

Zitronensäureether als Liganden für die zuverlässige Funktionalisierung von magnetischen Nanopartikeln

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Daniel Meißner
aus Offenbach

Bielefeld 2009

1. Gutachter:

Prof. Dr. P. Jutzi

2. Gutachter:

Prof. Dr. A. Hütten

Tag der mündlichen Prüfung:

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 2006 bis November 2009 an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Ich danke zu allererst meinem akademischen Lehrer und Mentor Prof. Dr. Peter Jutzi dafür, dass er mich auch über seine Emeritierung hinaus bei diesem interessanten Thema betreut und vorbehaltlos unterstützt hat. Herrn Prof. Dr. Andreas Hütten danke ich für das in mich gesetzte Vertrauen und die stete Unterstützung seit Beginn meiner Arbeit als studentische Hilfskraft. Das Arbeiten zwischen zwei Fakultäten habe ich als sehr bereichernd und inspirierend empfunden. Ich danke Axel Dreyer dafür, dass er in diesem Spannungsfeld die ganze Zeit über mit mir zusammengearbeitet hat.

Inga Ennen, Anna Regtmeier und Nadine Mill danke ich für die Anfertigung zahlreicher TEM-Aufnahmen und die Hilfe bei deren Auswertung. Ohne die reibungslose und freundliche Zusammenarbeit mit Euch wäre diese Arbeit nicht zu Stande gekommen. Ich möchte weiterhin Herrn Dipl.-Ing. Klaus Peter Mester für die Aufnahme der Kernresonanzspektren danken. Manuel Glotzbach, Pascal Roy, Sarah Ihrig, Sara Sahn, Barabra Hägerbäumer und Daniel Ölschläger gilt mein Dank für ihre Unterstützung im Rahmen von Forschungspraktika und Bachelorarbeiten und Patrick Thomas für die Aufnahme des XRD-Spektrums.

Ein ganz besonderer Dank gilt allen Menschen, die während meiner Arbeitszeit ein Mitglied des Arbeitskreises ACIII/ACS waren. Selten bekommt man die Möglichkeit in so wechselhafter Umgebung arbeiten zu können, wobei jede Mannschaft aufs Neue eine sehr angenehme Gesellschaft war. Ohne Eure Hilfe und netten Worte wären viele Phasen dieser Arbeit weitaus schwerer gewesen. Besonders danke ich Verena Orth und Britta Rummel - zwei feste Größen - für die angenehme Labor und/oder Bürogesellschaft. Herrn Prof. Dr. Norbert Mitzel möchte ich diesem Zusammenhang für seine Gastfreundschaft danken.

Ich danke dem evangelischen Studienwerk Villigst für die finanzielle Unterstützung und hoffe, dass ich das Erhaltene in anderer Form wieder zurückzahlen kann.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Großmutter und meiner Frau Lisa dafür bedanken, dass sie während des gesamten Studiums an meiner Seite waren.

- Danke -

Inhalt

1. Zielsetzung	1
2. Ligandensynthese	5
3. Komplexverbindungen	33
4. Synthese und Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln	51
5. Reaktionen auf der Partikeloberfläche	97
6. Zusammenfassung.....	108
7. Anhang.....	112

Abkürzungen und Begriffe

CHEMIKALIEN UND CHEMISCHE GRUPPEN

acac	Acetylacetonat
BHS	16-Bromhexadecansäure
^t Bu	tert-Butyl
DHP	Dihydropyran
Et	Ethyl
ÖS	Ölsäure
OTf	Trifluormethansulfonat (Triflat)
ⁱ Pr	iso-Propyl
THP	Tetrahydropyran(yl)
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethyl- ethylenediamin
TOPO	Troctylphosphanoxid

LÖSUNGSMITTEL

DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
MeOH	Methanol
THF	Tetrahydrofuran

ALLGEMEINE SYMBOLE

Abb.	Abbildung
d. Th.	der Theorie
h	Stunde
min	Minute
r	Radius
R _f	Ratio of front (Steigwert)
RT	Raumtemperatur
S _N 1	nucleophile Substitution Typ 1

S_N2 nucleophile Substitution Typ 2

ΔT Wärmezufuhr

Tab. Tabelle

ANALYTISCHE METHODEN UND SYMBOLE

IR Infrarot

ν Wellenzahl

s symmetrische Streckschwingung

as asymmetrische Streckschwingung

Δ*ν* Wellenzahldifferenz

v verbrückend

c chelatisierend

m mittel

s intensiv

sh Schulter

vs sehr intensiv

w schwach

Def Deformationsschwingung

Val Valenzschwingung

MS Massenspektrometrie

EI Electron Impact
(Elektronenstoßionisierung)

ESI Elektrospray Ionisierung

m/z Masse/Ladungs-Verhältnis

M Molekül

NMR Kernresonanzspektroskopie

d Dublett

δ chemische Verschiebung

J Betrag der Kopplungskonstante

m	Multipllett	ρ	Dichte
ppm	parts per million	V	Volumen
quart	Quartett	V_p	Volumen eines Partikels
q	Quintett		
s	Singulett	TEM	Transmissionselektronen- mikroskopie
t	Triplett		
I_{Benzol}	Integral des NMR-Siganls von Benzol	LEED	low energy electron diffraction
XRD	Röntgendiffraktometrie		
θ	Einfallswinkel		
B	Linienverbreiterung		
d	Netzebenenabstand		
λ	Wellenlänge		
AGM	Alternating Gradient Magneto- metrie		
H_c	Koerzitivfeldstärke		
m_r	Remanenz		
m_s	magnetisches Sättigungsmoment		
M_s	Magnetisierung		
V	magnetisches Volumen		
A_{Lig}	Platzbedarf eines Liganden		
A_{ges}	Gesamtpartikeloberfläche in einer Probe		
m	Masse		
n	Stoffmenge		
N_{Lig}	Anzahl der Liganden in einer Probe		
N_{LP}	Anzahl der Liganden auf einem Partikel		
N_p	Anzahl der Partikel in einer Probe		

Teile des Inhalts dieser Dissertation sind bereits veröffentlicht oder vorgestellt worden:

Publikation:

„Amphiphilic Long-chain Citric Acid Ethers”

D. Meißner, P. Jutzi, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 731.

Vortrag:

„Tridentate ligands offer new ways for reliable funktionalization ot metallic nanopartilces“

D. Meißner, K. Wojczykowsky, S. Sahm, I. Ennen, B. Vogel, P. Jutzi, A. Hütten, *Scientific and clinical Applications of Magnetic Carriers*, Vancouver, Kanada, 2008.

1. Zielsetzung

Metallische und metalloxidische Nanopartikel haben in den letzten 15 Jahren in Forschung und Industrie enorm an Bedeutung gewonnen. Die einfache Herstellungsweise¹ und verbesserte Analysetechniken haben zu vielfältigen Entwicklungen geführt. Nanopartikel sind heute nicht nur Bestandteil biologischer und medizinischer Forschung,² sondern auch in der Materialforschung und Elektrotechnik zu finden.³

Die Eigenschaften der unterschiedlichen Systeme können dabei auf zwei Teile der Nanopartikel zurückgeführt werden. Der metall(oxid)ische Kern ist für magnetische, elektrische, mechanische, optische oder katalytische Eigenschaften verantwortlich, die sich in vielen Fällen von denen der makroskopischen Festkörper unterscheiden.⁴ Häufig entfalten diese Eigenschaften aber erst in Kombination mit der organischen Hülle der Partikel ihre volle Wirkung. Mit Hilfe unterschiedlicher Strategien werden (Bio)Moleküle in diese organische Hülle eingebracht und so mit den Festkörpereigenschaften des Kerns verbunden. Dies soll an zwei Beispielen verdeutlicht werden.

Ein vielversprechendes Verfahren ist die Anbindung von Chemotherapeutika an magnetische Nanopartikel. Ein äußeres Magnetfeld soll eine Konzentration der Partikel und damit des Wirkstoffes am Tumor erhöhen, was zu einer Minimierung der Nebenwirkungen im restlichen Körper führt.² Die Bindung zwischen den Wirkstoffen und der Partikeloberfläche erfolgt hier beispielsweise über die Adsorption an oberflächliche Phosphatgruppen.^{2d}

Ein weiteres Beispiel ist die Verbindung von katalytisch wirksamen Molekülen mit magnetischen Partikeln. So können die positiven Eigenschaften von homogenen und heterogenen Katalysatoren miteinander verknüpft werden. Stellvertretend kann hier die Kupplung eines chiralen Ruthenium(II)-Komplexes an Magnetit-Partikel genannt werden.⁵ Die Komplexe sind genauso gut zugänglich wie im homogenen Katalysator und weisen eine entsprechend hohe Reaktivität und Selektivität auf. Nach der Reaktion können sie durch das Anlegen eines magnetischen Feldes leicht vom Reaktionsgemisch separiert werden, was eine Wiederverwertung des Katalysators möglich macht. Die leichte Abtrennbarkeit ist sonst für heterogene Katalysatoren charakteristisch. Die Anbindung des Komplexes an die Partikeloberfläche erfolgt hier über eine Phosphonatgruppe.

Diese Beispiele verdeutlichen das enorme Anwendungspotential von Strukturen, in denen organische Moleküle mit metall(oxid)ischen Nanopartikeln verknüpft sind. Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass die Anbindung von Liganden an die

Partikeloberfläche hochdynamisch ist. Dieser Umstand wird sogar in vielen Fällen dazu benutzt, neue Moleküle in die Ligandenhülle der Partikel einzuführen. Der Austausch findet auch bei solchen Metall-Ligand-Bindungen statt, die aus thermodynamischer Sicht als stark zu bezeichnen sind, wie etwa der Bindung zwischen Gold und Thiolaten⁶ oder zwischen Eisen und Carboxylaten.⁷

Anhand von chelatisierenden mehrzähligen Thiolen konnte gezeigt werden, dass diese deutlich schwerer ausgetauscht werden können als einfache Thiole.⁸ Die dreizähligen Thiole eignen sich als Liganden für Metallzentren, die nach dem HSAB-Konzept als „weich“ bezeichnet werden können (Au, CdSe, ...). Um diesen Ansatz auch auf „harte“ Metallzentren zu erweitern, werden in dieser Arbeit mehrzählige Carbonsäuren^a entwickelt. Diese müssen zwei grundlegende Bedingungen erfüllen (Abb. 1.1):

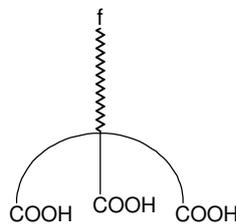


Abb. 1.1 Prinzipieller Aufbau des gewünschten Liganden.

1. Die Kopfgruppe soll möglichst platzsparend sein, um eine hohe Belegungsdichte auf der Partikeloberfläche und damit eine gute Stabilisierung der Kolloide zu gewährleisten. Bisher sind nur wenige Studien bekannt, in denen mehrzählige Carbonsäuren auf Oberflächen aufgebracht worden sind und der Platzbedarf der Liganden bekannt ist: Huang und Mitarbeiter haben eine zweifache Carbonsäure an eine TiO₂-Oberfläche gebunden und dabei einen Platzbedarf der Liganden von 110 Å² festgestellt.⁹ Riffle und Mitarbeiter haben für ihre dreifache Carbonsäure auf der Oberfläche von Magnetit-Partikeln einen Platzbedarf von etwa 80 Å² festgestellt.¹⁰ Diese Werte liegen deutlich über den zwei- bzw. dreifachen Werten einer Monocarbonsäure (21 Å²)¹¹ und machen damit deutlich, dass im Bereich der Kopfgruppengeometrie noch Raum für weitere Verbesserungen ist.
2. Um eine weitere Funktionalisierung nach den oben geschilderten Vorbildern zu ermöglichen, muss der Ligand über eine reaktive Position verfügen. Diese soll

^a Obwohl Carbonsäuren schon als *z*-zähliger Ligand reagieren können, werden in dieser Arbeit Moleküle vom Typ R-CH₂-COOH als „einzählige Liganden“ und Moleküle vom Typ R-CH_(3-n)-[(CH₂)_x-COOH]_n (n>1) als „mehrzählige Liganden“ bezeichnet. Wenn der Bindungstyp einer Carboxylgruppe betrachtet wird, wird in dieser Arbeit zwischen „monodentat“ und „bidentat“ unterschieden.

während der Anbindung der Liganden an die Partikel nicht mit deren Oberfläche interagieren. Ferner darf sie während der Partikelbildungsreaktionen keinerlei unerwünschte Reaktionen eingehen. Es wird beispielsweise über Bromidgruppen am Ende der Liganden berichtet, die eine weitere Funktionalisierung durch nukleophile Substitutionen ermöglichen.¹² Bei diesen Liganden kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sie durch die teilweise harschen Bedingungen bei der Partikelsynthese verändert werden. Für die hier zu entwickelnden Liganden ist daher eine möglichst funktionelle Gruppe erstrebenswert, die auch unter diesen Bedingungen inert bleibt.

1.1. Literatur

- ¹ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801.
- ² a) L. A. Harris, J. D. Goff, A. Y. Carmichael, J. S. Riffle, J. J. Harburn, T. G. St. Pierre, M. Saunders, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1367; b) A. F. Thunemann, D. Schutt, L. Kaufner, U. Pison, H. Möhwald, *Langmuir* **2006**, *22*, 2351; c) A. K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* **2005**, *26*, 3995; d) C. Alexiou, R. J. Schmid, R. Jurgons, M. Kremer, G. Wanner, C. Bergemann, E. Huenges, T. Nawroth, W. Arnold, F. G. Parak, *Eur. Biophys.* **2006**, *35*, 446.
- ³ a) M. Albrecht, G. Hu, I. L. Guhr, T. C. Ulbrich, J. Boneber, P. Leiderer, G. Schatz, *Nature Materials* **2005**, *4*, 203; G. Reiss, A. Hütten, *Nature Materials* **2005**, *4*, 225-226.
- ⁴ K. Wegner, S. E. Pratsinis, M. Köhler in *Chemische Technik – Prozesse und Produkte*, Vol. 5 (Eds: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, 821.
- ⁵ A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12486.
- ⁶ R. L. Donkers, Y. Song, R. W. Murray, *Langmuir* **2004**, *20*, 4703 und Zitate darin.
- ⁷ A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3226.
- ⁸ a) K. Wojczykowski, *Untersuchungen zur Synthese und Stabilisierung metallischer Nanopartikel* Dissertation, Universität Bielefeld, **2006**; b) K. Wojczykowski, D. Meißner, P. Jutzi, I. Ennen, A. Hütten, M. Fricke, D. Volkmer, *Chem. Commun.* **2006**, 3693.
- ⁹ Q-H Yao, F-S Meng, F-Y Li, H Tian, C-H Huang, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1048.
- ¹⁰ K. S. Wilson, J. D. Goff, J. S. Riffle, L. A. Harris, *Pol. Adv. Sci.* **2005**, *16*, 200.
- ¹¹ H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH-Verlag, Weinheim, **1994**, 69.
- ¹² A.C. Templeton, M.J. Hostetler, C.T. Kraft, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.

LIGANDENSYNTHESE

2. Ligandensynthese	8
2.1. Grundgerüst	8
2.2. Synthese.....	8
2.2.1. Syntheseplan.....	9
2.2.2. Veresterung.....	10
2.2.3. Deprotonierung.....	10
2.2.4. Alkylierung.....	12
Exkurs: Herstellung von Alkyltriflaten	14
Veresterung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid	14
Herstellung der langkettigen Alkohole.....	15
2.2.5. Esterhydrolyse	18
2.3. Eigenschaften.....	18
2.4. Zusammenfassung	20
2.5. Experimentalteil.....	20
2.5.1. Instrumentelle Analytik:	20
2.5.2. Zitronensäuretrimethylester (HOCitMe₃).....	21
2.5.3. Trimethyl-2-trimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (MeMe₂SiOCitMe₃) .	21
2.5.4. Trimethyl-2-(hydrido)-dimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (HMe₂SiOCitMe₃).....	21
2.5.5. Trimethyl-2-(octadecyl)-dimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (C₁₈Me₂SiOCitMe₃)	22
2.5.6. Trimethyl-2-ethoxypropan-1,2,3-tricarboxylat (C₂OCitMe₃)	22
2.5.7. Trimethyl-2-dodecyloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (C₁₂OCitMe₃)	23
2.5.8. Trimethyl-2-octadecyloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (C₁₈OCitMe₃)	24
2.5.9. Trimethyl-2-(dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarboxylat (C₂₂OCitMe₃)	24
2.5.10. 2-Ethoxypropan-1,2,3-tricarbonsäure (C₂OCitH₃).....	25
2.5.11. 2-(Dodecyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (C₁₂OCitH₃).....	26
2.5.12. 2-(Octadecyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (C₁₈OCitH₃)	26
2.5.13. 2-(Dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (C₂₂OCitH₃)	27
2.5.14. Undec-10-enylmagnesiumbromid (C₁₁MgBr).....	27
2.5.15. Undec-10-enyllithium (C₁₁Li).....	27
2.5.16. 2-[(11-Bromoundecyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (BrC₁₁THP)	28
2.5.17. 2-[(11-Iodoundecyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (IC₁₁THP)	28
2.5.18. 2-[(Dokos-21-enyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (C₂₂THP)	29

2.5.18.1. Cupratvermittelt.....	29
2.5.18.2. Cobaltkatalysiert.....	29
2.5.19. Dokos-21-en-1-ol (C₂₂OH).....	30
2.5.20. 1-Trifluormethansulfonsäuredodecylester (C₁₂OTf)	30
2.5.21. 1-Trifluormethansulfonsäureoctadecylester (C₁₈OTf).....	31
2.5.22. 1-Trifluormethansulfonsäuredokos-21-enylester (C₂₂OTf).....	31
2.5.23. Untersuchung der Temperaturbeständigkeit von C₁₈OCitH₃	31
2.5.24. Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit von C₂OCitH₃ im Vergleich zu Zitronensäure	31
2.6. Literatur	32

2. Ligandensynthese

2.1. Grundgerüst

Wie in Kapitel 1 beschrieben, werden für Partikel aus Elementen, die nach dem HSAB-Konzept als hart bezeichnet werden können, Liganden mit mehr als einer Carboxylgruppe^a benötigt. Da geminale Carbonsäuren bei thermischer Behandlung zur Decarboxylierung neigen (Abb. 2.1), müssen mindestens zwei Kohlenstoffatome zwischen den Carbonsäureeinheiten liegen.¹

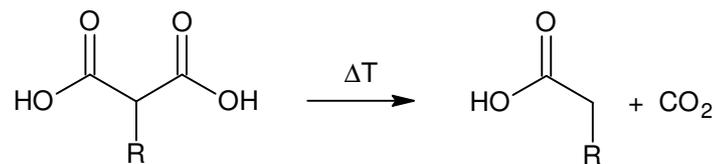


Abb. 2.1 Decarboxylierung von geminalen Carbonsäuren.

Darüber hinaus soll der Ligand neben den Carboxylgruppen keine Funktionalitäten enthalten, die mit der Partikeloberfläche wechselwirken. Ein mögliches Vorläufermolekül für die gewünschten Liganden ist Zitronensäure (Abb. 2.2).

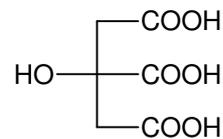


Abb. 2.2 Zitronensäure (HOCitH₃).^b

Diese verfügt über drei Carboxylgruppen, die weit genug auseinander stehen, damit sie nicht decarboxylieren und dennoch Platz sparend im Molekül angeordnet sind. Darüber hinaus kann Zitronensäure an der Hydroxylgruppe alkyliert werden. Der so entstehende Ether ist ein vielversprechender Kandidat für den gesuchten Liganden.

2.2. Synthese

In diesem Kapitel wird die Synthese mehrerer Liganden auf der Basis des Zitronensäuregrundgerüsts beschrieben. Der wesentliche Schritt ist, die Zitronensäure an

^a In dieser Arbeit werden, wie allgemein üblich, der Substituent -COOH als Carboxylgruppe und der Substituent -COO⁻ als Carboxylat bezeichnet.

^b In der Kurznamenklatur dieser Arbeit wird angegeben, wie Zitronensäure substituiert ist. Vor dem zentralen Element OCit wird angegeben, welche Gruppe mit dem Hydroxylsauerstoff verbunden ist. Bei Alkylgruppen wird hier lediglich die Kettenlänge (C₂ für Ethyl, C₁₂ für Dodecyl) angegeben. Nach dem zentralen Element OCit werden die Atome oder Gruppen angegeben, die an die Carboxylate gebunden sind.

der Hydroxylgruppe zu verethern. Es werden Veretherungen mit unterschiedlich langen Alkylketten, die unterschiedlich verzweigt sind, beschrieben.

Allgemein wird bei der Ethersynthese nach Williamson ein Alkoholat mit einem positiv polarisierten Kohlenstoff umgesetzt (Abb. 2.3).²



Abb. 2.3 Allgemeiner Reaktionsverlauf der Williamson'schen Ethersynthese.

M ist dabei in den meisten Fällen ein Alkalimetall. Die Abgangsgruppe X ist im einfachsten Fall ein Halogenid. Bessere Abgangsgruppen sind Tosylate oder Triflate. Da jedoch schon die Halogenide eine ausreichend gute Reaktivität aufweisen, finden die Tosylate und Triflate selten Anwendung.²

2.2.1. Syntheseplan

Da die Deprotonierung einer Hydroxylgruppe (Rkt. II in Abb. 2.4) nicht in Gegenwart von Carbonsäuren möglich ist, ist es nötig die Zitronensäure vor der Veretherung an den Carboxylgruppen zu schützen (Rkt. I in Abb. 2.4). Nach der Einführung der Alkylgruppe an der Hydroxylgruppe (Rkt. III in Abb. 2.4) müssen die Schutzgruppen wieder entfernt werden (Rkt. IV in Abb. 2.4). Damit ergibt sich für die Herstellung des Zielmoleküls folgender Syntheseplan:

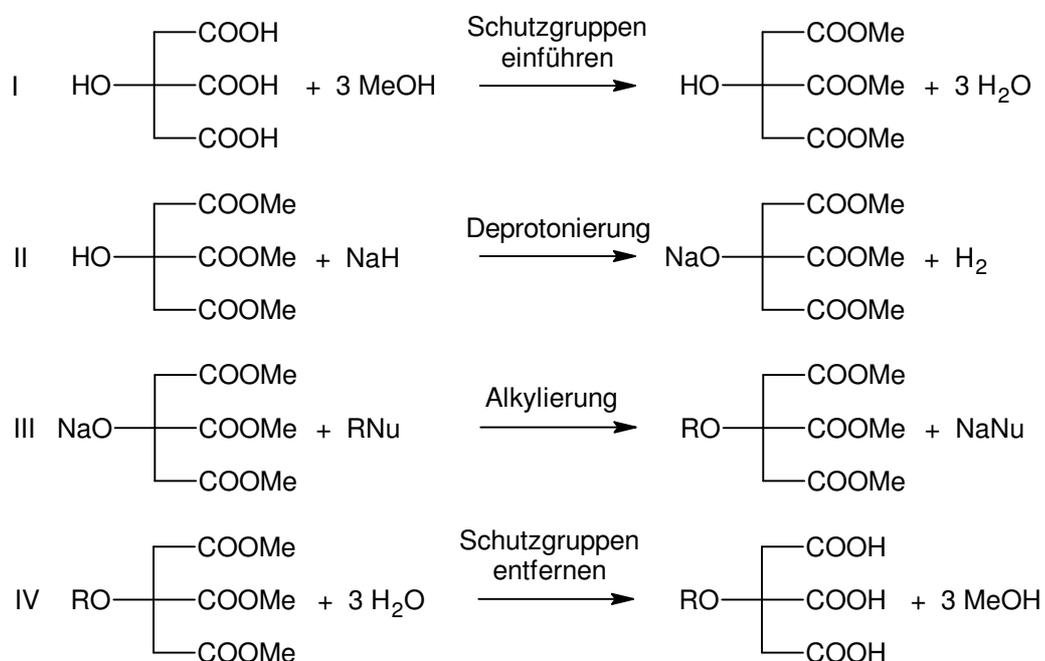


Abb. 2.4 Syntheseplan für ROCitH₃.

Um im ersten Schritt eine dreifache Reaktion zu gewährleisten, wird die Methylgruppe als kleinste Schutzgruppe gewählt. Danach kann die Hydroxylgruppe deprotoniert und mit

einem geeigneten Reagenz alkyliert werden. Abschließend werden die Methylester wieder verseift, um die Zielmoleküle zu erhalten.

2.2.2. Veresterung

Zitronensäure kann auf mehrere Arten verestert werden.³ Hier wird die säurekatalysierte Methode gewählt. Dabei wird Zitronensäure in Chloroform mit Methanol verestert. Als Katalysator dient Toluolsulfonsäure. Das dabei entstehende Wasser wird am Wasserabscheider stetig aus dem Reaktionsgemisch entfernt, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten (Abb. 2.5).

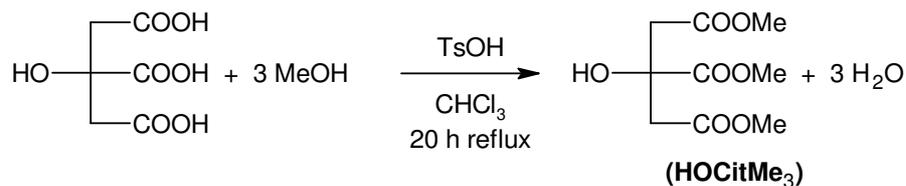


Abb. 2.5 Veresterung von Zitronensäure und Bildung von Trimethyl-2-Hydroxy-1,2,3-tricarboxylat (HOCitMe₃).

HOCitMe₃ liegt bereits nach dem Extrahieren mit Wasser als Reinstoff vor. Die Reinheit wird mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse nachgewiesen. Die Ausbeute beträgt 81%.

2.2.3. Deprotonierung

Zur Deprotonierung von **HOCitMe₃** muss ein Reagenz eingesetzt werden, dessen Basizität ausreicht, um das Alkoholat zu bilden, das jedoch nicht mit dem Ester reagiert. Dazu wird Natriumhydrid verwendet (Abb. 2.6). Die Suspension von Natriumhydrid in Diethylether reagiert durch Zugabe von Zitronensäure unter Gasentwicklung zu einer klaren Lösung. Dabei ist auffällig, dass die Reaktion vergleichsweise langsam abläuft. Während die Deprotonierung von Alkoholen mit Natriumhydrid normalerweise bei tiefen Temperaturen, langsam und in verdünnten Lösungen durchgeführt werden muss,⁴ kann die Zitronensäure bei dieser Reaktion als Reinstoff innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur hinzugegeben werden, ohne dass eine erkennbare Wärmeentwicklung auftritt. Lithiumhydrid und Calciumhydrid zeigen keine Reaktion.

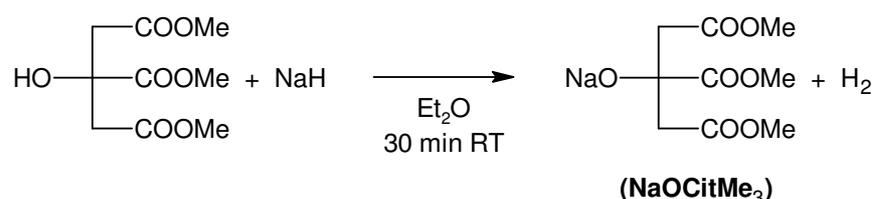


Abb. 2.6 Deprotonierung von HOCitMe₃.

Die geringe Geschwindigkeit der Reaktion kann durch die Tendenz von Zitronensäure erklärt werden, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. In Abb. 2.7 sind die möglichen Wasserstoffbrückenbindungen in **HOCitMe₃** von der Hydroxylgruppe zum α - und β -ständigen Carbonsäureester dargestellt. Es bilden sich stabile 5- bzw. 6-Ringe.

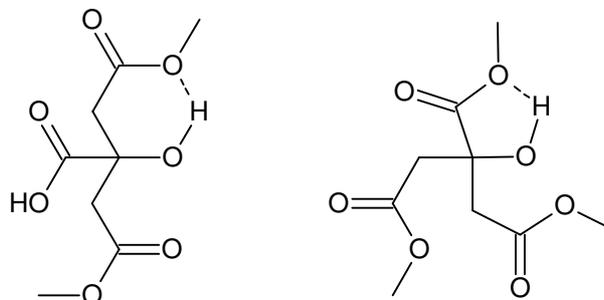


Abb. 2.7 Mögliche intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in **HOCitMe₃**.

Um zu überprüfen, ob die Hydroxylgruppe dennoch für weitere Reaktionen zugänglich ist, wird diese zunächst zum Alkoholat **NaOCitMe₃** und anschließend mit verschiedenen Chlorsilanen umgesetzt (Abb. 2.8). Dabei werden Silane mit unterschiedlich langen Alkylketten verwendet.

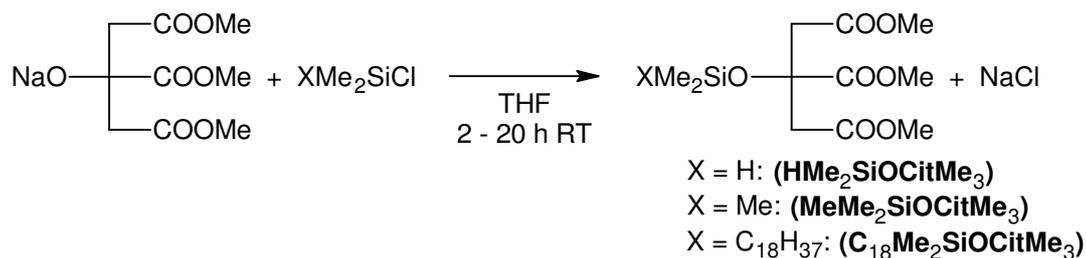


Abb. 2.8 Umsetzung von **NaOCitMe₃** mit Chlorsilanen.

Die Anbindung wird mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Die Ausbeuten der Reaktionen betragen zwischen 74 und 98%. Die vollständige Aufreinigung von Trimethyl-2-(hydrido)-dimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (**HMe₂SiOCitMe₃**), Trimethyl-2-trimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (**MeMe₂SiOCitMe₃**) und Trimethyl-2-(octadecyl)-dimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (**C₁₈Me₂SiOCitMe₃**) ist nicht möglich, da sie schlecht kristallisieren und alle Sublimations- und Destillationsversuche zu einer Zersetzung der Produkte führen.

Die Tatsache, dass **NaOCitMe₃** am Carboxysauerstoff silyliert werden kann, macht deutlich, dass trotz der verminderten Reaktivität von Zitronensäure eine Funktionalisierung über die Hydroxylgruppe möglich ist. Insbesondere der im Vergleich zum Silicium kleinere Kohlenstoff sollte leicht anzubringen sein.

Silylether selbst sind als Liganden für Nanopartikel nicht geeignet, da sie bei der basischen Hydrolyse der Methylester gespalten werden.⁵ Erwartungsgemäß sind nach der Hydrolyse von **MeMe₂SiOCitMe₃** nur Zitronensäure und die entsprechenden Siloxane zu isolieren.

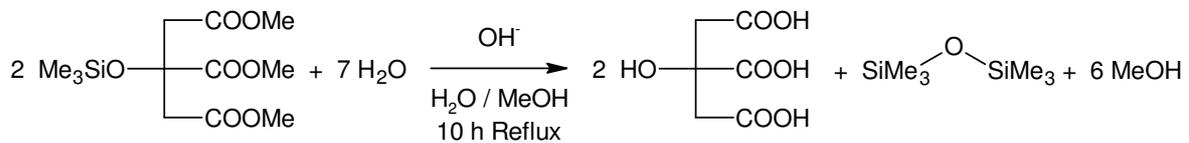


Abb. 2.9 Hydrolyse von **MeMe₂SiOCitMe₃**.

2.2.4. Alkylierung

Überraschenderweise sind nur sehr wenige Alkylether der Zitronensäure bekannt. Anschütz berichtet 1903 zwar vom Methylether,⁶ die nächste Synthese wird jedoch erst von Brook im Jahr 2008 beschrieben.⁷ Dies kann mit der oben beschriebenen verminderten Reaktivität der Hydroxylgruppe von Zitronensäure zusammenhängen. Tatsächlich zeigt **NaOCitMe₃** weder mit primären Alkylhalogeniden noch mit Alkyltoluolsulfonaten (-tosylaten) eine Reaktion, auch wenn die Reaktionstemperatur in Dimethoxyethan auf 85°C erhöht wird (Abb. 2.10).

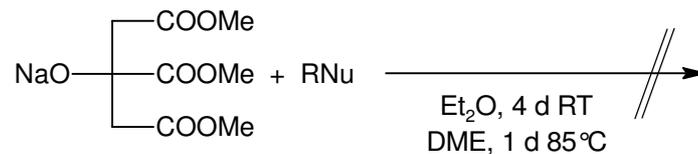


Abb. 2.10 Keine Reaktion von **NaOCitMe₃** mit Alkylhalogeniden oder -tosylaten.



Daraus kann geschlossen werden, dass **NaOCitMe₃** in Substitutionen, die nach dem S_N2-Mechanismus verlaufen, ein sehr schwaches Nucleophil ist. Ein möglicher Grund kann wiederum die Ausbildung von 5- oder 6-Ringen sein, wobei das Natriumion analog zu Abb. 2.7 über die Alkoxidgruppe und eine oder mehrere Estergruppen des Alkoholats chelatisiert wird.

Eine Reaktion scheint nur nach dem S_N1-Mechanismus möglich zu sein. Wenn das Alkylierungsmittel nach diesem Mechanismus reagieren soll, muss es über ein noch schwächeres Nucleophil als Abgangsgruppe verfügen.⁸ Die gängigsten Beispiele hierfür sind Alkyltrifluormethansulfonate (-triflate) und Oxoniumsalze. Die Alkylgruppen haben hier einen starken carbokationischen Charakter. Beide Substanzgruppen reagieren bei Raumtemperatur mit **NaOCitMe₃** (Abb. 2.11), jedoch ebenfalls außerordentlich langsam. Nach viertägiger Reaktionszeit können die entsprechenden Produkte in Ausbeuten von 30 bis 75% isoliert werden.

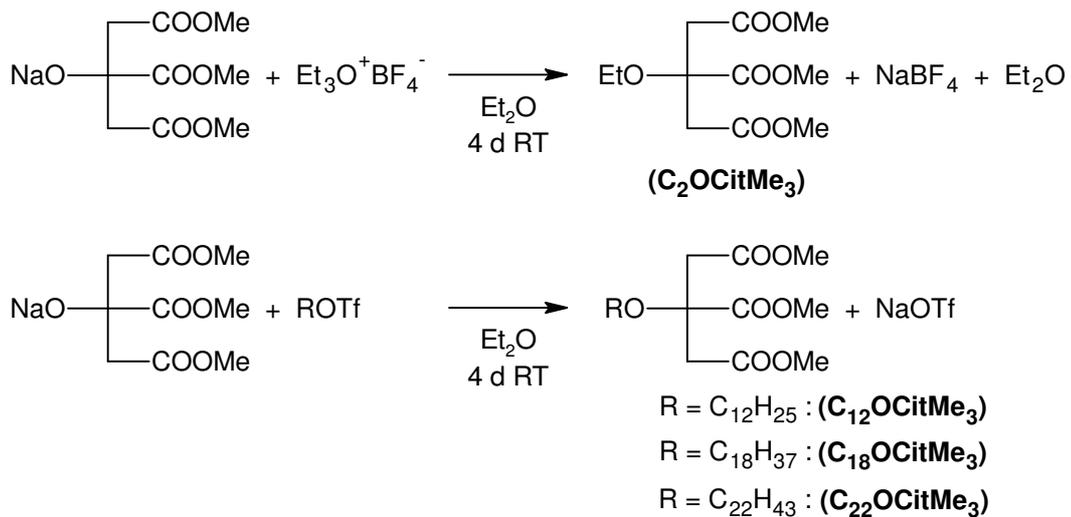


Abb. 2.11 Alkylierung von NaOCitMe₃. R = *n*-C₁₂H₂₅, *n*-C₁₈H₃₇, *n*-C₂₂H₄₃.

Die Ethyl-, Dodecyl-, Octadecanyl- und Dokos-21-enylreste werden verwendet, um die Synthese für verschiedene Kettenlängen zu erproben und somit Ausgangssubstanzen für verschiedene Liganden zu erhalten. Trimethyl-2-ethoxypropan-1,2,3-tricarboxylat (**C₂OCitMe₃**), Trimethyl-2-dodecyloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (**C₁₂OCitMe₃**), Trimethyl-2-octadecyloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (**C₁₈OCitMe₃**) und Trimethyl-2-(dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarboxylat (**C₂₂OCitMe₃**) werden durch Säulenchromatographie aufgereinigt und mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse identifiziert.

Versuche, sperrigere Alkylgruppen einzuführen, schlugen fehl. Die Reaktion mit *iso*-Propyltriflat in Diethylether liefert ausschließlich den Ethylether von **HOCitMe₃**. Die Umsetzung mit *tert*-Butylchlorid, das auch bevorzugt nach dem S_N1-Mechanismus reagiert, zeigt keine Reaktion (Abb. 2.12). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Reaktion mit sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen noch stärker gehemmt ist. Das kann auf die im Vergleich zu primären Carbokationen verringerte Reaktivität von sekundären und tertiären Carbokationen,¹ vor allem aber auf deren vergrößerten Platzbedarf zurückgeführt werden. Im Fall von *iso*-Propyltriflat läuft offenbar die Konkurrenzreaktion über den alkylierten Diethylether ab, der zu **C₂OCitMe₃** führt.

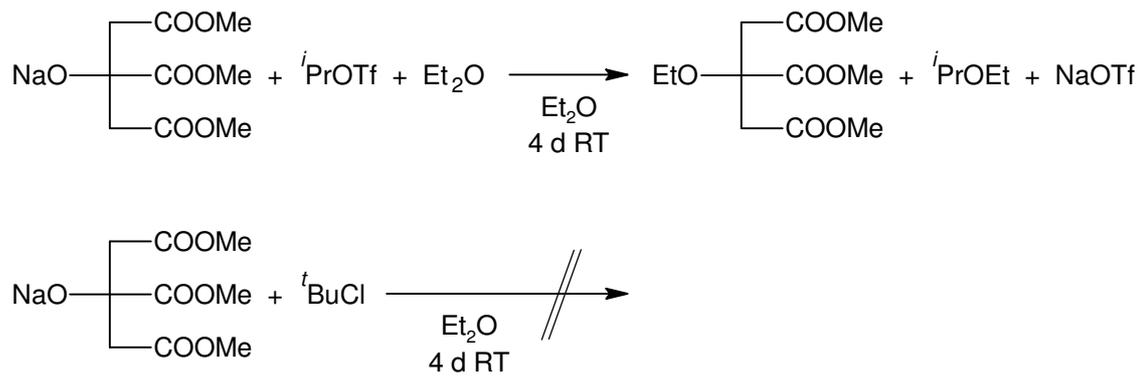


Abb. 2.12 Umsetzung von NaOCitMe₃ mit *iso*-Propyltriflat und *tert*-Butylchlorid.

Trotz der verringerten Reaktivität von NaOCitMe₃ konnten Zitronensäureether mit primären Kohlenstoffatomen hergestellt werden. Sekundäre und tertiäre Carbokationen konnten nicht zur Reaktion gebracht werden.

Exkurs: Herstellung von Alkyltriflaten

Veresterung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Trifluormethansulfonsäurealkylester (Triflate) werden aus den korrespondierenden Alkoholen und Trifluormethansulfonsäureanhydrid hergestellt.⁹ Eine Base fängt dabei die entstehende Trifluormethansulfonsäure ab (Abb. 2.13).

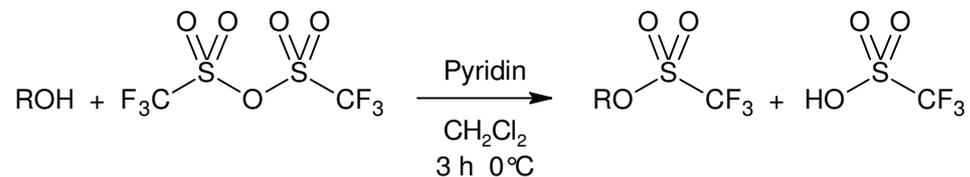


Abb. 2.13 Allgemeiner Reaktionsverlauf für die Herstellung von Trifluormethansulfonsäureestern.

Zur Aufarbeitung der entstehenden Triflate werden die Nebenprodukte und eventuell nicht reagiertes Anhydrid üblicherweise durch Extraktion mit Wasser entfernt.⁹ Auch wenn Triflate zu einem gewissen Maß wasserstabil sind, kommt es dabei zu Ausbeuteverlusten. In dieser Arbeit werden 1-Dodecanol, 1-Octadecanol und Dokos-21-en-1-ol verwendet. Dadurch sind die entstehenden Triflate sehr gut in stark unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan löslich, in denen die oben beschriebenen Nebenprodukte oder Edukte nicht löslich sind. Deshalb kann die Reaktionsmischung zunächst im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend mit Pentan extrahiert werden. So werden nahezu quantitative

Ausbeuten erreicht, und das erhaltene Produkt ist rein genug, um es in den folgenden Schritten einzusetzen.

Herstellung der langkettigen Alkohole

Während 1-Dodecanol und 1-Octadecanol käuflich zu erwerben sind, müssen α,ω -funktionalisierte Alkane mit mehr als elf Kohlenstoffatomen selbst hergestellt werden. Wie oben beschrieben, wird in dieser Arbeit Dokos-21-en-1-ol verwendet. Der Schlüsselschritt bei dessen Herstellung ist die C-C Kupplung von zwei C11-Bausteinen. Dafür wurden zwei Methoden untersucht.

1. Cupratvermittelt

Bei der cupratvermittelten Kupplung werden analog zu den Ergebnissen von Corey¹⁰ zwei Äquivalente Undec-10-enyllithium (**C₁₁Li**) mit Kupfer(I)-iodid zu einem aktiven Cuprat (**Cuprat**) umgesetzt. Dieses reagiert mit 2-[(11-iodoundecyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (**IC₁₁THP**) unter Ausbildung einer C-C Bindung (Abb. 2.14).

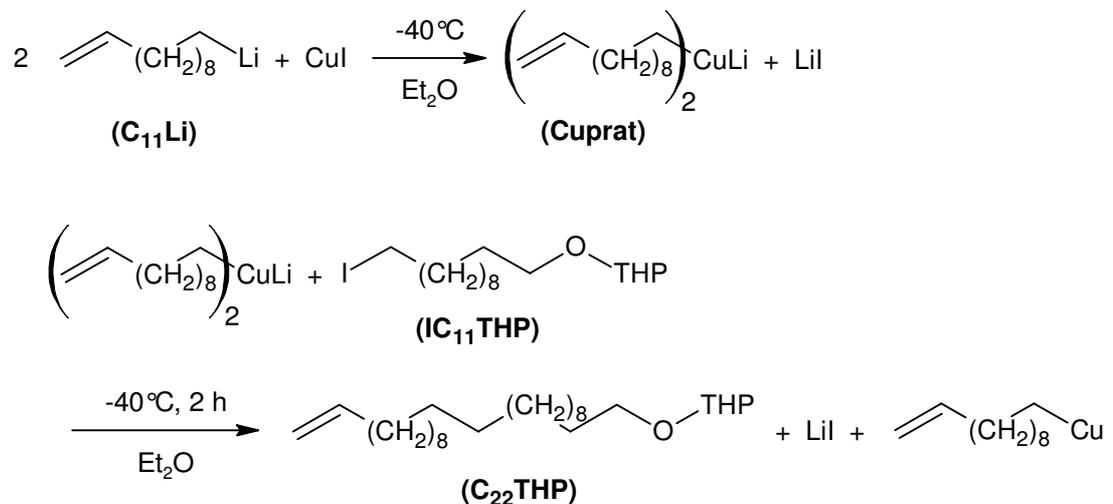


Abb. 2.14 Cupratvermittelte C-C Kupplung. THP = Tetrahydropyranyl.

2. Cobaltkatalysiert

Bei dieser Variante wird Undec-10-enylmagnesiumbromid (**C₁₁MgBr**) in der Gegenwart von 5 mol% Cobalt(II)-chlorid, 10 mol% Lithiumiodid und 20 mol% Tetramethylethyldiamin mit 2-[(11-bromoundecyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (**BrC₁₁THP**) umgesetzt (Abb. 2.15).¹¹

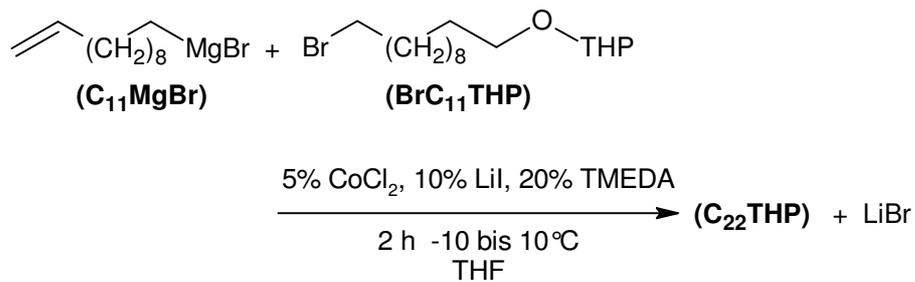


Abb. 2.15 Cobaltkatalysierte C-C Kupplung. THP = Tetrahydropyranyl,
TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin.

Wie Abb. 2.14 zu entnehmen ist, reagiert bei der cupratvermittelten Reaktion nur ein Äquivalent des eingesetzten Undec-10-enyllithiums mit IC_{11}THP zu C_{22}THP . Das zweite ist deutlich weniger reaktiv.¹⁰ Da das verbleibende Äquivalent bei der anschließenden Hydrolyse zum Alkan reagiert, kann es auch nicht für folgende Reaktionen wiederverwendet werden. Die Reaktion verläuft darüber hinaus mit schlechten Ausbeuten (11%), liefert das gewünschte Produkt nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung jedoch in hoher Reinheit.

Bei der cobaltkatalysierten Variante (Abb. 2.15) steht das gesamte Undec-10-enylmagnesiumbromid für die C-C Kupplung zur Verfügung, die damit effektiver ist. Sie verläuft, verglichen mit der cupratvermittelten Kupplung, mit deutlich höheren Ausbeuten (90%). Außerdem ist für die Reaktionsführung statt dem Alkyljodid das einfacher zugängliche Alkylbromid ausreichend. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Katalysatorenngemisch bei Temperaturen über 10°C auch die Migration der terminalen Doppelbindung katalysiert. Das erhaltene C_{22} Gemisch mit terminalen und internen Doppelbindungen kann weder durch Chromatographie noch durch Destillation in die Reinstoffe aufgetrennt werden. Diese Nebenreaktion kann aber bei -10 bis 10°C vollständig zurückgedrängt werden.

Die cobaltkatalysierte Methode ist also zu bevorzugen, wobei streng auf eine Kontrolle der Reaktionstemperatur zu achten ist.

Die Tetrahydropyranylgruppe kann im sauren Milieu leicht abgespalten werden (Abb. 2.16). Dabei wird das Acetal hydrolysiert.

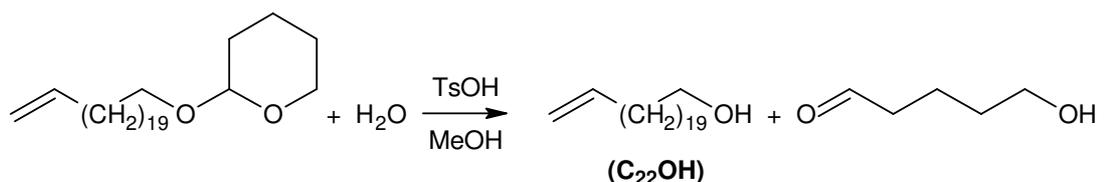


Abb. 2.16 Abspaltung der Tetrahydropyranylgruppe.

Das erhaltene Dokos-21-en-1-ol ($C_{22}OH$) wird durch 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse identifiziert. Die Ausbeute beträgt 57%.

Die Edukte für die oben beschriebenen Kupplungsreaktionen können aus 11-Bromundec-1-en und 11-Bromundecan-1-ol hergestellt werden (Abb. 2.17).

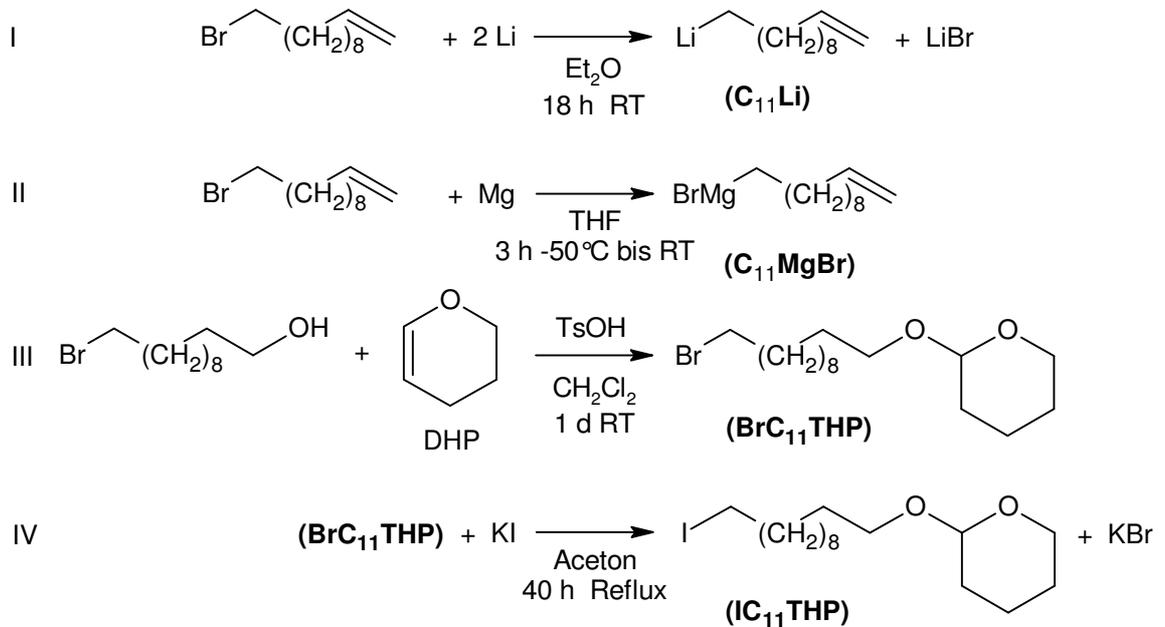


Abb. 2.17 Synthese der Edukte für die Kupplungsreaktionen.

Undec-10-enylbromid kann leicht mit Lithiumspänen lithiiert (Rkt. I in Abb. 2.17) oder mit Magnesiumspänen zur Grignardverbindung (Rkt. II in Abb. 2.17) umgesetzt werden. Undec-10-enyllithium ($C_{11}Li$) wird für die cupratvermittelte Kupplung benötigt, während der Grignard $C_{11}MgBr$ für die cobaltkatalysierte Kupplung erforderlich ist.

Aus 11-Bromundecan-1-ol wird der Tetrahydropyranylether $BrC_{11}THP$ analog zu Literaturangaben durch Addition des Alkohols an Dihydropyran (**DHP**) gebildet (Rkt. III in Abb. 2.17).¹² Das daraus erhaltene $BrC_{11}THP$ wird für die cobaltkatalysierte Kupplung eingesetzt.

$BrC_{11}THP$ wird in einer Finkelstein-Reaktion mit Kaliumiodid in Aceton iodiert (Rkt. IV in Abb. 2.17). Dabei entsteht $IC_{11}THP$, das für die cupratvermittelte Kupplung benötigt wird.

Die Reaktionen verlaufen mit guten Ausbeuten und werden 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Auf Grund der Einfachheit der Spektren, der guten

Vergleichbarkeit mit Referenzverbindungen und der damit verbundenen hohen Aussagekraft der Spektren wird auf weitere analytische Methoden verzichtet.

2.2.5. Esterhydrolyse

Der letzte Reaktionsschritt zur Herstellung der gewünschten Liganden des Typs **ROCitH₃** ist die Verseifung der Methylester. Dies geschieht durch basische Hydrolyse. **C₂OCitMe₃**, **C₁₂OCitMe₃**, **C₁₈OCitMe₃** und **C₂₂OCitMe₃** werden dazu in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol mit Natriumhydroxid umgesetzt (Abb. 2.18).

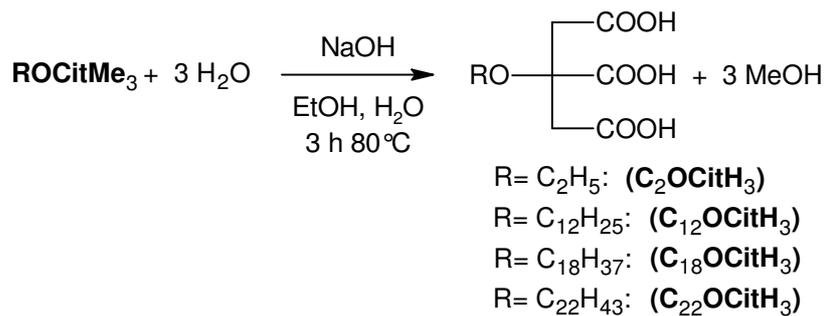


Abb. 2.18 Hydrolyse von **ROCitMe₃**.

Die Reaktion verläuft mit sehr guten Ausbeuten (73 - 90%). Oft erhält man die freie Säure bereits nach der Extraktion mit Wasser als reinen farblosen Feststoff. Eine weitere Aufreinigung ist durch Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether oder *o*-Dichlorbenzol/THF möglich. 2-Ethoxypropan-1,2,3-tricarbonsäure (**C₂OCitH₃**), 2-(Dodecyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (**C₁₂OCitH₃**), 2-(Octadecyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (**C₁₈OCitH₃**) und 2-(Dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (**C₂₂OCitH₃**) werden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und exakte Massenbestimmung charakterisiert.

2.3. Eigenschaften

Damit die Verbindungen vom Typ **ROCitH₃** als Liganden in der Synthese von Nanopartikeln und bei deren nachfolgender Modifikation eingesetzt werden können, müssen sie gegenüber Hitze, Säuren, Basen und Oxidation stabil sein.

- Hitze: Die Liganden können über mehrere Stunden bei 180°C in *o*-Dichlorbenzol gerührt werden, ohne dass der Ligand zerstört wird. Dies ist wichtig für Partikelsynthesestrategien, bei denen Metallprecursoren thermisch zersetzt werden.
- Säuren und Basen: Eine etherische Lösung der Liganden kann über mehrere Stunden mit Salzsäure gerührt werden. Auch dabei wird die Molekülstruktur nicht verändert. Ebenso findet bei der Umsetzung mit konzentrierter Natronlauge

lediglich eine Deprotonierung statt. Diese ist durch nachfolgendes Ansäuern reversibel. Das eröffnet vielfältige Möglichkeiten bei der weiteren Modifikation von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$.

- Oxidation: Zitronensäure kann als Reduktionsmittel wirken. Der erste Schritt ist hierbei die Oxidation des Alkohols zum Keton. Dies geschieht unter Decarboxylierung der Carbonsäure an C2 (Abb. 2.19). Der weitere Verlauf der Reaktion hängt vom Oxidationsmittel und den Reaktionsbedingungen ab.¹³

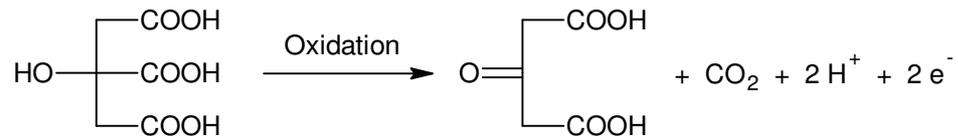


Abb. 2.19 Erster Schritt der Oxidation von Zitronensäure.

Die Oxidation des Alkohols zum Keton ist durch die Veretherung nicht mehr möglich. Um dies zu demonstrieren, werden alkalische Lösungen von Zitronensäure und von C_2OCitH_3 mit Tetrachlorgoldsäure versetzt. Dieses Verfahren entspricht der gängigen Herstellung von Gold-Kolloiden.¹⁴ Die blau-rote Verfärbung der anfänglich gelben Lösung zeigt die Bildung von kolloidalem Gold und damit die Reduktion des Au^{III} zu Au^0 an. Damit geht die in Abb. 2.19 beschriebene Oxidation einher. Im Fall der Zitronensäure ist die Verfärbung bereits nach einer Minute deutlich zu erkennen, während die Lösung von C_2OCitH_3 über einige Stunden gelb bleibt (Abb. 2.20).

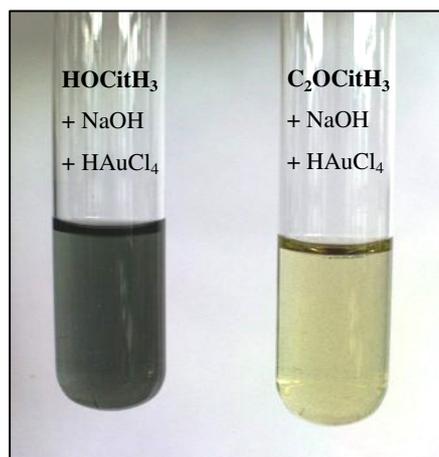


Abb. 2.20 Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit HOCitH_3 (links) und C_2OCitH_3 (rechts).

Die Reaktion bleibt in Abwesenheit von HOCitH_3 aus.

Die Beständigkeit von ROCitH_3 gegenüber Oxidationsmitteln eröffnet weitere Möglichkeiten bei der Funktionalisierung von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$.

2.4. Zusammenfassung

Mit den Verbindungen $C_{12}OCitH_3$, $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ konnten drei vielversprechende Liganden für die zuverlässige Funktionalisierung von Nanopartikeln hergestellt werden. Die Synthese gelingt in ausreichenden Ausbeuten und kann im Maßstab von einigen Gramm durchgeführt werden. Die Moleküle sind beständig gegenüber Hitze, Säuren, Basen und Oxidation, was ihren Einsatz in weiteren Reaktionen vereinfacht. Die Herstellung von Partikeln mit diesen Liganden und die Analyse der entstehenden Hybridmaterialien wird in Kapitel 4 beschrieben.

$C_{22}OCitH_3$ bietet darüber hinaus die Möglichkeit, weitere Reaktionen an der Doppelbindung durchzuführen und so die erhoffte Funktionalisierung an der Ligandenhülle von Nanopartikeln zu ermöglichen. Diese Reaktionen werden in Kapitel 5 beschrieben.

Mit Hilfe von C_2OCitH_3 kann untersucht werden, ob sich die Koordinationsmodi von Zitronensäure in Metallkomplexen verändern, wenn dazu nicht mehr die Hydroxylgruppe zur Verfügung steht. In Kapitel 3 werden einige Komplexverbindungen von C_2OCitH_3 beschrieben.

2.5. Experimententeil

2.5.1. Instrumentelle Analytik:

NMR-Spektroskopie: Bruker Avance DRX 500; Messtemperatur 300 K, Heterokerne sind 1H -breitbandentkoppelt gemessen.

IR-Spektroskopie: Bruker Vector 22; feste Proben werden mit KBr verrieben und in einer Presse in Pillenform gepresst. Flüssige Proben werden in eine KBr-Kammer eingefüllt.

EI-Massenspektrometrie: VG Autospec (70 eV, EI, 200 μA Emission). Angegeben sind charakteristische Fragmente. Die Werte in Klammern geben die relative Intensität des Signals an.

ESI-Massenspektrometrie: Esquire 3000 ion trap mass spectrometer (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany).

CHN-Analysen: Mikroanalytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld. Mikroanalytisches Labor Beller/Matthies.

2.5.2. Zitronensäuretrimethylester (HOCitMe₃)

38 g (0.25 mol) Zitronensäure werden in 350 mL Chloroform gelöst und mit 35 mL (0,86 mol) und 2.8 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Anschließend wird zweimal mit je 150 mL einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und einmal mit einer gesättigten Kochsalzlösung extrahiert. Das Lösungsmittel der organischen Fraktion wird im Vakuum entfernt. Man erhält **HOCitMe₃** als farblosen Feststoff.

Ausbeute 47 g (0.20 mol, 81% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 2.77 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOCH₃), 2.86 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOCH₃), 3.65 (s, 6H, -CH₂-COOCH₃), 3.79 (s, 3H, C_{quart}-COOCH₃), 4.08 (s, 1H, C_{quart}-OH).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 43.0 (-CH₂-COOCH₃), 52.0 (-CH₂-COOCH₃), 53.2 (C_{quart}-COOCH₃), 73.2 (C_{quart}), 170.2 (-CH₂-COOCH₃), 173.8 (C_{quart}-COOCH₃).

MS (EI) (70 eV): m/z (%) = 234 (0.25) [M]⁺, 175 (15) [M - COOCH₃]⁺, 143 (100) [M - COOCH₃ - CH₃OH]⁺.

EA berechnet: C = 46.15%, H = 6.03% gefunden: C = 46.13%, H = 5.97%.

2.5.3. Trimethyl-2-trimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat

(MeMe₂SiOCitMe₃)

180 mg (7.5 mmol) Natriumhydrid werden in 25 mL THF suspendiert und mit 1.76 g (7.5 mmol) **HOCitMe₃** versetzt. Nach etwa 30 min bildet sich eine klare Lösung, zu der 0.92 mL (7,5 mmol) Trimethylchlorsilan gegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird der entstandene Feststoff abfiltriert und die Lösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute 2.14 g (6.9 mmol, 93% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 0.11 (s, 9H, -Si-CH₃), 2.84 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOCH₃), 2.92 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz), 3.63 (s, 6H, -CH₂-COOCH₃), 3.74 (s, 3H, C_{quart}-COOCH₃).

2.5.4. Trimethyl-2-(hydrido)-dimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat

(HMe₂SiOCitMe₃)

0.23 g (9.6 mmol) Natriumhydrid werden in 25 mL THF suspendiert und mit 2.24 g (9.6 mmol) **HOCitMe₃** versetzt. Nach etwa 30 min bildet sich eine klare Lösung, zu der

0.91 mL (9.6 mmol) Dimethylchlorsilan gegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird der entstandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung (1:1) von Hexan und Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute 2.74 g (9.4 mmol, 98% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.21 (s, 6H, -Si-CH₃), 2.84 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$ Hz, -CH₂-COOCH₃), 2.95 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$ Hz), 3.64 (s, 6H, -CH₂-COOCH₃), 3.76 (s, 3H, C_{quart}-COOCH₃), 4.71 (s, 1H, SiH).

2.5.5. Trimethyl-2-(octadecyl)-dimethylsiloxypropan-1,2,3-tricarboxylat (C₁₈Me₂SiOCitMe₃)

251 mg (10.5 mmol) Natriumhydrid werden in 25 mL THF suspendiert und mit 2.45 g (10.5 mmol) **HOCitMe₃** versetzt. Nach etwa 30 min bildet sich eine klare Lösung, zu der 3.64 mL (10.5 mmol) *n*-Octadecyldimethylchlorsilan gegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 48 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 30 mL Hexan aufgenommen. Die Lösung wird mit Aktivkohle versetzt und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute 4.3 g (7.8 mmol, 74% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.10 (s, 6H, -Si-CH₃), 0.53 (m, 2H, -Si-CH₂-CH₂-), 0.86 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, -CH₂-CH₃), 1.22 (m, 32H, -CH₂-), 2.89 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.0$ Hz, -CH₂-COOCH₃), 2.97 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.0$ Hz), 3.64 (s, 6H, -CH₂-COOCH₃), 3.74 (s, 3H, C_{quart}-COOCH₃).

2.5.6. Trimethyl-2-ethoxypropan-1,2,3-tricarboxylat (C₂OCitMe₃)

18 g (77 mmol) **HOCitMe₃** werden zu einer Suspension von 1.85 g (77 mmol) Natriumhydrid in 100 mL Diethylether gegeben. Nach etwa 30 min bildet sich eine klare Lösung, zu der 15 g (79 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat gegeben werden. Die Lösung wird 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser versetzt und dreimal mit Ether extrahiert. Die kombinierten organischen Fraktionen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Cyclohexan, Ethylacetat 8:1) aufgereinigt. Man erhält **C₂OCitMe₃** als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute	15 g (57 mmol, 74% d. Th.).
Rf- Wert	0.2 (Cyclohexan, Ethylacetat 8:1).
$^1\text{H-NMR}$	(500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 1.12 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 2.97 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.14 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.46 (q, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.65 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.75 (s, 3H, $\text{C}_{\text{quart}}-\text{COOCH}_3$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15.3 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 38.9 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 51.7 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 52.4 ($\text{C}_{\text{quart}}-\text{COOCH}_3$), 60.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 78.3 (C_{quart}), 170.2 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 172.0 ($\text{C}_{\text{quart}}-\text{COOCH}_3$).
MS (EI)	(70 eV): m/z (%) = 262 (0.02) $[\text{M}]^+$, 231 (0.03) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 203 (0.03) $[\text{M} - \text{COOCH}_3]^+$, 171 (100) $[\text{M} - \text{COOCH}_3 - \text{CH}_3\text{OH}]^+$.
EA	berechnet: C = 50.38%, H = 6.92% gefunden: C = 50.24%, H = 7.01%.

2.5.7. Trimethyl-2-dodecyloxypropan-1,2,3-tricarboxylat ($\text{C}_{12}\text{OCitMe}_3$)

0.33 g (13.7 mmol) Natriumhydrid werden in 25 mL Diethylether suspendiert. Bei Raumtemperatur werden 3.2 g (13.7 mmol) HOCitMe_3 hinzugefügt, und es wird 30 min gerührt. Anschließend wird die klare Lösung mit 3.7 g (13.7 mmol) Dodecyltriflat versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und zweimal mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Cyclohexan, Ethylacetat 5:1) gereinigt. Man erhält $\text{C}_{12}\text{OCitMe}_3$ als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute	2.9 g (7.2 mmol, 53% d. Th.).
Rf- Wert	0.53 (Cyclohexan, Ethylacetat 5:1).
$^1\text{H-NMR}$	(500 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 0.90 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.30 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.52 (quint, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.03 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.19 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.42 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.69 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 3.79 (s, 3H, $\text{C}_{\text{quart}}-\text{COOCH}_3$).
$^{13}\text{C-NMR}$	(126 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.0 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 22.6, 25.8, 29.3, 29.3, 29.5, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 31.8, 38.7 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 51.6 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 52.4 ($\text{C}_{\text{quart}}-\text{COOCH}_3$), 64.6 ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 78.2 (C_{quart}), 170.3 ($-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$), 171.2 ($\text{C}_{\text{quart}}-\text{COOCH}_3$).

MS ((+)-ESI) m/z (%) = 826 $[M + Na]^{2+}$, 425 $[M + Na]^+$, 402 $[M]^+$.

EA berechnet: C = 62.66%, H = 9.51% gefunden: C = 62.63%, H = 9.73%.

2.5.8. Trimethyl-2-octadecyloxypropan-1,2,3-tricarboxylat ($C_{18}OCitMe_3$)

Die Synthese verläuft analog zur oben beschriebenen Synthese von $C_{12}OCitMe_3$ (Kap. 2.5.7). Statt Dodecyltriflat wird Octadecyltriflat verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Cyclohexan, Ethylacetat 5:1) gereinigt. Man erhält $C_{18}OCitMe_3$ als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute 6.8 g (9.9 mmol, 56% d. Th.).

Rf- Wert 0.53 (Cyclohexan, Ethylacetat 5:1).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.86 (t, 3H, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, $-CH_2-\underline{CH}_3$), 1.23 (m, 30H, $-CH_2-$), 1.48 (quint, 2H, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, $-O-CH_2-\underline{CH}_2-$), 2.98 (d, 2H, $^2J_{H,H} = 15.7$ Hz, $-CH_2-COOCH_3$), 3.16 (d, 2H, $^2J_{H,H} = 15.7$ Hz, $-CH_2-COOCH_3$), 3.38 (t, 2H, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, $-O-\underline{CH}_2-$), 3.65 (s, 6H, $-CH_2-COOCH_3$), 3.75 (s, 3H, $C_{quart}-COOCH_3$).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.1 ($-CH_2-\underline{C}H_3$), 22.7, 25.9, 29.4, 29.4, 29.6, 29.6, 29.9, 28.8, 31.9, 38.9 ($-CH_2-COOCH_3$), 51.8 ($-CH_2-COOCH_3$), 52.5 ($C_{quart}-COOCH_3$), 64.7 ($-O-\underline{C}H_2-$), 78.3 (C_{quart}), 170.4 ($-CH_2-\underline{C}OOCH_3$), 171.3 ($C_{quart}-\underline{C}OOCH_3$).

MS (EI) (70 eV): m/z (%) = 486 (0.1) $[M]^+$, 427 (43) $[M - COOCH_3]^+$, 143 (100) $[M - COOCH_3 - OCH_3 - OC_{18}H_{37}]^+$.

EA berechnet: C = 66.63%, H = 10.36% gefunden: C = 66.64%, H = 10.41%.

2.5.9. Trimethyl-2-(dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarboxylat ($C_{22}OCitMe_3$)

Die Synthese verläuft analog zur oben beschriebenen Synthese von $C_{12}OCitMe_3$ (Kap. 2.5.7). Statt Dodecyltriflat wird 1-Dokos-21-enyltriflat verwendet. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Cyclohexan, Ethylacetat 4:1) gereinigt. Man erhält $C_{22}OCitMe_3$ als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute 3.0 g (5.5 mmol, 30.4% d. Th.).

Rf- Wert 0.15 (Cyclohexan, Ethylacetat 4:1).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 1.23 (m, 34H, $-CH_2-$), 1.48 (quint, 2H, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, $-O-CH_2-\underline{CH}_2-$), 2.01 (m, 2H, $H_2C=CH-\underline{CH}_2-$), 2.99 (d, 2H, $^2J_{H,H} = 15.7$ Hz, $-CH_2-COOCH_3$), 3.16 (d, 2H, $^2J_{H,H} = 15.7$ Hz, $-CH_2-COOCH_3$),

	3.37 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, -O- <u>CH</u> ₂ -), 3.66 (s, 6H, -CH ₂ -COO <u>CH</u> ₃), 3.75 (s, 3H, C _{quart} -COO <u>CH</u> ₃), 4.95 (m, 2H, <u>H</u> ₂ C=CH-), 5.79 (m, 1H, H ₂ C= <u>CH</u> -).
¹³ C-NMR	(126 MHz, CDCl ₃): δ[ppm] = 25.9, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.6, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.7, 29.8, 33.8 (H ₂ C=CH- <u>CH</u> ₂ -), 38.9 (- <u>CH</u> ₂ -COO <u>CH</u> ₃), 51.8 (-CH ₂ -COO <u>CH</u> ₃), 52.5 (C _{quart} -COO <u>CH</u> ₃), 64.5 (-O- <u>CH</u> ₂ -), 78.3 (C _{quart}), 114.1 (H ₂ <u>C</u> =CH-), 139.3 (H ₂ <u>C</u> =CH-), 170.4 (-CH ₂ - <u>COO</u> CH ₃), 171.3 (C _{quart} - <u>COO</u> CH ₃).
MS (EI)	(70 eV): m/z (%) = 540 (0.8) [M] ⁺ , 143 (100) [M - COOCH ₃ - OCH ₃ - OC ₂₂ H ₄₃] ⁺ .
EA	berechnet: C = 68.85%, H = 10.44% gefunden: C = 69.90%, H = 10.84%.

2.5.10. 2-Ethoxypropan-1,2,3-tricarbonsäure (C₂OCitH₃)

23.3 g (0.58 mmol) Natriumhydroxid werden zu einer Lösung von 15 g C₂OCitMe₃ in einem Gemisch aus 200 mL Methanol und 200 mL Wasser gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h auf 100°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird der größte Teil des Methanols im Vakuum entfernt, die verbleibende Lösung mit Salzsäure leicht angesäuert und mehrfach mit THF extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wird im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus *o*-Dichlorbenzol/THF umkristallisiert. Man erhält C₂OCitH₃ als farblosen Feststoff.

Ausbeute	9.8 g (44.4 mmol, 78% d. Th.).
¹ H-NMR	(500 MHz, [D ₆] DMSO): δ[ppm] = 1.05 (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, - <u>CH</u> ₃), 2.80 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, - <u>CH</u> ₂ -COOH), 2.96 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, - <u>CH</u> ₂ -COOH), 3.43 (q, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, O- <u>CH</u> ₂ -CH ₃), 12.66 (s, 3H, COOH).
¹³ C-NMR	(126 MHz, [D ₆] DMSO): δ[ppm] = 15.8 (-CH ₂ - <u>CH</u> ₃), 39.1 (- <u>CH</u> ₂ -COOH), 59.4 (- <u>CH</u> ₂ -CH ₃), 78.2 (C _{quart}), 171.7 (-CH ₂ - <u>COO</u> H), 172.3 (C _{quart} - <u>COO</u> H).
IR	ν [cm ⁻¹] = 2975 (m, -C-H Val.), 2922 (m, -C-H Val.), 2856 (m, -C-H Val.), 1712 (s, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1454 (m, -CH ₂ - Def.), 1262 (m, -C-O Val. {Ether}), 1165 (m), 1118 (s), 946 (m).
MS ((-)-ESI)	m/z (%) = 219 (100) [M - H] ⁻ .
HRMS ((+)-ESI)	berechnet: m/z = 219.0510 [M - H] ⁻ gefunden: m/z = 219.0510.

2.5.11. 2-(Dodecyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (C₁₂OCitH₃)

5.2 g Natriumhydroxid (13.0 mmol) werden zu einer Lösung von 2.9 g (7.2 mmol) C₁₂OCitMe₃ in einer Mischung aus 25 mL Ethanol und 25 mL Wasser gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei 100°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure aufgenommen und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Man erhält C₁₂OCitH₃ als farblosen Feststoff.

Ausbeute 1.9 g (5.2 mmol, 73% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, [D₆] DMSO): δ[ppm] = 0.93 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, -CH₃), 1.35 (m, 18 H, -CH₂-), 1.48 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 2.89 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.04 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.44 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, O-CH₂-), 11.98 (s, 3H, COOH).

¹³C-NMR (126 MHz, [D₆] DMSO): δ[ppm] = 14.0 (-CH₃), 22.1, 25.5, 25.5, 28.8, 28.9, 29.1, 29.1, 29.4, 31.3, 32.6, 38.4 (-CH₂-COOH), 63.3, 77.6 (C_{quart}), 171.3 (-CH₂-C_{quart}-COOH), 171.7 (C_{quart}-COOH).

IR ν [cm⁻¹] = 2991 (m, -C-H Val.), 2921 (s, -C-H Val.), 2852 (s, -C-H Val.), 1712 (s, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1415 (m, -CH₂- Def.), 1262 (m, -C-O Val. {Ether}), 1211 (m), 1187 (w), 922 (m).

2.5.12. 2-(Octadecyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (C₁₈OCitH₃)

Die Synthese entspricht der von C₁₂OCitH₃. Statt C₁₂OCitMe₃ werden 2.2 g (4.5 mmol) C₁₈OCitMe₃ mit 3.0 g (75.0 mmol) Natriumhydroxid umgesetzt.

Ausbeute 1.6 g (3.5 mmol, 80% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, [D₆] DMSO): δ[ppm] = 0.85 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, -CH₃), 1.23 (m, 30H, -CH₂-), 1.40 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 2.80 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 2.97 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.36 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, O-CH₂-), 12.48 (s, 3H, COOH).

¹³C-NMR (126 MHz, [D₆] DMSO): δ[ppm] = 14.4 (-CH₃), 22.6, 25.9, 29.2, 29.3, 29.5, 29.8, 31.8, 38.8, (-CH₂-COOH), 63.7, 78.0 (C_{quart}), 171.7 (-CH₂-C_{quart}-COOH), 172.2 (C_{quart}-COOH).

IR ν [cm^{-1}] = 2988 (m, -C-H Val.), 2915 (m, -C-H Val.), 2850 (m, -C-H Val.), 1709 (s, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1471 (m), 1415 (m, -CH₂- Def.), 1276 (m, -C-O Val. {Ether}), 1194 (m), 1163 (w), 1101 (m), 916 (m).

MS ((-)-ESI) m/z (%) = 443 (100) [M - H]⁻.

HRMS berechnet: m/z = 443.3014 [M - H]⁻ gefunden: m/z = 443.3000.
((+)-ESI)

2.5.13. 2-(Dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (C₂₂OCitH₃)

Die Synthese entspricht der von C₁₂OCitH₃. Statt C₁₂OCitMe₃ werden 1.2 g (2.2 mmol) C₂₂OCitMe₃ mit 2.0 g (50.0 mmol) Natriumhydroxid umgesetzt.

Ausbeute 1.0 g (2.0 mmol, 90% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, [D₆] DMSO): δ [ppm] = 1.23 (m, 34 H, -CH₂-), 1.40 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 2.00 (m, 2H, H₂C=CH-CH₂-), 2.80 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 2.97 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.38 (t, 2H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, O-CH₂-), 4.96 (m, 2H, H₂C=CH-), 5.78 (m, 1H, H₂C=CH-), 12.52 (s, 3H, COOH).

¹³C-NMR (126 MHz, THF/C₆D₆): δ [ppm] = 26.0, 28.9, 29.1, 29.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.7, 29.7, 29.9, 33.8 (H₂C=CH-CH₂-), 37.8, (-CH₂-COOH), 63.7 (-O-CH₂-), 78.0 (C_{quart}), 113.7 (H₂C=CH-), 138.8 (H₂C=CH-), 171.7 (-CH₂-COOH), 172.2 (C_{quart}-COOH).

MS ((-)-ESI) m/z (%) = 443 (100) [M - H]⁻.

HRMS berechnet: m/z = 443.3014 [M - H]⁻ gefunden: m/z = 443.3000.
((+)-ESI)

2.5.14. Undec-10-enylmagnesiumbromid (C₁₁MgBr)

0.76 g (41 mmol) Magnesiumspäne werden in 30 mL THF gerührt und innerhalb von 2 h mit einer Lösung von 7.3 g (31 mmol) Undec-10-enylbromid in 20 mL THF versetzt. Anschließend wird 30 min im Wasserbad bei 50°C gerührt. Die Lösung wird nach einer Filtration ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

2.5.15. Undec-10-enyllithium (C₁₁Li)

1.3 g (187 mmol) Lithiumspäne werden in 200 mL Diethylether gerührt und innerhalb von 1 h mit einer Lösung von 13 g (56 mmol) Undec-10-enylbromid in 50 mL Diethylether versetzt. Die Lösung wird 18 h bei RT gerührt, filtriert und ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.

2.5.16. 2-[(11-Bromoundecyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (BrC₁₁THP)

15.5 g (62 mmol) 11-Bromoundecan-1-ol werden in 150 mL Dichlormethan gelöst und mit 19 mL Dihydropyran und 0.15 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 100 mL Hexan aufgenommen und mit je 50 mL Wasser und gesättigten Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalzlösungen extrahiert. Die organische Phase wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und säulenchromatographisch über Kieselgel (Cyclohexan, Ethylacetat 10:1) gereinigt. Man erhält **BrC₁₁THP** als farblose hochviskose Flüssigkeit.

Ausbeute 18.0 g (54 mmol, 87% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 1.25 (m, 12H, -CH₂-), 1.38 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, Br-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.50 (m, 4H, THP_{4,5})^a, 1.55 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, THP-O-CH₂-CH₂-), 1.67 (m, 1H, THP₃), 1.79 (m, 1H, THP₃), 1.81 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, Br-CH₂-CH₂-), 3.34 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz, THP-O-CH₂), 3.36 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, Br-CH₂-), 3.46 (m, 1H, THP₆), 3.69 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz, THP-O-CH₂), 3.83 (m, 1H, THP₆), 4.53 (t, 1H, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, THP₂).

2.5.17. 2-[(11-Iodoundecyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (IC₁₁THP)

16.7 g (50 mmol) **BrC₁₁THP** werden in 40 mL Aceton gelöst und mit einer Lösung von 15 g (100 mmol) Natriumiodid in 55 mL Aceton versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 40 h unter Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, in Diethylether aufgenommen und dreimal mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält **IC₁₁THP** als farblose hochviskose Flüssigkeit.

Ausbeute 13.8 g (36 mmol, 72% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 1.23 (m, 14H, -CH₂-), 1.49 (m, 4H, THP_{4,5})^a, 1.53 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, THP-O-CH₂-CH₂-), 1.67 (m, 1H, THP₃), 1.77 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, I-CH₂-CH₂-), 1.81 (m, 1H, THP₃), 3.14 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, I-CH₂-), 3.33 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz,

^a THP_n bezeichnet die Protonen am n-ten Kohlenstoffatom der Tetrahydro-2H-pyranylgruppe.

THP-O-CH₂), 3.45 (m, 1H, THP₆), 3.68 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz, THP-O-CH₂), 3.82 (m, 1H, THP₆), 4.52 (t, 1H, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, THP₂).

2.5.18. 2-[(Dokos-21-enyl)oxy]tetrahydro-2H-pyran (C₂₂THP)

2.5.18.1. Cupratvermittelt

Eine Lösung von 9.0 g (56 mmol) Undec-1-enyllithium in 200 mL Diethylether wird bei -40°C mit 5.34 g (28 mmol) Kupfer(I)-iodid versetzt. Zu der schwarzen Cupratlösung wird eine Lösung von 6.6 g (29 mmol) IC₁₁THP in 20 mL Diethylether hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei -40°C gerührt und anschließend vorsichtig mit 100 mL Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen werden mit einer gesättigten Kochsalzlösung rückextrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Aluminiumoxid (neutral); Cyclohexan) erhält man C₂₂THP als farblosen Feststoff.

Ausbeute 2.6 g (6 mmol, 11% d. Th.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 1.27 (m, 34H, -CH₂-), 1.55 (m, 4H, THP_{4,5})^a, 1.60 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, THP-O-CH₂-CH₂-), 1.72 (m, 1H, THP₃), 1.85 (m, 1H, THP₃), 2.05 (m, 2H, H₂C=CH-CH₂-), 3.39 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz, THP-O-CH₂), 3.51 (m, 1H, THP₆), 3.74 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, ²J_{H,H} = 9.4 Hz, THP-O-CH₂), 3.89 (m, 1H, THP₆), 4.59 (t, 1H, ³J_{H,H} = 3.5 Hz, THP₂), 4.97 (m, 2H, H₂C=CH-), 5.83 (m, 1H, H₂C=CH-).

2.5.18.2. Cobaltkatalysiert

10.5 g (31 mmol) BrC₁₁THP werden in 20 mL THF gelöst und bei -10°C mit 0.2 g (1.5 mmol) Cobalt(II)-chlorid, 0.93 mL (6 mmol) TMEDA und 0.4 g (3 mmol) Lithiumiodid versetzt. Innerhalb von 1 h wird eine Lösung von 8.1 g (31 mmol) Undec-10-enylmagnesiumbromid in 30 mL THF hinzugefügt. Anschließend wird bei 10°C 30 min gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit 100 mL Salzsäure (1M) versetzt und dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

^a s. Seite 28

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Aluminiumoxid (neutral); Cyclohexan) erhält man **C₂₂THP** als farblosen Feststoff.

Ausbeute 11.5 g (28 mmol, 90% d. Th.).

Die NMR-analytischen Daten entsprechen den oben wiedergegebenen (Kap. 2.5.18.1).

2.5.19. Dokos-21-en-1-ol (C₂₂OH)

2.6 g (6.4 mmol) **C₂₂THP** werden in 20 mL Methanol suspendiert und mit 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h unter Rückfluss erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird in 20 mL Diethylether aufgenommen. Die etherische Lösung wird zweimal mit je 20 mL Wasser und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält Dokos-21-en-ol als farblosen Feststoff.

Ausbeute 1.2 g (3.7 mmol = 57% d. Th.).

Siedepunkt 180°C, 1·10⁻¹ mbar.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 1.23 (m, 32H, -CH₂-), 1.34 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, -CH₂-CH₂-CH₂-OH), 1.54 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, -CH₂-CH₂-OH), 2.01 (m, 2H, H₂C=CH-CH₂-), 3.62 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, -CH₂-OH), 4.93 (m, 2H, H₂C=CH-), 5.79 (m, 1H, H₂C=CH-).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 25.7, 29.0, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 32.8, 33.8 (H₂C=CH-CH₂-), 63.1 (-CH₂-OH), 114.1 (H₂C-CH-), 139.3 (H₂C=CH-).

MS (EI) (70 eV): m/z (%) = 324 (0.5) [M]⁺, 307 (6.2) [M - OH]⁺.

EA berechnet: C = 81.22%, H = 13.74% gefunden: C = 81.41%, H = 13.66%.

2.5.20. 1-Trifluormethansulfonsäuredodecylester (C₁₂OTf)

Eine Lösung von 5 mL (30 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50 mL Dichlormethan wird auf 0°C gekühlt und über einen Zeitraum von 45 min mit einer Lösung von 5.6 g (30 mmol) Dodecanol, 2.4 mL Pyridin (30 mmol) in 40 mL Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei RT gerührt und anschließend im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält **C₁₂OTf** als farblosen Feststoff.

Ausbeute 8.27 g (26 mmol, 86% d. Th.).
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 0.86 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, -CH₃), 1.24 (m, 16H, -CH₂-), 1.41 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.80 (quint, 2H ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-CH₂-), 4.51 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-).

2.5.21. 1-Trifluormethansulfonsäureoctadecylester (C₁₈OTf)

Die Synthese entspricht der von C₁₂OTf. Statt Dodecanol wird Octadecanol verwendet.

Ausbeute 5.8 g (23 mmol, 87% d. Th.).
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 0.91 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, -CH₃), 1.28 (m, 28H, -CH₂-), 1.44 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.85 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-CH₂-), 4.56 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-).

2.5.22. 1-Trifluormethansulfonsäuredokos-21-enylester (C₂₂OTf)

Die Synthese entspricht der von C₁₂OTf. Statt Dodecanol wird Dokos-21-en-1-ol verwendet.

Ausbeute 1.57 g (3.4 mmol, 96% d. Th.).
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ[ppm] = 1.27 (m, 32H, -CH₂-), 1.85 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-CH₂-), 2.06 (m, 2H, H₂C=CH-CH₂-), 4.55 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, Tf-O-CH₂-), 4.97 (m, 2H, H₂C=CH-), 5.83 (m, 1H, H₂C=CH-).

2.5.23. Untersuchung der Temperaturbeständigkeit von C₁₈OCitH₃

0.5 g C₁₈OCitH₃ werden in 5 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird durch ¹H-NMR-Spektroskopie als C₁₈OCitH₃ identifiziert.

2.5.24. Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit von C₂OCitH₃ im Vergleich zu Zitronensäure

150 mg C₂OCitH₃ und 150 mg Zitronensäure werden in zwei verschiedenen Reagenzgläsern in je 2 mL Wasser gelöst und mit 0.1 g Natriumhydroxid versetzt. Diesen klaren Lösungen wird je 1 mL einer wässrigen Lösung von Tetrachlorgoldsäure (0.05 M) hinzugefügt. Im Fall von Zitronensäure bildet sich innerhalb von 5 min eine intensiv rote Farbe. Die Lösung mit C₂OCitH₃ bleibt gelb.

2.6. Literatur

- ¹ A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie* VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- ² W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der organischen Chemie* Vol. 23, Hirzel Verlag, Stuttgart, Leipzig, **1998**, 151.
- ³ a) W. E. Donaldson, R. F. McCleary, F. Degerin, *J. Am. chem. Soc.* **1934**, *56*, 459; b) A. Rodriguez, M. Nomen, B. W. Spur, J. J. Gottfroid, *Tett. Lett.* **1998**, *39*, 8563; c) Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, X. Ren, H. Ge, L. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 168.
- ⁴ J. A. Cradlebaugh, L. Zhang, G. R. Shelton, G. Litwinienko, B. E. Smart, K. U. Ingold, W. R. Dolbier Jr, *Org. and Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 2083.
- ⁵ E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *7*, 15.
- ⁶ R. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.* **1903**, 228.
- ⁷ F. Gonzage, S. Shingh, M. Brook, *Small* **2008**, *4*, 1390.
- ⁸ R. Brückner, *Reaktionsmechanismen* Vol. 3, Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2004**, 71.
- ⁹ R. Ritter, *Synthesis* **1993**, 735.
- ¹⁰ E. J. Corey, G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5615.
- ¹¹ G. Cahiez, C. Chaboche, C. Duplais, A. Giulliani, A. Moyeux, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1484.
- ¹² K. F. Bernady, M. B. Floyd, J. F. Poletto, M. J. Weiss, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1438.
- ¹³ A.C. Hulme, W. Arthington, *J. Exp. Bot.* **1953**, *4*, 129.
- ¹⁴ J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.

KOMPLEXVERBINDUNGEN

3. Komplexverbindungen	35
3.1. Citratkomplexe	35
3.2. IR-Spektroskopie von Metallcarboxylaten.....	36
3.3. Ergebnisse.....	38
3.3.1. Kupferkomplex von C_2OCitH_3 : $[Cu(H_2O)_2]_n[Cu(C_2OCitH)_2]_n \cdot 2n H_2O$ ($C_2OCitHCu$).....	39
3.3.2. Cobaltkomplex von C_2OCitH_3 : $[Co(H_2O)_3]_{2n}[Co(C_2OCit)_2]_n \cdot 2n H_2O$ ($C_2OCitCo$).....	43
3.4. Zusammenfassung	47
3.5. Experimentalteil.....	48
3.5.1. $[Cu(H_2O)_2]_n[Cu(C_2OCitH)_2]_n \cdot 2n H_2O$ ($C_2OCitHCu$)	48
3.5.2. $[Co(H_2O)_3]_{2n}[Co(C_2OCit)_2]_n \cdot 2n H_2O$ ($C_2OCitCo$)	48
3.6. Literatur	50

3. Komplexverbindungen

In diesem Kapitel sollen die Wechselwirkungen von C_2OCitH_3 mit Metallionen untersucht werden. Diese Komplexe stellen die einfachsten Modellsysteme für die Interaktion der in Kapitel 2 hergestellten Liganden mit Metall(oxid)oberflächen dar. Dazu werden zwei Komplexverbindungen hergestellt und mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

3.1. Citratkomplexe

Zitronensäure stehen für die Koordination von Metallionen die beiden β -Carboxylgruppen, die α -Carboxylgruppe und die Hydroxylgruppe zur Verfügung. Dadurch ist prinzipiell eine sehr große Vielfalt an Koordinationsgeometrien möglich. Dennoch lassen sich zwei immer wiederkehrende Struktur motive identifizieren. Dabei binden eine β -Carboxylgruppe, die α -Carboxylgruppe und die Hydroxylgruppe an das Metallion (Abb. 3.1 links). Diese Bindungsweise ist unter anderem bei Citratkomplexen mit Cd(II) , Co(II) ,^{1,2} Mg(II) ,³ Fe(II) ⁴ und Ti(IV) ⁵ zu finden. In vielen Fällen kommt es auch zu einer zweifachen Chelatisierung des Metallions, wobei zwei Moleküle in der oben beschriebenen Weise anbinden (Abb. 3.1 rechts). Dieser Bindungsmodus wird beispielsweise für Cd(II) , Zn(II) ,¹ Co(II) ² und Al(IV) ⁶ beobachtet. Ob der einfach oder zweifach chelatisierende Koordinationsmodus ausgebildet wird, scheint von den Reaktions- und Kristallisationsbedingungen abzuhängen.

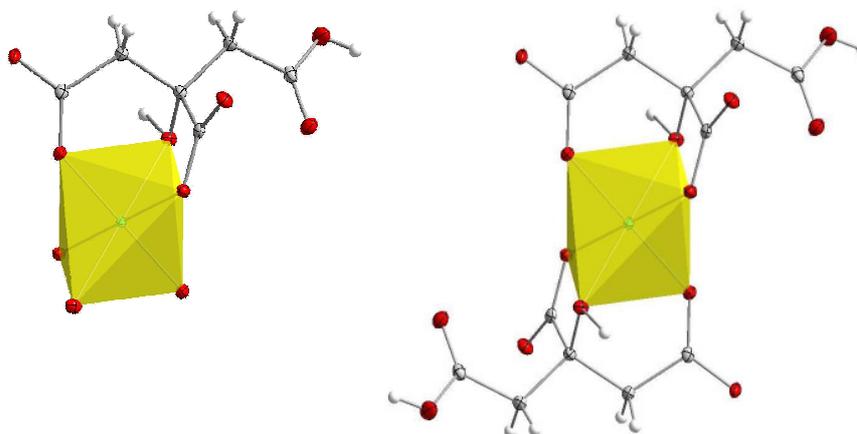


Abb. 3.1 Häufige Struktur motive in Citratkomplexen. Dabei binden ein (links) oder zwei (rechts)

Moleküle jeweils dreizählig an das Metallzentrum. ● = Sauerstoff, ● = Kohlenstoff,

● = Wasserstoff, ● = Metall.

Die in Abb. 3.1 dargestellten Strukturmodelle liegen nur in seltenen Fällen als monomere Einheiten vor.⁶ Weitaus häufiger werden sie über weitere Metallionen miteinander verbunden. Dabei können eindimensionale,^{1,2,3,4} zweidimensionale^{1,2} oder dreidimensionale¹ supramolekulare Strukturen gebildet werden. Diese sind meist zusätzlich über Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt. Bei diesen Wasserstoffbrückenbindungen spielt die Hydroxylgruppe oft eine wichtige Rolle und bestimmt so die supramolekulare Struktur mit.

3.2. IR-Spektroskopie von Metallcarboxylaten

Neben der Röntgenstrukturanalyse ist die IR-Spektroskopie ein wichtiges Instrument zur Strukturaufklärung von Metallcarboxylaten.⁷ Die Schwingungen der Carboxylgruppe sind mit einer großen Änderung des Dipolmomentes verbunden und erscheinen daher im IR-Spektrum als intensive scharfe Banden. Ihre Lage im Spektrum kann Hinweise auf den Koordinationsmodus der Metallcarboxylate geben.

Allgemein können drei Koordinationsmodi von Metallcarboxylaten unterschieden werden (Abb. 3.2).

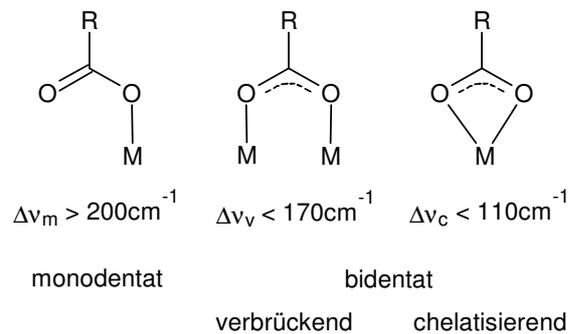


Abb. 3.2 Koordinationsmodi von Metallcarboxylaten.

Die Carboxylatgruppe kann als monodentater oder bidentater Ligand fungieren. Im Fall einer bidentaten Koordination können die beiden Sauerstoffatome entweder chelatisierend an ein Metallzentrum binden oder zwei Metallzentren verbrücken.⁸

Die verschiedenen Bindungsverhältnisse spiegeln sich in der Lage und der Aufspaltung der Carboxylatbanden wieder. Während die Säureform der Carboxylgruppe durch eine einzelne Bande bei etwa 1700cm^{-1} charakterisiert ist, wird für Carboxylate eine Aufspaltung in zwei Signale beobachtet. Ein Signal bei etwa 1600cm^{-1} kann der asymmetrischen Streckschwingung der Carboxylatgruppe zugeordnet werden, während die Bande bei etwa 1400cm^{-1} der symmetrischen Schwingung zuzuschreiben ist (Abb. 3.3).⁸



Abb. 3.3 Asymmetrische (links) und symmetrische (rechts) Streckschwingung der Carboxylatgruppe.

Besonders die Differenz $\Delta\nu$ zwischen den Frequenzen dieser beiden Banden gestattet eine Aussage über die Koordinationsform des Carboxylats. Dabei wird stets die Aufspaltung einer ionischen Bindung als Referenz betrachtet. Diese tritt hauptsächlich bei Carboxylaten der Alkali- und Erdalkalimetalle auf.⁸

Die Aufspaltung der ionischen Verbindungen unterscheidet sich für verschiedene Carbonsäuren. Der Vergleich der Aufspaltungen von Natriumacetat (140 cm^{-1})⁹ und Natriumtrifluoracetat (223 cm^{-1})¹⁰ zeigt, dass die Substituenten an der Alkylgruppe eine deutliche Änderung hervorrufen. Die Kettenlänge hat hingegen weniger Einfluss: Die Aufspaltungen von Natriumacetat, Natriumbutyrat (143 cm^{-1})¹¹ und Natriumoleat (136 cm^{-1})¹² liegen alle im gleichen Bereich.

Im Folgenden werden die Erkenntnisse für aliphatische Metallcarboxylate beschrieben. Diese basieren auf einer Auswertung der Daten für Acetatkomplexe. Darauf aufbauend können für aliphatische Carboxylate drei Regeln festgestellt werden:¹³

1. Aufspaltungen, die deutlich größer ($> 200\text{ cm}^{-1}$) als die der ionischen Form sind, korrelieren mit einer monodentaten Koordination. Diese Korrelation gilt in beide Richtungen. Eine Aufspaltung von weniger als 200 cm^{-1} schließt also eine monodentate Koordination aus. Ausnahmen werden nur für solche Fälle gefunden, in denen eine pseudo-monodentate Koordination vorliegt, der zweite Sauerstoff also an ein anderes Metall assoziiert ist oder eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Dieser Fall kann auch durch eine stark unsymmetrisch verbrückende Geometrie beschrieben werden.
2. Aufspaltungen, die deutlich unter 100 cm^{-1} liegen, also deutlich kleiner sind als die der ionischen Form, deuten mit guter Zuverlässigkeit auf eine bidentate chelatisierende Bindung hin. Wiederum sind Ausnahmen nur für wenige leicht nachvollziehbare Fälle bekannt. Dabei bindet das Carboxylat zwar verbrückend, die Metallatome sind aber über eine sehr kurze Metall-Metallbindung miteinander verbunden.
3. Ist die Aufspaltung zwischen asymmetrischer und symmetrischer Streckschwingung im Bereich der ionischen Bindung oder etwas darunter ($110 - 160\text{ cm}^{-1}$), liegt entsprechend Punkt 1 eine bidentate Koordination vor. In den

3.3.1. Kupferkomplex von C_2OCitH_3 : $[Cu(H_2O)_2]_n[Cu(C_2OCitH)_2]_n \cdot 2n H_2O$ ($C_2OCitHCu$)

$C_2OCitHCu$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Der R-Wert der Strukturanalyse beträgt 2.2%. Aus der Restelektronendichte kann die Position der Wasserstoffatome bestimmt werden.

Die Verbindung enthält zwei unterschiedlich koordinierte Kupfer(II)ionen. Cu1 ist oktaedrisch von zwei Molekülen C_2OCitH_3 jeweils über O1 (β -Carboxylat), O3 (Ethylether) und O6 (α -Carboxylat) umgeben (Abb. 3.5). Die Moleküle koordinieren dabei facial an das Kupfer.

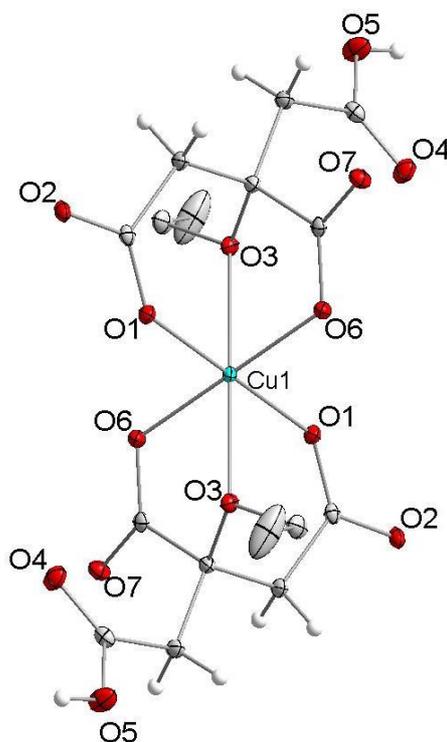


Abb. 3.5 Oktaedrische Koordination von Cu1 durch zwei Moleküle C_2OCitH_3 .

Diese Koordinationsform entspricht der in Abb. 3.1 (rechts) dargestellten Struktur, die für Zitronensäurekomplexe gefunden worden ist. Die Ethylgruppe scheint die Koordination in diesem Fall nicht zu beeinflussen.

Eine β -Carboxylgruppe (O4/O5) liegt in ihrer protonierten Form vor und koordiniert an kein Metallion.

Das zweite Kupferion ist von vier Carboxylatgruppen und zwei Molekülen Wasser oktaedrisch umgeben (Abb. 3.6).

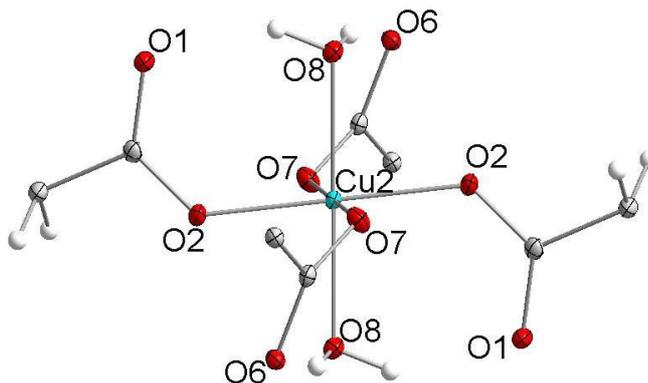


Abb. 3.6 Koordination von Cu2 durch zwei Moleküle Wasser und die Carboxylatgruppen von vier verschiedenen Molekülen C_2OCitH_3 .

Die Carboxylatgruppen gehören dabei zu vier verschiedenen Molekülen C_2OCitH_3 . Die α -Carboxylatgruppe (O6/O7) und eine β -Carboxylatgruppe (O1/O2) verbrücken dadurch die Strukturelemente aus Abb. 3.5 und Abb. 3.6 zu einer periodischen zweidimensionalen Struktur. In Abb. 3.7 ist ein Ausschnitt aus dieser Schicht dargestellt. Die hell eingefärbten Oktaeder zeigen die Ligandensphäre von Cu1, die dunkel eingefärbten Oktaeder die von Cu2.

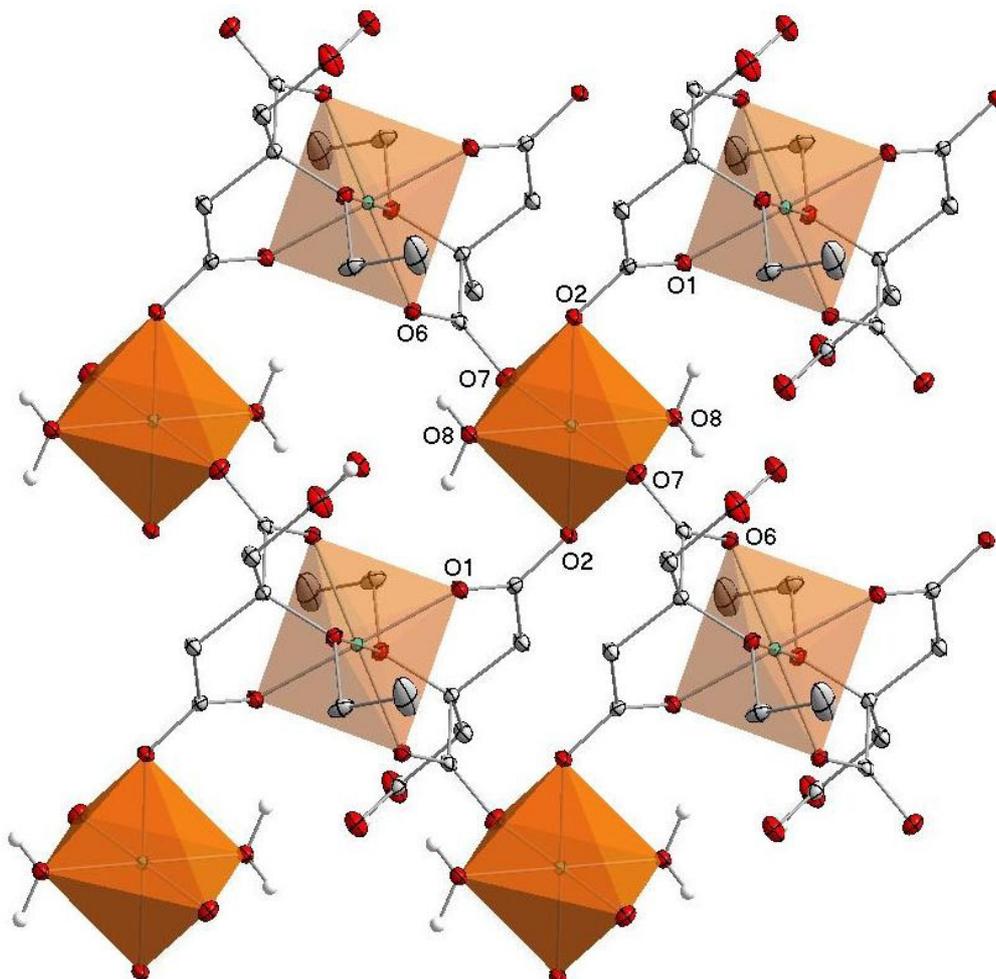


Abb. 3.7 Verknüpfung von Cu1 (helle Oktaeder) und Cu2 (dunkle Oktaeder).

Diese Schichten ordnen sich im Kristall parallel an und bilden so die dreidimensionale Struktur von $C_2OCitHCu$. Sie werden über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Dabei werden pro Formeleinheit zwei weitere Moleküle Wasser eingebaut. In Abb. 3.8 ist die Struktur entlang der Schichten dargestellt. Die Wasserstoffbrücken werden zwischen der β -Carboxylgruppe (O4/O5), die nicht an ein Kupferatom koordiniert, und dem zusätzlichen Wasser gebildet. Weitere Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere zum Ethersauerstoff O3, können nicht festgestellt werden.

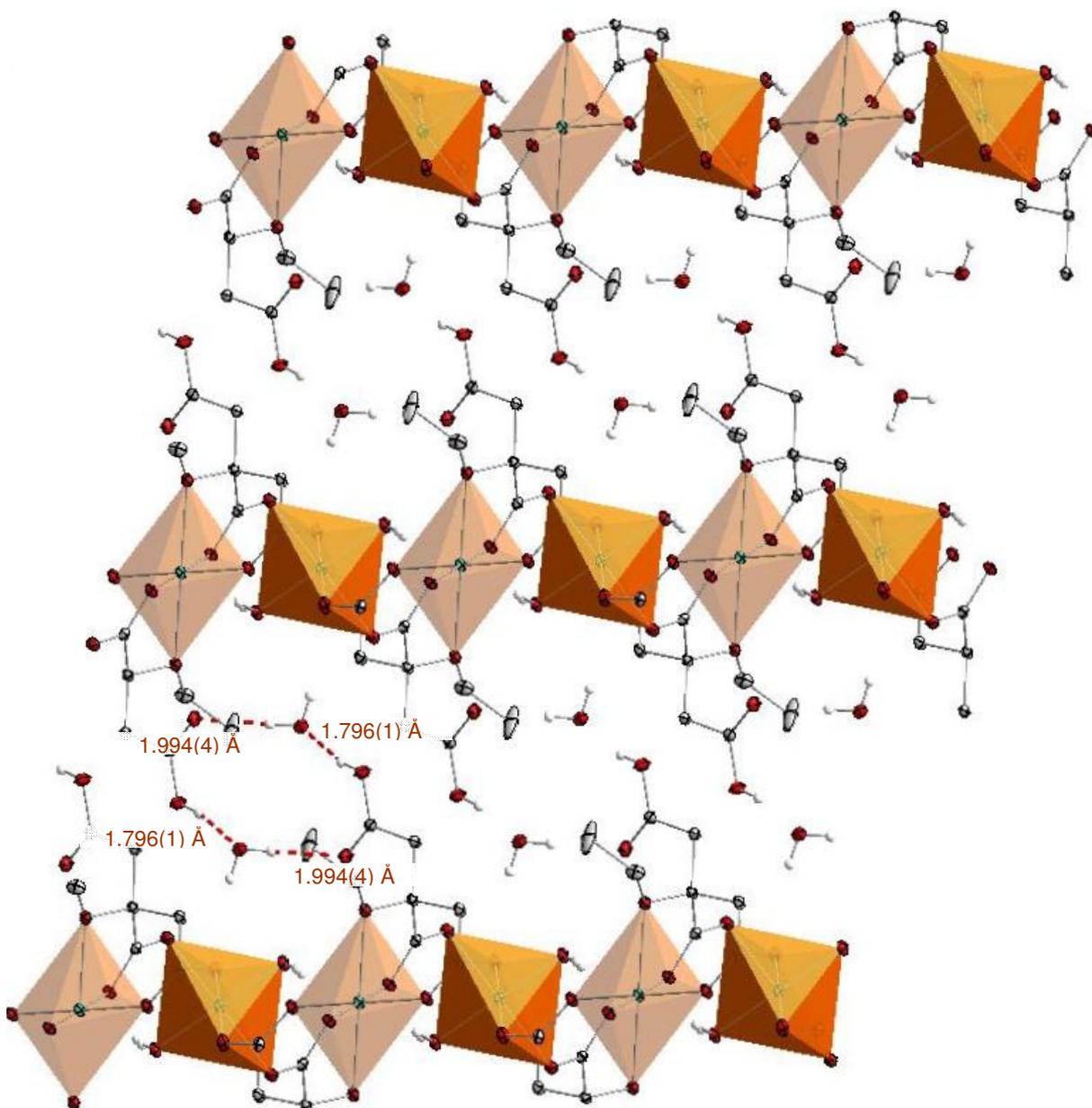


Abb. 3.8 Gestapelte Schichten. Cu1 = helle Oktaeder, Cu2 = dunkle Oktaeder.

Aus der Röntgenstrukturanalyse kann die Formel $C_8H_{14}CuO_9$ abgeleitet werden. Diese Zusammensetzung wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

Das IR-Spektrum (Abb. 3.9) von $C_2OCitHCu$ zeigt in dem für Carboxylgruppen charakteristischen Bereich mehrere Banden. Das Signal bei 1735 cm^{-1} wird durch die freie β -Carbonsäure (O4/O5) hervorgerufen. Die verbrückenden Carboxylatgruppen (O1/O2) und (O6/O7) lassen eine Aufspaltung in je zwei Signale erwarten. Die Banden bei 1610 und 1562 cm^{-1} können den asymmetrischen Schwingungen dieser Gruppen zugeordnet werden, während die Banden bei 1441 und 1421 cm^{-1} von den symmetrischen Schwingungen verursacht werden.

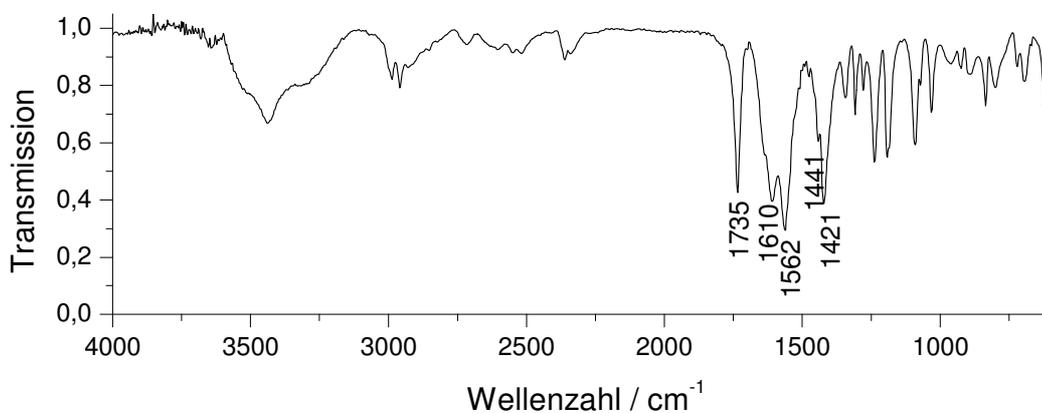


Abb. 3.9 IR-Spektrum von $C_2OCitHCu$.

Eine genaue Bestimmung der Differenz zwischen den Banden der asymmetrischen und symmetrischen Schwingung ist nicht möglich, da die Banden nicht eindeutig der α - oder β -Carboxylgruppe zugeordnet werden können. Unter der Annahme, dass die Signale für beide Schwingungsmodi in der gleichen Reihenfolge erscheinen, ergeben sich Differenzen $\Delta\nu$ von 169 und 141 cm^{-1} . Diese Werte liegen in der Größenordnung, wie sie auch für verbrückende Acetatgruppen gefunden werden.

3.3.2. Cobaltkomplex von C_2OCitH_3 : $[Co(H_2O)_3]_{2n}[Co(C_2OCit)_2]_n \cdot 2n H_2O$ ($C_2OCitCo$)

$C_2OCitCo$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P 2_1/C$. Der Rf-Wert der Strukturanalyse beträgt 4.4%. Aus der Restelektronendichte kann die Position der Wasserstoffatome bestimmt werden.

Auch in $C_2OCitCo$ befinden sich zwei verschieden koordinierte Metallionen der Oxidationsstufe +II. Das erste (Co1) ist genau wie Cu1 (Abb. 3.5) oktaedrisch von zwei Molekülen Zitronensäure umgeben, die über O1, O3 und O6 facial an Co1 binden (Abb. 3.10).

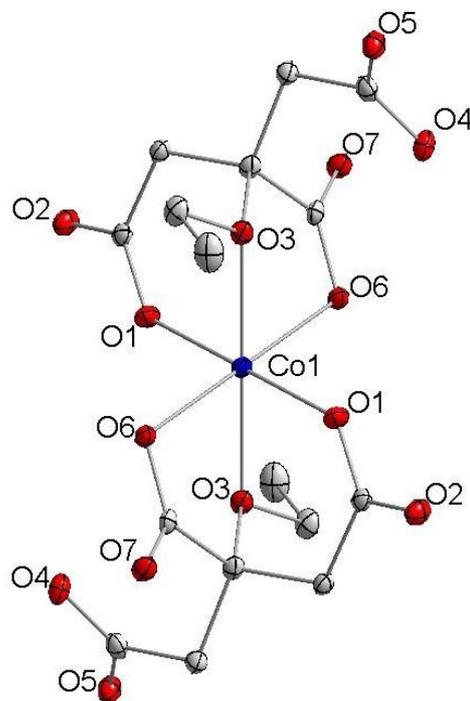


Abb. 3.10 Oktaedrische Koordination von Co1 durch zwei Moleküle C_2OCitH_3 .

Co2 ist zwar auch oktaedrisch umgeben, die Ligandensphäre weist jedoch eine geringere Symmetrie als Cu2 (Abb. 3.6) auf. Es ist von drei Carbonsäuren (O2, O4, O5) und drei Molekülen Wasser (O8, O9, O10) umgeben (Abb. 3.11).

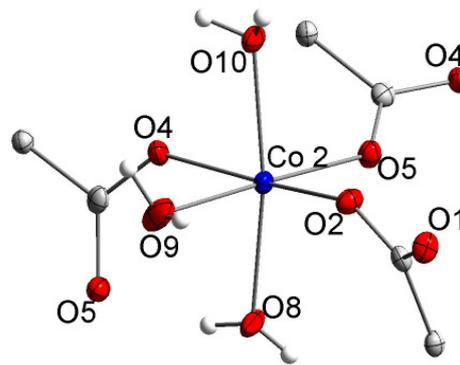


Abb. 3.11 Koordination von Co2 durch die Carboxylatgruppen von drei verschiedenen Molekülen C_2OCitH_3 und drei Molekülen Wasser.

Co1 und Co2 bilden einen Doppelstrang (Abb. 3.12). In jedem Strang verknüpft ein Molekül Zitronensäure über O2 und O4 zwei Co2. Die beiden Stränge verlaufen dabei ähnlich wie in der DNA antiparallel. Das bedeutet, dass der eine Strang von O2 nach O4 und der andere von O4 nach O2 verläuft.

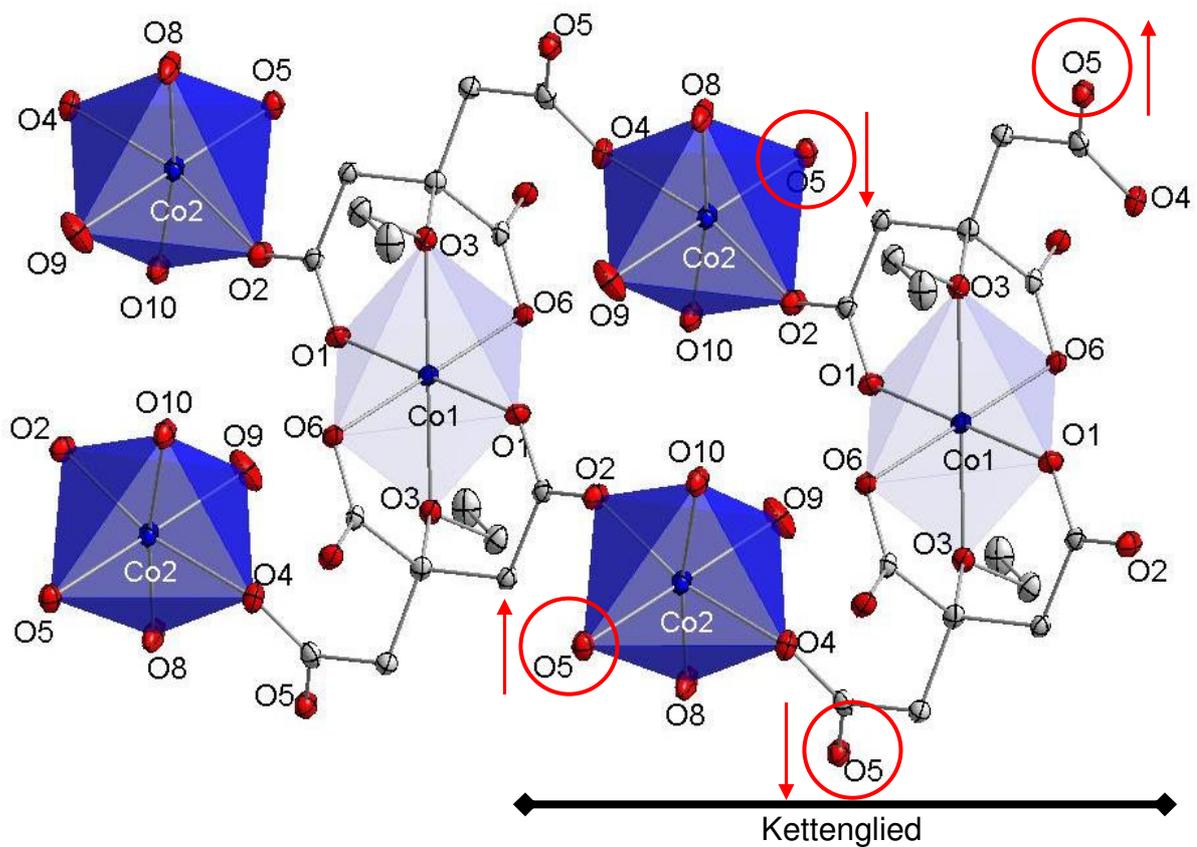


Abb. 3.12 Verknüpfung von Co1 (helle Oktaeder) und Co2 (dunkle Oktaeder) zu kettenförmigen Überstrukturen.

Jeder dieser Doppelstränge aus Abb. 3.12 ist von vier weiteren Strängen umgeben. Die Verknüpfung erfolgt dabei über die Sauerstoffatome O5. Pro Kettenglied, bestehend aus einem Co1 und zwei Co2, stehen dafür vier Atome zur Verfügung. In Abb. 3.12 sind die Sauerstoffatome mit einem roten Kreis markiert. Der Pfeil gibt an, ob sie eine Bindung zu einem höher oder tiefer gelegenen Doppelstrang eingehen.

Die umgebenden Doppelstränge haben, verglichen mit der Kette in Abb. 3.12, einen spiegelbildlichen Aufbau. Abb. 3.13 zeigt die Doppelstränge entlang der Ketten. Dabei ist die dreidimensionale Verknüpfung zwischen den spiegelbildlichen Doppelsträngen (blaue und grüne Stränge) zu erkennen.

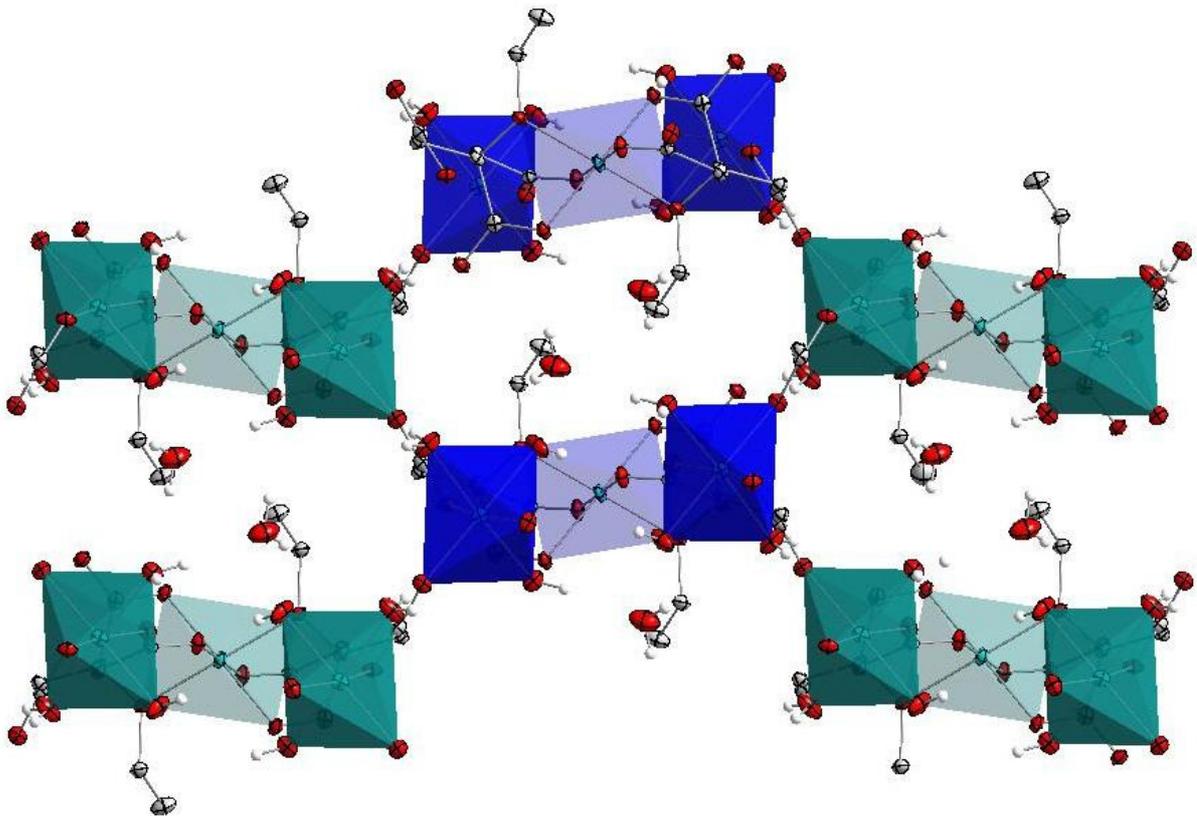


Abb. 3.13 Verknüpfung der Doppelstränge zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Co1 = helle Oktaeder, Co2 = dunkle Oktaeder, Doppelstrang aus Abb. 3.12 = blaue Oktaeder, spiegelbildlicher Doppelstrang = grüne Oktaeder.

Aus der Röntgenstrukturanalyse kann die Summenformel von **C₂OCitCo** bestimmt werden. Sie lautet C₁₆H₃₄Co₃O₂₂. Mittels Elementaranalyse kann dies bestätigt werden.

In Abb. 3.14 ist das IR-Spektrum von **C₂OCitCo** dargestellt. In **C₂OCitCo** sind alle drei Carbonsäuren deprotoniert und an ein oder zwei Cobaltatome koordiniert: Beide β -Carbonsäuren koordinieren verbrückend an zwei Cobaltatome, sie verknüpfen Co1 und

Co2. Im IR-Spektrum erzeugen sie also zwei Banden im Bereich der asymmetrischen und zwei Banden im Bereich der symmetrischen Schwingung.

Das α -Carboxylat bindet monodentat an Co1. Für diese Gruppe sind also zwei weitere Banden zu erwarten, die allerdings weiter separiert sein sollten als die Banden der β -Carboxylate.

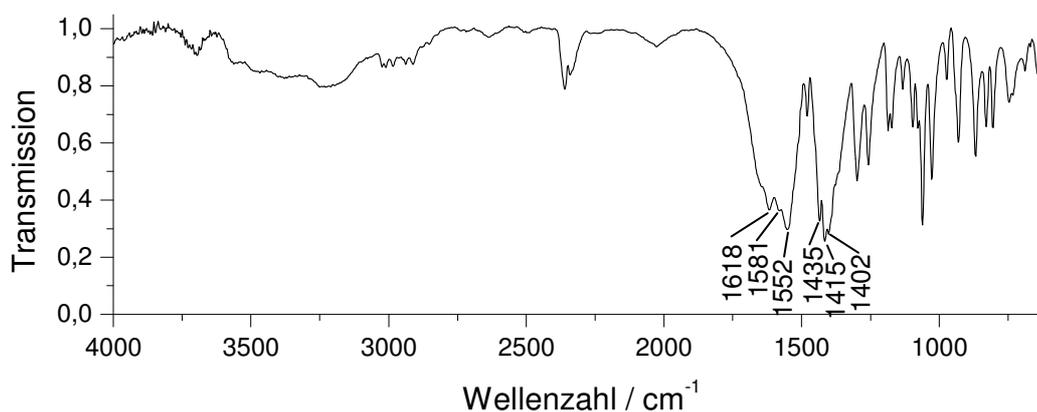


Abb. 3.14 IR-Spektrum von $C_2OCitCo$.

Im Spektrum in Abb. 3.14 sind 6 Banden im Carbonylbereich zu erkennen. Im Unterschied zum Spektrum von $C_2OCitHCu$ (Abb. 3.9) ist erwartungsgemäß keine Bande für die freie Carbonsäure zu erkennen. Es ist jedoch wiederum keine genaue Zuordnung der Banden zu den einzelnen Carboxylaten möglich. Mit Hilfe der Information aus der Röntgenstrukturanalyse und einem Vergleich mit dem IR-Spektrum mit $C_2OCitHCu$ können aber plausible Paare von asymmetrischer und symmetrischer Schwingung identifiziert werden.

Die verbrückenden Carboxylatgruppen in $C_2OCitCo$ haben ähnliche Struktureigenschaften. Sie gehören beide zu β -Carboxylatgruppen. Die O-C-O Bindungswinkel sind mit $121.312(1)^\circ$ und $123.787(2)^\circ$ vergleichbar. Auch die Bindungslängen (O1-Co1 = $2.078(4)$ Å, O2-Co2 = $2.068(4)$ Å, O4-Co2 = $2.086(1)$ Å, O5-Co2 = $2.105(3)$ Å) sind in beiden Gruppen im gleichen Bereich. Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Struktur einer Gruppe und der Lage der Banden im IR-Spektrum besteht, ist davon auszugehen, dass die beiden β -Carboxylatgruppen in Abb. 3.14 bei ähnlichen Frequenzen erscheinen. Das legt nahe, dass die Banden 1581 und 1552 cm^{-1} den asymmetrischen Schwingungen der β -Carboxylatgruppen zugeordnet werden können. Diese Annahme wird durch den Vergleich mit dem Spektrum von $C_2OCitHCu$ (Abb. 3.9) gestützt. Auch in dieser Verbindung hat die verbrückende β -Carboxylatgruppe

ähnliche Struktureigenschaften (Bindungslängen: O1-Cu1 = 1.998(2) Å, O2-Cu2 = 1.957(5) Å, Winkel: O1-C1-O2 = 123.5(2)°) wie die hier diskutierten, weshalb eine Bande bei ähnlichen Wellenzahlen zu erwarten ist. Tatsächlich erscheint im Spektrum von **C₂OCitHCu** eine Bande bei 1562 cm⁻¹, die folglich der verbrückenden β-Carboxylatgruppe zugeordnet werden kann.

Die symmetrische Schwingung des β-Carboxylats von **C₂OCitHCu** in Abb. 3.9 erscheint bei 1421 cm⁻¹. Das legt wiederum für die Interpretation des Spektrums von **C₂OCitCo** in Abb. 3.14 nahe, dass die Banden bei 1415 und 1435 cm⁻¹ der symmetrischen β-Carboxylatschwingung von **C₂OCitCo** zugeordnet werden können.

Dieser Zuordnung folgend ergeben sich Differenzen zwischen asymmetrischer und symmetrischer Schwingung von 146 und 137 cm⁻¹. Diese liegen, wie auch im Fall von **C₂OCitHCu**, in dem Bereich, der für andere verbrückende Carboxylatgruppen gefunden wird.

Für die monodentat bindende α-Carboxylatgruppe verbleiben die Banden bei 1618 und 1402 cm⁻¹. Die Differenz von 216 cm⁻¹ ist deutlich größer als die anderen Aufspaltungen, die in diesem Kapitel beobachtet worden sind.

Diese Ergebnisse bestätigen, dass auf Grund der IR-Spektren auch für Citratkomplexe eine Aussage über den Koordinationsmodus der Carboxylate gemacht werden kann. Dabei werden die gleichen Abstände zwischen den Banden der asymmetrischen und symmetrischen Carboxylatschwingung gefunden, wie im Fall von anderen aliphatischen Metallcarboxylaten.

3.4. Zusammenfassung

Die Komplexverbindungen **C₂OCitHCu** und **C₂OCitCo** konnten in Wasser hergestellt werden, indem die Metallsalze in Gegenwart einer Base mit **C₂OCitH₃** umgesetzt wurden. Die Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalyse, Elementaranalyse und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Auffällig ist dabei, dass das Strukturmotiv, das für Citratkomplexe festgestellt werden konnte, auch in Komplexen der ethylierten Zitronensäure wiedergefunden wird. Offenbar reicht der sterische Anspruch der Ethylgruppe nicht aus, um eine andere Koordination, etwa über alle drei Carboxylatgruppen, zu erzwingen. Die Verknüpfung dieser Einheiten zu Überstrukturen ist bei beiden Komplexen unterschiedlich.

Anhand der IR-Spektren konnte überprüft werden, dass die eingangs dargestellten Beziehungen zwischen der Aufspaltung von asymmetrischer und symmetrischer

Carboxylatschwingung und dem Koordinationsmodus der Gruppe auch für Citratkomplexe anwendbar sind. Die beobachteten Aufspaltungen und Verschiebungen für freie, monodentate und verbrückende Carboxyl(at)gruppen entsprechen den beobachteten Werten für andere aliphatische Carbonsäuren.

Auch wenn die hier erhaltenen Komplexe nicht als strukturelle Modellverbindungen für die Interaktion der Liganden **ROCitH₃** mit Metall(oxid)oberflächen dienen können, bieten die Ergebnisse zur IR-Spektroskopie doch die Möglichkeit auch die Bindungsverhältnisse in partikulären Systemen zu studieren.

3.5. Experimentaltteil

3.5.1. Instrumentelle Analytik

IR-Spektroskopie, Elementaranalyse: siehe Kapitel 2.

Röntgenstrukturanalyse: siehe Anhang.

3.5.2. [Cu(H₂O)₂]_n[Cu(C₂OCitH)₂]_n · 2n H₂O (C₂OCitHCu)

Zu einer Lösung aus 68.3 mg (0.3 mmol) C₂OCitH₃ und 56.7 mg (0.3 mmol) Cu(NO₃)₂ in 0.9 mL Wasser wird langsam eine NaOH-Lsg. (4M) hinzuge tropft, bis ein pH-Wert von 4 erreicht wird. Die Lösung wird 2 min gerührt und danach 1 d bei einer Temperatur von 60°C stehen gelassen. Anschließend wird sie langsam auf RT abgekühlt. Die Flüssigkeit wird abdekantiert und die erhaltenen Kristalle werden an der Luft getrocknet.

IR ν [cm⁻¹] = 3516 (sh, H₂O Val.), 3444 (m, -O-H Val.), 2989 (w, -C-H Val.), 2948 (w, -C-H Val.), 1734 (w, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1608 (vs, FeOOC^α Val_{as}), 1560 (vs, FeOOC^β Val_{as}), 1442 (vs, FeOOC^α Val_s), 1421 (vs, FeOOC^β Val_s), 1238 (s, -C-O Val. {Ether}), 1190 (s), 1090 (s), 1032 (m).

EA berechnet: C = 30.24%, H = 4.44% gefunden: C = 30.50%, H = 4.14%.

3.5.3. [Co(H₂O)₃]_{2n}[Co(C₂OCit)₂]_n · 2n H₂O (C₂OCitCo)

Zu einer Lösung aus 331.8 mg (1.5 mmol) C₂OCitH₃ und 356.9 mg (1.5 mmol) CoCl₂ · 6 H₂O in 0.9 mL Wasser wird langsam Ammoniak (25%ig) hinzuge tropft, bis ein pH-Wert von 4 erreicht wird. Die Lösung wird 2 min gerührt und danach 18 h bei einer Temperatur von 70°C erhitzt. Das Heizbad wird entfernt und die Lösung langsam auf RT abgekühlt.

Das Lösungsmittel wird mit einer Spritze abgenommen und der erhaltene Feststoff an der Luft getrocknet.

IR ν [cm^{-1}] = 3516 (sh, H₂O Val.), 3444 (m, -O-H Val.), 2989 (w, -C-H Val.), 2948 (w, -C-H Val.), 1618 (vs, FeOOC ^{α} - Val_{as}), 1581 (vs, FeOOC ^{β} Val_{as}), 1552 (vs, FeOOC ^{β} Val_{as}), 1435 (vs, FeOOC ^{β} Val_s), 1415 (vs, FeOOC ^{β} Val_s), 1402 (vs, FeOOC ^{α} Val_s), 1298 (s), 1257 (s, -C-O Val. {Ether}), 1184 (m), 1072 (m), 1061 (s), 1028 (m), 931 (m), 868 (m).

EA berechnet: C = 25.45%, H = 4.54% gefunden: C = 25.70%, H = 4.81%.

3.6. Literatur

- ¹ G. Zhang, G. Yang, J. S. Ma, *Cryst. Growth Design* **2006**, *6*, 375.
- ² Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, H.-L. Wan, *Cryst. Growth Design* **2005**, *5*, 1109.
- ³ C. K. Johnson, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 1004.
- ⁴ J. Strouse, S. W. Layten, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 562.
- ⁵ M. Dakanali, E. T. Kefalas, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4632.
- ⁶ M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, T. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 618.
- ⁷ K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1963**, Wiley, New York.
- ⁸ R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates* **1983**, Academic Press Inc. Ltd., London.
- ⁹ L. H. Jones, E. McLaren, *J. Phys. Chem.* **1954**, *22*, 1796.
- ¹⁰ W. Klemperer, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1954**, *22*, 1399.
- ¹¹ D. Chapman, *J. Chem. Soc.* **1958**, 784.
- ¹² J. E. Murphy, W. C. Schwemer, *Anal. Chem.* **1958**, *30*, 116.
- ¹³ G. B. Deacon, R.J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
- ¹⁴ T. Fujita, *Pharm. Soc. Jpn.* **1982**, *30*, 3461.
- ¹⁵ C. Djordjevic, M. Lee, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 719.

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON MAGNETISCHEN NANOPARTIKELN

4. Synthese und Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln	54
4.1. Theorie.....	54
4.1.1. Partikelsynthese	54
4.1.1.1. Reduktion	55
4.1.1.2. Thermolyse	56
4.1.1.3. Hydrolyse	56
4.1.1.4. Aufarbeitung	57
4.1.2. Festkörpereigenschaften von magnetischen Nanopartikeln	58
4.1.2.1. Kristallstruktur.....	58
Struktur	58
Dichte	59
Analytik	59
4.1.2.2. Magnetische Eigenschaften	60
Exkurs: Klassifizierung und Messung von Magnetismus in Festkörpern	61
Antiferromagnetismus	61
Ferromagnetismus	61
Ferrimagnetismus	62
Messung von magnetischen Eigenschaften	62
4.2. Ergebnisse und Diskussion.....	63
4.2.1. Magnetit-Partikel	63
4.2.1.1. Synthese.....	63
4.2.1.2. Charakterisierung.....	64
Partikelgröße und Morphologie (TEM)	64
Bestimmung des Kernmaterials (XRD und Oxidationsstufen)	65
Magnetische Eigenschaften (AGM)	67
Oberflächenbelegung (NMR und Eisengehalt)	68
Exkurs: Herleitung von Gleichung (7) und (8).....	71
Ligandenanbindung (IR).....	72
4.2.1.3. Austauschstabilität.....	75
Austauschstabilität gegenüber Fällungsreagenzien	76
Austauschstabilität gegenüber langkettigen Carbonsäuren	80
4.2.2. Metallische Partikel	84
4.3. Zusammenfassung	87
4.4. Experimentalteil.....	87

4.4.1. Instrumentelle Analytik:	87
4.4.2. Chemische Analytik	88
4.4.3. C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄, C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄, ÖS@Fe₃O₄	89
4.4.4. Fällungsreihen	91
4.4.5. Austauschexperimente mit 16-Bromohexadecansäure (BHS).....	92
4.4.6. C₁₈OCitH₃@Fe/Co	93
4.5. Literatur	95

4. Synthese und Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln

In diesem Kapitel werden zunächst die Festkörpereigenschaften und grundlegende Synthese- und Charakterisierungsmethoden von Nanopartikeln vorgestellt. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf den physikalischen Methoden. Im Anschluss werden die Ergebnisse zur Synthese und Charakterisierung von Magnetit-Nanopartikeln, die mit $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ beschichtet sind, dargestellt. Abschließend werden die daraus gewonnenen Erkenntnisse verwendet, um die Anwendbarkeit von $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ für andere Nanopartikel zu untersuchen.

4.1. Theorie

4.1.1. Partikelsynthese

Es sind viele Methoden zur Partikelsynthese bekannt.¹ Die wichtigsten nasschemischen Methoden sind die Thermolyse, Reduktion und Hydrolyse.

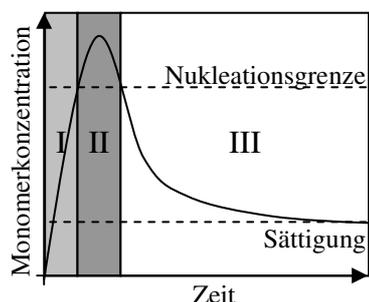


Abb. 4.1 LaMer-Modell der Partikelsynthese.

Allen Methoden ist gemeinsam, dass aus einem geeigneten Precursor^a monomere Einheiten^b freigesetzt werden (Phase I in Abb. 4.1). Diese bilden Keime, die ab einer bestimmten Größe, welche durch den kritischen Radius beschrieben wird, weiter wachsen und Partikel bilden (Phase II). Da die Keimbildung ein endergonischer Vorgang ist, tritt sie erst bei einer gewissen Übersättigung der Lösung auf. Die gebildeten Partikel wachsen durch die Anlagerung weiterer Monomere und durch Umlösung kleinerer Partikel zu Gunsten größerer (Oswald-Reifung) (Phase III). Durch geeignete Bedingungen, etwa die

^a Mit Precursor werden die Moleküle bezeichnet, aus denen durch eine chemische Reaktion die Bestandteile der Partikel freigesetzt werden

^b Die Monomere sind im einfachsten Bild mit Atomen gleichzusetzen. Wahrscheinlicher ist aber ein Gemisch aus verschiedenen nicht genau charakterisierten Komplexen und Agglomeraten.

Zugabe von Tensiden oder die Einstellung eines geeigneten pH Wertes, kann das Wachstum auf der Stufe der Partikel angehalten werden. Diese Reaktionsfolge wird durch das LaMer-Modell beschrieben und ist in Abb. 4.1 graphisch dargestellt.²

Das LaMer-Modell gestattet es, Einfluss auf die Partikelgröße und die Größenverteilung zu nehmen. Die Nukleation findet nur in stark übersättigten Lösungen statt. Wenn die Monomerbildung also sehr schnell verläuft, werden in kurzer Zeit viele Keime gebildet, die anschließend gleichmäßig weiterwachsen können. Das Ergebnis sind kleine Partikel mit einer engen Größenverteilung. Durch die sukzessive Zugabe von Precursor nach der Nukleation ohne erneutes Überschreiten der Nukleationsgrenze können größere Partikel hergestellt werden, wobei die Standardabweichung nicht signifikant verändert wird.³

4.1.1.1. Reduktion

Durch die Reduktion von Metallsalzen können Monomere hergestellt werden, die sich zu metallischen Partikeln zusammenlagern. Diese Methode wird häufig für die Herstellung von Partikeln aus edlen Metallen verwendet. So wird etwa bei der Synthese von FePt-Partikeln das Platin durch Reduktion von Platinacetylacetonat mit 1,2-Hexadecandiol freigesetzt (Abb. 4.2).⁴

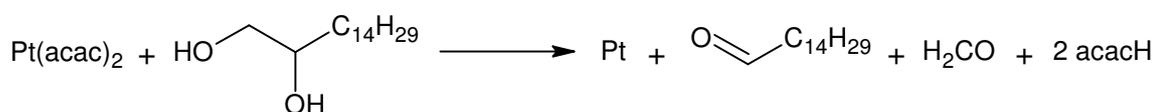


Abb. 4.2 Reduktion von $\text{Pt}(\text{acac})_2$, acac = Acetylacetonat.

Diese Reaktion kann als Spezialfall der Diolmethode angesehen werden, die schon früh bei der Herstellung von verschiedenen metallischen Partikeln Anwendung gefunden hat.⁵ Dabei wird Ethylenglycol sowohl als Lösungsmittel als auch als Reduktionsmittel eingesetzt.

Am geläufigsten ist die Reduktion jedoch für die Herstellung von Gold-Nanopartikeln.⁶ Schon Cassius hat durch Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Zinn(II)-Salzen kolloidale Lösungen von Gold hergestellt (Abb. 4.3).⁷



Abb. 4.3 Reduktion von Tetrachlorgoldsäure.

Für die moderne Partikelforschung ist die Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Zitronensäure nach Turkevitch⁸ oder mit Borhydriden nach Schiffrin und Brust⁹ weitaus wichtiger. Letztere Methode kann auch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt

werden, was noch während der Reaktion eine Bedeckung der Partikeloberfläche mit geeigneten Liganden möglich macht.

Um eine enge Größenverteilung zu gewährleisten, muss die Reaktion schnell erfolgen. Da dies bei Redoxreaktionen meist der Fall ist, hat die Partikelsynthese durch Reduktion den Vorteil, dass sie zu vergleichsweise monodispersen Größenverteilungen führt. Der Nachteil dieser Methode ist, dass in fast allen Fällen nichtflüchtige Nebenprodukte entstehen. Diese interagieren auf unterschiedliche Art mit der Partikeloberfläche, wodurch sie die Partikelbildung beeinflussen. Der Prozess wird dadurch komplizierter und ist weniger leicht gezielt zu modifizieren.

4.1.1.2. Thermolyse

Bei der Thermolyse wird eine Lösung des Precursors in ein heißes organisches Lösungsmittel gespritzt.¹⁰ Der Precursor zersetzt sich zu den metallischen Monomeren. Die Stabilisierung der daraus gebildeten Partikel wird durch die Zugabe von Tensiden wie Ölsäure oder Trioctylphosphinoxid gewährleistet. Die Thermolyse kommt vor allem bei den Metallen zum Einsatz, die binäre Carbonylverbindungen bilden. Diese zersetzen sich bei unterschiedlich hohen Temperaturen zum elementaren Metall und Kohlenmonoxid als einzigem Nebenprodukt, das gasförmig aus der Reaktion entweicht (Abb. 4.4).



Abb. 4.4 Thermolyse von Metallcarbonylen.

Am häufigsten kommt diese Methode bei der Herstellung von Partikeln aus den ferromagnetischen Metallen Eisen und Cobalt zur Anwendung.¹⁴ Deren Carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sind einfach zugänglich und zersetzen sich bei leicht handhabbaren Temperaturen zwischen 100 und 200°C schnell genug, um eine monodisperse Größenverteilung der Partikel zu gewährleisten. Man erhält in der Regel metallische Partikel. Durch einen nachfolgenden Oxidationsschritt können jedoch auch gezielt oxidische Partikel hergestellt werden.¹¹

4.1.1.3. Hydrolyse

Die Hydrolyse von Metallsalzen ist die gängigste Methode zur Herstellung von oxidischen Partikeln.¹ Das Metallsalz wird dabei in Wasser gelöst und bei 80 bis 100°C mit einer Base versetzt. Das gebildete Hydroxid dehydratisiert bei diesen Temperaturen schnell zum Oxid.

In Abb. 4.5 ist dieser Prozess am Beispiel der in dieser Arbeit durchgeführten Hydrolyse von Eisen(III)chlorid verdeutlicht.

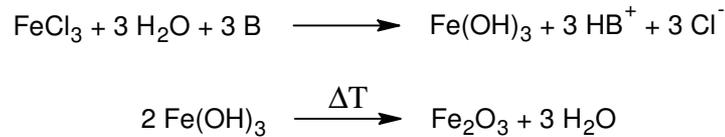


Abb. 4.5 Hydrolyse von Metallsalzen am Beispiel von Eisen(III)chlorid.

Die Reaktion wird durch die Wahl der Base und der eingesetzten Salze beeinflusst. Das erschwert, wie im Fall der Reduktion beschrieben, eine gezielte Steuerung des Prozesses.

Die Agglomeration der gebildeten Partikel wird durch die Ausbildung von negativen Oberflächenladungen und die damit verbundene elektrostatische Abstoßung verhindert (Abb. 4.6).¹²

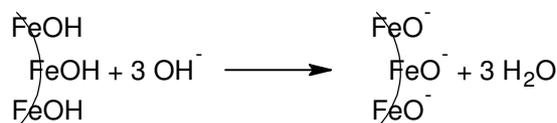


Abb. 4.6 Ausbildung einer negativen Oberflächenladung im alkalischen Medium.

Die gebildeten Partikel sind üblicherweise in Wasser löslich. Sie können mit Tensiden (meist Ölsäure) bedeckt werden, indem diese bereits während der Synthese zugesetzt oder nachträglich aufgebracht werden. Dabei werden oberflächlich Metallcarboxylate gebildet.¹³ Abb. 4.7 zeigt diesen Vorgang vereinfacht am Beispiel von Eisenoxidpartikeln.

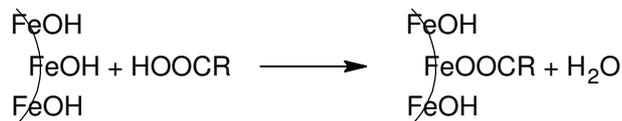


Abb. 4.7 Anbindung von Carbonsäuren.

Partikel, die durch Hydrolyse hergestellt worden sind, weisen oft - verglichen mit denen aus anderen Herstellungsmethoden - eine etwas breitere Größenverteilung auf. Auch haben nicht immer alle Partikel eine einheitliche Form.^{1b} Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Zugabe der Base schnell ein zähflüssiges Gemisch und damit inhomogene Reaktionsbedingungen entstehen. Daher ist auf eine intensive Durchmischung zu achten. Die Methode ist jedoch äußerst einfach durchzuführen und liefert so einen schnellen Zugang zu großen Mengen von Nanopartikeln.

4.1.1.4. Aufarbeitung

Die gängigsten Methoden zur Aufarbeitung der hergestellten Nanopartikel sind die Ausfällung der Partikel und das Waschen mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln. In

allen Fällen sollen überschüssige Liganden und Edukte oder Nebenprodukte der Partikelbildungsreaktion entfernt werden. Die Partikel werden dabei meist durch Zentrifugation, manchmal auch durch magnetische Separation von der Waschlösung getrennt.

4.1.2. Festkörpereigenschaften von magnetischen Nanopartikeln

Die Festkörpereigenschaften von metallischen und metalloxidischen Nanopartikeln können sich von denen der makroskopischen Materialien unterscheiden. Hier werden die für diese Arbeit wichtigen Veränderungen in der Kristallstruktur und den magnetischen Eigenschaften näher erläutert.

4.1.2.1. Kristallstruktur

STRUKTUR

Die Kristallstruktur von metallischen und metalloxidischen Nanopartikeln kann in der Regel bekannten Kristallstrukturen der makroskopischen Festkörper zugeordnet werden. Es treten aber auch Modifikationen auf, die nur im nanodimensionierten Bereich vorkommen. Die ϵ -Co-Struktur von Cobalt-Nanopartikeln ist ein solches Beispiel.¹⁴ Jedoch sind auch bei bekannten Strukturen Änderungen zu finden. Die Atome jeder Oberfläche bilden zur Energieminimierung durch Rekombination oder Relaxation Oberflächenmodifikationen aus. In Abb. 4.8 ist beispielhaft die relaxierte (111)-Oberfläche von Magnetit gezeigt.

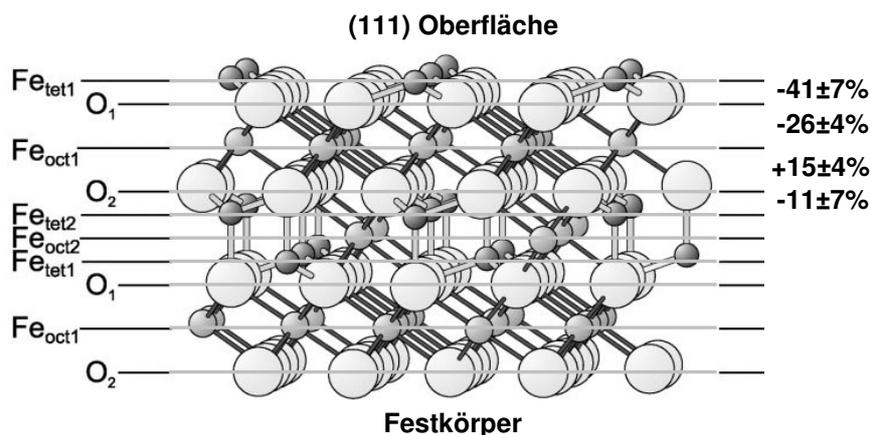


Abb. 4.8 Schematische Darstellung einer (111)-Oberfläche von Magnetit. Die Abstände der oberen Kristalllagen unterscheiden sich von denen im Festkörper. Die prozentuale Abweichung ist rechts angegeben.¹⁵

Man erkennt die kubisch dichteste Packung von Oxidionen (O_1 und O_2). In jeder zweiten Zwischenlage befindet sich eine Lage aus oktaedrisch umgebenen Fe^{II} - und Fe^{III} -Ionen (Fe_{oct1}). In den anderen Zwischenlagen befinden sich tetraedrisch umgebene Fe^{III} -Ionen (Fe_{tet1} , Fe_{tet2}) und oktaedrisch umgebene Fe^{II} - und Fe^{III} -Ionen (Fe_{oct2}).

Durch LEED (low energy electron diffraction) konnte gezeigt werden, dass die Abstände zwischen den ersten vier Kristalllagen um bis zu 41% von den Abständen im makroskopischen Festkörper abweichen.¹⁵

Da Nanopartikel einen großen Anteil an Oberflächenatomen haben, ist deren Einfluss auf die Gesamtstruktur auch entsprechend hoch.

DICHTE

Der hohe Anteil von Oberflächenatomen hat einen Einfluss auf die Dichte des Materials. Zur Minimierung der Oberflächenenergie werden bevorzugt Kristallstrukturen mit einer hohen Packungsdichte ausgebildet. Außerdem wird beobachtet, dass Nanopartikel auch unter Beibehaltung der Kristallstruktur geringere Gitterabstände aufweisen als der entsprechende makroskopische Festkörper, wodurch die Dichte des Materials verringert wird.¹⁶

ANALYTIK

Die gängigste Methode zur Bestimmung der Festkörperstruktur ist die Röntgenbeugung (XRD). Diese beruht auf der Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung am Kristallgitter. Abb. 4.9 zeigt diese Wechselwirkung schematisch.

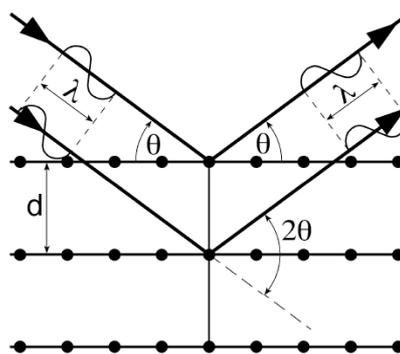


Abb. 4.9 Interferenz von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter.¹⁷

Dabei kommt es gemäß dem Bragg'schen Gesetz¹⁸ immer dann zur konstruktiven Interferenz, wenn

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (1)$$

ist, wobei n ein ganzzahliger Faktor, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d der Gitterabstand zweier Ebenen und θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung ist.

Das XRD-Spektrum eines nanostrukturierten Materials unterscheidet sich von dem des makroskopischen (poly)kristallinen Festkörpers durch die Breite der Signale. Die Breite steht dabei gemäß der Scherrer-Formel (Formel 2) in einem direkten Zusammenhang mit der Partikelgröße.¹⁹

$$B = \frac{k\lambda}{2r \cos \theta_b} \quad (2)$$

Darin ist B die Verbreiterung einer Linie beim Einfallswinkel θ und der Wellenlänge λ , r der Radius und k ein Materialfaktor. Formel (2) ist zu entnehmen, dass die Signalbreite mit sinkendem Radius größer wird.

4.1.2.2. Magnetische Eigenschaften

Die Magnetisierung eines ferro- und ferrimagnetischen Festkörpers (s. Exkurs) erfolgt bevorzugt entlang der so genannten leichten Achse. Diese bezeichnet eine kristallographische Richtung, in der sich die Spins bevorzugt ausrichten. Dabei ist die Ausrichtung sowohl in positiver als auch in negativer Richtung gleichermaßen bevorzugt.¹⁸

Damit das magnetische Moment eines Festkörpers oder einer Domäne von einer leichten Richtung in die andere wechseln kann, muss eine schwere Achse überwunden werden. Die damit verbundene Energie kann durch

$$\Delta E = K \cdot V \quad (3)$$

beschrieben werden, wobei K die Anisotropiekonstante und V das Volumen des betrachteten Bereichs ist. Für Nanopartikel entspricht V dem Volumen der Partikel. Für kleine Partikel kann

$$K \cdot V < k_b \cdot T \quad (4)$$

werden. Dann reicht die thermische Energie aus, um das magnetische Moment zwischen den leichten Achsen fluktuieren zu lassen. Dabei ist k_b die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur des Partikels. Ein solches Verhalten wird superparamagnetisch genannt. Superparamagnetische Festkörper verfügen wie Ferromagnete über eine Sättigungsmagnetisierung, weisen jedoch kein Koerzitivfeld H_c auf (s. Exkurs).

Umgekehrt kann für eine gegebene Temperatur, beispielsweise Raumtemperatur, für jedes Material gemäß

$$r_{SP} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{25 \cdot k_b T}{4K}} \quad (5)$$

der kritische Radius r_{SP} berechnet werden.²⁰ Unterhalb von r_{SP} ist das Material bei der gegebenen Temperatur superparamagnetisch. In Tab. 4.1 sind einige magnetische Materialien, die zugehörigen Sättigungsmagnetisierungen M_S und die superparamagnetischen Limits r_{SP} zusammengestellt.

Tab. 4.1 Sättigungsmagnetisierungen M_S und superparamagnetische Limits r_{SP} (bei RT) für einige magnetische Materialien.²¹

Zusammensetzung	M_S [emu/cm ³]	r_{SP} [nm] (bei RT)
hcp-Co	1400	3.9
fcc-Co	1420	7.9
bcc-Fe	1740	8.0
Fe ₇₀ Co ₃₀	1993	8.9
Fe ₃ O ₄	415	14.0

Exkurs: Klassifizierung und Messung von Magnetismus in Festkörpern

Metalle mit ungepaartem Elektronenspin können durch Kopplung dieser Spins einen kollektiven Magnetismus ausbilden. Je nach Kopplungsart wird dieser als Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus bezeichnet. Die Kopplung hängt dabei im Wesentlichen von der Kristallgeometrie und dem Abstand der Atome voneinander ab.¹⁸

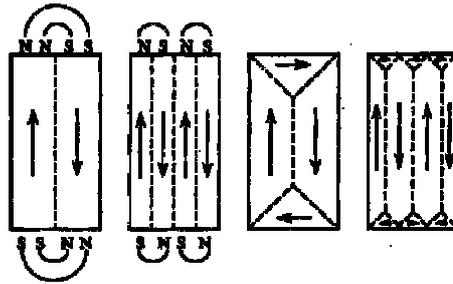
ANTIFERROMAGNETISMUS

Antiferromagnetismus tritt bei Materialien auf, in denen die Spins antiparallel gekoppelt sind und sich somit nach außen kompensieren. Folglich ist nach außen auch kein magnetisches Moment messbar.

FERROMAGNETISMUS

Wirkt die Kopplung derart, dass die Spins in die gleiche Richtung ausgerichtet werden, spricht man von Ferromagnetismus. Die thermische Energie wirkt der Ausrichtung der Spins entgegen. Oberhalb einer Temperatur T_C (Curie-Temperatur) reicht diese aus, um die Kopplung aufzubrechen, so dass ein ferromagnetisches Material in den paramagnetischen Zustand übergeht.

Zur Minimierung der Energie, die für den Aufbau eines nach außen wirksamen Magnetfeldes nötig ist, bilden sich in ferromagnetischen Festkörpern magnetische Domänen. In jeder Domäne sind die Spins in eine andere Richtung ausgerichtet. Abb. 4.10 zeigt mögliche Anordnungen von Domänen in magnetischen Festkörpern.

Abb. 4.10 Magnetische Domänen.²²

FERRIMAGNETISMUS

Liegen in einem Kristall unterschiedliche Metalle oder ein Metall in unterschiedlichen Oxidationsstufen vor und haben diese unterschiedlich starke magnetische Momente, kann Ferrimagnetismus entstehen. Dabei sind die Spins wie beim Antiferromagnetismus zwar antiparallel gekoppelt, jedoch neutralisieren sie sich nicht mehr. Nach außen verhält sich ein solcher Festkörper wie ein Ferromagnet.

MESSUNG VON MAGNETISCHEN EIGENSCHAFTEN

Die einfachste Methode zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften eines Festkörpers ist die „Alternating-Gradient-Magnetoscopy“ (AGM).²³ Der schematische Aufbau dieser Messmethode ist in Abb. 4.11 dargestellt.

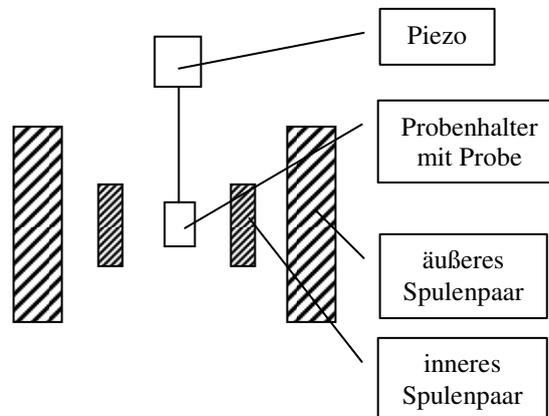


Abb. 4.11 Schematischer Aufbau einer AGM-Messung.

Die Probe ist an einem Piezo-Kristall befestigt und wird durch ein starkes homogenes Magnetfeld H des äußeren Spulenpaares magnetisiert. Ein magnetisches Wechselfeld, das durch das innere Spulenpaar erzeugt wird, versetzt die Probe in Schwingung. Die Amplitude ist proportional zum magnetischen Moment der Probe. Je größer das Moment ist, desto stärker ist die Wechselwirkung mit dem Feld. Durch Veränderung des Magnetfeldes des äußeren Spulenpaares wird das magnetische Moment in der Probe verändert. Dadurch ergibt sich der in Abb. 4.12 gezeigte typische Hystereseverlauf eines Ferromagneten im AGM.

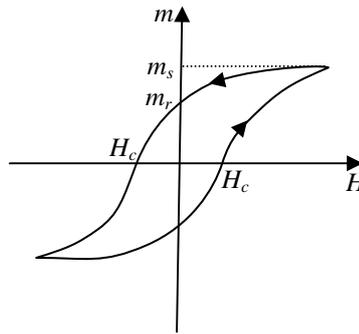


Abb. 4.12 Typischer Verlauf einer AGM-Messkurve.

Bei einem großen homogenen Magnetfeld H sind in der Probe alle Spins parallel zu H ausgerichtet. Jeder Kristallit besteht also nur aus einer einzigen Domäne. Die Probe weist das Sättigungsmoment m_s auf. Wird die Stärke von H verringert, können die Spins in der Probe relaxieren: Sie streben dem Gleichgewichtszustand entgegen, in dem durch die Ausbildung von Domänen das nach außen wirksame Magnetfeld der Probe minimiert wird (vgl. Abb. 4.10). Da die Bildung und das Verschieben von Domänengrenzen jedoch Energie benötigen, verbleibt auch nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes H ein magnetisches Moment m_r , das als Remanenz bezeichnet wird. Erst, wenn H in umgekehrter Richtung erhöht wird, reicht die Energie aus, um die Domänengrenzen weiter zu verschieben. Bei Erreichen der Koerzitivfeldstärke H_c ist das magnetische Moment der Probe wieder Null. Bei weiterer Erhöhung von H wird die Probe in die andere Richtung magnetisiert, bis sie wiederum ihr Sättigungsmoment erreicht hat. Bei erneuter Umkehrung von H wiederholt sich der Vorgang in umgekehrter Richtung.

Die Koerzitivfeldstärke ist eine Materialkonstante, während das Sättigungsmoment m_s von der Probengröße abhängt. Indem man gemäß

$$M_s = \frac{m_s}{V} \quad (6)$$

das magnetische Moment auf das magnetische Volumen V der Probe bezieht, erhält man die Magnetisierung M_s . Diese ist eine weitere stoffspezifische Größe.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

4.2.1. Magnetit-Partikel

4.2.1.1. Synthese

Die Herstellung von Magnetit-Partikeln erfolgt durch die gleichzeitige Hydrolyse von Eisen(II)-chlorid und Eisen(III)-chlorid analog zu literaturbekannten Synthesestrategien.²⁴

Die so in Wasser hergestellten Partikel werden nachträglich mit Ölsäure (ÖS), $C_{12}OCitH_3$,

C₁₈OCitH₃ oder **C₂₂OCitH₃** funktionalisiert. Dafür werden sie zwei Stunden in einem Zweiphasensystem aus der wässrigen Phase, die die Partikel enthält, und einer etherischen Phase, die den Liganden enthält, gerührt (Abb. 4.13).

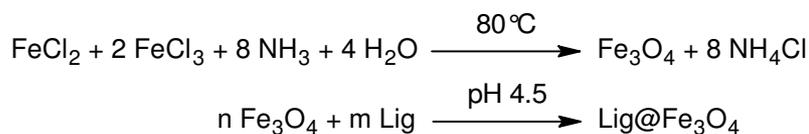


Abb. 4.13 Reaktionsgleichungen der zweistufigen Partikelsynthese. Zum genauen Verlauf der Ligandenanbindung s. Abb. 4.7. Lig = ÖS, C₁₂OCitH₃, C₁₈OCitH₃, C₂₂OCitH₃.^a

Diese Vorgehensweise ist der Zugabe der Ligandenlösung direkt bei der Partikelsynthese vorzuziehen, weil deutlich weniger Ligand eingesetzt werden muss. Zur Optimierung des Phasentransfers ist auf die genaue Einstellung des pH-Wertes auf 4.5 zu achten. Dieser Wert ist nahe dem isoelektronischen Punkt von Magnetit (6.5)²⁵ und dem pKs-Wert von Zitronensäure (3.09, 4.75, 5.41)²⁶ und Ölsäure (4.75)²⁷. Dadurch ist gewährleistet, dass die Partikeloberfläche hauptsächlich von neutralen Hydroxylgruppen bedeckt ist und die Liganden in ihrer protonierten Form vorliegen. Nur dann kann die Kupplungsreaktion wie in Abb. 4.7 dargestellt stattfinden, wobei die Liganden über kovalente Bindungen mit den Partikeln verbunden werden.

Die Synthese verläuft für **ÖS**, **C₂₂OCitH₃** und **C₁₈OCitH₃** jeweils analog ab. Nach dem Phasentransfer ist nur wenig Sediment zu beobachten, was darauf hindeutet, dass alle Partikel in genügendem Maße mit den Liganden bedeckt worden sind. Auch bei mehrmonatiger Lagerung der Lösungen tritt kein Niederschlag auf.

Der kürzere Ligand **C₁₂OCitH₃** stabilisiert die Partikel nur unzureichend. Beim Phasentransfer gehen nicht alle Partikel in Lösung, und auch nach dem Ausfällen der Partikel lassen sie sich nur schlecht wieder lösen. Im Folgenden werden daher nur die Partikel mit den länger-kettigen Liganden beschrieben.

4.2.1.2. Charakterisierung

PARTIKELGRÖSSE UND MORPHOLOGIE (TEM)

Die Partikel mit den Liganden **ÖS**, **C₁₈OCitH₃** und **C₂₂OCitH₃** werden im Transmissionselektronenmikroskop untersucht. Abb. 4.14 zeigt repräsentative Aufnahmen von **ÖS@Fe₃O₄**, **C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄** und **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄**.

^a Die Schreibweise **Lig@Fe₃O₄** soll andeuten, dass der Ligand **Lig** auf der Oberfläche eines Magnetit-Partikels gebunden ist. Sie gibt keine Auskunft über die Bindungsweise und Stöchiometrie der Verbindung.

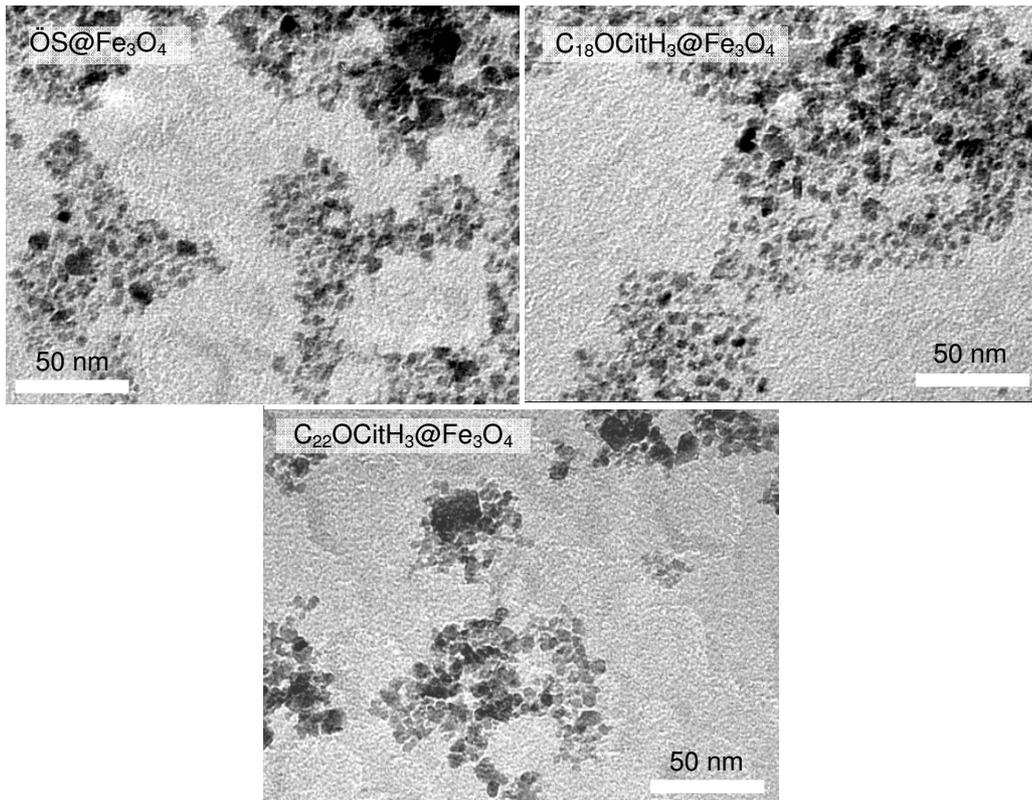


Abb. 4.14 TEM-Aufnahmen von $\text{OS@Fe}_3\text{O}_4$, $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ und $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$.

Die Bilder zeigen, dass hauptsächlich sphärische Partikel gebildet werden. Deren Radius liegt zwischen 2.4 ± 0.5 nm und 2.8 ± 0.5 nm. Alle Aufnahmen zeigen darüber hinaus einige größere Gebilde, die entweder aus agglomerierten Partikeln oder aus einem einzelnen, deutlich größeren Partikel bestehen. Auffällig ist, dass Morphologie und Größe nicht vom verwendeten Liganden abhängen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Anbindung der Liganden erst nach der Partikelbildung stattfindet und somit die Eigenschaften des Kerns nicht mehr beeinflusst.

BESTIMMUNG DES KERNMATERIALS (XRD UND OXIDATIONSSTUFEN)

Die Partikel werden mittels Röntgenbeugung auf ihre Struktur untersucht. Da sie erst nachträglich mit den Liganden besetzt werden und dies wie oben festgestellt keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Partikelkerns zu haben scheint, wird die Analyse exemplarisch anhand von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ durchgeführt. Abb. 4.15 zeigt das gemessene Spektrum.

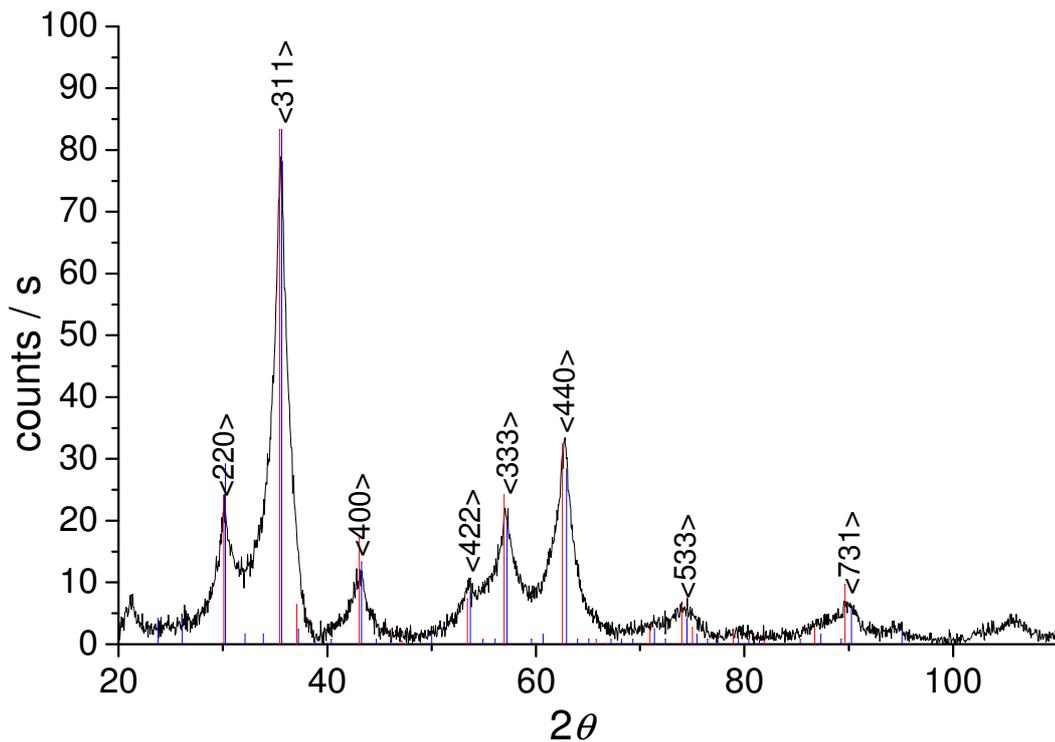


Abb. 4.15 XRD Spektrum von $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ (—) und die berechneten Werte für Fe_3O_4 (—)²⁸ und $\gamma-Fe_2O_3$ (—)²⁹

Die roten und blauen Linien in Abb. 4.15 geben die berechneten Werte für Magnetit (—)²⁸ und Maghemit (—)²⁹ wieder. Die Signalsätze sind so ähnlich, da die beiden Oxide verwandte Kristallstrukturen aufweisen.^a Die wenigen und dazu noch sehr intensitätsschwachen Signale, die die beiden Spektren unterscheiden, können in einem Spektrum von partikulären Systemen nicht zuverlässig aufgelöst werden.

^a Beide Strukturen können von der des Eisen(II)oxids abgeleitet werden. Darin sind die Sauerstoffatome kubisch dichtest gepackt und die Fe^{II} -Ionen besetzen alle Oktaederlücken („NaCl“-Strukturtyp).

Werden 75% der Fe^{II} -Ionen so durch die ladungsäquivalente Anzahl Fe^{III} -Ionen ersetzt, dass eine inverse Spinellstruktur $Fe^{II}(Fe^{III}Fe^{II})O_4$ entsteht, erhält man die Kristallstruktur von Magnetit (Fe_3O_4). Darin sind 1/8 aller Tetraederlücken durch Fe^{II} und die Hälfte der Oktaederlücken gleichmäßig durch Fe^{II} und Fe^{III} besetzt.

Ersetzt man in FeO alle Fe^{II} durch die ladungsäquivalente Anzahl Fe^{III} und verteilt diese auf 1/8 der Tetraederlücken und 5/12 der Oktaederlücken, erhält man eine Spinellstruktur, in der ein Teil der Oktaederlücken frei bleibt. Dies kann durch die Formel $Fe^{III}(\square_{1/3}Fe^{III}_{5/3})O_4$ beschrieben werden. Darin symbolisiert \square eine Leerstelle. Diese Struktur entspricht dem Maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$).

Die Abstände der Kristalllagen in Fe_3O_4 und $\gamma-Fe_2O_3$, die für das Zustandekommen der Beugungsreflexe verantwortlich sind, sind in beiden Strukturen fast gleich.

Die gemessenen Werte für die einzelnen Netzebenen liegen in allen Fällen zwischen den Werten für Magnetit und Maghemit. Dabei ist zu beachten, dass die Referenzspektren von den Bindungsabständen der makroskopischen Materialien ausgehen. Gemäß Gleichung (2) ist für die Partikel eine größere Dichte des Materials und somit ein kleinerer Abstand d der Netzebenen zu erwarten. Damit ergibt sich für partikuläre Systeme gemäß der Bragg'schen Gleichung (1) eine Verschiebung der Signale zu größeren Winkeln θ . Das legt nahe, dass es sich bei dem Material um Magnetit handelt.

Da diese Unterscheidung auf sehr kleinen Abweichungen in der Signalposition beruht und somit anfällig für Messfehler ist, wird das Material zusätzlich auf die Oxidationsstufen des Eisens untersucht. Dazu werden die Partikel in einer Mischung aus entgastem Wasser und konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Die erhaltene gelbe Lösung wird geteilt und mit rotem und gelbem Blutlaugensalz versetzt. In beiden Fällen bildet sich sofort ein blauer Niederschlag, was die Anwesenheit von Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen nachweist. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich bei dem Kernmaterial von **Lig@Fe₃O₄** tatsächlich um Magnetit handelt.

MAGNETISCHE EIGENSCHAFTEN (AGM)

Wie in Tab. 4.1 gezeigt, liegt das superparamagnetische Limit für Magnetit deutlich über dem Partikelradius von **Lig@Fe₃O₄**. Daher ist für die Partikel ein superparamagnetisches Verhalten zu erwarten. Dies wird, wiederum exemplarisch am Beispiel von **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄**, durch eine AGM-Messung nachgewiesen (Abb. 4.16).

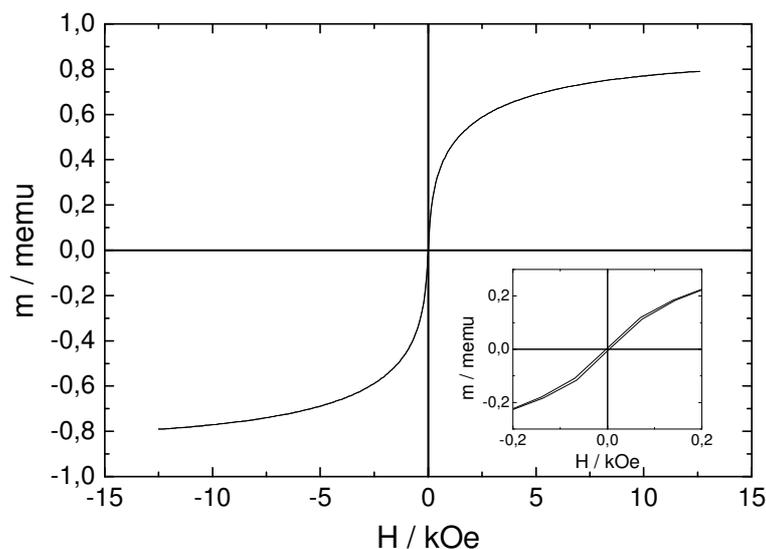


Abb. 4.16 AGM-Messung von **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄**.

Wie erwartet ist keine Hysterese zu beobachten.^a Das magnetische Sättigungsmoment beträgt 0.8 memu. Von der Menge des in der Probe enthaltenen Eisens (s. Seite 68) kann auf das Volumen von Magnetit geschlossen werden. Gemäß Gleichung (6) wird daraus die Sättigungsmagnetisierung M_s berechnet. Sie beträgt für $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ 156 emu/cm³. Dieser Wert ist kleiner als der in Tab. 4.1 angegebene (415 emu/cm³). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Oberflächenatome, die an die Liganden binden, nicht zum Magnetismus beitragen. Daher ist das effektive magnetische Volumen kleiner als durch die Elementaranalyse bestimmt.^b

OBERFLÄCHENBELEGUNG (NMR UND EISENGEHALT)

Struktur und chemische Identität der Ligandenhülle können auf Grund der superparamagnetischen Eigenschaften von $Lig@Fe_3O_4$ nicht direkt durch NMR-Spektroskopie untersucht werden. Rückschlüsse auf diese Parameter lassen sich aber ziehen, wenn die Partikel in verdünnter Salzsäure aufgelöst und die organischen Bestandteile anschließend mit Diethylether extrahiert werden (Abb. 4.17).

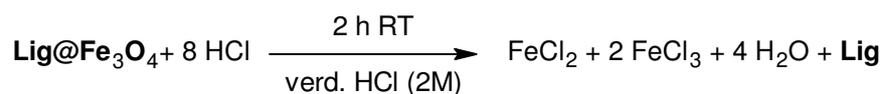


Abb. 4.17 Auflösung der Partikel zur Trennung von organischen und anorganischen Bestandteilen.

Lig = ÖS, $C_{18}OCitH_3$ oder $C_{22}OCitH_3$.

Abb. 4.18 zeigt die ¹H-NMR-Spektren der organischen Extrakte nach der Auflösung von $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ und im Vergleich dazu die Spektren der Reinstoffe $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$.

^a Das Auftreten des sehr kleinen Koerzitivfeldes von 6.4 Oe kann auf das Vorhandensein von einigen größeren Agglomeraten in der Probe zurückgeführt werden.

^b Bereits eine Reduktion des Radius des magnetisch aktiven Materials von 2.4 auf 2.0 nm bewirkt eine Halbierung des Volumens um 50%. Die Reduktion um 4 Å entspricht etwa der Abnahme, die durch eine Monolage Eisen und Sauerstoff erklärt werden kann.

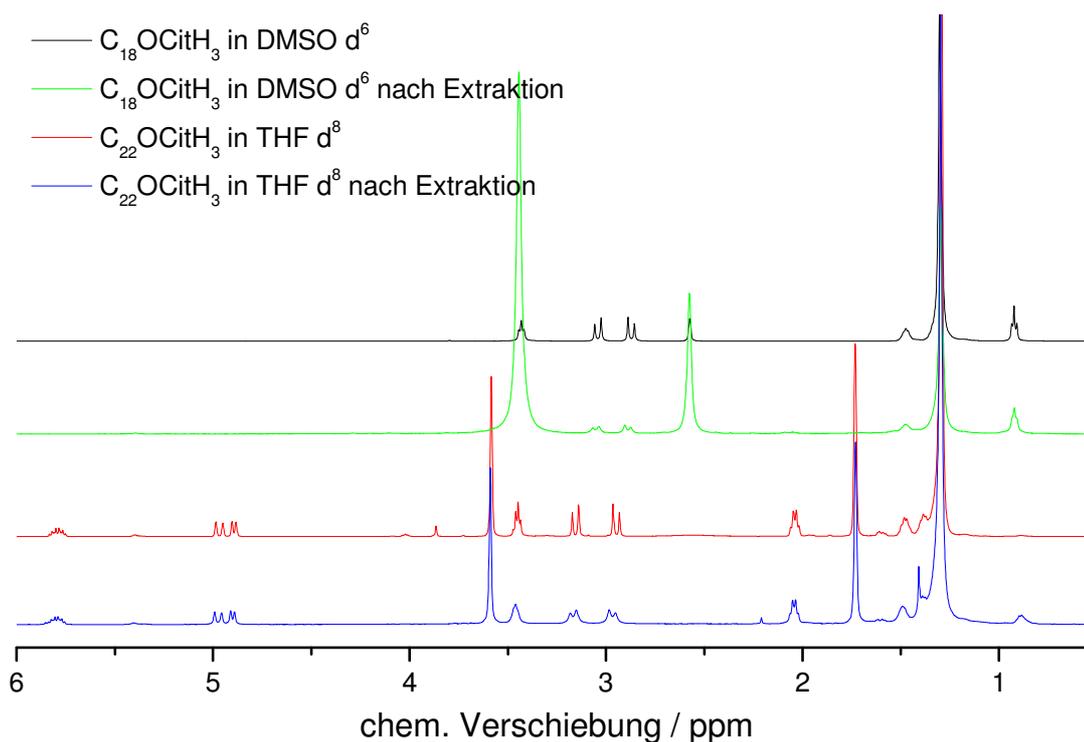


Abb. 4.18 ¹H-NMR-Spektren von C₁₈OCitH₃ und C₂₂OCitH₃ als Reinstoff und nach der Ablösung von der Partikeloberfläche.

Geringe Reste von Eisen in der organischen Phase führen im Fall von C₁₈OCitH₃ nach der Extraktion zu einer Verbreiterung der Signale. Dennoch kann durch die Spektren bestätigt werden, dass die Liganden während der Partikelsynthese nicht verändert sondern unversehrt an die Partikel gebunden werden.^a

Neben der qualitativen Analyse der Liganden auf der Partikeloberfläche ist eine Quantifizierung des Ligandengehalts von großem Interesse. Zusammen mit dem Eisengehalt kann daraus der Platzbedarf der Liganden bestimmt werden. Um die Ligandenmenge n_{Lig} in der ¹H-NMR-Probe zu bestimmen, muss eine definierte Menge einer Referenzsubstanz zugesetzt werden. Hier wird Benzol verwendet, da es nur ein Signal liefert, das nicht mit denen der untersuchten Liganden überlappt. Bei diesem Vorgehen ist auszuschließen, dass die Partikelprobe vor der Auflösung mit verdünnter Salzsäure ungebundene Liganden enthalten hat. Dies wird an späterer Stelle (S. 80) nachgewiesen. Die Masse m_{Fe} des enthaltenen Eisens wird aus dem wässrigen Rückstand nach der Extraktion komplexometrisch bestimmt.

^a Zuordnung der Signale: s. Experimententeil (S. 87ff).

Durch Kombination dieser Daten mit dem Partikelradius r_p können der Platzbedarf eines Liganden A_{Lig} (Gleichung 7) und die Anzahl der Liganden pro Partikel N_{LpP} (Gleichung 8) bestimmt werden.

$$A_{Lig} = \frac{4.14}{N_A \rho_{Fe_3O_4}} \cdot \frac{m_{Fe}}{r_p n_{Lig}}, \quad (7)$$

$$N_{LpP} = \frac{A_p}{A_{Lig}} = \frac{4\pi r_p^2}{A_{Lig}}. \quad (8)$$

Darin ist N_A die Avogadrokonstante und $\rho_{Fe_3O_4}$ die Dichte von Magnetit. Eine Herleitung dieser Gleichungen findet sich im nachfolgenden Exkurs.

Tab. 4.2 fasst die gemessenen Werte für n_{Lig} , m_{Fe} und r_p sowie die daraus gemäß Gleichung (7) und (8) berechneten Größen für **ÖS@Fe₃O₄**, **C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄** und **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄** zusammen.

Tab. 4.2 Platzbedarf der Liganden ÖS, C₁₈OCitH₃ und C₂₂OCitH₃.

	n_{Lig} / mmol	m_{Fe} / mg	r_p / nm	$A_{Lig} / \text{Å}^2$	N_{LpP}
ÖS@Fe ₃ O ₄	$50.1 \cdot 10^{-3}$	24.3	2.6	25	340
C ₁₈ OCitH ₃ @Fe ₃ O ₄	$8.1 \cdot 10^{-3}$	6.9	2.8	40	192
C ₂₂ OCitH ₃ @Fe ₃ O ₄	$34.0 \cdot 10^{-3}$	21.2	2.4	35	209

Zur Interpretation dieser Daten muss berücksichtigt werden, dass in Gleichung (7) die Dichte des makroskopischen Magnetits verwendet wird. Wie in Abschnitt 4.1.2.1 dargestellt, ist die Dichte von Magnetit in Nanopartikeln eher größer. Daraus ergibt sich, dass die Flächen A_{Lig} in Tab. 4.2 über den tatsächlichen Werten liegen.

Um die Aussagekraft der errechneten Daten zu bewerten, kann der Platzbedarf von langkettigen Carbonsäuren in einer dichtesten Monolage als Vergleich herangezogen werden. Dieser liegt für Kettenlängen zwischen 18 und 36 Kohlenstoffatomen bei etwa 21 Å^2 und damit etwas unter dem Wert, der hier für **ÖS@Fe₃O₄** gefunden wird.³⁰ Das zeigt, dass die hier ermittelten Daten trotz der vielen Analyseschritte belastbar sind.

Der Flächenbedarf von **C₁₈OCitH₃** und **C₂₂OCitH₃** auf der Oberfläche der Magnetitpartikel ist weniger als doppelt so groß wie der von **ÖS**. Auf dieser Fläche werden jedoch drei Bindungen zwischen Liganden und Partikeloberfläche geknüpft, statt nur einer, wie im Fall von **ÖS@Fe₃O₄**. Damit wird deutlich, dass die Geometrie der Kopfgruppen von **C₁₈OCitH₃** und **C₂₂OCitH₃** eine sehr Platz sparende Anbindung an die Partikeloberfläche gestattet. Die hier untersuchten Liganden unterscheiden sich somit von anderen eingangs erwähnten dreifachen Carbonsäuren, die schon zur Stabilisierung von

Magnetitpartikeln verwendet worden sind. Die von Riffle vorgestellten Liganden haben einen Platzbedarf etwa 80 \AA^2 , was über dem dreifachen Wert für Monocarbonsäuren und deutlich über den Werten von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3$ und $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$ liegt.²⁴

Ein ähnlicher Effekt konnte auch schon beim Vergleich des Platzbedarfs von dreifachen und einfachen Thiolen festgestellt werden. Bei richtiger Kopfgruppengeometrie benötigen die Trithiole ebenfalls vergleichsweise wenig Platz.³¹

Exkurs: Herleitung von Gleichung (7) und (8)

Der Platzbedarf A_{Lig} eines Liganden kann durch

$$A_{Lig} = \frac{A_{ges}}{N_{Lig}} \quad (9)$$

berechnet werden, wobei A_{ges} die gesamte Partikeloberfläche in einem Probenvolumen ist und N_{Lig} die Anzahl der darin enthaltenen Liganden.

Aus dem durch Titration bestimmten Eisengehalt können die Masse $m_{Fe_3O_4}$ und das Volumen $V_{Fe_3O_4}$ des enthaltenen Magnetits berechnet werden.

$$V_{Fe_3O_4} = \frac{m_{Fe_3O_4}}{\rho_{Fe_3O_4}} = 1.38 \frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe_3O_4}} \quad (10)$$

Mit Kenntnis des Partikelradius r_p aus der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung (s. Seite 64f) kann das Volumen V_p eines Partikels gemäß

$$V_p = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \quad (11)$$

berechnet werden. Daraus und aus dem Gesamtvolumen des enthaltenen Magnetits kann die Anzahl

$$N_p = \frac{V_{Fe_3O_4}}{V_p} \quad (12)$$

der in einem Probenvolumen enthaltenen Partikel bestimmt werden. Die Oberfläche A_p eines Partikels ergibt sich aus

$$A_p = 4\pi r_p^2. \quad (13)$$

Die Gesamtoberfläche A_{ges} im Probenvolumen kann dann gemäß

$$A_{ges} = N_p \cdot A_p \quad (14)$$

berechnet werden. Durch Kombination von Gleichung (10) bis (14) erhält man für die Gesamtoberfläche

$$A_{ges} = 4.14 \frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe_3O_4} r_p}. \quad (15)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (15) in Gleichung (9) erhält man schließlich für den Platzbedarf A_{Lig} eines Liganden

$$A_{Lig} = 4.14 \frac{m_{Fe}}{N_{Lig} \rho_{Fe_3O_4} r_p} = \frac{4.14}{N_A \rho_{Fe_3O_4}} \cdot \frac{m_{Fe}}{r_p n_{Lig}}, \quad (7)$$

wobei N_A die Avogadrokonstante und n_{Lig} die Stoffmenge des enthaltenen Liganden ist.

Daraus kann die Anzahl der Liganden pro Partikel N_{LpP} berechnet werden:

$$N_{LpP} = \frac{A_p}{A_{Lig}} = \frac{4\pi r_p^2}{A_{Lig}}. \quad (8)$$

LIGANDENANBINDUNG (IR)

Wie in Kapitel 3 gezeigt, kann die IR-Spektroskopie zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse in Metallsalzen des Liganden **C₂OCitH₃** verwendet werden. Diese Methode hat auch beim Studium der Wechselwirkung zwischen langkettigen Carbonsäuren und Nanopartikeln Anwendung gefunden.³² Dabei hat sich gezeigt, dass der Bindungsmodus von der Art der Herstellung abhängig ist. Grundsätzlich kann zwischen Physisorption^a und Chemisorption^b unterschieden werden. Petridis hat zwei verschiedene Synthesestrategien für ölsäurestabilisierte Nanopartikel verglichen. Einerseits hat er Nanopartikel durch Hydrolyse hergestellt und, vergleichbar zur hier angewendeten Strategie, nachträglich in einer Lösung von Ölsäure in Ethanol gerührt. Allerdings wurde der pH-Wert dabei nicht auf 4.5 herabgesenkt. Diese Partikel wurden mit denen verglichen, die durch Zugabe von Ölsäure während der Partikelbildung entstanden. Er konnte zeigen, dass die nachträgliche Adsorption der Liganden im alkalischen Medium einen deutlich höheren Anteil an physisorbierten Liganden zu Folge hat als die Zugabe der Liganden während der Reaktion.³² Dies zeigt sich dadurch, dass im IR-Spektrum der Partikel das Signal der Carboxylgruppe verglichen mit denen der Carboxylate deutlich intensiver ist. Ferner konnte die Koordinationsgeometrie der oberflächlichen Carboxylate aufgeklärt werden.

^a Damit werden Liganden bezeichnet, die nicht über kovalente oder ionische Bindungen an die Partikeloberfläche gebunden sind. Mögliche Bindungsarten sind van der Waals-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bindungsstärke ist im Allgemeinen geringer als bei der Chemisorption.

^b Damit werden Liganden bezeichnet, die eine kovalente oder ionische Bindung zur Partikeloberfläche aufbauen und dabei in ihrer chemischen Struktur verändert werden. Die Bindungsstärke ist im Allgemeinen höher als bei der Physisorption.

Die hier hergestellten Partikel $\ddot{O}S@Fe_3O_4$, $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ werden als KBr-Pressling IR-spektroskopisch vermessen. In Abb. 4.19 sind diese Spektren dargestellt.

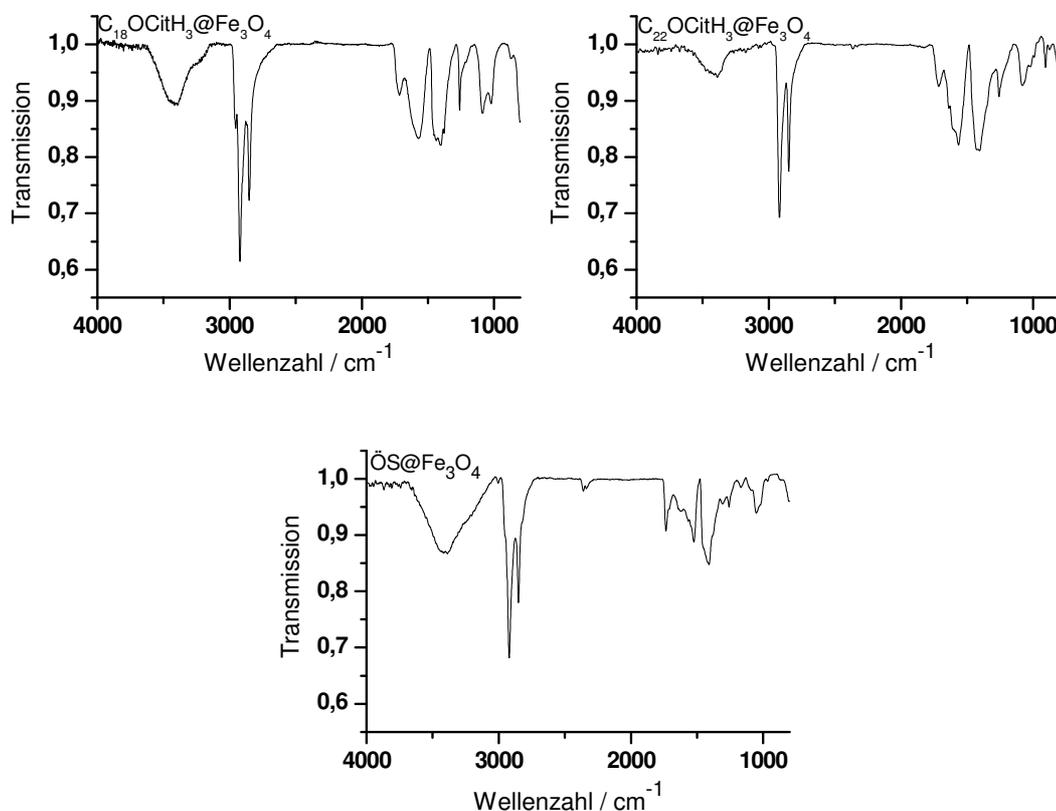


Abb. 4.19 IR-Spektren von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$, $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$.

Man erkennt deutlich drei verschiedene Signale im Bereich der Carbonylschwingungen. Die Bande bei etwa 1715 cm^{-1} kann Carbonsäuren in ihrer protonierten Form zugeordnet werden. Sie entspricht in ihrer Lage der Bande der nicht-assoziierten Carbonsäure im Spektrum von $C_2OCitHCu$ (Abb. 3.10). Die Banden bei etwa 1550 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} können der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung im Eisencarboxylat zugeordnet werden. In Tab. 4.3 sind die hier erhaltenen Ergebnisse und die der oben beschriebenen Untersuchungen zusammengestellt.

Tab. 4.3 Carboxylatschwingungen von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$, $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$.

	Synthese ^{a,b,c}	$\nu(COOH)$ [cm ⁻¹]	$\nu_{as}(COOFe)$ [cm ⁻¹]	$\nu_s(COOFe)$ [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Bindungsmodus der chemisorbierten Liganden
$\ddot{O}S@Fe_3O_4$	a	1716 (s)	1557 (m)	1423 (m-s)	134	bidentat (verbrückend)
$\ddot{O}S@Fe_3O_4$	b	1721 (w)	1517 (s)	1420 (vs)	97	bidentat (chelatisierend)
$\ddot{O}S@Fe_3O_4$	c	1734 (m)	1525 (s)	1410 (vs)	115	bidentat (chelatisierend)
$C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$	c	1716 (w)	1571 (vs)	1404 (vs)	167	bidentat (verbrückend)
$C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$	c	1715 (w)	1565 (vs)	1406 (vs)	159	bidentat (verbrückend)

Aus den Spektren können zweierlei Schlüsse gezogen werden:

1. Unterscheidung von Chemisorption und Physisorption

Die Bande der freien Carbonsäure ist in allen Spektren der hier synthetisierten Partikel von geringer Intensität. Das zeigt, dass nur ein geringer Teil der Carbonsäuren in ihrer protonierten Form vorliegt. Die protonierten Carbonsäuren können entweder zu Liganden gehören, die nur durch Physisorption mit der Partikeloberfläche wechselwirken oder zu solchen, die ganz vom Partikel abgelöst sind und nun als freier Ligand neben den Partikeln vorliegen. Da die Partikel vor der Vermessung mehrmals aufgereinigt worden sind, ist die zweite Möglichkeit von nachrangiger Bedeutung. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Intensität der Banden bei 1715 bis 1734 cm⁻¹ den Anteil der physisorbierten Carbonsäuren widerspiegelt.

Im Fall von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$ ist jede physisorbierte Carboxylgruppe mit einem physisorbierten Liganden gleichzusetzen. Diese Liganden sind, wie oben erläutert, deutlich schwächer an die Partikeloberfläche gebunden als die chemisorbierten Liganden. Eine physisorbierte Carboxylgruppe von $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ bedeutet jedoch nur in den seltensten Fällen eine Physisorption des entsprechenden Liganden, da noch zwei weitere Carboxylgruppen für die feste Chemisorption an die Partikeloberfläche zur Verfügung stehen. Es kann also festgestellt

^a Die durch Hydrolyse hergestellten Partikel werden anschließend bei hohen pH-Werten mit Ölsäure in Ethanol gerührt.

^b Eine Lösung von FeSO₄, Ölsäure, Kaliumhydroxid und Wasserstoffperoxid in einem Gemisch aus Wasser und Ethanol wird langsam auf 60°C erwärmt.

^c Die durch Hydrolyse hergestellten Partikel werden anschließend bei pH 4.5 mit den Liganden in Diethylether gerührt. Näheres s. Experimentaltteil dieses Kapitels.

werden, dass $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ überwiegend durch Chemisorption an die Partikeloberfläche gebunden sind.

2. Bestimmung der Bindungsgeometrie zwischen Liganden und Partikeloberfläche

Die zweite Information kann aus dem Abstand der Banden der asymmetrischen und der symmetrischen Carboxylatschwingung gewonnen werden. Die Aufspaltungen von 97 und 115 cm^{-1} , die für oleatstabilisierte Partikel (Methode b und c) gefunden werden, sprechen für eine bidentate chelatisierende Bindungsweise. Obwohl sich die Herstellungsmethoden deutlich unterscheiden, hat dies offenbar keinen starken Einfluss auf die Bindungsgeometrie.

Die Aufspaltungen für $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ sind mit 159 und 169 cm^{-1} größer. Sie liegen aber noch deutlich unter den Werten für monodentate Bindungsweisen. Daher ist auch hier von einer bidentaten Bindung auszugehen. Die Unterscheidung zwischen chelatisierender und verbrückender Koordinationsgeometrie ist in diesem Fall nicht eindeutig zu treffen. Aufspaltungen in diesem Bereich deuten jedoch, wie in Kapitel 3 dargelegt, eher auf eine verbrückende Bindungsweise hin.

Daraus kann geschlossen werden, dass die Koordinationsgeometrie weniger von der Reaktionsführung als vom verwendeten Liganden abhängig ist.

4.2.1.3. Austauschstabilität

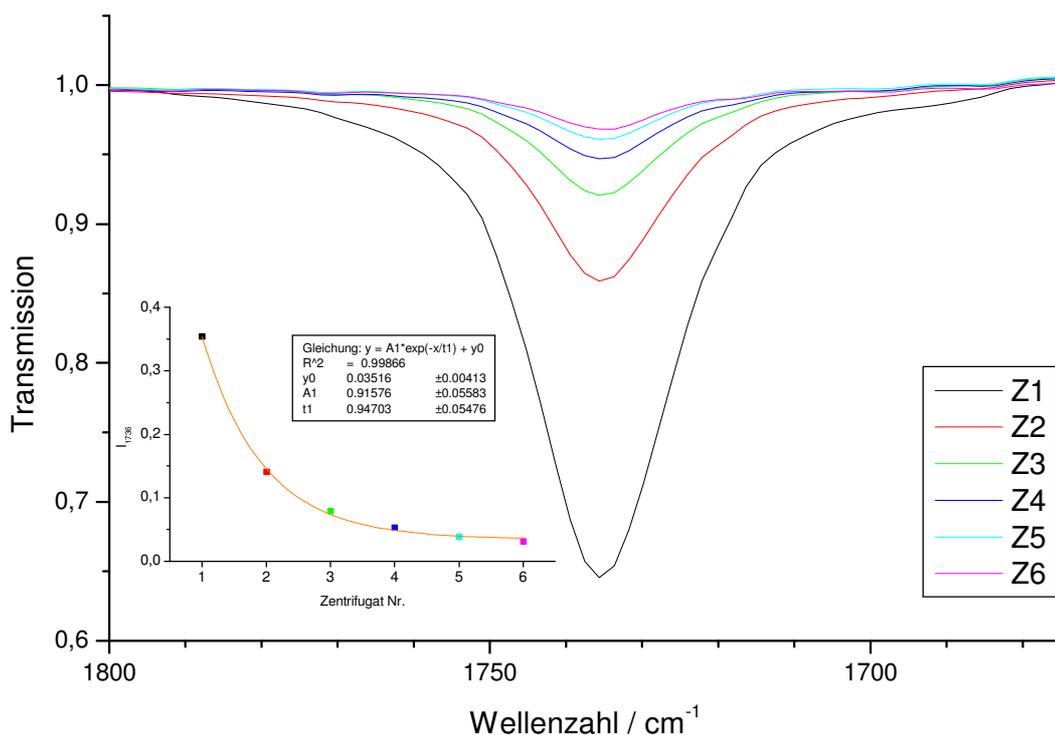
Auch wenn die Eisen-Carboxylat-Bindung thermodynamisch recht stark ist, kann sie in Anwesenheit von Konkurrenz-molekülen leicht gespalten werden. Dies wird bei der Funktionalisierung von oleatstabilisierten Maghemit-Nanopartikeln ausgenutzt. Dabei wird der Partikellösung eine zweite Carbonsäure im Überschuss zugesetzt, die die Ölsäure von der Partikeloberfläche verdrängt.³³ So können Partikel mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in der Peripherie hergestellt werden. Diese Reaktion kann aber auch zur ungewünschten Ablösung von Liganden führen. Es wird außerdem berichtet, dass Phosphonsäuren leicht zu einer Verdrängung von oberflächengebundenen Carbonsäuren führen können.³⁴ Darüber hinaus tritt bei der wiederholten Fällung von Partikeln mit Ethanol, einer der gängigsten Aufarbeitungsmethoden für Nanopartikel im organischen Medium, eine Ligandenverarmung der Oberfläche auf.^{32c}

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass diese Austauschphänomene bei den hier synthetisierten Partikeln $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ stark zurückgedrängt werden. Als Referenzsystem dient $ÖS@Fe_3O_4$. Zunächst wird dazu die Ligandenmenge betrachtet, die beim wiederholten Ausfällen (s. Seite 57) der Partikel

abgelöst wird. Anschließend wird das Verhalten von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$ und $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ gegenüber einer konkurrierenden Carbonsäure betrachtet.

AUSTAUSCHSTABILITÄT GEGENÜBER FÄLLUNGSREAGENZIEN

Zur Untersuchung der Ablösung von Liganden durch gängige Fällungsreagenzien wie Ethanol und Acetonitril werden 5 mL einer Lösung von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$ in Toluol mit genau 10 mL absolutem Ethanol^a versetzt, 3 Minuten geschüttelt und anschließend 5 Minuten zentrifugiert. Danach können die ausgefällten Partikel von der Waschlösung getrennt werden. Das klare Zentrifugat wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 2 mL THF aufgenommen. Die abzentrifugierten Partikel werden wieder in 5 mL Toluol gelöst und erneut mit Ethanol ausgefällt. Dieser Zyklus wird 6 mal durchgeführt. Die in THF aufgenommenen Zentrifugate werden mittels IR-Spektroskopie auf die darin jeweils enthaltene Menge freier Säure untersucht. Die Spektren in Abb. 4.20 zeigen durch die Bande bei 1736 cm^{-1} deutlich die Anwesenheit von freier Ölsäure. Man erkennt, dass die Menge exponentiell abnimmt.



**Abb. 4.20 IR-Spektren der Zentrifugate (Z1- Z6) nach der Ausfällung von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$ mit Ethanol.
 Kleines Diagramm: Intensitäten bei 1736 cm^{-1} .**

^a Wassergehalt $\leq 0.1\%$

Das gleiche Experiment wird unter Verwendung von Acetonitril statt Ethanol durchgeführt. Alle Konzentrationen und Volumina werden unverändert beibehalten. Dadurch sind die Intensitäten der Banden auch in ihrer absoluten Größe zwischen den beiden Experimenten vergleichbar.

Die Ablösung findet ebenfalls unter Verwendung von Acetonitril statt, allerdings nur, wenn dies vorher schon einige Monate an der Luft gestanden hat (Z1 - Z3 in Abb. 4.21). Sie ist nicht ganz so stark wie im Fall von Ethanol, und es lässt sich kein klarer exponentieller Trend erkennen. Bei der Verwendung von wasserfreiem Acetonitril^a bleibt die Ablösung hingegen fast vollständig aus (Z4 und Z5 in Abb. 4.21). Auch hier ist wieder kein klarer Trend innerhalb der aufgenommenen Datenpunkte zu erkennen; die zweite Probe weist mehr freien Ligand auf als die erste. Dies kann damit zusammenhängen, dass zu diesem Zeitpunkt bereits etwas Wasser im Acetonitril gelöst oder an den verwendeten Instrumenten adsorbiert war. Erst, wenn dem Acetonitril gezielt Wasser zugesetzt wird^b, kommt es erneut zu einer starken Ablösung von Liganden (Z6 in Abb. 4.21).

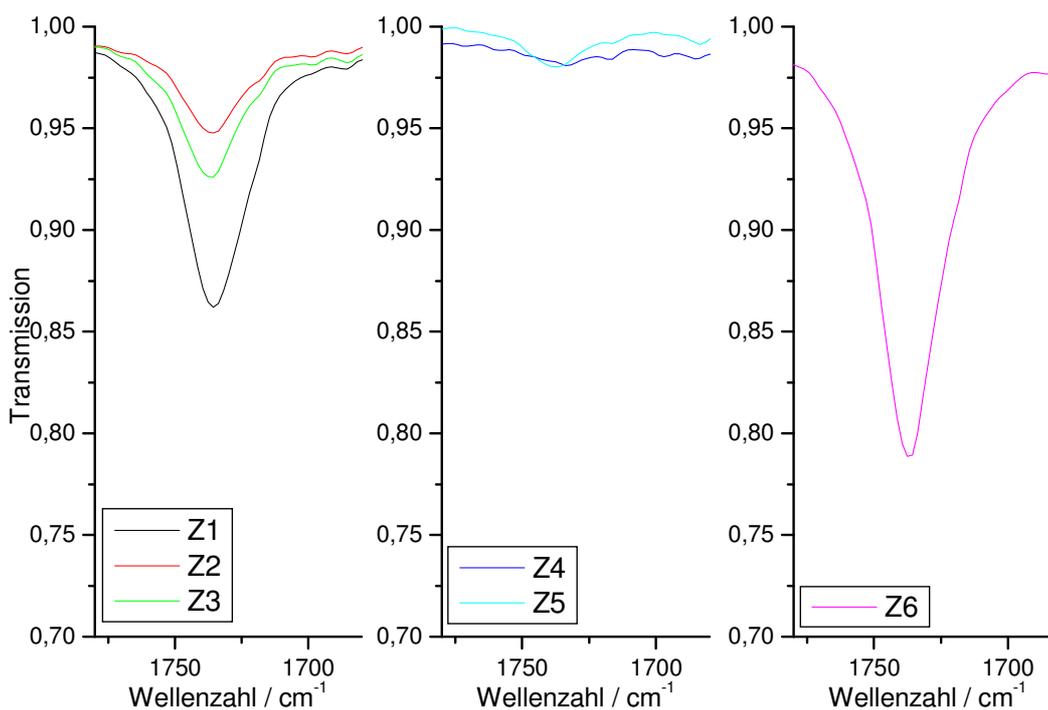


Abb. 4.21 IR-Spektren der Waschlösungen nach der Ausfällung von $\text{ÖS@Fe}_3\text{O}_4$ mit Acetonitril.

^a Wassergehalt $\leq 0.02\%$

^b Wassergehalt = 1.0%

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, dass für die Ablösung der **ÖS** von der Partikeloberfläche eine protische Spezies vorhanden sein muss. Dies legt nahe, dass die Ablösung durch eine hydrolytische oder solvolytische Spaltung der Eisen-Carboxylat-Bindung vonstatten geht (Abb. 4.22).

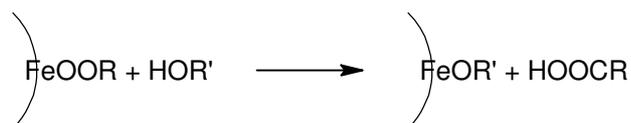


Abb. 4.22 Solvolyse der oberflächlichen Eisencarboxylate. $\text{R}' = \text{H}, \text{Et}$.

Diese Reaktion verläuft entgegen der thermodynamischen Vorzugsrichtung, wonach die Carbonsäure als die stärkere Säure die größere Tendenz zur Salzbildung aufweisen sollte. Der Reaktionsverlauf ist also kinetisch kontrolliert. Die Säure diffundiert nach ihrer Ablösung sofort von der Partikeloberfläche weg, und ein großer Überschuss an Ethanol^a oder Wasser verhindert eine Rückreaktion.

Dieses Ergebnis dient als Basis für die Untersuchung von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3@Fe_3O_4$. Auf Grund des Chelat-Effektes werden bei den Fällungsexperimenten mit Ethanol weniger Liganden vollständig abgelöst. Im Unterschied zur Ölsäure verbleibt der Ligand auch nach der Ablösung von ein oder zwei Carboxylgruppen in unmittelbarer Nähe der Partikeloberfläche, so dass die thermodynamisch begünstigte Rückreaktion eher stattfinden kann. Der erste Schritt dieser Reaktion ist in Abb. 4.23 dargestellt.

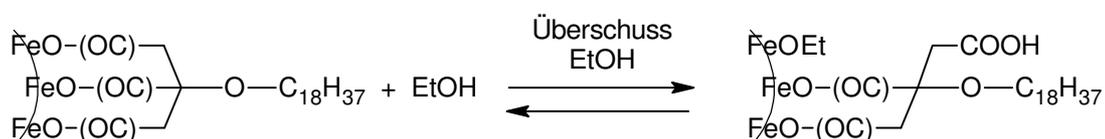


Abb. 4.23 Solvolyse von nur einem Eisencarboxylat in $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3@Fe_3O_4$.

Bei der Behandlung von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3@Fe_3O_4$ mit Ethanol ist festzustellen, dass nur ein Teil der Partikel ausfällt und der Rest in offensichtlich modifizierter Form in Lösung bleibt. Dieser Effekt verstärkt sich mit jedem Fällungszyklus. Nach 5 Zyklen ist fast kein Sediment mehr zu beobachten. Dieses Phänomen kann folgendermaßen erklärt werden: Die durch Ethanol freigesetzten Carboxylgruppen bewirken, dass die Oberfläche der Partikel hydrophiler wird. Dies ermöglicht die Löslichkeit in Ethanol.

^a Ob neben dem im absoluten Ethanol enthaltenen Wasser auch Ethanol selbst zur Ablösung beiträgt, kann nicht abschließend geklärt werden. Angesichts des geringen Wassergehalts der Lösungsmittel ist aber davon auszugehen, dass auch Ethanol zur Reaktion beiträgt.

Eine IR-spektroskopische Untersuchung der Zentrifugate bestätigt diese Annahme. Dazu werden die Zentrifugate wiederum im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände in je 2 mL THF aufgenommen. Abb. 4.24 zeigt die IR-Spektren dieser Lösungen. Zum Vergleich sind die Spektren der in THF gelösten Verbindungen $C_{18}OCitH_3$ und $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ mit dargestellt.

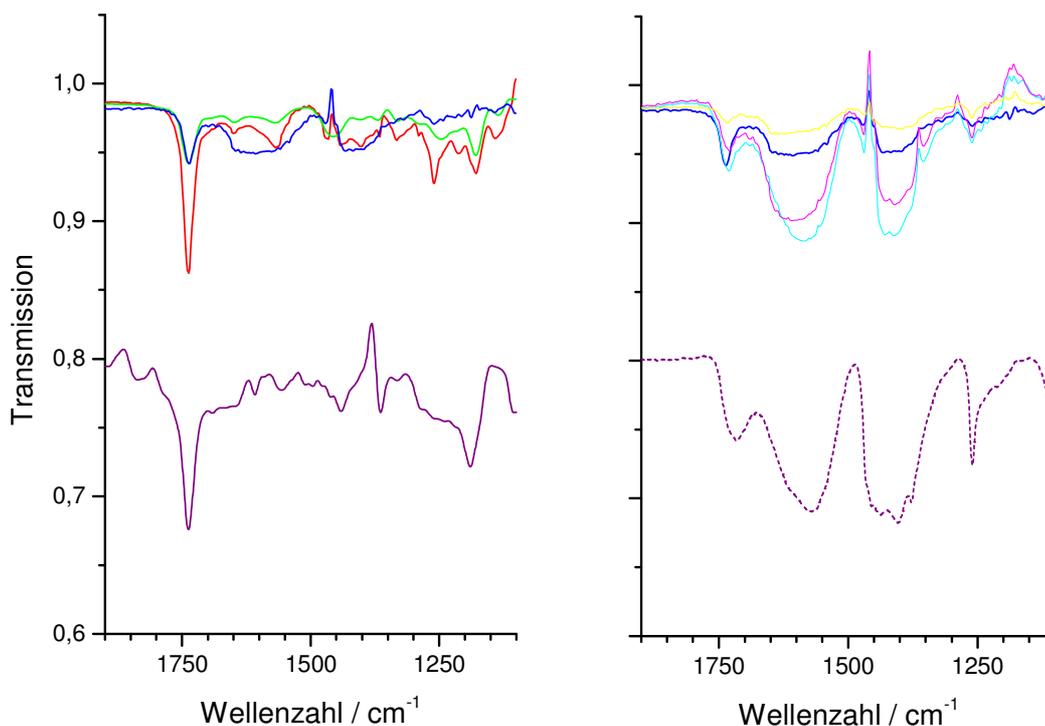


Abb. 4.24 IR-Spektren der Zentrifugate nach der Behandlung von $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ mit Ethanol.

(—) Z1, (—) Z2, (—) Z3, (—) Z4, (—) Z5, (—) Z6, (—) $C_{18}OCitH_3$, (---) $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$.

Man erkennt an der Bande bei 1738 cm^{-1} , die einer protonierten Carboxylgruppe in der freien Säure zugeordnet werden kann, dass zunächst etwas Ligand vollständig abgelöst wird. Ab dem dritten Zentrifugat beginnen die Banden der asymmetrischen ($\sim 1570\text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) Carboxylatschwingungen von $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ zu wachsen. Gleichzeitig wandert die Bande der protonierten Carboxylgruppe von 1738 cm^{-1} nach 1729 cm^{-1} . Damit liegt sie in dem Bereich, der für die physisorbierten Carboxylgruppen von $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ gefunden worden ist (Abb. 4.25).

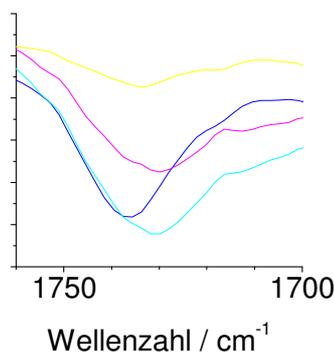


Abb. 4.25 Ausschnitt aus Abb. 4.24. Farben s. dort.

Daraus kann geschlossen werden, dass nach 4 Zentrifugationszyklen im ethanolischen Zentrifugat keine freien Liganden, sondern Partikel gelöst sind, deren Liganden nur noch über ein oder zwei Carboxylatgruppen an die Oberfläche anbinden. Mit weiteren Zentrifugationsschritten nimmt die absolute Menge dieser Partikel wieder ab, da mit jedem Zentrifugationszyklus durch die nicht vollständige Ausfällung auch die Gesamtmenge der in der Probe enthaltenen Magnetit-Partikel abnimmt.

Die Fällung mit wasserfreiem Acetonitril bewirkt wie im Fall von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$ keine Ablösung von Liganden. Damit ist gezeigt, dass die wiederholte Ausfällung mit wasserfreien nicht protischen Lösungsmitteln die richtige Methode ist, um Partikel von nicht gebundenen Liganden zu trennen. Dieses Ergebnis ist für die Bestimmung des Platzbedarfs der Liganden (S. 64ff) von zentraler Bedeutung, weil so ausgeschlossen werden kann, dass auch ungebundene Liganden mit in die Berechnung einfließen.

AUSTAUSCHSTABILITÄT GEGENÜBER LANGKETTIGEN CARBONSÄUREN

In einem weiteren Experiment soll die Reaktivität der Carboxylat-stabilisierten Partikel gegenüber einem Liganden untersucht werden, der eine ähnliche Reaktivität wie $\ddot{O}S$ und $C_{18}OCitH_3$ hat. Dazu werden Lösungen von $\ddot{O}S@Fe_3O_4$ und $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ in Toluol verwendet. Diese sind durch die in Kapitel 4.2.1.2 beschriebenen Methoden umfassend charakterisiert worden. Insbesondere sind die Größe der Partikel, der Platzbedarf der Liganden und die Identität und Anbindung der Liganden bekannt.

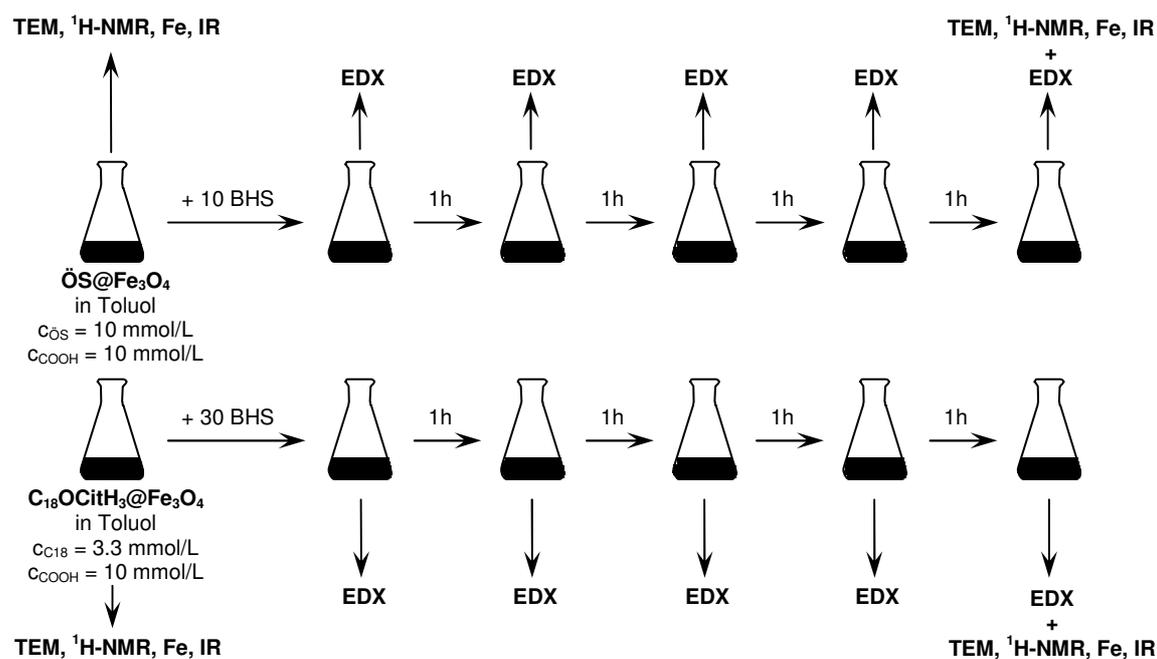


Abb. 4.26 Verlauf des Austauschexperimentes.

5 mL dieser Lösungen werden, wie in Abb. 4.26 schematisch dargestellt, jeweils mit 16-Bromo-hexadecansäure (**BHS**) versetzt. Um für beide Reaktionen gleiche Bedingungen zu schaffen, wird die Menge von **BHS** auf Grundlage der in der Partikellösung enthaltenen Carboxylgruppen berechnet. Es wird ein 10-facher Überschuss an **BHS** gewählt. Die Reaktionen laufen im Gegensatz zu den Fällungsexperimenten im vorherigen Abschnitt in einer Phase ab, und die Bromsubstituenten gestatten eine Identifizierung des Konkurrenzliganden mittels EDX- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Unmittelbar nach der Zugabe von **BHS** und zu jeder vollen Stunde werden Proben von 0.1 mL genommen. Sämtliche Proben werden mehrfach mit wasserfreiem Acetonitril ausgefällt und in Toluol gelöst. Nach drei Reinigungsschritten wird die Toluol-Lösung zur Untersuchung mittels EDX auf einen Silicium-Wafer getropft. Nach Abschluss der Reaktion wird die verbleibende Reaktionslösung ebenfalls mehrfach mit wasserfreiem Acetonitril gefällt und in Toluol aufgenommen. Die aufgereinigten Partikel werden wieder mittels $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektroskopie, TEM und Eisengehaltsbestimmung charakterisiert (vgl. Kap. 4.2.1.2). Abb. 4.27 zeigt die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen. Durch das wiederholte Waschen der Proben mit wasserfreiem Acetonitril wird sichergestellt, dass nur Liganden vermessen werden, die tatsächlich an die Partikel gebunden sind. Da die Probenpräparation zu verschieden großen Probenvolumina führt und somit unterschiedlich viele Partikel vom Elektronenstrahl getroffen werden, wird die Brommenge auf die Menge des detektierten Eisens referenziert.

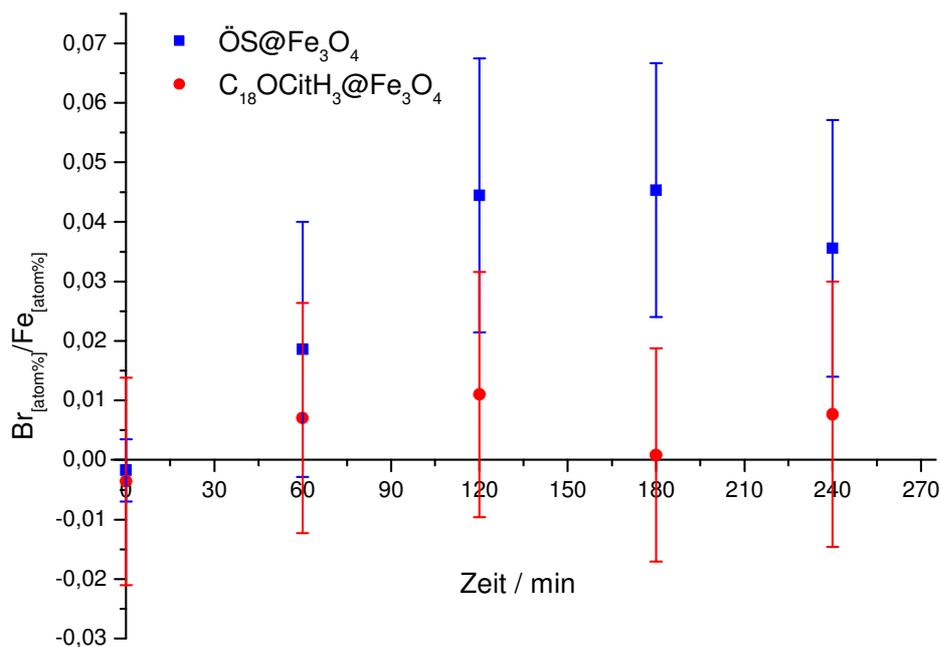


Abb. 4.27 Bestimmung des Bromanteils durch EDX.

Es ist zu erkennen, dass der Bromanteil im Fall von $\text{ÖS@Fe}_3\text{O}_4$ deutlich ansteigt, während er bei $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ etwa bei Null bleibt. Das zeigt, dass der Ligandenaustausch bei $\text{ÖS@Fe}_3\text{O}_4$ stattfindet, während er im Fall von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ fast vollständig ausbleibt. Auf Grund der recht großen Messgenauigkeit der EDX-Spektroskopie können jedoch keine verlässlichen absoluten Zahlenwerte erhalten werden.

Genauere Daten über die Zusammensetzung der Ligandenhülle können durch eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung (vgl. S. 68f) der verbleibenden Reaktionslösung gewonnen werden. Im Fall von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ ist nach der Austauschreaktion kein **BHS** zu detektieren, während Ölsäure zu 80% ausgetauscht wird (Details s. Experimentalteil).

Zusammen mit der Bestimmung des Eisengehalts kann auch der Flächenbedarf der Liganden nach der Austauschreaktion bestimmt werden. In Tab. 4.4 sind die Daten der Partikel nach der Austauschreaktion zusammengefasst.

Tab. 4.4 (Mittlerer) Flächenbedarf A_{Lig} der Liganden, Partikelradius r_p und Molenbruch x der Liganden nach der Austauschreaktion.

	$A_{\text{Lig}} / \text{Å}^2$	$x_{\text{Lig}1}$	x_{BHS}	r_p / nm
$\text{ÖS@Fe}_3\text{O}_4$	29	0.2	0.8	2.6
$\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$	50	1.0	0.0	2.5

In beiden Fällen liegen der Platzbedarf A_{Lig} pro Ligand und der Partikelradius r_p nach dem Austauschexperiment noch in der gleichen Größenordnung wie vor der Reaktion. Der Einbau von **BHS** scheint also nicht durch eine zusätzliche Adsorption, sondern durch eine Ligandensubstitution bedingt zu sein. Um dies weiter zu verifizieren, werden die Bindungseigenschaften zwischen den Liganden und der Partikeloberfläche mittels IR-Spektroskopie untersucht. Den Spektren in Abb. 4.28 ist zu entnehmen, dass sich die Lage und Intensität der Banden im Laufe der Austauschreaktion nicht verändert.

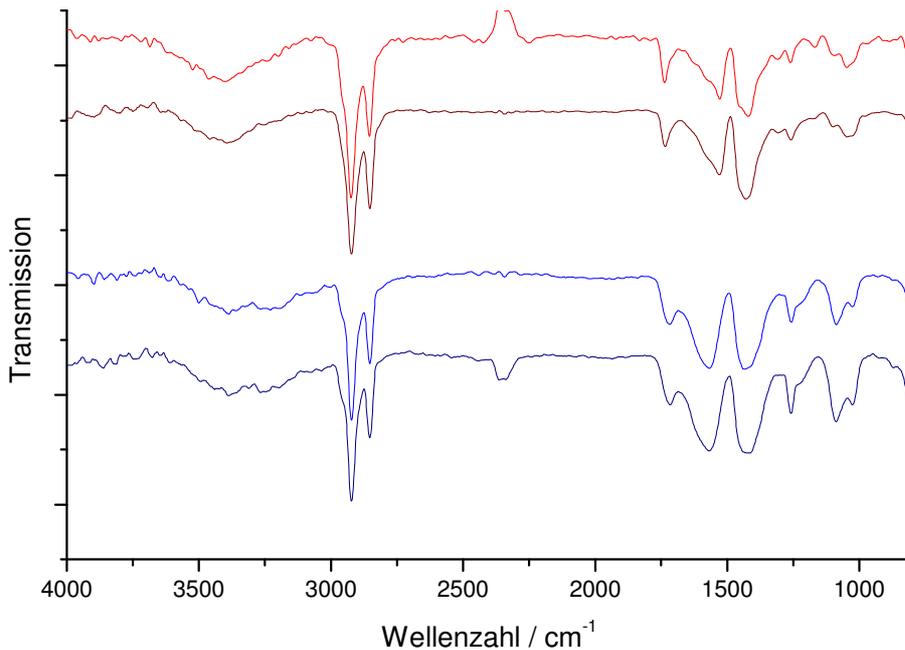


Abb. 4.28 IR-Spektren von $\text{ÖS}@Fe_3O_4$ (vorher: —, nachher: —) und $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ (vorher: —, nachher: —) vor und nach dem Austauschexperiment.

Somit können für die Umsetzungen von $\text{ÖS}@Fe_3O_4$ und $C_{18}OCitH_3@Fe_3O_4$ mit **BHS** folgende Reaktionsgleichungen formuliert werden (Abb. 4.29):

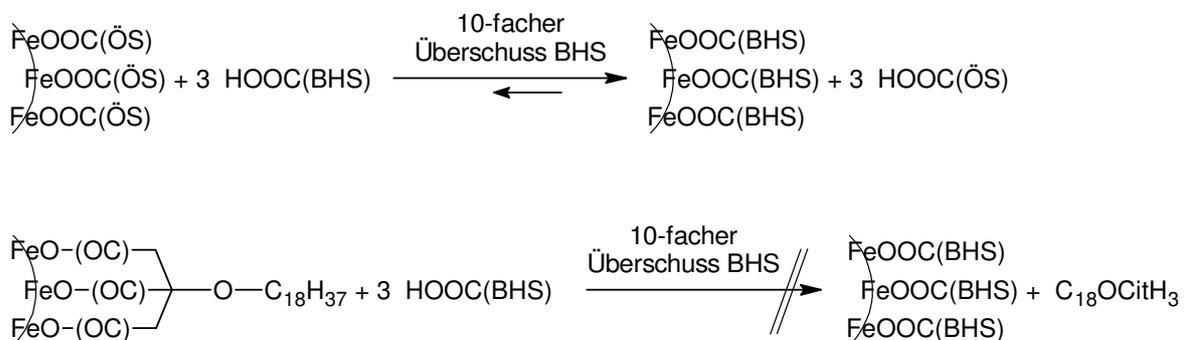


Abb. 4.29 Austausch von Liganden auf der Partikeloberfläche.

Diese Ergebnisse demonstrieren, dass die hier synthetisierten Liganden $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ durch den Chelateffekt zuverlässiger an die Partikeloberfläche von Magnetit-Nanopartikeln binden als eine einfache Säure wie Ölsäure.

4.2.2. Metallische Partikel

Die Erkenntnisse aus den vorherigen Kapiteln zur Stabilisierung von oxidischen Nanopartikeln sollen im Folgenden benutzt werden, um die Anwendbarkeit von $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ für andere Nanopartikel zu untersuchen. Neben oxidischen Nanopartikeln sind solche aus den Metallen Eisen und Cobalt von großem Interesse. Gemäß Tab. 4.1 sind für Partikel aus diesen Materialien viel höhere Magnetisierungen zu erwarten als für oxidische Partikel.

Die gängigste Herstellungsart für diese Partikel ist die Thermolyse der binären Carbonyle (s. Kap. 4.1.1.2). Setzt man statt $\ddot{O}S$, die in den meisten Synthesen verwendet wird, $C_{18}OCitH_3$ oder $C_{22}OCitH_3$ ein, so erhält man Partikel, die nach dem Ausfällen und Zentrifugieren nicht mehr löslich sind. Das deutet in der Regel auf eine unzureichende Bedeckung der Oberfläche mit Liganden hin. Eine Untersuchung der Ligandenhülle mittels 1H -NMR-Spektroskopie (vgl. Kap. 4.2.1.2) zeigt, dass sich die Liganden zersetzt haben (Abb. 4.30).

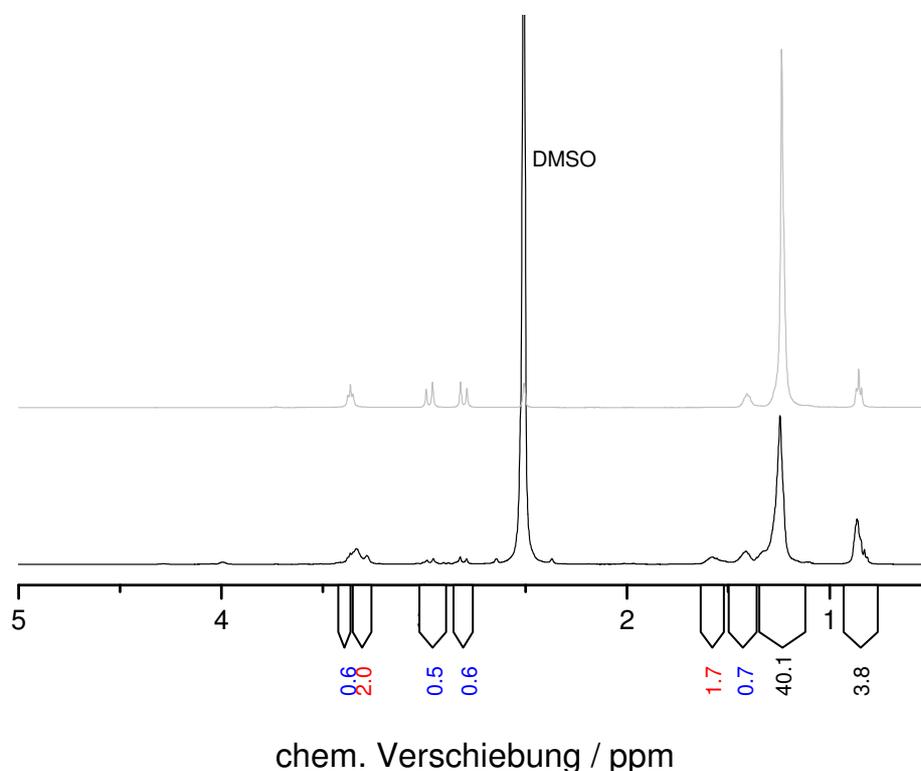


Abb. 4.30 NMR-Spektren der Ligandenhüllen von $C_{18}OCitH_3@Co$ (–) und $C_{18}OCitH_3$ (–) nach dem Auflösen der Partikel in verd. HCl.

Die Signale der Citrat-Kopfgruppe (blau in Abb. 4.30) sind kaum noch vorhanden. Stattdessen sind Signale bei 3.4 und 1.45 ppm zu erkennen (rot in Abb. 4.30), die auf die Bildung eines Alkohols – wahrscheinlich Octadecanol – hindeuten.

Dieses Ergebnis überrascht angesichts der Tatsache, dass $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3$ beim Erhitzen in *o*-Dichlorbenzol nicht zersetzt wird (s. Kapitel 2.3). Die Zersetzung ist also auf die Anwesenheit der Cobaltatome zurückzuführen.

Eine weitere Möglichkeit, $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3$ und $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$ auf metallische Partikel aufzubringen, ist der Ligandenaustausch. Dabei werden zunächst durch Thermolyse Partikel hergestellt, die einen sehr schwach bindenden Liganden tragen. Hier wird Trioctylphosphanoxid (TOPO) verwendet. Nach dem Erkalten wird $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3$ zugegeben, das das TOPO verdrängt und selbst an die Partikeloberfläche bindet.

Die Anwendbarkeit von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3$ für diese Austauschreaktion wird in dieser Arbeit anhand von legierten Fe/Co-Partikeln³⁵ demonstriert (Abb. 4.31).

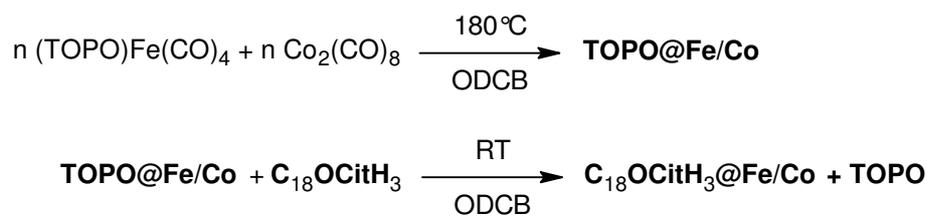


Abb. 4.31 Synthese von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe/Co}$ aus TOPO@Fe/Co .

Die erhaltene Lösung von $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ -Partikeln ist auch nach mehreren Reinigungsschritten durch Ausfällung stabil und kann mittels IR-Spektroskopie untersucht werden (Abb. 4.32).

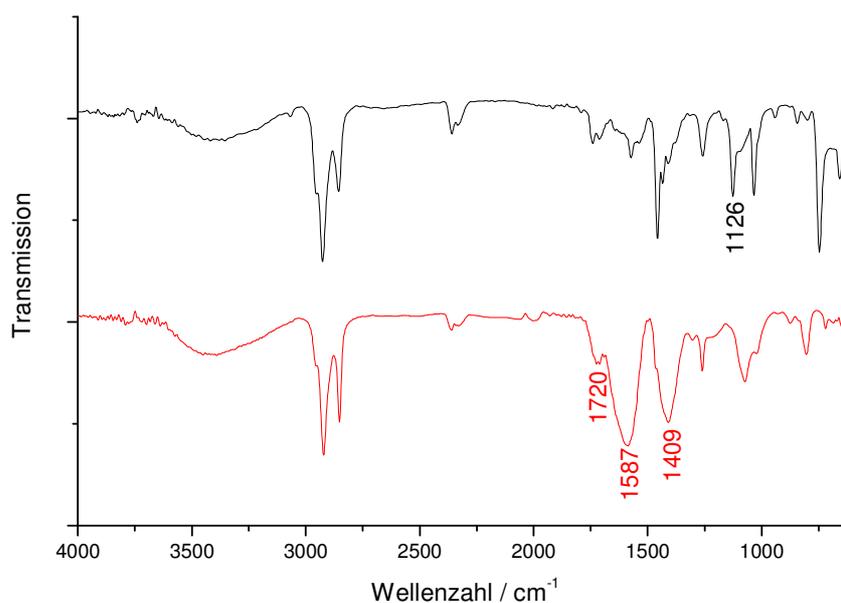


Abb. 4.32 IR-Spektren von TOPO@Fe/Co (—) und $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe/Co}$ (—).

Zum Vergleich ist das Spektrum von **TOPO@Fe/Co** mit angegeben. Das Signal bei 1126 cm^{-1} kann der P=O-Schwingung des **TOPOs** auf der Partikeloberfläche zugeordnet werden.³¹ Dieses scharfe Signal ist im Spektrum von **C₁₈OCitH₃@Fe/Co** nicht vorhanden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Ligandenaustausch vollständig abgelaufen ist, also kein **TOPO** mehr auf der Partikeloberfläche bindet.

Das IR-Spektrum von **C₁₈OCitH₃@Fe** zeigt durch die Banden bei 1587 cm^{-1} und 1409 cm^{-1} deutlich die Anbindung von **C₁₈OCitH₃**. Die Aufspaltung von 179 cm^{-1} deutet wiederum auf eine bidentate verbrückende Geometrie hin, wobei die Aufspaltung größer als bei Magnetitpartikeln ist. Eine monodentate Anbindung kann daher nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die geringe Intensität der Bande bei 1720 cm^{-1} zeigt, dass nur wenige Carboxylatgruppen nicht an die Partikeloberfläche gebunden sind.

Eine mögliche Nebenreaktion beim Ligandenaustausch ist die (teilweise) Auflösung der Partikel durch die Carbonsäure. Dabei würden molekulare Eisen- und Cobaltcarboxylate gebildet, die ggf. ein ähnliches Signalmuster im IR-Spektrum liefern würden. Um nachzuweisen, dass diese Nebenreaktion nicht stattfindet, werden die Partikel transmissionselektronenmikroskopisch untersucht (Abb. 4.33).

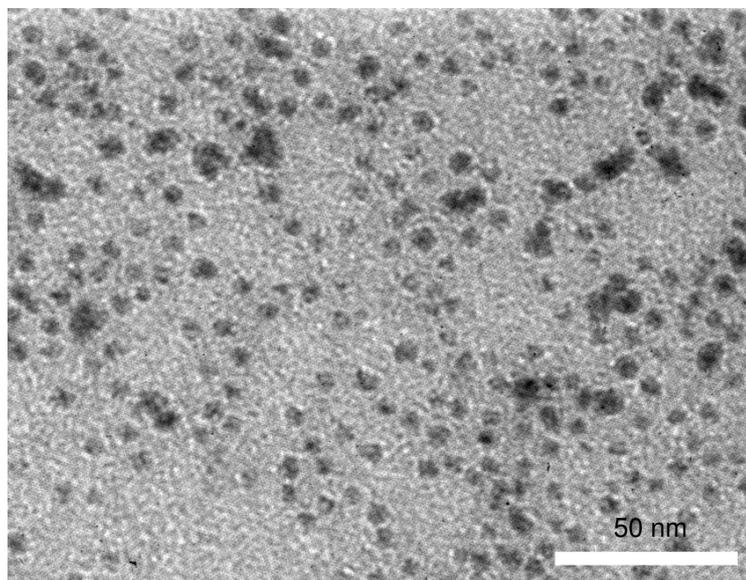


Abb. 4.33 TEM-Aufnahmen von **C₁₈OCitH₃@Fe/Co**.

Abb. 4.33 zeigt deutlich, dass keine Nebenprodukte entstanden sind, die im TEM-Bild als amorpher grauer Untergrund zu erkennen wären. Das lässt darauf schließen, dass die Partikel während der Reaktion unversehrt bleiben und **C₁₈OCitH₃** tatsächlich auf deren Oberfläche bindet.

4.3. Zusammenfassung

Die Tri-Carbonsäuren $C_{18}OCitH_3$ und $C_{22}OCitH_3$ eignen sich gut, um Magnetitpartikel im organischen Medium zu stabilisieren. Dabei können die gleichen Synthesestrategien wie für konventionelle Liganden (z.B. $\ddot{O}S$) verwendet werden.

Mittels einer Kombination von AGM, XRD, TEM, Eisenbestimmung, IR- und 1H -NMR-Spektroskopie konnte der Aufbau der hergestellten Partikel vollständig aufgeklärt werden. Sie bestehen aus einem superparamagnetischen Kern aus Magnetit und einer Ligandenhülle aus dem entsprechenden Liganden. Die Liganden sind als Carboxylat an die Partikeloberfläche gebunden. Dabei ist der bidentate Bindungsmodus die vorherrschende Geometrie.

Im Gegensatz zu Ölsäure kann der Ligand $C_{18}OCitH_3$ nur sehr schwer von der Oberfläche verdrängt werden. Damit erfüllt er die in Kapitel 1 gestellten Anforderungen an einen Liganden zur zuverlässigen Funktionalisierung von Nanopartikeln.

Anhand von legierten Eisen-Cobalt-Partikeln konnte gezeigt werden, dass $C_{18}OCitH_3$ auch für die Stabilisierung von metallischen Partikeln geeignet ist. Allerdings kann es nicht, wie sonst üblich, schon während der Thermolyse zugegeben werden, sondern muss durch einen Ligandenaustausch nachträglich aufgebracht werden.

4.4. Experimententeil

4.4.1. Instrumentelle Analytik:

NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie: siehe Kapitel 2.

Transmissionselektronenmikroskopie: Philips CM100, Beschleunigungsspannung 80 kV; die Proben wurden durch Auftropfen von 2 μ L der kolloidalen Partikellösungen auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz (Grid) der Fa. *PLANO* präpariert. Größenstatistiken werden aus den aufgenommenen TEM-Bildern mit Hilfe der Software *AnalySIS* der Fa. *Soft Imaging Systems* erstellt. Die mittleren Durchmesser und Standardabweichungen entstammen der Anpassung einer Gauss-Funktion.

Röntgenpulverdiffraktometrie: Philips X'Pert Pro MPD. Röntgenquelle: Cu K_α . Die Probe wurde durch Auftropfen von etwa 1 mL der Partikellösung auf eine 15 mm \times 15 mm große Glasplatte hergestellt.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie: Philips CM200 Super Twin mit EDX-Einheit. Eine Lösung der zu untersuchenden Partikel wird tropfenweise auf ein Stück Silicium-Wafer aufgebracht, so dass das Lösungsmittel vollständig verdampft.

Alternating Gradient Magnetometer: AGM der Firma Princeton Measurements Corporation vom Typ MicroMagTM2900. Die Probe wurde durch Auftropfen von 4 μL der kolloidalen Partikellösungen auf ein Stück Silicium-Wafer präpariert.

4.4.2. Chemische Analytik

Qualitative und quantitative Analyse der Liganden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie: 5 mL der zu untersuchenden Partikellösung werden mit 20 mL Diethylether verdünnt und mit 25 mL Salzsäure (2M) versetzt. Das Gemisch wird 2 h bei Raumtemperatur an der Luft gerührt und anschließend 5 mal mit je 10 mL Diethylether extrahiert.

Die vereinigten organischen Fraktionen werden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, mit 25 μL (0.282 mmol) Benzol versetzt und in CDCl_3 , deuteriertem THF oder DMSO zur ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung aufgenommen.

Anhand des Integralverhältnisses zwischen den Signalen des Liganden und der Referenzsubstanz (Benzol) wird gemäß

$$n_{\text{Lig}} = \frac{n_{\text{Benzol}}}{I_{\text{Benzol}} / 6} \quad (16)$$

die Stoffmenge n_{Lig} des enthaltenen Liganden berechnet, wobei n_{Benzol} die Stoffmenge des zugegebenen Benzols und I_{Benzol} das gemessene Integral von Benzol ist. Angegeben ist das Verhältnis des Integrals von Benzol zum Integral einer charakteristischen Gruppe des Liganden und die daraus resultierende Menge n_{Lig} und m_{Lig} des Liganden.

Bei Proben die mehr als einen Liganden enthalten, wird über das Integralverhältnis charakteristischer Signale der Anteil der einzelnen Liganden bestimmt.

Eisenbestimmung: Die Partikel werden, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, aufgelöst und mit Diethylether extrahiert. Die verbleibende wässrige Phase wird mit 2 mL konzentrierter Salpetersäure aufgeköcht und mit konzentrierter Salzsäure so lange eingedampft, bis keine nitrosen Gase mehr entstehen. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 2.5 gebracht und auf 100 mL aufgefüllt. Je 20 mL dieser Lösung werden mit Titriplex(III)[®] (0.01M) gegen 5-Sulfosalicylsäure bis zur vollständigen Entfärbung titriert. Angegeben ist der

durchschnittliche Verbrauch an Titriplex(III)[®] und die Eisenmenge n_{Fe} und m_{Fe} in der ganzen Probe (= 5 mL der Partikellösung).

Platzbedarf: Aus der Ligandenmenge n_{Lig} , dem Eisengehalt m_{Fe} und dem Partikelradius r_p kann gemäß Gleichung (7) der Platzbedarf A_{Lig} eines Liganden auf der Partikeloberfläche berechnet werden.

$$A_{Lig} = \frac{4.14}{N_A \rho_{Fe_3O_4}} \cdot \frac{m_{Fe}}{r_p n_{Lig}}, \quad (7)$$

Darin ist N_A die Avogadrokonstante und $\rho_{Fe_3O_4}$ die Dichte von Magnetit.

Bestimmung der Oxidationsstufen von Eisen: 2 mL der zu untersuchenden Partikellösung werden unter Schutzgas mit 1 mL entgastem Wasser und 1 mL konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 5 min ist die schwarze Färbung verschwunden. Die klare, gelbe wässrige Phase wird in zwei Teile geteilt. Ein Teil wird mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II), der andere mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III) versetzt. Ein blauer Niederschlag bei der Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(II) zeigt die Anwesenheit von Eisen(III) an (Berliner Blau). Entsteht bei Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(III) ein blauer Niederschlag, ist Eisen(II) in der Probe enthalten (Turnbulls-Blau).

4.4.3. **C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄, C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄, ÖS@Fe₃O₄**

0.3 g (2.3 mmol) Eisen(II)-chlorid werden in 23 mL entgastem Wasser gelöst und auf 80°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden nacheinander 1.16 g (4.3 mmol) Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat und 12 mL einer 25%-igen wässrigen Ammoniaklösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 40 min bei 80°C unter Schutzgas gerührt und anschließend im Eisbad auf 0°C gekühlt.

Zu dieser gekühlten Lösung werden an der Luft 40 mL Diethylether und 1.1 mmol (für **C₁₈OCitH₃** und **C₂₂OCitH₃**) bzw. 3.3 mmol (für **ÖS**) des entsprechenden Liganden gegeben. Das Gemisch wird mit konzentrierter und verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von 4.5 gebracht. Zur Überprüfung des pH-Wertes wird eine kleine Probenmenge entnommen und zentrifugiert. Der pH-Wert wird von der klaren wässrigen Phase bestimmt. Nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes wird das Gemisch für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wird die etherische Phase abdestilliert. Die Partikel werden mit einem Magneten am Kolbenrand gesammelt und die überstehende wässrige Lösung wird

abgegossen. Nachdem das Rohprodukt einmal mit Wasser und zweimal mit Methanol gewaschen worden ist, wird es in 40 mL Toluol aufgenommen. Diese Lösung wird zentrifugiert. Die unlöslichen Bestandteile werden verworfen.

Zur weiteren Aufreinigung wird die Partikellösung mit der doppelten Menge Acetonitril versetzt, geschüttelt und erneut zentrifugiert. Das klare Zentrifugat wird verworfen, während der erhaltene Feststoff in Toluol gelöst wird.

ÖS@Fe₃O₄

TEM $r_p = (2.6 \pm 0.4)$ nm.

Fe-Titration Verbrauch EDTA (0.01M) = 8.7 mL; $m_{Fe} = 24.3$ mg, $n_{Fe} = 0,43$ mmol.

¹H-NMR^a (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 0.84 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, -CH₃), 1.29 (m, 18H, -CH₂-), 1.61 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, -CH₂-CH₂-COOH), 1.99 (m, 2H, -CH₂-HC=CH-CH₂-), 2.32 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, -CH₂-COOH), 5.32 (m, 2H, -HC=CH-), 12.40 (s, 1H, COOH).

Integralverhältnis Bz/ÖS_{-CH₃} = 33.2 / 3; $m_{\text{ÖS}} = 14.1$ mg, $n_{\text{ÖS}} = 50.09 \cdot 10^{-3}$ mmol.

Platzbedarf $A_{Lig} = 25 \text{ \AA}^2$.

IR ν [cm⁻¹] = 3398 (s), 3002 (vw, =C-H Val.), 3922 (vs, -C-H Val.), 2851 (vs, -C-H Val.), 1736 (m, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1635 (w, -C=C Val.), 1525 (s, FeOOC- Val_{as}), 1410 (vs, FeOOC- Val_s), 1260 (w, -C-O Val. {Ether}), 1052 (m), 968 (vw, =C-H Def.).

C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄

TEM $r_p = (2.8 \pm 0.5)$ nm.

Fe-Titration Verbrauch EDTA (0.01M) = 2.4 mL; $m_{Fe} = 6.9$ mg, $n_{Fe} = 0.12$ mmol.

¹H-NMR^a (500 MHz, [D₆] DMSO): δ [ppm] = 0.85 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, -CH₃), 1.23 (m, 30H, -CH₂-), 1.40 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 2.80 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 2.97 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.36 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, O-CH₂-), 12.48 (s, 3H, COOH).

Integralverhältnis Bz/C₁₈OCitH₃-CH₃ = 208.3 / 3; $m_{C18} = 3.6$ mg, $m_{C18} = 8.12 \cdot 10^{-3}$ mmol.

Platzbedarf $A_{Lig} = 40 \text{ \AA}^2$.

^a Spektrum der Liganden nach Auflösung der Partikel und anschließender Extraktion der organischen Bestandteile

IR ν [cm^{-1}] = 3409 (s), 2920 (vs, -C-H Val.), 2851 (vs, -C-H Val.), 1716 (w, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1571 (s, FeOOC- Val_{as}), 1404 (vs, FeOOC- Val_s), 1260 (w, -C-O Val. {Ether}), 1088 (m), 1020 (m).

C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄

XRD 2θ [°] (Netzebene) = 30.16 (220), 35.45 (311), 43.31 (400), 53.51 (422), 57.09 (333), 62.81 (440), 89.85 (731).

Ox.-Stufen Fe^{II} und Fe^{III}.

AGM $M_s = 156 \text{ emu/cm}^3$.

TEM $r_p = (2.4 \pm 0.5) \text{ nm}$.

Fe-Titration Verbrauch EDTA (0.01M) = 7.6 mL; $m_{Fe} = 21.2 \text{ mg}$, $n_{Fe} = 0.38 \text{ mmol}$.

¹H-NMR^a (500 MHz, [D₈] THF): δ [ppm] = 1.29 (m, 34H, -CH₂-), 1.48 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 2.04 (m, 2H, H₂C=CH-CH₂-), 2.95 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.15 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.44 (t, 2H, ³J_{H,H} = 5.6 Hz, O-CH₂-), 4.93 (m, 2H, H₂C=CH-), 5.78 (m, 1H, H₂C=CH-), 11.01 (s, 3H, COOH).

Integralverhältnis Bz/C₂₂OCitH_{3-CH₂-} = 49.4 / 2; $m_{C22} = 17.09 \text{ mg}$, $n_{C22} = 34.27 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$.

Platzbedarf $A_{Lig} = 35 \text{ \AA}^2$.

IR ν [cm^{-1}] = 3392 (s), 2972 (vw, =C-H Val.), 2919 (vs, -C-H Val.), 2849 (vs, -C-H Val.), 1715 (w, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1638 (=C-H Val.), 1565 (s, FeOOC- Val_{as}), 1406 (vs, FeOOC- Val_s), 1258 (w, -C-O Val. {Ether}), 1083 (m), 1018 (m), 907 (=C-H Def.).

4.4.4. Fällungsreihen

300 mg Partikel (ÖS@Fe₃O₄ oder C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄) werden in 5 ml Toluol gelöst. Der folgende Fällungszyklus wird 6 mal nacheinander durchgeführt:

Die Toluollösung wird mit 20 mL Ethanol bzw. Acetonitril (ggf. unter Zusatz von 0.2 mL Wasser) versetzt und 3 min intensiv geschüttelt. Anschließend wird die Suspension 5 min zentrifugiert. Der Niederschlag wird in 5 mL Toluol gelöst.

Zur Untersuchung der Zentrifugate werden diese einzeln im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und in 2 mL THF aufgenommen. Diese Lösungen werden IR-spektroskopisch untersucht.

^a s. Seite 90.

4.4.5. Austauschexperimente mit 16-Bromohexadecansäure (BHS)

5 mL einer Lösung von $\text{ÖS@Fe}_3\text{O}_4$ oder $\text{C}_{18}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ in Toluol, die 0.05 mmol Carboxylgruppen enthalten, werden mit 167 mg (0.5 mmol) **BHS** versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Unmittelbar danach und nach 1, 2, 3 und 4 h werden je 0.1 mL entnommen.

Nach 4 h wird das Reaktionsgemisch mit 20 mL wasserfreiem Acetonitril versetzt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird verworfen, und der Feststoff wird dreimal mit je 10 mL Acetonitril gewaschen, anschließend im Vakuum getrocknet und in 25 mL Diethylether aufgenommen. Diese Lösung wird mittels IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, TEM und Eisenbestimmung charakterisiert.

Die während der Reaktion entnommenen Proben werden unmittelbar nach der Entnahme mit 1 mL Acetonitril gefällt, zentrifugiert, dekantiert und dreimal mit je 0.5 mL Acetonitril gewaschen. Anschließend werden sie in 0.1 mL Toluol gelöst. Diese Lösungen werden mittels IR- und EDX-Spektroskopie untersucht.

ÖS@Fe₃O₄ nach dem Austausch

TEM $r_p = (2.6 \pm 0.5) \text{ nm}$.

Fe-Titration Verbrauch EDTA (0.01M) = 7.4 mL; $m_{\text{Fe}} = 20.7 \text{ mg}$, $n_{\text{Fe}} = 0.37 \text{ mmol}$.

$^1\text{H-NMR}^a$ **ÖS**: (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 0.84$ (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.29 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), 1.99 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-HC=CH-CH}_2-$), 2.32 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-COOH}$), 5.32 (m, 2H, $-\text{HC=CH-}$), 12.40 (s, 1H, COOH).

Integralverhältnis $\text{Bz/ÖS}_{-\text{CH}=\text{CH}-} = 58.4/0.5$; $m_{\text{ÖS}} = 2.07 \text{ mg}$, $n_{\text{ÖS}} = 7.33 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$.

BHS: (500 MHz, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 1.29$ (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 1.64 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$), 1.86 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$), 2.36 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-COOH}$), 3.41 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-Br}$), 12.40 (s, 1H, COOH).

Integralverhältnis $\text{Bz/BHS}_{-\text{CH}_2-} = 58.4/2$; $m_{\text{BHS}} = 9.72 \text{ mg}$, $n_{\text{BHS}} = 29.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$.

Anteil **BHS** 80%.

Platzbedarf $A_{\text{Lig}} = 29 \text{ \AA}^2$.

IR $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3398$ (s), 3002 (vw, =C-H Val.), 3922 (vs, -C-H Val.), 2851 (vs, -C-H Val.), 1736 (m, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1635 (w, -C=C Val.),

^a s. Seite 90

1525 (s, FeOOC- Val_{as}), 1410 (vs, FeOOC- Val_s), 1260 (w, -C-O Val. {Ether}), 1052 (m), 968 (vw, =C-H Def.).

C₁₈OCitH₃@Fe₃O₄ nach dem Austausch

TEM $r_p = (2.5 \pm 0.4)$ nm.

Fe-Titration Verbrauch EDTA (0.01M) = 7.09 mL; $m_{Fe} = 19.81$ mg, $n_{Fe} = 0.35$ mmol.

¹H-NMR^a (500 MHz, [D₆] DMSO): δ [ppm] = 0.85 (t, 3H, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, -CH₃), 1.23 (m, 30H, -CH₂-), 1.40 (quint, 2H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, -O-CH₂-CH₂-), 2.80 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 2.97 (d, 2H, ²J_{H,H} = 15.7 Hz, -CH₂-COOH), 3.36 (t, 2H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, O-CH₂-), 12.48 (s, 3H, COOH).

Integralverhältnis Bz/C₁₈OCitH_{3-CH₃} = 80.4/3; $m_{C18} = 9.4$ mg, $n_{C18} = 21.04 \cdot 10^{-3}$ mmol.

Anteil **BHS** 0%.

Platzbedarf $A_{Lig} = 50 \text{ \AA}^2$.

IR ν [cm⁻¹] = 3409 (s), 2920 (vs, -C-H Val.), 2851 (vs, -C-H Val.), 1716 (w, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1571 (s, FeOOC- Val_{as}), 1404 (vs, FeOOC- Val_s), 1260 (w, -C-O Val. {Ether}), 1088 (m), 1020 (m).

4.4.6. C₁₈OCitH₃@Fe/Co

Die Synthese wird unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Reagenzien und Geräte werden entsprechend vorbehandelt.

0.17 g (0.3 mmol) Fe₃(CO)₁₂ und 0.5 g (1.3 mmol) **TOPO** werden bei RT 30 min in 5 mL *o*-Dichlorbenzol gerührt. Anschließend werden 0.15 g (0.3 mmol) Co₂(CO)₈ hinzugefügt. Diese Lösung wird nach 10 min schnell in 20 mL siedendes *o*-Dichlorbenzol injiziert. Das Reaktionsgemisch wird 25 min refluxiert und anschließend auf RT abgekühlt.

Von dieser Lösung werden 0.5 mL entnommen und mit 1 mL Acetonitril versetzt. Das Gemisch wird zentrifugiert, das entstehende grüne Zentrifugat wird verworfen und der schwarze Niederschlag wird mit einer Lösung von 5 mg (0.01 mmol) **C₁₈OCitH₃** in 0.5 mL *o*-Dichlorbenzol aufgenommen und 10 min intensiv geschüttelt. Danach werden die Partikel ein weiteres Mal ausgefällt und in der Ligandenlösung aufgenommen. Nach dem dritten Zentrifugationszyklus werden die Partikel in 0.5 mL *o*-Dichlorbenzol gelöst.

TEM $r_p = (3.2 \pm 0.4)$ nm.

^a s. Seite 90.

IR ν [cm^{-1}] = 3417 (s), 2922(vs, -C-H Val.), 2852 (vs, -C-H Val.), 1722 (w, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1587 (s, MOOC- Val_{as}), 1409 (vs, FeOOC-Val_s), 1261 (w, -C-O Val. {Ether}), 1074 (m), 1020 (m), 907 (=C-H Def.).

4.5. Literatur

- ¹ a) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4714; b) A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242.
- ² V. K. LaMer, R. H. Dinegar *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847.
- ³ K. Wojczykowski, *Dissertation*, Universität Bielefeld,
- ⁴ S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989.
- ⁵ a) F. Fiévet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, *14*, 29; b) F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1989**, *32/33*, 198; c) G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 259; d) P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1032; e) F. Bonet, V. Delmas, S. Grugeon, R. H. Urbina, P. Y. Silvert, K. Tekaia-Elhassien, *Nanostr. Mater.* **1999**, *11*, 1277.
- ⁶ M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- ⁷ A. Cassius, *De Extremo Illo Et Perfectissimo Naturae Opificio Ac Principe Terraenorum Sidere Auro*. Wolffus, Hamburg **1685**.
- ⁸ J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- ⁹ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801.
- ¹⁰ V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, *291*, 2115.
- ¹¹ T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12798.
- ¹² G. Schmid (Hrsg), *Clusters and Colloids* VCH-Verlag, Weinheim, **1994**, 459.
- ¹³ P. Dallas, A. B. Bourlinos, D. Niarchos, D. Petridis, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 4996.
- ¹⁴ M. G. Bawndei, D. P. Dinega, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1906.
- ¹⁵ M. Ritter, W. Weiss, *Surf. Sci.* **1999**, *432*, 81.
- ¹⁶ K. Wegner, S. E. Pratsinis, M. Köhler in *Chemische Technik – Prozesse und Produkte*, Vol. 5 (Eds: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**, 821.
- ¹⁷ H.J. Rösler, *Lehrbuch der Mineralogie* Vol. 5, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1991**.
- ¹⁸ C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Vol. 12, R. Oldenbourg Verlag, München, **1999**, 501.
- ¹⁹ B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Vol. 3, Addison-Wesley Publishing Company, **1967**.
- ²⁰ Nach X. Battle, M. G. del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Görnert, E. Sinn, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 3333 und J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-G. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891-895. Die thermische Ummagnetisierung ist ein statistischer Prozess. Je nach Beobachtungszeitraum kommt man also auf unterschiedliche Durchmesser D_{sp} . Hier ist eine typische Messzeit von 100 s vorausgesetzt.
- ²¹ a) A. Hütten, D. Sudfeld, I. Ennen, G. Reiss, W. Hachmann, U. Heinzmann, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas, *J. Biotech.* **2004**, *112*, 47; b) E. Wohlfarth, *Ferromagnetic Materials*, Vol. 2, North Holland Publishing Company, Amsterdam, **1980**; c) B. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, **1972**; d) G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca, M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 3520; e) H. Yang, C. M. Sheng, Y. K. Su, T. Z. Yang, H. J. Gao, Y. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4729.
- ²² K. Kopitzki, *Einführung in die Festkörperphysik*, Vol. 2, Teubner-Verlag, Stuttgart, **1989**, 201.

- ²³ I. Ennen, *Charakterisierung von Cobalt-Nanopartikeln und Untersuchungen zur Herstellung granularer Strukturen* Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2003**.
- ²⁴ K. S. Wilson, J. D. Goff, J. S. Riffle, L. A. Harris, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 200.
- ²⁵ R. Fischer, H. Reissig, J. Bach, W. Gawlick, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1990**, *18*, 363.
- ²⁶ Dawson, R.M.C. *Data for Biochemical Research* Clarendon Press, Oxford, **1959**.
- ²⁷ Wegen der Unlöslichkeit in Wasser kann kein pK_S -Wert angegeben werden. Zum Vergleich dient der Wert für Essigsäure aus N. Wiberg (Hrsg.) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* Walter de Gruyter, Berlin, **1995**
- ²⁸ W. Deer, R. Howie, J. Zussman, *Rock Forming Minerals* **1961**, *5*, 73.
- ²⁹ M. E. Fleet, *Acta Crystallogr. Sec. B* **1981**, *37*, 917.
- ³⁰ H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie* VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- ³¹ K. Woiczynski, *Untersuchungen zur Synthese und Stabilisierung metallischer Nanopartikel* Dissertation, Universität Bielefeld, **2006**.
- ³² a) P. Dallas, A. B. Bourlinos, D. Niarchos, D. Petridis, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 4996; b) A. L. Willis, N. J. Turro, S. O'Brien, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5970; c) Y. Y. Liang, L.-M. Zhang, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1480; d) G. Kataby, M. Cojocaru, R. Prozorov, A. Gedanken, *Langmuir* **1999**, *15*, 1703.
- ³³ a) A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3226; b) A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Petridis, *J. Mater. Sci.* **2006**, 5250.
- ³⁴ M. De Cuyper, M. Joniau, *Langmuir* **1991**, *7*, 647.
- ³⁵ D. Sudfeld, I. Ennen, A. Hütten, U. Golla-Schindler, H. Jaksch, G. Reiss, D. Meißner, K. Wojczykowski, P. Jutzi, W. Saikaly, G. Thomas *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, *293*, 151.

REAKTIONEN AUF DER PARTIKELOBERFLÄCHE

5. Reaktionen auf der Partikeloberfläche	99
5.1. Theorie.....	99
5.1.1. Methoden zur Funktionalisierung.....	99
5.1.2. Hydrosilylierung.....	99
5.2. Ergebnisse.....	101
5.2.1. Hydrosilylierung von 1-Octadecen.....	101
5.2.2. Hydrosilylierung von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3@Fe_3O_4$	102
Ligandenanbindung (IR).....	102
Partikelgröße und Morphologie (TEM)	102
Oberflächenbelegung (NMR und Eisenbestimmung)	103
5.3. Zusammenfassung	104
5.4. Experimentalteil.....	104
5.4.1. Instrumentelle Analytik	104
5.4.2. Chemische Analytik	104
5.4.3. Triethyl(octadecyl)silan ($\text{Et}_3\text{SiC}_{18}$).....	104
5.4.4. 2-[22-(Triethylsilyl)-Dokosyloxy]propan-1,2,3-tricarbonsäure stabilisierte Magnetit-Partikel ($\text{Et}_3\text{SiC}_{22}\text{OCitH}_3@Fe_3O_4$)	105
5.5. Literatur	107

5. Reaktionen auf der Partikeloberfläche

5.1. Theorie

5.1.1. Methoden zur Funktionalisierung

Die bisherigen Ansätze, Nanopartikel auf der Oberfläche mit funktionellen Gruppen zu versehen, können in zwei generelle Vorgehensweisen unterteilt werden. Zum einen können vorhandene Liganden durch andere ausgetauscht werden, die die gewünschte funktionelle Gruppe tragen.¹ Zum anderen lassen sich an der Ligandenhülle chemische Reaktionen durchführen, in deren Verlauf die funktionellen Gruppen eingeführt werden. Einfache Reaktionen sind dabei bereits bekannt: An ω -bromoalkyl-funktionalisierten Nanopartikeln^a ist eine nukleophile Substitution mit primären Aminen durchgeführt worden.² ω -Carboxyalkyl-funktionalisierte Partikel sind mit primären Aminen kondensiert worden.³ Nanopartikel, die einen Aktivester am Ende der Liganden tragen, sind mit Grignard-Verbindungen erfolgreich umgesetzt worden.⁴ Eine interessante Reaktion ist auch die oxidative Spaltung von Ölsäure an der Doppelbindung.⁵ Dabei wird an Stelle der Doppelbindung eine Carboxylgruppe eingeführt.

Diese Reaktionen werden aber an Liganden vorgenommen, deren zuverlässige Bindung an die Partikel nicht gewährleistet ist. In diesem Kapitel wird daher gezeigt, dass $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$, dessen zuverlässige Anbindung im Verlauf dieser Arbeit bewiesen wurde, ein geeignetes Substrat für Reaktionen auf der Partikeloberfläche ist.

5.1.2. Hydrosilylierung

$\text{C}_{22}\text{OCitH}_3@Fe_3O_4$ eignet sich auf Grund seiner Doppelbindung für Additionsreaktionen. Eine der bekanntesten Reaktionen in diesem Zusammenhang ist die Hydrosilylierung. Da die direkte Addition eines Silans an eine C-C Doppelbindung symmetrieverboten ist, muss sie über mehrere Einzelschritte verlaufen. Dazu wird der Reaktion ein Katalysator aus der 10. Gruppe (meist Platin) zugesetzt.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist Gegenstand vieler Untersuchungen. Der zunächst postulierte Chalk-Harrod-Mechanismus basiert auf der oxidativen Addition eines Silans an das Metallzentrum, gefolgt von einer Insertion des präkoordinierten Olefins in die Metall-

^a Diese Bezeichnung soll ausdrücken, dass die Partikel mit Liganden umgeben sind, die an dem Ende, das nicht an die Partikeloberfläche bindet, eine Bromogruppe tragen.

Si-Bindung und der reduktiven Eliminierung des Alkylsilans.⁶ Die Detektion von kolloidalem Platin nach der Reaktion hat jedoch zu der Meinung geführt, dass die Katalysatoren zunächst zu elementarem Platin reagieren, das in kolloidaler Form die Reaktion katalysiert.⁷ Neuere Untersuchungen legen dagegen den Schluss nahe, dass das kolloidale Platin erst nach der Reaktion gebildet wird und die katalytisch aktive Spezies ein monomerer Pt-Komplex ist.⁸ Dieser Mechanismus ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die katalytische Spezies unabhängig vom eingesetzten Präkatalysator gebildet wird.

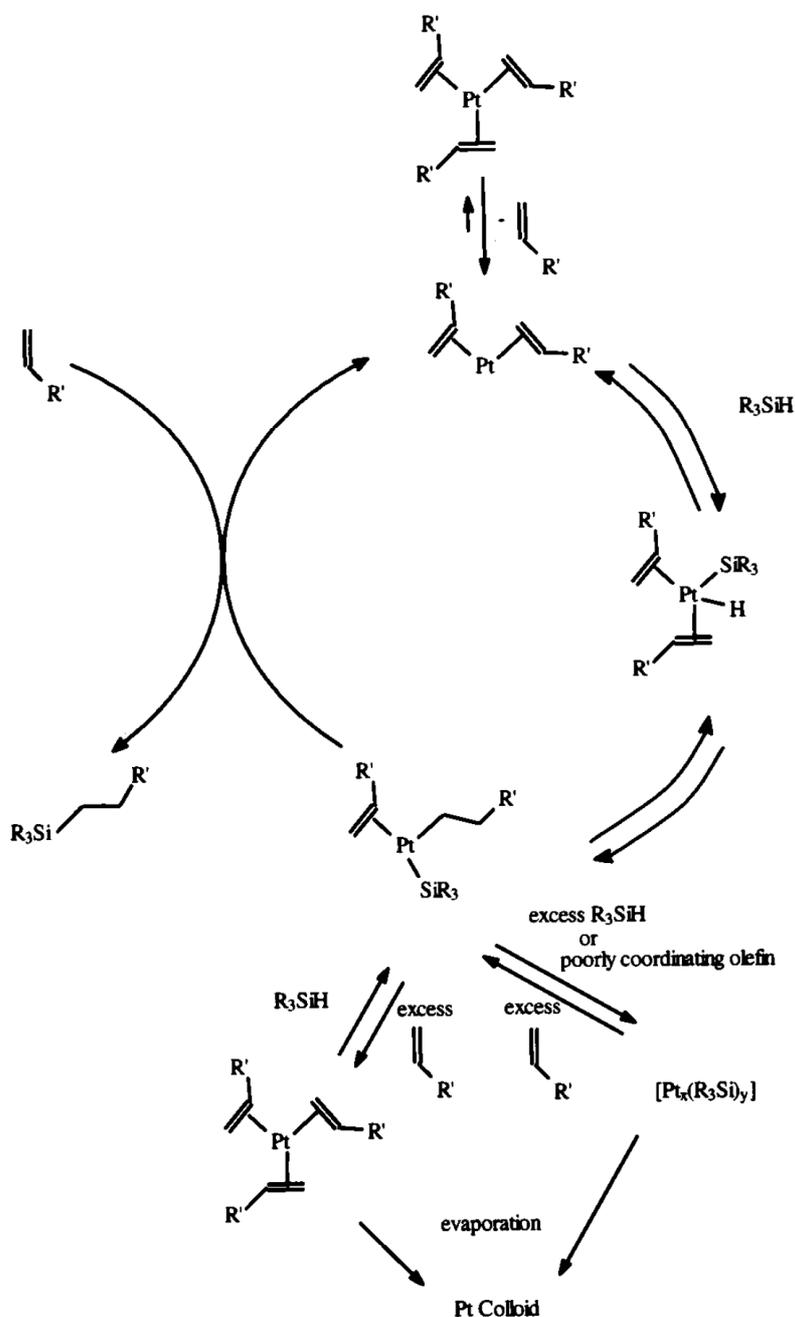


Abb. 5.1 Mechanismus der Hydrosilylierung eines endständigen Alkens.⁸

Ein homogener monomerer Katalysator ist für die Hydrosilylierung von $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ unerlässlich, weil die Reaktion zwischen zwei festen Phasen einen sehr langsamen Verlauf erwarten lässt. Die Stoßfrequenz zwischen dem partikulären Katalysator und $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ wäre für eine effektive Reaktion viel zu gering. Unter diesem Gesichtspunkt kann die Durchführbarkeit der Hydrosilylierung an $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ als Indikator dafür angesehen werden, ob die katalytisch aktive Spezies tatsächlich ein monomerer Komplex ist.

5.2. Ergebnisse

$C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ kann durch Hydrosilylierung an der Doppelbindung weiter funktionalisiert werden. Die erhaltenen Partikel werden mit den in Kapitel 4 beschriebenen Verfahren mittels IR-Spektroskopie, TEM, Eisenbestimmung und quantitativer 1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert und mit den Hydrosilylierungsprodukten eines einfachen Alkens verglichen.

5.2.1. Hydrosilylierung von 1-Octadecen

Die Hydrosilylierung wird bei $-10^\circ C$ in Toluol durchgeführt. Als Katalysator wird eine 0.1 molare Lösung von Tris-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-bis-Pt(0) in Xylol (Karstedt-Katalysator) verwendet. Mittels 1H -NMR-Spektroskopie wird die Produktverteilung aufgeklärt (Abb. 5.2).

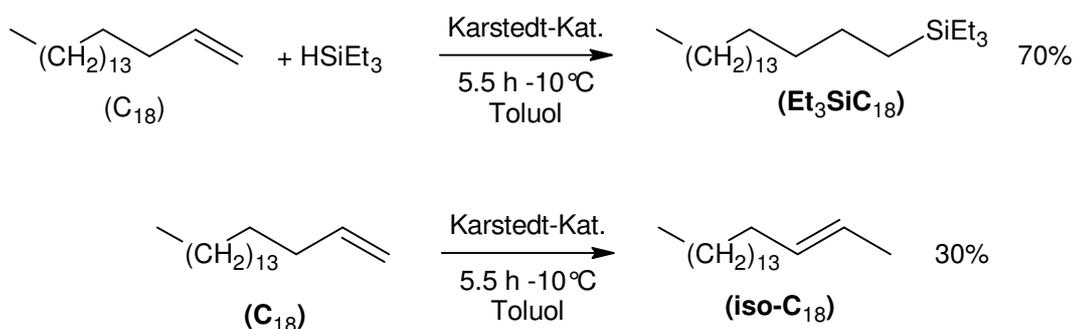


Abb. 5.2 Hydrosilylierung von 1-Octadecen mit Triethylsilan und die Umlagerung der terminalen Doppelbindung.

Die Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von etwa 70%. Es bleibt kein Edukt zurück, jedoch findet zu etwa 30% eine Umlagerung der terminalen Doppelbindung statt. Dies ist eine häufige Nebenreaktion für wenig reaktive Silane wie Trialkylsilane.^{7c}

5.2.2. Hydrosilylierung von $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$

$C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ wird in Gegenwart des Karstedt-Katalysators^a mit Triethylsilan umgesetzt. Dabei werden die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Modellreaktion gewählt.

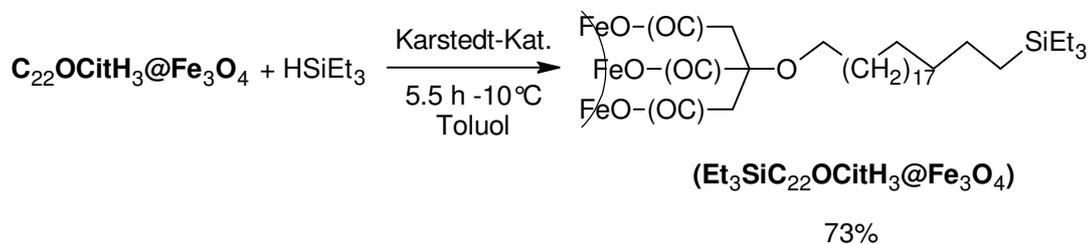


Abb. 5.3 Hydrosilylierung von $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$.

LIGANDENANBINDUNG (IR)

Das IR-Spektrum von $Et_3SiC_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ zeigt im Bereich der Carboxylschwingungen keine Veränderung im Vergleich zu $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Art der Anbindung nicht ändert. Die Reaktion an der Doppelbindung kann durch das Verschwinden der charakteristischen =C-H Deformationsschwingung bei 914 cm^{-1} nachgewiesen werden. Ob es sich dabei tatsächlich um die Bildung einer C-Si Bindung handelt, kann mittels IR-Spektroskopie nicht bestimmt werden, da die entsprechenden Banden vom Signal des Magnetits verdeckt werden.

PARTIKELGRÖSSE UND MORPHOLOGIE (TEM)

Abb. 5.4 zeigt eine repräsentative TEM-Aufnahme von $Et_3SiC_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$. Es sind hauptsächlich sphärische Partikel zu erkennen. Die Auswertung von deren Partikelradien liefert einen mittleren Radius von 2.4 nm.

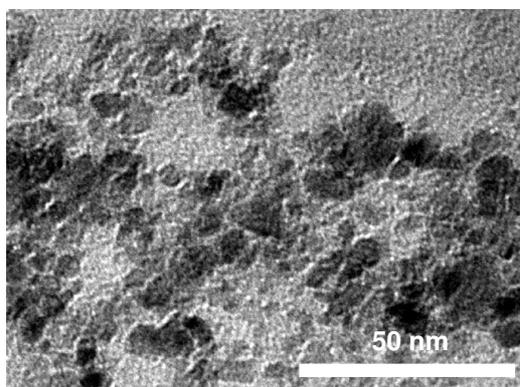


Abb. 5.4 TEM-Aufnahme von $Et_3SiC_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$.

^a Der Karstedt-Katalysator ist eine Lösung eines Pt(0)-Komplex von 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan in Xylol.

Des Edukt $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ weist ebenfalls einen mittleren Partikeldurchmesser von 2.4 nm auf. Daraus kann geschlossen werden, dass der Partikelkern während der Hydrosilylierung nicht verändert wird: Sowohl Größe als auch Form der Partikel bleiben erhalten.

OBERFLÄCHENBELEGUNG (NMR UND EISENBESTIMMUNG)

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum des etherischen Extraktes, das nach der Auflösung der Partikel mit verdünnter Salzsäure erhalten wird (vgl Kap. 4.2.1.2), kann die Produktverteilung der Hydrosilylierung von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ bestimmt werden. Es zeigt sich eine vergleichbare Verteilung, wie sie schon bei der oben beschriebenen Vergleichsreaktion gefunden worden ist. Zu 73% wird das gewünschte Produkt $\text{Et}_3\text{SiC}_{22}\text{OCitH}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ erhalten, die Umlagerung zu 2-(Dokos-20-enyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure ($\text{iso-C}_{22}\text{OCitH}_3$) tritt mit einer Ausbeute von 18% auf. Die restlichen 9% verbleiben als Edukt ($\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$) in der Reaktionslösung.

Die Fixierung der Liganden auf der Partikeloberfläche verlangsamt also offenbar die Reaktion etwas, so dass mehr Edukt zurückbehalten wird. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Reaktion nicht im ganzen Lösungsmittelvolumen stattfinden kann, wie dies bei der Hydrosilylierung von 1-Octadecen der Fall ist. Vielmehr findet die Reaktion nur in dem kleinen Volumen um die Partikel herum statt. Silan- und Katalysatormoleküle, die sich in den nicht reaktiven Bereichen des Lösungsmittels befinden, müssen erst zur Partikeloberfläche diffundieren, um dort zu reagieren. Die Reaktionspfade sind aber vergleichbar, weil außer der Verschiebung der Doppelbindung keine weiteren Nebenreaktionen beobachtet werden und die erhaltenen Produkte im gleichen Verhältnis zueinander auftreten, wie dies in der Vergleichsreaktion der Fall ist.

Wie eingangs erläutert, wäre für einen heterogenen Katalysator eine sehr viel deutlichere Reaktivitätsminderung zu erwarten gewesen. Die hier beschriebenen Ergebnisse zur Hydrosilylierung von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ können also als Indiz für einen homogenen Katalysezyklus angesehen werden.

Die Bestimmung der gesamten in der Probe vorhandenen Ligandenmenge und die Masse des enthaltenen Eisens ermöglicht, zusammen mit dem Partikelradius, gemäß Formel (7) (Kap. 4) die Bestimmung des Platzbedarfs A_{Lig} eines Liganden auf der Partikeloberfläche. Dieser beträgt für das Ligandengemisch 35 \AA^2 . Dieser Wert entspricht dem, der für $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3@\text{Fe}_3\text{O}_4$ gefunden worden ist ($A_{\text{Lig}} = 35 \text{ \AA}^2$; Kap. 4, Tab. 4.2). Dies zeigt

nochmals, dass die Bindung zwischen Liganden und Partikeloberfläche während der Reaktion nicht beeinflusst wird.

5.3. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die Hydrosilylierung an $C_{22}OCitH_3@Fe_3O_4$ genauso durchgeführt werden kann, wie dies für niedermolekulare Substrate bekannt ist. Die Anbindung der Kopfgruppen an die Partikeloberfläche wird dabei nicht beeinflusst. Damit ist belegt, dass $C_{22}OCitH_3$ weitere Reaktionen auf der Partikeloberfläche gestattet und so die zuverlässige Funktionalisierung von Nanopartikeln ermöglicht.

5.4. Experimentalteil

5.4.1. Instrumentelle Analytik

NMR- und IR- Spektroskopie siehe Kap. 2.

TEM siehe Kap. 4.

5.4.2. Chemische Analytik

Qualitative und quantitative Analyse der Liganden mittels 1H -NMR, Eisenbestimmung und Bestimmung des Platzbedarfs siehe Kap. 4.

Bestimmung des Verhältnisses der Reaktionsprodukte: Im 1H -NMR-Spektrum sind die Signale der Ethylgruppen am Silicium, der internen und terminalen Doppelbindung klar zu identifizieren und deutlich von anderen Signalen getrennt. Anhand des Integralverhältnisses können deren relative Verhältnisse bestimmt werden.

5.4.3. Triethyl(octadecyl)silan (Et_3SiC_{18})

0.05 mL (0.15 mmol) 1-Octadecen und 0.5 mL (3.10 mmol) Triethylsilan werden in 5 mL Toluol gelöst und auf $-10^\circ C$ gekühlt. Zu dieser Lösung werden 0.05 mL einer 0.1 molaren Lösung von Tris-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-bis-Pt(0) in Xylol (Karstedt-Katalysator) gegeben. Die Reaktionslösung wird 5.5 h bei $-10^\circ C$ gerührt und anschließend im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Man erhält Et_3SiC_{18} im Gemisch mit *iso*- C_{18} als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute 49 mg.

Triethyl(octadecyl)silan

Anteil 70%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, [D8] THF): $\delta[\text{ppm}] = 0.54$ (q, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Si- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$), 0.61 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Si- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.86, (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, - $\underline{\text{CH}}_3$), 0.95 (t, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Si- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$), 1.30 (m, 32H, - $\underline{\text{CH}}_2\text{-}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99.3 MHz, [D8] THF): $\delta[\text{ppm}] = 6.5$ ppm.

2-Octadecen

Anteil 30%.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, [D8] THF): $\delta[\text{ppm}] = 0.86$, (t, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, - $\underline{\text{CH}}_3$), 1.30 (m, 26H, - $\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 1.64 (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, - $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}\text{-CH}_3$), 2.07 (m, 2H, - $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}=\underline{\text{CH}}\text{-}$), 5.40 (m, 2H, - $\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}\text{-}$).⁹

5.4.4. 2-[22-(Triethylsilyl)-Dokosyloxy]propan-1,2,3-tricarbonsäure stabilisierte Magnetit-Partikel ($\text{Et}_3\text{SiC}_{22}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$)

Eine Lösung von $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ in Toluol (enthält 0.03 mmol $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$) wird auf -10°C gekühlt und mit 0.5 mL (3.10 mmol) Triethylsilan und 0.05 mL einer 0.1 molaren Lösung von Tris-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-bis-Pt(0) in Xylol (Karstedt-Katalysator) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 5.5 h bei -10°C gerührt.

Zur Aufarbeitung werden die Partikel mit 10 mL wasserfreiem Acetonitril ausgefällt und durch Zentrifugation vom Lösungsmittel getrennt. Der Niederschlag wird in 5 mL Toluol aufgenommen. Man erhält $\text{Et}_3\text{SiC}_{22}\text{OCitH}_3\text{@Fe}_3\text{O}_4$ als schwarze Lösung.

TEM $r_p = (2.4 \pm 0.4)$ nm.

Fe-Titration Verbrauch EDTA (0.01M) = 7.65 mL; $m_{\text{Fe}} = 21.3$ mg, $n_{\text{Fe}} = 0.37$ mmol.

Platzbedarf $A_{\text{Lig}} = 35 \text{ \AA}^2$.

IR $\nu [\text{cm}^{-1}] = 3388$ (m), 3919 (vs, -C-H Val.), 2849 (vs, -C-H Val.), 1713 (m, -C=O Val. {ges. Carbons.}), 1563 (s, FeOOC- Val_{as}), 1407 (vs, FeOOC- Val_s), 1256 (w, -C-O Val. {Ether}), 1077 (m).

2-(22-Triethylsilyl-Dokosyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure ($\text{Et}_3\text{SiC}_{22}\text{OCitH}_3$)

Anteil 73%.

$^1\text{H-NMR}^a$ (500 MHz, [D8] THF): $\delta[\text{ppm}] = 0.54$ (q, 6H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Si- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$), 0.60 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, Si- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 0.95 (t, 9H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, Si- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$), 1.30 (m, 40H, - $\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 1.48 (quint, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, -O- $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-}$), 2.95 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, - $\underline{\text{CH}}_2\text{-COOH}$), 3.15 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$

^a Spektrum der Liganden nach Auflösung der Partikel und anschließender Extraktion der organischen Bestandteile.

Hz, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-COOH}$), 3.46 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 11.01 (s, 3H, COOH).

Integralverhältnis Bz/ $\text{Et}_3\text{SiC}_{22}\text{OCitH}_3_{\text{Si}-\text{CH}_2\text{-}}$ = 69.0/6; $m = 15.08$ mg,
 $n = 24.52 \cdot 10^{-3}$ mmol.

2-(Dokos-20-enyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure (iso- $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$)

Anteil 18%.

$^1\text{H-NMR}^a$ (500 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta[\text{ppm}] = 1.29$ (m, 34H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 1.48 (quint, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 1.64 (d, 3H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, $-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_3$), 2.07 (m, 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 2.95 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-COOH}$), 3.15 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-COOH}$), 3.44 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 5.40 (m, 2H, $-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}\text{-}$), 11.01 (s, 3H, COOH).

Integralverhältnis Bz/iso- $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3_{-\text{CH}=\text{CH}-}$ = 69.0/0.50; $m = 3.06$ mg,
 $n = 6.13 \cdot 10^{-3}$ mmol.

2-(Dokos-21-enyloxy)propan-1,2,3-tricarbonsäure ($\text{C}_{22}\text{OCitH}_3$)

Anteil 9%.

$^1\text{H-NMR}^a$ (500 MHz, $[\text{D}_8]$ THF): $\delta[\text{ppm}] = 1.29$ (m, 34H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 1.48 (quint, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, $-\text{O}-\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 2.04 (m, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 2.95 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-COOH}$), 3.15 (d, 2H, $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$ Hz, $-\underline{\text{CH}}_2\text{-COOH}$), 3.44 (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, $\text{O}-\underline{\text{CH}}_2\text{-}$), 4.93 (m, 2H, $\underline{\text{H}}_2\text{C}=\text{CH}\text{-}$), 5.78 (m, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{C}}\text{-}$), 11.01 (s, 3H, COOH).

Integralverhältnis Bz/iso- $\text{C}_{22}\text{OCitH}_3_{-\text{CH}=\text{CH}_2}$ = 69.0/0.36; $m = 1.46$ mg,
 $n = 2.94 \cdot 10^{-3}$ mmol.

^a s. Seite 105.

5.5. Literatur

- ¹ R. L. Donkers, Y. Song, R. W. Murray, *Langmuir* **2004**, *20*, 4703 und Zitate darin.
- ² A.C. Templeton, M.J. Hostetler, C.T. Kraft, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1906.
- ³ H. Ronit, E. Katz, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12053.
- ⁴ C. J. Thode, M. E. Williams, *Langmuir* **2008**, *24*, 5988.
- ⁵ Z. Chen, H. Chen, H. Hu, M. Yu, F. Li, Q. Zhang, Z. Zhou, T. Yi, C. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3023.
- ⁶ Ojima I. in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, (Eds: S. Patai, Z. Rappaport) Wiley Interscience, New York, **1989**, 1479.
- ⁷ a) L. N. Lewis, L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228; b) L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998; c) L. N. Lewis, R. J. Uriarte, N. Lewis, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 105; d) L. N. Lewis, R. J. Uriarte, N. Lewis, *J. Catal.* **1991**, *127*, 67; e) L. N. Lewis, R. J. Uriarte, *Organometallics* **1990**, *9*, 621; f) L. N. Lewis, N. Lewis, R. J. Uriarte, *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions Advances in Chemistry Ser. 230*, Am. Chem. Society, Washington, DC, **1992**, 541.
- ⁸ J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693.
- ⁹ entspricht: R. Riveiros, L. Saya, J. P. Sestelo, L. A. Sarandeses, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1959.

ZUSAMMENFASSUNG

6. Zusammenfassung

In Kapitel 1 wird der ideale Ligand für die zuverlässige Funktionalisierung von Nanopartikeln beschrieben. Dieser soll

- über mehrere Gruppen an die Partikeloberfläche anbinden,
- dabei eine platz sparende Geometrie der Kopfgruppe aufweisen
- und über eine funktionelle Gruppe am Ende der Alkylgruppe verfügen, die weitere Reaktionen ermöglicht, aber nicht mit der Partikeloberfläche wechselwirkt.

Der in dieser Arbeit beschriebene Ligand $C_{22}OCitH_3$ erfüllt diese Anforderungen (Abb. 6.1).

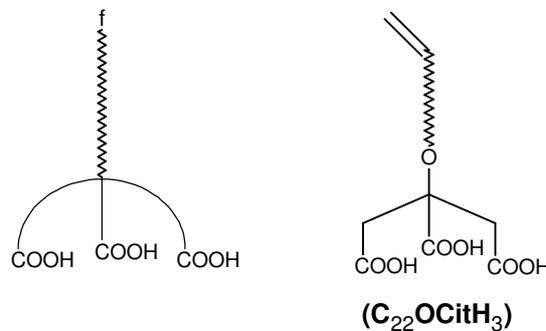


Abb. 6.1 Prinzipieller Aufbau des gewünschten Liganden (links) und der hier entwickelte Ligand $C_{22}OCitH_3$ (rechts). $\text{~~~~~} = C_{20}H_{40}$.

Zusätzlich ist der Ligand $C_{18}OCitH_3$ ohne endständige Doppelbindung synthetisiert worden. Beide Liganden können sowohl für die Synthese von Magnetit- als auch von legierten Eisen/Cobalt-Partikeln verwendet werden. Die Partikel werden durch eine Kombination aus AGM, XRD, TEM, Eisenbestimmung, IR- und 1H -NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Die Liganden binden mit allen drei Carbonsäuren an die Partikeloberfläche, wobei jedes Carboxylat als bidentat verbrückende Einheit wirkt. Dennoch ist der Platzbedarf mit etwa 40 \AA^2 sehr gering, was auf eine vollständige Belegung der Oberfläche schließen lässt. Folgerichtig sind die Partikel sehr gut in organischen Lösungsmitteln löslich. Auf Grund des Chelat-Effekts zeigen die Liganden nur eine sehr geringe Tendenz zum Ligandenaustausch (Abb. 6.2).

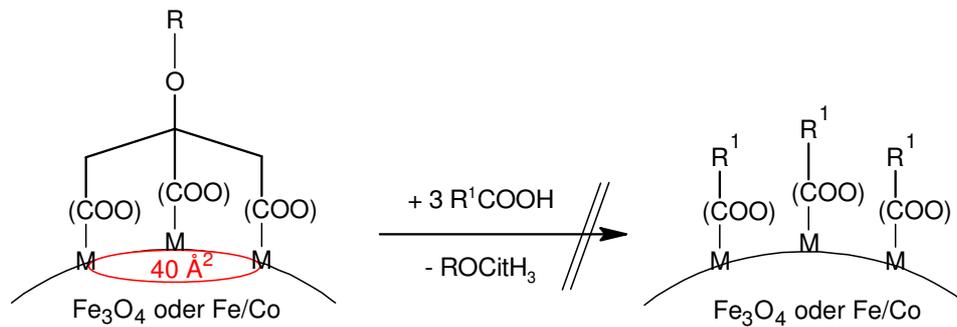


Abb. 6.2 ROCitH₃ bindet Platz sparend auf die Partikeloberfläche und kann durch konkurrierende Liganden nicht abgelöst werden.

Die Partikel **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄** mit dem ungesättigten Liganden können durch Hydrosilylierung auf der Partikeloberfläche weiter modifiziert werden. Die Reaktionsbedingungen entsprechen dabei denen der Hydrosilylierung von einfachen, niedermolekularen Substraten (Abb. 6.3).

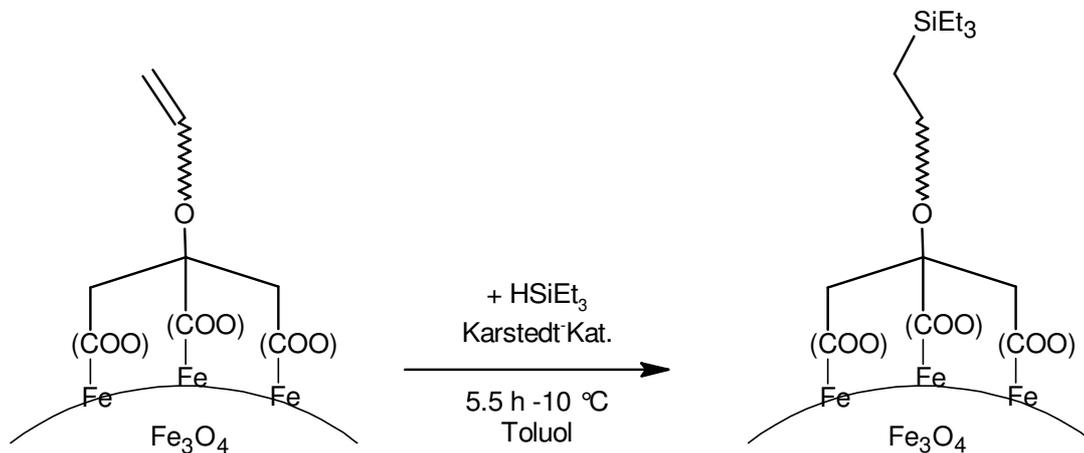


Abb. 6.3 Hydrosilylierung von **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄**.

Die Anbindung der Carboxylatgruppen an die Partikeloberfläche wird durch die Hydrosilylierung nicht gestört. Damit ist die Möglichkeit gegeben, auch komplizierter aufgebaute (bio)organische Fragmente über kovalente Bindungen zuverlässig an **C₂₂OCitH₃@Fe₃O₄** zu binden.

Zusätzlich zu den langkettigen Liganden ist die ethoxy-funktionalisierte Tricarbonsäure **C₂OCitH₃** synthetisiert worden. Anhand eines Kupfer- (**C₂OCitHCu**) und eines Cobaltkomplexes (**C₂OCitCo**) dieses Liganden kann die dessen Koordinationschemie untersucht werden. Dabei wird bestätigt, dass die IR-Spektroskopie auch für Komplexe von **C₂OCitH₃** Aussagen über den Bindungsmodus erlaubt.

Aus koordinationschemischer Sicht ist an den Komplexen **C₂OCitHCu** und **C₂OCitCo** bemerkenswert, dass der Zitronensäureether **C₂OCitH₃** das gleiche Koordinationsmotiv

zeigt wie Zitronensäure selbst (Abb. 6.4). Dabei findet die Koordination über die α -Carboxylatgruppe, eine β -Carboxylatgruppe und die Hydroxyl- bzw. Ethoxygruppe statt.

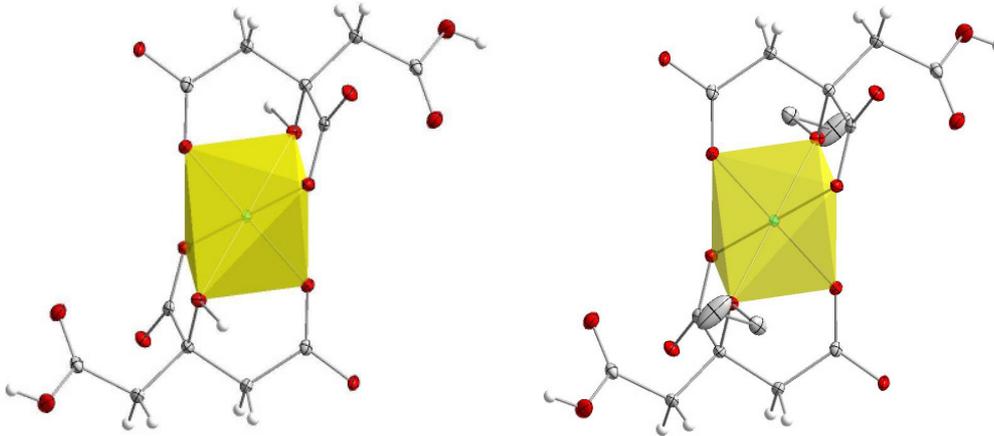


Abb. 6.4 Koordination von HOCitH_3 (links) und C_2OCitH_3 (rechts) an ein Metallion.

ANHANG

Kristallstrukturdaten von $C_2OCitHCu$ **Tab 7.1 Crystal data and structure refinement for dani03.**

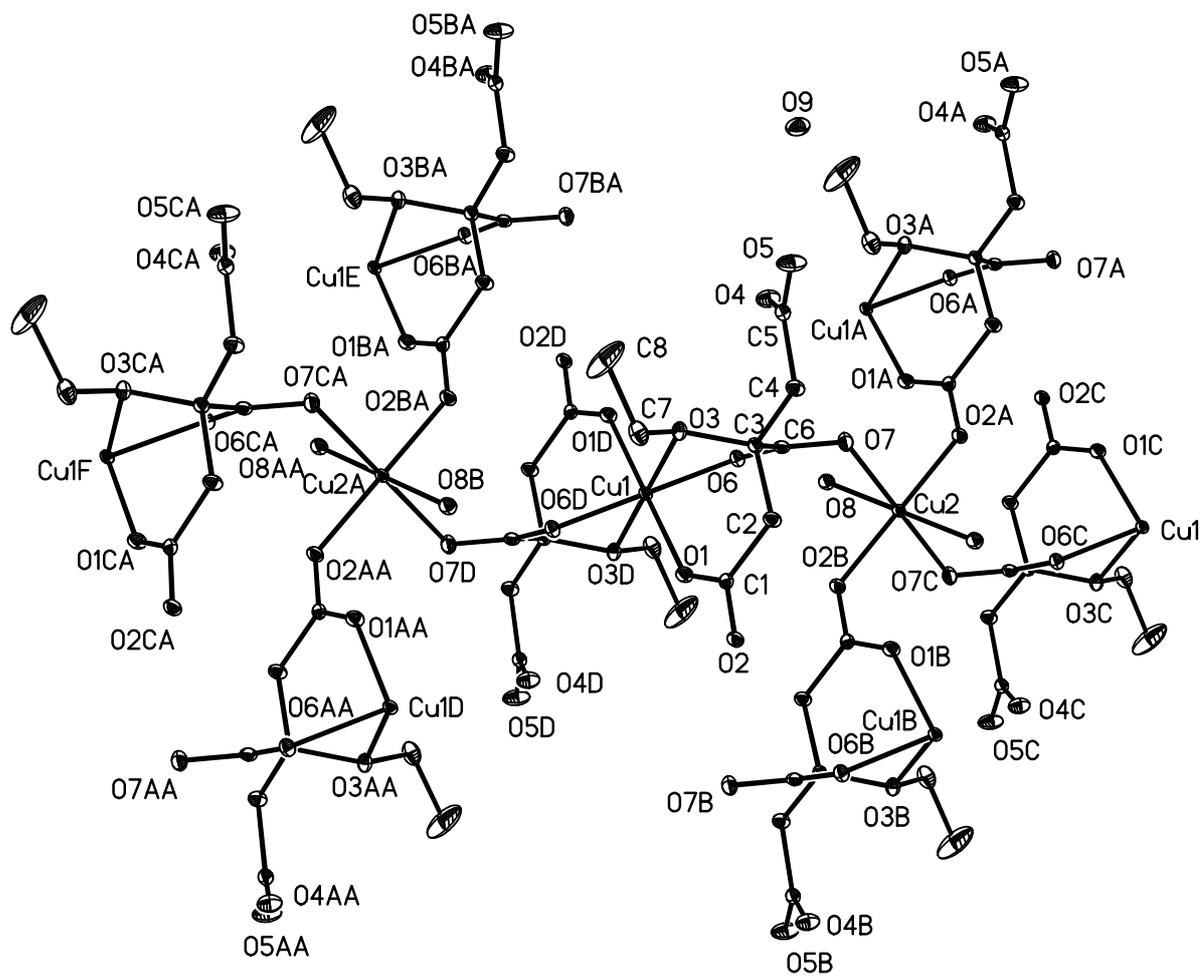
Identification code	dani03
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₈ H ₁₄ Cu O ₉
Formula weight	317.73
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 7.2709(2) Å alpha = 74.9151(12) deg. b = 7.29630(10) Å beta = 87.0270(11) deg. c = 11.1273(3) Å gamma = 89.4694(11) deg.
Volume	569.20(2) Å ³
Z, Calculated density	2,1.854 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.958 mm ⁻¹
F(000)	326
Crystal size, colour and habit	0.25 x 0.23 x 0.10 mm ³ , light green plate
Theta range for data collection	3.02 to 30.00 deg.
Index ranges	0 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	34421 / 3324 [R(int) = 0.033]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.8282 and 0.6402
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3324 / 0 / 222
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0508 [3088]
R indices (all data)	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0519
Largest diff. peak and hole	0.446 and -0.520 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically

Tab. 7.2 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dani03. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
Cu (1)	10000	0	-10000	7 (1)
Cu (2)	5000	5000	-10000	7 (1)
O (1)	11271 (1)	2390 (1)	-9944 (1)	10 (1)
O (2)	12549 (1)	4557 (1)	-9162 (1)	11 (1)
O (3)	9880 (1)	-559 (1)	-7883 (1)	9 (1)
O (4)	5992 (1)	-1700 (1)	-6626 (1)	15 (1)
O (5)	6883 (2)	-1814 (1)	-4703 (1)	19 (1)
O (6)	7557 (1)	929 (1)	-9601 (1)	9 (1)
O (7)	6103 (1)	2568 (1)	-8403 (1)	12 (1)
O (8)	4761 (1)	3061 (1)	-10961 (1)	11 (1)
O (9)	4500 (2)	-4415 (1)	-3608 (1)	18 (1)
C (1)	11392 (2)	3261 (2)	-9103 (1)	9 (1)
C (2)	10134 (2)	2838 (2)	-7930 (1)	10 (1)
C (3)	8903 (2)	1057 (2)	-7673 (1)	8 (1)
C (4)	8103 (2)	655 (2)	-6332 (1)	10 (1)
C (5)	6881 (2)	-1077 (2)	-5927 (1)	10 (1)
C (6)	7368 (2)	1526 (2)	-8614 (1)	9 (1)
C (7)	11506 (2)	-1147 (2)	-7171 (1)	15 (1)
C (8)	11234 (3)	-3115 (2)	-6349 (2)	41 (1)

Tab. 7.3 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dani03.

	x	y	z	U (eq)
H (5)	6130 (4)	-2660 (4)	-4460 (2)	50 (7)
H (8E)	5490 (3)	2320 (3)	-10710 (2)	40 (6)
H (8D)	3680 (3)	2520 (3)	-10820 (2)	37 (6)
H (9A)	4420 (3)	-4330 (3)	-2920 (2)	36 (6)
H (9B)	4520 (3)	-5560 (3)	-3540 (2)	35 (6)
H (2B)	9380 (3)	3950 (3)	-7959 (17)	19 (4)
H (2A)	10890 (3)	2740 (3)	-7246 (17)	21 (4)
H (4A)	9110 (2)	500 (2)	-5778 (16)	14 (4)
H (4B)	7370 (3)	1700 (3)	-6240 (17)	21 (4)
H (7B)	11700 (3)	-270 (3)	-6684 (18)	24 (5)
H (7A)	12490 (3)	-1090 (3)	-7747 (19)	29 (5)
H (8A)	10110 (6)	-3270 (5)	-5850 (3)	103 (13)
H (8B)	12280 (3)	-3530 (3)	-5860 (2)	40 (6)
H (8C)	11150 (4)	-3760 (4)	-6860 (2)	49 (7)



Kristallstrukturdaten von C₂OCitCo

Table 7.4 Crystal data and structure refinement for dani02.

Identification	code dani02
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₈ H ₁₇ Co _{1.50} O ₁₁
Formula weight	377.61
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c
Unit cell dimensions	a = 8.5893(2) Å alpha = 90 deg. b = 17.7971(5) Å beta = 112.2860(16) deg. c = 8.9710(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	1268.91(5) Å ³
Z, Calculated density	4,1.971 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.041 mm ⁻¹
F(000)	774
Crystal size, colour and habit	0.20 x 0.10 x 0.04 mm ³ , light red fragment
Theta range for data collection	3.44 to 30.00 deg.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -24 ≤ k ≤ 24, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected / unique	21761 / 3695 [R(int) = 0.049]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9228 and 0.6856
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3695 / 0 / 255
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0671 [3005]
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0722
Largest diff. peak and hole	0.532 and -0.486 e.Å ⁻³
remarks	Hydrogens were refined isotropically

Tab. 7.5 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dani02. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U (eq)
Co (1)	10000	5000	10000	12 (1)
Co (2)	3962 (1)	6580 (1)	4640 (1)	12 (1)
O (1)	7714 (2)	5293 (1)	8208 (2)	16 (1)
O (2)	5620 (2)	5948 (1)	6502 (2)	16 (1)
O (3)	10923 (2)	6030 (1)	9538 (2)	13 (1)
O (4)	12177 (2)	7003 (1)	12507 (2)	14 (1)
O (5)	13504 (2)	7663 (1)	11232 (2)	15 (1)
O (6)	9501 (2)	5727 (1)	11536 (1)	13 (1)
O (7)	8105 (2)	6808 (1)	11172 (2)	15 (1)
O (8)	5737 (2)	7258 (1)	4256 (2)	23 (1)
O (9)	4505 (2)	5819 (1)	3068 (2)	26 (1)
O (10)	2001 (2)	5879 (1)	4641 (2)	17 (1)
O (11)	1995 (2)	4418 (1)	5853 (2)	37 (1)
C (1)	7101 (2)	5909 (1)	7509 (2)	12 (1)
C (2)	8189 (2)	6605 (1)	7889 (2)	12 (1)
C (3)	9694 (2)	6597 (1)	9515 (2)	12 (1)
C (4)	10537 (2)	7375 (1)	9854 (2)	13 (1)
C (5)	12204 (2)	7345 (1)	11290 (2)	14 (1)
C (6)	9059 (2)	6370 (1)	10862 (2)	12 (1)
C (7)	11589 (2)	6065 (1)	8264 (2)	16 (1)
C (8)	13350 (3)	5748 (1)	8927 (3)	23 (1)

Tab. 7.6 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for dani02.

	x	y	z	U (eq)
H (8D)	6310 (4)	7523 (17)	4840 (4)	38 (8)
H (8E)	5240 (4)	7440 (17)	3380 (4)	40 (8)
H (10A)	2100 (4)	5471 (17)	4960 (4)	40 (8)
H (10B)	1280 (3)	5828 (13)	3740 (3)	23 (6)
H (11A)	2640 (5)	4150 (2)	6150 (4)	53 (12)
H (11B)	1670 (5)	4360 (2)	6570 (5)	69 (12)
H (2A)	8580 (3)	6668 (11)	7010 (3)	9 (5)
H (2B)	7500 (3)	7043 (12)	7850 (3)	16 (5)
H (4A)	10700 (2)	7556 (11)	8960 (2)	6 (5)
H (4B)	9780 (3)	7713 (12)	10090 (3)	12 (5)
H (7A)	10850 (3)	5779 (13)	7320 (3)	15 (5)
H (7B)	11610 (3)	6598 (15)	7960 (3)	30 (7)
H (8A)	13830 (3)	5738 (14)	8140 (3)	24 (6)
H (8B)	13360 (3)	5255 (15)	9300 (3)	22 (6)
H (8C)	14050 (3)	6040 (16)	9770 (4)	39 (8)
H (9B)	5030 (7)	5560 (3)	3590 (6)	110 (2)
H (9A)	3780 (4)	5473 (19)	2630 (4)	49 (9)

