

Design und Tuning einer neuen Klasse oktaedrat Chelatliganden für lumineszente Lanthanoidkomplexe

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. Christian Kruck

aus Brandenburg an der Havel

Tübingen

2018

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

Tag der mündlichen Qualifikation:	20.07.2018
Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Michael Seitz
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Hermann A. Mayer

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von November 2014 bis Juni 2018 unter der wissenschaftlichen Anleitung von Prof. Dr. Michael Seitz am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum sowie am Institut für Anorganische Chemie der Eberhard Karls Universität Tübingen.

VIVANT SEULE, LOIN DE TOUT,
DRESSÉE SUR LES TOITS DU MONDE,
JE GARDE TOUJOURS UN OEIL SUR TOI
LORSQUE LA NUIT ENSERRE LA VILLE,
QUE SE MEURENT LES ESPÉRANCES.
AU DÉTOUR D'UNE RUE J'ATTRAPPERAI TA MAIN
POUR TE MONTRER SES LUMIÈRES BLEUTÉES
ET POURSUIVRE LES OMBRES FUYANTES.
AU DÉTOUR D'UNE RUE J'ATTRAPPERAI TA MAIN
POUR NE PLUS LA LÂCHER
ET QU'ENSEMBLE NOUS COURRIONS
COMME DES FOUS DANS LES SOMBRES ALLÉES.

(AMESOEURS / AMESOEURS)

Ich möchte mich von ganzen Herzen bei Prof. Dr. Michael Seitz für das Vertrauen, die Freiheiten, den umfangreichen Rat und die großartige Betreuung bedanken, die letztendlich zu dieser Arbeit geführt haben.

Prof. Dr. Hermann Mayer danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Ich möchte mich bei Dr. Klaus Eichele und Kristina Strohmaier für die Unterstützung bei der Messung einer rauen Menge paramagnetischer NMR-Spektren bedanken. Des Weiteren danke ich Dr. Dorothee Wistuba, Dr. Peter Haiss, Claudia Krause und Andrea Ewald für das Durchführen unzähliger ESI-MS-Messungen. Außerdem möchte ich mich herzlich bei Dr. Eva Jürgens und Kim Flaig für die umfangreiche Hilfe beim Messen, Lösen und Verfeinern von Kristallstrukturanalysen bedanken.

Vielen Dank an Lisa Bienemann, Carolin Dee, Ronja Jordan, Markus Trautnitz und vor allem Dr. Laura Büldt für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Für eine großartige Arbeitsatmosphäre und ständige Hilfsbereitschaft möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Jessica Wahsner, Dr. Christine Doffek, Elisabeth Kreidt, Carolin Dee, Markus Trautnitz, Jens Kalmbach, Tobias Haas, Dr. Laura Büldt, Dr. Wolfgang Leis, dem AK Kunz und Florian Herrmann bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Elisabeth für den vielen Rat, einen einzigartigen Umzug mit speziellen Putzerlebnissen, fröhliches Weltengebummel und vor allem für das bewahren vor unzähligen Katastrophen.

Herzlicher Dank gilt der Fachabteilung *Urlaub fürs Gehirn* mit der Besetzung Shorty, Eva, Nils, Lisa, Elisabeth, Baumel, Bernie, Lukas, Badde, der WG, den Eiflern, den Leos, den Trollkindern und der donnerstäglichen Trash-TV-Runde. Es ist immer wieder eine Wonne.

Meinen inzwischen drei Familien möchte ich herzlich für stetige Unterstützung, Zuspruch und Geduld danken. Ich habs dann jetzt übrigens.

Und danke Ronja. Immer noch für alles. Und inzwischen noch ein bisschen mehr.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Lanthanoide.....	3
1.2	Physikalische Eigenschaften dreiwertiger Lanthanoidionen	4
1.3	Lumineszenz dreiwertiger Lanthanoidionen	6
1.4	Der Antennen-Effekt	8
1.5	Lumineszenzquenching	11
1.6	Zirkulär polarisierte Lumineszenz	15
1.7	Bifunktionelle Chelatoren.....	17
2	Motivation und Vorarbeiten	19
2.1	Vorarbeiten.....	19
2.2	Ziele.....	20
3	Lumineszente Ln-Komplexe von en-pypa und <i>R,R</i> -cy-pypa	21
3.1	Komplexsynthese	22
3.2	Komplexbildungsgeschwindigkeit, -stabilität und -struktur.....	24
3.3	Kristallstruktur von <i>R,R</i> -cy-pypa-Dy.....	29
3.4	Angeregte Tripletzustände der Liganden.....	31
3.5	UV/Vis-Absorptionsspektren.....	33
3.6	Emissionsspektren	35
3.7	Hochaufgelöste Steady-State-Emissionsspektren.....	38
3.8	Absolute Quantenausbeuten	40
3.9	CPL von <i>R,R</i> -cy-pypa-Ln.....	43
3.10	Lumineszenzlebenszeiten	45
3.11	Koordinierte Lösemittelmoleküle	48
4	Komplexe methylierter Liganden.....	49
4.1	Methylierung der Liganden und Komplexsynthese	50
4.2	Angeregte Tripletzustände der Liganden.....	57
4.3	UV/Vis-Absorptionsspektren.....	59

4.4	Steady-State-Emissionsspektren.....	60
4.5	Lumineszenzlebenszeiten	62
4.6	Koordinierte Lösemittelmoleküle.....	64
5	Veränderungen am Ligandenrückgrat.....	65
5.1	Liganden- und Komplexsynthese	66
5.2	Triplettzustände	69
5.3	UV/Vis-Absorptionsspektren.....	70
5.4	Steady-State-Emissionsspektren.....	71
5.5	Lumineszenzlebenszeiten	73
6	Zusammenfassung Lumineszenzeigenschaften	75
7	Funktionalisierungsstudien.....	77
7.1	Rückgratfunktionalisierung	78
7.2	Difunktionalisierte Bipyridinderivate.....	80
7.3	Komplexe [(bipy-py ₂ -(COOH) ₂)-Ln]HNEt ₃	86
7.4	Monofunktionalisierte Bipyridinderivate	89
7.5	Zusammenfassung Funktionalisierung.....	93
8	Zusammenfassung.....	95
9	Experimental section.....	97
9.1	Synthesis of bipyridine units	100
9.2	Ligand synthesis.....	106
9.3	Complexes en-pypa-Ln	111
9.4	Complexes <i>R,R</i> -cy-pypa-Ln	115
9.5	Complexes en-pypa-Me ₂ -Ln.....	118
9.6	Complexes <i>R,R</i> -cy-pypa-Me ₂ -Ln.....	120
9.7	Complexes ph-pypa-Me ₂ -Ln.....	123
9.8	Phenylalanine derivatives	125
9.9	Disubstituted Bipyridine derivatives	129
9.10	Complexes [Ln-(bipy-py ₂ -(COOH) ₂) ₂].....	141

9.11	Monosubstituted Bipyridine derivatives	143
10	Anhang / Appendix	151
10.1	Abkürzungsverzeichnis / List of abbreviations.....	151
10.2	NMR-Spektren / NMR spectra.....	153
10.3	Literatur / Literature	160

1 Einleitung

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen durch Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 kann heute als Startschuss für die Entwicklung einer Vielzahl medizinischer, nichtinvasiver Bildgebungsverfahren im Laufe des letzten Jahrhunderts gesehen werden.^[1] Zu den heute etablierten, in der klinischen Diagnostik unverzichtbaren Verfahren gehören, neben röntgenbasierter Bildgebung wie der Angiographie und der Computer-Tomographie (CT),^[2-4] vor allem die Magnetresonanztomographie (MRT),^[5-7] ultraschallbasierte Methoden,^[8,9] die Positronen-Emissionstomographie (PET) sowie die Einzelphotonen-Emissionscomputertomographie (*Single-photon emission computed tomography*, SPECT).^[10-13] Darüber hinaus kam es vor allem in den letzten Jahren zur Entwicklung von Kombinationsmethoden dieser Bildgebungsverfahren wie beispielsweise PET-CT oder PET-MRT (siehe Abbildung 1).^[14-16]

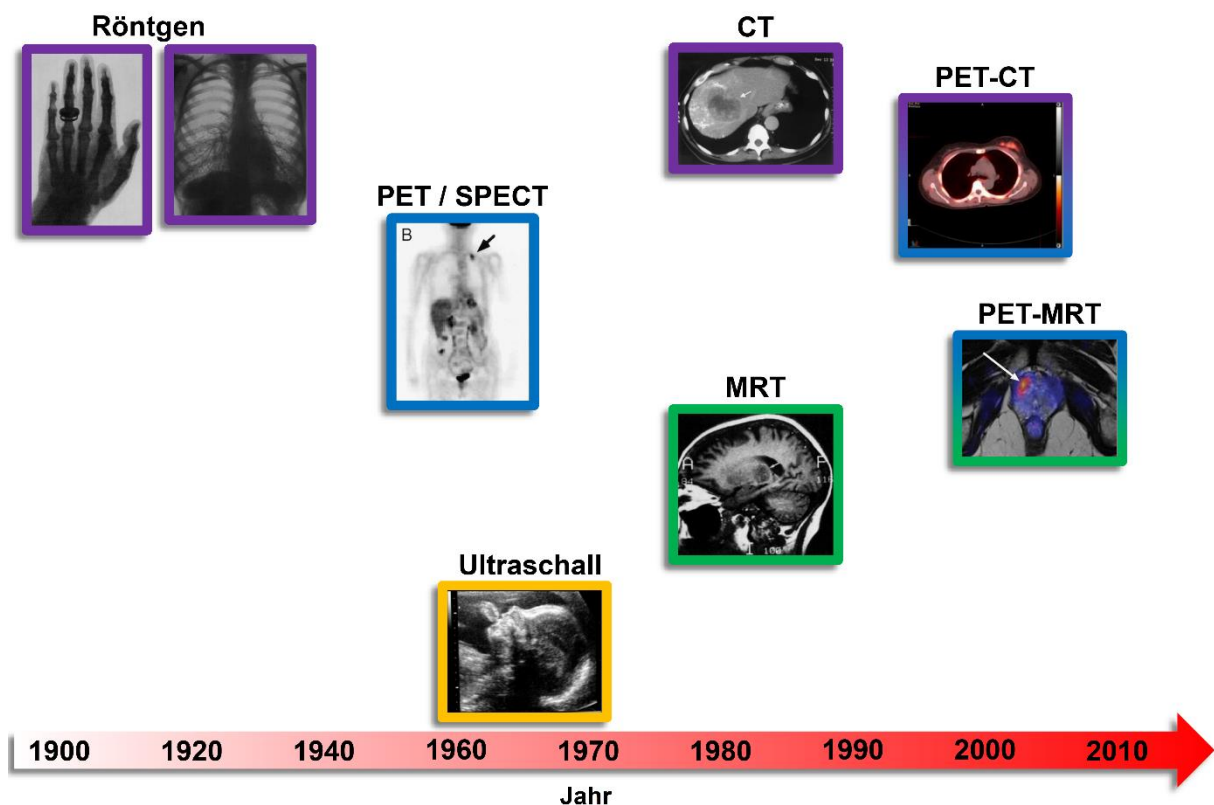


Abbildung 1: Zeitliche Entwicklung nichtinvasiver Bildgebungsverfahren in der diagnostischen Medizin. Abbildung verändert reproduziert nach Weissleder et al.^[17] Teilabbildungen übernommen aus Röntgen (Röntgen, links),^[18] Zamora et al. (Röntgen, rechts),^[19] Nutt (PET / SPECT),^[12] Azhari et al. (Ultraschall),^[9] Buzug (CT),^[3] Edelman (MRT),^[6] Farwell et al. (PET-CT)^[14] und Rosenkrantz et al. (PET-MRT).^[15]

Die zunehmende Bedeutung bildgebender Verfahren in der diagnostischen Medizin wird im Hinblick auf die Anzahl der durchgeführten Untersuchungen mit solchen Methoden klar: So hat sich die Zahl solcher Untersuchungen allein bei klinischen Patienten in der Bundesrepublik Deutschland binnen eines Jahrzehnts zwischen 2007 und 2016 von rund 5,8 Millionen auf rund 12,3 Millionen mehr als verdoppelt (siehe Abbildung 2).^[20–29] Ebenfalls stark steigend ist die Nutzung sogenannter Kontrastmittel im Rahmen solcher bildgebenden Verfahren. Bei einem Kontrastmittel handelt es sich um einen Stoff, der appliziert wird, um bei der jeweils verwendeten Bildgebungsmethode Gewebe sichtbar zu machen, welches bei der nativen Nutzung der Methode sehr schlecht beziehungsweise gar nicht darstellbar ist.^[30,31]

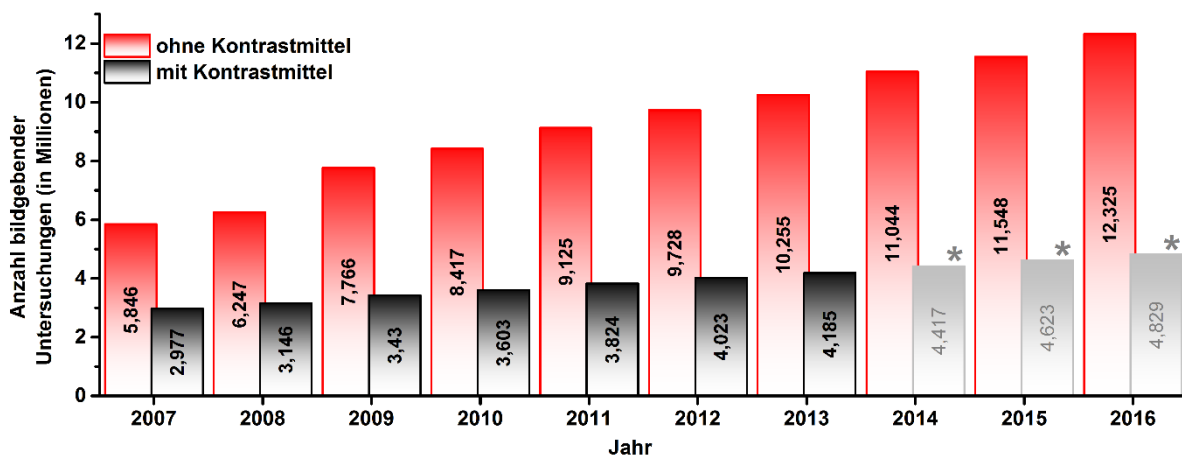


Abbildung 2: Anzahl der bildgebenden Untersuchungen, durchgeführt an stationär behandelten Patienten in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 2007 bis 2016. Rot: Native Untersuchungsmethoden. Schwarz: Untersuchungen unter Zuhilfenahme von Kontrastmitteln bzw. Tracern. Grau: Aus den Jahren 2007 bis 2013 linear extrapolierte Werte zur Nutzung von Untersuchungen unter Zuhilfenahme von Kontrastmitteln bzw. Tracern – reale Werte zum Zeitpunkt der Anfertigung der Arbeit nicht erhältlich. Erstellt aus fallpauschalenbezogenen Krankenhausstatistiken 2007 bis 2016 des Statistischen Bundesamts (Destatis).^[20–29]

Nach der zufälligen Entdeckung der ersten Röntgenkontrastmittel Anfang der 1920er-Jahre in Form von iodierten, organischen Aromaten wurde sehr schnell eine große Zahl verschiedener geeigneter chemischer Verbindungen für unterschiedliche Anwendungsbereiche gefunden und weiterentwickelt.^[19,32] Beispiele reichen hier von einfachen anorganischen Salzen und organischen, meist iodierten Verbindungen als Röntgenkontrastmitteln über Proteine und Phospholipide für Ultraschallaufnahmen bis hin zu Metallkomplexen als MRT-Kontrastmittel.^[33–35] Eine besondere Form solcher Verbindungen stellen die sogenannten *Tracer* für PET und SPECT dar, da die radioisotophhaltigen Verbindungen hier grundsätzlich verabreicht werden müssen, um

Einleitung

überhaupt ein verarbeitbares Signal zu erhalten.^[10,11] Für Kontrastmittel, Tracer und andere biomedizinische Anwendungen, wie etwa Fluoreszenzmikroskopie, werden Metallkomplexe auf Basis der Lanthanoide bereits großflächig angewandt oder bieten großes Potential für zukünftige Anwendungen.^[34,36–43]

1.1 Lanthanoide

Die Elemente Lanthan bis Lutetium mit den Ordnungszahlen 57 bis 71 werden auch als Lanthanoide bzw. Lanthanide bezeichnet.^[44] Sie gehören zur sechsten Periode des Periodensystems der Elemente und sind die ersten Elemente, bei denen die 4f-Orbitale sukzessiv mit Elektronen besetzt werden. Die Lanthanoide liegen in der Natur in der Oxidationsstufe +III vor, andere stabile Oxidationsstufen stellen lediglich Ausnahmen dar.^[45,46]

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 3: Die Elemente Lanthan (Ordnungszahl 57) bis Lutetium (Ordnungszahl 71) in der sechsten Periode des Periodensystems der Elemente.

Aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen Eigenschaften gibt es eine Vielzahl potentieller Anwendungsmöglichkeiten für Verbindungen der Lanthanoide: Neben dem bereits erwähnten Gebrauch in der medizinischen und biologischen Bildgebung werden sie für den Bau von optischen Komponenten für Displays und Laser verwendet,^[47,48] kommen im Bereich der Photovoltaik zum Einsatz^[47,49–51] und werden bei der Erstellung von Sicherheitsmerkmalen für sensible Produkte, wie etwa Bargeld, benutzt.^[51] Diese vielfältigen Anwendungen, vor allem die Lumineszenz der Verbindungen dreiwertiger Lanthanoidionen, beruhen auf der einzigartigen elektronischen Struktur der 4f-Elemente.

1.2 Physikalische Eigenschaften dreiwertiger Lanthanoidionen

Die elektronische Konfiguration der Lanthanoide in der üblicherweise vorkommenden Oxidationsstufe +III ist $[\text{Xe}]4f^n$ mit $n = 0 - 14$.^[49,52,53] Ungewöhnlicherweise haben die Valenzorbitale (4f) eine deutlich geringere radiale Ausdehnung als die energetisch niedriger liegenden und damit bereits besetzten 5s- und 5p-Orbitale, sodass diese die 4f-Orbitale sehr effektiv gegen ihre Umgebung abschirmen (siehe Abbildung 4). Diese Abschirmung hat einige der einzigartigen Eigenschaften der Lanthanoide zur Folge: Die Ligandenfeldaufspaltung von Lanthanoidkomplexen ist mit lediglich circa $100-600 \text{ cm}^{-1}$ sehr klein (zum Vergleich: Komplexe der d-Elemente: $7000-40000 \text{ cm}^{-1}$), sodass die Lage der 4f-Energieniveaus von Lanthanoidionen quasi unabhängig von ihrer chemischen Umgebung ist und die Eigenschaften von Lanthanoidkomplexen, wie zum Beispiel die Lage von Energieniveaus somit allgemeingültig und vorhersagbar macht (siehe Abbildung 5).^[49,52]

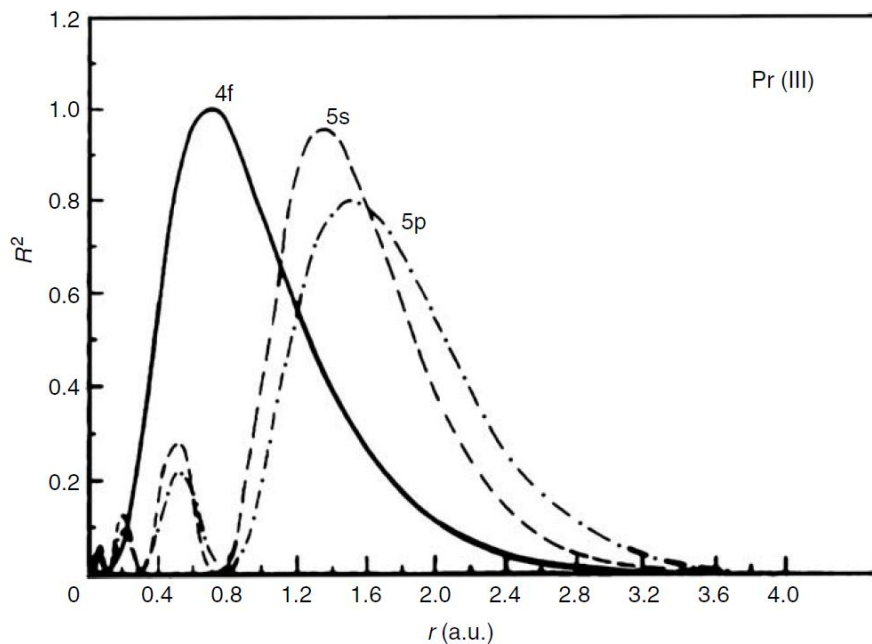


Abbildung 4: Radialverteilung der 4f-, 5s- und 5p-Orbitale in Pr(III). Abbildung verändert übernommen aus de Bettencourt-Dias.^[52]

Die geringe Ligandenfeldaufspaltung ist darüber hinaus dafür verantwortlich, dass Lanthanoidkomplexe durch vernachlässigbare Ligandenfeldstabilisierung keine bevorzugten Geometrien haben. Dies führt dazu, dass die Geometrie der Komplexe primär durch sterische Effekte beeinflusst wird. Die geringe Ligandenfeldaufspaltung führt außerdem dazu, dass Lanthanoidkomplexe eine relativ niedrige Energiebarriere hinsichtlich Ligandenaustauschreaktionen haben und somit kinetisch relativ labil

Einleitung

sind.^[52] Diesem Umstand kann jedoch durch die Verwendung möglichst vielzähliger, idealerweise octa- oder nonadentater Chelatliganden entgegen gewirkt werden. Ein weiterer positiver Nebeneffekt der Abschirmung der 4f-Orbitale ist die daraus resultierende große chemische Ähnlichkeit aller dreiwertigen Lanthanoidionen. Diese unterscheiden sich lediglich in ihren Ionenradien, die von Lanthan zu Lutetium kontinuierlich abnehmen. Dieses Phänomen wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet.^[54] Ein großer Vorteil dieser starken chemischen Ähnlichkeit ist, dass Liganden, die für die Komplexierung eines Lanthanoids geeignet sind, in der Regel auch stabile Komplexe mit den anderen Vertretern der Metallklasse bilden. Lanthanoidionen sind nach dem HSAB-Prinzip harte Lewis-Säuren. Dementsprechend sollten Liganden für die Metalle mit harten Lewis-Basen wie Stickstoff oder Sauerstoff ausgestattet sein, um die Bildung stabiler Koordinationsverbindungen gewährleisten zu können.^[55]

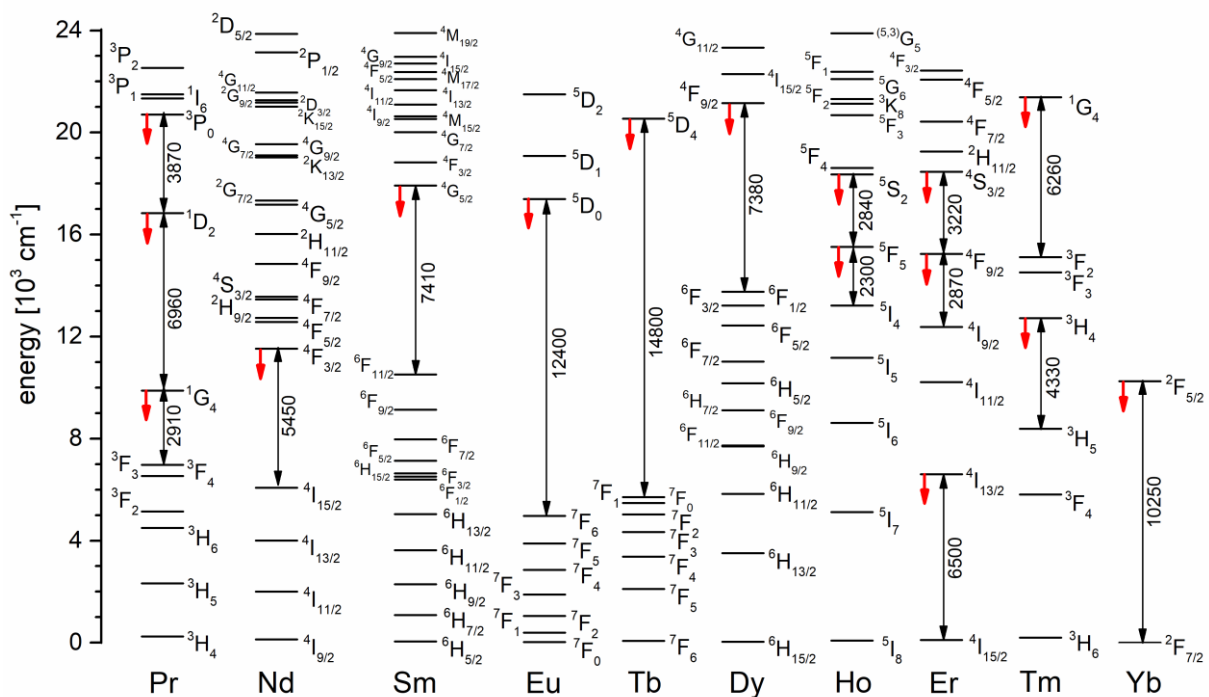


Abbildung 5: Schematische Abbildung der Energieniveaus dreiwertiger Lanthanoidionen. Die Hauptemissionsniveaus sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Abbildung übernommen aus Kreidt et al.^[56]

1.3 Lumineszenz dreiwertiger Lanthanoidionen

Als Lumineszenz wird die Emission von Licht infolge der Absorption von Energie bezeichnet. Bei diesem Prozess wird ein Elektron aus dem Grundzustand in ein energetisch höheres Niveau angeregt, um anschließend unter Emission von Licht zurück in den Grundzustand zu relaxieren. Die Anregung kann dabei auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. In Verbindungen dreiwertiger Lanthanoidionen sind grundsätzlich drei Arten von energetischen Übergängen möglich: charge-transfer-Übergänge (LMCT, ligand to metal charge transfer; MLCT, metal to ligand charge transfer), $f \leftrightarrow d$ -Übergänge und $f \leftrightarrow f$ -Übergänge.^[57] Die ersten beiden Übergangstypen werden bei dreiwertigen Lanthanoidionen sehr selten beobachtet, sodass sich die folgenden Ausführungen auf die $4f \leftrightarrow 4f$ -Übergänge dieser beschränken sollen.^[58]

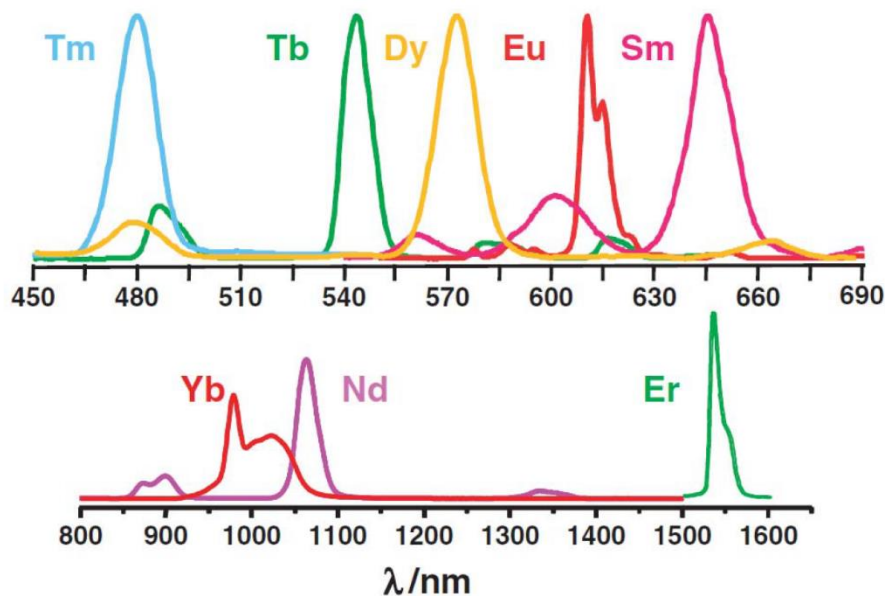


Abbildung 6: Charakteristische Emissionsbanden von Tm^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} und Er^{3+} . Abbildung verändert übernommen aus Bünzli.^[40]

Die für die Lumineszenz der dreiwertigen Lanthanoidionen primär verantwortlichen $4f \leftrightarrow 4f$ -Übergänge basieren auf magnetischen und elektronischen Dipolübergängen, wobei die magnetischen Übergänge rund fünf Größenordnungen schwächer sind als die elektronischen.^[40] Die Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen eines solchen Übergangs kann mit den Laporte- und Spinauswahlregeln abgeschätzt werden: Für die $4f \leftrightarrow 4f$ -Übergänge dreiwertiger Lanthanoidionen ergibt sich, dass lediglich die schwachen, magnetischen Dipolübergänge erlaubt sind, während die starken, elektronischen Übergänge Laporte- und zum Teil darüber hinaus auch Spin-verboten

Einleitung

sind. Dies ergibt eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit, was die sehr langen, für Lanthanoide typischen, Lumineszenzlebenszeiten im Bereich von μs bis ms erklärt. Dem gegenüber steht jedoch das Problem, dass das Verbot der Übergänge eine Anregung des Lanthanoids in einen energetisch höheren Zustand sehr unwahrscheinlich macht, was sich in einem sehr niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten im Bereich um $10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ niederschlägt.^[57]

Neben den sehr langen Lumineszenzlebenszeiten zeigen die dreiwertigen Lanthanoidionen elementspezifische, ligandenunabhängige Emissionsbanden (Abbildung 6), was ebenfalls auf die bereits erwähnte Abschirmung der 4f-Orbitale durch die 5s- und 5p-Orbitale zurückzuführen ist.^[40] Die Tatsache, dass diese typischen Emissionsbanden darüber hinaus im Vergleich mit den Emissionsbanden organischer Luminophore sehr scharf sind, ist Resultat des Umstands, dass die $4f \leftrightarrow 4f$ -Übergänge ebenfalls aufgrund der Abschirmung der involvierten Orbitale kaum Veränderungen in der Koordination und chemischen Bindungslänge des dreiwertigen Lanthanoidions verursachen, was wiederum einen sehr kleinen Stokes' Shift zur Folge hat. Darüber hinaus verhindert die Abschirmung auch die Kopplung des angeregten Zustands des Lanthanoids mit Vibrationsmoden des Liganden, was ebenfalls einer Verbreiterung der Emissionsbanden entgegenwirkt (siehe Abbildung 7).^[57,59]

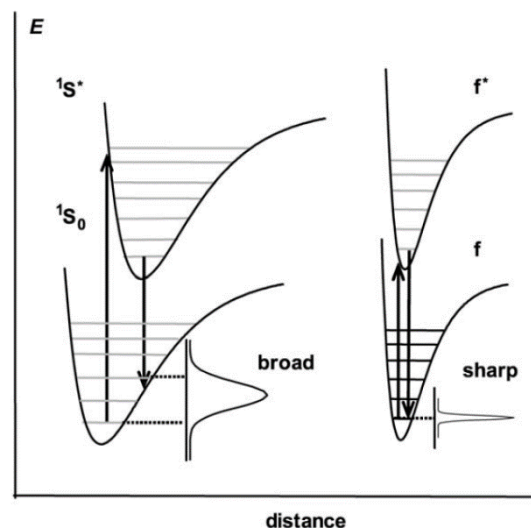


Abbildung 7: Starke Verschiebung zwischen dem elektronischen Grundzustand (1S_0) und dem angeregten Zustand ($^1S^*$) organischer Luminophore führt zu einer starken Verbreiterung der Emissionsbanden (links). Eine geringe Verschiebung zwischen Grundzustand (f) und angeregtem Zustand (f^*) eines Lanthanoidions führt zu einer scharfen Emissionsbande (rechts). Abbildung übernommen aus Bünzli et al.^[57]

1.4 Der Antennen-Effekt

Der bereits erwähnte Umstand, dass die für die Lumineszenz verantwortlichen Übergänge der Lanthanoide Laporte- und darüber hinaus zum Teil Spin-verbotten sind, führt neben den gewünschten, außergewöhnlich langen Lumineszenzlebenszeiten jedoch auch zu dem Problem, dass die verbotenen Übergänge eine direkte Anregung sehr unwahrscheinlich und damit ineffizient machen.^[50] Eine Lösung für dieses Problem bietet der von Weissman *et al.* 1942 erstmals beschriebene sogenannte *Antennen-Effekt*.^[58,60] Hierzu wird das Lanthanoidion von einem optisch stark absorbierenden, organischen Molekül komplexiert, welches im Folgenden die absorbierte Energie in einem Transferprozess auf das Ion übertragen und es somit indirekt anregen kann, sodass diese Energie anschließend in Form der typischen Lanthanoidenlumineszenz emittiert werden kann (siehe Abbildung 8).

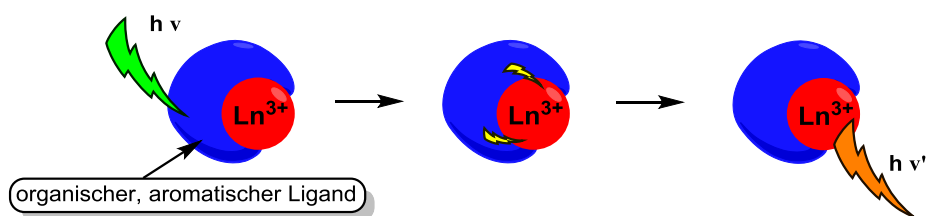


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Antenneneffekts.

Grundsätzlich können zwar viele angeregte Ligandenzustände, wie ILCT-Zustände (*intra ligand charge transfer*), LMCT-Zustände, MLCT-Zustände, oder einfache angeregte Singulett-Zustände des Liganden als Donor für den Energieübertrag zum Lanthanoidion fungieren, jedoch kann davon ausgegangen werden, dass der wichtigste Transferweg vom angeregten Triplettzustand des Ligandensystems ausgeht.^[49,58,61] Für den vom angeregten Triplettzustand des Liganden ausgehenden Energietransfer gibt es zwei mögliche Mechanismen: Der von Theodor Förster formulierte Mechanismus geht von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Donor in Form des Liganden und dem Akzeptor in Form des Lanthanoidions aus.^[62,63] Der Dexter-Mechanismus geht hingegen von einem konzertierten Elektronenaustausch in Folge einer relevanten Überlappung der Orbitale von Donor und Akzeptor aus.^[64] Dies setzt eine direkte Koordination des Lanthanoidions an das organische Chromophor, das als Donor dienen soll, voraus. Auf Basis dessen kann ein möglicher Mechanismus des Antennen-Effekts in den sechs folgenden Schritten vereinfacht dargestellt werden (Abbildung 9):

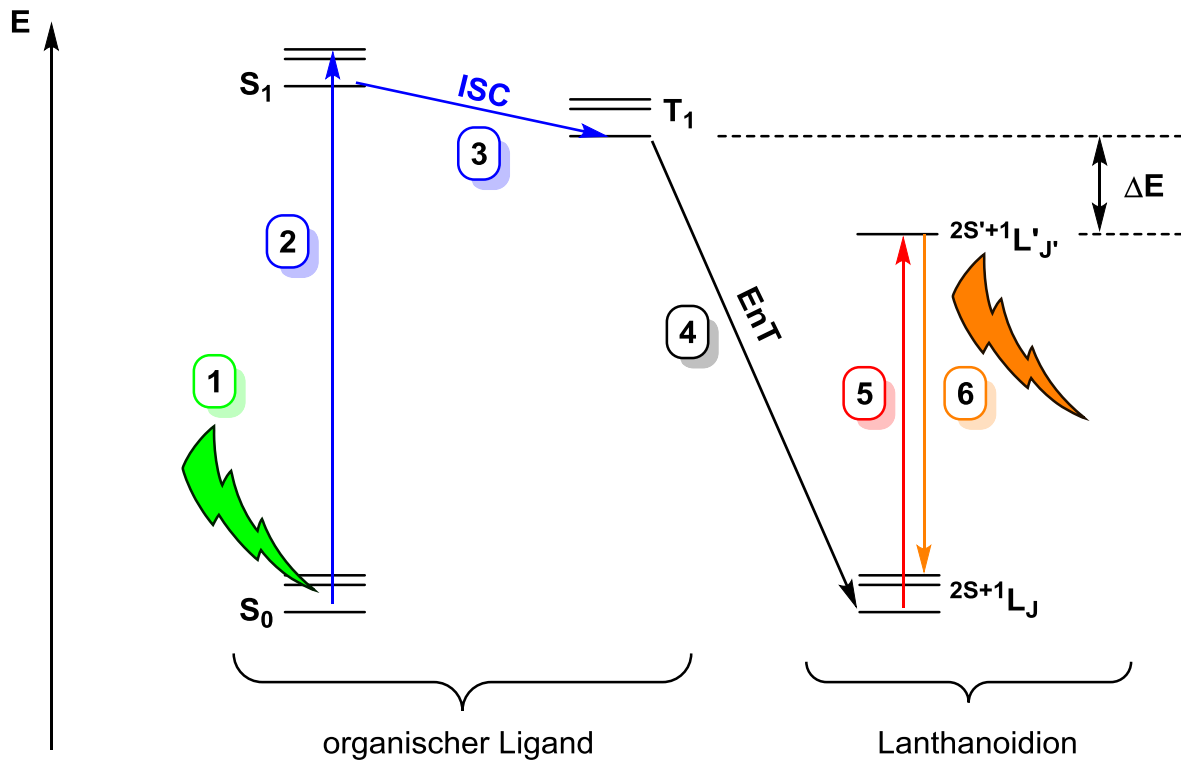


Abbildung 9: Schematische Darstellung des vereinfachten Energietransfers des Antenneneffekts.

1. Absorption von Strahlung geeigneter Wellenlänge durch den organischen Liganden
2. Anregung eines Elektrons aus dem Grundzustand des Liganden (S_0) in einen angeregten Singulettzustand (S_1)
3. Übergang des Elektrons aus dem angeregten Singulettzustand des Liganden (S_1) in einen angeregten Triplettzustand (T_1) via Intersystem Crossing (ISC)
4. Energietransfer vom Liganden auf das Lanthanoidion (EnT)
5. Anregung eines Elektrons des Lanthanoidions mit der übertragenen Energie aus dem Grundzustand $^{2S+1}L_J$ in den angeregten Zustand $^{2S'+1}L'_J$
6. Relaxation des Elektrons in den Grundzustand und Emission der Lumineszenzstrahlung

Lanthanoidionen sind gute Quencher von Triplettzuständen, was einen effizienten Energietransfer vom Liganden begünstigt. Dabei funktioniert der Transfer umso besser, je näher das Energieniveau des anzuregenden Lanthanoids am angeregten Triplettniveau des Liganden liegt. Wird dieser Abstand jedoch zu klein, steigen die Chancen eines thermisch aktivierten Rücktransfers vom Lanthanoidion auf den Liganden. Um diesen unerwünschten Nebeneffekt zu vermeiden, sollte der angeregte

Triplettzustand des Liganden mindestens rund 2000 cm^{-1} über den anzuregenden Zuständen des Lanthanoidions liegen (ΔE , Abbildung 9).^[41]

Seit der ersten Beschreibung des Antenneneffekts wurde eine Vielzahl organischer Chromophore entwickelt, die zur Anregung von Lanthanoiden geeignet sind. Die Mehrheit der molekularen, löslichen Systeme enthält aromatische Funktionen, die für eine Anregung auf dem oben beschriebenen Weg mittels erlaubter $n \leftrightarrow \pi$ - oder $\pi \leftrightarrow \pi^*$ -Übergänge geeignet sind. Einige typische Beispiele basieren auf azyklischen, polydentaten Systemen wie Phenantrolinderivaten,^[65] Chinolinderivaten^[66,67] oder funktionalisierten Polyaminocarboxylaten.^[68,69] Eine weitere wichtige Vertretergruppe bilden makrozyklische Chelatsysteme wie Cryptanden,^[70–72] funktionalisierte Cyclenderivate,^[73,74] Porphyrine^[75,76] oder Calixarenene (siehe Abbildung 10).^[77,78] Ein großer Vorteil vieler makrozyklischer Chelatliganden ist, dass diese trotz der bereits erwähnten kinetischen Labilität von Koordinationsverbindungen dreiwertiger Lanthanoide in der Lage sind, stabile Komplexe mit den Metallionen zu bilden.

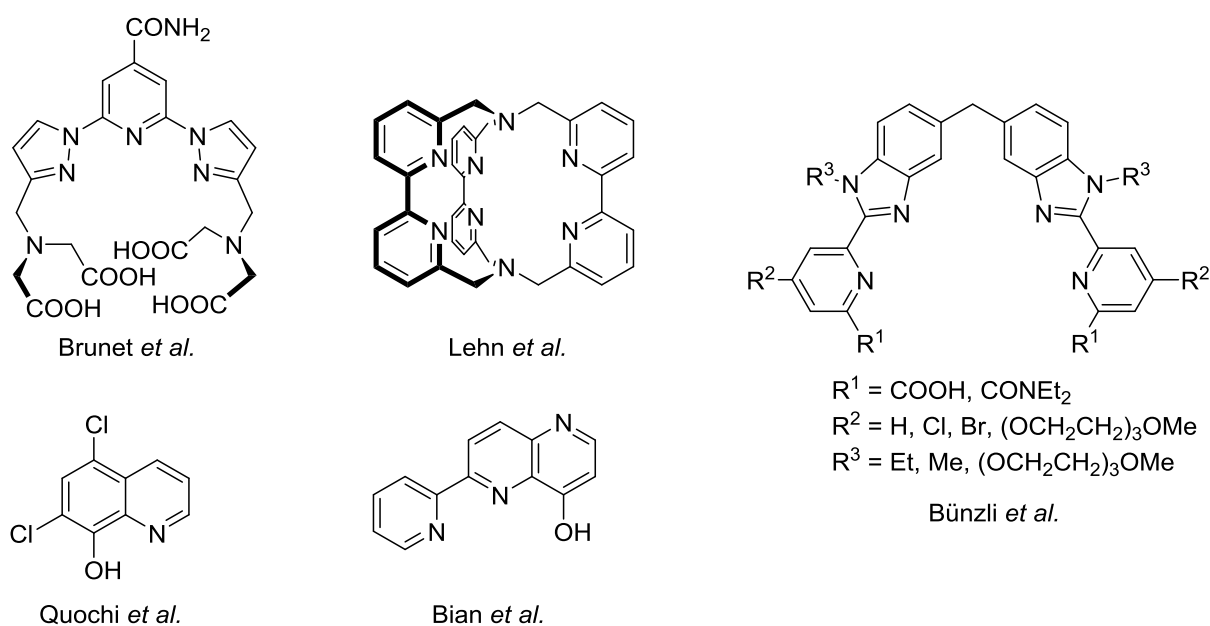


Abbildung 10: Verschiedene, gut als 'Antenne' geeignete, organische Luminophore.^[67,68,70,79,80]

Dennoch sorgt ein gutes Ligandendesign hinsichtlich optimierter Antenneneigenschaften und des Komplexbildungsverhaltens nicht automatisch für eine stark lumineszierende Verbindung, da nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse des energetisch angeregten Zustands des Lanthanoids, sogenanntes Lumineszenzquenching, eine wichtige Rolle hinsichtlich der Lumineszenzeffizienz spielen.^[56]

1.5 Lumineszenzquenching

Lumineszenzquenching kann bei molekularen Lanthanoidkomplexen in Lösung auf zwei Hauptwegen verursacht werden: Zum einen kann der angeregte Zustand des Lanthanoidion durch Kollision mit Quenchemolekülen wie zum Beispiel dem Lösemittel oder gelösten Gasen gequenchet werden. Dieser Vorgang wird als Stern-Vollmer-Quenching bezeichnet.^[40] Darüber hinaus kann es zum Quenching des angeregten Zustands durch Übertragung der Energie auf Oszillatoren in der chemischen Umgebung des Lanthanoidions kommen. Typische Quencher sind Streckschwingungen von O-H-Bindungen mit einer Energie von rund 3300-3500 cm^{-1} , N-H-Bindungen (3200-3500 cm^{-1}) und C-H-Bindungen (2900-3100 cm^{-1}). Diese Bindungen können sowohl im Liganden des Lanthanoidions als auch an Lösemittelmolekülen in der näheren Umgebung lokalisiert sein.^[41,56] Die Effektivität dieser Form des Quenchings hängt vom energetischen Abstand des angeregten Zustands des Lanthanoids zum Grundzustand ab. Je größer dieser Abstand ist, ein umso höherer Oberton des Oszillators ist für einen Übertrag notwendig, wobei generell gilt, dass der Übertrag auf höhere Obertöne unwahrscheinlicher ist, sodass ein größerer Abstand zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand des Lanthanoidions das Quenching weniger wahrscheinlich macht (siehe Abbildung 11).

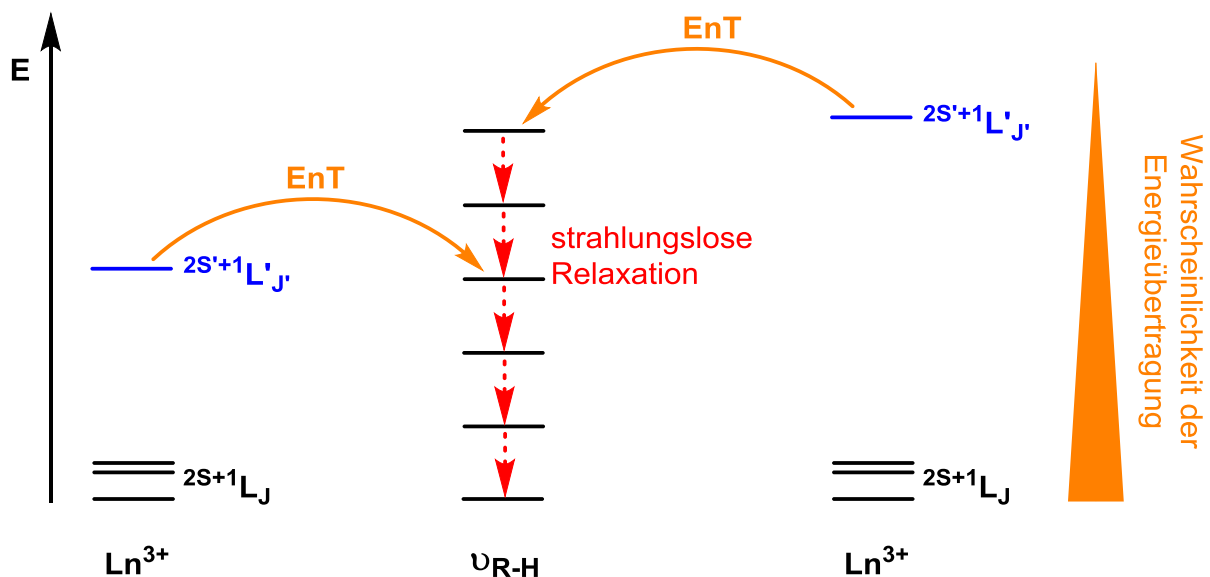


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Quenchingprozesses: Der Energietransfer (EnT) erfolgt aus dem angeregten Zustand des Lanthanoids ($2S'+1L'J'$) auf einen Oberton eines Oszillators, gefolgt von strahlungsloser Relaxation. Die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers nimmt mit zunehmendem energetischen Abstand zwischen angeregtem und Grundzustand des Lanthanoidions ab.

Dementsprechend sind Lanthanoidionen, die einen energiereicheren angeregten Zustand haben, grundsätzlich weniger anfällig für diese Form des Quenchings. Dies schlägt sich ebenfalls direkt in den Lumineszenzeigenschaften ihrer Verbindungen nieder: Sowohl die absoluten Quantenausbeuten ($\Phi_{\text{abs.}}$), die das Verhältnis zwischen den vom Liganden absorbierten Photonen zu den am Ende vom Lanthanoidion emittierten Photonen beschreibt, als auch die Lumineszenzlebenszeiten (τ_{obs}) weisen bei Verbindungen der Lanthanoide mit größerem energetischen Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand deutlich bessere Werte auf (vergleiche Tabelle 1).^[41,56,58] Darüber hinaus spielt der räumliche Abstand zwischen dem Lanthanoidion und dem quencheden Oszillator eine wichtige Rolle bei der Effizienz des Lösungsprozesses. Diese nimmt mit dem Abstand proportional zu r^{-6} ab.^[81]

Ln ³⁺	Emission	Übergang	ΔE [cm ⁻¹]	$\Phi_{\text{abs.}}$ [%]	τ_{obs} [μs]
Pr	NIR	¹ D ₂ ↔ ³ H ₄	6940	0.01-0.06 ^[65,82,83]	0.01 ^[83,84]
Nd	NIR	⁴ F _{3/2} ↔ ⁴ I _{9/2}	5400	0.02-0.04 ^[57,85]	0.04-0.25 ^[57,72,85]
Sm	vis	⁴ G _{5/2} ↔ ⁶ H _{5/2}	7400	0.03-0.41 ^[65,68,86]	13.0-30 ^[65,68,86]
Eu	vis	⁵ D ₀ ↔ ⁷ F ₀	12300	bis zu 30 ^[79,87]	bis zu ~2500 ^[42]
Tb	vis	⁵ D ₄ ↔ ⁷ F ₆	14800	bis zu 60 ^[68,88]	bis zu ~2500 ^[42]
Dy	vis	⁴ F _{9/2} ↔ ⁶ H _{15/2}	7850	0.05-3 ^[65,68,88]	1.2-50.0 ^[65,68,82]
Ho	vis	⁵ S ₂ ↔ ⁵ I ₈	3000	0.01-0.08 ^[82,83]	0.01 ^[83,84]
Er	NIR	⁴ I _{13/2} ↔ ⁴ I _{15/2}	6500	0.21 ^[82]	0.24-5.4 ^[57,89,90]
Tm	vis	¹ G ₄ ↔ ³ H ₆	6250	0.2-0.35 ^[82,91]	0.5-17.0 ^[91,92]
Yb	NIR	² F _{5/2} ↔ ² F _{7/2}	10250	0.09-2.5 ^[57,65,85,93]	0.72-1.87 ^[57,85,94]

Tabelle 1: Lumineszenz, dreiwertige Lanthanoidionen in wässriger Lösung mit typischen Lumineszenzübergängen, Energiedifferenz dieser Übergänge (ΔE) sowie zugehörige, typische Werte für absolute Quantenausbeuten ($\Phi_{\text{abs.}}$) und Lumineszenzlebenszeiten (τ_{obs}) von Verbindungen der Ionen in Wasser.^[56,58,95–98]

Einleitung

Um die Effizienz des Quenchings an einer Lanthanoidverbindung zu verringern und die effektive Lumineszenz im Umkehrschluss zu steigern, ist ein Ligandendesign notwendig, welches das komplexierte Lanthanoidion möglichst effektiv unter der Ausnutzung der Abstandsabhängigkeit der Quenchingeffektivität von Oszillatoren abschirmt. Dies ist insbesondere bei molekularen Komplexen auf Basis organischer Liganden aufgrund der allgegenwärtigen C-H-Bindungen sehr herausfordernd. Allerdings kann man sich hier einer weiteren Möglichkeit bedienen: Durch Deuterierung oder Halogenierung solcher Bindungen erhöht sich die reduzierte Masse, was wiederum geringere Energieabstände zwischen den einzelnen Obertönen dieser Streckschwingungen zur Folge hat (C-D: rund 2200 cm^{-1} , C-X: $550\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$).^[99] Dementsprechend ist ein höherer Oberton nötig, um den angeregten Zustand eines Lanthanoidions quenchen zu können. Die Populierung höherer Obertöne ist jedoch, wie bereits erwähnt, deutlich weniger wahrscheinlich als die niederer Obertöne (vergleiche Abbildung 12).^[56,58]

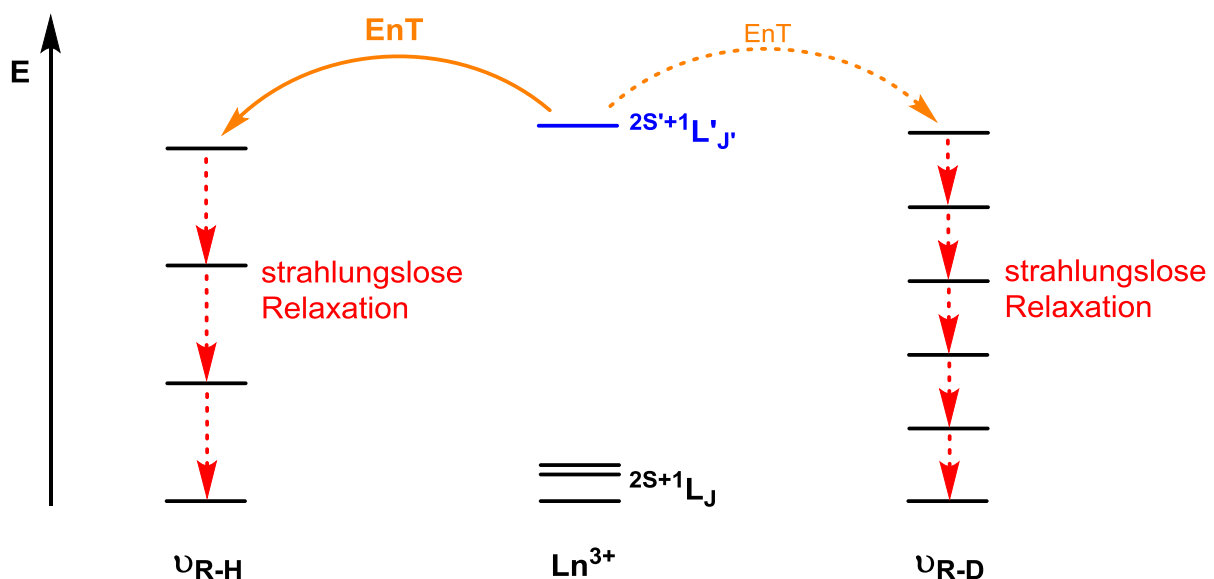


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Energieübertragung (EnT) aus dem angeregten Zustand des Lanthanoidions ($2S'+1L'_J$) auf Obertöne von R-H- bzw. R-D-Streckschwingungen.

Im Falle der N-H- und O-H-Bindungen ist es darüber hinaus theoretisch möglich, den selben Effekt durch Methylierung zu erreichen, da die Streckschwingungen von N-C- und O-C-Bindungen ebenfalls deutlich energieärmer sind, als ihre protonierten Analoga (N-C: rund $1265\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$, O-C: rund $1060\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$).^[99,100]

Die partielle oder auch komplette Deuterierung und Halogenierung (hier vor allem Fluorierung) von verschiedenen organischen Luminophoren, die zur Anregung von

Lanthanoidionen geeignet sind, hat in den letzten Jahren einige der lumineszentesten molekularen Lanthanoidkomplexe überhaupt hervorgebracht. Vor allem NIR-emittierende Verbindungen konnten mittels dieser Strategie hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften stark verbessert werden (siehe Abbildung 13).^[101–104] Obwohl Perhalogenierung aufgrund der noch niedrigeren Energieabstände zwischen den einzelnen Obertönen theoretisch der erfolgversprechendste Ansatz zur möglichst umfangreichen Unterdrückung von Lumineszenzquenching ist, ist diese Methode nur für kleinere, niederzählige Liganden geeignet, da größere perhalogenierte Struktur motive zunehmend instabil werden. Liganden mit geringerer Zähigkeit bilden, wie bereits erwähnt, nur bedingt stabile Lanthanoidkomplexe. Im Gegensatz dazu sind der Perdeuterierung theoretisch keine Grenzen gesetzt, sodass selbst größere, makrobicyklische Systeme wie Kryptanden erfolgreich perdeuteriert werden können.^[104]

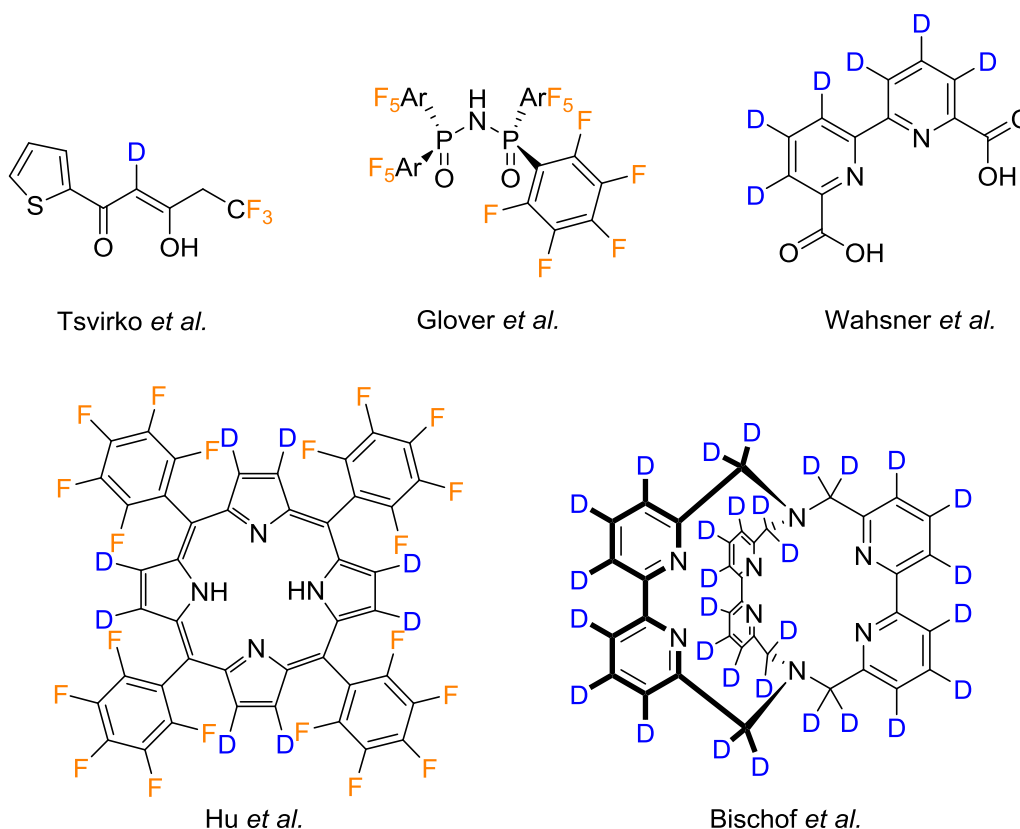


Abbildung 13: Einige Beispiele deuterierter und fluoriertes Liganden, die zur Bildung von Lanthanoidkomplexen mit exzellenten Lumineszenzeigenschaften geeignet sind.^[101–105]

1.6 Zirkulär polarisierte Lumineszenz

Eine besondere Form der Lumineszenzemission ist die sogenannte zirkulär polarisierte Lumineszenz (CPL, *circularly polarized luminescence*). Hierbei handelt es sich um Licht, dessen assoziierte elektronische und magnetische Vektoren eine im Uhrzeigersinn (rechts zirkulär polarisierte Welle) oder gegen den Uhrzeigersinn (links polarisierte Welle) drehende Helix beschreiben (siehe Abbildung 14).^[106] Diese Art der Emission kann entstehen, wenn ein chiraler, enantiomerenreiner Luminophor emittiert.

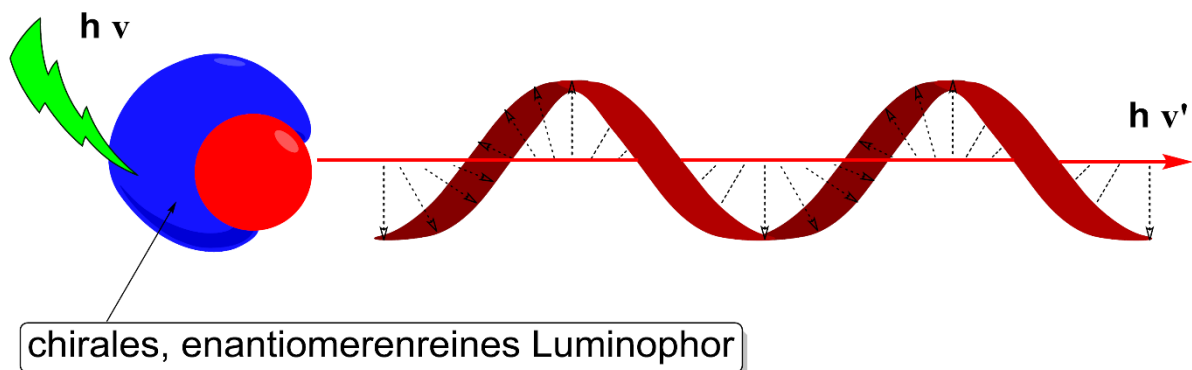


Abbildung 14: Schematische Darstellung rechts zirkulär polarisierter Lumineszenz.

Zirkulär polarisierte Lumineszenz kann mittels der Differenz der links- und rechtspolarisierten Lumineszenz quantifiziert werden:

$$\Delta I = I_L - I_R$$

I_L ist hier die Intensität der linkspolarisierten Lumineszenz, I_R die der Rechtspolarisierten. Da absolute Emissionsintensitäten sehr schwer zu messen sind, wird zirkulär polarisierte Lumineszenz üblicherweise mit Hilfe des sogenannten Lumineszenzdissymmetriefaktors g_{lum} quantifiziert:

$$g_{lum} = \frac{\Delta I}{\frac{1}{2} I} = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2} (I_L + I_R)}$$

Es folgt, dass g_{lum} theoretisch Werte zwischen 0, was vollkommen unpolarisierter Emission entspricht, und $|2|$, was komplett polarisierter Lumineszenz entsprechen würde, annehmen kann. Für organische Luminophore werden in der Regel g_{lum} -Werte zwischen 10^{-3} und 10^{-2} erreicht.^[106,107] Chirale Lanthanoidkomplexe können in enantiomerenreiner Form ebenfalls CPL emittieren. Die Chiralität der Verbindungen wird hier üblicherweise durch bereits in den organischen Liganden enthaltene Chiralitätszentren eingeführt, kann aber auch erst bei Komplexbildung mit achiralen

Liganden entstehen. Typische g_{lum} -Werte von Lanthanoidkomplexen reichen hier üblicherweise von 0.1 bis 1,^[108] wobei der höchste bisher berichtete Wert bei 1.38 liegt.^[109]

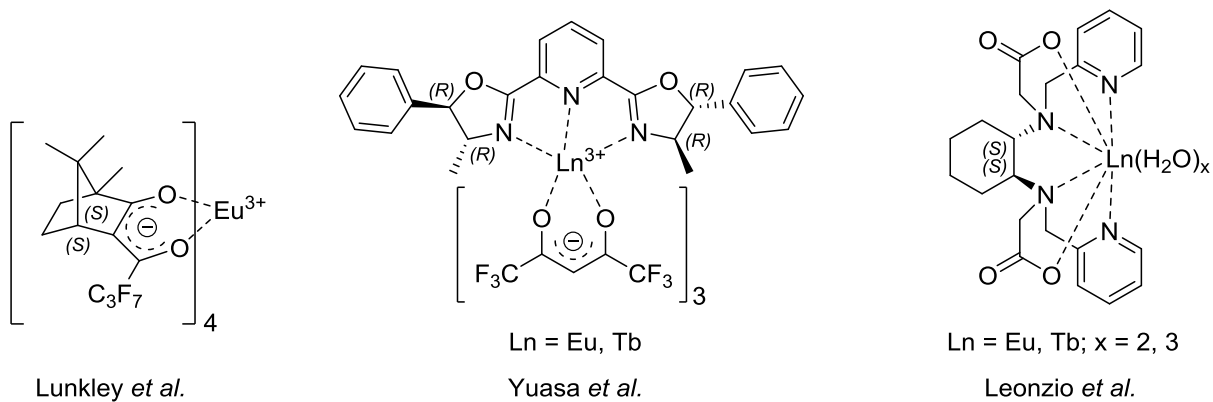


Abbildung 15: Beispiele für CPL-emittierende Lanthanoidkomplexe.^[109–111]

1.7 Bifunktionelle Chelatoren

Um eine Verbindung mit bestimmten physikalischen Eigenschaften in Anwendungsbereichen wie beispielsweise der Magnetresonanztomographie, der Positronenemissionstomographie, Lumineszenzmikroskopie, oder lumineszenzbasierten Immunoessays *in vivo* mit dem Ziel effektiver Bildgebung in bestimmten Gewebearten zu akkumulieren, ist es notwendig, die Verbindung mit einer Funktion zu versehen, die das gewünschte Targeting gewährleistet. Dies geschieht in der Regel mit Hilfe eines sogenannten *Vektors*.^[112] Hierbei kann es sich um ein Peptid, eine Nukleotidsequenz, einen Antikörper oder auch Nanopartikel handeln, der die Aufgabe hat, die gekuppelte Verbindung in der gewünschten Konzentration an den geforderten Zielort im Organismus zu bringen. Basis für moderne, auf Metallen basierende Marker und Pharmazeutika bilden bifunktionelle Chelatoren (BFCs).^[112–117] Dies sind Chelatliganden, die neben ihrer Fähigkeit zur koordinativen Bindung von bestimmten Metallen eine reaktive funktionelle Gruppe zur kovalenten Bindung eines Vektors enthalten (siehe Abbildung 16). Dieser modulare Aufbau erlaubt theoretisch jede erdenkliche Kombination aus Metallen und Vektoren.

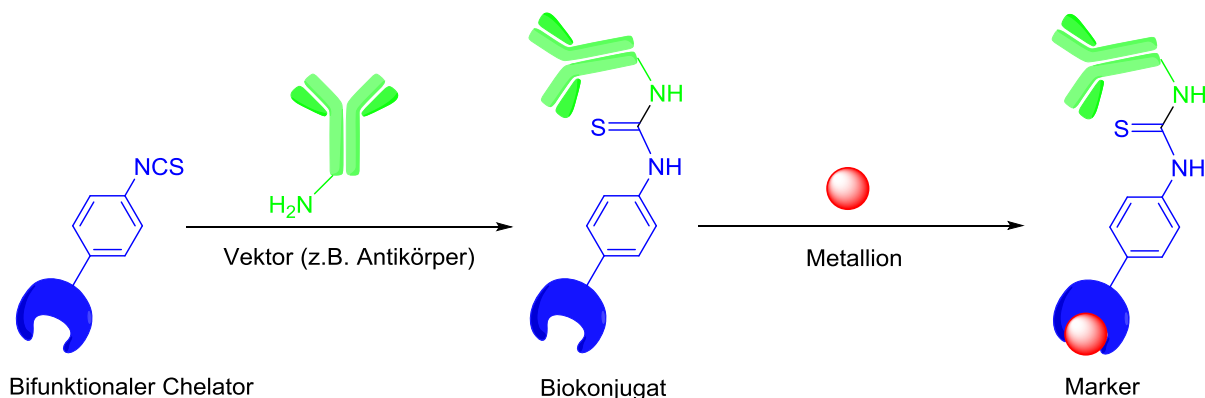


Abbildung 16: Schematische Darstellung eines beispielhaften Aufbaus eines Markers aus bifunktionalem Chelator, Vektor und Metallion.

Im Folgenden soll das Design eines solchen BFCs ausschließlich unter Berücksichtigung der Fähigkeit, dreiwertige Lanthanoidionen zu komplexieren, diskutiert werden. Dies beinhaltet, dass der Chelator, wie bereits erwähnt, möglichst harte Donoren wie N und O enthalten und dabei möglichst hochzählig sein sollte. Beim Entwurf eines solchen BFCs ist darüber hinaus darauf zu achten, dass das zu koordinierende Metall und der Chelator eine kinetisch wie thermodynamisch möglichst stabile Verbindung eingehen, da beim *in vivo*-Einsatz der Verbindung eine

Austauschreaktion mit körpereigenen Chelatoren wie beispielsweise metallhaltigen Enzymen, wie Ferritin, Metallothionein und Transferrin, oder gar eine komplette Dissoziation von Chelator und Metall in jedem Fall ausgeschlossen werden muss. Hier bieten sich zunächst Ligandensysteme auf Basis von DOTA oder Kryptanden an, da diese gegenüber azyklischen Liganden bei vergleichbarer thermodynamischer Stabilität kinetisch deutlich stabiler sind.^[118] Dementsprechend werden Derivate dieser Systeme für biologische und medizinische Anwendungen eingesetzt.^[34,113,115–117,119,120] Bei der Nutzung solcher Makrozyklen besteht jedoch das Problem, dass für eine quantitative Komplexbildung häufig erhöhte Reaktionstemperaturen (60-95 °C) sowie längere Reaktionszeiten (60 min bis 24 h) nötig sind, was die Nutzung bestimmter Vektoren und vor allem vieler Radioisotope für PET oder SPECT in Kombination mit solchen BFCs ausschließt. Dementsprechend ist hier die Verwendung von BFCs auf Basis azyklischer Chelatoren notwendig, jedoch besteht hier wiederum das Problem der Anfälligkeit gegenüber Dissoziations- und Austauschprozessen.^[121] Diese Problematik kann aber durch partielle Versteifung der Ligandenstruktur verringert werden, sodass es möglich ist, deutlich inerte Komplexe darzustellen und somit BFCs auf Basis azyklischer Chelatoren, die bei Raumtemperatur in kurzer Zeit stabile Komplexe bilden, zu erhalten.^[122,123]

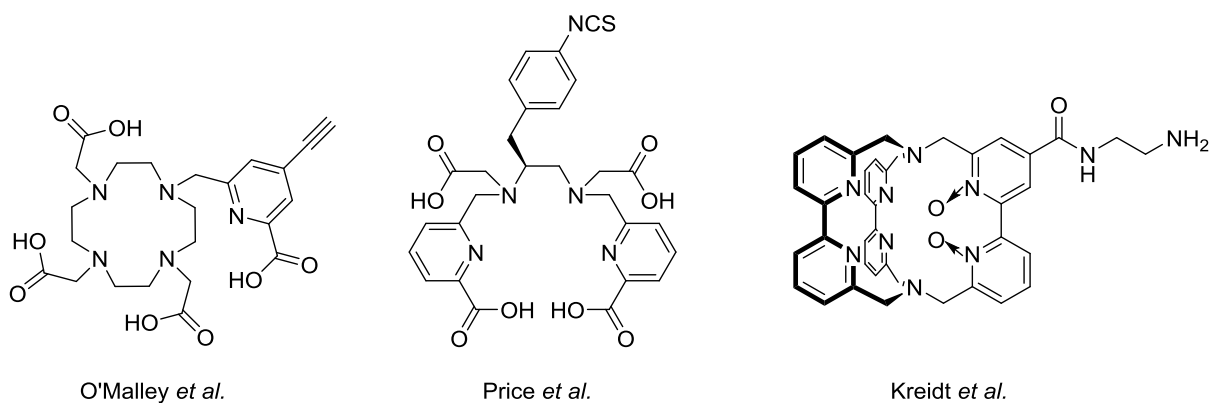


Abbildung 17: Beispiele für polydentate Chelatoren, die als BFCs für Lanthanoidionen geeignet sind.^[120,123,124]

2 Motivation und Vorarbeiten

Auf Basis der im einleitenden Teil vorgestellten Konzepte war es bereits in meiner dieser Arbeit vorausgegangenen Masterarbeit das Ziel, einen neuen Typ azyklischer, achtzähliger Liganden auf Basis aminverbrückter Derivate von 2,2'-Bipyridinen zu entwickeln, deren Lanthanoidkomplexe für eine möglichst große Zahl der vorgestellten Anwendungen potentiell nutzbar sind.^[125]

2.1 Vorarbeiten

Folgende für dieses Projekt relevante Vorarbeiten konnten bereits durchgeführt werden:

- Synthese eines zur Kupplung mit primären Aminen geeigneten, unsymmetrischen 2,2'-Bipyridincarboxylats
- Synthese eines einfachen oktaederten Liganden auf Basis der 2,2'-Bipyridin-carboxylate mit einer Ethylenbrücke, **en-pypa**
- Synthese eines weiteren oktaederten Liganden auf Basis der 2,2'-Bipyridin-carboxylate mit einer enantiomerenreinen Cyclohexylbrücke, **R,R-cy-pypa**
- Darstellung der Lutetium- und Ytterbiumkomplexe von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**
- Bestimmung der angeregten Tripletzustände der Liganden
- Erste photophysikalische Untersuchungen von **en-pypa-Yb** und **R,R-cy-pypa-Yb** in Lösung: Aufnahme einfacher Emissionsspektren und Bestimmung der Lumineszenzlebenszeiten in H₂O und D₂O

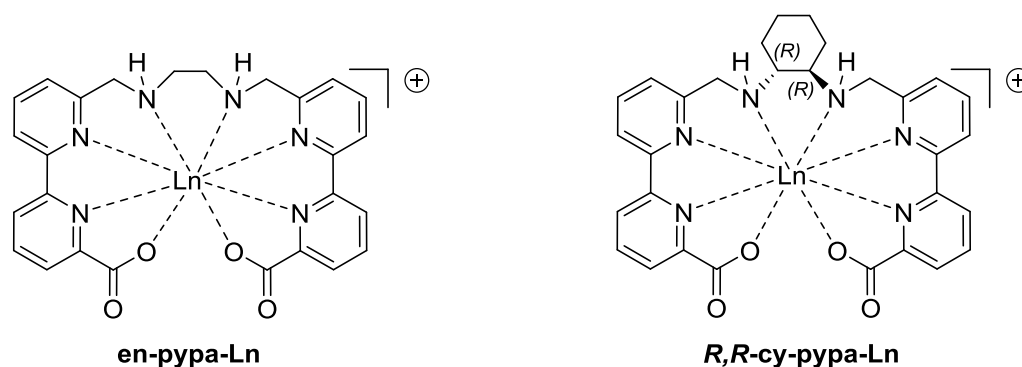


Abbildung 18: **en-pypa-Ln** und **R,R-cy-pypa-Ln**. Ln = Lu, Yb.^[125]

2.2 Ziele

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun aufbauend auf diesen ersten Ergebnissen Folgendes untersucht werden:

- Darstellung und umfangreiche Charakterisierung der Komplexe weiterer dreiwertiger lumineszenter Lanthanoide mit **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**
- Lumineszenzeigenschaften dieser Komplexe in Lösung: hochaufgelöste Emissionsspektren, Quantenausbeuten, Lumineszenzlebenszeiten
- Komplexbildungsgeschwindigkeit und -stabilität der Lanthanoidkomplexe von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**
- CPL-Eigenschaften von **R,R-cy-pypa-Ln** in Lösung
- Einfluss der Aminprotonen im verbrückenden Rückgrat der Liganden auf die Lumineszenzeigenschaften der korrespondierenden Lanthanoidkomplexe (siehe Abbildung 19)
- Variation des verbrückenden Diaminrückgrats des Ligandensystems und Untersuchung der resultierenden Lumineszenzeigenschaften der korrespondierenden Lanthanoidkomplexe (siehe Abbildung 19)

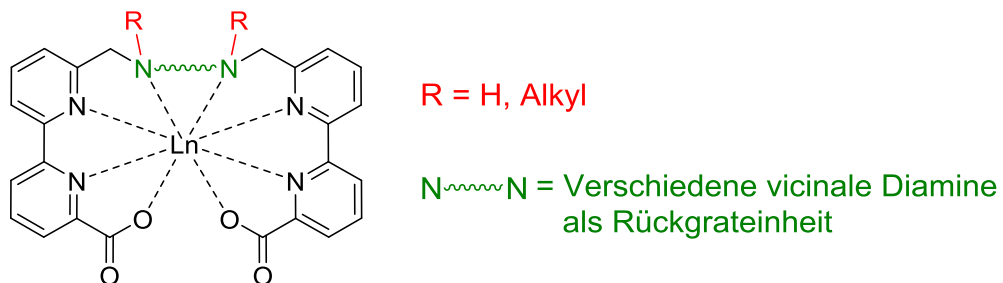


Abbildung 19: Schematische Darstellung der geplanten Modifikationen am Ligandensystem.

- Umfangreiche Funktionalisierungsstudien hinsichtlich der Fragestellung, ob Derivate des Ligandensystems als potentielle bifunktionelle Chelatoren geeignet sind

3 Lumineszente Ln-Komplexe von en-pypa und R,R-cy-pypa

Die Liganden **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**, die ich als Ergebnis meiner Masterarbeit bereits erfolgreich darstellen und anfänglich untersuchen konnte, bieten eine gute Basis, um eine Vielzahl lumineszenter Lanthanoidkomplexe zu synthetisieren. Solche Verbindungen sollen im Folgenden umfangreich hinsichtlich ihrer Lumineszenzeigenschaften charakterisiert werden.

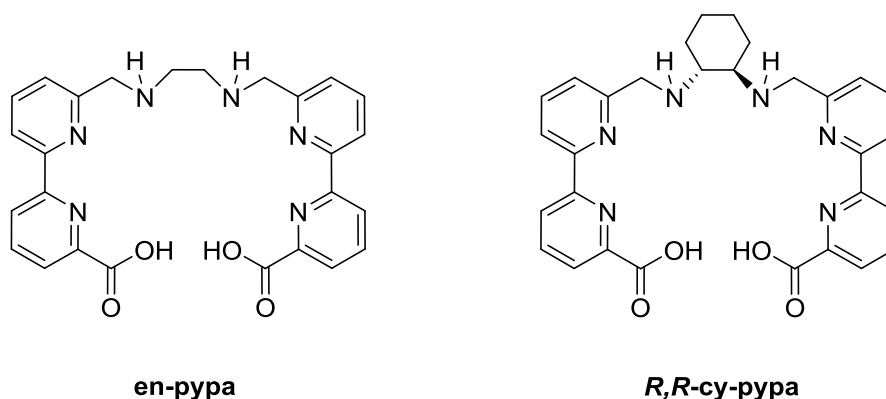


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Liganden **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**.

Ziele dieses Teils der Arbeit:

- Synthese weiterer lumineszenter Lanthanoidkomplexe von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**
- Strukturelle Untersuchungen dieser Komplexe
- Sondierung der Komplexbildungsgeschwindigkeit
- Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften der Komplexe
- Quantifizierung der Lumineszenzlebenszeiten der Komplexe

3.1 Komplexsynthese

Für umfangreiche Untersuchungen ihrer Lumineszenzeigenschaften wurden zunächst weitere Lanthanoidkomplexe mit den Liganden **en-pypa** und **R,R-cy-pypa** dargestellt. Dabei wurde der zuvor bereits etablierte, nachfolgend beschriebene Syntheseansatz genutzt: Je ein Äquivalent des Liganden und des gewünschten Lanthanoidsalzes wurden in Methanol mit zwölf Äquivalenten Triethylamin zur Deprotonierung des Liganden für einige Minuten bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen gerührt (siehe Abbildung 21 und Abbildung 22). Im Anschluss wurde die Lösemittelmenge auf ein Minimum reduziert, die Lösung mit Diethylether überschichtet und für einige Stunden bei 4 °C gelagert. Das ausgefallene Produkt wurde durch Filtration isoliert. Weitere Reinigungsschritte waren nicht notwendig. Eine Übersicht der synthetisierten Komplexe ist in Tabelle 2 und Tabelle 3 zu finden.

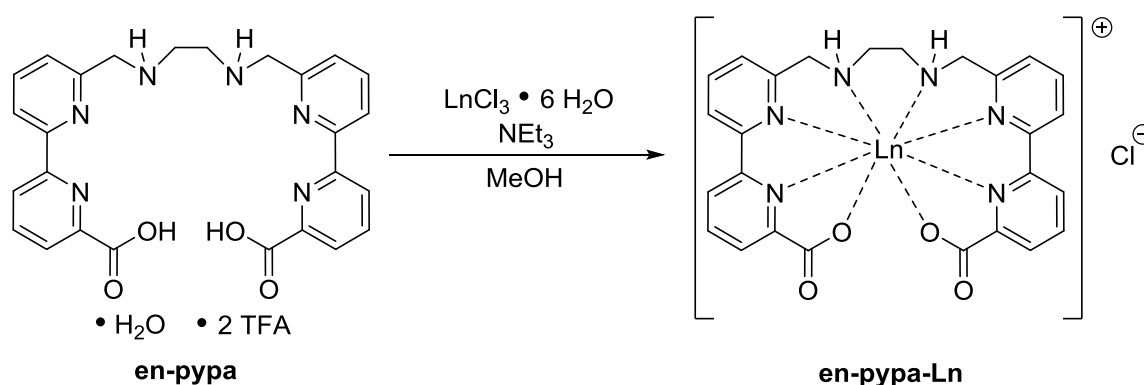


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Synthese der Komplexe **en-pypa-Ln**.
 $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

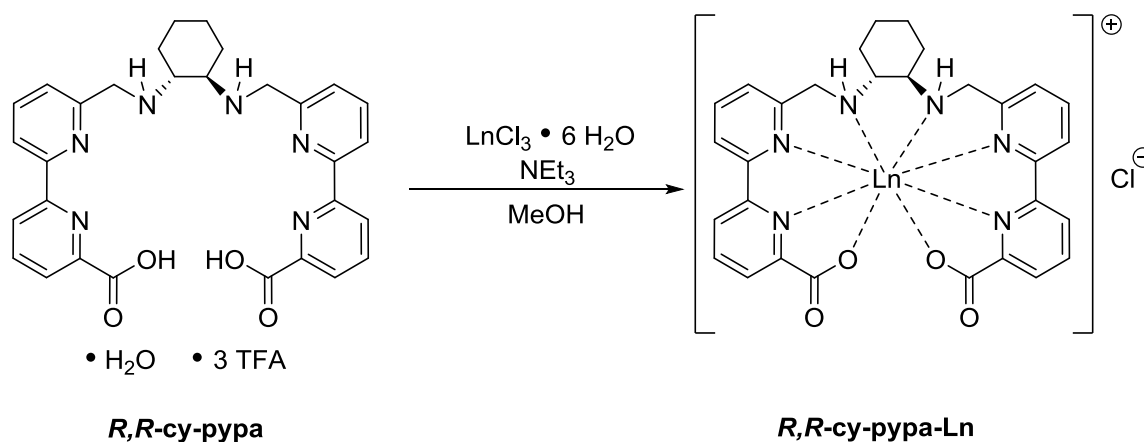


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Synthese der Komplexe **R,R-cy-pypa-Ln**. $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

Komplex	Verwendetes Ln-Salz	Ausbeute (rel.) [%]	ESI ⁺ -MS [m/z =]
en-pypa-Sm	SmCl ₃ • 6 H ₂ O	78	633.8
en-pypa-Eu	EuCl ₃ • 6 H ₂ O	53	635.0
en-pypa-Tb	TbCl ₃ • 6 H ₂ O	77	640.8
en-pypa-Dy	DyCl ₃ • 6 H ₂ O	84	645.8
en-pypa-Ho	HoCl ₃ • 6 H ₂ O	64	647.0
en-pypa-Er	ErCl ₃ • 6 H ₂ O	78	650.0
en-pypa-Tm	TmCl ₃ • 6 H ₂ O	69	651.0
en-pypa-Yb	YbCl ₃ • 6 H ₂ O	52	655.7
en-pypa-Lu	LuCl ₃ • 6 H ₂ O	84	656.8

Tabelle 2: Übersicht der durchgeführten Komplexierungsreaktionen mit **en-pypa**.

Komplex	Verwendetes Ln-Salz	Ausbeute (rel.) [%]	ESI ⁺ -MS [m/z =]
R,R-cy-pypa-Sm	SmCl ₃ • 6 H ₂ O	49	687.9
R,R-cy-pypa-Eu	EuCl ₃ • 6 H ₂ O	59	689.7
R,R-cy-pypa-Dy	DyCl ₃ • 6 H ₂ O	47	699.7
R,R-cy-pypa-Tm	TmCl ₃ • 6 H ₂ O	59	705.0
R,R-cy-pypa-Yb	YbCl ₃ • 6 H ₂ O	74	709.7
R,R-cy-pypa-Lu	LuCl ₃ • 6 H ₂ O	48	710.9

Tabelle 3: Übersicht der durchgeführten Komplexierungsreaktionen mit **R,R-cy-pypa**.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (ESI-MS, positiver Modus) aller Komplexe zeigen die erwarteten Signale der jeweiligen Monokationen. Die Isotopenmuster deuten darüber hinaus klar auf die erwarteten 1:1-Komplexe hin (Messwerte in *Tabelle 2* und *Tabelle 3*).

3.2 Komplexbildungsgeschwindigkeit, -stabilität und -struktur

Um einen Eindruck von der Komplexbildungsgeschwindigkeit zu bekommen, wurde ein NMR-basiertes Experiment durchgeführt, bei dem die Komplexbildung von **R,R-cy-pypa** mit einem dreiwertigen Lutetiumion beobachtet werden sollte (siehe Abbildung 23).

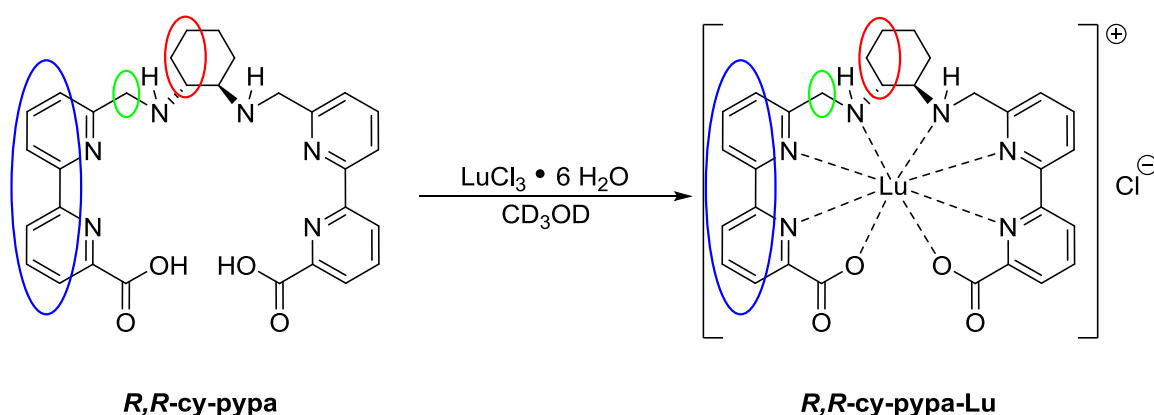


Abbildung 23: Im NMR-Experiment beobachtete Reaktion von **R,R-cy-pypa** mit dem Hexahydrat von Lutetiumchlorid. Blaue Markierung: Aromatische Protonen. Rote Markierung: Rückgratprotonen. Grüne Markierung: Benzyliche Protonen.

Hierzu wurde zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum des Liganden in Methanol- d_4 aufgenommen. Anschließend wurde eine Lösung von Lutetiumtrichloridhexahydrat in Methanol- d_4 zugegeben und möglichst schnell (~ 5 Minuten) erneut ein ^1H -NMR-Spektrum der nun vorliegenden Reaktionslösung aufgenommen. Die Messung wurde im Folgenden in unterschiedlichen Abständen von wenigen Minuten beziehungsweise Stunden und Tage wiederholt. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 24 dargestellt. Zunächst ist in den Spektren deutlich zu erkennen, dass sowohl der freie Ligand als auch der gebildete Komplex offensichtlich C_2 -symmetrisch sind, da im Falle von Verbindungen mit niedriger Symmetrie jeweils die doppelte Signalanzahl zu erwarten wäre. Darüber hinaus wird deutlich, dass offensichtlich bereits nach circa 5 Minuten eine komplette Umsetzung des Liganden stattgefunden hat. Die Aromatensignale mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.00 - 7.30$ ppm werden durch die Komplexbildung weiter ins Tieffeld zu $\delta = 8.75 - 7.74$ ppm verschoben. Die Rückgratsignale, die beim freien Liganden in einem Bereich mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.76 - 1.51$ ppm zu finden sind, erfahren einen Shift ins Hochfeld in einen Bereich mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.22 - 0.97$ ppm. Ebenfalls eine Hochfeldverschiebung erfahren die Signale der

Lumineszente Ln-Komplexe von en-pypa und R,R-cy-pypa

charakteristischen benzylichen Protonen aus einem Bereich mit einer chemischen Verschiebung um $\delta = 4.59$ ppm in einen Bereich mit einer chemischen Verschiebung um $\delta = 4.23$ ppm. Eine weitere Veränderung der Reaktionslösung ist in der Folgezeit nicht zu beobachten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der gebildete Komplex unter atmosphärischen Bedingungen in deuteriertem Methanol stabil ist.

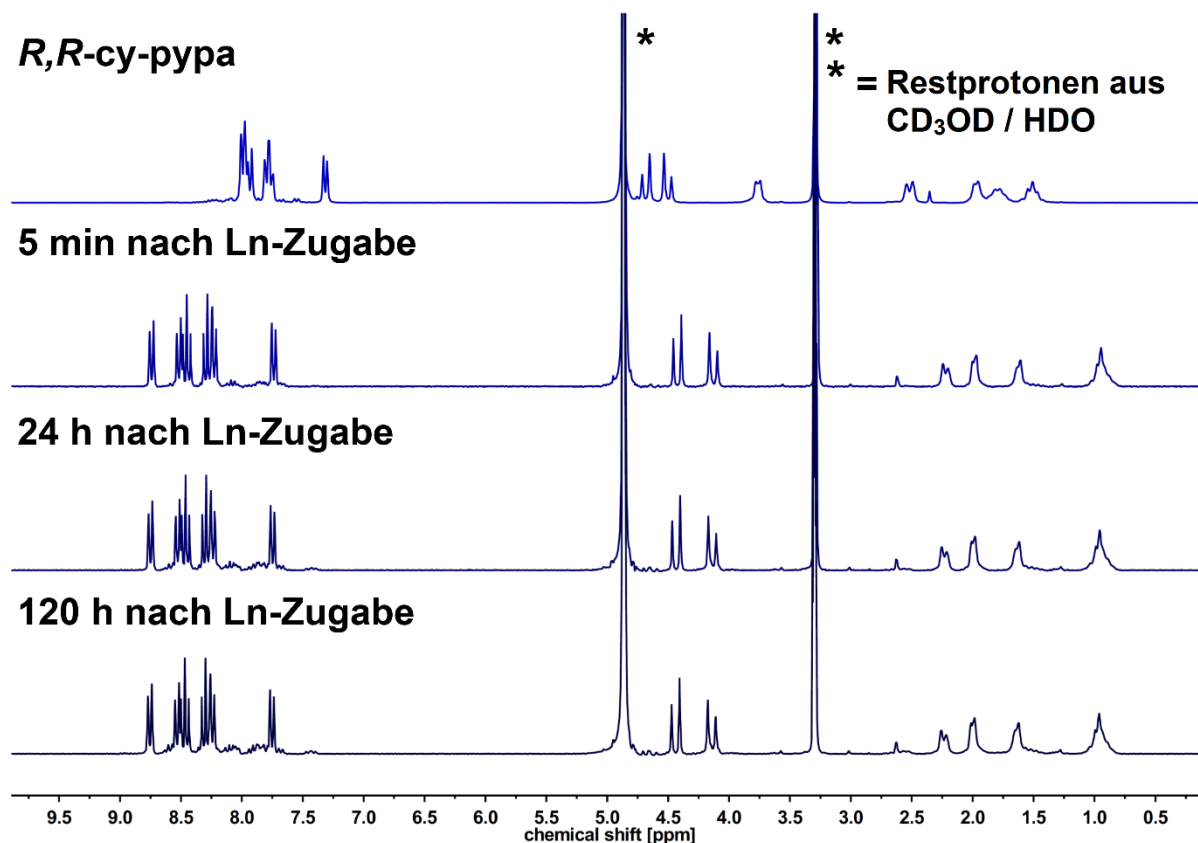


Abbildung 24: ¹H-NMR-Spektren der Reaktion von **R,R-cy-pypa** und LuCl₃ • 6 H₂O (CD₃OD, 400 MHz).

Ein analoges Experiment mit **en-pypa** konnte aufgrund von Löslichkeitsproblemen leider nicht erfolgreich durchgeführt werden. Dennoch kann auch hier beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des freien Liganden und von **en-pypa-Lu** klar auf eine Bildung des Zielkomplexes geschlossen werden. Neben der stärkeren Verschiebung der Aromatensignale ins Tieffeld ist vor allem auffällig, dass sich die Signale der benzylichen Protonen von einem Singulett zu zwei typischen Dubletts mit sehr großen Kopplungskonstanten von $J \approx 16$ Hz aufspalten und darüber hinaus weiter ins Tieffeld verschoben werden (siehe Abbildung 25). Auch das Signal des Ethylenrückgrats erfährt eine Verschiebung, hier jedoch ins Hochfeld, und außerdem eine Verbreiterung. Des Weiteren ist im ¹H-NMR-Spektrum von **en-pypa-Lu** bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.60$ ppm, überlagert durch einen Teil der Signale

der benzyllischen Protonen, ein breites Signal zu finden, das den Aminprotonen des Rückgrats zugeordnet werden kann. Entsprechende Signale sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien Liganden nicht zu finden. Aufgrund der Signalanzahl ist auch hier davon auszugehen, dass der gebildete Komplex C_2 -symmetrisch ist.

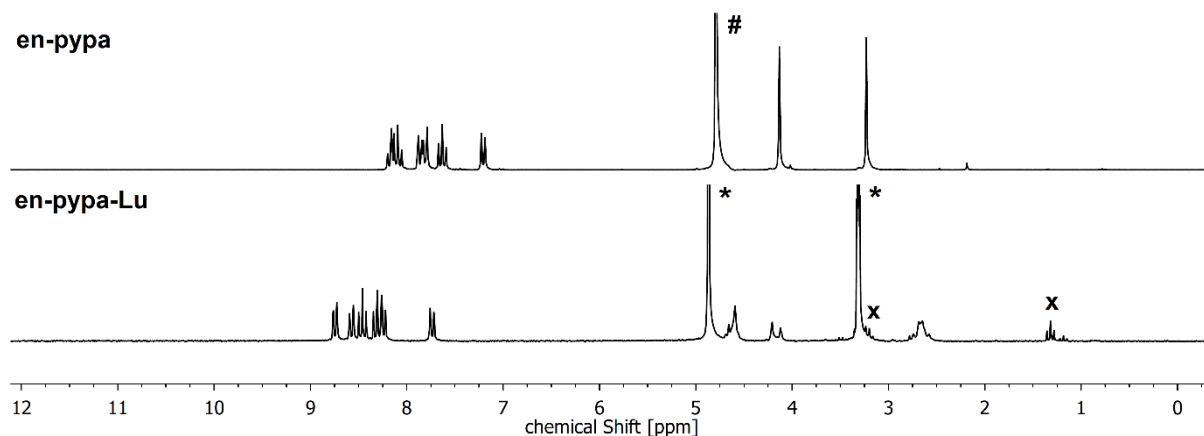


Abbildung 25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **en-pypa** (2 M DCl in D_2O , 250 MHz) und **en-pypa-Lu** (CD_3OD , 250 MHz). # = Restprotonen aus $\text{D}_2\text{O} / \text{D}_3\text{O}^+$, * = Restprotonen aus $\text{CD}_3\text{OD} / \text{HDO}$, x = Et_2O .

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der übrigen Komplexe von **en-pypa** zeigen ebenfalls die erwartete C_2 -Symmetrie und darüber hinaus keinerlei unerwartete Auffälligkeiten. Abbildungen der Spektren sind im Anhang zu finden. Dasselbe gilt für **R,R-cy-pypa-Sm**, **R,R-cy-pypa-Eu** und **R,R-cy-pypa-Lu**. Die übrigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe mit **R,R-cy-pypa** zeigen jedoch niedrigere Symmetrie. Hier kann für jedes einzelne Proton ein Signal gefunden werden. Betrachtet man beispielsweise das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **R,R-cy-pypa-Dy**, so kann für jedes der 28 Protonen des Komplexes ein Signal gefunden werden (siehe Abbildung 26). Dazu kommt, dass die Signale durch Wechselwirkungen mit dem paramagnetischen Dysprosiumion ($\mu_{\text{eff}} = 10.65$)^[45] stark verschoben und darüber hinaus stark verbreitert sind. Auch geht die Multiplizität der Signale verloren, da Wechselwirkungen der ^1H -Kerne untereinander durch das paramagnetische Metallzentrum unterdrückt werden. Die zusätzliche Aufspaltung der Signale könnte dadurch erklärt werden, dass der Komplex im Gegensatz zu den Verbindungen mit Samarium, Europium und Dysprosium tatsächlich nicht symmetrisch ist. Dass dies nicht der Fall ist, wird im folgenden Kapitel der Arbeit gezeigt. Erklärt werden kann das Phänomen der vermeintlichen Unsymmetrie des Komplexes ebenfalls mit den paramagnetischen Eigenschaften des komplexierten Dysprosiums. Liegt dessen magnetische Hauptachse nicht auf der C_2 -Symmetrieachse des Komplexes, sind die

Lumineszente Ln-Komplexe von en-pypa und R,R-cy-pypa

symmetrieäquivalenten Protonen der Verbindung unterschiedlich weit von der magnetischen Hauptachse entfernt, sodass die beiden Protonen unterschiedlich stark beeinflusst werden und somit die resultierenden Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterschiedlich stark verschoben werden (vergleiche Abbildung 27).

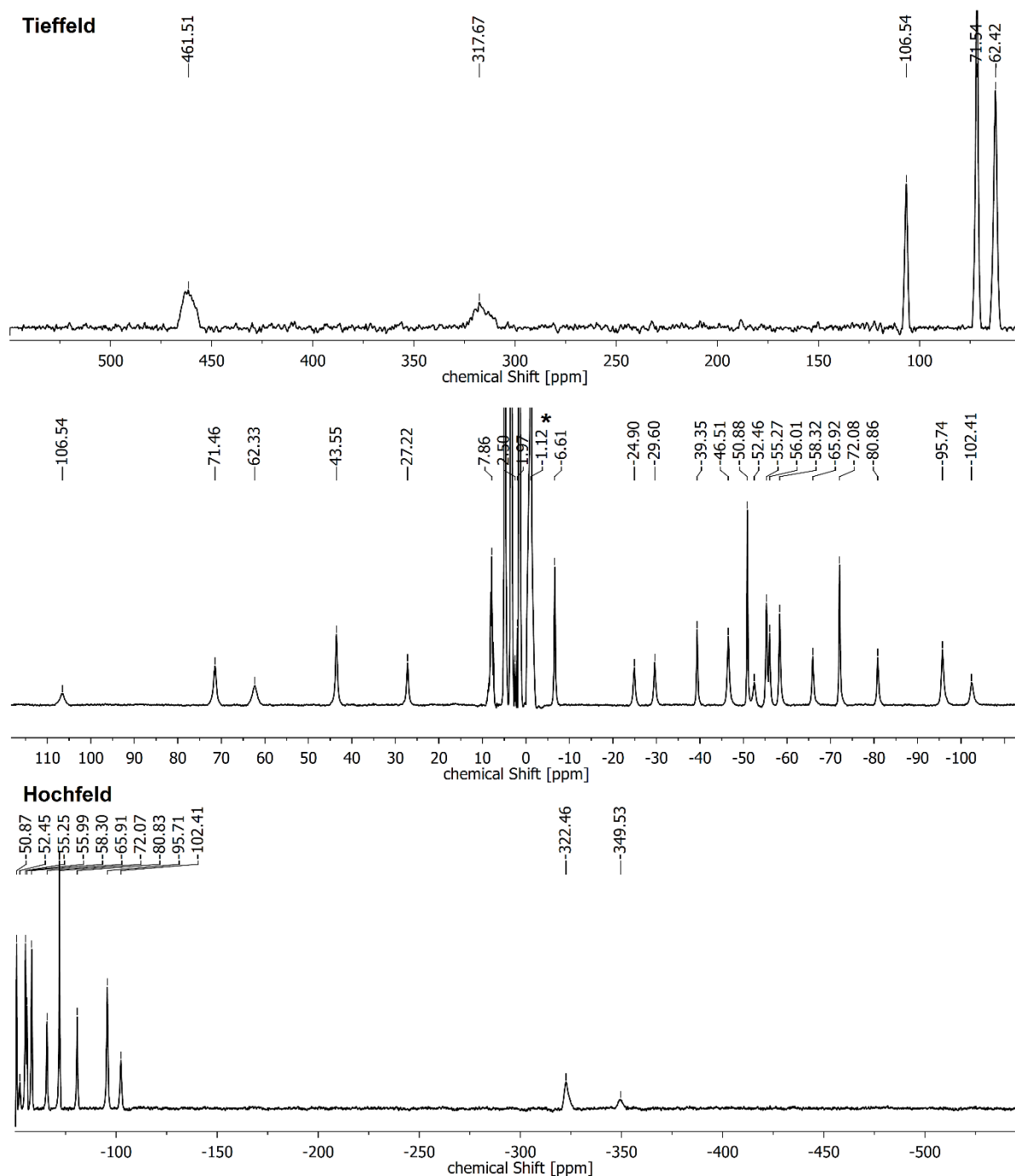


Abbildung 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **R,R-cy-pypa-Dy** (CD_3OD , 500 MHz). Das Spektrum wurde in drei Teilen aufgenommen und die jeweils am weitesten im Hoch- beziehungsweise Tieffeld liegenden Signale des mittleren Spektrums als Referenz für die Aufnahmen im Hoch- und Tieffeld genutzt. * = Restprotonen von CD_3OD , Et_2O .

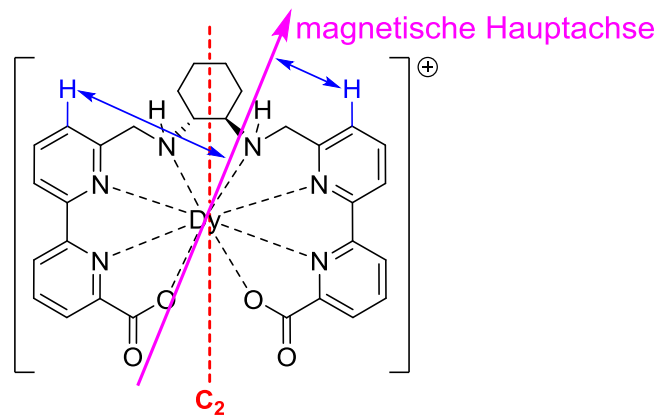


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Lage der magnetischen Hauptachse des koordinierten, paramagnetischen Dysprosiumions im Komplex und die daraus folgende unterschiedliche Beeinflussung symmetrischer Protonen im Liganden.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von ***R,R*-cy-pypa-Tm** und ***R,R*-cy-pypa-Yb** zeigen vergleichbare Ergebnisse. Hier ist aufgrund des weniger stark ausgeprägten Paramagnetismus der Metallzentren (Tm: $\mu_{\text{eff}} = 7.56$, Yb: $\mu_{\text{eff}} = 4.54$)^[45] lediglich die Verschiebung der Signale ins Tief- und Hochfeld weniger stark. Die Spektren sind ebenfalls im Anhang zu finden.

3.3 Kristallstruktur von R,R-cy-pypa-Dy

Die Komplexe der Typen **en-pypa-Ln** und **R,R-cy-pypa-Ln** kristallisieren im Allgemeinen schlecht als Einkristalle. Die Verbindungen konnten in der Regel lediglich als amorphe Feststoffe oder in Form von Mikrokristallen, die zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung nicht geeignet sind, erhalten werden. Einzige Ausnahme bildete hier in einem Fall ein Ansatz des Dysprosiumkomplexes von **R,R-cy-pypa**, aus dem ein ausreichend großer Kristall zur Vermessung gewonnen werden konnte. Die Struktur von **R,R-cy-pypa-Dy** wurde triklin in der Raumgruppe P_1 gelöst. Die Lösung hat einen R_1 -Wert von 7.4 %. Eine Darstellung der Kristallstruktur des Komplexes ist in Abbildung 28 zu finden.

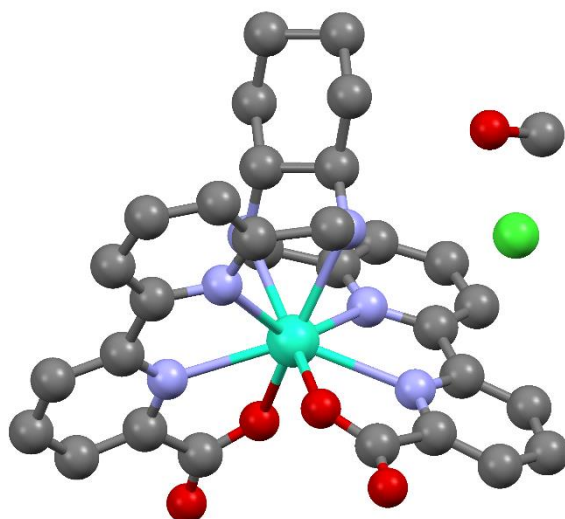


Abbildung 28: Darstellung der Kristallstruktur von R,R-cy-pypa-Dy. Schwarz: Kohlenstoff. Blau: Stickstoff. Rot: Sauerstoff. Grün: Chlor. Türkis: Dysprosium. Die Protonen sind zur besseren Übersicht verborgen (Isotrop verfeinert).

Zunächst wird durch die erhaltene Kristallstruktur bestätigt, dass, wie bereits auf Grundlage der Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen vermutet, tatsächlich ein 1:1-Komplex, also eine Verbindung aus einem Liganden und einem Metallzentrum, gebildet wurde. Darüber hinaus dient Chlorid, wie ebenfalls bereits angenommen, als Gegenion des monokationischen Komplexes. Außerdem kristallisiert offensichtlich ein Lösemittelmolekül, Methanol, mit aus.

Die Lewis-Basen sind relativ gleichmäßig um das achtfach koordinierte Metallzentrum verteilt. Die Bipyridinarme sind dabei nahezu 90° zueinander verdrillt (siehe Abbildung 29). Insgesamt ist der kristallisierte Komplex C_2 -symmetrisch, was die bisherigen Annahmen aus den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie stützt.

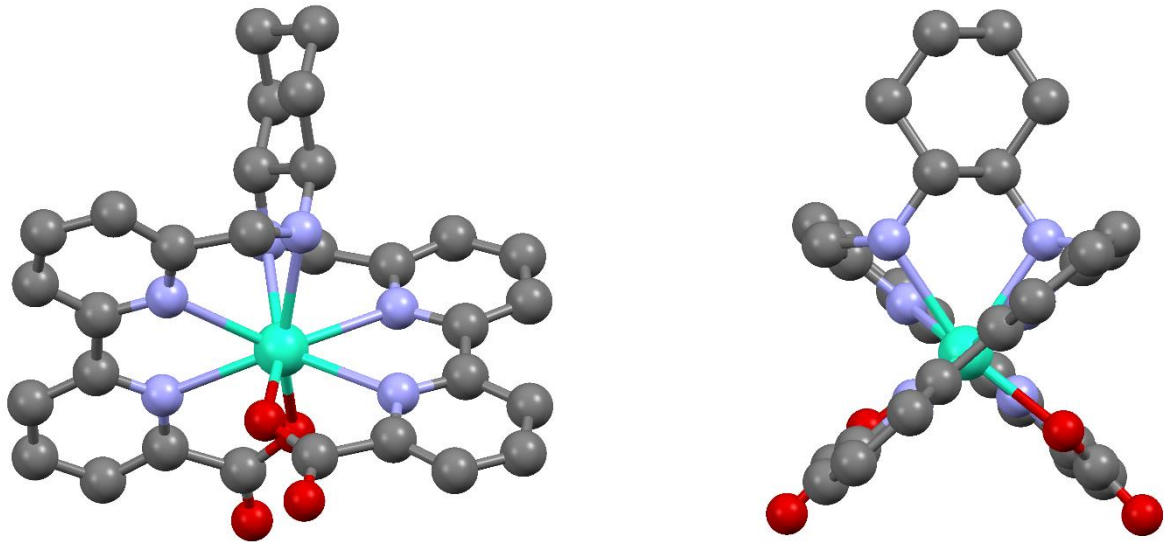


Abbildung 29: Darstellung der Kristallstruktur von **R,R-cy-pypa-Dy** aus unterschiedlichen Perspektiven. Schwarz: Kohlenstoff. Blau: Stickstoff. Rot: Sauerstoff. Türkis: Dysprosium. Die Protonen sowie das Gegenion und Lösemittelmoleküle sind zur besseren Übersicht verborgen (Isotrop verfeinert).

3.4 Angeregte Tripletzustände der Liganden

Der Antenneneffekt ist, wie in der Einleitung beschrieben, maßgeblich für die effektive Nutzung von Lanthanoidenlumineszenz verantwortlich. Um einen guten Energietransfer gewährleisten zu können, ist wiederum das Energieniveau des angeregten Tripletzustands des Liganden wichtig. Die Energieniveaus der Tripletzustände von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa** wurden bereits im Rahmen der vorausgegangenen Masterarbeit erstmalig mit einer Lage von rund 435 nm beziehungsweise 23000 cm^{-1} bestimmt. Die Ergebnisse konnten durch weitere Messungen in dieser Arbeit reproduziert und bestätigt werden. Effektiv wird dabei die Aromatenlumineszenz der Liganden in Komplexen nicht lumineszenter Lanthanoide bei niedriger Temperatur (77 K) gemessen (hier **en-pypa-Lu** und **R,R-cy-pypa-Lu**). Die Messungen wurden in einer Matrix aus Ethanol und Methanol (1:1, v:v) durchgeführt.

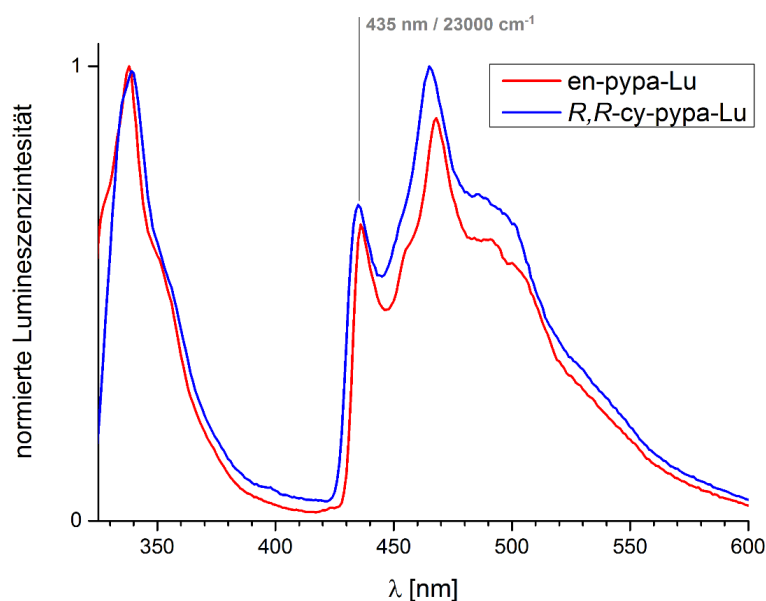


Abbildung 30: Emissionsspektren von **en-pypa-Lu** und **R,R-cy-pypa-Lu**. Gemessen bei 77 K in EtOH-MeOH 1:1. $\lambda_{ex} = 310\text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite.

Die unter diesen Bedingungen gemessenen, normierten Emissionsspektren von **en-pypa-Lu** und **R,R-cy-pypa-Lu** sind in Abbildung 30 zu finden. Beide Liganden zeigen sehr ähnliche Emissionsbanden, was aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu erwarten ist. Die Bande im Bereich um 350 nm kann hier der Emissionen der Fluoreszenzübergänge ($S_1 \rightarrow S_0$) zugeordnet werden. Die Emission der angeregten Tripletzustände ($T_1 \rightarrow S_0$) hat ein erstes Maximum um 435 nm, was den bereits

erwähnten 23000 cm^{-1} entspricht. Diese Energie steht zur Verfügung, um Lanthanoidionen mittels der genannten Liganden anregen zu können.

3.5 UV/Vis-Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren der Komplexe von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa** wurden jeweils in H₂O und D₂O aufgenommen. Da diese Spektren, wie zu erwarten, in der protonierten und deuterierten Variante des Lösemittels identisch sind, sind im Folgenden lediglich die Absorptionsspektren in H₂O abgebildet. Zur besseren Übersicht und Vergleichbarkeit mit den folgenden Teilen der Arbeit wurden jeweils die Spektren der Samarium-, Dysprosium- und Ytterbiumverbindungen sowie die der übrigen Komplexe gruppiert. Darüber hinaus wurden die Spektren der ursprünglich auf unterschiedliche Konzentrationen eingestellten Proben auf Werte zwischen 0 und 1 normiert, um diese aussagekräftig vergleichen zu können. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen aufgezeichnet.

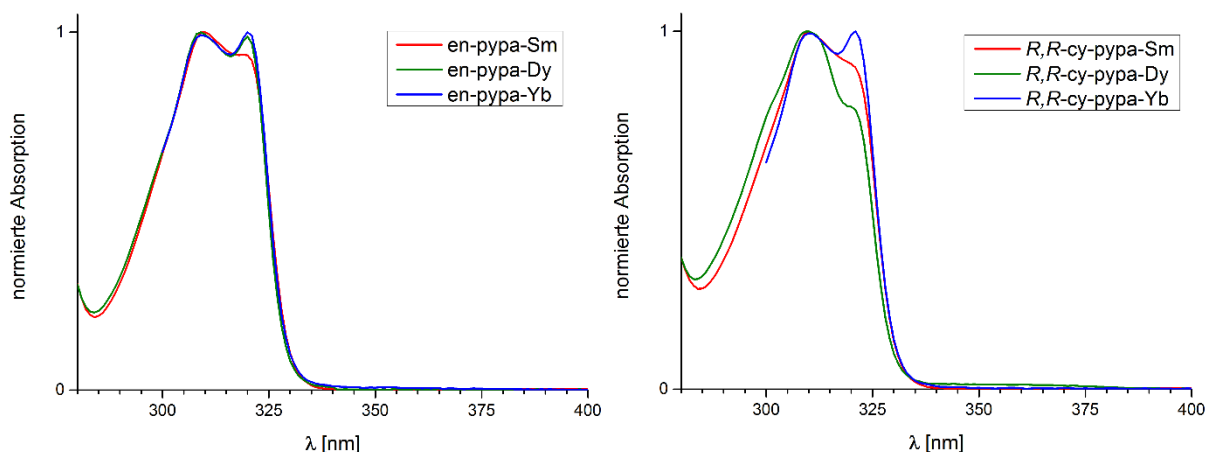


Abbildung 31: UV/Vis-Absorptionsspektren von **en-pypa-Sm**, **en-pypa-Dy**, **en-pypa-Yb**, **R,R-cy-pypa-Sm**, **R,R-cy-pypa-Dy** und **R,R-cy-pypa-Yb**. Gemessen in H₂O.

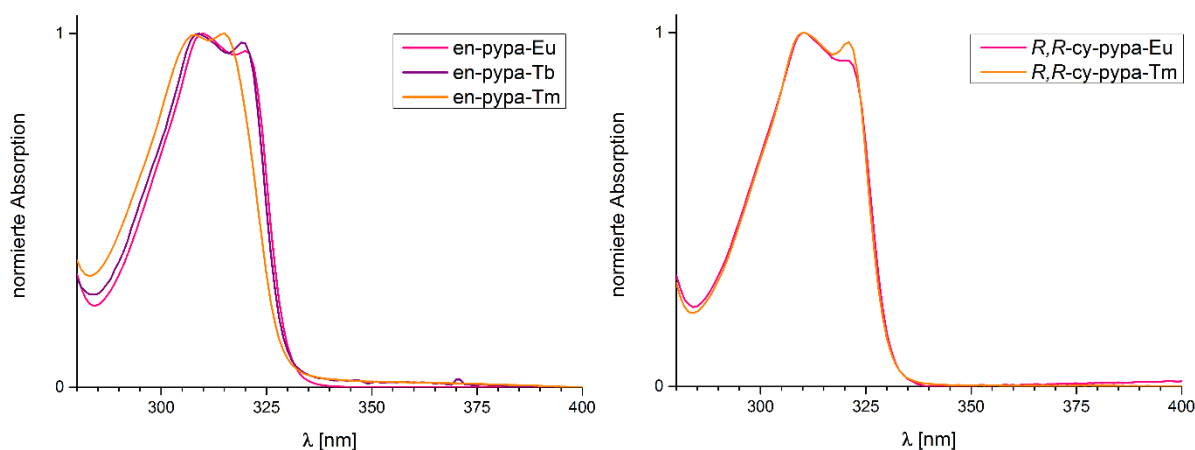


Abbildung 32: UV/Vis-Absorptionsspektren von **en-pypa-Eu**, **en-pypa-Tb**, **en-pypa-Tm**, **R,R-cy-pypa-Eu** und **R,R-cy-pypa-Tm**. Gemessen in H₂O.

Die Absorptionsspektren zeigen, dass die Komplexe in einem Bereich von rund 300 nm bis 330 nm eingestrahktes Licht gut absorbieren. Dabei zeigen alle Komplexe zwei Absorptionsmaxima bei circa 310 nm beziehungsweise circa 325 nm. Die Form der Kurven unterscheidet sich dabei nur minimal, was zu erwarten ist, da die absorbierenden Einheiten der Komplexe, die Bipyridinsubstituenten, im Falle von Lanthanoidkomplexen weitestgehend unabhängig von der Koordinationsumgebung sind. Unterschiede können hier lediglich in der Intensität des zweiten Absorptionsmaximums im Bereich um 325 nm festgestellt werden. In Folge dessen wurde entschieden, zur Anregung der Lanthanoidkomplexe primär das erste Maximum um 310 nm zu nutzen, auch wenn der Bereich des zweiten Maximums ebenfalls problemlos zur Anregung geeignet sein sollte. Insgesamt ist es sehr gut möglich, sämtliche Komplexe im oben genannten Spektralbereich anzuregen.

3.6 Emissionsspektren

Die Emissionsspektren der Komplexe von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa** wurden sowohl in H₂O als auch D₂O gemessen. Hierzu wurden die Verbindungen bei einer konstanten Wellenlänge kontinuierlich angeregt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Rohdaten wurden auf die jeweils gemessene Absorption der gewählten Anregungswellenlänge normiert, um die Emissionsspektren quantitativ vergleichen zu können. Im Fall der Thuliumkomplexe wurden lediglich Messungen in Wasser durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 33 bis Abbildung 38 abgebildet.

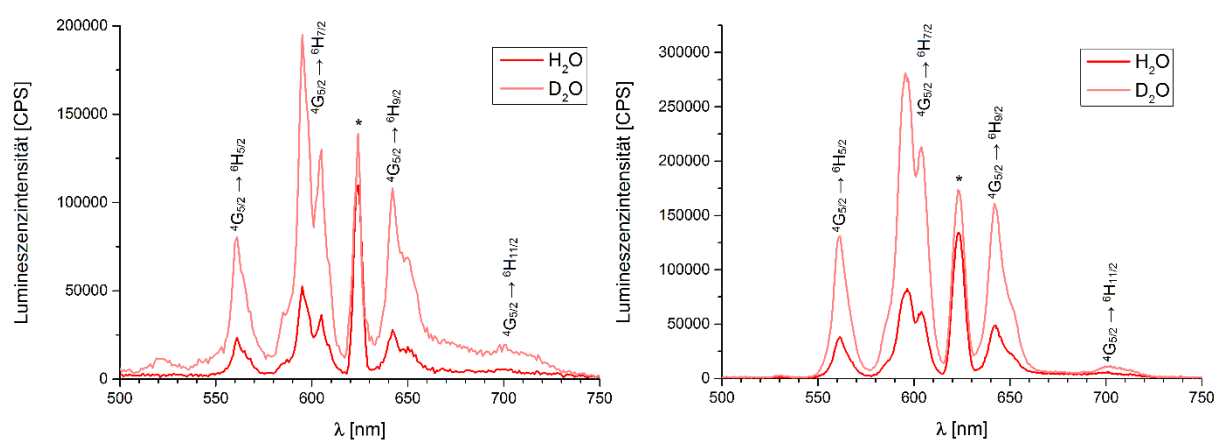


Abbildung 33: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Sm** (links) und **R,R-cy-pypa-Sm** (rechts), jeweils gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{ex} = 312$ nm. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

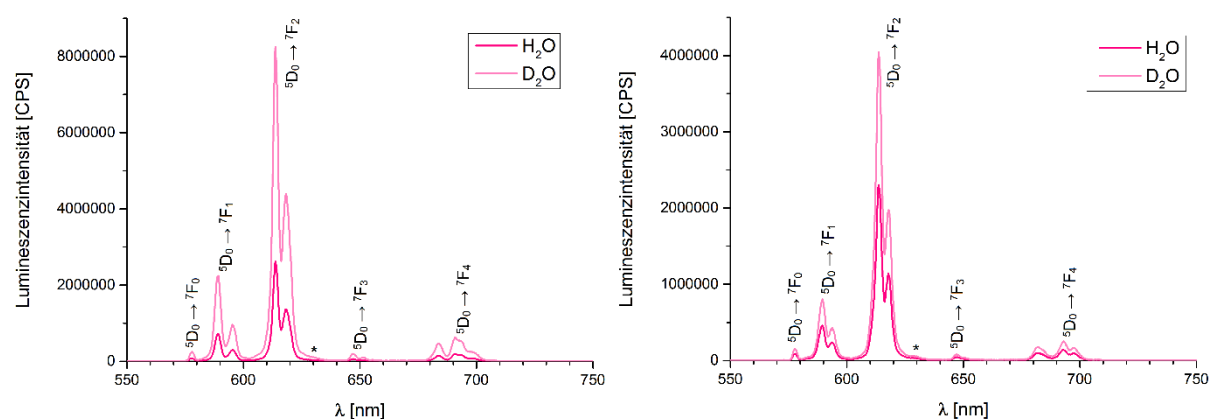


Abbildung 34: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Eu** (links) und **R,R-cy-pypa-Eu** (rechts), jeweils gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{ex} = 315$ nm. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

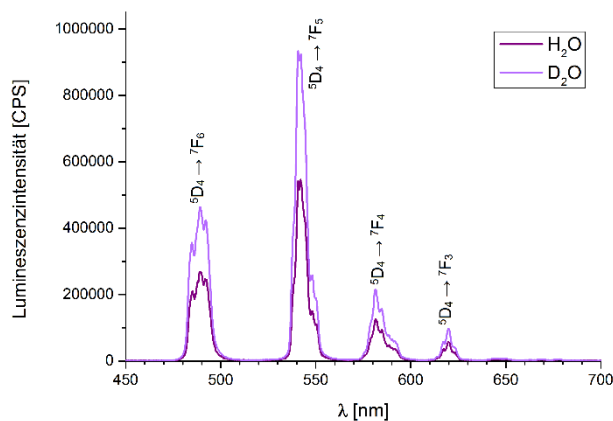


Abbildung 35: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Tb**, gemessen in H_2O und D_2O . $\lambda_{ex} = 309 \text{ nm}$.

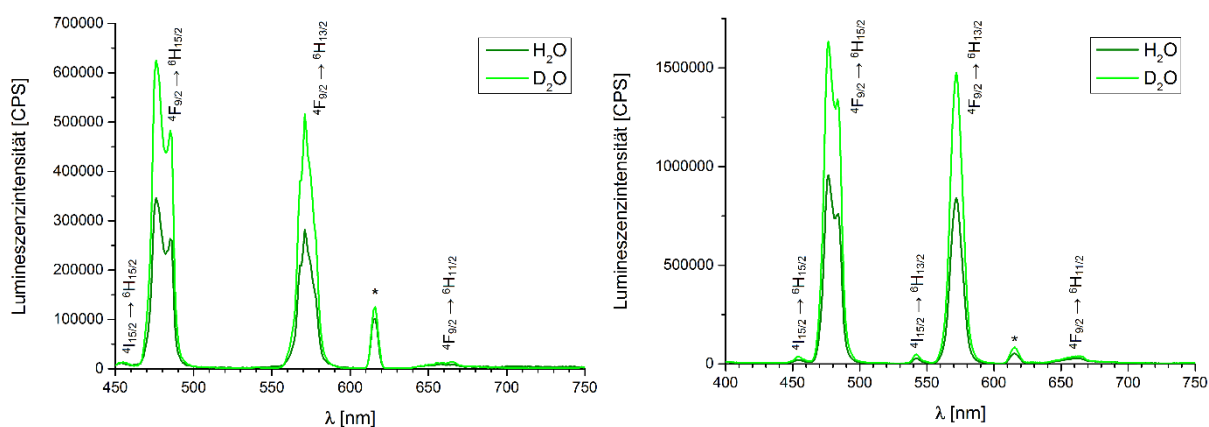


Abbildung 36: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Dy** (links) und **R,R-cy-pypa-Dy** (rechts), jeweils gemessen in H_2O und D_2O . $\lambda_{ex} = 308 \text{ nm}$. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

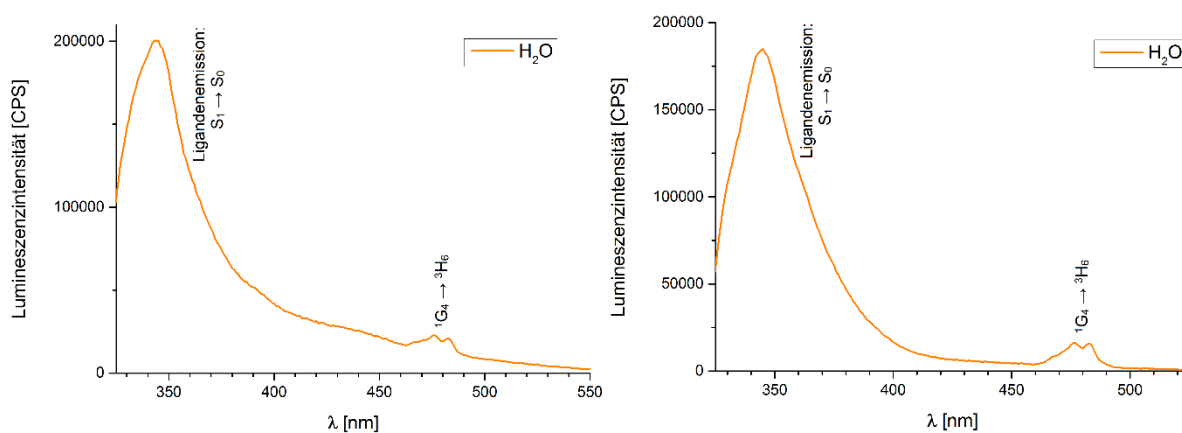


Abbildung 37: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Tm** (links) und **R,R-cy-pypa-Tm** (rechts), jeweils gemessen in H_2O . $\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$.

Lumineszenz Ln-Komplexe von en-pypa und R,R-cy-pypa

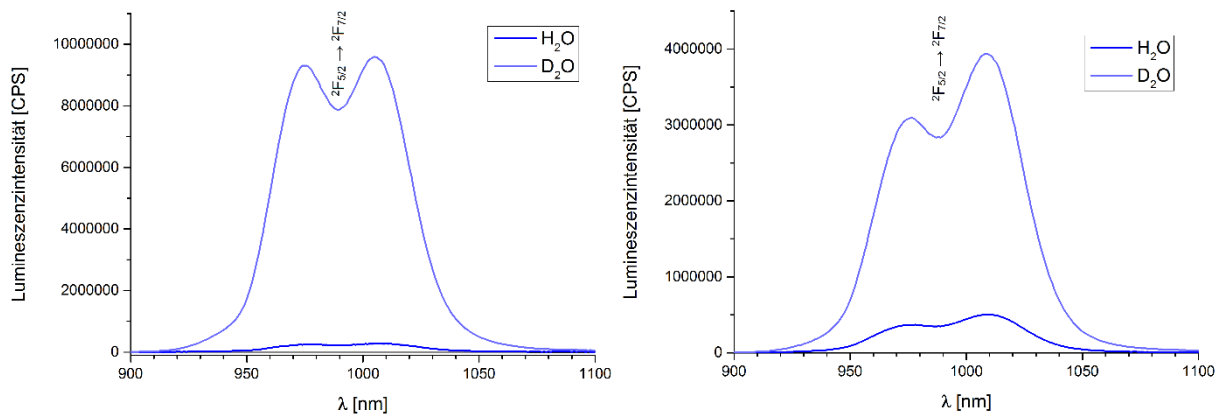


Abbildung 38: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Yb** (links) und **R,R-cy-pypa-Yb** (rechts), jeweils gemessen in H_2O und D_2O . $\lambda_{ex} = 309 \text{ nm}$ (**en-pypa-Yb**) bzw. $\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$ (**R,R-cy-pypa-Yb**).

Alle Komplexe zeigen die für die jeweiligen koordinierten Lanthanoide typischen, scharfen Emissionsbanden. Besonders bemerkenswert ist, dass selbst die Thuliumkomplexe, bei denen der angeregte Zustand des Metalls aufgrund der energetischen Lage der Emissionsbande besonders anfällig für die in der Einleitung beschriebenen Quenchingeffekte durch Oszillatoren ist, hier Lumineszenz im stark quencheden Lösemittel Wasser zeigt. Da neben der Thuliumemission hier jedoch auch starke Ligandenlumineszenz beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass ein partieller Energierücktransfer auf das Ligandensystem stattfindet und dieses somit nur bedingt geeignet ist, um Thulium anzuregen.

Die übrigen Komplexe zeigen, wie erwartet, in D_2O deutlich intensivere Lumineszenz als in H_2O . Dies kann auf die besseren Quenchingeigenschaften des deuterierten Lösemittels im Vergleich zu seinem protonierten Äquivalent zurückgeführt werden. Am Umfang des Unterschieds zwischen der Emissionsstärke lässt sich ebenfalls sehr gut die Anfälligkeit der einzelnen Lanthanoide gegenüber Quenching ablesen: Während Europium und Terbium, die weniger empfindlich gegenüber solchen Effekten sind, in D_2O nur rund eineinhalbmal so stark emittieren, ist die Emission der Dysprosiumkomplexe rund doppelt so stark, die samariumhaltigen Verbindungen emittieren im deuterierten Lösemittel rund viermal stärker und die Verbesserung der Lumineszenzintensität der Komplexe von Ytterbium liegt sogar rund eine Größenordnung höher. Dieser Unterschied in der Effizienzsteigerung der Lumineszenz in D_2O kann durch die unterschiedlich starke Anfälligkeit der angeregten Zustände der verschiedenen Lanthanoide gegenüber Quenching durch das verwendete Lösemittel erklärt werden.

3.7 Hochaufgelöste Steady-State-Emissionsspektren

Die einzelnen messbaren Lumineszenzübergänge der Lanthanoide aus den angeregten in die Grundzustände bestehen eigentlich aus einer größeren Zahl Übergänge, deren genaue Anzahl sich aus den jeweiligen Unterniveaus des angeregten Zustands und des korrespondierenden Grundzustands des jeweiligen Übergangs ergibt. Betrachtet man beispielsweise den ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergang in Dysprosium, so ergeben sich aus den 5 Unterniveaus des angeregten Zustands und den 8 Unterniveaus des Grundzustands 40 theoretisch mögliche Übergänge. In der Realität wird in der Regel jedoch bei niedriger Temperatur häufig nur das energetisch niedrigste Unterniveau des angeregten Zustands populiert, sodass 8 mögliche Übergänge übrigbleiben (vergleiche Abbildung 39).

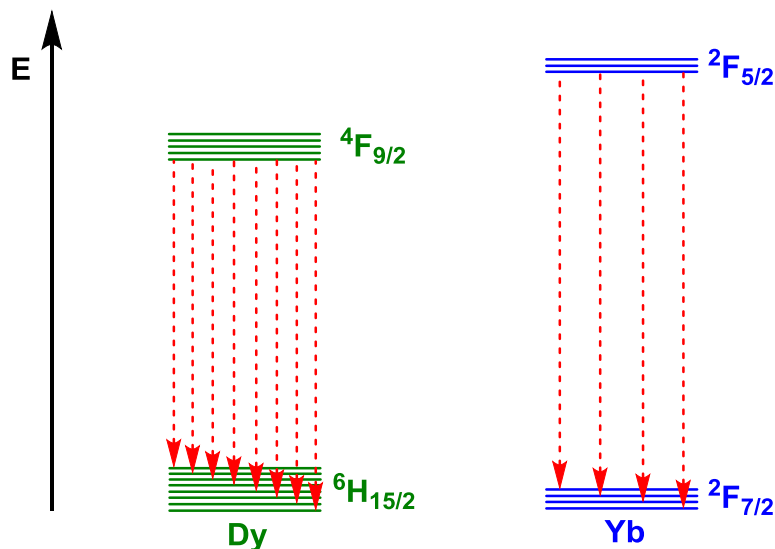


Abbildung 39: Schematische Darstellung der möglichen Übergänge auf die einzelnen Unterniveaus des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs in Dysprosium (grün) und des ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ -Übergangs in Ytterbium (blau).

Misst man Steady-State-Emissionsspektren von Verbindungen dreiwertiger Lanthanoide, ist es unter Umständen möglich, diese einzelnen Übergänge aufzulösen. Dies war im Fall von **en-pypa-Dy** und **en-pypa-Yb** möglich. Hierzu wurden Lösungen der Komplexe bei niedriger Temperatur (77 K) untersucht. Die Messungen wurden in einer Matrix aus Ethanol und Methanol- d_4 (1:1, v:v) durchgeführt. Das hochaufgelöste Steady-State-Emissionsspektrum des ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ -Übergangs in **en-pypa-Dy** ist in Abbildung 40 zu finden. Das hochaufgelöste Steady-State-Emissionsspektrum des ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ -Übergangs in **en-pypa-Yb** ist in Abbildung 41 zu finden. Zusätzlich

Lumineszenz Ln-Komplexe von en-pypa und R,R-cy-pypa

wurden die Signale der einzelnen Übergänge auf die Unterniveaus sowie das gesamte Spektrum gefittet. Die Fits sind ebenfalls in den Abbildungen zu finden.

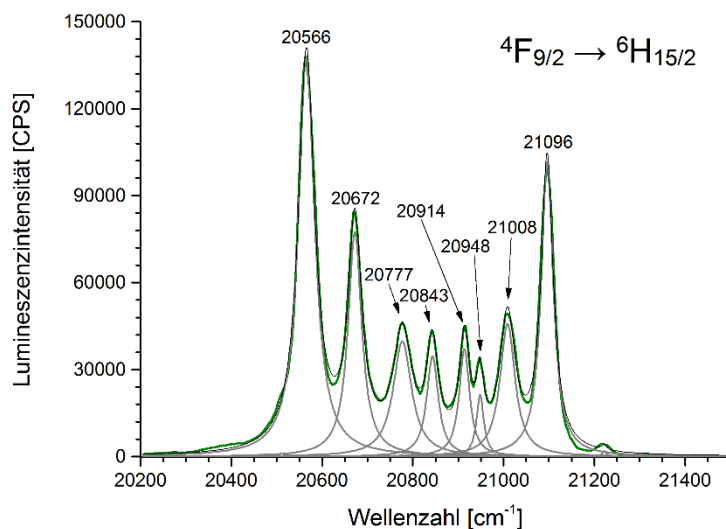


Abbildung 40: Hochaufgelöstes Steady-State-Emissionsspektrum des $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ -Übergangs von **en-pypa-Dy** (grün) mit dem korrespondierenden kumulativen Fit (schwarz) und den einzelnen Komponenten des Lorentz-Fits (grau). Gemessen in einer Matrix aus $CD_3OD/EtOH$ bei 77 K, $\lambda_{ex} = 306$ nm.

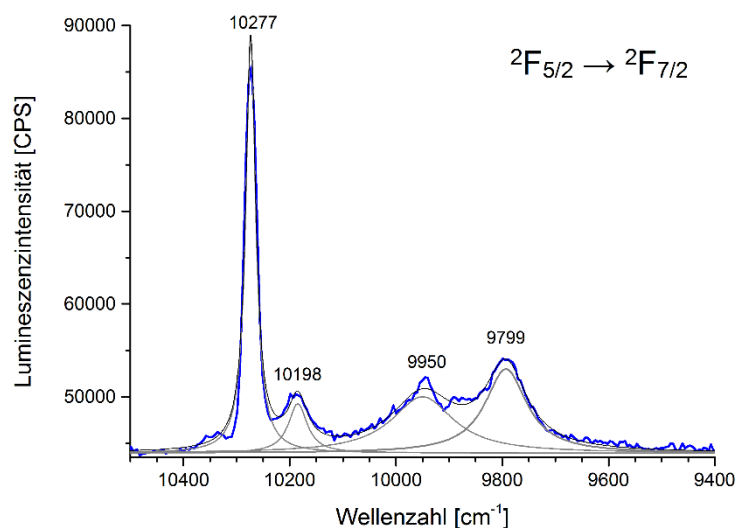
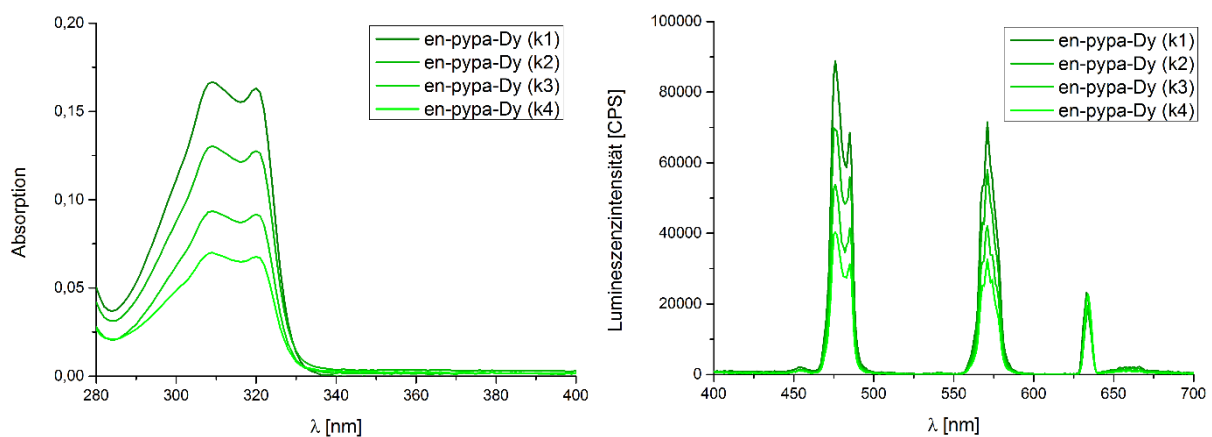


Abbildung 41: Hochaufgelöstes Steady-State-Emissionsspektrum des $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ -Übergangs von **en-pypa-Yb** (blau) mit dem korrespondierenden kumulativen Fit (schwarz) und den einzelnen Komponenten des Lorentz-Fits (grau). Gemessen in einer Matrix aus $CD_3OD/EtOH$ bei 77 K, $\lambda_{ex} = 306$ nm.

In den Spektren können jeweils tatsächlich die für den jeweiligen Übergang möglichen 8 (**en-pypa-Dy**) beziehungsweise 4 (**en-pypa-Yb**) Übergänge auf die Unterniveaus differenziert werden. Diese eher ungewöhnliche Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Komplexe unter den Messbedingungen sehr klar definiert sind.

3.8 Absolute Quantenausbeuten

Als absolute Quantenausbeute wird das Verhältnis der durch den Liganden absorbierten Photonen am Anfang des Lumineszenzprozesses und der am Ende durch das Lanthanoid emittierten Photonen beschrieben. Zur Bestimmung der unbekannt Quantenausbeute einer Substanz wird diese gegen einen Standard mit einer bekannten Quantenausbeute gemessen. Für Lanthanoidkomplexe, die im optischen Bereich emittieren, hat sich hier das Sulfat des organischen Luminophors Chinin etabliert. Zur Bestimmung der Quantenausbeute der neuen Verbindung werden zunächst mehrere Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen der Substanz, hier im Beispiel **en-pypa-Dy** in H₂O, hergestellt. Von diesen Lösungen werden nun zunächst UV-VIS-Absorptionsspektren und Steady-State-Emissionsspektren aufgenommen (siehe Abbildung 42).



*Abbildung 42: UV-VIS-Absorptionsspektren (links) und Steady-State-Emissionsspektren (rechts) verschieden konzentrierter Lösungen von **en-pypa-Dy**, gemessen in H₂O. $\lambda_{ex} = 317 \text{ nm}$, 2 nm Spaltbreite.*

Dieser Vorgang wird anschließend mit verschieden konzentrierten Lösungen des Chininsulfatstandards wiederholt (siehe Abbildung 43). Anschließend werden die Integrale der Lumineszenzemissionen aller Proben der Verbindung ausgemessen und gegen die Absorption der Probe bei der Anregungswellenlänge des Steady-State-Spektrums in einem Graphen aufgetragen. Dies wird für die Messergebnisse des Standards ebenfalls wiederholt. Durch die erhaltenen Punkte wird im Anschluss nun eine Gerade gefittet (siehe Abbildung 44). Im Folgenden wird die Steigung der extrapolierten Geraden ermittelt.

Lumineszente Ln-Komplexe von en-pypa und R,R-cy-pypa

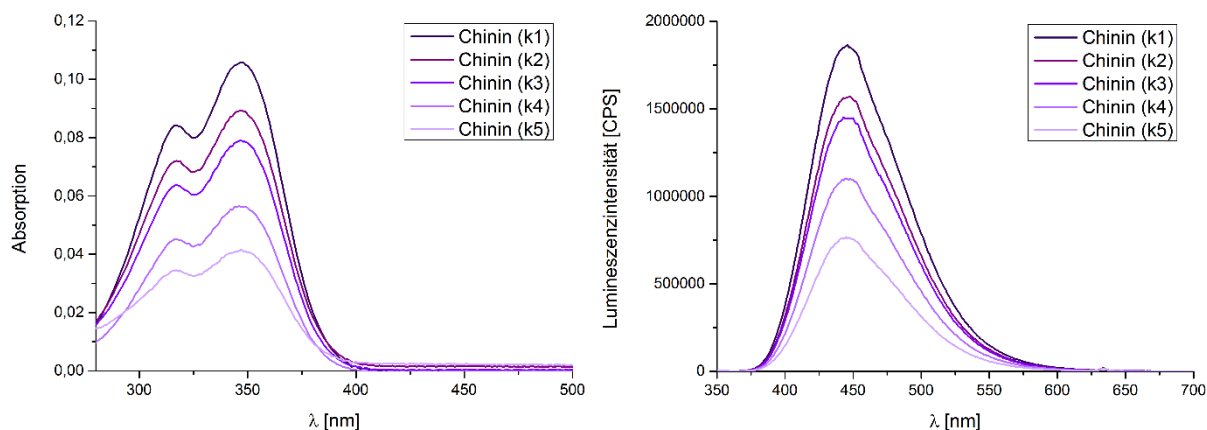


Abbildung 43: UV-VIS-Absorptionsspektren (links) und Steady-State-Emissionsspektren (rechts) verschieden konzentrierter Lösungen des Chininsulfatstandards, gemessen in H_2O . $\lambda_{ex} = 317 \text{ nm}$, 2 nm Spaltbreite.

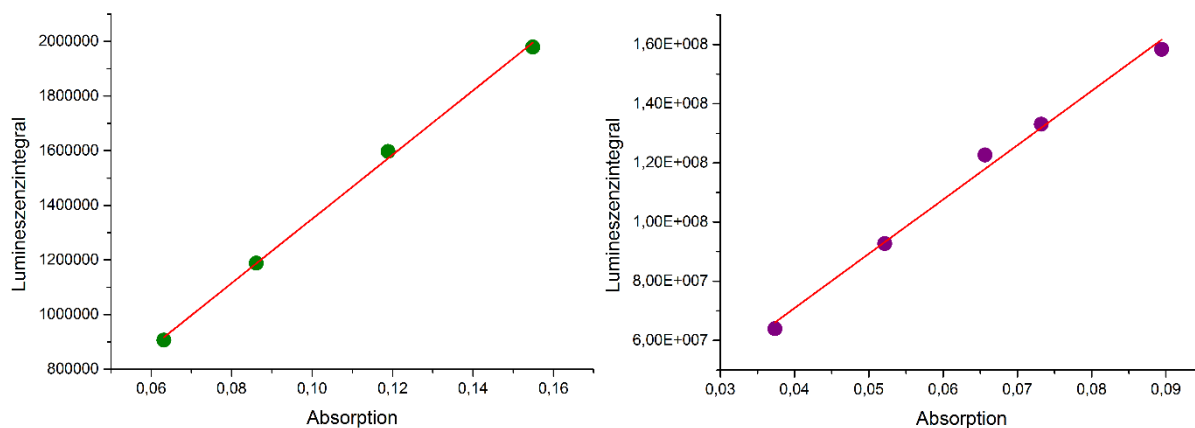


Abbildung 44: Auftragungen der Absorptionen der einzelnen Proben gegen die zugehörigen Integrale der Lumineszenzspektren von en-pypa-Dy (links) und dem Chininsulfatstandard (rechts) mit gefitteten Geraden.

Die absolute Quantenausbeute von **en-pypa-Dy** kann nun mittels der Werte der Steigungen der beiden Geraden und folgender Formel bestimmt werden:

$$\Phi_{\text{abs}} = \Phi_{\text{abs(Standard)}} \times \left(\frac{\text{Steigung}_{(\text{en-pypa-Dy})}}{\text{Steigung}_{(\text{Standard})}} \right)$$

$\Phi_{\text{abs(Standard)}}$ hat im Fall des Chininsulfatstandards einen Wert von 54.6 %.^[126] In dieser Arbeit wurden die Quantenausbeuten von **en-pypa-Sm** und **en-pypa-Dy** in Wasser bestimmt. Dabei wurden die Ergebnisse von jeweils drei zueinander konsistenten Messungen gemittelt. Für **en-pypa-Sm** wurde eine Quantenausbeute von 0.05 % gefunden, für **en-pypa-Dy** wurde ein Wert von 0.36 % ermittelt. Im Vergleich zu bekannten Lanthanoidkomplexen, die ebenfalls in Wasser gemessen wurden

(vergleiche Tabelle 1), liegen die ermittelten Werte im Mittelfeld der bekannten Werte. In Folge dessen wurde aufgrund des begrenzten zeitlichen Rahmens der Arbeit auf eine Bestimmung der Quantenausbeuten weiterer Komplexe verzichtet.

3.9 CPL von R,R-cy-pypa-Ln

Die Komplexe **R,R-cy-pypa-Sm**, **R,R-cy-pypa-Eu** und **R,R-cy-pypa-Dy** wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Lorenzo di Bari von der Universität Pisa hinsichtlich der Emission zirkulär polarisierter Lumineszenz untersucht. Da die Messungen aus technischen Gründen in Methanol-d₄ durchgeführt werden mussten, wurden zunächst erneut die Absorptionsspektren der Komplexe in deuteriertem Methanol aufgezeichnet. Die erhaltenen Rohdaten wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf Werte zwischen 0 und 1 normiert. Die Spektren sind in Abbildung 45 zu finden.

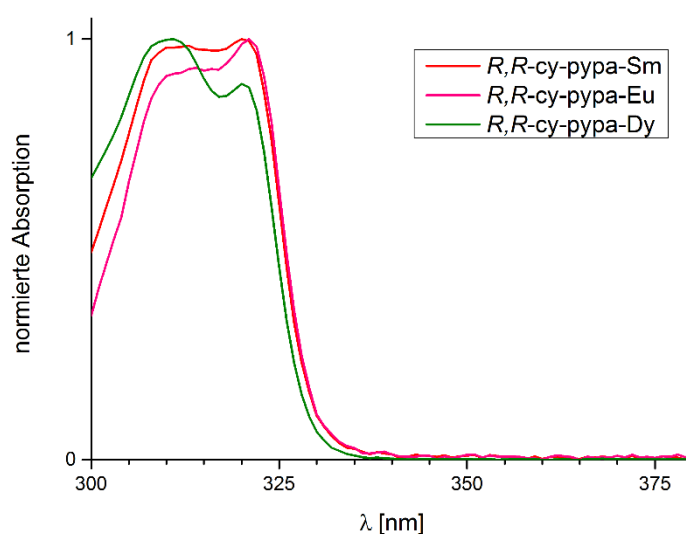


Abbildung 45: UV-VIS-Absorptionsspektren von **R,R-cy-pypa-Sm**, **R,R-cy-pypa-Eu** und **R,R-cy-pypa-Dy** gemessen in CD_3OD .

Die Absorptionseigenschaften der Komplexe unterscheiden sich in CD_3OD augenscheinlich nicht von denen in H_2O oder D_2O . Auch die Löslichkeit in dem anderen Lösemittel, in dem bereits die NMR-Spektren der Komplexe aufgezeichnet wurden, stellt kein Problem dar. Dementsprechend konnten die CPL-Messungen wie geplant durchgeführt werden.

Die CPL-Messungen wurden von Lorenzo Arrico und Francesco Zinna in der Arbeitsgruppe von Lorenzo di Bari an der Universität Pisa durchgeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Aus vorher nicht bekannten technischen Gründen mussten die Komplexe für die Messungen bei einer Wellenlänge von $\lambda_{ex} = 254$ nm angeregt werden. Da die Komplexe bei den Untersuchungen trotzdem deutliche Emissionen zeigen, stellt diese Veränderung jedoch kein Problem für die Ergebnisse dar. Die

Ergebnisse der Messungen von ***R,R*-cy-pypa-Sm** und ***R,R*-cy-pypa-Eu** sind in Abbildung 46 und Abbildung 47 zu finden. Die Untersuchung von ***R,R*-cy-pypa-Dy** zeigte keine zirkulär polarisierte Lumineszenz.

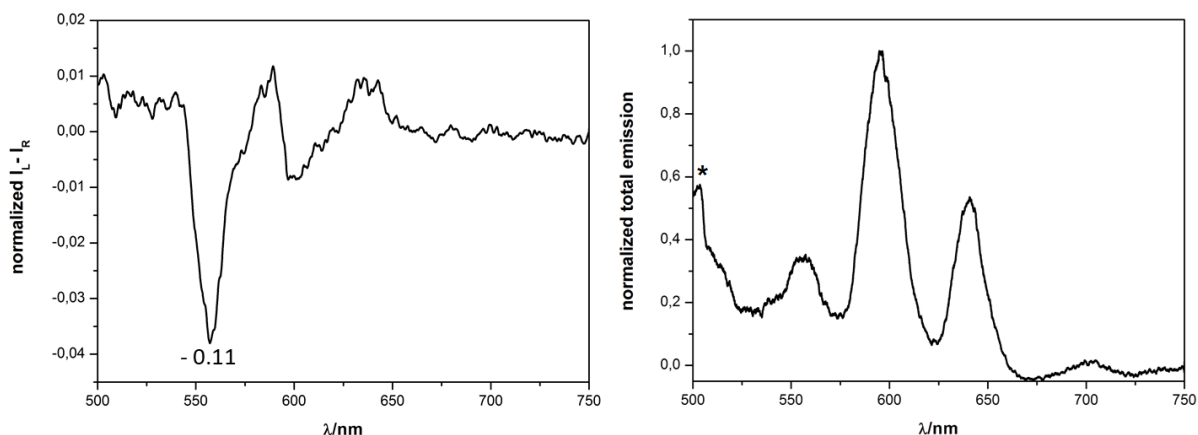


Abbildung 46: CPL-Spektrum (links) und normiertes Emissionsspektrum (rechts) von ***R,R*-cy-pypa-Sm**. g_{lum} -Wert ist am Spektrum gezeigt. Gemessen in CD_3OD . $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$. 450 nm Spaltbreite.

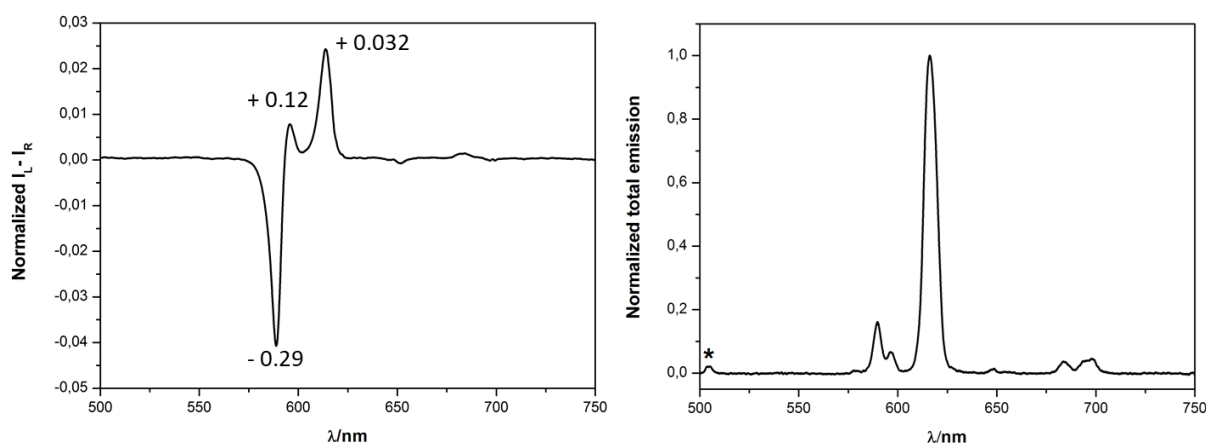


Abbildung 47: CPL-Spektrum (links) und normiertes Emissionsspektrum (rechts) von ***R,R*-cy-pypa-Eu**. g_{lum} -Werte sind am Spektrum gezeigt. Gemessen in CD_3OD . $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$. 450 nm Spaltbreite.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, auf Basis des Liganden Komplexe darzustellen, die zirkulär polarisierte Lumineszenz emittieren. Der Europiumkomplex zeigt dabei typische, durchschnittliche Werte für den Lumineszenzdissymmetriefaktor g_{lum} (typische Werte für Ln-Komplexe: 0.1 - 1) Mit ***R,R*-cy-pypa-Sm** konnte nach unserem Wissen einer der ersten Samariumkomplexe überhaupt dargestellt, der in Lösung CPL emittiert.^[127–129]

3.10 Lumineszenzlebenszeiten

Zur Bestimmung der mittleren Lumineszenzlebenszeit τ_{obs} wird der zu messende Komplex in Lösung mit Licht der gewünschten Anregungswellenlänge λ_{ex} angeregt. Diese Anregung erfolgt jedoch nicht durch Dauerbestrahlung, sondern in Pulsen mit einem definierten, zeitlichen Abstand. Anschließend wird nicht, wie bei der Aufnahme der Steady-State-Spektren der Verbindungen, das gesamte Spektrum der Emission gemessen, sondern der verwendete Detektor wird auf eine Emissionswellenlänge λ_{em} kalibriert und misst das Abklingen der Lumineszenz über die Zeit (siehe Abbildung 48). Für λ_{em} werden üblicherweise die typischen Emissionsbanden der vermessenen Lanthanoide gewählt, die aus dem Steady-State-Spektrum der Verbindung abgelesen werden können. Die aus der Messung erhaltene Lumineszenzabklingkurve kann nun mit einem Fit versehen werden, aus dem die Lumineszenzlebenszeit errechnet werden kann. Idealerweise ist die Abklingkurve monoexponentiell, was im Normalfall heißt, dass lediglich eine lumineszente Spezies in der Lösung vorhanden ist, was im Falle dieser Arbeit das Ziel ist.

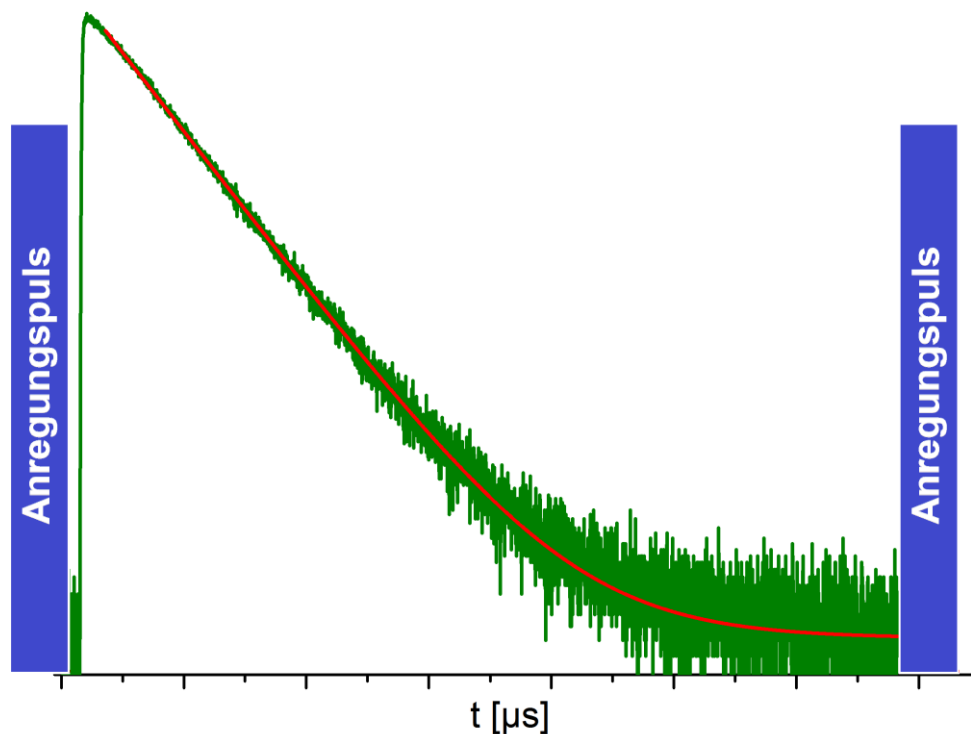


Abbildung 48: Schematische Darstellung der Messung der Lumineszenzlebenszeiten. Darstellung der Lumineszenzabklingzeit und des zugehörigen Fits mit linearer Skala.

Eine beispielhafte Kurve mit dem zugehörigen Fit und den sogenannten Residuals, der Abweichung des Fits von der gemessenen Abklingkurve von **en-pypa-Sm**, gemessen in H₂O, ist in Abbildung 49 zu finden. Die bestimmten Lebenszeiten der lumineszenten Verbindungen von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa** sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 zu finden. Sämtliche Messungen wurden bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Die übrigen Messparameter sind in den Tabellen angegeben. Jeder angegebene Wert entspricht dem Mittelwert von mindestens zwei miteinander konsistenten Messwerten. Die Komplexe **en-pypa-Tm** und **R,R-cy-pypa-Tm** zeigen sowohl in H₂O als auch D₂O Lumineszenzlebenszeiten außerhalb der temporalen Auflösung des verwendeten Spektrometers.

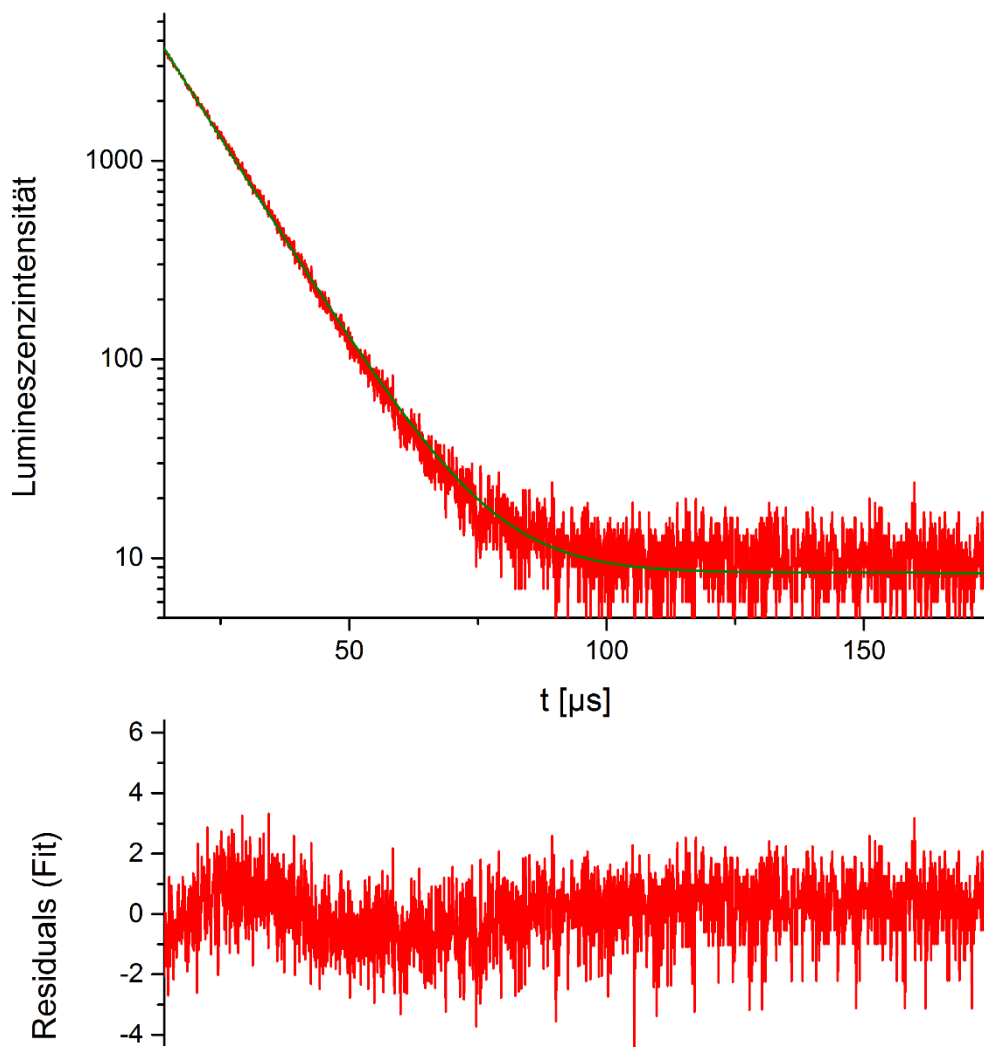


Abbildung 49: Lumineszenzabklingkurve von **en-pypa-Sm** (oben, rot), mit zugehörigem Fit (oben, grün) und Residuals (unten, rot). Gemessen in H₂O. $\lambda_{ex} = 312 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 596 \text{ nm}$, 8 nm Spaltbreite.

Komplex	τ_{obs} [μs]	
	H ₂ O	D ₂ O
en-pypa-Sm	10.6 ^[a]	32.0 ^[a]
en-pypa-Eu	314.6 ^[b]	905.2 ^[b]
en-pypa-Tb	1221.0 ^[c]	1866.0 ^[c]
en-pypa-Dy	6.3 ^[d]	10.4 ^[d]
en-pypa-Yb	1.7 ^[e]	14.2 ^[e]

Tabelle 4: Lumineszenzlebenszeiten von **en-pypa-Sm**, **en-pypa-Eu**, **en-pypa-Tb**, **en-pypa-Dy** und **en-pypa-Yb** gemessen in H₂O und D₂O. [a]: $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, 8 nm Spaltbreite. [b]: $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 2 nm Spaltbreite. [c]: $\lambda_{\text{ex}} = 309 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$, 1 nm Spaltbreite. [d]: $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite. [e]: $\lambda_{\text{ex}} = 309 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1010 \text{ nm}$, 16 nm Spaltbreite.

Komplex	τ_{obs} [μs]	
	H ₂ O	D ₂ O
R,R-cy-pypa-Sm	11.1 ^[a]	36.8 ^[a]
R,R-cy-pypa-Eu	265.2 ^[b]	364.9 ^[b]
R,R-cy-pypa-Dy	9.4 ^[c]	18.3 ^[c]
R,R-cy-pypa-Yb	1.1 ^[d]	11.9 ^[d]

Tabelle 5: Lumineszenzlebenszeiten von **R,R-cy-pypa-Sm**, **R,R-cy-pypa-Eu**, **R,R-cy-pypa-Dy** und **R,R-cy-pypa-Yb** gemessen in H₂O und D₂O. [a]: $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, 8 nm Spaltbreite. [b]: $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 2 nm Spaltbreite. [c]: $\lambda_{\text{ex}} = 308 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 8 nm Spaltbreite. [d]: $\lambda_{\text{ex}} = 309 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 1010 \text{ nm}$, 16 nm Spaltbreite.

Alle Komplexe zeigen in H₂O und D₂O zu bekannten Verbindungen vergleichbare Lumineszenzlebenszeiten (vergleiche Tabelle 1, Einleitung). Wie zu erwarten zeigen alle Komplexe analog zu den größeren Lumineszenzintensitäten längere Lebenszeiten in D₂O. Dies resultiert direkt aus dem verminderten Quenching von O-D-Oszillatoren im Vergleich zu O-H-Oszillatoren.

3.11 Koordinierte Lösemittelmoleküle

Da die vorgestellten Ligandensysteme lediglich acht Koordinationsstellen für Lanthanoidionen zur Verfügung stellen, diese jedoch grundsätzlich auch in einer neunfachen Koordinationsgeometrie vorliegen können, ist die Frage, ob an die Komplexe zusätzliche Lösemittelmoleküle angelagert sind, naheliegend. Eine von *Beeby et al.* entwickelte empirische Formel auf Basis von Lumineszenzlebenszeitmessungen in den protonierten und deuterierten Analoga eines Lösemittels bietet hier eine Lösung an:^[130]

$$q = A \times \left(\frac{1}{\tau_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{\tau_{\text{D}_2\text{O}}} - B \right)$$

q ist hier die Anzahl der quenchenden Oszillatoren. A ist ein experimentell bestimmter Koeffizient, der für Ytterbium einen Wert von $2.0 \mu\text{s}^{-1}$ hat. $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ und $\tau_{\text{D}_2\text{O}}$ sind die im jeweiligen Lösemittel ermittelten Lumineszenzlebenszeiten. B ist ein Korrekturfaktor, der den Einfluss von Lösemittelmolekülen in weiter außen liegenden Koordinationssphären berücksichtigt. Dieser beträgt für Ytterbium $0.1 \mu\text{s}^{-1}$. Unter Verwendung der Formel ergeben sich für **en-pypa-Yb** und **R,R-cy-pypa-Yb** Werte von $q = 0.84$ beziehungsweise $q = 1.46$. Auf Basis dieser Ergebnisse wäre zunächst davon auszugehen, dass an den Komplexen ein zusätzliches Wassermolekül koordiniert ist. Die Formel differenziert jedoch nicht zwischen den beiden Aminprotonen im Rückgrat der Komplexe und potentiell koordiniertem Wasser (siehe Abbildung 50). Die Zahl der koordinierten Lösemittelmoleküle kann so nicht abschließend geklärt werden. Eine analoge Formel für Komplexe anderer dreiwertiger Lanthanoidionen ist, soweit bekannt, nicht publiziert.

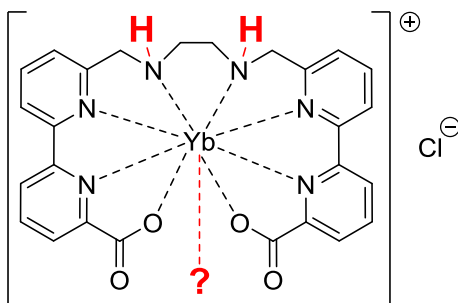


Abbildung 50: Schematische Darstellung von **en-pypa-Yb** mit Rückgratprotonen und möglicherweise koordiniertem Lösemittelmolekül.

4 Komplexe methylierter Liganden

Um die Frage nach koordinierten Lösemittelmolekülen und den Einfluss der Protonen an den Rückgrataminen der Liganden auf die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe beantworten zu können, ist es nötig, ein Vergleichssystem, das diese Protonen nicht enthält, darzustellen und zu vermessen. Der zuverlässigste Weg, die Protonen zu eliminieren ist weitere Substituenten an den zugehörigen Aminen einzuführen. Dementsprechend sollten nun die Komplexe der dimethylierten Derivate von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa** dargestellt und hinsichtlich ihrer strukturellen und Lumineszenzeigenschaften untersucht werden.

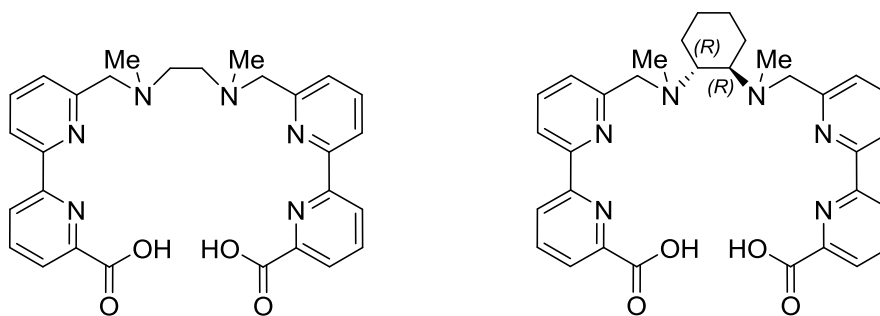


Abbildung 51: Schematische Darstellung der methylierten Ligandensysteme

Ziele dieses Teils der Arbeit:

- Darstellung N-methylierter Analoga von **en-pypa** und **R,R-cy-pypa**
- Synthese der korrespondierenden Lanthanoidkomplexe
- Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der Komplexe
- Bestimmung der Lumineszenzlebenszeiten der Komplexe
- Quantifizierung der koordinierten Lösemittelmoleküle an den Komplexen

4.1 Methylierung der Liganden und Komplexsynthese

Um die entsprechenden Komplexe darstellen zu können, war es zunächst nötig, die veränderten Komplexe zu synthetisieren. Für den methylierten Liganden **en-pypa-Me₂** wurde zunächst analog zum Aufbau von **en-pypa** der Bipyridinaldehyd **6** mit Ethylendiamin zum Diimin umgesetzt, das *in situ* mit Natriumtriacetoxyborhydrid zur Diestervorstufe **en-pypa-(COOMe)₂** reduziert wurde. Diese Vorstufe sollte nun im Anschluss vor der sauren Hydrolyse im Rückgrat mit Methyljodid basisch methyliert werden. Aus unterschiedlichen Ansätzen in refluxierendem Aceton oder Acetonitril mit Na₂CO₃ sowie K₂CO₃ und mit unterschiedlichen Reaktionszeiten konnten jedoch jeweils nur die Edukte zurück gewonnen werden (siehe Abbildung 52).

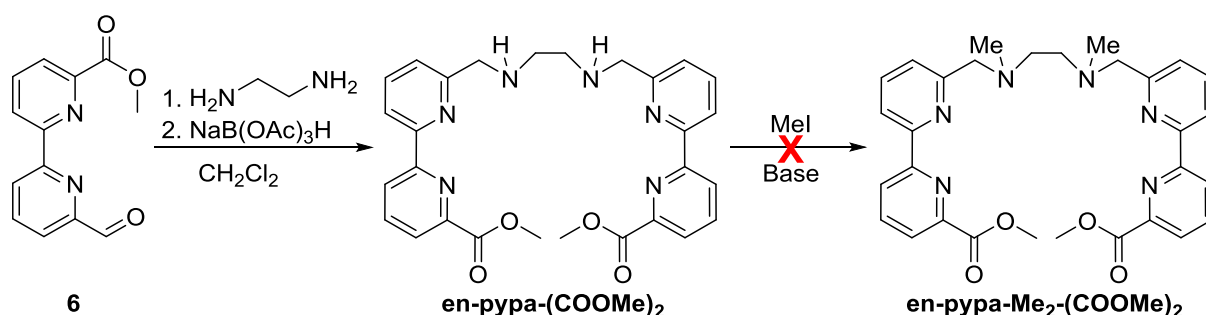


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Syntheseversuchs von **en-pypa-Me₂-(COOMe)₂** aus Bipyridinaldehyd **6**.

In einem alternativen Synthesepfad konnte aus Bipyridinalkohol **5** das Bipyridinbromid **7** durch Bromierung mit PBr₃ in DMF in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden (siehe Abbildung 53).

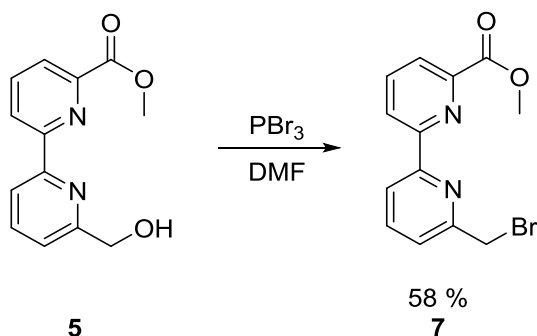


Abbildung 53: Schematische Darstellung von Bipyridinbromid **7** aus Bipyridinalkohol **5**.

Aus dem Bromid **7** konnte anschließend in einer Umsetzung mit einem halben Äquivalent *N,N'*-Dimethylethylendiamin in Acetonitril mit K₂CO₃ als Base die Methylestervorstufe **en-pypa-Me₂-(COOMe)₂** der Zielverbindung **en-pypa-Me₂**

Komplexe methylierter Liganden

erhalten werden (siehe Abbildung 54). Aus dieser Vorstufe konnte anschließend mittels saurer Hydrolyse in wässriger Salzsäurelösung der gewünschte Ligand in einer Ausbeute von 69 %, ausgehend vom Bipyridinbromid **7**, erhalten werden. Die Synthese des methylierten Liganden bietet gegenüber dem Ursprungssystem **en-pypa** einen großen Vorteil: Während dieser aufwändig mittels (semi-)präparativer HPLC gereinigt werden muss, kann hier die Vorstufe **en-pypa-Me₂-(COOMe)₂** sehr einfach mittels adsorptiver Filtration über Aluminiumoxid von Eduktresten und Nebenprodukten befreit werden. Nach der anschließenden Hydrolyse ist keine weitere Reinigung des Liganden notwendig.

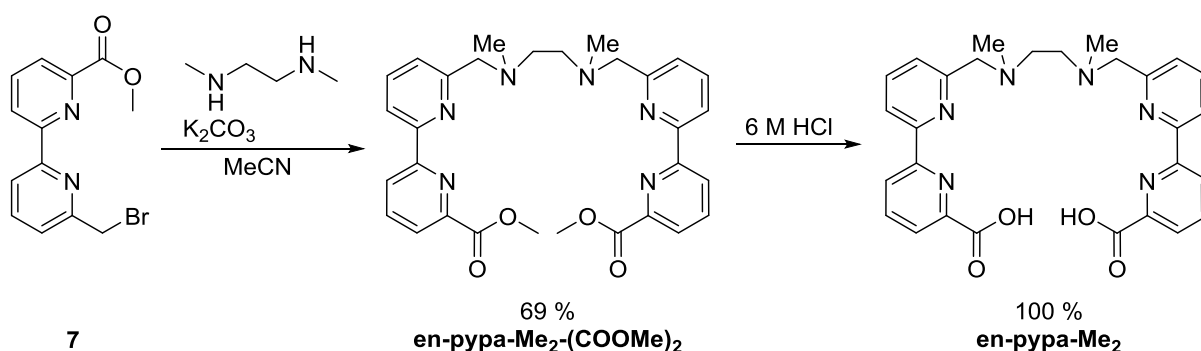


Abbildung 54: Schematische Darstellung der Synthese von **en-pypa-Me₂** aus Bipyridinbromid **7**.

Analog zu der vorgestellten Synthese kann nun ebenfalls ausgehend von Bipyridinbromid **7** der mit einem Cyclohexylrückgrat versehene Ligand **R,R-cy-pypa-Me₂** in einer ähnlich guten Ausbeute von 68 %, ausgehend vom Bromid **7**, dargestellt werden (siehe Abbildung 55). Die Möglichkeit zur einfacheren Reinigung mittels Säulenchromatographie statt HPLC bietet sich bei der Synthese ebenfalls an.

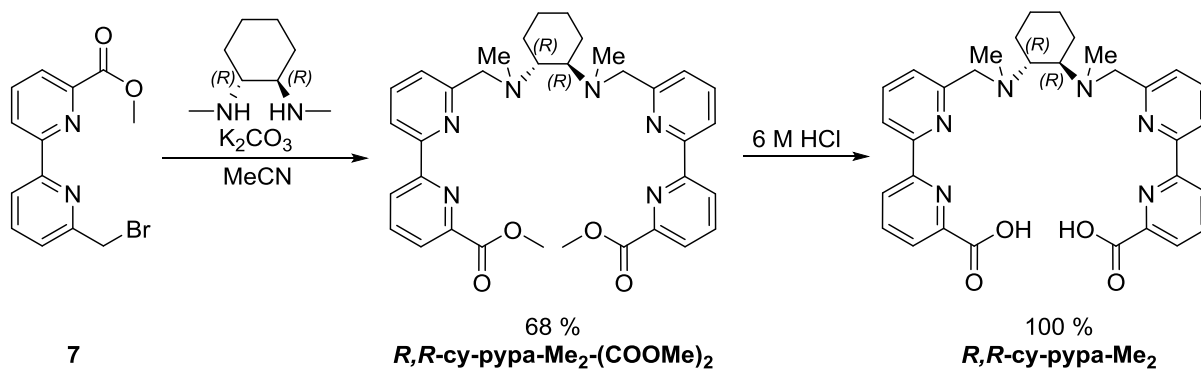


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Synthese von **R,R-cy-pypa-Me₂** aus Bipyridinbromid **7**.

Die Darstellung der Komplexe von **en-pypa-Me₂** und **R,R-cy-pypa-Me₂** erfolgte im Anschluss analog zu den bisherigen Komplexsynthesen (siehe Abbildung 56 und Abbildung 57). Die Komplexe konnten in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten (54 % - 90 %) erhalten werden. Mit beiden Liganden wurden jeweils die Komplexe mit Samarium, Dysprosium, Ytterbium und Lutetium dargestellt. Weitere Informationen zu den Synthesen der Komplexe sind in Tabelle 6 und Tabelle 7 zu finden.

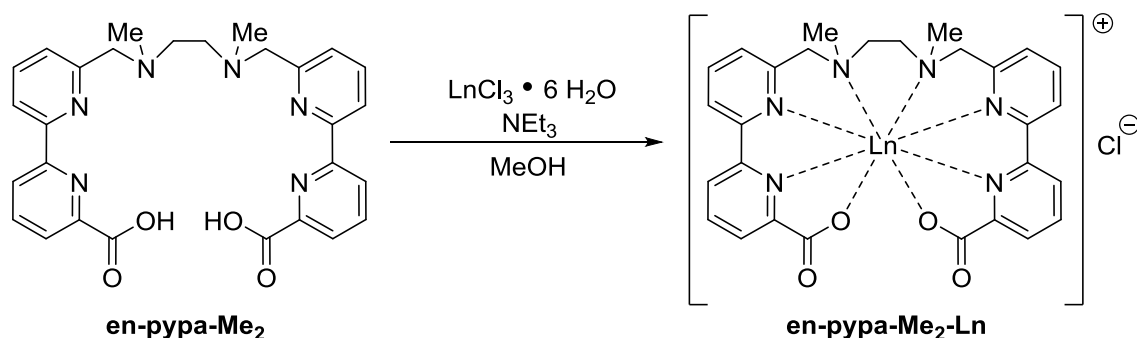


Abbildung 56: Schematische Darstellung der Synthese der Lanthanoidkomplexe von **en-pypa-Me₂**. Ln = Sm, Dy, Yb und Lu.

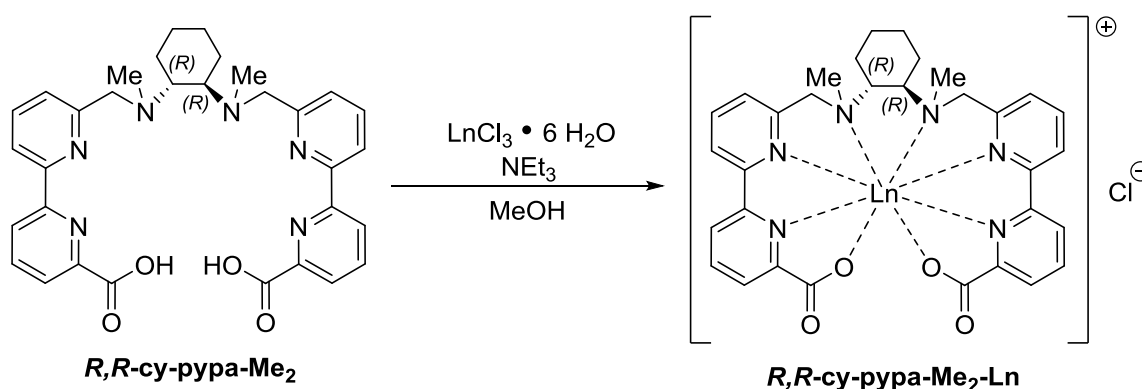


Abbildung 57: Schematische Darstellung der Synthese der Lanthanoidkomplexe von **R,R-cy-pypa-Me₂**. Ln = Sm, Dy, Yb und Lu.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (ESI-MS, positiver Modus) aller Komplexe zeigen die erwarteten Signale der jeweiligen Monokationen. Die Isotopenmuster der Messungen deuten darüber hinaus klar darauf hin, dass es sich um die erwarteten 1:1-Komplexe handelt (Messwerte in Tabelle 6 und Tabelle 7).

Komplex	Verwendetes Ln-Salz	Ausbeute (rel.) [%]	ESI ⁺ -MS [m/z =]
en-pypa-Me₂-Sm	SmCl ₃ • 6 H ₂ O	54	662.0
en-pypa-Me₂-Dy	DyCl ₃ • 6 H ₂ O	75	673.9
en-pypa-Me₂-Yb	YbCl ₃ • 6 H ₂ O	80	684.2
en-pypa-Me₂-Lu	LuCl ₃ • 6 H ₂ O	81	685.2

Tabelle 6: Übersicht der durchgeführten Komplexierungsreaktionen mit **en-pypa-Me₂**.

Komplex	Verwendetes Ln-Salz	Ausbeute (rel.) [%]	ESI ⁺ -MS [m/z =]
R,R-cy-pypa-Me₂-Sm	SmCl ₃ • 6 H ₂ O	68	716.1
R,R-cy-pypa-Me₂-Dy	DyCl ₃ • 6 H ₂ O	90	728.0
R,R-cy-pypa-Me₂-Yb	YbCl ₃ • 6 H ₂ O	80	738.1
R,R-cy-pypa-Me₂-Lu	LuCl ₃ • 6 H ₂ O	73	739.2

Tabelle 7: Übersicht der durchgeführten Komplexierungsreaktionen mit **R,R-cy-pypa-Me₂**.

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe von **en-pypa-Me₂** entsprechen den Erwartungen. Im Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des freien Liganden **en-pypa-Me₂** mit dem Komplex ist wieder die zu erwartende Verschiebung der Signale der aromatischen und der benzyliischen Protonen ins Tieffeld zu finden (siehe Abbildung 58). Die Signale der benzyliischen Protonen werden des weiteren von einem Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.92$ ppm zu den zwei typischen, sehr breiten Dubletts ($J \approx 16$ Hz) mit einer chemischen Verschiebung um $\delta = 4.27$ ppm aufgespalten. Eine ähnliche Aufspaltung erfährt hier das Signal der Protonen des Ethylenrückgrats, das zu zwei Dubletts aufgespalten und außerdem ins Hochfeld verschoben wird. Eine leichte Hochfeldverschiebung ist ebenfalls bei dem Signal der Methylgruppen um $\delta = 2$ ppm zu beobachten. Das ¹H-NMR-Spektrum von **en-pypa-Me₂-Yb** zeigt neben den zu erwartenden Effekten durch das paramagnetische Metallzentrum nur 9 der 11 erwarteten Signale. Dies kann zwei mögliche Ursachen haben: Zum einen ist es möglich, dass die Signale der Protonen unter die Signale der Restprotonen des

verwendeten Lösemittels CD₃OD verschoben sind. Auch ist es möglich, dass zwei Signale die selbe Verschiebung haben, was aufgrund der starken Verbreiterung einiger Signale und der damit einhergehenden mangelnden Möglichkeit zur Integration der Signale nicht auffallen würde (siehe Abbildung 59).

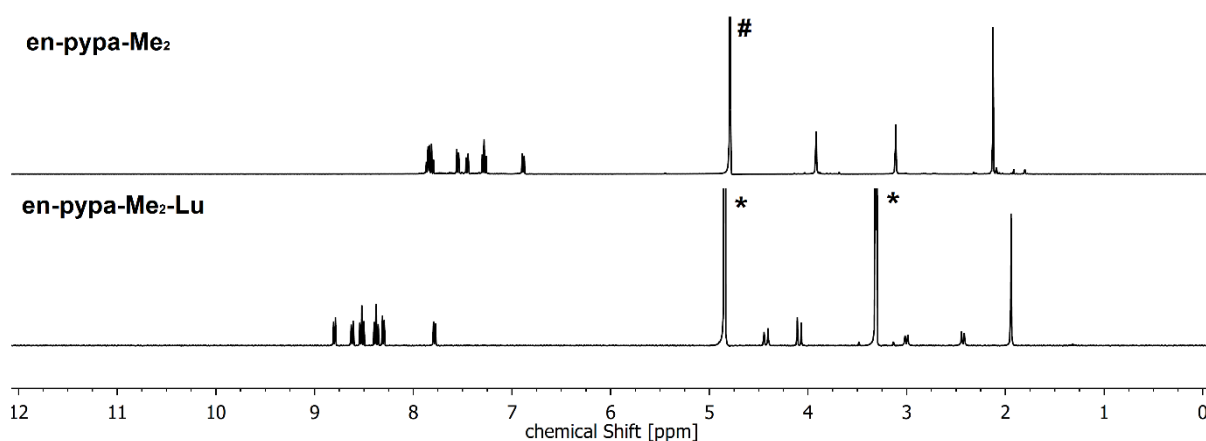


Abbildung 58: ¹H-NMR-Spektren von **en-pypa-Me₂** (2 M DCl in D₂O, 400 MHz) und **en-pypa-Me₂-Lu** (CD₃OD, 400 MHz). # = Restprotonen aus D₂O / D₃O⁺, * = Restprotonen aus CD₃OD / HDO.

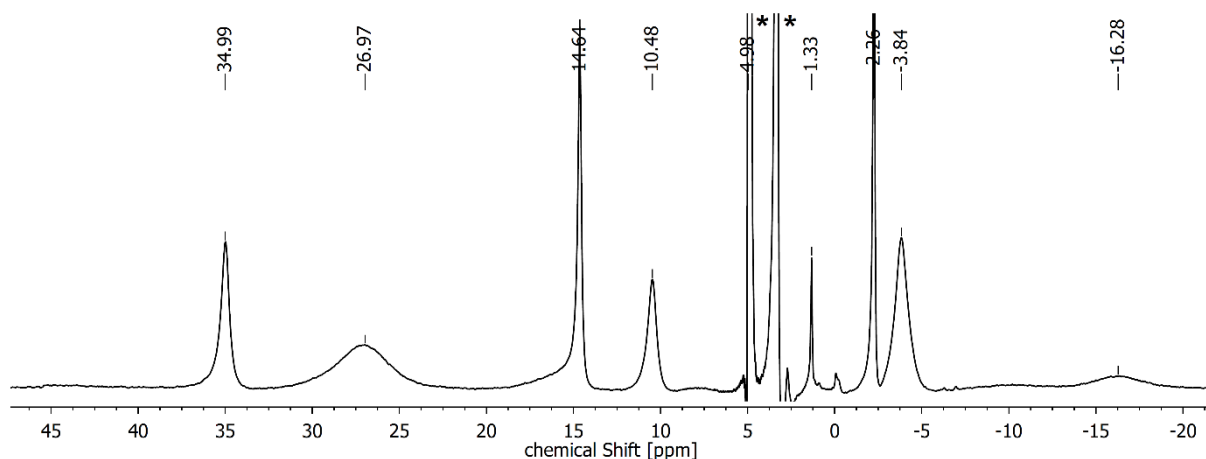


Abbildung 59: ¹H-NMR-Spektrum von **en-pypa-Me₂-Yb** (CD₃OD, 400 MHz). * = Restprotonen aus CD₃OD.

Da jedoch keine Signale zu finden sind, die auf Reste des freien Liganden schließen lassen, ist in Kombination mit den Ergebnissen der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindung davon auszugehen, dass erfolgreich sauberes Produkt isoliert werden konnte. Die ¹H-NMR-Spektren von **en-pypa-Me₂-Sm** und **en-pypa-Me₂-Dy** zeigen keinerlei unerwartete Auffälligkeiten und sind im Anhang zu finden.

Komplexe methylierter Liganden

Überraschend sind die Resultate der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe von ***R,R*-cy-pypa-Me₂**: Das ¹H-NMR-Spektrum von ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Lu** zeigt im Gegensatz zum symmetrischen Spektrum des freien Liganden eine zusätzliche Aufspaltung sämtlicher Signale (siehe Abbildung 60). Da Lutetium kein magnetisches Moment besitzt, kann diese Aufspaltung kein Resultat magnetischen Einflusses sein und muss damit Ergebnis des Verlusts der höheren Komplexgeometrie sein. Denkbar ist hier, dass aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs durch die zusätzlichen Methylgruppen neben dem räumlich schon sehr anspruchsvollen Cyclohexylrückgrat kein ausreichender Raum zur Verfügung steht und infolgedessen einer der Bipyridinarme nicht an das Metallzentrum koordiniert, sondern frei ist. Daraus würde aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung eine unterschiedliche Verschiebung der Protonensignale resultieren (siehe Abbildung 61). Denkbar wäre grundsätzlich ebenfalls ein 2:1-Komplex, bei dem zwei Liganden jeweils zur Hälfte an das Metallzentrum koordinieren. Diese Variante scheint jedoch sehr unwahrscheinlich, da in den massenspektrometrischen Untersuchungen keinerlei Hinweise auf die Bildung eines solchen Komplexes gefunden wurden.

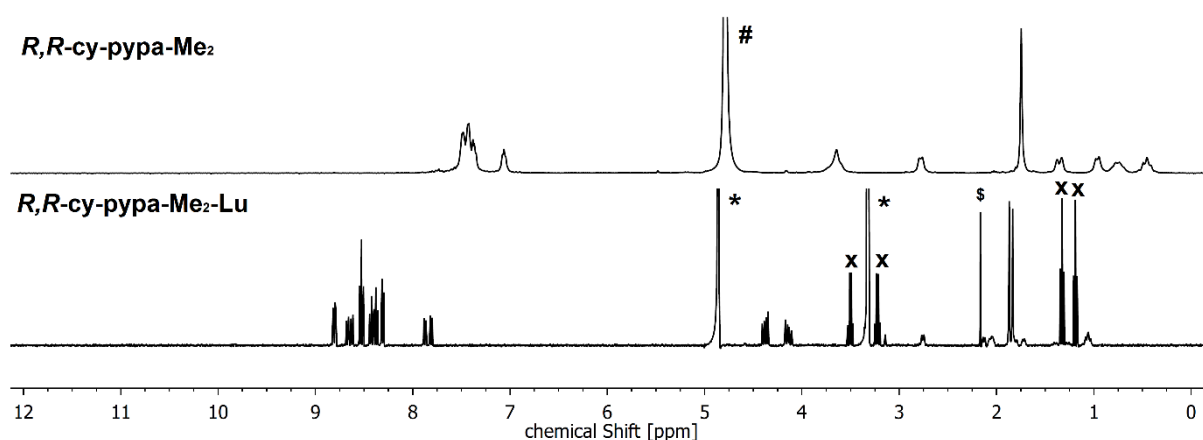


Abbildung 60: ¹H-NMR-Spektren von ***R,R*-cy-pypa-Me₂** (2 M DCl in D₂O, 400 MHz) und ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Lu** (CD₃OD, 400 MHz). # = Restprotonen aus D₂O / D₃O⁺, * = Restprotonen aus CD₃OD / HDO, x = Diethylether, \$ = Aceton.

Auch sprechen die relativ hohen Ausbeuten der Komplexierungsreaktionen aufgrund der Stöchiometrie gegen einen solchen Komplex. Darüber hinaus wäre die vermutliche Konsequenz der Bildung eines solchen 2:1-Komplexes vermutlich die Reaktion mit weiteren Lanthanoidionen sowie Liganden hin zu einem Koordinationspolymer, was aufgrund der Ergebnisse der analytischen Untersuchungen und vor allem des Löslichkeitsverhaltens des Produkts jedoch ausgeschlossen werden kann.

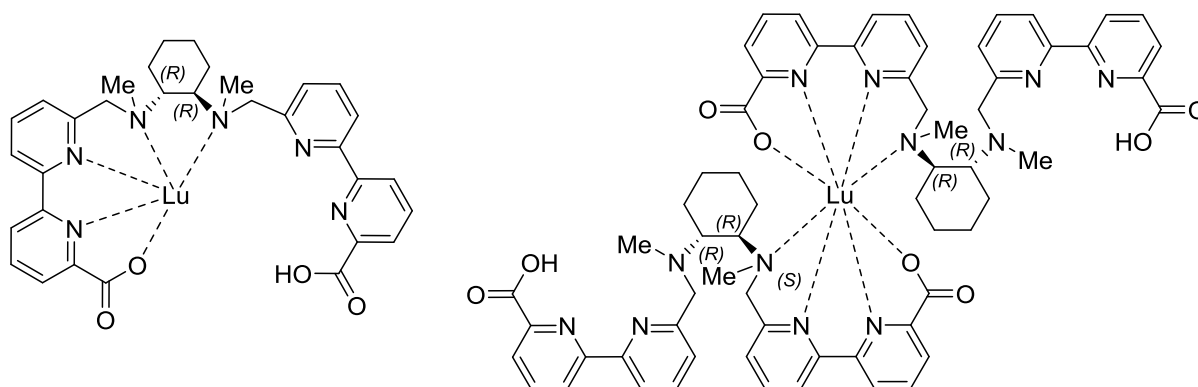


Abbildung 61: Mögliche Komplexstrukturen, welche die NMR-spektroskopischen Ergebnisse von ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Lu** erklären könnten.

Dementsprechend erscheint die Bildung eines Komplexes mit nicht vollständig koordinierendem Liganden am wahrscheinlichsten. Die ¹H-NMR-Spektren von ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Dy** und ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Yb** zeigen ebenfalls eine komplette Aufspaltung aller Signale. Die Spektren sind im Anhang zu finden.

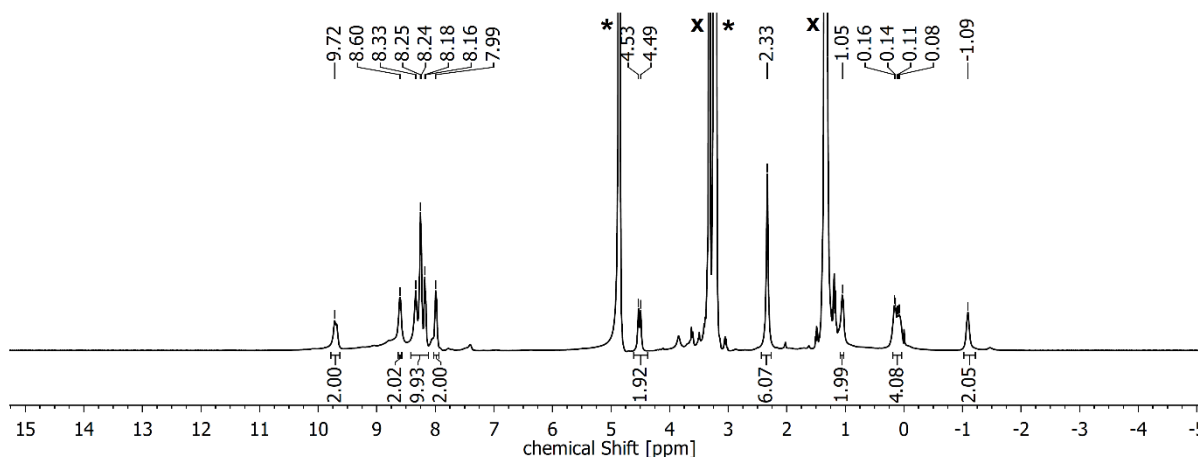


Abbildung 62: ¹H-NMR-Spektrum von ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Sm** (CD₃OD, 500 MHz). * = Restprotonen aus CD₃OD / H₂O, x = Et₂O.

Ein symmetrisches ¹H-NMR-Spektrum zeigt hingegen ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Sm** (siehe Abbildung 62). Es ist anzunehmen, dass das dreiwertige Samariumion, welches im Rahmen der Lanthanoidenkontraktion einen größeren Ionenradius als die Ionen der anderen drei Lanthanoide hat, ausreichend groß ist, um eine vollständige Chelatisierung, trotz des erhöhten sterischen Anspruchs im Rückgrat des Liganden, zu gewährleisten. Dieses Ergebnis spricht darüber hinaus ebenfalls für die nicht vollständige Komplexierung bei den übrigen Verbindungen von ***R,R*-cy-pypa-Me₂** statt der Bildung eines 2:1-Komplexes.

4.2 Angeregte Tripletzustände der Liganden

Vor den eigentlichen Lumineszenzmessungen der Komplexe von **en-pypa-Me₂** und **R,R-cy-pypa-Me₂** war zu klären, ob die Veränderungen am Ligandensystem Einfluss auf die Energieniveaus der angeregten Tripletzustände der Liganden haben. Hierzu wurde, analog zum bereits vorgestellten Messverfahren der nicht methylierten Liganden, die Ligandenlumineszenz von **en-pypa-Me₂-Lu** und **R,R-cy-pypa-Me₂-Lu** bei 77 K in einem Glas einer 1:1-Mischung aus Methanol und Ethanol gemessen. Die normierten Emissionsspektren sind in Abbildung 63 und Abbildung 64 zu finden. Hier wurden jeweils die normierten Emissionsspektren von **en-pypa-Lu** beziehungsweise **R,R-cy-pypa-Lu** zur einfacheren Vergleichbarkeit mit abgebildet.

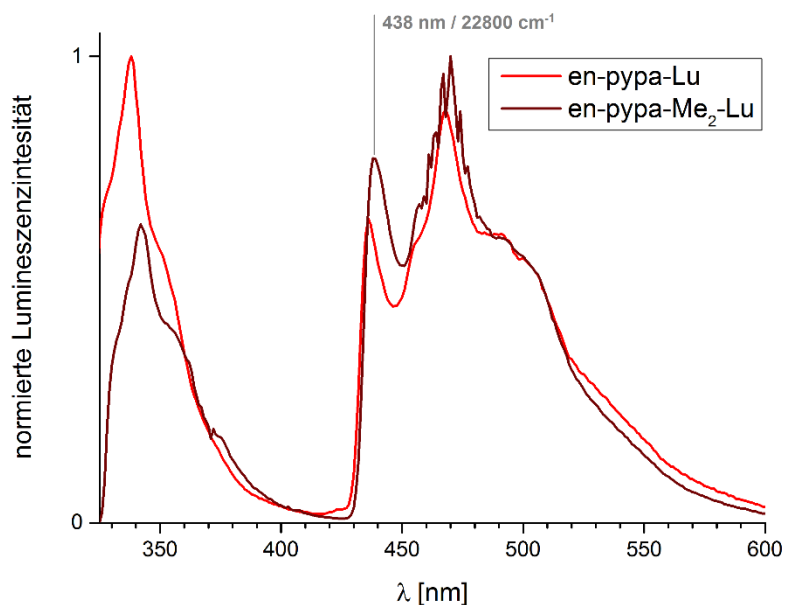


Abbildung 63: Emissionsspektren von **en-pypa-Lu** und **en-pypa-Me₂-Lu**. Gemessen bei 77 K in EtOH-MeOH 1:1. $\lambda_{ex} = 310$ nm, 4 nm Spaltbreite.

Die Emissionsspektren der Liganden verändern sich der Erwartung entsprechend durch die Methylierung nur minimal. Sowohl die Fluoreszenzemissionen ($S_1 \rightarrow S_0$) als auch die Emissionen der angeregten Tripletzustände ($T_1 \rightarrow S_0$) erfahren lediglich eine minimale Rotverschiebung, sodass die Maxima der Triplettemissionen nun bei 438 nm (**en-pypa-Me₂-Lu**) bzw. 439 nm (**R,R-cy-pypa-Me₂-Lu**) liegen. Dies entspricht einer Energie von rund 22800 cm⁻¹ und sollte somit keinerlei Beeinträchtigungen hinsichtlich der Antenneneigenschaften der methylierten Liganden im Vergleich zu ihren nicht methylierten Analoga mit sich bringen.

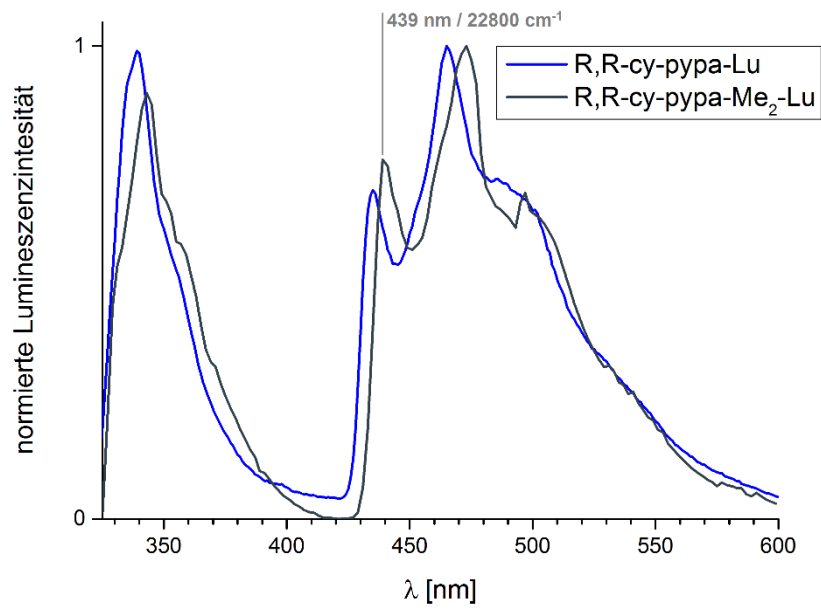


Abbildung 64: Emissionsspektren von **R,R-cy-pypa-Lu** und **R,R-cy-pypa-Me₂-Lu**. Gemessen bei 77 K in EtOH-MeOH 1:1. $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm, 4 nm Spaltbreite.

4.3 UV/Vis-Absorptionsspektren

Die UV/Vis-Absorptionsspektren der Komplexe wurden unter identischen Bedingungen wie schon die der nicht methylierten Analoga aufgenommen.

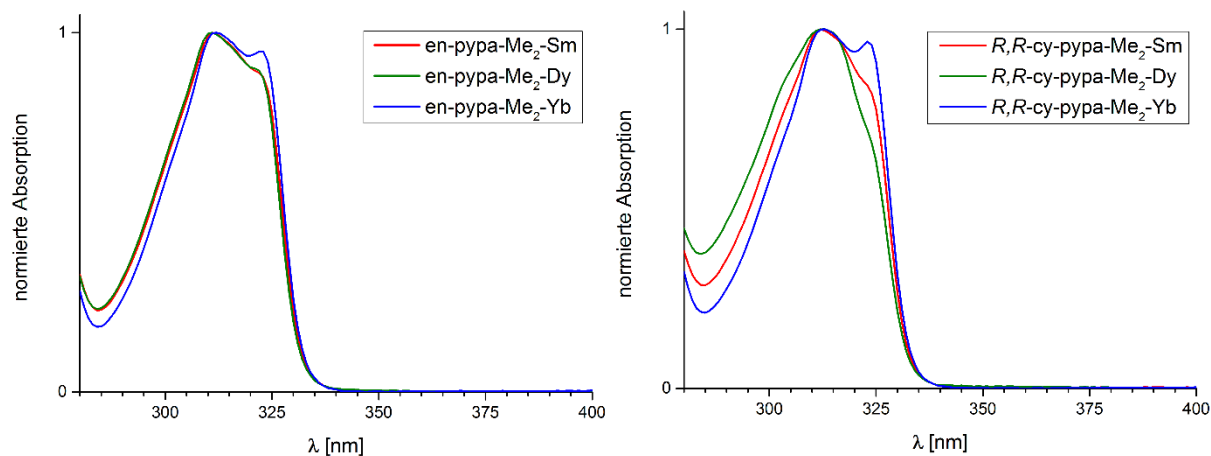


Abbildung 65: UV/Vis-Absorptionsspektren von **en-pypa-Me₂-Sm**, **en-pypa-Me₂-Dy**, **en-pypa-Me₂-Yb**, **R,R-cy-pypa-Me₂-Sm**, **R,R-cy-pypa-Me₂-Dy** und **R,R-cy-pypa-Me₂-Yb**. Gemessen in H₂O.

Die in D₂O gemessenen Spektren sind auch hier wieder komplett identisch zu den in H₂O Gemessenen. Sämtliche Komplexe absorbieren, wie ihre nicht methylierten Analoga, in einem Bereich zwischen rund 300 nm und 330 nm mit zwei Absorptionsmaxima bei circa 310 nm und 325 nm. Lediglich **R,R-cy-pypa-Me₂-Dy** zeigt im Bereich des zweiten Maximums nur noch eine leichte Schulter, was möglicherweise mit den bereits diskutierten strukturellen Besonderheiten des Dysprosiumkomplexes erklärt werden kann. Insgesamt hat die Einführung der zusätzlichen Methylsubstituenten an den Aminen in der Brücke der Liganden jedoch wie erwartet kaum Einfluss auf die optischen Absorptionseigenschaften der Komplexe, da diese fast ausschließlich von den aromatischen Bipyridineinheiten der Liganden abhängen, die keine Veränderung erfahren. Insgesamt zeigen die aufgenommenen Absorptionsspektren, dass die Komplexe mit den bisher gewählten Konditionen auf ihre übrigen Lumineszenzeigenschaften untersucht werden können.

4.4 Steady-State-Emissionsspektren

Die Steady-State-Emissionsspektren der einzelnen Komplexe wurden bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen in H₂O und D₂O gemessen. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden alle Spektren auf die Absorptionen bei den Anregungswellenlängen der Proben normiert. Die Spektren sind in Abbildung 66, Abbildung 67 und Abbildung 68 zu finden.

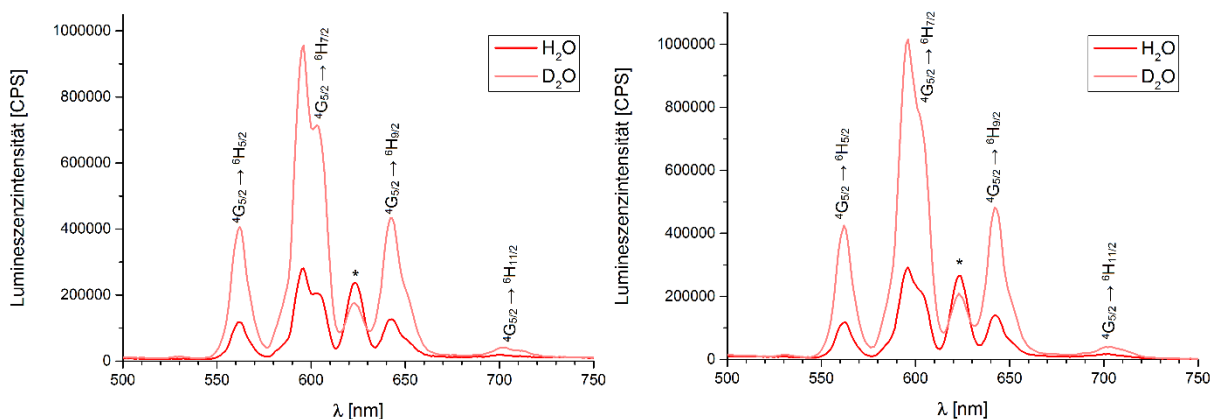


Abbildung 66: Steady-State-Emissionsspektren von ***en-pypa-Me₂-Sm*** (links) und ***R,R-cy-pypa-Me₂-Sm*** (rechts), jeweils gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{ex} = 312$ nm. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

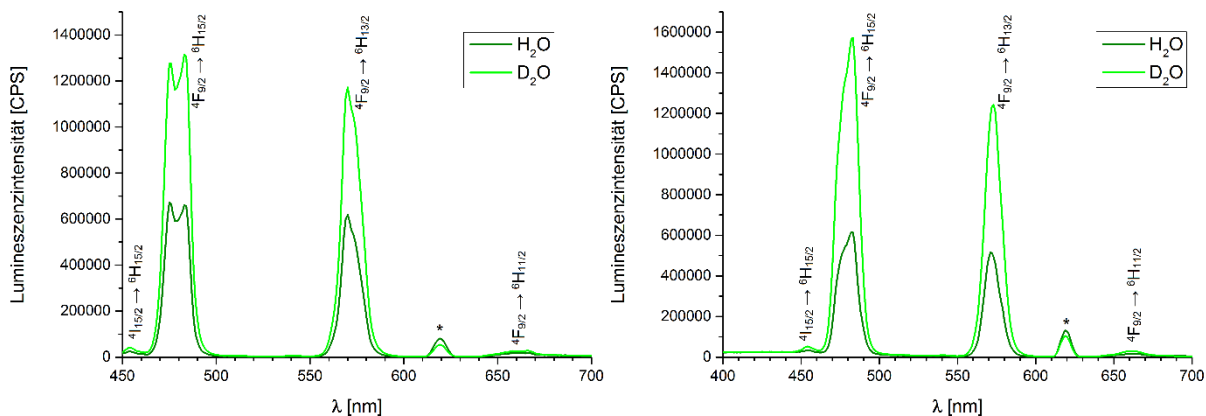


Abbildung 67: Steady-State-Emissionsspektren von ***en-pypa-Me₂-Dy*** (links) und ***R,R-cy-pypa-Me₂-Dy*** (rechts), jeweils gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{ex} = 310$ nm. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

Sämtliche Komplexe zeigen auch mit den methylierten Liganden die für die jeweiligen Metalle typischen, scharfen Lumineszenzbanden. Auch sind die Emissionen, wie erwartet, im deuterierten Äquivalent deutlich intensiver als in H₂O, was sich, wie bereits erwähnt, auf die besseren Quenchingeigenschaften von D₂O zurückführen lässt. Die

Komplexe methylierter Liganden

Stärke dieses Effekts ist bei den Dysprosium- und Samariumverbindungen ähnlich ausgeprägt wie bei ihren nichtmethylierten Analoga. Bei den Ytterbiumverbindungen hat der Unterschied zwischen der Emissionsintensität in H_2O im Vergleich zu der in D_2O abgenommen, was vor allem daran liegt, dass die Emission der Ytterbiumkomplexe mit den methylierten Liganden in H_2O um ein Vielfaches stärker geworden ist.

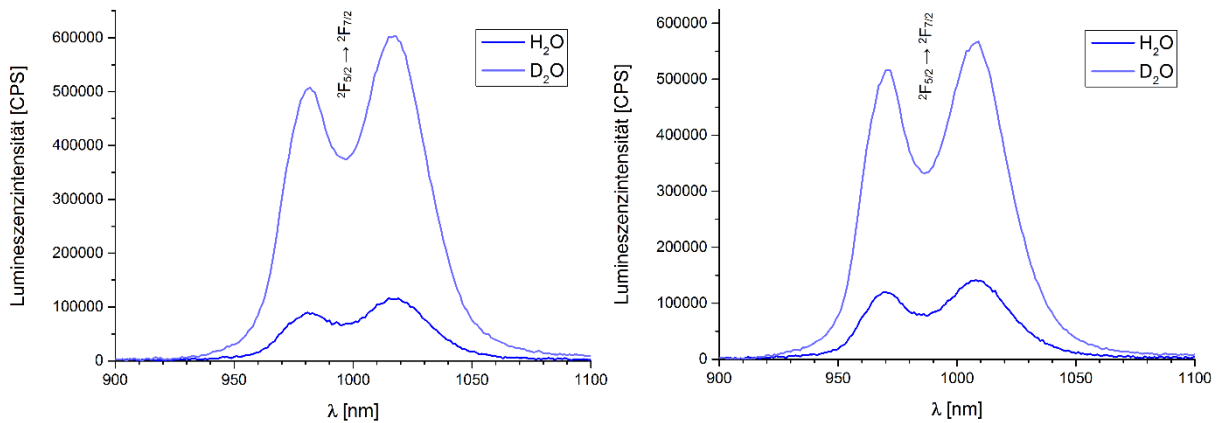


Abbildung 68: Steady-State-Emissionsspektren von **en-pypa-Me₂-Yb** (links) und **R,R-cy-pypa-Me₂-Yb** (rechts), jeweils gemessen in H_2O und D_2O . $\lambda_{ex} = 310$ nm.

4.5 Lumineszenzlebenszeiten

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände der lumineszenten Komplexe von **en-pypa-Me₂** und **R,R-cy-pypa-Me₂** wurden mittels der bereits vorgestellten Methodik bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen in H₂O und D₂O ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 8 und Tabelle 9 zu finden.

Komplex	τ_{obs} [μs]	
	H ₂ O	D ₂ O
en-pypa-Me₂-Sm	12.1 ^[a]	39.6 ^[a]
en-pypa-Me₂-Dy	10.0 ^[b]	16.4 ^[b]
en-pypa-Me₂-Yb	4.5 ^[c]	9.5 ^[c]

Tabelle 8: Lumineszenzlebenszeiten von **en-pypa-Me₂-Sm**, **en-pypa-Me₂-Dy** und **en-pypa-Me₂-Yb** gemessen in H₂O und D₂O. [a]: $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite. [b]: $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite. [c]: $\lambda_{\text{ex}} = 309 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 985 \text{ nm}$, 16 nm Spaltbreite.

Komplex	τ_{obs} [μs]	
	H ₂ O	D ₂ O
R,R-cy-pypa-Me₂-Sm	13.2 ^[a]	40.8 ^[a]
R,R-cy-pypa-Me₂-Dy	9.2 ^[b]	14.0 (63 %) + 62.3 (37 %) ^[b]
R,R-cy-pypa-Me₂-Yb	5.0 ^[c]	9.0 ^[c]

Tabelle 9: Lumineszenzlebenszeiten von **R,R-cy-pypa-Me₂-Sm**, **R,R-cy-pypa-Me₂-Dy** und **R,R-cy-pypa-Me₂-Yb** gemessen in H₂O und D₂O. [a]: $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite. [b]: $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite. [c]: $\lambda_{\text{ex}} = 309 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 985 \text{ nm}$, 16 nm Spaltbreite.

Sämtliche Verbindungen zeigen sowohl in H₂O als auch D₂O im Vergleich mit ihren nicht methylierten Analoga längere Lumineszenzlebenszeiten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das mit den N-H-Oszillatoren im Rückgrat der Liganden zwei starke Quencher eliminiert worden sind. Darüber hinaus lässt sich die Abklingkurve von **R,R-cy-pypa-Me₂-Dy** in D₂O nur sinnvoll biexponentiell fitten, was im Endeffekt darauf schließen lässt, dass sich in der Lösung zwei lumineszente

Spezies mit unterschiedlich langen Lebenszeiten befinden (siehe Abbildung 69). Diese betragen hier 14.0 μs und 63.2 μs mit einem Anteil von 63 % beziehungsweise 37 %. Das Ergebnis ist im Rahmen der üblichen Fehler gut zu reproduzieren. Eine mögliche Erklärung des Phänomens wäre die bereits im Rahmen der Diskussionen zur Struktur der Verbindungen geäußerte Idee, dass der Komplex möglicherweise teilweise dissoziiert vorliegt. Einer solchen Verbindung wäre vermutlich die kürzere der beiden Lebenszeiten zuzuordnen, da hier ausreichend Platz für die Koordination weiterer, stärker quenchender Lösemittelmoleküle geboten ist. Die lange Lumineszenzlebenszeit könnte einem dennoch komplett koordinierten Komplex zugeordnet werden. Denkbar ist auch ein Gleichgewicht beider Verbindungen. Wieso in diesem Kontext ***R,R*-cy-pypa-Me₂-Yb** eine offensichtlich monoexponentielle Lumineszenzabklingkurve zeigt, kann nicht ohne weiteres geklärt werden. Aufgrund der aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren wäre hier ein analoges Verhalten zum Dysprosiumkomplex zu erwarten. Insgesamt sind weitere Untersuchungen an den Komplexen notwendig.

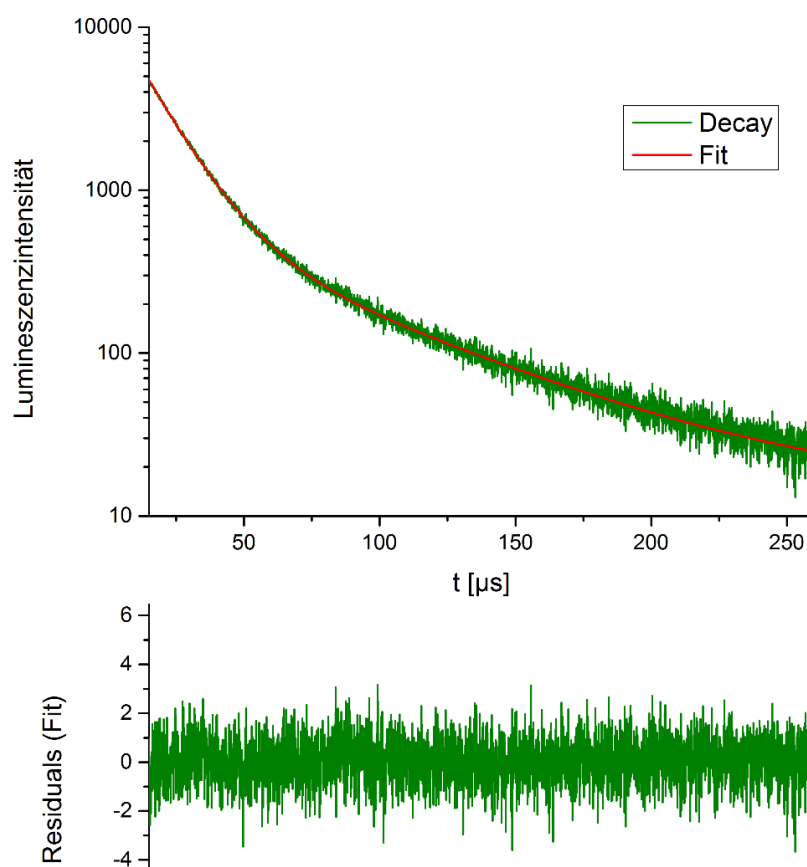


Abbildung 69: Biexponentielle Lumineszenzabklingkurve von ***R,R*-cy-pypa-Dy** (oben, grün), mit zugehörigem Fit (oben, rot) und Residuals (unten, grün). Gemessen in D₂O. $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite.

4.6 Koordinierte Lösemittelmoleküle

Um die Frage nach der Anzahl der koordinierten Lösemittelmoleküle an den Komplexen beantworten zu können, wurden die Ergebnisse der Messungen der Lumineszenzlebenszeiten der Ytterbiumkomplexe erneut mit der empirischen Formel von *Beeby et al.* betrachtet:^[130]

$$q = A \times \left(\frac{1}{T_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{T_{\text{D}_2\text{O}}} - B \right)$$

Die Variablen nehmen hier empirische Korrekturwerte von $A = 2.0 \mu\text{s}^{-1}$ und $B = 0.1 \mu\text{s}^{-1}$ an. Man erhält für die Anzahl der in der direkten Koordinationssphäre des Metallzentrums koordinierten quenchenden Oszillatoren Betragswerte von $q = 0.03$ (**en-pypa-Me₂-Yb**) beziehungsweise $q = 0.02$ (**R,R-cy-pypa-Me₂-Yb**). In Folge dessen ist anzunehmen, dass die für **en-pypa-Yb** und **R,R-cy-pypa-Yb** ermittelten Oszillatoren den Aminprotonen im jeweiligen Ligandenrückgrat zuzuordnen sind und an den Komplexsystemen generell keine weiteren Wassermoleküle direkt koordinieren (siehe Abbildung 70).

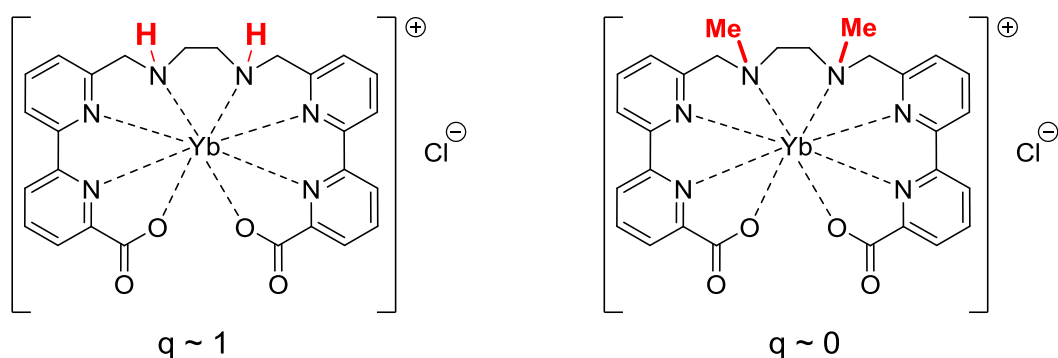


Abbildung 70: Schematische Darstellung von **en-pypa-Yb** und **en-pypa-Me₂-Yb** mit ungefähren ermittelten Werten für q .

5 Veränderungen am Ligandenrückgrat

Neben den Untersuchungen des Einflusses der Aminprotonen sollte geklärt werden, welchen Einfluss Veränderungen am Rückgrat des Ligandensystems auf die Lumineszenzeigenschaften der zugehörigen Komplexe haben. Dazu sollten nun, statt der bereits verwendeten Liganden mit Ethylen- beziehungsweise Cyclohexylverbrückung, Verbindungen auf Basis einer anderen Brücke dargestellt werden. Da hier zeitgleich die Anzahl der Quencher nahe dem Metallzentrum reduziert wird, erschien zunächst ein Ligand mit einer Phenylverbrückung interessant (siehe Abbildung 71). Darüber hinaus fiel die Wahl auf diese Brücke, da hier der mögliche Einfluss eines aromatischen Systems im Rückgrat auf die Antenneneigenschaften des Liganden untersucht werden kann.

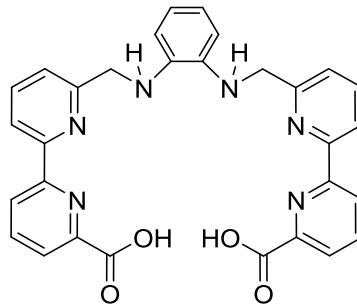


Abbildung 71: Schematische Darstellung eines phenylverbrückten Liganden auf Basis der bereits untersuchten Ligandensysteme.

Ziele dieses Teils der Arbeit:

- Synthese eines Liganden mit Phenylrückgrat
- Darstellung der korrespondierenden Lanthanoidkomplexe
- Untersuchung des möglichen Einflusses der Rückgratveränderungen auf das Triplettniveau des Liganden
- Bestimmung der Lumineszenzeigenschaften der Komplexe
- Messung der Lumineszenzlebenszeiten der Komplexe

5.1 Liganden- und Komplexsynthese

Zur Darstellung eines phenylverbrückten Liganden sollte zunächst analog zur Synthese von **en-pypa** 1,2-Diaminobenzol mit zwei Äquivalenten des Bipyridinaldehyds **6** unter inerten Bedingungen umgesetzt und anschließend mit Natriumtriacetoxyborhydrid zur Diestervorstufe **ph-pypa-(COOMe)₂** reduziert werden (siehe Abbildung 72). Trotz mehrerer Reaktionsansätze in Dichlormethan, Chloroform und Methanol bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten konnten aus allen Versuchen lediglich die Edukte zurück gewonnen werden. Rine Bildung des Produkts, auch in Spuren, war nicht zu beobachten.

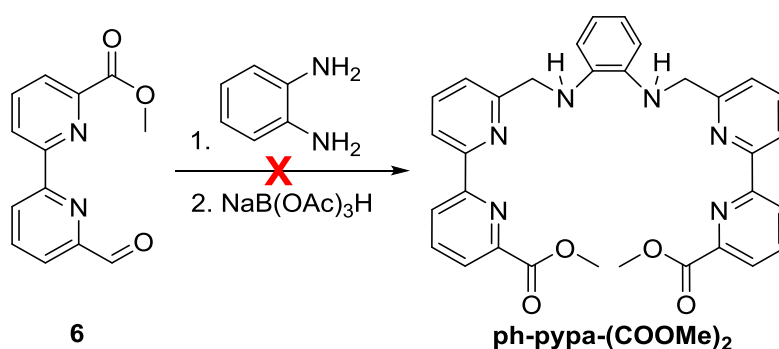


Abbildung 72: Schematische Darstellung der versuchten Synthese von **ph-pypa-(COOMe)₂** aus Bipyridinaldehyd **6**.

Infolgedessen wurde auf die zuvor für die Darstellung der methylierten Ligandensysteme erfolgreich genutzten Synthese auf Basis des Bipyridinbromids **7** zurückgegriffen. Um die mögliche Drei- oder Vierfachsubstitution des Diaminobenzols zu vermeiden, wurde auf die Darstellung von **ph-pypa-(COOMe)₂** verzichtet und die Reaktion mit *N,N'*-Dimethyl-1,2-diaminobenzol mit dem Ziel der Synthese der Diestervorstufe **ph-pypa-Me₂-(COOMe)₂** durchgeführt. Das Zwischenprodukt konnte ebenfalls mittels adsorptiver Filtration gereinigt und in einer akzeptablen Ausbeute von 57 % erhalten werden. Im Anschluss daran konnte das Zwischenprodukt mittels saurer Hydrolyse quantitativ zum Liganden **ph-pypa-Me₂** umgesetzt werden (siehe Abbildung 73). Die Komplexsynthese konnte daraufhin erfolgreich nach dem bereits bekannten Syntheschema durchgeführt und die Komplexe in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten (54 % - 90 %) erhalten werden (siehe Abbildung 74). Eine Übersicht der synthetisierten Komplexe ist in Tabelle 10 zu finden.

Veränderungen am Ligandenrückgrat

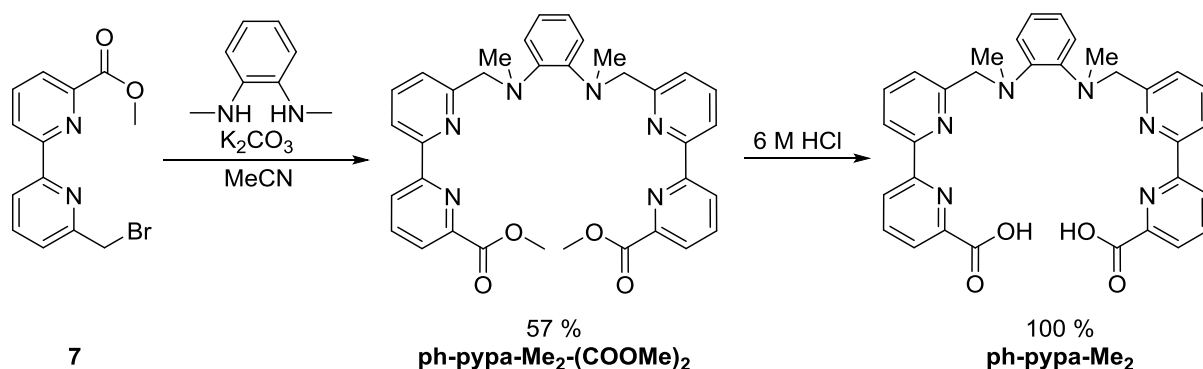


Abbildung 73: Schematische Darstellung der Synthese von **ph-pypa-Me₂** aus Bipyridinbromid **7**.

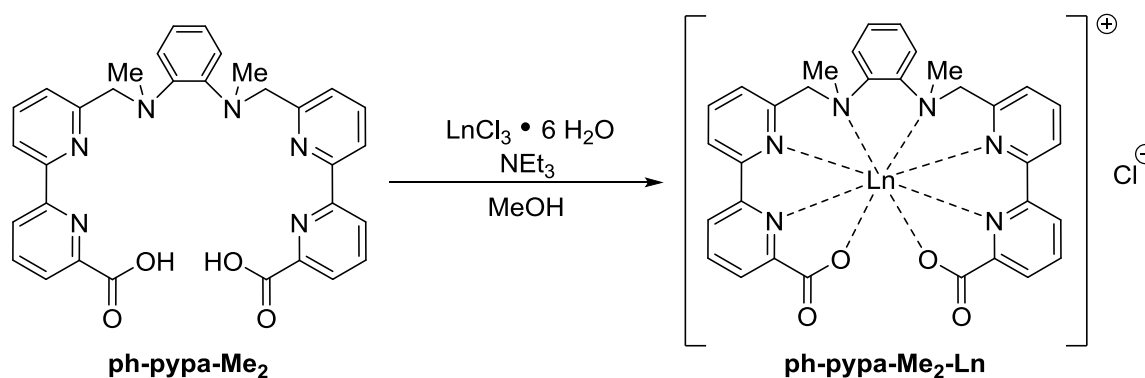


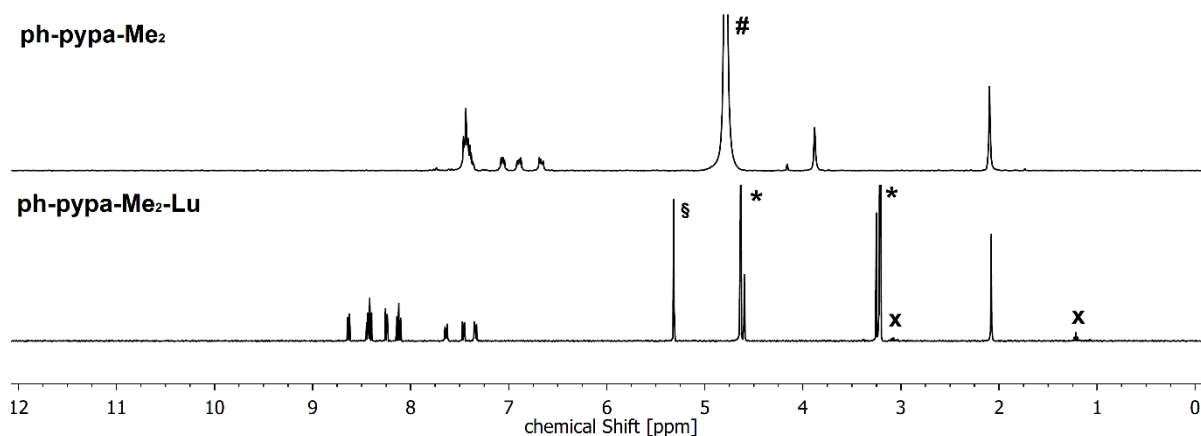
Abbildung 74: Schematische Darstellung der Komplexsynthese mit **ph-pypa-Me₂**.
 $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

Komplex	Verwendetes Ln-Salz	Ausbeute (rel.) [%]	ESI ⁺ -MS [<i>m/z</i> =]
ph-pypa-Me₂-Sm	$\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	58	710.0
ph-pypa-Me₂-Dy	$\text{DyCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	55	722.1
ph-pypa-Me₂-Yb	$\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	76	732.0
ph-pypa-Me₂-Lu	$\text{LuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	82	733.0

Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Kompleksierungsreaktionen mit **ph-pypa-Me₂**.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (ESI-MS, positiver Modus) aller Komplexe zeigen die erwarteten Signale der jeweiligen Monokationen. Die Isotopenmuster der Messungen deuten darüber hinaus klar darauf hin, dass es sich

um die erwarteten 1:1-Komplexe handelt (Messwerte in *Tabelle 10*). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe von **ph-pypa-Me₂** entsprechen den Erwartungen – der Signalsatz deutet erneut auf eine C_2 -Symmetrie hin, da im Fall einer niedrigeren Symmetrie mit der doppelten Signalanzahl zu rechnen wäre. Im Fall von **ph-pypa-Me₂-Lu** kann wieder die erwartete Verschiebung der Signale der aromatischen und benzylichen Protonen ins Tieffeld beobachtet werden. Lediglich die Signale der Protonen der Methylgruppen in einem Bereich um $\delta = 2.05$ ppm erfahren so gut wie keine Veränderung (siehe *Abbildung 75*).



*Abbildung 75: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **ph-pypa-Me₂** (2 M DCl in D_2O , 400 MHz) und **ph-pypa-Me₂-Lu** (CD_3OD , 400 MHz). # = Restprotonen aus $\text{D}_2\text{O} / \text{D}_3\text{O}^+$, * = Restprotonen aus CD_3OD , § = Restprotonen aus CD_2Cl_2 , x = Et_2O .*

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der übrigen Verbindungen von **ph-pypa-Me₂** zeigen die erwarteten Signale und sind im Anhang zu finden.

5.2 Triplettzustände

Der Einfluss des veränderten Ligandenrückgrats auf das Energieniveau des angeregten Triplettzustands soll im Folgenden untersucht werden, da durch das Einfügen eines zusätzlichen aromatischen Systems in das Ligandenrückgrat relevante Veränderungen in der Lage des Energieniveaus denkbar sind. Hierzu wurde die Ligandenlumineszenz vom **ph-pypa-Me₂-Lu** bei 77 K in einem Glas einer 1:1-Mischung aus Methanol und Ethanol gemessen. Das normierte Emissionsspektrum ist in Abbildung 76 zu finden. Hier wurde das normierte Emissionsspektrum von **en-pypa-Me₂** zur einfacheren Vergleichbarkeit mit abgebildet.

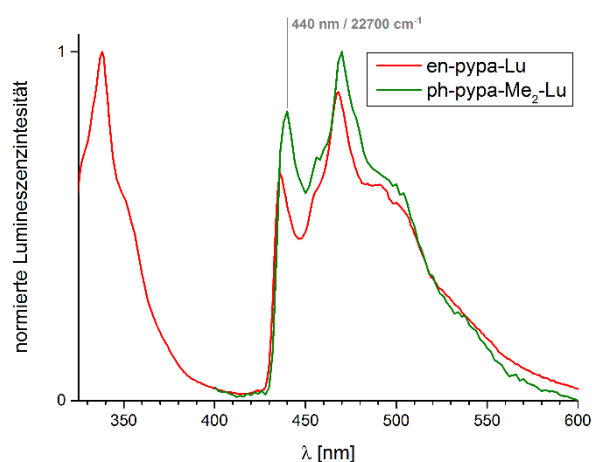


Abbildung 76: Emissionsspektren von **en-pypa-Lu** und **ph-pypa-Me₂-Lu**. Gemessen bei 77 K in EtOH-MeOH 1:1. $\lambda_{ex} = 310$ nm, 4 nm Spaltbreite.

Eine mögliche Veränderung in der Fluoreszenzemission ($S_1 \rightarrow S_0$) kann für **ph-pypa-Me₂-Lu** nicht beurteilt werden, da ein verwertbares Spektrum nur im Bereich von 400 – 600 nm aufgenommen werden konnte. Die Ligandenfluoreszenz spielt jedoch für die weiteren Untersuchungen nur eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus kann jedoch aufgrund der ansonsten guten Übereinstimmung der Emissionsspektren von **en-pypa-Lu** und **ph-pypa-Me₂-Lu** davon ausgegangen werden, dass auch die Fluoreszenzemissionsbande durch die Veränderung des Ligandenrückgrats nur minimale Veränderungen erfährt. Das Emissionsspektrum von **ph-pypa-Me₂-Lu** zeigt, dass das Einfügen des Phenylrückgrats nur einen minimalen Einfluss auf das Energieniveau des angeregten Triplettzustands hat. So erfährt das erste Maximum der Triplettmission lediglich eine leichte Rotverschiebung zu 440 nm, was einer Energie von rund 22700 cm⁻¹ entspricht und somit zu keiner Beeinträchtigung der Antenneneigenschaften des Liganden führen sollte.

5.3 UV/Vis-Absorptionsspektren

Zur Ermittlung der idealen Anregungswellenlängen der Komplexe für weitere Untersuchungen der Lumineszenzeigenschaften wurden zunächst wieder UV/Vis-Absorptionsspektren der Verbindungen unter den bereits beschriebenen Bedingungen aufgenommen (siehe Abbildung 77).

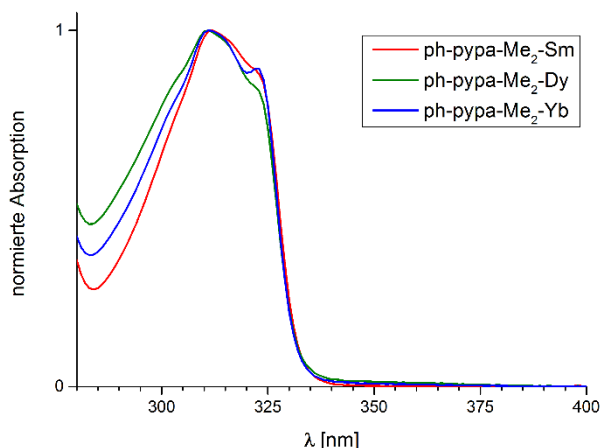


Abbildung 77: UV/Vis-Absorptionsspektren von **ph-pypa-Me₂-Sm**, **ph-pypa-Me₂-Dy** und **ph-pypa-Me₂-Yb**. Gemessen in H₂O.

Der zusätzliche aromatische Substituent im Rückgrat des Liganden scheint hier keinen beziehungsweise kaum Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Komplexe zu haben. Alle Verbindungen absorbieren wieder sehr gut in einem Bereich von rund 300 nm bis 330 nm mit zwei Absorptionsmaxima bei circa 310 nm und circa 325 nm. Auch die Kurvenform verändert sich nur minimal. Auch die in D₂O aufgenommenen Spektren sind hier wieder identisch zu den Messungen in H₂O. Dementsprechend können die bisherigen Konditionen zur weitergehenden Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der Komplexe beibehalten werden.

5.4 Steady-State-Emissionsspektren

Die Steady-State-Emissionsspektren der Komplexe wurden jeweils in H₂O und D₂O bei Raumtemperatur unter atmosphärischen Bedingungen aufgenommen. Die abgebildeten Spektren sind zur Vergleichbarkeit auf die Absorptionswerte bei der Anregungswelle der jeweiligen Probe normiert.

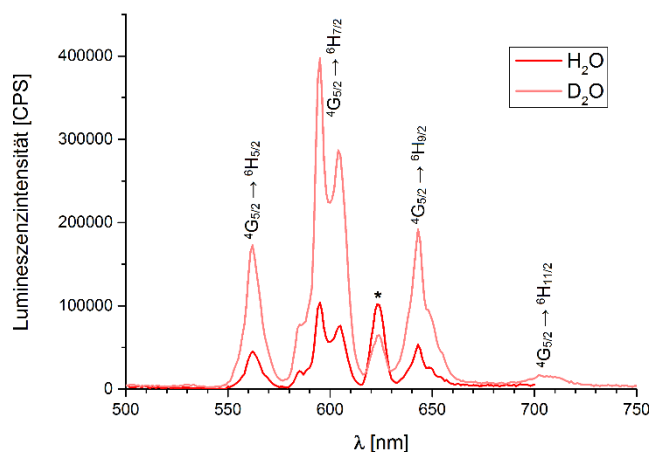


Abbildung 78: Steady-State-Emissionsspektren von **ph-pypa-Me₂-Sm**, gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

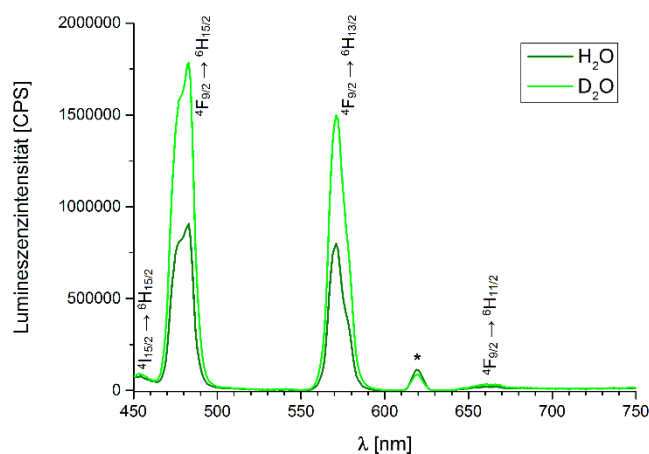


Abbildung 79: Steady-State-Emissionsspektren von **ph-pypa-Me₂-Dy**, gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$. * = Second Order Peak der Anregungswellenlänge.

Die Emissionsspektren zeigen erneut die für das jeweilige Lanthanoidion typischen, scharfen Emissionsbanden. Ebenfalls zeigen die Komplexe in D₂O wieder stärkere Emission als in H₂O. Die Lumineszenzintensität des Samarium- und des Dysprosiumkomplexes ist in etwa mit derjenigen der Komplexe der anderen methylierten Liganden vergleichbar. Der Ytterbiumkomplex hingegen zeigt sowohl in

H₂O als auch in D₂O schwächere Emission. Die Ursache hierfür konnte im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden.

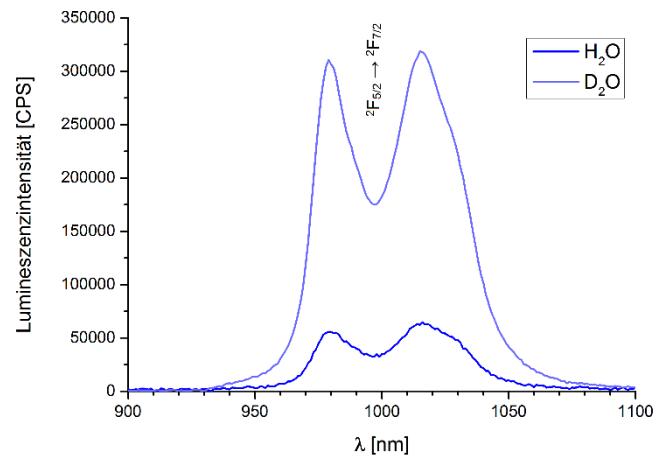


Abbildung 80: Steady-State-Emissionsspektren von ***ph-pypa-Me₂-Yb***, gemessen in H₂O und D₂O. $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$.

5.5 Lumineszenzlebenszeiten

Die Lumineszenzlebenszeiten wurden in H₂O und D₂O unter atmosphärischen Bedingungen bei Raumtemperatur ermittelt. Die gemittelten Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 11 zu finden.

Komplex	τ_{obs} [μs]	
	H ₂ O	D ₂ O
ph-pypa-Me₂-Sm	13.8 ^[a]	48.0 ^[a]
ph-pypa-Me₂-Dy	10.5 ^[b]	16.9 (83 %) + 81.1 (17 %) ^[b]

Tabelle 11: Lumineszenzlebenszeiten von **ph-pypa-Me₂-Sm** und **ph-pypa-Me₂-Dy** gemessen in H₂O und D₂O. [a]: $\lambda_{\text{ex}} = 312 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 596 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite. [b]: $\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$, 4 nm Spaltbreite.

Für **ph-pypa-Me₂-Yb** konnten keine konsistenten Werte gemessen werden, sodass auf eine Abbildung der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet wird. Die Ursache für die inkonsistenten Messungen ist unklar. Die Messungen der beiden anderen lumineszenten Komplexe von **ph-pypa-Me₂** zeigen zunächst nochmals leicht verlängerte Lumineszenzlebenszeiten im Vergleich zu den Komplexen der übrigen vorgestellten Liganden. Dies entspricht den Erwartungen, da hier durch die Phenylbrücke nochmals zwei quenchende C-H-Oszillatoren im Rückgrat und damit in der näheren Umgebung des Metallzentrums wegfallen. Der Dysprosiumkomplex zeigt hier, genauso wie **R,R-cy-pypa-Me₂-Dy**, einen biexponentiellen Abfall der Lumineszenz. Für eine unvollständige Koordination wie im Falle der Dysprosiumverbindung der cyclohexylverbrückten Verbindung gab es bei den strukturellen Untersuchungen von **ph-pypa-Me₂-Dy** keinerlei Hinweise. Auch der offensichtlich monoexponentielle Abfall der Lebenszeit in Wasser widerspricht dem. Der Samariumkomplex zeigt hingegen klar monoexponentielle Abfälle der Lumineszenzlebenszeit, sowohl in H₂O als auch D₂O. Für die Klärung der Ursachen dieser Diskrepanzen sind weitere Untersuchungen der Komplexe notwendig, die aufgrund von Zeitmangel im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

6 Zusammenfassung Lumineszenzeigenschaften

- ✓ Die neuartigen, azyklischen Liganden **en-pypa**, **R,R-cy-pypa**, **en-pypa-Me₂**, **R,R-cy-pypa-Me₂** und **ph-pypa-Me₂** sind in der Lage, eine Vielzahl dreiwertiger Lanthanoidionen anzuregen – die jeweils typischen Emissionen der Komplexe von Sm, Eu, Tb, Dy, Tm und Yb können beobachtet werden.

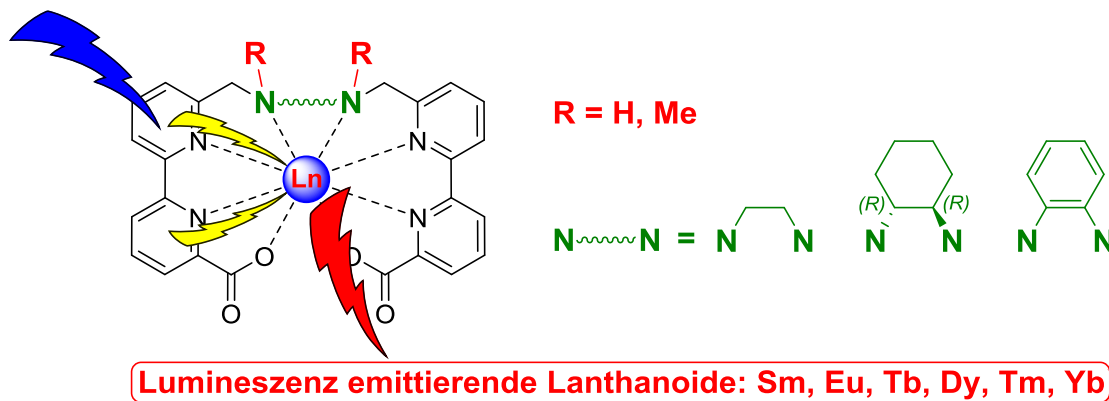


Abbildung 81: Schematische Darstellung der Lumineszenz emittierenden Lanthanoidkomplexe der neuen Liganden **en-pypa**, **R,R-cy-pypa**, **en-pypa-Me₂**, **R,R-cy-pypa-Me₂** und **ph-pypa-Me₂**.

- ✓ Veränderungen im Rückgrat des Liganden sind möglich, ohne die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe negativ zu beeinflussen
- ✓ Durch die gezielte Eliminierung stark quenchender Oszillatoren in der direkten Umgebung der Metallzentren ist es möglich, die Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen zu verbessern

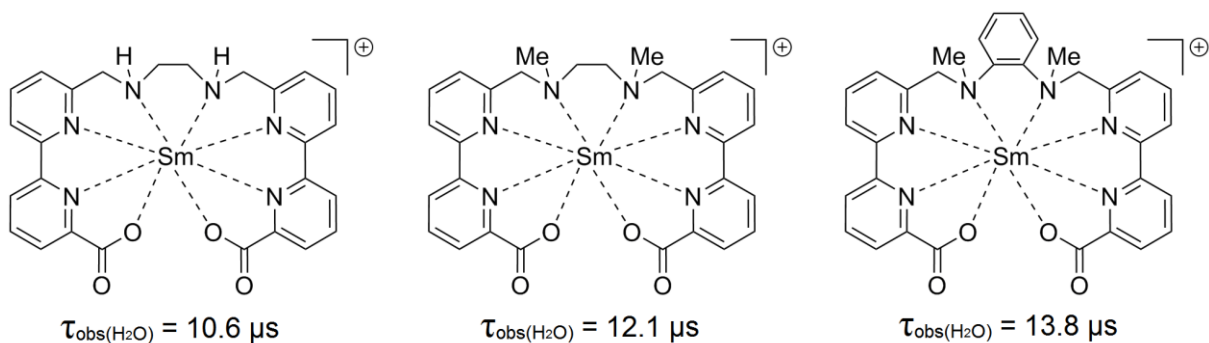


Abbildung 82: Steigerung der Lumineszenzlebenszeiten durch Eliminierung stark quenchender Oszillatoren in der Nähe des Metallzentrums

- ✓ **en-pypa-Dy** und **en-pypa-Dy** zeigen außergewöhnlich scharfe Aufspaltung der Lumineszenzbanden

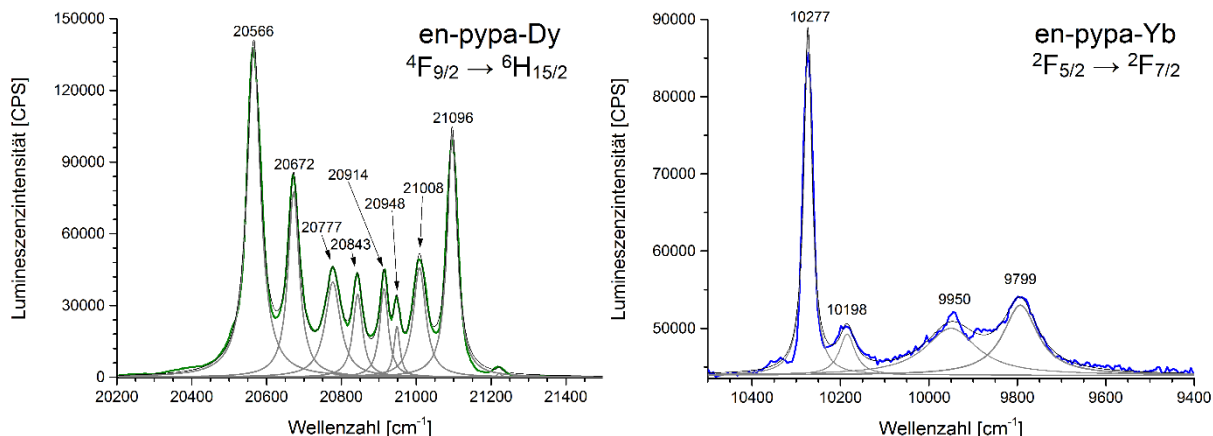


Abbildung 83: Außergewöhnlich scharfe Aufspaltung der Emissionsbanden des $4F_{9/2} \rightarrow 6H_{15/2}$ -Übergangs von **en-pypa-Dy** (links) und des $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$ -Übergangs von **en-pypa-Yb** (rechts).

- ✓ **R,R-cy-pypa-Sm** und **R,R-cy-pypa-Eu** zeigen Emission von zirkulär polarisierter Lumineszenz. **R,R-cy-pypa-Sm** ist eine der ersten molekularen Samariumverbindungen, die CPL in Lösung emittiert.

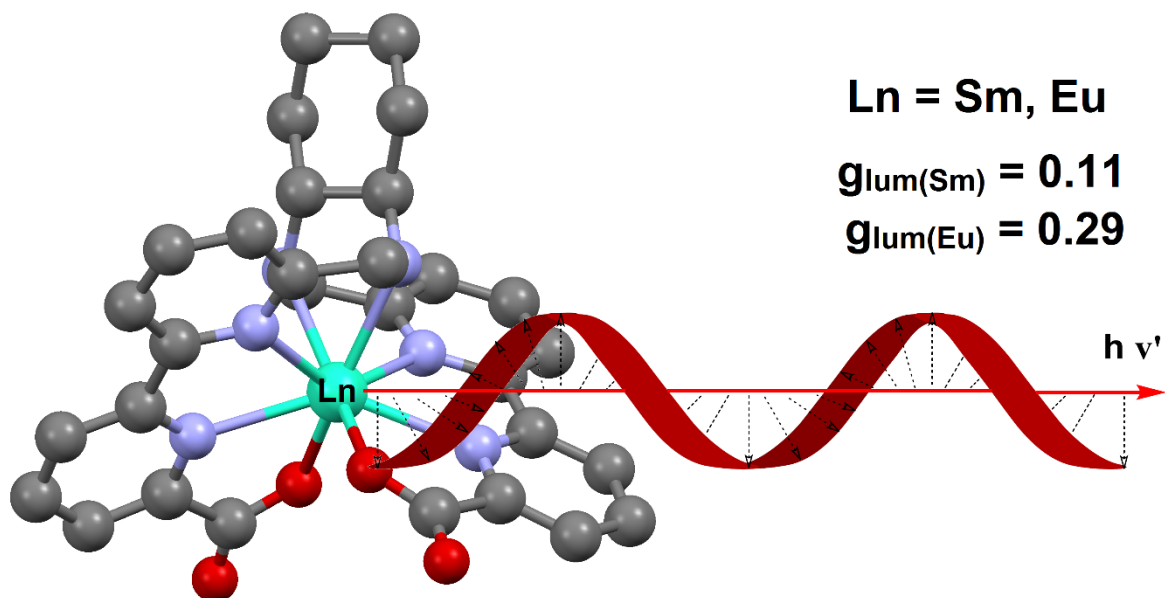


Abbildung 84: Schematische Darstellung der Emission von zirkulär polarisierter Lumineszenz durch **R,R-cy-pypa-Sm** und **R,R-cy-pypa-Eu**.

7 Funktionalisierungsstudien

Die Funktionalisierung des Ligandengrundgerüsts ist grundsätzlich auf zwei Wegen denkbar. Zum einen bietet sich die Möglichkeit der Einführung einer funktionellen Gruppe im Rückgrat des Liganden an (siehe Abbildung 85, links). Dieser Weg bietet den Vorteil, dass lediglich ein neues vicinales Diamin für die Ligandensynthese bereitgestellt werden muss. Demgegenüber muss für die Alternative, die Funktionalisierung am Bipyridinarm des Liganden, die Syntheseroute der Ligandenvorstufe aufwändig verändert werden. Dieser Ansatz bietet jedoch den Vorteil, dass das Rückgrat in seinen bisherigen Formen beibehalten werden kann, was vor allem hinsichtlich der Enantiomerenreinheit wünschenswert ist (siehe Abbildung 85, rechts).

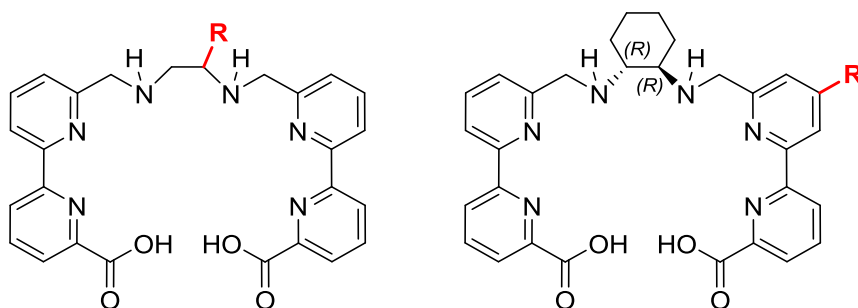


Abbildung 85: Mögliche Funktionalisierungen des Ligandensystems. Links: Einführung der funktionellen Gruppe im Rückgrat. Rechts: Funktionalisierung am Bipyridinarm.

Darüber hinaus bietet der Syntheseweg theoretisch die Möglichkeit, mittels unterschiedlicher Bipyridinarme auch verschiedene beziehungsweise unterschiedlich viele Funktionalitäten einzuführen. In diesen Kontext sollen zunächst difunktionalisierte Bipyridinderivate dargestellt werden, da auf Basis der korrespondierenden Dicarbonsäuren einfache Modellkomplexe synthetisiert werden können.^[103,131–133] Solche Komplexe bieten, je nach Funktionalisierung, weitere potentielle Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise wäre eine Verwendung zum Aufbau von Koordinationspolymeren beziehungsweise -netzwerken denkbar.

Ziele dieses Teils der Arbeit:

- Untersuchung der Möglichkeiten zur Rückgratfunktionalisierung
- Synthese von disubstituierten Bipyridinderivaten
- Darstellung von Modellkomplexen auf Basis dieser Bipyridine
- Synthese von monosubstituierten Bipyridinderivaten
- Aufbau eines Chelatliganden aus diesen Bipyridinen

7.1 Rückgratfunktionalisierung

Zur späteren Synthese eines rückgratfunktionalisierten Derivats des bereits vorgestellten Ligandensystems wurde ein vicinales Diamin auf Basis von Phenylalanin gewählt, das erstmals von Mishra *et al.* dargestellt worden war und bei der Synthese weiterer bifunktionaler Chelatoren bereits erfolgreich Anwendung gefunden hat.^[123,134]

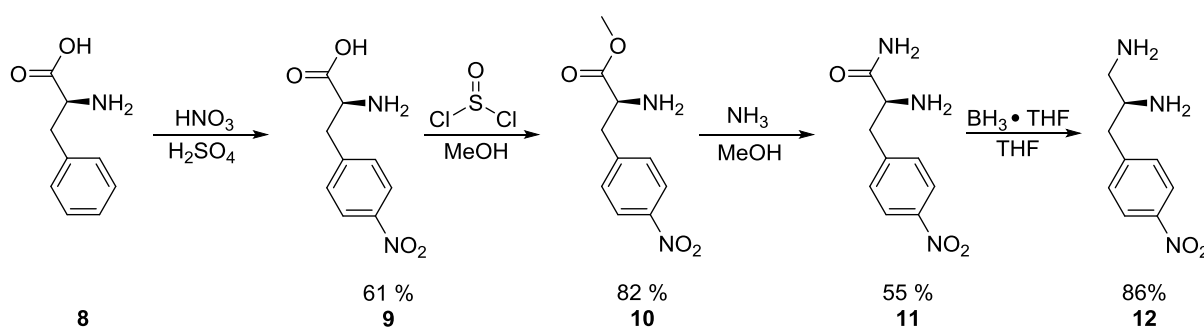


Abbildung 86: Schematische Darstellung der Synthese des funktionalisierten Ethylendiaminderivats **12** aus L-Phenylalanin nach Mishra *et al.*^[134]

Hierzu wurde ausgehend von L-Phenylalanin (**8**) zunächst unter klassischen Bedingungen in 4-Position des Phenylsubstituenten nitriert. Das erhaltene para-L-Phenylalanin (**9**) wurde mit Thionylchlorid in Methanol zum korrespondierenden Methylester (**10**) umgesetzt, aus dem anschließend in einer mit Ammoniak gesättigten Methanollösung das analoge Amid (**11**) dargestellt werden konnte. Dieses wurde schließlich mittels BH_3 -THF-Addukt zum funktionalisierten Ethylendiaminderivat (**12**) reduziert. Dieses vicinale Diamin sollte nun analog zur bereits gezeigten Ligandensynthese mit dem Bipyridinaldehyd **6** zum Aufbau eines zu **en-pypa** analogen, funktionalisierten Liganden umgesetzt werden (siehe Abbildung 87).

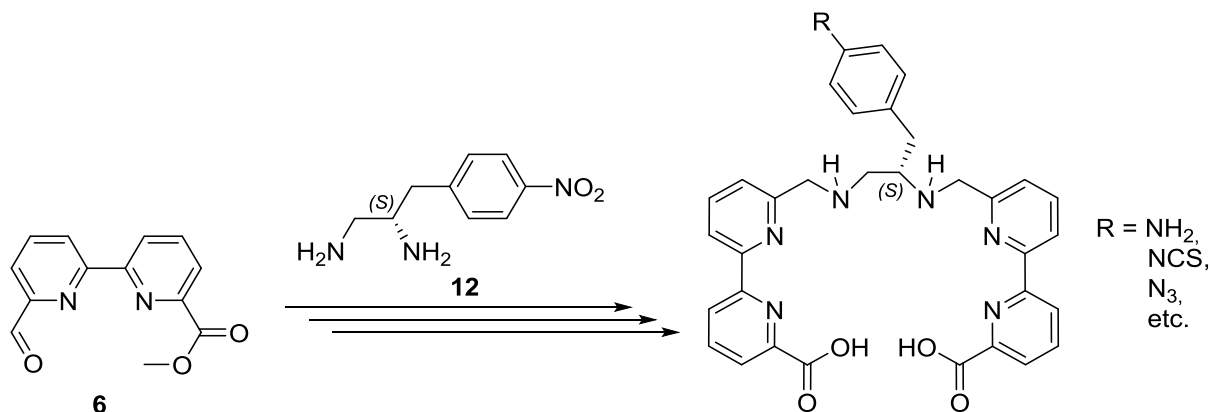


Abbildung 87: Schematische Darstellung des Aufbaus eines rückgratfunktionalisierten Analogs von **en-pypa**.

Die erhaltene Ligandenvorstufe sollte anschließend, je nach Anforderung, ausgehend von der Nitrofunktion, mit der gewünschten funktionellen Gruppe, wie beispielsweise einem Amin, einem Isothiocyanat oder einem Azid versehen werden. Die Umsetzung des funktionalisierten Ethylendiaminderivats **12** mit zwei Äquivalenten Bipyridinaldehyd **6** wurde zunächst analog zur Synthese von **en-pypa** in trockenem, entgastem Dichlormethan mit der späteren Zugabe von Triacetoxyborhydrid bei Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei konnte jedoch keine Umsetzung der Edukte beobachtet werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeit erbrachte nicht das gewünschte Resultat. Ein Wechsel des Lösemittels zu Methanol oder Chloroform mit dem Ziel, die Reaktionstemperatur weiter erhöhen zu können, resultierte lediglich in der partiellen Reduktion des Bipyridinaldehyds **6** zum Bipyridinalkohol **5** nach Zugabe des Triacetoxyborhydrids.

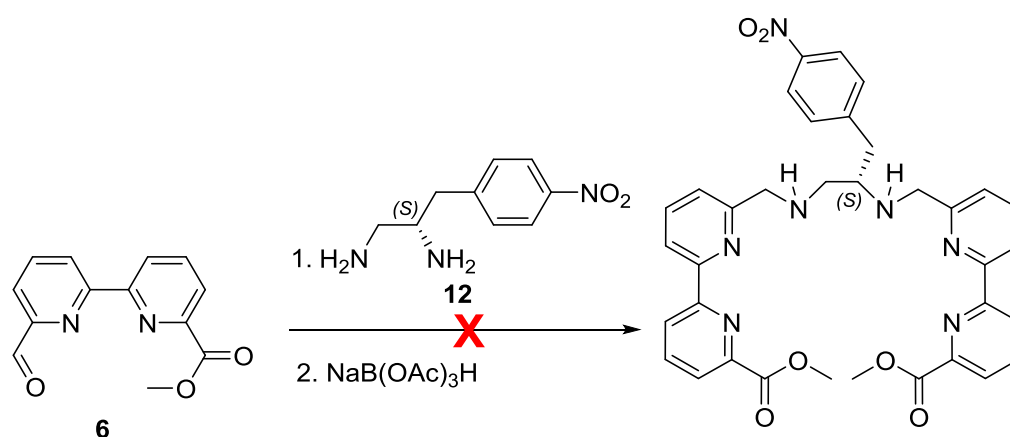


Abbildung 88: Schematische Darstellung der versuchten Umsetzung von Bipyridinaldehyd **6** mit dem funktionalisierten Ethylendiaminderivat **12**.

Ein möglicher Grund für das Scheitern der Synthese wäre, dass das Ethylendiaminderivat **12** bereits vor der Möglichkeit zur Umsetzung mit CO_2 abreagiert ist. Dies kann jedoch de facto ausgeschlossen werden, da die komplette Darstellung von **12** inklusive Aufarbeitung unter Atmosphärenausschluss durchgeführt wurde und die nachfolgende Umsetzung mehrfach versucht wurde. Eher ist davon auszugehen, dass die Umsetzung aus sterischen oder elektronischen Gründen nicht stattgefunden hat. Infolgedessen wurde der Ansatz, das Ligandensystem über das Rückgrat zu funktionalisieren, aufgrund zunächst erfolgversprechender Resultate bei Ansatz der Armfunktionalisierung nicht weiter verfolgt.

7.2 Difunktionalisierte Bipyridinderivate

Basierend auf einer Methode von Kröhnke sollte zunächst 4,4'-Bis-(4-bromphenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **19** dargestellt werden, das später mittels Kreuzkupplungsreaktionen und anschließender Oxidation der Kupplungsprodukte zu difunktionalisierten 2,2'-Bipyridindicarbonsäurederivaten umgesetzt werden sollte (siehe Abbildung 89).^[135]

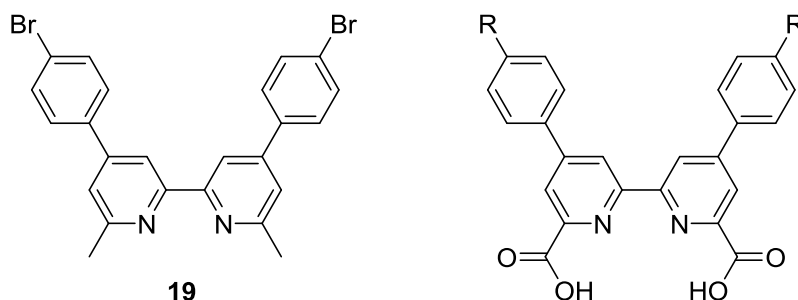


Abbildung 89: Schematische Darstellung von 4,4'-Bis-(4-bromphenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **19** (links) und daraus darzustellende difunktionalisierte Bipyridindicarbonsäurederivate (rechts).

Hierzu wurden zunächst das Pyridiniumchlorid **15** und 1,6-Bis-(4-bromphenyl)-hexa-1,5-dien-3,4-dion **18** dargestellt und anschließend gemeinsam zur disubstituierten 2,2'-Bipyridinvorstufe **19** umgesetzt (siehe Abbildung 90). Zwar ist die Gesamtausbeute der Syntheseroute mit rund 9 % schlecht, jedoch lassen sich alle Synthesen aufgrund der kommerziell erhältlichen, günstigen Edukte problemlos in sehr großen Maßstäben durchführen, sodass **19** in großen Mengen (hier rund 18 g) zugänglich ist.

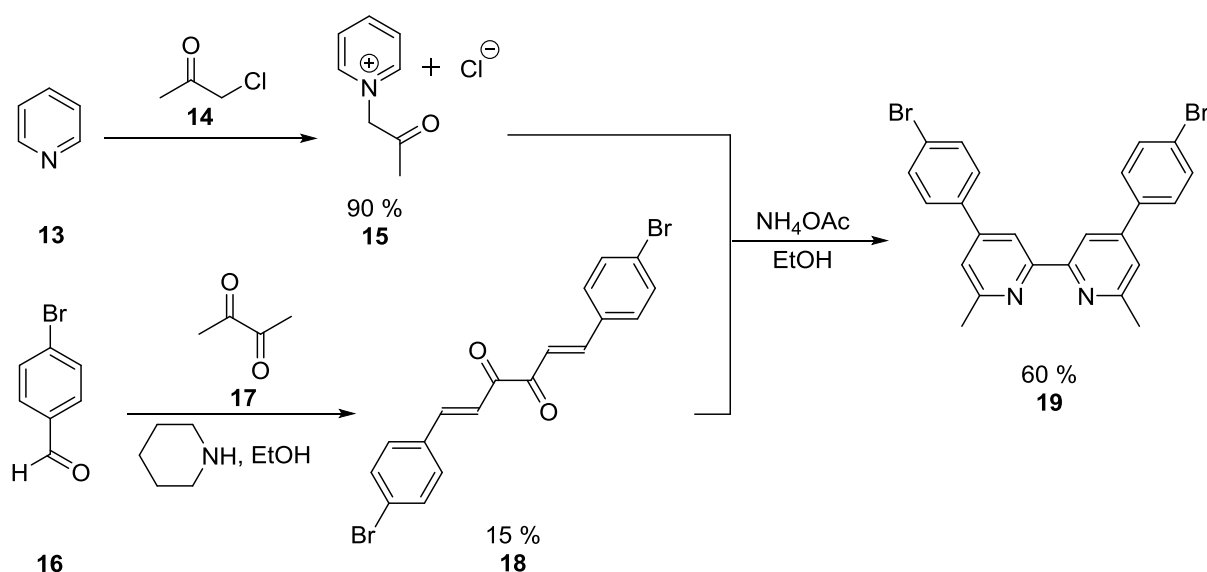


Abbildung 90: Schematische Darstellung der Synthese von Bipyridinderivat **19**.

Im Anschluss sollte **19** nun in einer Kreuzkupplungsreaktion umgesetzt werden. Die Wahl fiel hier aufgrund der kommerziellen Zugänglichkeit von geeigneten Reaktanden zunächst auf eine Suzuki-Kupplung. 4,4'-Bis-(4-bromphenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin (**19**) sollte mit 3 Äquivalenten 4-Pyridylboronsäure unter inerten Bedingungen mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Tris-(dibenzylidenacetone)-dipalladium (8 mol-%) und Tricyclohexylphosphan (16 mol-%) sowie Kaliumphosphat als Base in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Wasser umgesetzt werden (siehe Abbildung 91). Aus beiden durchgeführten Versuchsansätzen konnten jedoch lediglich die Edukte isoliert werden. Eine mögliche Ursache für die mangelnde Reaktivität liegt in der schlechten Löslichkeit von **19** in den sehr polaren Lösemitteln, die für den Reaktionstyp jedoch unerlässlich sind.

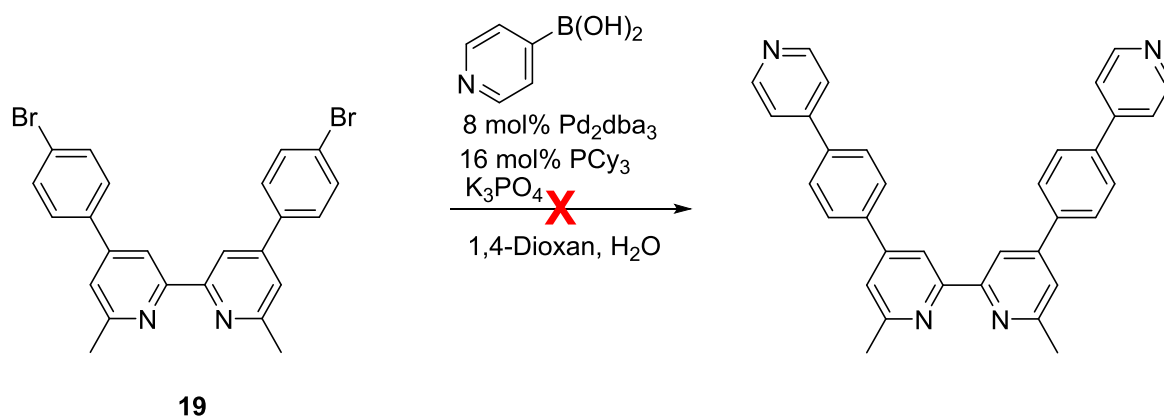


Abbildung 91: Schematische Darstellung der versuchten Suzuki-Kupplung mit **19**.

Das gewünschte Produkt konnte jedoch mit einer Stille-Kupplung erhalten werden. Hierzu wurde **19** unter ähnlichen Bedingungen in Toluol mit einem Tris-(n-butyl)-pyridylstannyl umgesetzt. Auf diesem Weg konnte sowohl das 4-Pyridyl- als auch das 3-Pyridylsubstituierte 2,2'-Bipyridinderivat in akzeptablen Ausbeuten von 31 %

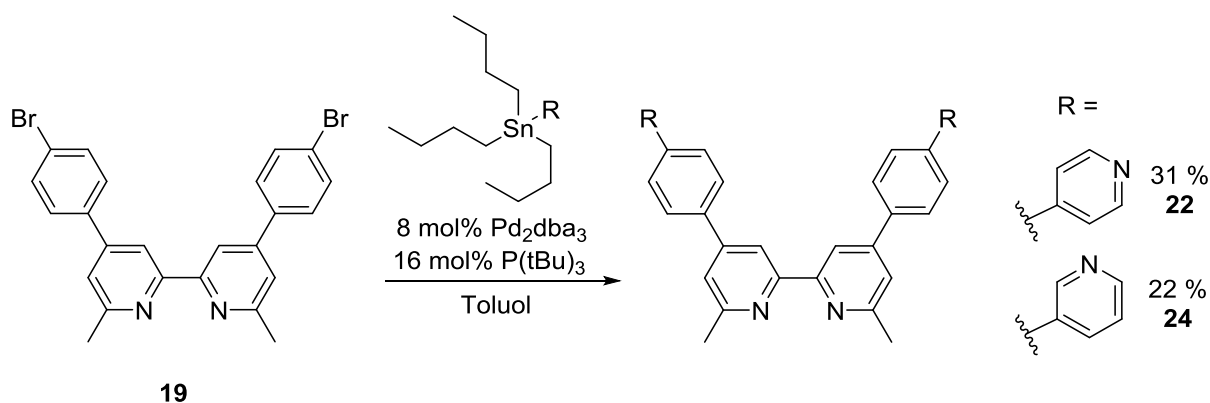


Abbildung 92: Schematische Darstellung der Umsetzung von **19** in Stille-Kupplungen.

beziehungsweise 22 % dargestellt werden (siehe Abbildung 92). Die erhaltenen Kupplungsprodukte **22** und **24** sollten nun zu den korrespondierenden Dicarbonsäuren oxidiert werden. Die folgenden Ausführungen befassen sich mit dem 3-pyridylsubstituierten 2,2'-Bipyridinderivat **24**, das 4-pyridylsubstituierte Derivat **22** sollte sich jedoch analog verhalten.

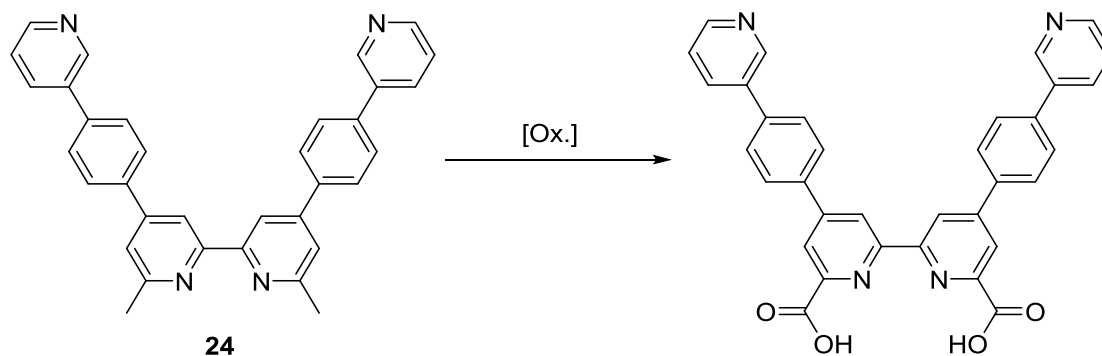


Abbildung 93: Schematische Darstellung der Oxidation von **24**.

Zunächst wurde versucht, **24** mit 4.4 Äquivalenten CrO_3 in konzentrierter Schwefelsäure bei 70 °C umzusetzen. Hier war jedoch der für die Reaktion typische Farbumschlag der Lösung von Tiefrot zu Dunkelgrün beziehungsweise Dunkelblau nicht zu beobachten. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeit brachte kein Ergebnis. Nach Abbruch der Reaktion konnte lediglich Edukt isoliert werden. Im Folgenden wurde versucht, **24** mit 4.4 Äquivalenten KMnO_4 in einer wässrigen NaOH -Lösung zu oxidieren. Aus diesem Versuch konnte jedoch ebenfalls lediglich das Edukt isoliert werden. Es wurde nun versucht, **24** mit HNO_3 unter solvothermalen Bedingungen nach einer Vorschrift von Kelly *et al.*^[136] zu oxidieren.

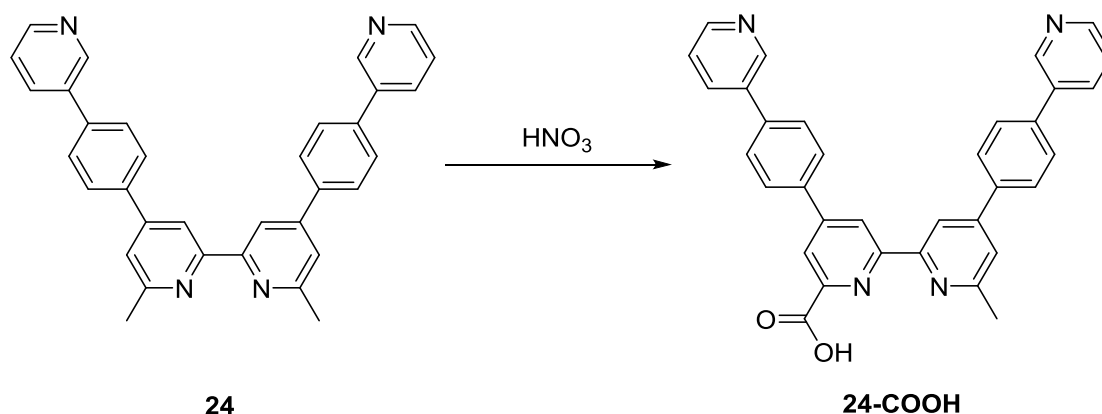


Abbildung 94: Partielle Oxidation von **24** mit HNO_3 nach Kelly *et al.*^[136]

Hierzu wurde das Ausgangsmaterial zunächst in einer wässrigen HNO₃-Lösung (4 % HNO₃) für 36 h bei 160 °C in einem Autoklav erhitzt. Aus der Reaktionsmischung konnte jedoch erneut nur Edukt isoliert werden. Bei einem erneuten Umsetzungsversuch in wässriger, 30 %-iger HNO₃-Lösung konnte eine Reaktion beobachtet werden. Die Analyse des aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrums (siehe Abbildung 95) sowie eine massenspektrometrische Untersuchung (gefunden $m/z = 521.2$, entspricht der exakten Masse von [24-COOH+H]⁺) deuten darauf hin, dass zumindest partiell die Monocarbonsäure erhalten werden konnte (siehe Abbildung 94). Eine erneute Behandlung der Zwischenstufe **24-COOH** mit wässrigen HNO₃-Lösungen bis zu einer Konzentration von 65 % brachte jedoch keine weitere Umsetzung. Grund hierfür könnte erneut die schlechte Löslichkeit des Substrats sein. Da keine weitere Möglichkeit der effektiven Oxidation von **24** gesehen wurde und darüber hinaus Löslichkeitsprobleme vermutlich auch bei etwaigen Folgereaktionen eine zentrale Rolle spielen würden, wurde dieser Synthesepfad zum Erhalt difunktionalisierter Bipyridinderivate aufgegeben.

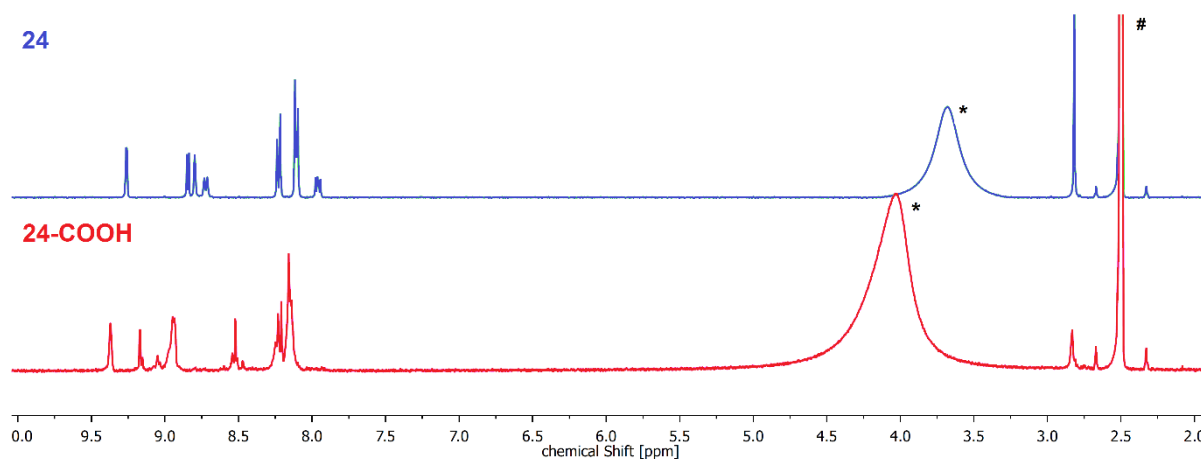


Abbildung 95: ¹H-NMR-Spektren von **24** (blau) und dem Oxidationsprodukt **24-COOH** (rot) (jeweils DMSO-d₆, 400 MHz). # = Signal des Lösemittels, * = Wassersignal.

Um vor allem die Löslichkeitsprobleme zu minimieren, sollte folgend versucht werden, ein einfacheres difunktionalisiertes Bipyridinderivat ohne zusätzliche verbrückende Phenylgruppen zwischen der Bipyridineinheit und den Substituenten darzustellen. Hierzu war es zunächst nötig, ein für Kupplungen geeignetes, reaktives Derivat des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridins zu synthetisieren. Das einfachste denkbare Zielmolekül stellt hier das 4,4'-Dibrom-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **28** dar, das sowohl für die Derivatisierung als auch anschließende Oxidation zur analogen Dicarbonsäure geeignet sein sollte (siehe Abbildung 96).

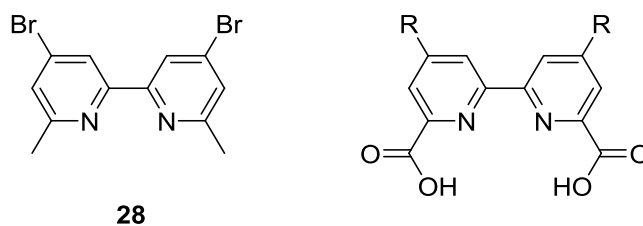


Abbildung 96: Schematische Darstellung von 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **28** (links) und daraus darzustellender difunktionalisierter Bipyridindicarbonsäure-derivate (rechts).

Nach einer Vorschrift von Bechara *et al.* wurde zunächst 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **2** mit 2.6 Äquivalenten *m*-CPBA in Chloroform zum *N,N'*-Dioxid **25** umgesetzt (siehe Abbildung 97). Im Anschluss wurde nach einer Vorschrift von Kirsanov *et al.* zunächst unter klassischen Bedingungen mit HNO₃ in H₂SO₄ 6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridin-*N,N'*-dioxid **26** dargestellt, das im Anschluss zur Zielverbindung **28** mit HBr in Essigsäure umgesetzt werden konnte. Das Nebenprodukt **27** konnte darüber hinaus mittels PBr₃ in Acetonitril reduziert werden, sodass die Gesamtausbeute von **28** auf akzeptable 22 % ausgehend von der Startverbindung gesteigert werden konnte.

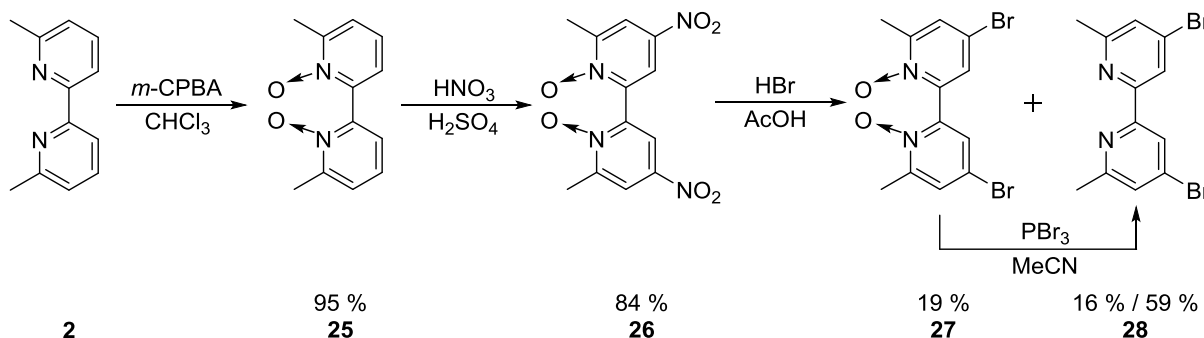


Abbildung 97: Schematische Darstellung der Synthese von 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **28** ausgehend von 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **2**.

4,4'-Dibrom-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **28** konnte nun in einer Suzuki-Kupplung mit 3 Äquivalenten 4-Pyridylboronsäure unter typischen Bedingungen mit einem Katalysatorsystem bestehend aus Tris-(dibenzylidenaceton)-dipalladium (4 mol-%) und Tricyclohexylphosphan (8 mol-%) sowie Kaliumphosphat als Base unter inerten Bedingungen umgesetzt werden, um 6,6'-Dimethyl-4,4'-(4-pyridyl)-2,2'-bipyridin **29** in einer guten Ausbeute von 52 % zu erhalten (siehe Abbildung 98). Aus dem funktionalisierten Bipyridinderivat konnte im Anschluss nun erfolgreich durch Oxidation mit CrO₃ in konzentrierter Schwefelsäure die analoge Dicarbonsäure **30** dargestellt werden, welche im Folgenden auch als **bipy-py₂-(COOH)₂** bezeichnet werden soll.

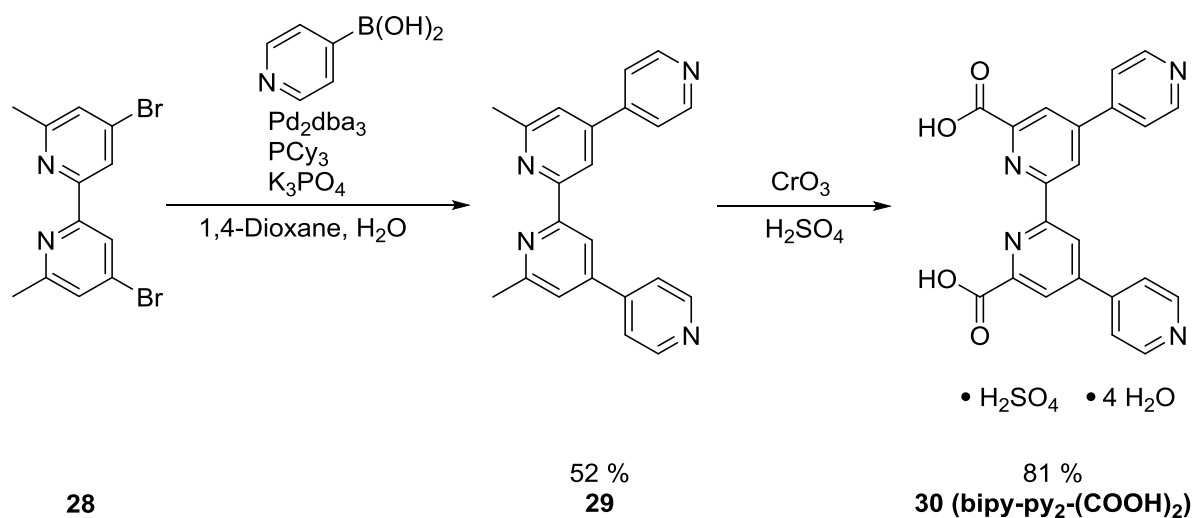


Abbildung 98: Schematische Darstellung der Synthese von 6,6'-Dimethyl-4,4'-(4-pyridyl)-2,2'-bipyridin **29** und der anschließenden Oxidation zur korrespondierenden Dicarbonsäure **30**.

bipy-py₂-(COOH)₂ sollte im Folgenden zur Darstellung von Modellkomplexen des Typs $[(\text{bipy-py}_2\text{-(COOH)}_2)_2\text{-Ln}]$ genutzt werden. Auf weitere Synthesearbeiten in Richtung eines verbrückten, funktionalisierten Chelatliganden des zuvor beschriebenen Typs analog zu **en-pypa** oder **R,R-cy-pypa** wurde aus zeitökonomischen Gründen zu Gunsten der Entwicklung eines monofunktionalisierten Bipyridinderivats, das in einem späteren Teil der Arbeit beschrieben wird, verzichtet.

7.3 Komplexe $[(\text{bipy-py}_2\text{-(COOH)}_2)_2\text{-Ln}]\text{HNEt}_3$

Mit der funktionalisierten Bipyridindicarbonsäure **bipy-py₂-(COOH)₂** sollten nun die bereits zuvor erwähnten Komplexe dargestellt werden. Hierzu würde zunächst der Lutetiumkomplex aus einem Äquivalent des Hexahydrats von Lutetiumchlorid mit zwei Äquivalenten des Liganden und 12 Äquivalenten Triethylamin in trockenem Methanol unter inerten Bedingungen dargestellt (allgemeines Reaktionsschema siehe Abbildung 99). Der gebildete Komplex fällt hierbei als Triethylammoniumsalz aus der Reaktionslösung aus und muss lediglich aufgefangen, gewaschen sowie getrocknet werden und bedarf darüber hinaus keiner weiteren Aufarbeitung. Die Verbindung wurde in einer Ausbeute von 87 % erhalten.

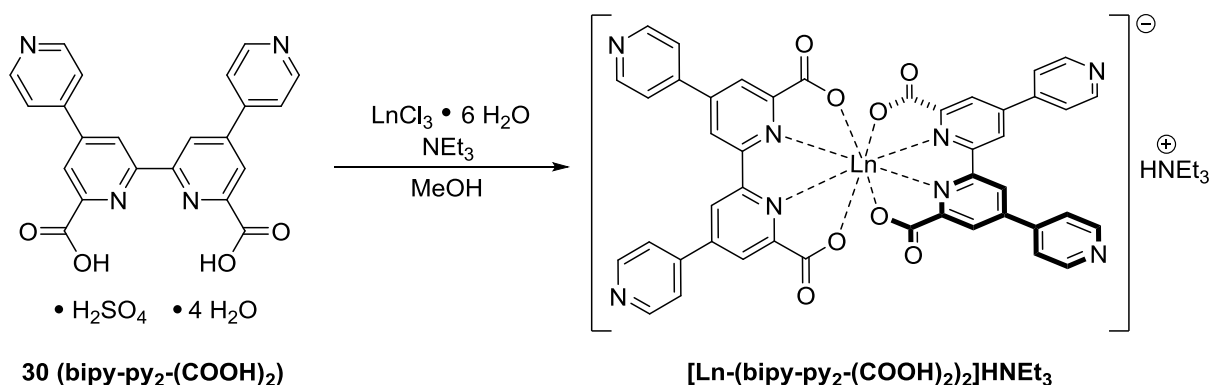


Abbildung 99: Schematische Darstellung der Synthese der Komplexe $[(\text{bipy-py}_2\text{-(COOH)}_2)_2\text{-Ln}]\text{HNEt}_3$. Ln = Er, Yb, Lu.

Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Verbindung lieferte das erwartete Ergebnis: Im ¹H-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 100), gemessen in CD₃OD, finden sich die erwarteten Aromatensignale der Pyridineinheiten mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von δ = 8.09 - 9.40 ppm, wobei die Signale anders verschoben sind, als im Spektrum des freien Liganden. Der Umstand, dass nur vier Signale zu finden sind, deutet auf eine erwartbare D_{2d}-Symmetrie des Komplexes hin. Außerdem sind bei einer chemischen Verschiebung von δ = 3.13 und 1.28 ppm die Signale des Gegenions des Komplexes, Triethylammonium, zu finden. Auch die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung bestätigt das erwartete Ergebnis (ESI-MS, negativer Modus, m/z (%) = 967.4 (100, [M⁻]), berechnet: 967.1). Eine elementaranalytische Untersuchung der Verbindung legt außerdem nahe, dass neben dem Triethylammoniumion außerdem sechs Wassermoleküle und ein Methanolmolekül pro Komplexmolekül mitkristallisieren. Im Anschluss wurden die analogen Erbium- und Ytterbiumkomplexe auf dem für den Lutetiumkomplex

beschriebenen Weg in ebenfalls sehr guten Ausbeuten von 85 % (Erbium) und 82 % (Ytterbium) dargestellt. Auch hier decken sich die massenspektrometrischen Untersuchungen mit den erwarteten Werten (Erbium: ESI-MS, negativer Modus, m/z (%) = 958.5 (100, [M⁻]), Er-Isotopenmuster, berechnet: 958.1; Ytterbium: ESI-MS, negativer Modus, m/z (%) = 966.3 (100, [M⁻]), Yb-Isotopenmuster, berechnet: 966.1). Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen (**[(bipy-py₂-(COOH)₂Yb]HNEt₃**: Abbildung 101, **[(bipy-py₂-(COOH)₂Lu]HNEt₃**: Abbildung 102) zeigen eine deutlich stärkere Verschiebung sowie eine Verbreiterung der Signale in Folge der paramagnetischen Eigenschaften der Metallzentren der Komplexe. Dennoch ist aufgrund der Signalverteilung auch hier eine D_{2d}-Symmetrie der Komplexe zu vermuten. Auf die Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen wurde zunächst verzichtet, da dies durch einen Kooperationspartner erfolgen soll.

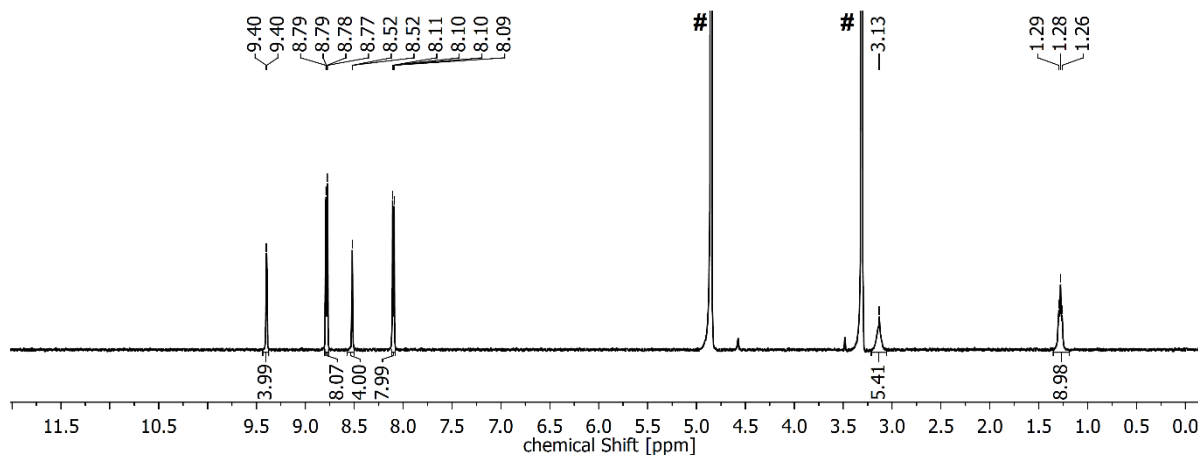


Abbildung 100: ¹H-NMR-Spektrum von **[(bipy-py₂-(COOH)₂Lu]HNEt₃** (CD₃OD, 400 MHz). # = Signale des Lösemittels.

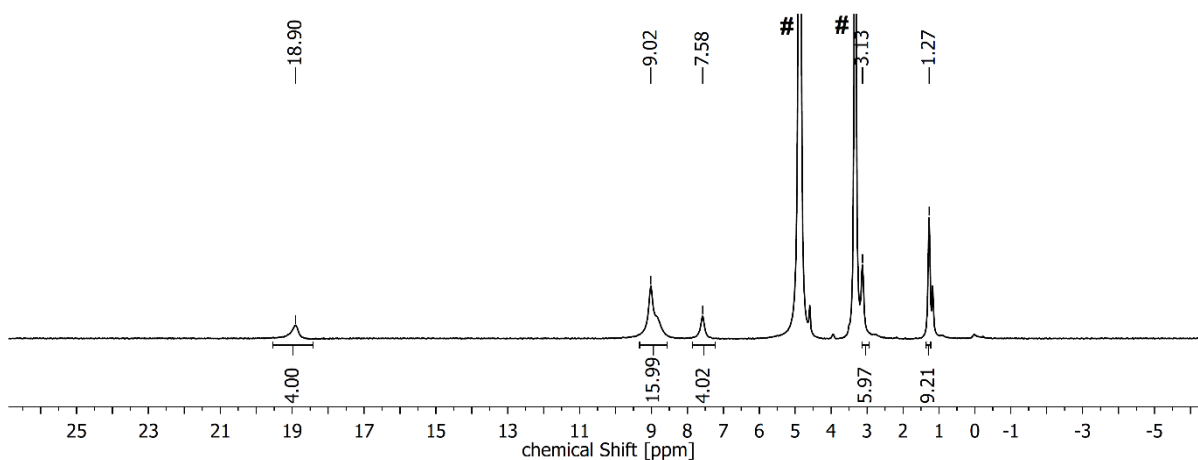


Abbildung 101: ¹H-NMR-Spektrum von **[(bipy-py₂-(COOH)₂Yb]HNEt₃** (CD₃OD, 400 MHz). # = Signale des Lösemittels.

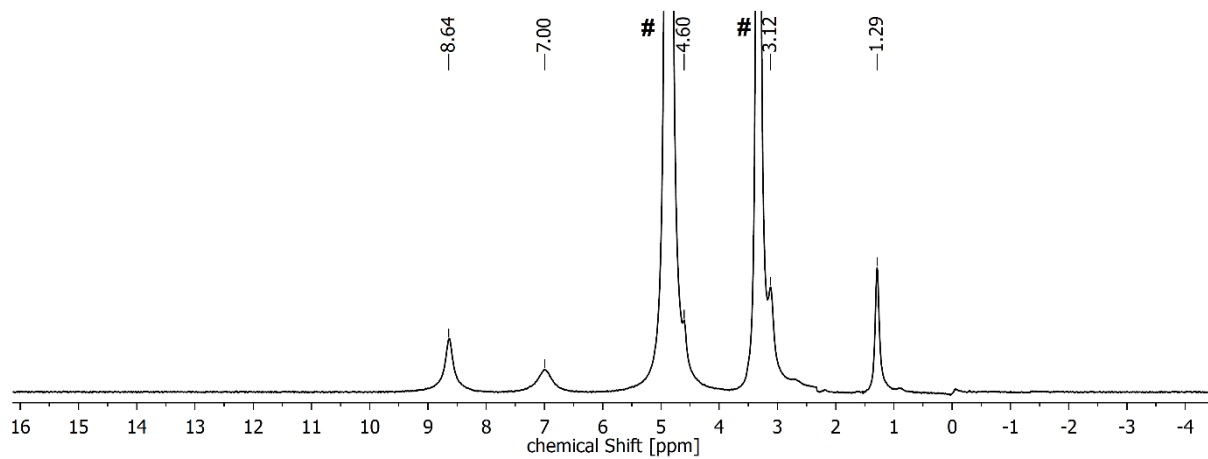


Abbildung 102: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{bipy-py}_2\text{-(COOH)}_2)_2\text{Er}]\text{HNEt}_3$ (CD_3OD , 400 MHz). # = Signale des Lösemittels. Auf eine Integration der Signale wurde aufgrund der starken Verbreiterung verzichtet.

7.4 Monofunktionalisierte Bipyridinderivate

In Folge des grundsätzlichen Verständnisses der Funktionalisierbarkeit von 2,2'-Bipyridinderivaten war es nun das Ziel, zur Umsetzung des eingangs erläuterten Konzepts der Armfunktionalisierung des Ligandensystems, eine monofunktionalisierte Form des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin zu synthetisieren. Dazu sollte zunächst wieder eine reaktive Zwischenstufe der Verbindung, welche einen leicht ersetzbaren Substituenten am Grundkörper des Bipyridins besitzt, dargestellt werden. Ähnlich zur erfolgreichen Syntheseroute des zuvor beschriebenen disubstituierten Derivats wurde 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridins mit einem Äquivalent *m*-CPBA in Chloroform zum analogen Mono-*N*-Oxid umgesetzt (siehe Abbildung 103). Nachfolgend wurde unter klassischen Bedingungen nitriert und nach einer Umsetzung mit HBr in Eisessig das monobromierte Derivat **33** in einer akzeptablen Gesamtausbeute von rund 32 % erhalten. Die Bildung eines *N*-Oxid-Nebenprodukts war in der Bromierungsreaktion nicht zu beobachten.

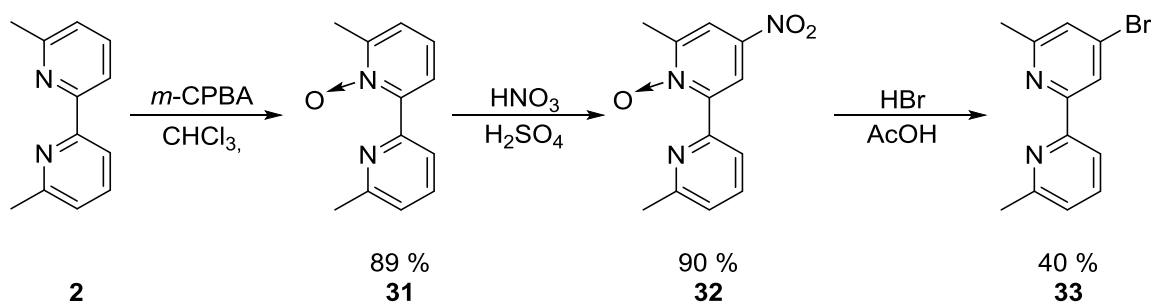


Abbildung 103: Schematische Darstellung der Synthese von 4-Bromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **33** ausgehend von 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin.

4-Brom-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **33** sollte im Anschluss nicht direkt mit einer zur Anbindung an biologische Systeme geeigneten, funktionellen Gruppe versehen, sondern zunächst zur Dicarbonsäure oxidiert und verestert werden. Dazu wurde **33** zunächst unter den bereits bekannten Bedingungen mit CrO₃ in Schwefelsäure oxidiert und die erhaltene Carbonsäure **34** in Methanol unter saurer Katalyse zum analogen Methylester **35** umgesetzt (siehe Abbildung 104). Bei der Veresterung wurde allerdings auch in großen Mengen das unerwünschte 4-Methoxy-substituierte Nebenprodukt **36** erhalten. Als alternative Syntheseroute für die Darstellung von 4-Bromo-2,2'-bipyridin-6,6'-dimethylester **35** wurde die Carbonsäure **34** zunächst mit Oxalylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt und in situ mit frisch hergestelltem Natriummethanolat

verestert. Durch den alternativen Synthesansatz konnte die Ausbeute von 22 % auf akzeptable 59 % gesteigert werden.

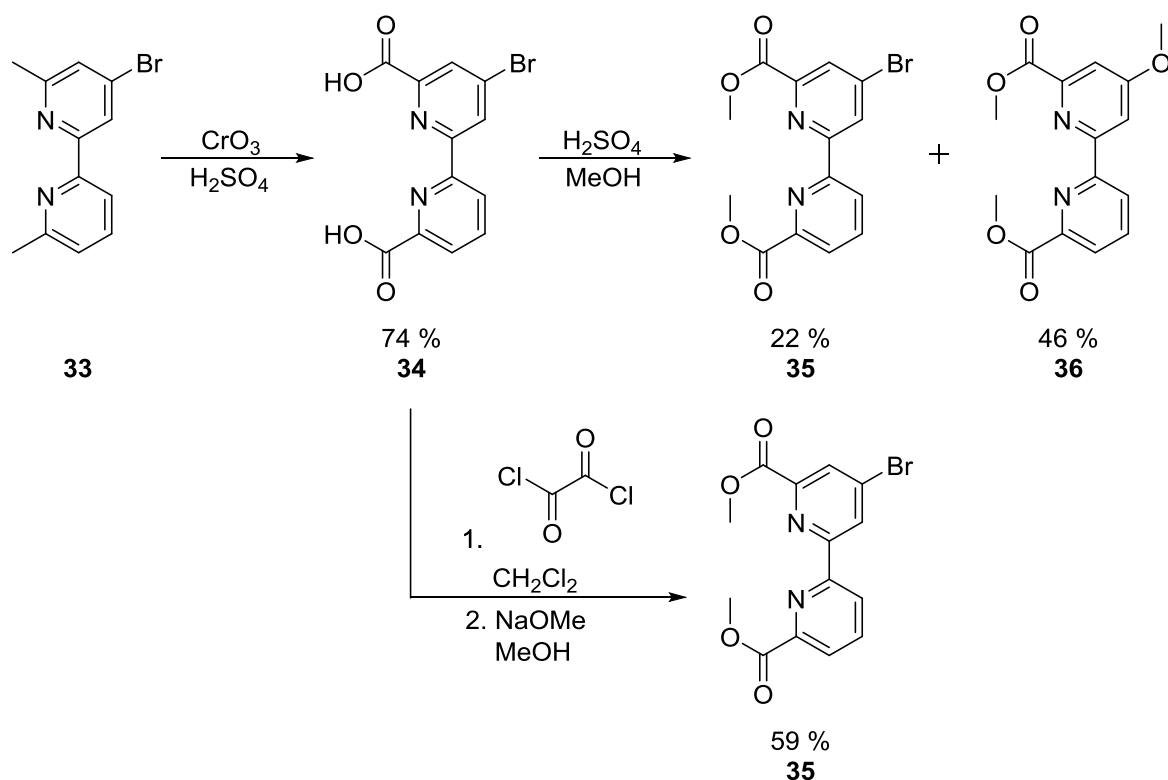


Abbildung 104: Schematische Darstellung der Synthese von 4-Bromo-2,2'-bipyridin-6,6'-dimethylester **35**.

Das Bromid **35** wurde nun in einer Sonogashira-Kupplung mit *N*-Boc-propargylamin unter typischen Bedingungen umgesetzt, um die Alkinzwischenstufe **37** in akzeptabler Ausbeute von 49 % zu erhalten. Um bei späteren Umsetzungen unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden, wurde **37** mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle zu 4-(*N*-Boc-propylamin)-2,2'-bipyridin-6,6'-dimethylester **38** reduziert (siehe Abbildung 105).

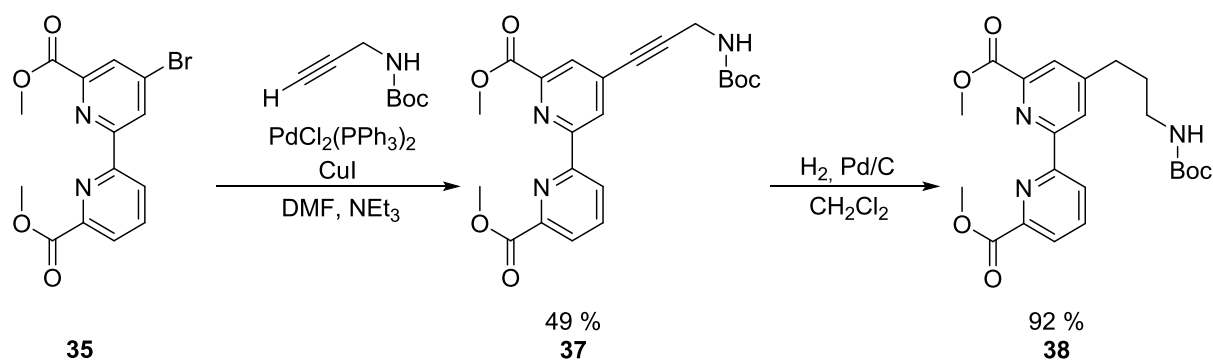


Abbildung 105: Schematische Darstellung der Sonogashira-Kupplung von **35** mit *N*-Boc-propargylamin und anschließender Reduktion des Produkts zu **38**.

Aus dem aminfunktionalisierten Bipyridindimethylester **38** sollte nun der einseitig reduzierte Monoalkohol dargestellt werden. Dazu wurde **38** im trockenem Methanol unter inerten Bedingungen mit 2.4 Äquivalenten Natriumborhydrid umgesetzt (siehe Abbildung 106). Die funktionelle Gruppe am Bipyridin brachte dabei nicht die erhoffte selektive Wirkung bei der Reduktion, sodass neben Edukt und beidseitig reduziertem Nebenprodukt die Konstitutionsisomere **39a** und **39b** erhalten wurden. Diese konnten, trotz intensiver Bemühungen, nicht säulenchromatographisch oder anderweitig getrennt werden.

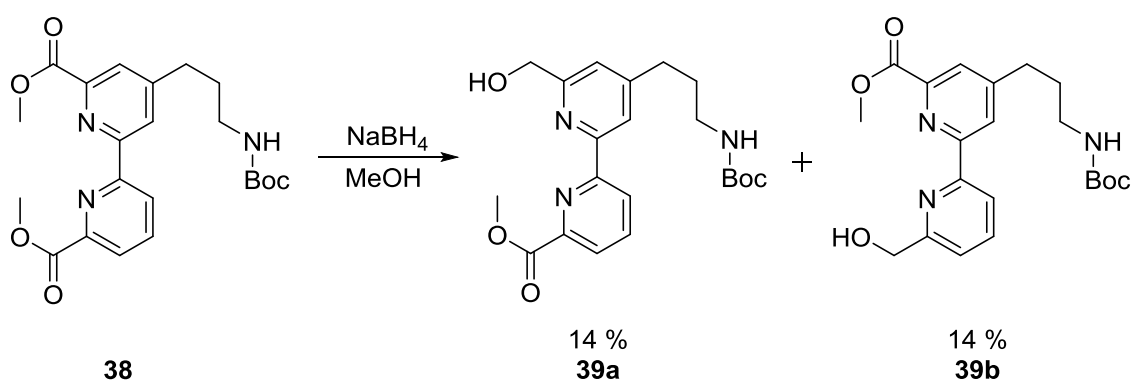


Abbildung 106: Schematische Darstellung der einseitigen Reduktion von **38** zu den Alkoholen **39a** und **39b**.

Als Konsequenz dieses Problems sollte untersucht werden, ob eine selektive Umsetzung bzw. Isomerentrennung bei Reduktion in einem früheren Schritt des Synthesewegs möglich ist. Sinnvoll erschien es hier, die Reduktion vor die Substitutionsreaktion zu setzen, um einen möglichen Einfluss des polaren Bromidsubstituenten auf die Selektivität nutzen zu können. Dementsprechend wurde 4-Bromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **33** mit 2.4 Äquivalenten Natriumborhydrid in trockenem Methanol umgesetzt (siehe Abbildung 107).

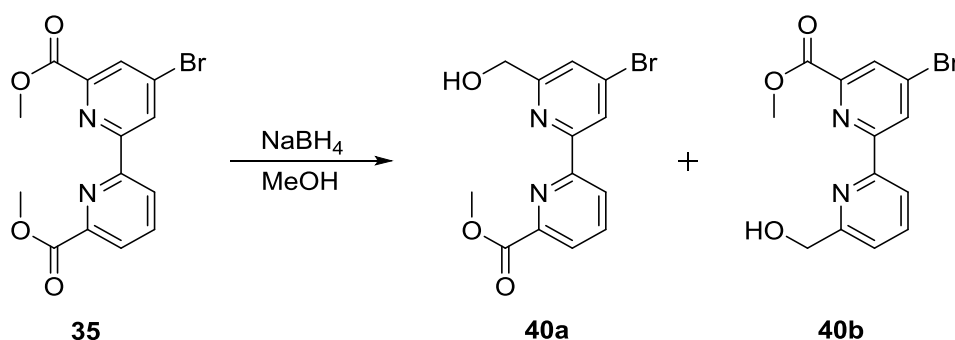


Abbildung 107: Schematische Darstellung der Reduktion von 4-Bromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin **33** zu den Alkoholen **40a** und **40b**.

Auch in dieser Reaktion wurde jedoch neben Edukt und dem beidseitig reduzierten Nebenprodukt ein nicht trennbares Isomergemisch erhalten. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass der Bromsubstituent grundlegend den gewünschten Einfluss auf das Reaktionsverhalten hatte: Statt in einem 1:1-Verhältnis wurden die Isomere in einem Verhältnis von rund 5:1 gefunden ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Abbildung 108). Welches Isomer zu welchem Signalsatz gehört, wurde aus zeitlichen Gründen nicht untersucht. Auch wurden deshalb keine weiteren Versuche unternommen, ein reines, monofunktionalisiertes Isomer eines 2,2'-Bipyridinmonoalkohols zum Aufbau eines armfunktionalisierten Liganden zu erhalten.

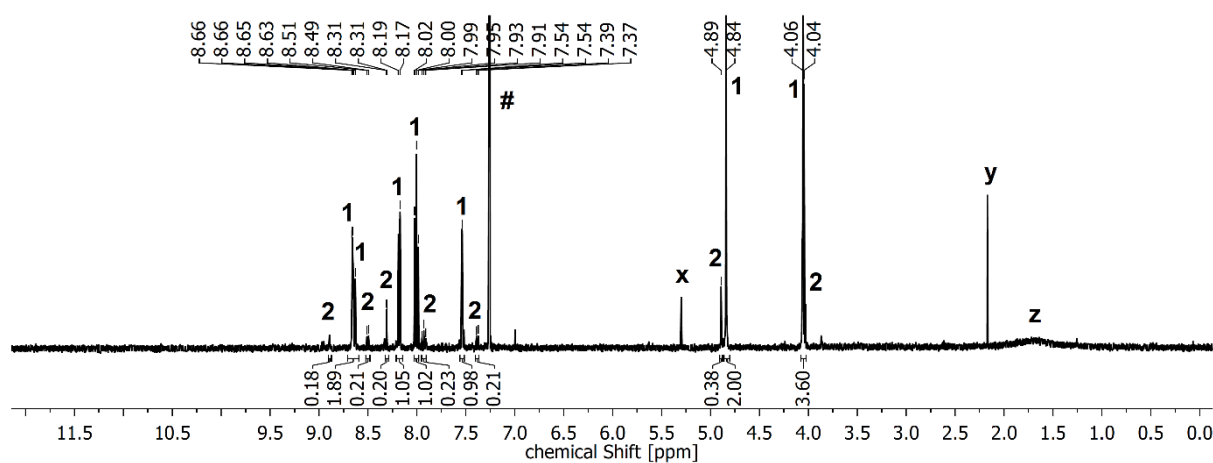


Abbildung 108: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Isomergemisch **40a** / **40b** (CDCl_3 , 400 MHz). 1 = Signalsatz eines Isomers, 2 = Signalsatz des anderen Isomers. # = Lösemittelsignal, x = CH_2Cl_2 , y = Aceton, z = H_2O .

7.5 Zusammenfassung Funktionalisierung

Folgende Ziele konnten im Rahmen der Funktionalisierungsstudien erreicht werden:

- ✓ Entwicklung eines dibromierten Derivats von 2,2'-Bipyridin, das zur Umsetzung in einer Vielzahl von Kreuzkupplungsreaktionen geeignet ist.
- ✓ Darstellung difunktionalisierter Derivate von 2,2'-Bipyridin.
- ✓ Synthese von Lanthanoidkomplexen mit den korrespondierenden Dicarbonsäuren ($[\text{Ln}(\text{bipy-py}_2\text{-(COOH)}_2)_2]\text{HNEt}_3$). Ausgehend von diesen Komplexen ist ein Aufbau definierter Koordinationsnetzwerke mit einer Vielzahl verschiedener Metalle denkbar.

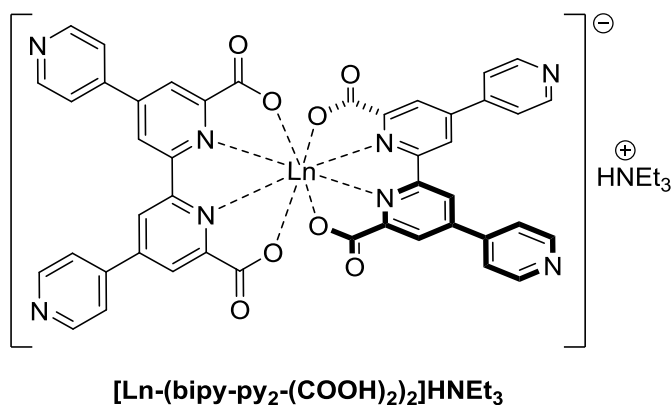


Abbildung 109: Komplexe des Typs $[\text{Ln-bipy-py}_2\text{-(COOH)}_2)_2]\text{HNEt}_3$. Ln = Er, Yb, Lu.

- ✓ Monofunktionalisierung von 2,2'-Bipyridinderivaten mit potentieller Eignung zum Aufbau eines armfunktionalisierten Derivats von **en-pypa**, welches zur Verwendung als bifunktionaler Chelator tauglich ist.

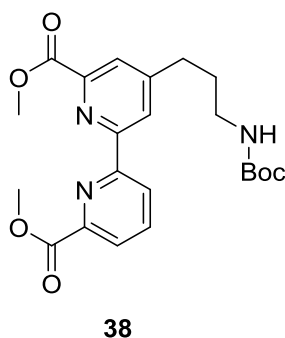


Abbildung 110: Monofunktionalisiertes 2,2'-Bipyridinderivat **38**.

8 Zusammenfassung

Folgende Ziele konnten im Rahmen der Arbeit erreicht werden:

- ✓ Darstellung wohldefinierter Lanthanoidkomplexe auf Basis der neuartigen azyklischen Liganden **en-pypa**, **R,R-cy-pypa**, **en-pypa-Me₂**, **R,R-cy-pypa-Me₂** und **ph-pypa-Me₂**. Die Liganden bilden sehr schnell molekulare 1:1-Komplexe, die unter spektroskopischen Bedingungen stabil sind. Eine Komplexierung kurzlebiger Radioisotope sollte somit möglich sein und in Zukunft eingehender untersucht werden.
- ✓ Die Liganden sind sehr gut zur Anregung von Lanthanoidenlumineszenz geeignet – sogar die Verbindungen Dysprosium, Thulium und Ytterbium zeigen im stark quenchenden Lösemittel Wasser typische Emission, was nur mit wenigen Ligandensystemen möglich ist.

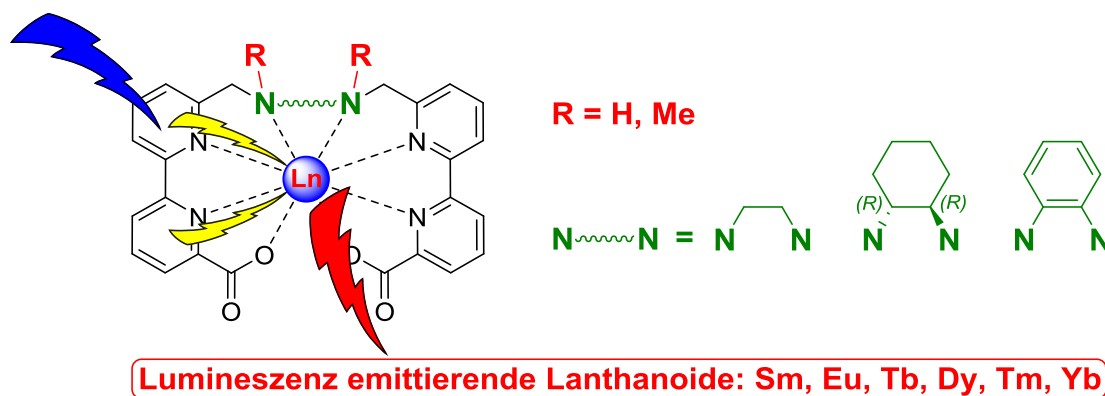


Abbildung 111: Schematische Darstellung der Lumineszenz emittierenden Lanthanoidkomplexe der neuen Liganden **en-pypa**, **R,R-cy-pypa**, **en-pypa-Me₂**, **R,R-cy-pypa-Me₂** und **ph-pypa-Me₂**.

- ✓ Starke Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften durch Alkylierung der sekundären Amine im Ligandenrückgrat. Weitere Verbesserungen sind etwa durch Deuterierung, die bei 2,2'-Bipyridinderivaten sehr gut verstanden ist, möglich.^[103,137]
- ✓ Veränderungen am Ligandenrückgrat sind, auch bei Einführung eines aromatischen Systems, ohne negativen Einfluss auf die Lumineszenzeigenschaften möglich. Das Ligandensystem kann somit sehr einfach modular verändert und angepasst werden.

- ✓ Die Komplexe ***R,R*-cy-pypa-Sm** und ***R,R*-cy-pypa-Eu** zeigen in Lösung Emission zirkulär polarisierter Lumineszenz mit typischen g_{lum} -Werten für Lanthanoidkomplexe. ***R,R*-cy-pypa-Sm** ist eine der ersten molekularen Samariumverbindungen, die in Lösung CPL zeigen.

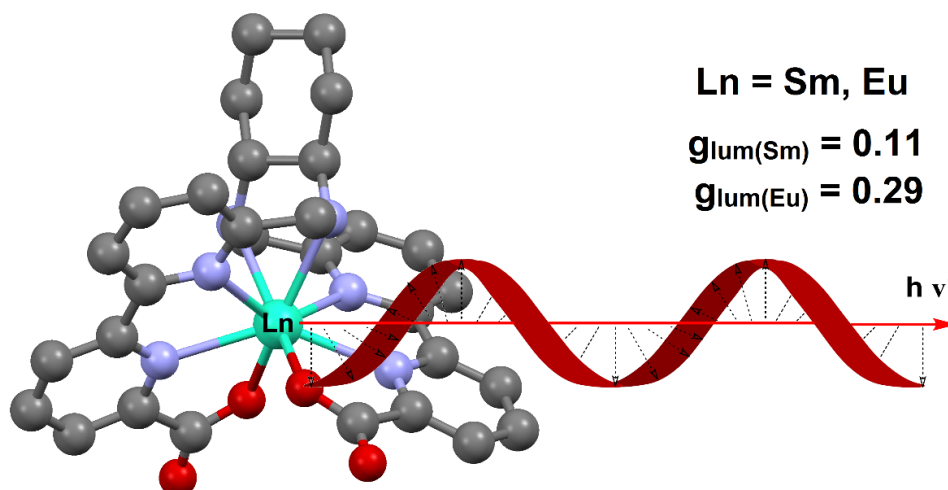


Abbildung 112: Schematische Darstellung der Emission von zirkulär polarisierter Lumineszenz durch ***R,R*-cy-pypa-Sm** und ***R,R*-cy-pypa-Eu**.

- ✓ In den Funktionalisierungsstudien konnte gezeigt werden, dass der Aufbau eines bifunktionellen Chelators auf Basis des Liganden grundsätzlich möglich sein sollte.
- ✓ Mit den funktionalisierten 2,2'-Bipyridinderivaten **bipy-py₂-(COOH)₂** konnten definierte 2:1-Komplexe mit dreiwertigen Lanthanoidionen dargestellt werden. Die Entwicklung von definierten, heterometallischen Koordinationsnetzwerken auf Basis der Komplexe birgt großes Potential zur Erforschung von Energietransfermechanismen und Upconversion in Materialien.

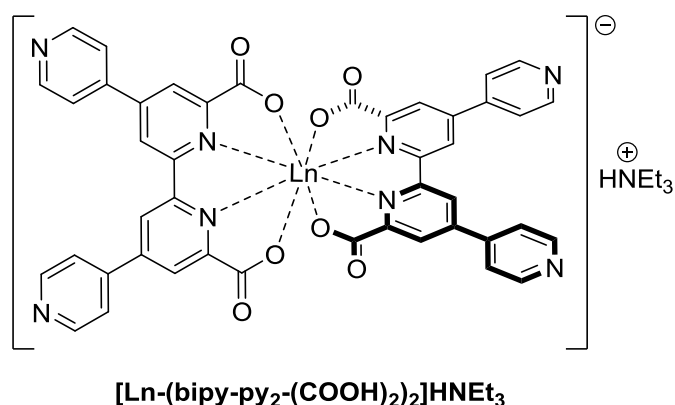


Abbildung 113: Komplexe des Typs **$[Ln-bipy-py_2-(COOH)_2]_2HNEt_3$** . $Ln = Er, Yb, Lu$.

9 Experimental section

Für besseres, allgemeines Verständnis sowie die einfachere Verwendbarkeit für eventuell spätere Publikation in Fachzeitschriften ist der Experimententeil im Folgenden in englischer Sprache verfasst.

Chemicals were purchased from commercial suppliers and used as received unless stated otherwise. Air-sensitive reactions were performed under a dry, dioxygen free atmosphere of Ar using Schlenk technique. Methanol was dried by a standard procedure using Mg/I₂. Dichloromethane was dried by a standard procedure using CaH₂. THF, MeCN and Toluene were dried using a MBraun SPS-800 solvent purification system. Column chromatography was performed with silica gel 60 (Merck KGaA, 0.063-0.200 mm) or aluminum oxide 90 active neutral (Merck KGaA, 0.063-0.200 mm). Analytical thin layer chromatography (TLC) was done on silica gel 60 F₂₅₄ plates (Merck, coated on aluminum sheets) or aluminum oxide N/UV₂₅₄ sheets (Macherey-Nagel, coated on Polyester).

Preparative HPLC runs of **en-pypa** and **R,R-cy-pypa** were performed on a Knauer Azura HPLC system (UV detection at $\lambda = 300$ nm), equipped with a Lichrospher RP-18e 250 x 10 mm-10 μ m, flow rate 3 mL min⁻¹ with H₂O (+1% TFA v/v) as mobile phase A and CH₃CN as mobile phase B and the following gradient:

Time [min]	A [%]	B [%]
0	85	15
5	85	15
19	45	55
20	45	55
35	85	15
40	85	15

NMR spectra were recorded on a Bruker AVII+500 (^1H : 500 MHz), a Bruker AVII+400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz), a Bruker DPX-250 (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 62.9 MHz, ^{19}F : 235 MHz) or a Bruker DPX-200 (^1H : 200 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz) spectrometer at room temperature under ambient conditions. The chemical shifts (δ) of ^1H , and ^{13}C were reported in parts per million (ppm) relative to tetramethyl silane (TMS). The chemical shift of ^{19}F is reported relative to CFCl_3 . Residual protons of the used deuterated NMR-solvents were used as internal standard. All NMR spectra were analysed using MestreNova. Observed multiplicities are specified as singlet (s), doublet (d), doublet of doublet (dd), triplet (t), quartet (q), quintet (quin) and multiplett (m). Further abbreviations: br = broad.

Electron spray ionisation (ESI) mass spectrometry was measured using a Bruker Daltonics Esquire 3000plus spectrometer.

UV/Vis absorption spectra were measured on a Jasco-V670 spectrophotometer or a Jasco-V770 spectrophotometer using 1.0 cm quartz cuvettes.

Steady state emission spectra were acquired on a Horiba Fluorolog-3 spectrofluorimeter using 1.0 cm quartz cuvettes at room temperature. All solvents were purchased from commercial suppliers and used as received. The excitation light source was a 450 W continuous xenon lamp. Emission was monitored at 90° using a Hamamatsu R2658P PMT detector module for the UV/Vis/NIR-range ($200 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 1010 \text{ nm}$) or a Hamamatsu H10330-75 PMT for the NIR-range ($950 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 1700 \text{ nm}$) for the NIR-range. Spectral selection was applied by double grating DFM/DFX-monochromators (excitation: 1200 grooves / mm, 500 nm blaze; Vis emission: 1200 grooves / mm, 330 nm blaze; NIR emission: 600 grooves / mm, 1000 nm blaze).

CHNS-Elemental analysis was performed on a Vario EL 1998 analyzer (Elementar, Hanau) by the central analysis department of the Ruhr-University Bochum.

Steady state emission spectra of **en-pypa-Eu**, **en-pypa-Yb**, **R,R-cy-pypa-Eu** and **R,R-cy-pypa-Yb** were acquired on a PTI Quantmaster QM4 spectrofluorimeter using 1.0 cm quartz cuvettes at room temperature. All solvents were purchased from commercial suppliers and used as received without special drying procedures. The excitation light source was a 75 W continuous xenon short arc lamp. Emission was monitored at 90° using a PTI P1.7R detector module (Hamamatsu PMT R5509- 72 with a Hamamatsu C9525 power supply operated at -1500 V and a Hamamatsu liquid

Experimental section

N₂ cooling unit C9940 set to -80 °C). For the near IR steady state emission measurements at room temperature, a long-pass filter RG-780 (Schott, 3.0 mm thickness, transmission >83% between 800-850 nm and >99% between 850-1700 nm) was used in the excitation channel in order to avoid higher order excitation light.

Low temperature emission spectra were measured in frozen glasses of the solution (MeOH-EtOH 1:1, V:V) in a Dewar cuvette filled with liquid N₂ (T = 77K).

The absolute quantum yields Φ_{abs} of **en-pypa-Sm** and **en-pypa-Dy** were determined using quinine in 0.5 M H₂SO₄ ($\Phi = 54.6\%$)^[126] as quantum yield standard after excitation at $\lambda_{\text{ex}} = 310$ nm. Absolute quantum yields were measured by the optically dilute method using the following equation:

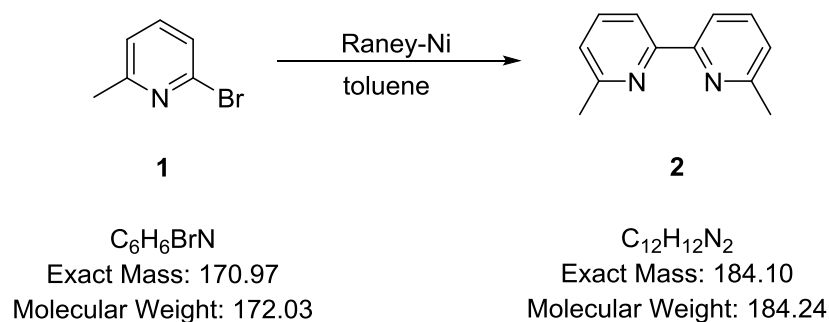
$$\Phi_{\text{abs}} = \Phi_{\text{abs(quinine)}} \times \left(\frac{\text{Grad}_{(\text{en-pypa-Ln})}}{\text{Grad}_{(\text{quinine})}} \right)$$

where Grad is the linearly fitted slope from the plot of the integrated luminescence intensities versus the absorbance at the excitation wavelength.

Luminescence lifetimes were measured using the same instrumental setups. The light source for the measurements was a 70 W xenon flash lamp (pulse width ca. 1.5 μs FWHM). Lifetime data analysis (deconvolution, statistical parameters, etc.) was performed using the software package DAS by Horiba. Lifetimes were either determined by fitting the middle and tail portions of the decays or by deconvolution of the decay profiles with the instrument response function (IRF), which was determined using a dilute aqueous dispersion of colloidal silica (Ludox R AM-30). The light source for the measurements of **en-pypa-Eu**, **en-pypa-Yb**, **R,R-cy-pypa-Eu** and **R,R-cy-pypa-Yb** was a xenon flash lamp (Hamamatsu L4633: 10 Hz repetition rate, pulse width ca. 1.5 μs FWHM). Lifetime data analysis (deconvolution, statistical parameters, etc.) was performed using the software package FeliX32 by PTI. Lifetimes were either determined by fitting the middle and tail portions of the decays or by deconvolution of the decay profiles with the instrument response function (IRF), which was determined using a dilute aqueous dispersion of colloidal silica (Ludox R AM-30).

9.1 Synthesis of bipyridine units

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine (**2**)^[138]



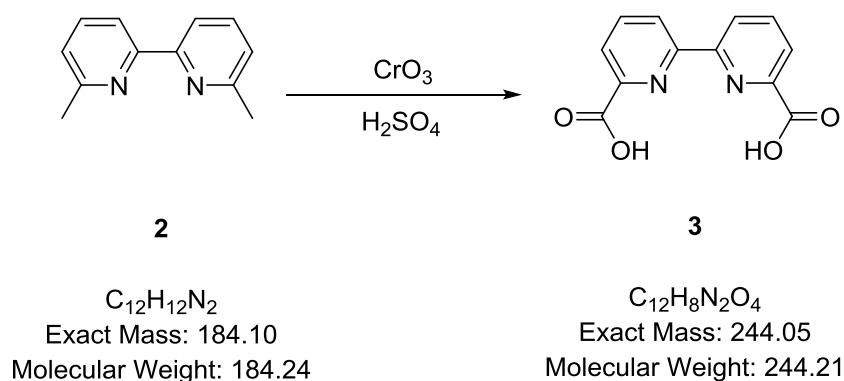
6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine was prepared by a slightly modified method of Rode *et al.*^[138]

Under Ar, Raney-Nickel (5.33 g, 90.8 mmol, 0.5 eq.) was placed in a Schlenk-flask followed by the addition of dried and deaerated toluene (120 mL) and 6-bromo-2-picoline **1** (20.6 mL, 181.7 mmol, 1.0 eq.). The resulting mixture was heated to reflux for 24 h. After cooling to room temperature, the obtained purple precipitate was collected in a Schlenk frit under Ar, washed with dried toluene (2 x 20 mL) and dried *in vacuo*. Water (200 mL) was heated to 40 °C and the crude product was added portion wise under atmospheric conditions. The obtained green suspension was stirred at 40 °C for 3 h. After cooling to room temperature, CHCl_3 (150 mL) was added and stirred vigorously for 10 minutes. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CHCl_3 (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo*, yielding the product as a light beige solid (10.9 g, 65 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.19$ (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.68 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.63 (s, 6H) ppm.

Experimental section

2,2'-Bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (**3**)^[139]

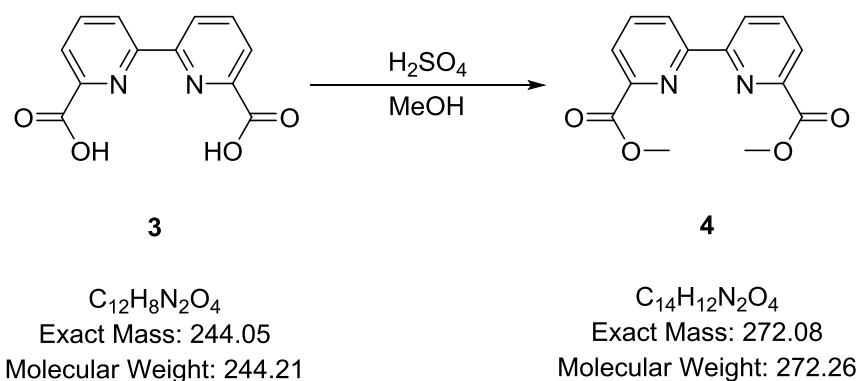


2,2'-Bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid was prepared by a slightly modified method of Reshetova *et al.*^[139]

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine **2** (15.0 g, 81.4 mmol, 1.0 eq.) was added in portions to H_2SO_4 (conc., 200 mL) under vigorous stirring. After heating the obtained solution to 65 °C (internal temperature), CrO_3 (36.1 g, 361.0 mmol, 4.0 eq.) was added in portions in a way that the solution temperature did not exceed 70 °C. After complete addition the green solution was stirred at 70 °C for 1 h. The solution was cooled to room temperature, poured onto ice (200 g) and stored at 4 °C for 24 h. The obtained precipitate was filtered off, washed with ice cold water and dried in vacuo. The product was obtained as a colorless solid (15.2 g, 75 %).

1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ = 8.75 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 8.13-8.24 (m, 4H) ppm.

2,2'-Bipyridine-6,6'-dimethyl ester (**4**)^[140]



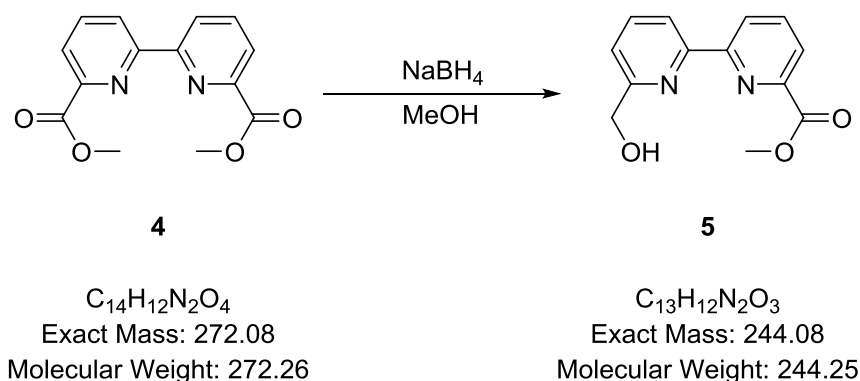
2,2'-Bipyridine-6,6'-dimethyl ester was prepared by a slightly modified method of Blake *et al.*^[140]

2,2'-Bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid **3** (6.0 g, 24.5 mmol, 1.0 eq.) was suspended in MeOH (140 mL), H₂SO₄ (conc., 14 mL) was added dropwise and the mixture was heated to reflux for 24 h. The obtained solution was cooled to room temperature, H₂O (50 mL) was added and the pH of the solution was adjusted to ~ 9 using saturated, aqueous Na₂CO₃-solution. The solution was extracted with CHCl₃ (3 x 100 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The product was obtained as a colorless solid (5.7 g, 86 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.75 (dd, J = 7.8 Hz, 1.2 Hz, 2H), 8.17 (dd, J = 7.7 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.99 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 4.03 (s, 6H) ppm.

Experimental section

2,2'-Bipyridine alcohol **5**^[125]



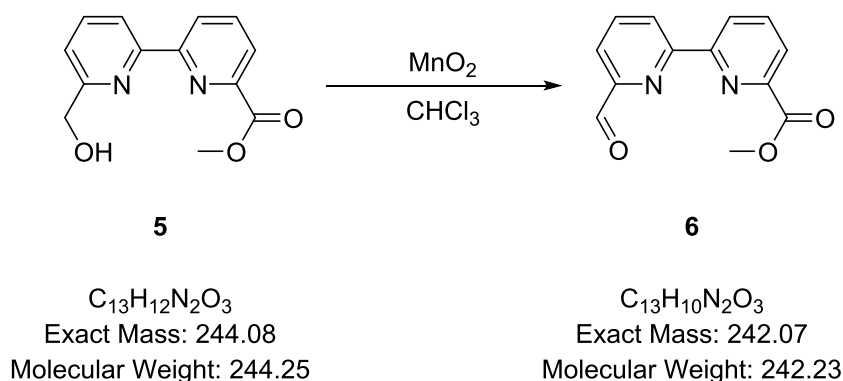
2,2'-Bipyridine-6,6'-dimethyl ester **4** (5.74 g, 21.1 mmol, 1.0 eq.) and sodium borohydride (1.92 g, 50.6 mmol, 2.4 eq.) were suspended in dry MeOH (150 mL) under Ar and heated to reflux for 3 h. After cooling to room temperature aqueous HCl-solution (1 M, 50 mL) was added and the solution was stirred vigorously for 5 minutes. The pH of the solution was adjusted to ~ 9 using saturated, aqueous Na_2CO_3 -solution and the solution was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 -MeOH 25:1). The product (TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 9:1, $R_f = 0.36$, UV-detection) was obtained as a colorless solid (1.3 g, 25%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.63$ (dd, $J = 7.9$ Hz, 1.1 Hz, 1H), 8.49 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.15 (dd, $J = 7.7$ Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.99 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.86 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.30 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1.1 Hz, 1H), 4.85 (s, 2H), 4.04 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): $\delta = 167.7$, 158.3, 153.5, 147.9, 139.3, 138.4, 125.7, 124.9, 121.8, 121.3, 100.1, 63.6, 53.1 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 266.8 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$).

2,2'-Bipyridine-aldehyde **6**^[125]



2,2'-Bipyridine alcohol **5** (1.15 g, 4.70 mmol, 1.0 eq.) and activated manganese dioxide (2.25 g, 25.9 mmol, 5.5 eq.) were suspended in chloroform (200 mL) and heated to reflux for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was filtered over celite and silica gel to remove the remaining manganese dioxide. The solvent was evaporated and the product was obtained as a light yellow solid (1.08 g, 95%).

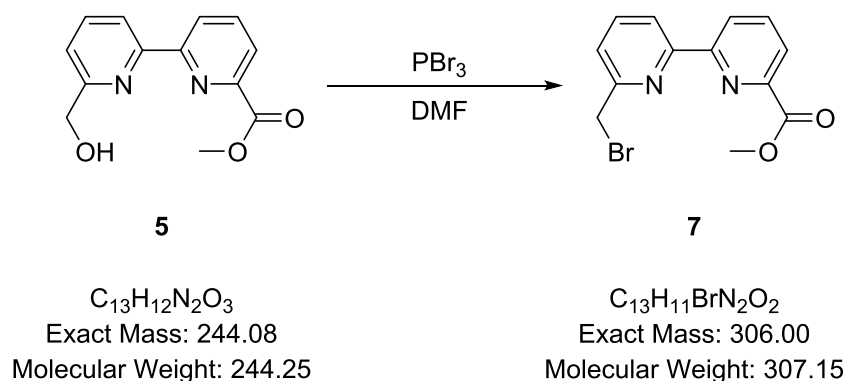
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 10.18 (s, 1H), 8.81 (dd, J = 7.0 Hz, 2.0 Hz, 1H), 8.77 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.20 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.06-8.00 (m, 3H), 4.05 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz): δ = 193.5, 165.6, 155.7, 155.3, 152.3, 147.7, 138.2 (2C), 125.7, 125.6, 124.4, 121.9, 52.8 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 294.8 (100, [M+MeOH+Na]⁺), 274.9 (32, [M+Na]⁺).

Experimental section

2,2'-Bipyridine-methylbromide **7**



2,2'-Bipyridine alcohol **5** (870.0 mg, 3.56 mmol, 1.0 eq.) was suspended in peptide grade DMF (50 mL) and cooled to 0 °C with an ice bath. Phosphorous tribromide (1 mL, 10.53 mmol, 3.0 eq.) was added dropwise over a period of 5 minutes. After complete addition, the obtained solution was stirred at 0 °C for 15 minutes, allowed to warm to room temperature and stirred for additional 20 h. The solvent was removed *in vacuo* and saturated, aqueous Na_2CO_3 -solution (50 mL) and water (20 mL) were added. The obtained solution was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL), the combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 -MeOH 100:1). The product (TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 25:1, R_f = 0.62, UV-detection) was obtained as a colorless solid (667.3 mg, 58 %).

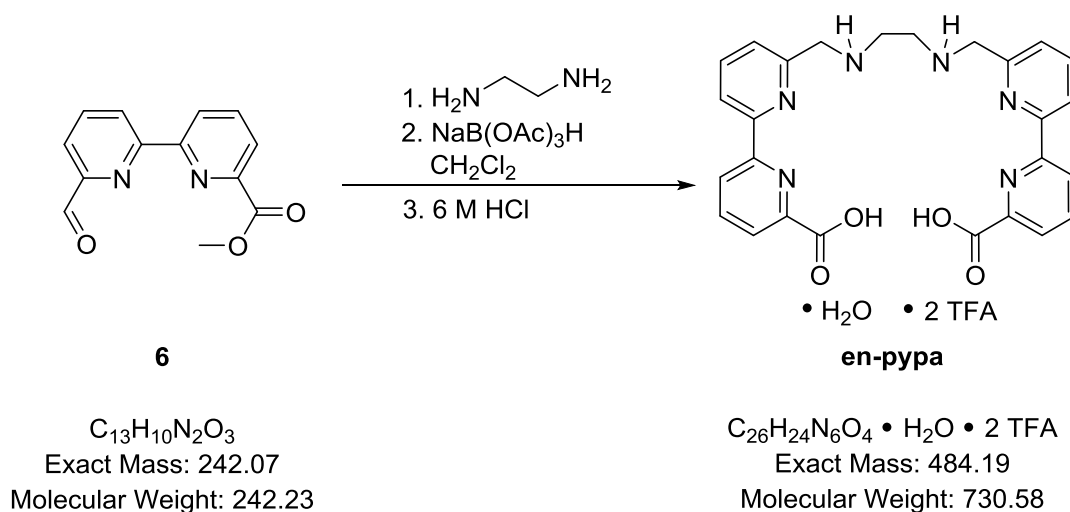
1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.65 (dd, J = 7.9 Hz, 1.1 Hz, 1H), 8.42 (dd, J = 7.9 Hz, 0.8 Hz, 1H), 8.11 (dd, J = 7.7 Hz, 1.1 Hz, 1H), 7.98 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.87 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.51 (dd, J = 7.7 Hz, 1.0 Hz, 1H), 4.65 (s, 2H), 4.00 (s, 3H) ppm.

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ = 166.2, 157.0, 156.4, 155.6, 148.3, 138.7, 138.5, 125.7, 124.7, 124.4, 121.0, 53.1, 34.7 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 329.0 (100, [M+Na⁺], Br-pattern), 307.0 (62, [M+H⁺], Br-pattern), 346.9 (33, [M+K⁺], Br-pattern).

9.2 Ligand synthesis

en-pypa^[125]



2,2'-Bipyridine aldehyde **6** (204.0 mg, 0.84 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry, deaerated CH_2Cl_2 (50 mL) under Ar and ethylene diamine (28.0 μ L, 0.42 mmol, 0.5 eq.) was added. The obtained solution was stirred for 6 h at room temperature. Sodium triacetoxyborohydride (249.0 mg, 1.18 mmol, 1.4 eq.) was added and the solution was stirred for additional 12 h at room temperature. After the addition of water (20 mL), the solution was adjusted to pH ~ 9 using a saturated, aqueous solution of Na_2CO_3 . The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (2 x 20 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated. The residue was dissolved in aqueous HCl (6 M, 40 mL) and heated to reflux for 12 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dissolved in water/acetonitrile 1:1 and was submitted to preparative HPLC to yield the product as a colorless solid (167.0 mg, 59%).

1H -NMR (250 MHz, 2 M DCl in D_2O): δ = 8.18 (dd, J = 7.3 Hz, 1.5 Hz, 2H), 8.09 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.87 (dd, J = 7.5 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.63 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.01 (s, 4H), 3.23 (s, 4H) ppm.

^{13}C -NMR (2 M DCl in D_2O , 50.3 MHz): δ = 161.7, 150.1, 147.5, 147.4, 145.1, 141.6, 141.3, 127.4 (2C), 127.0, 123.8, 49.6, 43.0 ppm.

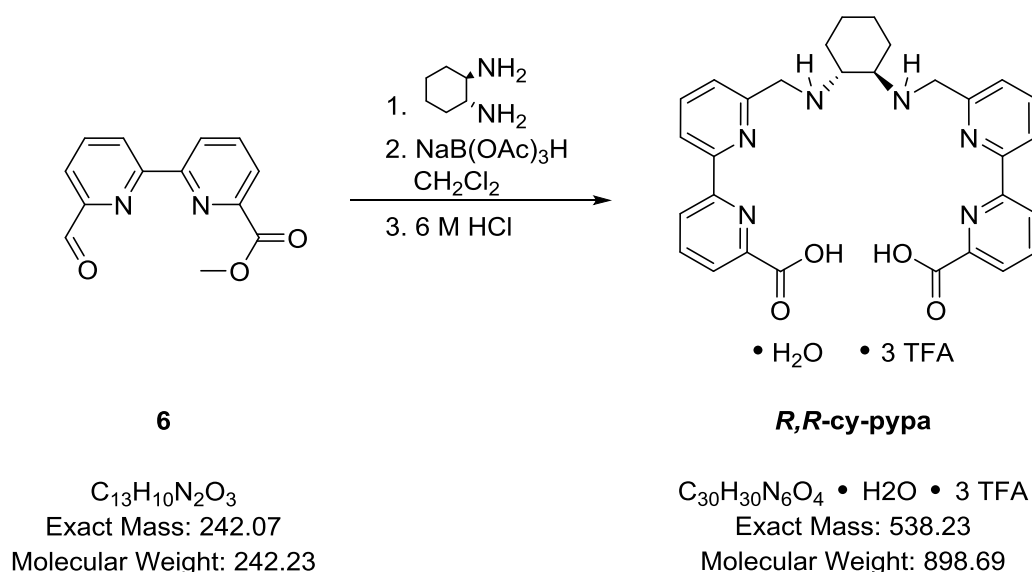
^{19}F -NMR (235 MHz, 2 M DCl in D_2O): δ = -76.3 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 484.9 (100, $[M+H]^+$).

Elemental analysis calculated ($C_{26}H_{24}N_6O_4 \cdot H_2O \cdot 2 TFA$): C, 49.32; H, 3.86; N, 11.50; Found: C, 49.65; H, 3.58; N, 11.38.

Experimental section

***R,R*-cy-pypa**^[125]



2,2'-Bipyridine aldehyde **6** (100.0 mg, 0.41 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry, deaerated CH_2Cl_2 under Ar and (1*R*,2*R*)-(-)-1,2-Diaminocyclohexane (24.0 mg, 0.21 mmol, 0.5 eq., 98% ee) was added. The obtained solution was stirred for 6 h at room temperature. Sodium triacetoxyborohydride (125.0 mg, 0.60 mmol, 1.4 eq.) was added and the solution was stirred for another 12 h at room temperature. After the addition of water (20 mL), the pH of the obtained solution was adjusted to ~ 9 using a saturated, aqueous solution of Na_2CO_3 . The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated. The residue was dissolved in aqueous HCl (6 M, 40 mL) and heated to reflux. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo* and the residue was dissolved in a minimum amount of water/acetonitrile 1:1 and was submitted to preparative HPLC. The product was obtained as a colorless solid (112.0 mg, 61%).

1H -NMR (200 MHz, 2 M DCl in D_2O): δ = 8.08-7.91 (m, 4H), 7.80-7.60 (m, 6H), 7.23 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.30-4.04 (m, 4H), 3.33 (br. s, 2H), 1.83 (d, J = 12.0 Hz, 2H), 1.21 (br. s, 4H), 0.83 (br. s, 2H) ppm.

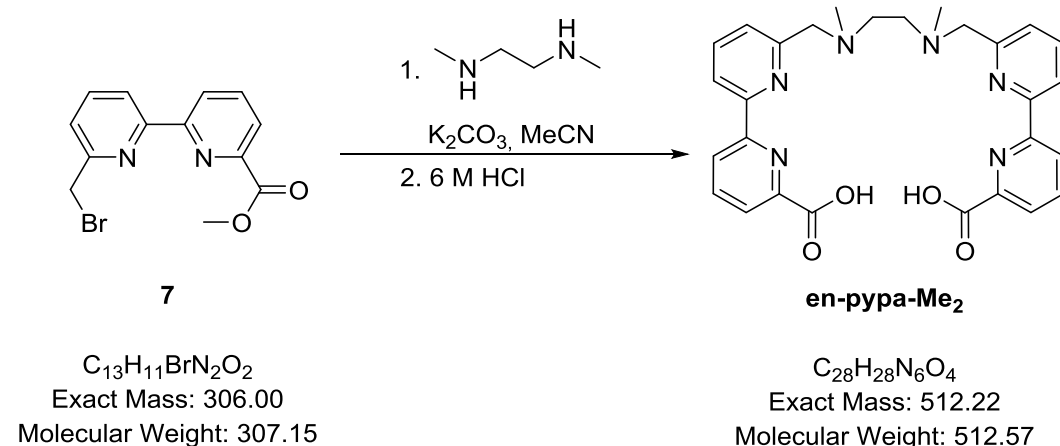
^{13}C -NMR (50.3 MHz, CD_3OD): δ = 162.3, 149.7, 147.3, 146.2, 145.6, 142.2, 142.0, 127.3, 127.2, 127.1, 123.9, 57.6, 47.1, 25.6, 21.4 ppm.

^{19}F -NMR (235 MHz, 2 M DCl in D_2O): δ = -76.3 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 538.9 (100, [M+H]⁺).

Elemental analysis calculated ($C_{30}H_{30}N_6O_4 \cdot H_2O \cdot 4 TFA$): C, 48.11; H, 3.93; N, 9.35; Found: C, 47.74; H, 3.79; N, 9.01.

en-pypa-Me₂



Bipyridine bromide **7** (200.0 mg, 622.7 μ mol, 1.0 eq.) and K_2CO_3 (95.0 mg, 685.0 μ mol, 1.0 eq.) were deaerated in a Schlenk flask. Dry and deaerated MeCN (20 mL) and N,N'-dimethyl-ethylene diamine (33.5 μ L, 311.4 μ mol, 0.5 eq.) were added under Ar and the obtained suspension was heated to reflux for 20 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered over aluminum oxide and the filter was washed with MeCN (150 mL). The solvent of the obtained solution was evaporated. The intermediate product was dissolved in aqueous HCl-solution (6 M, 10 mL) and heated to reflux for 2 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo*, yielding the product as a light yellow solid (110.2 mg, 69 %).

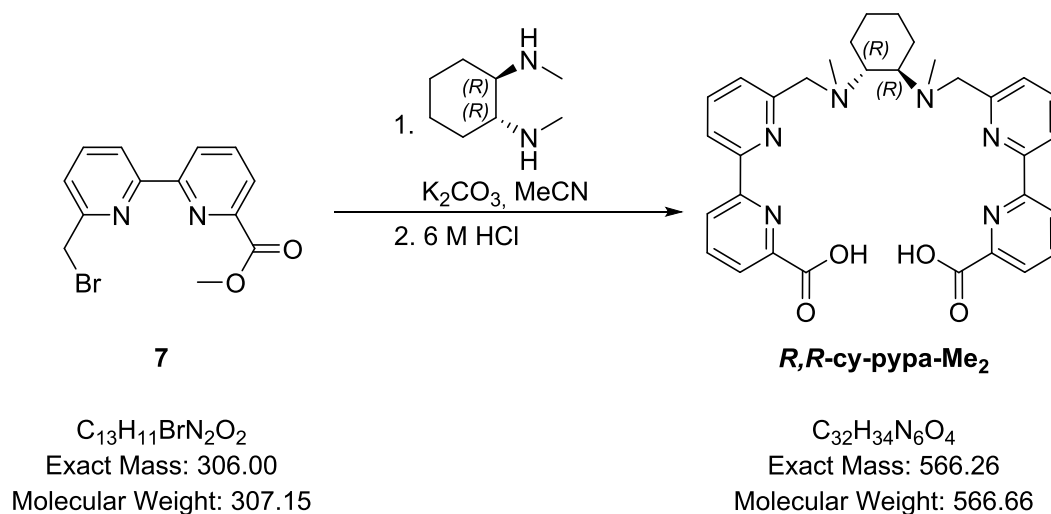
1H -NMR (2 M DCl in D_2O , 400 MHz): δ = 7.90-7.81 (m, 4H), 7.58 (dd, J = 7.0 Hz, 2.0 Hz, 2H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.31 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 6.91 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 3.94 (s, 4H), 3.13 (s, 4H), 2.15 (s, 6H) ppm.

^{13}C -NMR (2 M DCl in D_2O , 100.6 MHz): δ = 160.9, 148.9, 147.2, 145.0, 141.2, 140.4, 127.8, 127.1, 124.1, 123.8, 59.1, 49.8, 41.0 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 513.1 (100, [M+H]⁺).

Experimental section

R,R-cy-pypa-Me₂

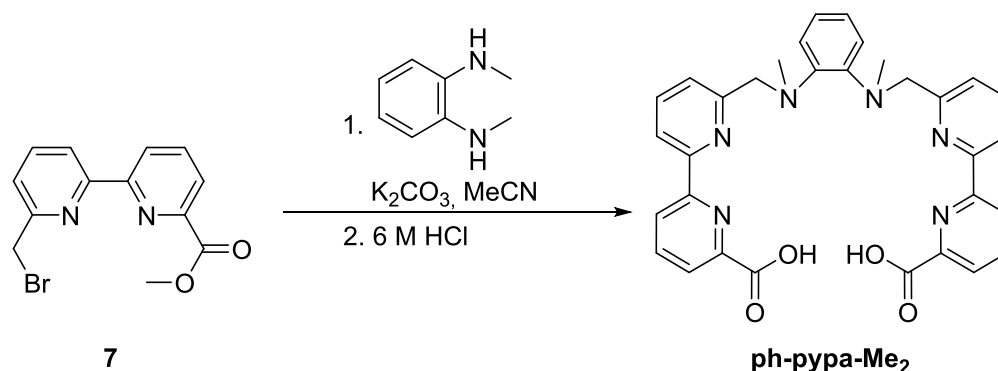


Bipyridine bromide **7** (200.0 mg, 622.7 μ mol, 1.0 eq.), K_2CO_3 (95.0 mg, 685.0 μ mol, 1.0 eq.) and (1*R*,2*R*)-(-)-*N,N'*-Dimethyl-1,2-diaminocyclohexane (44.0 mg, 311.4 μ mol, 0.5 eq.) were deaerated in a Schlenk flask. Dry and deaerated MeCN (20 mL) was added under Ar and the obtained suspension was heated to reflux for 20 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered over aluminum oxide and the filter was washed with MeCN (150 mL). The solvent of the obtained solution was evaporated. The intermediate product was dissolved in aqueous HCl-solution (6 M, 10 mL) and heated to reflux for 2 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo*, yielding the product as a light yellow solid (121.1 mg, 68 %).

¹H-NMR (2 M DCl in D₂O, 400 MHz): δ = 7.35–7.50 (m, 10H), 7.06 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 3.64 (s br, 4H), 2.78 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 1.75 (s, 6H), 1.36 (d, J = 12.6 Hz, 2H), 0.97 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 0.75 (s br, 2H), 0.45 (m br, 2H). ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 567.2 (100, [M+H]⁺).

ph-pypa-Me₂



7
 $C_{13}H_{11}BrN_2O_2$
Exact Mass: 306.00
Molecular Weight: 307.15

ph-pypa-Me₂
 $C_{32}H_{28}N_6O_4$
Exact Mass: 560.22
Molecular Weight: 560.61

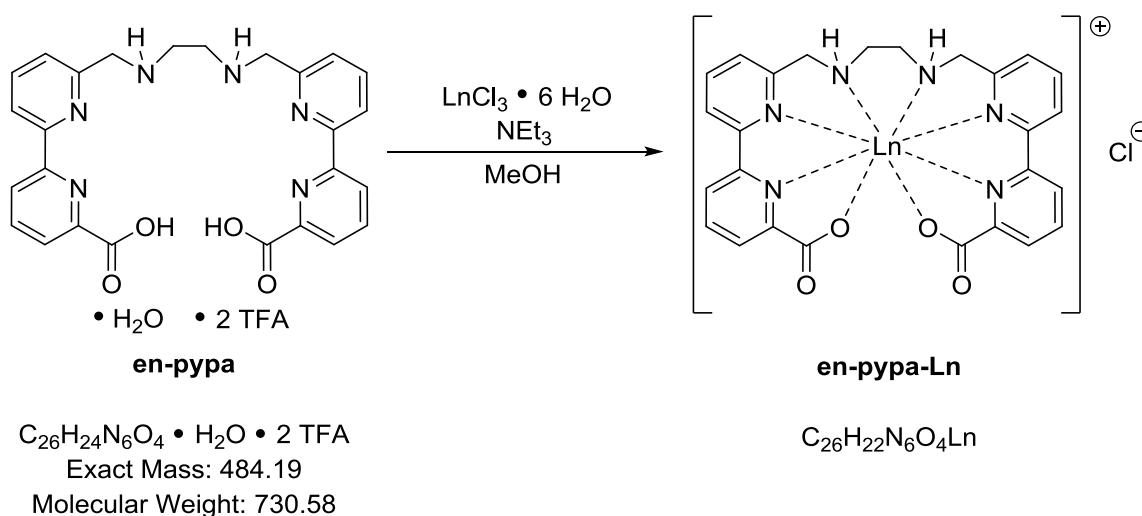
Bipyridine bromide **7** (200.0 mg, 622.7 μ mol, 1.0 eq.), K_2CO_3 (95.0 mg, 685.0 μ mol, 1.0 eq.) and 1,2-diaminobenzene (42 mg, 311.4 μ mol, 0.5 eq.) were deaerated in a Schlenk flask. Dry and deaerated MeCN (20 mL) was added under Ar and the obtained suspension was heated to reflux for 20 h. After cooling to room temperature, the suspension was filtered over aluminum oxide and the filter was washed with MeCN (150 mL). The solvent of the obtained solution was evaporated. The intermediate product was dissolved in aqueous HCl-solution (6 M, 10 mL) and heated to reflux for 2 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo*, yielding the product as a light orange solid (99.4 mg, 57 %).

1H -NMR (2 M DCl in D_2O , 400 MHz): δ = 7.46-7.36 (m, 10H), 7.06 (q, J = 3.7 Hz, 2H), 6.89 (q, J = 3.4 Hz, 2H), 6.67 (q, J = 3.5 Hz, 2H), 3.88 (s, 4H), 2.10 (s, 6H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 561.1 (100, $[M+H]^+$).

9.3 Complexes en-pypa-Ln

General procedure:



en-pypa (1.0 eq.) and the lanthanoid chloride hexahydrate (1.0 eq.) were suspended in MeOH (1.0 mL / 2.0 μmol **en-pypa**) and NEt_3 (12.0 eq.) was added. The obtained solution was stirred for 10 minutes at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in a minimum amount of MeOH. The solution was layered with Et_2O and stored for 24 h at 4 °C for crystallization. The precipitate was filtered over a Nylon membrane filter (pore size: 0.45 μm), washed with a small amount of ice-cold diethyl ether and dried *in vacuo*.

en-pypa-Sm

en-pypa (30.0 mg, 41.1 μmol), $\text{SmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (15.0 mg, 41.1 μmol), NEt_3 (68.3 μL , 492.7 μmol).

Yield: 20.3 mg light yellow solid (78 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ = 9.13 (s br, 2H), 8.51 (s br, 4H), 8.04 (d br, J = 7.7 Hz, 4H), 7.61 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 3.70 (s, 1H), 3.64 (s, 1H), 0.15 (s, 2H), -0.23 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 633.8 (100, $[\text{M}]^+$, Sm-pattern).

en-pypa-Eu

en-pypa (25.0 mg, 35.9 μmol), $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (13.1 mg, 35.9 μmol), NEt_3 (60.0 μL , 430.8 μmol).

Yield: 12.1 mg colorless solid (53 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ = 19.34 (s br), 14.71 (s br), 8.95 (s), 8.21 (s), 7.37 (s), 6.51 (s), 6.46 (s), 5.93 (s), 1.89 (s br), -6.40 (s br), -12.78 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 635.0 (100, $[\text{M}]^+$, Eu-pattern).

en-pypa-Tb

en-pypa (25.0 mg, 35.9 μmol), $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (13.4 mg, 35.9 μmol), NEt_3 (60.0 μL , 430.8 μmol).

Yield: 17.8 mg colorless solid (77 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ = 137.56 (s br), 31.72 (s br), 6.29 (s), 5.91 (s), 4.50 (s), 1.37 (s), -34.79 (s br), -38.64 (s br), -49.70 (s br), -58.25 (s br), -99.82 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 640.8 (100, $[\text{M}]^+$).

en-pypa-Dy

en-pypa (25.0 mg, 35.9 μmol), $\text{DyCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (12.9 mg, 35.9 μmol), NEt_3 (60.0 μL , 430.8 μmol).

Yield: 19.6 mg light yellow solid (84 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz): δ = 465.38 (s br, 2H), 120.27 (s br, 2H), 21.16 (s br, 2H), 21.16 (s br, 2H), -19.92 (s br, 2H), -22.15 (s br, 2H), -45.80 (s br, 2H), -52.69 (s br, 2H), -89.24 (s br, 2H), -247.16 (s br, 2H), -398.93 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 645.8 (100, $[\text{M}]^+$, Dy-pattern).

Experimental section

en-pypa-Ho

en-pypa (15.0 mg, 21.5 μmol), $\text{HoCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (8.1 mg, 21.5 μmol), NEt_3 (36.0 μL , 258.4 μmol).

Yield: 8.9 mg light yellow solid (64 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz): δ = 199.16 (s br), 66.14 (s br), 21.84 (s br), -2.12 (s br), -8.16 (s br), -11.86 (s br), -17.52 (s br), -28.42 (s br), -30.00 (s br), -131.31 (s br), -197.58 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 647.0 (100, [M]⁺).

en-pypa-Er

en-pypa (15.0 mg, 21.5 μmol), $\text{ErCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (8.2 mg, 21.5 μmol), NEt_3 (36.0 μL , 258.4 μmol).

Yield: 10.8 mg light pink solid (78 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz): δ = 76.13 (s br, 2H), 33.12 (s br, 2H), 30.30 (s br, 2H), 18.77 (s br, 2H), 18.03 (s, 2H), 12.43 (s, 2H), 5.27 (s br, 2H), -8.30 (s br, 2H), -23.28 (s br, 2H), -113.26 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 650.0 (100, [M]⁺).

en-pypa-Tm

en-pypa (20.0 mg, 27.4 μmol), $\text{TmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (10.5 mg, 27.4 μmol), NEt_3 (45.5 μL , 328.5 μmol).

Yield: 12.3 mg colorless solid (69 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ = 66.16 (s br), 50.40 (s br), 37.34 (s br), 29.85 (s br), 27.89 (s br), 16.60 (s br), -2.85 (s br), -9.91 (s br), -38.22 (s br), -98.11 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 651.0 (100, [M]⁺).

en-pypa-Yb^[125]

en-pypa (20.0 mg, 27.4 μmol), $\text{YbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (11.3 mg, 27.4 μmol), NEt_3 (45.5 μL , 328.5 μmol).

Yield: 11.3 mg colorless solid (52 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 200 MHz): δ = 40.43 (s br, 2H), 24.60 (s, 2H), 6.84 (s, 4H), 6.10-6.51 (m, 8H), 4.13 (s, 2H), -18.44 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 655.7 (100, $[\text{M}]^+$, Yb-pattern).

en-pypa-Lu^[125]

en-pypa (10.0 mg, 13.7 μmol), $\text{LuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (5.3 mg, 13.7 μmol), NEt_3 (22.8 μL , 164.3 μmol).

Yield: 7.6 mg colorless solid (84 %)

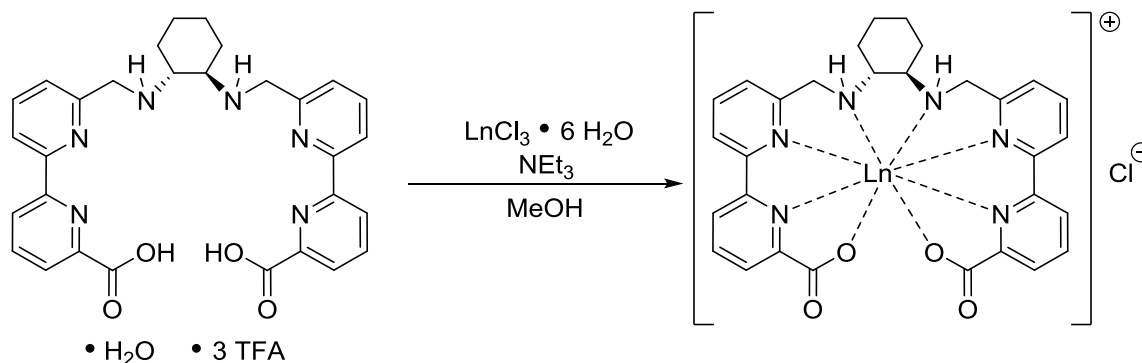
$^1\text{H NMR}$ (CD_3OD , 250 MHz): δ = 8.74 (dd, J = 8.0 Hz, 1.0 Hz, 2H), 8.57 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 8.46 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 8.31 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 8.24 (dd, J = 7.5 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.59 (s br, 4H), 4.12-4.21 (m br, 2H), 2.58-2.74 (m br, 4H) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CD_3OD): 172.5, 162.3, 154.9, 153.9, 153.2, 144.3, 143.1, 126.8, 125.6, 125.4, 122.5, 58.1, 53.1 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 656.8 (100, $[\text{M}]^+$).

9.4 Complexes *R,R*-cy-pypa-Ln

General procedure:



***R,R*-cy-pypa**

$C_{30}H_{30}N_6O_4 \cdot H_2O \cdot 3 TFA$
 Exact Mass: 538.23
 Molecular Weight: 898.69

***R,R*-cy-pypa-Ln**

$C_{30}H_{28}N_6O_4Ln$

***R,R*-cy-pypa** (1.0 eq.) and the lanthanoid chloride hexahydrate (1.0 eq.) were suspended in MeOH (1.0 mL / 2.0 μ mol ***R,R*-cy-pypa**) and NEt_3 (12.0 eq.) was added. The obtained solution was stirred for 10 minutes at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in a minimum amount of MeOH. The solution was layered with Et_2O and stored for 24 h at 4 °C for crystallization. The precipitate was filtered over a Nylon membrane filter (pore size: 0.45 μ m), washed with a small amount of ice-cold diethyl ether and dried *in vacuo*.

***R,R*-cy-pypa-Sm**

***R,R*-cy-pypa** (30.0 mg, 33.3 μ mol), $SmCl_3 \cdot 6 H_2O$ (12.2 mg, 33.3 μ mol), NEt_3 (56.0 μ L, 400.5 μ mol).

Yield: 11.7 mg light yellow solid (49 %)

1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz): δ = 9.59 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 9.07 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 8.48 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.92 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 7.75 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.70 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 5.20 (s br, 2H), 4.53 (d, J = 16.0 Hz, 2H), 1.83 (d, J = 12.5 Hz, 2H), 1.12 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 0.29 (t, J = 10.3 Hz, 2H), 0.01 (d, J = 9.2 Hz, 2H), -1.34 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 687.9 (100, $[M]^+$, Sm-pattern).

***R,R*-cy-pypa-Eu**

***R,R*-cy-pypa** (30.0 mg, 33.3 μmol), $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (12.2 mg, 33.3 μmol), NEt_3 (56.0 μL , 400.5 μmol).

Yield: 13.6 mg colorless solid (59 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz): δ = 28.58 (s br, 2H), 22.69 (s br, 2H), 7.88 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 11.6 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.50 (s br, 2H), 6.67 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.45 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 5.86 (s br, 2H), 5.45 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 2.97 (d, J = 6.2 Hz, 2H), -0.30 (s, 2H), -8.43 (s br, 2H), -17.99 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 689.1 (100, [M]⁺, Eu-pattern).

***R,R*-cy-pypa-Dy**

***R,R*-cy-pypa** (25.0 mg, 27.8 μmol), $\text{DyCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (10.5 mg, 27.8 μmol), NEt_3 (46.0 μL , 333.8 μmol).

Yield: 9.6 mg light yellow solid (47 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz): δ = 461.51 (s br), 317.67 (s br), 106.54 (s br), 71.46 (s br), 62.33 (s br), 43.55 (s br), 27.22 (s br), 7.86 (s br), 2.50 (s br), 1.97 (s br), -1.12 (s br), -6.61 (s br), -24.90 (s br), -29.60 (s br), -39.35 (s br), -46.51 (s br), -50.88 (s br), -52.46 (s br), -55.27 (s br), -56.01 (s br), -58.32 (s br), -65.92 (s br), -72.08 (s br), -80.86 (s br), -95.74 (s br), -102.41 (s br), -322.46 (s br), -349.53 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 699.7 (100, [M]⁺, Dy-pattern).

***R,R*-cy-pypa-Tm**

***R,R*-cy-pypa** (20.0 mg, 22.3 μmol), $\text{TmCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (8.5 mg, 22.3 μmol), NEt_3 (37.0 μL , 267.1 μmol).

Yield: 9.2 mg colorless solid (59 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz): δ = 86.67 (s br), 51.35 (s br), 27.27 (s br), 24.49 (s br), 20.90 (s br), 18.73 (s br), 12.78 (s br), 11.75 (s br), 10.92 (s br), 10.17 (s br), 9.66 (s br), 9.11 (s br), 6.93 (s br), 2.61 (s br), 1.86 (s br), 1.35 (s br), 0.46 (s br), -5.50 (s br), -7.40 (s br), -9.86 (s br), -22.28 (s br), -23.08 (s br), -24.00 (s br), -35.90 (s br) ppm.

Experimental section

MS (ESI⁺): m/z (%) = 705.0 (100, [M]⁺).

***R,R*-cy-pypa-Yb^[125]**

***R,R*-cy-pypa** (20.0 mg, 22.3 μ mol), YbCl₃ · 6 H₂O (8.6 mg, 22.3 μ mol), NEt₃ (37.0 μ L, 267.1 μ mol).

Yield: 11.7 mg colorless solid (74 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 250 MHz): δ = 46.14 (s br), 37.40 (s br), 18.04 (s), 10.59 (s), 8.16 (s br), 5.57 (s), 5.18 (s), 2.41 (s), 2.28 (s), -0.42 (s), -0.99 (s br), -2.08 (s), -5.67 (s) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 709.7 (100, [M]⁺, Yb-pattern).

***R,R*-cy-pypa-Lu^[125]**

***R,R*-cy-pypa** (20.0 mg, 22.3 μ mol), LuCl₃ · 6 H₂O (8.6 mg, 22.3 μ mol), NEt₃ (37.0 μ L, 267.1 μ mol).

Yield: 7.6 mg colorless solid (48 %)

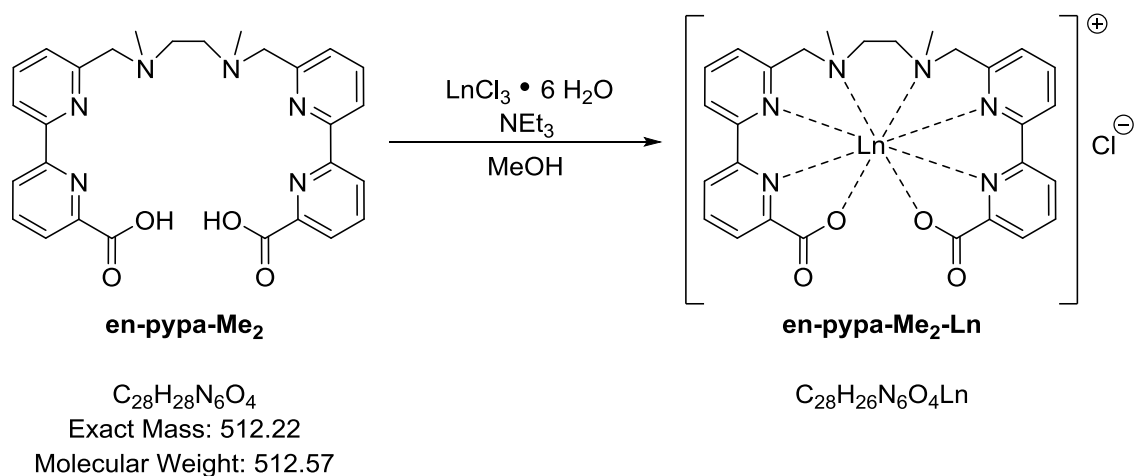
¹H-NMR (CD₃OD, 250 MHz): δ = 8.80 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.49-8.60 (m, 4H), 8.28-8.39 (m, 4H), 7.80 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 4.17-4.53 (m, 6H), 2.30 (d, J = 10.9 Hz, 2H), 2.05 (s br, 2H), 1.70 (s br, 2H), 1.02 (br. s, 4H) ppm.

¹³C-NMR (62.9 MHz, CD₃OD): δ = 172.5, 162.3, 154.9, 153.9, 153.2, 144.3, 143.1, 126.8, 125.6, 125.4, 122.5, 58.1, 53.1 ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 710.9 (100, [M]⁺).

9.5 Complexes en-pypa-Me₂-Ln

General procedure:



en-pypa-Me₂ (1.0 eq.) and the lanthanoid chloride hexahydrate (1.0 eq.) were suspended in MeOH (1.0 mL / 2.0 μ mol **en-pypa-Me₂**) and NEt₃ (12.0 eq.) was added. The obtained solution was stirred for 10 minutes at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in a minimum amount of MeOH. The solution was layered with Et₂O and stored for 24 h at 4 °C for crystallization. The precipitate was filtered over a Nylon membrane filter (pore size: 0.45 μ m), washed with a small amount of ice-cold diethyl ether and dried *in vacuo*.

en-pypa-Me₂-Sm

en-pypa-Me₂ (15.0 mg, 29.3 μ mol), SmCl₃ · 6 H₂O (10.7 mg, 29.3 μ mol), NEt₃ (48.7 μ L, 351.2 μ mol).

Yield: 10.4 mg light yellow solid (54 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 9.70 (s br, 2H), 9.06 (s br, 2H), 8.53 (s br, 2H), 8.30 (s br, 2H), 8.11 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 8.02 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 3.78 (d, 2H), 2.52 (s, 6H), 0.75 (s br, 2H), -1.65 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 662.0 (100, [M]⁺, Sm-pattern).

Experimental section

en-pypa-Me₂-Dy

en-pypa-Me₂ (15.0 mg, 29.3 μ mol), DyCl₃ · 6 H₂O (11.0 mg, 29.3 μ mol), NEt₃ (48.7 μ L, 351.2 μ mol).

Yield: 14.8 mg light yellow solid (75 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ = 81.89 (s br), 67.76 (s br), 60.99 (s br), -0.97-2.05 (m br, 3 Signals), -3.22 (s br), -10.44 (s br), -71.30 (s br), -76.56 (s br), -287.02 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 673.9 (100, [M]⁺, Dy-pattern).

en-pypa-Me₂-Yb

en-pypa-Me₂ (15.0 mg, 29.3 μ mol), YbCl₃ · 6 H₂O (11.3 mg, 29.3 μ mol), NEt₃ (48.7 μ L, 351.2 μ mol).

Yield: 15.9 mg colorless solid (80 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 34.99 (s br), 26.97 (s br), 14.64 (s br), 10.48 (s br), 4.98 (s), -2.26 (s), -3.84 (s br), -16.28 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 684.0 (100, [M]⁺, Yb-pattern).

en-pypa-Me₂-Lu

en-pypa-Me₂ (15.0 mg, 29.3 μ mol), LuCl₃ · 6 H₂O (11.4 mg, 29.3 μ mol), NEt₃ (48.7 μ L, 351.2 μ mol).

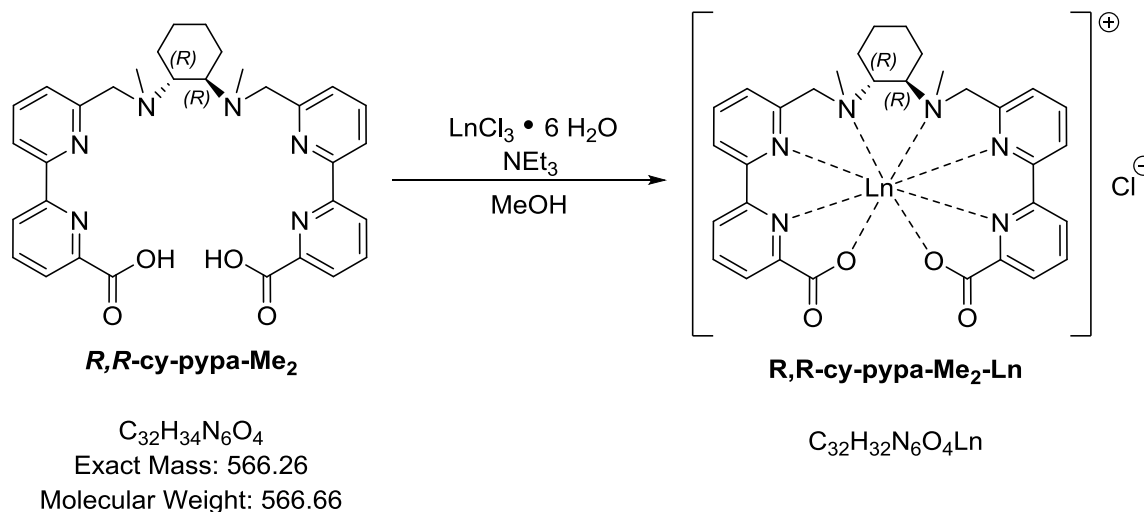
Yield: 16.2 mg colorless solid (81 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 8.80 (dd, *J* = 8.1 Hz, 0.9 Hz, 2H), 8.62 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.52 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.38 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.30 (dd, *J* = 7.7 Hz, 0.9 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.42 (d, *J* = 16.1 Hz, 2H), 4.09 (d, *J* = 16.3 Hz, 2H), 3.00 (d, *J* = 11.3 Hz, 2H), 2.41 (d, *J* = 11.2 Hz, 2H), 1.94 (s, 6H) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 685.1 (100, [M]⁺).

9.6 Complexes *R,R*-cy-pypa-Me₂-Ln

General procedure:



***R,R*-cy-pypa-Me₂** (1.0 eq.) and the lanthanoid chloride hexahydrate (1.0 eq.) were suspended in MeOH (1.0 mL / 2.0 μ mol ***R,R*-cy-pypa-Me₂**) and NEt₃ (12.0 eq.) was added. The obtained solution was stirred for 10 minutes at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in a minimum amount of MeOH. The solution was layered with Et₂O and stored for 24 h at 4 °C for crystallization. The precipitate was filtered over a Nylon membrane filter (pore size: 0.45 μ m), washed with a small amount of ice-cold diethyl ether and dried *in vacuo*.

***R,R*-cy-pypa-Me₂-Sm**

***R,R*-cy-pypa-Me₂** (15.0 mg, 26.5 μ mol), SmCl₃ · 6 H₂O (9.7 mg, 26.5 μ mol), NEt₃ (44.0 μ L, 317.7 μ mol).

Yield: 12.8 mg light yellow solid (68 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 9.72 (s br, 2H), 8.60 (s br, 2H), 8.16-8.33 (m, 10H), 7.99 (s br, 2H), 4.51 (d, 2H), 2.33 (s, 6H), 1.05 (s br, 2H), 0.08-0.16 (m br, 4H), -1.09 (s br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 716.1 (100, [M]⁺, Sm-pattern).

Experimental section

***R,R*-cy-pypa-Me₂-Dy**

***R,R*-cy-pypa-Me₂** (15.0 mg, 26.5 μ mol), DyCl₃ · 6 H₂O (10.0 mg, 26.5 μ mol), NEt₃ (44.0 μ L, 317.7 μ mol).

Yield: 17.4 mg light yellow solid (90 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ = 599.07 (s br), 333.14 (s br), 258.75 (s br), 198.27 (s br), 76.77 (s br), 70.68 (s br), 36.35 (s br), 27.38 (s br), 19.17 (s br), 14.71 (s br), 12.97 (s br), 10.59 (s br), -2.00 (s br), -18.89 (s br), -22.91 (s br), -49.68 (s br), -52.16 (s br), -65.55 (s br), -68.16 (s br), -71.66 (s br), -90.46 (s br), -92.96 (s br), -129.52 (s br), -132.09 (s br), -365.44 (s br), -374.37 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 728.0 (100, [M]⁺, Dy-pattern).

***R,R*-cy-pypa-Me₂-Yb**

***R,R*-cy-pypa-Me₂** (15.0 mg, 26.5 μ mol), YbCl₃ · 6 H₂O (10.3 mg, 26.5 μ mol), NEt₃ (44.0 μ L, 317.7 μ mol).

Yield: 15.6 mg light yellow solid (80 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 54.79 (s br), 36.42 (s br), 33.03 (s br), 24.28 (s br), 18.00 (s br), 17.66 (s br), 16.14 (s br), 14.66-14.77 (m br, 2 signals), 12.27 (s br), 8.90 (s br), 7.65 (s br), 7.54 (s br), 6.60 (s br), 5.42 (s br), 5.27 (s br), 2.18 (s br), 0.71 (s br), -0.49 (s br), -1.16 (s br), -4.28 (s br), -5.24 (s br), -5.88 (s br), -6.20 (s br), -7.27 (s br), -9.36 (s br), -12.00 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 738.1 (100, [M]⁺, Yb-pattern).

***R,R*-cy-pypa-Me₂-Lu**

***R,R*-cy-pypa-Me₂** (15.0 mg, 26.5 μ mol), LuCl₃ · 6 H₂O (10.3 mg, 26.5 μ mol), NEt₃ (44.0 μ L, 317.7 μ mol).

Yield: 14.4 mg light yellow solid (73 %)

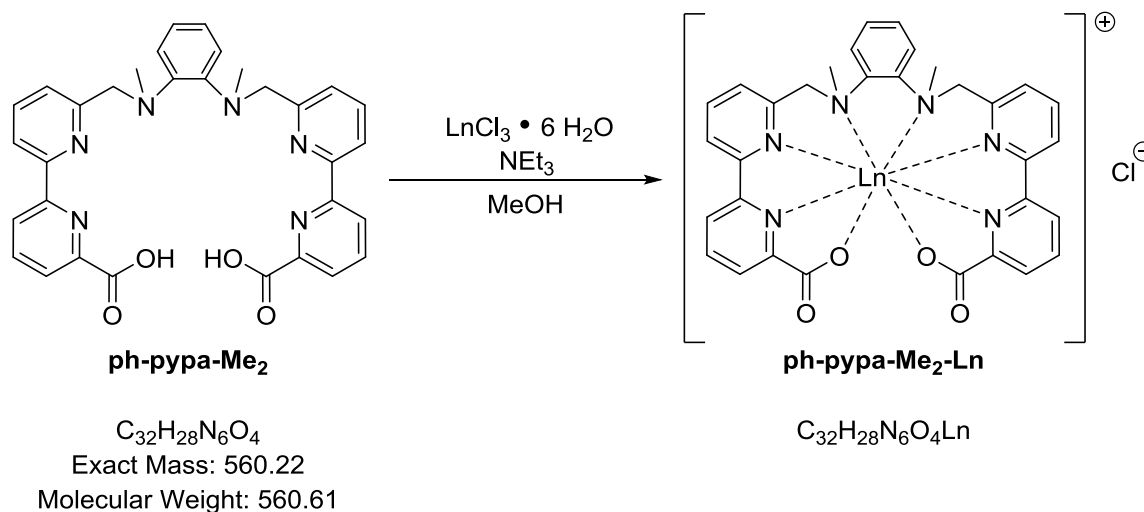
¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 8.81 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.0 Hz, 1H), 8.79 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.0 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.62 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.53 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.42 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.38 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.31 (dd, *J* = 7.7 Hz, 0.5 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.38 (q, *J* = 8.2 Hz, 2H),

4.14 (q, $J = 8.2$ Hz, 2H), 2.76 (s br, 1H), 2.13 (s br, 1H), 2.05 (s br, 2H), 1.87 (s, 3H), 1.83 (s, 3H), 1.79 (s br, 1H), 1.71 (s br, 1H), 1.39 (s br, 1H), 1.26 (s br, 1H), 1.06 (m br, 2H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 739.2 (100, [M]⁺).

9.7 Complexes ph-pypa-Me₂-Ln

General procedure:



ph-pypa-Me₂ (1.0 eq.) and the lanthanoid chloride hexahydrate (1.0 eq.) were suspended in MeOH (1.0 mL / 2.0 μmol **ph-pypa-Me₂**) and NEt₃ (12.0 eq.) was added. The obtained solution was stirred for 10 minutes at room temperature. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in a minimum amount of MeOH. The solution was layered with Et₂O and stored for 24 h at 4 °C for crystallization. The precipitate was filtered over a Nylon membrane filter (pore size: 0.45 μm), washed with a small amount of ice-cold diethyl ether and dried *in vacuo*.

ph-pypa-Me₂-Sm

ph-pypa-Me₂ (15.0 mg, 26.8 μmol), SmCl₃ · 6 H₂O (9.8 mg, 26.8 μmol), NEt₃ (45.0 μL , 321.1 μmol).

Yield: 11.0 mg light yellow solid (58 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 9.22 (s br, 2H), 8.82 (s br, 2H), 8.60 (s br, 2H), 8.49 (s br, 2H), 8.14 (s br, 2H), 7.93 (s br, 2H), 7.30 (s br, 2H), 6.94 (s br, 2H), 6.69 (s br, 2H), 6.46 (s br, 2H), 3.53 (s br, 6H) ppm.

MS (ESI⁺): m/z (%) = 710.0 (100, [M]⁺, Sm-pattern).

ph-pypa-Me₂-Dy

ph-pypa-Me₂ (15.0 mg, 26.8 μmol), DyCl₃ · 6 H₂O (10.1 mg, 26.8 μmol), NEt₃ (45.0 μL, 321.1 μmol).

Yield: 10.7 mg colorless solid (55 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 500 MHz): δ = 20.39 (s br), 9.71 (s br), 6.18 (s br), 5.57 (s br), 1.43 (s br), -1.46 (s br), -1.97 (s br), -10.96 (s br), -15.11 (s br), -72.42 (s br), -92.24 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 722.1 (100, [M]⁺, Dy-pattern).

ph-pypa-Me₂-Yb

ph-pypa-Me₂ (14.8 mg, 26.8 μmol), YbCl₃ · 6 H₂O (10.4 mg, 26.8 μmol), NEt₃ (45.0 μL, 321.1 μmol).

Yield: 10.7 mg light orange solid (76 %)

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 34.24 (s br), 28.71 (s br), 18.91 (s br), 12.70 (s br), 11.98 (s br), 9.03 (s br), 6.53 (s br), -2.55 (s br), -2.99 (s br), -4.89 (s br), -11.02 (s br) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 732.0 (100, [M]⁺, Yb-pattern).

ph-pypa-Me₂-Lu

ph-pypa-Me₂ (16.1 mg, 26.8 μmol), LuCl₃ · 6 H₂O (10.4 mg, 26.8 μmol), NEt₃ (45.0 μL, 321.1 μmol).

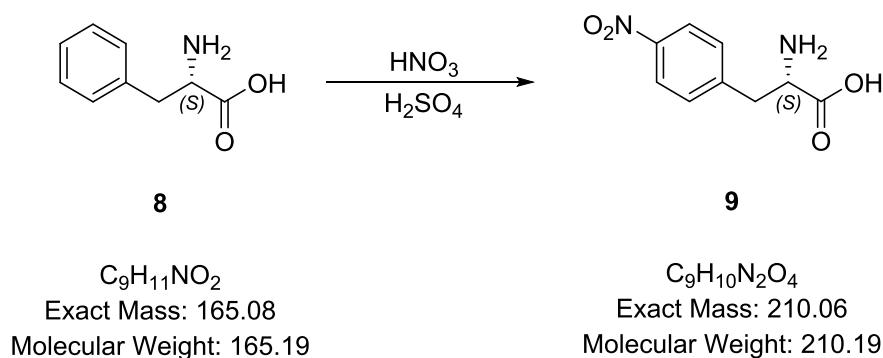
Yield: 12.8 mg light yellow solid (82 %)

¹H-NMR (CD₃OD + CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.64 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.0 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.42 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.25 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1.0 Hz, 2H), 8.12 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.64 (q, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.35 (q, *J* = 3.6 Hz, 2H), 4.60 (s, 4H), 2.08 (s, 6H) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 733.0 (100, [M]⁺).

9.8 Phenylalanine derivatives

(S)-4-Nitro-phenylalanine (**9**)^[134]

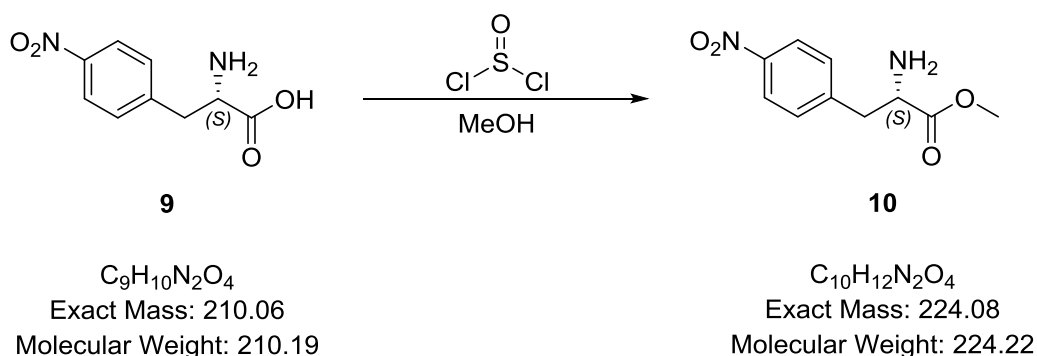


(S)-4-Nitro-phenylalanine was prepared by a slightly modified method of Mishra *et al.*^[134]

(S)-Phenylalanine **8** (5.0 g, 30.3 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in H₂SO₄ (conc., 12 mL) at 0 °C and HNO₃ (conc., 1.5 mL) was added dropwise over a period of 5 minutes. After the addition was completed, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 1 h. The solution was poured onto ice (40 g) and neutralized with aqueous ammonium hydroxide solution (25 %). The resulting precipitate was filtered off, washed with ice cold water and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (3.94 g, 61 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 8.14 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.54 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.45 (dd, *J* = 7.8, 5.0 Hz, 1H), 3.21 (dd, *J* = 14.1, 5.1 Hz, 1H), 2.99 (q, *J* = 14.1, 8.0 Hz, 1H) ppm.

(S)-4-Nitro-phenylalanine-methyl ester (10)^[134]



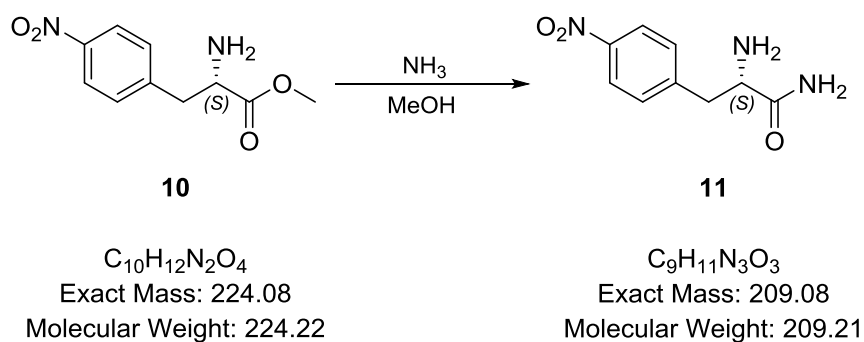
(S)-4-Nitro-phenylalanine-methyl ester was prepared by a the slightly modified method of Mishra *et al.*^[134]

(S)-4-Nitro-phenylalanine **9** (3.94 g, 18.7 mmol, 1.0 eq.) was added to dry, deaerated MeOH (60 mL) under inert conditions. The obtained suspension was cooled to 0 °C with an ice bath and Thionyl chloride (5.0 mL, 68.9 mmol, 3.7 eq.) was added dropwise over a period of 10 minutes. After complete addition, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 30 minutes. Afterwards, the suspension was heated to reflux for 3 h. The obtained solution was cooled to room temperature and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was suspended in H₂O (50 mL), neutralized with a saturated, aqueous NaHCO₃-solution and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL), dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated. The product was obtained as a light orange oil (3.42 g, 82 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 3.73 (dd, J = 7.9, 5.4 Hz, 1H), 3.68 (s, 3H), 3.13 (dd, J = 13.6, 5.4 Hz, 1H), 2.93 (q, J = 13.6, 7.9 Hz, 1H) ppm.

Experimental section

(S)-2-Amino-3-(4-nitrophenyl)-propane amide (**11**)^[134]

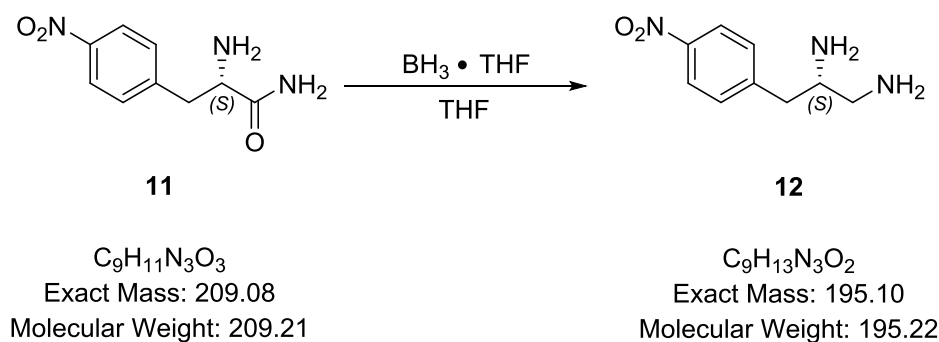


(S)-2-Amino-3-(4-nitrophenyl)-propane amide was prepared by a slightly modified method of Mishra *et al.*^[134]

(S)-4-Nitro-phenylalanine-methyl ester **10** (3.41 g, 15.2 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in dry, deaerated MeOH under Ar. The reaction mixture was saturated with NH₃-gas under ice bath cooling. The reaction vessel was tightly stoppered and stored for 48 h at 0 °C. Afterwards, the volume of the solution was reduced to ~10 mL *in vacuo* and the obtained precipitate was filtered off and dried *in vacuo*, yielding a beige solid (1.74 g, 55 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 8.14 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.34 (s br, 2H). 6.97 (s br, 2H) 3.38 (dd, J = 8.3, 5.0 Hz, 1H), 3.02 (dd, J = 13.3, 5.0 Hz, 1H), 2.75 (q, J = 13.6, 8.4 Hz, 1H) ppm.

(S)-3-(4-Nitrophenyl)-propane-1,2-diamine (12)^[134]



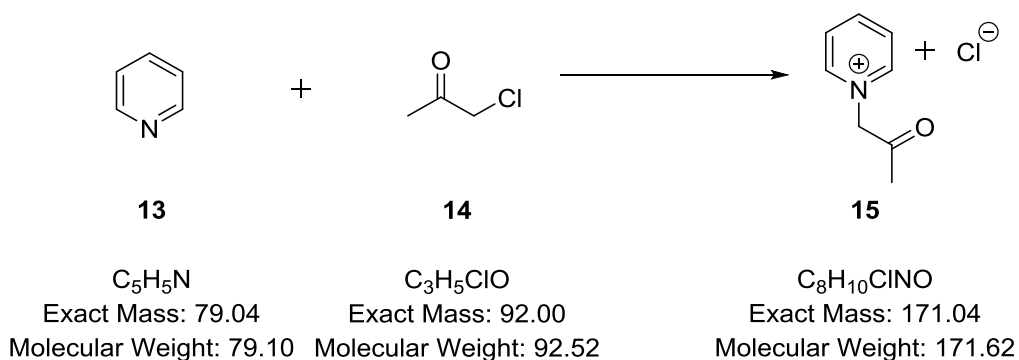
(S)-3-(4-Nitrophenyl)-propane-1,2-diamine was prepared by a slightly modified method of Mishra *et al.*^[134]

(S)-2-Amino-3-(4-nitrophenyl)-propane amide **11** (100.0 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq.) was suspended in dry, deaerated THF (2 mL) under Ar. BH_3 -THF-adduct (3.5 mL, 1 M solution, 3.5 mmol, 7.3 eq.) was added dropwise via syringe. The obtained solution was stirred at room temperature for 30 minutes, followed by heating to reflux for 48 h. After cooling to room temperature, H_2O (2 mL) was added carefully to quench the excess of the borane. Afterwards, the solvent was removed *in vacuo* and deaerated aqueous HCl-solution (~6 M, 10 mL) was added under Ar. The solution was stirred at room temperature for 14 h and heated to reflux for 1 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was neutralised with deaerated, aqueous ammonium hydroxide solution (~25 %) and extracted with dry, deaerated CH_2Cl_2 (5 x 20 mL) under inert conditions. The combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was removed *in vacuo*. The product was obtained as an orange oil (81 mg, 86 %).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ = 8.17 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 2.95-2.86 (m, 2H), 2.78 (dd, J = 12.6, 3.9 Hz, 1H), 2.61 (dd, J = 13.0, 8.3 Hz, 1H), 2.52 (dd, J = 12.5, 7.3 Hz, 1H) ppm.

9.9 Disubstituted Bipyridine derivatives

(2-Oxo-propyl)-pyridinium chloride (**15**)^[135]

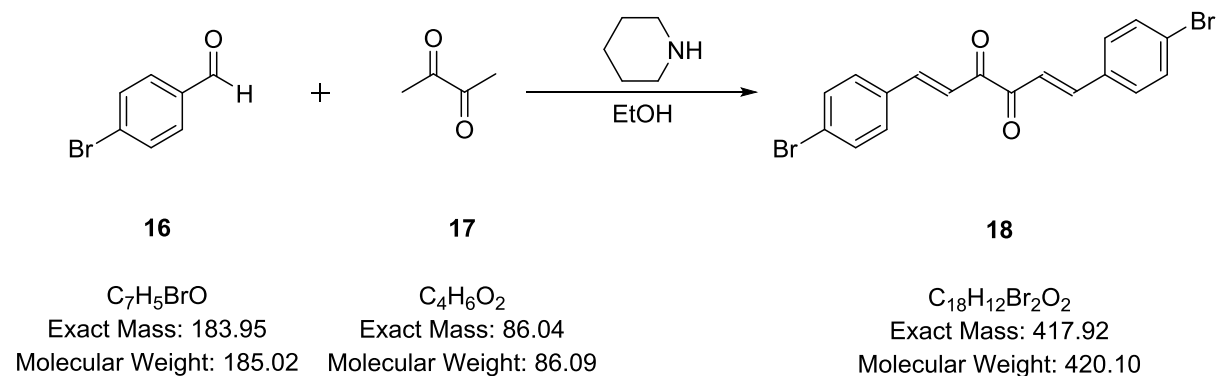


(2-Oxo-propyl)-pyridinium chloride was prepared by a slightly modified method of Kröhnke *et al.*^[135]

Pyridine **13** (50.0 mL, 619.5 mmol, 2.3 eq.) and chloroacetone **14** (21.5 mL, 267.2 mmol, 1.0 eq.) were mixed and heated to 85 °C for 1 h. The resulting brown solid was suspended in Et_2O (100 mL), filtered off, washed with additional Et_2O (2 x 70 ml) and dried *in vacuo*. The product was obtained as a beige, sand like solid (43.1 g, 90 %)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ = 8.90 (d, J = 5.6 Hz, 2H), 8.68 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 8.22 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H) ppm.

1,6-bis-(4-bromophenyl)-hexa-1,5-diene-3,4-dione (**18**)^[135,141]



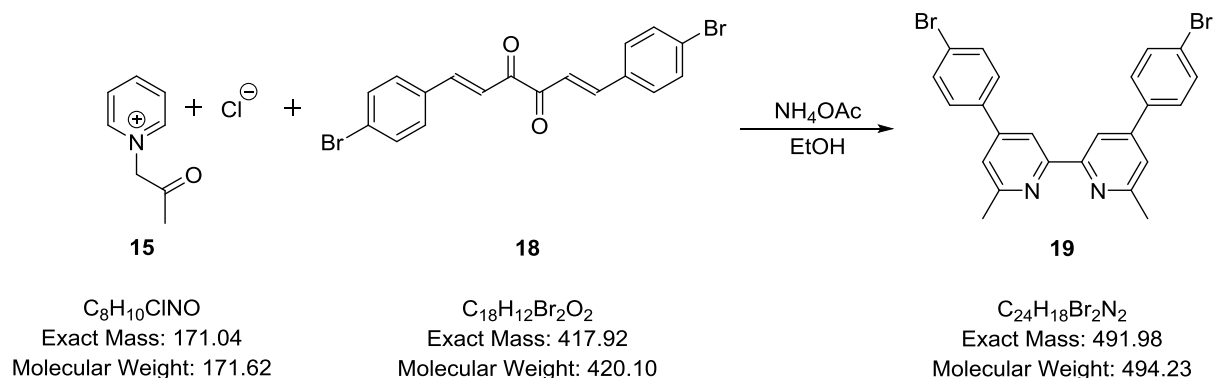
1,6-Bis-(4-bromophenyl)-hexa-1,5-diene-3,4-dione was prepared by a slightly modified method of Housecroft *et al.*,^[141] following the general approach of Kröhnke *et al.*^[135]

4-Bromo-benzaldehyde **16** (150.0 g, 810.7 mmol, 2.0 eq.) was dissolved in EtOH (abs., 300 mL) and piperidine (4.1 mL, 40.9 mmol, 0.1 eq.) was added. Diacetyl **17** (35.0 ml, 402.5 mmol, 1.0 eq.) dissolved in absolute ethanol (abs., 225 mL) was added with a dropping funnel over a period of 35 minutes. After complete addition, the obtained solution was stirred at 55 °C for 40 h. The solution was cooled to 0 °C with an ice bath and the obtained precipitate was collected, washed with Et₂O (3 x 50 mL) and dried *in vacuo*. The product was obtained as a light yellow solid (25.7 g, 15 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.80 (d, J = 16.1 Hz, 2H), 7.52-7.58 (m, 8H), 7.49 (d, J = 16.1 Hz, 2H) ppm.

Experimental section

4,4'-Bis-(4-bromophenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (**19**)^[135,141]

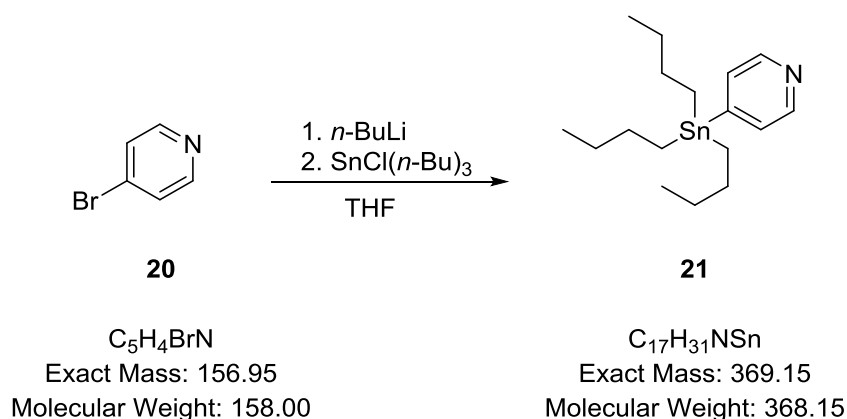


4,4'-Bis-(4-bromophenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine was prepared by a slightly modified method of Housecroft *et al.*,^[141] following the general approach of Kröhnke *et al.*^[135]

(2-Oxo-propyl)-pyridinium chloride **15** (21.0 g, 122.5 mmol, 2.0 eq.), 1,6-bis-(4-bromophenyl)-hexa-1,5-diene-3,4-dione **18** (25.7 g, 61.2 mmol, 1.0 eq.) and ammonium acetate (47.2 g, 612.3 mmol, 10.0 eq.) were suspended in EtOH (abs., 1.5 L) and heated to reflux for 16 h. The obtained red solution was allowed to cool to room temperature and the obtained precipitate was filtered off, washed with Et₂O (3 x 120 mL) and dried *in vacuo* to obtain the product as a light grey solid (18.3 g, 60 %).

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.51 (s br, 2H), 7.64 (s br, 8H), 7.38 (s br, 2H), 2.73 (s, 6H) ppm.

4-(Tri-*n*-butylstannyl)-pyridine (**21**)^[142]



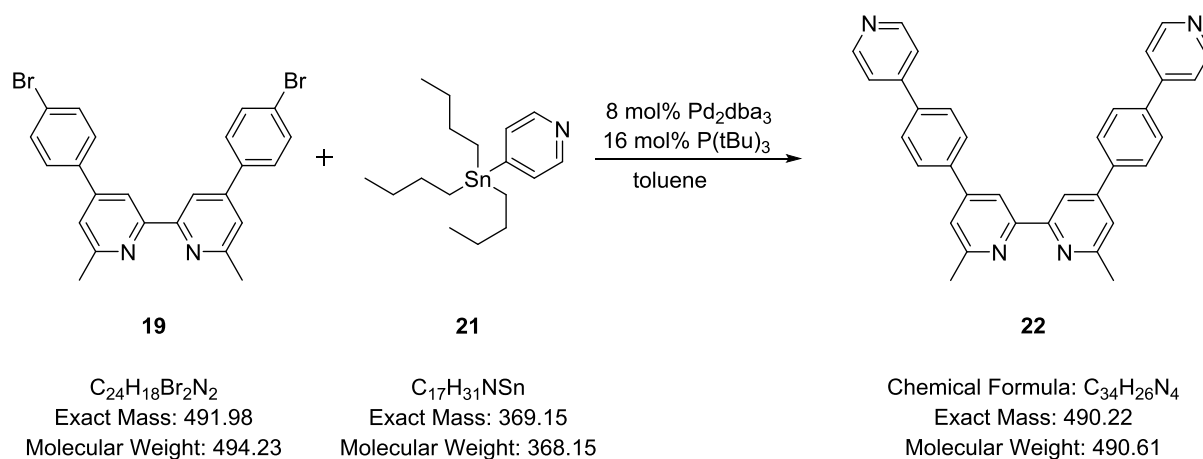
4-(Tri-*n*-butylstannyl)-pyridine was prepared by the slightly modified method of Koch *et al.*^[142]

4-Bromo-pyridine **20** (2.0 g, 12.8 mmol, 1.0 eq.) was freshly extracted from the corresponding hydrochloride: The salt was dissolved in H₂O (80 mL) and adjusted to pH ~ 9 using saturated, aqueous Na₂CO₃-solution, the obtained mixture was extracted with Et₂O (4 x 70 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. **20** was dissolved in dry, deaerated THF under Ar and the obtained solution was cooled to -78 °C using a Isopropanol-Dry ice bath. *n*-Buli (2.5 M solution in Hexane, 5.7 mL, 14.1 mmol, 1.1 eq.) was added drop wise over a period of 20 minutes. After complete addition, the mixture was stirred at -78 °C for 90 minutes. SnCl(*n*-Bu)₃ (3.8 mL, 14.1 mmol, 1.1 eq.) was added over a period of 15 minutes and the solution was allowed to warm to room temperature slowly and stirred for additional 16 h. Afterwards, H₂O (50 mL) was added, the layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (3 x 50 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, *n*-hexane-EtOAc 4:1), yielding the product (TLC: *n*-hexane-EtOAc 4:1, R_f = 0.40, UV-detection) as a light yellow oil (620.0 mg, 13 %). The product was used immediately for the subsequent reaction.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.44 (dd, *J* = 4.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 7.38 (dd, *J* = 4.2 Hz, 1.5 Hz, 2H), 1.51-1.57 (m, 6H), 1.31-1.38 (m, 6H), 1.09-1.13 (m, 6H), 0.90 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H) ppm.

Experimental section

4,4'-Bis(4-(4-pyridyl)-phenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin (**22**)

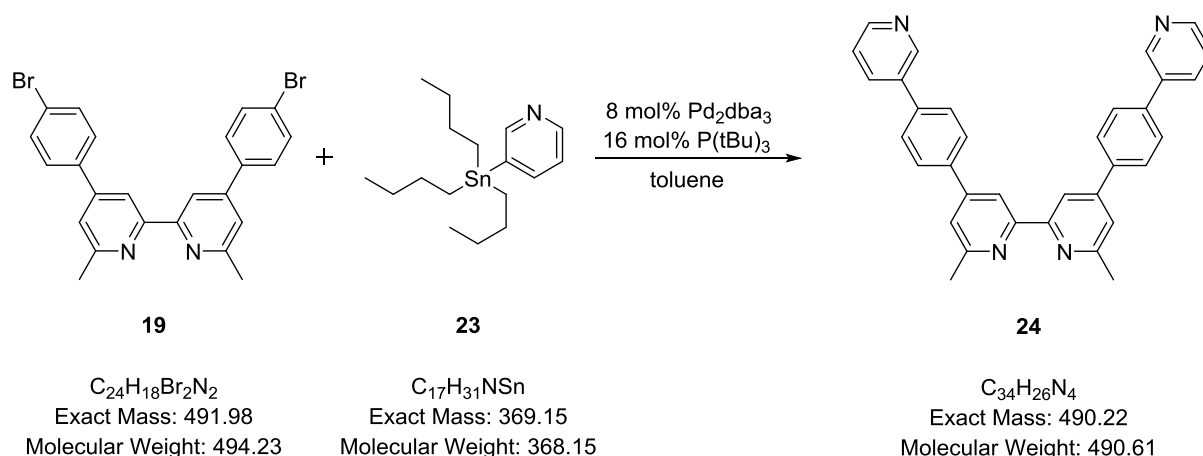


4,4'-Bis-(4-bromophenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine **19** (416.0 mg, 0.8 mmol, 1.0 eq.), 4-(Tri-*n*-butylstannyl)-pyridine **21** (620.0 mg, 1.7 mmol, 2.0 eq.) and Pd₂dba₃ (30.7 mg, 67.3 μmol, 0.08 eq.) were dissolved in dry toluene (60 mL) and deaerated with three *freeze-pump-thaw*-cycles. P(*t*Bu)₃ (13.6 mg, 134.7 μmol, 0.16 eq.) was added in dry, deaerated toluene (5 mL) and the solution was heated to reflux for 70 h. After cooling to room temperature, the solution was filtered and H₂O (100 mL) was added. The pH of the solution was adjusted to ~ 9 using a saturated, aqueous Na₂CO₃-solution and was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-MeOH 50:1). The product (TLC: CH₂Cl₂-MeOH 25:1; R_f = 0.09, UV-detection) was obtained as light yellow solid (128 mg, 31 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.59 (dd, *J* = 5.0 Hz, 1.5 Hz, 4H), 4.45 (s, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 7.68 (dd, *J* = 4.5 Hz, 1.5 Hz, 4H), 7.55 (s, 2H), 2.70 (s, 6H) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 491.2 (100, [M+H]⁺).

4,4'-Bis(4-(3-pyridyl)-phenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridin (**24**)



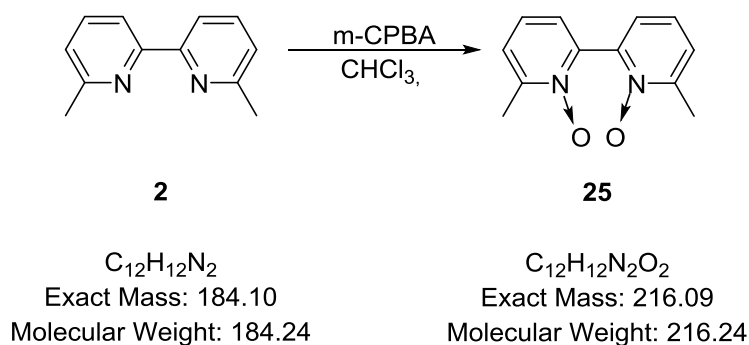
4,4'-Bis-(4-bromophenyl)-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine **19** (1.7 g, 3.3 mmol, 1.0 eq), 3-(Tri-*n*-butylstannyl)-pyridine **23** (2.1 mL, 6.7 mmol, 2.0 eq.) and Pd₂dba₃ (243.0 mg, 266.0 μmol, 0.08 eq.) were dissolved in dry toluene (130 mL) and deaerated with three freeze-pump-thaw-cycles. P(^tBu)₃ (108.0 mg, 532.0 μmol, 0.16 eq.) was added in dry, deaerated toluene (5 mL) and the solution was heated to reflux for 70 h. After cooling to room temperature, the solution was filtered and H₂O (100 mL) was added. The pH of the solution was adjusted to ~ 9 using a saturated, aqueous Na₂CO₃-solution and was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-MeOH 50:1). The product (TLC: CH₂Cl₂-MeOH 9:1; R_f = 0.15, UV-detection) was obtained as light yellow solid (363 mg, 22 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.85 (s, 2H), 8.53 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.47 (s, 2H), 8.02-8.08 (m, 2H), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.54 (s, 2H), 7.45-7.55 (m, 2H), 2.71 (s, 6H) ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 491.2 (100, [M+H]⁺).

Experimental section

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide (**25**)^[143]

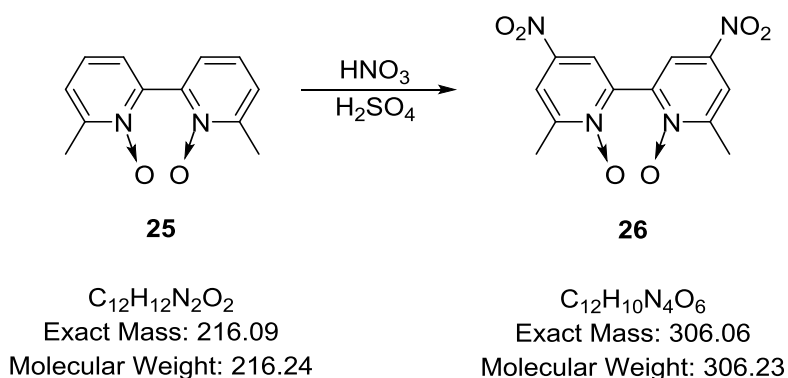


6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide was prepared by a slightly modified method of Bechara *et al.*^[143]

6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine **2** (5.0 g, 27.1 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in chloroform (400 mL) and a solution of *m*-CPBA (77 wt-% in H₂O, 15.8 g, 70.5 mmol, 2.6 eq.) in chloroform (300 mL) was added dropwise under ice bath cooling over a period of 3 h. After complete addition, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 20 h. Afterwards saturated, aqueous Na₂S₂O₃-solution (15 mL) was added and the solution was stirred vigorously for 30 minutes, followed by the addition of saturated, aqueous NaHCO₃-solution (50 mL) and further 30 minutes stirring. The organic layer was separated, dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-MeOH, gradient 50:1 → 9:1). The product (TLC: CH₂Cl₂-MeOH 9:1; R_f = 0.36) was obtained as a light yellow solid (5.6 g, 95 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 7.31-737 (m, 4H), 7.22 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.49 (s, 6H) ppm.

6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide (25)^[144]



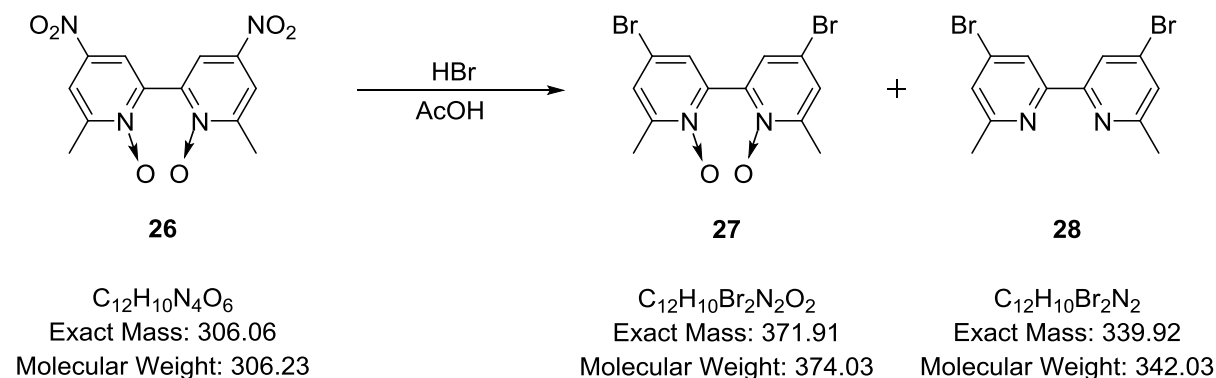
6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide was prepared by a slightly modified method of Kirsanov *et al.*^[144]

6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide **24** (5.6 g, 25.7 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in H_2SO_4 (conc., 50 mL) and HNO_3 (conc., 17 mL) was added dropwise over a period of 20 minutes. After complete addition, the reaction mixture was stirred at 100 °C for 4 h. Afterwards, the solution was allowed to cool to room temperature, poured onto ice (200 g) and adjusted to pH ~ 9 using aqueous NaOH-solution (10 %). The obtained precipitate was collected, washed with ice cold H_2O and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (6.6 g, 84 %).

1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 8.60 (s, 2H), 8.53 (s, 2H), 2.48 (s, 6H) ppm.

Experimental section

4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide (**27**) + 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (**28**)



4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide and 4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine were prepared by a slightly modified method of Kirsanov *et al.*^[144]

6,6'-Dimethyl-4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide **26** (6.6 g, 21.6 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in a solution of HBr in AcOH (33 wt-%, 150 mL) and stirred at 90 °C for 44 h. After cooling to room temperature, the solution was adjusted to pH ~ 9 using aqueous NaOH-Solution (10 %) and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 150 mL). The combined organic layers were dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated. The crude products were submitted to column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 -MeOH, gradient 50:1 → 9:1). The products (**27**: TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 9:1; R_f = 0.23; **28**: TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 9:1; R_f = 0.41) were obtained as light yellow solids (**27**: 1.40 g, 19 %; **28**: 1.27 g, 16 %).

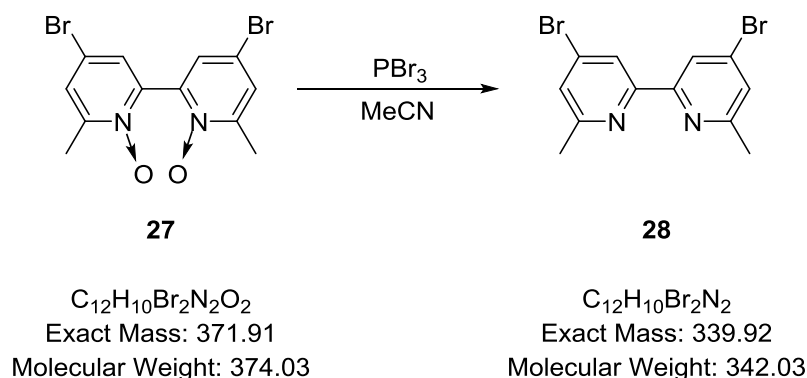
1H -NMR (**27**, DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 7.92 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 2.36 (s, 6H) ppm.

1H -NMR (**28**, CH_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 8.43 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 2.58 (s, 6H) ppm.

MS (**27**, ESI⁺): m/z (%) = 374.9 (100, [M+H]⁺, Br-pattern).

MS (**28**, ESI⁺): m/z (%) = 342.9 (100, [M+H]⁺, Br-pattern), 364.9 (32, [M+Na]⁺, Br-pattern).

4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (28)

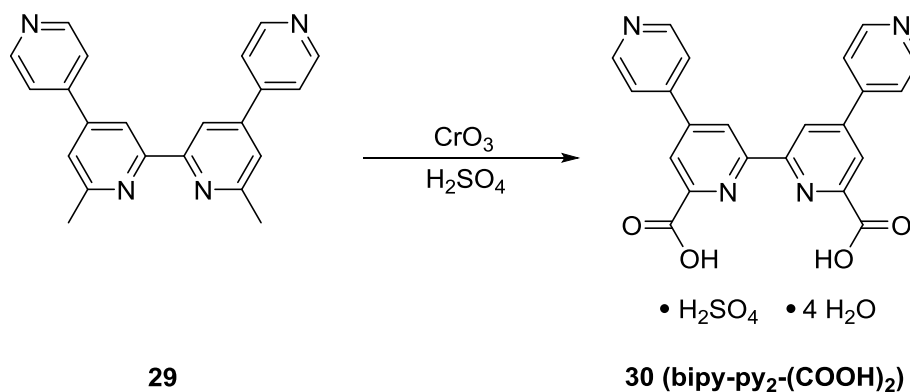


4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine was prepared by a slightly modified method of Kirsanov *et al.*^[144]

4,4'-Dibromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine-di-*N,N'*-oxide **27** (1.4 g, 3.7 mmol, 1.0 eq.) was suspended in Acetonitrile and PBr_3 (7.0 mL, 73.1 mmol, 20.0 eq.) was added dropwise. The obtained light yellow solution was heated to reflux for 24 h. The solution was allowed to cool to room temperature and was poured onto ice. The pH of the mixture was adjusted to ~ 9 using saturated, aqueous Na_2CO_3 -solution and extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The product was obtained as a light yellow solid (737.0 mg, 59 %).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.40$ (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 2.60 (s, 6H) ppm.

4,4'-Bis-(4-pyridyl)-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid / bipy-py₂-(COOH)₂ (30)



$C_{22}H_{18}N_4$
Exact Mass: 338.15
Molecular Weight: 338.41

$C_{22}H_{14}N_4O_4$
Exact Mass: 398.10
Molecular Weight: 398.38

6,6'-Dimethyl-4,4'-bis-(4-pyridyl)-2,2'-bipyridine **29** (641.0 mg, 1.9 mmol, 1.0 eq.) was added in portions to H₂SO₄ (conc., 10 mL) under vigorous stirring. After heating the obtained solution to 65 °C (internal temperature), CrO₃ (834.0 mg, 8.3 mmol, 4.4 eq.) was added in portions in a way that the solution temperature did not exceed 70 °C. After complete addition the green solution was stirred at 70 °C for 3 h. The solution was cooled to room temperature, poured onto ice (100 g) and stored at 4 °C for 24 h. The obtained precipitate was filtered off, washed with ice cold water and dried *in vacuo*. The product was obtained as a colorless solid (612.0 mg, 81 %).

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 9.18 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H) 8.97 (d, *J* = 6.2 Hz, 4H), 8.59 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.30 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H) ppm.

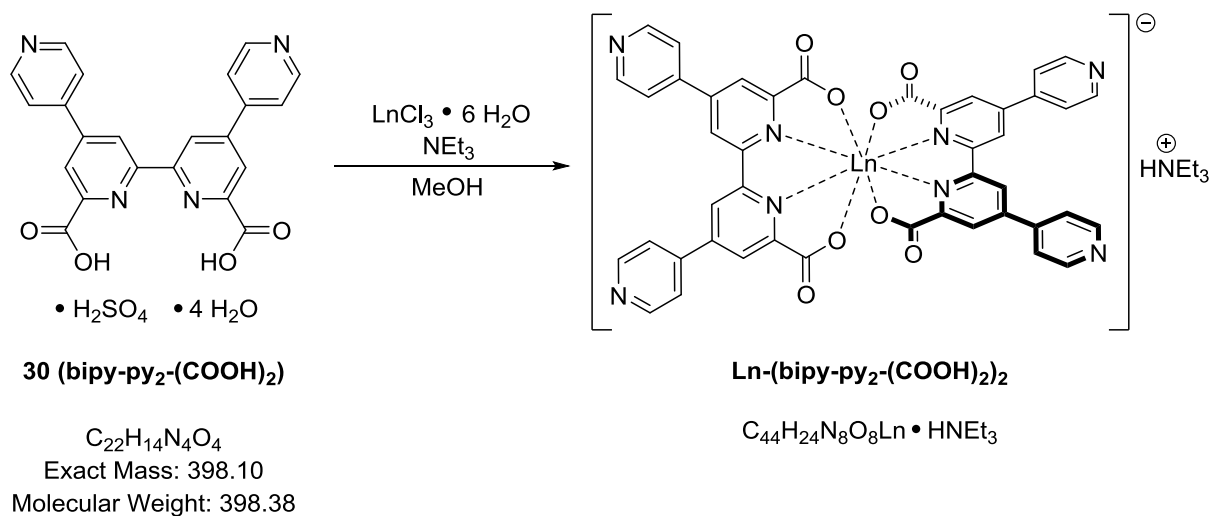
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100.6 MHz): δ = 165.4, 155.2, 149.6 145.9, 145.3, 145.0, 124.6, 123.7, 122.6, 119.6 ppm.

MS (ESI⁺): *m/z* (%) = 399.0 (100, [M+H]⁺),

Elemental analysis calculated (C₂₂H₁₄N₄O₄ • H₂SO₄ • 4 H₂O): C, 46.48; H, 4.26; N, 9.86; S, 5.64; Found: C, 46.38; H, 4.49; N, 9.69; S, 5.49.

9.10 Complexes [Ln-(bipy-py₂-(COOH)₂)₂]

General procedure:



4,4'-(4-pyridyl)-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid **30** (2.0 eq.) and the lanthanoid chloride hexahydrate (1.0 eq.) were suspended in dry MeOH (1.0 mL / 12.5 μmol **30**) and NEt₃ (10.0 eq.) was added. The obtained solution was stirred at room temperature for 2 h. The precipitate was collected, washed with ice cold, dry MeOH and dried *in vacuo*.

[Er-(bipy-py₂-(COOH)₂)₂]

bipy-py₂-(COOH)₂ **30** (100.0 mg, 175.9 μmol), ErCl₃ · 6 H₂O (33.6 mg, 88.0 μmol), NEt₃ (122.6 μL , 879.5 μmol).

Yield: 82.0 mg (85 %) light pink solid.

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 8.64 (s br), 7.00 (s br), 4.60 (s br), 3.12 (s br), 1.29 (s br) ppm.

MS (ESI): m/z (%) = 958.5 (100, [M]⁺, Er-pattern).

[Yb-(bipy-py₂-(COOH)₂)₂]

bipy-py₂-(COOH)₂ **30** (100.0 mg, 175.9 μmol), YbCl₃ · 6 H₂O (34.3 mg, 88.0 μmol), NEt₃ (122.6 μL, 879.5 μmol).

Yield: 79.0 mg (82 %) colorless solid.

¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 18.90 (s br, 4H), 9.02 (s br, 16H), 7.58 (s br, 4H), 3.13 (s br, 6H), 1.27 (s br, 9H) ppm.

MS (ESI⁻): *m/z* (%) = 966.3 (100, [M]⁻, Yb-pattern).

[Lu-(bipy-py₂-(COOH)₂)₂]

bipy-py₂-(COOH)₂ **30** (50.0 mg, 87.9 μmol), LuCl₃ · 6 H₂O (18.0 mg, 44.0 μmol), NEt₃ (61.3 μL, 439.7 μmol).

Yield: 42.0 mg (87 %) light yellow solid.

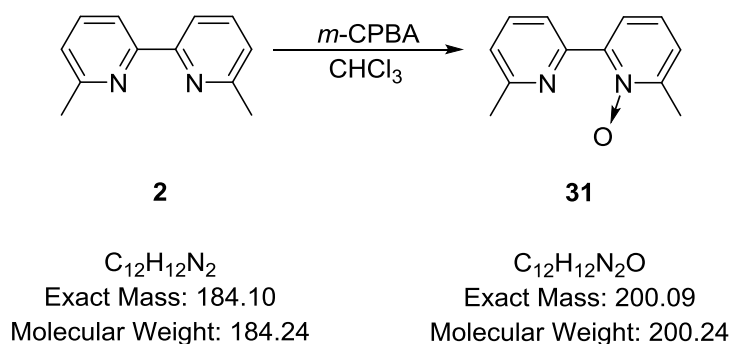
¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): δ = 9.40 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.78 (dd, *J* = 4.6 Hz, 1.6 Hz, 8H), 8.52 (d, *J* = 1.2 Hz, 4H), 8.10 (dd, *J* = 4.6 Hz, 1.6 Hz, 8H), 3.14 (s br, 6H), 1.28 (t, *J* = 6.9 Hz, 9H) ppm.

MS (ESI⁻): *m/z* (%) = 967.4 (100, [M]⁻).

Elemental analysis calculated (C₄₄H₂₄N₈O₈Lu · HNEt₃ · 6 H₂O · CH₃OH): C, 50.62; H, 4.66; N, 10.42; Found: C, 50.48; H, 4.94; N, 10.40.

9.11 Monosubstituted Bipyridine derivatives

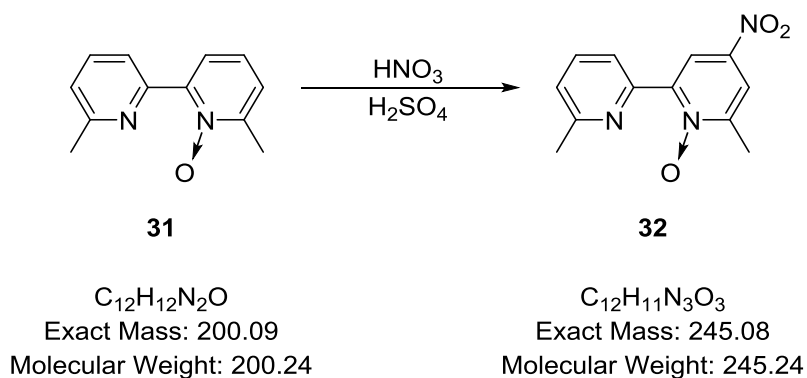
6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine-*N*-oxide (31)



6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine **2** (8.6 g, 46.9 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in $CHCl_3$ (250 mL) and a solution of *m*-CPBA (77 wt-% in H_2O , 10.5 g, 46.9 mmol, 1.0 eq.) in $CHCl_3$ (200 mL) was added dropwise under ice bath cooling over a period of 2 h. After complete addition, the reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 24 h. Afterwards, saturated, aqueous $Na_2S_2O_3$ -solution (10 mL) was added and the reaction mixture was stirred vigorously for 30 minutes, followed by the addition of saturated, aqueous $NaHCO_3$ -solution (50 mL) and further 30 minutes stirring. The layers were separated, the organic layer was dried over $MgSO_4$ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 -MeOH, gradient 50:1 \rightarrow 9:1). The product (TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 9:1; $R_f = 0.43$) was obtained as a light yellow solid (8.3 g, 89 %).

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 8.59$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.02 (dd, $J = 6.8$ Hz, 3.7 Hz, 1H), 7.74 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.28-7.32 (m, 2H), 7.23 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 2.65 (s, 3H), 2.61 (s, 3H) ppm.

6,6'-Dimethyl-4-nitro-2,2'-bipyridine-*N*-oxide (32)

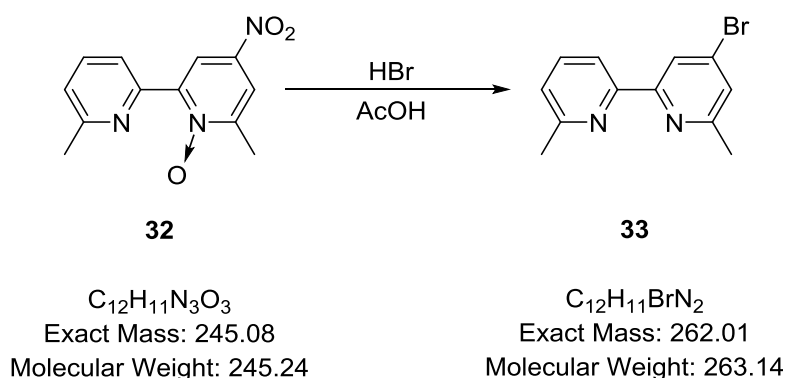


6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridine-*N*-oxide **31** (8.3 g, 41.5 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in H_2SO_4 (conc., 50 mL) and HNO_3 (conc., 17 mL) was added dropwise over a period of 20 minutes. After complete addition, the reaction mixture was heated to 100 °C for 4 h. The solution was allowed to cool to room temperature, poured onto ice (200 g) and the pH adjusted to ~ 10 using aqueous NaOH-solution (10 wt-%). The precipitate was collected, washed with ice cold H_2O and dried *in vacuo*. The product was obtained as a yellow solid (9.1 g, 90 %).

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 250 MHz): δ = 8.93 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 8.59 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.10 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 7.75 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 2.64 (s, 3H), 2.58 (s, 3H) ppm.

Experimental section

4-Bromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine (33)

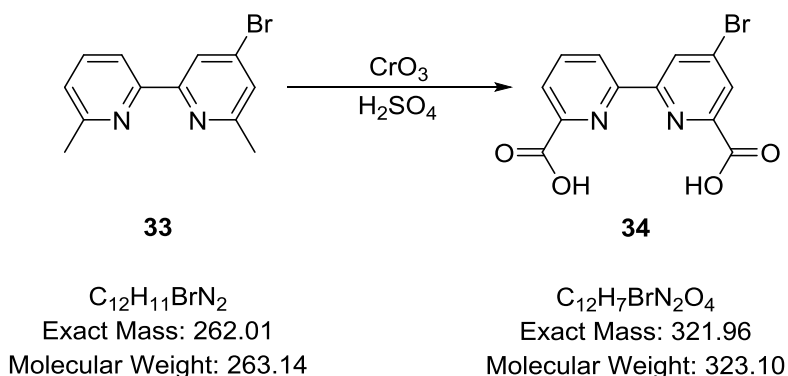


6,6'-Dimethyl-4-nitro-2,2'-bipyridine-*N*-oxide **32** (9.1 g, 37.2 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in a solution of HBr in AcOH (33 wt-%, 100 mL) and heated to 90 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the reaction mixture was adjusted to pH ~ 10 using aqueous NaOH-solution (10 %). The solution was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 150 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-MeOH 100:1). The product (TLC: CH₂Cl₂-MeOH 50:1; R_f = 0.33) was obtained as light yellow solid (3.7 g, 40 %).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.44 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.70 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.35 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.19 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 2.60 (s, 3H), 2.58 (s, 3H) ppm.

MS (ESI+): *m/z* (%) = 262.9 (100, [M+H]⁺, Br-pattern), 284.9 (39, [M+Na]⁺, Br-pattern).

4-Bromo-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid (**34**)



4-Bromo-6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine **33** (3.7 g, 14.1 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in in H_2SO_4 (conc., 45 mL) and the solution was heated to 65 °C. CrO_3 (6.2 g, 61.8 mmol, 4.4 eq.) was added in portions in a way that the temperature of the reaction mixture did not exceed 70 °C. After the addition was completed, the reaction mixture was stirred at 70 °C for 2 h. The solution was cooled to room temperature, poured onto ice (130 g) and stored at 4 °C overnight for precipitation. The precipitate was collected, washed with ice cold H_2O (25 mL) and dried *in vacuo*. The product was obtained as a colorless solid (3.6 g, 74 %).

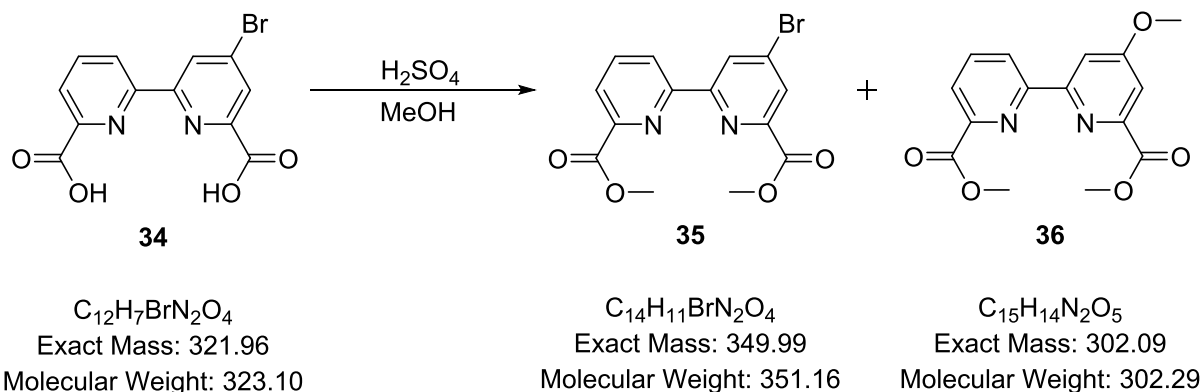
1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 9.02 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.72 (dd, J = 7.6, 1.4 Hz, 1H), 8.28 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.17-8.24 (m, 2H) ppm.

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 101.6 MHz): δ = 165.5, 164.7, 155.7, 153.0, 149.5, 147.9, 139.3, 134.5, 127.9, 126.7, 125.7, 124.5 ppm.

MS (ESI+): m/z (%) = 360.3 (100, $[M+Na]^+$, Br-pattern).

Experimental section

4-Bromo-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester (35), 4-Methoxy-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester (36)



4-Bromo-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid **34** (2.7 g, 8.3 mmol, 1.0 eq.) was suspended in MeOH (100 mL), H_2SO_4 (10 mL) was added and the suspension was heated to reflux for 24 h. The obtained solution was allowed to cool to room temperature and H_2O (70 mL) was added. The pH of the solution was adjusted to ~ 10 using saturated, aqueous Na_2CO_3 -solution and extracted with CHCl_3 (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 -MeOH 100:1). The methoxy substituted byproduct **36** (TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 50:1; $R_f = 0.11$) was obtained as a colorless solid (1.2 g, 46 %). The product **35** (TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 50:1; $R_f = 0.23$) was obtained as a colorless solid (0.6 g, 22 %).

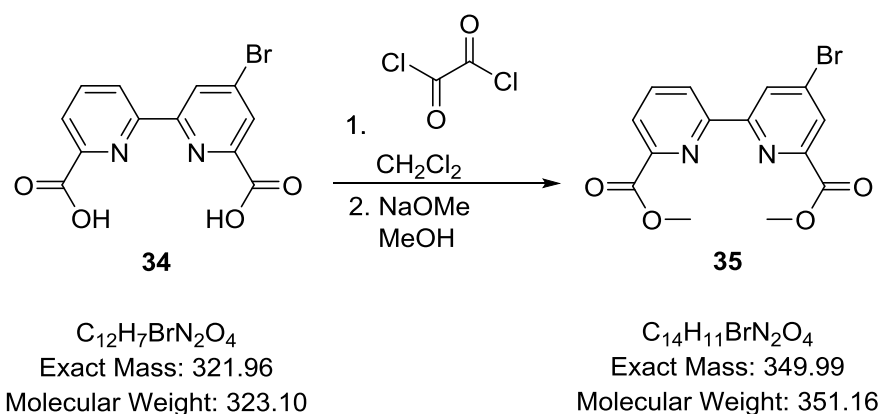
$^1\text{H-NMR}$ (**35**, CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 8.87$ (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.67 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1H), 8.30 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.16 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H), 8.02 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.01 (s, 6H) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (**36**, CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 8.66$ (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 8.13 (dd, $J = 7.7, 1.1$ Hz, 1H), 7.99 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 4.02 (s, 3H), 4.00 (s, 3H), 3.99 (s, 3H) ppm.

MS (**16**, ESI+): m/z (%) = 351.0 (22, $[\text{M}+\text{H}]^+$, Br-pattern), 373.0 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Br-pattern), 389.0 (25, $[\text{M}+\text{K}]^+$, Br-pattern).

MS (**17**, ESI+): m/z (%) = 303.0 (16, $[\text{M}+\text{H}]^+$), 325.0 (100, $[\text{M}+\text{Na}]^+$), 341.0 (28, $[\text{M}+\text{K}]^+$).

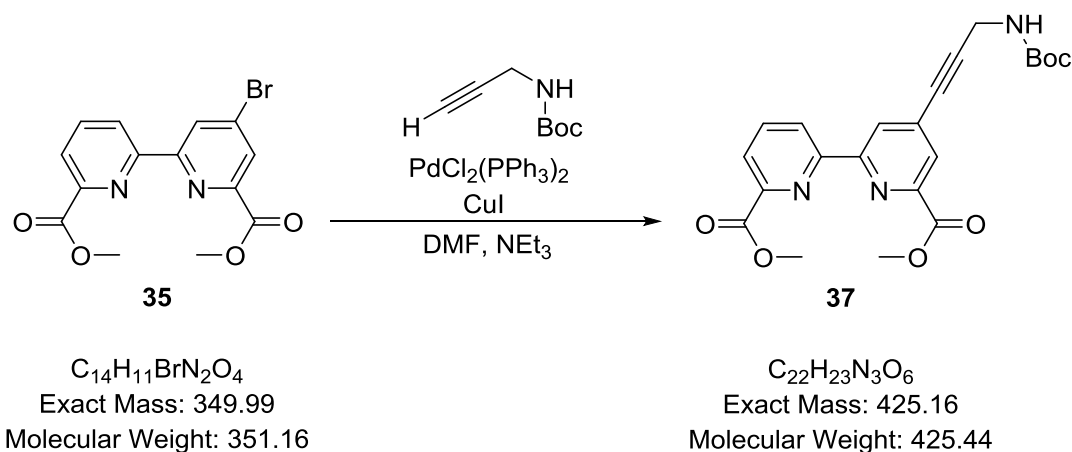
Alternative synthesis pathway for 4-Bromo-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester (**35**)



4-Bromo-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarboxylic acid **34** (1.0 g, 3.1 mmol, 1.0 eq.) was suspended in dry, deaerated CH_2Cl_2 (50 mL) under Ar and oxalyl chloride (0.8 mL, 9.3 mmol, 3.0 eq.) was added dropwise via syringe. The reaction mixture was heated to reflux for 3 h. After cooling to room temperature, the solvent was removed *in vacuo*. The residue was treated with dry CH_2Cl_2 (50 mL), the resulting mixture was stirred at room temperature for 5 minutes and the solvent was removed *in vacuo*. The residue was dried *in vacuo* at 40 °C for 1 h. Under ice bath cooling, a solution of sodium methanolate in MeOH (0.5 M, solution of 220 mg (9.3 mmol, 3.0 eq.) Na in 20 mL dry, deaerated MeOH) was added dropwise over a period of 5 minutes. The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for 30 minutes. The mixture was diluted with CH_2Cl_2 (70 mL) and H_2O (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 -MeOH 100:1). The product (TLC: CH_2Cl_2 -MeOH 50:1; $R_f = 0.23$) was obtained as a colorless solid (630.0 mg, 58 %).

Experimental section

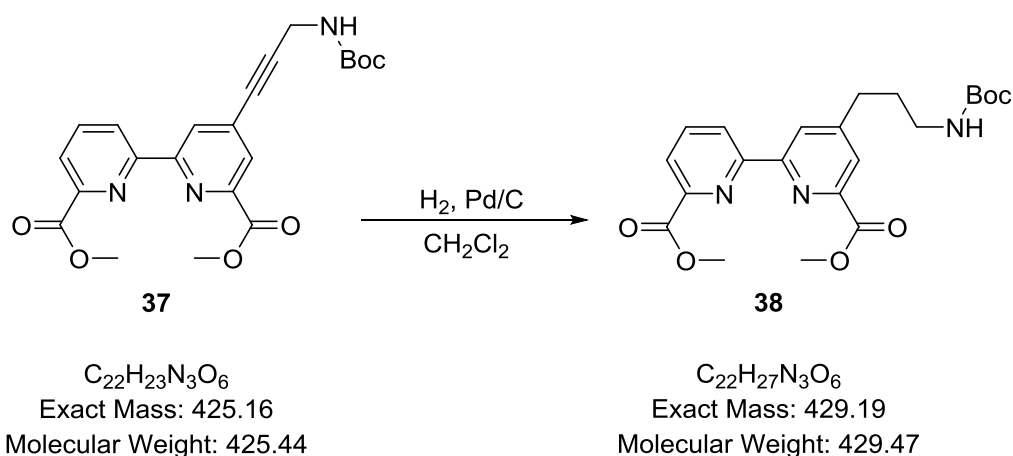
4-(*N*-Boc-propargylamine)-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester (**37**)



4-Bromo-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester **35** (1.0 g, 2.8 mmol, 1.0 eq.) was dissolved in a mixture of dry DMF (30 mL) and dry NEt₃ (12 mL) and the obtained solution was deaerated with three *freeze-pump-thaw*-cycles. *N*-Boc-propargylamine (663.0 mg, 4.3 mmol, 1.5 eq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (198.0 mg, 0.3 mmol, 0.1 eq.) and CuI (109 mg, 0.6 mmol, 0.2 eq.) were degassed *in vacuo* for 30 minutes. The solids were added to the solution of **35** under Ar and the obtained mixture was heated to 70 °C for 72 h. After cooling to room temperature, H₂O (25 mL) and saturated, aqueous Na₂CO₃-solution (15 mL) were added under atmospheric conditions. The solution was extracted with CHCl₃ (3 x 50 mL), the combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was evaporated. The crude product was submitted to column chromatography (silica gel, CH₂Cl₂-MeOH 100:1). The product (TLC: CH₂Cl₂-MeOH 25:1, R_f = 0.34) was obtained as a light orange solid (587.0 mg, 49 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.73 (s br, 1H), 8.72 (s br, 1H), 8.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.12 (s br, 1H), 8.00 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 4.22 (s, 1H), 4.05 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 1.49 (s, 9H) ppm.

4-(*N*-Boc-propylamine)-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester (**38**)



4-(*N*-Boc-propargylamine)-2,2'-bipyridine-6,6'-dimethyl ester **37** (587.0 mg, 13.8 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a mixture of dry MeOH (20 mL) and dry CH₂Cl₂ (20 mL) and Pd/C (10 %, 90 mg, 84.5 μmol Pd, 0.06 eq.) was added. The obtained suspension was deaerated with three *freeze-pump-thaw*-cycles and an atmosphere of H₂ (1 atm) was applied. The reaction mixture was stirred at room temperature for 16 h. After filtration over Celite to remove the catalyst, the solvent of the obtained solution was evaporated and the product was obtained as light yellow solid (542.0 mg, 92 %).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.75 (dd, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 1H), 8.55 (d, *J* = 1.5, 1H), 8.16 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.99 (t, *J* = 7.8, 1H), 4.05 (s, 3H), 4.03 (s, 3H), 3.21 (s br, 2H), 2.84 (t, *J* = 7.5, 2H), 1.94 (quin, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.45 (s, 9H) ppm.

10 Anhang / Appendix

10.1 Abkürzungsverzeichnis / List of abbreviations

BFC	bifunktioneller Chelator
br	breites Signal / broad signal
CPL	Zirkulär polarisierte Lumineszenz / circularly polarized luminescence
CPS	Impulse pro Sekunde / counts per second
CT	Computertomographie
d	Dublett / doublet
dd	Dublett von Dublett / doublet of doublet
δ	chemische Verschiebung / chemical shift
DMF	Dimethylformamid / Dimethylformamide
EA	Elementaranalyse
EnT	Energietransfer
ESI	Elektronensprayionisation / electron spray ionisation
J	Kopplungskonstante / coupling constant
ILCT	intra ligand charge transfer
ISC	Intersystem Crossing
λ	Wellenlänge / wavelength
λ_{em}	Emissionswellenlänge
λ_{ex}	Anregungswellenlänge
LMCT	ligand to metal charge transfer
m	Multiplett / multiplet
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure / <i>meta</i> -Chloroperoxybenzoic acid
MeCN	Acetonitril / Acetonitrile
MLCT	metal to ligand charge transfer
MRT	Magnetresonanztomographie

MS	Massenspektrometrie / mass spectrometry
NMR	Kernresonanz / nuclear magnetic resonance
PET	Positronenemissionstomographie
q	Quartett / quartet
quin	Quintett / quintet
s	Singulett /singulet
S ₀	elektronischer Grundzustand
S ₁	angeregter Singulettzustand
SPECT	single photon emission computed tomography
t	Triplett / triplet
T ₁	angeregter Triplettzustand
τ_{obs}	Lumineszenzlebenszeiten
THF	Tetrahydrofuran
TLC	Dünnschichtchromatographie / thin layer chromatography
Φ_{abs}	absolute Quantenausbeute

10.2 NMR-Spektren / NMR spectra

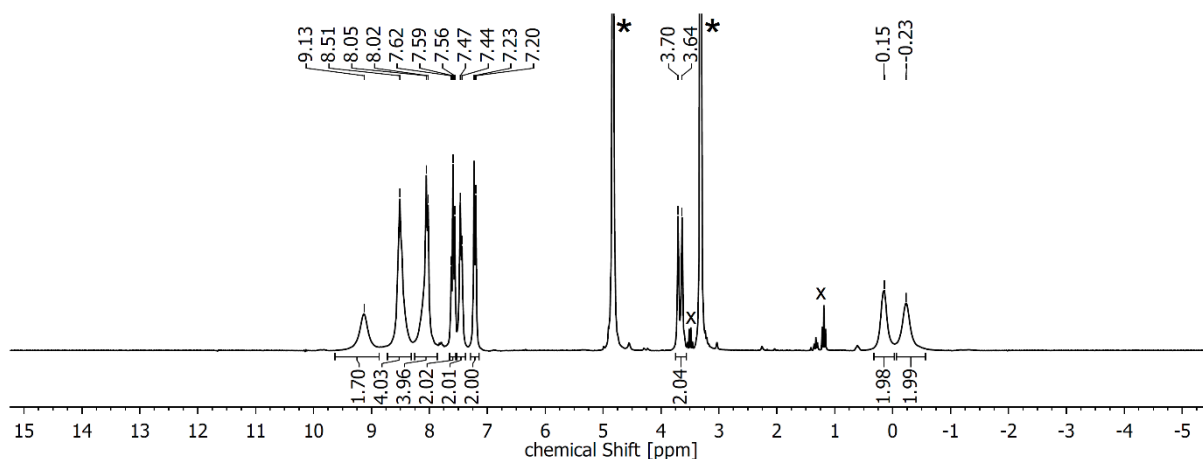


Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum von **en-pypa-Sm** (CD_3OD , 400 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

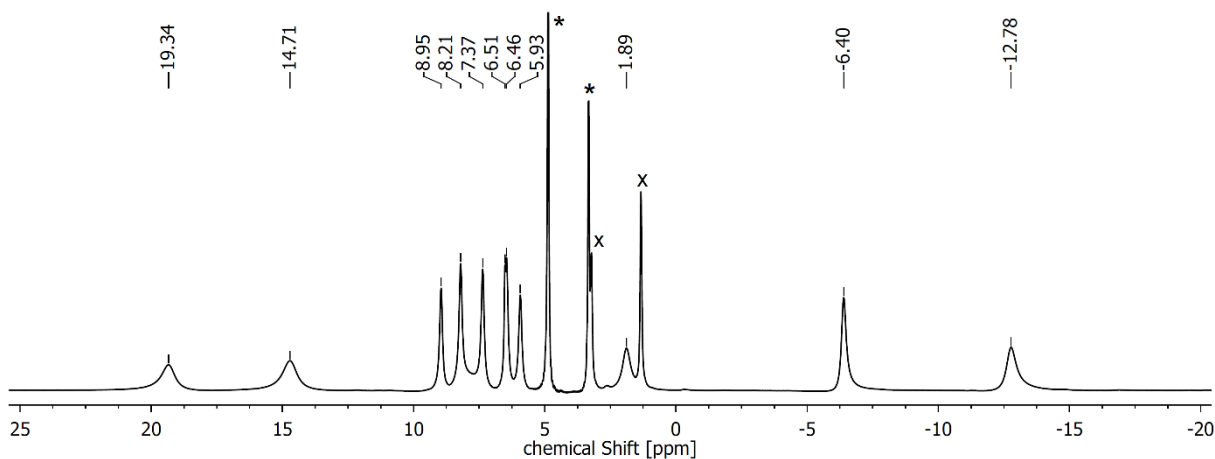


Abbildung 115: ^1H -NMR-Spektrum von **en-pypa-Eu** (CD_3OD , 400 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

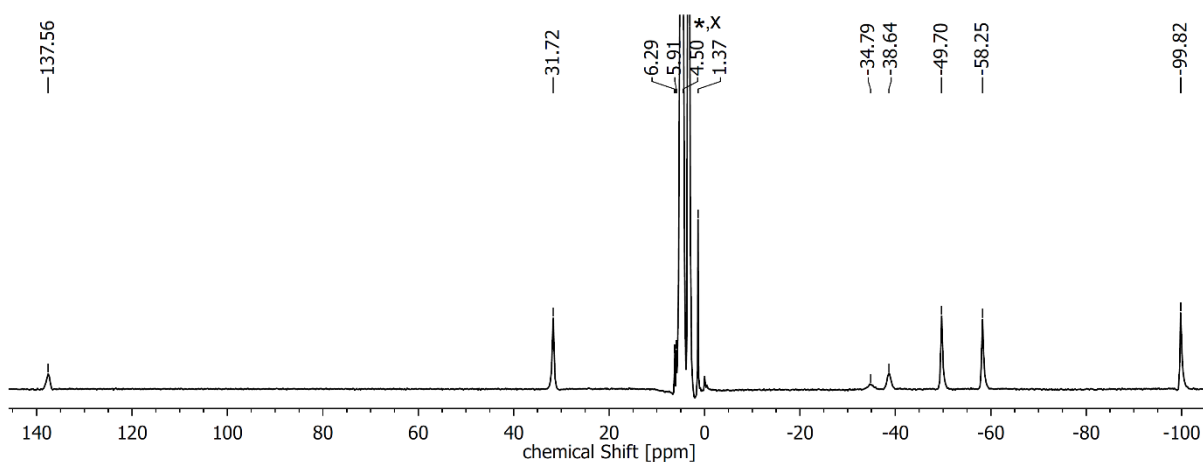


Abbildung 116: ^1H -NMR-Spektrum von **en-pypa-Tb** (CD_3OD , 400 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

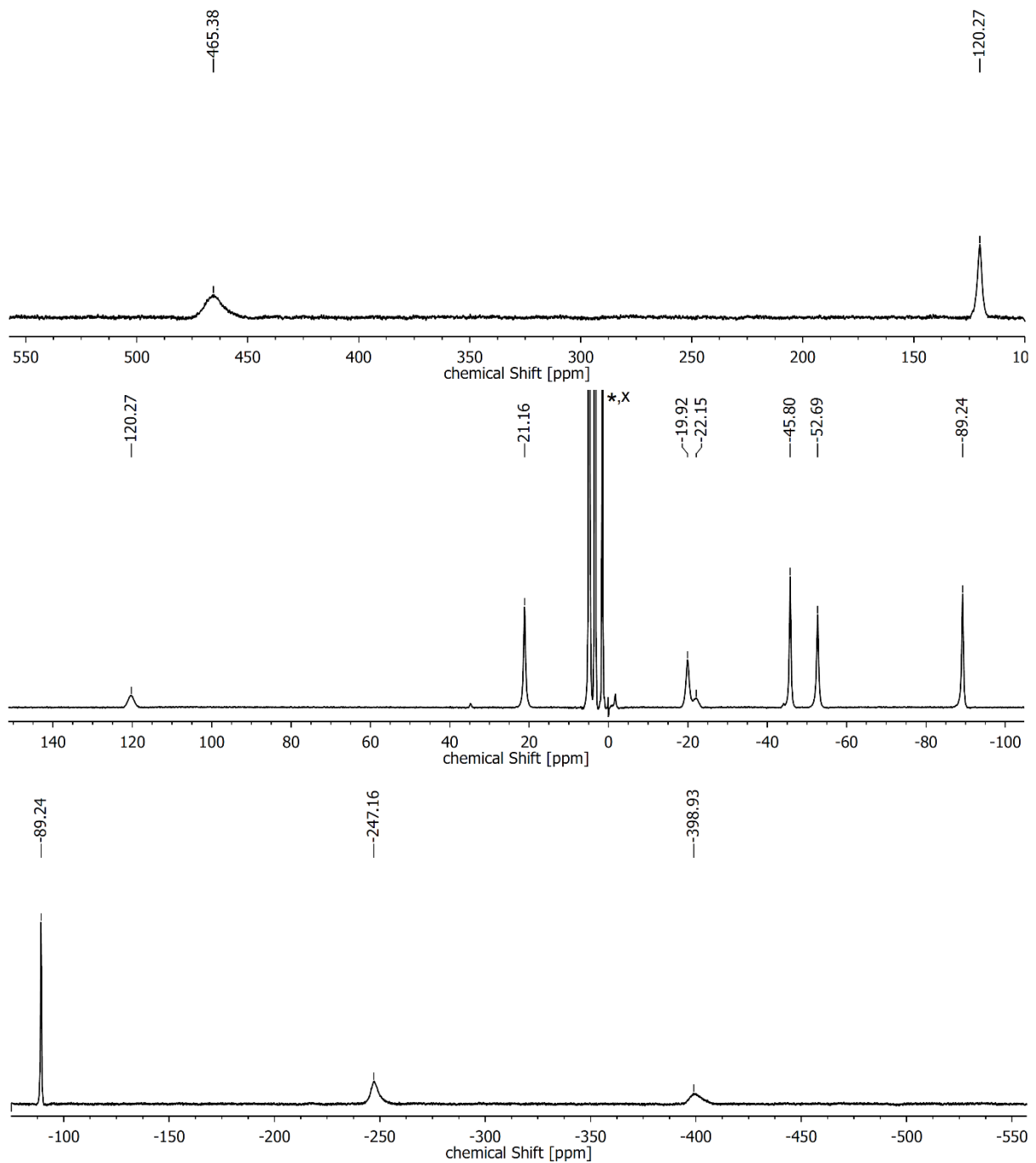


Abbildung 117: ^1H -NMR-Spektrum von **en-pypa-Dy** (CD_3OD , 500 MHz). Das Spektrum wurde in drei Teilen aufgenommen und die jeweils am weitesten im Hoch- beziehungsweise Tieffeld liegenden Signale des mittleren Spektrums als Referenz für die Aufnahmen im Hoch- und Tieffeld genutzt. * = Rest-protonen aus CD_3OD / HDO , x = Et_2O .

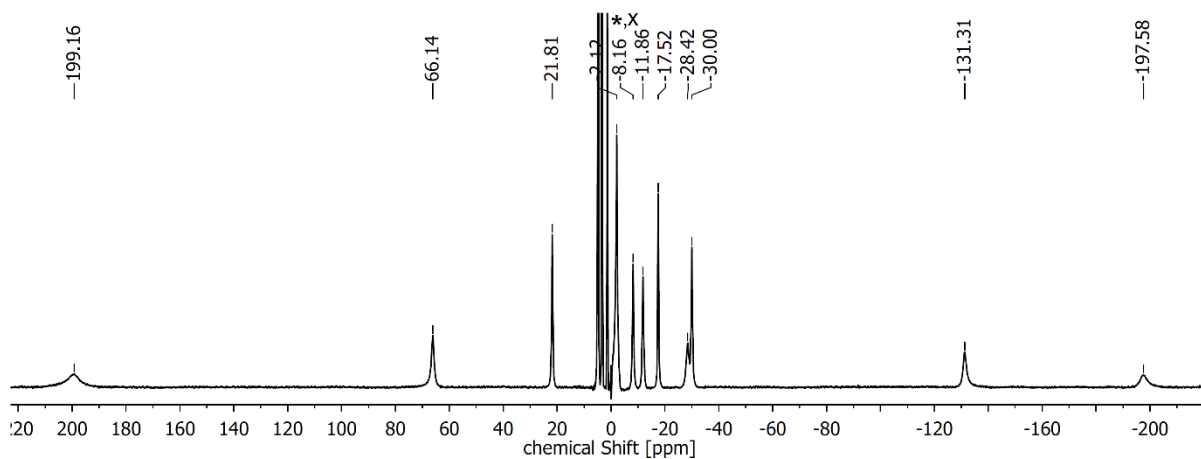


Abbildung 118: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **en-pypa-Ho** (CD_3OD , 500 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

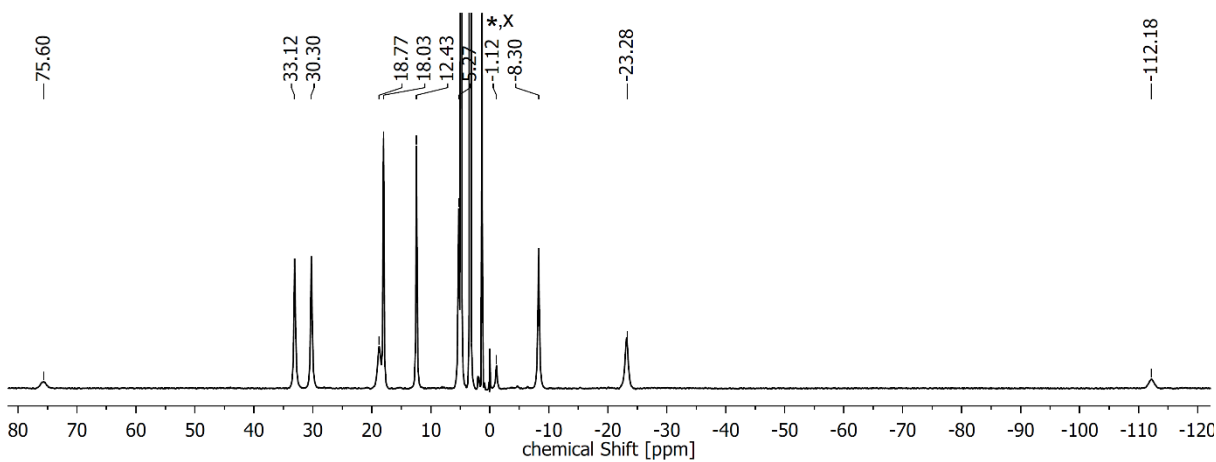


Abbildung 119: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **en-pypa-Er** (CD_3OD , 500 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

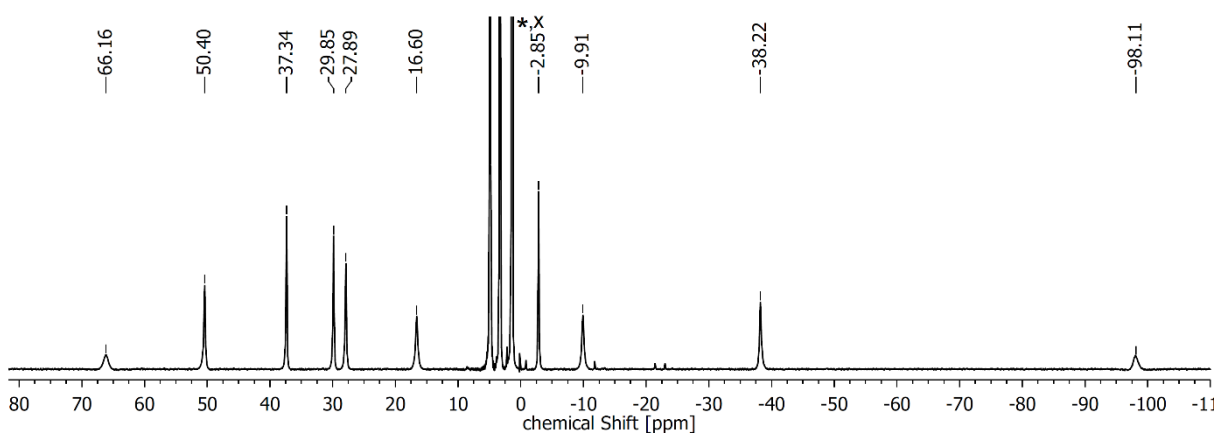


Abbildung 120: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **en-pypa-Tm** (CD_3OD , 400 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

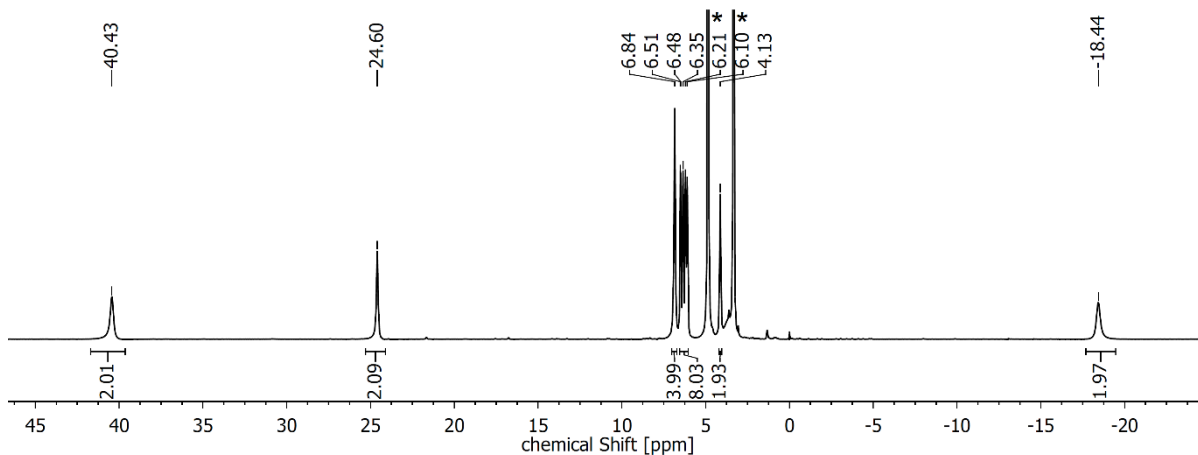


Abbildung 121: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **en-pypa-Yb** (CD_3OD , 200 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O .

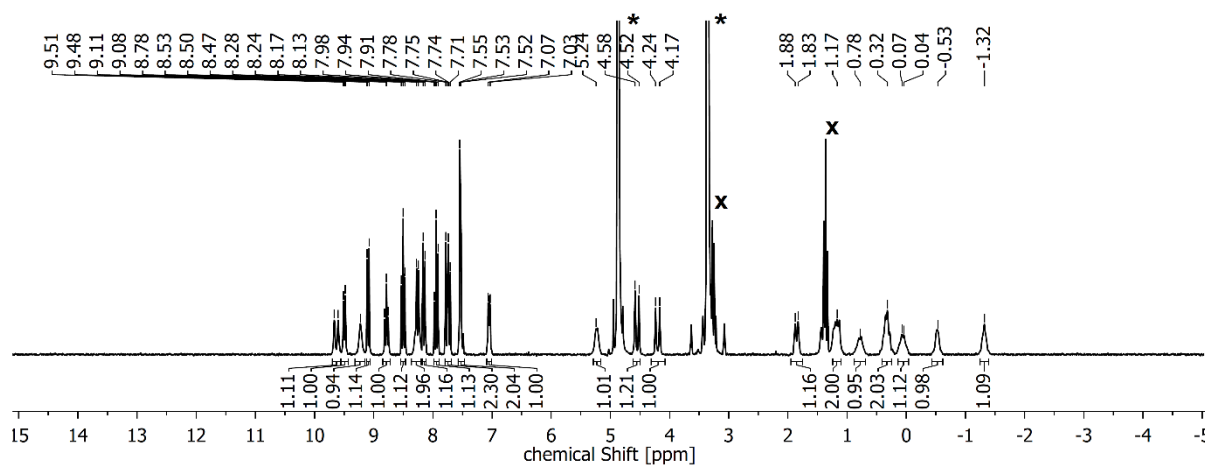


Abbildung 122: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **R,R-cy-pypa-Sm** (CD_3OD , 400 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

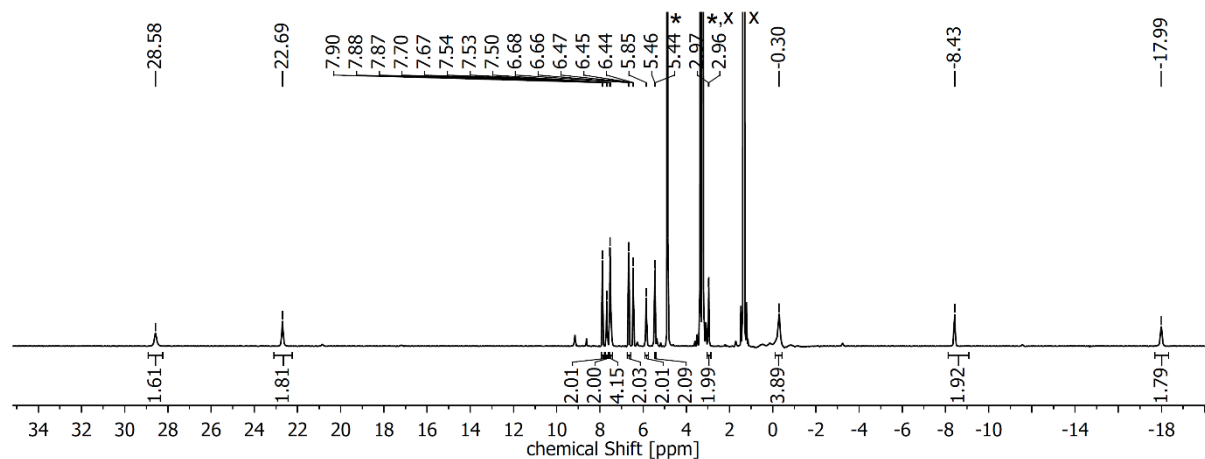


Abbildung 123: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **R,R-cy-pypa-Eu** (CD_3OD , 500 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

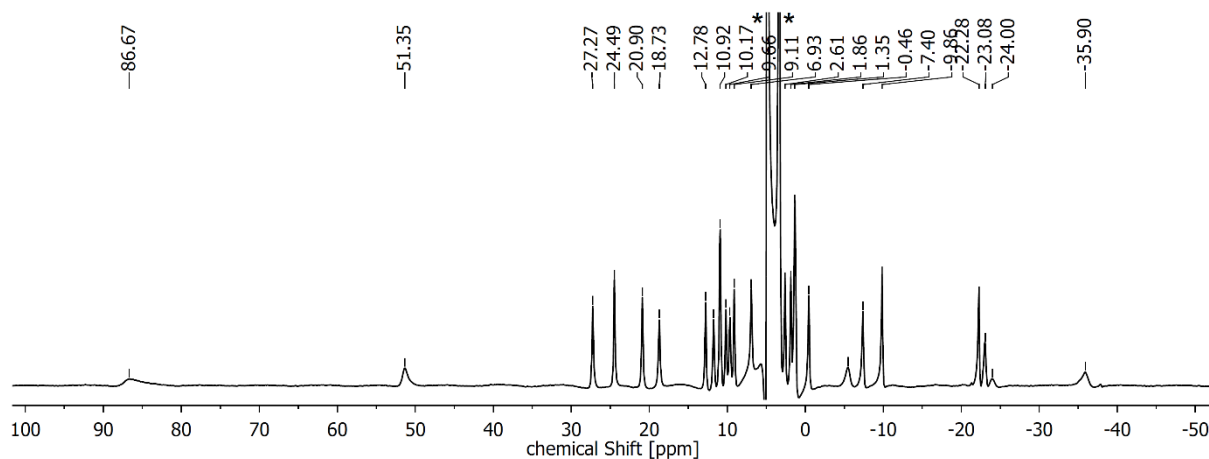


Abbildung 124: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ***R,R*-cy-pypa-Tm** (CD_3OD , 400 MHz). * = Rest-protonen aus CD_3OD / H_2O .

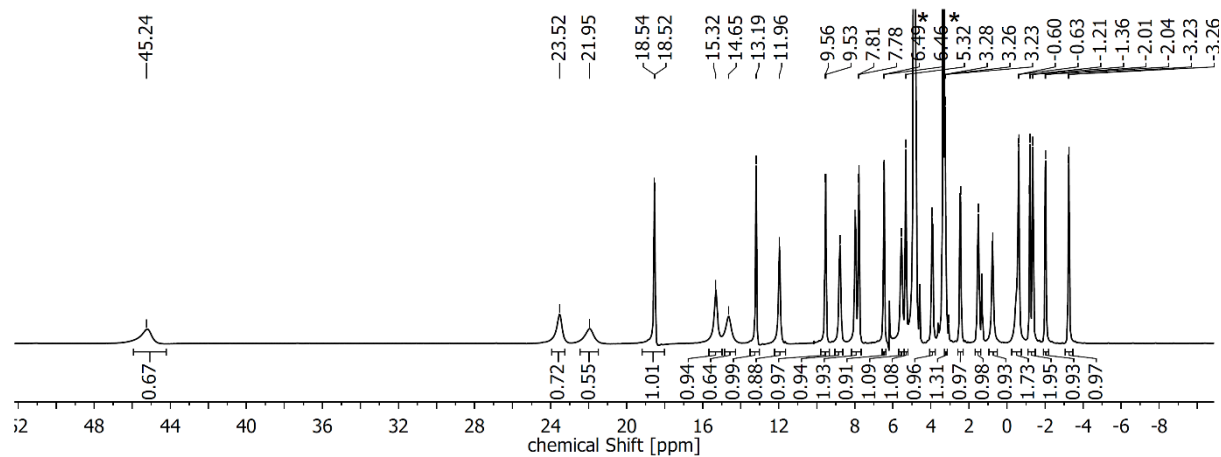


Abbildung 125: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ***R,R*-cy-pypa-Yb** (CD_3OD , 250 MHz). * = Rest-protonen aus CD_3OD / H_2O .

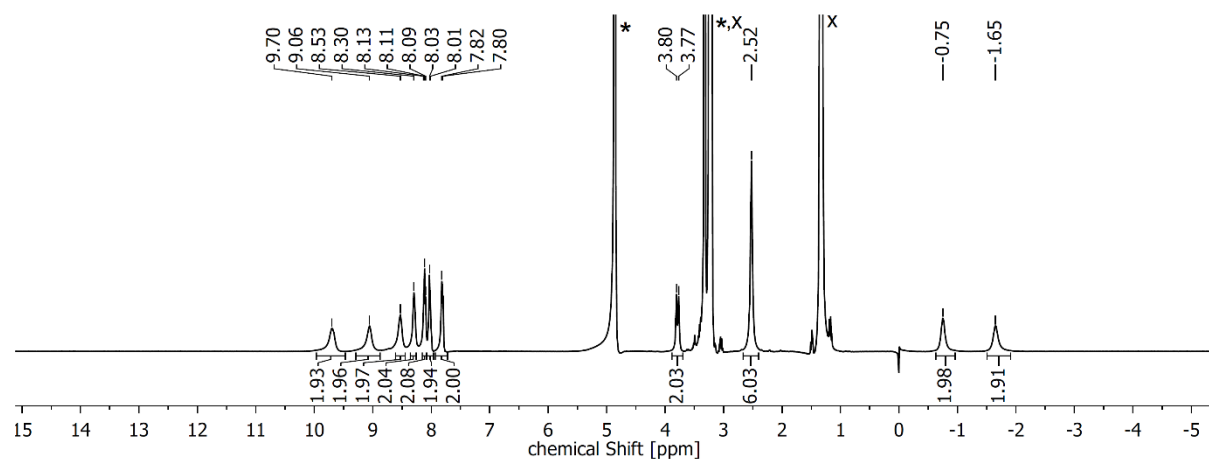


Abbildung 126: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ***en*-pypa-Me₂-Sm** (CD_3OD , 400 MHz). * = Rest-protonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

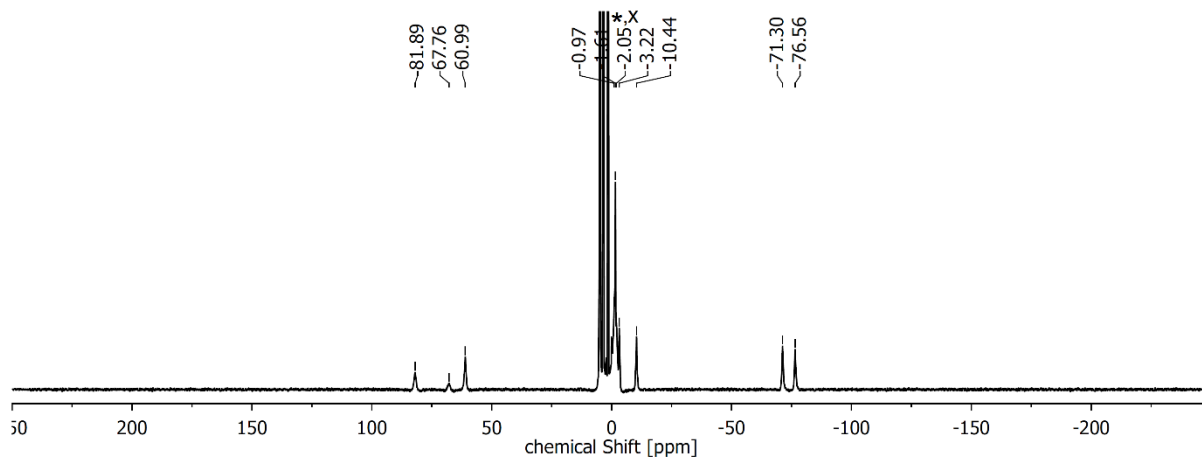


Abbildung 127: ^1H -NMR-Spektrum von **en-pypa-Me₂-Dy** (CD_3OD , 500 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

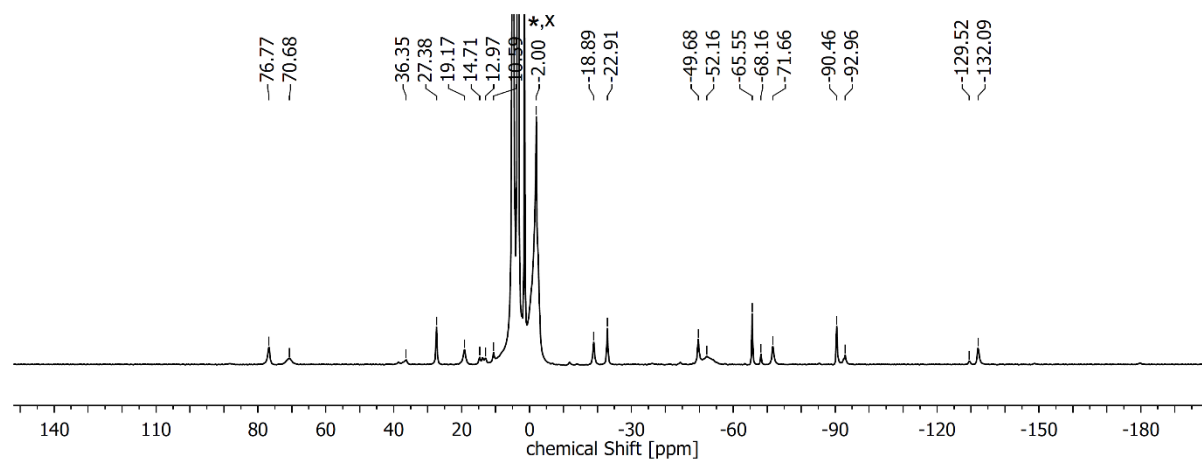


Abbildung 128: ^1H -NMR-Spektrum von **R,R-cy-pypa-Me₂-Dy** (CD_3OD , 500 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O , x = Et_2O .

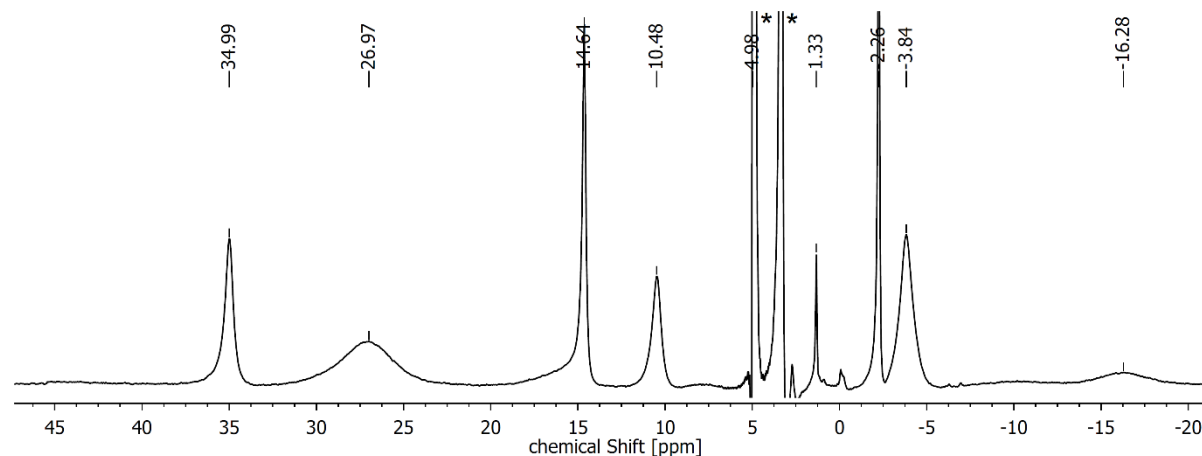


Abbildung 129: ^1H -NMR-Spektrum von **R,R-cy-pypa-Me₂-Yb** (CD_3OD , 400 MHz). * = Restprotonen aus CD_3OD / H_2O .

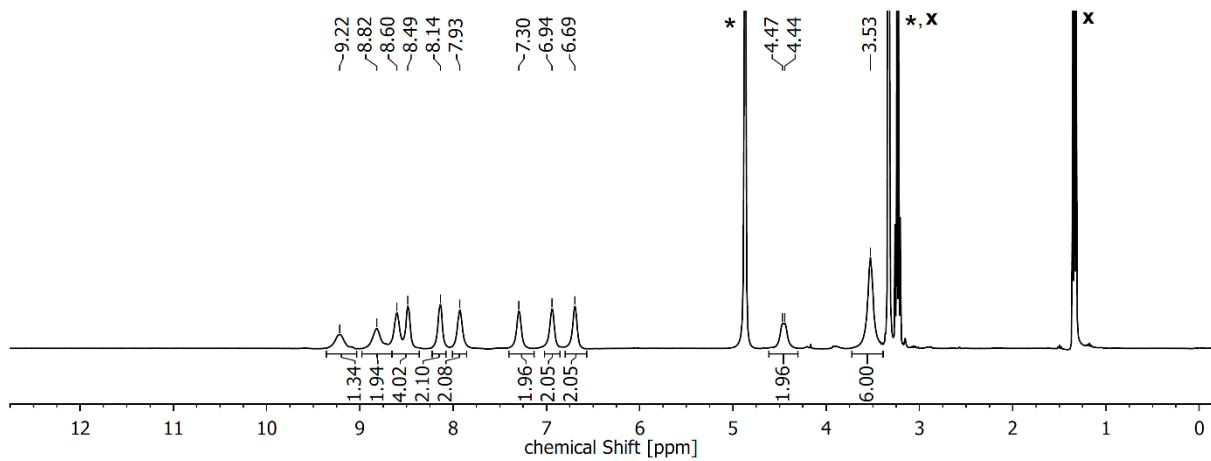


Abbildung 130: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **ph-pypa-Me₂-Dy** (CD_3OD , 400 MHz).
* = Rest-protonen aus CD_3OD / HDO, x = Et_2O .

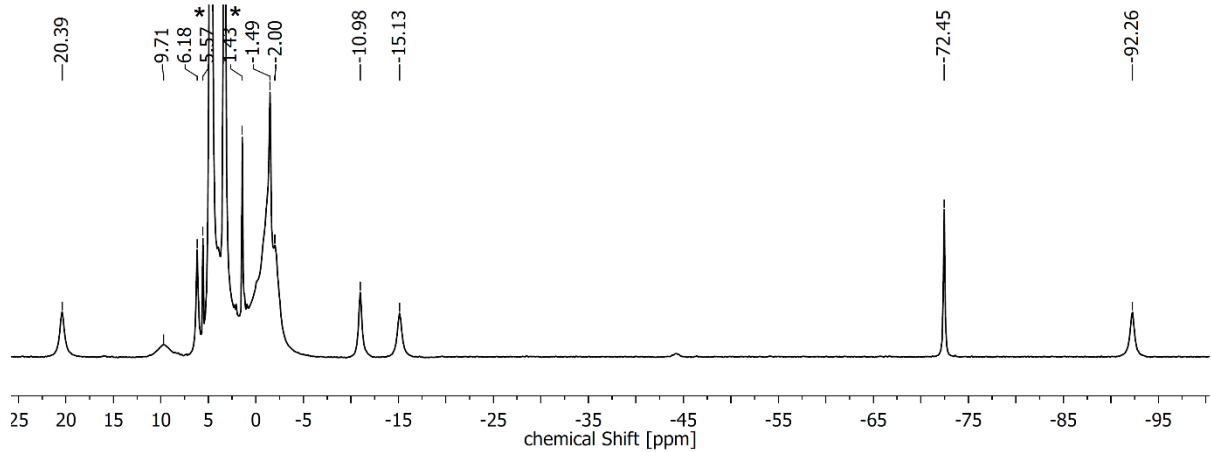


Abbildung 131: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **ph-pypa-Me₂-Dy** (CD_3OD , 500 MHz).
* = Rest-protonen aus CD_3OD / HDO.

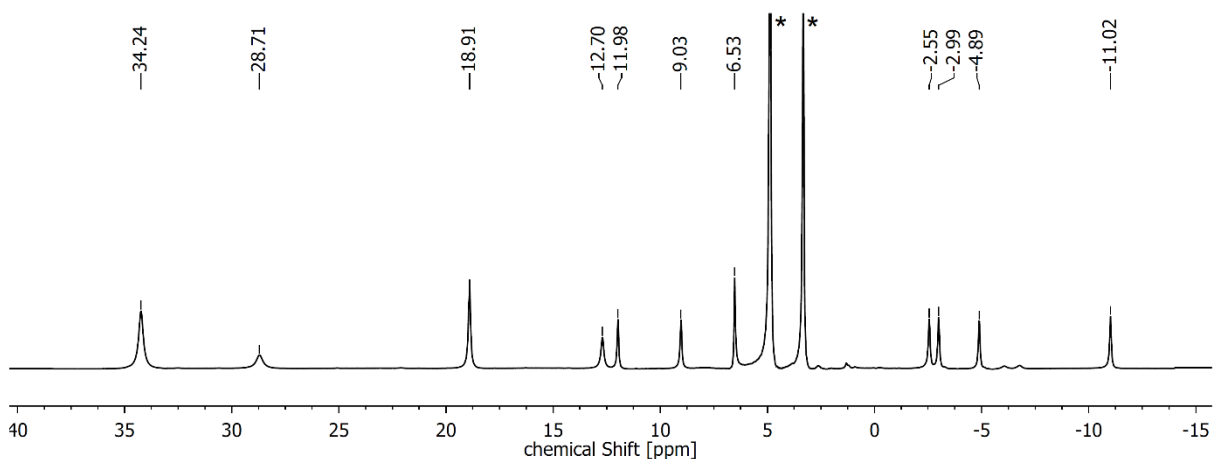


Abbildung 132: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **ph-pypa-Me₂-Yb** (CD_3OD , 400 MHz).
* = Rest-protonen aus CD_3OD / HDO.

10.3 Literatur / Literature

- [1] W. C. Röntgen, *Sitzungsberichte Phys.-Med. Ges. Zu Würzburg*. **1896**.
- [2] J. B. Chang, *Textbook of Angiology*, Springer, New York, **2000**.
- [3] T. M. Buzug, *Einführung in die Computertomographie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [4] R. Cierniak, *X-Ray Computed Tomography in Biomedical Engineering*, Springer London, London, **2011**.
- [5] D. Weishaupt, V. D. Köchli, B. Marincek, *Wie funktioniert MRI? Eine Einführung in Physik und funktionsweise Der Magnetresonanzbildgebung*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [6] R. R. Edelman, *Radiology* **2014**, 273, 181–200.
- [7] T. Ai, J. N. Morelli, X. Hu, D. Hao, F. L. Goerner, B. Ager, V. M. Runge, *Invest. Radiol.* **2012**, 47, 725–741.
- [8] J. Banholz, P. Banholz, *BASICS Sonographie*, Elsevier, Urban & Fischer, München, **2015**.
- [9] H. Azhari, *Basics of Biomedical Ultrasound for Engineers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- [10] H. Herzog, F. Rösch, *Pharm. Unserer Zeit* **2005**, 34, 468–473.
- [11] D. L. Bailey, Ed. , *Positron Emission Tomography: Basic Sciences*, Springer, New York, **2005**.
- [12] R. Nutt, *Mol. Imaging Biol.* **2002**, 4, 11–26.
- [13] B. F. Hutton, *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging* **2014**, 41, 3–16.
- [14] M. D. Farwell, D. A. Pryma, D. A. Mankoff, *Cancer* **2014**, 120, 3433–3445.
- [15] A. B. Rosenkrantz, K. Friedman, H. Chandarana, A. Melsaether, L. Moy, Y.-S. Ding, K. Jhaveri, L. Beltran, R. Jain, *Am. J. Roentgenol.* **2016**, 206, 162–172.
- [16] G. Giovacchini, E. Giovannini, M. Riondato, A. Ciarmiello, *Curr. Radiopharm.* **2017**, 10, 184–194.
- [17] R. Weissleder, M. J. Pittet, *Nature* **2008**, 452, 580–589.
- [18] W. C. Röntgen, *Über eine neue Art von Strahlen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1949**.
- [19] C. A. Zamora, M. Castillo, *Magn. Reson. Imaging Clin. N. Am.* **2017**, 25, 685–696.
- [20] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der Vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2007*, **2008**.
- [21] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2008*, **2009**.
- [22] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2009*, **2010**.
- [23] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2010*, **2011**.

- [24] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2011*, **2012**.
- [25] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2012*, **2013**.
- [26] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Operationen und Prozeduren der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern - Ausführliche Darstellung - 2013*, **2014**.
- [27] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Diagnosen, Prozeduren, Fallpauschalen und Case Mix der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern 2014*, **2015**.
- [28] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Diagnosen, Prozeduren, Fallpauschalen und Case Mix der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern 2015*, **2016**.
- [29] Statistisches Bundesamt (Destatis), *Fallpauschalenbezogene Krankenhausstatistik (DRG-Statistik) Diagnosen, Prozeduren, Fallpauschalen und Case Mix der vollstationären Patientinnen und Patienten in Krankenhäusern 2016*, **2017**.
- [30] U. Speck, B. Behrends-Steins, Eds., *Kontrastmittel: Übersicht, Anwendung und pharmazeutische Aspekte*, Springer, Berlin, **1992**.
- [31] C. R. Krestan, C. J. Herold, Eds., *Kontrastmittel und Tracer - Was Sie schon immer darüber wissen wollten*, Breitenseher, Horn, **2017**.
- [32] M. A. Quader, C. J. Sawmiller, B. E. Sumpio, in *Textb. Angiol.* (Ed.: J.B. Chang), Springer, New York, **2000**, pp. 775–783.
- [33] V. Paefgen, D. Doleschel, F. Kiessling, *Front. Pharmacol.* **2015**, 6, 1–16.
- [34] J. Lohrke, T. Frenzel, J. Endrikat, F. C. Alves, T. M. Grist, M. Law, J. M. Lee, T. Leiner, K.-C. Li, K. Nikolaou, et al., *Adv. Ther.* **2016**, 33, 1–28.
- [35] C. F. G. C. Galdes, S. Laurent, *Contrast Media Mol. Imaging* **2009**, 4, 1–23.
- [36] S. Faulkner, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6104–6111.
- [37] C. Müller, E. Fischer, M. Behe, U. Köster, H. Dorrer, J. Reber, S. Haller, S. Cohrs, A. Blanc, J. Grünberg, et al., *Nucl. Med. Biol.* **2014**, 41, 58–65.
- [38] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 104–109.
- [39] B. Song, C. D. B. Vandevyver, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 4069–4272.
- [40] J.-C. G. Bünzli, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2729–2755.
- [41] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *Chem Soc Rev* **2010**, 39, 189–227.
- [42] J.-C. G. Bünzli, in *Lumin. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.* (Ed.: A. de Bettencourt-Dias), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, **2014**, pp. 125–196.
- [43] J.-C. G. Bünzli, *J. Lumin.* **2016**, 170, 866–878.
- [44] *Chem. Int. -- Newsmag. IUPAC* **2005**, 27, 1–366.
- [45] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2008**.
- [46] S. A. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, Chichester, England ; Hoboken, NJ, **2006**.

- [47] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *J. Rare Earths* **2010**, *28*, 824–842.
- [48] S. V. Eliseeva, J.-C. G. Bünzli, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1165.
- [49] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, in *Springer Ser. Fluoresc. 7 - Lanthan. Lumin.* (Eds.: P. Hänninen, H. Härmä), Springer, **2011**, pp. 1–46.
- [50] J.-C. Bünzli, V. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, **2012**.
- [51] J.-C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1939.
- [52] A. de Bettencourt-Dias, in *Rare Earth Elem. - Fundam. Appl.* (Ed.: R.A. Atwood), Wiley, Chichester, **2012**, pp. 27–34.
- [53] P. Hänninen, H. Härmä, Eds., *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2011**.
- [54] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Anorganische Chemie*, Pearson, München, **2006**.
- [55] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [56] E. Kreidt, C. Kruck, M. Seitz, in *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, **2018**, p. in print.
- [57] S. Comby, J.-C. G. Bünzli, in *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier, **2007**, pp. 217–470.
- [58] J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 19–47.
- [59] J. Andres, A.-S. Chauvin, in *Rare Earth Elem. - Fundam. Appl.* (Ed.: R.A. Atwood), Wiley, Chichester, **2012**, pp. 111–134.
- [60] S. I. Weissman, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214–217.
- [61] A. Olaya-Castro, G. D. Scholes, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011**, *30*, 49–77.
- [62] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [63] T. Förster, *Chem Phys Lett* **1971**, *12*, 422–424.
- [64] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836–850.
- [65] S. Quici, M. Cavazzini, G. Marzanni, G. Accorsi, N. Armaroli, B. Ventura, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 529–537.
- [66] M. Iwamura, T. Adachi, Y. Wada, T. Kitamura, N. Nakashimi, S. Yanagida, *Bull Chem Soc Jpn* **2000**, *73*, 1359–1363.
- [67] F. Quochi, F. Artizzu, M. Saba, F. Cordella, M. L. Mercuri, P. Deplano, M. A. Loi, A. Mura, G. Bongiovanni, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 141–144.
- [68] E. Brunet, O. Juanes, R. Sedano, J.-C. Rodríguez-Ubis, *Photochem Photobiol Sci* **2002**, *1*, 613–618.
- [69] H. Hakala, J. Karvinen, P. Ollikka, A. Ylikoski, V.-M. Mikkala, J. Hovinen, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 1059–1062.
- [70] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 259–261.
- [71] B. Alpha, R. Ballardini, V. Balzani, J.-M. Lehn, S. Perathoner, N. Sabbatini, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 299–306.
- [72] S. Faulkner, A. Beeby, M.-C. Carrié, A. Dadabhoy, A. M. Kenwright, P. G. Sammes, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 187–190.
- [73] D. Parker, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3613–3628.
- [74] J. A. Tilney, T. J. Sorensen, B. P. Burton-Pye, S. Faulkner, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12063–12066.
- [75] X. Zhu, W.-K. Wong, W.-Y. Wong, X. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 4651–4674.
- [76] W. Wong, X. Zhu, W. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2386–2399.
- [77] L. Prodi, S. Pivari, F. Bolletta, M. Hissler, R. Ziessel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1959–1965.
- [78] I. Oueslati, R. A. Sá Ferreira, L. D. Carlos, C. Baleizão, M. N. Berberan-Santos, B. de Castro, J. Vicens, U. Pischel, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2652–2660.

- [79] J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, C. D. B. Vandevyver, S. Bo, S. Comby, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2008**, *1130*, 97–105.
- [80] H. Wei, G. Yu, Z. Zhao, Z. Liu, Z. Bian, C. Huang, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8951–8960.
- [81] A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. G. Williams, M. Woods, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 493–504.
- [82] N. Wartenberg, O. Raccurt, E. Bourgeat-Lami, D. Imbert, M. Mazzanti, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 3477–3482.
- [83] A. F. Martins, S. V. Eliseeva, H. F. Carvalho, J. M. C. Teixeira, C. T. B. Paula, P. Hermann, C. Platas-Iglesias, S. Petoud, É. Tóth, C. F. G. C. Geraldés, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 14834–14845.
- [84] E. G. Moore, G. Szigethy, J. Xu, L.-O. Pålsson, A. Beeby, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9500–9503.
- [85] S. Comby, D. Imbert, A.-S. Chauvin, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 732–743.
- [86] L. J. Daumann, D. S. Tatum, B. E. R. Snyder, C. Ni, G. Law, E. I. Solomon, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2816–2819.
- [87] A. de Bettencourt-Dias, P. S. Barber, S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6987–6994.
- [88] S. Petoud, S. M. Cohen, J.-C. G. Bünzli, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13324–13325.
- [89] A. P. Bassett, R. Van Deun, P. Nockemann, P. B. Glover, B. M. Kariuki, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, Z. Pikramenou, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6140–6142.
- [90] B. P. Burton-Pye, S. L. Heath, S. Faulkner, *Dalton Trans.* **2005**, 146–149.
- [91] A. D'Aléo, L. Toupet, S. Rigaut, C. Andraud, O. Maury, *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 1682–1688.
- [92] C. Reinhard, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1048–1055.
- [93] T. Zhang, X. Zhu, C. C. W. Cheng, W.-M. Kwok, H.-L. Tam, J. Hao, D. W. J. Kwong, W.-K. Wong, K.-L. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20120–20122.
- [94] S. Faulkner, M.-C. Carrié, S. J. A. Pope, J. Squire, A. Beeby, P. G. Sammes, *Dalton Trans* **2004**, 1405–1409.
- [95] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4443–4446.
- [96] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4450–4455.
- [97] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4447–4449.
- [98] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 4424–4442.
- [99] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [100] G. Socrates, G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, Chichester; New York, **2001**.
- [101] M. P. Tsvirko, S. B. Meshkova, V. Y. Venchikov, Z. M. Topilova, D. V. Bol'sho, **2001**, *90*, 5.
- [102] P. B. Glover, A. P. Bassett, P. Nockemann, B. M. Kariuki, R. Van Deun, Z. Pikramenou, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 6308–6320.
- [103] J. Wahsner, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13301–13303.
- [104] C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334–14335.
- [105] J.-Y. Hu, Y. Ning, Y.-S. Meng, J. Zhang, Z.-Y. Wu, S. Gao, J.-L. Zhang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2702–2709.
- [106] E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. de la Moya, *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 13488–13500.

- [107] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1–13.
- [108] G. Muller, *Dalton Trans.* **2009**, 9692–9707.
- [109] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13814–13815.
- [110] J. Yuasa, T. Ohno, K. Miyata, H. Tsumatori, Y. Hasegawa, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9892–9902.
- [111] M. Leonzio, A. Melchior, G. Faura, M. Tolazzi, F. Zinna, L. Di Bari, F. Piccinelli, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4413–4421.
- [112] M. W. Brechbiel, *QJ Nucl Med Mol Imaging* **2008**, *52*, 166–173.
- [113] E. W. Price, C. Orvig, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 260–290.
- [114] J. Parus, D. Pawlak, R. Mikolajczak, A. Duatti, *Curr. Radiopharm.* **2015**, *8*, 86–94.
- [115] G. B. Giovenzana, L. Lattuada, R. Negri, *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 825–832.
- [116] L. Frullano, P. Caravan, *Curr. Org. Synth.* **2011**, 535–565.
- [117] J. L. J. Dearling, S. D. Voss, P. Dunning, E. Snay, F. Fahey, S. V. Smith, J. S. Huston, C. F. Meares, S. T. Treves, A. B. Packard, *Nucl. Med. Biol.* **2011**, *38*, 29–38.
- [118] J. Byegård, G. Skarnemark, M. Skålberg, **1999**, *241*, 281–290.
- [119] L. R. Perk, G. W. M. Visser, M. J. W. D. Vosjan, M. Stigter-van Walsum, B. M. Tijink, R. Leemans, G. A. M. S. Van Dongen, *J. Nucl. Med.* **2005**, *46*, 1898–1906.
- [120] W. I. O'Malley, E. H. Abdelkader, M. L. Aulsebrook, R. Rubbiani, C.-T. Loh, M. R. Grace, L. Spiccia, G. Gasser, G. Otting, K. L. Tuck, et al., *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1674–1682.
- [121] L. Camera, S. Kinuya, K. Garmestani, C. Wu, M. W. Brechbiel, L. H. Pai, T. J. McMurry, O. A. Gansow, I. Pastan, C. H. Paik, et al., *J. Nucl. Med.* **1994**, *35*, 882–889.
- [122] E. W. Price, J. F. Cawthray, G. A. Bailey, C. L. Ferreira, E. Boros, M. J. Adam, C. Orvig, *J Am Chem Soc* **2012**, 8670–8683.
- [123] E. W. Price, B. M. Zeglis, J. F. Cawthray, C. F. Ramogida, N. Ramos, J. S. Lewis, M. J. Adam, C. Orvig, *J Am Chem Soc* **2013**, 12707–12721.
- [124] E. Kreidt, C. Bischof, C. Platas-Iglesias, M. Seitz, *Inorg Chem* **2016**, 5549–5557.
- [125] C. Kruck, Entwicklung neuartiger Bipyridinbasierter Chelatliganden und deren Lanthanoidkomplexe, Ruhr-Universität Bochum, **2014**.
- [126] C. A. Heller, R. A. Henry, B. A. McLaughlin, D. E. Bliss, *J. Chem. Eng. Data* **1974**, *19*, 214–219.
- [127] G. L. Hilmes, J. P. Riehl, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2617–2622.
- [128] J. P. Leonard, P. Jensen, T. McCabe, J. E. O'Brien, R. D. Peacock, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10986–10987.
- [129] J. L. Lunkley, D. Shirotani, K. Yamanari, S. Kaizaki, G. Muller, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12724–12732.
- [130] A. Beeby, B. P. Burton-Pye, S. Faulkner, G. R. Motson, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1923–1928.
- [131] J.-C. G. Bünzli, L. J. Charbonnière, R. F. Ziessel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1917–1923.
- [132] T. Güden-Silber, K. Klein, M. Seitz, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13882–13888.
- [133] N. R. Kelly, S. Goetz, S. R. Batten, P. E. Kruger, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 68–78.
- [134] A. Kumar Mishra, P. Panwar, M. Chopra, R. Kumar Sharma, J.-F. Chatal, *New J Chem* **2003**, *27*, 1054–1058.
- [135] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, 1–24.

- [136] N. R. Kelly, S. Goetz, C. S. Hawes, P. E. Kruger, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 995–998.
- [137] C. Doffek, N. Alzakhem, M. Molon, M. Seitz, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4539–4545.
- [138] T. Rode, E. Breitmaier, *Synthesis* **1987**, 574–575.
- [139] M. Y. Alyapyshev, V. A. Babain, N. E. Borisova, R. N. Kiseleva, D. V. Safronov, M. D. Reshetova, *Mendeleev Commun.* **2008**, *18*, 336–337.
- [140] A. J. Blake, N. R. Champness, P. V. Mason, C. Wilson, *Acta Crystallogr. C* **2007**, *63*, 280–282.
- [141] B. Bozic-Weber, S. Y. Brauchli, E. C. Constable, S. O. Fürer, C. E. Housecroft, I. A. Wright, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4500–4504.
- [142] V. Koch, M. Nieger, S. Bräse, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 832–840.
- [143] G. Bechara, N. Leygue, C. Galaup, B. Mestre, C. Picard, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6522–6525.
- [144] D. O. Kirsanov, N. E. Borisova, M. D. Reshetova, A. V. Ivanov, L. A. Korotkov, I. I. Eliseev, M. Y. Alyapyshev, I. G. Spiridonov, A. V. Legin, Y. G. Vlasov, et al., **2012**, *61*, 875–885.