N(4)	144.52(16)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$

## Anhang

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for A. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(1)	20(1)	26(1)	13(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
N(4)	12(1)	8(1)	11(1)	1(1)	5(1)	2(1)
O(1)	22(1)	26(1)	38(1)	-8(1)	-2(1)	6(1)
N(2)	12(1)	10(1)	11(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
N(3)	12(1)	11(1)	13(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
N(6)	10(1)	10(1)	10(1)	0(1)	3(1)	0(1)
N(1)	11(1)	9(1)	12(1)	1(1)	3(1)	2(1)
N(5)	11(1)	9(1)	10(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(19)	12(1)	13(1)	12(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(8)	16(1)	11(1)	15(1)	-3(1)	6(1)	-4(1)
C(2)	10(1)	10(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(11)	12(1)	10(1)	14(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
C(4)	10(1)	8(1)	12(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(18)	13(1)	11(1)	14(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
C(9)	17(1)	8(1)	20(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(7)	13(1)	10(1)	13(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(1)	8(1)	10(1)	10(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(10)	13(1)	11(1)	16(1)	3(1)	6(1)	1(1)
C(12)	16(1)	10(1)	12(1)	2(1)	4(1)	3(1)
C(20)	15(1)	11(1)	10(1)	0(1)	4(1)	3(1)
C(14)	13(1)	15(1)	15(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(17)	12(1)	18(1)	16(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(13)	13(1)	24(1)	12(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
C(15)	15(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
C(3)	14(1)	12(1)	9(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(5)	15(1)	14(1)	9(1)	1(1)	4(1)	5(1)
C(6)	18(1)	12(1)	12(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(16)	11(1)	21(1)	24(1)	2(1)	6(1)	2(1)
C(00T)	19(1)	104(3)	28(2)	11(2)	5(1)	9(2)
Li(1)	15(2)	11(2)	19(2)	0(1)	5(2)	1(1)