

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Verbundprojekt

Spektroskopische Charakterisierung von f-Element-Komplexen mit soft donor-Liganden

f-Char

in der Fördermaßnahme

02NUK059C

Autor(en)

P. J. Panak, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 253
69120 Heidelberg
petra.panak@kit.edu

Projektlaufzeit: 01.10.2020 – 30.09.2023

Erstellungsdatum: 31.03.2024

Projektpartner

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (KIT-INE)

Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut (Uni HD)

Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Energie- und Klimaforschung, Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6) (JÜLICH)

Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Anorganische Chemie (KIT-AOC)

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie (FAU)

Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institut für Ressourcenökologie (HZDR)

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Inhaltsverzeichnis

I. Teil I Kurzfassung	4
I.1 Aufgabenstellung.....	4
I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	4
I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick	5
II. Teil II Eingehende Darstellung	6
II.1 Motivation und Aufgabenstellung.....	6
II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	7
II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	8
II.4 Erzielte Ergebnisse.....	11
II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	23
II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse	23
II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes	24
II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.	25
II.9 Literaturverzeichnis	26

I. Teil I Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung.

Die Entsorgung nuklearer Abfälle stellt weltweit eine wissenschaftliche und gesellschaftliche Herausforderung dar. Auch in Deutschland ist sie im Hinblick auf den Ausstieg aus der Kernenergie von besonderer Relevanz. Aus diesem Grund werden innovative Strategien zur Lösung dieses Problems unter Gewährleistung von Sicherheitsaspekten sowie ohne Schädigung von Klima und Umwelt diskutiert. Die wesentliche Grundlage zur Entwicklung dieser innovativen Strategien ist ein umfängliches Verständnis der Koordinationschemie der Actinid- und Lanthanidionen mit verschiedenen Extraktionsliganden, die eine selektive Trennung von trivalenten Actiniden und Lanthaniden ermöglichen. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften dieser beiden Elementgruppen kommen vorwiegend N-Donorliganden zum Einsatz, die es ermöglichen subtile Unterschiede zwischen Actinid- und Lanthanidionen hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit Liganden zu charakterisieren und zu quantifizieren. Durch die Komplexierung mit Liganden, welche über „weiche“ Donoratome (wie z. B. Stickstoffatome) koordinieren, – sogenannte *soft donor*-Liganden – können diese Unterschiede gewissermaßen wie durch eine „Lupe“ betrachtet werden. Auf diese Weise sollten im Rahmen des Projekts systematische synthetische Ansätze verfolgt und innovative spektroskopische und röntgenographische Techniken eingesetzt werden, die die Charakterisierung der elektronischen und molekularen Strukturen der Lanthanid- und Actinidkomplexe ermöglichen und damit Informationen über die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse liefern, um dadurch zu einem grundlegenden Verständnis der Selektivität für Actiniden im Rahmen einer Flüssig-Flüssig-Extraktion auf molekularer Basis zu gelangen.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Projektes ist die Ausbildung und Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich der Nuklearen Sicherheitsforschung und Nuklearchemie im Allgemeinen und in Themen der Actinidenchemie im Besonderen. Somit leistet das Projekt einen wichtigen Beitrag zum Aufbau, der Weiterentwicklung und dem Erhalt wissenschaftlich-technischer Kompetenz in der nuklearen Sicherheitsforschung.

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

International wurden in der Vergangenheit Arbeiten zur selektiven Komplexierung von Actinidionen mit *soft donor*-Liganden insbesondere vor dem Hintergrund ihrer Abtrennung aus bestrahlten Kernbrennstoffen durchgeführt. Dabei handelte es sich, sowohl im Rahmen von EURATOM-Projekten als auch in außereuropäischen nationalen Programmen, schwerpunktmäßig um anwendungsorientierte Forschungsarbeiten. Zwar werden von einer Reihe von internationalen Arbeitsgruppen auch grundlegende Arbeiten zur Koordinationschemie von Actinid- und Lanthanidionen mit *soft donor*-Liganden durchgeführt, jedoch fehlen umfassende systematische Untersuchungen, die einen tieferen Einblick in die Koordinationschemie von Lanthaniden und Actiniden sowie deren Bindungsverhältnisse in Komplexen mit *soft donor*-Liganden geben.

Ausgehend von den am KIT-INE für die Abtrennung dreiwertiger Actiniden entwickelten und optimierten alkylierten 2,6-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridinen (BTP) sowie den an der University of Reading (UK) entwickelten 6,6'-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)bipyridinen (BTBP) wurden im Rahmen des vorherigen Projekts (f-Kom, 02NUK020) umfangreiche Arbeiten zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei der Komplexierung von Actinid- und Lanthanidionen mit selektiven Komplexbildnern durchgeführt. Dazu wurden, ausgehend von der BT(B)P-Grundstruktur, eine Vielzahl neuer Liganden synthetisiert und hinsichtlich ihre Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften charakterisiert. Dadurch konnte eine eindeutige Korrelation der Extraktions- und der Komplexierungseigenschaften der untersuchten Liganden belegt werden. Auch wurde gezeigt, dass eine in Extraktionsexperimenten gefundene Selektivität im

Wesentlichen auf Unterschieden in der Thermodynamik der Komplexierung beruht. Diese Unterschiede wiederum konnten auf unterschiedlich stark ausgeprägte kovalente Beiträge zu den Bindungen zwischen Metallion und Stickstoff-Donoratomen zurückgeführt werden.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Da es bis zum Beginn des Projekts nur einzelne grundlegende Untersuchungen bezüglich der Komplexierung von f-Elementen mit wenigen ausgewählten N-Donorliganden gab, wurde im Rahmen dieses Projekts das Spektrum an Komplexliganden maßgeblich erweitert. Für Untersuchungen zu Eigenschaften der chemischen Bindungen wurden zahlreiche An(III,IV)- und Ln(III)-Komplexe mit N-Donor-, N,O-Donor- und O-Donor-Liganden im Festkörper und in Lösung hergestellt. Diese Komplexe wurden anschließend mit komplementären spektroskopischen Methoden, begleitet von theoretischen Arbeiten, eingehend charakterisiert. Wesentliche Ziele waren die Quantifizierung von Unterschieden zwischen homologen Actinid- und Lanthanidionenkomplexen, die Aufklärung der Ursachen für diese Unterschiede sowie die Aufstellung von Struktur-Wirkungsbeziehungen. Zur Untersuchung der Actinid- und Lanthanidkomplexe kamen folgende Methoden zum Einsatz: Einkristallröntgendiffraktometrie (SC-XRD), Kernresonanzspektroskopie (NMR), zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) sowie Spektralphotometrie (UV/Vis/NIR).

Mithilfe der TRLFS wurden thermodynamische Daten (Stabilitätskonstanten, ΔH , ΔS) der Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) bestimmt. Die 1:3-Komplexe von Actiniden und Lanthaniden mit N-Donor-Liganden zeigten Unterschiede in den Stabilitätskonstanten von mehr als zwei Größenordnungen, was die höhere Affinität zu 5-f-Elementen bestätigt, während die Stabilitätskonstanten für O-Donor-Liganden fast identisch waren. Im Falle von N,O-Donor-Liganden lag die Selektivität der Liganden zwischen der von reinen N- und O-Donor-Liganden, wobei ein Unterschied von einer Größenordnung hinsichtlich der Stabilität von Actinid- und Lanthanidkomplexen beobachtet wurde. Diese Ergebnisse stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den Trennfaktoren ($SF_{Am/Eu}$) von N-Donor-, N,O-Donor- und O-Donor-Liganden, die durch Lösungsmittelextraktion bestimmt wurden. Darüber hinaus wurde NMR-Spektroskopie eingesetzt, um einen tieferen Einblick in die Unterschiede der Bindungseigenschaften von Actinid- und Lanthanidkomplexen zu erhalten. Eine beobachtete Hochfeldverschiebung der koordinierenden Heteroatome konnte zum Nachweis des Anteils der Kovalenz an der Bindung zwischen dem Metallion und den Liganden verwendet werden. Die ^{15}N -NMR-Spektroskopie ergab signifikante Unterschiede in den ^{15}N -Verschiebungen (> 200 ppm) für die koordinierenden Stickstoffatome von Am(III)-Komplexen mit verschiedenen N-Donor-Liganden im Vergleich zu den entsprechenden Lanthanidkomplexen.

Darüber hinaus bestätigte die Temperaturabhängigkeit der für den Am(III)-Komplex beobachteten chemischen NMR-Verschiebungen den schwachen Paramagnetismus von Am(III). Aufgrund des konjugierten Systems der Amidgruppen wurden ^{15}N - und ^{13}C -NMR-Analysen zur Untersuchung der Bindungseigenschaften in Ln(III)-/An(III)-Komplexen mit N,O-Donor-Liganden verwendet. Die NMR-Analysen zeigten leichte Unterschiede in den An(III)-N- und Ln(III)-N-Wechselwirkungen im Gegensatz zu den sehr ähnlichen Eigenschaften der Am(III)-O- und Ln(III)-O-Wechselwirkungen, was auf eine geringe partielle kovalente Bindung zwischen den An(III)-Ionen und den N,O-Donor-Liganden hinweist. Entsprechend dieser Tendenz wurde kein Unterschied in den Bindungseigenschaften von Ln(III) und An(III) mit O-Donor-Liganden festgestellt. Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse dieses mehrdimensionalen Ansatzes konnte eine klare Korrelation zwischen der Anzahl der N-Donoratome der Liganden und der Selektivität für Actiniden gegenüber Lanthaniden nachgewiesen werden.

Die hier aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass im Rahmen dieses Projekts durch den Einsatz von innovativen spektroskopischen Methoden eine umfassende Charakterisierung der elektronischen und molekularen Strukturen von Lanthanid- und Actinidkomplexen erfolgreich durchgeführt werden konnte und damit wesentliche Informationen über die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse erhalten wurden.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des beantragten Projektes "Spektroskopische Charakterisierung von *f*-Element-Komplexen mit *soft donor*-Liganden (*f*-Char)" ist es, das Verständnis der Koordinationschemie der Actinid- und Lanthanidionen mit sogenannten *soft donor*-Liganden zu vertiefen. Dabei sollen insbesondere die Unterschiede in der Wechselwirkung von *soft donor*-Liganden mit den chemisch ähnlichen Actinid- bzw. Lanthanidionen charakterisiert und quantifiziert werden. Ein weiterer wesentlicher Aspekt des Projektes ist die Ausbildung und Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses im Bereich der Nuklearen Sicherheitsforschung und Nuklearchemie im Allgemeinen und in Themen der Actinidenchemie im Besonderen. Somit leistet das Projekt einen wichtigen Beitrag zum Aufbau, der Weiterentwicklung und dem Erhalt wissenschaftlich-technischer Kompetenz in der nuklearen Sicherheitsforschung.

Wissenschaftliche Ziele:

Dreiwertige Actinid- und Lanthanidionen verhalten sich aufgrund ihrer Wertigkeit und ihrer ähnlichen Ionenradien chemisch nahezu identisch. So werden häufig in Forschungseinrichtungen, welche nicht über die Möglichkeit zum Umgang mit radioaktiven Stoffen verfügen, Lanthanidionen als Surrogate für dreiwertige Actinidionen verwendet. Im Falle der Komplexbildung mit Sauerstoff-Donor-Liganden (wie z.B. mit Alkoholen, Carbonsäuren, aber auch vielen anderen Extraktionsmitteln) ist dies durchaus möglich, da beide Elementgruppen vergleichbare chemische Eigenschaften aufweisen. Allerdings besitzen insbesondere die leichten Actiniden eine große Anzahl von stabilen Oxidationsstufen, während die Lanthaniden in Lösung im Wesentlichen als dreiwertige Ionen vorliegen. Darüber hinaus bilden Actinidionen im Vergleich zu den homologen Lanthaniden meist stabilere Komplexe mit Liganden, welche über „weiche“ Donoratome (z. B. Stickstoff oder Schwefel) verfügen.¹⁻³ Aus diesem Grund werden für eine Abtrennung von Actiniden aus hochradioaktiven Abfällen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion aromatische Stickstoffliganden in Betracht gezogen, welche eine Trennung der dreiwertigen Actinidionen von den chemisch ähnlichen dreiwertigen Lanthanidionen mit außerordentlich hoher Selektivität ermöglichen. Die Ursachen dieser Selektivität gegenüber den Actiniden im Vergleich zu den Lanthaniden ist bisher noch nicht vollständig geklärt, jedoch wird in der Literatur ein geringfügig höherer kovalenter Anteil in der Actinid-N-Bindung der im Wesentlichen ionischen Bindung diskutiert. NMR-Untersuchungen an ¹⁵N-markierten Americium(III)-Komplexen,^{4,6} welche im Rahmen des vorangegangenen Projekts 02NUK020 durchgeführt wurden, lieferten hierfür einen wichtigen experimentellen Nachweis. Vor diesem Hintergrund war das wesentliche Ziel dieses Projektes, die bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Koordinationschemie der *f*-Elementionen mit *soft donor*-Liganden zu vertiefen und auf eine breitere Datenbasis zu stellen. Obwohl Anwendungsaspekte nicht die zentrale Rolle spielen, können die Ergebnisse des Projektes dazu beitragen, neue oder verbesserte Liganden für reale Extraktionsprozesse bereitzustellen. Neben der Abtrennung von Actiniden aus hochradioaktiven Abfalllösungen können diese Liganden auch in anderen Bereichen, wie der Abtrennung von Actiniden aus hochsalinaren Lösungen (z. B. für die Dekontamination von Salz und Salzlaugen), im Zusammenhang mit dem Recycling von Seltenen Erden oder im radiopharmazeutischen Umfeld eingesetzt werden.

Zur Charakterisierung der zum Teil subtilen Unterschiede zwischen 4*f*- und 5*f*-Ionen wird an den Kenntnisstand des vorangegangenen Projekts (02NUK020D) angeknüpft, wobei in letzterem die Koordinationschemie dreiwertiger Actinid- und Lanthanidionen im Fokus stand. Im Rahmen dieses Projektes sollten die Untersuchungen auch auf vierwertige Ionen (Th(IV), Np(IV), Pu(IV), Ce(IV)) ausgedehnt werden. Weiterhin wurden neben den in bisherigen Untersuchungen im Wesentlichen verwendeten lipophilen Komplexbildnern vermehrt auch wasserlösliche Liganden eingesetzt. Anschließend an die Synthese neuer Liganden und die Darstellung der entsprechenden Komplexe erfolgte deren Untersuchungen mit komplementären spektroskopischen Methoden im Festkörper und

in Lösung. Die Interpretation der experimentellen Untersuchungen sollte durch theoretische Methoden unterstützt werden.

Nachwuchsförderung:

Ein weiteres zentrales Thema dieses Projekts war die Förderung von jungen Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen. Aufgrund des Ausstiegs aus der Kernenergie und der damit verbundenen Energiewende ist ein Erhalt der Kompetenz im nuklearen Bereich in Deutschland auch in Zukunft dringend erforderlich, da über viele Jahre Fachleute in Behörden, in der nuklearen Entsorgung und im Rückbau benötigt werden. Mit den Personalmitteln, die in diesem Teilprojekt zur Verfügung standen, wurde ein Post-Doktorand finanziert. Die Reisegelder wurden ebenfalls zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses verwendet. Diese ermöglichten eine Teilnahme an internationalen Tagungen und Workshops, was einerseits eine exzellente Aus- bzw. Weiterbildung der jungen Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen im Projekt fördert und andererseits die Kooperationen mit international anerkannten Partnern verstärkt. Gerade diese Aktivitäten (Ausbildung und Vernetzung) sind von besonderer Relevanz für den Kompetenzerhalt und die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

International wurden in der Vergangenheit Arbeiten zur selektiven Komplexierung von Actinidionen mit *soft donor*-Liganden vor dem Hintergrund ihrer Abtrennung aus bestrahlten Kernbrennstoffen durchgeführt um dadurch Prozesse für eine alternative Abfallbehandlung zu entwickeln. Dabei handelte es sich, sowohl im Rahmen von EURATOM-Projekten als auch in außereuropäischen nationalen Programmen, schwerpunktmäßig um anwendungsorientierte Forschungsarbeiten. Zwar wurden von einer Reihe von internationalen Arbeitsgruppen auch grundlegende Arbeiten zur Koordinationschemie von Actinid- und Lanthanidionen mit *soft donor*-Liganden durchgeführt, jedoch fehlten umfassende systematische Untersuchungen, die einen tieferen Einblick in die Koordinationschemie von Lanthaniden und Actiniden sowie deren Bindungsverhältnisse in Komplexen mit *soft donor*-Liganden geben.

Bisherige Arbeiten der Verbundpartner wurden in den Vorgängerprojekten 02NUK012 und 02NUK020, im Rahmen der FuE-Programme der beteiligten Partner sowie in diversen EU-Projekten (NEWPART, PARTNEW, EUROPART, ACSEPT, ACTINET-13, EURACT-NMR, TALISMAN, SACSESS, GENIORS) durchgeführt. Ursprünglich ausgehend von Arbeiten zur Entwicklung von Abtrennprozessen für Minore Actiniden (insbesondere Americium und Curium),⁷⁻⁹ hat sich der Fokus der Arbeiten, auch angesichts der deutschen Energiewende, kontinuierlich hin zur Durchführung von grundlagenorientierten Arbeiten verschoben.¹⁰ Dabei standen Fragen zur Wechselwirkung von Actinid- und Lanthanidionen mit verschiedenen organischen Liganden, insbesondere N-Donor-Liganden im Mittelpunkt.

Die ersten N-donor Liganden, die im Rahmen von Extraktionsstudien Separationsfaktoren von mehr als 100 für Actiniden im Vergleich zu den Lanthaniden aufwiesen, waren alkylierte 2,6-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTP, Abbildung 1 links) und alkylierte 6,6'-Bis(1,2,4-triazin-3-yl)bipyridine (BTBP, Abbildung 1 rechts).^{11,12} Mit diesen Ligandsystemen wurden umfangreiche Arbeiten zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen bei der Komplexierung von Actinid- und Lanthanidionen durchgeführt. Dazu wurden ausgehend von der BT(B)P-Grundstruktur¹⁰ eine Reihe neuer Liganden synthetisiert und hinsichtlich ihre Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften charakterisiert. Dabei konnte eine eindeutige Korrelation der Extraktions- und der Komplexierungseigenschaften der untersuchten Liganden gezeigt werden, was darauf beruht, dass eine in Extraktionsexperimenten beobachtete Selektivität im Wesentlichen auf Unterschieden in der Thermodynamik der Komplexierung beruht. Diese Unterschiede in den Stabilitätskonstanten der isostrukturellen Lanthanid- und Actinidkomplexe konnten dabei auf unterschiedlich stark ausgeprägte kovalente Beiträge in den Bindungen zwischen Metallion und Stickstoff-Donoratomen zurückgeführt werden.^{4,5}



Abbildung 1: Bis-Triazinyl-Pyridin (BTP, links) und Bis-Triazinyl-Bipyridin (BTBP, rechts).

Auf der Basis dieser Vorarbeiten war das wesentliche Ziel dieses Projektes, die bisher gewonnenen Erkenntnisse zur Koordinationschemie der *f*-Elementionen mit *soft donor*-Liganden weiter zu vertiefen und eine breitere Datenbasis zu generieren. Gleichzeitig sollten die in den Vorgängerprojekten identifizierten Ligandsysteme für eine mögliche Anwendung in realen Extraktionsprozessen zur selektiven Abtrennung von Actiniden optimiert werden.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Entsprechend der in II.1 erläuterten Ziele des Projekts war das Arbeitsprogramm in vier Arbeitspakete (AP) aufgeteilt:

- AP1: Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses
- AP2: Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden
- AP3: Synthese und Charakterisierung von Actinid- und Lanthanidkomplexen in Lösung und im Festkörper
- AP4: Studien im Hinblick auf potentielle Anwendungen (Abtrennung von Actiniden, Dekontamination, Konditionierung, Recycling von Seltenen Erden, Katalyse etc.)

AP1: Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses

Im Rahmen des Projektvorhabens spielt die Förderung und Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses eine sehr große Rolle. Die Aus- und Weiterbildung junger Wissenschaftler und Wissenschaftlerinnen zielt darauf ab, zukünftige Fachleute im Bereich der nuklearen Sicherheit auszubilden. Diese Förderung kann in zwei Komponenten unterteilt werden.

Die eine wissenschaftliche Komponente zielt darauf ab, den sicheren Umgang mit offener Radioaktivität zu erlernen, insbesondere den Umgang mit Alpha-Emittern. Der Umgang mit diesen Radionukliden erfolgt im Rahmen interessanter Themenbereiche, die Aspekte der Actinidenchemie, Koordinationschemie und Strukturaufklärung miteinander verbinden (siehe AP3). Auf diese Weise werden Themen der nuklearen Sicherheit mit klassischen Aspekten der Koordinationschemie verknüpft, was zu einer hochwertigen und vielseitigen Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses führt.

Andererseits enthält das beantragte Projekt ein reichhaltiges Programm an Fortbildungsveranstaltungen in Form von Vorträgen, Tagungen und Workshops. Diese Veranstaltungen bieten den Studierenden, Promovierenden sowie Postdoktoranden eine ideale Plattform zur Vertiefung ihrer Ausbildung und zur Vernetzung mit anderen Wissenschaftlern und Wissenschaftlerinnen. Ein weiteres Ziel ist es, für diese

Veranstaltungen renommierte Vortragende auf dem Gebiet der *f*-Element-Chemie zu gewinnen. Somit sind diese Veranstaltungen eine einzigartige Gelegenheit für den wissenschaftlichen Nachwuchs, international herausragende Wissenschaftler persönlich kennenzulernen und sich wissenschaftlich auszutauschen. Zur weiteren Qualifizierung und zur Förderung des Wissens- und Erfahrungsaustausches wurde im Rahmen dieses Projekts ein internationaler Workshop abgehalten, der von Seiten des wissenschaftlichen Nachwuchses organisiert wurde.

Darüber hinaus bestehen langjährige Kooperationen der Verbundpartner mit Einrichtungen im In- und Ausland. Dadurch werden den Nachwuchswissenschaftlern über bestehende Kontakte Forschungsaufenthalte auch im europäischen Ausland ermöglicht. Auf diese Weise eröffnet sich ihnen ein weiterer Zugang zu nationalen und internationalen Forschungsnetzwerken.

AP2: Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden

Für die in AP3 durchzuführenden Untersuchungen an *f*-Elementenkomplexen müssen zunächst entsprechende *soft donor*-Liganden hergestellt werden. Diese werden im Rahmen von AP2 synthetisiert und charakterisiert. Dabei sollten einerseits, basierend auf den Ergebnissen vorangegangener Projekte, gezielte Modifikationen an bekannten Liganden vorgenommen, andererseits vielversprechende neue Ligandsysteme synthetisiert werden. Bekannte Systeme wurden dabei vorwiegend hinsichtlich ihrer Löslichkeit modifiziert. Auf diese Weise wurden zahlreiche wasserlösliche Derivate bekannter Grundstrukturen erhalten, um damit gezielt Einflüsse von Löslichkeit und Lösungsmittel auf die Koordination von *f*-Elementen zu untersuchen. Weiterhin wurden durch gezielte Modifikationen die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Liganden verändert. Auch neue Liganden mit Variationen in ihrem Donormuster (N,N-donor-, N,O-donor- und O,O-donor-Liganden) wurden ebenfalls synthetisiert.

AP3 Synthese und Charakterisierung von Actinid- und Lanthanidkomplexen in Lösung und im Festkörper

In AP3 werden mit den in AP2 synthetisierten Ligandsystemen Actinid- und Lanthanidionenkomplexe im Festkörper und in Lösung hergestellt. Diese Komplexe werden anschließend mit komplementären spektroskopischen Methoden eingehend charakterisiert. Diese Untersuchungen zur Strukturaufklärung sollten von theoretischen Ansätzen und Strukturberechnungen begleitet werden. Wesentliche Ziele sind dabei die Quantifizierung von Unterschieden zwischen isostrukturellen Actinid- und Lanthanidionenkomplexen, die Aufklärung der Ursachen für diese Unterschiede sowie die Aufstellung von Struktur-Wirkungsbeziehungen. Dabei kommen folgende Methoden zum Einsatz: Einkristallröntgendiffraktometrie (SC-XRD), Kernresonanzspektroskopie (NMR), zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) und Spektralphotometrie (UV/Vis/NIR). Alle genannten Methoden sind in den Laboratorien der Projektpartner für radioaktive und nicht radioaktive Proben verfügbar. Komplementär werden theoretische Methoden verwendet. Zur Bestimmung von Strukturen wird Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zur Berechnung von Anregungsspektren die Multireferenz-Störungstheorie (CASPT2) eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sollen dann mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Die exakte Stöchiometrie und Koordinationsgeometrie von Metallionenkomplexen lässt sich mittels SC-XRD bestimmen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die im Festkörper beobachteten Komplexstrukturen nicht notwendigerweise denen entsprechen, die in Lösung vorliegen. Nichtsdestotrotz bilden Festkörperstrukturen eine unverzichtbare Basis für die Auswertung und Interpretation von Komplexstöchiometrien und -strukturen in Lösung. Die thermodynamische, strukturelle und elektronische Charakterisierung der Metallionenkomplexe in Lösung erfolgt durch eine Kombination aus verschiedenen spektroskopischen Methoden. Zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie (d. h. der Anzahl der an das Metallion koordinierten Liganden) wird die TRLFS eingesetzt. Dabei werden aufgrund

ihrer exzellenten Fluoreszenzeigenschaften Cm(III) und Eu(III) als Vertreter der dreiwertigen Actiniden bzw. Lanthaniden verwendet. Diese Methode ermöglicht es auch Komplexstabilitätskonstanten und thermodynamische Daten für Lanthanid- und Actinidkomplexe zu bestimmen. Zur Ermittlung von Strukturdaten werden verschiedene NMR-Methoden eingesetzt, wobei im Rahmen der Auswertung der Daten auf mittels XRD bestimmte Festkörperstrukturen zurückgegriffen werden kann. Weiterhin ist die NMR-Spektroskopie eine hervorragende Methode um anhand von ^{15}N -Verschiebungen kovalente Bindungsanteile in *f*-Elementkomplexen mit N-donor-Liganden zu quantifizieren.^{4, 5}

Durch diesen mehrdimensionalen Ansatz können die wesentlichen Wechselwirkungen (Metallion-Ligand, Komplex-Gegenionen, Komplex-Lösungsmittel) quantifiziert werden. Dies dient dem wissenschaftlichen Ziel, den Gesamtprozess der Komplexierung von *f*-Elementionen mit *soft donor*-Liganden insbesondere hinsichtlich der Unterschiede zwischen 4*f*- und 5*f*-Ionen eingehend zu charakterisieren.

AP4: Studien in Hinblick auf potentielle Anwendungen

In diesem Arbeitspaket wird die Eignung der neu entwickelten Liganden zur selektiven Komplexierung und Abtrennung von Actinidionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen ermittelt. Dazu werden Flüssig-Flüssig-Extraktionsversuche durchgeführt, bei denen die Liganden entweder als lipophiles Extraktionsmittel oder als hydrophiles Komplexierungsmittel eingesetzt werden. In Ergänzung zu der Untersuchung der Extraktionseigenschaften dieser neuen Ligandsysteme sollte auch ihre radiolytische Stabilität bestimmt werden.

Neben der selektiven Abtrennung der Actiniden im Rahmen eines alternativen Prozesses zur Behandlung radioaktiver Abfälle wurde im Rahmen dieses Projekts zudem ein Extraktionsprozess entwickelt, der eine selektive Extraktion von radioaktivem Cäsium aus hochsalinaren Lösungen ermöglicht (siehe II.4). Damit könnte eine effektive Dekontamination durch Abtrennung von Cäsium-137 aus Salzgestein oder natürlichen Böden durchgeführt werden.

Meilensteine

Bei der Durchführung des Projekts markierte ein Auftakttreffen (M01) als Meilenstein den Projektbeginn. Bei halbjährlich wiederkehrenden Treffen (M06, M12, M18, M24, M30) wurden die erzielten Ergebnisse präsentiert. Zur Halbzeit des Projektes (M18) wurde ein internationaler Projektworkshop veranstaltet. Dieser wurde von den in das Projekt eingebundenen Nachwuchswissenschaftlern unter der Federführung von HZDR organisiert und durchgeführt. Für diesen Workshop wurden international renommierte Wissenschaftler aus den Gebieten der Koordinationschemie der Actiniden und Lanthaniden als Vortragende eingeladen. Insgesamt wurden für dieses Teilprojekt sechs Halbjahresberichte sowie ein Abschlussbericht erstellt. Die wesentlichen Ergebnisse wurden in Form von Konferenzbeiträgen und Veröffentlichungen in internationalen Journalen publiziert (siehe II.8)

Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Zwischen den Verbundpartnern bestanden bereits vor Beginn des Projekts wissenschaftliche Kooperationen, welche einerseits aus den erfolgreichen Vorgängerprojekten, andererseits aus einer Vielzahl von gemeinsamen EU-Projekten hervorgingen. Somit handelte es sich bei den Projektpartnern um ein eingespieltes Team, welches – nicht zuletzt dank der Förderung durch die vorangegangenen Projekte – weitestgehend über die erforderliche Infrastruktur einschließlich der für eine umfassende spektroskopische Charakterisierung von (radioaktiven) Metallkomplexen benötigten Analysemethoden verfügte. Für eine erfolgreiche Bearbeitung des Projektes wurden somit in erster Linie Personalmittel beantragt. Mit den für dieses Teilprojekt beantragten Personalmitteln wurde ein

Nachwuchswissenschaftler, Herr Dr. Patrik Weßling, finanziert. Eine Finanzierung über andere Mittel (Drittmittel bzw. Grundfinanzierung) war nicht möglich. Die Aufgaben des Nachwuchswissenschaftlers waren wie folgt definiert: Durchführung von Experimenten laut Arbeitsprogramm, Zusammenführung der Ergebnisse, Anfertigung von Berichten und Veröffentlichungen sowie die Präsentation der Ergebnisse auf Projektmeetings, Workshops sowie nationalen und internationalen Konferenzen. Die beantragten Reisemittel wurden für die im halbjährlichen Turnus stattfindenden Projekttreffen benötigt. Diese fanden abwechselnd bei den verschiedenen Projektpartnern statt, d.h. in Karlsruhe, Heidelberg, Dresden, Jülich und Erlangen. Darüber hinaus ermöglichten die Reisemittel eine Teilnahme an internationalen Tagungen und Workshops, was einerseits eine exzellente Aus- bzw. Weiterbildung der jungen Nachwuchswissenschaftler und Nachwuchswissenschaftlerinnen im Projekt förderte und andererseits die Kooperationen mit international anerkannten Partnern verstärkte. Gerade diese Aktivitäten (Ausbildung und Vernetzung) sind von besonderer Relevanz für den Kompetenzerhalt und die Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses. Die zudem beantragten Sachmittel wurden für im Labor benötigte Materialien verwendet. Hierunter fielen Kosten für Chemikalien, optische Komponenten (Linsen, Spiegel, etc.) und Labormaterial (Pipetten, Glas- und Plastikgefäße etc.).

II.4 Erzielte Ergebnisse

Die Universität Heidelberg hat im Rahmen dieses Projekts Arbeiten in den Teilbereichen WP 2 - Synthese neuer Klassen hochselektiver Extraktionsmittel für die Actiniden/Lanthanidentrennung sowie WP 3 - Molekularmechanistische Aufklärung der Selektivitätsunterschiede zwischen dreiwertigen Actinid- und Lanthanidionen für ausgewählte Ligandsysteme- durchgeführt. Im Rahmen von WP 2 wurden zur Aufklärung von Struktur-Wirkungsprinzipien neue N-Donor-, O-Donor- und N,O-Donor-Liganden mit systematischen Veränderungen an dem Stickstoff-/Sauerstoffgerüst bzw. der Kohlenstoffperipherie synthetisiert. Diese neu synthetisierten Ligandsysteme wurden dann in Kooperation mit KIT-INE und JÜLICH hinsichtlich der Effektivität und Selektivität getestet. Schwerpunkt der Arbeiten stellte jedoch die im Rahmen von WP 3 durchgeführte Charakterisierung der Actinid- und Lanthanidkomplexe durch Anwendung laserspektroskopischer Methoden dar. Diese Untersuchungen beinhalteten eine strukturelle Charakterisierung der gebildeten Lanthanid- und Actinidkomplexe sowie eine Bestimmung der thermodynamischen und kinetischen Daten für die jeweiligen Komplexierungsreaktionen. Dadurch wurden grundlegende Informationen bezüglich der Struktur sowie der Stabilität der Komplexe erhalten, aus denen wichtige Erkenntnisse über die Ursachen der Selektivität dieser Liganden gewonnen wurden.

AP2: Entwicklung, Synthese und Charakterisierung neuer Liganden

Für die in AP3 durchzuführenden Untersuchungen an *f*-Elementkomplexen wurden zunächst entsprechende *soft donor*-Liganden synthetisiert und charakterisiert. Dabei wurden zum einen bekannte und basierend auf den Ergebnissen vorangegangener Projekte als geeignet identifizierte Liganden gezielt modifiziert und zum anderen vielversprechende neue Liganden synthetisiert und auf Ihre Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften getestet. Ein weiterer wichtiger Aspekt dieses Arbeitspakets war die Synthese von wasserlöslichen Liganden. Dabei sollte durch die Einführung von funktionellen Gruppen in bekannte lipophile Liganden mit geeigneten Grundstrukturen die Löslichkeit in aquatischen Systemen ermöglichen werden. Diese wasserlöslichen Liganden stellen eine wesentliche Grundlage für eine Vielzahl neu entwickelter Extraktionsprozesse zur Abtrennung von Actiniden dar. Darüber hinaus wurde auch für nicht-wasserlösliche Ligandsysteme durch gezielte Modifikationen die sterischen und elektronischen Eigenschaften verändert um dadurch wesentliche Informationen über Struktur-Wirkungsprinzipien im Hinblick auf Komplexierungs- und Extraktionseigenschaften zu erhalten.

AP3: Strukturaufklärung – Synthese, Spektroskopie und Quantenchemie

In AP3 wurden mit den in AP2 synthetisierten Liganden Actinid- und Lanthanidkomplexe in Lösung dargestellt und charakterisiert. Die Charakterisierung erfolgte im Wesentlichen durch UV/Vis-Spektroskopie und zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS). Aufgrund der exzellenten fluoreszenzspektroskopischen Eigenschaften von Cm(III) und Eu(III) wurden diese Metallionen als Stellvertreter für die dreiwertigen Actiniden bzw. Lanthaniden eingesetzt. Bei der TRLFS handelt es sich um eine sensitive Speziationsmethode, die eine Speziation im Submikromol-Konzentrationsbereich ermöglicht und geringfügige strukturelle Unterschiede in der inneren Koordinationssphäre der Metallionen aufzeigt. Somit konnte die Methode erfolgreich zur Charakterisierung von Lanthanid- und Actinidkomplexen mit *soft-donor*-Ligandsystemen verwendet werden, um Informationen über Struktur und Komplexieigenschaften dieser Liganden zu erlangen. Darüber hinaus lassen sich mit dieser Methode sehr einfach thermodynamische Konstanten (Stabilitätskonstanten sowie Reaktionsenthalpien und -entropien) der Komplexbildungsreaktionen mit An(III) und Ln(III) ermitteln. Wie bisherige Arbeiten an verschiedenen *N*-Donor-Liganden zeigten, gibt es für diese Ligandsysteme eine exzellente Korrelation zwischen den Unterschieden in der thermodynamischen Stabilität der 4*f*- und 5*f*-Komplexe und den Extraktionseigenschaften sowie der Selektivität bei der Trennung von An(III) und Ln(III).¹³⁻¹⁵ Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten liefert somit einen ersten wichtigen Beitrag für eine sinnvolle Vorauswahl der zu untersuchenden Ligandsysteme für AP4: *Studien im Hinblick auf potentielle Anwendungen*.

Somit beinhalteten die im Rahmen dieses Arbeitspakets durchgeführten Untersuchungen eine strukturelle Charakterisierung der gebildeten Lanthanid- und Actinidkomplexe sowie eine Bestimmung der thermodynamischen und kinetischen Daten für die jeweiligen Komplexbildungsreaktionen. Dadurch wurden grundlegende Informationen bezüglich der Struktur sowie der Stabilität der Komplexe erhalten, aus denen wichtige Erkenntnisse über Unterschiede in der Bindung der Lanthanid- und Actinidkomplexe sowie mögliche Ursachen der Selektivität dieser Liganden gewonnen werden konnten. Auch geringfügige strukturelle Unterschiede in der inneren Koordinationssphäre der Metallionen ließen sich anhand der Form und Verschiebung der jeweiligen Emissionsbanden aufzeigen. Weitere strukturelle Untersuchungen dieser Komplexe wurden mittels-NMR Spektroskopie durchgeführt und durch quantenchemische Rechnungen ergänzt.

Wesentliche Ziele dieses Arbeitspakets waren die Quantifizierung von Unterschieden zwischen homologen Actinid- und Lanthanidionenkomenplexen, die Aufklärung der Ursachen für diese Unterschiede sowie die Aufstellung von Struktur-Wirkungsbeziehungen. Aufgrund der Relevanz für auf Flüssig-Flüssig-Extraktion basierte Trennprozesse sind Untersuchungen in Lösung von besonderer Bedeutung. Basierend auf den Ergebnissen aus AP 2 und AP 3 wurden zu untersuchende Ligandsysteme für AP4: *Studien im Hinblick auf potentielle Anwendungen* ausgewählt.

II 4.1 Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit dem N,O-Donorliganden N,N,N,N-Tetraethyl-2,6-dicarboxamidpyridin (Et-Pic)

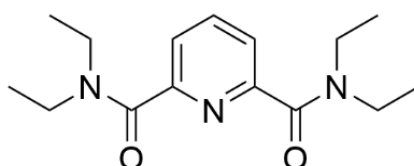


Abbildung 2: N,N,N,N-Tetraethyl-2,6-dicarboxamidpyridin (Et-Pic)

Weiche N-Donor-Liganden wie Bis(triazinyl)pyridine (BTP) oder Bis(Triazinyl)bipyridine (BTBP) zeigen eine sehr hohe Selektivität gegenüber dreiwertigen Actinidionen (An(III)) im Vergleich zu den dreiwertigen Lanthanidionen Ln(III).¹⁰ Der molekulare Ursprung dieser Selektivität ist dabei ein Thema von grundlegendem wissenschaftlichem Interesse. Im Gegensatz zu N-Donor-Liganden werden bei der Komplexbildung mit O-Donor-Liganden keine Unterschiede zwischen An(III) und Ln(III) beobachtet. Dies gilt auch für Diglykolamide, die im Rahmen der Lösungsmittelextraktion vergleichbare Verteilungsverhältnisse für Am(III) und Cm(III) sowie für die leichten Ln(III) aufweisen.¹⁶

Erwartungsgemäß sollten die Komplexbildungseigenschaften der N,O-Donor-Liganden zwischen denen der N- und O-Donorliganden liegen. In der Tat zeigen Picolindiamide Trennfaktoren für An(III) und Ln(III) im Bereich von $SF_{Am/Eu} = 1.4 - 6$. Obwohl ihre Extraktionseigenschaften gut bekannt sind, gibt es nur wenige Studien zu Komplexbildungseigenschaften von Picolindiamiden. Um die Bindungseigenschaften in Ln(III)- und An(III)-Komplexen zu charakterisieren, wurden Untersuchungen von Ln(III)- (La, Sm, Eu, Lu), Y(III)- und An(III)-Komplexen (Am, Cm) mit dem N,O-Donor-Liganden Et-Pic unter Verwendung eines kombinierten methodischen Ansatzes aus NMR-Spektroskopie und TRLFS durchgeführt.

Wesentliche Informationen über die Komplexbildungsstärke wurden durch die Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Cm(III)- und Eu(III)-Komplexen mittels TRLFS erhalten. Die Komplexbildung von Cm(III) mit Et-Pic wurde dabei in Abhängigkeit von der Et-Pic-Konzentration in Acetonitril mit 10 Vol.-% H₂O untersucht. Die normierten Cm(III)-Emissionsspektren, die sich aus dem Übergang ${}^6D'_{7/2} \rightarrow {}^8S'_{7/2}$ ergaben, sind in Abbildung 3 dargestellt.

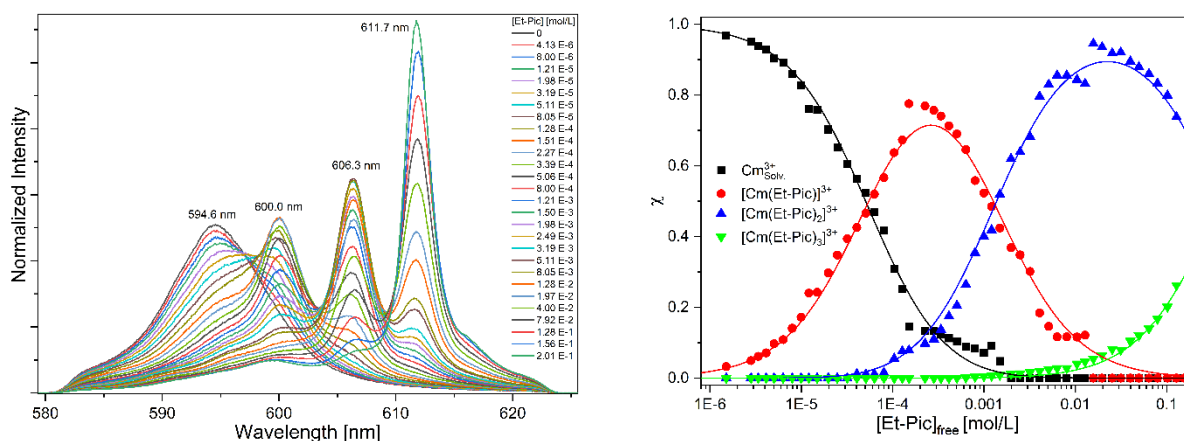


Abbildung 3: Cm(III) Emissionsspektren für die Komplexbildung von Cm(III) mit Et-Pic (links) und relative Anteile des Cm(III)-Solvenskomplexes und der [Cm(Et-Pic)_n]³⁺-Komplexe (n = 1-3) als Funktion der Et-Pic-Konzentration. Punkte stellen experimentelle Data dar. Linien wurden berechnet mit $\log \beta_1 = 4.3$, $\log \beta_2 = 7.2$ und $\log \beta_3 = 7.6$

Sowohl für Cm(III) als auch für Eu(III) konnten mit zunehmender Ligandkonzentration neben der Lösungsmittelspezies drei Komplexspezies identifiziert werden. Diese wurden mittels Steigungsanalysen den [M(Et-Pic)_n]³⁺-Komplexen (n = 1-3, M = Cm, Eu) zugeordnet. Die konditionalen Stabilitätskonstanten sind: $\log \beta'_1 = 4.2 \pm 0.3$; $\log \beta'_2 = 6.5 \pm 0.3$ und $\log \beta'_3 = 6.3 \pm 0.4$ für Eu(III) sowie $\log \beta'_1 = 4.3 \pm 0.2$; $\log \beta'_2 = 7.2 \pm 0.3$ und $\log \beta'_3 = 7.6 \pm 0.3$ für Cm(III).

Die Komplexbildung von Cm(III) wurde zudem bei konstanter Ligandkonzentration ($1.27 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) als Funktion der Temperatur mittels TRLFS untersucht. Unter diesen Bedingungen lagen der Solvenskomplex sowie der 1:1- und der 1:2-Komplex in Lösung vor. Eine Temperaturerhöhung behinderte die Bildung des 1:1-Komplex und begünstigte die Bildung des 1:2-Komplexes. Die Van't Hoff

Gleichung wurde zur Bestimmung der konditionalen Reaktionsenthalpien und –entropien der einzelnen Komplexierungsschritte verwendet. Diese sind: $\Delta_R H'_1 = -16.5 \pm 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R S'_1 = 24.5 \pm 11.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ sowie $\Delta_R H'_2 = 13.6 \pm 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R S'_2 = 98.6 \pm 14.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Weitere Untersuchungen bei höheren Ligandkonzentrationen ergaben auch die thermodynamischen Daten für den 1:3-Komplex: $\Delta_R H'_3 = 7.6 \pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta_R S'_3 = 36.6 \pm 8.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Damit ist diese Komplexierungsreaktion endotherm und somit entropiegetrieben. Die Kenntnis der thermodynamischen Daten ist von großer Bedeutung, da sie die Quantifizierung der Cm(III)-Speziation mit Et-Pic als Funktion der Temperatur ermöglicht.

Wesentliche Informationen über Bindungseigenschaften in diesen Komplexen konnten mithilfe der NMR-Spektroskopie erhalten werden. Ausgehend von den bisherigen Ergebnissen wurden 1:3-Komplexe von Am(NO₃)₃, La(III), Lu(III), Sm(III) und Y(III) (als OTf-Salze) hergestellt und mit 1D- und 2D-NMR-Methoden charakterisiert. Die allgemeine Strategie bestand darin chemische Verschiebungstrends aus ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Daten abzuleiten, um Rückschlüsse auf die Metall-Ligand-Wechselwirkung zu ziehen. Für die M(III)-N_{pyr}-Wechselwirkung ist dies sehr einfach, da die ¹⁵N-Verschiebung des koordinierten Stickstoffatoms direkt erfasst wird. Zusätzlich bieten Kohlenstoff-NMR-Verschiebungen aufgrund der konjugierten Natur des aromatischen Pyridinrings einen weiteren Einblick in die M(III)-N_{pyr}-Wechselwirkung. Im Vergleich zu der M(III)-N_{pyr}-Wechselwirkung ist die Untersuchung der Ln(III)-O- oder An(III)-O-Wechselwirkung mittels NMR schwierig, da der NMR-aktive Kern ¹⁷O (I = 5/2) eine geringe natürliche Häufigkeit von 0.04 % aufweist. Die Nutzung der elektronischen Eigenschaften der Amidgruppe bietet jedoch einen indirekten Ansatz zur Untersuchung der M(III)-O-Wechselwirkung. Die Amidgruppe besteht aus einem konjugierten System, an dem die C-O-Doppelbindung und das freie Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms beteiligt sind. Aufgrund dieser Konjugation sollten sich Änderungen in der Elektronendichteverteilung am Sauerstoff auch auf den Amidkohlenstoff und -stickstoff auswirken. Somit lassen sich aus den ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Verschiebungen wesentliche Erkenntnisse über die Bindungseigenschaften zwischen Sauerstoff und Metallion ableiten.

Zunächst wurden die ¹³C-Verschiebungen des Pyridinrings (C-1 - C-3) und des Kohlenstoffs der Amidgruppe C-4 mit 1D-NMR-Methoden erfasst. Für C-1 wurden keine signifikanten Unterschiede in der chemischen Verschiebung für alle untersuchten Ionen beobachtet. Alle Komplexe zeigen eine kleine Tieffeldverschiebung um +3.0 – 4.1 ppm im Vergleich zu dem freien Liganden. Im Falle der Ln(III)-Komplexe ist C-2 ebenfalls entschirmt, was zu ¹³C-Verschiebungen bis zu +5.1 ppm führt. Im Gegensatz dazu ist C-2 in dem Am(III)-Komplex leicht um etwa -1.0 ppm hochfeldverschoben und wird daher im Vergleich zu dem freien Liganden zusätzlich abgeschirmt. Für C-3 zeigen alle Komplexe Hochfeldverschiebungen, allerdings ist diese Verschiebung in dem Am(III)-Komplex im Vergleich zu den Ln(III)-Komplexen weniger stark ausgeprägt (-0.9 ppm gegenüber -3.4 - -6.4 ppm). Alles in allem zeigen die chemischen Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome leicht unterschiedliche Trends zwischen Am(III) und Ln(III). Dies deutet darauf hin, dass die Am(III)-N_{pyr}- und die Ln(III)-N_{pyr}-Bindungen nicht dieselben Eigenschaften aufweisen. Dies wird auch durch den Vergleich der beobachteten Trends mit den von Adam et al. beschriebenen NMR-Daten für die [Am(nPr-BTP)₃]³⁺/[Ln(nPr-BTP)₃]³⁺-Komplexe bestätigt.⁴ Aufgrund der Eigenschaften der Amidbindung sind die Kohlenstoffverschiebungen von C-4 ein hervorragendes Instrument zur Untersuchung der M(III)-O-Bindungseigenschaften. Insgesamt zeigen alle C-4-Kohlenstoffatome eine sehr geringe Tieffeldverschiebung im Vergleich zu dem freien Liganden, wobei Am(III) und Sm(III) mit +4.5 und +3.3 ppm am stärksten verschoben sind. Diese sehr geringen Unterschiede in der Verschiebung der C-4-Kohlenstoffatome deuten auf sehr ähnliche Bindungseigenschaften in der Ln(III)-O- und Am(III)-O-Bindung hin.

Obwohl die Kohlenstoff-NMR-Verschiebungen bereits einen detaillierten Einblick in die Metallionen-Liganden-Wechselwirkungen geben, konnten weitere Informationen durch die Erfassung von ¹⁵N-NMR-Daten erhalten werden. Die NMR-Verschiebungen für das Amid-Stickstoffatom zeigen unabhängig vom Ionenradius oder den paramagnetischen Eigenschaften der Metallionen ¹⁵N-Verschiebungen zwischen 13 - 16 ppm. Die beobachteten Verschiebungen deuten auf eine stärkere Ln(III)-O-Wechselwirkung im Vergleich zur Ln(III)-N_{pyr}-Wechselwirkung hin. Dies steht im Einklang mit der Erwartung, dass harte Ln(III)-Ionen die Koordination eines harten Donoratoms wie Sauerstoff bevorzugen. Im Falle des Am(III)-

Komplexes zeigt das N_{amid} -Atom eine Tieffeldverschiebung von 8 ppm. In Anbetracht der Konsistenz der chemischen Verschiebung in den Ln(III)-Komplexen scheint die Am(III)-O-Wechselwirkung leicht unterschiedlich zu sein. Die Unterschiede sind jedoch zu gering, um auf verschiedene Wechselwirkungsmechanismen in den Am(III)-O- und Ln(III)-O-Bindungen zu schließen.

Fazit:

Mit Hilfe dieses kombinierten Ansatzes aus NMR-Spektroskopie und TRLFS liefert diese Studie neue Erkenntnisse über die M(III)-N- und M(III)-O-Wechselwirkungen in $[M(\text{Et-Pic})_3]^{3+}$ -Komplexen ($M = \text{An(III)}, \text{Ln(III)}$). Die Kohlenstoff- und Stickstoff-NMR-Daten bestätigten die Annahme einer nahezu identischen Metall-Liganden-Wechselwirkung zwischen Am(III)-O und Ln(III)-O. Im Gegensatz dazu deuten die NMR-Daten auf unterschiedliche Bindungsmodi für die Am(III)- N_{pyr} - und Ln(III)- N_{pyr} -Bindungen hin. Die TRLFS-Ergebnisse zeigen, dass Cm(III) im Vergleich zu dem entsprechenden Eu(III)-Komplex einen um eine Größenordnung stärkeren 1:3-Komplex bildet. Daher weist Et-Pic eine geringe Selektivität gegenüber An(III)-Ionen auf, was mit den in der Literatur beschriebenen Extraktionsdaten von Picolindiamiden übereinstimmt. Die Daten zeigen zudem, dass die beobachtete Selektivität auf eine teilweise kovalente Wechselwirkung in der An(III)-N-Bindung zurückzuführen ist.

Obwohl in den letzten Jahren durch den Einsatz verschiedener spektroskopischer Techniken tiefere Einblicke in die M(III)-Ligand-Wechselwirkungen in f-Element-Komplexen erlangt wurden, sind noch viele Fragen offen. In dieser Hinsicht dient die vorliegende Studie als wertvolle Referenz für zukünftige systematische Untersuchungen von Metall-Ligand-Wechselwirkungen in Lanthanid-/Actinid-Komplexen unter Verwendung von NMR-Spektroskopie und TRLFS. Weitere Details können der folgenden Publikation entnommen werden:

Sittel, T., Weßling, P., Großmann, D., Engels, E., Geist, A., Panak, P. J., *Spectroscopic investigation of the covalence in An(III) complexes with tetraethylcarboxamidopyridine*, Dalton Trans. 51, 8028-8035 (2022).

II 4.2 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit 6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB)

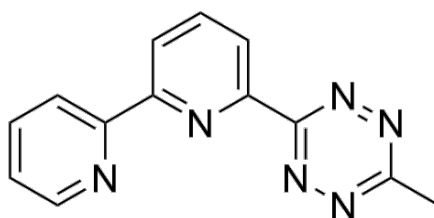


Abbildung 4: 6-(6-methyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (MTB)

Der hier dargestellte Ligand wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. W Roesky, KIT-AOC entwickelt und synthetisiert.

Die Komplexierung von Cm(III) mit MTB in Lösung wurde in 2-Propanol mit 50 Vol.-% H_2O mithilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) untersucht. Zunächst wurde die Komplexierungskinetik bestimmt. Dabei wurden bei einer konstanten MTB-Konzentration ($3.42 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der Zeit nach Zugabe des Liganden aufgenommen. Die Emissionsspektren, die sich aus dem Übergang ${}^6\text{D}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ergaben, sind in Abbildung 5 dargestellt.

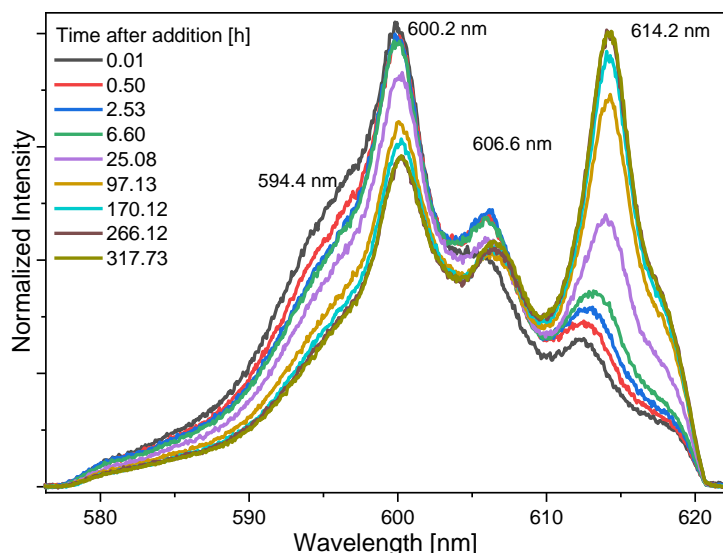


Abbildung 5: Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der Zeit nach Zugabe von MTB.
 $[\text{Cm(III)}]_{\text{ini}} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{MTB}] = 3.42 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Unmittelbar nach der Zugabe von MTB wurden drei Cm(III)-Emissionsbanden bei 600.2 nm, 606.6 nm und 614.2 nm neben der des Lösungsmittelkomplexes (594.4 nm) beobachtet. Mit der Zeit nahmen die Emissionsbanden bei 594.4 nm und 600.2 nm an Intensität ab, während die der Bande bei 614.2 nm zunahm. Konstante Emissionsspektren, die auf das Erreichen des chemischen Gleichgewichts hinweisen, wurden erst nach 266 h (ca. 11 Tage) erhalten. Die Komplexbildungskinetik ist vergleichbar mit der der strukturell ähnlichen Liganden 6-(5,6-Dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridin (C5-hemi-BTP)¹⁷ und 2,6-Bis(6-propyl-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)pyridin (nPr-Tetrazin)¹⁸, die in den vorangegangenen Projekten untersucht wurden (siehe Abbildung 6).

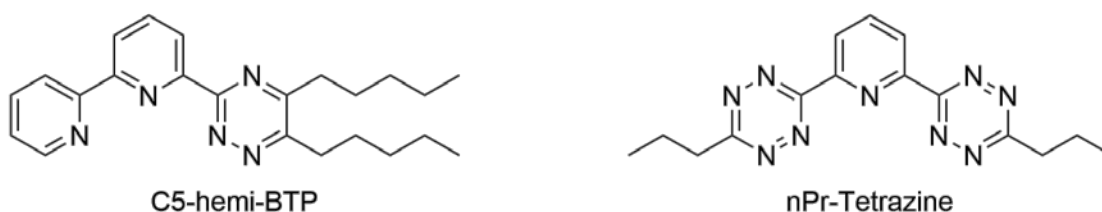


Abbildung 6: Molekulare Strukturen von C5-hemi-BTP und nPr-Tetrazin.

Darüber hinaus konnten durch den Vergleich mit den Emissionsbanden der $[\text{Cm}(\text{C5-hemi-BTP})_n]^{3+}$ ($n = 1$: $\lambda_{\text{max}} = 599.9 \text{ nm}$; $n = 2$: $\lambda_{\text{max}} = 607.3 \text{ nm}$; $n = 3$: $\lambda_{\text{max}} = 612.8 \text{ nm}$) und der $[\text{Cm}(\text{nPr-Tetrazin})_n]^{3+}$ Komplexe ($n = 1$: $\lambda_{\text{max}} = 599.7 \text{ nm}$; $n = 2$: $\lambda_{\text{max}} = 606.0 \text{ nm}$; $n = 3$: $\lambda_{\text{max}} = 611.0 \text{ nm}$) die beobachteten Emissionsbanden den $[\text{Cm}(\text{MTB})_n]^{3+}$ -Komplexen ($n = 1-3$) zugeordnet werden.

Um die sequentielle Bildung der verschiedenen Cm(III)-Spezies mit MTB zu untersuchen, wurden nach Erreichen des chemischen Gleichgewichts Emissionsspektren in Abhängigkeit von der MTB-Konzentration aufgenommen. Basierend auf den kinetischen Studien wurden diese nach einer Zeit von 12 Tagen gemessen. Die Spektren sind in Abbildung 7 (links) dargestellt. In Abwesenheit von MTB wird das Cm(III)-Lösungsmittelspektrum bei 594.4 nm erhalten. Nach Zugabe von MTB treten drei weitere Emissionsbanden der $[\text{Cm}(\text{MTB})_n]^{3+}$ ($n = 1-3$) Komplexe im Bereich von 599.5 nm – 600.5 nm, 604.9 nm – 606.9 nm und 612.7 nm – 614.2 nm auf. Wie an den gestrichelten Linien in Abbildung 5 zu

erkennen ist, wurden für die verschiedenen Komplexe keine konstanten Emissionsbanden erhalten, was eine Peak-Entfaltung und damit die Bestimmung der Stabilitätskonstanten erschwerte. In früheren Untersuchungen wurden ebenfalls Verschiebungen der Emissionsbanden von Komplexspezies beobachtet. Diese Verschiebungen lagen jedoch in der Größenordnung von weniger als 1 nm und waren auf Veränderungen in der zweiten Koordinationssphäre zurückzuführen.¹⁹ Für $[\text{Cm}(\text{MTB})_n]^{3+}$ ($n = 1-3$) liegen die Verschiebungen jedoch im Bereich von 1 - 2 nm. Die asymmetrische Natur von MTB, die zu unterschiedlichen Konfigurationsisomeren der $[\text{Cm}(\text{MTB})_n]^{3+}$ ($n = 1-3$) Komplexe führt, könnte eine Erklärung für diese Verschiebungen sein. Als Beispiele sind in Abbildung 7 (rechts) zwei mögliche Isomere dargestellt.

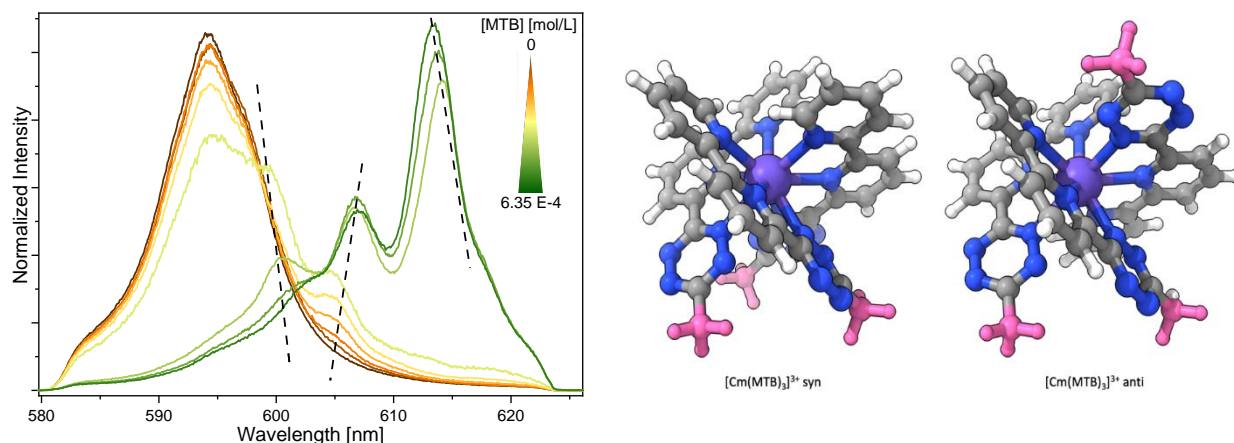


Abbildung 7: Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion MTB-Konzentration (links); Konfigurationsisomere von $[\text{Cm}(\text{MTB})_3]^{3+}$ (rechts).

Darüber hinaus erfolgten in Kooperation mit den Partnern von KIT-AOC, JÜLICH und HZDR eine detaillierte Charakterisierung der Lanthanid-MTB Komplexe im Festkörper, Untersuchungen zu den Extraktionseigenschaften dieses Ligandensystems sowie komplementäre quantenchemische Berechnungen.

Durch diesen Multimethodenansatz konnten wesentliche Ergebnisse bezüglich der Komplexierung von MTB mit dreiwertigen Actinid- und Lanthanidionen erhalten werden. Neben der Charakterisierung der $[\text{Cm}(\text{MTB})_{1-3}]^{3+}$ -Komplexe mittels TRLFS, die in Lösung in zwei verschiedenen Isomeren auftreten, zeigten Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen (SC-XRD) die Bildung von $[\text{Ce}(\text{MTB})_2(\text{NO}_3)_3]$ -, $[\text{Pr}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}]$ - und $[\text{Ln}(\text{MTB})(\text{NO}_3)_3\text{MeCN}]$ -Komplexen ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) im Festkörper. Quantenmechanische Berechnungen ergaben einen Energieunterschied zwischen den isomeren $[\text{Cm}(\text{MTB})_3]^{3+}$ -Spezies von 12 kJ mol^{-1} , was im Einklang mit den Beobachtungen der TRLFS steht. Darüber hinaus wurde eine QTAIM-Analyse der Cm(III)- und Ln(III)-Komplexe durchgeführt, die auf einen höheren kovalenten Beitrag bei der Cm-N-Wechselwirkung im Vergleich zu den entsprechenden Ln-N-Wechselwirkungen hinweist. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Extraktionsdaten, die eine bevorzugte Extraktion von Am(III) und Cm(III) gegenüber Ln(III) (Maximaler Separationsfaktor: $\text{SF}_{\text{Am/Eu}} = 8.3$) bei Salpetersäurekonzentrationen $< 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ zeigen. Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden in einer Publikation zusammengefasst, und diese bei „Inorganic Chemistry“ eingereicht:

Greif, G., Sauerwein, F. S., Weßling, P., Duckworth, T., Patzschke, M., Gerike, R., Sittel, T., März, J., Wilden, A., Modolo, G., Panak, P. J., Roesky, P. W., 6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazine-3-yl)-2,2'-bipyridine: A N-donor ligand for the separation of lanthanides(III) and actinides(III), Inorg. Chem., accepted.

II 4.3 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit Diglycolsäure (ODA), Thiodiglycolsäure (TDA) und Iminodiessigsäure (IDA)

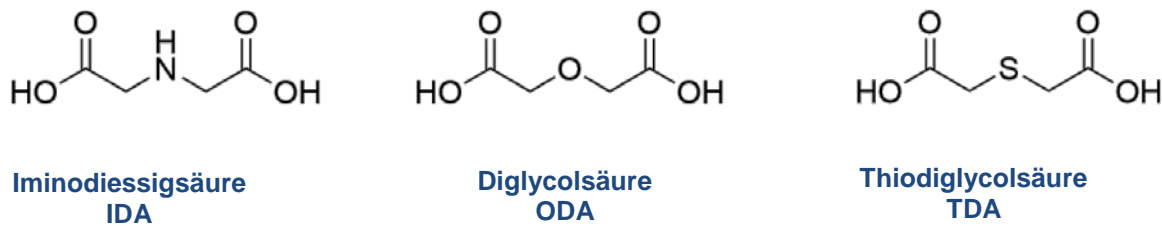


Abbildung 8: Molekulare Strukturen von Diglycolsäure (ODA), Thiodiglycolsäure (TDA) und Iminodiessigsäure (IDA)

Diese drei verwandten Ligandsysteme unterscheiden sich lediglich durch ihr Zentralatom. Während es sich bei ODA um einen klassischen O-Donorliganden handelt, der sehr stabile Komplexe mit Lanthaniden und Actiniden bildet, stellt IDA einen gemischten N,O-Donorliganden dar, der eine vergleichbare Selektivität für trivalente Actiniden aufweisen sollte wie das in II 4.1 beschriebene Et-Pic. Besonders interessant war in diesem Fall der Ligand TDA, da erstmals die Komplexeigenschaften eines Soft-Donorligandens mit einem Schwefelatom gegenüber Lanthaniden und Actiniden untersucht wurden. Da die Liganden nur in ihrer deprotonierten Form als Komplexliganden fungieren können, wurden zunächst die pKs-Werte bestimmt. Dabei wurde die Protonierung von Diglycolsäure (ODA), Thiodiglycolsäure (TDA) und Iminodiessigsäure (IDA) mittels ¹H-NMR untersucht. Anhand der Verschiebungen der Protonensignale als Funktion des pH-Werts wurden folgende pKs-Werte bestimmt: ODA (3.34 / 4.30), TDA (3.47 / 4.33) und IDA (2.49 / 9.68).

Anschließend wurde die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit den drei Liganden als Funktion des pH-Werts mittels TRLFS untersucht. Die Emissionsspektren von Cm(III) mit den verschiedenen Liganden sind in Abbildung 9 gezeigt. Im Falle von Cm(III) konnten für alle Liganden die [Cm(L)_n]⁽³⁻²ⁿ⁾-Komplexe identifiziert werden (L = ODA, TDA, IDA, n = 1-3). Im Falle von Eu(III) wurden für ODA und IDA sowohl ein 1:1- als auch ein 1:2-Komplex mit der jeweils zweifach deprotonierten Ligandspezies nachgewiesen. Zudem konnte im pH-Bereich von 2-6 die Spezies [Eu(HIDA)]²⁺ beobachtet werden. Für die Komplexbildung von Eu(III) mit TDA wurden drei Komplexe der Form [Eu(TDA)_n]⁽³⁻²ⁿ⁾ identifiziert (n=1-3). Die Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit TDA wurde zudem bei einem konstanten pH-Wert von 5.0 als Funktion der Ligandkonzentration untersucht. Hierbei konnten die bereits erwähnten Spezies [M(TDA)_n]⁽³⁻²ⁿ⁾ aus den pH-abhängigen Experimenten bestätigt werden (M = Cm, Eu; n = 1-3).

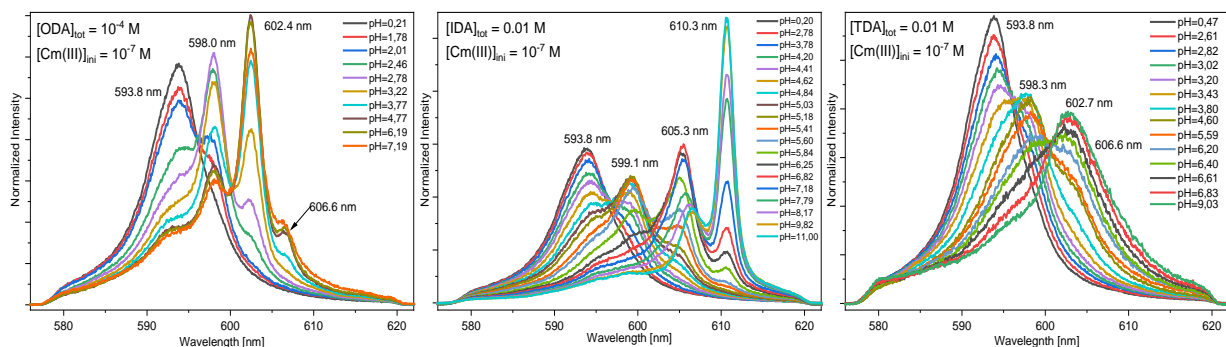


Abbildung 9: Cm(III)-Emissionsspektren mit den Liganden Diglycolsäure (ODA), Thiodiglycolsäure (TDA) und Iminodiessigsäure (IDA) als Funktion des pH-Werts.

Für die oben beschriebenen Komplexspezies wurden mittels Peakentfaltung und Steigungsanalysen die Stabilitätskonstanten bestimmt. Dabei zeigte sich, dass im Falle von ODA und TDA geringfügig höhere Stabilitätskonstanten für die jeweiligen Eu(III)-Komplexe im Vergleich zu den Cm(III)-Komplexen erhalten wurden, was eine Präferenz dieser Liganden für dreiwertige Lanthanidionen bestätigt. Für IDA waren die Stabilitätskonstanten der Cm(III)-Komplexe um mehr als drei Größenordnungen höher als für die Eu(III)-Komplexe. Daher weist IDA eine ähnlich hohe Selektivität gegenüber An(III)-Ionen auf wie die bisher untersuchten N-Donorliganden. Damit ergeben sich bezüglich der Komplexierungsstärke folgende Reihen:

Cm: TDA < ODA < IDA

Eu: TDA < IDA < ODA

Die Arbeiten mit Diglycolsäure (ODA), Thiodiglycolsäure (TDA) und Iminodiessigsäure (IDA) wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit fortgeführt. Hierbei wurde der Fokus auf die Untersuchung des Koordinationsmodus von TDA gelegt. Während für ODA und IDA eine tridentate Koordination belegt ist, werden für TDA in der Literatur sowohl bi- als auch tridentate Koordinationsmodi beschrieben. In Bessen et al.²⁰ wurden Stabilitätsunterschiede zwischen den Komplexen der dreiwertigen Actiniden und verschiedener Lanthaniden mit diesem Liganden beschrieben. Dementgegen zeigten die Arbeiten von Thakur et al.²¹ keine Selektivität für An(III) oder Ln(III). Aus diesen Arbeiten ergeben sich widersprüchliche Beiträge des Schwefels an der Metall-Ligand-Bindung. Um dies zu klären wurden TRLFS-Messungen sowie NMR-Untersuchungen durchgeführt. Zudem wurden die Reaktionsenthalpien ΔH und -entropien ΔS mittels temperaturabhängiger TRLFS-Messungen bestimmt.

Die Komplexbildung von Cm(III) mit TDA wurde als Funktion des pH-Werts untersucht. Unter den experimentellen Bedingungen dominierten neben dem Cm(III)-Aquoion die Komplexe $[Cm(TDA)_n]^{(3-n)}$ ($n = 1, 2$). Die Stabilitätskonstanten wurden zu $\log \beta_1 = 4.8$ und $\log \beta_2 = 7.0$ bestimmt. Um den Koordinationsmodus von TDA^{2-} an Cm(III) genauer zu untersuchen, wurde die Anzahl der koordinierten H_2O -Moleküle in den $[Cm(TDA)_n]^{(3-n)}$ -Komplexen ($n = 1, 2$) durch Fluoreszenzlebensdauermessungen bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass pro koordiniertem Ligandmolekül zwei bis drei H_2O -Moleküle verdrängt werden. Hierbei kommen drei Koordinationsisomere in Frage:

1. Eine tridentate Bindung über beide Carboxylgruppen und das Zentralatom („Side-on“)
2. Eine bidentate Bindung über beide Carboxylgruppen („Side-on“)
3. Eine bidentate Bindung über eine Carboxylgruppe („End-on“)

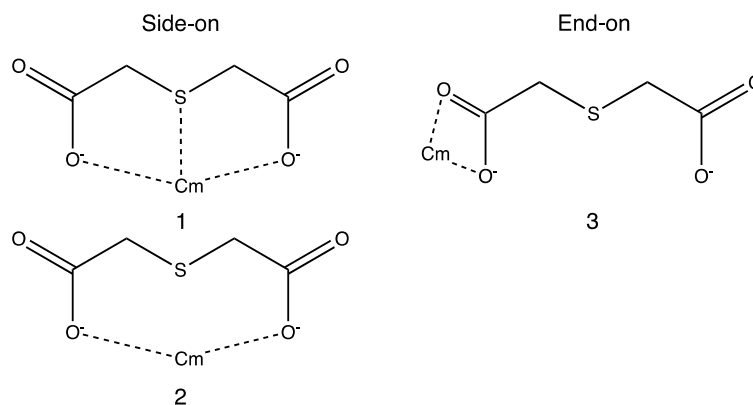


Abbildung 10: Schematische Darstellung der End-on bzw. Side-on Koordinationsmodi von TDA an Cm(III).

Um zwischen den Koordinationsmodi zu unterscheiden, wurden NMR-Untersuchungen an $[\text{Ln}(\text{TDA})_n]$ -Komplexen durchgeführt ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Lu}$). Dabei unterscheiden sich die Koordinationsmodi in ihrer Anzahl an ^1H - und ^{13}C -NMR-Signalen. Für beide „Side-on“ Koordinationen werden maximal ein ^1H - und zwei ^{13}C -NMR-Signale erwartet, während die bidentate „End-on“ Koordination zu maximal zwei ^1H - und vier ^{13}C -NMR-Signalen führen sollte. Es wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei unterschiedlichen Metall:Ligand-Verhältnissen gemessen. Hierbei wurden unabhängig vom M:L-Verhältnis oder dem Ln(III) in allen ^1H -NMR-Spektren nur ein Signal und in den ^{13}C -NMR-Spektren nur zwei Signale gefunden, was eine „Side-on“ Koordination von TDA^{2-} an Ln(III) bestätigt.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Lanthanidionen über zwei Carboxylgruppen mit jedoch nur geringer Beteiligung des Schwefels koordiniert werden (siehe Abbildung 10). Diese Ergebnisse stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den TRLFS Ergebnissen für Cm(III). Auch hier spricht die breite Bandenform sowie die deutlich geringeren Stabilitätskonstanten im Vergleich zu den Komplexen mit ODA und IDA dafür, dass keine tridentate Koordination erfolgt.

Zuletzt wurden Cm(III)-Emissionsspektren im Temperaturbereich von $T = 20 - 75^\circ\text{C}$ aufgenommen, um ΔH_n und ΔS_n für die Bildung der $[\text{Cm}(\text{TDA})_n]^{(3-n)}$ -Komplexe ($n = 1, 2$) zu bestimmen. Dabei wurden folgende thermodynamische Daten erhalten: $\Delta H_1 = 8.3 \pm 3.9 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_2 = 18.6 \pm 8.0 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S_1 = 119 \pm 50 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ und $\Delta S_2 = 106 \pm 40 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Die Ergebnisse zeigen, dass beide Reaktionsschritte endotherm und entropiegetrieben ablaufen. Weitere Details sind in der folgenden Arbeit gegeben:

Matthias Klaus, „Komplexierung von Lanthaniden und Actiniden mit Thiodiglycolsäure“, Bachelorarbeit, Universität Heidelberg, 01.06.2023-28.07.2023.

Eine Publikation zu den Ergebnissen dieser Thematik ist in Vorbereitung.

II 4.4 Selektive Extraktion von Cs aus hochsalinaren Salzlösungen mit dem Calixaren-Kronenether MAXCalix

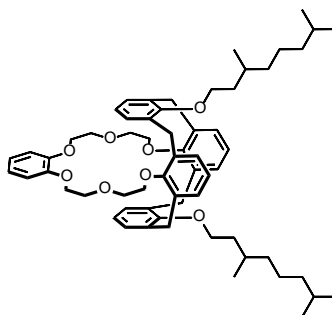


Abbildung 11: Molekulare Struktur von MAXCalix

Im Rahmen dieses Projekts wurde in Zusammenarbeit mit dem KIT-INE ein effizientes Verfahren zur Abtrennung von radioaktivem Cs^+ aus Salzlösungen im Labormaßstab durch Flüssig-Flüssig-Extraktion entwickelt. Der Abtrennprozess beruht auf der Verwendung von MAXCalix als Extraktionsmittel, das eine bemerkenswerte Selektivität für Cs^+ gegenüber Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} aufweist, selbst aus gemischten Salzlösungen, die Alkali- und Erdalkali-Kationen in großen Konzentrationen enthalten. Die Effizienz des Extraktionsverfahrens hängt in hohem Maße von der Chloridkonzentration in der wässrigen Phase ab. Bei hoher Chloridkonzentration wird Cs^+ in die organische Phase extrahiert, während bei niedriger Chloridkonzentration eine Rückgewinnung von Cs^+ aus der organischen Phase erreicht wird.

Unter Berücksichtigung der gewonnenen Daten wurde ein Extraktionsschema entwickelt (siehe Abbildung 12). Im ersten Schritt wird die Kochsalzlösung auf eine Chloridkonzentration von 4 - 5 mol L⁻¹ verdünnt. Die verdünnte wässrige Phase wird dann mit der organischen Phase (Verhältnis 1:1) in Kontakt gebracht, die 0.05 mol L⁻¹ MAXCalix, gelöst in 1-Octanol/Kerosin 75/25 %v, enthält. Cs⁺ wird in die organische Phase mit Verteilungsverhältnissen von $D_{Cs} = 4 - 6$ extrahiert. Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und Mg²⁺ verbleiben in der wässrigen Phase. Die Rückextraktion von Cs(l) erfolgt mit 0.001 mol L⁻¹ HCl ($D_{Cs} \approx 0.1$). Damit konnte Cs⁺ selektiv aus hochsalinaren Lösungen abgetrennt werden.

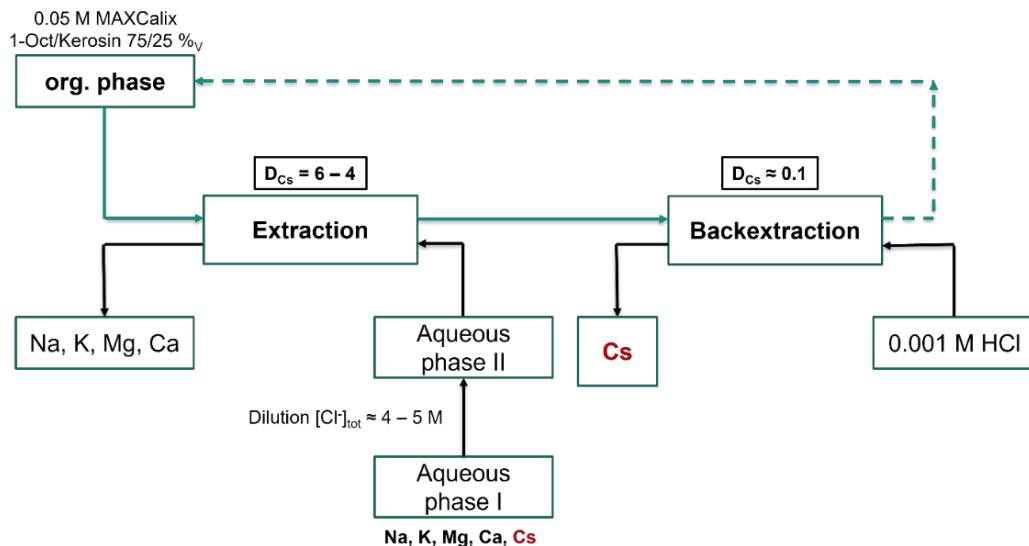


Abbildung 12: Fließschema für die selektive Extraktion von Cs aus hochsalinaren Salzlösungen

Weitere Details können der folgenden Publikation entnommen werden:

Sittel, T., Becker, K., Geist, A., Panak, P. J. Cs⁺ extraction from chlorid-rich brine solutions using the calixarene crown ether MAXCalix, *Sovent Extr. Ion Exch.* 42(2), 118-132 (2024).

Die Extraktionsstudien wurden durch NMR-Untersuchungen ergänzt, die Einblicke in die Koordinationseigenschaften der Alkali- und Erdalkalimetallionen mit MAXCalix geben. Diese Untersuchungen zeigen die Bildung einer einzigen Komplexspezies $[M(\text{MAXCalix})]^{n+}$ für $M = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ und Sr^{2+} . Im Gegensatz dazu bilden Ca^{2+} und Mg^{2+} keine Komplexe mit MAXCalix. Zusätzliche kompetitive NMR-Studien bestätigen die Korrelation zwischen dem Ionenradius der Metallionen und der Stabilität der Komplexe, was bedeutet, dass die Stabilität der Komplexe mit zunehmendem Ionenradius steigt. Daraus ergibt sich die folgende Reihenfolge für die untersuchten Kationen: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ \gg \text{Sr}^{2+} \gg \text{Na}^+$. Bemerkenswert ist, dass die in den NMR-Untersuchungen beobachteten Tendenzen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der in den Extraktionsstudien beobachteten hohen Selektivität für Cs⁺ stehen.

Eine weitere Publikation ist in Vorbereitung:

Sittel, T., Becker, K., Polly, R., Geist, A., Panak, P. J., Coordination of alkali and alkaline earth metal ions by MaxCalix studied by NMR spectroscopy and theoretical calculations., in preparation.

II 4.5 Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP)

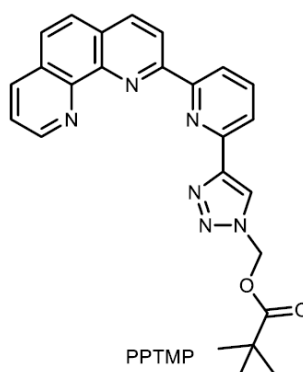


Abbildung 13: Molekulare Struktur von (4-(6-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)pyridin-2-yl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methylpivalat (PPTMP)

Der hier dargestellte Ligand wurde ebenfalls im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. W Roesky, KIT-AOC entwickelt und synthetisiert

Die Komplexierung von Cm(III) und Eu(III) mit PPTMP wurde als Funktion der PPTMP Konzentration mittels TRLFS in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Für Cm(III) wurde in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O ein 1:1- und 1:2-Komplex nachgewiesen. Bei weiterer Zugabe von PPTMP erfolgte die Bildung einer weiteren 1:2-Komplexspezies. Dies ist auf eine zusätzliche Beteiligung der Carboxylgruppe an der Komplexierung zurückzuführen. Diese beiden 1:2-Komplexe wurden auch in Gegenwart von 1 mM HClO₄ beobachtet. Hier zeigten die Spektren auch für den 1:1-Komplex eine zweite Spezies, was ebenfalls auf eine zusätzliche Komplexierung mit einer Carboxylgruppe eines weiteren Ligandmoleküls hinweist. In Isopropanol mit 5 vol.% H₂O und 1 mM HNO₃ lagen jeweils nur ein 1:1- und 1:2-Komplex vor. Dies lässt sich durch die Koordination des Nitrats erklären. Für Eu(III) konnte in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O ebenfalls die Bildung zweier Komplexspezies anhand der Verschiebung der F₀-Bande nachgewiesen werden.

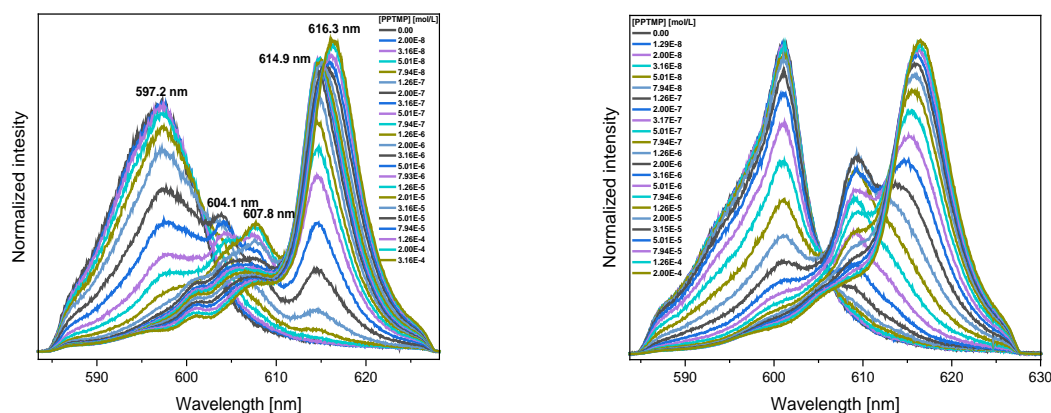


Abbildung 14: Cm(III)-Emissionsspektren als Funktion der PPTMP-Konzentration in Isopropanol mit 5 vol.% H₂O und 1 mM HClO₄ (links) bzw. 1 mM HNO₃ (rechts).

Vergleichende Untersuchungen zur Komplexierung von Cm(III) mit PPTMP wurden auch in Aceton als Lösungsmittel durchgeführt. Auch hierbei wurden zwei verschiedene 1:1- und 1:2-Komplexe beobachtet, was wiederum auf einen Austausch eines Wassermoleküls durch die Carboxylgruppe eines Liganden in der inneren Koordinationssphäre zurückzuführen ist. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Untersuchungen in Isopropanol sind die Stabilitätskonstanten in Aceton etwas niedriger.

Eine Publikation ist in Vorbereitung:

Sittel, T., Baruth, G., Greif, G., Sauerwein, F. S., Geist, A., Wilden, A., Modolo, G., Roesky, P. W., Panak, P. J., *Spectroscopic study on the complexation of trivalent Actinides and Lanthanides with PPTMP, in preparation*

II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Die Thematik der selektiven Komplexierung dreiwertiger Actiniden mit N-Donor-Liganden ist international Gegenstand der Forschung. Die Trennung von Actiniden und Lanthaniden wird in Europa, in den USA und in weiteren Ländern im Zusammenhang mit fortschrittlichen Kernbrennstoffkreisläufen untersucht. In Europa wird diese Thematik seit über 20 Jahren kontinuierlich im Rahmen von anwendungsorientierten EU-Projekten bearbeitet, an denen auch Partner dieses Projektes beteiligt waren und sind. Daraus ergibt sich eine hervorragende internationale Vernetzung. Durch diese fanden einerseits aktuelle Fragestellungen Eingang in dieses Projekt, andererseits konnten hier gewonnene grundlagenorientierte Erkenntnisse für diese Projekte genutzt werden.

Aufgrund der engen Vernetzung mit der europäischen Forschungslandschaft und einer ausgewiesenen Kenntnis der internationalen Strömungen auf diesem Gebiet befand sich dieses Projekt am Puls der Zeit. Weiterhin konnte durch eine enge Abstimmung jegliche Duplizierung von Arbeiten vermieden werden. Dieser Punkt ist insofern von Bedeutung, da Ergebnisse aus den europäischen Forschungsprojekten nicht immer zeitnah publiziert werden.

Ein Überblick über den globalen Kenntnisstand hinsichtlich der Wechselwirkungen von trivalenten Actiniden/Lanthaniden mit N-Donor-Liganden sind in folgenden zwei „Review“-Artikeln zusammengefasst: Panak, P. J., Geist, A., *Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands*, Chem. Rev. **2013**, 113, 1199-1236 und Geist, A., Panak, P. J., *Recent progress in trivalent actinide and lanthanide solvent extraction and coordination chemistry with triazinylpyridin N donor ligands*, Solvent Extr. Ion Exch. **39/2**, 128-151 (2021). Erkenntnisse aus diesem Projekt sowie dem Vorgängerprojekt (02NUK020) sind in diese Beiträge eingeflossen. Auch zukünftige Forschungsrichtungen werden darin aufgezeigt.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wirtschaftlicher/wissenschaftlich-technischer/gesellschaftlicher Nutzen der Projektergebnisse

Mit dem Projekt wurde die Datenbasis und das grundlegende Verständnis der Komplexierung von Actiniden und Lanthaniden mit potentiellen Extraktionsliganden für eine mögliche Abtrennung aus radioaktiven Abfällen maßgeblich erweitert. Aufgrund der Arbeiten war es möglich durch gezielte Untersuchungen zu Struktur-Wirkungsbeziehungen unterschiedlicher organischer Moleküle Extraktionsliganden zu identifizieren, die eine sehr hohe Selektivität für trivalente Actiniden gegenüber Lanthaniden aufweisen und deren Ursache aufzuklären. Obwohl die Untersuchungen weitgehend grundlegender Natur waren, können die daraus resultierenden Erkenntnisse einen entscheidenden Beitrag für eine mögliche Entwicklung alternativer Strategien zur Endlagerung, die auf der selektiven

Extraktion von Actiniden basieren, liefern. Die dafür erforderlichen Extraktionsmittel sind derzeit weder kommerziell verfügbar noch im Hinblick auf einen technischen Einsatz optimiert. Für eine gezielte Optimierung sind jedoch fundierte Kenntnisse ihrer Wirkungsweise erforderlich, wie sie im Rahmen dieses Projekts erhalten wurden. Aufgrund der Ergebnisse dieses Projekts wird eine Auswahl möglicher Extraktionsliganden für einen Extraktionsprozess maßgeblich erleichtert. Damit können unnötige Kosten aufgrund einer langwierigen Suche nach geeigneten Extraktionsmitteln, die die erforderliche Selektivität aufweisen, vermieden werden.

Mit der Einbindung der Universitäten in das Projekt und der Beteiligung von vielen jungen Wissenschaftlern (Studenten, Doktoranden, Post-Doktoranden) wurde der wissenschaftlich-technische Nachwuchs verstärkt an nukleare Themenbereiche, wie z.B. die Koordinationschemie von f-Elemente sowie an verschiedene fortgeschrittene experimentelle Methoden (TRLFS, NMR, XRD etc.) herangeführt. Dadurch wird Kompetenz in diesem Gebiet, insbesondere angewandt auf Fragen der sicheren nuklearen Entsorgung, nicht nur erhalten, sondern maßgeblich ausgebaut. In Anbetracht des Ausstiegsbeschlusses in Deutschland ist die nationale Aufgabe der Entsorgung des durch die Energiegewinnung entstandenen nuklearen Abfalls, der in Deutschland zurzeit oberirdisch oder oberflächennah gelagert wird, dringender als je zuvor und erfordert verstärkt wissenschaftlich-technischen Nachwuchs, der sich in den nächsten Jahrzehnten mit den damit verbundenen wissenschaftlichen Fragestellungen kompetent auseinandersetzt.

Planungen für die nähere Zukunft

Im Rahmen dieses Projekts wurden vorwiegend grundlegende Ergebnisse zu den Komplexeigenschaften von zahlreichen N-Donor-, N,O-Donor- und O-Donor-Liganden mit Lanthaniden und Actiniden erhalten. In einem nächsten Schritt sollten die Extraktionseigenschaften dieser Ligandsysteme unter realen Extraktionsbedingungen untersucht werden. Dies beinhaltet einen Übergang von bisher einphasigen Komplexeierungsstudien zu Extraktionsuntersuchungen in zweiphasigen Systemen (wässrige Phase / organische Phase). Dies könnte im Rahmen eines weiteren Projekts durchgeführt werden. Damit stellen die hier erzielten Ergebnisse einen wesentlichen ersten Schritt bei der Entwicklung von innovativer Strategien zur Entsorgung radioaktiver Abfälle dar. Auch international werden Arbeiten zur selektiven Extraktion von Actinidionen mit *soft donor*-Liganden insbesondere vor dem Hintergrund ihrer Abtrennung aus bestrahlten Kernbrennstoffen durchgeführt. Diese Untersuchungen im Rahmen von EURATOM-Projekten (PATRICIA, TRANSPARANT) wie auch in außereuropäischen nationalen Programmen sind dabei schwerpunktmäßig anwendungsorientiert. Für diese Projekte sind die grundlegenden Ergebnisse dieses Projekts ebenfalls von großer Bedeutung.

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

Eine enge Zusammenarbeit mit anderen Stellen ergab sich insbesondere durch die Einbindung der Universität Heidelberg, des KIT-INE und JÜLICH in aktuelle und ehemalige EURATOM-Projekte zur Abtrennung von Actiniden (siehe oben). Im Rahmen des aktuellen EURATOM Projekts PATRICIA (Grant Agreement No. 945077) erfolgte hierbei eine intensive Zusammenarbeit mit verschiedenen europäischen Forschungsinstitutionen (Centre D'Etude De L'Energie Nucleaire, Belgien, Commissariat a l'Energie Atomique et Aux Energies Alternatives, Frankreich, Chalmers University Göteborg, Schweden, Centro de Investigaciones Energeticas, Medioambientales Y Tecnologicas (CIEMAT), Spanien, University of Leeds, England, Politecnico di Milano, Italien, Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (*CEA-Marcoule*), Frankreich.

II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.

- Veröffentlichungen

1. Sittel, T., Weßling, P., Großmann, D., Engels, E., Geist, A., Panak, P. J., *Spectroscopic investigation of the covalence in An(III) complexes with tetraethylcarboxamidopyridine*, Dalton Trans. **51**, 8028-8035 (2022).
2. Weßling, P., Trumm, M., Sittel, T., Geist, A., Panak, P. J., *Spectroscopic investigation of the different complexation and extraction properties of diastereomeric diglycolamide ligands*, Radiochim. Acta **110(5)**, 291-300 (2022).
3. Galluccio, F., Macerata, E., Weßling, P., Adam, C., Mossini, E., Panzeri, W. Mariani, M., Mele, A., Geist, A., Panak, P. J., *Insight into the complexation mechanism of a promising lipophilic PyTri ligand for actinide partitioning from spent nuclear fuel*, Inorg. Chem. **61**, 18400-18411 (2022).
4. Weßling, P., Maag, M., Baruth, G., Sittel, T., Sauerwein, F. S., Wilden, A., Modolo, G., Geist, A., Panak, P. J., *Complexation and extraction studies of trivalent actinides and lanthanides with novel water-soluble and CHON compatible ligands for selective extraction of americium*, Inorg. Chem. **62**, 17719-17729 (2022).
5. Simonet, M., Muller, L., Sittel, T., Weßling, P. Müllich, U., Geist, A., Panak, P. J., *First investigations on CHON UNEX process*, Radiochim. Acta **111**, 597-600 (2023).
6. Sittel, T., Becker, K., Geist, A., Panak, P. J. Cs⁺ extraction from chlorid-rich brine solutions using the calixarene crown ether MAXCalix, Sovent Extr. Ion Exch. **42(2)**, 118-132 (2024).
7. Sittel, T., Meißner, M. Keller, M., Geist, A. Panak, P. J., *Spectroscopic study on the complexation of trivalent Actinides and Lanthanides with TEDGA*, EurJIC, accepted.
8. Stracke, J., Weßling, P., Sittel, T., Meiners, P., Adam, C., Rominger, F., Geist, A., Panak, P. J., *2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine. Effects of the peripheral aliphatic sidechain on the coordination of Actinides(III) and Lanthanides(III)*, Inorg. Chem., accepted.
9. Stracke, J., Weßling, P., Sittel, T., Meiners, P., Geist, A., Panak, P. J., *Extraction and Complexation studies with 2,6-bis(5-(tert-butyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine in the presence of 2-bromohexanoic acid*, submitted to RSC Advances.
10. Greif, G., Sauerwein, F. S., Weßling, P., Duckworth, T., Patzschke, M., Gerike, R., Sittel, T., März, J., Wilden, A., Modolo, G., Panak, P. J., Roesky, P. W., *6-(6-Methyl-1,2,4,5-tetrazine-3-yl)-2,2'-bipyridine: A N-donor ligand for the separation of lanthanides(III) and actinides(III)*, submitted to Inorg. Chem.
11. Sittel, T., Baruth, G., Greif, G., Sauerwein, F. S., Geist, A., Wilden, A., Modolo, G., Roesky, P. W., Panak, P. J., *Spectroscopic study on the complexation of trivalent Actinides and Lanthanides with PPTMP*, in preparation.
12. Sittel, T., Becker, K., Polly, R., Geist, A., Panak, P. J., *Coordination of alkali and alkaline earth metal ions by MaxCalix studied by NMR spectroscopy and theoretical calculations.*, in preparation.

Vorträge/Referate

Thomas Sittel, Wessling, P., Geist, A., Panak, P. J., *Insights on the metal-ligand interaction in Ln(III) and An(III) complexes, 11th International Conference on f-Elements, ICFE 11*, August, 22 – 26, Strasbourg, Frankreich (2023).

Weßling, P., Maag, M., Baruth, G., Müllich, U., Sauerwein, F., Wilden, A., Modolo, G., Geist, A., Panak, P. J., *An optimized CHON compatible AmSel process, International solvent extraction conference (ISEC)*, September, 26 – 30, Gothenburg, Sweden (2022).

Stracke, J., Weßling, P., Sittel, T., Geist, A., Panak, P. J., *Speciation investigations of trivalent actinides with N-donor ligands, Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2022*, Oktober 04 – 06, Bergisch Gladbach, Germany (2022).

Baruth, G., Maag, M., Weßling, P., Geist, A., Panak, P. J., *Synthese von wasserlöslichen Bistriazinyl- & Bistriazolbipyridinen und TRLFS-Untersuchung der Komplexbildung mit Cm(III), Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2022*, Oktober 04 – 06, Bergisch Gladbach, Germany (2022).

Sittel, T., Simonnet, M., Müller, L., Schneider, L., Geist, A., Panak, P. J., *Untersuchung der kompetitiven Komplexbildung von Cs(I) und Ln(III) mit Calixaren-Kronenethern und Diglycolamiden, Jahrestagung der Fachgruppe Nuklearchemie 2022*, Oktober 04 – 06, Bergisch Gladbach, Germany (2022).

Weßling, P., Schenk, T., Braun, F., Beele, B., Trumm, S., Trumm, M., Schimmelpfennig, B., Schild, D., Geist, A., Panak, P.J. *Trivalent actinide ions showing tenfold coordination in solution, 19th Radiochemical Conference, RadChem 2022*, May 15– 20, Mariánské Lázně, Czech Republic (2022).

Sittel, T., Weßling, P., Engels, E., Grossmann, D., Geist, A., Panak, P.J., *Spectroscopic investigations of the covalence in An(III) complexes with picolindiamides, 19th Radiochemical Conference, RadChem 2022*, May 15– 20, Mariánské Lázně, Czech Republic (2022).

Macerata, E., Galluccio, F., Ossola, A., Mossini, E., Giola, M., Weßling, P., Adam, C., Geist, A., Panak, P. J., Panzeri, W., Gullo, M. C., Casnati, A., Mele, A., Mariani, M., *Insights in the behavior of an emerging lipophilic PyTri ligand for SANEX-like processes, 19th Radiochemical Conference, RadChem 2022*, May 15– 20, Mariánské Lázně, Czech Republic (2022).

II.9 Literaturverzeichnis

1. Diamond, R. M.; Street, K.; Seaborg, G. T., An ion-exchange study of possible hybridized 5f bonding in the actinides. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, *76* (6), 1461–1469.
2. Musikas, C.; Vitorge, P.; Pattee, D., Progress in trivalent actinide lanthanide group separations. In *Proc. Internat. Solvent Extr. Conf. (ISEC 1983)*, Denver, Colorado, USA, 26 August – 2 September, 1983; pp 6–8.
3. Jarvinen, G. D.; Barrans, R. E.; Schroeder, N. C.; Wade, K. L.; Jones, M. M.; Smith, B. F.; Mills, J. L.; Howard, G.; Freiser, H.; Muralidharan, S., Selective extraction of trivalent actinides from lanthanides with dithiophosphinic acids and tributylphosphate. In *Separation of f Elements*, Nash, K. L.; Choppin, G. R., Eds. Plenum Press: New York, 1995; pp 43–62.
4. Adam, C.; Kaden, P.; Beele, B. B.; Müllich, U.; Trumm, S.; Geist, A.; Panak, P. J.; Denecke, M. A., Evidence for covalence in a N-donor complex of americium(III). *Dalton Trans.* **2013**, *42* (39), 14068–14074.
5. Adam, C.; Beele, B. B.; Geist, A.; Müllich, U.; Kaden, P.; Panak, P. J., NMR and TRLFS studies of Ln(III) and An(III) C5-BPP complexes. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (2), 1548–1561.

6. Adam, C.; Rohde, V.; Müllich, U.; Kaden, P.; Geist, A.; Panak, P. J.; Geckeis, H., Comparative NMR study of nPrBTP and iPrBTP. *Proc. Chem.* **2016**, *21*, 38–45.
7. Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M. R. S.; Geist, A.; Glatz, J. P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C., Demonstration of a SANEX process in centrifugal contactors using the CyMe4-BTBP molecule on a genuine fuel solution. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27* (2), 97–106.
8. Modolo, G.; Wilden, A.; Daniels, H.; Geist, A.; Magnusson, D.; Malmbeck, R., Development and demonstration of a new SANEX partitioning process for selective actinide(III)/lanthanide(III) separation using a mixture of CyMe4-BTBP and TODGA. *Radiochim. Acta* **2013**, *101* (3), 155–162.
9. Wilden, A.; Modolo, G.; Schreinemachers, C.; Sadowski, F.; Lange, S.; Sypula, M.; Magnusson, D.; Geist, A.; Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J., Direct selective extraction of actinides (III) from PUREX raffinate using a mixture of CyMe4-BTBP and TODGA as 1-cycle SANEX solvent part III: Demonstration of a laboratory-scale counter-current centrifugal contactor process. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2013**, *31* (5), 519–537.
10. Panak, P. J.; Geist, A., Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (2), 1199–1236.
11. Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F., Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2,6-di-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17* (5), 1155–1170.
12. Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. S. J.; Hill, C.; Hudson, M. J.; Madic, C., 6,6'-bis-(5,6-diethyl-[1,2,4]triazin-3-yl)-2,2'-bipyridyl the first example of a new class of quadridentate heterocyclic extraction reagents for the separation of americium(III) and europium(III). *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8* (3), 239–241.
13. Ruff, C. M.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J., Complexation of Cm(III) and Eu(III) with a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14594–14602.
14. Wagner, C.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J., TRLFS study on the complexation of Cm(III) and Eu(III) with SO₃-Ph-BTBP. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (39), 17143–17151.
15. Wagner, C.; Mossini, E.; Macerata, E.; Mariani, M.; Arduini, A.; Casnati, A.; Geist, A.; Panak, P. J., Time-resolved laser fluorescence spectroscopy study of the coordination chemistry of a hydrophilic CHON [1,2,3-triazol-4-yl]pyridine ligand with Cm(III) and Eu(III). *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (4), 2135–2144.
16. A. Wilden, G. Modolo, S. Lange, F. Sadowski, B. B. Beele, A. Skerencak-Frech, P. J. Panak, M. Iqbal, W. Verboom, A. Geist and D. Bosbach, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2014, **32**, 119-137.
17. Bremer, A.; Geist, A.; Panak, P. J. Complexation of Cm(III) with 6-(5,6-dipentyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2, 2'-bipyridine studied by time resolved laser fluorescence spectroscopy. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7582-7589.
18. Beele, B. B.; Rüdiger, E.; Schwörer, F.; Müllich, U.; Geist, A.; Panak, P. J. A TRLFS study on the complexation of novel BTP type ligands with Cm(III). *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12139-12147.
19. Weßling, P.; Trumm, M.; Sittel, T.; Geist, A.; Panak, P. J. Spectroscopic investigation of the different complexation and extraction properties of diastereomeric diglycolamide ligands. *Radiochim. Acta* **2022**, *110*, 291-300.
20. Bessen, N. P.; Popov, I. A.; Heathman, C. R.; Grimes, T. S.; Zalupski, P. R.; Moreau, L. M.; Smith, K. F.; Booth, C. H.; Abergel, R. J.; Batista, E. R.; et al. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (9), 6125-6134.
21. Thakur, P.; Pathak, P. N.; Gedris, T.; Choppin, G. R. *J. Solution Chem.* **2009**, *38* (3), 265-287.