



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

zum Thema

**“Verknüpfte Metallnanopartikel für neue
Hybridmaterialien”**

Ausgeführt am
Institut für Materialchemie
an der
Technischen Universität Wien

unter Anleitung von

o.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.rer.nat. **Ulrich Schubert** und
Univ.Ass. Dipl.-Ing. Mag. Dr. **Marie-Alexandra Neouze**

durch

Matthias Czakler

Adlergasse 23, 2120 Wolkersdorf
Matrikelnummer 0525397

Wien am _____

„Warum sind wir noch nicht in der Zukunft?“

Christoph Zlabinger

Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	1
2. Einleitung	2
2.1 Verlinkte Nanopartikel	3
2.2 Metallnanopartikel	5
2.3 Inverse Mizellen	6
2.4 Imidazolium-Gruppe	7
2.5 Photolumineszenz	8
3. Ziele	10
4. Ergebnisse und Diskussion	11
4.1 Verbundene Nanopartikel aus Gold	11
4.1.1 Goldnanopartikel funktionalisiert mit einer Imidazol-Gruppe	13
4.1.2 Goldnanopartikel funktionalisiert mit Chlor	22
4.1.3 Goldnanopartikel hergestellt in Anwesenheit einer ionischen Flüssigkeit mit Diaminofunktionalität	24
4.1.4 Schlußfolgerungen	26
4.1.5 Ausblick für verbundene Nanopartikel aus Gold	27
4.2 Verbundene Nanopartikel aus Cobalt	28
4.2.1 Herstellung von Cobaltnanopartikeln	29
4.2.2 Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle	37
4.2.3 Schlussfolgerung	42
4.2.4 Ausblick für verbundene Nanopartikel aus Cobalt	43
4.3 Fluoreszenzmessungen an verknüpften Siliziumdioxid-Nanopartikeln	44
4.3.1 Schlussfolgerung	62
4.3.2 Ausblick für Fluoreszenz von Nanopartikeln	63
5. Experimentalteil	64
5.1 Generelle Durchführung	64
5.2 Verwendete Chemikalien	64

5.3	Analytische Geräte	66
5.4	Ligandensynthese	68
5.4.1	Synthese von 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol nach Carlos Alfonso et al. ⁴⁹	68
5.4.2	Synthese von 3-Iodpropyltrimethoxysilan	69
5.4.3	Synthese von 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-imidazol.....	70
5.4.4	Synthese von 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl-chlorid)-hexan ...	71
5.5	Synthese von funktionalisierten Goldnanopartikeln.....	72
5.5.1	Goldnanopartikel hergestellt nach Turkevich et al. ⁹	72
5.5.2	Goldnanopartikel hergestellt nach Brust et al. ¹²	74
5.5.3	Goldnanopartikel hergestellt nach Martin et al. ¹⁴	76
5.5.4	Synthese von Goldnanopartikel funktionalisiert mit 1-(3-Aminopropyl)-imidazol in Wasser.....	77
5.5.5	Synthese von Goldnanopartikel funktionalisiert mit 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol in Wasser	77
5.5.6	Synthese von Goldnanopartikel funktionalisiert mit 2-Aminoethylchlorid-Hydrochlorid in Wasser	77
5.5.7	Synthese von Goldnanopartikel in 1,2-Dichlorethan	78
5.6	Synthese von funktionalisierten Cobaltnanopartikeln.....	78
5.6.1	Synthese von Cobaltnanopartikeln in inversen Mizellen nach M.P. Pileni ³⁷	78
5.6.2	Synthese von Cobaltnanopartikeln in Ethanol	79
5.7	Synthese von Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle	80
5.7.1	Synthese von chlorfunktionalisierten Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle	81
5.7.2	Synthese von imidazolfunktionalisierten Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle	81
6.	Danksagung.....	82
7.	Abkürzungsverzeichnis	83
8.	Literaturverzeichnis.....	84

1. Abstract

In this thesis the synthesis of functionalized metal nanoparticles for their use as building blocks in new hybrid materials is presented. Earlier work has been done with metal oxide nanoparticles, which were functionalized with different ligands. These ligands contain an anchor group, connecting the ligand to the nanoparticle surface and stabilizing it, and a terminal functional group. The functional group can be either a haloalkyl or imidazole. The functionalized nanoparticles are then linked by a click-chemistry-like reaction of the haloalkyl with the imidazole, forming an imidazolium moiety. This nanoparticles network, connected by ionic linker, forms an inorganic-organic hybrid material.

The resulting materials are built by highly ordered nanoparticles, resulting in new properties of great interest. This thesis works on stepping from the metal oxide nanoparticles to metal nanoparticles. Adapting the process to metal nanoparticles requires new synthesis methods for the nanoparticles as well as new ligands. The anchoring groups of the ligands for metal oxide nanoparticles were silanes or phosphonates. These anchoring groups are to be substituted by anchoring groups for metal nanoparticles, like thiols or amines.

This work is divided into two main parts. The first part describes attempts to functionalize gold nanoparticles. The second part is dedicated to cobalt nanoparticles. Using cobalt nanoparticles, the magnetism depends on the length of the ligand between the nanoparticles. Modifying this ligand by altering the chain length of the alkyl units, could lead to modified magnetism or optical properties, making this hybrid material designable.

2. Einleitung

In dieser Arbeit wird die Synthese und Charakterisierung von Precursoren für neue Hybridmaterialien dargestellt. Bisherige Arbeiten am Institut für Materialchemie beschäftigten sich mit Metalloxidnanopartikel, die mit Liganden unterschiedlicher Funktionalität modifiziert wurden. Die Liganden wurden so gewählt, dass sich zwei unterschiedlich funktionalisierte Nanopartikel in einer "Click-Chemistry"-artigen Reaktion miteinander verbinden, damit ein Netzwerk ausbilden und so ein neues anorganisch-organisches Hybridmaterial darstellen. Dabei wurde das Hauptaugenmerk der Arbeiten auf die ionische Brücke bestehend aus mindestens einer Imidazoliumeinheit gelegt. Es wurden unterschiedliche Ansätze getestet um die Nanopartikel zu verlinken.

Dieses Konzept der durch eine ionische Brücke verlinkten Nanopartikel sollte von Metalloxidnanopartikeln auf metallische Nanopartikel erweitert werden. Metallische Nanopartikel zeigen deutlich andere Eigenschaften und müssen daher auf völlig neue Weise funktionalisiert werden, da die bisherigen Versuche über Sol-Gel-Reaktionen oder die Bindung von Phosphonsäuren an die Oberfläche durchgeführt wurden. Dabei ist die Schwierigkeit einen Liganden zu finden, der auf die Oberfläche von metallischen Nanopartikel bindet und diese entsprechend funktionalisiert.

Großes Interesse haben die resultierenden Eigenschaften dieser verlinkten Nanopartikel. Durch die hohe Ordnung der Partikel zueinander sollen sich die Eigenschaften des gesamten Verbundes ändern. Dadurch kann etwa Magnetismus verstärkt oder auch Lumineszenzeigenschaften variiert werden. So könnte durch die Kettenlänge der Brückeneinheit die Eigenschaften des Materials eingestellt werden und damit ein „Designermaterial“ entstehen. Das Grundkonzept der ionisch verlinkten Nanopartikel sollten in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden.

2.1 Verlinkte Nanopartikel

Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten Nanopartikel zu verknüpfen.

Eine Möglichkeit besteht, die Nanopartikel in eine feste Matrix einzubauen und so durch das umgebende Material zu schützen. Dabei kann das umgebende Material verändert werden und so mechanische oder elektrische Eigenschaften variiert werden. Auch über organische Linker können die Partikel verbunden werden, etwa über Dithiole¹.

Die hier angewandte Methode der ionischen Verbindung wurde von Litschauer et al.^{2,3} eingehend untersucht. Diese Methode verwendet die Reaktion von Halogeniden mit Imidazol zum Imidazolium-Kation und Halogenidanion. Diese Methode hat den Vorteil, dass durch die Imidazoliumsbildungsreaktion eine einfache „Click-Chemistry“-artige Reaktion ohne Nebenprodukte die Verknüpfung bildet.

„Click-Chemistry“-artig bezeichnet Synthesen von Zielmolekülen durch eine einfache und schnelle Reaktion. Die Synthese sollte dabei modular aufgebaut sein und hohe Ausbeuten liefern, außerdem muss sie verschiedenen Kriterien, wie etwa einer einfachen Aufarbeitung, billigen Reagenzien und einer hohen Atomeffizienz, genügen.

Durch die Verknüpfungen von Siliziumdioxidnanopartikeln wurde festgestellt, dass die Verknüpfungsanzahl empfindlich von der Art der Verknüpfungsreaktion abhängt. Dabei wurden 5 Strategien der Synthese dieser Nanopartikelnetzwerke anhand von Siliziumdioxidpartikeln untersucht. In Abbildung 1 und Abbildung 2 sind die prinzipiellen Vorgangsweisen dieser Synthesemethoden aufgelistet.

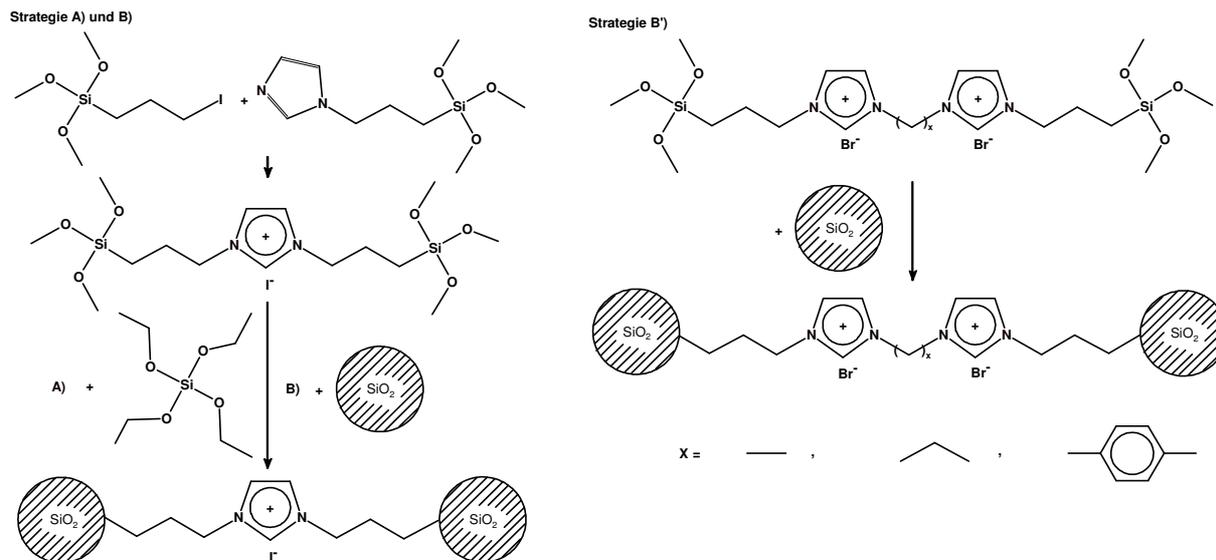


Abbildung 1: Prinzipielle Methoden der Verknüpfung von Siliziumdioxidnanopartikeln mit bisilylierten ionischen Flüssigkeiten nach Litschauer²

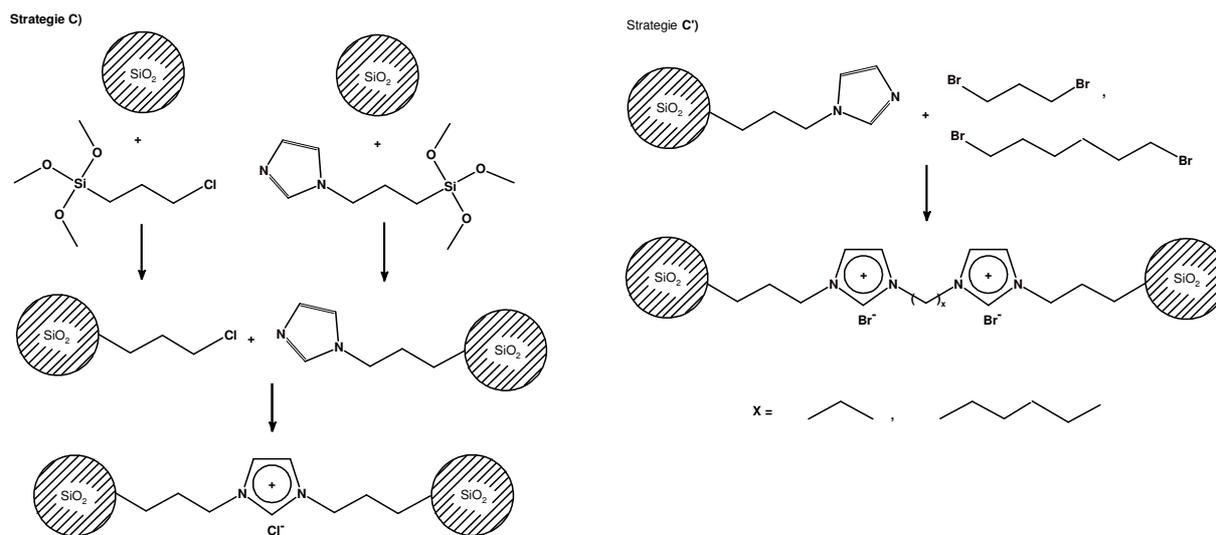


Abbildung 2: Prinzipielle Methoden der Verknüpfung von Siliziumdioxidnanopartikeln durch Reaktion von vormodifizierten Nanopartikeln nach Litschauer²

In der Arbeit von Litschauer² wird dargestellt, dass die zu favorisierende Variante der Verknüpfung die Strategie C) darstellt. Mittels SAXS wurde festgestellt, dass durch eine Verknüpfung durch Strategie C) der Grad der Verknüpfung größer als bei den anderen Varianten ist. Diese Strategien sollten nun auch für Metallnanopartikel Anwendung finden.

2.2 Metallnanopartikel

Die Herstellung von Nanopartikel in einer engen Größenverteilung ist eine Herausforderung in der Anorganischen Chemie. Nanopartikel haben durch ihre Größe Eigenschaften^{4,5,6}, welche sich entscheidend von denen des massiven Materials unterscheiden, und können daher als eine neue Stoffklasse betrachtet werden.

Goldnanopartikel wurden erstmals hergestellt von Michael Faraday^{7,8}, durch eine Reduktion einer Goldchloridlösung mit Phosphor. Dieses laut Faraday „aktivierte Gold“ stellt somit auch den ersten wissenschaftlichen Versuch zur Herstellung von Nanopartikeln dar.

Unter den vielen Möglichkeiten der Herstellung von Goldnanopartikeln, ist die Methode nach Turkevich et al.^{9,10,11} eine der ersten um monodisperse Nanopartikeln herzustellen. Dabei variiert der Radius üblicherweise zwischen 5-20 nm, wobei die Größe durch die Menge an Natriumcitrat, welches als Reduktionsmittel und Stabilisator dient, geändert werden kann. Dabei gilt, je mehr Natriumcitrat eingesetzt wird, desto kleiner sind die Nanopartikel.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Methode nach Brust et al.¹² dar. Dabei werden die Nanopartikel aus der wässrigen Phase durch einen Phasentransferkatalysator, TOAB, in Toluol suspendiert¹³. Der Vorteil ist, dass wasserunlösliche lipophile Substanzen in Toluol lösbar sind und damit zusätzliche Liganden zur Goldstabilisierung möglich sind.

Eine weitere Methode zur Herstellung beinhaltet die Reduktion direkt in Wasser nach Martin et al.¹⁴. Dabei werden, ohne Ligand, die in wässriger Lösung vorliegenden Goldionen mit Natriumborhydrid reduziert.

Die Anwendung von Goldnanopartikel ist vielfältig. Ein großer Teil der Forschung beschäftigt sich mit Goldnanopartikel für die Medizin. Mögliche Anwendungen liegen hier in der Krebstherapie^{15,16}, in der Therapie von Alzheimer¹⁷, als spezifisches Kontrastmittel^{18,19}, und als Mittel gegen Arthritis²⁰. In all diesen Anwendungen werden Schlüsselmoleküle, zum Binden an Zellen, an der Goldoberfläche verankert. Die entsprechenden Zellen werden so markiert und die Goldnanopartikel durch meist optische Methoden erkannt.

In der Chemie werden die Goldnanopartikel beispielsweise als Substrat für SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)^{21,22}, in der Katalyse^{23,24} und in der Elektrochemie^{25,26} eingesetzt.

Neben Goldnanopartikel wurden auch Cobaltnanopartikel hergestellt, welche aufgrund der magnetischen Eigenschaften des Cobalts besondere Beachtung unter den metallischen Nanopartikeln haben. Ergebnisse^{27,28} (Sorensen et al) deuten darauf hin, dass einige magnetische Eigenschaften der Partikel etwas stärker sind als beim Grundmaterial.

Möglichkeiten der Herstellung von Cobaltnanopartikeln sind in inversen Mizellen durch Reduktion mit Natriumborhydrid²⁷⁻³², aus Dicobaltoctacarbonyl in Toluol bei erhöhten Temperaturen³³, in superkritischem Methanol³⁴, durch direkte Reduktion in Ethanol und durch Reduktion mit Hydrazin in Ethylenglykol³⁵.

Die Metalloberfläche der Nanopartikel interagiert mit dem Liganden und es kommt zu einer Bindung zwischen dem Liganden und dem Metall³⁶. An die Metalloberfläche binden können mehrere Arten von Liganden wie etwa Amine, Carbonsäuren, Thiole oder Phosphine. Dabei weisen Thiole die stärkste Bindung auf.

Oberflächenplasmonresonanz tritt an der Grenzfläche von Metall/Nichtmetall auf. Dabei muss der Realteil der Dielektrizitätskonstante eines Metalls negativ sein und das umgebende nichtleitende Material eine positive Dielektrizitätskonstante aufweisen. Dies ist für Gold oder Silber in Wasser der Fall. Dadurch tritt im sichtbaren Bereich für metallische Nanopartikel eine Farbe der resultierenden Suspension auf, die nicht der Farbe des massiven Materials entspricht. Die Farbe ist dabei stark abhängig von der Umgebung des Nanopartikels, ändert sich also wenn der Ligand gewechselt wird.

2.3 Inverse Mizellen

Cobaltpartikel werden, wie eingangs erwähnt, zum Teil in inversen Mizellen hergestellt. Von inversen Mizellen wird gesprochen wenn die wässrige Phase in der organischen Phase Mizellen bildet. Da solche Mizellen nicht stabil sind, muss ein Tensid zugegeben werden. Dieses Tensid stabilisiert anschließend die wässrigen Mizellen, dabei bestimmt das Verhältnis von Tensid zu Wasser die Größe der Mizellen.

M. Pileni³⁷ hat gezeigt, dass die Größe der Tröpfchen vom Verhältnis Wasser zu Netzmittel abhängt. Durch geometrische Modelle kann man nun die Größe der Tröpfchen einstellen und damit gezielt verschiedene Größen von Nanopartikeln erreichen.

Inverse Mizellen werden auch als Mikroreaktoren bezeichnet. Das zu fällende Ion in der wässrigen Phase kann nur durch den Transfer des Reduktionsmittels in die Mizelle reduziert werden.

2.4 Imidazolium-Gruppe

Die funktionalisierten Nanopartikel sollen durch die „Click-Chemistry“-artige Reaktion zu Imidazolium-Einheiten führen. Aus Imidazol wird leicht das Imidazolium-Kation gebildet. Dazu muss eine anionenbildende Gruppe vorhanden sein, die anschließend als Gegenion fungiert. Viele dieser Imidazoliumderivate werden als ionische Flüssigkeiten verwendet. Ionische Flüssigkeiten sind per Definition unter 100 °C flüssig, bestehen nur aus Ionen, und werden auch Designer-Flüssigkeiten genannt, da durch die geeignete Wahl von Anion und Länge der Alkylseitenketten die Löslichkeit von Substanzen in den ionischen Flüssigkeiten eingestellt werden kann. So ist Wasser in 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-Chlorid löslich, während nach einem Ionenaustausch von Chlor gegen Hexafluorophosphat die ionische Flüssigkeit kein Wasser mehr lösen kann. Sie werden in der Synthese vielfältig eingesetzt, sie sind in der Katalyse³⁸⁻⁴⁰ wirksam, und bieten interessante Lösungseigenschaften³⁹⁻⁴¹.

In dieser Arbeit werden die Imidazolium-Einheiten verwendet um Nanopartikel zu verbinden. Durch die Bindung der Imidazolium-Gruppe an die Nanopartikel werden diese geordnet und können so miteinander interagieren. Wenn die Imidazolium-Einheit durch Bindung immobilisiert wird, zeigt es interessante katalytische Eigenschaften⁴²⁻⁴⁴.

Neben der Bindung der Imidazolium-Gruppe an die Oberfläche von Nanopartikeln durch eine Seitengruppe, kann auch die Imidazolium-Gruppe selbst mit der Oberfläche interagieren. So hat sich gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten basierend auf Imidazol sich sehr gut als Stabilisator für Nanopartikel eignen. Dabei kann eine direkte Bindung der Imidazolium-Gruppe auf die Oberfläche auftreten. Für Goldnanopartikel wurde mehrmals diese Interaktion gezeigt^{45,46}.

Neben dem Imidazolium-Kation kann auch das Anion koordinieren, einige davon stärker als andere. Dabei ist das Chlor-Anion das am stärksten koordinierende Ion⁴¹. Andere Ionen wie das Hexafluorophosphat-Anion oder das Tetrafluoroborat-Anion sind nur schwach koordinierend.

2.5 Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenz wird ein Stoff durch Photonen in einen angeregten Zustand versetzt, und geht anschließend durch Abgabe eines Photons wieder in den Grundzustand zurück. Es wird grundsätzlich zwischen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz unterschieden. Der Unterschied zwischen den beiden Phänomenen ist dabei die Zeit des angeregten Zustandes, also die Dauer der Photonenabgabe des Stoffes. Die Zeitdauer für Fluoreszenz liegt im Millisekundenbereich, während Phosphoreszenz für alle darüber hinaus andauernden Photolumineszenzphänomene steht.

Die Wellenlänge des abgegebenen Photons ist gleich groß oder größer als die des aufgenommenen Photons, da durch Übergänge im Material Energie abgegeben wird. So ist es auch möglich, dass eine Substanz den Grundzustand erreicht, ohne ein Photon abzugeben. Moleküle, die die Fluoreszenzausbeute von Fluorophoren verringern werden Quencher genannt.

Fluoreszierende Stoffe weisen eine Wellenlänge auf, bei der die Fluoreszenzemission ein Maximum erreicht. Dazu zugehörig kann für die Anregung eine Wellenlänge gefunden werden, die ein Maximum der Emission auslöst. Diese beiden Wellenlängen sind ein für Fluoreszenzphänomene charakteristischer Wert. Durch Division der Menge an emittierten Photonen durch die Menge an absorbierten Photonen wird ein dritter charakteristischer Wert für die Fluoreszenz erhalten, die Quantenausbeute. Sie ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand durch Abgabe eines Photons.

Wenn die Emission des Fluorophors über Integration bestimmt wird, kann durch Division der absorbierten Strahlung die Quantenausbeute bestimmt werden. Die Quantenausbeute ist also das Verhältnis von emittierter zu absorbierter Strahlung.

In Abbildung 3 ist die Struktur von Fluorescein dargestellt. Dieser Farbstoff besitzt in Lösung eine sehr hohe Quantenausbeute von etwa 93%, und wird häufig als Leuchtfarbe verwendet.

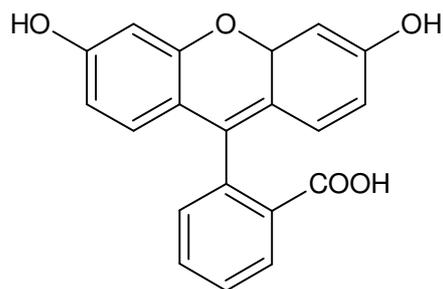


Abbildung 3: Fluorescein, ein Fluoreszenzfarbstoff

Fluoreszenzfarbstoffe zeichnen sich meist durch ein konjugiertes System von π -Elektronen aus. In Fluorescein und ähnlichen Farbstoffen, wie Rhodaminen, ist das System durch konjugierte Aromaten aufgebaut.

Fluoreszenzfarbstoffe als auch Phosphoreszenzfarbstoffe werden vielfältig eingesetzt in Dekoration und Beleuchtung. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Biochemie und Medizin wo Fluoreszenzfarbstoffe eingesetzt werden um Biomoleküle zu markieren.

3. Ziele

Ziel der Arbeit war es, das Konzept der ionisch verlinkten Nanopartikel auf metallische Nanopartikel zu erweitern. Dadurch sollte ein neues Hybridmaterial mit neuen Eigenschaften entstehen.

Im ersten Teil wurde versucht Goldpartikel zu modifizieren indem Mercaptogruppen an die Oberfläche gebunden werden. Zur Herstellung dieser verlinkten Goldpartikel wurden verschiedene Strategien durchgeführt um zu diesem dreidimensionalen Netzwerk an metallischen Nanopartikeln zu gelangen.

Im zweiten Teil wurde das Prinzip auf Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle angewandt. Diese Siliziumdioxidhülle wurde dann in bekannter Weise² modifiziert und anschließend die Vernetzung der Nanopartikel durchgeführt.

Im dritten Teil wurden die Photolumineszenzeigenschaften solcher Nanopartikelnetzwerke anhand von Siliziumdioxidnanopartikel untersucht. Die Lumineszenz wurde dabei mit denen der reinen ionischen Flüssigkeit verglichen. Die fluoreszierende Gruppe hierbei ist das Imidazolium-Kation, welches durch die konjugierte π -Bindung ähnlich wie andere Fluorophore aufgebaut ist. Durch die regelmäßige Anordnung der Imidazoliumeinheiten durch das Nanopartikelnetzwerk wurde dabei auch eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften erwartet.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Verbundene Nanopartikel aus Gold

In dieser Arbeit sollten Goldnanopartikel hergestellt werden, welche durch eine Imidazolium-Einheit enthaltende Bindung verknüpft werden. In Abbildung 4 wird die optimale Variante dargestellt. Goldnanopartikel wurden verwendet, um auf den Erfahrungsschatz einer Vielzahl an Publikationen zurückgreifen zu können^{9,12,14}. Es wurden zwei mögliche Synthesewege gewählt um zu dem gewünschten Ergebnis zu gelangen. Im ersten Fall werden zwei verschieden funktionalisierte Goldnanopartikel miteinander verknüpft (Abbildung 4). Im zweiten Fall werden die mit einer Imidazol-Gruppe funktionalisierten Goldnanopartikel über ein Dihalogenid verknüpft (Abbildung 5). Da in beiden Fällen imidazolfunktionalisierte Goldnanopartikel notwendig sind, werden diese hier zuerst präsentiert. Die Funktionalisierung wurde dabei aufgrund der leichteren Zugänglichkeit zuerst mit API getestet und anschließend mit dem nach Carlos Alfonso et al.⁴⁹ hergestellten MEI, welches aufgrund der Thiolgruppe stärker an die Oberfläche binden sollte.

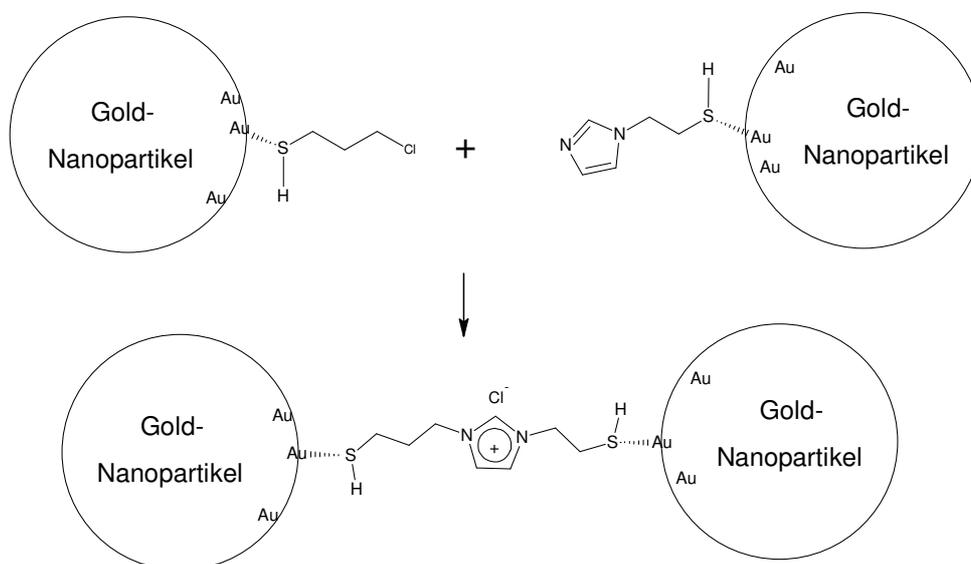


Abbildung 4: Verknüpfung aus zwei verschieden funktionalisierten Goldnanopartikeln

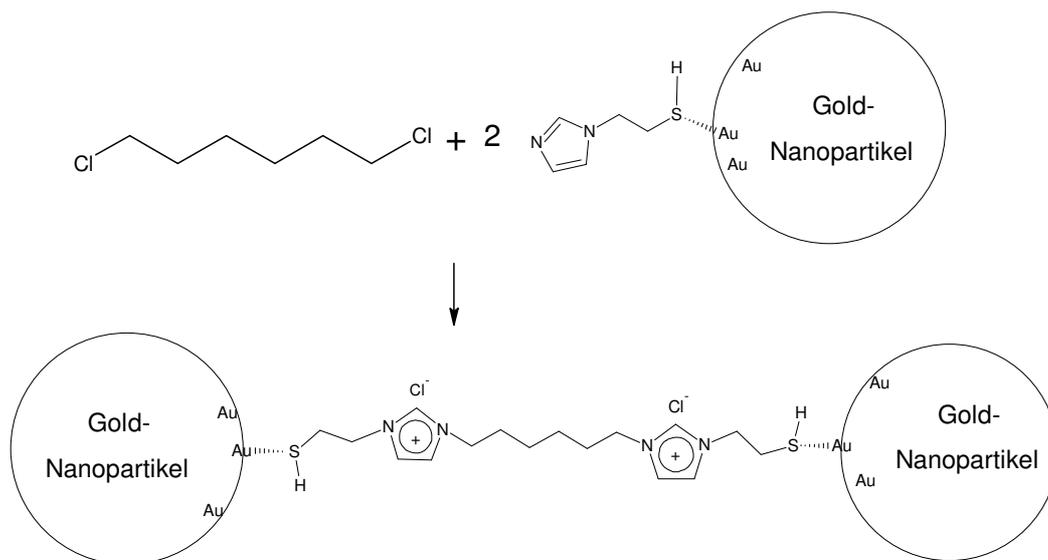


Abbildung 5: Verknüpfung aus zwei gleich funktionalisierten Goldnanopartikeln

Nachdem die Herstellung von Goldnanopartikel durch viele Wege möglich ist, wurde die Funktionalisierung mit API und MEI mit unterschiedlichen Synthesewegen durchgeführt. Dabei wurde als Goldvorstufe das Tetrachlorgold(III)säure-Trihydrat verwendet. Grundsätzlich ist es möglich dieses Goldchlorid in Diethylether, Ethanol, Wasser und DMSO zu lösen. Dabei ist jedoch das Lösen in DMSO nicht sinnvoll, da bei der Reduktion mit Natriumborhydrid dabei auch das Lösungsmittel reduziert werden kann, aufgrund der guten Löslichkeit der verwendeten Stoffe wurde meist in Wasser gearbeitet.

Ein großer Vorteil der Goldnanopartikel ist, dass die Reaktion gut mit freiem Auge überprüfbar ist. Goldnanopartikel in Lösung haben eine charakteristische Farbe, aufgrund der Oberflächenplasmonenresonanz. Dieser Umstand macht es möglich ohne weitere Messungen auf die Größe der Nanopartikel, zu große Partikel werden schwarz, und damit das Reaktionsverhalten zu schließen. So werden die Partikel in Wasser mit einem Überschuss API und nach der Zugabe des Reduktionsmittels NaBH_4 violett, und haben einen Durchmesser von 4-8 nm. Damit kann noch ohne Überprüfung durch DLS oder TEM eine Aussage über die Reaktion getroffen werden.

4.1.1 Goldnanopartikel funktionalisiert mit einer Imidazol-Gruppe

Einige der Versuche wurden mit API durchgeführt, welches in Abbildung 6 dargestellt ist.

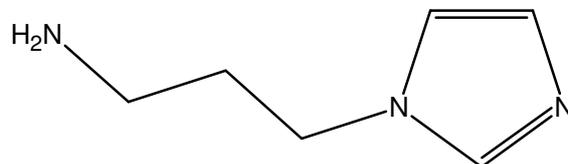


Abbildung 6: 1-(3-Aminopropyl)-imidazol (API)

Die einfachste Variante zur Herstellung von mit API funktionalisierten Goldnanopartikeln ist es, das Goldchlorid direkt in Wasser mit API zu versetzen und anschließend zu reduzieren. In Abbildung 7 ist diese einfache Variante der Goldnanopartikelsynthese dargestellt.

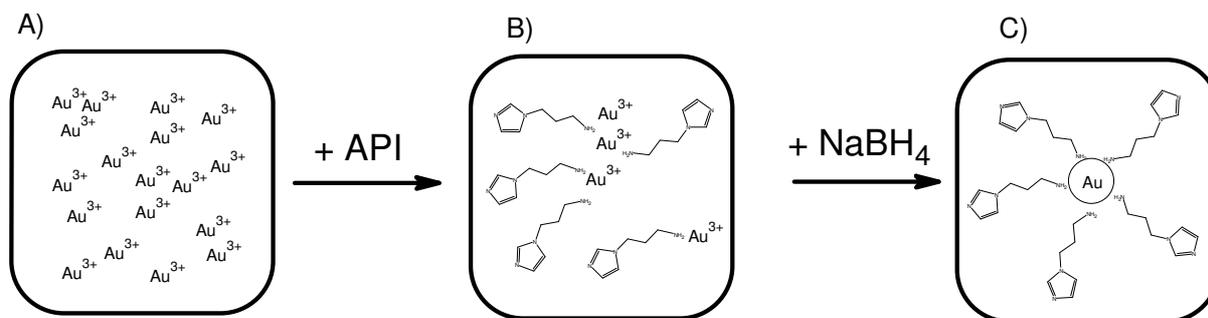


Abbildung 7: Goldnanopartikel hergestellt direkt in Wasser

Im ersten Schritt wird das Goldchlorid in Wasser gelöst (Abbildung 7, A). Die nach Zugabe des API entstehende Lösung (Abbildung 7, B) wurde im letzten Schritt durch Zugabe von Natriumborhydrid reduziert. Dabei entsteht eine violette Suspension (Abbildung 7, C) bestehend aus Goldnanopartikel stabilisiert durch API in Wasser. Die Parameter dieser Reaktion sind vor allem die Menge an Natriumborhydrid und die Art der Zugabe desselben.

Reaktionen mit stöchiometrischen Mengen an API haben gezeigt, dass ein großer Überschuss desselben nötig ist, um eine ausreichende Funktionalisierung und damit Stabilisierung der Nanopartikel zu erhalten. Eine geringere Menge an API führt zu größeren Partikeln, welche auch nach wenigen Stunden agglomerieren.

Das Problem an dieser Reaktion ist, dass die Partikel schlecht monodispers herstellbar sind. Meist entstanden sehr kleine Nanopartikel in der Größe von etwa 2-4 nm Durchmesser und sehr große Partikel in der Größe von mehreren hundert nm. In Abbildung 8 zeigt sich dieses

Bild gut, die meisten Teilchen haben einen sehr kleinen Durchmesser. In der Massenverteilung sind die großen Partikeln sichtbar.

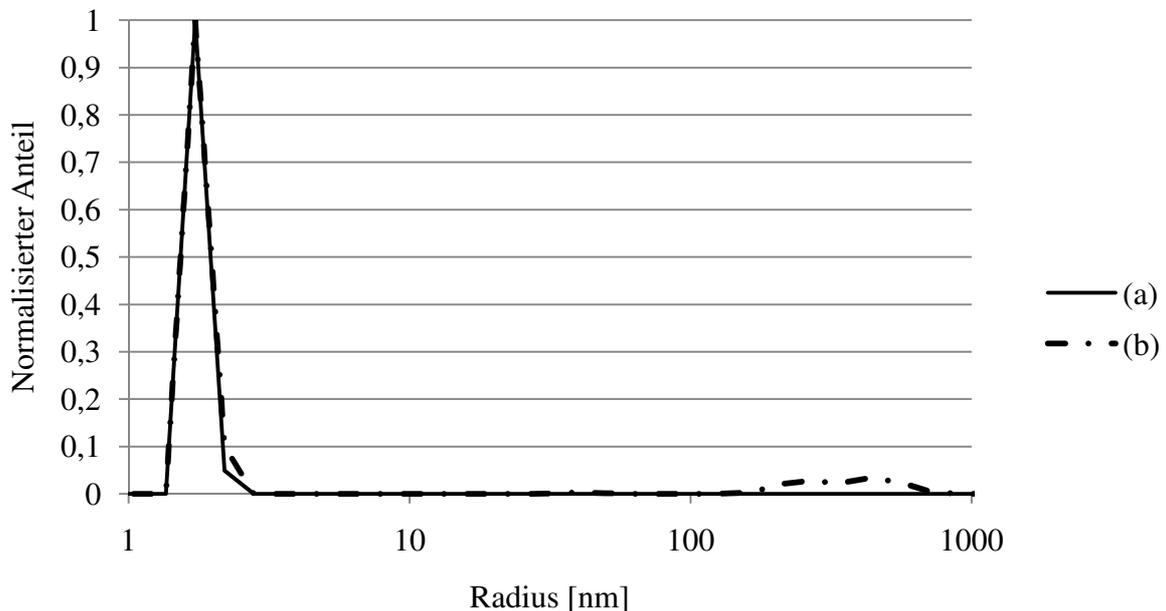


Abbildung 8: DLS von Goldnanopartikel funktionalisiert mit API
(a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

Eine weitere Variante zur Herstellung dieser funktionalisierten Goldnanopartikel ist es, die Methode nach Brust et al.¹² zu verwenden. Dabei wird die Reduktion in Toluol durchgeführt wobei aber TOAB ebenfalls in Wechselwirkung mit der Goldoberfläche tritt. Da das Goldchlorid in Toluol nicht löslich ist, wird es in Wasser gelöst und anschließend mit Hilfe des Phasentransferkatalysators TOAB in die Toluolphase überführt. Dieser Vorgang ist gut an der Färbung beider Phasen erkennbar.

Dabei ist es wichtig die richtigen Verhältnisse zwischen Ligandenkonzentration und Natriumborhydridzugabe zu finden, da es sonst in vielen Fällen zur Fällung der Goldpartikel und Bildung großer Agglomerate kommt.

In Abbildung 9 ist das Reaktionsschema dargestellt.

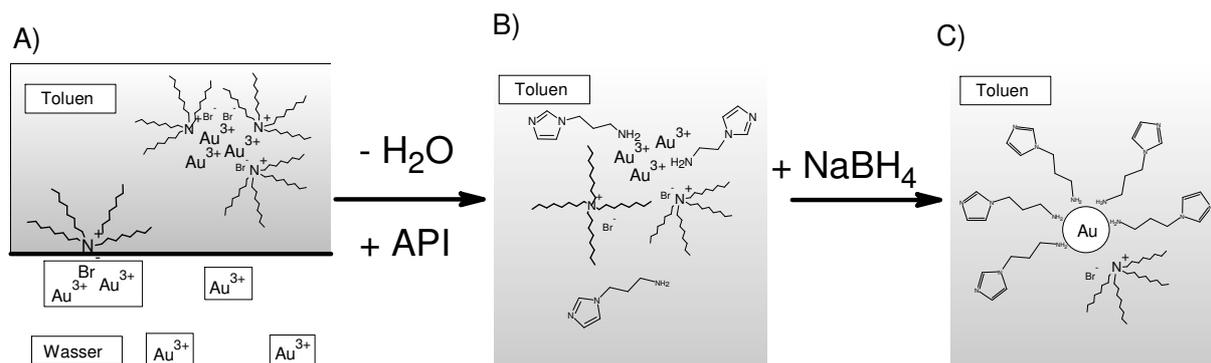


Abbildung 9: Reaktionsablauf eines Versuchs nach Brust et al.²

Zu einer verdünnten, wässrigen Goldchloridlösung wird eine Lösung aus TOAB in Toluol gerührt (Abbildung 9, A). In dieser Lösung werden die Goldionen durch das TOAB in Mizellen in die Toluolphase überführt. Nachdem alles Gold in die Toluolphase übergegangen war, wurde die wässrige Phase abgezogen. Anschließend wurde API zugegeben und die entstehende Lösung (Abbildung 9, B) durch Zugabe einer wässrigen Natriumborhydridlösung reduziert. Dabei entstand eine Suspension (Abbildung 9, C) bestehend aus Goldnanopartikel stabilisiert durch API und TOAB in Toluol.

Da die zugegebene Menge an TOAB weit mehr als die des Goldes ist sollte die Menge an TOAB keine Rolle spielen. Hingegen die zugegebene Menge an Liganden entscheidet, wie gut der Austausch mit TOAB funktioniert, da dieses ebenfalls an die Oberfläche binden kann.

Der wichtigste Parameter der Reaktion ist die Menge an Natriumborhydrid. Ein Überschuss führt zu Agglomeraten, während ein Unterschuss dazu führt, dass die Goldchloridlösung nicht ausreichend reduziert wird.

In Abbildung 10 ist das Ergebnis einer DLS Messung solcher Nanopartikel dargestellt. Man kann gut erkennen, dass durch diese Methode eine andere Größe der meisten Partikel erreicht werden kann. Dadurch entstehen Nanopartikel in einer Größe von etwa 5 nm Durchmesser.

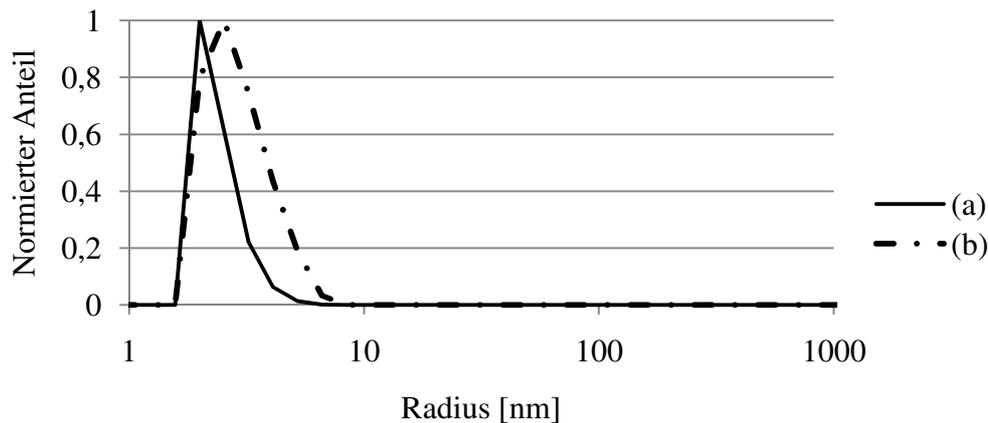


Abbildung 10: Goldnanopartikel in Toluol (a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

In der Abbildung 10 sind keine größeren Partikel sichtbar, der Radius variiert zwischen 2 und 8 nm. Im Vergleich zu der Methode direkt in Wasser, 3-4 nm Durchmesser, weisen diese Partikel eine etwas breitere Größenverteilung von 3-10 nm Durchmesser auf.

Die letzte verwendete Variante zu Herstellung mit API funktionalisierten Goldnanopartikel ist es, die Nanopartikel zuerst durch Reduktion mit Natriumcitrat herzustellen und erst anschließend mit API zu funktionalisieren. Durch den Einfluss des anderen Liganden war die Farbe der Lösung rot. Die Größe der Partikel betrug etwa 20 nm Durchmesser, gemessen mit DLS. In Abbildung 11 ist die Größenverteilung der Partikel gut sichtbar.

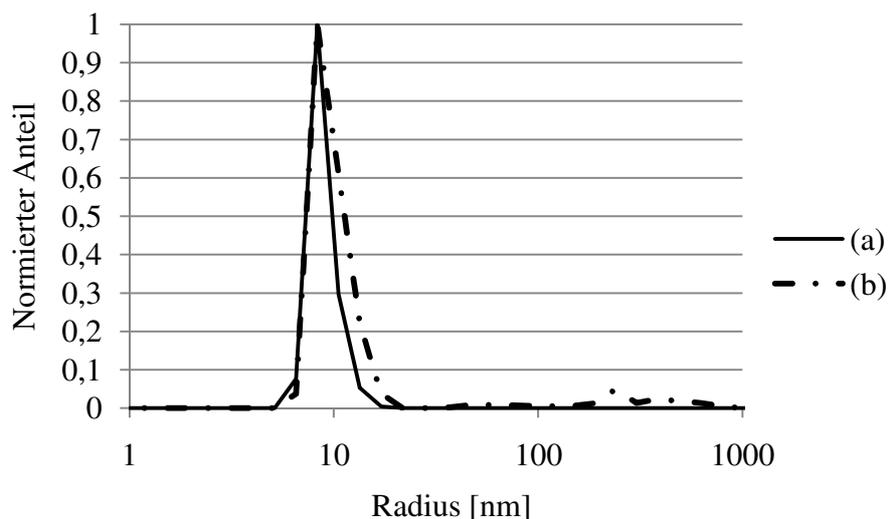


Abbildung 11: Goldnanopartikel nach Turkevich et al.⁹
(a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

Da die Partikel nicht durch Zentrifugieren abtrennbar waren, wurde versucht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abzuziehen. Durch die lange Dauer und die fehlende Stabilisierung des Lösungsmittels agglomerierten die Partikel dabei jedoch schnell.

Zusammenfassend waren alle drei Methoden erfolgreich bei der Synthese von Goldnanopartikeln funktionalisiert mit API in der Größenordnung von 10 nm Durchmesser. Dazu kann gesagt werden, dass die Methode direkt in Wasser den Vorteil hat, dass sie einfach und schnell durchführbar ist. Die Methode in Toluol hat den Nachteil, dass die meisten Versuche nicht möglich waren aufgrund der Agglomeration der Nanopartikel. Der Vorteil gegenüber der Methode direkt in Wasser ist die Größenverteilung. Die Nanopartikel nach Turkevich⁹ konnten nach einigen Versuchen gut hergestellt werden. Durch den Überschuss an Trinatriumcitrat und des deshalb nötigen Überschusses an API müssen sie nach der Herstellung jedoch gewaschen werden.

Eine besondere Herausforderung stellt das Waschen der Partikel dar. Da meist ein Überschuss an Liganden verwendet wird müsste zum Reinigen der Partikel der Überschuss gewaschen werden. Dies war teilweise durch Zentrifugieren möglich, jedoch stellte sich das Redispergieren der Partikel nach dem Waschen schwierig dar. Meist jedoch waren die Partikel zu klein um durch Zentrifugieren abgetrennt zu werden und so konnte kein Pulver gewonnen werden. Diese Goldpartikel konnten einerseits nur in Lösung und andererseits durch Auftragen der Lösung auf ein Kupfergitter mit Kohlenstofffasern und anschließender Trocknung mittels TEM gemessen werden. Wobei in den TEM-Bildern zu beachten ist, dass die Partikel zwar gut sichtbar sind, aber der organische Ligand nicht abgetrennt wurde, dieser also mit den Partikeln gemeinsam auf dem Kupfergitter zurückbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels.

Die Substanz API hat den Nachteil, dass mehrere Stickstoffatome mit dem Partikel interagieren können. Die Aufklärung welcher Stickstoff interagiert ist hierbei schwierig. In Abbildung 12 ist die Problematik dargestellt.

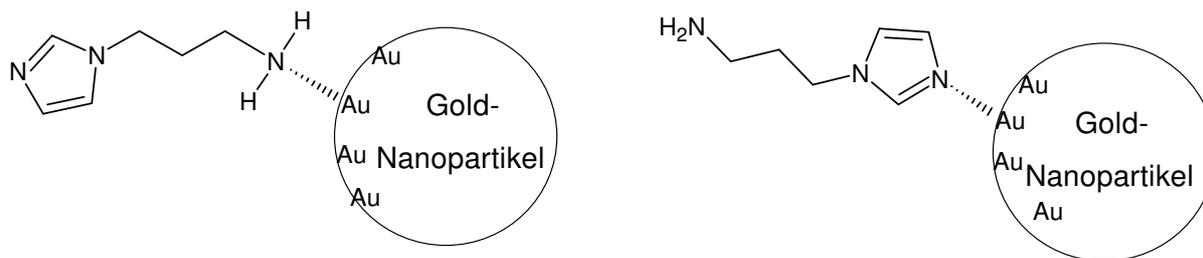


Abbildung 12: Interaktionsmöglichkeiten von API mit Goldpartikel

Da aber die zweite hier dargestellte Variante der Wechselwirkung der Imidazol-Gruppe mit der Oberfläche unerwünscht ist, wurde versucht sie zu unterbinden. Durch Ersetzen der terminalen Aminogruppe durch eine Thiolgruppe und deren stärkerer Bindung an die Goldoberfläche kann hier die Interaktion des Imidazol mit der Oberfläche verhindert werden.

1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol (MEI) wurde synthetisiert um die Goldpartikel mit Imidazol zu funktionalisieren. Da bei den mit API funktionalisierten Nanopartikel nicht sicher ist welcher Stickstoff mit der Oberfläche interagiert, sollte hier durch die stärkere Interaktion von Thiolen mit der Oberfläche die Imidazolgruppe zur weiteren Reaktion zur Verfügung stehen. Die Bindung von Thiolen an die Goldoberfläche der Nanopartikel liegt im Bereich einer schwachen kovalenten Bindung³⁶. Carro et al.⁵⁴ haben berechnet, dass durch die Bindung von Thiolen an die Oberfläche, diese auch durch Rekonstruktion verändert wird. So werden Goldatome aus der Oberfläche gehoben und anschließend so angeordnet, dass der Schwefel in die rekonstruierte Oberfläche eingebaut wird um mit mehreren Goldatomen in Wechselwirkung zu treten.

Erste Versuche wurden durchgeführt mit MEI als Ligand direkt in Wasser. Diese Reaktion ist in Abbildung 13 dargestellt und wurde mehrmals durchgeführt. Die Reaktion bildet große Goldpartikel aus, es entstand daher schon kurz nach der Reduktion eine schwarze Suspension großer Partikel.

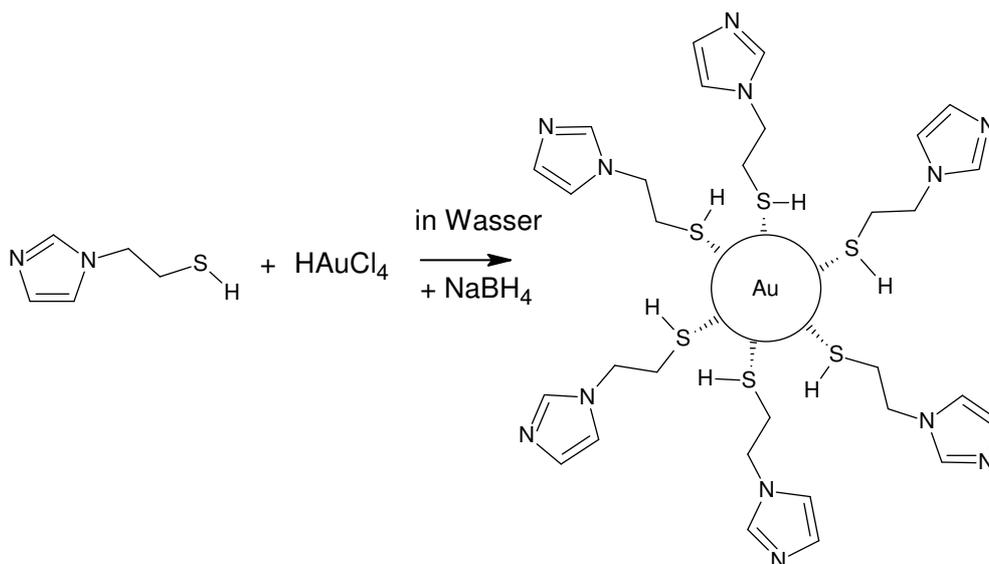


Abbildung 13: Herstellung von imidazolfunktionalisierten Goldnanopartikel

Ein Hauptaugenmerk der Versuche lagte sich auf die Version nach Brust et al.¹² nachdem diese auch mit Thiolen publiziert wurde¹³. Die Reaktion hat jedoch einige Parameter, die variiert werden können. In Abbildung 14 ist die Vorgangsweise zur Erstellung von Goldnanopartikel funktionalisiert mit MEI dargestellt.

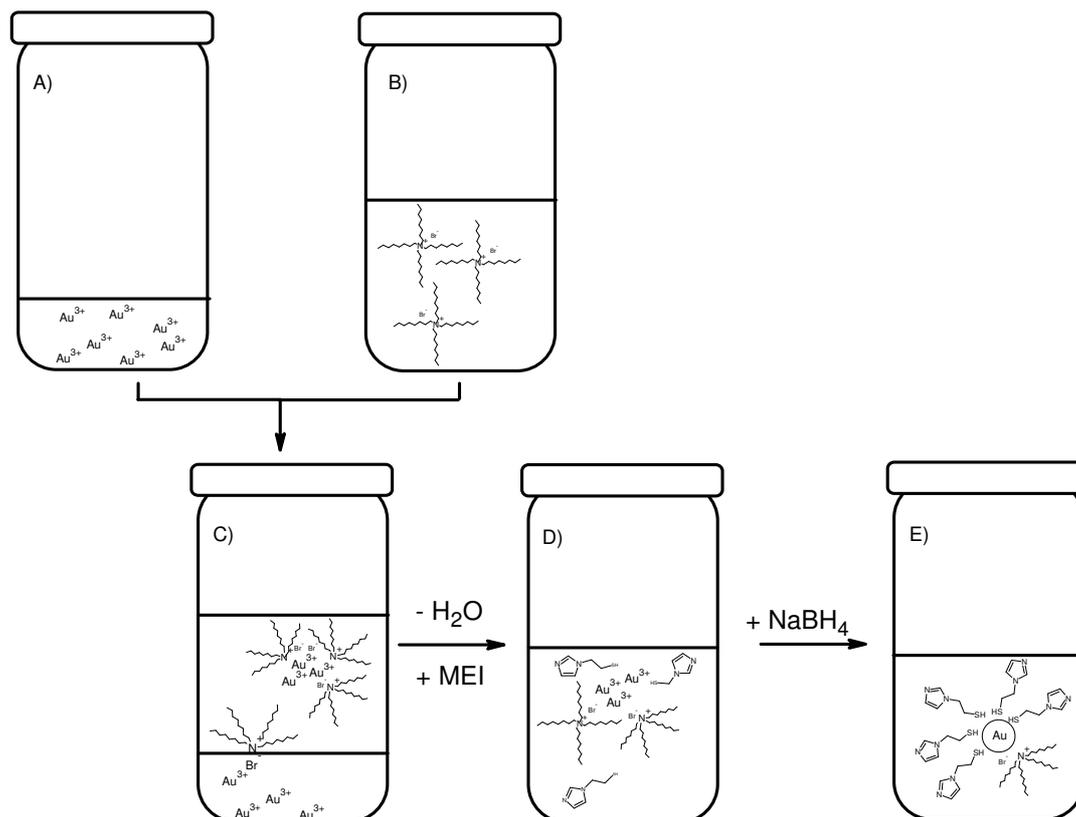


Abbildung 14: Reaktionsschema zur Herstellung imidazolfunktionalisierter Goldnanopartikel nach Brust et al.¹²

Eine wässrige Goldchloridlösung (Abbildung 14, A), wird zu einer Lösung (Abbildung 14, B) bestehend aus TOAB gelöst in Toluol gegeben. Diese Lösung (Abbildung 14, C) wird gerührt bis alles Gold in die Toluolphase transferiert wurde, sichtbar an der Farbänderung. Anschließend wurde die wässrige Phase abgetrennt und der Ligand MEI zugegeben. Diese Lösung (Abbildung 14, D) wurde anschließend durch Zugabe von Natriumborhydrid reduziert, woraufhin die Suspension (Abbildung 14, E) bestehend aus Goldnanopartikel stabilisiert durch MEI entstand.

Die Auswirkung der Konzentration und Menge des Reduktionsmittels auf das Resultat der Reaktion wurde, nachdem Vorversuche nicht zum Erfolg geführt hatten, untersucht. Nachdem aber bei den Versuchen mit stöchiometrischer Menge, also gleich viel Natriumborhydrid wie Goldionen, und der Hälfte der Menge von Gold, keine Farbänderung auftrat wurde die Menge an Reduktionsmittel erhöht. Die Erhöhung bewirkte aber nicht, dass Nanopartikel gebildet wurden sondern führte innerhalb von Sekunden zu einem starken Wachstum von Partikeln, welche sogleich ausfielen. Deshalb wurde weiter versucht die Menge an Liganden zu ändern.

Bei Zugabe eines etwa 50-fachen Überschusses an Liganden änderte sich die Farbe der Toluollösung von dunkelgelb nach hellgelb. Damit änderte sich jedoch nichts am Reaktionsverhalten der Lösungen. Nach der Zugabe von Natriumborhydrid fand allenfalls eine leichte Aufhellung statt, jedoch keine Bildung von Partikeln, da sich die Farbe der Lösung nicht änderte. Da auch das Reduktionsmittel in wässriger Lösung zugegeben wird, scheint auch hier das Problem zu liegen. Jedenfalls kam es sobald die Menge an Reduktionsmittel ausreichend hoch war, zu einer Reduktion der Goldionen, in Form von mit freiem Auge sichtbaren Partikeln.

Da die Reaktion nicht die gewünschten Nanopartikel lieferte und so eine Abtrennung der funktionalisierten Nanopartikel nicht möglich war, wurde die Reaktion in einem anderen Lösungsmittel durchgeführt um die Problematik mit dem Liganden und Wasser zu entgehen.

Ein Versuch wurde in 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Es zeigte sich jedoch keine Reaktion des fest zugegebenen Natriumborhydrids selbst bei großem Überschuss, bis der Lösung ein wenig Wasser zugefügt wurde, woraufhin große Partikel gebildet wurden, welche sich an der Grenzfläche von 1,2-Dichlorethan zu Wasser sammelten. Auch der folgende Versuch, wobei die Zugabe von Natriumborhydrid nicht fest sondern in wässriger Lösung erfolgte, führte zu schwarzen und somit großen Partikeln.

Die Variante nach Martin et al.¹⁴, MEI wird nach der Herstellung der Goldpartikel zu der wässrigen Lösung gegeben wird, zeigte eine prinzipielle Möglichkeit der Funktionalisierung der Goldnanopartikel. Da in diesem Versuch die Partikel in Wasser vorliegen und auch durch die Funktionalisierung mit Imidazol sehr gut darin löslich bleiben (gute Löslichkeit von Imidazol in Wasser) konnten sie nach Zentrifugieren bei 9990 Umdrehungen pro Minute nach 25 Minuten abgetrennt und anschließend gewaschen werden. Hierbei agglomerierten die Partikel jedoch und konnten auch nicht mehr durch Ultraschall redispersiert werden. Eine Möglichkeit wäre hier, MEI stöchiometrisch zuzugeben um anschließend die Partikel nicht durch Zentrifugieren abzutrennen oder die Lösung durch Dialyse zu reinigen.

4.1.2 Goldnanopartikel funktionalisiert mit Chlor

Da die Funktionalisierung mit einfachen Alkylgruppen getestet werden sollte, wurde die Funktionalisierung mit Hilfe von 3-Mercaptopropylchlorid durchgeführt.

Einige Partikel wurden nach Turkevich et al.⁹ hergestellt. Dabei wird eine verdünnte wässrige Goldchloridlösung durch Zugabe von Trinatriumcitrat bei 100 °C reduziert. Hier dient das Trinatriumcitrat sowohl als Reduktionsmittel als auch als stabilisierender Ligand. Nach der Herstellung dieser Partikel wurde 3-Mercaptopropylchlorid zugegeben. Durch Bildung von großen Agglomeraten wurden jedoch die Partikel bald nach der Zugabe zerstört und die zuvor rote Lösung klarte schnell auf.

Der Versuch nach Brust et al.¹² wurde durchgeführt mit der Zugabe von 3-Mercaptopropylchlorid vor der Reduktion. Das Resultat dieser Synthese waren entweder Agglomerate oder große Partikel, oder die geringe Menge an Reduktionsmittel führte zu keiner Farbänderung, es bildeten sich also keine Nanopartikel.

In Wasser wurden Nanopartikel ohne Liganden nach der Martin Methode hergestellt, und anschließend mit Aceton und Hexan versetzt. Nach Zugabe des Liganden, 3-Mercaptopropylchlorid, ordneten sich die Partikel jedoch an der Grenzfläche an anstatt in die organische Phase überzugehen. Mit Toluol statt Hexan, ohne Aceton, kam es ebenfalls zu einer Bildung von Agglomeraten an der Grenzfläche.

Ein weiterer Versuch wurde mit Hilfe eines Chloramins, 2-Aminoethylchlorid·Hydrochlorid, in Wasser, ähnlich wie in Abbildung 7 dargestellt, durchgeführt. Die Partikel zeigten eine Größenverteilung von 6 bis 18 nm Durchmesser, mit geringen Anteilen von Partikeln mit über 20 nm Radius. In Abbildung 15 ist das Ergebnis der Messung dargestellt.

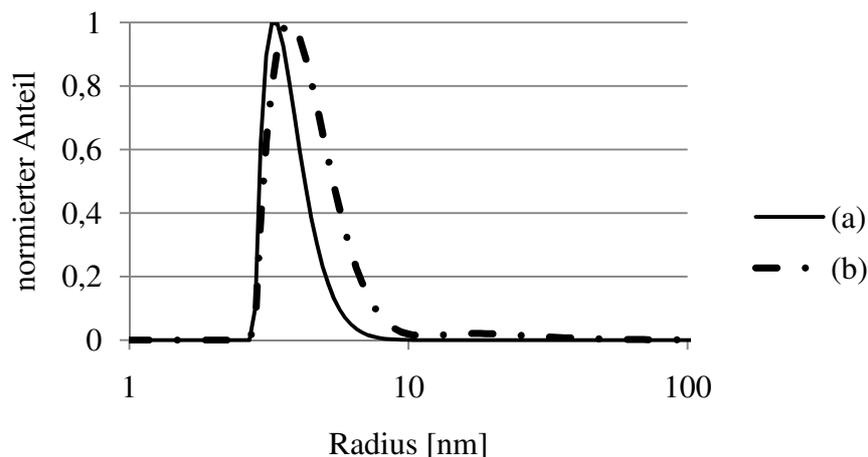


Abbildung 15: Ergebnis der DLS-Messung an Goldnanopartikeln funktionalisiert mit 2-Aminoethylchlorid (a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

Die Partikel waren jedoch durch Zentrifugieren abtrennbar. Das deutet darauf hin, dass die Partikel in Wasser nur schlecht stabil sind. Die Redispersierung nach dem Waschen mit Ethanol war jedoch nicht möglich, sodass eine Weiterverwendung nicht möglich war. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Partikel nicht oder nur ungenügend mit dem 2-Aminoethylchlorid funktionalisiert wurden und wegen der fehlenden Stabilisierung durch das Zentrifugieren zum Agglomerieren gebracht wurden. 48 Stunden nach der Synthese bildeten sich auch in einem nicht zentrifugierten Teil der Suspension Agglomerate.

Da eine Funktionalisierung mit Aminen, stöchiometrisch zugegeben, sicherlich nicht vollständig wäre, wurde die Reaktion mit 2-Aminoethylchlorid-hydrochlorid nicht weiter verfolgt.

4.1.3 Goldnanopartikel hergestellt in Anwesenheit einer ionischen Flüssigkeit mit Diaminofunktionalität

Die Idee hinter dieser Reaktion war es, durch die Diaminofunktionalität der ionischen Flüssigkeit, die Nanopartikel direkt zu verknüpfen. Dabei können einerseits die Nanopartikel hergestellt werden und anschließend die Verknüpfung stattfinden, andererseits die Nanopartikel in Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit hergestellt werden, vergleiche Strategie A und B in Abbildung 1. Die verwendete ionische Flüssigkeit 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl-chlorid)-hexan ist in *Abbildung 16* dargestellt.

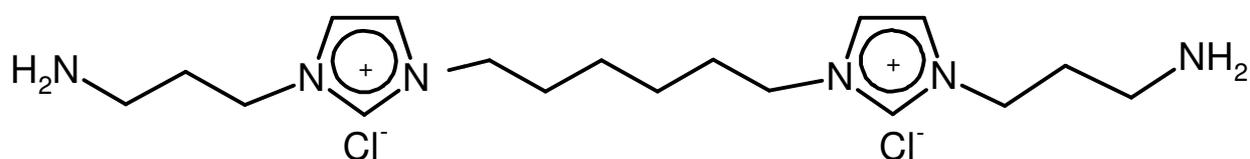


Abbildung 16: 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl-chlorid)-hexan

Die Nanopartikel wurden nun, entsprechend Strategie A, in Wasser unter Anwesenheit von 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl-chlorid)-hexan hergestellt. In *Abbildung 17* sind TEM Bilder dieser Partikel dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass durch den niedrigen Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten diese auch im TEM gut sichtbar sind.

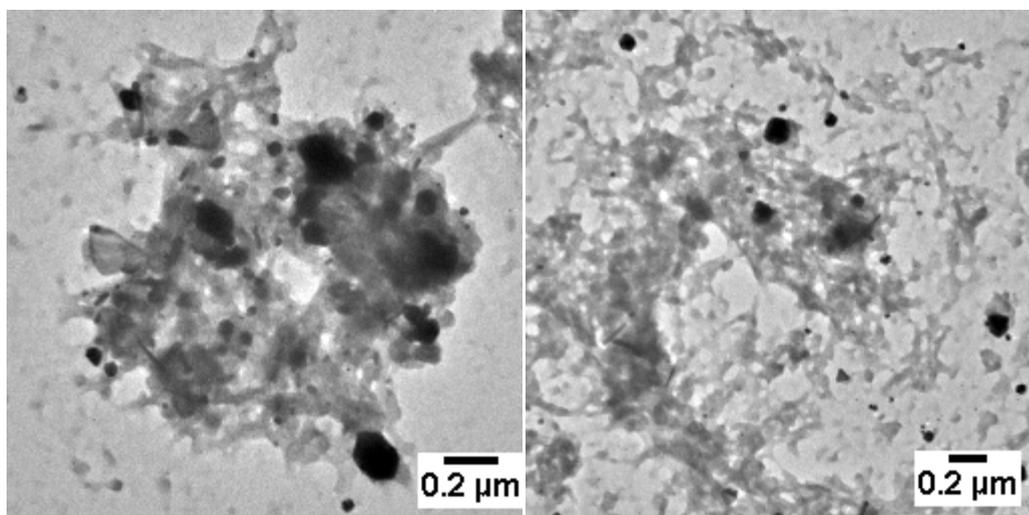


Abbildung 17: TEM Bilder von Goldnanopartikeln vernetzt durch 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl-chlorid)-hexan

Hier kann gut erkannt werden, dass die Partikel eine breite Größenverteilung zeigen. Die Vernetzung der Partikel scheint auch nicht gut funktioniert zu haben, da einige der kleineren gut erkennbaren Partikel sehr isoliert sind.

Die Alkylgruppen des verwendeten Vernetzungsmittels sind sehr beweglich. Es ist also möglich, dass beide Aminogruppen auf das gleiche Nanopartikel binden. Das verringert den Vernetzungsgrad.

Da auch die Aminogruppen schwächer als Thiolgruppen auf die Oberfläche von Goldpartikeln binden könnte durch eine ionische Flüssigkeit mit Dithiofunktionalität eine gewisse Verbesserung des Vernetzungsgrades erzielt werden. Auch eine Herstellung der Goldnanopartikel mit anschließender DLS Messung zur genaueren Bestimmung der notwendigen Ligandenmenge scheint günstig.

4.1.4 Schlußfolgerung

Die Variante nach dem Schema in Abbildung 4 kann leider so nicht durchgeführt werden, da Gold und Chlor miteinander zu stark interagieren und so die Bildung der Chlor-funktionalisierten Partikel unterbinden. Da auch keine Literatur zu dieser Art von Partikeln gefunden wurde, scheint es, als wäre eine Funktionalisierung nur schwer möglich.

Da aber die Funktionalisierung mit 1-(3-Aminopropyl)-imidazol durchgeführt werden konnte liegt die Vermutung nahe, dass die Imidazol-Gruppe nicht störend wirken sollte. Daher wurden die Versuche zur Funktionalisierung mit 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol stetig variiert um imidazolfunktionalisierte Nanopartikel zu erhalten. Die Funktionalisierung mit Imidazol ist möglich, jedoch nur in Wasser direkt, was zu Problemen mit der Verknüpfung der Nanopartikel nach dem Schema in Abbildung 5 macht. Auch eine Verknüpfung mit anderen Nanopartikeln, welche mit Chlor funktionalisiert werden können wäre nun möglich.

Die direkte Herstellung von verknüpften Nanopartikeln wurde durchgeführt, jedoch nur mit geringem Vernetzungsgrad und einem Diamin.

Eine Schwierigkeit liegt im Waschen der hergestellten Nanopartikel. Da diese zum Agglomerieren neigen, und auch teilweise nicht abtrennbar sind durch Zentrifugieren, können sie nur schlecht abgetrennt werden. Daher sollten die Nanopartikel so wenig wie möglich gewaschen und zentrifugiert werden. Die Lösung dafür liegt darin, die Menge an Liganden so zu wählen, dass kein freier Ligand nach vollständiger Funktionalisierung der Oberfläche vorhanden ist.

4.1.5 Ausblick für verbundene Nanopartikel aus Gold

Die Synthese von Goldnanopartikeln ist sehr leicht, die Funktionalisierung mit Thiolen sollte eigentlich ohne Probleme stattfinden. In der Literatur kann jedoch keine Funktionalisierung mit einer chlorhaltigen Gruppe gefunden werden. Das deutet darauf hin, dass etwa 3-Mercaptopropylchlorid nicht auf eine Goldoberfläche binden kann oder, dass ein Komplex gebildet wird der trotz Natriumborhydridzugabe stabil bleibt. Daher muss die Verknüpfung anders gestaltet werden als über diesen Liganden.

Durch die Funktionalisierung mit MEI ist ein großer Schritt geschafft. Da jedoch einige Schritte zum Herstellen dieser Funktionalisierung nicht nach Literatur durchführbar sind, wurde die Funktionalisierung in Wasser durchgeführt. Da Dichloralkane nicht wasserlöslich sind und eine Lösungsmitteländerung zu einer Destabilisierung der Partikel führt, sollte ein wasserlösliches Derivat eines Dichloralkans, oder einer ähnlichen Gruppe, zu dem gewünschten Resultat des Hybridmaterials führen.

Eine andere Möglichkeit wäre das Chlor durch eine andere Gruppe zu ersetzen, welche ebenfalls mit Imidazol reagiert und das Anion bilden kann. Die Idee ist, eine Gruppe zu finden, welche nicht mit der Goldoberfläche in Wechselwirkung treten kann. Dabei wurde speziell daran gedacht Mercaptohexanol auf die Oberfläche zu binden und anschließend die Alkoholgruppe mit para-Toluolsulfonsäurechlorid zur Abgangsgruppe zu machen.

Eine weitere Möglichkeit wäre, die Verknüpfungsreaktion durch Dichloralkane zuerst durchzuführen und anschließend die Nanopartikel zuzugeben und so eine Verknüpfung herzustellen. Die hier erfolgversprechendste Variante ist die mit einer ionischen Flüssigkeit mit Dithioolfunktionalität. Der Nachteil liegt bei der schlechteren Vernetzung der Nanopartikel wie Litschauer et al.³ aufklären konnte.

4.2 Verbundene Nanopartikel aus Cobalt

Es gibt großes Interesse an magnetischen Nanopartikeln, viele Publikationen beschäftigen sich daher mit der Herstellung von Cobaltnanopartikeln²⁷⁻³⁵. Pionierarbeit in der Herstellung von Nanopartikeln mit geringer Größe und einer schmalen Größenverteilung hat M.P. Pileni^{30,37} geleistet. Durch die Verwendung von inversen Mizellen (wässrigen metallionenhaltigen Mizellen in organischen Lösungsmitteln) konnte die Größenverteilung gering gehalten werden und auch die Größe eingestellt werden. Die Cobaltionen werden durch Reduktion mit Natriumborhydrid in den Mizellen zu Cobaltnanopartikeln mit einer schmalen Größenverteilung. Eine Publikation von Pileni et al.⁵³ zeigt, dass hier jedoch nicht nur die Größe der Mizellen sondern auch die Menge an Reduktionsmittel eine Rolle bei der Größe der Nanopartikel spielt. In Abbildung 18 ist der grundsätzliche Ablauf der Synthese von verbundenen Cobaltnanopartikeln dargestellt.

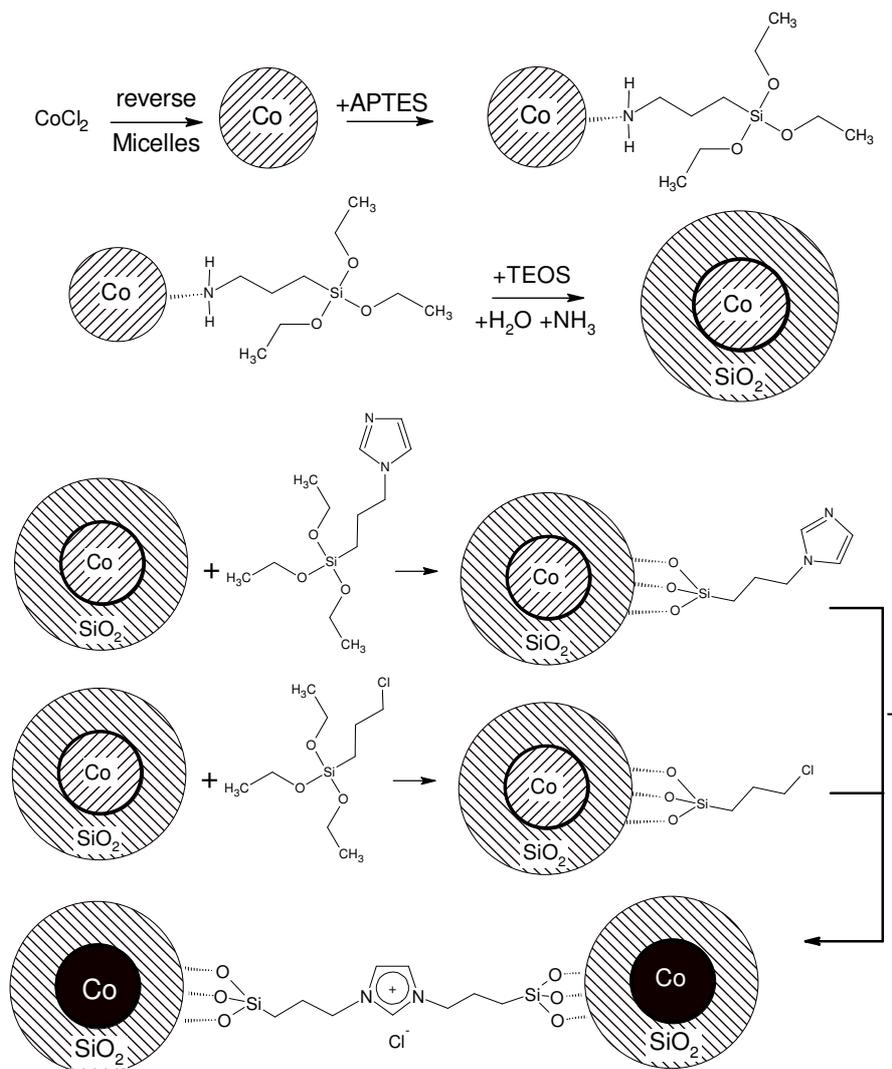


Abbildung 18: Kurzdarstellung der Synthese von verbundenen Cobaltnanopartikeln

4.2.1 Herstellung von Cobaltnanopartikeln

Die Synthese von Cobaltnanopartikeln kann zwar unterschiedlich erfolgen, ausgezeichnet hat sich jedoch die Technik der inversen Mizellen.

In Abbildung 19 wird die Herstellung der Cobaltnanopartikel in inversen Mizellen dargestellt. Dabei wurde von der Arbeit von Carpenter et al.²⁸ ausgegangen.

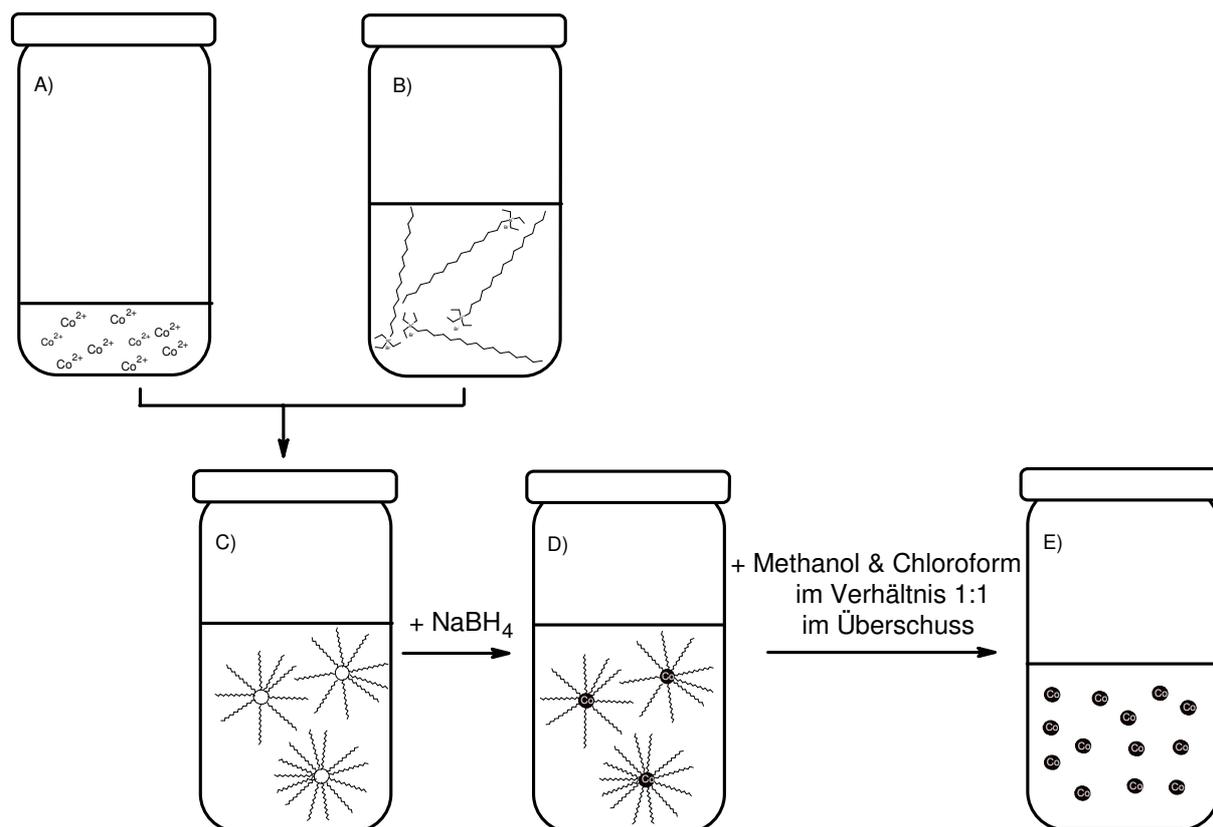


Abbildung 19: Herstellung von Cobaltnanopartikeln mit Hilfe von inversen Mizellen

Erst wurde Cobaltchlorid in Wasser gelöst (Abbildung 19, A), anschließend wurde diese Lösung mit einer Lösung (Abbildung 19, B) von CTAB in n-Octan und n-Butanol vereint. Nach starkem Rühren bildete sich eine homogene rosafarbene Lösung (Abbildung 19, C) aus, welche anschließend mit festem Natriumborhydrid versetzt wurde. Die entstandene schwarze Lösung (Abbildung 19, D) wurde dann mit Methanol und Chloroform im Verhältnis 1:1 versetzt um so die Mizellen zu zerstören (Abbildung 19, E). Durch Zentrifugieren wurden die Partikel abgetrennt und anschließend mehrmals mit Ethanol gewaschen.

Diese Methode sollte für jede Konzentration Cobaltpartikel liefern, deren Größe nur vom Verhältnis CTAB zu Wasser abhängig ist. Daher wurde die Reaktion mit Konzentrationen

von 0,01 mol/l bis 0,5 mol/l Cobaltionen in Wasser durchgeführt. Dabei wurde das Verhältnis CTAB zu Wasser konstant bei 18 gehalten²⁸, also die Mizellengröße nicht variiert. Es zeigt sich, dass die Konzentration der Cobaltionen in den wässrigen Mizellen eine Rolle spielt, siehe Abbildung 20.

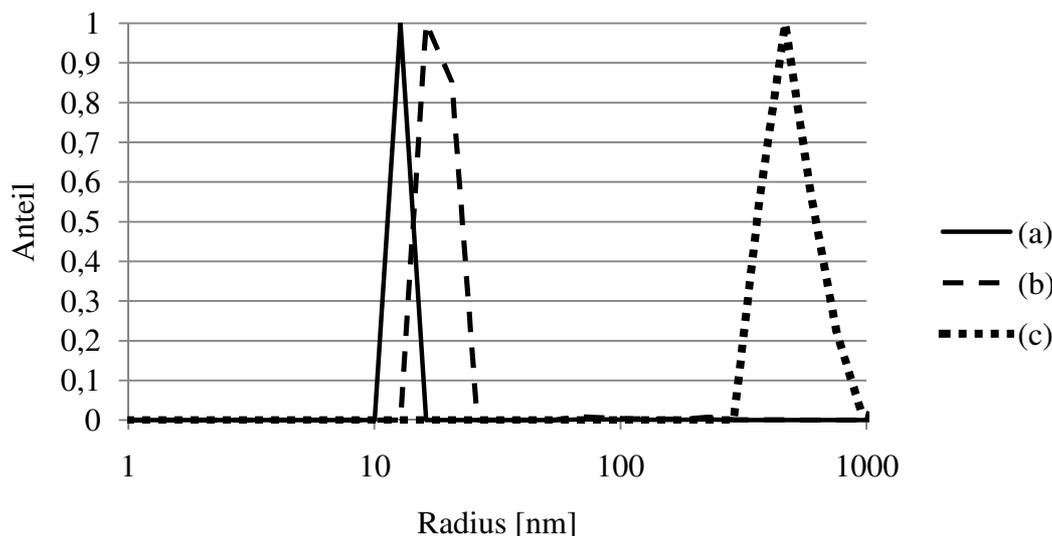


Abbildung 20: DLS- Messung: Anzahlgewichtete Partikelgröße in Abhängigkeit der Cobaltkonzentration in der wässrigen Ausgangslösung

(a) 0,01M (Konzentration laut Carpenter et al.²⁸) (b) 0,1M (c) 0,5M

Aus Abbildung 20 lässt sich entnehmen, dass (a) einen Durchmesser von etwa 25 nm hat während (b) einen Durchmesser von etwa 36 nm aufweist. Alle Partikel (a), (b) und (c) sollten eigentlich durch die Mizellen die gleiche Größe aufweisen und zwar einen mittleren Durchmesser von 18 nm. Die Partikelgröße der Suspension aus der 0,5 M Cobaltionenlösung, macht deutlich, dass durch die hohe Konzentration die Mizellen nicht mehr in der Lage sind, die Größe der resultierenden Partikel zu steuern.

Die Konzentration des Hilfstensids n-Butanol ist entscheidend wie gut sich CTAB in dem Gemisch aus Wasser und n-Octan lösen kann. Dabei ist eine geringere Menge als 10 g auf 100 ml n-Octan, wie bei Carpenter et al.²⁸ angegeben, unzureichend um alles CTAB zu lösen.

Das Problem dieser Methode ist, dass teils große Unterschiede im Ergebnis, trotz gleichbleibendem Ablauf, entstanden sind. Die Abtrennung der Partikel erfolgte durch Zentrifugieren und anschließendem mehrmaligem Waschen mit Ethanol.

Die so gewonnen Partikel wurden mit Hilfe von XRD untersucht. In Abbildung 21 ist das XRD-Diffraktogramm von auf diese Art hergestellten Cobaltnanopartikel dargestellt. Dabei kann man gut das dabei entstehende Natriumchlorid erkennen, jedoch keine Reflexe der Cobaltnanopartikel. Da die Partikel laut DLS einen Durchmesser über 20 nm aufweisen sollten sie im XRD deutlich sichtbar sein, da nur Nanopartikel mit einem Durchmesser kleiner als 2-3 nm im XRD, durch das Fehlen von genügend Netzebenen, nicht mehr sichtbar sind. Mehrmaliges Waschen mit Ethanol auch hat nicht dazu geführt, alles Natriumchlorid zu entfernen. Die Reflexliste von Cobalt ist in Tabelle 2, die Reflexliste von Natriumchlorid ist in Tabelle 1 zu sehen.

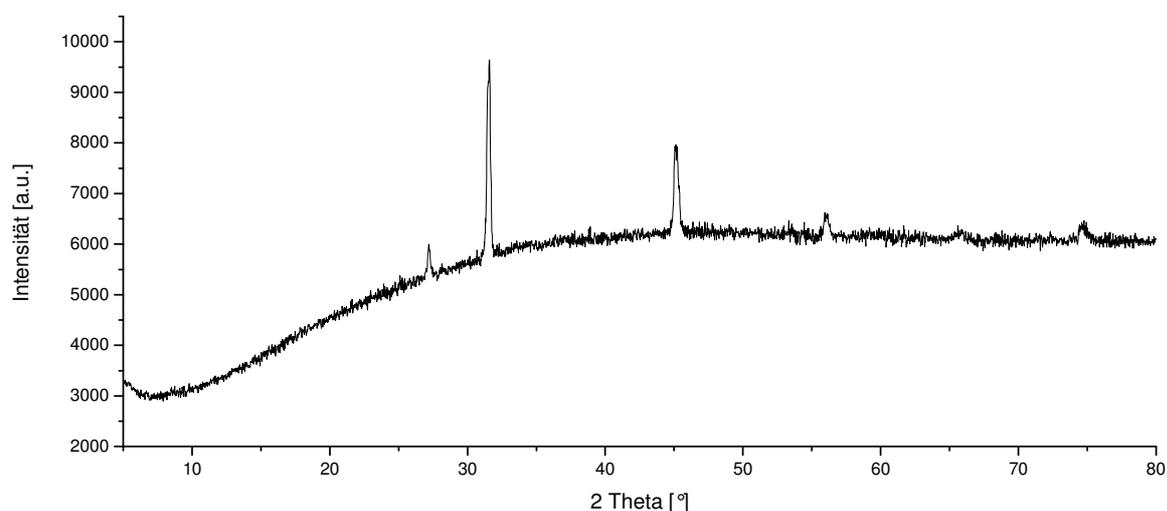


Abbildung 21: XRD-Spektrum von Cobaltnanopartikel aus inversen Mizellen

Tabelle 1: Reflexliste von Natriumchlorid

Reflexnummer	h	k	l	Intensität [%]	d-Wert [Å]	2Theta [°]
1	1	1	1	40	3,25	27,421
2	2	0	0	100	2,81	31,82
3	2	2	0	90	1,99	45,546
4	3	1	1	10	1,7	53,888
5	2	2	2	70	1,62	56,783
6	4	0	0	50	1,41	66,229
7	3	3	1	10	1,29	73,329
8	4	2	0	80	1,26	75,374
9	4	2	2	60	1,15	84,107

Tabelle 2: Reflexliste von hexagonalem metallischem Cobalt

Reflexnummer	h	k	l	Intensität [%]	d-Wert [Å]	2Theta [°]
1	1	0	0	20	2,165	41,685
2	0	0	2	60	2,023	44,763
3	1	0	1	100	1,91	47,569
4	1	0	2	1	1,48	62,728
5	1	1	0	80	1,252	75,941
6	1	0	3	80	1,149	84,197
7	2	0	0	20	1,0835	90,622
8	1	1	2	80	1,066	92,54
9	2	0	1	60	1,047	94,736
10	0	0	4	20	1,015	98,737

Das XRD-Diffraktogramm konnte also nicht zeigen, dass es sich um metallisches Cobalt handelt. Jedoch konnten mit Hilfe eines Permanentmagneten die Partikel angezogen werden. Dadurch kann gesagt werden, dass kein Cobaltoxid entstanden ist, sondern wirklich das ferromagnetische metallische Cobalt.

Die Technik der inversen Mizellen wurde in einem Versuch erweitert auf methanolische Mizellen in Toluol um das Waschen und Zentrifugieren zwischen den einzelnen Schritten zu verringern. In diesem Versuch konnte kein n-Butanol zugegeben werden, da es die Löslichkeit von Methanol in Toluol zu stark erhöht, dadurch wurden die Mizellen schlecht stabilisiert und die resultierenden Partikel hatten einen Durchmesser von etwa 1µm laut DLS. Dabei ist zu beachten, dass die Partikelgrößenbestimmung mittels DLS für Partikel mit einem Durchmesser größer als µm sehr ungenau wird und daher nur ein ungefährender Wert bestimmt werden kann.

Eine andere Möglichkeit stellt die Herstellung von Cobaltnanopartikel durch direkte Reduktion mit Natriumborhydrid in Ethanol in Anwesenheit des Liganden dar. Dieser Reaktionsweg ist schematisch in Abbildung 22 dargestellt.

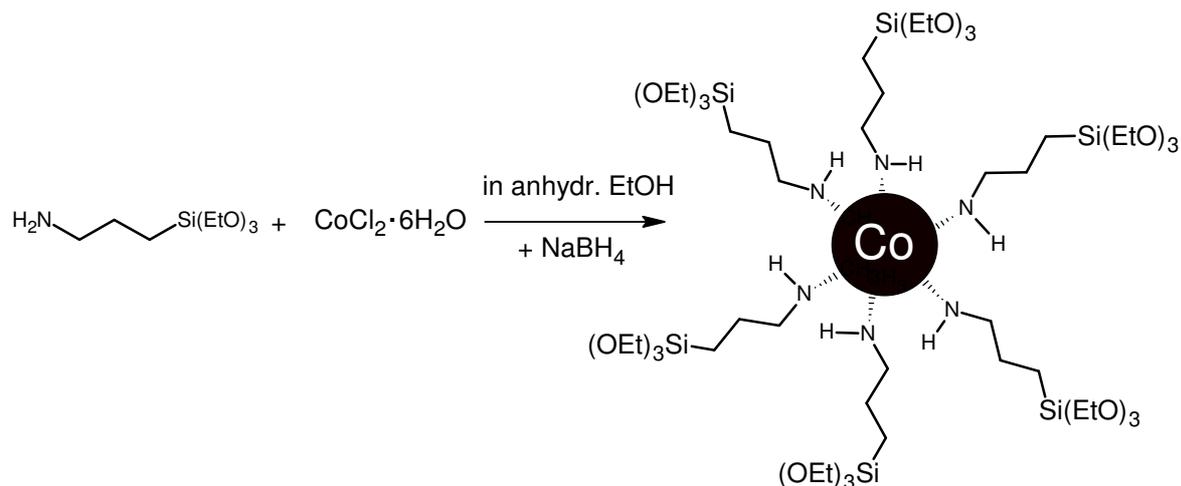


Abbildung 22: Herstellung von funktionalisierten Cobaltnanopartikel in Ethanol

Der Vorteil ist, dass der Schritt zur Funktionalisierung der Partikel entfällt. Der Nachteil ist, dass hier neben den Cobalt-Partikeln in Ethanol, aus dem wasserfreien Cobaltchlorid und dem Natriumborhydrid, in Ethanol schlecht lösliches Natriumchlorid entsteht, welches neben dem Cobalt ausfällt und eine Weiterverarbeitung erschwert. Dieses konnte jedoch aufgrund der Größe durch Zentrifugieren abgetrennt werden. In Abbildung 23 ist die Partikelgrößenverteilung der Cobaltnanopartikel vor dem Zentrifugieren dargestellt.

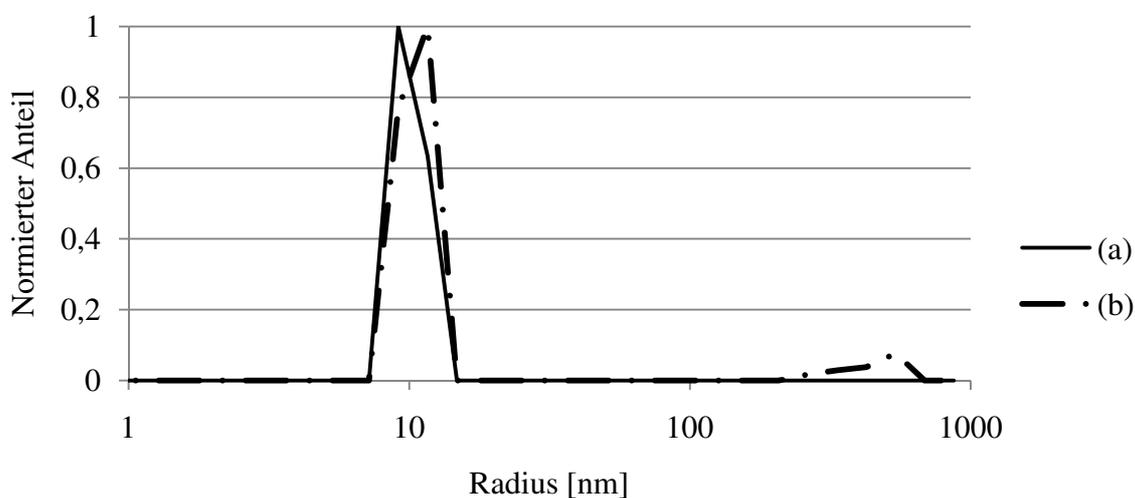


Abbildung 23: Partikelgrößenverteilung der Cobaltnanopartikel vor dem Zentrifugieren
(a)Anzahlgewichtung (b)Massengewichtung

In Abbildung 23 zeigt sich in der Verteilung nach Massengewichtung ein Anteil an Partikel größer als 100 nm. Da nach dem Zentrifugieren nur ein weißer Rückstand blieb, wird angenommen, dass die kleineren Partikel die Cobaltnanopartikel waren. Das aufgenommene

XRD-Diffraktogramm (Abbildung 24) identifiziert den Rückstand eindeutig als Natriumchlorid (Tabelle 1).

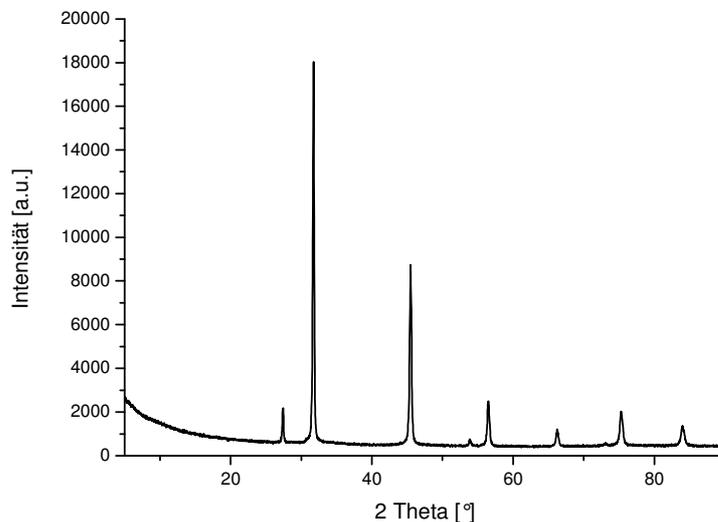


Abbildung 24: XRD-Spektrum des weißen Rückstandes nach dem Zentrifugieren

In Abbildung 25 ist das Ergebnis der DLS-Messung der Partikel nach der Abtrennung des Natriumchlorids durch Zentrifugieren dargestellt. Auffällig ist, dass die Größenverteilung etwas breiter geworden ist, während der Hauptdurchmesser etwa gleich geblieben ist.

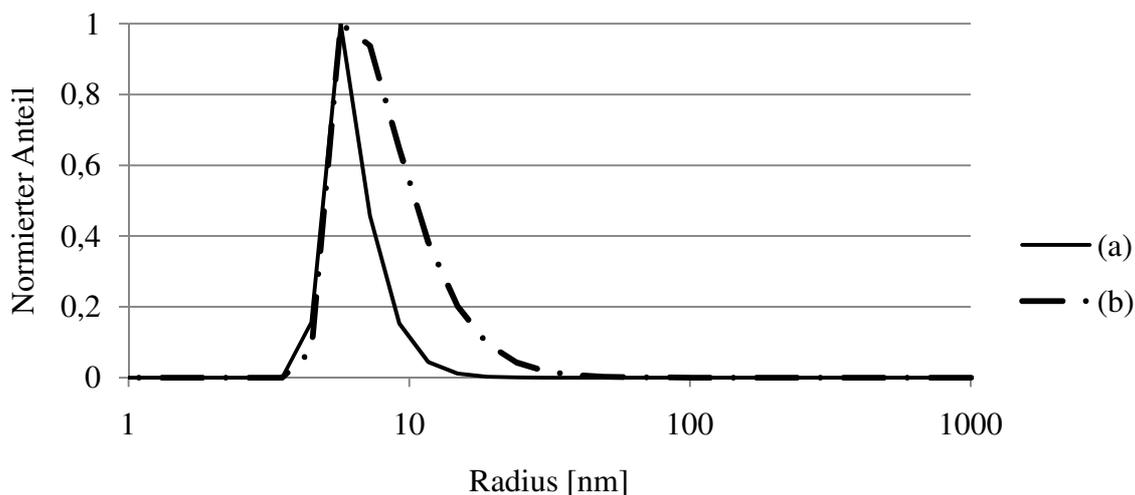


Abbildung 25: Partikelgrößenverteilung der funktionalisierten Co-Nanopartikel
(a)Anzahlgewichtung (b)Massengewichtung

Im XRD-Diffraktogramm (Abbildung 26) sollten breite Banden zu sehen sein, welche der hexagonal dichtesten Kugelpackung von Cobalt (Tabelle 2) entsprechen. Jedoch konnten hier

keine Banden gemessen werden. Das legt die Vermutung nahe, dass die Kristallinität des Cobalts gering ist, zusätzlich zu der schlechten Messbarkeit aufgrund der geringen Größe. Zhang et al.⁴⁸ haben nach der Reaktion, zur Erhöhung der Kristallinität des Cobalts, die Cobaltnanopartikel in einem Autoklaven für 8 h auf 165 °C erhitzt, anschließend waren breite Reflexe im XRD-Diffraktogramm erkennbar.

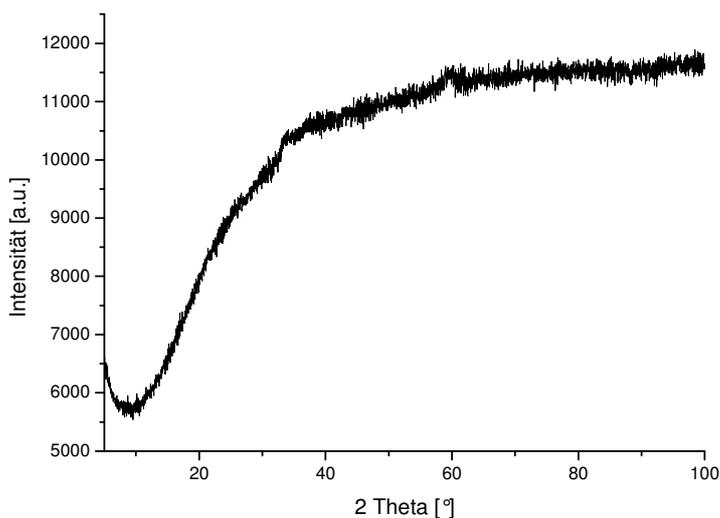


Abbildung 26: Cobaltnanopartikel nach dem Zentrifugieren

Die Partikel konnten durch Zentrifugieren für 30 Minuten auf 9990 Umdrehungen pro Minute ebenfalls von der Lösung abgetrennt, jedoch nicht mehr redispersiert werden. Daher wird angenommen, dass eine Reaktion zwischen den Ethoxysilyl-endgruppen der Liganden eingesetzt hat und so die Nanopartikel durch eine Kondensationsreaktion verbunden hat. Dies wird durch den hohen pH-Wert der sich nach der Zugabe von Natriumborhydrid einstellt möglich.

Ein weiterer Versuch wurde durchgeführt in einer Wasser und Ethanolmischung um das Problem des Natriumchlorids zu minimieren. Dabei wurde kein Ligand zugesetzt um später diesen stöchiometrisch zuzugeben. Das Problem dabei war, dass die Partikel nicht stabil genug waren und ausfielen. Dabei zeigten sich deutlich die magnetischen Eigenschaften im Festhaften der Partikel am Rührstäbchen. Die so gewonnen Partikel wurden anschließend gewaschen und versucht zu dispergieren mittels Ultraschallfinger in Ethanol unter Zugabe von APTES. In Abbildung 27 ist das Ergebnis der DLS-Messung dieser so dispergierten Partikel zu sehen.

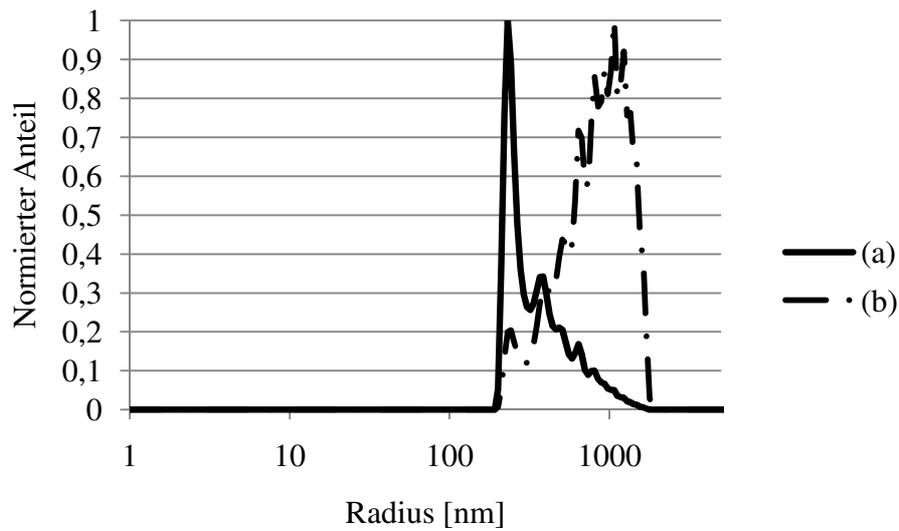


Abbildung 27: Redispergierte Cobaltnanopartikel funktionalisiert mit APTES
(a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

In Abbildung 27 ist deutlich zu sehen, dass die Partikel nicht redispergierbar waren. Also muss in einer Version in Ethanol ohne inverse Mizellen der Ligand zuvor zugegeben werden. Daher wird es nötig sein, die Partikel wenigstens einmal zu waschen, und zwar nach der Funktionalisierung mit APTES.

4.2.2 Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle

Die funktionalisierten Nanopartikel synthetisiert über die Methode in Ethanol wurden anschließend mit einer Siliziumdioxidhülle umgeben. In Abbildung 28 ist dieser Schritt schematisch dargestellt.

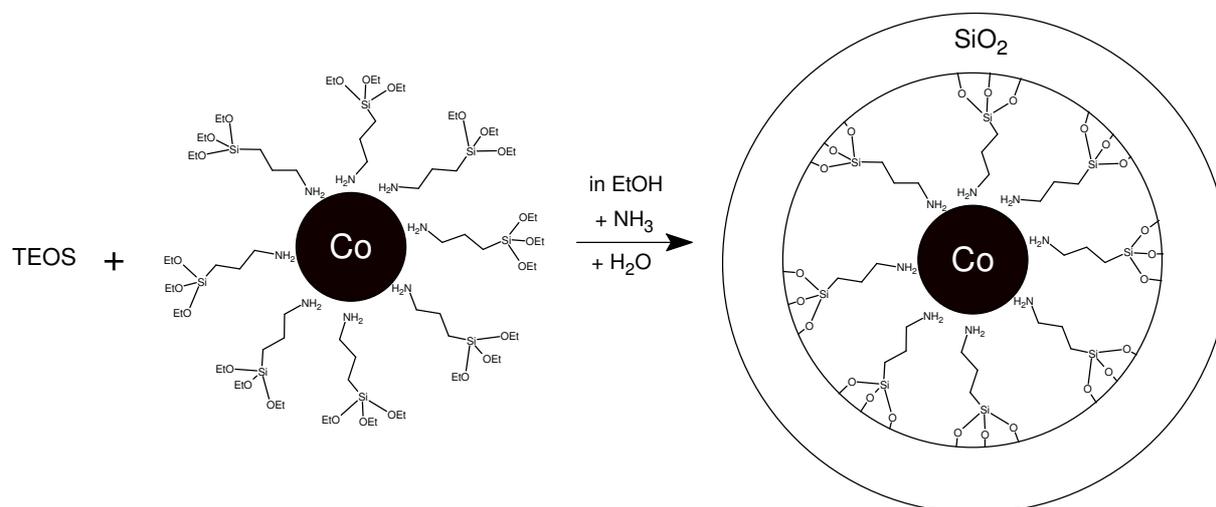


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Herstellung der Siliziumdioxidhülle

Eine direkte Funktionalisierung der Nanopartikel ohne Liganden ist nicht möglich⁵¹, da sich bei einer metallischen Oberfläche die Hülle nicht um das Partikel bildet sondern sich reine Siliziumdioxid-Nanopartikel bilden. Daher ist der Ligand das Bindeglied zwischen metallischer Oberfläche und der Hülle aus Siliziumdioxid.

Nach der Funktionalisierung der Cobaltnanopartikel wurde die Siliziumdioxidhülle mit Hilfe einer Sol-Gel Reaktion auf die Kondensationskeime, die durch das 3-Aminopropyltriethoxysilan auf den Nanopartikeln waren, aufgetragen. Dadurch wurden die Cobaltnanopartikel vor Oxidation geschützt und für weitere Reaktionen zugänglich.

Es wurde anfangs mit etwa 200 mg Cobaltpartikel in 100 ml Ethanol gearbeitet, durch diese vergleichsweise schwache Verdünnung kam es zu Kondensationsreaktionen der Partikel untereinander, unter Ausbildung größerer Verbände die anschließend mit einer Siliziumdioxidhülle umgeben werden. Daher wurde später die Reaktion unter stärkerer Verdünnung, etwa 50 mg in 500 ml Ethanol, die Kondensation der Siliziumdioxidhülle auf die Cobaltnanopartikel durchgeführt.

TEOS wurde nach Wasser und Ammoniak zur Nanopartikelsuspension zugegeben. Dabei wurde in einem ersten Experiment die gesamte TEOS-Menge schnell zugegeben und für 48 h gerührt⁵⁵. Dadurch kam es zur Ausbildung einer Hülle über mehrere Cobaltnanopartikel. Um dies zu verhindern, wurde die TEOS-Menge in kleinen Mengen mehrmals zugegeben und anschließend der Reaktionsfortschritt mit Hilfe von DLS überprüft. So konnte schon nach 5 Stunden ein Wachstum festgestellt werden.

Die so gebildeten mit Siliziumdioxid umhüllten Cobaltnanopartikel sind nun leicht funktionalisierbar und können durch eine Kondensationsreaktion von 3-Chlorpropyl-triethoxysilan mit Chlor oder mit 3-Imidazolpropyl-triethoxysilan mit Imidazol funktionalisiert werden. Die so funktionalisierten Partikel können anschließend in einer „Click-Chemistry“ artigen Reaktion verbunden werden und bilden so ein Nanopartikelnetzwerk, wie in Abbildung 1, Strategie C angedeutet.

Die so hergestellten Cobaltnanopartikel wurden nun mit Hilfe von TEM und TGA untersucht um eine genaue Aussage bezüglich des Aufbaus der Nanopartikel zu treffen.

In Abbildung 29 ist das Ergebnis der TGA-Messungen an den Cobaltnanopartikeln dargestellt. Darin kann im Fall der reinen Cobaltnanopartikel erkannt werden, dass die Partikel ungeschützt vor Oxidation langsam oxidiert werden. Der Massenverlust über 750 °C wird dem Zerfall des Spinells Co_3O_4 zu CoO zugeschrieben. Im Falle des mit APTES funktionalisierten Cobaltnanopartikel ist aus dem Anstieg bei etwa 300 °C ersichtlich, dass ehe dieses oxidiert wurde, die Oxidation des Cobalts nicht vonstattengeht. Mit Siliziumdioxidhülle sind die Cobaltnanopartikel vor Oxidation geschützt und es tritt keine Steigerung der Masse auf. Die chlorfunktionalisierten Cobaltnanopartikel treten durch einen weiteren Masseverlust bei etwa 370 °C hervor und zeigen somit die kovalente Bindung durch die ein Abdampfen vor deren thermischen Zerstörung nicht möglich ist.

Der Masseverlust von etwa 90 °C bis 200 °C bei allen Proben ist auf leicht gebundene Oberflächengruppen, wie Wasser aus der Luft, zu führen.

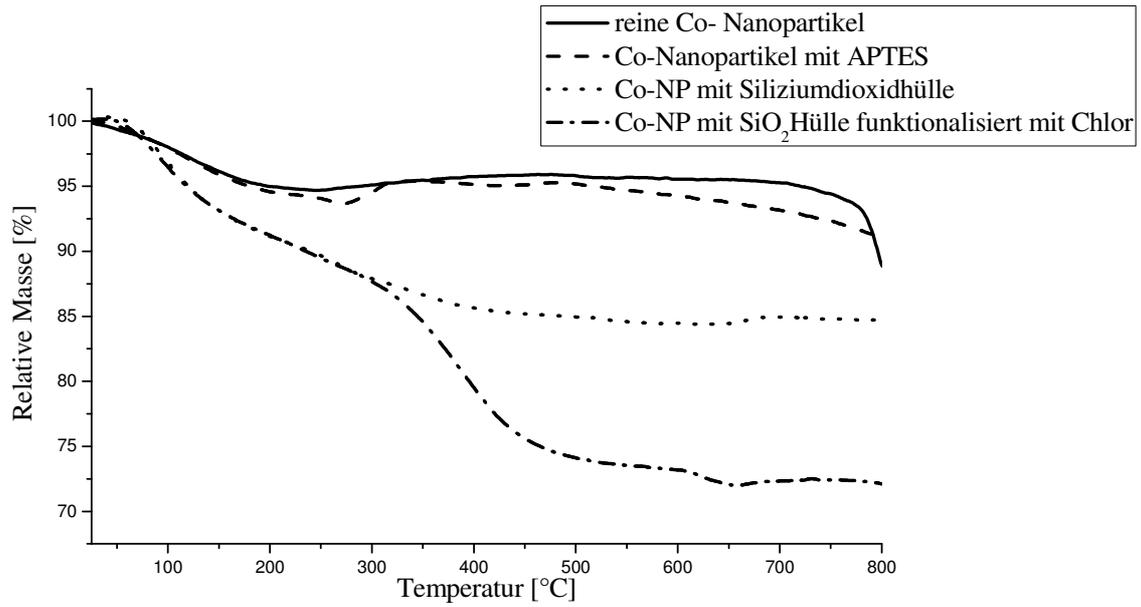


Abbildung 29: Ergebnisse der TGA-Messungen an Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle

In Abbildung 30 ist das Ergebnis der TEM Messung an einem Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle und Imidazolfunktionalisierung dargestellt.

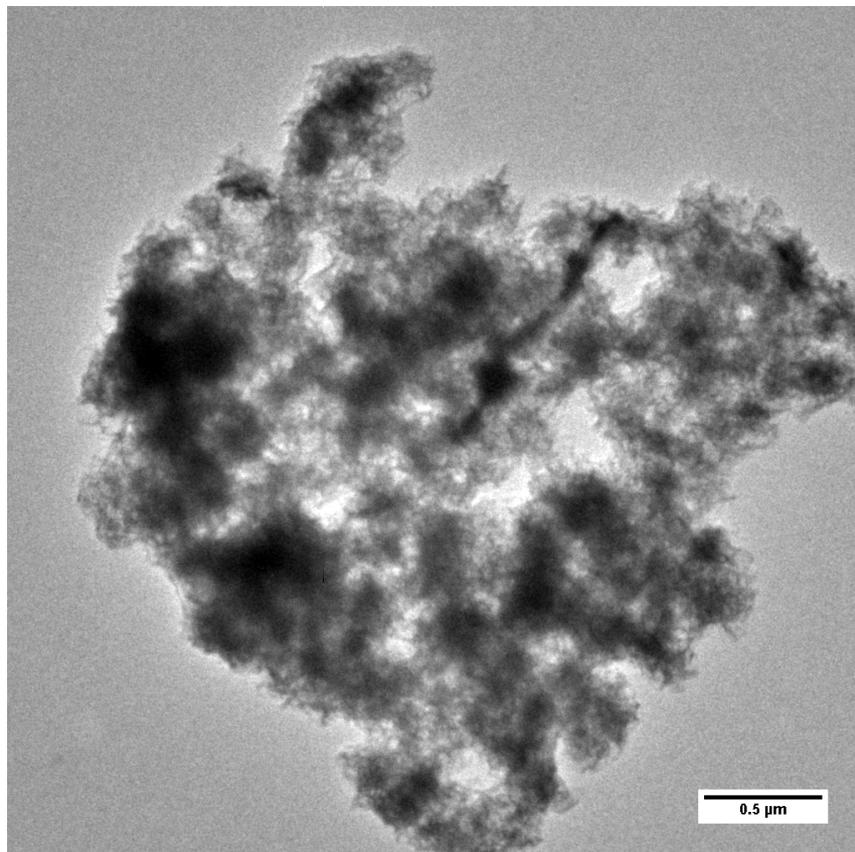


Abbildung 30: TEM-Bild von Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle

Hier kann deutlich erkannt werden, dass die Partikel durch die Siliziumdioxidhülle zusammenwachsen und so sehr große Partikel bilden. Die Problematik dabei ist, dass die Partikel nicht genügend verdünnt wurden vor der TEOS-Zugabe, auch die Dauer der Reaktion war mit etwa 48 Stunden wahrscheinlich zu lange.

Ein EDX-Linescan an dieser Probe zeigt jedoch, dass die Umhüllung um die Cobalt-Partikel richtig abläuft, abgesehen von der Wachstumsproblematik. In Abbildung 31 ist nun der EDX-Linescan an einem Teil dieses Agglomerates abgebildet.

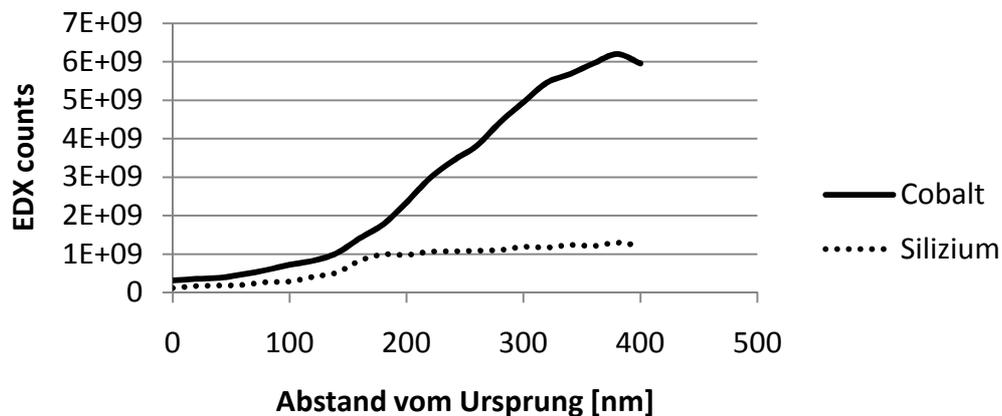


Abbildung 31: EDX-Linescan eines Cobaltnanopartikels mit Siliziumhülle und Imidazolfunktionalität

In Abbildung 32 ist der Ort des EDX-Linescans eingezeichnet um die Größenordnung und Bedeutung der Grafik in Abbildung 31 zu unterstreichen.

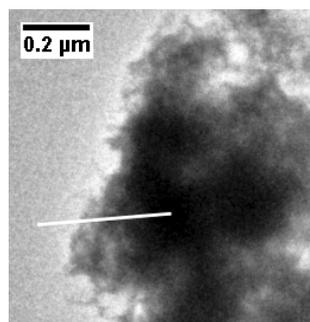


Abbildung 32: Ort des EDX-Linescans

Im Linescan kann nun gut gesehen werden, dass die Siliziumkonzentration ab einem gewissen Abstand zunimmt, und anschließend annähernd konstant bleibt. Das passt gut mit der Theorie überein, da die Siliziumhülle eine möglichst gleichmäßige Hülle um das Cobaltpartikel bilden sollte. Die Cobaltkonzentration nimmt dahingegen stetig zu, bis der Maximalwert in etwa in

der Mitte des Partikels erreicht ist. Das unterstreicht den angenommenen Aufbau des Partikels sehr gut. Die Cobaltmessung im EDX ist immer mit einem gewissen Untergrund behaftet, da viele Teile des Geräts aus Cobalt bestehen, und so ein gewisser Anteil immer vorhanden ist.

4.2.3 Schlussfolgerung

Die Methode der inversen Mizellen sollte durch das Verhältnis von Wasser und CTAB kontrolliert eine monodisperse Größenverteilung der Partikeln liefern. Selbst bei geringen Cobaltionenkonzentrationen treten neben Partikel mit einem Radius von 10 nm teilweise auch Partikel mit einem Radius von etwa 300 nm auf. Die Methode hat aber auch das Problem, dass die Partikel schlecht abtrennbar und waschbar sind. Um die Cobaltpartikel mit einer Siliziumdioxidhülle zu umgeben muss also noch APTES zugegeben werden und anschließend erneut gewaschen werden.

Daher scheint es günstig, die Reaktion direkt in Ethanol durchzuführen. Diese Methode zur Herstellung von Cobaltnanopartikeln hat den Nachteil einer etwas breiteren Größenverteilung der Partikel um 10 nm und des in Ethanol schwer löslichen Natriumchlorids. Die Abtrennung selbiger kann jedoch in kurzer Zeit ohne Beeinträchtigung der Partikel vorgenommen werden.

Das TEOS bildet ohne Kondensationkeime auf den Partikeln eigenständig Siliziumdioxidpartikel in Ethanol unter Zugabe von Wasser und einer Base. Daher müssen die Cobaltnanopartikel mit einem Liganden funktionalisiert werden, damit diese als Keime der Kondensationsreaktion von TEOS dienen können.

Die Funktionalisierung der Siliziumdioxidhülle wird wie von Litschauer² beschrieben durchgeführt und sollte ohne weitere Probleme funktionieren.

4.2.4 Ausblick für verbundene Nanopartikel aus Cobalt

Da die Methoden teilweise schwer durchführbar sind beziehungsweise die Zwischenschritte das Ergebnis stark verändern, ist eine sorgfältige Durchführung notwendig. Die Partikel sollten so wenig wie möglich gewaschen werden um eine Agglomeration zu verhindern. Daher könnte eine Möglichkeit sein, die Partikel ohne zu waschen mit einer Siliziumdioxidhülle zu versehen, indem das Funktionalisierungsreagenz nur in stöchiometrischen Mengen zugegeben wird.

Eine weitere Möglichkeit wäre es, die Partikel mit APTES zu umgeben und anschließend ohne Siliziumdioxidhülle direkt mit Chlor oder Imidazol zu funktionalisieren, wie in Abbildung 33 angedeutet.

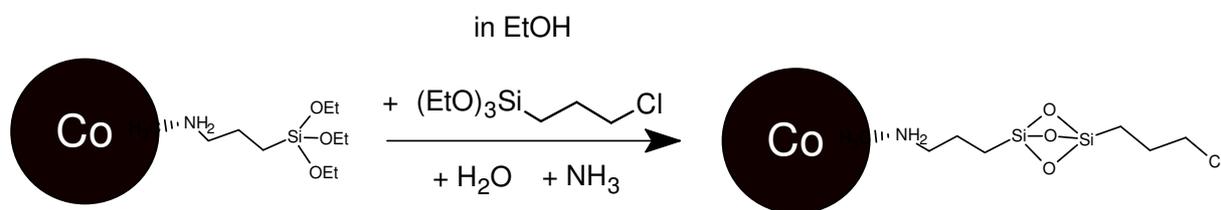


Abbildung 33: Cobaltnanopartikel funktionalisiert ohne Siliziumdioxidhülle

Sobald die Partikel eine Siliziumdioxidhülle haben sollte eine Weiterverarbeitung gut möglich sein. Dabei kann durch unterschiedliche Liganden auch verschiedene Bindungen zwischen den Partikeln erzielt werden.

Durch die gute Anordnung der Nanopartikel im fertigen Netzwerk könnte eine Mischung aus Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle mit Goldnanopartikeln durchgeführt werden.

Ein großer Schritt wäre es die Partikel mit Hilfe einer konjugierten Bindung über das Imidazol⁵⁰ zu verbinden, etwa wie in Abbildung 34. Dieses Material könnte aufgrund der hohen Ordnung der Partikel und der durch die konjugierte Bindung möglichen elektrischen Interaktion einige interessante neue elektrische und magnetische Eigenschaften zeigen.

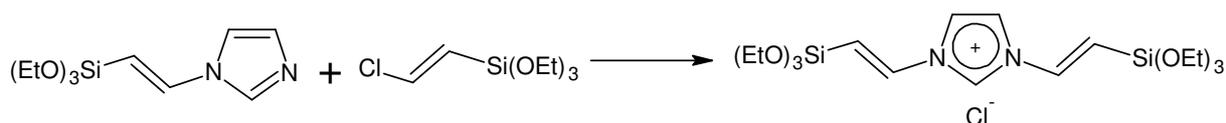


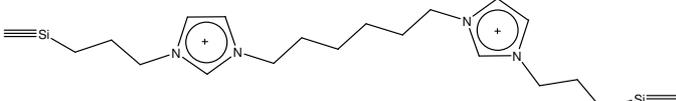
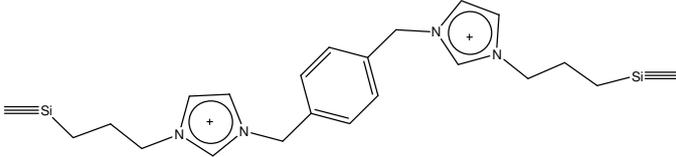
Abbildung 34: Konjugierte Bindung über das Imidazol

4.3 Fluoreszenzmessungen an verknüpften Siliziumdioxid-Nanopartikeln

Fluoreszenzmessungen wurden an verschiedenen Proben durchgeführt. Dazu wurden Fluoreszenzspektren aufgenommen und mit den einfach funktionalisierten Nanopartikeln und den korrespondierenden reinen ionischen Flüssigkeiten verglichen. Dabei wurde ein System von Siliziumdioxidnanopartikel untersucht. Die Proben unterschieden sich durch die Art und Länge der ionischen Bindung basierend auf Imidazol. Neben den Fluoreszenzspektren der Proben wurde auch die Quantenausbeute bestimmt.

Die Proben wurden zuvor mittels SAXS untersucht, dabei zeigen die Ergebnisse eine Ordnung im Bereich von 1 bis 2 nm abhängig vom Material. Diese sind für gleiche Verbrückungseinheiten gleich und verschiebt sich je nach Ligandenlänge. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache der gefundenen Ordnung in denselben liegt. In Tabelle 3 sind die verschiedenen Proben mit den Ergebnissen der SAXS-Messungen dargestellt. Jeder Probenname steht für eine gemessene Probe, die Grundstruktur dieser Probe ist in der darüberliegenden Grafik angedeutet, die Dreifachbindung soll die Bindung des Siliziumatoms zur Nanopartikeloberfläche andeuten. Dabei ist im Probennamen das Anion der ionischen Einheit enthalten, wobei Cl für das Chloridanion, BF_4 für das Tetrafluorboratanion, PF_6 für das Hexafluorophosphatanion und $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ für das Bis-(trifluormethylsulfon)-imidanion steht.

Tabelle 3: Verbrückungseinheiten mit den Ergebnissen aus den SAXS-Messungen

Brückeneinheiten Namen der Proben	Maximalwert im reziproken Raum / nm ⁻¹	Resultierender Abstand im Realraum / nm
 Si-NP-Im/Cl Si-NP-Im/BF₄ Si-NP-Im/PF₆	5.01 4.80 4.85	1.25 1.31 1.30
 Si-NP-Im/Cl/Hex/Im/Cl	3.54	1.78
 Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄ Si-NP-Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆ Si-NP-Im/N(SO₂CF₃)₂/Xylol/Im/N(SO₂CF₃)₂	3.33 3.36 3.36 3.32	1.89 1.87 1.87 1.89

Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl, **Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄**, **Si-NP-Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆** und **Si-NP-Im/N(SO₂CF₃)₂/Xylol/Im/N(SO₂CF₃)₂** werden zusammengefasst als **Si-NP-Im/Xylol/Im**.

In Abbildung 35 ist ein Teil der Ergebnisse der SAXS Messungen dargestellt, im konkreten der Teil von 2-7 nm⁻¹ im reziproken Raum. Dabei ist vor allem die hohe Ordnung der **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben auffällig, die alle das Maximum beim gleichen q-Wert (reziproker Gittervektor) zeigen. Aber auch die Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆** zeigen eine hohe Ordnung, ebenfalls alle beim gleichen Wert für q.

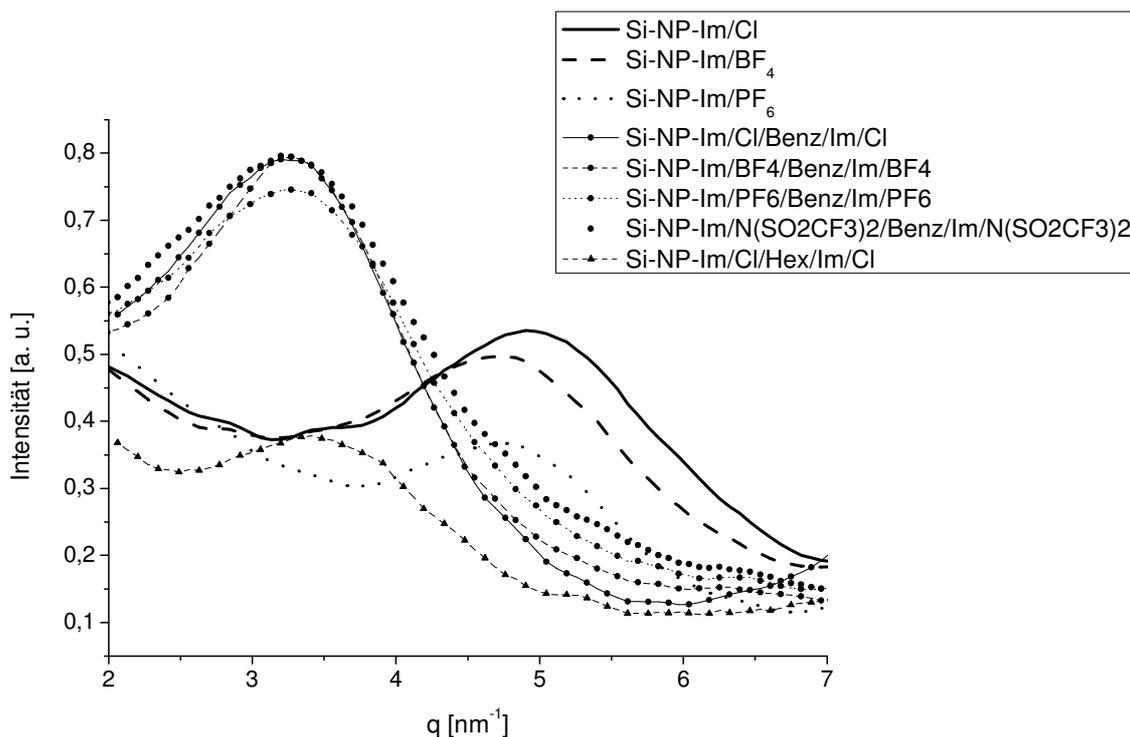


Abbildung 35: Ergebnisse der SAXS Messung der Proben

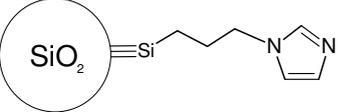
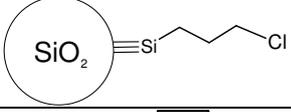
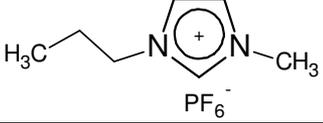
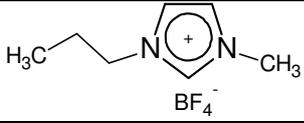
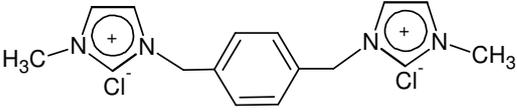
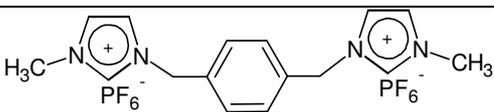
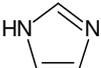
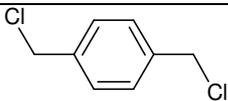
Tabelle 3 zeigt, wie Abbildung 35, die unterschiedliche Länge je nach Verbrückungseinheit, dabei ergab eine Abschätzung der Bindungslänge bei **Si-NP-Im/Cl** eine Länge von 1,35 nm, bei **Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl** eine Länge von 2,47 nm. Die Abschätzung wurde mit typischen Bindungslängen und Maximierung der Länge in eine Richtung durchgeführt. Dabei wurde mit einem Winkel zwischen den Bindungen von 120° gerechnet. Für die Probe **Si-NP-Im/Cl** stimmt dieser Wert gut mit dem gemessenen überein, während bei der Probe **Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl** ein großer Unterschied festgestellt wurde. Der Abstand der Siliziumdioxidnanopartikel ist also nicht der Grund für die gefundene Ordnung.

Es wird angenommen, dass durch Stapelung von π -Bindungen^{56,57} eine π - π Orbitalwechselwirkung auftritt, die die Ordnung der Liganden zueinander bestimmt. Dieses so genannte „ π -stacking“ könnte für die im SAXS Experiment gefundenen Reflexe verantwortlich sein. De et al.⁵⁸ haben gezeigt, dass bei Imidazol auch ohne Aromatisierung π -stacking auftreten kann. Dabei bedeutet eine höhere Länge im Realraum besseres π -stacking der Liganden. Das bedeutet, dass durch die starre Verbrückung durch die Xylolgruppe mehr π -stacking⁵⁹ entsteht und dadurch eine höhere Ordnung in den Proben **Si-NP-Im/Xylol/Im** gefunden werden kann. Nachdem diese π - π Wechselwirkung direkt die fluoreszierenden Einheiten beeinflusst sollte dies sich stark in der Fluoreszenz bemerkbar machen. Vor allem

die Proben **Si-NP-Im/Cl/Hex/Im/Cl** und die Probe **Si-NP-Im/PF₆** müssten, durch den sehr schwachen Peak im SAXS, im Verhältnis zu den anderen Proben schwache Lumineszenz zeigen.

Neben diesen Proben wurden noch einige Vergleichsproben gemessen, welche in Tabelle 4 zusammengefasst wurden.

Tabelle 4: Vergleichsproben für die Fluoreszenzmessung

Struktur	Abkürzung
	Si-NP-Im
	Si-NP-Cl
	BMI-PF₆
	BMI-BF₄
	Im/Cl/Xylol/Im/Cl
	Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆
	Imidazol
	Di-Cl-p-Xylol

Für jede Probe wurde anfangs ein Emissionsspektrum mit einer niedrigen Wellenlänge aufgenommen mit deren Hilfe ein Emissionsmaximum bestimmt wurde. An dieser Emissionswellenlänge wurde ein Anregungsspektrum aufgenommen und anschließend an der Wellenlänge des Maximums des Anregungsspektrums ein Emissionsspektrum aufgenommen. Abschließend wurde zur Kontrolle ein Anregungsspektrum mit der Emissionsmaximumswellenlänge aufgenommen. Wenn die resultierenden Spektren voneinander abwichen wurde die Prozedur fortgesetzt, bis die tatsächlichen Maxima gefunden wurden.

In Abbildung 36 ist das Emissionsspektrum und das Anregungsspektrum von **Si-NP-Im/Cl** dargestellt. Der Wellenlängenunterschied zwischen Anregungsmaximum und Emissionsmaximum zeigt den durchschnittlichen Energieverlust durch nicht-emittierende Übergänge.

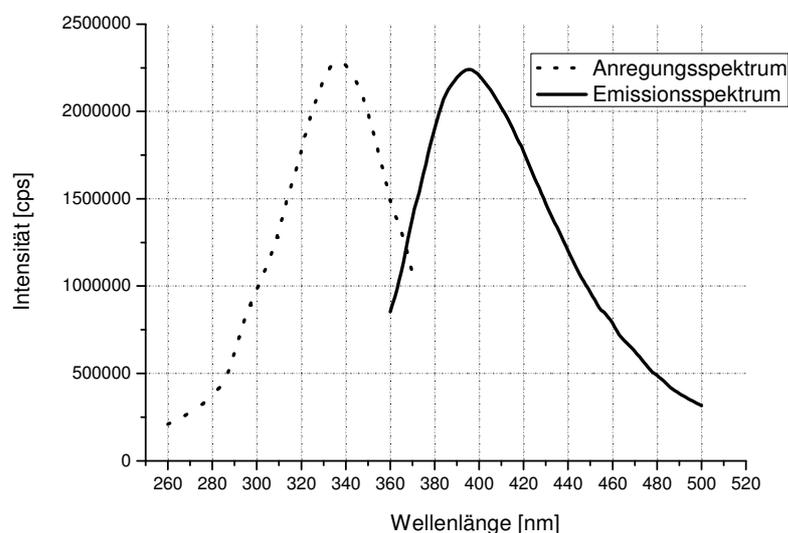


Abbildung 36: Anregungsspektrum und Emissionsspektrum von **Si-NP-Im/Cl**

Das Emissionsspektrum wurde aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 340 nm und das Anregungsspektrum bei einer Emissionswellenlänge von 400 nm. Das Anregungsspektrum und das Emissionsspektrum wurden für alle Proben aufgenommen.

In einem ersten Schritt wurden die Intensitäten und Wellenlängen der Maxima der unterschiedlichen Proben verglichen. In Abbildung 37 werden die Proben mit einer Verbrückung über ein Imidazolium, also **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆**, verglichen.

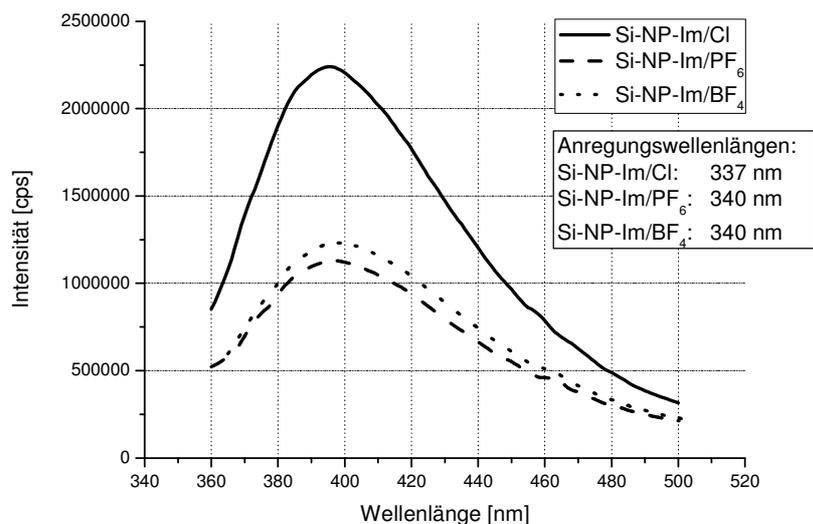


Abbildung 37: Fluoreszenzemissionsspektren von Siliziumdioxidnanopartikel verlinkt über eine Imidazoliumeinheit

In Abbildung 37 kann man gut erkennen, dass die Wellenlänge des abgegebenen Lichtes gleichbleibt bei den verschiedenen Anionen des Imidazols. Das bedeutet, dass das Anion das Fluoreszenzphänomen nicht auslöst. Auffällig ist auch die unterschiedliche Intensität der unterschiedlichen Gegenionen. Dies könnte aufgrund von Quenchingeffekten auftreten. Da die Anionen direkt mit dem π -Elektronensystem des Imidazoliums wechselwirken, kann eine Änderung derselben eine große Rolle in der Stabilisierung des angeregten Zustands spielen. Aber auch nicht emittierende Übergänge aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand können durch das Anion erleichtert werden. Interessant ist hier, dass obwohl eine geringere Intensität bei den SAXS-Messungen gefunden wurde, die Probe **Si-NP-Im/PF₆** keine geschwächte Fluoreszenzintensität aufweist.

In Abbildung 38 sind die korrespondierenden Anregungsspektren dargestellt.

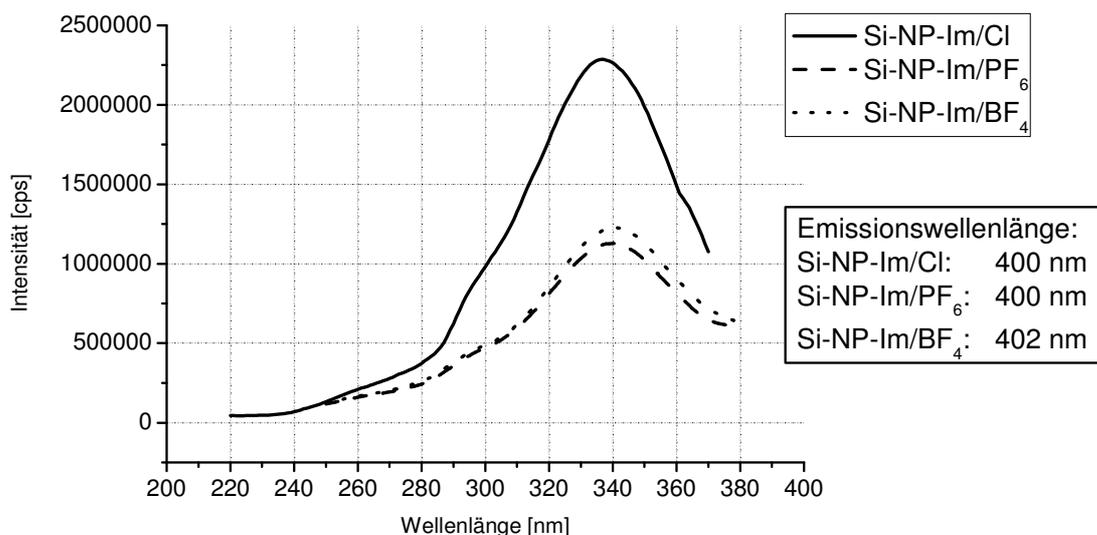


Abbildung 38: Anregungsspektren der Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆**

Die Intensitäten verhalten sich gleich zu den Intensitäten der Emissionsspektren, die maximale Anregungswellenlänge stimmt bei allen Proben ebenfalls überein.

Verunreinigungen können das Ergebnis von Fluoreszenzmessungen beeinflussen. Daher erfolgt ein Vergleich der Intensitäten der verschiedenen Proben nur qualitativer Natur, obwohl alle Proben unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden.

Die gleiche Untersuchung wurde nun für die **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben durchgeführt. In *Abbildung 39* sind die Emissionsspektren dieser Siliziumdioxidnanopartikelnetzwerke dargestellt, alle Proben wurden auch hier unter den gleichen Bedingungen gemessen.

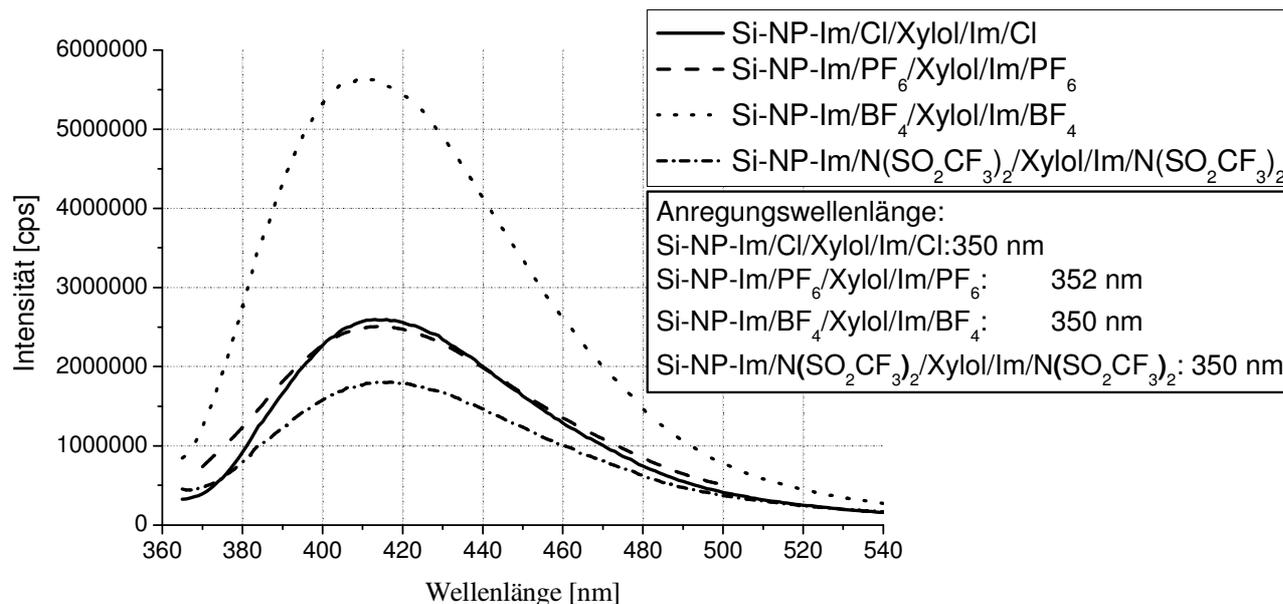


Abbildung 39: Emissionsspektren der **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben

Hier zeigt sich ein anderes Bild als bei den Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆**. Die Intensität der Partikel mit Chloranion war am intensivsten, während bei den **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben die Partikel mit Tetrafluorborat-Anion die höchste Fluoreszenzintensität zeigen. Neben den Imidazoliumeinheiten spielt hier auch der Benzolring eine Rolle als Fluorophor. Die Wellenlänge des Emissionsmaximums ist bei den **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben gleich, wie schon bei den Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆** beobachtet.

Die Anregungsspektren (nicht dargestellt) zeigen ein Anregungswellenlängenmaximum bei 350 nm für alle Proben. Die Intensitäten verhalten sich naturgemäß wie die der Emission.

Die Intensität der Fluoreszenz sollte durch den höheren Anteil an aromatischen Ringen durch die zwei Imidazoliumeinheiten und der Xylolgruppe größer sein als bei nur einer Imidazoliumeinheit. In Abbildung 40 werden die Emissionsspektren der Partikel mit Chloranion und Tetrafluorborat-Anion verglichen.

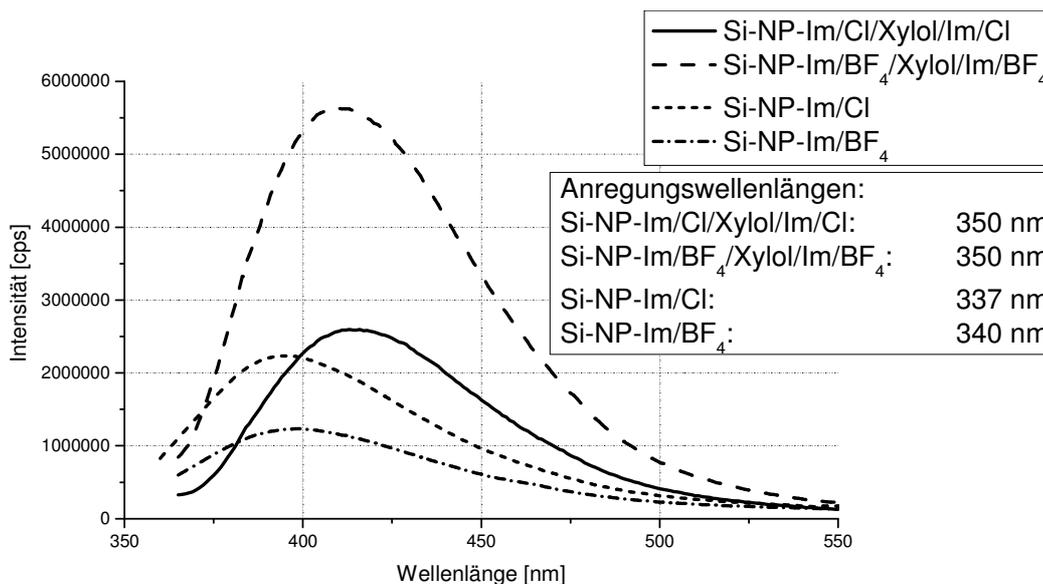


Abbildung 40: Vergleich zwischen Verbrückungseinheiten mit einer und zwei Imidazoliumeinheiten

Da die Intensität von **Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl** nicht deutlich größer ist als von **Si-NP-Im/Cl** ist die Intensität der Fluoreszenz nicht nur von der Menge an aromatischen Ringen abhängig. Der Unterschied zwischen den beiden Proben mit Tetrafluoroborat als Anion ist sehr deutlich. Die Intensität ist auch jeweils im Vergleich zu den Proben mit Chloranion unterschiedlich. Während bei **Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄** die Intensität deutlich durch den Austausch von Chlor auf Tetrafluoroborat anstieg, sank die Intensität der Fluoreszenz bei **Si-NP-Im/BF₄** beim Austausch. Eine mögliche Erklärung wäre eine Interaktion von Tetrafluoroborat mit der Xylolgruppe und damit einer Abschwächung von Quenchingeffekten.

In Abbildung 41 sind die Emissionsspektren der Vergleichsproben **Si-NP-Im**, **Si-NP-Cl** und **Di-Cl-p-Xylol** dargestellt.

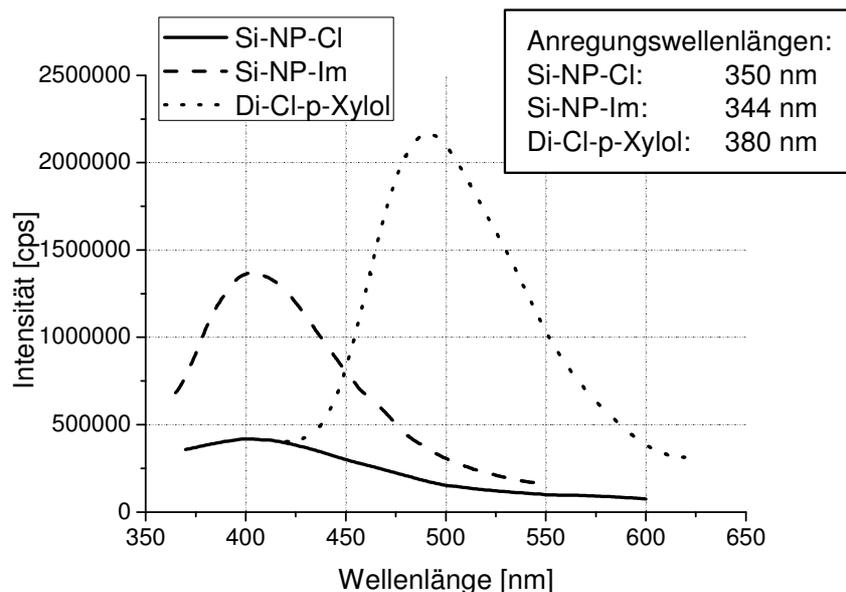


Abbildung 41: Fluoreszenzemissionsspektren der Vergleichsproben *Si-NP-Im*, *Si-NP-Cl* und *Di-Cl-p-Xylol*

Di-Cl-p-Xylol zeigt gegenüber den **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben eine deutlich höhere Emissionsmaximumswellenlänge. Interessant ist, dass bereits die Vergleichsprobe **Si-NP-Im** eine Emissionsmaximumswellenlänge von etwa 400 nm aufweist, also ähnlich zu den Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆**. Die Probe **Si-NP-Cl** zeigt nur wenig Fluoreszenz, was darauf hindeutet, dass die Annahme, dass die Imidazoliumeinheit für die Fluoreszenz bestimmend ist, richtig ist.

Die mit Chlor modifizierten Partikel zeigten auch keine typische Fluoreszenz, da das Emissionswellenmaximum stark von der Anregungswellenlänge abhing.

Die Fluoreszenz von **Di-Cl-p-Xylol** hat ein Maximum bei etwa 480 nm und unterscheidet sich damit deutlich von den Proben **Si-NP-Im/Xylol/Im**. Die Intensität ist ebenfalls hoch, weshalb auch angenommen werden kann, dass die Xylolgruppe bei der Lumineszenz der Proben eine Rolle spielt.

Gedanklich scheint es möglich, dass die Lumineszenz der Proben eine Summe der einzelnen Fluoreszenzphänomene ist. Da die Proben **Si-NP-Im**, **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆** alle eine ähnlich Emissionsmaximumswellenlänge zeigen, kann angenommen werden, dass die Fluoreszenz der **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben eine Summe aus den Proben **Si-NP-Im** und **Di-Cl-p-Xylol** ist, wobei die Wellenlänge des Emissionsmaximums von etwa 415 nm darauf hindeutet, dass die Fluoreszenz von **Si-NP-Im** überwiegt. Dies wird insbesondere

erklärbar, wenn man sich in Erinnerung ruft, dass zwei Imidazoliumeinheiten pro Xylolgruppe vorhanden sind.

In Abbildung 42 sind die Emissionsspektren der Vergleichsproben **BMI-PF₆**, **BMI-BF₄**, **Im/Cl/Xylol/Im/Cl** und **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆**, also den vergleichbaren ionischen Flüssigkeiten, dargestellt.

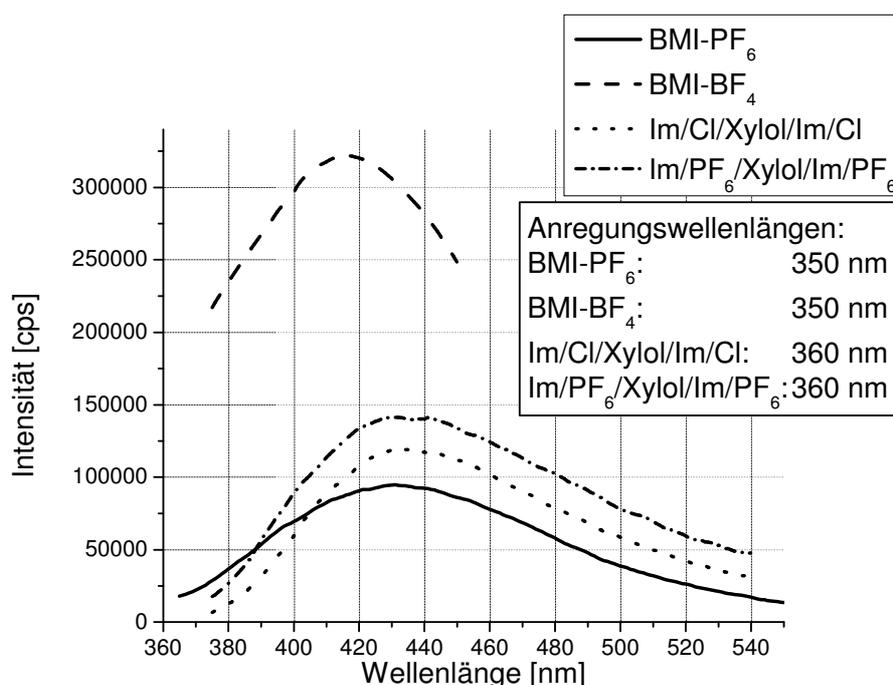


Abbildung 42: Fluoreszenzemissionsspektren der Vergleichsproben **BMI-PF₆**, **BMI-Br**, **Im/Cl/Xylol/Im/Cl** und **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆**

Die Proben **Im/Cl/Xylol/Im/Cl** und **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆** wurden dabei aufgrund deren geringen Intensität unter deutlich anderen Bedingungen gemessen als die Proben **BMI-PF₆** und **BMI-BF₄**. Daher ist ein Vergleich der Intensitäten nur zwischen den Proben **Im/Cl/Xylol/Im/Cl** und **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆** bzw. **BMI-PF₆** und **BMI-BF₄** möglich.

Die Probe **Im/Cl/Xylol/Im/Cl** zeigt dabei etwas weniger Intensität als die Probe **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆**. Das Emissionsmaximum liegt bei etwa 430 nm für beide Proben. Im Vergleich zu den Proben **Si-NP-Im/Xylol/Im** liegt also das Emissionsmaximum bei einer etwas höheren Wellenlänge, jedoch weiterhin deutlich niedriger als das von **Di-Cl-p-Xylol**.

Weiter zeigt sich, dass die Probe **BMI-BF₄** deutlich mehr Intensität zeigt als die Probe **BMI-PF₆**. Dies stimmt sehr gut auch mit den **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben überein. Auffallend ist auch die unterschiedliche Wellenlänge des Maximums der Emission. Dabei ist die

Wellenlänge mit etwa 415 nm bei **BMI-BF₄** deutlich niedriger als bei **BMI-PF₆** mit 430 nm. Die ist vor allem beachtlich, da bei allen anderen Messungen ein Austausch des Anions keine Wellenlängenverschiebung aufweist. Die Erklärung dafür liegt in der niedrigen Intensität der Fluoreszenz dieser Stoffe. Bei unterschiedlichen Messungen hat sich bei diesen Proben gezeigt, dass das Maximum der Emission durch die Anregungswellenlänge verschoben wird. Eine Erklärung dafür wurde von Paul et al.⁶⁰ formuliert. Die verschiedenen Emissionswellenlängen kommen von verschiedenen assoziierten Formen der ionischen Flüssigkeit, je nach Grad der Assoziation. Diese können aufgrund der hohen Viskosität ihre angeregten Zustände nicht abgeben, sodass diese vielen verschiedenen Niveaus durch Fluoreszenz einen Teil abgeben müssen. Es handelt sich daher nicht um ein klassisches Fluoreszenzphänomen, bei dem die Emissionsmaximumswellenlänge konstant ist und nicht von der Anregungswellenlänge abhängt.

In Abbildung 43 sind die Emissionsspektren verschiedener Anregungswellenlängen für **Si-NP-Im/Cl** dargestellt. Dabei wurde die Intensität normiert um die verschiedenen Spektren vergleichbarer zu machen. In der Abbildung kann gut erkannt werden, dass die Wellenlänge maximaler Emission von der Anregungswellenlänge abhängt. Die Abhängigkeit ist gering, da der Grad der Assoziation der Imidazoliumeinheiten, durch die starre Verknüpfung zwischen Partikeln mit ähnlichen Durchmessern, nicht stark variiert.

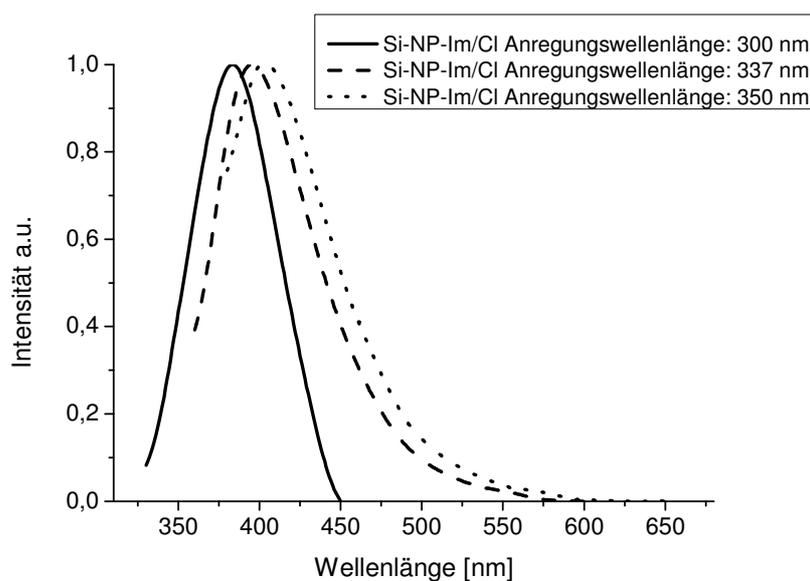


Abbildung 43: Anregungswellenlängenabhängigkeit der Emission von **Si-NP-Im/Cl**

Der Vergleich des Hybridmaterials, den Siliziumnanopartikeln verknüpft durch die ionischen flüssigkeitsartigen Gruppen, mit den entsprechenden ionischen Flüssigkeiten ist in Abbildung 44 und in Abbildung 45 dargestellt, und zeigt, dass trotz der geringeren Konzentration eine weit höhere Fluoreszenz erreicht wird. Konzentration wird hier bezogen auf den fluoreszierenden Anteil, also die Imidazoliumeinheiten, welche im fertigen Siliziumdioxidmaterial einen weit geringeren Anteil haben als in der ionischen Flüssigkeit.

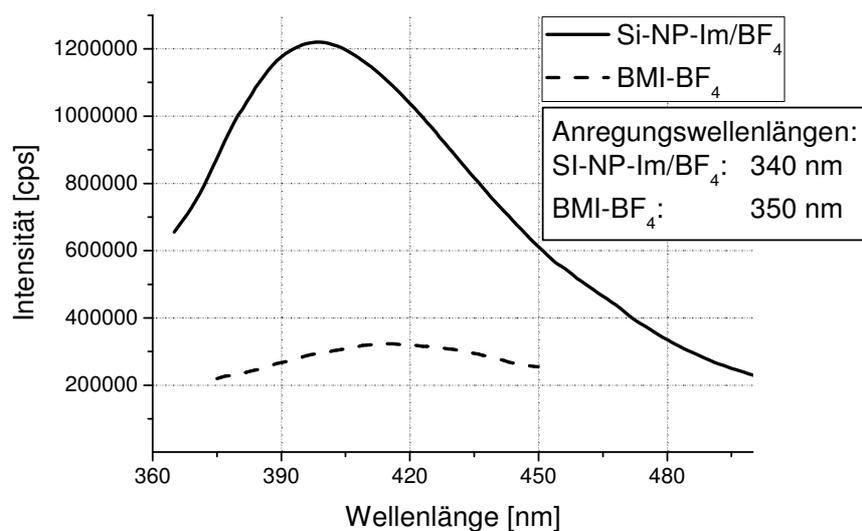


Abbildung 44: Vergleich der Fluoreszenz der ionischen Flüssigkeit mit dem entsprechenden Hybridmaterial mit einer Imidazoliumeinheit

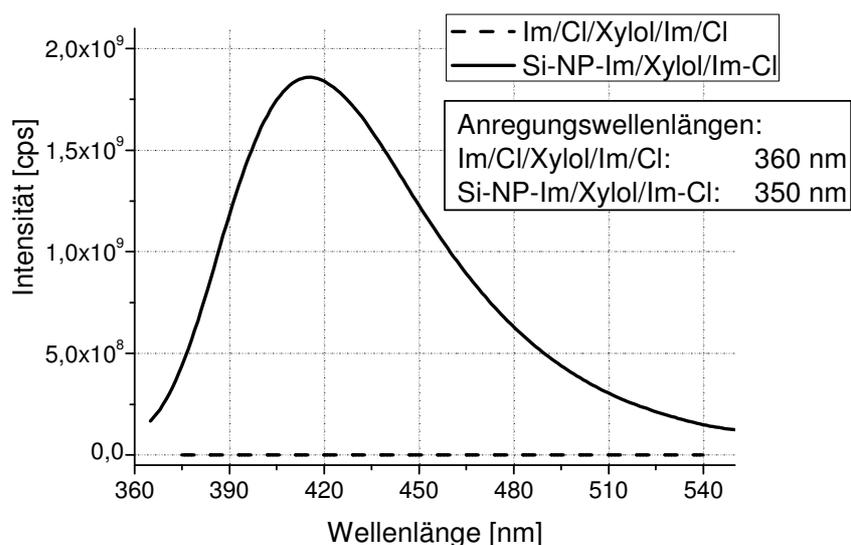


Abbildung 45: Vergleich der Fluoreszenz der ionischen Flüssigkeit mit dem entsprechenden Hybridmaterial mit zwei Imidazoliumeinheiten

Die Intensität der Fluoreszenz ist, gemessen unter gleichen Bedingungen, beim Hybridmaterial gegenüber der ionischen Flüssigkeit deutlich höher. Das bedeutet, dass durch die Bindung an die Nanopartikel eine deutliche Verstärkung der Fluoreszenz auftritt. Außerdem verschiebt sich die Wellenlänge der maximalen Emission in Richtung blauer Farbe, also zu energetisch höherer Strahlung.

In Abbildung 46 zeigt die Probe **Si-NP-Im/Cl/Hex/Im/Cl** im Vergleich mit den beiden anderen gemessenen Siliziumdioxidnanopartikel-Proben mit Chloranion. Es zeigt sich darin ganz deutlich, dass die Probe **Si-NP-Im/Cl/Hex/Im/Cl** eher wie die reinen ionischen Flüssigkeiten fluoresziert, also schwache Fluoreszenz ohne Emissionsmaximum zeigt. Dieses Ergebnis deutet auf eine hohe Beweglichkeit der Imidazoliumeinheiten hin, welche durch die geringe im SAXS gefundene Ordnung bestätigt wird.

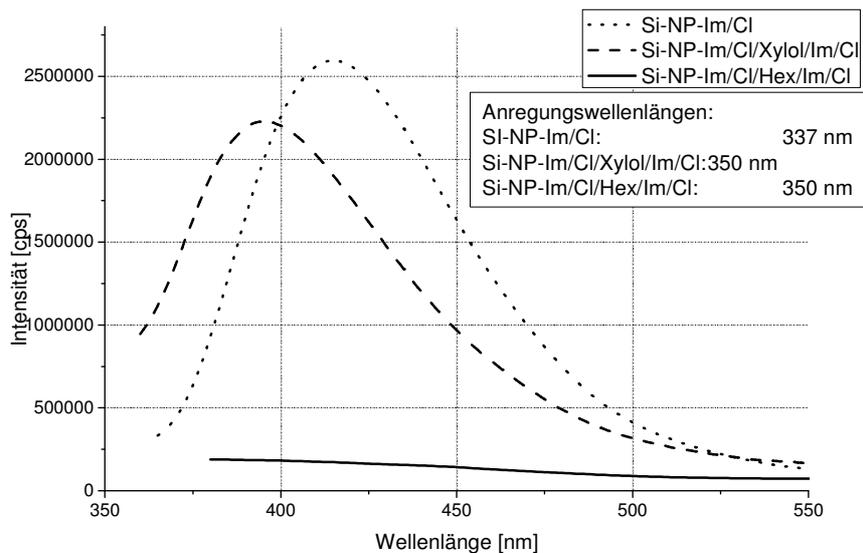


Abbildung 46: Vergleich der Siliziumdioxid-Proben mit Chloranion

Der Vergleich der unterschiedlichen Intensität ist durch die unterschiedliche Konzentration an fluoreszierenden Molekülen erschwert. Daher wurde bei einigen der Verbindungen die Quantenausbeute bestimmt. Dabei wurden mit Hilfe einer mit Bariumsulfat beschichteten Hohlkugel die Anzahl der absorbierten Photonen und anschließend die Anzahl der emittierten Photonen bestimmt. Durch einfache Division wurde die Quantenausbeute erhalten, ein gut vergleichbarer Wert. Dabei muss festgehalten werden, dass die Quantenausbeute somit auch stark von der Absorption abhängt, also eine hohe Quantenausbeute nicht direkt mit einer hohen Lumineszenzintensität korreliert. Dieser Wert ermöglicht aber einen konzentrationsunabhängigen Vergleich der Fluoreszenz der unterschiedlichen Proben.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen aufgelistet, dabei wurden zum besseren Vergleich die Wellenlänge maximaler Anregung und die Wellenlänge maximaler Emission ebenfalls aufgelistet. Diese Werte wurden visuell abgeschätzt und sind aufgrund der großen Breite der Spektren Näherungen.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen

Verbindung	Wellenlänge maximaler Anregung in nm	Wellenlänge maximaler Emission in nm	Quantenausbeute in %
Si-NP-Im/Cl	337	400	26
Si-NP-Im/BF₄	340	402	26
Si-NP-Im/PF₆	340	400	23
Si-NP-Im/Cl/Hex/Im/Cl	350	390	1
Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl	350	410	13
Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄	350	410	26
Si-NP-Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆	352	410	16
Si-NP-Im/N(SO₂CF₃)₂/Xylol/Im/N(SO₂CF₃)₂	350	410	14
Si-NP-Im	344	400	-
Si-NP-Cl	350	400	-
BMI-PF₆	350	430	7
BMI-BF₄	350	420	5
Im/Cl/Xylol/Im/Cl	360	430	6
Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆	360	440	19
Imidazol	375	433	-
Di-Cl-p-Xylol	380	480	23

Die Quantenausbeute liegt bei den Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆** im selben Bereich und gehört zu den höchsten der gemessenen Proben. Im direkten Vergleich zu den zugehörigen ionischen Flüssigkeiten **BMI-PF₆** und **BMI-BF₄** sind sie deutlich höher. Der große Unterschied in der Intensität bei den gemessenen Spektren passt gut zum Unterschied in der Quantenausbeute. Molekular kann dies über die Anordnung der Imidazoliumeinheiten erklärt werden. Diese bilden mit den nebeneinanderliegenden π -Bindungen, π - π Wechselwirkungen aus, so genanntes π -stacking, dadurch sind diese weit stärker geordnet als in der ionischen Flüssigkeit (die als Feststoff gemessen wurden).

Paul et al.⁶⁰ haben für **BMI-PF₆** die These aufgestellt, dass durch die Anordnung und Assoziation der einzelnen Moleküle in der ionischen Flüssigkeit unterschiedliche angeregte Zustände möglich sind. Weitergeführt auf das Hybridmaterial mit Siliziumdioxidnanopartikeln ist es denkbar, dass eine gewisse Anzahl an

Imidazoliumeinheiten durch die strikte Anordnung ähnliche, annähernd gleich groß bleibende Verbände bilden, welche für **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆** durch die gleiche Anordnung, zu den gleichen Emissionswellenlängemaxima führen. Samanta⁶¹ zeigt, dass eine Emission bei 440 nm bei den ionischen Flüssigkeiten festgestellt werden kann, aufgrund der aggregierten Imidazoliumeinheiten.

Zhang et al.^{62,63} haben ein ähnliches Experiment durchgeführt. Dabei wurden ionische Flüssigkeiten in mesoporen Siliziumdioxidgel eingeschlossen. Dabei konnten sie ebenfalls eine stark verstärkte Fluoreszenz feststellen, bei gleichzeitiger Verschiebung der Emissionsmaximumswellenlänge in Richtung kürzerer Wellenlängen. Dies wurde ebenfalls zurückgeführt auf das π -stacking der Imidazoliumeinheiten.

Ein Grund für die höhere Quantenausbeute ist auch die geringere Beweglichkeit der fluoreszierenden Moleküle. Dadurch kann keine Energie durch Übergänge von Vibrationszuständen verloren gehen und so die Intensität der abgegeben Strahlung verringern. Aber auch die Wellenlängenverschiebung wäre durch Übergänge, die durch die strikte Anordnung der Imidazoliumeinheiten nicht möglich sind, erklärbar. Laut Huh et al.⁶⁴ kann die Rotverschiebung gegenüber den reinen ionischen Flüssigkeiten, deren Emissionsmaximum stark von der Wellenlänge abhängt, durch die Anordnung der Imidazoliumeinheiten erklärt werden. Die regelmäßige Anordnung durch π -stacking ermöglicht neue angeregte Zustände.

Eine weitere Verstärkung der Intensität könnte durch die Siliziumdioxidnanopartikel kommen. Da diese keine Fluoreszenz zeigen, aber auch keine starke Absorption, könnten diese durch optische Effekte die Strahlung auf die Imidazoliumeinheiten lenken. Dadurch wäre erklärbar, dass die Intensität trotz der weit geringeren Konzentration an Imidazoliumeinheiten größer ist als bei der reinen ionischen Flüssigkeit.

Ein anderes Bild zeigt sich bei den Proben **Si-NP-Im/Cl/Xylol/Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄**, **Si-NP-Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆**, und **Si-NP-Im/N(SO₂CF₃)₂/Xylol/Im/N(SO₂CF₃)₂**. Hier gibt einen deutlichen Unterschied zwischen **Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄** und den anderen Proben. Wie schon in den Spektren durch höhere Intensität zu beobachten, ist die Quantenausbeute mit 26 % deutlich höher, als die der Proben mit einem anderen Anion die 13-16 % Quantenausbeute zeigen. Die Quantenausbeute von **Si-NP-Im/BF₄/Xylol/Im/BF₄** ist dabei etwa in der Höhe der Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆**. Bei den Proben mit einer Imidazoliumeinheit sticht die Bortetrafluoridprobe nicht heraus. Dadurch

kann nur eine Wechselwirkung der Xylolgruppe mit dem Tetrafluorborat-Anion, oder das Fehlen einer Wechselwirkung, die höhere Fluoreszenzintensität und Quantenausbeute erklären.

Ao et al.⁶⁵ haben gezeigt, dass die Kettenlänge zwischen Imidazoliumeinheiten stark die Art der Aggregation dieser Moleküle beeinflusst. Dies führt zu einer geringeren Ordnung in **Si-NP-Im/Cl/Hex/Im/Cl** und damit zu dessen geringen Quantenausbeute und auch Lumineszenzintensität. Durch die starre Verknüpfung der Imidazoliumeinheiten bei den **Si-NP-Im/Xylol/Im**-Proben ist es möglich auch hier eine hohe Ordnung zu erhalten. Das spiegelt sich sowohl in der Intensität als auch der Quantenausbeute wieder. Die Ordnung ist jedoch immer noch reduziert gegenüber den Proben **Si-NP-Im/Cl**, **Si-NP-Im/BF₄** und **Si-NP-Im/PF₆**.

Auch bei den Vergleichsproben der ionischen Flüssigkeiten **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆** und **Im/Cl/Xylol/Im/Cl** ist ein großer Unterschied feststellbar. Wobei hier die Erklärung in der zusätzlichen Reinheit der ionischen Flüssigkeit **Im/PF₆/Xylol/Im/PF₆** liegen könnte, da es durch das Tauschen des Anions einen zusätzlichen Reinigungsschritt gegenüber der **Im/Cl/Xylol/Im/Cl**-Probe gibt. Bei Fluoreszenzmessungen kann durch eine geringe Konzentration als Quencher wirkender Verunreinigungen eine starke Änderung der Fluoreszenz auftreten. Da die Intensität der Fluoreszenz bei diesen beiden Proben sehr gering ist, ist die Fehleranfälligkeit bei der Messung besonders hoch.

4.3.1 Schlussfolgerung

Durch die Befestigung der ionischen Flüssigkeit zwischen den Siliziumdioxidnanopartikeln konnte eine verstärkte Fluoreszenz gegenüber der freien ionischen Flüssigkeit beobachtet werden. Durch π -stacking entsteht eine Ordnung der Imidazoliumeinheiten, welche eine Verschiebung der Fluoreszenz in Richtung kürzerer Wellenlängen verursacht.

Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kation zeigen anregungswellenlängenabhängige Emission, eine sehr untypische Form der Fluoreszenz, erklärbar durch die hohe Viskosität und die unterschiedlich aggregierten Formen der Imidazolium-Einheiten.

Durch eine Verbindung der Siliziumdioxidnanopartikel mit einer beweglichen Hexylkette konnte gezeigt werden, dass die Ordnung der Imidazoliumeinheiten eine starke Rolle spielt, die in SAXS sichtbar ist. Diese Ordnung wurde nun durch die Fluoreszenzmessungen bestätigt.

Die Wellenlänge des Emissionsmaximums war bei Proben mit gleichem Kation gleich, also anionenunabhängig. Durch die zusätzlich vorhandene Xylolgruppe wurde bei den entsprechenden Proben eine Verschiebung der Wellenlänge des Emissionsmaximums in Richtung längerer Wellenlänge, gegenüber den Proben mit nur Imidazolium, beobachtet.

Das Anion scheint nur in speziellen Fällen eine Rolle zu spielen, dann wenn eine Interaktion desselben mit einer fluoreszierenden Gruppe stattfindet.

4.3.2 Ausblick für Fluoreszenz von Nanopartikeln

Durch die Verstärkung der Fluoreszenz der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und auch die hohe Intensität der Fluoreszenz der Hybridmaterialien, kann gesagt werden, dass einige andere Verbrückungen zwischen den Siliziumdioxidpartikeln getestet werden müssten.

Eine Möglichkeit wäre es, stark fluoreszierende Stoffe einzubinden um so das Fluoreszenzphänomen zu erhöhen. Dadurch könnte ein festes, stark fluoreszierendes Material entstehen.

Interessant wäre hier auch eine Verstärkung der Fluoreszenz durch mehr konjugierte Doppelbindungen wie in Abbildung 47 dargestellt. Durch die zusätzliche Starrheit dieser Einheit ist eine höhere Ordnung zu erwarten. Herstellbar wäre dies durch Siliziumdioxidnanopartikel funktionalisiert mit chlorhaltigen Gruppen verknüpft durch *p*-Diimidazolyl-benzol.

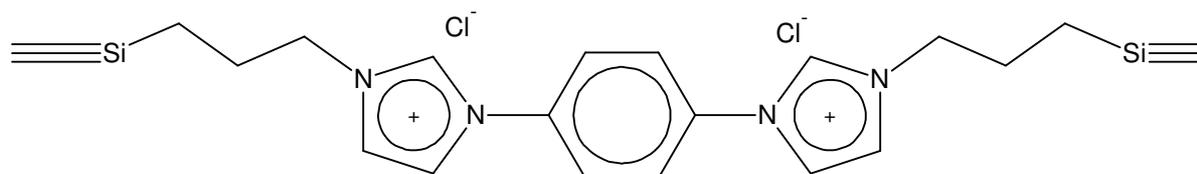


Abbildung 47: Siliziumdioxidnanopartikel verknüpft über *p*-Diimidazolyl-benzol

Angeknüpfend an diese Form der Vernetzung könnte das System der konjugierten Doppelbindung auch auf die Alkylkette zwischen Nanopartikel und Imidazol ausgeweitet werden, wie bereits in Abbildung 34 dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit wäre es die Zusammensetzung der Nanopartikel zu wechseln, um etwa mit selbst schon fluoreszierenden Materialien eine weitere Verstärkung zu erhalten. Denkbar wäre auch eine Verbindung mit metallischen Nanopartikeln um die magnetischen oder elektrischen Eigenschaften des Materials mit den Fluoreszenzeigenschaften zu verbinden.

5. Experimentalteil

5.1 Generelle Durchführung

Alle luftempfindlichen Synthesen wurden in einer luft- und wasserfreien Argonumgebung durchgeführt mit Hilfe der Schlenk-Technik.

5.2 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien (Tabelle 5.1) wurden ohne vorherige Reinigung eingesetzt. Ethanol wurde in einigen Fällen absolut verwendet, hierzu wurde es einige Stunden über Magnesium unter Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert und unter Argon über Molekularsieb gelagert. Eingesetztes Wasser wurde durch Deionisieren gereinigt.

Tabelle 5.1: Verwendete Chemikalien

Lösungsmittel:

Aceton	Fisher Scientific
Chloroform	Merck
Ethanol	Merck
n-Hexan (98%)	VWR
n-Heptan	Acros
n-Octan (98%)	Alfa-Aesar
Methanol	Merck
Tetrahydrofuran	Merck
1,2-Dichlorethan	Fluka
Triethylamin	Acros
Ethylacetat	Fluka
Diethylether	Donauchemie
n-Butanol	Aldrich
Toluol (99%)	Aldrich

Diverse Chemikalien:

1,6-Dichlorhexan (97 %)	Fluka
Natriumborhydrid	Aldrich
Cobaltchlorid (wasserfrei)	Aldrich
Cobaltchlorid-Hexahydrat	Aldrich
Hexadecyltriethylammoniumbromid (CTAB)	Aldrich
Ethylensulfid	Aldrich
Tetrachloridogold(III)-säure-Trihydrat	Alfa-Aesar
3-Chlorpropyltrimethoxysilan	Alfa-Aesar
1-(3-Aminopropyl)-imidazol (API)	Aldrich
3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)	Wacker
Tetraoctylammoniumbromid	Alfa-Aesar
Trinatriumcitrat-Hydrat	Riedel de Haën
Imidazol (99%)	Aldrich
Natriumhydrid (95 %)	Aldrich
3-Mercaptopropylchlorid	Aldrich
Natriumiodid (99,5 %)	Aldrich
2-Aminoethylchlorid-Hydrochlorid (99%)	Aldrich
Tetraethylorthosilicat (98 %) (TEOS)	Fluka

Säuren und Basen:

Ammoniak, 32 % in Wasser	Merck
--------------------------	-------

5.3 Analytische Geräte

Dynamische Lichtstreuung (DLS): Für die Partikelgrößenbestimmung wurden feste Proben in Ethanol, Wasser oder Heptan dispergiert oder direkt aus der Reaktionslösung entnommen und verdünnt. Die Messzeit für einen Durchlauf betrug 10 Sekunden. Für eine Größenbestimmung wurden zehn Durchläufe gemittelt. Einerseits wurde ein Gerät der Marke ALV/CGS-3, ausgestattet mit einem ALV/LSE-5003 light scattering electronics and multiple τ digital Correlator und einem 632,8nm JDSU Laser 1145P, andererseits das Nachfolgemodell mit der gleichen Ausstattung aber einem ALV/LSE-5004 light scattering electronics and multiple τ digital Correlator, verwendet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR): Flüssig-NMR Messungen wurden auf einem Bruker Avance 250 (^1H bei 250.13 MHz), ausgestattet mit einem 5 mm Inversprobenkopf mit einem z-Gradienten, durchgeführt.

Thermogravimetrie (TGA): Thermogravimetrische Analysen wurden auf einem Netzsch TG 209/C Gerät durchgeführt, wobei die Heizrate 2 °C pro Minute, unter Luftatmosphäre, betrug.

Röntgendiffraktometrie (XRD): Zur Röntgendiffraktionsanalyse wurde ein Philips X'Pert mit Generator Philips PW 3040/60 (mppc) und Goniometer Philips PW 3050/60 (intern „XP-2“), mit einer Cu-Anode ($\lambda = 0.1542$ nm), benutzt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM): Zur Probenvorbereitung wurden feste Proben in Ethanol dispergiert und auf einem mit Kohlenstoff überzogenen TEM Gitter aufgetragen. Die Messung erfolgte auf einem JEOL JEM-200CX oder einem JEOL JEM-100CX Gerät.

Small-angle X-ray scattering (SAXS): Kleinwinkel-Röntgenstreuung wurde durchgeführt mit einem Generator mit rotierender Anode bestückt mit einer Lochkamera (Nanostar von Bruker AXS mit Cu-K α -Strahlung von gekreuzten Göbel Spiegeln). Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Flächendetektor (VANTEC 2000) aufgenommen und der Mittelwert im Radius aufgezeichnet um die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektors $q = (4\pi/\lambda) \cdot \sin\theta$ zu erhalten. Dabei ist 2θ der Streuwinkel und die Wellenlänge $\lambda = 0.1542$ nm.

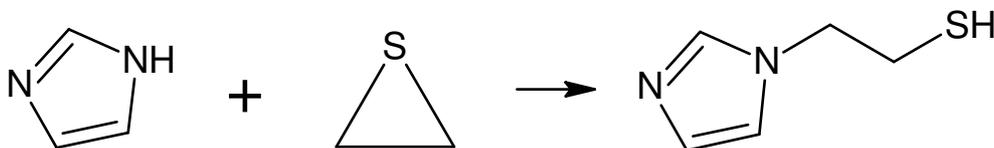
Photolumineszenz: Fluoreszenzspektren wurden aufgenommen bei 25 °C mit einem Horiba Jobin Yvon FluoroMax-4 Fluoreszenzspektrometer mit einer Xenon-Lichtbogenlampe als

Lichtquelle und einer Photomultipliertube als Detektor. Der Eingangs- und Ausgangsspalt wurden auf 1,0 nm Wellenlängenbreite justiert, die Wellenlänge wurde durch einen Gittermonochromator eingestellt. Die Proben wurden vor dem Messen innig verrieben und anschließend im Festkörperhalter in 60° Winkel zum Eingangsstrahl gemessen, um Streulicht zu vermeiden. Alle dargestellten Fluoreszenzabbildungen wurden nach Savitzky-Golay über 15 Datenpunkte nach einem Polynom 2. Ordnung geglättet um die Darstellung zu verbessern.

Quantenausbeutemessungen: Die Quantenausbeute wurde in einem Edinburgh Instruments Spectrometer (FSP920), mit einer Xenon-Lichtbogenlampe als Lichtquelle, einen doppelten Gittermonochromator und einem Photomultiplier als Detektor, bestimmt. Die Messung wurde in einer mit Bariumsulfat ausgekleideten Hohlkugel (150 mm innerer Durchmesser) durchgeführt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, mit einer Breite des Eingangs- und Ausgangsspalts von 3,0 nm Wellenlänge, einer Haltezeit von 0,5 s und einer Stufenbreite von 0,2 nm. Jede Messung wurde dreimal wiederholt und der Mittelwert aus diesen Messungen verwendet um daraus durch Division der emittierten Photonen durch die absorbierten Photonen die Quantenausbeute zu erhalten. Die Anzahl der absorbierten Photonen wurde ermittelt durch den Unterschied des gestreuten Lichts der Anregungswellenlänge von gefülltem Probenhalter zu leerem Probenhalter. Alle Spektren wurden korrigiert von systemspezifischen Effekten, wie Detektorsensitivität oder Monochromatoreffizienz. Das Frequenzspektrum der Lampe wurde durch eine Si-Photodiode als Referenzdetektor korrigiert.

5.4 Ligandensynthese

5.4.1 Synthese von 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol nach Carlos Alfonso et al.⁴⁹



Die Reaktion funktioniert unter Zugabe eines dreifachen Überschusses an Imidazol unter Rückflusskochen in Toluol. Dabei muss darauf geachtet werden, dass das Ethylensulfid langsam zugetropft wird. Um einen höheren Umsatz zu erzielen, wurde ein Karstedt Katalysator (Platin-divinyltetramethyldisiloxan-Komplex) zugegeben, welches die Abspaltung des Wasserstoffs vom Imidazol erleichtern sollte. Die Wirkung war jedoch nicht stark. Ausbeuten waren bei etwa 18 % bezogen auf Ethylensulfid.

4,5 g (66,1 mmol) Imidazol wurden in Toluol vorgelegt und auf Rückfluss erhitzt und 100 μ l einer 2-prozentigen Lösung des Karstedt-Katalysators in Xylol zugegeben. Anschließend wurde über 16 h langsam 1,3 g (21,6 mmol) Ethylensulfid in 50 ml Toluol zugetropft. Das Gemisch wurde anschließend noch für 4 h erhitzt und anschließend das Toluol abgezogen. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen und der feste Anteil abfiltriert. Nach Abziehen des Ethers wurde eine Destillation bei 140°C und 5 mbar durchgeführt. Da noch viel Imidazol in der Lösung vorhanden war, und dieses ein Azeotrop mit dem Produkt bildet, wurde ein Gemisch erhalten (teilweise ausgefroren im Kühler (Imidazol!)). Um ein reines Produkt zu erhalten wurde abschließend ein Trennvorgang über Kieselgel mit Ethylacetat : Triethylamin (100 : 1) durchgeführt. Ausbeute 0,5 g (entspricht 18 % der Theorie)

Kontrolle: ^1H NMR vgl. *Carlos Alfonso et al.*⁴⁹ - (250 MHz; CDCl_3) : δ (ppm) 7.49 (s, 1H, N-**CH**-N); 7.03 (s, 1H, N-**CH**-CH-N); 6.92 (s, 1H, N-CH-**CH**-N); 4.09 (t, 2H, **CH**₂-N); 2.81 (t, 2H, **CH**₂S); 1.3 (br s, 1H, **SH**); Verunreinigung bei 2.58; (Abbildung 48)

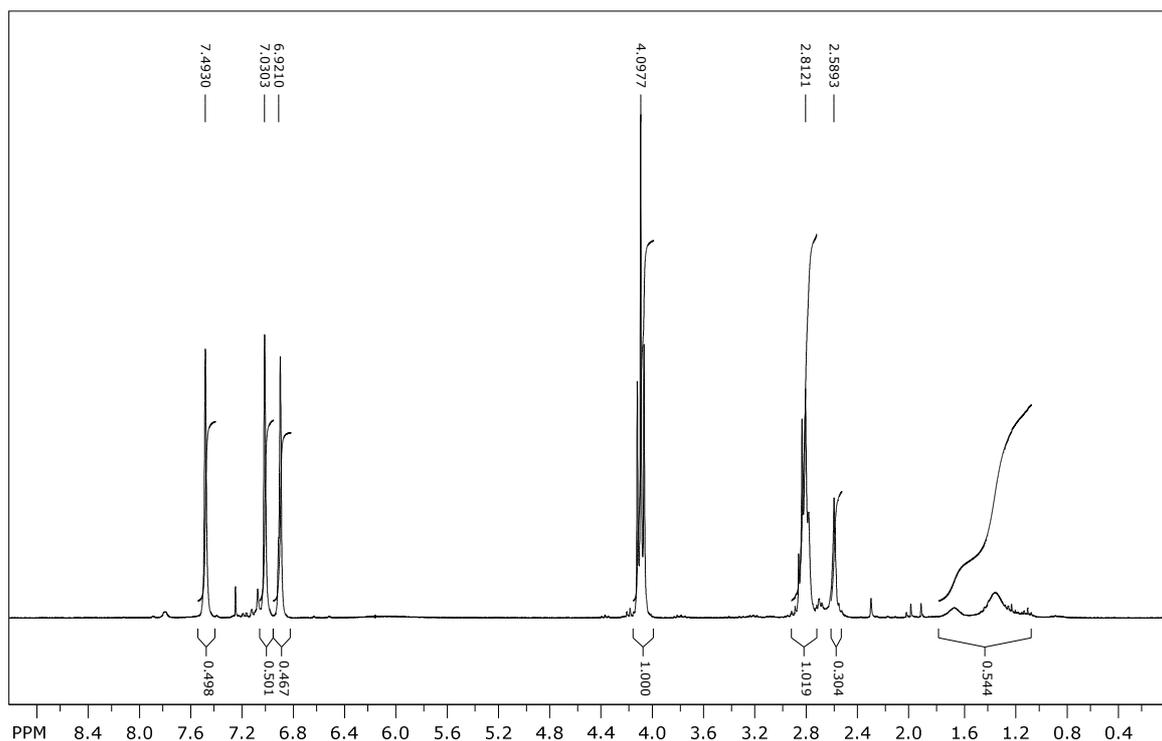


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ von 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol

5.4.2 Synthese von 3-Iodpropyltrimethoxysilan

In einem 250 ml Rundhalskolben wurden 36,9 g (0,246 mol) Natriumiodid in 150 ml Aceton gelöst. Nach dem langsamen Zutropfen von 48,9 g (0,246 mol) 3-Chlorpropyltrimethoxysilan entstand eine weiße Suspension, die, nach Rückflusskochen über Nacht, filtriert wurde, wobei das abfiltrierte Natriumchlorid verworfen wurde. Die Lösung wurde eingedampft und das Produkt durch Destillation bei 100 °C und 10 mbar erhalten.

Ausbeute: 57 g entsprechend 85 % der Theorie

Kontrolle: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 3,53 (s, 9H, Si-OCH₃); 3,17 (t, 2H, I-CH₂); 1,88 (m, 2H, I-CH₂-CH₂-CH₂-Si); 0,72 (m, 2H, Si-CH₂); (Abbildung 49).

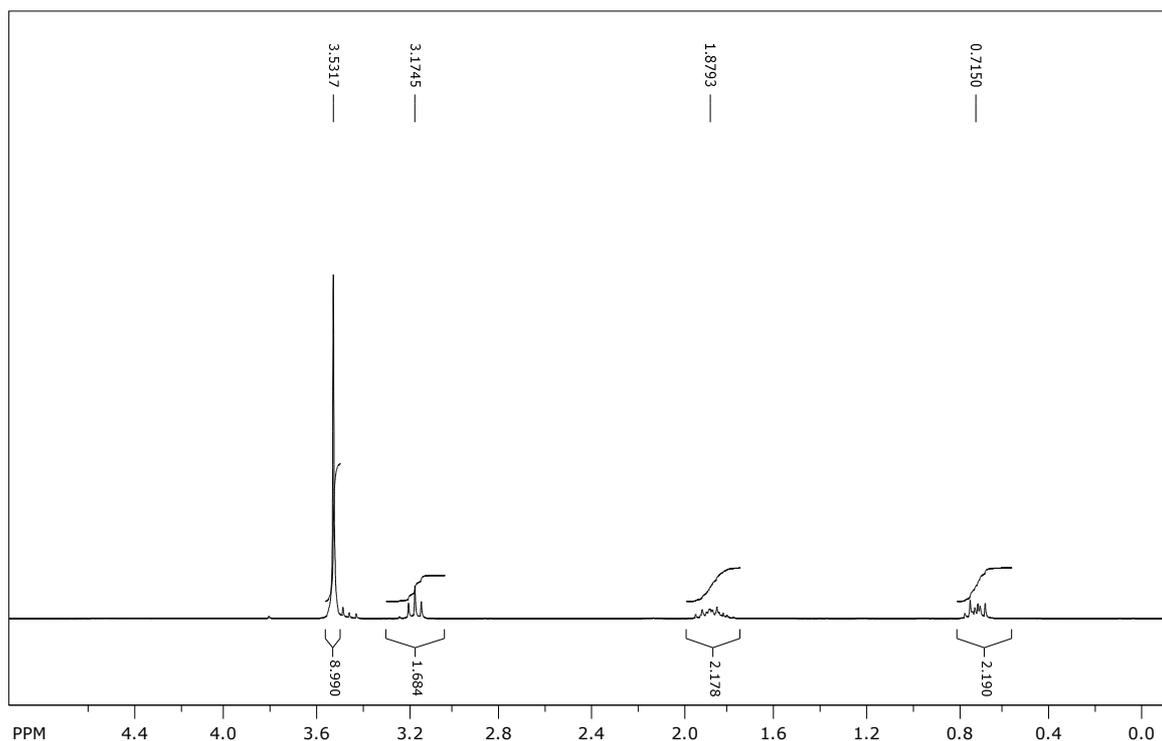


Abbildung 49: $^1\text{H-NMR}$ von 3-Iodpropyltrimethoxysilan

5.4.3 Synthese von 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-imidazol

4,8 g (0,24 mol) Natriumhydrid wurden unter Argon in 150 ml THF suspendiert und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Danach wurde langsam 16,4 g (0,24 mol) festes Imidazol zugegeben, das Eisbad entfernt und die Suspension für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Ende der Gasentwicklung wurden 52,24 g (0,18 mol) zuvor hergestelltes 3-Iodpropyltrimethoxysilan langsam zugetropft. Die Suspension wurde nach Zugabe von 3-Iodpropyltrimethoxysilan auf Rückfluss für 14 Stunden erhitzt. Nach dem Abtrennen des Feststoffes von der Lösung durch Filtrieren wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Das Produkt wurde durch Destillation gereinigt (160 °C, 5 mbar).

Ausbeute: 22 g entsprechend 53 % der Theorie

Kontrolle: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7,53 (s, 1H, N-**CH**-N); 7,01 (s, 1H, N-**CH**-CH-N); 6,89 (s, 1H, N-**CH**-**CH**-N); 3,89 (t, 2H, N-**CH**₂); 3,52 (s, 9H, Si-O-**CH**₃); 1,84 (q, 2H, N-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-Si); 0,53 (t, 2H, Si**CH**₂); (Abbildung 50).

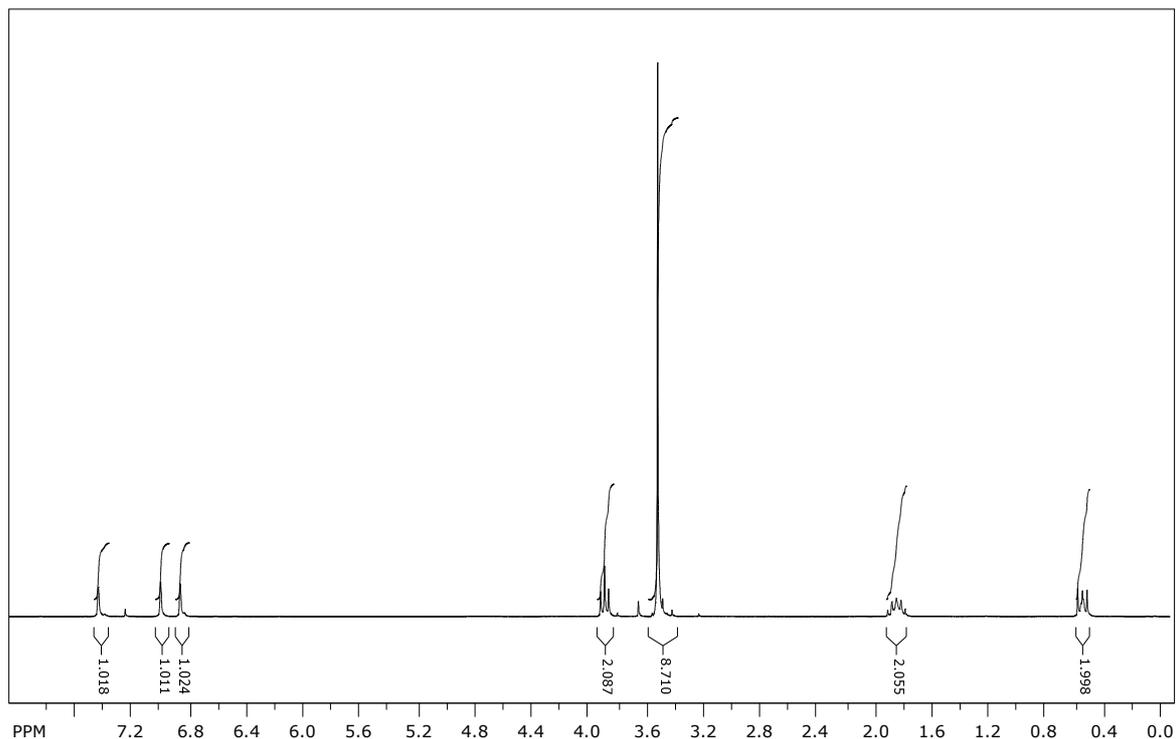


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-Imidazol

5.4.4 Synthese von 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl-chlorid)-hexan

Eine Mischung von 2,098 g (16,76 mmol) API und 1,215 ml (8,38 mmol) 1,6-Dichlorhexan wurde ohne Lösungsmittel auf 50 °C für etwa 24 Stunden erhitzt und anschließend auf 100 °C für 48 h.

Der Reaktionsfortschritt wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ überprüft, dabei ist bei einer Verschiebung von 3,5 ppm der Peak der CH_2 -Gruppen neben dem gebundenen Chlor erkennbar. Ein völliges Verschwinden dieses Peaks zeigt an, dass die Reaktion vollständig abgelaufen ist.

Kontrolle: $^1\text{H-NMR}$ - (250 MHz; D_2O): $\delta(\text{ppm})$ 7.54 (s, 2H, N-**CH**-N); 7.03 (d, 2H, **CH-CH**-N); 6.86 (d, 2H, **CH-CH**-N); 4.66 (s, 1H, Lsm. **DHO**); 3.96 (m, 8H, **CH**₂-Im); 2.76 (m, 8H, **CH**₂-**CH**₂-Im); 1.99 (m, 4H, **CH**₂-**NH**₂); 1.46 (4H, s, **NH**₂); 1.18 (4H, m, Im-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-**CH**₂-Im); (Abbildung 51).

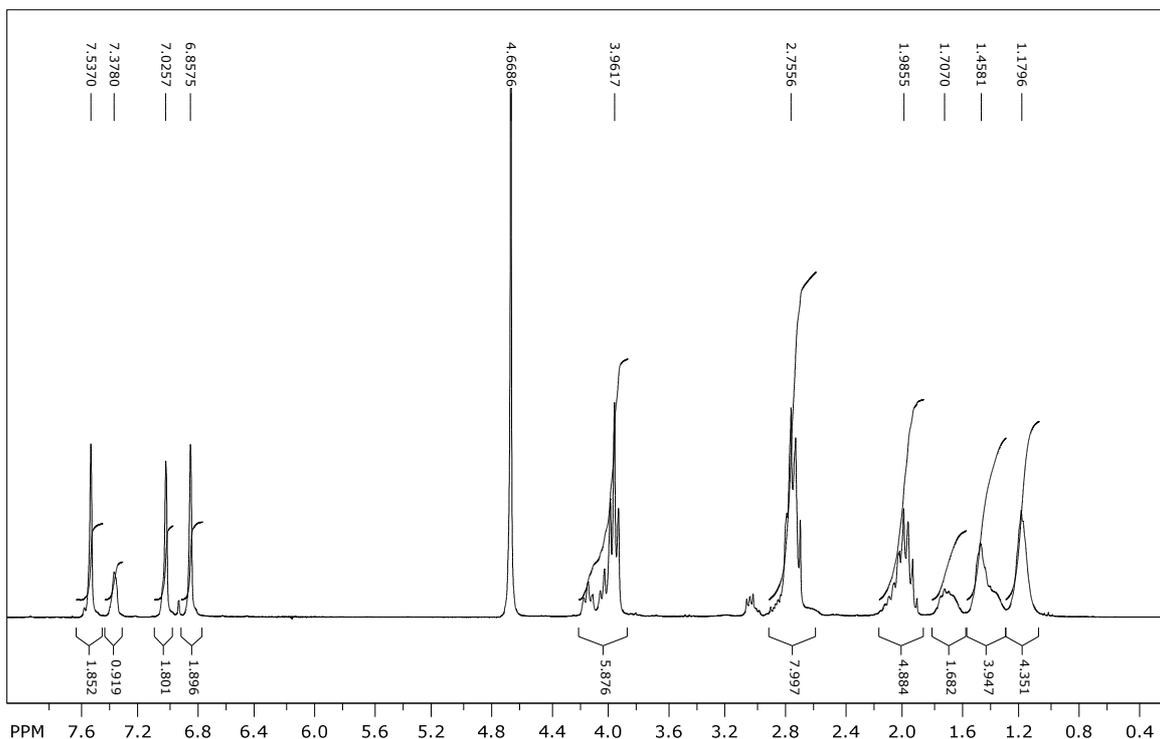


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ von 1,6-Bis-(3-(3-aminopropyl)-imidazolium-1-yl)-hexan

5.5 Synthese von funktionalisierten Goldnanopartikeln

5.5.1 Goldnanopartikel hergestellt nach Turkevich *et al.*⁹

Eine verdünnte wässrige Goldlösung (50 ml; 0,3 mM) wurde im Kolben vorgelegt und auf Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eine wässrige Trinatriumcitrat-Dihydrat Lösung (2,5 ml; 34 mM) schnell zugetropft. Die Lösung wurde nun so lange auf Rückfluss erhitzt, bis sich eine satt rote Lösung gebildet hatte. Diese wurde nun unter stetigem starkem Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Nanopartikel sind ohne Ligandenaustausch nur wenig stabil und agglomerieren nach einigen Tagen. Daher wurde der Ligandenaustausch direkt nach der Synthese durchgeführt.

In Abbildung 52 ist eine DLS-Messung dieser reinen Nanopartikel dargestellt.

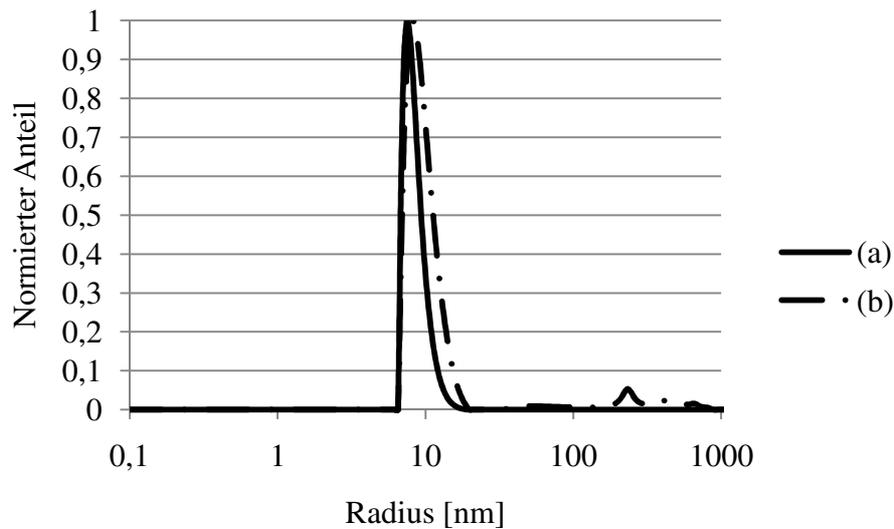


Abbildung 52: Resultat der DLS-Messung von Goldnanopartikel hergestellt nach Turkevich et al.⁹ (a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

5.5.1.1 Ligandenaustausch auf 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol

Hier wurde auf verschiedene Weise versucht die Nanopartikel zu modifizieren. Dabei wurde von der zuvor hergestellten roten Goldnanopartikelsuspension ausgegangen. Jeweils 5 ml wurden verwendet und unter unterschiedlichen Bedingungen mit 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol versetzt. Die modifizierten Nanopartikel wurden sofort danach mit DLS gemessen.

- A) Zugabe von 100 μ l (5 μ mol) einer 50 mM Lösung von 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol woraufhin die Lösung sich stark blau färbte und sich wenige gut sichtbare Partikel bildeten
- B) Zugabe von etwa 10 μ l (100 μ mol) reinem 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol (starker Überschuss!!) woraufhin die Nanopartikel sehr schnell agglomerierten und ausfielen.
- C) Zugabe einer 0,3 mM Lösung von 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol in Toluol.
 - a. 5 ml (1,5 μ mol)
 - b. 0,5 ml (0,15 μ mol)
 - c. 50 μ l (0,015 μ mol)

Das Ergebnis war, trotz der geringen Konzentration im letzten Versuch, in den drei Fällen eine sichtbare Agglomeration der Partikel.

5.5.1.2 Ligandenaustausch auf 3-Mercaptopropylchlorid

Trinatriumcitrat-funktionalisierte Goldnanopartikel wurden vorgelegt und ein Überschuss an 2-Mercaptopropylchlorid (5 μ l, 51 μ mol) zugegeben. Innerhalb kurzer Zeit klarte die Lösung vollständig auf und es konnten keine Nanopartikel mehr beobachtet werden.

5.5.2 *Goldnanopartikel hergestellt nach Brust et al.*¹²

Goldionen wurden mit Hilfe des Phasentransferkatalysators TOAB (Tetraoctylammoniumbromid) aus der wässrigen Phase in die Toluolphase überführt. Die Reduktion wurde nach Zugabe des Funktionalisierungsreagenz mit Natriumborhydrid durchgeführt.

Die Geschwindigkeit der Zugabe, Konzentration und Menge des Reduktionsmittels spielt bei der Größe der Nanopartikel eine entscheidende Rolle.

In den Experimenten wurden 500 μ l (50 μ mol) einer 0,1 M wässrigen Goldchloridlösung mit 2,5 ml destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend wurde eine Lösung von 0,5 g (0,914 mmol) TOAB in Toluol zugegeben. Nach starkem Rühren entfärbte sich die wässrige Phase und die Toluolphase wurde dunkelgelb.

Die Toluolphase wurde abgetrennt und der gewünschte Ligand zugegeben. Anschließend wurde die Reduktion meist mit 300 μ l (150 μ mol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung durchgeführt. Das Reduktionsmittel wurde dabei schnell zugegeben.

5.5.2.1 Ligand 1-(3-Aminopropyl)-imidazol

6 μ l (50 μ mol) von API wurde zu der Toluollösung zugegeben. Der Ligand wurde also 1:1 zu Gold eingesetzt. Nach der Reduktion wurde die Lösung meist violett und anschließend bildeten sich größere Teilchen welche nicht mehr dispergierbar waren. Wegen der guten Löslichkeit von 1-(3-Aminopropyl)-imidazol wurde dieser Versuch anschließend hauptsächlich in Wasser durchgeführt.

Dieser Versuch wurde mit unterschiedlichen Mengen der wässrigen Natriumborhydridlösung und unterschiedlichen Konzentrationen derselben durchgeführt (je 500 μ l 0,1 M Goldchloridlösung verwendet):

- 500 μ l 1 M Natriumborhydridlösung (0,5 mmol \triangleq 10-facher Überschuss) schwarze Agglomerate

- 100 μl 1 M Natriumborhydridlösung (0,1 mmol \triangleq 2-facher Überschuss) violette Lösung mit einige schwarzen Agglomeraten
- 300 μl 0,5 M Natriumborhydridlösung (0,15 mmol \triangleq 3-facher Überschuss) violette Lösung
- 250 μl 0,05 M Natriumborhydridlösung (0,0125 mmol \triangleq 4-facher Unterschuss) leichte Farbänderung von Gelb nach durchsichtig
- 100 μl 0,05 M Natriumborhydridlösung (0,005 mmol \triangleq 10-facher Unterschuss) keine Reduktion sichtbar

5.5.2.2 Ligand MEI

In mehreren Versuchen zeigte sich bei verschiedenen zugegebenen Mengen an MEI immer eine Agglomeration der Partikel nach der Reduktion.

Durchgeführte Versuchskonzentrationen, wobei jedesmal 500 μl (50 μmol) 0,1 M Goldchloridlösung verwendet wurden (117 mg (912 μmol) MEI wurde in 10 ml Toluol gelöst):

- 50 μl (4,5 μmol) der 0,09 M MEI-Lösung keine Farbänderung
 - + 500 μl (25 μmol) einer 0,05 M wässrigen Natriumborhydridlösung keine Farbänderung
 - + 500 μl (50 μmol) einer 0,1 M wässrigen Natriumborhydridlösung keine Farbänderung
 - + 500 μl (250 μmol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung schwarze Agglomerate
- 0,5 ml (45 μmol) der 0,09 M MEI-Lösung Farbänderung auf hellgelb
 - + 500 μl (25 μmol) einer 0,05 M wässrigen Natriumborhydridlösung keine Farbänderung
 - + 500 μl (50 μmol) einer 0,1 M wässrigen Natriumborhydridlösung keine Farbänderung
 - + 500 μl (250 μmol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung Agglomerate

5.5.2.3 Ligand 2-Mercaptopropylchlorid

Direkt nach der Zugabe von 5 μl (51 μmol) 2-Mercaptopropylchlorid verschwand die gelbliche Farbe der Lösung vollkommen und auch nach dem Zugeben von zuerst geringen Mengen an Natriumborhydrid konnte keine Reaktion in Form von Farbänderungen beobachtet werden. Verwendet wurden dabei die Menge von 50 μl (2,5 μmol) einer 0,05 M wässrigen Natriumborhydridlösung und die Mengen 50 μl (25 μmol) und 500 μl (250 μmol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung. Nach der Zugabe von 2 ml (1 mmol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung konnten große Goldpartikel mit freiem Auge beobachtet werden.

5.5.3 *Goldnanopartikel hergestellt nach Martin et al.*¹⁴

Diese Nanopartikel werden hergestellt ohne Liganden und können daher leicht agglomerieren. Deswegen wurden sie nach der Synthese alsbald funktionalisiert.

500 μl (50 μmol) einer 0,1 M wässrigen Goldchloridlösung wurden mit 50 ml destilliertem Wasser verdünnt und anschließend mit 300 μl (150 μmol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung reduziert. Dabei wurden Nanopartikel mit einer breiten Größenverteilung erhalten, abhängig von der Verdünnung und Geschwindigkeit der Natriumborhydridzugabe.

5.5.3.1 Ligand 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol

Da bei Zugabe eines Überschusses an Liganden die Partikel zwar waschbar sind jedoch keine Redispersierung erfolgen kann, wurde der Ligand versucht stöchiometrisch zuzugeben.

11,7 mg (91 μmol) MEI wurden in 3 ml Wasser gelöst. Anschließend wurden von dieser Lösung 100 μl zu den Nanopartikel nach Martin zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt.

5.5.3.2 Ligand 2-Mercaptopropylchlorid

Da die Partikel in einer wässrigen Lösung vorliegen wurde diese mit Ethanol stark verdünnt und anschließend 50 μl (514 μmol) des in Wasser unlöslichen 3-Mercaptopropylchlorids zugegeben. Durch die Verdünnung mit Ethanol wurde die Suspension jedoch instabil und es bildeten sich Agglomerate.

In einem weiteren Versuch wurde zur wässrigen Lösung Aceton und Hexan zugegeben und anschließend in die organische Phase 10 μl (103 μmol) von 3-Mercaptopropylchlorid. Das

Gemisch wurde nun geschüttelt und anschließend die Phasenseparation abgewartet. Die Partikel agglomerierten anschließend in der Grenzschicht zwischen organischer und wässriger Phase.

5.5.4 Synthese von Goldnanopartikel funktionalisiert mit 1-(3-Aminopropyl)-imidazol in Wasser

500 µl (0,05 mmol) einer 0,1 M wässrigen Goldchloridlösung wurden in 80 ml Wasser gerührt und 30,3 µl (0,25 mmol) API zugegeben. Anschließend wurden die Goldionen mit 300 µl (0,15 mmol) einer 0,5 M wässrigen frischen Natriumborhydridlösung reduziert.

Dieser Versuch wurde mit 100 µl (4,75 µmol) einer 0,0475 M wässrigen Goldchloridlösung in 15 ml Wasser wiederholt. Dabei wurden 23,7 µl (0,237 µmol) einer 0,01 M wässrigen API-Lösung eingesetzt und die Reduktion mit 30 µl (15 µmol) einer 0,5 M wässrigen Natriumborhydridlösung durchgeführt, woraufhin sich eine schwarze Suspension mit sichtbaren Partikeln bildete. Auch bei der gleichen Reaktion mit der doppelten Menge an API zeigte sich die Undurchführbarkeit der Reaktion in dieser Form.

5.5.5 Synthese von Goldnanopartikel funktionalisiert mit 1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol in Wasser

500 µl (0,05 mmol) einer 0,1 M wässrigen Goldchloridlösung wurden in 80 ml Wasser gerührt und 41 mg (0,32 mmol) MEI zugegeben. Anschließend wurden die Goldionen mit 300 µl (0,15 mmol) einer 0,5 M wässrigen frischen Natriumborhydridlösung reduziert.

5.5.6 Synthese von Goldnanopartikel funktionalisiert mit 2-Aminoethylchlorid-Hydrochlorid in Wasser

Zu 50 ml Wasser wurden 500 µl (0,05 mmol) einer 0,1 M wässrigen Goldchloridlösung gegeben und anschließend die Lösung mit 5 mg 2-Aminoethylchlorid-Hydrochlorid versetzt. Nach der Zugabe von 300 µl (0,15 mmol) 0,5 M wässriger Natriumborhydridlösung färbte sich die Lösung rötlich.

5.5.7 Synthese von Goldnanopartikel in 1,2-Dichlorethan

500 μl (0,025 mmol) einer 0,05 M Lösung von Goldchlorid in Diethylether, wurden mit 10 ml 1,2-Dichlorethan verdünnt. Zu dieser Lösung wurden erst 20 μl (184 μmol) MEI zugegeben und anschließend wurde mit 600 μl (0,03 mmol) einer 0,05 M wässrigen Natriumborhydridlösung reduziert. Das Resultat waren schwarze Agglomerationen der Goldpartikel.

In einem zweiten Versuch wurden 500 μl (0,025 mmol) einer 0,05 M Lösung von Goldchlorid in Diethylether mit 10 ml 1,2-Dichlorethan versetzt, 20 μl (184 μmol) MEI zugegeben, und die Reduktion mit 5 mg (0,132 mmol) Natriumborhydrid (großer Überschuss) durchgeführt. Da auch nach Stunden keine Reaktion sichtbar war, und auch das Natriumborhydrid nicht gelöst wurde, wurde die Lösung mit 500 μl Wasser versetzt. Dadurch kam es zu einer Reaktion des Goldchlorids mit dem Natriumborhydrids und große schwarze Agglomerate bildeten sich.

5.6 Synthese von funktionalisierten Cobaltnanopartikeln

5.6.1 Synthese von Cobaltnanopartikeln in inversen Mizellen nach M.P. Pileni³⁷

0,5 g (2,1 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml Wasser aufgelöst und zu einer Mischung aus 12 g (33 mmol) CTAB, 12,3 ml Butanol und 100 ml n-Octan zugegeben. Die leicht rosa und klare Lösung verfärbte sich innerhalb von Sekunden schwarz nach der Zugabe von 0,9 g (23,8 mmol) festem Natriumborhydrid. Nachdem die Reaktion des überschüssigen Natriumborhydrids abgeschlossen war, wurden die inversen Mizellen mit Hilfe einer Mischung von Methanol und Chloroform (1:1, etwa 200 ml) zerstört. Ohne Zugabe dieser Mischung fallen die Partikel nach einigen Stunden aus und die Farbe wechselt von schwarz auf braun, womit eine Oxidation der Partikel angezeigt wird. Die entstandene schwarze Suspension wurde zentrifugiert und zweimal mit Ethanol gewaschen. Da noch NaCl-Kristalle in der Lösung vorliegen und diese nur schwer in Ethanol löslich sind kann es notwendig sein weitere Male zu waschen. Die Partikel wurden anschließend mit Hilfe eines Ultraschallfingers redispersiert.

Dieser Versuch wurde mit folgenden Mengen $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ebenfalls durchgeführt:

- 0,05 g (210 μmol)
- 1 g (4,2 mmol)

Zu den in Ethanol redispergierten Partikeln wurde anschließend 300 μl (1,28 mmol) APTES hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht wurden die Partikel durch Zentrifugieren abgetrennt einmal gewaschen und wieder in 100 ml Ethanol suspendiert.

5.6.1.1 Erweiterung dieser Synthese auf methanolische Mizellen in Toluol

Durch die geringe Mischbarkeit von Methanol mit Toluol und die Möglichkeit in der Methanolphase anschließend sowohl Funktionalisierung als auch die anschließende Siliziumdioxidhüllensynthese durchzuführen wurde dieser Weg gewählt. Dabei wurde wie im Fall der wässrigen Mizellen vorgegangen. Vorversuche zeigten dabei, dass durch Zugabe von n-Butanol das Methanol mit Toluol mischbar wird.

0,1 g (770 μmol) wasserfreies CoCl_2 wurde in 10 ml absolutem Methanol aufgelöst und zu einer Suspension aus 12 g (33 mmol) CTAB und 100 ml n-Octan zugegeben. Die leicht blaue und klare Lösung verfärbte sich innerhalb von Sekunden schwarz nach der Zugabe von 0,2 g (5,29 mmol) festem Natriumborhydrid. Die Partikel wurden in Methanol suspendiert mit DLS gemessen und es ergab sich ein Durchmesser in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$.

5.6.2 *Synthese von Cobaltnanopartikeln in Ethanol*

5.6.2.1 Synthese in absolutem Ethanol

1 g (4,2 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 200 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und anschließend mit 2,1 ml (8,97 mmol) APTES versetzt. Die blaue Farbe änderte sich dabei zu blau-violett. Anschließend wurde die Reduktion mit 0,5 g (13,21 mmol) festem Natriumborhydrid durchgeführt. Die Lösung änderte die Farbe schnell von blau auf schwarz, die hergestellten Cobaltnanopartikel hatten eine Größe von etwa 10 nm Durchmesser. Durch 5 minütiges Zentrifugieren bei 9990 Umdrehungen pro Minute konnte das gebildete Natriumchlorid, welches größere Partikel bildete da es in Ethanol unlöslich ist, abgetrennt werden. Der für die Bildung von Nanopartikel notwendige hohe Überschuss an APTES wurde durch 25 minütiges Zentrifugieren und mehrmaligem Waschen mit Ethanol abgetrennt. Die so erhaltenen Partikel wurden redispergiert in wasserfreiem Ethanol und anschließend mit einer Siliziumdioxidhülle vor Oxidation geschützt.

5.6.2.2 Synthese in Ethanol und Wasser Gemisch

1 g (4,2 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 200 ml eines 1:1 Gemisches aus Ethanol und Wasser gelöst und anschließend mit 0,5 g (13,2 mmol) Natriumborhydrid reduziert. Durch die fehlende Stabilisierung des Amins, welches aufgrund des hohen Wasseranteils nicht zuvor zugegeben werden kann, agglomerierten die Partikel schnell und zeigten stark magnetische Eigenschaften. Nach Abtrennen mit Hilfe eines Permanentmagneten wurden die Partikel mehrmals mit Ethanol gewaschen, und anschließend nach Zugabe von 3 ml (12,82 mmol) APTES redispersiert. Danach wurde die Größe mittels DLS bestimmt und es zeigte sich eine breite Größenverteilung von Cobaltpartikeln in der Größenordnung von einem μm Durchmesser.

5.7 **Synthese von Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle**

Die mit APTES funktionalisierten und redispersierten Partikel wurden durch eine Sol-Gel Reaktion^{51,52} mit einer Siliziumdioxidhülle umgeben. Ohne APTES würde der Prozess nicht an der Oberfläche der Partikel ablaufen^{33,51} sondern eigene Keime bilden. So bilden die der Cobaltoberfläche abgewandten Triethoxysilangruppen Keime für die Bildung von Siliziumdioxid aus TEOS.

50 ml einer Suspension der funktionalisierten Nanopartikel wurden auf 200 ml mit Ethanol verdünnt, mit 1 ml Wasser versetzt und anschließend mit 150 μl einer 32 prozentigen Ammoniaklösung basisch gemacht. Anschließend wurde für über 10 Minuten verteilt 150 μl (672 μmol) TEOS zugetropft. Die Lösung wurde für 3 Stunden gerührt und anschließend mittels DLS der Reaktionsfortschritt (Abbildung 53) geprüft.

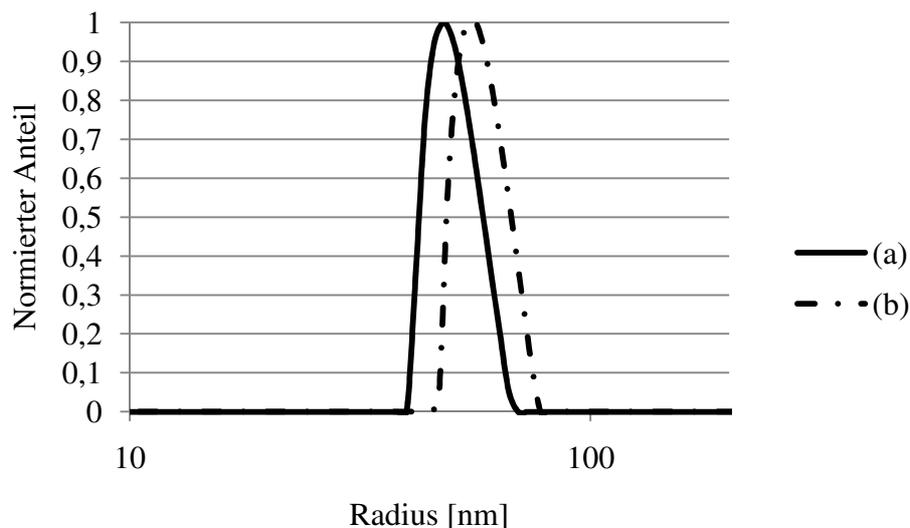


Abbildung 53: Bildung der Siliziumdioxidhülle beobachtbar mittels DLS
(a) Anzahlgewichtung (b) Massengewichtung

Das DLS in Abbildung 53 zeigt deutlich das Wachstum der Partikel, somit scheint die Reaktion über einen kurzen Zeitraum zum gewünschten Ergebnis zu führen.

5.7.1 Synthese von chlorfunktionalisierten Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle

Die mit einer Siliziumdioxidhülle versehenen Cobaltnanopartikel wurden wie von Litschauer² beschrieben funktionalisiert. Dazu wurde die Suspension für fünf Minuten an Vakuum gehängt und durch Abziehen der leichter flüchtigen Anteile vor allem Ammoniak aus der Lösung entfernt. Anschließend wurden 300 μl (1,65 mmol) des Liganden 3-Chlorpropyltrimethoxysilan zugegeben. Die Nanopartikel wurden anschließend durch Zentrifugieren abgetrennt, dreimal mit Ethanol gewaschen und getrocknet.

5.7.2 Synthese von imidazolfunktionalisierten Cobaltnanopartikeln mit Siliziumdioxidhülle

Die imidazolfunktionalisierten Cobaltnanopartikel mit Siliziumdioxidhülle wurden auf die gleiche Art wie die chlorfunktionalisierten hergestellt. Nach dem Abziehen eines Großteils des leicht verdampfenden Ammoniaks wurden 300 mg (1,1 mmol) des zuvor hergestellten Ligands 1-(3-Trimethoxysilylpropyl)-imidazol zugegeben. Die Nanopartikel wurden durch Zentrifugieren abgetrennt, dreimal mit Ethanol gewaschen und abschließend getrocknet.

6. Danksagung

Besonderer Dank gilt Marie-Alexandra Neouze für die exzellente Betreuung dieser Arbeit

Marco Litschauer für die Einführung in die Thematik und das „Leihen“ diverser Chemikalien
meinen Wahlpraktikantinnen Julia und Julijana für ihre Hilfe

Christian Maurer für die XRD-Messungen

der gesamten Arbeitsgruppe für die nette Atmosphäre und die wichtigen Gespräche aber auch
für die vielen Anregungen in Bezug auf diese Arbeit

Harald, Stephan, Melitta und Rupert für ihre Tätigkeiten im und ums Labor

Professor Ulrich Schubert für die Unterstützung der Diplomarbeit

meinen Eltern für die Unterstützung während des gesamten Studiums

meiner Freundin Christine

dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser
Arbeit

und all jenen ohne die diese Arbeit nicht entstehen hätte können

Danke

7. Abkürzungsverzeichnis

API	1-(3-Aminopropyl)-imidazol
APTES.....	3-Aminopropyltriethoxysilan
cps.....	Counts per second (Zählungen pro Sekunde)
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX.....	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
MEI.....	1-(2-Mercaptoethyl)-imidazol
NMR.....	Kernspinresonanzspektroskopie
SAXS.....	Small angle x-ray scattering (Kleinwinkel-Röntgenstreuung)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS.....	Tetraethoxysilan
TGA.....	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TOAB	Tetraoctylammoniumbromid
XRD	Röntgenbeugung

8. Literaturverzeichnis

- ¹ Jiang, Cuijie; Cardin, David John; Tsang, Shik Chi. **Conductive Three-Dimensional Material Assembled from Silver Nanoparticles Using a Conjugated Dithiol Linker.** Chemistry of Materials (2008), 20(1), 14-16
- ² Litschauer, Marco. **Neue Hybridmaterialien basierend auf der Chemie ionischer Flüssigkeiten.** Diplomarbeit, TU Wien (2008)
- ³ Litschauer, Marco; Neouze, Marie-Alexandra. **Nanoparticles connected through an ionic liquid-like network.** Journal of Materials Chemistry (2008), 18(6), 640-646
- ⁴ Fendler, Janos H. **Self-Assembled Nanostructured Materials.** Chemistry of Materials (1996), 8(8), 1616-1624
- ⁵ Gehr, Russell J.; Boyd, Robert W. **Optical Properties of Nanostructured Optical Materials.** Chemistry of Materials (1996), 8(8), 1807-1819
- ⁶ Leslie-Pelecky, Diandra L.; Rieke, Reuben D. **Magnetic Properties of Nanostructured Materials.** Chemistry of Materials (1996), 8(8), 1770-1783
- ⁷ Reddy, Vanga R.. **Gold nanoparticles : synthesis and applications.** Synlett (2006), (11), 1791-1792
- ⁸ Faraday, M. **Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light** Philosophical Transactions of the Royal Society of London **1857**, 147, 145
- ⁹ Turkevich, John; Stevenson, Peter C.; Hillier, James. **The nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold.** Discussions of the Faraday Society (1951), No. 11 55-75
- ¹⁰ Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. **Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited.** Journal of Physical Chemistry B (2006), 110(32), 15700-15707
- ¹¹ Zhu, Tao; Vasilev, Krasimir; Kreiter, Maximilian; Mittler, Silvia; Knoll, Wolfgang. **Surface Modification of Citrate-Reduced Colloidal Gold Nanoparticles with 2-Mercaptosuccinic Acid.** Langmuir (2003), 19(22)

- ¹² Brust, M.; Walker, M.; Bethell D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R.. **Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System.** Chemical Communications (1994), 801
- ¹³ Kisailus, David; Najarian, Mark; Weaver, James C.. **Functionalized Gold Nanoparticles Mimic Catalytic Activity of a Polysiloxane-Synthesizing Enzyme.** Advanced Materials; (2005), 17, 1234-1239
- ¹⁴ Martin, M.N.; Basham, J.I.; Chando, P.; Eah, S.-K.. **Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly.** Langmuir (2010), **26** (10), 7410
- ¹⁵ Viator, John A.; Gupta, Sagar; Goldschmidt, Benjamin S.; Bhattacharyya, Kiran; Kannan, Raghuraman; Shukla, Ravi; Dale, Paul S.; Boote, Evan; Katti, Kattesh. **Gold nanoparticle mediated detection of prostate cancer cells using photoacoustic flowmetry with optical reflectance.** Journal of Biomedical Nanotechnology (2010), **6**(2), 187-191
- ¹⁶ Li, Jing-Liang; Gu, Min. **Gold - nanoparticle -enhanced cancer photothermal therapy.** IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics (2010), **16**(4), 989-996
- ¹⁷ King, Angela G. **Gold nanoparticles , radiation combo may slow Alzheimer 's.** Journal of Chemical Education (2006), **83**(4), 524
- ¹⁸ Jackson, P.; Geso, M. **Gold nanoparticles as contrast media in dual-energy radiography: a Monte Carlo study.** Nanotech Conference & Expo 2010: An Interdisciplinary Integrative Forum on Nanotechnology, Biotechnology and Microtechnology, Anaheim, CA, United States, June 21-24, 2010 (2010), **3** 77-80
- ¹⁹ Park, Yeon-Su; Liz-Marzan, Luis M.; Kasuya, Atsuo; Kobayashi, Yoshio; Nagao, Daisuke; Konno, Mikio; Mamykin, Sergiy; Dmytruk, Andriy; Takeda, Motohiro; Ohuchi, Noriaki. **X-ray absorption of gold nanoparticles with thin silica shell.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology (2006), **6**(11), 3503-3506
- ²⁰ Brown, Christopher L.; Bushell, Gillian; Whitehouse, Michael W.; Agrawal, D. S.; Tupe, S. G.; Paknikar, K. M.; Tiekink, Edward R. T. **Nanogold - pharmaceuticals : (i) The use of colloidal gold to treat experimentally-induced arthritis in rat models; (ii) Characterization of the gold in Swarna bhasma, a microparticulate used in traditional Indian medicine.** Gold Bulletin (London, United Kingdom) (2007), **40**(3), 245-250

- ²¹ Huang, Chienwen; Hao, Yaowu; Nyagilo, James; Dave, Digant P.; Xu, Lifeng; Sun, Xiankai. **Porous hollow gold nanoparticles for cancer SERS imaging.** Journal of Nano Research (2010), 10 137-148
- ²² Yoon, Kyung Jin; Seo, Hyeong Kuyn; Hwang, Hoon; Pyo, Dongjin; Eom, In-Yong; Hahn, Jong Hoon; Jung, Young Mee. **Bioanalytical application of SERS immunoassay for detection of prostate-specific antigen.** Bulletin of the Korean Chemical Society (2010), 31(5), 1215-1218
- ²³ Beaumont, Simon K.; Kyriakou, Georgios; Lambert, Richard M. **Identity of the Active Site in Gold Nanoparticle - Catalyzed Sonogashira Coupling of Phenylacetylene and Iodobenzene.** Journal of the American Chemical Society (2010), 132(35), 12246-12248
- ²⁴ Mitsudome, Takato; Noujima, Akifumi; Mikami, Yusuke; Mizugaki, Tomoo; Jitsukawa, Koichiro; Kaneda, Kiyotomi. **Supported Gold and Silver Nanoparticles for Catalytic Deoxygenation of Epoxides into Alkenes.** Angewandte Chemie, International Edition (2010), 49(32), 5545-5548, S5545/1-S5545/12
- ²⁵ Sardar, Rajesh; Funston, Alison M.; Mulvaney, Paul; Murray, Royce W. **Gold nanoparticles : Past, present, and future.** Langmuir (2009), 25(24), 13840-13851
- ²⁶ Li, Yuanyuang; Schluesener, Hermann J.; Xu, Shunqing. **Gold nanoparticle -based biosensors.** Gold Bulletin (London, United Kingdom) (2010), 43(1), 29-41
- ²⁷ Lin, X. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. **Temperature Dependence of Morphology and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles Prepared by an Inverse Micelle Technique.** Langmuir (1998), 14(25), 7140-7146
- ²⁸ Carpenter, Everett E.; Seip, Candace T.; O'Connor, Charles J.; **Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases.** Journal of Applied Physics (1999), 8 (15), 85
- ²⁹ O'Connor, C. J.; Kolesnichenko, V.; Carpenter, E.; Sangregorio, C.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Sims, J.; Agnoli, F. **Fabrication and properties of magnetic particles with nanometer dimensions.** Synthetic Metals (2001), 122(3), 547-557
- ³⁰ Pileni, Marie-Paule. **Magnetic fluids: fabrication, magnetic properties, and organization of nanocrystals.** Advanced Functional Materials (2001), 11(5), 323-336

- ³¹ Petit, Christophe; Taleb, Abdelhafed; Pileni, Marie Paule. **Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles.** *Advanced Materials* (Weinheim, Germany) (1998), 10(3), 259-261
- ³² Chen, J. P.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J.; Hadjipanayis, G. C. **Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed micelles.** *Journal of Applied Physics* (1994), 76(10, Pt. 2), 6316-18.
- ³³ Gorschinski, Angelika; Khelashvili, Guram; Schild, Dieter; Habicht, Wilhelm; Brand, Richard; Ghafari, Mohammad; Boennemann, Helmut; Dinjus, Eckhard; Behrens, Silke. **A simple aminoalkyl siloxane-mediated route to functional magnetic metal nanoparticles and magnetic nanocomposites.** *Journal of Materials Chemistry* (2009), 19(46), 8829-8838
- ³⁴ Shin, Nae Chul; Lee, Young-Ho; Shin, Young Ho; Kim, Jaehoon; Lee, Youn-Woo. **Synthesis of cobalt nanoparticles in supercritical methanol.** *Materials Chemistry and Physics* (2010), 124(1), 140-144
- ³⁵ Bromberg, Lev; Chen, Liang; Chang, Emily P.; Wang, Sa; Hatton, T. Alan. **Reactive Silver and Cobalt Nanoparticles Modified with Fatty Acid Ligands Functionalized by Imidazole Derivatives.** *Chemistry of Materials* (2010), 22(18), 5383-5391
- ³⁶ Neouze, Marie-Alexandra; Schubert, Ulrich. **Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands.** *Monatshefte fuer Chemie* (2008), 139(3), 183-195
- ³⁷ Pileni, M. P.. **Reverse micelles as microreactors.** *Journal of Physical Chemistry* (1993), 97(27), 6961-73
- ³⁸ Gordon, Charles M.. **New developments in catalysis using ionic liquids.** *Applied Catalysis, A: General* (2001), 222(1-2), 101-117
- ³⁹ Chiappe, Cinzia; Pieraccini, Daniela. **Ionic liquids: new solvent for organic reactions.** *Seminars in Organic Synthesis, Summer School "A. Corbella", 28th, Gargnano, Italy, June 16-20, 2003* (2003), 241-264
- ⁴⁰ Welton, Thomas. **Room- Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis.** *Chemical Reviews* (Washington, D. C.) (1999), 99(8), 2071-2083

- ⁴¹ Wasserscheid, Peter; Keim, Wilhelm. **Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis.** *Angewandte Chemie, International Edition* (2000), 39(21), 3772-3789
- ⁴² Han, Peng; Zhang, Hongming; Qiu, Xuepeng; Ji, Xiangling; Gao, Lianxun. **Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2008), 295(1-2), 57-67
- ⁴³ Zhong, Chongmin; Sasaki, Takehiko; Tada, Mizuki; Iwasawa, Yasuhiro. **Ni ion-containing ionic liquid salt and Ni ion-containing immobilized ionic liquid on silica: Application to Suzuki cross-coupling reactions between chloroarenes and arylboronic acids.** *Journal of Catalysis* (2006), 242(2), 357-364
- ⁴⁴ Neouze, Marie-Alexandra. **About the interactions between nanoparticles and imidazolium moieties: emergence of original hybrid materials.** *Journal of Materials Chemistry* (2010), 20(43), 9593-9607
- ⁴⁵ Schrekker, Henri S.; Gelesky, Marcos A.; Stracke, Marcelo P.; Schrekker, Clarissa M. L.; Machado, Giovanna; Teixeira, Sergio R.; Rubim, Joel C.; Dupont, Jairton. **Disclosure of the imidazolium cation coordination and stabilization mode in ionic liquid stabilized gold(0) nanoparticles.** *Journal of Colloid and Interface Science* (2007), 316(1), 189-195
- ⁴⁶ Zhang, Hao; Cui, Hua. **Synthesis and Characterization of Functionalized Ionic Liquid-Stabilized Metal (Gold and Platinum) Nanoparticles and Metal Nanoparticle/Carbon Nanotube Hybrids.** *Langmuir* (2009), 25(5), 2604-2612
- ⁴⁷ Olcay, Bekircan; Hakan, Bektas; **Synthesis of New Bis-1,2,4-Triazole Derivatives.** *Molecules* 2006, 11, S.101
- ⁴⁸ Zhang, Xian-Hua; Ho, Kin Man; Wu, Ai-Hua; Wong, Kin Hung; Li, Pei. **Hydrothermal Microemulsion Synthesis of Oxidatively Stable Cobalt Nanocrystals Encapsulated in Surfactant/Polymer Complex Shells.** *Langmuir* (2010), 26(8), 6009-6014
- ⁴⁹ Carlos A. M.; Lourenco, Nuno M. T.; Rosatella, Andreia de A. **Synthesis of 2,4,6-tri-substituted-1,3,5-triazines.** *Molecules* (2006), 11(1), 81-102

- ⁵⁰ Sheludyakov, V.D.; Zhun, V. I.; Lakhtin, V. G.; Bochkarev, V. N.; Slyusarenko, T. F.; Nosova, V.M.; Kisin, A. V.; Alekseev, N. V.; **Synthesis of 1-[2-(Triethoxysilyl)vinyl]-diazoles.** Russian Journal of General Chemistry (1982), 52(11), 2574-8
- ⁵¹ Mazaleyrat, F.; Ammar, M.; Lo Bue, M.; Bonnet, J.-P.; Audebert, P.; Wang, G.-Y.; Champion, Y.; Hytch, M.; Snoeck, E. **Silica coated nanoparticles: Synthesis, magnetic properties and spin structure.** Journal of Alloys and Compounds (2009), 483(1-2), 473-478
- ⁵² Stoeber, Werner; Fink, Arthur; Bohn, Ernst. **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range.** Journal of Colloid and Interface Science (1968), 26(1), 62-9
- ⁵³ Lisiecki, I.; Pileni, M. P.. **Synthesis of well-defined and low size distribution cobalt nanocrystals: the limited Influence of reverse micelles.** Langmuir (2003), 19(22), 9486-9489
- ⁵⁴ Carro, Pilar; Salvarezza, Roberto; Torres, Daniel; Illas, Francesc. **On the Thermodynamic Stability of ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Methanethiolate Lattice on Reconstructed Au(111) Surface Models.** Journal of Physical Chemistry C (2008), 112(48), 19121-19124
- ⁵⁵ Cannas, Carla; Musinu, Anna; Ardu, Andrea; Orru, Federica; Peddis, Davide; Casu, Mariano; Sanna, Roberta; Angius, Fabrizio; Diaz, Giacomo; Piccaluga, Giorgio. **CoFe₂O₄ and CoFe₂O₄/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: Magnetic and Spectroscopic Study.** Chemistry of Materials (2010), 22(11), 3353-3361
- ⁵⁶ Chowdhury, Shubhamoy; Drew, Michael G. B.; Datta, Dipankar. **Aromatic-aromatic interaction between metallacycle and phenyl ring.** Inorganic Chemistry Communications (2003), 6(8), 1014-1016
- ⁵⁷ Li, Hui; Boatz, Jerry A.; Gordon, Mark S.. **Cation-Cation π - π Stacking in Small Ionic Clusters of 1,2,4-Triazolium.** Journal of the American Chemical Society (2008), 130(2), 392-393
- ⁵⁸ De, Senjuti; Drew, Michael G. B.; Aliaga-Alcalde, Nuria; Datta, Dipankar. **Imidazole-imidazole stacking in some inorganic complexes.** Inorganica Chimica Acta (2009), 362(8), 2879-2883

- ⁵⁹ Tolkki, Antti; Vuorimaa, Elina; Chukharev, Vladimir; Lemmetyinen, Helge; Ihalainen, Petri; Peltonen, Jouko; Dehm, Volker; Wurthner, Frank. **Langmuir-Schaeffer Films from a π - π Stacking Perylenediimide Dye: Organization and Charge Transfer Properties.** *Langmuir* (2010), 26(9), 6630-6637
- ⁶⁰ Paul, Aniruddha; Mandal, Prasun Kumar; Samanta, Anunay. **How transparent are the imidazolium ionic liquids? A case study with 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, [bmim][PF6].** *Chemical Physics Letters* (2005), 402(4-6), 375-379
- ⁶¹ Samanta, Anunay. **Dynamic Stokes Shift and Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Dipolar Molecules in Room Temperature Ionic Liquids.** *Journal of Physical Chemistry B* (2006), 110(28), 13704-13716
- ⁶² Zhang, Juan; Zhang, Qinghua; Li, Xueli; Liu, Shimin; Ma, Yubo; Shi, Feng; Deng, Youquan. **Nanocomposites of ionic liquids confined in mesoporous silica gels: preparation, characterization and performance.** *Physical Chemistry Chemical Physics* (2010), 12(8), 1971-1981
- ⁶³ Zhang, Juan; Zhang, Qinghua; Shi, Feng; Zhang, Shiguo; Qiao, Botao; Liu, Lequan; Ma, Yubo; Deng, Youquan. **Greatly enhanced fluorescence of dicyanamide anion based ionic liquids confined into mesoporous silica gel.** *Chemical Physics Letters* (2008), 461(4-6), 229-234
- ⁶⁴ Huh, Seong; Jung, Suhyun; Kim, Youngmee; Kim, Sung-Jin; Park, Seongsoon. **Two-dimensional metal-organic frameworks with blue luminescence.** *Dalton Transactions* (2010), 39(5), 1261-1265
- ⁶⁵ Ao, Mingqi; Huang, Peipei; Xu, Guiying; Yang, Xiaodeng; Wang, Yajing. **Aggregation and thermodynamic properties of ionic liquid-type gemini imidazolium surfactants with different spacer length.** *Colloid and Polymer Science* (2009), 287(4), 395-402