

**IMMOBILISIERUNG VON KOHLENHYDRATBAUSTEINEN AUF
NANODIAMANT-PARTIKELN MIT HILFE VON C-C-
VERKNÜPFUNGSREAKTIONEN**



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN
DOKTORGRADES AN DER JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

VORGELEGT VON
PATRICK PETER BETZ

AUS HEMAU

WÜRZBURG 2014

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum
von Oktober 2009 bis Juni 2013
am Institut für Organische Chemie der Julius-Maximilians Universität Würzburg
angefertigt.

Publikationsliste mit bereits veröffentlichten Inhalten dieser Arbeit:

- M. Hartmann, P. Betz, Y. Sun, S. N. Gorb, T. K. Lindhorst, A. Krueger, Saccharide-modified nanodiamond conjugates for the efficient detection and removal of pathogenic bacteria, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6485-6492.
- P. Betz, A. Krueger, Surface modification of nanodiamond under Bingel-Hirsch conditions, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 2578-2584.
- G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, Playing the surface game - Diels-Alder reactions on diamond nanoparticles, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

*Meinen
Eltern*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Frau Prof. Dr. Anke Krüger bedanken, da sie mir ermöglicht hat diese interessante Arbeit in ihrer Forschungsgruppe zu schreiben und während der Anfertigung mit Rat und Tat zur Seite stand.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich für die zahlreichen Kaffeepausen, Kuchen, Spielchen, Ausflüge und Diskussionen danken.

Ebenfalls Dank gilt allen Auszubildenden, Bachelor und Master Studenten, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben.

Bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Anorganischen Instituts, Frau L. Michels und S. Timroth für die Messung meiner Elementaranalysen.

Für die sehr gute und unkomplizierte Zusammenarbeit danke ich allen Mitarbeitern des Organischen Instituts.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern Johanna und Josef und meiner restlichen Familie, die mich in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Zum Schluss möchte ich noch Lisa für ihre Aufopferung und endlose Geduld in den letzten Jahren danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Herstellung von Diamantanopartikel	1
1.2 Oberflächenfunktionalisierung.....	3
1.3 Bingel-Hirsch-Reaktion	8
1.4 Toxizität und Anwendung von Nanodiamant	11
1.5 Kohlenhydrate in der Nanotechnologie	15
2. Aufgabenstellung	19
3. Hauptteil	21
3.1 Anbindung von Sacchariden an Nanodiamant mittels Diels-Alder-Reaktion und der Diazoniumsalz-Methode	22
3.1.1 Untersuchung des Verhaltens von glykosylierten Nanodiamanten gegenüber <i>E. coli</i> Bakterien.....	34
3.2 Bingel-Hirsch-Reaktion auf Nanodiamant	37
3.2.1 Auswahl geeigneter Malonsäurederivate	38
3.2.2 Funktionalisierung von thermisch behandelten Nanodiamant ND ₇₅₀ 1 mit Testsubstanzen.....	40
3.2.2.1 Funktionalisierung mit Dibenzylmalonat (28)	41
3.2.2.2 Funktionalisierung mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (29).....	43
3.2.2.3 Funktionalisierung mit Diprop-2-ynylmalonat (30)	45
3.2.2.4 Funktionalisierung mit 1,3-Indandion (31).....	47
3.2.2.5 Funktionalisierung mit Malonodinitril (32).....	49
3.2.3 Funktionalisierung von thermisch unbehandelten Nanodiamant 23.....	51
3.2.3.1 Funktionalisierung mit Dibenzylmalonat (28)	51
3.2.3.2 Funktionalisierung mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (29).....	53
3.2.3.3 Funktionalisierung mit Diprop-2-ynylmalonat (30)	55
3.2.3.4 Funktionalisierung mit 1,3-Indandion (31).....	57
3.2.3.5 Funktionalisierung mit Malonodinitril (32).....	59
3.2.4 Kontrolleexperimente zur Untersuchung der Nebenreaktionen	63

3.2.4.1	Kontrollexperiment am Nanodiamant ND ₅₀₀ 24	63
3.2.4.2	Kontrollexperiment am Nanodiamant ND ₆₀₀ 25	65
3.2.4.3	Kontrollexperiment am Nanodiamant ND ₈₀₀ 26	67
3.2.5	Kontrollexperimente zum Anbindungsmechanismus	69
3.2.5.1	Kontrollexperiment am thermisch unbehandelten Nanodiamant 23 ohne Zugabe von CBr ₄	69
3.2.5.2	Kontrollexperiment am thermisch behandelten Nanodiamant ND ₇₅₀ 1 ohne Zugabe von CBr ₄	71
3.2.5.3	Kontrollexperiment am thermisch unbehandelten Nanodiamant 23 ohne Zugabe von DBU	73
3.2.5.4	Kontrollexperiment am thermisch behandelten Nanodiamant ND ₇₅₀ 1 ohne Zugabe von DBU	75
3.2.5.5	Kontrollexperiment am thermisch unbehandelten Nanodiamant 23 ohne Zugabe von CBr ₄ und DBU.....	78
3.2.5.6	Kontrollexperiment am thermisch behandelten Nanodiamant ND ₇₅₀ 1 ohne Zugabe von CBr ₄ und DBU.....	80
3.2.6	Kontrollexperiment zur Basizität des Nanodiamanten	82
3.2.7	Kontrollexperiment zu Reaktionszeiten und Partikelgröße der Bingel-Hirsch- Reaktion	84
3.3	Bingel-Hirsch-Reaktion zur Anbindung von Sacchariden	88
3.3.1.1	Anbindung von 59 an thermisch behandelten Diamanten ND ₇₅₀ 1 mittels Bingel-Hirsch-Reaktion.....	91
3.3.1.2	Anbindung von Glucosaminderivat 70 an Nanodiamant ND ₇₅₀ 1	94
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	105
5.	Summary and Outlook	112
6.	Experimentalteil.....	119
6.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften und Chemikalien.....	119
6.2	Organische Verbindungen für die Entwicklung der Bingel-Hirsch-Reaktion ...	122
6.3	Synthese von Kohlenhydratderivaten	125
6.3.1	Synthese von Glucosederivaten.....	125
6.3.2	Synthese von Mannosederivaten	126
6.3.3	Synthese von Glucosaminderivaten.....	135

6.4	Diamantreaktionen	144
6.4.1	Unbehandelter, säure-gereinigter Detonationsnanodiamant (23)	144
6.4.2	Thermisch behandelter Detonationsnanodiamant	145
6.4.3	Funktionalisierung von Nanodiamant durch Diels-Alder Reaktion	146
6.4.4	Funktionalisierung von thermisch behandeltem Nanodiamant mit <i>in situ</i> erzeugten Diazoniumsalzen	151
6.4.5	Funktionalisierung von Nanodiamant mittels Bingel-Hirsch-Reaktion	153
7.	Literaturverzeichnis	193
8.	Abkürzungsverzeichnis	201
9.	Anhang	203

1. Einleitung

Die interessanten Eigenschaften von Diamant im nanoskaligen Bereich, wie chemische Inertheit und die thermischen Eigenschaften, treiben Untersuchungen in den verschiedensten Bereichen voran.^[1,2] Nicht nur die Forschung, sondern auch die Industrie bekundet ihr Interesse an diesem Material.^[3]

1.1 Herstellung von Diamantnanopartikel

Voraussetzung für industrielle Anwendungen ist ein kostengünstiges und großtechnisches Herstellungsverfahren. Die synthetische Produktion von Nanodiamantpartikeln kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Hierfür wird das Diamantmaterial aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen als Ausgangsmaterial durch Druck- und Temperaturerhöhung zu einem synthetischen Diamanten geformt.^[4] Eine Art dieser Herstellung ist die HPHT-Methode. Graphitisches Material wird bei dieser Anwendung unter Zugabe von Metallkatalysatoren bis auf 1400 °C erhitzt, während es in einem Druckbehälter auf einen konstanten Druck von 5.5 GPa komprimiert wird.^[5] Anschließend können Diamantpartikel mit einer Größe von mehreren Hundert Nanometern isoliert werden. Um den Durchmesser der Partikel zu verringern, werden im Anschluss noch verschiedene Vermahlungstechniken eingesetzt.^[6]

Methoden zur direkten Herstellung von Diamantpartikeln mit einer Größe von wenigen Nanometern sind die Schockwellensynthese und Detonationssynthese.^[7] Insbesondere letztere Methode wird in der Industrie zur Herstellung von synthetischen, nanoskaligen Diamanten genutzt.^[8] In beiden Verfahren wird der benötigte Druck und die benötigte Temperatur durch eine Explosion von Sprengstoffen erzeugt.

Bei der Schockwellensynthese wird graphitisches Material mit Kupfer als Katalysator in einen abgeschlossenen Behälter eingebracht, welcher von einem Explosivstoff umgeben ist.^[7,9] Die Zündung des Sprengstoffs bewirkt eine Druckwelle, die den Behälter im Inneren zusammendrückt. Zudem steigt die Temperatur erheblich an und das graphitische Material wandelt sich in Nanodiamant um.

Die Detonationssynthese arbeitet auf eine ähnliche Weise wie die Schockwellensynthese. Entdeckt wurde diese Synthesemethode 1963 von russischen Wissenschaftlern.^[10] Der verwendete Explosivstoff für die Detonation ist meist das Gemisch Hexolit, welches aus TNT und Hexogen besteht.^[11]

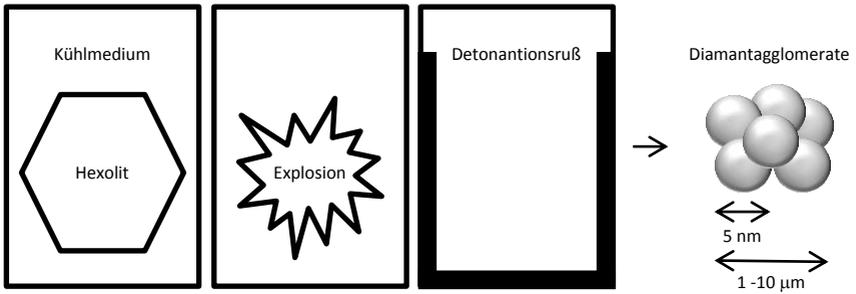


Abb. 1: Schematische Darstellung der Detonationssynthese von Nanodiamantpartikeln.

Dieses Sprengstoffgemisch liefert durch die Explosion den nötigen Druck, die Temperatur und zugleich das kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterial zur Herstellung der Diamantpartikel.^[12]

Für eine erfolgreiche Umwandlung und eine ausreichend hohe Ausbeute von Nanodiamantpartikeln muss der Sprengstoff eine negative Sauerstoffbilanz aufweisen, um eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs zu vermeiden.^[13] Während der Detonation werden Drücke von 20 - 30 GPa und Temperaturen von 3000 - 4000 °C erreicht, in denen Diamant als die stabilste Modifikation vorliegt.^[11]

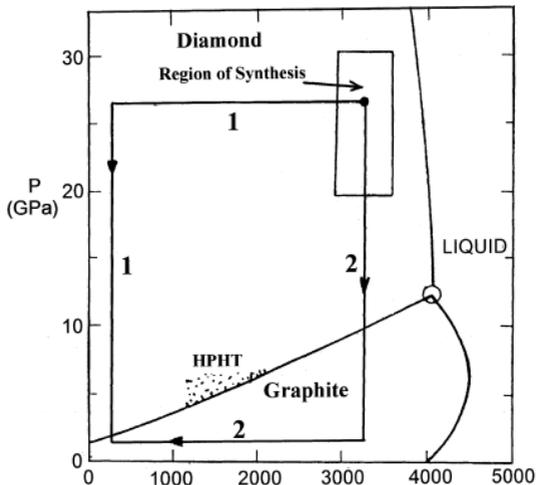


Abb. 2: Phasendiagramm von Kohlenstoff (adaptiert von Lit. [14], Copyright 1999, mit Genehmigung von Elsevier).

Der Mechanismus zur Bildung der nanoskaligen Partikel ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Diamantnanopartikel durch

Rekombination von C-H Radikalen oder durch Rekristallisation aus flüssigen Tropfen von Kohlenstoffclustern bilden.^[15,16] Im Anschluss an die Detonation des Explosivstoffes fällt der Druck rapide ab und erreicht durch die anhaltend hohen Temperaturen einen Bereich, in dem Graphit als die stabilere Modifikation vorliegt.^[11,17] Zur Vermeidung der Umwandlung der Diamantpartikel zu Graphit wird bei der Synthese ein Kühlmittel eingesetzt. Dies kann bei der sog. „*dry synthesis*“ ein Inertgas, z. B. CO₂, sein. Bei der „*wet synthesis*“ wird zur Kühlung des Systems Wasser oder Eis eingesetzt, welches durch die hohe Wärmekapazität einen schnelleren Abfall der Temperatur bewirkt.^[18]

Die Ausbeuten von Nanodiamantpartikeln im Detonationsruß zeigen eine Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren. Unter Verwendung von Inertgasen werden Ausbeuten für Nanodiamant mit Bezug auf die eingesetzte Masse der Explosivstoffe von nur 0.6 – 3.2 % erhalten.^[12] Eine Erhöhung der Ausbeuten kann durch die Änderung des Kühlmediums zu Wasser oder Eis erreicht werden. Auf diese Weise können bis zu 10 % an Diamantpartikel mit Bezug auf die eingesetzte Masse des Explosivstoffes aus dem Detonationsruß isoliert werden.^[12] Messungen der erhaltenen Primärpartikelgrößen ergeben für diese Herstellungsmethoden einen Durchmesser von ca. 4 nm.^[19]

Abspalterungen des Reaktors und amorpher Kohlenstoff, der die Diamantpartikel umgibt, muss abschließend in einem Reinigungsschritt entfernt werden. Zur Aufreinigung und Isolation der Partikel wird der Detonationsruß mit oxidierenden Säuren bei erhöhten Temperaturen behandelt.^[12] Die Verwendung von konzentrierter oder verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure hat sich hierbei bewährt. Bei dieser Behandlung des Detonationsrußes wird zugleich amorpher Kohlenstoff oxidiert und die metallischen Rückstände des Reaktors in lösliche Salze überführt.

Im Anschluss an die Aufreinigung des Detonationsnanodiamanten können bei Messungen der Partikelgrößen keine Primärpartikel mit 4 nm Durchmesser erhalten werden, sondern Aggregate mit mehreren Hundert Nanometern, welche durch einfache Ultraschallbehandlung nicht aufgebrochen werden können.^[16] Solche Aggregate bestehen aus mehreren Diamantpartikeln umgeben von nicht oxidiertem graphitischem Material, welche nur unter großem Aufwand mit verschiedenen Vermahlungstechniken aufgebrochen werden können.^[20-22]

1.2 Oberflächenfunktionalisierung

Die Kühlung mit Wasser während der Detonationssynthese und die Behandlung mit oxidierenden Säuren bei der Aufreinigung führen zu einer hohen Belegung der Oberfläche des Diamanten mit sauerstoffhaltigen Gruppen.^[23] Spektroskopische Untersuchungen ergeben, dass sich auf der Oberfläche der Diamantpartikel neben noch vorhandenen C=C-

Doppelbindungen und Resten von amorphem Kohlenstoff Hydroxyl-, Carboxyl-, Lacton-, Ester- und Ethergruppen befinden.^[24,25]

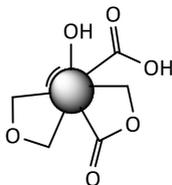


Abb. 3: Oberflächenstruktur des Detonationsnanodiamanten nach der Aufreinigung mit oxidierenden Säuren.

Die bei der Synthese und Aufreinigung der Diamantnanopartikel eingeführten sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen können durch kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen zur Agglomeration der Diamantpartikel führen.^[26] Möglichkeiten zum Aufbrechen solcher interpartikulären, chemischen Bindungen sind eine Anbindung von organischen Molekülen oder thermische Behandlung und anschließende Funktionalisierung der Partikeloberfläche.^[27] Mit diesen Methoden zur Deagglomeration können Partikelgrößen zwischen 20 und 50 nm erreicht werden. Ist die Oberflächenbelegung der Partikel ausreichend hoch, kann dies zu einer sterischen Stabilisierung führen.^[28] Bei Annäherung zweier oberflächenfunktionalisierter Partikel kommt es durch Einengung der freien Drehbarkeit der angebondenen Molekülreste zu einem Entropie- und Volumenverlust. Diese entropische Stabilisierung wirkt gekoppelt mit einem osmotischen Druck, welcher durch die Lösungsmittelverarmung zwischen den Molekülketten hervorgerufen wird, einer weiteren Annäherung entgegen. Zur Stabilisierung der Nanopartikel muss zusätzlich die DLVO-Theorie, welche die elektrostatische Stabilisierung und van der Waals Kräfte betrachtet, berücksichtigt werden.^[29] Hierbei wird die Potentialenergie in Abhängigkeit des Abstandes zwischen den einzelnen Teilchen ermittelt. Gleichnamige Ladungen auf der Oberfläche der Partikel erzeugen Abstoßungskräfte, die einer Agglomeration entgegen wirken. Im Gegenzug führen van der Waals Kräfte bei geringen Abständen zu einer Anziehung und folglich zur Aggregation.

Eine ausreichend hohe Funktionalisierung des säuregereinigten Ausgangsdiamanten und Reproduzierbarkeit wird aber aufgrund der uneinheitlichen und großen Variabilität der Gruppen schwer zu verwirklichen sein, da es zu Nebenreaktionen bei der Immobilisierung von organischen Molekülen kommen kann. Zur Erhöhung der Funktionalisierung und Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen sollte die Oberfläche der Diamantpartikel homogenisiert werden. Zu diesem Zweck kann der Diamant oxidiert, reduziert oder thermisch behandelt werden.

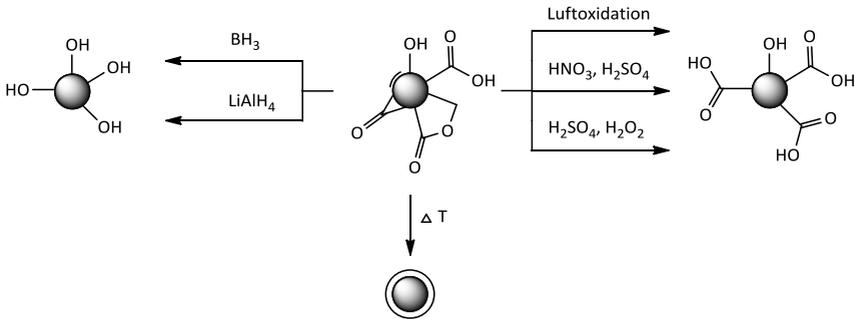


Abb. 4: Methoden zur Homogenisierung der Diamantoberfläche.

Bei der Luftoxidation wird der Diamant auf Temperaturen zwischen 400 und 430 °C erhitzt.^[23] Hierdurch werden hauptsächlich Carboxylgruppen auf der Oberfläche eingeführt und können anschließend zur weiteren Reaktion genutzt werden. Weitere Methoden nutzen oxidierende Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure oder die sog. Piranha-Säure, ein Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid.^[30,31] Zur Aktivierung der Säurefunktionen können mit Hilfe von Thionylchlorid Säurechloride erzeugt werden und anschließend mit einem primären Amin zu einer stabilen Amidbindung umgesetzt werden.^[32] Ebenfalls können aus der organischen Synthese bekannte Kupplungsreagenzien, wie EDC, genutzt werden.^[33] Werden Hydroxylgruppen benötigt, z. B. zur Anbindung von Silanen, kann die Diamantoberfläche mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie Boran oder Lithiumaluminiumhydrid, behandelt werden.^[34]

Thermische Behandlung der Diamantpartikel unter Sauerstoffausschluss führt bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C zur Desorption von CO₂ aus den Carboxylgruppen.^[35] Bei höheren Temperaturen spalten sich zusätzlich andere Gruppen wie Ketone, Ether und Hydroxylgruppen ab. Die zurück bleibenden Radikalstrukturen bilden im Anschluss durch Rekombination Graphen- bzw. Fulleren-ähnliche Strukturen. Aufgrund theoretischer Berechnungen wird davon ausgegangen, dass es zu Beginn der Graphitisierung zu einzelnen Bindungsbrüchen zwischen der äußersten und der zweiten Doppelschicht aus Kohlenstoffatomen kommt.^[36] Diese ersten C=C-Doppelbindungen erzeugen zu Beginn Fulleren-ähnliche Strukturen, die sich mit erhöhten Temperaturen weiter ausweiten und zu Graphen-ähnlichen Lagen übergehen, bis hin zur vollständigen Umhüllung des Partikels.^[37] Temperaturen höher als 900 °C führen zur Transformation der Kernatome der Diamantpartikel zu sp²-hybridisierten Kohlenstoff und es bilden sich sog. Nanozwiebeln aus.^[38]

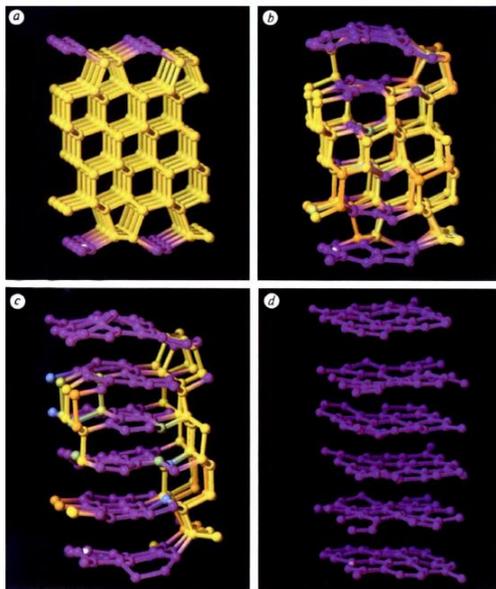


Abb. 5: Schematische Darstellung des Übergangs zu sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff bei der thermischen Behandlung von Nanodiamantpartikeln (adaptiert mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd on behalf of Cancer Research UK: Nature, Lit. [36], Copyright 1996).

Experimente haben gezeigt, dass Temperaturen von $750\text{ }^\circ\text{C}$ bei der thermischen Behandlung zur weiteren Funktionalisierung des Diamanten am besten geeignet sind.^[39]

Bei diesen niedrigen Temperaturen desorbieren die Oberflächengruppen und die Rekombination der Defekte führt zu einlagigen, kleinflächigen Bereichen mit reaktiven C=C-Doppelbindungen. Diese Bereiche können anschließend mit unterschiedlichen Reaktionstypen funktionalisiert werden und erzeugen eine stabile C-C-Verknüpfung zwischen Diamant und Funktionalisierung auf der Oberfläche der Nanopartikel. In den letzten Jahren wurden mehrere Methoden für solche kovalente Anbindungen von organischen Resten an die thermisch behandelte Oberfläche des Diamanten veröffentlicht. Geeignete Reaktionen stellen hierfür die Diels-Alder-, die Prato-Reaktion und die Diazoniumsalzmethode dar.^[20,40,41-43]

Diese Reaktionsmethoden ermöglichen eine Anbindung von unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Diese Erstfunktionalisierung kann in nachfolgenden Reaktionen zur Immobilisierung von komplexeren Molekülen genutzt werden. Die Diels-Alder-Reaktion nutzt *in situ* hergestellte *o*-Chinodimethane als Diene, um mit den π -Bindungen der rekonstruierten Diamantoberfläche eine [4+2]-Cycloaddition einzugehen.^[40] Auf der Oberfläche des Diamanten wird hierdurch ein aromatisches

System eingeführt, welches unterschiedliche Gruppen wie Carboxyl-, Nitro- oder Sulfonsäuregruppen tragen kann. Über Reduktion der Sulfonsäuregruppen zum Thiol konnte im Anschluss Oregon Green 488 als Fluoreszenzfarbstoff angebunden werden, wodurch eine erfolgreiche Immobilisierung mittels Fluoreszenzspektroskopie bestätigt werden konnte.

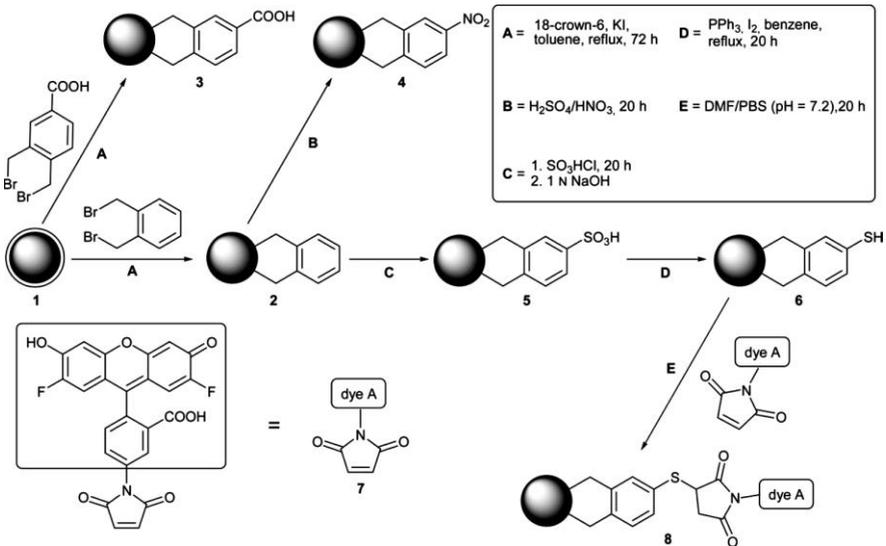


Abb. 6: Reaktionsschema zur Immobilisierung von Oregon Green 488 auf der Diamantoberfläche mittels Diels-Alder-Reaktion (adaptiert von Lit. [40] mit Genehmigung von der Royal Society of Chemistry (RSC)).

Anilinderivate stellen die Ausgangssubstanzen für die Diazoniumsalzmethode dar. Sowohl *in situ* erzeugten als auch mit zuvor isolierten Diazoniumsalzen kann der Diamant mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen versehen werden. Liang *et al.* zeigte in Verbindung mit einer Vermahlungstechnik (BASD) eine Immobilisierung von Benzoessäuregruppen auf Diamant.^[20] Meinhardt *et al.* nutzte Anilinderivate mit Alkin- und Azidgruppen zur Funktionalisierung der Diamantoberfläche.^[42]

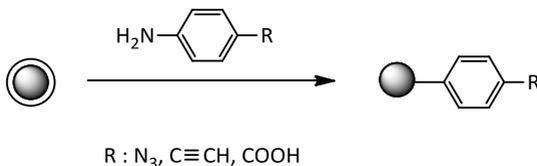


Abb. 7: Funktionalisierung der Diamantoberfläche mittels Diazoniumsalzmethode.

Eine weitere Möglichkeit, die C=C-Doppelbindungen auf der Diamantoberfläche zu nutzen, ist die Prato-Reaktion.^[41] Azomethinylide gehen eine [3+2]-Cycloaddition mit den π -Bindungen ein und bilden auf der Oberfläche einen Pyrrolidinring. Die reaktiven Ylide können durch die Kombination aus Aminosäure und Aldehyd oder aus Pyridinderivaten hergestellt werden. Diese Variabilität der Edukte spiegelt sich in den unterschiedlich funktionalisierten Diamantprodukten wieder. Hierdurch können Ethylenglykole oder auch unpolare Alkylketten immobilisiert werden.

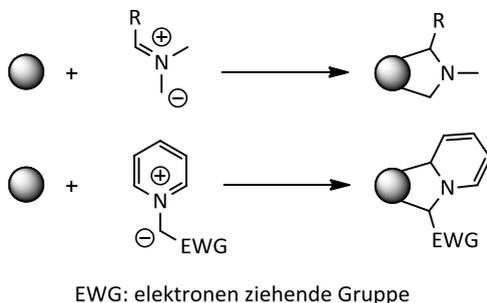


Abb. 8: Prato-Reaktion auf Nanodiamantpartikel.

1.3 Bingel-Hirsch-Reaktion

Anfang der neunziger Jahre konnte C. Bingel eine neue Reaktion zur Synthese von Monoaddukten von Fullerenen einführen, indem C-H acide Verbindungen erfolgreich mit C_{60} Fullerenen reagieren.^[44] Der Erfolg dieses Funktionalisierungstyps konnte mit unterschiedlichen organischen Ausgangsmaterialien gestützt werden und führte unter einfachen Reaktionsbedingungen zu hohen Ausbeuten an mono-funktionalisierten Fullerenen. Ausgangsmaterialien für die Reaktion sind Brommalonsäurederivate und eine nicht nukleophile Base, z. B. Natriumhydrid oder DBU. Durch die Base wird eine Deprotonierung des Malonats hervorgerufen, welches in einem nukleophilen Angriff eine Kohlenstoffdoppelbindung angreift und anschließend einen Cyclopropanring ausbildet.^[44]

Solche nucleophilen Additionen an das Buckminsterfulleren sind aufgrund der außergewöhnlichen Reaktivität des C_{60} Fullerenes zu verdanken, obwohl es von Kroto *et al.*^[45] als ein aromatisches System, welches von einem „Meer aus π -Elektronen“ umgeben ist, eingestuft wurde. Das Verhalten des C_{60} Moleküls bei chemischen Reaktionen ähnelt aber nicht dem eines Aromaten sondern vielmehr einer Elektronenmangelverbindung. Zunächst wurde angenommen, dass durch die Krümmung des Kohlenstoffgerüsts des C_{60} und der daraus folgenden Pyramidalisierung der sp^2 -Orbitale eine erhebliche Gerüstspannung aufgebaut wird und somit zur erhöhten Reaktivität führt.^[46] Hirsch *et al.*

stellte zur Charakterisierung der Aromatizität von sphärischen sp^2 -konjugierten Systemen eine Regel auf, die ähnlich der bekannten Hückel-Regel, über die Zahl der vorhandenen π -Elektronen ($2(N+1)^2$; N: positive, ganze Zahl) das betrachtete Molekül als aromatisch oder antiaromatisch einstuft.^[47] Mit Hilfe dieser Regel wurde festgestellt, dass das C_{60} Fulleren mit seinen 60 π -Elektronen antiaromatisch ist. Diese Antiaromatizität bestätigt Chen *et al.* mit seinen Ergebnissen vom unvollständig besetzten HOMO des C_{60} .^[48] Dieses chemische Verhalten des Fullerenes könnte auch auf graphitisierten Nanodiamant übertragen werden, denn bei der thermischen Behandlung des Diamanten bilden sich laut Qiao *et al.* Fulleren-ähnliche Strukturen auf der Oberfläche aus.^[37]

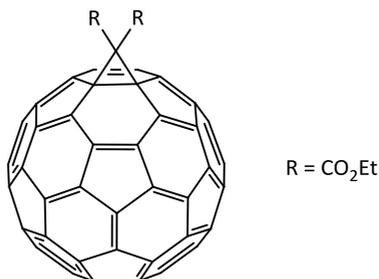


Abb. 9: Cyclopropanierung von C_{60} .

Die Bildung des Cyclopropanrings bei der Verwendung von Bromacetophenon bei der Bingel-Reaktion am C_{60} Fulleren konnte über Kernmagnetresonanzspektren durch das resultierende Protonensignal bestätigt werden.^[44] Als Edukt für diese Syntheseveriante wird ein bromiertes Malonsäurederivat benötigt, welches in einem vorhergehenden Syntheseschritt hergestellt werden muss. Bei der Herstellung des Ausgangsmaterials werden die giftigen Chemikalien Brom und Tetrachlorkohlenstoff benötigt.^[49] Aus diesem Grund werden in neueren Forschungsarbeiten zur Synthese von Brommalonsäurederivaten andere Bromierungsreagenzien eingesetzt.^[50]

Um vollkommen auf den ersten Syntheseschritt zur Herstellung der Edukte verzichten zu können und somit auch die komplizierte Trennung der entstandenen Dibrommalonsäurederivate vom gewünschten Produkt zu vermeiden, führte A. Hirsch einen Syntheseweg zur Funktionalisierung von Fullerenen ein, bei dem das Brommalonsäurederivat *in situ* hergestellt wird.^[51] Durch die Funktionalisierung der Fullerene mit dieser Reaktionsmethode kann eine Vielzahl von unterschiedlichen funktionellen Gruppen eingeführt und dadurch spezielle Eigenschaften wie z. B. die Löslichkeit verändert werden. Durch den Einsatz von primären Aminogruppen als Reste des verwendeten Malonsäurederivats konnte durch Protonierung mit Trifluoressigsäure eine Wasserlöslichkeit der normalerweise wasserunlöslichen Fullerene erreicht werden.^[52]

Kombination von mehreren Malonsäurederivaten mit unterschiedlichen Resten können dazu benutzt werden, Bereiche mit verschiedenen Polaritäten auf der Oberfläche zu erzeugen.^[53] Mit Hilfe dieser amphiphilen Fullerenen erhoffen sich die Forscher durch Selbstaggregation in polaren Medien die funktionalisierten Fullerenen als Trägermaterial für Medikamente nutzbar zu machen. Durch die amphiphile Gestalt bilden sich Vesikel oder Mizellen aus Fullerenen aus, welche durch die lipophilen Seitenketten hydrophobe Moleküle einschließen können und somit wasserlöslich machen.

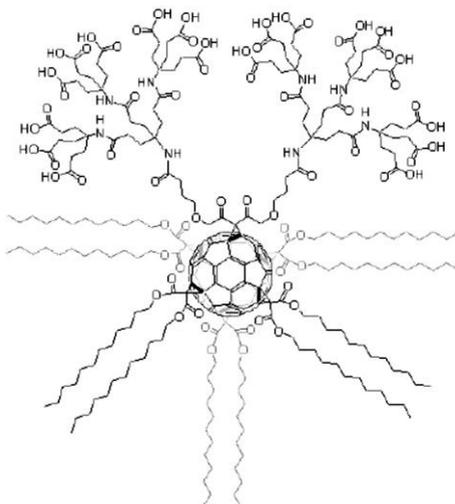


Abb. 10: Funktionalisiertes, amphiphiles Fulleren. (Diese Abbildung steht unter einer the Creative Commons Attribution 4.0 International License. Kopie dieser Lizenz unter <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> oder einen Brief an Creative Commons, 444 Castro Street, Suite 900, Mountain View, California, 94041, USA)

Nach den ersten Veröffentlichungen der Bingel-Hirsch-Reaktionen an Fullerenen wurde diese einfache Funktionalisierungsmethode von C_{60} für weitere Kohlenstoffnanomaterialien übernommen. Die Möglichkeit, durch Aufbau eines Cyclopropanrings verschiedenste Gruppen auf der Oberfläche zur weiteren Synthese einzuführen und gleichzeitig die Löslichkeit in Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Polaritäten beeinflussen zu können, bestärkte die Kohlenstoffnanoröhren-Forscher, die Bingel-Hirsch-Reaktion ebenfalls einzusetzen. Coleman *et al.* nutzte diese Reaktion zur kovalenten Funktionalisierung der CNT, um Thiolgruppen zur Anbindung an Goldnanopartikel auf der Oberfläche einzuführen.^[54]

Eine erhöhte Löslichkeit des verwendeten Materials versuchte auch Palkar *et al.* mit der Umsetzung von einem Malonsäurederivat unter Basenkatalyse mit Kohlenstoff-

nanozwiebeln zu erreichen.^[55] Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass kleinere Partikel mit 5-6 nm Durchmesser eine erhöhte Reaktivität aufweisen und laut den experimentellen Daten eine Funktionalisierung der Oberfläche nach dem Mechanismus der Bingel-Hirsch-Reaktion stattgefunden hat.

1.4 Toxizität und Anwendung von Nanodiamant

Die breite Vielfalt der Funktionalisierbarkeit der Oberfläche und die implizierbaren, fluoreszierenden Defektzentren tragen dazu bei, dass Nanodiamant als Trägersystem für Medikamente, Fluoreszenzmarker oder Material zur Beschichtung von medizinischen Implantaten verwendet werden kann.^[56-58]

Eines der am besten untersuchten, fluoreszierenden Defektstelle ist das N-V-Zentrum (*nitrogen vacancy*). Bei der Synthese von Diamantpartikeln aus stickstoffhaltigen Sprengstoffen werden während der Detonation Stickstoffatomen in das Diamantgitter eingebaut. Wird ein Gitterplatz anstelle eines Kohlenstoffatoms mit einem Stickstoffatom besetzt, bildet sich eine Defektstelle aus. Durch Bestrahlung mit Elektronen können Kohlenstoffatome aus dem Diamantgitter entfernt werden und führen so zu Fehlstellen.^[59] Diese Fehlstellen wandern durch thermische Behandlung des bestrahlten Diamanten durch das Gitter und erzeugen in Kombination mit einem benachbarten Stickstoffatom ein sog. N-V-Zentrum.^[60] Solche N-V-Zentren sind für die Fluoreszenz im roten bis infraroten Bereich verantwortlich und bieten durch deren Stabilität ein breites Anwendungsspektrum.^[59] Diese fluoreszierenden Diamanten können z. B. in der Medizin in bildgebenden Verfahren für *in vivo* Untersuchungen eingesetzt werden.^[60]

Diese Anwendungsgebiete in der Medizin setzen eine geringe Toxizität gegenüber dem Menschen und anderen Lebewesen voraus. Aus diesem Grund werden unterschiedliche Experimente sowohl *in vitro*, als auch *in vivo* durchgeführt, um einen Überblick über die mögliche Toxizität zu erhalten. Beide Untersuchungsmethoden bieten einige Vorteile.^[61]

In vitro Tests sind einfach durchzuführen, können unter konstanten Bedingungen wiederholt werden und liefern aussagekräftige Ergebnisse. *In vivo* Untersuchungen zeigen einen direkten Einfluss des Materials auf den lebenden Organismus.

Schrand *et al.* hat für die Untersuchungen zur Toxizität von Detonationsdiamant Makrophagen, Neuroblasten, Keratinocyten und neuronale Zellen (PC-12) verwendet.^[62] Hierbei wird bei der Inkubation der Zellen mit unterschiedlich oberflächenfunktionalisierten Nanodiamantpartikeln (-COOH, -COONa, -SO₃Na) mit einem Durchmesser von 2 – 10 nm kein negativer Einfluss auf die Zellen beobachtet. In einer Folgearbeit wird die Toxizität von Nanodiamant an Hand von *in vitro* Untersuchungen mit Neuroblasten und Makrophagen mit Kohlenstoffnanoröhren und Ruß (*Carbon Black*) verglichen.^[63] Hier zeigte sich ebenfalls, dass die Diamantnanopartikel die größte Biokompatibilität der

verwendeten Kohlenstoffmaterialien besitzen und keine Cytotoxizität gegenüber den Zellen aufweisen.

In der Arbeit von Xing *et al.* zeigte sich eine Abhängigkeit der Genotoxizität von der Funktionalisierung der Oberfläche gegenüber embryonalen Stammzellen von Mäusen.^[64] Oxidierter Nanodiamant verursacht bei der Inkubation eine erhöhte Reaktion der Zellen durch Ausschüttung von DNA-Reperaturproteinen. Diese fällt aber geringer aus als bei Kohlenstoffnanoröhren. Zu einem anderen Ergebnis kommt Liu *et al.* bei der Inkubation von säureoxidierten Nanodiamantpartikeln mit Lungenkarzinomzellen (A549) und Fibroblasten (3T3).^[65] Auch nach längerer Exposition der Zellen mit dem Kohlenstoffmaterial zeigten sich keine Veränderung oder Reaktionen der Zellen. Nach der Zellteilung werden Nanodiamantcluster in beiden Tochterzellen gefunden und in einzelnen Fällen über mehrere Generationen hinweg im Cytoplasma behalten, ohne Auswirkungen auf die Zellen selbst auszuüben.

Um den Einfluss der Oberflächengruppen des Diamanten auf die Zellen zu untersuchen, werden von Marcon *et al.* Nanodiamantpartikel mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (-OH, -NH₂ und -COOH) eingesetzt.^[66] Als Modellsystem werden menschliche Nierenzellen (HEK293) eingesetzt. Bis zu einer Konzentration von 50 µg mL⁻¹ kann keine Cytotoxizität der Diamantpartikel festgestellt werden. Wird die Dosis der Diamanten erhöht, wird eine Abnahme der Lebensfähigkeit der Zellen detektiert. Die sauerstoffterminierten Diamanten zeigen hierbei einen geringeren Einfluss als die aminierten Nanodiamanten.

Zusammenfassend kann von einer sehr guten Biokompatibilität der Diamantpartikel gesprochen werden, wobei die Oberflächenfunktionalisierung eine Rolle spielt und die Toxizität beeinflusst.

Zusätzlich zu den einzelnen Untersuchungen an verschiedenen Zelltypen werden *in vivo* Experimente durchgeführt. Diese Ergebnisse können den Einfluss der Nanodiamanten auf komplexe Systeme wiedergeben. Für die Untersuchungen der Auswirkungen der Diamantpartikel auf lebende Organismen, werden radioaktive Markierungssubstanzen, wie ¹²⁵I, eingesetzt, welche die Distribution der Partikel im Körper detektierbar machen.^[61] Messungen nach der intratrachealen und intravenösen Verabreichung liefern eine Anreicherung der Diamanten in Lunge, Leber und Milz.^[61] Experimente zur pulmonalen Toxizität der Diamanten werden von Yuan *et al.* an Mäusen durchgeführt und zeigen keine Auswirkungen auf die Lunge bei Konzentrationen von 1 mg kg⁻¹.^[67] Erst bei erheblich höheren Dosen von Nanodiamant (20 mg kg⁻¹) zeigt sich eine Reaktion des Lungengewebes durch Entzündungen und Verdickungen.^[68]

Den Einfluss der funktionellen Gruppen bei *in vivo* Studien werden von Marcon *et al.* untersucht.^[66] Eingesetzt werden hierbei hydroxylierter, aminierter und carboxylierter Nanodiamant. Die wässrige Diamantlösung der unterschiedlich funktionalisierten

Nanodiamanten wird mit unterschiedlichen Konzentrationen in Embryos von Krallenfröschen (*Xenopus*) injiziert. Resultat dieser Experimente ist, dass bei hohen Dosen mit $200 \mu\text{g mL}^{-1}$ die Überlebensrate der Embryos für den carboxylierten Diamant stark abnimmt. Der hydroxylierte und der aminierte Diamant zeigen hingegen ein ähnliches Verhalten wie die Vergleichsprobe mit reinem Wasser. Bei diesen Untersuchungen kann zwar eine leichte Abnahme der Überlebensrate der Froschembryonen beobachtet werden, aber diese setzt bereits bei der Injizierung von reinem Wasser in die Zellen ein. Alleine durch die Durchführung des Experimentes wird eine Reaktion der Embryonen hervorgerufen. Weiterführende Untersuchungen beschäftigen sich mit Missbildungen der *Xenopus*-Embryos. Hierbei wird beobachtet, dass sich beim säurefunktionalisierten Diamanten eine erhöhte Abnormalität während der Entwicklung zeigt. Keinen Einfluss kann bei dem hydroxylierten und aminierten Diamanten festgestellt werden. Diese Ergebnisse zeigen wiederum eine starke Abhängigkeit der Toxizität von der Terminierung der Diamantoberfläche.

Um die Auswirkungen der Exposition über mehrere Generationen mit dem Nanodiamantmaterial zu erforschen, werden von Mohan *et al.* anatomisch sehr gut untersuchte Erdwürmer *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*) als Modell herangezogen.^[57] Die kurzen Lebenszyklen und die hohe Sensivität gegenüber Stress machen *C. elegans* zu einem ausgezeichneten Kandidaten für Toxizitätstest. Die verwendeten BSA- und Dextran-funktionalisierten und fluoreszierenden Nanodiamanten werden einerseits an die Würmer verfüttert und andererseits direkt injiziert. In beiden Fällen zeigen sich keine Anzeichen toxischer Wirkungen. Lebenszeit und Reproduktivität bleiben unverändert und es zeigen sich bei der Entwicklung nachfolgender Generationen keinerlei Abweichungen.

Diese durchgeführten Studien zur Toxizität von Diamantnanopartikeln zeigen, dass das verwendete Kohlenstoffmaterial in den meisten Fällen keine oder nur eine geringe Toxizität gegenüber den Modellsystemen aufweist. Bei niedrigen Konzentrationen kann keinerlei Reaktionen der Zellen gegenüber dem Diamanten beobachtet werden. Erst bei der Verwendung von sehr hohen Konzentrationen werden Reaktionen der Testzellen hervorgerufen. Auch die Oberflächenfunktionalisierung der Diamantpartikel scheint einen Einfluss auf die Wirkung gegenüber den Zellen zu nehmen. Dieses überwiegend positive Verhalten der Diamanten in biologischen Systemen bestätigt die Annahme, dass die Detonationsdiamanten als geeignetes Material für eine erfolgreiche Anwendung in der Medizin gesehen werden können.

Eine mittlerweile vielversprechende Anwendung findet der Nanodiamant als Trägermaterial für Antitumormedikamente. Chow *et al.* zeigte, dass der Einsatz von Detonationsnanodiamanten in der Chemotherapie ein großes Potential zur Bekämpfung von Krebszellen besitzt.^[69] Durch einfache elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem eingesetzten Medikament Doxorubicin und der säure-oxidierten Diamantoberfläche

kann ein Konjugat hergestellt werden, welches zum einen zu einer längeren Verweildauer des Wirkstoffes in den Tumorzellen führt und dadurch eine Erniedrigung der eingesetzten Konzentration des toxischen Doxorubicin ermöglicht. Zum anderen wird nicht nur die Vermehrung der Krebszellen gestoppt, sondern sogar eine Regression des Tumorgewebes festgestellt, welches bei den eingesetzten Labormäusen zu einer Verlängerung der Lebenszeit von mehreren Wochen führt.

Yeap *et al.* konnten zeigen, dass durch geeignete Funktionalisierung der Partikeloberfläche eine spezifische Wechselwirkung zwischen Nanodiamant und Glycoproteinen aufgebaut werden kann.^[70] Aus einem Proteingemisch von mehreren Glycoproteinen und Nicht-Glycoproteinen kann auf diese Weise gezielt ein einzelnes Protein adsorbiert und aus der Lösung entfernt werden. Für diese Untersuchungen wurde oxidiertes Nanodiamant verwendet, der entweder direkt mit einem Borsäurederivat funktionalisiert worden ist, oder es wurde zwischen Diamant und der 3-Aminophenylborsäure noch ein langkettiger Linker eingeführt.

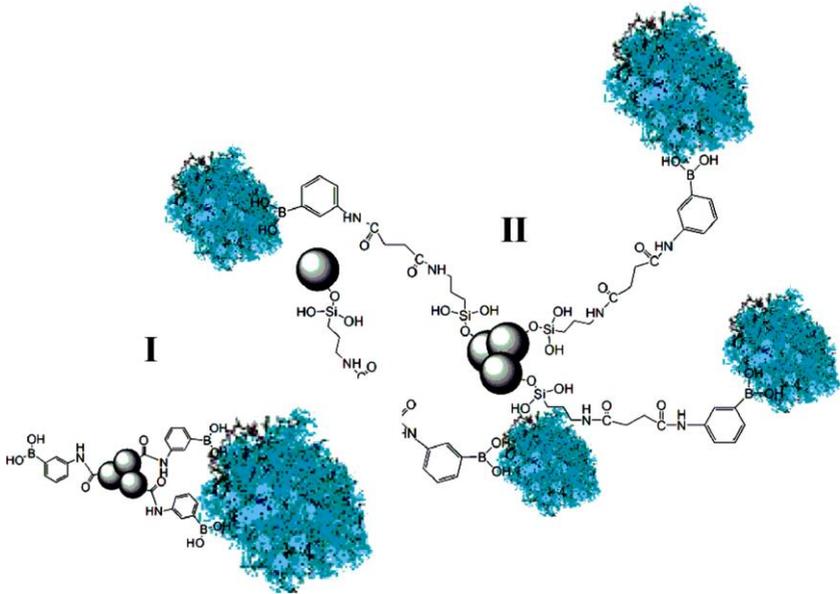


Abb. 11: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von Borsäure-funktionalisierten Nanodiamanten mit Glycoproteinen (adaptiert mit Genehmigung von Lit. [70], Copyright 2008 American Chemical Society).

Der größere Abstand des Borsäurederivates von der Diamantoberfläche soll die unspezifische Wechselwirkung (Wasserstoffbrückenbindungen) des Proteins mit der sauerstoffterminierten Oberfläche verringern. Das Borsäurederivat geht unter basischen

Bedingungen eine spezifische Wechselwirkung mit Diolen ein, die bei Glycoproteinen in den Saccharideinheiten vorhanden sind.^[71] Auf diese Weise können Glycoproteine aus der Mischung mit Nicht-Glycoproteinen entfernt und detektiert werden.

1.5 Kohlenhydrate in der Nanotechnologie

Escherichia coli gehört innerhalb der Familie der Enterobakterien zu der Gattung *Escherichia* und ist einer der am besten untersuchten Bakterienstämme, welcher Bestandteil der natürlichen menschlichen und tierischen Darmflora ist.^[72] Trotz dieser ständigen Gegenwart kann *E. coli* Auslöser von verschiedenen Krankheiten sein, wie z. B. Harnwegsinfektionen.^[73] Den meisten Erregerstämmen von *E. coli* ist es möglich, auf der Oberfläche Fimbrien oder sog. Pili zu exprimieren, die es ihnen erlauben, sich an der Wirtszelle anzulagern.^[74] Diese haarähnlichen Fortsätze mit einer Länge von bis zu 2 μm und einem Durchmesser von 2–7 nm können Mannose-sensitiv (MS) oder Mannose-resistent (MR) sein.^[75,76] Zu den MS-Pili gehören die gut untersuchten Typ I Fimbrien, welche α -Mannoseeinheiten mit Hilfe des Lektins FimH erkennen und binden können. Mehr als 80 % der uropathogenen *E. coli* Stämme (UPEC) bilden solche Typ I Fimbrien aus und können sich so an den Epithelzellen im Harntrakt anlagern.^[76] Die Anlagerung der Bakterien an die Oberfläche einer Wirtszelle ist die Voraussetzung einer Kolonisation und Infektion.

Mannoseeinheiten kommen typischerweise an den Außenwänden von eukaryotischen Zellen vor und sind dort Teil einer Saccharidschicht, welche als ein ungeordnetes System mit langkettigen Oligosacchariden beschrieben werden kann.^[77] Diese Zuckerschicht, auch Glycocalyx genannt, benutzen Bakterien zur Erkennung der Wirtszelle und Anlagerung. Für uropathogene *E. coli* spielen hierbei die Typ I Fimbrien mit dem Adhesin FimH und dem sog. CRD (engl. *Carbohydrate recognition domain*) eine wichtige Rolle.^[78] Neben dem Aufbau der Pili aus hauptsächlich FimA Proteinen, sind die FimH-Proteine entlang der Fimbrien und an der Spitze lokalisiert.^[79] Diese Regionen dienen zur Erkennung und Wechselwirkung mit den Mannoseeinheiten der Zelloberfläche. Die Blockade der FimH-Lektine der *E. coli* Bakterien mit Hilfe von Mannosederivaten ist schon seit längerer Zeit bekannt.^[80] In Adhäsions-Inhibitions-Tests wurde die Anlagerung von *E. coli* Bakterien durch den Einsatz einer Reihe unterschiedlicher Kohlenhydrate, wie z. B. D-Mannose, Methyl- α -D-mannose, D-Fructose, D-Ribose, D-Glucose und weitere, untersucht.^[81] Hierbei stellte sich heraus, dass die Hydroxylgruppe am C2 Kohlenstoff der D-Mannose und ihrer Derivate eine der wichtigsten Rollen in der Bakterium-Ligand Wechselwirkung einnimmt. Des Weiteren besitzt die Länge der Kohlenstoffkette einen Einfluss auf die Güte des Inhibitors. Kohlenhydrate mit einer Größe von fünf oder drei Kohlenstoffatomen zeigen eine weitaus geringere Potenz als Inhibitor.^[81]

Die strukturelle Aufklärung des Lektins FimH mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse brachte erweiterte Kenntnisse für das Design von neuen verbesserten Inhibitoren.^[82] Das CRD besitzt an den Rändern aromatische Einheiten der Aminosäure Tyrosin (TYR 48 und TYR 137) und wird als Tyrosin-Tor bezeichnet.^[83] Diese Befunde können für die Konkurrenzbindungen zu Inhibitoren aus Mannosederivaten verwendet werden, welche ein großes Inhibitionsvermögen aufweisen und eine Adhäsion der Bakterien im biologischen System verhindern. Mannosederivate mit aromatischen Aglycons bestätigten diese Annahmen.^[77] Weiterführende Studien zur Inhibition von *E. coli* Bakterien untersuchen multivalente Mannosederivate. Diese Kohlenhydratcluster zeigen in ELISA-Tests mit Typ I Fimbrien eine vielversprechende Effizienz als Inhibitor der bakteriellen Adhäsion.^[84]

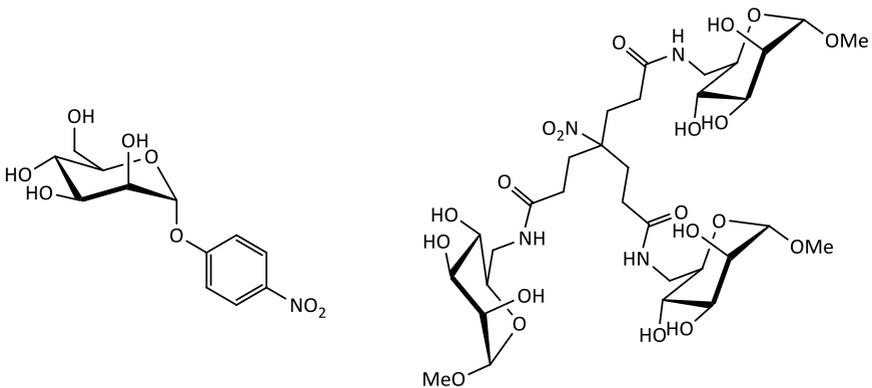


Abb. 12: *E. coli* Inhibitoren.

In den letzten Jahren wurden die Ergebnisse der Glycobiologie mit der Nanotechnologie kombiniert. Auf diese Weise entstanden unterschiedliche Arten an Nanopartikeln und beschichteten Flächen wie magnetische Eisen- und Goldnanopartikel, Fullerene und Goldschichten, die an der Oberfläche mit Kohlenhydraten funktionalisiert und als Biosensoren und Inhibitoren eingesetzt werden.^[85-87] Die selektive Erkennung der *E. coli* Bakterien wird durch die Verwendung von Mannosederivaten erreicht. Die Funktionalisierung der Oberfläche soll hierbei die Glycocalyx der Wirtszelle nachbilden und als Ankerpunkt der Bakterien für eine Anlagerung dienen.^[88] Einen vereinfachten Nachbau einer Zellwand konnte Kleinert *et. al.* durch Anbindung von D-Mannose auf Goldwafern synthetisieren, um die Wechselwirkung des mannose-spezifischen Typ 1 Fimbrien und der künstlichen Glycocalyx zu untersuchen.^[86]

Andere Forschergruppen haben sich mit der Herstellung von funktionalisierten Nanopartikeln beschäftigt. Mit der Verwendung und der Funktionalisierung mit Mannosederivaten von Siliziumdioxid-ummantelten magnetischen Eisennanopartikeln konnte El-Boubbou *et. al.* zeigen, dass *E. coli* Bakterien auch auf solche funktionalisierte

Nanopartikel reagieren und eine Wechselwirkung zwischen den Mannoseeinheiten und dem Lektin der Bakterien aufgebaut wird.^[89] Für die Anbindung der Azid-funktionalisierten Mannosederivate wird um die Eisenpartikel eine Siliziumdioxidschicht mit Alkinlinkern aufgebracht. Die Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin Click-Reaktion ermöglicht in einem weiteren Reaktionsschritt die Verknüpfung zwischen Nanopartikel und Kohlenhydrat. Die Einführung der Mannosebausteine bewirkte eine Adhäsion der *E. coli* Bakterien an die glycosidische Oberfläche der magnetischen Nanopartikel. Durch Anlegen eines magnetischen Feldes konnten 88 % der vorhandenen Bakterien beseitigt werden. Ähnliche Experimente wurden von Hatch *et al.*^[90] und Liu *et al.*^[91] durchgeführt. Die Verwendung von magnetischen Mikroisenpartikeln ermöglichte zwar eine Adhäsion der *E. coli* Bakterien auf der Oberfläche, konnte aber nicht die Effizienz der Eisen-nanopartikel erreichen. Bei den Versuchen konnten bis zu 33.7 % der Bakterien aus der wässrigen Lösung entfernt werden.

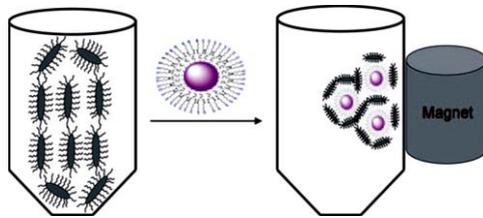


Abb. 13: Schematische Darstellung der Reinigung von *E. coli* Lösung mit Mannose-funktionalisierten, magnetischen Eisenpartikel (adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [90], Copyright 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Mannose-funktionalisierte Goldnanopartikel wurden von Lin *et al.* in einem Experiment zur Detektion von *E. coli* Bakterien benutzt.^[92] Bei den Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Bakterienstämme verwendet, wobei nur ein Stamm Typ I Fimbrien exprimiert. Aus einer Mischung dieser beiden Stämme konnte mit den Saccharid-funktionalisierten Goldnanopartikeln gezielt der Stamm mit den Mannose-sensitiven Pili entfernt werden.

Inhibitoren basierend auf Kohlenstoffmaterialien konnte Durka *et al.* synthetisieren.^[93] Mit Hilfe der Bingel-Hirsch-Reaktion konnten Fulleren-Hexakisaddukte mit Mannose-derivaten hergestellt und anschließend bei Hämagglutinationstests eingesetzt werden. Die Agglutination der roten Blutkörperchen (Erythrocyten) bei Zugabe der Typ I fimbrierten *E. coli* Bakterien konnte durch Mannose-funktionalisierten Fullerenen verhindert werden.

Das Prinzip der spezifischen Erkennung über Kohlenhydrate und den entsprechenden Rezeptoren kann auch auf die Forschung zur Bekämpfung von Krebs angewendet werden. El-Boubbou *et al.* verwendeten hierfür magnetischen Eisennanopartikel, die mit unter-

schiedlichen Kohlenhydraten funktionalisiert wurden.^[94] Gestützt auf die Ergebnisse der Magnetresonanztomographie konnten spezifischen Wechselwirkungen der Nanopartikeln mit Tumorzellen aufgezeigt werden. So zeigten sich Interaktionen zwischen Galactose-funktionalisierten Nanopartikeln mit Ovarialkarzinomen, murinen Melanomen und Brustkrebszellen. Spezifisch auf Brustkrebszellen, Ovarialkarzinome, murine Melanome, Nieren- und Lungenkrebszellen reagieren die Mannose-funktionalisierten Nanopartikel. Rezeptoren für *N*-Acetylglucosamid bilden Grimmdarm-, Brust-, Nierenkrebszellen und Ovarialkarzinome aus. Diese Anwendung kann zur Detektion von bösartigem Gewebe mittels MRT im lebenden Organismus genutzt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Ausnutzung des erhöhten Glucose-Metabolismus der Tumorzellen. Dies wird bei Bildgebungsverfahren mit fluoreszierenden Glucosamin-derivaten angewendet.^[95,96] Durch den erhöhten Stoffwechselumsatz des Tumorgewebes und durch die erhöhte Anzahl an exprimierten Glucose Transportern (GLUT1) an der Zellwand können verstärkt Fluoreszenzmarker in die Zelle eingeschleust werden. Diese Aufnahmesteigerung von Glucosamin-derivaten in die Tumorzellen wurde auch von Chen *et al.* und Pawar *et al.* benutzt, um Antitumormedikamente wie Paclitaxel und Doxorubicin in die Krebszellen einzubringen.^[97,98] Wegen der schlechten Wasserlöslichkeit der Arzneistoffe wurden Konjugate aus Lipiden, Glucosamin und den Antitumorwirkstoffen hergestellt. Die Wirksamkeit dieser Konjugate wurde an der Brustkrebs-Zelllinie MCF-7 und MDA-MB-231 getestet. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Trägermoleküle der Antitumormedikamente durch eine Funktionalisierung mit Glucosamin-derivaten eine erhöhte Potenz gegenüber den verwendeten Krebszellen aufzeigen.

Eine Übertragung dieses Konzepts auf Nanodiamanten als Trägermaterial könnte die bestehende Anwendung von Chow *et al.* mit Doxorubicin in der Nanomedizin erweitern. Die Verwendung von fluoreszierenden Diamantpartikeln für die Detektion von Tumorzellen kann durch die Stabilität der N-V-Zentren und die geringe Toxizität des Diamanten ebenfalls einen Fortschritt in diesem Bereich bringen. Die Kombination der Fluoreszenz und die Möglichkeit als Trägermaterial, zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit der aktiven Antitumormedikamente, bringen weitere Vorteile zur Diagnostik und Bekämpfung von Krebserkrankungen.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, Nanodiamantpartikel mit Kohlenhydratbausteinen zu funktionalisieren. Aufgegriffen werden hierbei bereits bekannte Verfahren zur Homogenisierung der Oberfläche durch thermische Behandlung des Ausgangsmaterials. In Folge dessen wird eine einheitliche reaktive Hülle aus ausgedehnten graphitischen Bereichen eingeführt. Solche C=C-Doppelbindungsareale können anschließend mit Reaktionen wie der Diels-Alder- oder der Diazoniumsalzreaktion zur Erstfunktionalisierung genutzt werden, um zwischen Diamant und Spacer eine homonukleare C-C-Verbindung zu erzeugen. Durch diese stabile Erstfunktionalisierung lassen sich unterschiedliche funktionelle Gruppen auf der Oberfläche des Diamanten einführen, welche zur Immobilisierung der Glycosidderivate genutzt werden können.

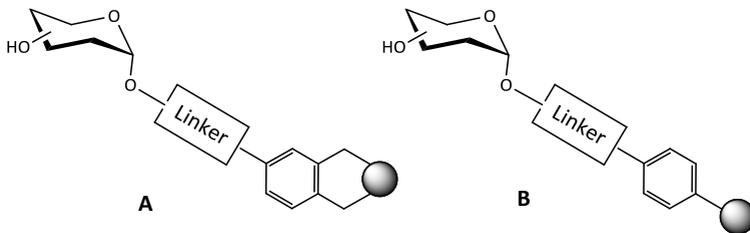


Abb. 14: Herstellung von Saccharidkonjugaten **A** und **B** durch Diels-Alder-Reaktion und Diazoniumsalzmethode.

Bei der Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln mittels Diels-Alder-Reaktion oder Diazoniumsalzen wird für die Anbindung von weiteren Substraten eine einzige Verknüpfungsstelle eingeführt, die unter Umständen über mehrere Reaktionschritte hergestellt werden muss. Aus diesem Grund soll eine Reaktion getestet werden, die zugleich eine schnelle und einfache Art der Modifikation der Diamantoberfläche darstellt und außerdem die gleichzeitige Einführung mehrerer funktioneller Gruppen erlaubt. Hierfür sollen die Reaktionsbedingungen für die Bingel-Hirsch-Reaktion auf Nanodiamant untersucht und optimiert werden. Abschließend wird gezeigt, dass diese neue Funktionalisierungsmethode ebenfalls zur Anbindung von Zuckerbausteinen genutzt werden kann.

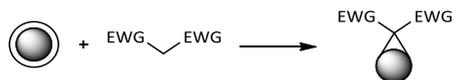


Abb. 15: Schematische Darstellung der Bingel-Hirsch-Reaktion am Nanodiamanten

3. Hauptteil

E. coli ist ein ständiger Begleiter in unserem Leben und kann unter Umständen der Auslöser für schwere Krankheiten sein.^[99,102] Aus diesem Grund werden Methoden entwickelt, die in kürzester Zeit die infektiösen Bakterien detektieren und auswerten können. Su *et. al.* konnte zeigen, dass Goldnanopartikel bei der kalorimetrischen Detektion von Bakterien erfolgreich eingesetzt werden können.^[103] Ebenso werden von Griffin *et. al.* Goldpartikel wegen ihrer größenabhängigen nicht-linearen optischen Eigenschaften verwendet.^[104] Die Nutzung von aktivierten Silbernanopartikeln ermöglichte eine Entfernung und anschließende Charakterisierung der *E. coli* Bakterien.^[105] Die Interaktion zwischen diesen Nanopartikeln und den verwendeten Bakterien besteht hierbei aber nur aus schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen, die keinerlei Spezifität besitzen. Es können demnach keine unterschiedlichen Arten von Bakterien selektiv detektiert und entfernt werden. Eine selektive Erkennung der Mikroorganismen kann durch die Verwendung von speziellen Kohlenhydraten erfolgen, welche die Glycocalyx der Wirtszelle nachbilden und als Ankerpunkt der Bakterien für eine Anlagerung dienen. Die Arbeiten von El-Boubbou *et al.* und Kleinert *et al.* zeigen durch Funktionalisierung der verwendeten Eisenpartikel und Gold-Wafer mit Mannoseeinheiten, dass eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Glycocalyxmimetikum und den Typ I Fimbrien der *E. coli* Bakterien hergestellt werden kann.^[86,89] Dies ermöglicht eine Inhibition der Bakterien an eukaryotische Zellen und gleichzeitiger Entfernung der *E. coli* Bakterien aus der Lösung.

Eine Anwendung von Nanodiamanten könnte in diesem Gebiet ebenfalls denkbar sein. Aufgrund seiner geringen Toxizität^[57] kann er daher auch *in vivo* eingesetzt werden und könnte durch eine Implementierung von N-V-Defektzentren sogar als Biomarker dienen.^[106] Die Anbindung von Inhibitoren der FimH-Rezeptoren von *E. coli* sollten kovalent auf der Oberfläche des Nanodiamanten erfolgen, um eine spontane Desorption des biologisch aktiven Teils zu vermeiden. Ein weiteres Kriterium für die Verwendung von Nanodiamant kann die äußerliche Form und Größe darstellen. Bei Versuchen der Inhibition von *E. coli* Bakterien mit Eisenpartikel konnte eine Abhängigkeit der Effizienz von der Partikelgröße gefunden werden. Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern erreichten eine erheblich höhere Effizienz bei der Wechselwirkung und Agglutination der Bakterien.^[85] Vermutlich führen kleinere Partikel zu einer höheren Packungsdichte und zusätzlich durch die räumliche Gestalt zu einem höheren Vernetzungsgrades.

Für die Verwendung von Nanodiamant als Glycocalyxmimetikum muss die Oberfläche der Nanopartikel vorbereitet und zur Immobilisierung der Saccharidbausteine geeignete Bindungsstellen erzeugt werden. Für diesen Zweck wird auf zwei gut untersuchte

Erstmodifizierungen zur Einführung von C-C verknüpften Spacern zurückgegriffen. Die Arbeiten von Jarre *et. al.* haben gezeigt, dass die Diels-Alder-Reaktion eine erfolgreiche Immobilisierung am thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** ermöglicht.^[40] Die Reaktionsführung führte über *o*-Chinodimethane und bindet so ein aromatisches System an der Partikeloberfläche an, welches anschließend mit funktionellen Gruppen zur weiteren Umsetzung versehen werden kann. Des Weiteren wird die standardisierte Funktionalisierung über 4-Aminobenzoesäure verwendet, um eine Carbonsäurefunktion als Verknüpfungsstelle für einen Mannosecluster einzuführen.^[107]

3.1 Anbindung von Sacchariden an Nanodiamant mittels Diels-Alder-Reaktion und der Diazoniumsalz-Methode

Im folgenden Kapitel werden mögliche Anbindungswege von Mannosederivaten und Glucosederivaten auf Nanodiamantpartikel aufgezeigt und im Anschluss das Verhalten von *E. coli* Bakterien gegenüber den glycolisierten Diamantpartikeln untersucht.

Als Ausgangssubstrat wurde thermisch behandelte(r) Diamant ND₇₅₀ **1** benutzt, da dieser die Möglichkeit zur Anwendung der Diels-Alder-Reaktion und der Diazoniumsalz-Methode mit einer relativ hohen Oberflächenbelegung zulässt.^[39,108] Zur Anbindung der Zuckermoleküle wurde zum einen eine radikalische Reaktion gewählt, da von G. Jarre schon gezeigt wurde, dass über einen thioarylierten Nanodiamanten komplexere Moleküle angebunden werden können.^[39] Zum anderen wurde die bereits untersuchte Arylierungsreaktion^[107] zur Immobilisierung von 4-Aminobenzoesäure auf der Diamantoberfläche genutzt, um in einer Folgereaktion eine Amidbindung zwischen Diamant und einem aminierten Zuckercluster herzustellen (s. Abb. 16). Um die Wirksamkeit der angebundenen Mannose zu testen und eine Beeinflussung der Bakterien durch nicht spezifische Wechselwirkungen mit den Diamanten auszuschließen, wurde für das aktive Mannosederivat **2** das entsprechende Glucosederivat **3** hergestellt. Die Synthese des Mannosekonjugats **5** wurde von Y. Sun im Rahmen ihrer Diplomarbeit an der Universität Würzburg durchgeführt. Das Ausgangsprodukt Allyl- α -D-Glucopyranose (**4**) für das Glucosekonjugat **6** wurde von M. Hartmann während ihrer Dissertation an der Universität Kiel hergestellt.

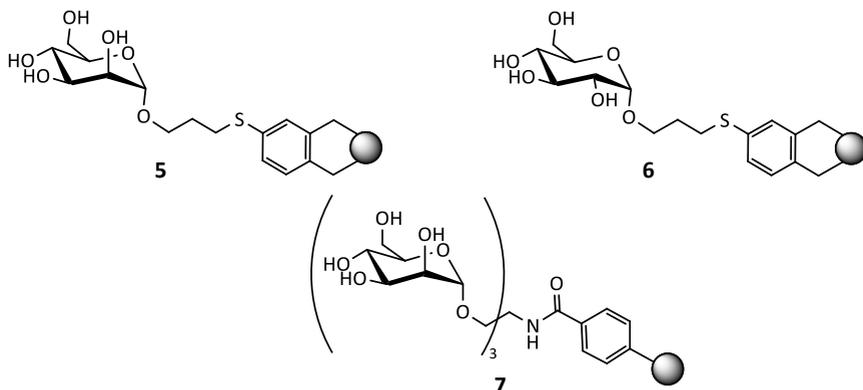


Abb. 16: Mannosekonjugate **5**, **7** und Glucosekonjugat **6** für die biologischen Tests mit *E. coli*.

Die Anbindung der allylierten Glucose **3** an den thioarilierten Nanodiamanten **8** verlief wie oben erwähnt unter radikalischen Bedingungen. Infolge dieser Reaktionsbedingungen mussten die freien Hydroxygruppen des Glucosederivats **4** geschützt werden. Als Schutzgruppe wurde die Acetylgruppe gewählt, da diese unter einfachen Bedingungen wieder abspaltbar ist.

Die Umsetzung zum geschützten Glucosederivat **3** erfolgte unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur in Pyridin, welches zugleich als Base und Lösungsmittel fungierte. Nach der Zugabe von Essigsäureanhydrid konnte aus der Reaktionsmischung das gewünschte Produkt **3** säulenchromatographisch gereinigt und isoliert werden.^[109] Das acetylierte Glucosederivat **3** konnte bei dieser Umsetzung mit einer Ausbeute von 62 % erhalten werden.

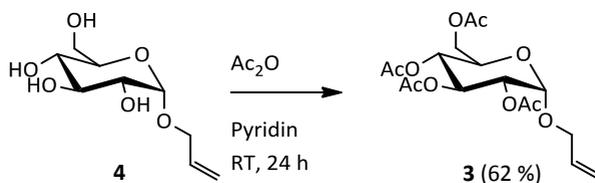


Abb. 17: Synthese von Allyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose (**3**).

Im Folgenden werden Reaktionsschritte zur Immobilisierung des Glucosederivats **3** an dem thioarilierten Nanodiamanten **8** aufgezeigt. Für die Anbindung wurde die Oberfläche des Diamanten analog zu den bereits bekannten Reaktionsschritten^[39] (s. Abb. 18, Reaktionsschritte I und II) funktionalisiert, auf die in dieser Arbeit nicht mehr näher eingegangen werden.

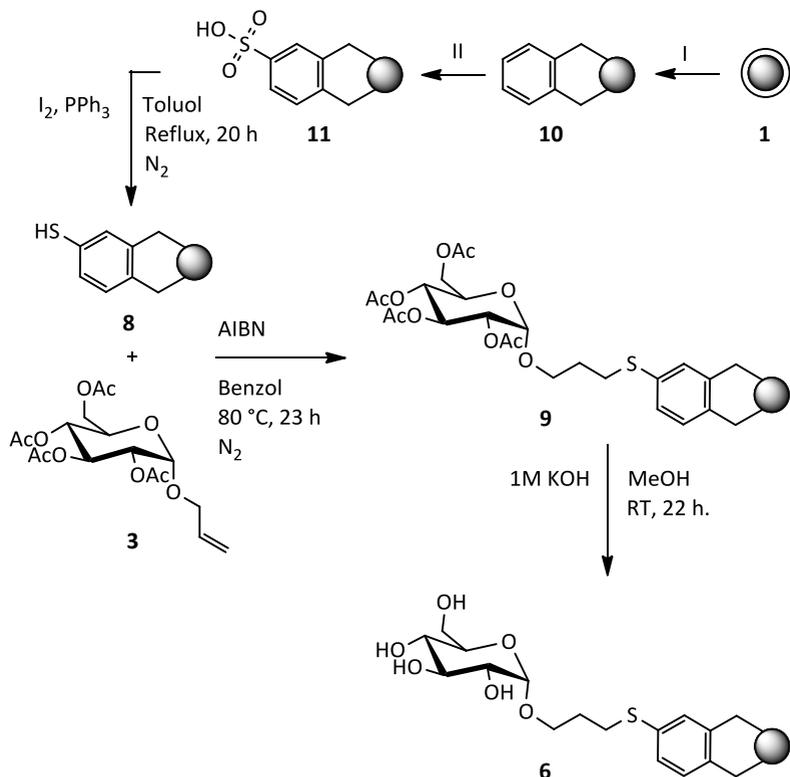


Abb. 18: Reaktionsführung zur Herstellung eines thioarylierten Nanodiamanten **8** nach Lit. [39]. Weitere Umsetzung des Glucosederivats **3** zum Glucose-funktionalisierten Nanodiamant **6**.

Das Ausgangsmaterial für die Diels-Alder-Reaktion ist thermisch behandelter Diamant ND₇₅₀ **1**. Das Erhitzen der Diamantprobe auf 750 °C für zwei Stunden im Vakuum führt zu einer Desorption von sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche. Die entstandenen Fehlstellen rekombinieren anschließend zu begrenzten Fulleren- bzw. Graphen-ähnlichen Monolagen auf der Diamantoberfläche.^[38] Diese Annahmen werden durch die TEM-Aufnahmen von thermisch behandelten ND₇₅₀ **1** bestätigt (s. Abb. 19).

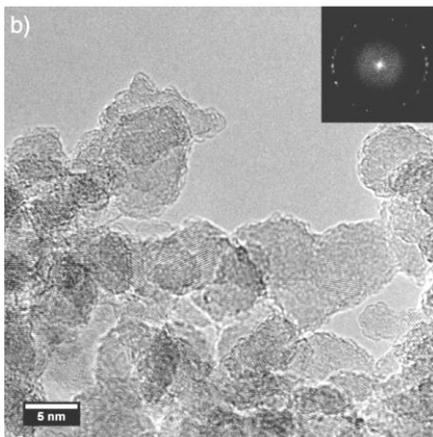


Abb. 19: HRTEM Aufnahme von thermisch behandeltem Diamant bei 750 °C für zwei Stunden im Vakuum (adaptiert von Lit. [110], Copyright 2011, mit Genehmigung von Elsevier).

Die Aufnahmen zeigen keine durch die Wärmebehandlung ausgedehnten mehrlagigen graphitischen Strukturen, die sich an der Oberfläche des Diamantgitters bilden. Diese Teilbereiche mit C=C-Doppelbindungen werden durch den Einsatz von *in situ* erzeugten *o*-Chinodimethanen genutzt, um eine [4+2]-Cycloaddition durchzuführen.

Die Grundfunktionalisierung erfolgte mit α,α -1,4-Dibrom-*o*-xylol zum arylierten Nanodiamant **10**, um das Grundgerüst für eine weitere Funktionalisierung am Aromaten auf der Oberfläche einzuführen. Diese Reaktionsmethode wurde von Belik *et al.* übernommen, der gezeigt hat, dass der Einsatz von *o*-Chinodimethanen eine geeignete Methode zur Funktionalisierung von C₆₀ Fullerenen darstellt.^[111]

Der zweite Schritt der Reaktionsfolge war die Sulfonierung mittels Chlorsulfonsäure. Die anschließende Reduktion des sulfonierten Diamanten **11** zum thioarylierten Nanodiamanten wurde durch eine Iod-katalysierte Reaktion mit Triphenylphosphin durchgeführt. Anhand XPS-Messungen (s. Abb. 20) konnte keine vollständige Umsetzung beobachtet werden.^[40] Die Messungen des reduzierten Nanodiamant **8** zeigten, dass nach Aufarbeitung der Reaktion immer noch Sulfonsäuregruppen (Bindungsenergie 166.8 eV) vorhanden sind und nur ein Drittel zum Thiol (Bindungsenergie 162.5 eV) reduziert worden sind. Aufgrund der löslichkeitsverbessernden Eigenschaften der verbleibenden Sulfonatgruppen wurde das Material mit dieser gemischten Terminierung weiter verwendet.

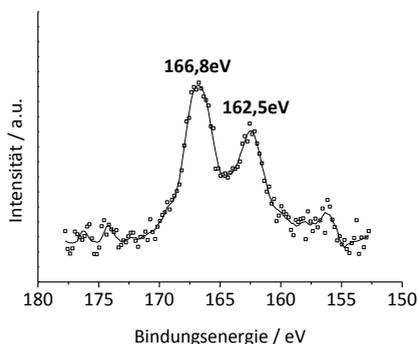


Abb. 20: XPS-Messung von thioarylierten Nanodiamant **8**. Bindungsenergie des Schwefels bei 166.8 eV (Sulfonsäuregruppe) und 162.5 eV (Thiolgruppe). Kalibrierung des Spektrums auf das C1s Signal bei 284.4 eV. (adaptiert von Lit. [40] mit Genehmigung von der Royal Society of Chemistry (RSC)).

Im Anschluss erfolgte die Verknüpfungsreaktion von **3** mit dem thioarylierten Diamanten **8**. Vor dem Beginn einer Reaktion am Diamant wurde standardmäßig der Diamant im Lösungsmittel in einem Ultraschallbad suspendiert, um zumindest die schwachen Agglomerate aufzubrechen und eine Suspension mit möglichst kleinen Partikelgrößen zu erhalten. Anschließend wurden die Reagenzien zu dieser kolloidalen Lösung gegeben und entsprechend der Arbeitsvorschrift die Umsetzung durchgeführt.

Zur radikalischen Anbindung des Glucosederivates **3** wurde der Radikalstarter AIBN verwendet (s. Abb. 18). Dieser zerfällt bei erhöhten Temperaturen unter Abspaltung von Stickstoff in zwei Isobutyronitrilradikale und eröffnet somit die Kettenreaktion. Nach der Aufarbeitung wurden die Hydroxygruppen der Glucose durch Abspaltung der Acetylgruppen unter basischen Bedingungen freigesetzt. Hierfür wurde der Diamant **9** in Methanol, versetzt mit wässriger KOH über Nacht gerührt.

Die Infrarotspektren der hergestellten Verbindungen werden in Abb. 21 gezeigt und weisen auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin. Die Proben wurden als KBr-Presslinge in der eigens angefertigten Vakuumzelle für zwei Stunden bei 120 °C im Vakuum ausgeheizt und gemessen. Hierdurch wird versucht, adsorbiertes Wasser von der Nanodiamantoberfläche und vom verwendeten KBr vollkommen zu entfernen. Im IR-Spektrum vom thioarylierten Nanodiamanten **8** können zwar keine Banden der Thiolgruppen im Bereich um 2600 cm^{-1} beobachtet werden, aber die oben aufgeführten XPS-Messungen (s. Abb. 20) konnten S-H-Bindungen auf der Oberfläche nachweisen. Durch die Arylierung der Diamantoberfläche kann eine Bande für C=C-Doppelbindung des Aromaten bei 1600 cm^{-1} beobachtet werden. Zur Unterstützung dieser These, dass die

Diels-Alder-Funktionalisierung und anschließende Umsetzung zum Thiol **8** über die Sulfonsäuregruppe erfolgreich abgeschlossen wurde, kann die Schwingung bei 815 cm^{-1} heran gezogen werden. Diese Bande ist typisch für 1,3,4-substituierte Aromaten und belegt die Derivatisierung des aufgebrachtten aromatischen Systems. Aufgrund dieser experimentellen Beweise wurde die Reaktion vom Thiol-funktionalisierten Nanodiamanten **8** mit dem Glucosederivat **3** durchgeführt und für den Glucose-funktionalisierten Nanodiamant **9** kann im FT-IR-Spektrum eine deutliche Zunahme der Carbonylschwingung bei 1735 cm^{-1} beobachtet werden, die durch die Acetylenschutzgruppen hervorgerufen wird. Ebenfalls zeigt sich im „Finger-print“-Bereich eine sehr ähnliche Bandenstruktur, wie für das Edukt **3** bei 1373 , 1226 und 1033 cm^{-1} . Im Bereich der aromatischen C=C-Doppelbindung wird eine breite Bande detektiert, welche auf eine Überlagerung mit der O-H-Deformationsschwingung des Restwassers auf der Oberfläche hin deutet.

Die Intensitätsabnahme der Carbonylschwingung bei **6** weist auf eine erfolgreiche Deacetylierung der Hydroxylgruppen hin. Bei dieser Aufnahme des Schwingungsspektrums ist die Bande für Aromaten bei 1595 cm^{-1} sichtbar.

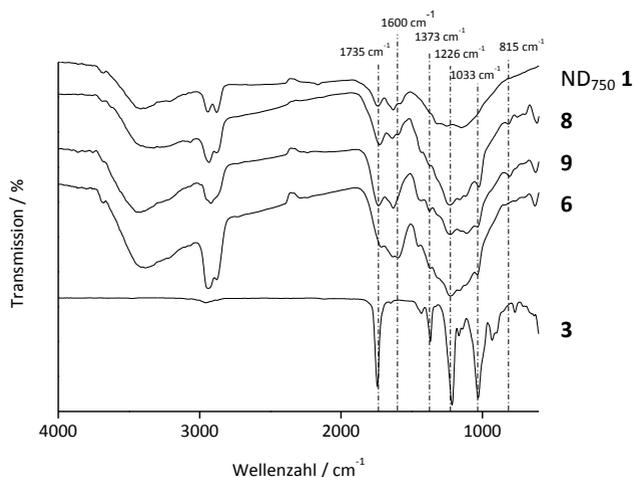


Abb. 21: FT-IR-Spektren (Vakuum) des Ausgangsdiamanten ND₇₅₀ **1** und der funktionalisierten Diamanten **6**, **8** und **9**, sowie des Allylglucosids **3**.

Zur Berechnung der Oberflächenbelegung der einzelnen Produktdiamanten wird die thermogravimetrische Analyse eingesetzt. Durch den prozentualen Massenverlust während der Messung kann über die molare Masse des immobilisierten organischen Moleküls die Belegungsdichte in mmol g^{-1} berechnet werden. Hierfür wird der Diamant unter Stickstoffatmosphäre zunächst auf 50 °C erwärmt, um an dieser Stelle die

eingesetzte Menge des Diamanten zu tarieren. Anschließend wird das zu untersuchende Material bis auf 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ erhitzt. Unter der Annahme, dass ein Bindungsbruch direkt an der Grenzfläche zwischen Diamantpartikel und Funktionalisierung durch die Energiezufuhr eintritt, kann die Gewichtsabnahme durch die Desorption des organischen Restes ermittelt werden.

Durch TGA-Messungen für **8** wird mit Hilfe des vorab ermittelten Verhältnisses der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Schwefels (s. XPS Messung Abb. 20), eine Oberflächenbelegung für die vorhandenen Thiolgruppen von 0.06 mmol g⁻¹ ermittelt. Unter der Annahme, dass zwei Drittel des Masseverlusts für den glucosilierten Nanodiamanten **9** vom sulfonierten Xylolderivat und ein Drittel von dem Glucose-funktionalisierten Mercaptoxylolderivat stammen, kann eine Oberflächenbelegung von 0.06 mmol g⁻¹ für **6** erhalten werden. Nach der Entschützung wird für **6** eine Belegung von 0.06 mmol g⁻¹ gemessen, welche mit der Vorstufe vergleichbar ist.

Für die Proben **8**, **9** und **6** wird in der Elementaranalyse Schwefel gefunden. Dies deutet wiederum auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin.

Bei der Betrachtung der Partikelgrößen im Anschluss an die Funktionalisierungsreaktion zeigt sich eine Abhängigkeit von der Polarität der eingeführten organischen Moleküle. Beim Vergleich der 50 % Werte (37 nm) des thioarylierten Nanodiamanten **8** in Wasser mit den gemessenen 50 % Werten (54 nm) des Glucose-funktionalisierten Nanodiamanten **6**, kann eine Erhöhung des Durchmessers festgestellt werden.

Tabelle 1: Experimentelle Daten von **8**, **9** und **6**.

	S % (aus EA)	Teilchengröße (50 % ≤ nm)	Δm in %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹ (aus TGA)
8	0.37	37 ^a	3.0	0.06
9	0.73	69 ^b	5.1	0.06
6	0.37	54 ^a	4.6	0.06

a) Teilchengrößen in Wasser; b) Teilchengrößen in DMSO. Für **9** wird die Partikelgrößemessung in DMSO durchgeführt, da in H₂O kein stabiler Überstand erhalten werden konnte.

Im weiteren Verlauf wird die Anbindung des bekannten Mannoseclusters **12** an thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** erläutert.^[112] Wie oben bereits erwähnt, wurde zu diesem Zweck 4-Aminobenzoessäure als Linker auf die Diamantoberfläche aufgebracht (s. Abb. 16). Ausgehend vom synthetisierten Zuckercluster **12** wurde im nächsten Schritt eine Amidbindung mittels EEDQ aufgebaut.

Der Mannosebaustein **12** wurde ausgehend von D-(+)-Mannose (**13**) über eine Benzoylierung der Hydroxygruppen und anschließender Modifizierung am C₁ Kohlenstoff aufgebaut (s. Abb. 22).^[113] Die Wechselwirkung des nichtbindenden π*-Orbitals des Ringsauerstoffs mit dem anbindenden σ*-Orbital des Aglycon bringt einen Energiegewinn

und bevorzugt die anti-periplanare Anordnung der Orbitale zur Ausbildung einer negativen Hyperkonjugation, welche durch die Bildung des α -Anomers **14** realisiert wird.^[88] Hierfür wurde D-(+)-Mannose (**13**) nach der Zugabe von Benzoylchlorid bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre in abs. Pyridin gerührt. Das α -Anomer der Pentabenzoylmannose **14** konnte unter diesen Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 77 % erhalten werden. Eine selektive Entschützung am anomeren Kohlenstoff wurde mit 2-Aminoethanol in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt.^[113] In dieser Arbeit konnten akzeptable Ausbeuten erst durch leichtes Erwärmen der Reaktionsmischung auf 55 °C erreicht werden. Das Produkt **15** konnte nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Anschließend wurde zur Aktivierung der freien Hydroxygruppen Trichloracetimidat eingesetzt.^[113] Zur Vermeidung von toxischen Quecksilber- und Silbersalzen als Katalysator für die klassische *Königs-Knorr*-Synthese wurde als Lewisäure Bortrifluorid verwendet.^[114] Durch diese Reaktionsführung konnte der Cluster **16** aus dem Triol **17** und dem Imidat **18** in einer Ausbeute von 66 % synthetisiert werden. Zur Vermeidung eines nukleophilen Angriffs des Amins von TRIS (**19**, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan) an das aktivierte C₁ von **18**, wurde das primäre Amin mit einer Schutzgruppe blockiert.^[114b] Um die Entschützung und deren Aufarbeitung zu vereinfachen, wurde die Cbz-Schutzgruppe verwendet. Diese kann durch Hydrierung an Palladium auf Aktivkohle unter Bildung von gasförmigen Kohlenstoffdioxid und Toluol wieder abgespalten werden. Die Reaktion wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Ethylacetat durchgeführt, wodurch die Ausbeuten (65 %) im Vergleich zu den *Schotten-Baumann*-Bedingungen erheblich gesteigert werden konnten.^[115] Im Weiteren Verlauf wurden die Benzoylgruppen des geschützten Mannoseclusters **16** unter den Bedingungen nach *Zemplén* entfernt.^[116,117] Die methanolische Natriummethanolatlösung wurde mit Hilfe eines Ionentauscherharzes neutralisiert und das Produkt **20** in einer Ausbeute von 94 % erhalten. Zur Entfernung der Cbz-Schutzgruppen wurde Verbindung **12** und Pd/C als Katalysator bei Normaldruck in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt.^[114] Durch Filtration und Destillation konnte der Hydrierkatalysator Palladium und das Nebenprodukt Toluol entfernt werden. Auf diese Weise wurde **12** mit 73 % Ausbeute erhalten und konnte zur Anbindung auf Nanodiamant verwendet werden.

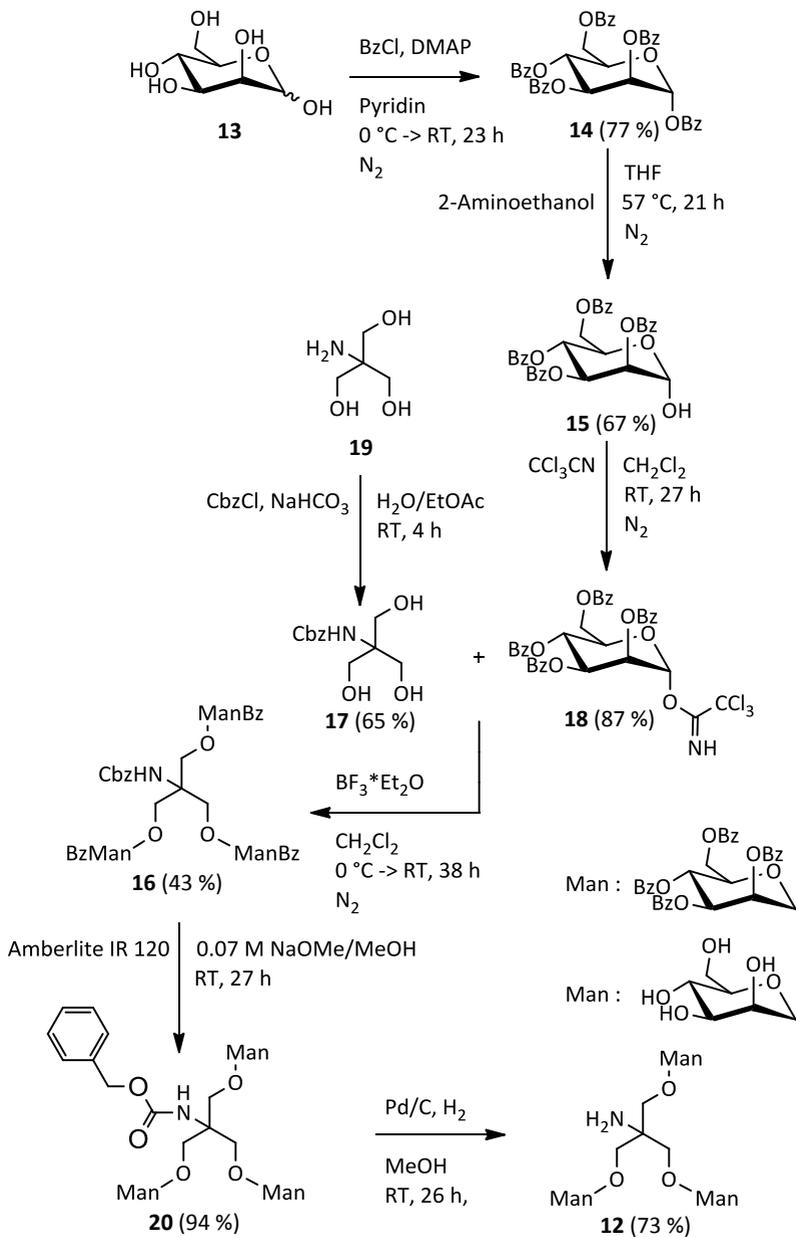


Abb. 22: Syntheseweg zur Herstellung des Mannosecluster **12** ausgehend von D-(+)-Mannose **13**.

Für die Benzoessäure-funktionalisierte Diamantvorstufe **21** wurde nach der Ultraschallbehandlung der Ausgangsdiamant ND₇₅₀ **1** in Wasser auf 80 °C erhitzt und anschließend die Edukte 4-Aminobenzoesäure und Isopentylnitrit zur Reaktionsmischung gegeben und aufgearbeitet.^[40] Durch die Zugabe des Nitrits wird die Aminogruppe diazotiert, spaltet durch die Erwärmung Stickstoff ab und bildet ein Arylradikal^[118], das mit der Oberfläche des Diamanten zur Reaktion gebracht werden kann.^[107,108] Der so erhaltene Benzoessäure-funktionalisierte Diamant **21** wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. Pyridin suspendiert und anschließend EEDQ und der Mannosecluster **12** hinzugefügt.^[119] Unter Reflux wurde die Reaktionsmischung über Nacht erhitzt, wobei ein nukleophiler Angriff des deprotonierten Carboxylates an der Ethoxygruppe des Kupplungsreagenzes EEDQ stattfindet und anschließend durch Abspaltung von Chinolin ein Aktivester gebildet wird.^[119] Durch die höhere Nucleophilie von primären Aminen gegenüber von Alkoholgruppen kann von einem Angriff des freienamins auf den *in situ* gebildeten Aktivester ausgegangen werden, was zu einer Amidbindung führt. Dabei wird Kohlenstoffdioxid und Ethanol freigesetzt, was die Aufreinigung erheblich erleichtert.^[119] Die entstandenen Nebenprodukte konnten einfach durch wiederholtes Waschen des Diamanten aus der Reaktionsmischung entfernt werden.

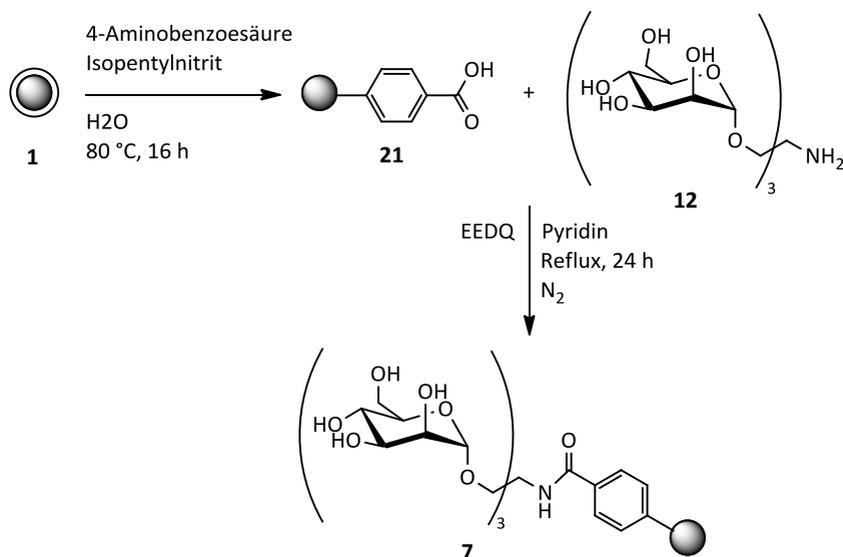


Abb. 23: Reaktionsschema zur Funktionalisierung des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** mit dem Mannosecluster **12**.

Das erhaltene Infrarotspektrum (s. Abb. 24) für den Benzoessäure-funktionalisierten Nanodiamanten **21** zeigt die typische Bande für Carbonsäuren bei 1710 cm⁻¹. Zusätzlich zu

diesem Befund wird die Schwingung für aromatische C=C-Doppelbindungen bei 1600 cm^{-1} und die Bande bei 863 cm^{-1} für 1,4-disubstituierte Aromaten beobachtet. Diese Signale zeigen eine erfolgreiche Funktionalisierung des Diamanten über das *in situ* erzeugte Diazoniumsalz der Aminobenzoesäure auf, somit kann dieser zur weiteren Umsetzung mit dem Mannosecluster **12** genutzt werden.

Nach der Kupplungsreaktion von **21** mit **12** und der Aufarbeitung der Produkte zeigen sich eindeutige Banden im Schwingungsspektrum, welche auf den Saccharidbaustein **12** zurückzuführen sind. Für die freien OH-Gruppen des Clusters **12** kann eine breite Bande bei 3628 cm^{-1} beobachtet werden. Zusätzlich wird die intensive Valenzschwingung der vorhandenen C-O-Bindungen bei 1265 cm^{-1} und C-O-C-Bindungen bei 1062 cm^{-1} detektiert. Neben der Schwingung für aromatische C=C-Doppelbindungen bei 1604 cm^{-1} kann die schwache Bande für Amidbindungen bei 1633 cm^{-1} gefunden werden. Ebenfalls kann die „*out of plane*“ Schwingung der C-H Gruppen des 1,4-disubstituierten aromatischen Rings bei 809 cm^{-1} detektiert werden.

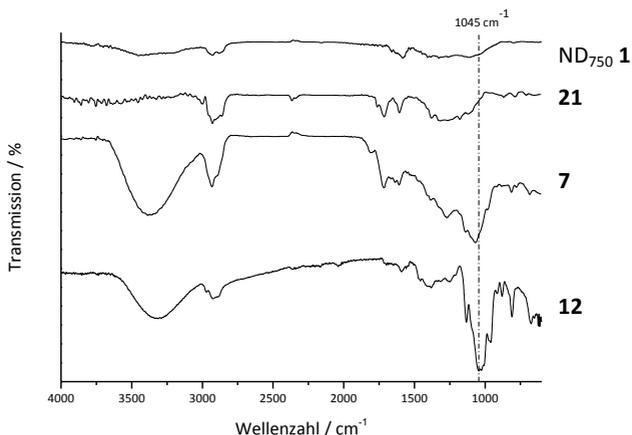


Abb. 24: FT-IR-Spektrum (Vakuum) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, Benzoessäure-funktionalisierten Nanodiamanten **21** und des Mannosecluster-funktionalisierten Nanodiamanten **7**, sowie des Mannosecluster **12**.

Untersuchungen durch thermogravimetrische Analyse deuten in beiden Fällen eine hohe Oberflächenbelegung an. Für den Benzoessäure-funktionalisierten Diamanten **21** ergeben die Messungen einen Masseverlust von 2.3 %, welcher einem Belegungswert von 0.19 mmol g^{-1} entspricht. Die Verknüpfungsreaktion zu **7** führt zu einem erheblichen Anstieg des Masseverlusts auf 11.9 %. Die Umrechnung ergibt einen konsistenten Wert von 0.18 mmol g^{-1} im Vergleich zur Vorstufe. Zusätzlich bestätigen die erhaltenen Werte

der Elementaranalysen eine erfolgreiche Funktionalisierung. Der Stickstoffgehalt des Produktes **7** steigt durch die Immobilisierung und Einbringung eines Stickstoffatoms durch den Cluster **12** auf einen Wert von 2.79 % an. Im Vergleich dazu besitzt das Ausgangsmaterial **21** einen niedrigeren Wert (2.55 %).

Tabelle 2: Experimentelle Daten von Benzoesäure-funktionalisiertem Nanodiamant **21** und Mannosecluster-funktionalisiertem Nanodiamant **7**.

	N % (aus EA)	Teilchengröße (H ₂ O) (50 % ≤ nm)	Δm in %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹ (aus TGA)
21	2.55	30	2.3	0.19
7	2.79	35	11.9	0.18

Zur Untersuchung der erhaltenen Teilchengrößen des Diamantkonjugats **7** werden im Anschluss an die Reaktion Aufnahmen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) durchgeführt. Die im Dispersionsmedium erhaltenen Diamantpartikel werden durch „*spincoating*“ und „*dropcasting*“ auf hoch geordnetem pyrolytischen Graphit aufgebracht und vermessen. Abb. 25 zeigt die erhaltenen Aufnahmen, in denen die Partikel gleichmäßig über die gesamte Oberfläche des Substrats verteilt sind. Des Weiteren wird keine Agglomeration des Diamanten beobachtet und es können Durchmesser der Teilchen von 5–52 nm detektiert werden. Diese Ergebnisse decken sich mit den Messungen des Konjugats **7** durch dynamische Lichtstreuung (s. Tabelle 2).

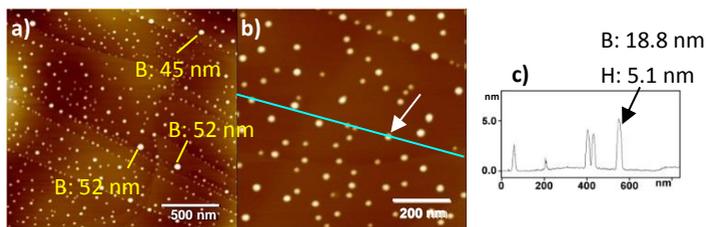


Abb. 25: AFM-Aufnahmen des Mannose-funktionalisierten Nanodiamanten **7** auf HOPG mit Messungen der Teilchengröße. Präparation der Probe durch „*spincoating*“ bei 4000 rpm; a) Übersichtsbild mit Größenangaben der gefundenen Diamantkonjugate; b) Vergrößerung der AFM Aufnahme; c) Teilchengröße in horizontaler und vertikaler Richtung entlang der Linie in b); Die Aufnahmen wurden von Dr. S. Uemura vom Arbeitskreis Prof. Dr. F. Würthner durchgeführt.

3.1.1 Untersuchung des Verhaltens von glykosylierten Nanodiamanten gegenüber *E. coli* Bakterien

Der dreidimensionale Aufbau der glykosylierten Nanodiamanten kann als künstliches Abbild einer Zelloberfläche angesehen werden und wird daher in Agglutinationstests verwendet.

Die folgenden bakteriellen Untersuchungen mit unterschiedlichen Diamantmaterialien wurden von M. Hartmann aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. T. K. Lindhorst von der Universität Kiel während ihrer Dissertation durchgeführt. Für die Untersuchungen der Wechselwirkung zwischen Diamant und *E. coli* Bakterien wurden verschiedene Methoden und unterschiedliche Diamantmaterialien verwendet. Analysen zum Inhibitionsvermögen der funktionalisierten Nanodiamanten wurden in einem neuen Aufbau des Testverfahrens durchgeführt, da die Diamantpartikel zur Agglomeration neigen. Zu diesem Zweck wurde ein „sandwich assay“ eingeführt, der aus mehreren Schichten besteht und das Verhalten der Teilchen in Lösung vernachlässigt. Die unterste Schicht bildet eine Mikrotiterplatte, funktionalisiert mit dem Polysaccharid Mannan. Diese Immobilisierung von Mannoseeinheiten führt zur Anbindung von *E. coli* Bakterien auf der Platte. Zur Überprüfung dieser Anlagerung der Bakterien an das Mannan auf der Platte, werden Nanodiamantpartikel zugefügt, welche an diese Bakterien-schicht anbinden können und mit den Fimbrien wechselwirken. Somit besteht die dritte Schicht aus den unterschiedlichen Diamantmaterialien von thermisch unbehandelten Diamanten **23**, sulfonierten Diamanten **11** und glykosylierte Diamanten **5 - 7**. Über diese Diamantschicht können durch spezifische und unspezifische Wechselwirkungen fluoreszierende Bakterien angelagert werden, welche durch Fluoreszenzmessungen ausgewertet werden können. Diese fluoreszierenden *E. coli* Bakterien werden mit einem GFP (*green fluorescent protein*) gekoppelt, welche durch Transformation der *E. coli* Bakterien verwirklicht wird.^[120] Durch Aufnahme von Fremd-DNA in die Zellen, kann das Genom der *E. coli* Bakterien gezielt verändert werden, um danach das Protein GFP exprimieren zu können, welches durch Fluoreszenz detektiert werden kann.

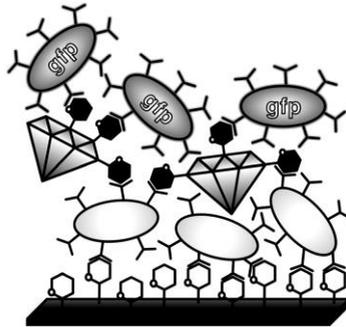


Abb. 26: Schematischer Aufbau des Sandwich-Tests. Anbindung von GFP-*E. coli* erfolgt durch Wechselwirkung mit Diamant, der über nicht fluoreszierende *E. coli* Bakterien auf einer Mikrotiterplatte immobilisiert wurde (adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [39b], Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

Die Auswertungen dieser Untersuchungen zeigen eine konzentrationsabhängige Fluoreszenz. Diese steigt bis zu einer bestimmten Konzentration der Diamantnanopartikel an und geht in ein Plateau über. Das Erreichen einer maximalen Fluoreszenz deutet darauf hin, dass sich eine maximale Anzahl von fluoreszierenden Bakterien angelagert hat und sich nicht weiter erhöht. Eine mehrlagige Anlagerung von GFP-Bakterien an die Diamantschicht ist durch diese experimentellen Daten auszuschließen. Des Weiteren wird dieses Verhalten von allen eingesetzten Diamantmaterialien gezeigt. Dies deutet sowohl auf spezifische als auch auf unspezifische Wechselwirkungen der hydrophilen Diamantoberfläche hin, welche zu einer fundierten Adhäsion der Bakterien führen. Durch die polaren Gruppen der verwendeten Diamanten können Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Diamant und Bakterien aufgebaut werden und führen zur Anlagerung. Die experimentellen Daten von weiteren Tests ergeben, dass die Lektin-spezifische Anlagerung schneller und irreversibel ausfällt. Die Agglutination der Mannose-funktionalisierten Diamanten **5** und **7** führt zu stabilen Agglomeraten, die durch äußere Kräfteinwirkungen (schütteln) nicht wieder aufgebrochen werden können. Hierfür werden fimbrierte Bakterienstämme (PKL1162) in bidestilliertes Wasser gegeben und danach mit den unterschiedlich funktionalisierten Diamanten, ND₇₅₀ **1**, unbehandelte Diamant **23**, Mannose-funktionalisierte Diamanten **5** und **7**, Glucose-funktionalisierter Diamant **6** und sulfonierter Diamant **11**, versetzt. Bei allen Experimenten tritt eine Agglomeration der Diamanten ein und tritt als Niederschlag auf. Die Form und Stabilität dieses Niederschlags hängt von dem verwendeten Diamanten ab. Bei Mannose-funktionalisiertem Diamant **5** und **7** kann die Agglomeration durch Schütteln der Probe nicht wieder aufgebrochen werden. Proben ohne Mannose auf der Diamantoberfläche zeigen nach der mechanischen Behandlung aufgrund einer Deagglomeration eine

Trübung der Lösung. Dieses Verhalten kann zur Reinigung bakteriell kontaminierter wässriger Lösungen genutzt werden. Filtrationsversuche mit anschließenden Bakterienkulturen der erhaltenen Filtrate zeigen, dass 93 – 97 % der *E. coli* aus den Überständen entfernt werden können. Bei diesen Untersuchungen stellt sich der Mannosecluster-funktionalisierte Diamant **7** als das effektivste Konjugat heraus.

Mit Ausblick auf evtl. zukünftige Anwendungen ist eine effiziente Rückgewinnung des aktiven Materials sinnvoll. Zusatz von Methyl- α -D-mannopyranose (**22**), welches einer der besten Typ I Fimbrien Inhibitor ist, zu den agglomerierten Bakterien-Diamant-Konjugaten erreicht eine Auflösung der Agglutinate und die Mannose-funktionalisierten Diamantpartikel **5** und **7** können in einem weiteren Filtrationstest eingesetzt werden.

Das unterschiedliche Verhalten der Bakterien-Diamant-Agglomerate gegenüber äußerer mechanischer Einwirkung kann auch durch die SEM-Aufnahmen bestätigt werden. Bilder (vgl. Abb. 27 a) von thermisch unbehandeltem Nanodiamant mit *E. coli* zeigt eine unspezifische Clusterbildung an der Oberfläche der Zellwand. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen (Abb. 27 b und c) kann bei den Mannose-funktionalisierten Nanodiamantpartikeln **5** eine gleichmäßig verteilte Anlagerung entlang der Fimbrien beobachtet werden. Es können auch direkte Anlagerungen von **5** an den Spitzen der Lektine detektiert werden (s. Abb. 27 c).

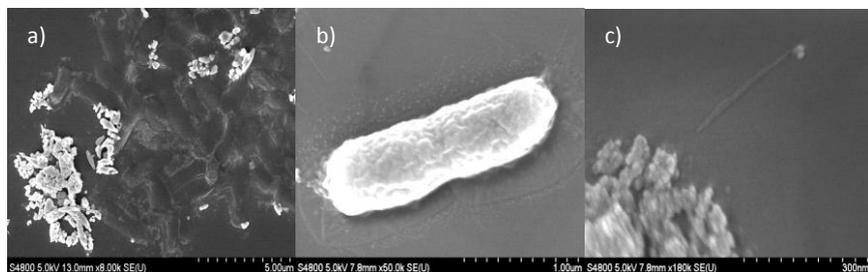


Abb. 27: SEM-Bilder der Agglomerate von a) thermisch unbehandelten Diamanten **23** mit *E. coli*. Der Nanodiamant bildet große unspezifische Agglomerate auf der Bakterienoberfläche; b) Mannose-funktionalisierte Nanodiamanten **5** mit *E. coli*. Nanodiamantpartikeln sind gleichmäßig zwischen den Fimbrien verteilt; c) Mannose-funktionalisierter Nanodiamant **5** mit Fimbrie. Anlagerung des Diamantpartikels an der Spitze des Lektin (adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [39b], Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

3.2 Bingel-Hirsch-Reaktion auf Nanodiamant

Für den Aufbau eines Zellmimetikums ist eine hohe Oberflächenbelegung des Nanodiamanten von Nöten. Eine starke Agglutination von Pathogenen an glycosidisch-funktionalisierte Nanodiamanten ist ebenso von der Belegung mit aktiven Molekülen abhängig. Die Stärke der Bindung und Quervernetzung steigt mit der Zahl an Bindungsstellen. Durch die Reaktion des Diamanten mit *o*-Chinodimethanen wird nur eine funktionelle Gruppe auf der Oberfläche pro Anbindungsmotiv eingeführt, welche unter Umständen über mehrere Stufen etabliert werden muss.^[40] Durch geeignete Wahl des Eduktes für die Diazoniumsalz-Methode können zwei Bindungsstellen für weitere Immobilisierungen eingeführt werden, an denen weitere, komplexere Moleküle angebunden werden können.^[108] Eine einfache Implementierung von bifunktionalen Molekülen auf C₆₀ und C₇₀ Fullerenen wurde von C. Bingel bereits 1993 veröffentlicht.^[44] Durch die Verwendung von α -halogierter CH-acider Moleküle kann eine kovalente Bindungen zwischen Fulleren und Funktionalisierungsreagenz aufgebaut werden. Durch Deprotonierung der Ausgangssubstanz erfolgt ein nukleophiler Angriff durch das entstandene Anion auf die C=C-Doppelbindung des Kohlenstoffsubstrates. Cyclisierung erfolgt durch einen rückwärtigen nukleophilen Angriff auf das Propandisäurederivat, wobei das Halogen als Abgangsgruppe fungiert.^[44] Die spektroskopischen Untersuchungen des isolierten Produkts ergaben ein Monoaddukt und bestätigen eine Funktionalisierung mit einem Cyclopropanring.

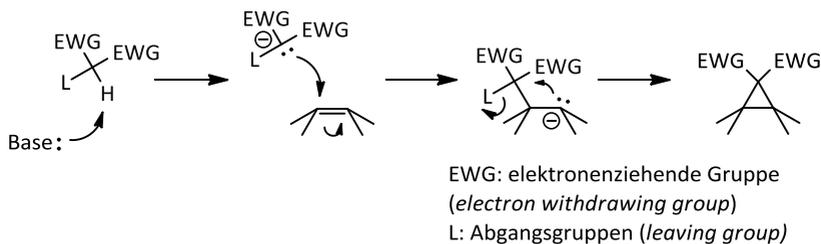


Abb. 28: Postulierter Mechanismus der Bingel-Hirsch-Reaktion.

Diese Funktionalisierungsmethode konnte anschließend auch erfolgreich auf Kohlenstoffnanoröhren^[54] und -zwiebeln^[121] übertragen werden. Durch die Modifizierung mit funktionellen Gruppen konnte die Löslichkeit der verwendeten Ausgangsmaterialien in organischen Lösungsmitteln erhöht werden.^[54,122] Eine Steigerung der Effizienz dieser Cyclisierungsreaktion konnte die Arbeitsgruppe von A. Hirsch durch die *in situ* Herstellung eines Brommalonats erreichen.^[51] Bei dieser Eintopfsynthese wird das Bromierungsreagenz Tetrabromkohlenstoff und eine nicht nukleophile Base zur Reaktionsmischung gegeben. Die Bildung des bromierten Malonsäurederivates läuft laut

Arnold *et. al.* nach einem Radikalanion - Radikalpaar Mechanismus ab, wobei Bromoform als Nebenprodukt entsteht.^[123]

Der Gebrauch dieser Reaktionsführung ermöglichte die Anbindung von komplexeren Strukturen an Fullerene.^[124] Aus diesem Grund könnte diese Immobilisierungsreaktion ebenfalls für Nanodiamant von Nutzen sein.

3.2.1 Auswahl geeigneter Malonsäurederivate

Ausgehend von der speziellen Oberflächenbeschaffenheit des Diamanten (Hydroxyl-, Carboxylgruppen und π -Bindungen) müssen die Ausgangsmaterialien und Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Funktionalisierung überprüft werden. Aufgrund des postulierten Mechanismus der Bingel-Hirsch-Reaktion wurden die thermisch behandelten Diamanten ND₇₅₀ **1**, ND₆₀₀ **25** und ND₈₀₀ **26** eingesetzt, um eine höhere Belegung des Diamanten zu erreichen. Wie bereits oben erwähnt, wird durch Abspaltung sauerstoffhaltiger Gruppen und anschließender Rekombination der Fehlstellen die Zahl der π -Bindungen auf der Oberfläche erhöht, welche für eine erfolgreiche Cyclopropanierung gebraucht werden.^[38] Da der säuregereinigte thermisch unbehandelte Ausgangsdiamant **23** weniger π -Bindungen auf der Oberfläche des Partikel besitzt, wurden für die Immobilisierungsuntersuchungen der Malonsäurederivate unterschiedlich Sauerstoff-terminierte Diamantpartikel **23** und ND₅₀₀ **24** verwendet, damit ein Vergleich der Reaktivität zu den thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, ND₆₀₀ **25** und ND₈₀₀ **26** möglich ist. Zur Überprüfung der Effizienz dieser Verknüpfungsreaktion wurden Derivate der Propandisäure (**27**) mit verschiedenen funktionellen Gruppen synthetisiert. Dies ermöglicht auch eine weitere Umsetzung zur Anbindung von komplexeren Molekülen. Ein weiteres Kriterium für die Auswahl der Malonsäurederivate **28**, **29**, **30**, **31** und **32** ist die eindeutige Detektierbarkeit der individuellen Gruppen nach erfolgter Reaktion durch die verfügbaren analytischen Methoden, z.B. Infrarotspektroskopie. Nitril- und Alkingruppen besitzen IR-Banden im Bereich von 2300 – 2100 cm⁻¹ und sind somit klar erkennbar. Ebenfalls gut detektierbar sind aromatische „*out of plane*“-Schwingungen, sowie intensive C-O-Valenzschwingungen von Ethergruppen.^[126] Als weiteres Kriterium für die ausgewählten Derivate der Malonsäure ist der sterische Anspruch der einzelnen Verbindungen. Ausgehend von Malonodinitril (**32**), welches den kleinsten räumlichen Anspruch besitzt, bis hin zu **29**, mit raumgreifenden Glycolresten. Die Verwendung soll die Abhängigkeit des Immobilisierungsgrades von der räumlichen Ausdehnung der Derivate zeigen.

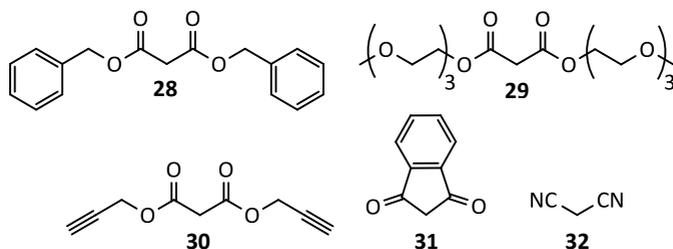
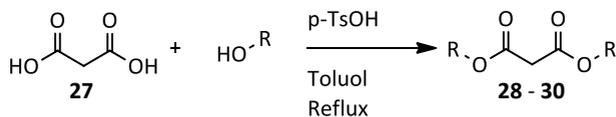


Abb. 29: Verwendete Malonsäurederivate **32**, **30**, **29**, **28** und **31** zur Untersuchung der Erstfunktionalisierung der Bingel-Hirsch-Reaktion auf Nanodiamant.

Einzelne Malonsäureester (**28**, **29**, **30**) wurden mit Hilfe der Fischer-Veresterung hergestellt.^[37] Unter Verwendung von *para*-Toluolsulfonsäure als Säurekatalysator für die Veresterung wurde Malonsäure (**27**) mit den entsprechenden Alkoholen unter Wasserabspaltung umgesetzt.^[127] Zur Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts auf die Produktseite wurde das entstandene Wasser kontinuierlich destillativ aus der Reaktionsmischung entfernt. Nach erfolgter Aufreinigung konnten unter diesen Bedingungen die Verbindungen **28**^[128], **29**^[129] und **30**^[130] (s. Abb. 30) für eine anschließende Bingel-Hirsch-Reaktion auf Nanodiamant erhalten werden.



- 28:** R : CH₂Ph (92 %)
29: R : CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂OMe (73 %)
30: R : CH₂C≡CH (62 %)

Abb. 30: Synthese von Malonsäurederivaten **28 - 30** nach der Fischer-Veresterungsmethode.

Nach erfolgter Auswahl und Synthese der Testsubstanzen wurde mit den Untersuchungen auf Nanodiamant begonnen. Einige Reaktionsbedingungen, wie Temperatur und Stickstoffatmosphäre, wurden aus der Literatur übernommen.^[51,123,124 a,b] Durch die gekrümmte Struktur der Oberfläche sollten die π -Bindungsareale der Diamantpartikel eine erhöhte Reaktivität aufweisen und ähnlich wie die Fullerene bereits bei milden Bedingungen reagieren. Die eingesetzten Verhältnisse der Reagenzien diffundieren teilweise stark auseinander. C. Bingel setzte bei der Erstfunktionalisierung mit Malonsäurederivaten ein Verhältnis Brommalonat/Base von 1:15 ein und erhält ein monofunktionalisiertes Fulleren.^[44] Für die Eintopfsynthese nach Camps *et al.* wird in verschiedenen Arbeiten für die Herstellung von Fulleren-Monoaddukten ein Verhältnis

von Malonat/CBr₄/Base mit 1:1:2 eingesetzt.^[51,52] Zur Synthese von höher substituierten Produkten des Fulleren, wie Tris- und Hexakisaddukte, werden auch andere Äquivalenzverhältnisse der Edukte herangezogen, die jeweils wiederum variieren können. Für solche Funktionalisierungsreaktionen können Verhältnisse von Malonat/CBr₄/Base mit 1:3:8 bis 1:10:2 gefunden werden.^[125] Diese Arbeiten zeigen, dass für mehrfache Funktionalisierung des Fulleren erhöhte Äquivalente an Base oder DBU benötigt werden. Zur Sicherstellung einer möglichst hohen Oberflächenbelegung des Nanodiamanten wurden deshalb für die Versuchsreaktionen ein Verhältnis Malonsäurederivat/CBr₄/DBU von 1:2:10 gewählt. Um evtl. Nebenreaktion der Base mit der Diamantoberfläche zu kompensieren wurde die eingesetzte Menge an DBU etwas erhöht.

Für einen standardisierten Reaktionsansatz wurden 50 mg Nanodiamant für 15 Minuten im Ultraschallbad in 7 mL absolutiertem Toluol suspendiert, um eine Deagglomeration der Partikel zu bewirken. Anschließend wurden die Edukte in dem Verhältnis Malonsäurederivat **28 - 32**/Tetrabromkohlenstoff/DBU von 1:2:10 eingesetzt. Um die optimalen Reaktionszeiten für eine maximale Oberflächenbelegung zu finden, wurden Reaktionszeiten von 20 Minuten, zwei Stunden, fünf Stunden und in einem Fall 70 Stunden gewählt. Im Anschluss an die Reaktion durchlief der Diamant mehrfache Waschzyklen, um Verunreinigungen durch nicht umgesetztes Edukt und Nebenprodukte zu entfernen. Nach Zentrifugation der Diamantpartikel wurde der verbliebene Überstand abgenommen, mittels Dünnschichtchromatographie auf Verunreinigungen überprüft und der Diamant durch Ultraschall im frischen Lösungsmittel redispersiert, damit Adsorbate entfernt werden konnten. In den nächsten Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Verknüpfungsreaktionen zwischen Diamantoberfläche und den unterschiedlichen Malonsäurederivaten **28 - 32** diskutiert.

3.2.2 Funktionalisierung von thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ 1 mit Testsubstanzen

Zu Beginn der Untersuchungen der neuen Verknüpfungsreaktion wurde thermisch behandelte Diamant ND₇₅₀ **1** als Startmaterial gewählt. Aufgrund der thermischen Vorbehandlung des Diamanten sollte es durch Desorption der sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche zu einer Zunahme der Anzahl der C=C-Doppelbindungen und infolgedessen zu einer höheren Belegung kommen. Somit sollte der thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** ein geeignetes Material zur Funktionalisierung mittels der Bingel-Hirsch-Reaktion darstellen.

In dem nachfolgenden Abschnitt wird die Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Hilfe der oben verwendeten Malonsäurederivate **28-32** beschrieben. Die verwendeten unterschiedlichen Chargen des Ausgangsdiamanten ND₇₅₀ **1** wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt und behandelt und zeigen in

den IR-Spektren, TGA-Messungen und Elementaranalysen nur vernachlässigbare Abweichungen auf. Für diese Versuchsreihen wurden dieselben Bedingungen wie oben beschrieben eingesetzt.

3.2.2.1 Funktionalisierung mit Dibenzylmalonat (**28**)

Die ersten Versuche der Bingel-Hirsch-Reaktion wurden mit dem thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** und dem Malonsäurederivat **28** durchgeführt. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Reaktion diskutiert.

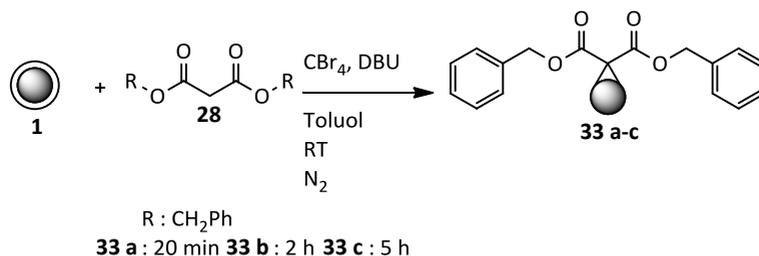


Abb. 31: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Dibenzylmalonat (**28**).

Nach Beendigung der Reaktion und Aufarbeitung des Diamanten zeigen die IR-Spektren der Produktdiamanten **33 a-c** im Vergleich mit dem Ausgangsdiamanten ND₇₅₀ **1** eine deutliche Carbonylbande, die durch die angebotenen Estergruppen der Ausgangssubstanz eingeführt wird. Zusätzlich zeigen sich zwei schwache Banden im Bereich von 740 cm⁻¹ und 697 cm⁻¹, die den „out of plane“ C-H-Deformationsschwingungen einfach substituierter Aromaten zugeordnet werden können (s. Abb. 32). Ebenfalls kann im Bereich um 1100 cm⁻¹ für C-O-Valenzschwingungen eine Bande beobachtet werden.

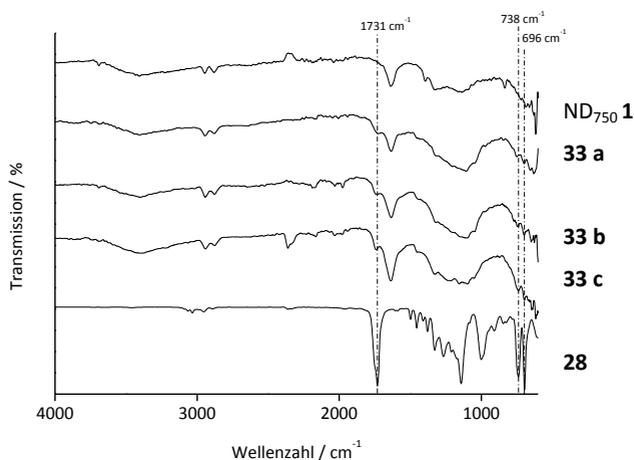


Abb. 32: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, Dibenzylmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **33 a**, 2 h **33 b**, 5 h **33 c** und Dibenzylmalonat **28**.

Die Elementaranalysen zeigen keinen signifikanten Anstieg des Stickstoffgehalts im Material. Hierdurch kann eine Adsorption der Base DBU ausgeschlossen werden.

Die thermogravimetrischen Analysen der Proben weisen für alle Reaktionszeiten (20 min, 2 h und 5 h) eine kontinuierlich hohe Oberflächenbelegung (s. Tabelle 3) auf. Der höchste Masseverlust wird für **33 b** mit 3.5 % erhalten und die Oberflächenbelegung beträgt hierfür 0.12 mmol g⁻¹.

Während der Reaktion tritt bei dieser Reaktionsfolge eine Flockulation der Diamantpartikel auf, die nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht mehr eingetreten ist. Durch die Entfernung der Verunreinigungen kann der Diamant redispersiert und eine kolloiddisperse Lösung in DMSO und Wasser erhalten werden.

Tabelle 3: Analytische Daten der Dibenzylmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten **33 a-c**.

	TGA Δm / %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Zetapotential ζ / mV (pH) in Wasser
33 a	3.1	0.11	48	25 (7.10)
33 b	3.5	0.12	43	40 (7.21)
33 c	3.0	0.11	29	35 (6.78)

3.2.2.2 Funktionalisierung mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (**29**)

Im nächsten Abschnitt wurde die Reaktionsführung mit einem sterisch anspruchsvollen Malonsäureester **29** durchgeführt und die Ergebnisse der Synthese aufgezeigt. Hier wurden gleiche Reaktionsbedingungen wie oben eingesetzt, um einen aussagekräftigen Vergleich der beiden Funktionalisierungsreaktionen zu erhalten. Die Versuche wurden wiederum an thermisch behandeltem Diamanten ND₇₅₀ **1** durchgeführt.

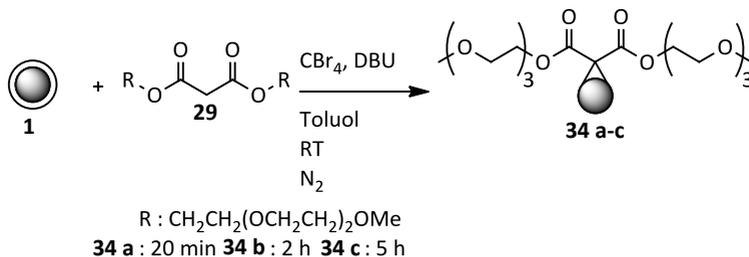


Abb. 33: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Diglycolmalonat **29**.

Die analytischen Daten, sowohl IR-Spektren als auch Thermogramme, der Proben **34 a-c** bestätigen eine gelungene Anbindung des Eduktes **29**. In allen Fällen ist im Anschluss an die Reaktion durch die vorhandenen Estergruppen eine Schulter für die Carbonylschwingung (**34 a**: 1721 cm⁻¹; **34 b**: 1725 cm⁻¹; **34 c**: 1722 cm⁻¹) zu erkennen. Zusätzlich werden für die C-O-Schwingungen der Glycolreste intensive Banden (**34 a**: 1103 cm⁻¹; **34 b**: 1101 cm⁻¹; **34 c**: 1109 cm⁻¹) erhalten.

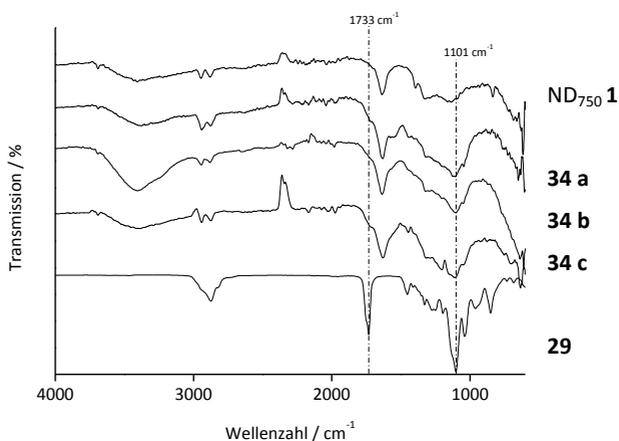


Abb. 34: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ 1, Diglycolmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **34 a**, 2 h **34 b**, 5 h **34 c** und Diglycolmalonat **29**.

Die Messungen der Massenverluste weisen auf eine Funktionalisierung mit dem Malonsäurederivat **29** hin, aber mit einer niedrigeren Belegung der Oberfläche als es bei **33 a-c** der Fall war. Für **34 a** beträgt die Gewichtsabnahme 3.4 %. Durch die hohe molare Masse des Edukts **29** errechnet sich dadurch ein Funktionalisierungsgrad von 0.09 mmol g^{-1} . Werden die Reaktionszeiten auf zwei bzw. fünf Stunden erhöht, kann keine Erhöhung der Anbindung mehr festgestellt werden. Die Verbindung **34 b** erreicht mit einer Masseabnahme von 3.4 % wiederum eine Oberflächenbelegung von 0.09 mmol g^{-1} für das Malonsäurederivat **29**. Nach fünf Stunden Rühren beträgt der Gewichtsverlust 3.3 %, was einer Belegung von 0.08 mmol g^{-1} entspricht. Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen der Oberflächenbelegung für die Produktdiamanten **33 a-c** kann eine Verminderung der Immobilisierung festgestellt werden. Hierfür könnte der größere räumliche Anspruch der Glycolreste des Edukts **29** verantwortlich sein. Die raumgreifenden Ethoxygruppen verhindern aufgrund ihrer Größe eine ähnlich dichte Anordnung der organischen Moleküle auf der Diamantoberfläche. Folglich sinkt die Oberflächenbelegung der funktionalisierten Nanodiamanten **34 a-c**.

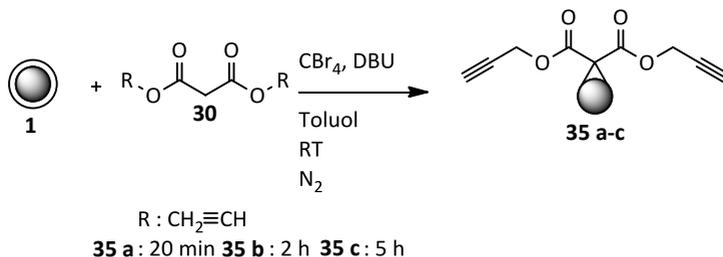
Im Gegensatz zur Reaktion von ND₇₅₀ 1 mit Dibenzylmalonat (**28**) tritt keine Flockung der Diamantpartikel nach der Zugabe der Base DBU auf. Die Teilchengrößen (s. Tabelle 4) der funktionalisierten Diamanten **34 a-c** zeigen im Vergleich zum Ausgangsdiamant ND₇₅₀ 1 keine Anzeichen für eine Agglomeration oder Verringerung der Teilchengröße nach der Reaktion.

Tabelle 4: Analytische Daten der Diglycolmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten **34 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
34 a	3.4	0.09	44	27 (7.64)
34 b	3.4	0.09	48	41 (6.73)
34 c	3.3	0.08	43	37 (7.03)

3.2.2.3 Funktionalisierung mit Diprop-2-ynylmalonat (**30**)

Nach den bereits aufgezeigten Immobilisierungsreaktionen von **28** und **29** mittels der Bingel-Hirsch-Reaktion am thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** wurde im Anschluss das Malonsäurederivat **30** eingesetzt, um ein Ausgangsmaterial zur weiteren Funktionalisierung herzustellen.

**Abb. 35:** Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Dialkinmalonat **30**.

Aufgrund der schwachen Intensität der Alkenschwingungen muss für die Aufnahme der Schwingungsspektren auf die Vakuumzelle zurückgegriffen werden. Mit dieser Methode können in dieser Messreihe die C≡C-Dreifachbindungen nachgewiesen werden und bestätigen die Immobilisierung der Malonsäure **30** auf der Diamantoberfläche (**35 a**: 2121 cm^{-1} ; **35 b**: 2123 cm^{-1} ; **35 c**: 2121 cm^{-1}). Die Einführung eines Malonsäureesters bewirkt zusätzlich eine Verstärkung der Intensität der Carbonylbande in den IR-Spektren (**35 a**: 1732 cm^{-1} ; **35 b**: 1733 cm^{-1} ; **35 c**: 1734 cm^{-1}). Die CH-Bande der Alkinfunktion kann durch die Überlagerung der starken und breiten OH-Bande des adsorbierten Wassers nicht beobachtet werden.

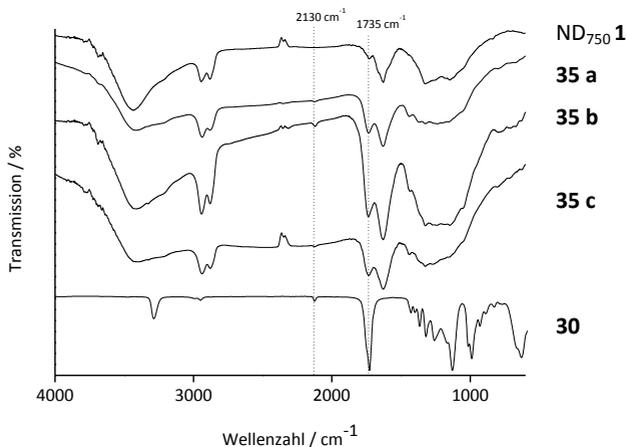


Abb. 36: FT-IR Spektren (KBr) des thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, Dialkinmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **35 a**, 2 h **35 b**, 5 h **35 c** und Dialkinmalonat **30**.

Im Falle des Malonsäurederivates **30** zeigt sich schon nach kurzen Reaktionszeiten eine maximale Belegung der Oberfläche. Für **35 a** wird nach 20 Minuten rühren ein Masseverlust von 5.0 % erhalten und somit eine Oberflächenbelegung von 0.28 mmol g⁻¹. Bei einer Verlängerung der Reaktionszeiten können die Belegungswerte nicht weiter erhöht werden, sondern sinken leicht ab. Die Sterik spielt wahrscheinlich bei dieser Reaktion ebenfalls eine Rolle. Die Reste des eingesetzten Malonsäurederivats sind hierbei Alkylgruppen, die räumlich wesentlich kleiner als die vorausgehenden Glycolreste sind. Hierdurch wird durch das organische Molekül weniger Oberfläche des Nanodiamanten für eine Anbindung eines weiteren Malonsäurederivats **30** abgeschirmt.

Die restlichen Daten der Reaktionsfolge werden in Tabelle 5 gezeigt. Kolloidale Suspensionen können sowohl in DMSO als auch in Wasser erhalten werden.

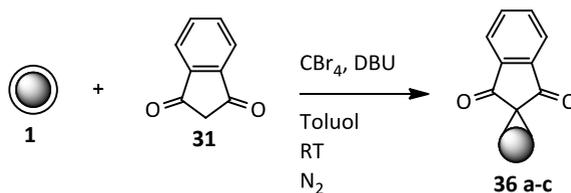
Tabelle 5: Analytische Daten der Dialkinmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten **35 a-c**.

	TGA Δm / %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Zetapotential ζ / mV (pH) in Wasser
35 a	5.0	0.28	36	24 (7.60)
35 b	3.3	0.19	38	37 (6.70)
35 c	4.0	0.22	38	38 (6.65)

3.2.2.4 Funktionalisierung mit 1,3-Indandion (**31**)

Die letzten drei Reaktionsfolgen haben gezeigt, dass sich die Oberfläche mit Malonsäureestern funktionalisieren lässt. Nun soll aufgezeigt werden, dass nicht nur 1,3-Diesterverbindungen analog der Bingel-Hirsch-Reaktion den Diamanten angreifen können, sondern auch andere Verbindungen, die in 1,3-Position elektronenziehende Gruppen besitzen. Solche CH-aciden Moleküle können zyklisch oder auch aliphatisch sein. Zur Untersuchung am Diamanten wird 1,3-Indandion (**31**) und Malonodinitril (**32**) als Beispielfunktionalisierung benutzt.

Im Anschluss wird die Funktionalisierung mit **31** am thermisch behandelten Diamanten ND₇₅₀ **1** aufgezeigt. Das Edukt wurde ausgewählt, um zu zeigen, dass auch 1,3-Diketone immobilisiert werden können. Die Verwendung von Ketonen als elektronenziehende Gruppen kann zu einer Erweiterung einer nachfolgenden Anbindung führen. Durch Chemie an den Carbonylgruppen kann z.B. durch reduktive Aminierungen^[132] eine stabile Verbindung zwischen fester Phase und den angebondenen aktiven Substanzen erreicht werden.



36 a : 20 min **36 b** : 2 h **36 c** : 5 h

Abb. 37: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit 1,3-Indandion (**31**).

Die Daten der IR-Spektroskopie weisen auf eine gelungenen Immobilisierung des Diketons **31** auf der Oberfläche des Diamanten hin. In allen drei Fällen werden für die eingeführten Ketogruppen eine entsprechende Schwingung von Carbonylfunktionen bei den Produktdiamanten (**36 a**: 1710 cm⁻¹; **36 b**: 1714 cm⁻¹) detektiert. Bei der längsten Reaktionszeit (**36 c**) ist die Carbonylbande nicht ganz so deutlich und wird nur als eine Schulter der breiten und intensiven Bande der O-H-Deformationsschwingung vom adsorbierten Wasser detektiert. Zusätzlich können die spezifischen aromatischen Schwingungen zur Charakterisierung herangezogen werden. Die aromatische Valenzschwingung der C=C-Doppelbindungen werden bei 1562 cm⁻¹ für **36 a**, bei 1567 cm⁻¹ für **36 b** und bei 1565 cm⁻¹ für **36 c** beobachtet. Die Deformationsschwingungen der aromatischen C-H-Gruppen zeigen sich im Bereich für 1,2-disubstituierte Aromaten und stützen eine Anbindung von **31**.

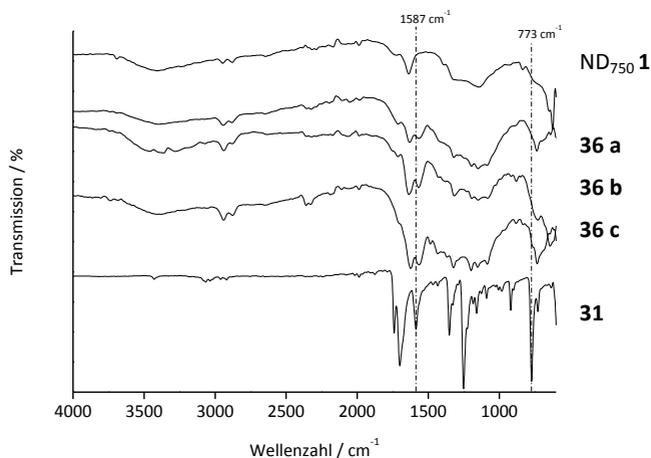


Abb. 38: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, Indandion-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **36 a**, 2 h **36 b**, 5 h **36 c** und 1,3-Indandion (**31**).

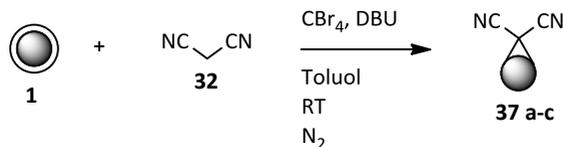
Bei den Reaktionen des 1,3-Indandion (**31**) mit thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** zeigt sich ebenso eine erfolgreiche Anbindung an den Nanodiamanten wie für die Malonsäureester **28-30** und es werden sogar höhere Oberflächenbelegungen als für die Malonsäure-funktionalisierten Nanodiamanten **33-35** erzielt. Für die Produktdiamanten **36 a-c** werden Werte für die Oberflächenbelegung von 0.22 mmol g^{-1} für **36 a**, 0.33 mmol g^{-1} für **36 b** und 0.30 mmol g^{-1} für **36 c** erhalten. Diese hohe Immobilisierung des Diketons **31** auf der Oberfläche wirkt sich zusätzlich auf die erhaltenen Teilchengrößen aus. Bei der Betrachtung der Teilchengrößen der Produktdiamanten **36 a-c** kann eine stärkere Agglomeration der Partikel festgestellt werden. In beiden Dispersionsmedien (DMSO und Wasser) werden Partikelgrößen von mehreren Hundert Nanometer erhalten. Für die Reaktion zu **36 b** tritt die Agglomeration in Wasser so stark auf, dass für dieses Lösungsmittel die Partikelgröße und das Zetapotential nicht bestimmt werden können. Durch die dicht gepackte, unpolare Oberflächenbeschichtung des Diamanten durch das 1,3-Indandion (**31**) baut sich keine Hydrathülle auf, welche die Diamantteilchen durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren würde. Somit kommt es zur Agglomeration der Partikel.

Tabelle 6: Analytische Daten der Indandion-funktionalisierten Nanodiamanten **36 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
36 a	3.2	0.22	56	32 (6.61)
36 b	4.7	0.33	53	/
36 c	4.4	0.30	396	27 (6.47)

3.2.2.5 Funktionalisierung mit Malonodinitril (**32**)

Für den Abschluss der Untersuchungen am ND₇₅₀ **1** wurde noch Malonodinitril (**32**) als Reagenz eingesetzt. Diese Funktionalisierung sollte aufgrund der Erfahrungen durch die bereits abgeschlossenen Reaktionen mit dem thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** die höchste Oberflächenbelegung erreichen.



37 a : 20 min **37 b** : 2 h **37 c** : 5 h

Abb. 39: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Malonodinitril (**32**).

Für eine erfolgreiche Anbindung sprechen die FT-IR-Spektren der funktionalisierten Diamanten **37 a-c**. Eindeutig detektierbar ist die intensive Bande der Nitrilgruppen, welche durch die Reaktion eingeführt wird (**37 a**: 2186 cm^{-1} ; **37 b**: 2194 cm^{-1} ; **37 c**: 2192 cm^{-1}). Durch die Reaktion des Malononitrils (**32**) mit dem Diamanten werden in Nachbarschaft zur Nitrilgruppe die Protonen durch den Diamanten ersetzt. Diese Massenzunahme kann einen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz der funktionellen Gruppen im IR-Spektrum nehmen, da die Frequenz eine Abhängigkeit der reduzierten Massen besitzt.^[133] Aus dieser Abhängigkeit folgt, dass die Frequenz abnimmt, wenn die Masse der beteiligten Atome zunimmt. Ebenso können durch die Reaktion mit dem Diamanten neue elektronische Effekte hervorgerufen werden, die einen Einfluss auf die Bindungsstärke der Nitrilbanden besitzen und somit eine Verschiebung der Bande hervorrufen. Die Anbindung an den Diamanten könnte also die Erklärung für die Verschiebung der Nitrilbande im IR-Spektrum zu kleineren Wellenzahlen sein.

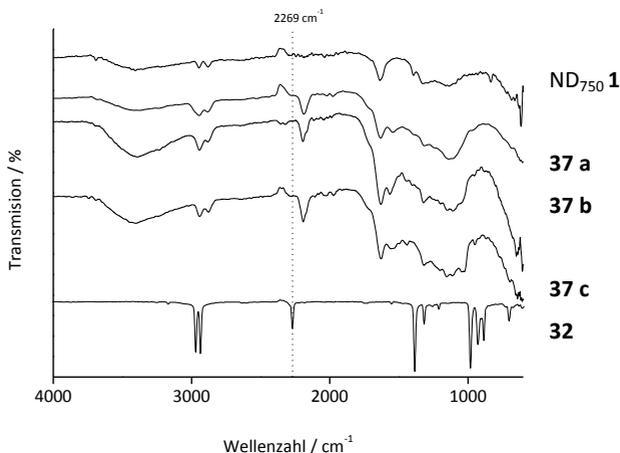


Abb. 40: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, Malonsäuredinitril-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **37 a**, 2 h **37 b**, 5 h **37 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Die thermogravimetrische Analyse zeigt einen Gewichtsverlust von 2.1 % für **37 a**, was einer Belegung von 0.33 mmol g⁻¹ entspricht. Durch Erhöhung der Reaktionszeit auf zwei Stunden (**37 b**) steigt die Oberflächenbelegung auf 0.72 mmol g⁻¹ was einem Massenverlust von 4.6 % entspricht. Nach weiterer Verlängerung auf fünf Stunden zeigt sich ein Abfall der Oberflächenbelegung (**37 c**) auf 0.51 mmol g⁻¹ mit einer Gewichtsabnahme von 3.3 %. Eventuell kommt es nach längeren Reaktionszeiten zur Abspaltung von Nebenreaktionsprodukten. Verknüpfungsreaktionen mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, wie Esterbindungen, könnten im basischen Milieu der Reaktion wieder gespalten werden und verursachen eine niedrigere Oberflächenbelegung des Diamanten. Zusätzlich zu diesen Resultaten lässt sich eine Zunahme des Stickstoffgehalts in der Elementaranalyse feststellen, für **37 a** auf 3.43 %, für **37 b** auf 3.44 % und für **37 c** auf 3.79 %.

Die Teilchengrößen befinden sich für diese Reaktionsfolge im Bereich des Ausgangsmaterial ND₇₅₀ **1**. Die Flockung der Partikel während der Reaktion zeigt keinen Einfluss auf das Suspensionsverhalten.

Tabelle 7: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **37 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) ($50 \% \leq \text{nm}$)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
37 a	2.1	0.33	3.43	38	37 (6.71)
37 b	4.6	0.72	3.44	47	35 (7.55)
37 c	3.3	0.51	3.79	58	29 (6.95)

Nach der Betrachtung der Ergebnisse der vorausgehenden Experimente zur Funktionalisierung von thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Derivaten der Malonsäure konnten für die Reaktion mit Malononitril (**32**) die höchsten Oberflächenbelegungen erwartet werden. Durch die Verwendung des Nitrils **32** kann nach einer Dauer von zwei Stunden eine Belegung von 0.72 g mmol^{-1} gemessen werden.

Diese ersten Versuchsreihen zur Funktionalisierung von Nanodiamant mittels der Bingel-Hirsch-Reaktion zeigen eindeutig eine erfolgreiche Anbindung aller verwendeten Malonsäurederivate. Somit kann diese Reaktion als eine neue Funktionalisierungsmethode für Nanodiamant angesehen werden.

3.2.3 Funktionalisierung von thermisch unbehandelten Nanodiamant **23**

3.2.3.1 Funktionalisierung mit Dibenzylmalonat (**28**)

Durch das Herstellungsverfahren von Nanodiamanten mittels der Detonationssynthese und anschließender Aufreinigung verfügt der thermisch unbehandelte Diamant **23** mehrheitlich über Sauerstoffgruppen wie Carboxylate, Ketone und Lactone, und wenige π -Bindungen auf der Oberfläche, welche mit dem Brommalonat reagieren können.^[24,25]

Um einen Vergleich der Reaktivität des unbehandelten Nanodiamanten **23** im Vergleich zum thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** zu erhalten, wurden ebenfalls Versuchsreihen zur Funktionalisierung der Oberfläche mit den unterschiedlichen Malonsäurederivaten **28-32** durchgeführt. Mit den oben genannten Annahmen der Oberflächenstruktur wurden im Folgenden die Reaktionen mit Dibenzylmalonat (**28**) durchgeführt. Für diese Reaktionen wurden die oben beschriebenen Bedingungen übernommen.

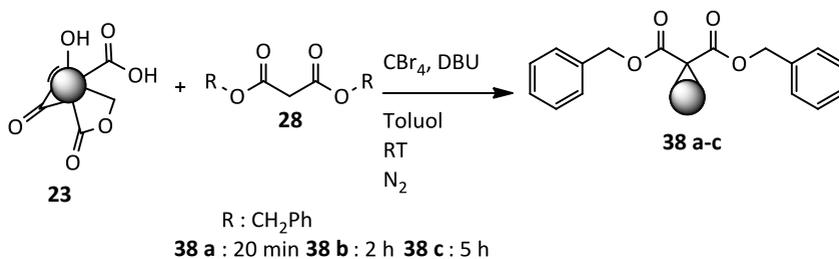


Abb. 41: Funktionalisierung von unbehandelten Diamant **23** mit Dibenzylmalonat (**28**).

Die erhaltenen IR-Spektren der Produktdiamanten **38 a-c** werden in Abb. 42 gezeigt. Durch die bereits vorhandene Carbonylbanden im Ausgangsdiamant **23** kann keine Aussage über die Einführung dieser Schwingung durch die Estergruppen des Malonats **28** und über eine Immobilisierung von **28** auf der Diamantoberfläche gemacht werden. Die „out of plane“ Schwingungen für aromatische C-H Gruppen sind jedoch in jedem der drei Fälle (**38 a**: 742 und 690 cm^{-1} ; **38 b**: 746 und 686 cm^{-1} ; **38 c**: 741 und 694 cm^{-1}) zu beobachten. Des Weiteren zeigt sich im „Finger-print“ Bereich eine ähnliche Bandenstruktur, wie für die organische Verbindung **28**. Diese experimentellen Daten weisen auf eine erfolgreiche Immobilisierung hin.

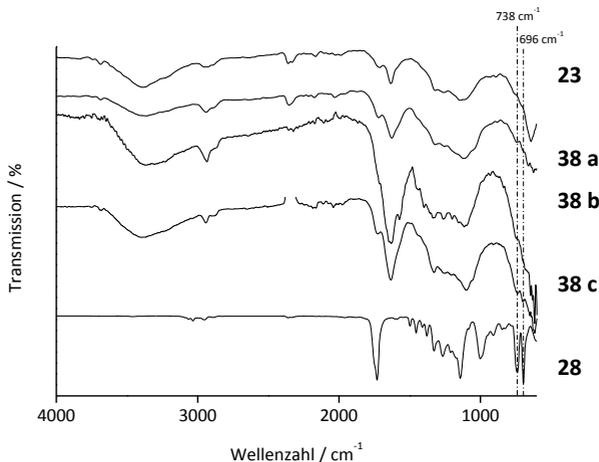


Abb. 42: FT-IR Spektren (ATR) des unbehandelten Nanodiamanten **23**, Dibenzylmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **38 a**, zwei Stunden **38 b**, fünf Stunden **38 c** und Dibenzylmalonat **28**.

Die Thermogramme der funktionalisierten Nanodiamanten **38 a-c** weisen zusätzlich zu den IR-Spektren auf eine Reaktion des Malonats **28** mit dem unbehandelten Diamanten **23** hin. Die gemessenen Massenverluste im Temperaturbereich zwischen 100 und 500 °C sind für alle drei Proben **38 a-c** deutlich. Für **38 a** wird eine Gewichtsabnahme von 1.6 % erhalten, was einer Belegung von 0.6 mmol g^{-1} entspricht. Für **38 b** wird ein höherer Massenverlust von 3.9 % gemessen. Nach Umrechnung der Massenabnahme ergibt sich eine Oberflächenbelegung von 0.14 mmol g^{-1} . Der Diamant **38 c** zeigt eine Funktionalisierung mit 0.09 mmol g^{-1} des organischen Restes, belegt durch einen Verlust von 2.5 % seiner Masse bei der kontrollierten Aufheizung in der TGA. Die Erwartungen an geringere Oberflächenbelegungen nach der Reaktion am unbehandelten Nanodiamanten **23** können im Vergleich zu den Reaktionsprodukten **33 a-c** nicht erfüllt werden. Bei der Reaktion des Malonsäurederivats **28** mit der sauerstoffterminierten Oberfläche des Diamanten **23** werden ähnlich hohe Belegungen gemessen. Grund hierfür könnten Nebenreaktionen an den vorhandenen Carbonylgruppen sein.

Eine Sedimentation der Partikel tritt für **38 a** und **b** kurz nach der Zugabe von DBU zur Reaktionsmischung auf. Durch die Waschgänge bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Entfernung der Base kann der Diamant wieder redispersiert werden. Obwohl der Diamant während der Reaktion agglomeriert, zeigen die Teilchengrößen nach der Aufarbeitung eine kolloid-disperse Lösung in DMSO. Ebenfalls können monodisperse Lösungen im wässrigen Medium erhalten werden. Die Partikelgrößen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Daten der Dibenzylmalonat-funktionalisierten Diamanten **38 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
38 a	1.6	0.06	25	25 (7.10)
38 b	3.9	0.14	49	40 (7.21)
38 c	2.5	0.09	31	35 (6.78)

3.2.3.2 Funktionalisierung mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (**29**)

Mit den Ergebnissen der Funktionalisierung des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** mit dem Malonsäureester **29** und den Ergebnissen der Reaktion des unbehandelten Diamanten **23** mit dem Dibenzylmalonat **28**, kann für die Reaktion mit Diglycolmalonat **29** eine Oberflächenbelegung bis zu 0.1 mmol g^{-1} erwarten werden.

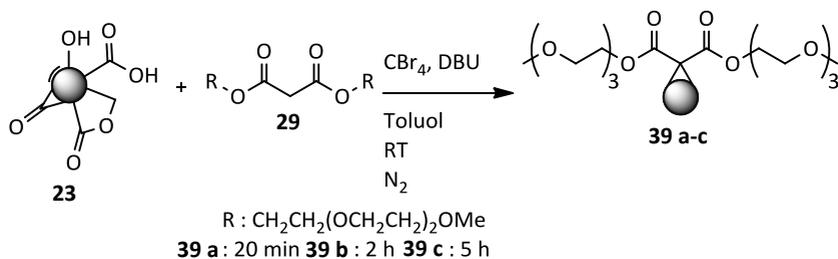


Abb. 43: Funktionalisierung vom thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** mit Diglycolmalonat **29**.

Die gemessenen Thermogramme der einzelnen Produktdiamanten **39 a-c** zeigen einen deutlichen Masseverlust gegenüber dem Ausgangsdiamanten **23**, was in allen Fällen eine erfolgreiche Immobilisierung beweist. Im Vergleich mit **38 a** (0.06 mmol g^{-1}) wird für **39 a** mit 0.03 mmol g^{-1} eine niedrigere Oberflächenbelegung erhalten. Bei längerem Rühren der Reaktionsmischung (zwei Stunden) kann die Immobilisierung von **29** erhöht werden (0.09 mmol g^{-1} für **39 b**). Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Stunden, ergibt einen Wert von 0.06 mmol g^{-1} für **39 c**. In diesem Fall wird ein ähnliches Ergebnis wie für **38 c** erzielt. Aufgrund der Sterik des verwendeten Malonsäurederivats **29** nimmt die Oberflächenbelegung im Vergleich zu **38 a-c** leicht ab. Trotzdem kann eine eindeutige Funktionalisierung der Diamantoberfläche nachgewiesen werden.

Im Anschluss an die Reaktionen werden Teilchengröße- und Zetapotentialmessungen durchgeführt.

Tabelle 9: Analytische Daten der Diglycolmalonat-funktionalisierten Diamanten **39 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	Teilchengröße (DMSO) ($50 \% \leq \text{nm}$)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
39 a	1.4	0.03	31	31 (6.30)
39 b	3.4	0.09	44	32 (7.35)
39 c	2.3	0.06	45	38 (6.95)

Die IR-Spektren von **39 a-c** zeigen aufgrund der eingeführten Estergruppen eine Carbonylschwingung für **39 a** bei 1716 cm^{-1} , für **39 b** eine breite Schulter bei 1718 cm^{-1} und für **39 c** bei 1716 cm^{-1} . Als zusätzlichen Beweis der Reaktion von **29** mit der Diamantoberfläche können die intensiven C-O-C-Valenzschwingungen genommen werden, die in jedem der drei Fälle auftreten (**39 a**: 1101 cm^{-1} ; **39 b**: 1097 cm^{-1} ; **39 c**: 1106 cm^{-1}).

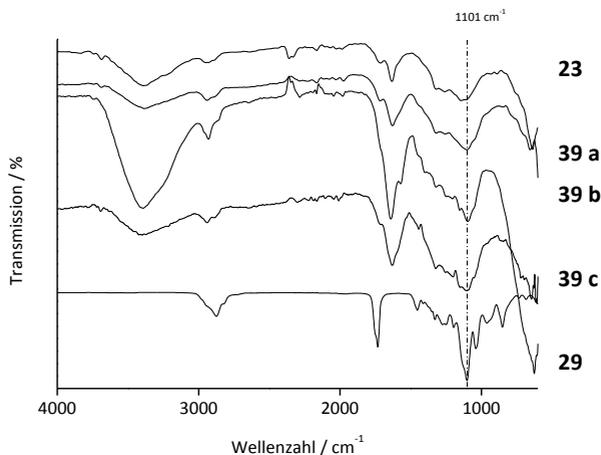


Abb. 44: FT-IR Spektren (ATR) des unbehandelten Nanodiamanten **23**, Diglycolmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **39 a**, zwei Stunden **39 b**, fünf Stunden **39 c** und Diglycolmalonat **29**.

3.2.3.3 Funktionalisierung mit Diprop-2-ynylmalonat (**30**)

In den ersten Versuchsreihen zur Funktionalisierung von Nanodiamant mittels der Bingel-Hirsch-Reaktion wurde bereits das Malonsäurederivat **30** an der Oberfläche des thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** angebunden. Im nächsten Abschnitt werden die Reaktionen am unbehandelten Diamanten **23** aufgezeigt.

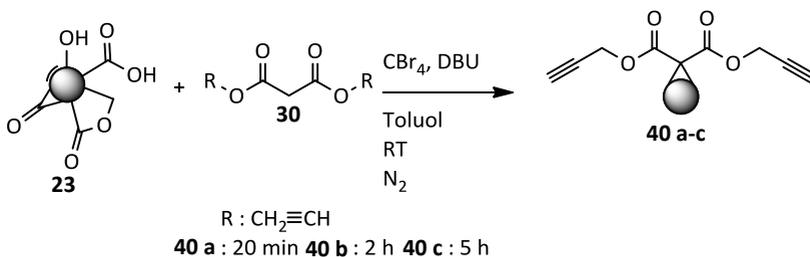


Abb. 45: Funktionalisierung vom thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** mit Diprop-2-ynylmalonat (**30**).

Bei den Aufnahmen der IR-Spektren des Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **40 a-c**, können bei Messungen auf einer ATR-Einheit die sehr schwachen Banden der C≡C-Dreifachbindungen nicht detektiert werden. Erst durch den Einsatz der Vakuumzelle

können in den Schwingungsspektren von **40 a-c** die Alkylgruppen eindeutig beobachtet werden (**40 a**: 2123 cm^{-1} ; **40 b**: 2122 cm^{-1} ; **40 c**: 2121 cm^{-1}). Die C-H Valenzschwingung der Alkylgruppe wird in den Spektren durch eine breite Bande von adsorbiertem Wasser überdeckt und kann somit nicht beobachtet werden. Die Intensität der Carbonylbande nimmt bei jeder Aufnahme stark zu (**40 a**: 1728 cm^{-1} ; **40 b**: 1731 cm^{-1} ; **40 c**: 1732 cm^{-1}) und belegt ebenso eine erfolgreiche Funktionalisierung.

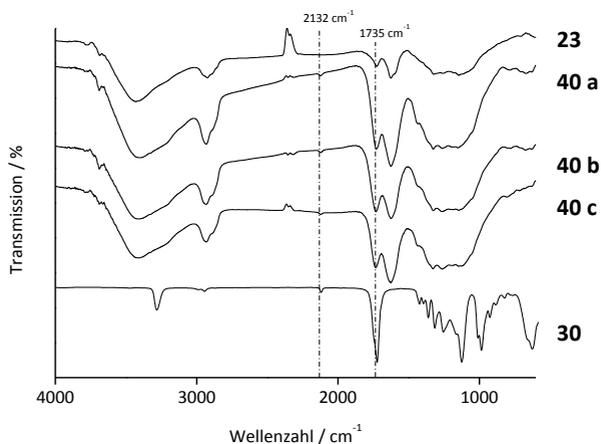


Abb. 46: FT-IR Spektren (Vakuum) des unbehandelten Nanodiamanten **23**, Dialkinmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **40 a**, 2 h **40 b**, 5 h **40 c** und Dialkinmalonat **30**.

Zur weiteren Charakterisierung können die erhaltenen Werte aus der thermogravimetrischen Analyse genutzt werden. Die Berechnungen der Oberflächenbelegung ergibt für **40 a** eine Belegung von 0.14 mmol g^{-1} mit einem Masseverlust von 2.5 %. Bei längeren Reaktionszeiten steigt der Wert der Belegung leicht an (**40 b**: 0.13 mmol g^{-1} ; **40 c**: 0.17 mmol g^{-1}) und erreicht schon nach sehr kurzen Zeiten eine maximale Belegung der Diamantoberfläche. Durch die geringere Anzahl der C=C-Doppelbindungen auf der unbehandelten Diamantoberfläche kann von einer geringeren Oberflächenbelegung als bei **35 a-c** ausgegangen werden. Der räumlich kleinere Umfang von **30** führt aber zu höheren Belegungen als für **28** und **29**. Diese Ergebnisse entsprechen dem Immobilisierungsverhalten vom thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**.

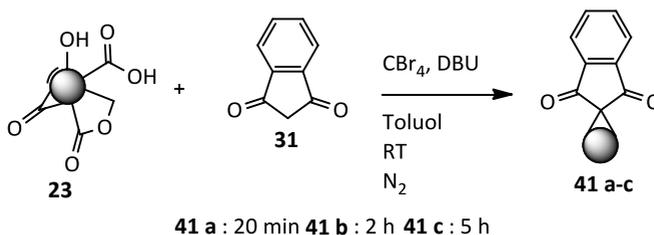
Die Agglomeration während der Reaktionsdurchführung zeigt auch bei diesen Reaktionen eine Reversibilität. Die Diamantpartikel lassen sich in den Dispersionsmedien DMSO und Wasser kolloidal resuspendieren.

Tabelle 10: Analytische Daten der Dialkinmalonat-funktionalisierten Diamanten **40 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
40 a	2.5	0.14	31	30 (6.96)
40 b	2.4	0.13	34	45 (6.56)
40 c	3.0	0.17	44	37 (6.87)

3.2.3.4 Funktionalisierung mit 1,3-Indandion (**31**)

In den letzten Kapiteln wurde gezeigt, dass der thermisch unbehandelte Diamant **23** mit den Malonsäurederivaten **28 - 30** funktionalisiert werden kann. Bei der Funktionalisierung des thermisch behandelten Diamanten ND₇₅₀ **1** wird bereits auf die Möglichkeit der Anbindung von 1,3-Diketonen und Dinitrilen eingegangen. Diese Funktionalisierungspartner werden in den nächsten Abschnitten ebenfalls mit **23** umgesetzt, um deren Effizienz am unbehandelten Diamanten zu überprüfen.

**Abb. 47:** Funktionalisierung vom thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** mit 1,3-Indandion (**31**).

Die IR-Daten zeigen für **41 a-c** die charakteristische Schwingung für 1,2-disubstituierte Aromaten (**41 a**: 736 cm^{-1} ; **41 b**: 707 cm^{-1} ; **41 c**: 728 cm^{-1}). Die Banden für aromatische C=C-Doppelbindungen sind in den Spektren der drei Produktdiamanten (**41 a**: 1563 cm^{-1} ; **41 b**: 1560 cm^{-1} ; **41 c**: 1560 cm^{-1}) ebenfalls zu beobachten. Die Carbonylbanden des Eduktes **31** werden durch die bereits vorhandenen Schwingungen des unbehandelten Diamanten **23** überlagert und können nicht als Beweis aufgeführt werden. Im "Fingerprint"-Bereich zeigt sich im Vergleich zur organischen Verbindung **31** eine ähnliche Bandenstruktur.

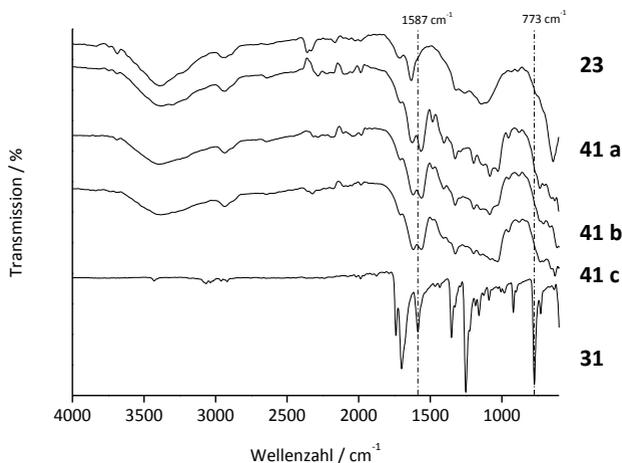


Abb. 48: FT-IR Spektren (ATR) des unbehandelten Nanodiamanten **23**, Indandion-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **41 a**, 2 h **41 b**, 5 h **41 c** und 1,3-Indandion (**31**).

Bei den Messungen der entsprechenden Oberflächenbelegung zeigen die aufgenommenen Massenverlustskurven eine typische Stufe zwischen 130 und 470 °C. Dies beweist, dass die Diamantoberfläche mit 1,3-Diketonen funktionalisiert werden kann. Die maximale Oberflächenbelegung wird hier nicht bereits nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten erreicht (**41 a**: 0.21 mmol g⁻¹), sondern erhöhte sich noch leicht bei längerem Rühren der Reaktionsmischung (**41 b**: 0.23 mmol g⁻¹; **41 c**: 0.27 mmol g⁻¹).

Tabelle 11: Analytische Daten der Indandion-funktionalisierten Diamanten **41 a - c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	Teilchengröße (H ₂ O) (90 % ≤ nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
41 a	3.0	0.21	76	32 (6.09)
41 b	3.3	0.23	525	30 (6.41)
41 c	3.9	0.27	648	30 (6.36)

Die Größenmessungen der erhaltenen kolloidalen Überstände weisen für beide Lösungsmittel DMSO und Wasser eine Agglomeration der Teilchen bei längeren Reaktionszeiten auf. Die Immobilisierung von unpolaren aromatischen Gruppen auf der Diamantoberfläche führt hier wiederum zu einer geringen Wechselwirkung mit den polaren Lösungsmitteln DMSO und Wasser. Hierdurch baut sich keine stabilisierende Hydrathülle um die Diamantpartikel auf und die Teilchen agglomerieren.

3.2.3.5 Funktionalisierung mit Malonodinitril (32)

Nach den Immobilisierungen von Estern und 1,3-Diketonen auf der Diamantoberfläche wurde zusätzlich eine Verbindung mit Nitrilen als elektronenziehende Gruppen eingesetzt. Die charakteristische Schwingung der CN-Gruppe sollte eine eindeutige Identifizierung auf der Oberfläche des Diamanten erlauben. Außerdem kann eine Anbindung durch den erhöhten Stickstoffgehalt in der Elementaranalyse nachvollzogen werden.

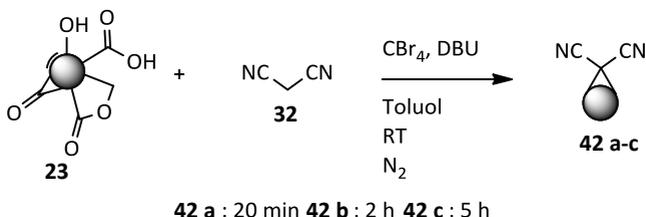


Abb. 49: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant **23** mit Malonodinitril (**32**).

Die erhaltenen Werte der Elementaranalyse (s. Tabelle 12) für die drei Verknüpfungsreaktionen zeigen in jedem Fall für **42 a-c** eine Erhöhung des Stickstoffanteils im Vergleich zum Ausgangsdiamanten **23**. Für **42 a** werden Stickstoffwerte von 3.05 %, für **42 b** 3.59 % und für **42 c** 3.45 % gemessen. Durch diese Ergebnisse der experimentellen Daten kann von einer erfolgreichen Immobilisierung gesprochen werden.

Bei der Auswertung der FT-IR-Spektren (s. Abb. 50) treten die starken Banden der Nitrile im erwarteten Bereich auf. Für **42 a** wird ein Signal bei 2181, für **42 b** bei 2187 und für **42 c** bei 2192 cm^{-1} detektiert. Weitere charakteristische Banden des Edukts **32** können für diese Immobilisierungsreaktion im „Finger-print“-Bereich beobachtet werden.

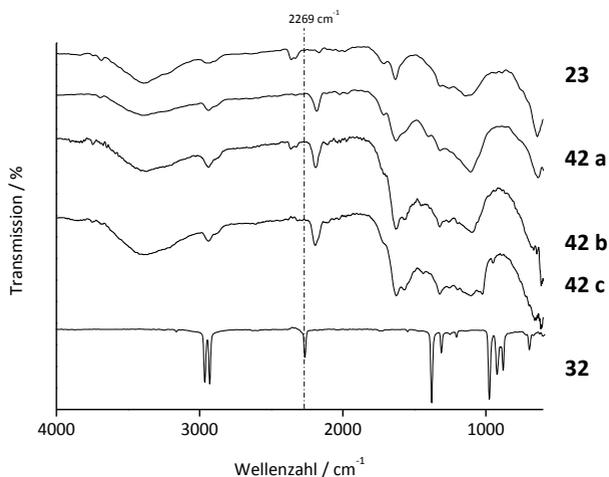


Abb. 50: FT-IR Spektren (ATR) des unbehandelten Nanodiamanten **23**, Malonsäuredinitril-funktionalisierten Nanodiamanten nach 20 min **42 a**, 2 h **42 b**, 5 h **42 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Aus den Daten der thermogravimetrischen Analyse wird für **42 a** ein Gewichtsverlust von 1.4 % erhalten und ergibt eine Belegung von 0.22 mmol g^{-1} . Mit einer Verlängerung der Reaktionszeit von 20 min auf zwei Stunden zeigt die Kurve der TGA einen erheblich größeren Massenverlust mit 4.0 % an. Daraus errechnet sich eine Oberflächenbelegung von 0.62 mmol g^{-1} für **42 b**. Bei weiterer Verlängerung auf fünf Stunden wird noch ein Anstieg auf 0.67 mmol g^{-1} für **42 c** beobachtet. Wie erwartet erreicht die Funktionalisierung des unbehandelten Nanodiamanten **23** mit dem Malononitril **32** die höchste Oberflächenbelegung innerhalb der Versuchsreihe. Durch den geringeren räumlichen Anspruch können mehr Moleküle auf der Oberfläche des Diamanten angebunden werden. Im Vergleich zu **37 a-c** werden die Erwartungen einer geringeren Belegung aufgrund der niedrigeren Anzahl an C=C-Doppelbindungen auf der Diamantoberfläche erfüllt.

Das Suspensionsverhalten dieser Proben **42 a-c** zeigt keinen wesentliche Unterschied zu den vorausgehenden Untersuchungen (s. Tabelle 12). In polaren Lösungsmitteln DMSO und Wasser wird jeweils eine kolloidale stabile Suspension erhalten (s. Tabelle 12).

Tabelle 12: Analytische Daten der Malonodinitril-funktionalisierten Diamanten **42 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
42 a	1.4	0.22	36	32 (6.09)
42 b	3.5	0.54	44	30 (6.41)
42 c	3.6	0.56	55	30 (6.36)

Diese ersten Versuche zur Funktionalisierung von Nanodiamanten mit Hilfe der Bingel-Hirsch-Reaktion zeigen, dass diese milde und effiziente Immobilisierungsreaktion ebenfalls für dieses Kohlenstoffnanomaterial eingesetzt werden kann. Mit dieser Modifikationsmethode der Diamantoberfläche können nach kurzer Zeit verschiedene organische Edukte mit hohen Oberflächenbelegungen angebunden werden. Mit Hilfe der Verwendung von 1,3-Indandion (**31**) kann gezeigt werden, dass sich die Anbindung nicht nur auf Diesterverbindungen als Reagenzien beschränkt, sondern allgemein mit C-H-aciden Verbindungen durchführbar ist. Die Ergebnisse zeigen in den meisten Fällen schon nach zwei Stunden eine hohe Belegung der Oberfläche auf. Beim Vergleich der Resultate der Funktionalisierung mittels der Bingel-Hirsch-Reaktion von unbehandeltem Nanodiamanten **23** mit thermisch behandeltem ND₇₅₀ **1** ergeben sich für die Oberflächenbelegungen von **38 - 42** für beide Ausgangsmaterialien relativ hohe Werte.

Bei Untersuchungen der Oberflächenstruktur wird aufgezeigt, dass an der Grenzfläche des unbehandelten Diamanten **23** hauptsächlich sauerstoffhaltige Gruppen enthalten sind.^[134] Aufgrund der geringeren Anzahl von C=C-Doppelbindungen, aber hohen Oberflächenbelegungen bei den Reaktionen muss es folglich zu Nebenreaktionen kommen, bei denen die Malonsäurederivate kovalent angebunden werden, aber keinen Cyclopropanring durch intramolekulare Cyclisierung bilden.

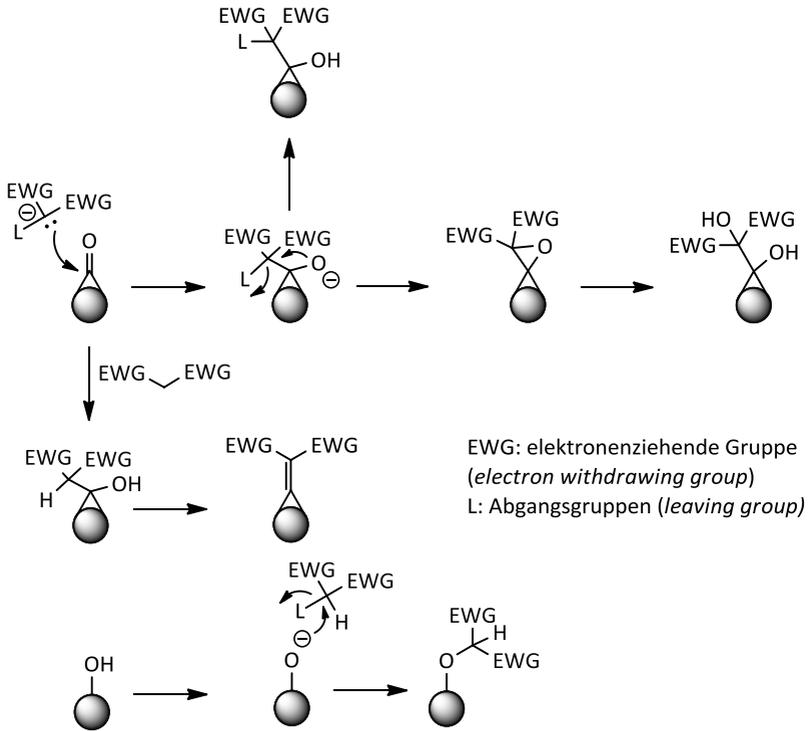


Abb. 51: Schematische Darstellung der Nebenreaktionen der Bingel-Hirsch-Reaktion.

Eine Adsorption der Malonsäurederivate kann aufgrund der sorgfältigen Produktreinigung und die Überprüfung der Überstände der einzelnen Waschvorgänge mittels Dünnschichtchromatographie ausgeschlossen werden. Eine mögliche Nebenreaktion verläuft über den nukleophilen Angriff des deprotonierten Malonsäurederivat auf C=O-Doppelbindungen der Oberflächen-Carbonylfunktionen. Diese Reaktionen können zu Epoxiden führen, welche nach wässriger Aufarbeitung zu Diolen umgesetzt werden (s. Abb. 51).

Eine weitere Möglichkeit ist der nukleophile Angriff der vorhandenen Hydroxylgruppen auf der Diamantoberfläche auf das eingesetzte Malonsäurederivat. Um die Reaktivität abschätzen zu können, werden strukturelle Vergleiche mit bekannten Verbindungen herangezogen. Für die Oberflächenstruktur des Nanodiamanten können aromatische graphenartige Bereiche mit angrenzenden sauerstoffterminierten Kohlenstoffatomen angenommen werden.^[38] Aufgrund dieser Hypothese kann angenommen werden, dass Allylalkohol- und Phenol-ähnliche Strukturen auf der Oberfläche des Diamanten vorhanden sind. Ein Vergleich der pK_s -Werte der konjugierten Säuren von Allylalkohol (15

in Wasser), Phenol (10 in Wasser) und der eingesetzten Base DBU (~12 in Wasser) zeigt, dass die Hydroxylgruppen von Allylkohol- und Phenol-Strukturen durch die Base DBU deprotoniert werden können und anschließend nukleophil das *in situ* erzeugte Brommalonat angreifen können. Durch den Angriff entsteht eine Etherbindung, die durch spätere wässrige Aufarbeitung wieder hydrolysiert werden können und somit den Abfall der Belegung nach längeren Reaktionszeiten erklären könnte.

3.2.4 Kontrollexperimente zur Untersuchung der Nebenreaktionen

Durch das Auftreten von Nebenreaktionen an der Diamantoberfläche mit unerwartet hohen Belegungswerten werden diesbezüglich Kontrollexperimente durchgeführt. Um Nebenreaktionen mit sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen nachzuweisen, werden Ausgangsmaterialien, die unterschiedlich stark thermisch behandelt werden, ausgewählt. Durch die Verwendung von ND₅₀₀ **24**, ND₆₀₀ **25** und ND₈₀₀ **26** kann der Gehalt von sauerstoffhaltigen Gruppen und die Ausdehnung der π -Bindungsareale des Substrates beeinflusst werden.^[36-38] Als Beispiel werden Aufnahmen eines TEM von ND₅₀₀ **24** gezeigt. Die Aufnahmen zeigen keine Anzeichen von graphitischem Material auf der Oberfläche. Dieser kann somit als Zwischenstufe für den unbehandelten Diamanten **23** und den thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** angesehen werden.

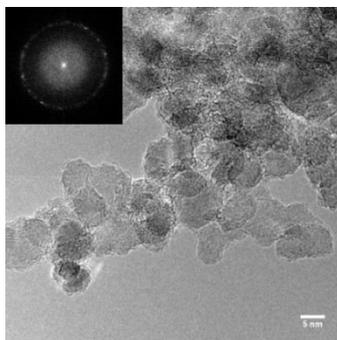


Abb. 52: TEM-Aufnahme des thermisch behandelten ND₅₀₀ **24**. Scale bar 5 nm (adaptiert mit Genehmigung aus Lit. [136], Copyright 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim).

3.2.4.1 Kontrollexperiment am Nanodiamant ND₅₀₀ **24**

Als Testsubstanz zur Anbindung an die Diamanten wurde Malononitril **32** (s. Abb. 53) ausgewählt, da es eine hohe Reaktivität aufweist (s. 3.2.2) und durch die intensiven Banden im IR-Spektrum einfach zu identifizieren ist. Zusätzlich kann noch die

Hauptteil

Elementaranalyse und der darin enthaltene Stickstoffwert genutzt werden, um eine evtl. Anbindung zu bestätigen.

Die Bedingungen für die Reaktionsdurchführungen wurden aus dem Standardprotokoll übernommen. Die Reaktionszeiten betragen wiederum 20 min, zwei und fünf Stunden.

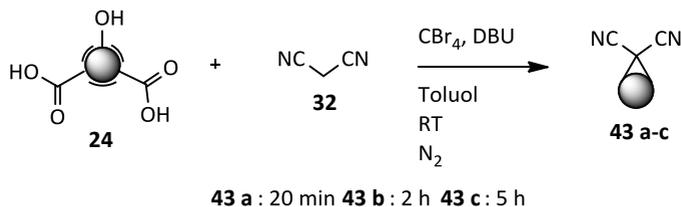


Abb. 53: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₅₀₀ **24** mit Malononitril (**32**).

Im Anschluss an die Reaktion wurden FT-IR-Spektren der Produktdiamanten **43 a-c** aufgenommen (s. Abb. 54). In jedem Spektrum können Nitrilbanden beobachtet werden und deuten auf eine Immobilisierung des Malonats **32** auf der Oberfläche des Diamanten hin. Für **43 a** wurden die C≡N-Valenzschwingung bei 2185 cm⁻¹, für **43 b** bei 2191 cm⁻¹ und für **43 c** bei 2192 cm⁻¹ detektiert.

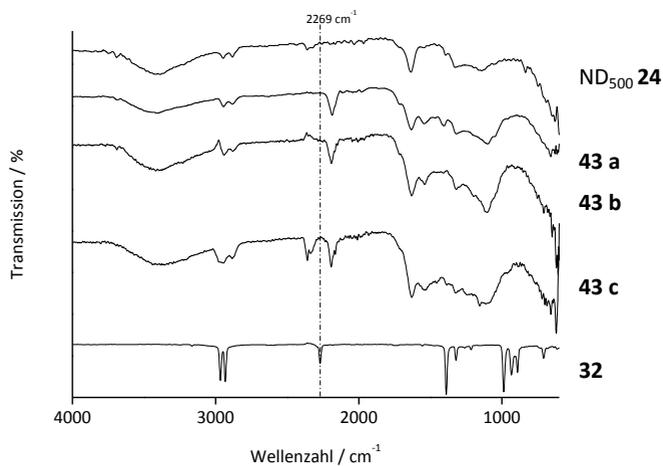


Abb. 54: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₅₀₀ **24**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisierten Nanodiamant nach 20 min **43 a**, 2 h **43 b**, 5 h **43 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Die Messung der Elementarzusammensetzung ergab für alle Umsetzungen eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes (s. Tabelle 13). Diese Ergebnisse wiesen ebenfalls auf eine erfolgreiche Verknüpfungsreaktion hin.

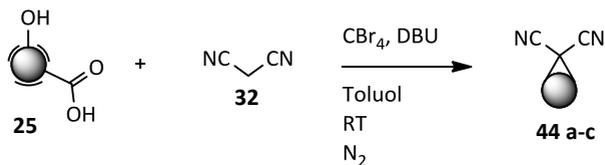
Zur genaueren Auswertung der Ergebnisse mussten die thermogravimetrischen Analysen begutachtet werden. Über diese können die Oberflächenbelegungen genau bestimmt und in Relation mit den vorherigen Ergebnissen gesetzt werden (vgl. Versuchsreihen **42 a-c** und **37 a-c**). In dieser Reaktionsfolge wird nach dem Erhitzen in Stickstoffatmosphäre für **43 a** eine Gewichtsabnahme von 1.5 % erhalten, welche einer Belegung von 0.23 mmol g^{-1} entspricht. Für **43 b** werden 2.0 % Massenverlust detektiert und somit eine Belegung von 0.31 mmol g^{-1} für die Anbindung ermittelt. Der höchste Funktionalisierungsgrad kann für **43 c** mit 0.44 mmol g^{-1} erreicht werden. Der Massenverlust liegt hier bei 2.9 %. Die Diskussion über die niedrigeren Oberflächenbelegungen im Vergleich zu **42 a-c** und **37 a-c** werden im folgenden Kapitel 3.2.4.2 geführt.

Tabelle 13: Analytische Daten der Malonodinitril-funktionalisierten Nanodiamanten **43 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
43 a	1.5	0.23	2.45	45	37 (7.59)
43 b	2.0	0.31	3.55	52	33 (7.24)
43 c	2.9	0.44	3.79	71	36 (6.87)

3.2.4.2 Kontrollexperiment am Nanodiamant ND₆₀₀ **25**

Nachfolgend wird die Anbindung von **32** an den thermisch behandelten Nanodiamanten ND₆₀₀ **25** aufgeführt. Diese Reaktionsreihe wurde analog zum Standardprotokoll für die Bingel-Hirsch-Reaktion am Diamanten durchgeführt.



44 a: 20 min **44 b:** 2 h **44 c:** 5 h

Abb. 55: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₆₀₀ **25** mit Malononitril (**32**).

Die Auswertung der Schwingungsspektren ergibt ebenfalls eine Immobilisierung von Malononitril (**32**) auf der Oberfläche des Diamanten, da die jeweiligen Banden der Nitrilgruppen detektierbar sind (**44 a**: 2186 cm^{-1} ; **44 b**: 2190 cm^{-1} ; **44 c**: 2188 cm^{-1}).

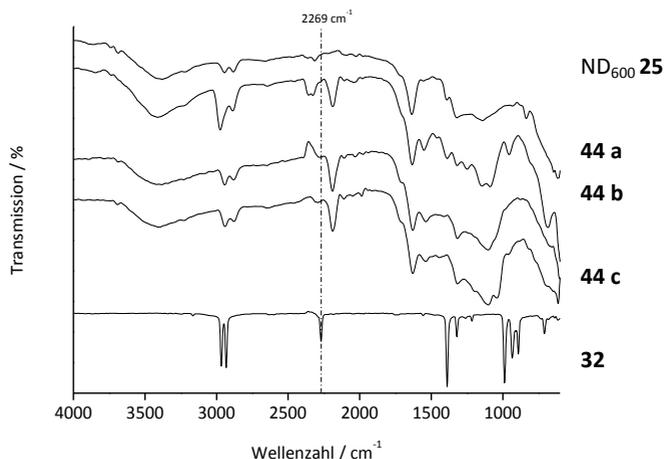


Abb. 56: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₆₀₀ **25**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisierten Nanodiamant nach 20 min **44 a**, 2 h **44 b**, 5 h **44 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Zur Unterstützung der aus den Schwingungsspektren gewonnenen Aussage kann die Analyse der Elementarzusammensetzung der Proben herangezogen werden. Bei jeder Probe **44 a-c** wird ein erheblicher Anstieg des prozentualen Stickstoffwertes (s. Tabelle 14) erhalten. Die Untersuchungen der Oberflächenbelegung deuten weiterhin auf eine Anbindung hin.

Tabelle 14: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **44 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) ($50\% \leq \text{nm}$)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
44 a	2.4	0.37	3.28	39	36 (6.67)
44 b	2.2	0.34	3.75	48	37 (6.71)
44 c	2.6	0.40	3.57	47	35 (7.55)

Die thermogravimetrischen Untersuchungen an **43 a-c** und **44 a-c** ergeben, dass die Oberflächenbelegung im Vergleich zu den ersten Untersuchungen (vgl. thermisch unbehandelte Nanodiamant **23** und ND₇₅₀ **1**, Tabelle 3 und Tabelle 13) absinken.

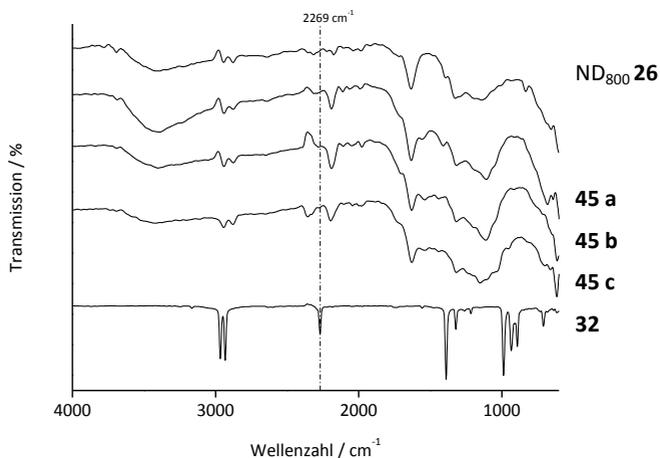


Abb. 58: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₈₀₀ 26, mit Malonsäuredinitril-funktionalisierten Nanodiamant nach 20 min **45 a**, 2 h **45 b**, 5 h **45 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Die Elementaranalysen der Produktdiamanten **45 a-c** bestätigen eine erfolgreiche Anbindung des Malononitrils (**32**). Der Stickstoffgehalt erhöht sich für **45 a** auf 3.17 %, für **45 b** auf 3.32 % und für **45 c** auf 3.20 %.

In der thermogravimetrischen Analyse können für **45 b** und **c** die höchsten Oberflächenbelegungen dieser Reaktionsfolge erhalten werden. Der Masseverlust steigt im Falle von **45 b** auf 2.6 % und die Oberflächenbelegung erreicht somit einen Wert von 0.41 mmol g⁻¹. Für **45 c** lässt sich eine konstante Höhe der Funktionalisierung finden (2.7 % Gewichtsabnahme; 0.42 mmol g⁻¹ Oberflächenbelegung). Die Werte für **45 a** fallen im Vergleich etwas niedriger aus (s. Tabelle 15).

Tabelle 15: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **45 a-c**.

	TGA Δm / %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Zetapotential ζ / mV (pH) in Wasser
45 a	2.3	0.37	3.17	40	19 (7.12)
45 b	2.6	0.41	3.32	52	24 (6.90)
45 c	2.7	0.42	3.20	65	27 (7.01)

Im Vergleich zu den Untersuchungen von **37 a-c** liegen die Oberflächenbelegungen für **45 a-c** niedriger. Dies steht mit den Aussagen von Qiao *et al.* im Einklang.^[37] Die

Graphitisierung des Diamanten beginnt mit kleinen Teilbereichen der Oberfläche und es werden begrenzte Fulleren-ähnliche Kappen ausgebildet. Diese C=C-Doppelbindungsstrukturen weisen dadurch eine starke Krümmung auf. Durch dieses Phänomen erreichen die graphitischen Teilbereiche des Diamanten eine erhöhte Reaktivität gegenüber Reaktionspartnern. Wird die Temperatur gesteigert, dehnen sich die einzelnen π -Bindungszonen immer weiter aus und verbinden sich miteinander. Wird die Temperatur schließlich auf 1400 °C erhöht, wandelt sich der Diamantkern zu Kohlenstoffnanowühlern mit konzentrischen Graphenlagen um. Die Ausbreitung der C=C-Doppelbindungsbereiche verläuft unter einer Abschwächung der Krümmung, welche die Reaktivität heruntersetzt. Unter Zuhilfenahme dieser Ergebnisse kann die niedrigere Oberflächenbelegung des Diamanten **45 a-c** im Vergleich zu **37 a-c** erklärt werden.

3.2.5 Kontrollexperimente zum Anbindungsmechanismus

In den letzten Kapiteln wurde die Bingel-Hirsch-Reaktion mit DBU als Base und CBr_4 als Bromierungsreagenz auf Nanodiamant untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Anbindung von unterschiedlichen Malonsäurederivaten **28 - 32** schon bei Raumtemperatur zu einer Immobilisierung führten. Anschließend konnte eine Abhängigkeit des Anbindungserfolgs von den vorliegenden Gruppen auf der Diamantoberfläche gefunden werden (s. Kapitel 3.2.4). Zur Untersuchung dieser Nebenreaktionen und dem Bindungsmechanismus werden im Folgenden unterschiedliche Reaktionsbedingungen eingesetzt. Nukleophiler Angriff seitens des einfach deprotonierten Malonsäurederivats an π -Bindungen oder Carbonylfunktionen kann auch ohne die vorherige Bildung eines Brommalonats erfolgen. Das Entfernen des Bromierungsreagenz CBr_4 aus der Reaktionsmischung erlaubt keine *in situ* Herstellung eines Brommalonats und somit keine folgende intramolekulare Cyclisierungsreaktion auf der Diamantoberfläche. Für diese Reaktionsfolgen wurden unbehandelter Nanodiamant **23** und thermisch behandelter Nanodiamant ND_{750} **1** eingesetzt. Die Synthesebedingungen wurden aus dem Standardprotokoll ohne Zufügen von CBr_4 übernommen. Eine Variation der Reaktionszeiten wurde auch bei diesen Untersuchungen durchgeführt.

3.2.5.1 Kontrollexperiment am thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** ohne Zugabe von CBr_4

Zunächst wurden die Reaktionen am unbehandelten Nanodiamant **23** durchgeführt. Für die Funktionalisierung wurde wie schon in den vorhergehenden Kapiteln das Malonsäurederivat **32** eingesetzt.

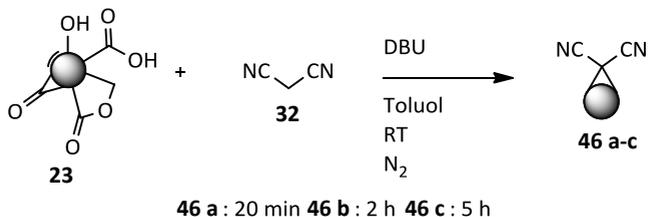


Abb. 59: Funktionalisierung von thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** mit Malononitril (**32**) ohne Zugabe von CBr_4 .

Nach der Reaktionsdurchführung und -aufarbeitung wurden von den Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **46 a-c** zur Untersuchung der Anbindung FT-IR-Spektren aufgenommen. In allen drei Fällen konnte bei der Aufnahme mit einem ATR-Kristall keine Bande der Nitrilgruppen detektiert werden. Um eine Anbindung auch geringer Mengen des Malononitrils (**32**) auszuschließen, wurden die Spektren unter Verwendung der Vakuumzelle erneut aufgenommen. In diesen Spektren kann die charakteristische Schwingung beobachtet werden und weist auf eine Verknüpfungsreaktion zwischen deprotoniertem Malonsäurederivat **32** und dem Diamanten **23** hin. Für **46 a** kann die Schwingung bei 2183 cm^{-1} , für **46 b** bei 2186 cm^{-1} und für **46 c** 2186 cm^{-1} (s. Abb. 60) beobachtet werden.

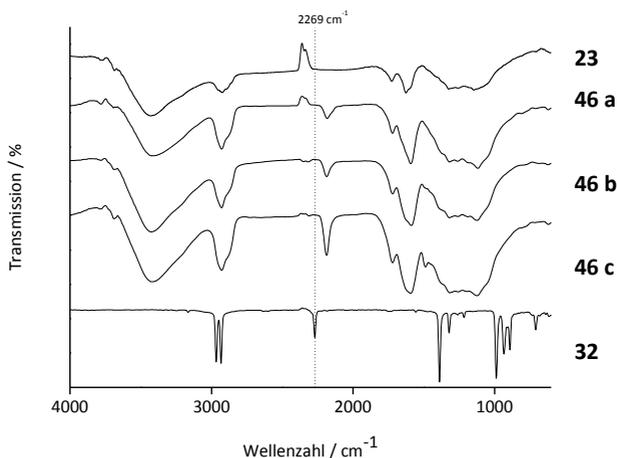


Abb. 60: FT-IR Spektren (Vakuum) des unbehandelten Nanodiamant **23**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant ohne Zugabe von CBr_4 nach 20 min **46 a**, 2 h **46 b**, 5 h **46 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Die Größenordnung der Anbindung wird mit Messungen der TGA analysiert. Bei der Betrachtung der Kurven zeigt sich ein wesentlich geringerer Masseverlust für die Diamanten **46 a-c**. Die Gewichtsabnahmen bewegen sich in einem Rahmen von 1.3 % für **46 a** (0.20 mmol g^{-1}) bis hin zu 1.6 % für **46 b** und **c** (0.25 mmol g^{-1}).

Die Elementaranalyse zeigt zusätzlich eine Erhöhung des prozentualen Stickstoffwertes. Weitere analytische Daten werden in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **46 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) ($50 \% \leq \text{nm}$)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
46 a	1.3	0.20	2.57	41	44 (6.62)
46 b	1.6	0.25	2.78	46	48 (6.35)
46 c	1.6	0.25	2.80	49	42 (6.88)

3.2.5.2 Kontrollexperiment am thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** ohne Zugabe von CBr₄

Die Untersuchungen am thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie für den unbehandelten Nanodiamant **23**, durchgeführt.

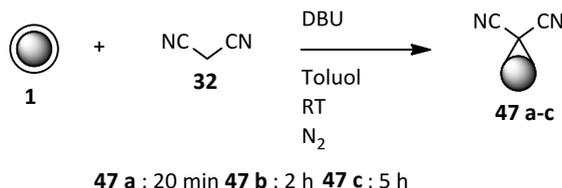


Abb. 61: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Malononitril (**32**) ohne Zugabe von CBr₄.

Nach Abschluss der Reaktion wurden die Schwingungsspektren der erhaltenen Diamanten **47 a-c** aufgenommen und interpretiert. Die Ergebnisse der IR-Spektren zeigen deutlich eine Anbindung von Malononitril (**32**) auf der thermisch behandelten Diamantoberfläche. Die Aufnahmen wurden wiederum mit der Vakuumzelle durchgeführt und intensive Nitrilbanden in den Schwingungsspektren konnten beobachtet werden. Die Valenzschwingung der Cyanogruppe tritt für **47 a** bei 2181 cm^{-1} auf. Für **47 b** und **c** sind diese bei 2184 bzw. 2186 cm^{-1} zu beobachten.

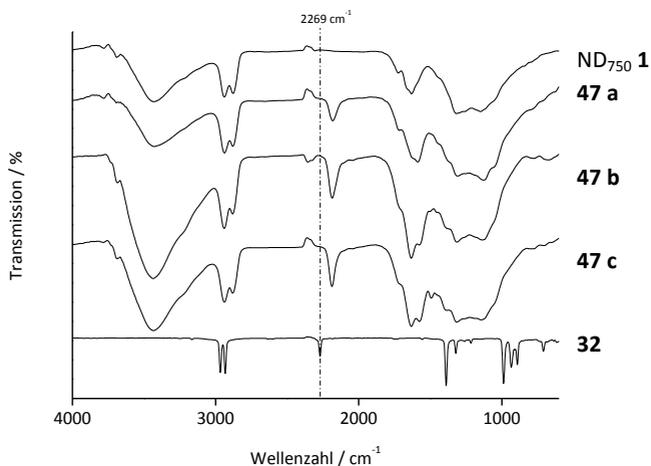


Abb. 62: FT-IR Spektren (Vakuum) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant ohne Zugabe von CBr₄ nach 20 min **47 a**, 2 h **47 b**, 5 h **47 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Die Oberflächenbelegungen wurden thermogravimetrisch analysiert und zeigen jeweils im Vergleich zu **46 a-c** einen erhöhten Masseverlust auf. Für die Verbindung **47 a** wird eine Gewichtsabnahme von 2.2 % (0.35 mmol g^{-1}) erhalten. Nach einer Verlängerung der Reaktionszeit nimmt der Gewichtsverlust ab. Mit 0.26 mmol g^{-1} und 0.28 mmol g^{-1} für **47 b** und **47 c** liegen die Oberflächenbelegungen etwas niedriger. Die Elementaranalysen bestätigen jedoch mit einem erhöhten Stickstoffgehalt die Anbindung von **32**.

Tabelle 17: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **47 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
47 a	2.2	0.35	2.61	39	40 (5.78)
47 b	1.7	0.26	2.75	45	45 (6.30)
47 c	1.8	0.28	2.68	44	45 (6.71)

Eine Verknüpfungsreaktion zwischen Diamantsubstrat und organischer Verbindung findet laut diesen Ergebnissen bei einer Reaktionsführung unter basischen Bedingungen auch ohne Zugabe von CBr₄ statt. Deprotonierung des Malonsäurederivates führt zum nukleophilen Angriff auf die reaktiven funktionellen Gruppen der Oberfläche. Durch den Einsatz von thermisch unbehandeltem Diamanten **23** und thermisch behandelten ND₇₅₀ **1**

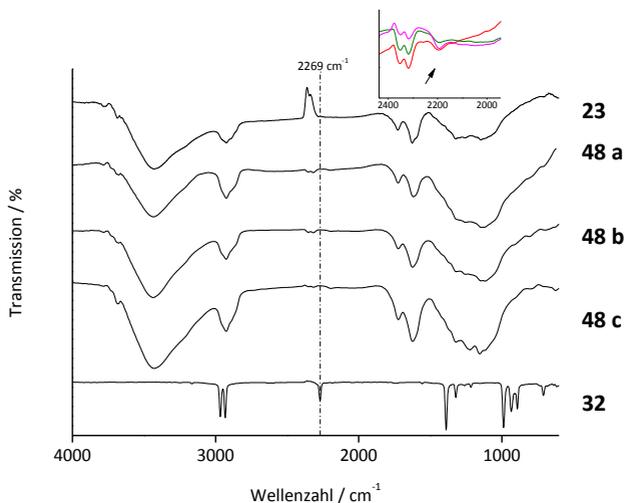


Abb. 64: FT-IR Spektren (Vakuum) vom unbehandelten Nanodiamant **23**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant ohne DBU nach 20 min **48 a** (rot), 2 h **48 b** (grün), 5 h **48 c** (magenta) und Malonsäuredinitril **32**.

In der nachfolgenden Analyse werden die thermogravimetrischen Kurven ausgewertet. Die Messungen des Gewichtsverlustes für **48 a-c** zeigen gegenüber dem Ausgangsdiamant **23** keine signifikante Erhöhung der Massenabnahme. Für den Diamanten **48 a** wird eine Massenabnahme von 0.7 % erhalten. Eine Umrechnung von diesem Wert mit der molaren Masse von Malononitril (**32**) ergibt eine Oberflächenbelegung von 0.10 mmol g^{-1} . Für die Diamanten **48 b** und **c** kann eine Abnahme des Gewichts von jeweils 0.5 % gemessen werden. Hieraus ergibt sich für beide Diamanten ein Belegungsgrad von 0.07 mmol g^{-1} . Die Elementaranalysen dieser Reaktionsfolge weisen auf keine Erhöhung des Stickstoffgehalts hin.

Tabelle 18: Analytische Daten der Produktdiamanten **48 a-c**.

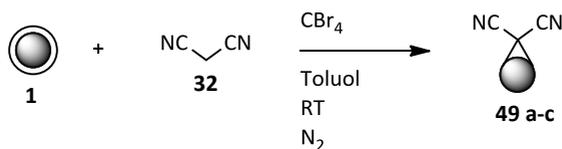
	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ Wasser
48 a	0.7	0.10	2.25	45	34 (6.32)
48 b	0.5	0.07	2.25	34	42 (5.04)
48 c	0.5	0.07	2.22	48	32 (7.01)

Diese Ergebnisse zeigen auf, dass die Anbindung an thermisch unbehandelten Diamanten **23** unter Ausschluss der Base zu einer extrem kleinen bzw. keiner Funktio-

nalisation der Oberfläche führt. Für den Verknüpfungsschritt ist eine vorausgehende Deprotonierung des Malonsäurederivates nötig.

3.2.5.4 Kontrollexperiment am thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** ohne Zugabe von DBU

In der folgenden Reaktionsserie wurde nun thermisch behandeltes Nanodiamant ND₇₅₀ **1** als Diamantmaterial eingesetzt. Unter Verwendung der standardisierten Reaktionsvorschrift wurde der Diamant ND₇₅₀ **1** ohne die Zugabe von DBU mit Tetrabrommethan und Malononitril (**32**) umgesetzt.



49 a : 20 min **49 b** : 2 h **49 c** : 5 h

Abb. 65: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Malononitril (**32**) ohne Zugabe von DBU.

Die IR-Aufnahmen zeigen in diesen Fällen eine eindeutige Nitrilbande in den jeweiligen Spektren. Die typische Schwingung zeigt sich für **49 a** bei 2194 cm⁻¹. Für den Produktdiamanten **49 b** wird die Bande bei 2192 cm⁻¹ erhalten. Bei der Verlängerung der Reaktionszeit auf fünf Stunden kann die Valenzschwingung für die C≡N-Dreifachbindung bei 2198 cm⁻¹ (**49 c**) detektiert werden.

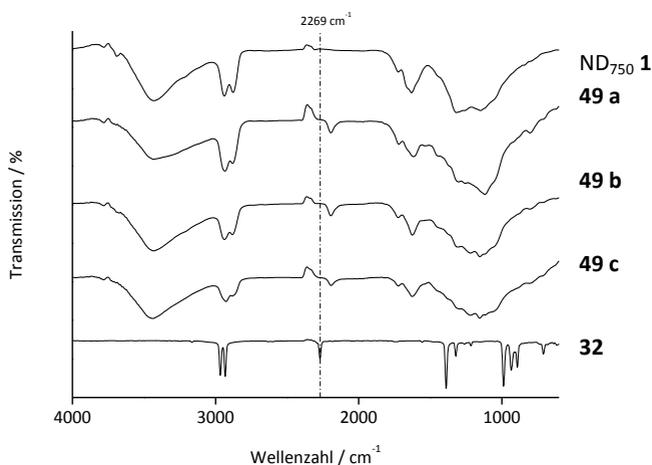


Abb. 66: FT-IR Spektren (Vakuum) vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant ohne Zugabe von DBU nach 20 min **49 a**, 2 h **49 b**, 5 h **49 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Im Gegensatz zum thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** zeigt sich in den thermogravimetrischen Analysen der Malononitril-funktionalisierten Diamanten **49 a-c** eine signifikante Erhöhung der Massenverluste. Die Werte liegen im Bereich von 1.5 % für **49 a** und 1.7 % für **49 b** und **c**. Aus diesen Gewichtsabnahmen können daraus die Oberflächenbelegungen von 0.23 mmol g⁻¹ für **49 a** bzw. 0.26 mmol g⁻¹ für **49 b** und **c** errechnet werden. Ebenfalls begründen die Daten der Elementaranalyse eine Anbindung des Malonsäurederivats an der Oberfläche. Die Werte des Stickstoffs sind in allen drei Fällen erhöht.

Tabelle 19: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **49 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
49 a	1.5	0.23	2.61	38	31 (7.32)
49 b	1.7	0.26	2.42	36	34 (6.71)
49 c	1.7	0.26	2.51	33	48 (6.37)

Die erhaltenen Resultate der oben aufgeführten Untersuchungsmethoden zeigen eine Immobilisierung von **32** auf der Oberfläche vom thermisch behandelten Diamanten ND₇₅₀ **1**.

Voraussetzung für einen nucleophilen Angriff des Malonsäurederivats auf die Oberfläche des Diamanten ist eine Deprotonierung der C-H aciden Gruppen. Aufgrund des Fehlens einer Base in der Reaktionsmischung muss folglich der Diamant selbst für den Ablauf der Reaktion verantwortlich sein. Es müssen also Gruppen vorhanden sein, die eine gewisse Basizität aufweisen und als Protonenakzeptoren wirken. Fuente *et al.* konnte gestützt auf theoretische Untersuchungen zeigen, dass sauerstoffhaltige Kohlenstoffmaterialien solche Strukturen besitzen.^[137] Durch die Detonations-synthese sind bekanntlich unterschiedliche funktionelle Gruppen auf der Oberfläche vorhanden.^[134] Forschungen zur Aufklärung der Oberflächenstruktur ergeben, dass es sich hierbei um Carboxy-, Hydroxy-, Ether-, Ester- und Carbonylstrukturen handelt.^[134] Ebenso können, besonders nach thermischer Behandlung des Materials, aromatische Strukturen gefunden werden.^[38] Diese Befunde können strukturell mit den Annahmen von Fuente *et al.* verglichen werden, welche Pyrone als stabile basische Zentren beinhalten (s. Abb. 67).^[137]

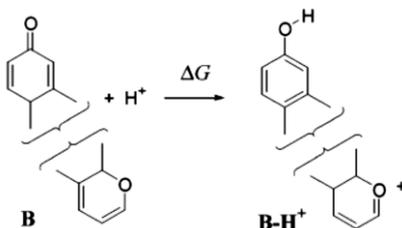


Abb. 67: Schematische Darstellung der basischen Reaktion von Pyronstrukturen auf der Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien (adaptiert mit Genehmigung von Lit. [137], Copyright 2003 American Chemical Society).

In den Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der pK_s -Wert abhängig von der Ausdehnung des aromatischen Systems des Pyronderivats ist. Die Säurekonstante der konjugierten Säure nimmt je nach Größe des aromatischen Systems einen Wert zwischen 4 - 13 an.^[137] Malononitril (**32**) besitzt im wässrigen Medium einen pK_s -Wert von 11 und kann zumindest zum Teil deprotoniert werden und nukleophil oder nach dem Mechanismus der Bingel-Hirsch-Reaktion reagieren.^[138]

Durch die Forschungsergebnisse zur Stabilität der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen^[35] (s. Kapitel 3.2.4) kann angenommen werden, dass die Ether- und Ketogruppen bei der thermischen Vorbehandlung bei 750 °C des Diamanten noch nicht desorbieren und in Kombination mit den bereits gebildeten Graphen-ähnlichen Strukturen Pyronderivate bilden können. Diese Oberflächenstruktur des Diamanten deckt sich mit den Ergebnissen von Fuente *et al.*^[137] Folglich kann angenommen werden, dass Pyrone während dem Graphitisieren des Diamanten auf der Oberfläche gebildet werden und für ein basisches Verhalten des Diamanten verantwortlich sind. Die Effizienz der Reaktion ohne Zugabe von

einer Base ist aber dennoch nicht so groß wie bei der standardisierten Bingel-Hirsch-Reaktion.

Tabelle 20: Vergleich der Effizienz nach zwei Stunden Reaktionszeit von funktionalisiertem Nanodiamant **37 b** unter Standardbedingungen und **49 b** ohne Zugabe von DBU.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)
37 b	4.6	0.72	3.44
49 b	1.7	0.26	2.42

3.2.5.5 Kontrollexperiment am thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** ohne Zugabe von CBr_4 und DBU

Weitergehende Untersuchungen wurden in Abwesenheit des Bromierungsreagenzes CBr_4 und der Base DBU durchgeführt. Diese Serie von Reaktionen soll zeigen, ob die Anbindung von Malonsäurederivaten auch ohne jegliche Zugabe von weiteren Reagenzien am Nanodiamanten funktioniert. Als Derivat wurde wiederum Malononitril (**32**), aufgrund der einfachen Detektierbarkeit ausgewählt. Angewendet wurde dieses Verfahren am thermisch unbehandelten Nanodiamanten **23** und thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**. Begonnen wird mit dem Ausgangsmaterial **23**.

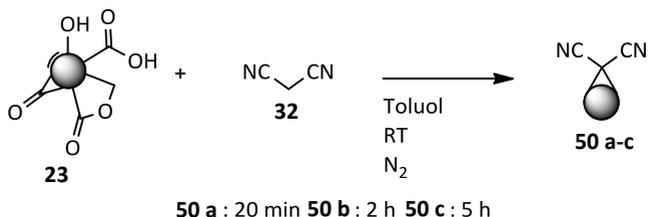


Abb. 68: Funktionalisierung vom thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** mit Malononitril (**32**) ohne Zugabe von CBr_4 und DBU.

Intensive Valenzschwingungen für die Nitrilgruppen des verwendeten Derivats **32** können in den aufgenommenen Spektren der Produkte **50 a-c** nicht beobachtet werden. Erst nach einer Reaktionsdauer von fünf Stunden kann eine gerade nachweisbare Abnahme der Transmission gefunden werden, welche im Bereich für $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppen liegt. Durch diesen Befund kann hier von keiner Immobilisierung des Malonsäurederivats **32** ausgegangen werden.

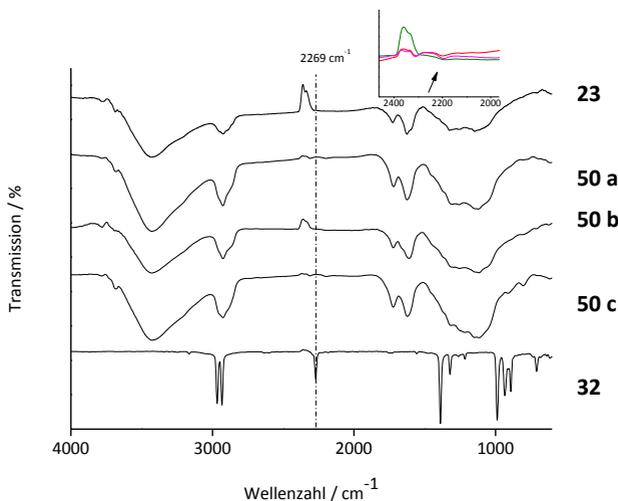


Abb. 69: FT-IR Spektren (Vakuum) vom unbehandelten Nanodiamant **23**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant ohne CBr_4 und DBU nach 20 min **50 a** (rot), 2 h **50 b** (grün), 5 h **50 c** (magenta) und Malonsäuredinitril (**32**).

Die TGA-Messungen zeigen eine leichte Erhöhung des Masseverlustes auf. Diese Gewichtsreduzierung wird aber aufgrund der fehlenden Schwingung für die Nitrilbanden nicht in eine Oberflächenbelegung umgerechnet (s. Tabelle 21). Die Elementaranalysen der Verbindungen **50 a-c** weisen ebenfalls auf das Scheitern der Verknüpfungsreaktion hin. Die Stickstoffwerte steigen in keinem der drei Fälle an. Eine Erklärung für den erhöhten Massenverlust könnte eine Adsorption von polaren Lösungsmitteln während der Aufreinigung auf der Diamantoberfläche sein. Die Lösungsmittelmoleküle könnten über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen des thermisch unbehandelten Nanodiamant **23** an der Oberfläche angebunden werden.

Tabelle 21: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **50 a-c**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
50 a	0.9	/	2.32	47	51 (5.15)
50 b	1.0	/	2.42	34	49 (5.32)
50 c	1.5	/	2.30	48	47 (5.35)

Bei der Reaktionsführung ohne DBU und Tetrabrommethan findet keine Funktionalisierung der Oberfläche statt. Ohne den Schritt der Deprotonierung des Malon-

säurederivates wird kein Nukleophil gebildet, welches in einer anschließenden Reaktion den Diamanten angreifen kann und somit eine Verknüpfung darstellt.

3.2.5.6 Kontrollexperiment am thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** ohne Zugabe von CBr₄ und DBU

Für den thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** wurde ebenfalls eine Reaktionsfolge mit **32** als einziges Reagenz durchgeführt. Hiermit soll das basische Verhalten (s. oben) überprüft werden. Ohne die Zugabe von Tetrabrommethan kann auch keine intramolekulare Cyclisierung stattfinden. Für eine Anbindung an den Diamanten kommt nur ein nukleophiler Angriff seitens des deprotonierten Malononitrils (**32**) in Frage.

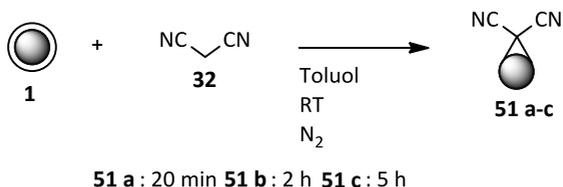


Abb. 70: Funktionalisierung von thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** mit Malononitril (**32**) ohne Zugabe von CBr₄ und DBU.

Für diesen Fall treten in den IR-Spektren nach den Reaktionen Schwingungen für die Nitrilgruppe auf. Eine Anbindung an den Diamanten ND₇₅₀ **1** kann ohne Zugabe von Base und Bromierungsreagenz beobachtet werden. In den einzelnen Fällen kann für **51 a** eine Bande bei 2190 cm⁻¹, für **51 b** bei 2188 cm⁻¹ und für **51 c** bei 2190 cm⁻¹ detektiert werden.

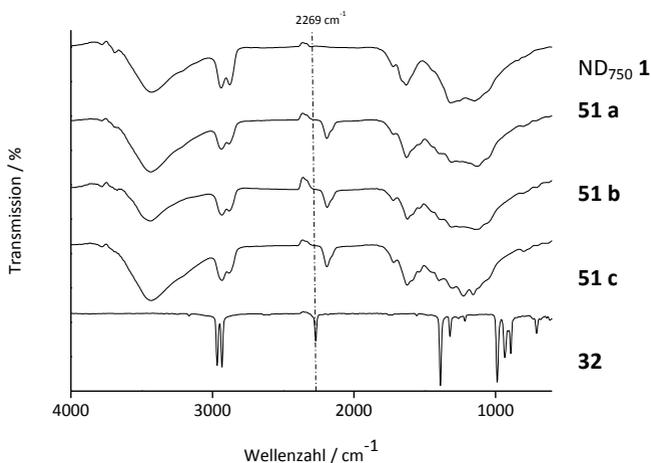


Abb. 71: FT-IR Spektren (Vakuum) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ 1, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant ohne CBr₄ und DBU nach 20 min **51 a**, 2 h ND **51 b**, 5 h **51 c** und Malonsäuredinitril (**32**).

Die Berechnungen für die Oberflächenbelegung der Produktdiamanten **51 a-c** ergeben im Vergleich zur Standardreaktion (s. Diamanten **37 a-c**) nur noch sehr geringe Oberflächenbelegungen. Nach den Messungen der TGA werden Gewichtsabnahmen zwischen 1.3 und 1.6 % (s. Tabelle 22) gemessen. Hieraus können Oberflächenbelegungen zwischen 0.20 und 0.25 mmol g⁻¹ berechnet werden. Des Weiteren lassen sich erhöhte Stickstoffwerte in den Elementaranalysen messen.

Tabelle 22: Analytische Daten der Malononitril-funktionalisierten Nanodiamanten **51 a-c**.

	TGA Δm / %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	N in % (EA)
51 a	1.6	0.25	2.71
51 b	1.3	0.20	2.93
51 c	1.6	0.25	2.83

Die Anbindung von **32** an einen thermisch behandelten Diamanten ND₇₅₀ 1 ohne Zugabe von weiteren Reagenzien zur Reaktionsmischung bestätigen die Annahmen, dass auf der Oberfläche des Diamantmaterials basische Gruppen vorhanden sind. Diese können Malononitril (**32**) deprotonieren und damit zu einem nukleophilen Angriff auf die π-Bindungsareale oder den verbleibenden Carbonylgruppen führen. Bei dieser Serie von Reaktionen kann durch das fehlende Bromierungsreagenz kein Ringschluss erfolgen. Als

Folge daraus werden auf der Oberfläche keine Cyclopropanringe gebildet, sondern es wird nur eine C-C-Verknüpfung zwischen Diamant und Funktionalität aufgebaut.

3.2.6 Kontrollexperiment zur Basizität des Nanodiamanten

Die vorausgehenden Experimente am Diamanten haben aufgezeigt, dass Reaktionen ohne Zugabe von Base zur Reaktionsmischung stattfinden. Somit sollten Deprotonierungen der Malonsäurederivate nicht stattfinden und zu einem nukleophilen Angriff dieser Spezies auf die Diamantoberfläche führen. Speziell der thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** zeigt ein solches Verhalten (s. Kapitel 3.2.5). Dieser weist offensichtlich Gruppen auf, welche unter diesen Bedingungen basisch reagieren und eine Anbindung herbeiführen. Zur Kontrolle dieser gezeigten Basizität und daraus resultierender Oberflächenbelegung wurde ein Experiment zur Blockierung solcher basischen Oberflächengruppen durchgeführt. Um die Basizität des Diamanten zu unterdrücken wurde die Mischung mit Trifluoressigsäure (TFA) vor Zugabe des Malonsäurederivats **32** angesäuert und anschließend die Ergebnisse ausgewertet. Für dieses Experiment wurde ND₇₅₀ **1** vor Zugabe von **32** mit TFA für 20 Minuten gerührt.

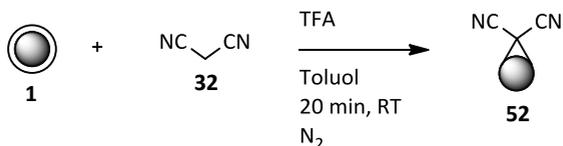


Abb. 72: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit Malononitril (**32**) unter Zugabe von TFA.

Das erhaltene Schwingungsspektrum, gemessen mit der Vakuumzelle, zeigt im üblichen Bereich für Nitrilbanden keine Anzeichen für eine Funktionalisierung. Im Vergleich dazu wird nochmals das Spektrum des unter Standardbedingungen funktionalisierten Nanodiamant **37 a** gezeigt. In diesem Schwingungsspektrum ist eindeutig die Valenzschwingung der Nitrilgruppen zu beobachten. Die Zunahme der Intensitäten bei 1313 cm⁻¹ kann der Säure TFA zugeordnet werden. Diese Bande wird durch die C-F-Valenzschwingung und die Carboxylbande der adsorbierten TFA-Moleküle auf der Oberfläche verursacht.

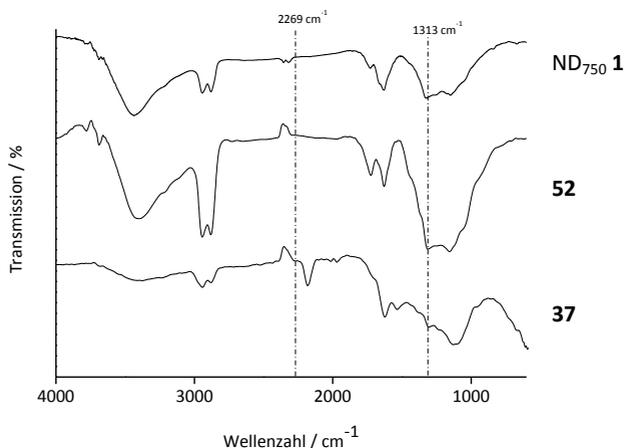


Abb. 73: FT-IR Spektren (Vakuum) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, mit Malonsäuredinitril-funktionalisiertem Nanodiamant mit TFA für 20 min **52** und Standardreaktion für 20 min **37**.

In den FT-IR-Spektren von **52** sind keine Valenzschwingungen für Nitrilgruppen zu beobachten und folglich sollte sich auch der Stickstoffgehalt in der Elementaranalyse nicht erhöhen. Die Messung ergibt einen Wert von 2.43 %, welcher im Bereich des Ausgangsdiamanten ND₇₅₀ **1** liegt. Die thermogravimetrische Analyse des Produktes **52** weist hingegen eine starke Gewichtsabnahme von 2.6 % auf. Dieser Wert wird aufgrund von fehlenden Nitrilbanden im Schwingungsspektrum nicht auf eine Oberflächenbelegung umgerechnet. Dieser Masseverlust kann durch adsorbierte TFA verursacht werden, die auch im IR-Spektrum detektiert wird (s. Abb. 73). Durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen protoniertem Diamant und deprotonierter Säure als Gegenion ist eine Adsorption nicht zu vermeiden.

Tabelle 23: Analytische Daten des TFA behandelten Nanodiamanten **52**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
52 a	2.6	/	2.43	39	50 (5.21)

Dieses Kontrollexperiment zur Basizität des Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** bestätigt die Annahmen zur Deprotonierung des Malonsäurederivates durch Oberflächenstrukturen des Diamanten. Solche basischen Verbindungen können mit Hilfe der Berechnungen von Fuente *et al.* als Pyronstrukturen angesehen werden.^[137] Durch Protonierung der

funktionellen Oberflächengruppen kann keine Reaktion, die mit der Knoevenagel-Reaktion vergleichbar ist, stattfinden.

3.2.7 Kontrollexperiment zu Reaktionszeiten und Partikelgröße der Bingel-Hirsch-Reaktion

Zur Bestätigung der kurzen Reaktionszeiten für eine maximale Anbindung der organischen Verbindungen wurde als Langzeitexperiment die Funktionalisierung von ND₇₅₀ **1** mit dem Malonsäurederivat **30** als Kontrolle durchgeführt.

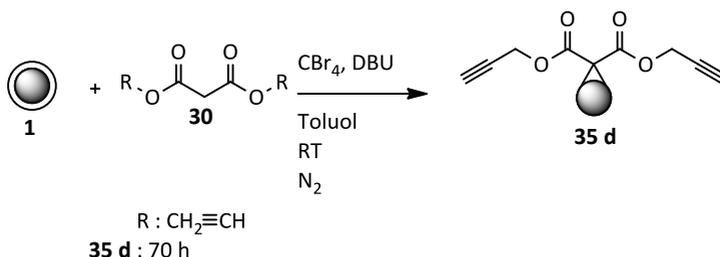


Abb. 74: Reaktionsschema des Langzeitexperiments.

In diesem Fall wurde die Reaktionsdauer auf 70 Stunden ausgeweitet, um eine komplette Absättigung der Oberfläche zu gewährleisten. Für vergleichbare Ergebnisse wurde die Synthese unter denselben Bedingungen wie in Kapitel 3.2 durchgeführt. Der erhaltene Produktdiamant **35 d** zeigt nach der Reaktion ähnliche Werte für die Teilchengröße und ein identisches FT-IR-Spektrum, wie es für **35 a-c** erhalten wird. Aus diesem Grund wird das Schwingungsspektrum in diesem Rahmen nicht mehr genauer aufgeführt und besprochen. Die thermogravimetrische Analyse von **35 d** weist auch nach der Langzeitreaktion keinen signifikanten Anstieg des Gewichtsverlusts auf. Gemessen wurde für **35 d** ein Masseverlust von 5.2 %, der einer Oberflächenbelegung von 0.29 mmol g⁻¹ entspricht (vgl. **35 a**: 0.28 mmol g⁻¹). Dies zeigt, dass sich die Menge des angebondenen Malonats **35 d** auch nach längeren Reaktionszeiten nicht steigern lässt und die Reaktion wie oben erwähnt bereits nach sehr kurzen Reaktionszeiten abgeschlossen ist.

Die Teilchengrößen nach der Funktionalisierung bewegen sich in einer ähnlichen Größenordnung wie es für die Ausgangsdiamanten **23** und ND₇₅₀ **1** der Fall ist. Somit findet keine Agglomeration der Partikel während der Reaktion statt. Die Umsetzung führte aber auch nicht zu einer Verkleinerung der Agglomerate. Um eine Verkleinerung der Partikelgröße, im besten Fall bis hin zu Primärpartikeln zu erreichen, wurde parallel zur Reaktionsführung Ultraschall eingesetzt. Mit dem Aufbruch der Aggregate sollte sich eine höhere Oberflächenbelegung einstellen, weil das Volumen/Oberflächen-Verhältnis

ansteigt. Eingesetzt für diese Untersuchungen wurde das Diglycolmalonat **29**, da es durch die räumlich anspruchsvollen Reste eine zusätzliche sterische Stabilisierung hervorrufen sollte und die Stabilisierung der deagglomerierten Teilchen verbessert.^[28] Bei gegenseitiger Annäherung der Partikel wird die Beweglichkeit der Funktionalisierung eingeengt und deformiert die organische Hülle. Das System erfährt dadurch eine Verminderung der Freiheitsgrade und somit eine Entropieerniedrigung (Entropiestabilisierung). Dies führt zu repulsiven Kräften zwischen den einzelnen Nanopartikeln, welche die kleineren Partikelgrößen stabilisieren. Zur Erforschung des Einflusses dieser Kolloidstabilisierungsmethode und der mechanischen Deagglomeration wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe eines Ultraschallbads, max. Leistung von 80 W, beschallt. Nach Abschluss dieser Reaktion wurde eine weitere Variante mit einem sog. Ultraschallhorn, max. Ausgangsleistung 450 W, durchgeführt. Um eine Vergleichbarkeit zu den vorherigen Funktionalisierungsreaktionen zu erhalten, wurden analoge Reaktionsbedingungen eingesetzt und während der gesamten Reaktionsdauer mit Ultraschall behandelt. Eine gesonderte Behandlung während der Aufarbeitung der Produktdiamanten fand nicht statt. Die Reaktionszeiten wurden auf 20 Minuten beschränkt, da sich in den vorherigen Versuchen (s. oben) die Oberflächenbelegung durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer nicht mehr weiter erhöht hat.

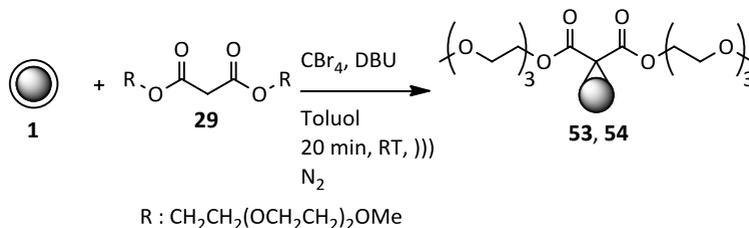


Abb. 75: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit **29** im Ultraschallbad (**53**) und am Ultraschallhorn (**54**).

Im Nachfolgenden wird das Schwingungsspektrum des Ausgangsmaterials und der funktionalisierten Diamanten **34 a** und **53** abgebildet, um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu erhalten. Bei Betrachtung der Infrarotspektren des Ultraschall-behandelten Nanodiamanten **53** fällt ins Auge, dass die Intensität der Banden gegenüber der Standardreaktion nach 20 Minuten deutlich angestiegen ist. Die breite Bande der O-H-Deformationschwingung von Wasser überdeckt in diesem Fall zum Teil die Carbonylbande der Estergruppen. Diese kann nur noch als Schulter bei 1714 cm⁻¹ wahrgenommen werden. Einen merklichen Beweis für die Anbindung gibt die starke Bande für die C-O-Valenzschwingung der Ethergruppen bei 1105 cm⁻¹, welche sich auch im geringeren Maße unter den Standardbedingungen zeigt.

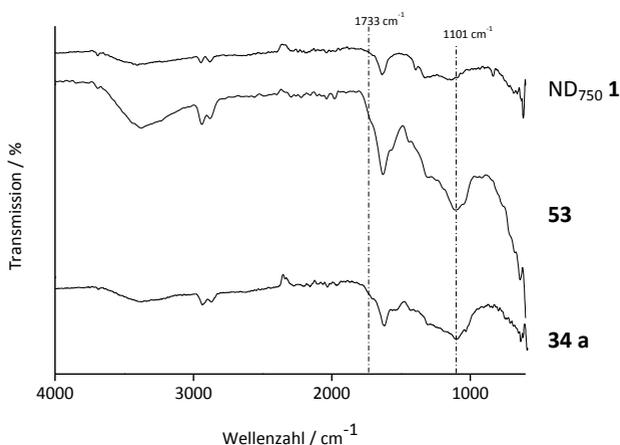


Abb. 76: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, Diglycolmalonat-funktionalisiertem Nanodiamant nach 20 min **53** in einem Ultraschallbad und funktionalisierten Diamant **34 a** unter Standardbedingungen nach 20 min.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Behandlung mit Ultraschall während der Reaktion einen Einfluss auf die Partikelgröße und Oberflächenbelegung ergeben hat, muss die thermogravimetrische Analyse und die Teilchengrößemessung herangezogen werden (s. Tabelle 24). Die Auswertung der TGA ergibt einen Masseverlust von 3.7 %. Diese Gewichtsabnahme entspricht einer Oberflächenbelegung von 0.09 mmol g⁻¹. Werden die Werte mit der Standardreaktion für **34 a** (0.09 mmol g⁻¹) verglichen, kann keine Erhöhung der Anbindung von **29** festgestellt werden. Die 50 % Werte der Größen der Partikel im Dispersionsmedium DMSO ergeben einen Durchmesser von 43 nm. Diese Daten weichen nicht von **34 a** ab. Ebenfalls ergibt sich kein signifikanter Unterschied durch einen Wechsel des Dispersionsmediums zu Wasser.

Tabelle 24: Analytische Daten der Funktionalisierung von ND₇₅₀ **1** mit **29** unter Ultraschallbehandlung zum Produktdiamant **53**.

	TGA Δm / %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Teilchengröße (H ₂ O) (50 % ≤ nm)	Zetapotential ζ / mV (pH) in Wasser
53	3.7	0.09	43	32	52 (7.64)
34 a	3.4	0.09	44	38	27 (7.64)

Diese Reaktionsführung führt folglich zu keiner Erhöhung der Oberflächenbelegung und auch nicht zu einer weiteren Deagglomeration der Diamantpartikel.

Im nächsten Abschnitt wird der Einsatz eines Hochleistungsultraschallhorns beschrieben. Hierfür wurde der suspendierte Nanodiamant nach Zugabe der organischen Edukte mit einem Ultraschallhorn unter denselben Bedingungen für 20 Minuten beschallt. Als Malonsäurederivat wird **29** verwendet.

Das Schwingungsspektrum (s. Abb. 77) des Produktdiamanten **54** zeigt wie schon das Spektrum des Standarddiamanten **34 a** die für diese Funktionalisierungsreaktion zu erwartenden Banden des Diglycolmalonats **29**. Die Carbonylbande wird durch die breite Bande bei 1635 cm^{-1} (Deformationsschwingung von Wasser) überlagert und kann nicht beobachtet werden. Die geringe Transmission bei 1106 cm^{-1} zeigt aber das Vorhandensein von C-O-Gruppen auf der Oberfläche an. Durch diese Ähnlichkeit des IR-Spektrums wird eine erfolgreiche Modifikation der Oberfläche während der Behandlung mit dem Ultraschallhorn angenommen.

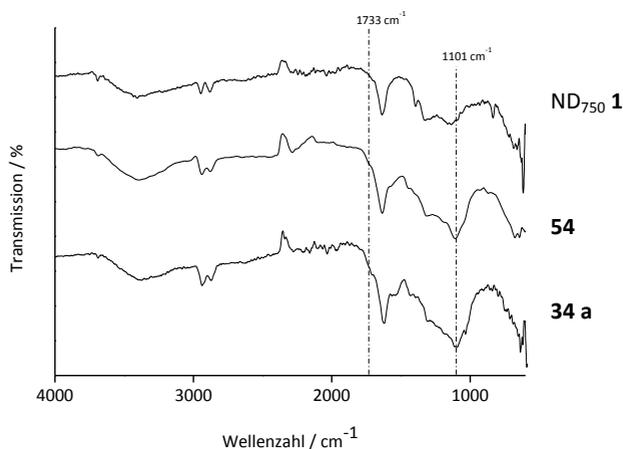


Abb. 77: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, funktionalisiertem Nanodiamant nach 20 min **54** unter Verwendung eines Ultraschallhorns, 20 min **34 a** unter Standardbedingungen.

Bei der Auswertung der Reaktion ergibt sich für die Bestimmung der Oberflächenbelegung, dass sich wie im vorherigen Fall (s. Nanodiamant **53**) keine Erhöhung der Belegung eingestellt hat. Die Masseverlustkurve beschreibt einen Abfall von 3.3 %. Die Anbindung des Malonats **29** stagniert mit 0.08 mmol g^{-1} auf dem Niveau der vorherigen Reaktionen (**34 a** und **53**). Ähnliche Ergebnis können nach Betrachtung der Kolloidgröße in beiden Medien DMSO und Wasser gezogen werden. Es stellt sich keine Verkleinerung der Partikelgröße ein (vgl. Tabelle 25).

Tabelle 25: Analytische Daten der Funktionalisierung von ND₇₅₀ **1** mit **29** am Ultraschallhorn.

	TGA Δm / %	Oberflächenbelegung in mmol g ⁻¹	Teilchengröße (DMSO) (50 % ≤ nm)	Teilchengröße (H ₂ O) (50 % ≤ nm)	Zetapotential ζ / mV (pH) in Wasser
54	3.3	0.08	43	63	39 (6.77)
34 a	3.4	0.09	44	38	27 (6.73)

Diese Resultate der Experimente signalisieren, dass einfaches Rühren während der Reaktion unter den Bingel-Hirsch-Bedingungen bereits zur maximalen Oberflächenbelegung und kleinsten Teilchengröße führt und nicht mehr durch eine Ultraschallbehandlung verbessert werden kann.

3.3 Bingel-Hirsch-Reaktion zur Anbindung von Sacchariden

In den vorherigen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass die Bingel-Hirsch-Reaktion zur Funktionalisierung von Diamant geeignet ist. In diesem Abschnitt wird diese Verknüpfungsreaktion zur Immobilisierung von Zuckermolekülen eingesetzt. Durch die Verwendung von Dialkinmalonat (**30**) wurden C≡C-Dreifachbindungen auf der Oberfläche des Diamanten eingeführt, die zur weiteren Funktionalisierung genutzt werden können.

Die Kohlenstoff-Dreifachbindung kann für eine 1,3-dipolare [2+3]-Cycloaddition mit Aziden genutzt werden.^[139] Die sogenannte Huisgen Reaktion weist unter thermischer Reaktionsführung keine Regioselektivität auf und führt zu einem Gemisch aus 1,4 und 1,5-disubstituierte-1,2,3-Triazolen. Durch die Einführung einer Kupfer-katalysierten Variante von Sharpless und Meldal können selektiv 1,4-disubstituierte-1,2,3-Triazole synthetisiert werden.^[131,140] Bedingt durch die Bindung des Kupfers am endständigen Alkin und anschließender Koordination des Azids als weiteren Liganden, wird eine Vorpositionierung der Reaktionspartner erzeugt. Eine konzertierte [2+3]-Cycloaddition mit angebindenem Cu(I)-Katalysator ist laut DFT-Berechnungen energetisch ungünstiger als die stufenweise Ringbildung des Triazols.^[131] Neueste Untersuchungen sprechen von einem Mechanismus mit zweifacher Koordination der Cu(I)-Spezies an die Alkinbindung.^[141] DFT Studien von Rodionov *et al.* stützen diese These und lassen Vermutungen auf eine Wechselwirkung der π-Bindungen mit einem zweiten Kupferkomplex zu.^[142] Diese Hypothese wurde von Worrel *et al.* mit Isotopenexperimenten nachgewiesen.^[141] Durch den Einsatz von isotopenreinen Cu⁶³-Katalysatoren konnte eine Anreicherung des Isotops in den isolierten Komplexen massen-spektrometrisch gemessen werden. Hierdurch wird ein Mechanismus unter Einbeziehung von zwei Kupfer(I)komplexen postuliert (s. Abb. 78).

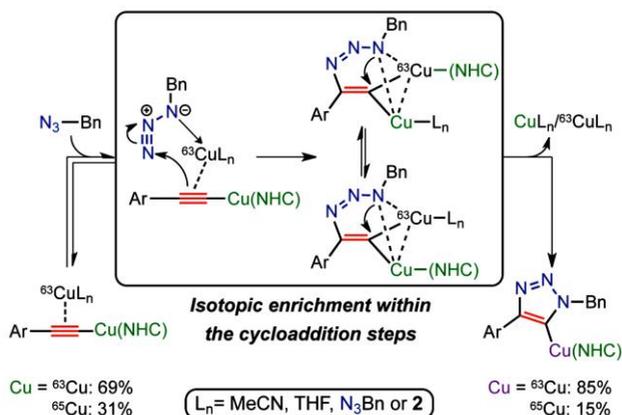


Abb. 78: Schema des Katalyse Mechanismus der Cu(I)-katalysierten Click Reaktion (adaptiert von Lit. [141], mit Genehmigung von American Association for the Advancement of Science (AAAS)).

Diese Art der weiteren Funktionalisierung der Diamantoberfläche wurde schon von T. Meinhardt eingesetzt und lieferte gute Ergebnisse.^[108] Ein weiterer Vorteil dieser Synthesemethode sind die unterschiedlichen Verknüpfungsvarianten. Zum einen lässt sich das Alkin **30** direkt mit einer Azid Verbindung umsetzen und wird im Folgeschritt über die Bingel-Hirsch-Reaktion an den Diamanten gebunden. Eine zweite Variante ist die vorherige Anbindung des Malonsäurederivates **30** am Diamanten und anschließende Durchführung der Click-Reaktion an fester Phase. Diese Methode würde die Zahl der Reaktionsschritte verkürzen und die Aufarbeitung des Produktes erheblich vereinfachen. Einfache Wasch- und Zentrifugationszyklen erlauben eine schnelle Isolation des Produktes. In den folgenden Experimenten werden beide Verfahren auf ihre Effektivität getestet.

Für diese Anbindungsuntersuchungen wurden Derivate der D-Mannose (**13**) und des D-Glucosamins (**55**) eingesetzt. Für die literaturbekannte Synthese des Azid-Bausteins **58** wurde im ersten Schritt eine Acetylierung der Hydroxylgruppen durchgeführt.^[143] Das Anbringen der Acetylenschutzgruppen wirkt möglichen Nebenreaktionen entgegen. Die säurekatalysierte Umsetzung von D-(+)-Mannose (**13**) mit Essigsäureanhydrid wurde bei 0 °C durchgeführt. Als Katalysator wurde Schwefelsäure eingesetzt. Bei dieser Reaktionsführung konnte eine Ausbeute von 75 % des α -Anomers **56** erhalten werden. Im Anschluss an die Acetylierung wurde eine funktionelle Gruppe am C₁-Kohlenstoff für die Einführung der benötigten Azid-Gruppe angebunden.^[145] Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, wurde als Lewissäure Bortrifluorid verwendet. Als Nukleophil bei dieser Reaktion fungierte 2-Bromethanol, welches unter Stickstoffatmosphäre in Dichlormethan eingesetzt wurde. Das erhaltene Produkt **57** konnte durch Extraktion und

Hauptteil

Umkristallisation in 50 % Ausbeute erhalten werden. Anschließend folgte eine Substitution des Bromids durch Natriumazid. Die Durchführung der Reaktion erfolgte in DMF. Dies erforderte die Verwendung eines Phasentransferkatalysators zur Solvatisierung des Natriumazids.^[145] Nach Aufreinigung konnte das Produkt **58** in 70 %iger Ausbeute erhalten werden.

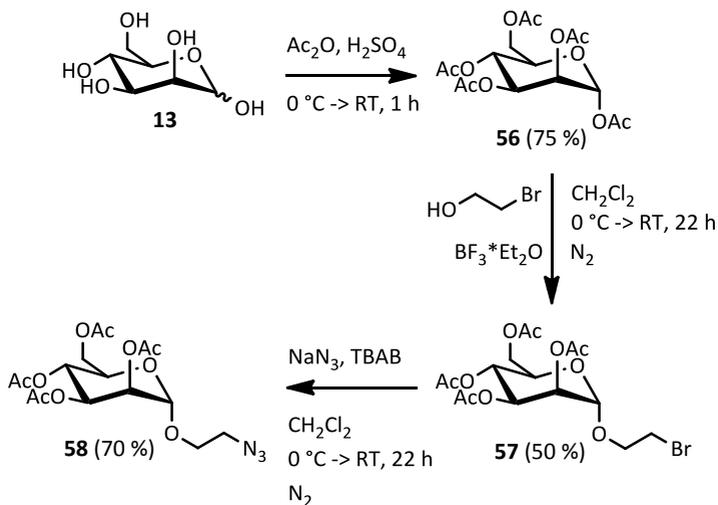


Abb. 79: Synthese des Azidmannosid **58**.

Mit der Synthese des Azidmannosids **58** kann nachfolgend eine Verknüpfung zwischen dem Alkinmalonat **30** und dem neuartigen Mannosebausteins **58** mit Hilfe der Click-Reaktion erfolgen.

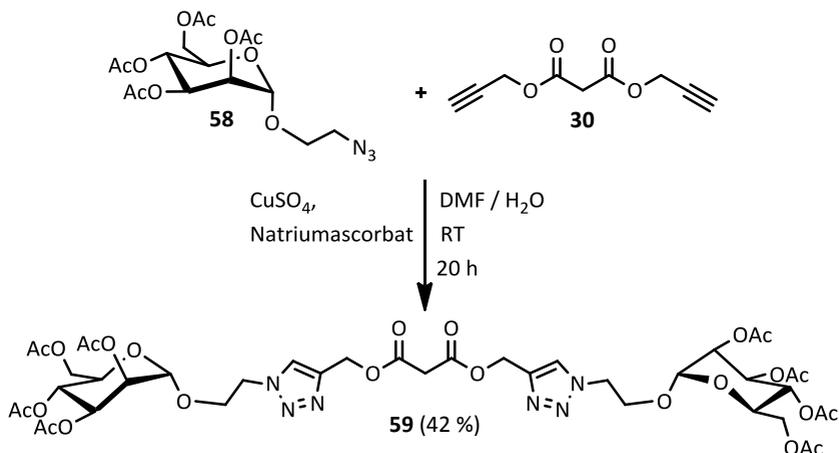


Abb. 80: Synthese des Malonsäurederivats **59**.

Zur Vermeidung von Produktgemischen wurde die Variante der Click-Reaktion unter einer Kupfer(I)-Katalyse durchgeführt.^[131] Als Metallverbindung wurde Kupfer(II)sulfat eingesetzt, welches *in situ* mit Natriumascorbat zur Spezies mit der Oxidationsstufe +1 reduziert wurde. Bei der Synthese wurde **58** zu **30** in einem Verhältnis von 2.5:1 eingesetzt, um eine beidseitige Cycloaddition zu erzielen. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte das Produkt **59** mit einer Ausbeute von 42 % erhalten werden. Nach der Verknüpfung zum Malonat **59** konnte ein Mannosederivat erhalten werden, welches durch den Einbau eines Malonsäurebausteins CH-acide Stellen bereitstellt. Diese deprotonierbaren Methyleinheit kann für die Bingel-Hirsch-Reaktion genutzt werden und zur Einführung von Mannose auf der Oberfläche des Diamanten dienen.

3.3.1.1 Anbindung von **59** an thermisch behandelten Diamanten ND₇₅₀ **1** mittels Bingel-Hirsch-Reaktion

Die Reaktionsbedingungen für die Anbindung von **59** an den thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** wurden nach den Bedingungen unter Kapitel 3.2 gewählt. Die Reaktionszeit wurde nach den gewonnenen Erkenntnissen der Testreaktionen mit zwei Stunden gewählt. Zur Entfernung der Schutzgruppen wurden die Bedingungen nach Zemplén angewendet.^[117] Als Nukleophil fungierte Natriummethanolat in methanolischer Lösung. Nach einer Reaktionsdauer von 20 Stunden wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet und das erhaltene Produkt analysiert.

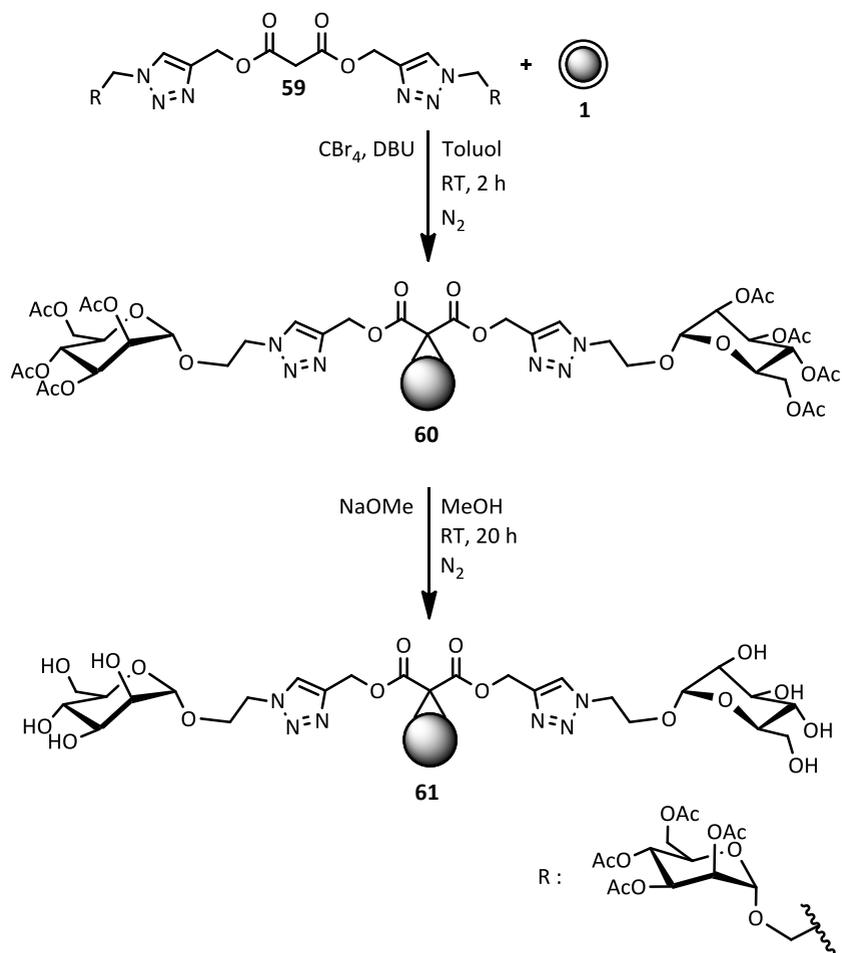


Abb. 81: Funktionalisierung vom thermisch behandelten Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit **59** unter Standardbedingungen der Bingel-Hirsch-Reaktion nach zwei Stunden.

Nach Abschluss der Diamantreaktion wurden zur Analyse der Verknüpfung Infrarotspektren aufgenommen. Die vorhandenen Triazolringe besitzen keine charakteristische Bande im IR-Spektrum und können deshalb nicht direkt nachgewiesen werden. Relevant zur Bestätigung einer Funktionalisierung sind in diesem Fall die Carbonylbanden des Malonsäureesters und der Acetylschutzgruppen. Im Schwingungsspektrum des Produktdiamanten **60** zeigt sich nach erfolgter Reaktion eine intensive Bande bei 1743 cm^{-1} , welche den Estergruppen im organischen Molekül **59**

entspricht. Des Weiteren kann die charakteristische Bande der C-O-Valenzschwingung für Acetylgruppen bei 1232 cm^{-1} detektiert werden. Die C-O-C-Valenzschwingung verursacht eine intensive Schwingung bei 1089 cm^{-1} . Aufgrund dieser Ergebnisse kann von einer erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden. Nach der Entfernung der Acetyl-schutzgruppen kann eine Abnahme der Intensität der C=O-Valenzschwingung im FT-IR-Spektrum von **61** beobachtet werden. Bei 1718 cm^{-1} wird nur noch eine kleine Schulter der Estergruppen des Malonats erhalten, welche im Ausgangsdiamanten ND₇₅₀ **1** nicht detektiert werden kann. Die Banden für die C-O-Gruppen der Schutzgruppen werden nach der Entschützungsreaktion nicht mehr detektiert. Das Signal der C-O-C-Gruppen der Zuckerbausteins kann bei 1120 cm^{-1} weiterhin detektiert werden (s. Abb. 82).

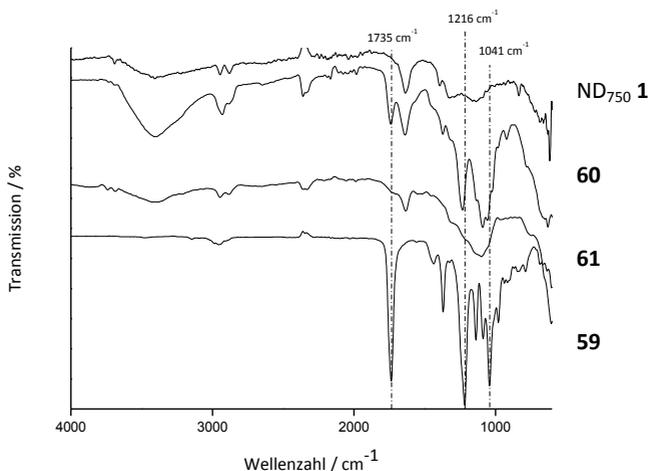


Abb. 82: FT-IR Spektren (ATR) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1**, funktionalisiertem Nanodiamant nach 20 min **60**, nach Entschützungs der Acetylschutzgruppen **61** und der organischen Ausgangsverbindung **59**.

Untersuchungen der Elementarzusammensetzung der Probe **60** zeigen ebenfalls ein positives Ergebnis. Der Stickstoffwert erfährt durch die Anbindung der Triazolringe eine leichte Erhöhung im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial ND₇₅₀ **1**. Nach Abschluss der Synthese kann ein Gehalt von 2.58 % gemessen werden. Zusätzlich kann mittels der TGA Messungen ein erhöhter Masseverlust detektiert werden. Im üblichen Temperaturbereich für Abspaltungen von immobilisierten Gruppen zwischen 120 – 500 °C setzt eine Gewichtsabnahme von 6.8 % ein. Eine Umrechnung von diesem Wert ergibt eine Oberflächenbelegung von 0.08 mmol g^{-1} . Nach der Entschützung kann mit Hilfe der analytischen Daten von **61** weiterhin von einer gelungenen Reaktionsführung ausgegangen werden. Der Verlust der von acht Acetylschutzgruppen pro funktionelle

Gruppe führt zu einer erheblichen Reduktion der Masse der Immobilisierung. Bei der thermogravimetrischen Analyse von **61** zeigt sich dies in einem signifikanten Rückgang des Gewichtsverlustes auf 1.9 %. Durch die geringere molare Masse des organischen Restes ergibt sich hierfür eine Belegung von 0.03 mmol g^{-1} . Dieser Wert nimmt im Vergleich zur Vorstufe **60** ab. Der Wert des Stickstoffgehalts stellt zwar immer noch eine Erhöhung gegenüber ND₇₅₀ **1** dar, sinkt aber gegenüber **60** auf 2.45 % ab. Die geringere Oberflächenbelegung und der niedrigere Stickstoffgehalt von **61** im Vergleich zu **60** könnten durch Abspaltung von größeren Resten als die Acetylschutzgruppen hervorgerufen werden. Ein nukleophiler Angriff des Methanolanions an den Carbonylkohlenstoffatomen der Malonsäureestergruppen würde zur Abspaltung des Triazolrings und von mehreren Mannoseeinheiten führen. Dies könnte die geringere Oberflächenbelegung und das Absinken des Stickstoffgehalts erklären. Die Teilchengrößen in Wasser lassen Rückschlüsse auf angebundene Mannoseeinheiten zu. Durch die freien Hydroxylgruppen der Mannose können verstärkt Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Diamantoberfläche und dem Lösungsmittel Wasser aufgebaut werden, welches zu einer Zunahme des hydrodynamischen Radius führt. Die 50 % Werte der Partikelgrößemessungen von **61** steigen durch die größere Hydrathülle nach der Reaktion an.

Tabelle 26: Analytische Daten der Verbindungen **60** und **61**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
60	6.8	0.08	2.58	56	38 (5.46)
61	1.9	0.03	2.45	89	50 (5.21)

Die erhaltenen Daten weisen auf eine erfolgreiche Anbindung des Mannosederivats **59** an der Oberfläche des Diamanten hin. Durch die räumliche Ausdehnung der Zuckerreste können aufgrund der Ergebnisse aus Kapitel 3.2.7 keine hohen Belegungsgrade erwartet werden. Die TGA Messungen der funktionalisierten Diamanten **60** und **61** bestätigen diese Resultate mit geringen Oberflächenbelegung von 0.08 mmol g^{-1} bzw. 0.03 mmol g^{-1} (s. Tabelle 26).

3.3.1.2 Anbindung von Glucosaminderivat **70** an Nanodiamant ND₇₅₀ **1**

Eine Erweiterung dieser Immobilisierung von bimannosylierten Malonsäurederivaten stellt die einseitige Click-Reaktion dar. Die Anbindung von Azidglucosamin **62** an nur eine C \equiv C-Dreifachbindung des Alkinmalonats **30** führt zu einem System, das noch eine weitere Bindungsstelle bereithält. Diese verbleibende funktionelle Gruppe könnte z.B. mit

Fluoreszenzfarbstoffen verknüpft werden, um den Diamant in biologischen Anwendungen als Marker einzusetzen. Als Ausgangssubstanz für die Synthese eines solchen unsymmetrischen Malonsäurederivats wurde D-Glucosaminhydrochlorid (**63**) verwendet. Durch die folgende Reaktionsführung konnte gezielt die β -Verbindung der Pentaacetylglucosamin **64** hergestellt und weiter umgesetzt werden.

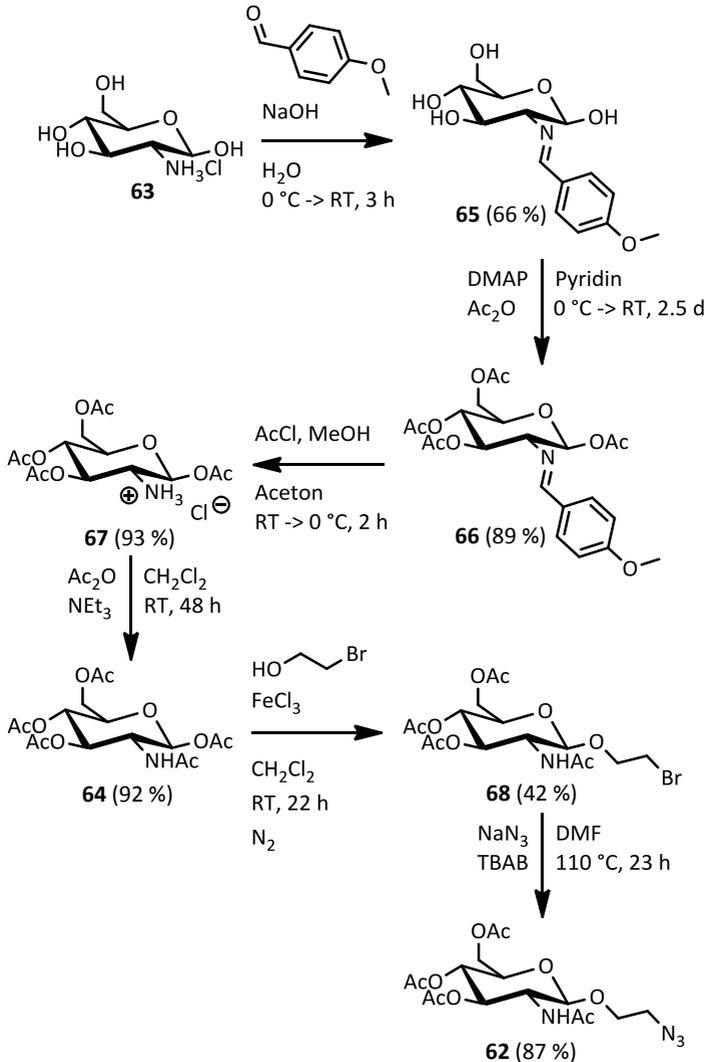


Abb. 83: Synthese des Glucosaminderivat **62**.

Die Umsetzung von **63** (s. Abb. 83) mit 4-Methoxybenzaldehyd führte über eine Iminbildung zur Anknüpfung eines sterisch anspruchsvollen Rests am Stickstoff des Saccharids **65**, welcher die Bildung des α -Anomers energetisch ungünstig werden lässt. Somit wird eine 1,2-*trans*-Konfiguration bevorzugt.^[146] Die Synthese wurde unter basischen Bedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach Umkristallisation des ausgefallenen Feststoffes konnte das Produkt in 66 %iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen der vorhandenen Hydroxylgruppen wurden diese mit Acetylgruppen geschützt. Als elektrophile Spezies für diese Standardreaktion wurde Essigsäureanhydrid benutzt. Katalytisch wurde die Hilfsbase DMAP als Nukleophil für die Veresterung der Alkoholgruppen eingesetzt.^[147] Durch den Einsatz des *Steglich*-Katalysators konnten die sterisch anspruchsvollen sekundären Hydroxylgruppen über ein reaktives Amid als Intermediat zum stabileren Ester in einer Ausbeute von 89 % umgesetzt werden.^[146] Im Anschluss an die Bildung des Tetraacetylglucosamins **66** wurde das Imin durch *in situ* Generierung von Salzsäure aus Acetylchlorid in Methanol gespalten.^[146] Das farblose Produkt **67** wurde durch Filtration aus der Reaktionsmischung extrahiert und kann mit einer Ausbeute von 93 % erhalten werden. Mit Hilfe von Triethylamin konnte die Ammoniumgruppe von **67** deprotoniert werden und im Anschluss eine Acetylierung der freien Amingruppe mit Essigsäureanhydrid durchgeführt werden.^[146] Eine weitere katalytische Aktivierung war bei dieser Umsetzung nicht notwendig. Die Ausbeute für **64** betrug 92 %. Zur Glycosylierung am C₁ des pentaacetylierten Glucosamins **64** wurde in dieser Reaktionsfolge wasserfreies Eisen(III)chlorid als Lewisäure eingesetzt.^[148] Die Verwendung der schwachen Lewisäure BF₃ führte zu keiner bzw. nur ungenügend hoher Ausbeute. Die Koordination des Eisens an den anomeren Carbonylsauerstoff verstärkt die Elektrophilie von C₁ und aktiviert die Acetat-Abgangsgruppe.^[148] Ein intramolekularer Angriff der Acetylgruppe am C₂-Kohlenstoff führt zur Bildung eines fünfgliedrigen Heterozyklus, Oxazolin, der einen möglichen Angriff zur Bildung des kinetischen bevorzugten α -Anomers blockiert. Der eingesetzte Alkohol 2-Bromethanol greift nukleophil am anomeren Kohlenstoff an und **68** wurde in 42 %iger Ausbeute erhalten. Das eingeführte Bromatom im Aglycon dient als Abgangsgruppe in einer weiteren nukleophilen Reaktion. Um eine spätere Verknüpfung mit dem Dialkinmalonat **30** herstellen zu können, wurde das Bromid mit Azid ausgetauscht.^[151] In einer S_N2-Reaktion mit Phasentransferkatalysator TBAB wurde das gewünschte Azid **62** synthetisiert.

Mit Hilfe der Click-Reaktion konnte bei einem verwendeten Überschuss von **30** eine einseitige Funktionalisierung durchgeführt werden. Für diese Synthese wurde ein Verhältnis von 3:1 des Alkins **30** zum Azid **62** eingesetzt. Für diesen Ansatz wurde der Katalysator mit dem Edukt **30** im Lösungsmittelgemisch aus DMF und demin. Wasser gelöst und im Anschluss **62**, gelöst in einem Gemisch aus DMF und demin. Wasser

langsam zu getropft. Bei Verwendung eines Überschusses an **30** in der Kupplung mit **62** konnte das Produkt **70** bezogen auf **62** in 19 %iger Ausbeute erhalten werden.

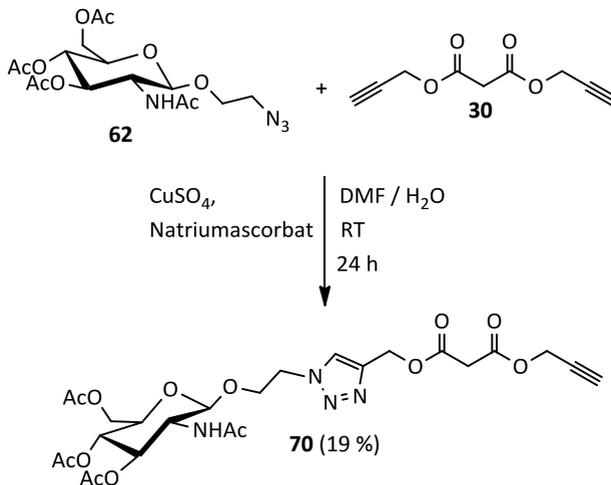


Abb. 84: Synthese von **70**.

Das Malonsäurederivat **70** konnte anschließend mit Hilfe der Bingel-Hirsch-Reaktion zur Funktionalisierung des Diamanten ND_{750} **1** eingesetzt werden. Für die Anbindung wurden die Bedingungen aus den Testreaktionen (s. Kapitel 3.2) benutzt. Das Glucosamin-derivat **70** wurde mit Tetrabrommethan und DBU für zwei Stunden unter Stickstoffatmosphäre in Toluol umgesetzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die üblichen Waschzyklen zur Aufreinigung des funktionalisierten Diamantmaterials **71** verwendet.

Nachdem die Immobilisierung des geschützten Glucosaminderivates **70** am Diamanten durchgeführt wurde, folgte die Entschützung der Hydroxylgruppen. Für diese Reaktion wurde wiederum Natriummethanolat als Reagenz verwendet. Nach dem Rühren der Reaktionsmischung für 20 Stunden bei Raumtemperatur wurde der funktionalisierte Diamant **72** isoliert und analysiert.

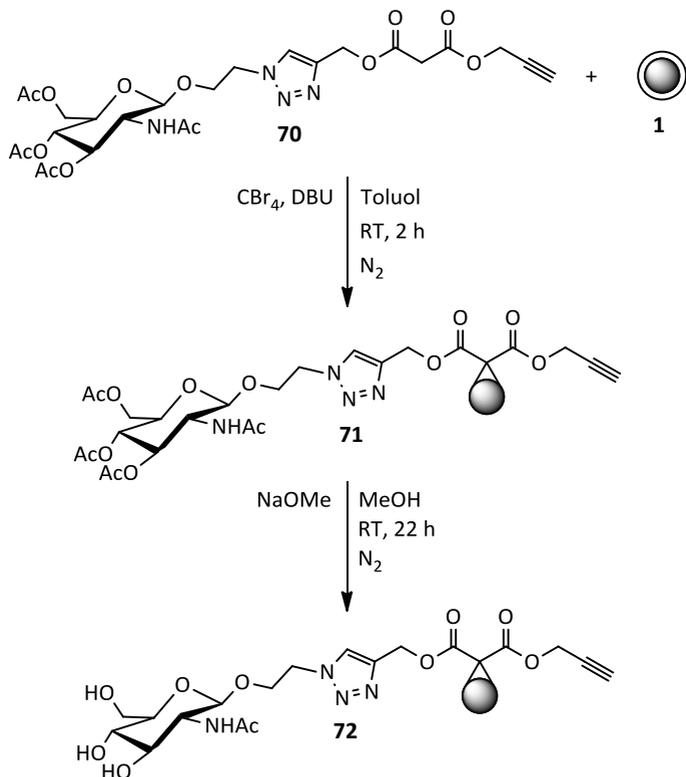


Abb. 85: Funktionalisierung von Nanodiamant ND_{750} **1** mit **70**.

Aufgrund der Acetyl- und Estergruppen, die in **70** enthalten sind, sollte eine Intensitätssteigerung der Valenzschwingung der Carbonylgruppen detektierbar sein. Ebenso sollten die aus den Ether- und Estergruppen stammende C-O- und C-O-C-Gruppen ein signifikantes Signal zeigen. Die Alkinbande im Edukt **70** kann als weiterer Beweis für die Anbindung herangezogen werden. Bei der Betrachtung der FT-IR-Spektren von **71** im Anschluss an die Reaktion am Diamanten, kann von einer erfolgreichen Immobilisierung ausgegangen werden. Die Auswertung des Spektrums (s. Abb. 86) ergibt, dass eine entsprechende Bande der Carbonylgruppen bei 1741 cm^{-1} vorhanden ist. Des Weiteren werden intensive Schwingungen der C-O- und C-O-C-Gruppen bei 1236 und 1049 cm^{-1} beobachtet. Die wichtigste Bande in diesem Spektrum ist die Bande der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung des verbliebenen Alkinrestes. Ein entsprechendes schwaches Signal wird bei 2123 cm^{-1} aufgenommen. Die IR-Daten des entschützten Konjugats **72** werden ebenfalls in Abb. 86 gezeigt. Die Intensität der Carbonylbande nimmt verhältnismäßig ab und wird nur noch als schwache Bande im Spektrum auf Grund der Estergruppen des

Malonsäurederivats bei 1727 cm^{-1} beobachtet. Die Schwingung der C-O-C-Bande des Glucosamins kann bei 1051 cm^{-1} weiterhin detektiert werden. Die schwache Alkinbande kann in diesem IR-Spektrum jedoch nicht beobachtet werden.

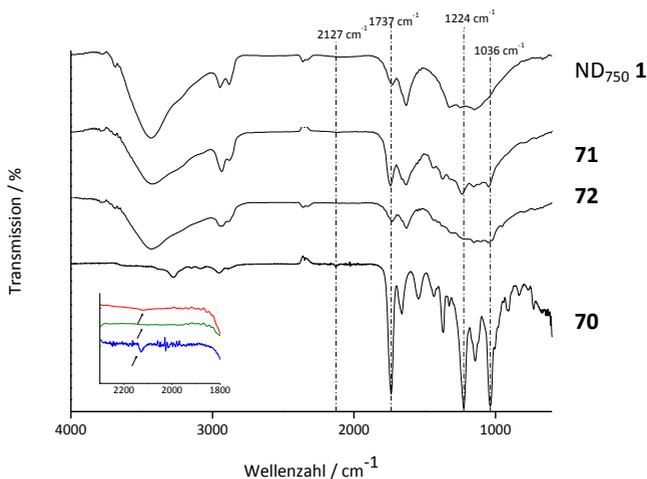


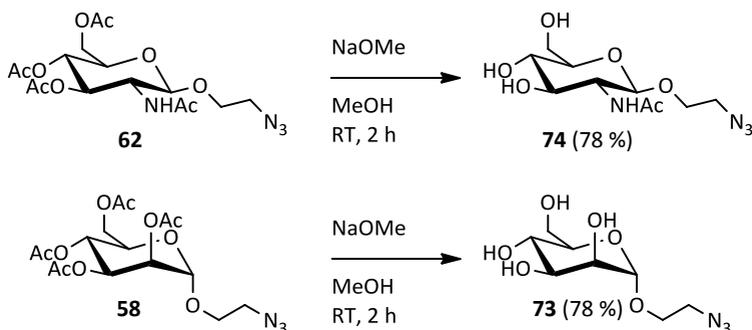
Abb. 86: FT-IR Spektren (ATR) vom thermisch-behandeltem Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, funktionalisiertem Nanodiamant nach 20 min **71** (rot), nach Entschützung der Acetylschutzgruppen **72** (grün) und der organischen Ausgangsverbindung **70** (blau).

Die gelungene Anbindung kann auch über die Analyse der Elementarzusammensetzung bestätigt werden. Durch die Anbindung des Glucosaminderivats mittels Click-Reaktion des Azids mit dem Alkin werden Stickstoffatome auf der Oberfläche eingebracht. Diese tragen zu einer Erhöhung des Stickstoffgehalts der Elementaranalyse bei. Der Wert steigt von 2.46 % für ND₇₅₀ **1** auf 2.69 % für **71**. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen zeigt die thermogravimetrische Analyse einen deutlich erhöhten Massenverlust. Die Auswertungen der Kurven ergeben mit 4.6 % Gewichtsreduzierung eine Oberflächenbelegung von 0.08 mmol g^{-1} . Die Ergebnisse der Elementaranalyse von **72** zeigen im Anschluss an die Entschützung keinen erhöhten Stickstoffgehalt (2.32 %). Eine erfolgreiche Anbindung kann aber durch die Daten der TGA bekräftigt werden. Der Masseverlust beläuft sich für **72** auf 3.8 %. Nach Umrechnung des erhaltenen Wertes mit der angepassten Molmasse kann eine konstante Oberflächenbelegung von 0.08 mmol g^{-1} erhalten werden. Diese Resultate bekräftigen eine Entschützung der Acetylschutzgruppen ohne eine Verringerung des Belegungsgrades auf der Oberfläche des Diamanten.

Tabelle 27: Analytische Daten der Glucosamin-funktionalisierten Diamanten **71** und **72**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
71	4.6	0.08	2.69	31	40 (6.49)
72	3.6	0.08	2.32	35	34 (2.74)

Bevor eine Umsetzung des Diamanten **72** mit einem Fluoreszenzfarbstoff durchgeführt werden sollte, wurden drei Testverbindungen zur Bestätigung der Durchführbarkeit der Click-Reaktion an der Alkin-funktionalisierten Diamantoberfläche hergestellt. Für diese Versuche wurde thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** mit verschiedenen Azidhaltigen Saccharidbausteinen **73** - **75** umgesetzt. Für die Synthese der Zucker-Diamant-Konjugate wurden die geschützten Derivate der Mannose **58** und des Glucosamins **62** unter basischen Bedingungen, methanolischer Natriummethanolat-Lösung, entschützt.^[117] Nach der Zugabe eines Ionenaustauschers konnte das Produkt durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels erhalten werden.

**Abb. 87:** Entschützung der Acetylschutzgruppen zu den Produkten **73** und **74**.

Zusätzlich wurde das α -Anomer des Glucosids **75** ausgehend vom Glucosaminderivat **55** über eine Fischerglycosylierung hergestellt.^[152] Für diese Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre das spätere Aglycon 2-Bromethanol mit Acetylchlorid umgesetzt. Die *in situ* entstehende Salzsäure katalysiert die Umsetzung mit 2-Acetamido-2-deoxy- α -D-glucopyranose (**55**) beim Erhitzen. Im Anschluss an die Reaktion konnte das thermodynamisch stabilere Produkt **76** anomerenrein erhalten werden. In einem Folgeschritt wurde das Bromid im Aglycon durch ein Azid ausgetauscht.^[152] Auf diese Weise konnte das α -Anomer des Azidglucosaminderivates **75** erhalten werden. Als Reagenz wurde Natriumazid und der Phasentransferkatalysator TBAB in einem Lösungsmittelgemisch aus demin. Wasser und Aceton eingesetzt. Durch Erhitzen der

Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 22 Stunden konnte eine Ausbeute von 77 % erreicht werden.

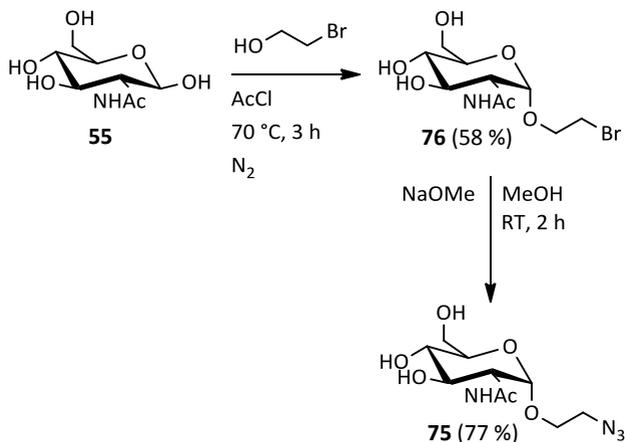


Abb. 88: Herstellung des α -Anomers **75**.

Die Azid-Bausteine **73** - **75** sollen anschließend mit der Cu(I)-katalysierten Click-Reaktion auf dem Alkin-funktionalisierten Diamanten **30** immobilisiert werden. Für diese Reaktionen wurden ähnliche Bedingungen wie für die rein organische Reaktionsführung eingesetzt. Der Diamant wurde hierzu in einem Gemisch aus DMF und demin. Wasser suspendiert. Nachfolgend wurden jeweils die Edukte **73** - **75**, der Katalysator Cu(II)SO_4 und das Reduktionsmittel Natriumascorbat zur Reaktionsmischung gegeben. Als Reaktionsdauer für die drei Click-Reaktionen am Diamantmaterial wurden 20 Stunden gewählt. Daraufhin folgte eine Aufreinigung mit mehreren Waschzyklen, um nicht umgesetztes Edukt zu entfernen.

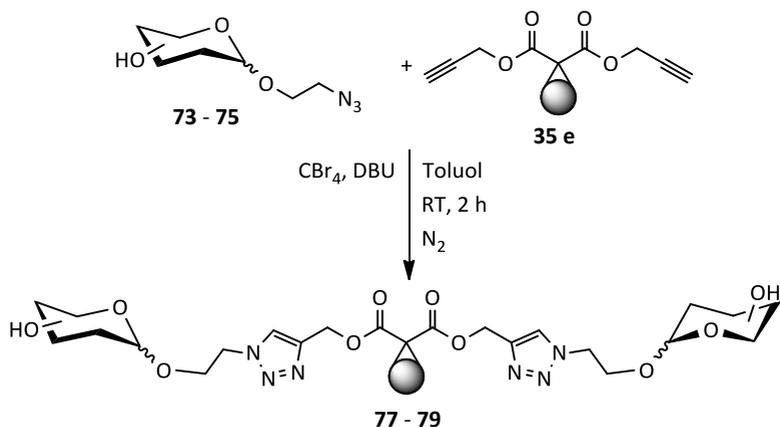


Abb. 89: Immobilisierung von **73 - 75** am funktionalisierten Nanodiamant **35 e**.

Im Anschluss an die Reaktionen werden die funktionalisierten Diamanten **77 - 79** mit den analytischen Methoden, FT-IR-Spektroskopie, thermogravimetrische Analyse, Teilchengrößemessung, Zeta-Potentialmessung und der Elementaranalyse, untersucht. Das Fehlen einer intensiven Bande für Azid-Gruppen in den FT-IR-Spektren der Produkte **77 - 79** weist darauf hin, dass keine Adsorption der Saccharidbausteine **73 - 75** auf der Oberfläche des Diamanten stattfindet.

Für eine gelungene Immobilisierung der Saccharidbausteine sollten intensive Banden in den Bereichen von 3200 und 1100 cm^{-1} auftreten. Diese werden durch die vorhandenen freien Hydroxylgruppen und die Acetalgruppe der Zuckereinheiten hervorgerufen. Das Vakuum Infrarotspektrum des Mannose-funktionalisierten Diamanten **77** zeigt keine Zunahme der Bandenintensität im Bereich der Etherschwingungen. Die Form des Spektrum im „Finger-print“ Bereich zeigt eine ähnliche Struktur wie das Ausgangsmaterial **35 e** (vgl. Abb. 90). Ebenso wird keine Veränderung der Bande für die Valenzschwingung von O-H-Gruppen detektiert. Eine charakteristische Änderung im FT-IR-Spektrum für eine Anbindung stellt das Verschwinden der Bande für die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung dar, welche beim Produkt **77** nicht mehr beobachtet wird. Etwas andere Ergebnisse liefert die Umsetzung des Alkin-funktionalisierten Diamanten **35 e** mit dem α -Glucosaminbaustein **75**. Das Spektrum des Produktdiamanten **78** weist leichte Intensitätserhöhungen in den erwarteten Bereichen für Hydroxylgruppen und der Ethergruppen auf. Bei dieser Umsetzung zeigt sich jedoch noch eine Schwingung bei 2113 cm^{-1} mit geringer Intensität, die der Alkinfunktion zugeordnet werden kann. Diese deutet auf eine unvollständige Umsetzung mit dem Azid **75** hin. Bei der Reaktionsführung zum Glucosamin-funktionalisierten Diamanten **79** kann ebenfalls die Valenzschwingung der Alkingruppen detektiert werden. Im Gegenzug deutet aber die höhere Intensität der

Banden bei 3430 und 1078 cm^{-1} auf eine erfolgreiche Anbindung von **74** am Diamanten hin.

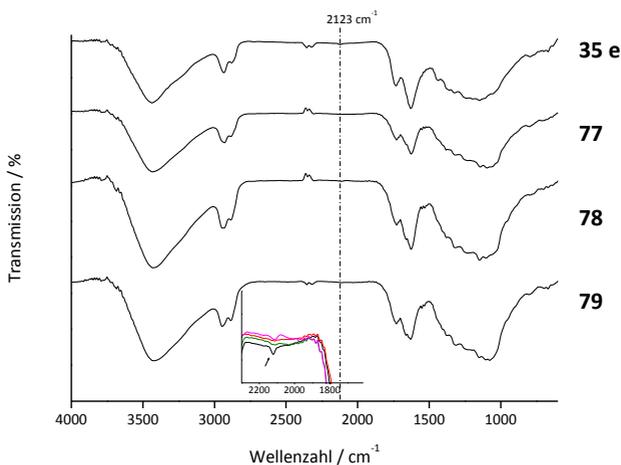


Abb. 90: FT-IR Spektren (Vakuum) vom Alkin-funktionalisierten Nanodiamant **35 e** (schwarz), funktionalisierte Nanodiamanten **77** (rot), **78** (grün) und **79** (magenta).

Zur weiteren Aufklärung der Click-Reaktionen müssen die Ergebnisse der Elementaranalyse und der thermogravimetrischen Untersuchungen herangezogen werden. Aufgrund der Bildung von Triazolringen bei der Kupfer-katalysierten Click-Reaktion und des Stickstoffatoms der Glucosaminderivate **74** und **75** sollte der Stickstoffgehalt der Proben ansteigen. Beim Vergleich der Werte der erhaltenen Elementarzusammensetzung mit dem Ausgangsmaterial **35 e** kann aber ein leichter Abfall des Stickstoffgehalts beobachtet werden. Für **77** wird ein Wert von 2.45 % und für die Synthese von **78** ein Wert von 2.57 % nach der Anbindung des α -Glucosaminderivates **75** detektiert. Die Immobilisierung des β -Anomers **74** führt zu einem Gehalt von 2.50 % für den funktionalisierten Nanodiamant **79**. Gegen eine Anbindung sprechen weiterhin die Messungen der TGA. Die Verknüpfungsreaktion der Azid-Bausteine **73** - **75** mit der Diamantoberfläche sollte ein höherer Massenverlust beobachtet werden. Die Kurven der Produktdiamanten **77** - **79** zeigen aber einen ähnlichen Verlauf und besitzen im Fall des α -Glucosaminderivats **78** eine niedrigere Gewichtsabnahme (3.5 %) als der Ausgangsdiamant **35 e**.

Tabelle 28: Analytische Daten der funktionalisierten Diamanten **77 - 79**.

	TGA $\Delta m / \%$	Oberflächenbelegung in mmol g^{-1}	N in % (EA)	Teilchengröße (DMSO) (50 % \leq nm)	Zetapotential $\zeta / \text{mV (pH)}$ in Wasser
35 e	4.6	0.26	2.61	42	30 (6.56)
77	4.1	/	2.45	28	34 (4.08)
78	3.4	/	2.57	41	32 (4.39)
79	4.1	/	2.50	50	32 (5.38)

Aufgrund der Tatsache der stagnierenden Masseverlustkurven der TGA gegenüber des Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **35 e** kann in diesen drei Fällen nicht von einer erfolgreichen Anbindung durch die Click-Reaktion ausgegangen werden. Mit der Annahme eines Teilchendurchmessers von 5.7 nm, der Dichte von 3.5 g cm^{-3} und einer spezifischen Oberfläche von $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ des Nanodiamanten,^[153] kann mit einer Oberflächenbelegung von 0.26 mmol g^{-1} eine Anbindung von 53 Dialkinmalonatmolekülen **30** pro Diamantteilchen und über den Radius der Diamantpartikel eine Oberfläche von 102 nm^2 pro Diamantteilchen berechnet werden. Durch das eingeschränkte Platzangebot auf der Oberfläche des Diamanten und den neuen Ergebnisse zum Mechanismus der Cu(I)-katalysierten Click Reaktion von Rodionov *et al.* und Worrel *et al.*, kann angenommen werden, dass die gleichzeitige Anlagerung von zwei Kupferatomen und einem Azid, mit sterisch anspruchsvollem Rest, an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung erschwert wird und es somit zu keiner Click-Reaktion kommt.^[141,142] Aus diesen Gründen kann eine Funktionalisierung an den vorliegenden oberflächennahen Alkingruppen nicht bzw. nur schwer durch eine Click-Reaktion realisiert werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Bandbreite der Anwendungsbereiche von Nanodiamant lässt sich mit der kovalenten Verknüpfung des kohlenstoffreichen Trägermaterials mit funktionellen organischen Molekülen erweitern. In den letzten Jahren wurden einige Reaktionsmethoden entwickelt, welche zur gezielten Funktionalisierung der Oberfläche eingesetzt werden können.^[40,107,110] Hierbei sind besonders die Diels-Alder-Reaktion und die Diazoniumsalz-Methode zu nennen.^[40,107] Durch diese Variation der Funktionalisierungsmethode können gezielt funktionelle Gruppen auf der Oberfläche eingeführt werden, die für eine Anbindung weiterer Moleküle benötigt werden. Für ausreichend hohe Oberflächenbelegungen der Diamantkonjugate muss die Hülle des Diamanten homogenisiert und reaktive Zentren eingeführt werden.^[39] Die thermische Vorbehandlung des Nanodiamanten bei 750 °C im Vakuum erhöht durch Desorption von sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche die Anzahl der π -Bindungen durch Rekombination der entstandenen Defekte.^[38] Diese gekrümmten C=C-Doppelbindungen^[154] erlauben den Einsatz der oben erwähnten Reaktionstypen, welche gezielt solche Alkenstrukturen zur Anbindung nutzen.

In dieser Arbeit ermöglichte der Einsatz der Diels-Alder-Reaktion am Diamanten durch eine [4+2]-Cycloaddition von *o*-Chinodimethan mit Kohlenstoffdoppelbindungen die Erstfunktionalisierung und die Einführung eines aromatischen Systems.^[39] Anschließend kann der Aromat durch Sulfonierung um eine weiterführende Bindungsstelle ergänzt werden.^[40] Die Umsetzung zur Sulfonsäure erfolgt mit Chlorsulfonsäure, welche im Anschluss zum Thiol reduziert wird.

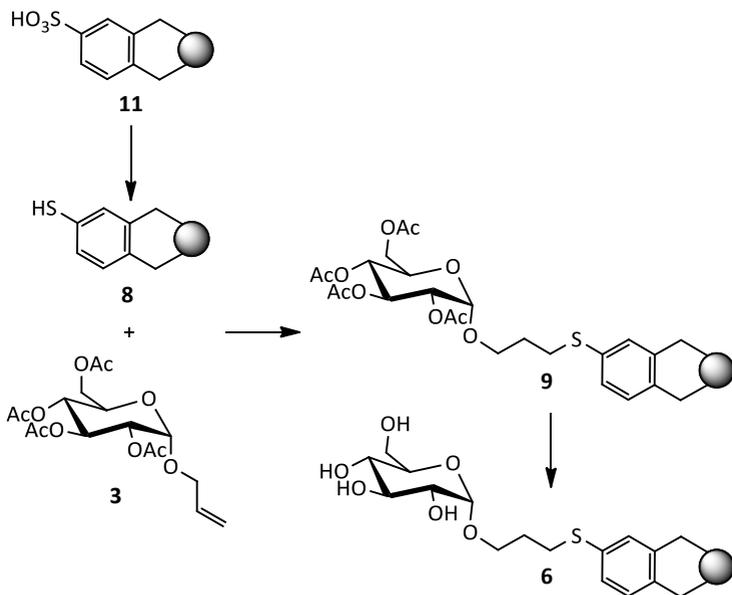


Abb. 91: Herstellung des Glucose-funktionalisierten Nanodiamanten **6** durch die Diels-Alder-Reaktion.

Die Elementaranalysen der erhaltenen Produktdiamanten **8** und **11** zeigten durch einen deutlichen Anstieg des Schwefelgehalts eine erfolgreiche Anbindung. XPS-Messungen lieferten ein Verhältnis von 3/1 von Sulfonsäuregruppe zu Thiol.^[40] Die Thiofunktion kann in einer radikalischen Reaktion mit einem terminalen Alken umgesetzt werden. Als Reaktionspartner wurde das Allylglucosid **3** synthetisiert und mit Hilfe eines Radikalstarters an den Diamanten gebunden. Für diese Immobilisierungsreaktion ergab sich eine Oberflächenbelegung von 0.06 mmol g^{-1} . Die Entschützung der Hydroxylgruppen des Saccharidbausteins **3** wurde unter Zemplén-Bedingungen mit methanolischer Natriummethanolat-Lösung am Diamanten durchgeführt.^[117]

Für nicht-radikalische Verknüpfungsreaktionen eines vorfunktionalisierten Diamanten mit dem Zielmolekül kann die Diazoniumsalz-Methode genutzt werden.^[107] Die Wahl der 4-Aminobenzoessäure als Edukt der Reaktion erlaubt in einer einstufigen Reaktion die Einführung einer Carbonsäuregruppe auf der Oberfläche. Durch Umsetzung mit einem Amin kann eine stabile Amidbindung erzeugt werden. Das Edukt des Glucosidbausteins **12** der mehrstufigen Synthese ist D-(+)-Mannopyranose (**13**). Das Zwischenprodukt **18** wurde in Gegenwart von BF_3 als Lewisäure mit dem Triol **17** umgesetzt und nach Entschützung der OH- und Cbz-Gruppen wurde der Mannosecluster **12** erhalten.^[112,113] Dieser wurde anschließend mit dem Kupplungsreagenz EEDQ mit dem Benzoessäure-funktionalisierten Nanodiamant **21** verknüpft.^[119]

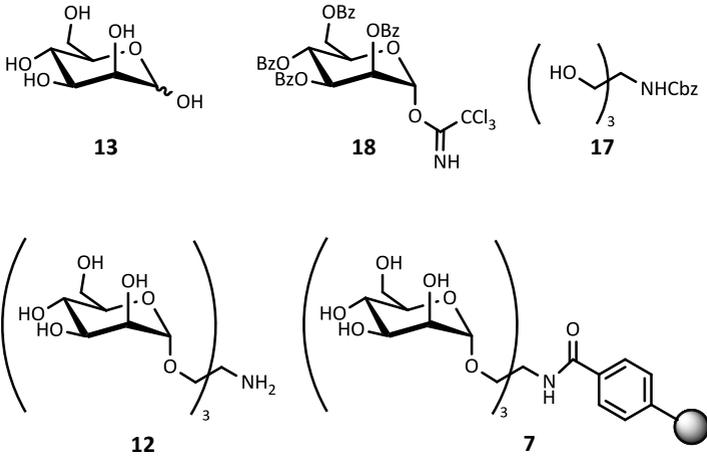


Abb. 92: Verbindungen für die Synthese des Diamantkonjugats 7.

Die erhaltenen Saccharid-Diamant-Konjugate **5 - 7** wurden anschließend von Dr. M. Hartmann von der Universität Kiel auf deren Inhibitionsvermögen gegenüber *Escherichia coli* getestet.

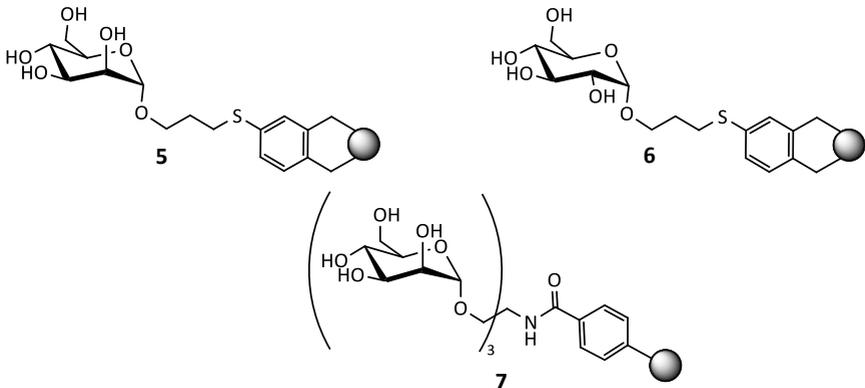


Abb. 93: Saccharid-Diamant-Konjugate **5 - 7**.

Bei diesen Agglutinationstests ergaben sich reversible und irreversible Anbindungen der *E. coli*-Bakterien an den unterschiedlichen Saccharid-Diamant-Konjugaten, welche auf unspezifische Wechselwirkung mit dem Diamanten bzw. Lektin-spezifische Wechselwirkung zurückzuführen sind. Mit Hilfe dieser Mannose-funktionalisierten Nanodiamanten **5** konnten bakteriell verunreinigte wässrige Lösungen durch die Bindung der Pathogene an die Diamanten und daraus folgender Agglutination gereinigt werden.

Der Einsatz des FimH-Inhibitors MeMan **22** ermöglichte eine Redispersierung des Mannosekonjugat **5** und dessen erneuten Einsatz zur Agglutination.

Um eine Erweiterung der Methoden zur stabilen Erstfunktionalisierung der Diamantoberfläche zu erreichen, wurde untersucht ob die aus der Fulleren-Chemie bekannte Bingel-Hirsch-Reaktion^[44] auf Nanodiamant übertragbar ist. Deprotonierung α -halogenierter CH-acider Moleküle führt zu einem nukleophilen Angriff auf die C=C-Doppelbindungen der Diamantoberfläche. Durch einen rückwärtigen nukleophilen Angriff auf das halogenierte Malonsäurederivat entsteht ein Cyclopropanring, wobei das Halogen als Abgangsgruppe fungiert. Für die Untersuchungen am Diamanten wurden Malonsäurederivate eingesetzt, welche signifikante Banden im Infrarotspektrum besitzen, um eine eindeutige Funktionalisierung nachweisen zu können.^[126] Die Synthese^[128,129] der Ausgangsverbindungen **28 - 30** und der zusätzliche Einsatz von **31** und **32** gibt einen Überblick über die weitreichende Variationsmöglichkeit dieser Reaktion.

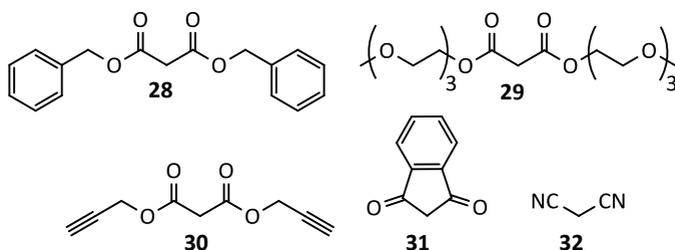


Abb. 94: Verwendete Malonsäurederivate **32**, **30**, **29**, **28** und **31** zur Untersuchung der Erstfunktionalisierung unter Bingel-Hirsch-Reaktionsbedingungen auf Nanodiamant.

Die ersten Versuche am thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** zeigten eine erfolgreiche Anbindung aller verwendeten Malonsäurederivate **28 - 32** an der Nanodiamantoberfläche. Bei der Versuchsreihe mit dem thermisch unbehandelten Nanodiamanten **23** konnte eine deutlich höhere Oberflächenbelegung gemessen werden, als erwartet wurde. Aufgrund der geringen Anzahl an C=C-Doppelbindungen auf der Diamantoberfläche sollte keine bzw. nur eine sehr geringe Immobilisierung der Malonsäurederivate stattfinden. Im Vergleich fielen die erhaltenen Oberflächenbelegungen für den thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ **1** aber höher aus. Durch die unerwartete Funktionalisierung des thermisch unbehandelten Nanodiamanten **23** kann hierbei von Nebenreaktionen mit sauerstoffhaltigen Gruppen am Diamanten ausgegangen werden. Durch Kontrollexperimente mit unterschiedlich stark thermisch behandelten Nanodiamanten ND₅₀₀ **24**, ND₆₀₀ **25** und ND₈₀₀ **26** konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenbelegung mit dem Graphitisierungsgrad und dem Vorhandensein verschiedener sauerstoffhaltiger Gruppen auf der Diamantoberfläche

korreliert. Reaktionen mit dem thermisch unbehandelten Diamanten weisen auf einen nukleophilen Angriff des deprotonierten Malonats an Carbonylverbindungen hin.

Durch geeignete Wahl der Temperatur bei der thermischen Behandlung des Diamanten können die sauerstoffhaltigen Gruppen unter Desorption entfernt werden. Setzt aber gleichzeitig noch keine Umwandlung von sp^3 zu sp^2 hybridisierten Kohlenstoff ein, nimmt der Belegungsgrad auf der Oberfläche durch das Malonsäurederivat **32** ab. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bilden sich Fulleren-ähnliche Strukturen^[37] auf der Oberfläche, welche durch die gekrümmte Struktur eine erhöhte Reaktivität aufweisen und somit die Belegung erhöhen. Eine Ausdehnung der C=C-Doppelbindungsbereiche führt durch die Abnahme der Krümmung der C=C-Areale zu einer Verminderung der Reaktivität und dadurch zu einer geringeren Oberflächenbelegung.

Die Bingel-Hirsch-Reaktion läuft unter basischen Bedingungen mit Zugabe eines Bromierungsreagenz ab. Die Reaktionen mit Ausschluss von einzelnen Reagenzien haben gezeigt, dass der thermisch unbehandelte Diamant **23** ohne zusätzliche Base DBU und Tetrabrommethan nicht mit dem Malonodinitril (**32**) reagiert. Im Gegensatz dazu zeigte jedoch der thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** eine gewisse Reaktivität gegenüber **32**. Folglich muss der thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** basische Strukturen besitzen, die zu einer Deprotonierung des Malonsäurederivats **32** führen. Das erhaltene Anion des Malonsäurederivats kann anschließend nukleophil die Oberfläche des Diamanten angreifen. Mit Hilfe der Ergebnisse von Fuente *et al.*^[137] kann von Pyronstrukturen auf der Oberfläche ausgegangen werden, welche basisch reagieren und somit eine Erklärung für die erfolgreiche Anbindung ohne zusätzliche Base sein könnten.

Die ersten Untersuchungen der Bingel-Hirsch-Reaktion am Nanodiamant zeigten, dass eine maximale Anbindung der verwendeten Malonsäurederivate bereits nach kurzen Reaktionszeiten erreicht wurde. Die Ergebnisse der Experimente signalisierten, dass die Reaktion in den meisten Fällen nach zwei Stunden abgeschlossen ist. Ein Langzeitexperiment bestätigte diese Resultate.

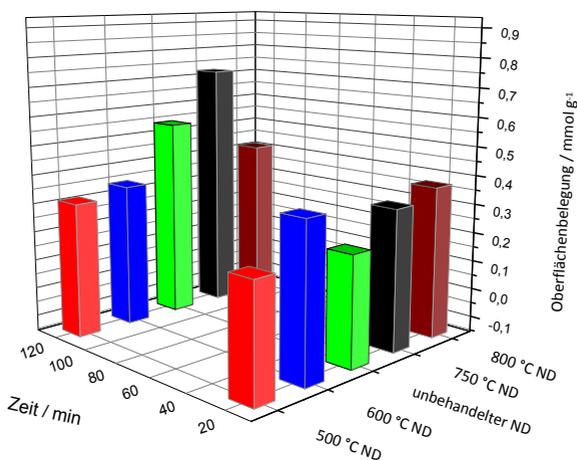


Abb. 95: Grafische Darstellung der Oberflächenbelegung von Malononitril (**32**) immobilisiert durch die Bingel-Hirsch-Reaktion an unterschiedlichen Ausgangsdiamantmaterialien.

Der Gebrauch von unterschiedlichen Malonsäurederivaten **28 - 32** beweist, dass auch sterisch anspruchsvolle Moleküle durch die Bingel-Hirsch-Reaktion immobilisiert werden können. Der Einsatz von Kupfer(I)-katalysierten Click-Reaktionen ermöglichte es, unterschiedliche Saccharidbausteine **59** und **70** zu synthetisieren, welche nachfolgend am Diamanten angebunden werden konnten.

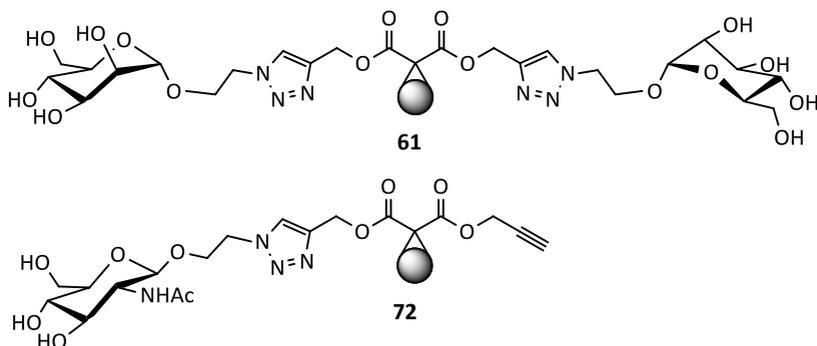


Abb. 96: Saccharid-Diamantkonjugate **60** und **72** hergestellt durch die Bingel-Hirsch-Reaktion.

Eine direkte Click-Reaktion am Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **35 e** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Nähe der Diamantoberfläche hindert sterisch die

Bildung des nötigen Kupferkomplexes aus zwei Cu Atomen^[141,142], der C≡C Dreifachbindung und des Azids.

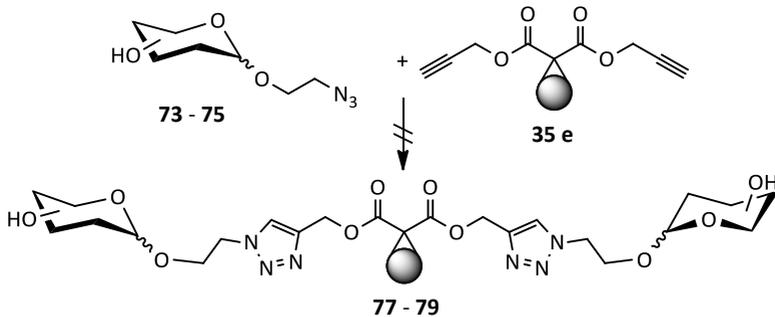


Abb. 97: Reaktionsschema zur Immobilisierung von **73 - 75** an funktionalisiertem Nanodiamant **35 e**.

Neben den Dienen, *p*-Aminobenzolderivaten und Yliden, welche für die Diels-Alder-Reaktion^[39], Diazoniumsalz-Methode^[107] bzw. die Pratoreaktion^[110] genutzt werden können, erweitert die Bingel-Hirsch-Reaktion die Bandbreite der Ausgangssubstanzen für die Funktionalisierung von Diamant. Neben Malonsäurederivaten können weitere C-H acide Verbindungen, wie 1,3-Diketone, β -Ketoester und 1,3-Dinitrile, zur Reaktion gebracht werden. Auf diese Weise angebundene Carbonylgruppen könnten in weiteren Reaktionsschritten über reduktive Aminierungen^[155] zu Aminen, Nitrilgruppen durch die *Pinner*-Reaktion^[156] mit Alkoholen zu Estergruppen umgesetzt werden. Der Gebrauch von starren, langkettigen terminalen Alkinverbindungen bei der Immobilisierung von Edukten für die Kupfer(I)-katalysierte Click-Reaktion könnte die sterischen Probleme durch eine größere Entfernung zum Diamanten beheben.

5. Summary and Outlook

The variety of application areas of nanodiamond is increased by covalent grafting of organic moieties. Nowadays there are a few reaction methods, which can be used to specifically functionalize the diamond surface.^[40,107,110] In this case, Diels-Alder reaction and diazonium salt method have to be mentioned.^[40,107] The variation of these functionalization strategies allows the specific introduction of functional groups, which can be used for further immobilization of organic molecules. Homogenisation and increasing of reactive centers on the surface are responsible for acceptable high surface loadings of the diamond conjugates.^[39] Thermal annealing at 750 °C enhanced the numbers of π bonds at the diamond surface by desorption of oxygen containing groups and recombination of the defects.^[38] These curved C=C-bonds^[154] permit the aforementioned reactions to make use of such alkene structures.

In this work primary functionalization was realized by [4+2]-cycloaddition of *o*-chinodimethane. This introduces an aromatic system at the surface for further functionalization.^[39] The introduction of sulfonic groups was done with chloro sulfonic acid. In the next step the sulfonic groups were reduced to thiol groups.

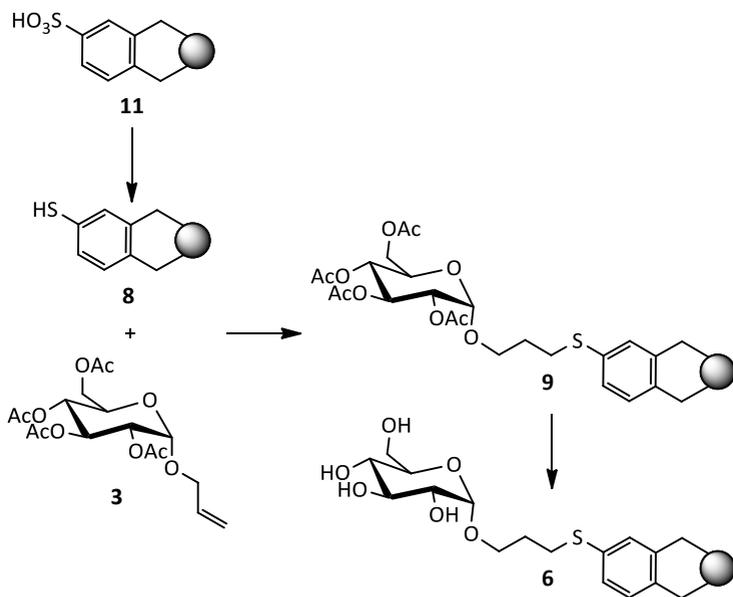


Fig. 91: Reaction scheme of synthesis of glucoside-functionalized nanodiamond **6** by Diels-Alder reaction.

Elemental analysis of **8** and **11** showed a significant increase of the sulfur content and therefore a successful immobilization. XPS data of the diamond conjugate confirmed the reduction of the sulfonic acid group to a thiol group. Furthermore, the sulfonic acid/thiol ratio is determined to be 3/1.^[40] The established thiol group serves as a binding position for a radical reaction with allyl groups. As a reactant allylglycoside **3** was synthesized and bound to the diamond surface in the presence of a radical starter. For this immobilization reaction the surface loading was 0.06 mmol g^{-1} . The deprotection of carbohydrate hydroxyl groups was done under Zemplén conditions.^[117]

The diazonium salt method can be applied in order to couple the target molecule with the functionalized diamond.^[107] 4-aminobenzoic acid as starting material allows for a direct introduction of a carboxyl group on the diamond surface. An amide bond could be created by reaction of primary amine and acid group. The starting material of the few step synthesis of amine containing carbohydrate cluster **12** is D-(+)-mannopyranose (**13**). The activated intermediate trichloroimidate **18** reacted with a branched triol **17** by use of BF_3 as a lewis acid. After deprotection of the protecting groups, the cluster **12** could be obtained.^[112,113] The subsequent coupling of the benzoic acid functionalized nanodiamond **21** and the cluster **12** is done with EEDQ.^[119]

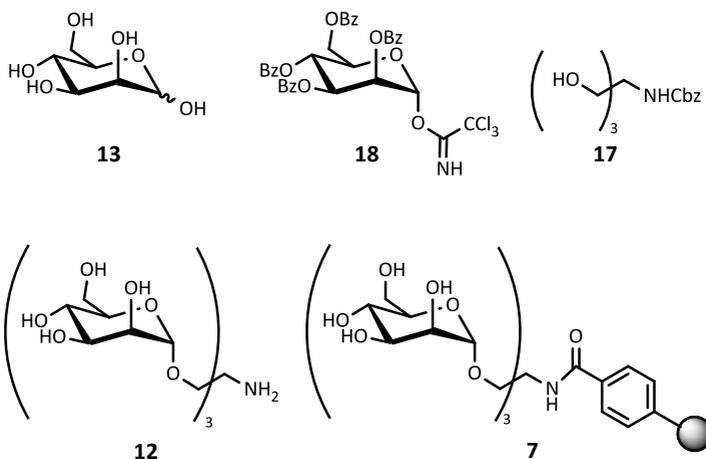


Fig. 92: Materias for the synthesis of Diamond conjugate **7**.

After completion of the synthesis of the saccharide-diamond conjugates **5 - 7** Dr. M. Hartmann tested their potency as inhibitor of *Escherichia coli*.

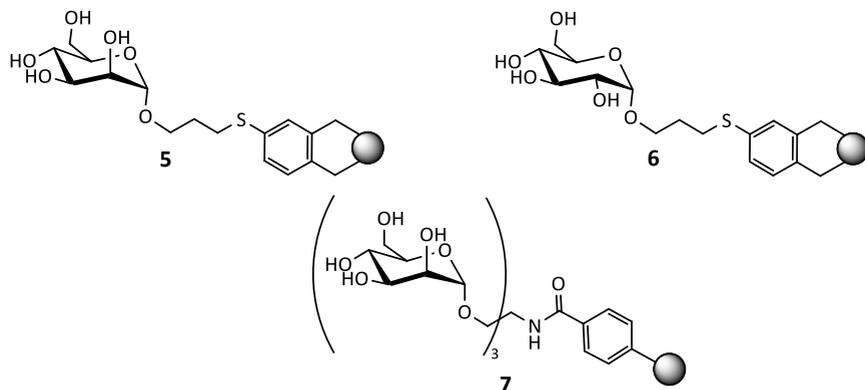


Fig. 93: saccharide-diamond conjugates **5** - **7**.

The results of these experiments showed a reversible and an irreversible agglutination test, which are attributable to non specific and lectin specific interactions. Bacterially contaminated aqueous solutions can be cleansed up by exposure to mannoside-functionalized nanodiamond **5**. Agglutination and bonding of the pathogens are responsible for the cleaning process. FimH-Inhibitor MeMan **22** was able to renew the mannoside conjugate **5** for further agglutination and cleaning experiments.

In order to extend the methods for stable functionalization of the diamond surface, the ability of introducing the Bingel-Hirsch-reaction, which is known from the chemistry of fullerenes,^[44] was investigated. Deprotonation of α -halogenated CH-acidic molecules procedure a nucleophilic attack on the C=C-bonds of the diamond surface. A cyclopropane is formed by a rearside nucleophilic attack on the halogenated malonic acid derivative. Here, the halogen acts as a leaving group. Malonic acid derivatives with significant IR bands were applied for the investigation on diamond.^[126] An overview of the sweeping variety of this reaction can be given by the use of **28** - **30**^[128,129] and the supplemental commitment of **31** and **32**.

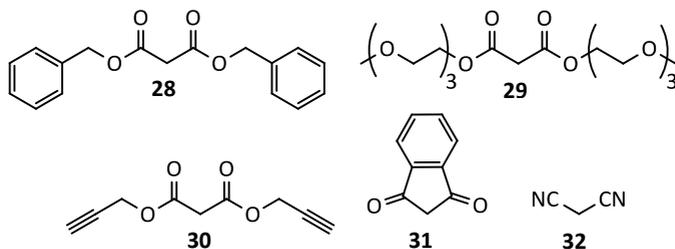


Fig. 94: Malonic acid derivatives **32**, **30**, **29**, **28** and **31** for investigation of the Bingel-Hirsch reaction on nanodiamond.

The first reactions of graphitized nanodiamond ND₇₅₀ **1** showed a successful functionalization with malonic acid derivatives **28-32**. Unexpectedly the surface loadings for the pristine nanodiamond **23** were relatively high. On the basis of the small number of C=C-bonds on the diamond surface immobilization of malonic acid derivatives should not occur respectively in a low yield. In comparison ND₇₅₀ **1** indicates a higher surface loading. Since pristine diamond **23** reveals also a linkage, some side reactions have to be taken into account. Control experiments with different graphitized diamond materials ND₅₀₀ **24**, ND₆₀₀ **25** and ND₈₀₀ **26** point out, that there is a correlation between the temperature of graphitization and existing oxygen groups. So a nucleophilic attack of the malonate at the carbonylic groups is quite possible.

Appropriate temperatures during graphitization lead to desorption of the oxygen groups. If no conversion from sp³ to sp² carbon appears, the surface loading of malonodinitrile (**32**) decreases. Prolonged annealing at higher temperature leads to structures similar to fullerenes.^[37] These structures show an enhanced reactivity due to bended bonds and give rise to higher surface loadings. Expansion of the C=C double bond areas results in lower reactivity and hence in lower linkage.

The Bingel-Hirsch-reaction needs basic conditions with addition of bromination reagent. Experiments without base DBU and tetrabrommethane showed no reaction of pristine diamond with malonodinitrile (**32**). Contrary to this fact, annealed nanodiamond ND₇₅₀ **1** reacted with **32**. Due to these results superficial basic structures occupy the surface of ND₇₅₀ **1**, which could deprotonate malonic acid derivative **32**. The corresponding anion is able to drive a nucleophilic attack on the surface. According to the results of Fuente *et al.*,^[137] such basic groups can be compared with basic pyron structures and could be the reason for a successful grafting without additional base.

Furthermore, the initial investigations of Bingel-Hirsch-reaction on nanodiamond point to short reaction times for maximal grafting. A long-time experiment confirmed these results, so the Bingel-Hirsch-reaction is completed after two hours in most cases.

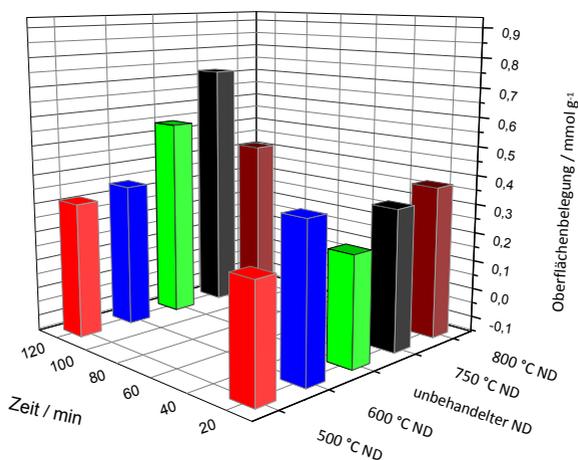


Fig. 95: Graphical illustration of the surface loading after Bingel-Hirsch-reaction of the different diamond materials ND₅₀₀ **24**, ND₆₀₀ **25**, **23**, ND₇₅₀ **1** and ND₈₀₀ **26** with malonodinitrile (**32**).

Application of the malonic acid derivatives **28** - **32** on the diamond surface demonstrated a successful immobilization, even of sterically demanding groups. Copper(I) catalyzed click reactions allow for the synthesis of variable carbohydrate derivatives **59** and **70**, which could be linked to the diamond surface via an ester bond in a subsequent step.

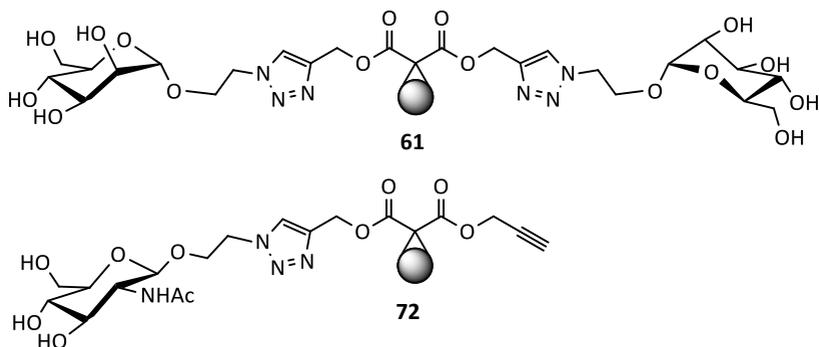


Fig. 96: Saccharid-diamond conjugates **60** and **72** linked by Bingel-Hirsch-reaction on nanodiamond surface.

A directly Click reaction on the alkin-functionalized diamond **35 e** was not achieved. The proximity to the diamond surface sterically hinders the generation of the necessary copper complex, containing two Cu atoms^[141,142], the C≡C-triple bond and an azide moiety.

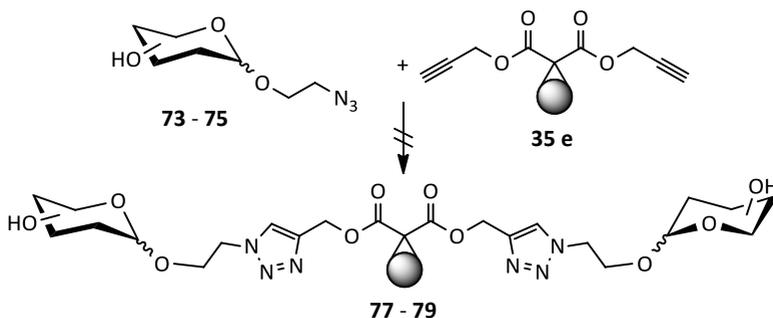


Fig. 97: Reaction scheme of immobilization of **73 - 75** on functionalized nanodiamond surface **35 e**.

In summary, the Bingel-Hirsch-reaction adds well to the variety of grafting organic molecules onto the diamond surface. Beside malonic acid derivatives each kind of C-H acidic molecules, as diketones, β -ketoester and dinitriles, could be applied for linkage. Such a range of functional groups expanded the consecutive reactions. Carbonylic groups can be converted to amines by reductive amination^[155] and nitrile groups can be transformed to ester groups by Pinner-reaction^[156]. The usage of rigid, long chain alkin moieties help to avoid the steric problems, by introducing a greater distance in between solid phase and organic compound. So, the direct click-reaction on the surface of functionalised nanodiamond would be facilitated.

6. Experimentalteil

6.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften und Chemikalien

Detonationsdiamant wurde von der Firma Gansu Lingyun Corp. (China) bezogen. Alle anderen Chemikalien wurden von den Firmen *Sigma Aldrich*, *Fluka*, *Merck*, *Alfa Aesar* und *Acros Organics* bezogen und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden nach den Standardverfahren getrocknet.

Schutzgas:

Stickstoff (99.996 %) der Firma *Linde*.

Dünnschichtchromatographie (DC):

DC-Aluminium-Fertigfolien der Firma *Macherey-Nagel* (0.2 mm Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄). Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder mit Anfärbereagenzien. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Säulenchromatographie:

Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße 0.04 – 0.063 mm). Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (v/v) angegeben.

Verwendete Geräte:

Ultraschallbad:

Bandelin Sonorex Digitec Typ DT52 (max. 80 W, 35 kHz).

Ultraschallhorn:

Branson Ultrasonic-Homogenizer Sonifier II W-450 mit einer Mikrospitze (\varnothing 5 mm) (max. 400 W, 19850 – 20050 Hz).

Zentrifuge:

Hettich EBA 21 Typ 1004 mit Festwinkelrotor (max. 21382 g).

Ultrazentrifuge:

Thermo Scientific Sorvall MTX 150 mit Ausschwingrotorkopf (max. 275458 g).

Röhrenofen:

Carbolite STF 16/450.

FT-IR:

Jasco FT/IR-410 und Jasco FT/IR-430 mit einer ATR-Einheit und einer im Haus hergestellten Vakuumpzelle (KBr Pressling). Mit der Vakuumpzelle gemessenen Proben wurden im Vakuum auf 100-120 °C für zwei Stunden erhitzt, um das adsorbierte Wasser auf der Diamantoberfläche zu entfernen. Die Bandenlage wurde in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben.

Dabei wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, sowie br = broad.

Thermogravimetrie (TGA):

Perkin Elmer STA 6000

Messungen wurden unter Stickstoff bis zu einer Temperatur von 900 °C mit einer Heizrate von 10 °C min^{-1} gemessen (ca. 10 mg der Probe wurde für die Analyse benutzt).

Elementaranalyse:

Elementar Vario Micro.

Schmelzpunktbestimmung:

Reichert Kofler-Heiztisch. Die gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Partikelgrößemessung:

Malvern Zetasizer Nano ZS (Dynamische Lichtstreuung, *dynamic light scattering*)

Die Partikelgrößemessung wurde nach Zentrifugation (15 min bei 15000 rpm) der stabilen Kolloide durchgeführt. Für die Berechnung der Partikelgrößen wurde die Marquardt-Methode angewendet.

Zeta-Potential:

Malvern Zetasizer Nano ZS

Die Zetapotentialmessung wurde nach Zentrifugation (15 min bei 15000 rpm) der stabilen wässrigen Kolloide durchgeführt. Der pH-Wert wurde mit Hilfe der pH-Elektrode der Autotitratoreinheit bestimmt.

NMR:

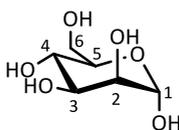
Bruker AVANCE 400 FT-NMR-Spektrometer.

Als interner Standard dienten die Resonanzsignale der Restprotonen der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bei $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) Spektren (CDCl_3 δ = 7.26 ppm; D_2O δ = 4.80 ppm; $[d_6]\text{DMSO}$ δ = 2.50 ppm; MeOD δ = 3.31 ppm, $[d_6]\text{Aceton}$ δ = 2.05 ppm), bzw. die ^{13}C -Resonanzsignale bei ^{13}C -(100 MHz) Spektren (CDCl_3 δ = 77.16 ppm; $[d_6]\text{DMSO}$ δ = 39.52 ppm; MeOD δ = 49.2 ppm,

$[d_6]$ Aceton $\delta = 29.84$ ppm). Die chemische Verschiebung δ wurde in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, br. = breites Signal sowie m = Multiplett. Die Zuordnung der Signale wurde teilweise mit COSY-, DEPT-, HSQC- und HMBC-Experimenten unterstützt.

Die Nummerierung der Zuckermoleküle erfolgt von 1 bis 6. Begonnen wird am anomeren Kohlenstoff mit der Nummer 1 und wird entlang der längsten Kohlenstoffkette weitergeführt, wie es am folgendem Beispiel der α -D-Mannose gezeigt wird.



EI Massenspektrometrie:

Finnigan MAT 90

ESI Massenspektrometrie:

Bruker Daltonics micrOTOF Focus

MALDI Massenspektrometrie:

Bruker Daltonics autoflex II

Rasterkraftmikroskop (AFM):

Nanoscope IV (Veeco Instruments, Santa Barbara, CA)

Die Diamantproben wurden durch Spincoating auf HOPG bei 4000 rpm aufgebracht.

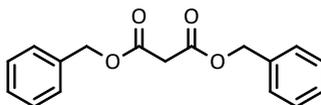
TEM:

FEI Titan (Beschleunigungsspannung 300 kV)

Die Proben wurden in einem entsprechenden Lösungsmittel auf Kupfernetzte mit amorphem Kohlenstoff getropft und getrocknet. Die Messungen wurden von Daniel Lang durchgeführt.

6.2 Organische Verbindungen für die Entwicklung der Bingel-Hirsch-Reaktion

Dibenzylmalonat (**28**)^[128]



In einem Rundkolben mit Wasserabscheider und Kühler, wurden 3.00 g (28.8 mmol) Malonsäure (**27**), 9.78 g (90.4 mmol) Benzylalkohol und 0.35 g (2.00 mmol) Toluolsulfonsäure bei RT in 30 mL Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h unter Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 mL demin. Wasser hinzugefügt und die zwei Phasen getrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 10 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung, zweimal mit 10 mL demin. Wasser, zweimal mit 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2) gereinigt. Das Produkt **28** (7.55 g, 92 %) wurde als farblose Flüssigkeit erhalte.

Ausbeute: 7.55 g (26.6 mmol, 92 %) (Lit.^[128] 95 %).

R_f-Wert: 0.7 (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2).

EA: C: 72.02 %; H: 5.55 %; (berechnet: C: 71.82 %; H: 5.67 %).

Sdp.: 200 °C (2.5·10⁻¹ mbar); (Lit.^[128] 188 °C (0.2 mmHg)).

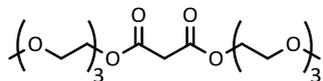
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3035 (w, δ (C-H_{arom.})); 2950 (w, ν (C-H)); 1731 (vs, ν (C=O)); 1500 (w, ν (C=C_{arom.})); 1454 (w); 1378 (w); 1328 (m); 1265 (s); 1141 (vs, ν (C-O)); 998 (s); 906 (w); 844 (w); 738 (s, δ (C-H_{arom.})); 696 (s, δ (C-H_{arom.})) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.35-7.31 (10H, m, CH_{arom.}); 5.18 (4H, s, CH₂-Ph); 3.48 (2H, s, COCH₂CO) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.4 (CH₂C(=O)O), 135.4 (C_{arom., q}); 128.7, 128.6, 128.5 (C_{arom., H}); 67.4 (C(=O)OCH₂C_q); 41.7 (OC(=O)CH₂C(=O)O) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 284 (M⁺, 0.1); 193 (M⁺-benzyl, 16.7); 180 (7.0); 107 (C₇H₇O⁺, 100.0); 91 (72.1).

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[128]

Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)malonat (29)^[i.Anl.128]

In einem Rundkolben mit Wasserabscheider und Kühler, wurden 3.00 g (28.8 mmol) Malonsäure (**27**), 19.7 g (120 mmol) Triethylglykollmomomethylether und 0.35 g (2.00 mmol) Toluolsulfonsäure bei RT in 30 mL Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 21 h unter Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 mL demin. Wasser hinzugefügt und die zwei Phasen getrennt. Die organische Phase wurde fünfmal mit 15 mL mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, zehnmal mit 15 mL demin. Wasser, zweimal mit 15 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromato-graphisch (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 5:1) gereinigt. Das Produkt **29** (8.37 g, 73 %) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 8.37 g (21.1 mmol, 73 %) (Lit.^[129] 97 %).

R_f-Wert: 0.1 (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 5:1).

Sdp.: >200 °C (3.5·10⁻¹ mbar).

EA: C: 51.14 %; H: 8.24 %; (berechnet: C: 51.51 %; H: 8.14 %).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2873 (m, ν (C-H)); 1733 (s, ν (C=O)); 1452 (w); 1328 (w); 1274 (w); 1249 (w); 1197 (w); 1101 (vs, ν (C-O)); 1037 (m); 960 (w); 848 (w); 732 (w); 684 (w) cm⁻¹.

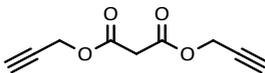
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.31-4.29 (4H, m, C(=O)OCH₂CH₂O); 3.72-3.70 (4H, m, C(=O)OCH₂CH₂O); 3.66-3.63 (12H, m, C(=O)OCH₂CH₂OCH₂, C(=O)OCH₂CH₂OCH₂CH₂O, OCH₂CH₂OCH₃); 3.56-3.54 (4H, m, OCH₂CH₂OCH₃); 3.44 (2H, s, C(=O)OCH₂C(=O)O); 3.38 (6H, s, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.6 (C_q); 72.1 (CH₃OCH₂CH₂); 70.7, 70.7, 70.7 (C(=O)OCH₂CH₂OCH₂, C(=O)OCH₂CH₂OCH₂CH₂O, OCH₂CH₂OCH₃); 69.0 (C(=O)OCH₂CH₂O); 64.7 (C(=O)OCH₂CH₂O); 59.1 (CH₃); 41.4 (C(=O)OCH₂C(=O)O) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z = 397 (M⁺, 0.7); 277 (M⁺-OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃, 10.3); 147 (11.2); 113 (100.0); 103 (CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂⁺, 18.8); 69 (12.8); 59 (53.2).

Die Verbindung wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die spektroskopischen Daten mit Literaturdaten verglichen.^[129]

Diprop-2-ynylmalonat (30)^[i.Anl.128]



In einem Rundkolben mit Wasserabscheider und Kühler, wurden 1.00 g (9.61 mmol) Malonsäure (**27**), 1.16 g (20.76 mmol) Propargylalkohol und 0.36 g (2.00 mmol) Toluolsulfonsäure bei RT in 30 mL Benzol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 17 h unter Reflux erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 10 mL demin. Wasser hinzugefügt und die zwei Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit 10 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung, zweimal mit 10 mL demin. Wasser, zweimal mit 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc /Cyclohexan 1:2) gereinigt. Das Produkt **30** (2.15 g, 62 %) wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.15 g (11.9 mmol, 62 %) (Lit.^[130] 91 %).

R_f-Wert: 0.6 (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2).

EA: C: 59.70 %; H: 4.48 %; (berechnet: C: 60.00 %; H: 4.48 %).

Smp.: 27 - 30 °C (EtOAc/Cyclohexan).

Sdp.: 145 °C (2.1·10⁻¹ mbar).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3288 (m, $\nu(\equiv\text{C-H})$); 2996 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2950 (w); 2130 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1735 (vs, $\nu(\text{C=O})$); 1438 (w); 1409 (w); 1374 (m); 1328 (m); 1268 (m); 1139 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1001 (s); 941 (m); 898 (w); 642 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.73 (4H, d, ³J = 2.5 Hz, HC≡CCH₂CO); 3.46 (2H, s, C(=O)CH₂C(=O)); 2.50 (2H, t, ³J = 2.5 Hz, HC≡CCH₂) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.3 (OC(=O)CH₂); 77.0 (HC≡CCH₂); 75.7 (HC≡C); 53.1 (HC≡CCH₂); 40.9 (OC(=O)CH₂C(=O)O) ppm.

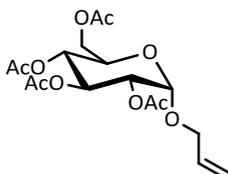
MS (EI, 70 eV): m/z = 181 (M⁺, 0.9); 125 (M⁺ - HC≡CCH₂O, 75.0); 99 (14.6); 87 (11.6); 53 (15.7); 39 (HC≡CCH₂⁺, 100.0).

Die Verbindung wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die spektroskopischen Daten mit Literaturdaten verglichen.^[130]

6.3 Synthese von Kohlenhydratderivaten

6.3.1 Synthese von Glucosederivaten

Allyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose (**3**)^[109]



In 10 mL Pyridin wurden bei RT 180 mg (0.80 mmol) Allyl- α -D-glucopyranose (**4**) gelöst und anschließend 180 mg (8.0 mmol) Essigsäureanhydrid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei RT gerührt und dreimal mit 25 mL Toluol kodestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Petrol-ether (40-65 °C) 2:3) gereinigt. Das Produkt **3** (192 mg, 62 %) wurde als farblose, zähe Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 192 mg (0.5 mmol, 62 %) (Lit.^[109] 83 %).

R_f-Wert: 0.6 (Kieselgel, EtOAc/Petrolether (40 - 65 °C) 2:3).

FT-IR (ATR) $\tilde{\nu}$ = 2952 (w, ν (C-H)); 1743 (vs, ν (C=O)); 1430 (w); 1369 (m); 1213 (vs, ν (C-O)); 1166 (w); 1029 (vs, ν (C-O-C)); 931 (w); 769 (w) cm^{-1} .

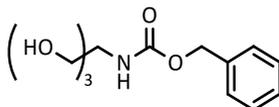
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.92-5.83 (1H; m, OCH₂CH=CH₂); 5.50 (1H, dd, ³J_{2,3} = 10.1 Hz, ³J_{3,4} = 9.5 Hz, H-3); 5.34-5.29 (1H, m, OCH₂CH=CHH); 5.25-5.21 (1H, OCH₂CH=CHH); 5.11 (1H, d, ³J_{1,2} = 3.7 Hz, H-1); 5.07 (1H, dd, ³J_{3,4} = 9.4 Hz, ³J = 10.1 Hz, H-4); 4.89 (1H, dd, ³J_{1,2} = 3.7 Hz, ³J_{2,3} = 10.2 Hz, H-2); 4.26 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.2 Hz, ³J_{6a,5} = 4.4 Hz, H-6a); 4.19 (1H, ddt, ²J = 13.1 Hz, ³J = 5.2 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, OCHHCH=CH₂); 4.09 (1H, dd, ²J_{6b,6a} = 12.3 Hz, ³J_{6b,5} = 2.4 Hz, H-6b); 4.06-4.00 (2H, m, H-5, OCHHCH=CH₂); 2.10, 2.07, 2.03, 2.01 (12H, s, 4 x C(=O)OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.8, 170.3, 170.2, 169.8 (4 x C(=O)CH₃); 133.3 (OCH₂CH=CH₂); 118.3 (OCH₂CH=CH₂); 95.0 (C-1); 70.9 (C-2); 70.3 (C-3); 69.0 (OCH₂CH=CH₂), 68.8 (C-4); 67.5 (C-5); 62.0 (C-6); 20.9, 20.8, 20.8, 20.8 (4x C(=O)CH₃) ppm.

MS (MALDI-pos.) berechnet: m/z = 411.127 [M+Na]⁺; gefunden: m/z = 411.112 [M+Na]⁺. Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[109]

6.3.2 Synthese von Mannosederivaten

N-(Benzyloxycarbonyl)tris(hydroxymethyl)aminomethan (**17**)^[114b]



5.74 g (33.7 mmol) Chlorameisensäurebenzylester wurde langsam zu einer Suspension von 3.00 g (24.8 mmol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan (**19**) und 2.69 g (32.0 mmol) NaHCO₃ bei RT in 15 mL demin. Wasser und 40 mL EtOAc zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei RT gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 40 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 mL demin. Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether gelöst und anschließend über Nacht bei -20 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **17** (4.09 g, 65 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.09 g (16.0 mmol, 65 %) (Lit.^[114b] 88 %).

Smp.: 102-103 °C (Diethylether) (Lit.^[114b] 101-103).

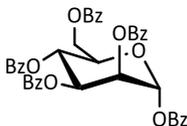
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3274 (s, $\nu(\text{O-H})$); 3080 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 2944 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1683 (s, $\nu(\text{N-C=O})$); 1560 (s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1453 (m); 1376 (w); 1268 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1163 (w); 1125 (m); 1070 (s); 1017 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$); 936 (w); 911 (m); 865 (w); 803 (w); 774 (w); 747 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 694 (vs); 614 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 7.36-7.33 (5H, m, CH_{arom.}); 5.80 (1H, s, NH); 5.10 (2H, s, CH₂-Ph); 3.66 (6H, s, CH₂-OH) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 157.4 (N-C(=O)O); 136.0 (C_{arom., q}); 128.7, 128.4, 128.2 (C_{arom. H}); 67.3 (O-CH₂-Ph); 63.0 (CH₂-OH); 60.2 ((HOCH₂)₃-C-NH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[114b]

1,2,3,4,6-Penta-O-benzoyl- α -D-Mannopyranose (**14**)^[113]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.00 g (27.8 mmol) D-(+)-Mannose (**13**) und eine Spatelspitze DMAP bei RT in 60 mL abs. Pyridin gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C in einem Eisbad wurden 26.6 g (189 mmol) Benzoylchlorid langsam zugetropft. Die

Reaktionsmischung wurde für 40 min bei 0 °C gerührt, anschließend auf RT erwärmt und für weitere 23 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 200 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 50 mL demin. Wasser extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und die org. Phase wurde einmal mit 100 mL gesättigter NaCl-Lösung, zweimal mit 100 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung, einmal mit 100 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in einem Gemisch aus 17 mL Aceton und 27 mL Methanol gelöst und über Nacht auf -20 °C gekühlt. Nach weiterer Zugabe von 25 mL Methanol wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **14** (15.0 g, 77 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 15.0 g (21.4 mmol, 77 %) (Lit.^[113] 66 %).

Smp.: 147-148 °C (Aceton/Methanol) (Lit.^[113] 152-153).

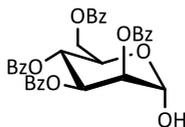
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3336 (w), 3066 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$); 2973 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1727 (vs, $\nu(\text{C=O})$); 1598 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$); 1450 (w); 1376 (w); 1249 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1162 (m); 1093 (vs, $\nu(\text{C=O})$); 971 (vs); 840 (w); 794 (w); 703 (vs, $\delta(\text{C-H})$) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 8.21-7.85 (10H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.71-7.30 (15H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 6.63 (1H, d, $^3J_{1,2} = 2.0$ Hz, *H-1*); 6.28 (1H, t, $^3J_{3,4} = 10.2$ Hz, $^3J_{4,5} = 10.2$ Hz, *H-4*); 6.07 (1H, dd, $^3J_{3,4} = 10.2$ Hz, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz, *H-3*); 5.91 (1H, dd, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz, $^3J_{1,2} = 2.0$ Hz, *H-2*); 4.70 (1H, dd, $^2J_{6a,6b} = 12.2$ Hz, $^3J_{6a,5} = 2.5$ Hz, *H-6a*); 4.58 (1H, m, *H-5*); 4.50 (1H, dd, $^2J_{6a,6b} = 12.2$ Hz, $^2J_{6b,5} = 3.7$ Hz, *H-6b*) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 166.0, 165.7, 165.3, 165.1, 163.8 (5x COOPh); 134.1, 133.7 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 133.5, 133.4, 133.1, 130.2, 130.0, 129.8, 129.8 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 129.0 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 128.8 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 128.7 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 128.7, 128.5, 128.4, 128.4 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 91.4 (*C-1*); 71.2 (*C-5*); 70.0 (*C-3*); 69.5 (*C-2*); 66.2 (*C-4*); 62.4 (CH_2 , *C-5*) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[113]

2,3,4,6-Tetra-*O*-benzoyl- α -D-Mannopyranose (**15**)^[113]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.00 g (7.14 mmol) 1,2,3,4,6-Penta-*O*-benzoyl- α -D-Mannopyranose (**14**) und 460 mg (7.51 mmol) 2-Aminoethanol bei RT in 40 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 21 h bei 57 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 3:5) gereinigt. Das Produkt **15** (2.85 g, 67 %) wurde als voluminöser, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.85 g (4.78 mmol, 67 %) (Lit.^[113] 54 %).

R_f-Wert: 0.4 (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 3:5).

Smp.: 183-184 °C (EtOAc/Cyclohexan).

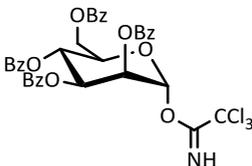
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3496 (br, ν (O-H)); 3067 (w, ν (C-H_{arom.})); 2956 (w, ν (C-H)); 1717 (s, ν (C=O)); 1600 (w, ν (C=C_{arom.})); 1450 (m); 1346 (w); 1313 (w); 1265 (vs, ν (C-O)); 1165 (m); 1105 (s); 1064 (vs, ν (C-O-C)); 1024 (m); 968 (m); 904 (w); 874 (w); 843 (w); 794 (w); 703 (vs, δ (C-H)); 683 (s); 647 (m) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 8.13-7.84 (8H, m, CH_{arom.}); 7.60-7.25 (12H, m, CH_{arom.}); 6.18 (1H, t, ³J_{3,4} = 10.1 Hz, ³J_{4,5} = 10.1 Hz, H-4); 6.01 (1H, dd, ³J_{3,4} = 10.1 Hz, ³J_{2,3} = 3.3 Hz, H-3); 5.75 (1H, dd, ³J_{2,3} = 3.3 Hz, ³J_{1,2} = 1.9 Hz, H-2); 5.54 (1H, dd, ³J_{1,2} = 1.9 Hz, ³J_{1,2} = 4.2 Hz, H-1); 4.77 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.2 Hz, ³J_{6a,5} = 2.7 Hz, H-6a); 4.68 (1H, m, H-5); 4.46 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.2 Hz, ²J_{6b,5} = 3.7 Hz, H-6b); 3.54 (1H, d, ³J = 4.2 Hz, OH) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 166.5, 165.7, 165.6 (COOPh); 133.5, 133.3, 133.2, 130.0, (C_{arom.}H); 129.4, 129.2, 129.2 (C_{arom.,q}); 128.7, 128.6, 128.4 (C_{arom.}H); 92.5 (C-1); 71.0 (C-5); 70.0 (C-3); 69.0 (C-2); 67.0 (C-4); 62.9 (C-5) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[113]

2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- α -D-mannopyranosyl-trichloracetimidat (**18**)^[113]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.50 g (4.19 mmol) 2,3,4,6-Tetra-O-benzoyl- α -D-Mannopyranose (**15**) und 1.16 g (8.38 mmol) K₂CO₃ bei RT in 40 mL abs. Dichlormethan gelöst. Nach dem Zutropfen von 2.42 g (16.8 mmol) Trichloracetonitril wurde die Reaktionsmischung für 27 h bei RT gerührt, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2) gereinigt. Das Produkt **18** (2.71 g, 87 %) wurde als voluminöser, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.71 g (3.66 mmol, 87 %) (Lit.^[113] 94 %).

R_f-Wert: 0.5 (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3322 (w, ν (N-H)); 3068 (w, ν (C-H_{arom.})); 2973 (w, ν (C=C)); 1724 (vs, ν (C=O)); 1677 (m, ν (N-H)); 1598 (w, ν (C=C_{arom.})); 1450 (w); 1255 (vs, ν (C-O)); 1166 (w); 1095 (s, ν (C-O)); 973 (m); 838 (w); 792 (m); 703 (vs, δ (C-H)); 642 (m) cm⁻¹.

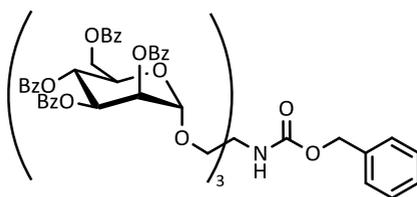
¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 8.87 (1H, s, NH); 8.12-7.83 (8H, m, CH_{arom.}); 7.65-7.25 (12H, m, CH_{arom.}); 6.58 (1H, d, ³J_{1,2} = 1.8 Hz, H-1); 6.18 (1H, t, ³J_{3,4} = 10.1 Hz, ³J_{4,5} = 10.1 Hz, H-4); 6.01 (1H, dd, ³J_{3,4} = 10.1 Hz, ³J_{2,3} = 3.3 Hz, H-3); 5.75 (1H, dd, ³J_{2,3} = 3.3 Hz, ³J_{1,2} = 1.9 Hz, H-

2); 4.77 (1H, dd, $^2J_{6a,6b} = 12.2$ Hz, $^3J_{6a,5} = 2.7$ Hz, *H-6a*); 4.68 (1H, m, *H-5*); 4.46 (1H, dd, $^2J_{6a,6b} = 12.2$ Hz, $^2J_{6b,5} = 3.7$ Hz, *H-6b*) ppm.

^{13}C NMR (100.6 MHz; CDCl_3): $\delta = 166.0, 165.5, 165.4, 165.1$ (COOPh); 159.9 (O-C(=NH)CCl₃); 133.7, 133.6, 133.3, 133.0 ($C_{\text{arom.}}$ H); 129.8 ($C_{\text{arom., q}}$); 129.8, 129.8 ($C_{\text{arom.}}$ H); 129.0, 128.8, 128.8 ($C_{\text{arom., q}}$); 128.7, 128.5, 128.4, 128.4 ($C_{\text{arom.}}$ H); 94.7 (*C-1*); 90.6 (CCl₃); 71.5 (*C-5*); 69.8 (*C-3*); 68.9 (*C-2*); 66.1 (*C-4*); 62.4 (*C-5*) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[113]

***N*-(Benzyloxycarbonyl)tris-[[[(2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl- α -D-mannopyranosyl)oxy]methyl]methylamin (**16**)^[114]**



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 300 mg (1.18 mmol) *N*-(Benzyloxycarbonyl)tris-(hydroxymethyl)aminomethan (**17**) und 5.00 g (6.75 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzoyl- α -D-mannopyranosyl-trichloracetimidat (**18**) bei RT in 50 mL abs. Dichlormethan gelöst. Nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C in einem Eisbad wurden 2.24 g (7.89 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (48 Gew.-%) innerhalb von 15 min zugetropft und für 30 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für weitere 38 h gerührt. Zur Lösung wurden 100 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde einmal mit 100 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2) gereinigt. Das Produkt **16** (1.01 g, 43 %) wurde als voluminöser, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.01 g (0.510 mmol, 43 %) (Lit.^[114] 66 %).

R_f -Wert: 0.3 (Kieselgel, EtOAc/Cyclohexan 1:2);

Smp.: 116-118 °C (EtOAc/Cyclohexan).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3064$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 2924 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1721 (s, $\nu(\text{C=O})$); 1601 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1451 (w); 1314 (w); 1257 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1175 (w); 1090 (vs); 1065 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$); 1024 (vs); 797 (s); 705 (vs, $\delta(\text{C-H})$) cm^{-1} .

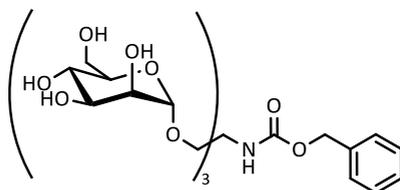
^1H NMR (400 MHz; CDCl_3): $\delta = 8.14$ -8.12 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.99-7.96 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.87-7.85 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.80-7.75 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.58-7.50 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.44-7.36 (12H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.35-7.29 (11H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.22-7.18 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.13-7.10 (6H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 6.21 (3H, t, $^3J_{3,4} = 10.1$ Hz, $^3J_{4,5} = 10.1$ Hz, *H-4*); 5.93 (3H, dd, $^3J_{2,3} = 3.2$ Hz, $^3J_{3,4} =$

10.2 Hz, *H-3*); 5.79 (3H, dd, $^3J_{1,2} = 1.7$ Hz, *H-2*); 5.34 (1H, s, *N-H*); 5.31 (3H, d, $^3J_{1,2} = 1.6$ Hz, *H-1*); 5.19 (2H, s, *H-10*); 4.81-4.78 (3H, m, *H-6a*); 4.62-4.57 (6H, m, *H-5*, *H-6b*); 4.48 (3H, d, $^2J_{7,7}, H-7$); 4.08 (3H, d, $^3J_{7,7}, H-7'$) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): $\delta = 166.3, 165.6, 165.5, 165.4$ (COOPh); 155.4 (-NH-C(=O)-O); 136.2 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 133.4, 133.3, 133.2, 133.0 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 130.2 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 130.1, 129.9, 129.8 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 129.5 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 129.2, 129.2 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 129.0 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 128.7, 128.6, 128.6 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 128.4 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 98.9 (*C-1*); 70.4 (*C-3*); 70.3 (*C-2*); 69.8 (*C-5*); 67.6 (*C-7*); 67.3 (O-CH₂-Ph); 66.6 (*C-4*); 62.8 (*C-6*); 58.9 ((HOCH₂)₃C-NH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[114]

N-(Benzyloxycarbonyl)tris-[(α -D-mannopyranosyl)methyl]methylamin (20**)**^[116]



634 mg (0.320 mmol) *N*-(Benzyloxycarbonyl)tris-[[2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl- α -D-mannopyranosyl)oxy]methyl]methylamin (**16**) wurden bei RT in einer 0.07 M methanolischer NaOMe-Lösung suspendiert und für 23 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 2.00 g Amberlite IR 120 (H^+ -Form) neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 15 mL demin. Wasser gelöst und zweimal mit 20 mL Diethylether gewaschen. Die wässrige Phase wurde i. Vak. eingeeengt und das Produkt **20** (223 mg, 94 %) wurde als voluminöser, farbloser Feststoff erhalten.

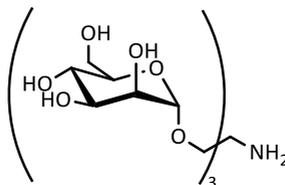
Ausbeute: 223 mg (0.30 mmol, 94 %) (Lit.^[116] 95 %).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3304$ (br, $\nu(\text{O-H})$); 2924 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1716 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1600 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1542 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1452 (w); 1256 (m); 1059 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1025 (vs); 973 (s); 879 (w); 808 (m); 703 (s, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; CD_3OD): $\delta = 7.36$ -7.35 (4H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 7.32-7.27 (1H, m, $\text{CH}_{\text{arom.}}$); 5.09 (1H, d, $^2J_{10,10'} = 12.4$ Hz, O-CHH-Ph); 5.00 (1H, d, $^2J_{10,10'} = 12.7$ Hz, O-CHH-Ph); 4.74 (3H, d, $^3J_{1,2} = 1.5$ Hz, *H-1*); 3.94 (3H, d, $^3J_{7,7'} = 9.7$ Hz, *H-7*); 3.85 (3H, dd, $^3J_{6a,6b} = 0.9$ Hz, $^2J_{6a,6b} = 11.7$ Hz, *H-6a*); 3.81 (3H, dd, $^3J_{1,2} = 1.7$ Hz, $^3J_{2,3} = 3.3$ Hz, *H-2*); 3.73-3.66 (9H, m, *H-3*, *H-6b*, *H-7'*); 3.62-3.58 (6H, m, *H-4*, *H-5*) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz; CD_3OD): $\delta = 157.3$ (-NH-C(=O)O); 138.3 ($\text{C}_{\text{arom., q}}$); 129.5, 129.0, 128.8 ($\text{C}_{\text{arom., H}}$); 102.3 (*C-1*); 74.9 (*C-5*); 72.7 (*C-3*); 72.0 (*C-2*); 68.8 (*C-4*); 67.3 (Man-CH₂-C_q, O-CH₂-Ph); 62.8 (*C-6*); 59.6 ((HOCH₂)₃C-NH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[116]

Tris-[(α -D-mannopyranosyloxy)methyl]methylamin (12**)^[114]**


223 mg (0.300 mmol) *N*-(Benzyloxycarbonyl)tris-[[[(2,3,4,6-tetra-*O*-benzoyl- α -D-mannopyranosyl)oxy]methyl]methyl]methylamin (**20**) wurde bei RT in 25 mL Methanol gelöst. Es wurde eine Spatelspitze Pd/C zugefügt und für 26 h bei RT unter einer H₂-Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt **12** (132 mg, 73 %) wurde als voluminöser, farbloser Feststoff erhalten.

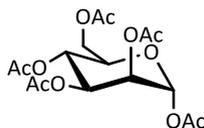
Ausbeute: 132 mg (0.22 mmol, 73 %) (Lit.^[114] 95 %).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3311 (br, ν (O-H)); 2925 (w, ν (C-H)); 1590 (w), 1381 (w); 1132 (m); 1045 (vs, ν (C-O-C)); 962 (s); 880 (w); 809 (m); 674 (m) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; D₂O): δ = 4.88 (3H, d, ³J_{1,2} = 1.7 Hz, *H*-1); 4.03 (3H, dd, ³J_{1,2} = 1.7 Hz, ³J_{2,3} = 3.4 Hz, *H*-2); 3.87 (3H, dd, ²J_{6a,6b} = 9.3 Hz, ³J_{6a,5} = 3.5 Hz, *H*-6a); 3.94 (3H, dd, ³J_{2,3} = 1.6 Hz, ³J_{3,4} = 12.3 Hz, *H*-3); 3.82-3.78 (6H, m, *H*-6b, *H*-7); 3.71-3.65 (6H, m, *H*-4, *H*-5); 3.51 (3H, d, ²J_{7,7'} = 9.8 Hz, *H*-7') ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; DMSO): δ = 100.6 (C-1); 73.8 (C-5); 71.0 (C-3); 70.2 (C-2); 69.2 (Man-CH₂); 66.9 (C-4); 61.0 (C-6); 55.0 ((HOCH₂)₃C-NH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[114]

1,2,3,4,6-Penta-*O*-acetyl- α -D-mannopyranose (56**)^[143]**


4.98 g (27.8 mmol) *D*-(+)-Mannose (**13**) wurden bei 0 °C in 29.2 g (286 mmol) Essigsäureanhydrid gelöst. Anschließend wurden 2 mL konz. Schwefelsäure langsam zur Reaktionsmischung zugetropft und 10 min bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für eine weitere Stunde gerührt. Danach wurden 100 mL eiskaltes demin. Wasser und 100 mL EtOAc hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit 100 mL demin. Wasser, dreimal mit 100 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt **56** (8.15 g, 75 %) wurde als farbloses, zähes Öl erhalten.

Ausbeute: 8.15 g (20.9 mmol, 75 %)(Lit.^[143] 89 %).

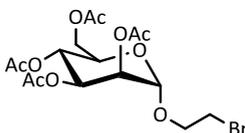
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2989 (w, ν (C-H)); 1741 (vs, ν (C=O)); 1432 (w); 1369 (m); 1209 (vs, ν (C-O)); 1147 (m); 1085 (w); 1045 (s); 1024 (vs, ν (C-O-C)); 971 (s); 786 (w); 684 (w); 634 (w) cm^{-1} .

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 6.08 (1H, d, ³J_{1,2} = 1.6 Hz, H-1); 5.35-5.25 (3H, m, H-2, H-3, H-4); 4.27 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.2, ³J_{6a,5} = 4.9 Hz, H-6a); 4.10 (1H, m, H-6b); 4.08-4.04 (1H, m, H-5); 2.00, 2.05, 2.09, 2.16, 2.17 (5x (15H, s, C(O)CH₃)) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 170.6, 170.0, 169.7, 169.5, 168.0 (5x (OC(O)CH₃)); 90.6 (C-1); 70.6 (C-2); 68.7 (C-3); 68.3 (C-5); 65.5 (C-4); 62.1 (C-6); 20.8, 20.7, 20.7, 20.6, 20.5 (5x (OC(O)CH₃)) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[143]

2-Bromethyl- α -D-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-mannopyranose (**57**)^[144]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (5.13 mmol) 1,2,3,4,6 Penta-O-acetyl- α -D-mannopyranose (**56**) und 758 mg (6.07 mmol) 2-Bromethanol bei RT in 10 mL abs. Dichlormethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde im Eisbad auf 0 °C gekühlt und anschließend wurden 2 mL BF₃·Et₂O (48 Gew.-%) zugetropft und für eine Stunde bei 0 °C gerührt. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung für weitere 21 h gerührt. Danach wurden 10 mL demin. Wasser zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 25 mL demin. Wasser, zweimal mit 25 mL kalt gesättigter NaHCO₃ gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 150 mL Diethylether aufgenommen, mit 200 mL Petrolether (40-65 °C) versetzt und für 2 h bei -40 °C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, mit Petrolether (40-65 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **57** (1.16 g, 50 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.16 g (2.54 mmol, 50 %) (Lit.^[144] 71 %).

Smp.: 111-113 °C (Diethylether/Petrolether (40-65 °C)).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w, ν (C-H)); 2895 (w); 1736 (s, ν (C=O)); 1367 (m); 1227 (vs, ν (C-O)); 1136 (m); 1085 (s); 1050 (vs, ν (C-O-C)); 1007 (s); 977 (m); 962 (m); 934 (w); 908 (w); 879 (w); 830 (w); 786 (w); 686 (m); 603 (w) cm^{-1} .

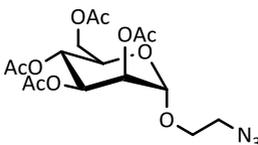
¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 5.33 (1H, dd, ³J = 3.4 Hz, ³J = 10.0 Hz, H-3); 5.30-5.25 (2H, m, H-2, H-4); 4.87 (1H, d, ³J_{1,2} = 1.7 Hz, H-1); 4.26 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.6 Hz, ³J_{6a,5} = 6.0 Hz, H-

6a); 4.16-4.11 (2H, m, H-5, H-6b); 3.99-3.86 (2H, m, CH₂CH₂Br); 3.50 (2H, dd, ³J = 6.2 Hz, ³J = 5.8 Hz, CH₂CH₂Br); 2.16, 2.10, 2.05, 2.00, (4x (12H, s, OC(O)CH₃)) ppm

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 170.6, 170.1, 170.0, 169.7 (4x (OC(O)CH₃)); 97.8 (C-1); 69.5 (C-2); 69.1 (C-3); 69.0 (C-5); 68.5 (CH₂CH₂Br); 66.1 (C-4); 62.4 (C-6), 29.6 (CH₂CH₂Br); 20.9, 20.7, 20.7, 20.7 (4x (OC(O)CH₃)) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[144]

2-Azidoethyl-α-D-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-mannopyranose (**58**)^[145]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 910 mg (2.00 mmol) 2'-Bromethyl-α-D-2,3,4,6-tetra-O-acetylmannopyranose (**57**) und 65 mg (0.20 mmol) Tetrabutylammoniumbromid bei RT in 6 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Anschließend wurden 260 mg (4.00 mmol) Natriumazid zugefügt und für 21 h bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 40 mL demin. Wasser und 20 mL EtOAc zugefügt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 15 mL demin. Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Petrolether (40-65 °C) 1:3) gereinigt. Das Produkt **58** (587 mg, 70 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 587 mg (1.41 mmol, 70 %) (Lit.^[145] 88 %).

Smp.: 78-80 °C (EtOAc/Petrolether (40-65 °C)).

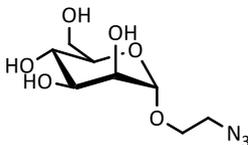
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w, ν(C-H)); 2892 (w); 2107 (m, ν(N₃)); 1733 (vs, ν(C=O)); 1434 (w), 1367 (m); 1224 (vs, ν(C-O)); 1135 (m); 1047 (vs, ν(C-O-C)); 1006 (s); 979 (s); 956 (m); 935 (w); 906 (w); 879 (m); 844 (w); 788 (w); 688 (m); 640 (w) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.38-5.37 (1H, m, H-3); 5.30-5.27 (2H, m, H-4, H-2); 4.87 (1H, d, ³J_{1,2} = 1.8 Hz, H-1); 4.28 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.2 Hz, ³J_{6a,5} = 5.4 Hz, H-6a); 4.13 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.2 Hz, ³J_{6b,5} = 2.4 Hz, H-6b); 4.07-4.02 (1H, m, H-5); 3.90-3.84 (1H, m, CHHCH₂N₃); 3.70-3.65 (1H, m, CHHCH₂N₃); 3.53-3.41 (2H, m, CH₂CH₂N₃); 2.16, 2.11, 2.05, 2.00 (4x (3H, s, OC(O)CH₃)) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.8, 170.1, 169.9, 169.9 (4x(O(O)CCH₃)); 97.9 (C-1); 69.6 (C-2); 69.0 (C-3); 69.0 (C-5); 67.2 (CH₂CH₂N₃); 66.2 (C-4); 62.6 (C-6); 50.5 (CH₂CH₂N₃); 21.0, 20.9, 20.8, 20.8 (4x (O(O)CCH₃)) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[145]

2-Azidoethyl- α -D-mannopyranose (73)^[157]



195 mg (0.46 mmol) 2'-Azidoethyl- α -D-2,3,4,6-tetra-*O*-acetylmannopyranose (**58**) und 27 mg (0.50 mmol) Natriummethanolat wurden bei RT in 28 mL Methanol gelöst und für zwei Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 2.00 g Amberlite IR 120 (H^+ -Form) neutralisiert, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in Methanol gelöst und mit Diethylether versetzt, bis eine Trübung auftrat und über Nacht bei $-40^\circ C$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **73** (89 mg, 78 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 89 mg (0.36 mmol, 78 %) (Lit.^[157] quant.).

Smp.: 109-111 $^\circ C$ (Methanol/Diethylether).

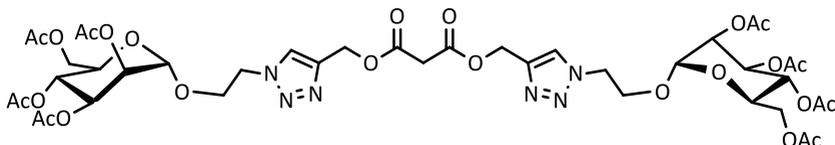
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3465 (m); 3402 (m); 3352 (m, $\nu(O-H)$); 3289 (m); 2979 (w); 2945 (w); 2921 (w, $\nu(C-H)$); 2900 (w); 2880 (w); 2108 (s, $\nu(N_3)$); 1464 (w), 1449 (m); 1415 (w); 1366 (m); 1330 (w); 1308 (w); 1277 (s, $\nu(C-O)$); 1245 (w); 1219 (w); 1203 (w); 1133 (m); 1083 (vs); 1057 (vs, $\nu(C-O-C)$); 1041 (w); 1033 (m); 1024 (vs); 988 (m); 971 (vs); 919 (m); 876 (m); 850 (w); 836 (s); 807 (w); 696 (w); 675 (w); 651 (w); 632 (w) cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, D_2O): δ = 4.97 (1H, d, $^3J_{1,2}$ = 1.7 Hz, *H*-1); 4.03 (1H, dd, $^3J_{2,3}$ = 3.4 Hz, $^3J_{2,1}$ = 1.8 Hz, *H*-2); 4.00-3.93 (2H, m, $CHHCH_2N_3$, *H*-6a); 3.90-3.87 (1H, m, *H*-3); 3.84-3.69 (4H, m, $CHHCH_2N_3$, *H*-4, *H*-5, *H*-6b); 3.62-3.51 (2H, m, $CH_2CH_2N_3$) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, MeOD): δ = 101.8 (*C*-1); 74.9 (*C*-5); 72.5 (*C*-3); 72.1 (*C*-2); 68.6 (*C*-4); 67.7 ($CH_2CH_2N_3$); 62.9 (*C*-6); 51.7 ($CH_2CH_2N_3$) ppm.

Die Verbindung wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert und die spektroskopischen Daten mit Literaturdaten verglichen.^[157]

Bis((1-(2-(((2*S*,3*S*,4*S*,5*R*,6*R*)-3,4,5-triacetoxy-6-(acetoxymethyl)tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl)propandioat (59)



771 mg (1.85 mmol) 2'-Azidoethyl- α -D-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-mannopyranose (**58**) und 133 mg (0.74 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**) wurden bei RT in 12 mL eines Gemischs

aus *N,N*-Dimethylformamid und demin. Wasser (9:1, v/v) gelöst. Anschließend wurden 70.8 mg (0.44 mmol) wasserfreies Kupfer(II)sulfat und 87.8 mg (0.44 mmol) Natriumascorbat zugegeben und für 20 h bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 20 mL kalt gesättigter NaCl und 20 mL EtOAc gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde dreimal mit 10 mL kalt gesättigter NaCl gewaschen, über MgSO_4 gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc/Petrolether (40-65 °C) 4:1) gereinigt. Das Produkt **59** (316 mg, 42 %) wurde als kristalliner, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 316 mg (0.31 mmol, 42 %).

R_f-Wert: 0.1 (Kieselgel, EtOAc/ Petrolether (40-65 °C) 4:1).

EA: C: 47.23 %; H: 5.38 %; N: 7.86 %; (berechnet: C: 48.52 %; H: 5.36 %; N: 8.28 %).

Smp.: 68-71 °C (EtOAc/Petrolether (40-65 °C)).

[α]_D²¹ = 214.9 (*c* = 0.13, Acetonitril)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1735 (vs, $\nu(\text{C=O})$); 1436 (w); 1369 (m); 1216 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1137 (m); 1087 (m); 1041 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$); 979 (m); 935 (w); 844 (w); 788 (w) cm^{-1} .

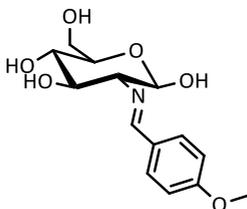
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (2H, s, $\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$); 5.33-5.18 (10H, m, $\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$, *H-2*, *H-3*, *H-4*); 4.79 (1H, d, $^3J_{1,2} = 1.0$ Hz, *H-1*); 4.62 (4H, m, $\text{Man-OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 4.20 (2H, dd, $^2J_{6a,6b} = 12.3$ Hz, $^3J_{6a,5} = 5.2$ Hz, *H-6a*); 4.15-4.10 (2H, m, $\text{Man-OCHHCH}_2\text{N}$); 4.04 (2H, dd, $^2J_{6b,6a} = 12.3$ Hz, $^3J_{6b,5} = 2.4$ Hz, *H-6b*); 3.91-3.86 (2H, m, $\text{Man-OCHHCH}_2\text{N}$); 3.58-3.55 (2H, m, *H-5*); 3.47 (2H, s, $\text{OC(O)CH}_2\text{C(O)O}$); 2.13, 2.09, 2.04, 1.99 (4x (6H, s, OC(O)CH_3)) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 170.7, 170.0, 170.0, 169.8 (4x (OC(O)CH_3)); 166.3 ($\text{OC(O)CH}_2\text{C(O)O}$); 142.6 ($\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$); 125.2 ($\text{NCHC}_q\text{CH}_2\text{O}$); 97.7 (*C-1*); 69.3 (*C-5*); 69.2 (*C-4*); 68.9 (*C-3*); 66.3 ($\text{Man-OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 65.9 (*C-2*); 62.4 (*C-6*); 58.7 ($\text{NCHC}_q\text{CH}_2\text{O}$); 49.9 ($\text{Man-OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 41.2 ($\text{OC(O)CH}_2\text{C(O)O}$); 20.9, 20.9, 20.8, 20.8 (4x (OC(O)CH_3)) ppm.

HRMS (ESI, pos.): gem.: 1015.32545; berechnet ($\text{C}_{41}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_{24}+\text{H}^+$): 1015.32622.

6.3.3 Synthese von Glucosaminderivaten

2-Deoxy-2-[*p*-methoxybenzyliden(amino)]- β -D-glucopyranose (**65**)^[146]



8.8 g (0.22 mol) NaOH wurden in 192 mL demin. Wasser gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 40 g (0.19 mol) D-Glucosaminhydrochlorid (**63**) gegeben und so

lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wurden 28.0 g (0.21 mol) 4-Methoxybenzaldehyd zugegeben und für 1 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf RT erwärmt und für weitere 2 h bei RT gerührt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abgesaugt und mit 200 mL eiskaltem demin. Wasser, 100 mL eiskaltem Gemisch Ethanol/Diethylether (1:1, v/v) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Das Produkt **65** (37.35 g, 66 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 37.35 g (0.13 mol, 66 %) (Lit.^[146] 83 %).

Smp.: 166-168 °C (Methanol) (Lit.^[146] 163-164).

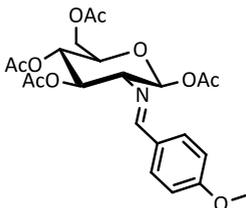
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3484 (m); 3317 (m); 3214 (br, ν (C-OH)); 2931 (w, ν (C-H)); 2844(w); 1638 (m, ν (C=N-)); 1604 (s, ν (C=C_{arom.})); 1515 (s, ν (C=C_{arom.})); 1452 (w); 1428 (w); 1384 (w); 1371 (w); 1314 (m); 1267 (m); 1249 (w); 1172 (w); 1150 (w); 1104 (w); 1062 (s); 1028 (s, ν (C-O-C)); 987 (m); 972 (w); 887 (w); 870 (w); 833 (s, δ (C-H_{arom.})); 708 (w); 657 (w); 645 (w); 630 (w); 618 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; DMSO): δ = 8.12 (1H, s, N=CHC_{arom.,q}); 7.69-7.67 (2H, m, *o*-CH_{arom.}); 7.00-6.97 (2H, m, *m*-CH_{arom.}); 6.49 (1H, d, ³J_{OH,1,1} = 6.7 Hz, C1-OH-1); 4.88 (1H, d, ³J_{OH,4,4} = 5.3 Hz, C4-OH-4); 4.78 (1H, d, ³J_{OH,3,3} = 5.6 Hz, C3-OH-3); 4.69 (1H, dd, ³J_{OH,1,1} = 7.2 Hz, ³J_{1,2} = 7.2 Hz, *H*-1); 4.51 (1H, t, ³J = 5.8 Hz, C6-OH-6); 3.80 (3H, s, CH₃); 3.75-3.70 (1H, m, *H*-6a); 3.52-3.40 (2H, m, *H*-3, *H*-6b); 3.26-3.21 (1H, m, *H*-5); 3.18-3.11 (1H, m, *H*-4); 2.79 (1H, dd, ³J_{2,1} = 7.8 Hz, ³J_{2,3} = 9.14 Hz, *H*-2) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; DMSO): δ = 161.2 (N=CC_{arom.,q}); 161.0 (*p*-C_{arom.,q}); 129.6 (*o*-C_{arom.}H); 129.1 (C_{arom.,q}); 113.9 (*m*-C_{arom.}H); 95.6 (C-1); 78.2 (C-2); 76.8 (C-5); 74.6 (C-3); 70.4 (C-4); 61.3 (C-6); 55.3 (CH₃) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[146]

1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-deoxy-2-[(*p*-methoxybenzyliden(amino))-β-D-glucopyranose (**66**)^[146]



10.4 g (35 mmol) 2-Deoxy-2-[(*p*-methoxybenzyliden(amino))-β-D-glucopyranose (**65**) wurde bei RT in 80 mL Pyridin gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 40 mg (0.33 mmol) DMAP und 43.2 g (0.42 mmol) Essigsäureanhydrid zugefügt, für 60 min bei 0 °C und nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf RT für weitere 2.5 Tage gerührt. Das

Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der feste Rückstand wurde mit Aceton aufgenommen, zu 660 mL demin. Wasser getropft und über Nacht bei +4 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit demin. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit EtOAc aufgenommen und mit Petrolether (40-65 °C) versetzt, bis eine Trübung auftrat und anschließend bei +4 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit Petrolether (40-65 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **66** (14.5 g, 89 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14.5 g (31.2 mol, 89 %) (Lit.^[146] quant.).

Smp.: 184-185 °C (EtOAc/Petrolether (40-65 °C)) (Lit.^[146] 180-182).

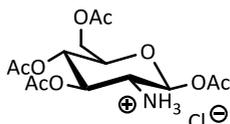
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917 (w, ν (C-H)); 2864 (w); 1741 (vs, ν (C=O)); 1637 (m); 1606 (m, ν (C=C_{arom.})); 1514 (m, ν (C=C_{arom.})); 1442 (w); 1364 (m); 1308 (w); 1249 (s); 1210 (vs, ν (C-O)); 1166 (m); 1153 (w); 1105 (m); 1091 (w); 1073 (s); 1033 (vs, ν (C-O-C)); 988 (w); 962 (w); 921 (w); 897(m); 866 (w); 826 (s, δ (C-H_{arom.})); 779 (w); 682 (w); 666 (w); 655 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 8.15 (1H, s, N=CHC_{arom.,q}); 7.68-7.64 (2H, m, *o*-CH_{arom.}); 6.92-6.90 (2H, m, *m*-CH_{arom.}); 5.94 (1H, d, ³J_{1,2} = 8.3 Hz, *H*-1); 5.43 (1H, dd, ³J_{3,2} = 9.6 Hz, ³J_{3,4} = 9.6 Hz, *H*-3); 5.14 (1H, dd, ³J_{4,3} = 9.8 Hz, ³J_{4,5} = 9.8 Hz, *H*-4); 4.37 (1H, dd, ²J_{6a,6b} = 12.4 Hz, ³J_{6a,5} = 4.6 Hz, *H*-6a); 4.13 (1H, dd, ²J_{6b,6a} = 12.4 Hz, ³J_{6b,5} = 2.1 Hz, *H*-6b); 3.97 (1H, ddd; ³J_{5,4} = 10.1 Hz, ³J_{5,6a} = 4.6 Hz, ³J_{5,6b} = 2.2 Hz, *H*-5); 3.84 (3H, s, CH₃); 3.45 (1H, dd, ³J_{2,3} = 9.6 Hz, ³J_{2,1} = 8.3 Hz, *H*-2); 2.10, 2.03, 2.02, 1.88 [4x (3H, s, C(O)CH₃)] ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 170.8, 170.0, 169.7, 168.9 [4x (OC(O)CH₃)]; 164.4 (N=CC_{arom.,q}); 162.5 (*p*-C_{arom.,q}); 130.4 (*o*-C_{arom.,H}); 128.5 (C_{arom.,q}); 114.2 (*m*-C_{arom.,H}); 93.3 (C-1); 73.4 (C-3); 73.1 (C-2); 73.0 (C-5); 68.3 (C-4); 62.0 (C-6); 55.6 (CH₃); 20.9, 20.9, 20.8, 20.7 [4x (C(O)CH₃)] ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[146]

1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosehydrochlorid (**67**)^[146]



14.0 g (30.1 mmol) 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-deoxy-2-(4-methoxybenzyliden)-amino- β -D-glucopyranose (**66**) wurden bei RT in 140 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine eiskalte Mischung aus 2.74 g (34.9 mmol) Acetylchlorid in 12.9 mL Methanol getropft und für 1 h bei RT gerührt. Es fiel ein farbloser Feststoff aus. Anschließend wurden 120 mL Diethylether zur Reaktionsmischung gegeben, auf 0 °C gekühlt und für eine weitere Stunde gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether

gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **67** (10.7 g, 93 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.7 g (28.0 mmol, 93 %) (Lit.^[146] 75 %).

Smp.: 185-187 °C (Diethylether) (Lit.^[146] 188-189).

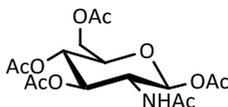
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2939 (m, ν (C-H)); 2688 (w); 2556 (w, ν (N-H)); 2000 (w, ν (N-H)); 1765 (s); 1742 (vs, ν (C=O)); 1596 (m, δ (N-H)); 1575 (w); 1515 (m, δ (N-H)); 1457 (w); 1434 (w); 1364 (m); 1261 (m); 1240 (s, ν (C-O)); 1208 (s); 1193 (vs); 1145 (w); 1118 (w); 1085 (s); 1056 (s); 1037 (vs, ν (C-O-C)); 1011 (w); 979 (w); 922 (w); 903 (m); 884 (m); 862 (w); 700 (w); 663 (w); 637 (w); 602 (w) cm^{-1} .

¹H NMR (400 MHz; DMSO): δ = 8.73 (3H, s, NH_3Cl); 5.91 (1H, d, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz, H-1); 5.36 (1H, dd, $^3J_{3,2}$ = 10.3 Hz, $^3J_{3,4}$ = 9.2 Hz, H-3); 4.93 (1H, t, $^3J_{4,3}$ = 9.6 Hz, $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz, H-4); 4.19 (1H, dd, $^2J_{6a,6b}$ = 12.4 Hz, $^3J_{6a,5}$ = 4.3 Hz, H-6a); 4.06-3.98 (2H, m, H-5, H-6b); 3.56 (1H, dd, $^3J_{2,3}$ = 10.2 Hz, $^3J_{2,1}$ = 8.7 Hz, H-2); 2.17, 2.03, 1.99, 1.97 [4x (3H, s, C(O)CH₃)] ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; DMSO): δ = 169.9, 169.7, 169.3, 168.6 [4x (OC(O)CH₃)]; 90.1 (C-1); 71.6 (C-5); 70.3 (C-3); 67.8 (C-4); 61.2 (C-6); 52.1 (C-2); 20.9, 20.8, 20.5, 20.3 [4x (C(O)CH₃)] ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[146]

2-Acetamido-1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranose (**64**)^[146]



2.00 g (5.21 mmol) 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosehydrochlorid (**67**) wurde bei RT in 50 mL Dichlormethan suspendiert und 2.19 g (21.6 mmol) NEt_3 zuge tropft. Nach dem vollständigen Lösen des Feststoffs wurden 6.26 g (61.4 mmol) Essigsäureanhydrid zuge tropft und die Reaktionsmischung für 48 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 1 mL Methanol und 20 mL einer wässrigen 1 N HCl zur Reaktionsmischung gegeben. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde einmal mit 20 mL wässriger 1 N HCl-Lösung, einmal mit 20 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung, einmal mit 20 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der farblose feste Rückstand wurde i. Vak. getrocknet. Das Produkt **64** (1.87 g, 92 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.87 g (4.81 mmol, 92 %) (Lit.^[146] 94 %).

Smp.: 179-181 °C (Dichlormethan).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3250 (w, ν (N-H)); 3071 (w, ν (N-H)); 2960 (w, ν (C-H)); 1743 (vs, ν (C=O)); 1654 (m, ν (N-C=O)); 1552 (w), 1442 (w); 1368 (m); 1304 (w); 1288 (w); 1275 (w); 1210 (vs,

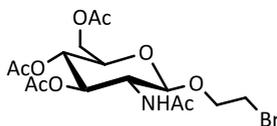
$\nu(\text{C-O})$; 1146 (w); 1111 (m); 1095 (w); 1039 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 944 (w); 911 (m); 886 (w); 841 (w); 755 (w); 664 (w); 631 (w); 619 (w); 611 (w) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 5.69 (1H, d, $^3J_{1,2}$ = 8.8 Hz, *H-1*); 5.63 (1H, d, $^3J_{\text{NH},2}$ = 9.5 Hz, NH); 5.17-5.10 (2H, m, *H-3*, *H-4*); 4.33-4.24 (2H, m, *H-2*, *H-6a*); 4.12 (1H, dd, $^2J_{6a,6b}$ = 12.4 Hz, $^3J_{6b,5}$ = 2.3 Hz, *H-6b*); 3.82-3.78 (1H, m, *H-5*); 2.11, 2.08, 2.04, 2.03, 1.92 [5x (3H, s, C(O)CH_3)] ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 171.4, 170.8, 170.2, 169.7, 169.4 [5x OC(O)CH_3]; 92.8 (*C-1*); 73.1 (*C-5*); 72.8 (*C-3*); 67.9 (*C-4*); 61.8 (*C-6*); 53.2 (*C-2*); 23.3, 21.0, 20.8, 20.8, 20.7 [5x C(O)CH_3] ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[146]

2-Bromoethyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy- β -*D*-glucopyranose (**68**)^[148]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.2 g (8.22 mmol) 2-Acetamido-1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-deoxy- β -*D*-glucopyranose (**64**) in 40 mL abs. Dichlormethan gelöst. 2.00 g (12.3 mmol) FeCl_3 wurden zugegeben und für 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurden 21.2 g (0.17 mol) 2-Bromethanol zugetropft und die Reaktionsmischung für weitere 22 h bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 160 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegeben und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde einmal mit 160 mL gesättigter NaHCO_3 -Lösung, zweimal mit 160 mL demin. Wasser, zweimal mit 160 mL gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit EtOAc aufgenommen und mit Petrolether (40-65 °C) versetzt, bis eine Trübung auftrat und bei +4 °C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abgesaugt, mit Petrolether (40-65 °C) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt **68** (1.56 g, 42 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.56 g (3.43 mmol, 42 %) (Lit.^[149] 63 %).

Smp.: 162-163 °C (EtOAc /Petrolether (40-65 °C)) (Lit.^[149] 166-167).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3266 (w, $\nu(\text{N-H})$); 3079 (w, $\nu(\text{N-H})$); 2972 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1745 (vs, $\nu(\text{C=O})$); 1644 (m, $\nu(\text{N-C=O})$); 1573 (w, $\delta(\text{N-H})$), 1429 (w); 1368 (m); 1229 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1164 (w); 1123 (m); 1078 (m); 1030 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 981 (w); 946 (m); 740 (w); 682 (w); 642 (w); 624 (w); 609 (w); 603 (w) cm^{-1} .

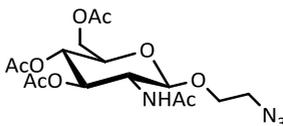
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 5.50 (1H, s, NH); 5.30 (1H, dd, $^3J_{3,2}$ = 10.6 Hz, $^3J_{3,4}$ = 9.3 Hz, *H-3*); 5.06 (1H, t, $^3J_{4,3}$ = 9.6 Hz, $^3J_{4,5}$ = 9.6 Hz, *H-4*); 4.77 (1H, d, $^3J_{1,2}$ = 8.4 Hz, *H-1*); 4.26 (1H,

dd, $^2J_{6a,6b} = 12.3$ Hz, $^3J_{6a,5} = 4.8$ Hz, *H-6a*); 4.16 (2H, m, *OCHHCH*₂Br, *H-6b*); 3.85 (2H, m; *OCHHCH*₂Br, *H-2*); 3.71 (1H, ddd, $^3J_{5,4} = 9.9$ Hz, $^3J_{5,6a} = 4.8$ Hz, $^3J_{5,6b} = 2.5$ Hz, *H-5*); 3.48 (2H, m, *OCH*₂*CH*₂Br); 2.09, 2.03, 2.03, 1.97 [4x (3H, s, C(O)CH₃)] ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 171.0, 170.8, 170.5, 169.5 [4x (OC(O)CH₃)]; 101.2 (*C-1*); 72.3 (*C-3*); 72.2 (*C-5*); 69.7 (*OCH*₂*CH*₂Br); 68.7 (*C-4*); 62.2 (*C-6*); 54.9 (*C-2*); 30.7 (*OCH*₂*CH*₂Br); 23.6, 20.9, 20.8, 20.8 [4x (C(O)CH₃)] ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[149]

2-Azidoethyl-2-acetamido-3,4,6-tri-acetyl-2-deoxy-β-D-glucopyranose (**62**)^[i.Anl.150]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.52 g (3.35 mmol) 2-Bromoethyl-2-acetamido-3,4,6-tri-*O*-acetyl-2-deoxy-β-D-glucopyranose (**61**) bei RT in 35 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Anschließend wurden 3.35 g (51.5 mmol) Natriumazid und 419 mg (1.30 mmol) Tetrabutylammoniumbromid zugegeben und für 23 h auf 110 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurden 40 mL demin. Wasser zugefügt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde siebenmal mit 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden fünfmal mit 20 mL demin. Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt **62** (1.21 g, 87 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.21 g (2.91 mmol, 87 %) (Lit.^[150] 89 %).

Smp.: 147-149 °C (EtOAc) (Lit.^[150] 149).

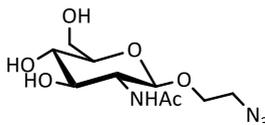
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3256$ (w, ν(N-H)); 3082 (w, ν(N-H)); 2960 (w, ν(C-H)); 2886 (w); 2109 (m, ν(N₃)); 1742 (vs, ν(C=O)); 1653 (m, ν(N-C=O)); 1569 (w), 1430 (w); 1368 (m); 1225 (vs, ν(C-O)); 1173 (w); 1082 (m); 1030 (s, ν(C-O-C)); 910 (w); 946 (m); 800 (w); 700 (w); 630 (w) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 5.52 (1H, d, $^3J_{NH,2} = 8.8$ Hz, *NH*); 5.36 (1H, dd, $^3J_{3,2} = 10.6$ Hz, $^3J_{3,4} = 9.3$ Hz, *H-3*); 5.07 (1H, t, $^3J_{4,3} = 9.7$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.7$ Hz, *H-4*); 4.83 (1H, d, $^3J_{1,2} = 8.3$ Hz, *H-1*); 4.26 (1H, dd, $^2J_{6a,6b} = 12.3$ Hz, $^3J_{6a,5} = 4.7$ Hz, *H-6a*); 4.16 (1H, dd, $^2J_{6b,6a} = 12.3$ Hz, $^3J_{6b,5} = 2.5$ Hz, *H-6b*); 4.04 (1H, ddd; $^3J = 10.9$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^3J = 3.3$ Hz, *OCHHCH*₂N₃); 3.84-3.77 (1H, m, *H-2*); 3.75-3.68 (2H, m, *OCHHCH*₂N₃, *H-5*); 3.54-3.48 (1H, m, *OCH*₂*CHHN*₃); 3.27 (1H, ddd; $^3J = 13.3$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, $^3J = 3.2$ Hz, *OCH*₂*CHHN*₃); 2.09, 2.03, 2.03, 1.57 [4x (3H, s, C(O)CH₃)] ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 170.9, 170.8, 170.6, 169.6 [4x (OC(O)CH₃)]; 100.6 (*C-1*); 72.2 (*C-3*); 72.2 (*C-5*); 68.8 (*C-4*); 68.5 (*OCH*₂*CH*₂N₃); 62.2 (*C-6*); 55.1 (*C-2*); 50.8 (*OCH*₂*CH*₂N₃); 23.5, 20.9, 20.8, 20.8 [4x (C(O)CH₃)] ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[150]

2-Azidoethyl-2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranose (**74**)^[151]



140 mg (0.34 mmol) 2-Azidoethyl-2-acetamido-3,4,6-tri-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranose (**62**) wurden in 21 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 20 mg (0.38 mmol) NaOMe zugegeben und die Reaktionsmischung für 2 h bei RT gerührt. Zur Reaktionsmischung wurden 0.5 g Amberlite IR 120 (H^+ -Form) gegeben, für weitere 15 min bei RT gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Produkt **74** (76 mg, 78 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 76 mg (0.26 mmol, 78 %) (Lit.^[151] 95 %).

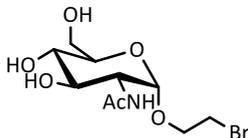
Smp.: 144-146 °C (Methanol).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3264 (s, $\nu(O-H)$); 3100 (w, $\nu(N-H)$); 2911 (w, $\nu(C-H)$); 2096 (s, $\nu(N_3)$); 1648 (vs, $\nu(N-C=O)$); 1544 (m, $\delta(N-H)$); 1438 (w), 1377 (m); 1302 (w); 1232 (w); 1149 (w); 1106 (w); 1058 (s); 1030 (vs, $\nu(C-O-C)$); 957 (w); 898 (m); 869 (w); 744 (w); 673 (w); 632 (w) cm^{-1} .
 1H NMR (400 MHz; D_2O): δ = 4.64 (1H, d, $^3J_{1,2}$ = 8.4 Hz, *H-1*); 4.10 (1H, ddd, 3J = 11.4 Hz, 3J = 5.5 Hz, 3J = 3:1 Hz, $OCHHCH_2N_3$); 4.00-3.96 (1H, m, *H-6a*); 3.85-3.75 (3H, m, $OCHHCH_2N_3$, *H-2*, *H-6a*); 3.62-3.57 (1H, m, *H-3*); 3.56-3.45 (4H, m, $OCH_2CH_2N_3$, *H-4*, *H-5*); 2.09 (3H, s, $C(O)CH_3$) ppm.

^{13}C NMR (100.6 MHz; DMSO): δ = 169.1 ($OC(O)CH_3$); 100.8 (*C-1*); 77.1 (*C-5*); 74.3 (*C-3*); 70.6 (*C-4*); 67.0 ($OCH_2CH_2N_3$); 61.1 (*C-6*); 55.2 (*C-2*); 50.2 ($OCH_2CH_2N_3$); 23.1 ($C(O)CH_3$) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[151]

2-Bromoethyl-2-acetamido-2-deoxy- α -D-glucopyranose (**76**)^[152]



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.6 g (8.47 mmol) 2-Bromethanol bei 0 °C zu 0.73 g (9.30 mmol) Acetylchlorid zugetropft. Anschließend wurden 0.60 g (2.71 mmol) 2-Acetamido-2-deoxy- α -D-glucopyranose (**55**) bei RT zugegeben und für 3 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung mit festem $NaHCO_3$

neutralisiert, filtriert und mit Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Methanol 8:1) gereinigt. Das Produkt **76** (515 mg, 58 %) wurde als pulverförmiger, beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 515 mg (1.57 mmol, 58 %) (Lit.^[152] 76 %).

R_f-Wert: 0.3 (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 8:1)

Smp.: 174-176 °C (Chloroform/Methanol).

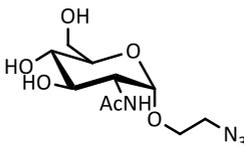
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3382 (m, ν (O-H)); 3284 (s); 3082 (w, ν (N-H)); 2936 (w, ν (C-H)); 1647 (s, ν (N-C=O)); 1545 (s, δ (N-H)); 1416 (w), 1376 (m); 1344 (w); 1297 (w); 1258 (w); 1199 (w); 1134 (m); 1097 (s); 1021 (vs, ν (C-O-C)); 955 (m); 897 (w); 857 (w); 755 (w); 705 (m); 659 (m) cm⁻¹.

¹H NMR (400 MHz; CD₃OD): δ = 4.88 (1H, d, ³J_{1,2} = 3.7 Hz, H-1); 4.03-3.97 (1H, m, OCHHCH₂Br); 3.90 (1H, dd, ³J_{2,3} = 10.7 Hz, ³J_{2,1} = 3.7 Hz, H-2); 3.85-3.77 (2H, m, OCHHCH₂Br, H-6a); 3.72-3.66 (3H, m, H-6b, H-5, H-3); 3.62-3.56 (2H, m, OCH₂CH₂Br); 3.38-3.34 (1H, m, H-4); 2.00 (3H, s, C(O)CH₃) ppm.

¹³C NMR (100.6 MHz; CD₃OD): δ = 173.7 (NC(O)CH₃); 98.9 (C-1); 74.2 (C-5); 72.7 (C-3); 72.3 (C-4); 69.4 (OCH₂CH₂N₃); 62.7 (C-6); 55.4 (C-2); 31.6 (OCH₂CH₂Br); 22.6 (C(O)CH₃) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[152]

2-Azidoethyl-2-acetamido-2-deoxy- α -D-glucopyranose (**75**)^[152]



1.02 g (2.25 mmol) 2-Bromoethyl-2-acetamido-2-deoxy- α -D-glucopyranose (**76**) wurden bei RT in einem Gemisch aus 24 mL demin Wasser/Aceton (v/v 1:1) gelöst. Anschließend wurden 1.18 g (18.2 mmol) Natriumazid und 0.99 g (3.07 mmol) Tetrabutylammoniumbromid zugefügt und für 22 h unter Reflux erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Methanol 8:1 auf 5:1) gereinigt. Das Produkt **75** (725 mg, 77 %) wurde als pulverförmiger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 725 mg (1.74 mmol, 77 %) (Lit.^[152] 99 %).

R_f-Wert: 0.5 (Kieselgel, CHCl₃/MeOH 5:1)

Smp.: 59-61 °C (Dichlormethan/Methanol).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3292 (s, ν (O-H)); 3082 (w, ν (N-H)); 2918 (w, ν (C-H)); 2104 (s, ν (N₃)); 1646 (s, ν (N-C=O)); 1546 (s, δ (N-H)); 1431 (m), 1371 (m); 1343 (w); 1306 (m); 1131 (m); 1083

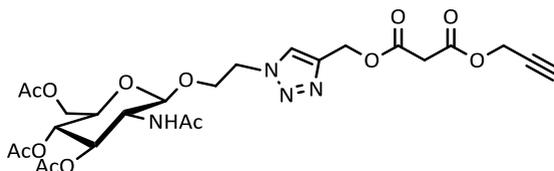
(w); 1056 (m); 1024 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$); 957 (m); 917 (w); 883 (w); 837 (w); 761 (w); 701 (m); 614 (m) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; CD_3OD): δ = 4.87 (1H, d, $^3J_{1,2}$ = 3.6 Hz, *H-1*); 3.92-3.86 (2H, m, $\text{OCHHCH}_2\text{N}_3$, *H-2*); 3.83 (1H, dd, $^3J_{6a,6b}$ = 11.8 Hz, $^3J_{6a,5}$ = 2.3 Hz, *H-6a*); 3.72-3.58 (4H, m, $\text{OCHHCH}_2\text{N}_3$, *H-6b*, *H-5*, *H-3*); 3.46 (2H, t, 3J = 4.97 Hz, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$); 3.39-3.31 (1H, m, *H-4*); 1.99 (3H, s, C(O)CH_3) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz; CD_3OD): δ = 173.7 (NC(O)CH_3); 98.8 (*C-1*); 74.1 (*C-5*); 72.7 (*C-3*); 72.3 (*C-4*); 67.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$); 62.7 (*C-6*); 55.4 (*C-2*); 51.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$); 22.7 (C(O)CH_3) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit den Literaturdaten überein.^[152]

(1-(2-(((2*R*,3*R*,4*R*,5*S*,6*R*)-3-acetamido-4,5-diacetoxy-6-(acetoxymethyl)tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)ethyl)-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methylprop-2-yn-1-ylpropanoat (70)



0.85 g (4.68 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 35.0 mg (0.22 mmol) wasserfreies Kupfer(II)sulfat und 90 mg (4.54 mmol) Natriumascorbat wurden bei RT in 20 mL von einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid/demin. Wasser (9:1, v/v) gelöst. Zu dieser Reaktionsmischung wurden anschließend 650 mg (1.56 mmol) 2-Azidoethyl-2-acetamido-3,4,6-tri-acetyl-2-deoxy- β -D-glucopyranose (**62**), gelöst in 20 mL von einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid/demin. Wasser (9:1, v/v), langsam bei RT zugetropft und bei RT 24 h gerührt. Anschließend wurden zur Reaktionsmischung 40 mL demin. Wasser und 40 mL EtOAc zugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit 40 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 40 mL demin. Wasser, zweimal mit 40 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, EtOAc) gereinigt. Das Produkt **70** (176 mg, 19 %) wurde als zähes, gelbliches Öl erhalten.

Ausbeute: 176 mg (0.30 mmol, 19 %).

R_f-Wert: 0.3 (Kieselgel, EtOAc).

$[\alpha]_D^{21}$ = - 77.2 (*c* = 0.11, Acetonitril).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3373 (w); 3276 (m); 3151 (w); 3086 (w, $\nu(\text{N-H})$); 2955 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2127 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1737 ((s, $\nu(\text{C=O})$); 1662 (s, $\nu(\text{N-C=O})$); 1544 (s, $\delta(\text{N-H})$); 1434 (w); 1370 (m);

1326 (w); 1224 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1143 (m); 1036 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$); 909 (w); 832 (w); 768 (w); 730 (w); 669 (w) cm^{-1} .

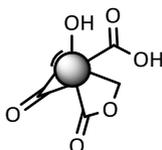
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz; Aceton- d_6): δ = 7.97 (1H, s, $\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$); 7.02 (1H, d, $^3J_{\text{NH},2} = 9.3$ Hz, NH); 5.27-5.20 (3H, m, $\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$, H-3); 4.97 (1H, t, $^3J_{4,3} = 9.7$ Hz, $^3J_{4,5} = 9.7$ Hz, H-4); 4.85-4.83 (1H, m, H-1); 4.77 (2H, d, $^3J = 2.5$ Hz, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CO}$); 4.68-4.57 (2H, m, $\text{GlucNAC-OCHHCH}_2\text{N}$); 4.26-4.19 (2H, m, $\text{GlucNAC-OCHHCH}_2\text{N}$, H-6a); 4.12 (1H, dd, $^3J_{6b,6a} = 12.2$ Hz, $^3J_{6b,5} = 2.6$ Hz, H-6b); 4.03-3.95 (1H, m, $\text{GlucNAC-OCHHCH}_2\text{N}$); 3.93-3.88 (1H, m, H-2); 3.84 (1H, ddd, $^3J_{5,4} = 10.1$ Hz, $^3J_{5,6a} = 5.0$ Hz, $^3J_{5,6b} = 2.5$ Hz, H-5); 3.55 (2H, s, $\text{OC(O)CH}_2\text{C(O)O}$); 3.07 (1H, t, $^3J = 2.5$ Hz, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CO}$); 2.02, 1.98, 1.93, 1.81 (4x (3H, s, C(O)CH_3)) ppm.

$^{13}\text{C NMR}$ (100.6 MHz; CD_3OD): δ = 170.8, 170.6, 170.3, 170.0 [$4 \times \text{C(O)CH}_3$]; 166.8 ($\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{C(O)OCH}_2$); 166.5 ($\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{OC(O)CH}_2\text{C(O)OCH}_2$); 142.6 ($\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$); 126.0 ($\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$); 101.7 (C-1); 78.4 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$); 76.9 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$); 73.5 (C-3); 72.6 (C-5); 69.9 (C-4); 68.5 ($\text{GlucNAC-OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 62.9 (C-6); 59.3 ($\text{NCH}=\text{C}_q\text{CH}_2\text{O}$); 54.8 (C-2); 53.3 ($\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$); 50.7 ($\text{GlucNAC-OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 23.1, 20.7, 20.6, 20.6 [$4 \times \text{C(O)CH}_3$] ppm.

HRMS (ESI, pos.): gem.: 597.20369; berechnet ($\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{13}+\text{H}^+$): 597.20386.

6.4 Diamantreaktionen

6.4.1 Unbehandelter, säure-gereinigter Detonationsnanodiamant (23)



FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3392$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2946 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1712 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1322 (w); 1253 (w); 1143 (w), 636 (s) cm^{-1} .

EA: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): (Δm 182 – 437 °C: 0.7 %);

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 24 nm, 50 % \leq 35 nm, 90 % \leq 64 nm.

(DMSO): 10 % \leq 19 nm, 50 % \leq 31 nm, 90 % \leq 61 nm.

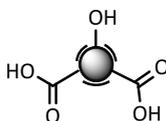
Zetapotential: ζ (pH 4.17) = 38 mV.

6.4.2 Thermisch behandelte Detonationsnanodiamant

Allgemeine Arbeitsmethode zur Herstellung von thermisch-behandelten Nanodiamanten

Der Detonationsdiamant wurde in ein Quarzrohr gegeben und im Röhrenofen auf 500 °C, 600 °C, 750 °C, 800 °C i. Vak. (10^{-3} mbar) für 2 h erhitzt. Die Aufheizrate betrug 100 °C min^{-1} . Im Anschluss an die thermische Behandlung wurde der Ofen unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt, belüftet und die Probe entnommen.

Thermisch behandelte Detonationsnanodiamant (500 °C, 2 h) (ND₅₀₀ 24)



Allgemeine Arbeitsmethode: DND: 1.0 g.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3388 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2882 (m); 1719 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1636 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1541 (w); 1393 (w); 1323 (s); 1137 (s); 832 (w); 743 (w) cm^{-1} .

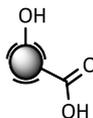
EA: C: 91.80 %, H: 1.02 %, N: 2.32 %.

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 24 nm, 50 % \leq 35 nm, 90 % \leq 64 nm.

(DMSO): 10 % \leq 19 nm, 50 % \leq 31 nm, 90 % \leq 61 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.69) = 23 mV.

Thermisch behandelte Detonationsnanodiamant (600 °C, 2 h) (ND₆₀₀ 25)



Allgemeine Arbeitsmethode: DND: 1.0 g.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3372 (m, $\nu(\text{O-H})$); 3216 (w); 2946 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2883 (m); 1635 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1550 (w); 1388 (w); 1319 (s); 1137 (s); 929 (w); 833 (m) cm^{-1} .

EA: C: 91.80 %, H: 1.02 %, N: 2.32 %.

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 17 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 623 nm.

(DMSO): 10 % \leq 19 nm, 50 % \leq 32 nm, 90 % \leq 87 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.13) = 48 mV.

Thermisch behandelte Detonationsnanodiamant (750 °C, 2 h) (ND₇₅₀ 1)



Allgemeine Arbeitsmethode: DND: 1.0 g.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3430 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (s, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (s); 1727 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1631 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1317 (s); 1147 (s) cm^{-1} .

(ATR): $\tilde{\nu}$ = 3397 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (w); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1328 (s); 1133 (s); 831 (w); 651 (w) cm^{-1} .

EA: C: 92.13 %, H: 1.17 %, N: 2.36 %.

C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

C: 91.99 %, H: 1.10 %, N: 2.23 %.

C: 92.05 %, H: 1.05 %, N: 2.46 %.

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 27 nm, 50 % \leq 40 nm, 90 % \leq 100 nm.

(DMSO): 10 % \leq 24 nm, 50 % \leq 35 nm, 90 % \leq 58 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.75) = 38 mV.

Thermisch behandelte Detonationsnanodiamant (800 °C, 2 h) (ND₈₀₀ 26)



Allgemeine Arbeitsmethode: DND: 1.0 g.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3405 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2875 (w); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1388 (m); 1322 (s); 1193 (s); 1137 (s); 831 (w); 655 (w) cm^{-1} .

EA: C: 91.86 %, H: 0.92 %, N: 2.24 %.

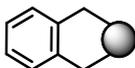
Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 34 nm, 50 % \leq 47 nm, 90 % \leq 90 nm.

(DMSO): 10 % \leq 27 nm, 50 % \leq 49 nm, 90 % \leq 5010 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6:71) = 46 mV.

6.4.3 Funktionalisierung von Nanodiamant durch Diels-Alder Reaktion

Herstellung des Aryl-funktionalisierten Nanodiamant 10



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 305 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ 1 bei RT in 10 mL abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser

Suspension wurden 790 mg (2.99 mmol) α,α' -Dibromo-o-xylol, 470 mg (1.78 mmol) 18-Krone-6 und 3.16 g (19.0 mmol) Kaliumiodid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 72 h unter Reflux erhitzt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (5 min bei 6000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 6000 rpm), viermal mit einem Gemisch aus Aceton/demin. Wasser 1:1 (5 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit DMSO (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung (10): 213 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3322$ (m, $\nu(\text{O-H})$), 3070 (w), 2928 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2879 (w), 1719 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1631 (w), 1599 (w), 1464 (s), 1294 (s), 1124 (w), 761 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.13 %, H: 1.17 %, N: 2.36 %.

Produktdiamant: C: 88.83 %, H: 1.23 %, N: 2.22 %.

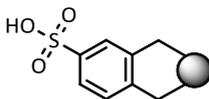
Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.14 mmol g^{-1}

($\Delta\text{m } 136 - 451$ °C: 1.4 %; fragment: C_8H_8 (104 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 28 nm, 50 % \leq 39 nm, 90 % \leq 61 nm.

(DMSO): 10 % \leq 21 nm, 50 % \leq 30 nm, 90 % \leq 53 nm.

Herstellung des Sulfonsäure-funktionalisierten Nanodiamant 11



684 mg Aryl-funktionalisierter Nanodiamant **10** wurden in 5.0 mL konz. Sulfonsäure für 20 min suspendiert. Die Suspension wurde für 20 h auf 50 °C erhitzt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (6 min bei 6000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde zweimal mit demin. Wasser (10 min bei 15000 rpm) gewaschen und anschließend in 30 mL 1 N NaOH für 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde mit konz. HCl neutralisiert und die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (6 min bei 6000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde dreimal mit demin. Wasser (10 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und

zweimal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung (11): 598 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3383 (m, $\nu(\text{O-H})$), 3071 (w), 2945 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2882 (w), 1715 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1602 (w), 1210 (w), 1123 (w), 1036 (m), 770 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

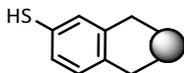
EA: Ausgangsdiamant: C: 88.83 %, H: 1.23 %, N: 2.22 %.

Produktdiamant: C: 89.90 %, H: 1.14 %, N: 2.33 %, S: 0.48 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.12 mmol g^{-1}
(Δm 146 - 445 °C: 2.4 %; fragment: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$ (184 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 34 nm, 50 % \leq 47 nm, 90 % \leq 81 nm.

Herstellung des Thiol-funktionalisierten Nanodiamanten 8



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 200 mg Sulfonsäure-funktionalisierter Nanodiamant **11** bei RT in 20 mL abs. Toluol für 10 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3.00 g (11.4 mmol) Triphenylphosphin und 0.70 g (2.76 mmol) Iod gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 20 h unter Reflux erhitzt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Toluol (5 min bei 15000 rpm), siebenmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit kalt gesättigter Natriumthiosulfatlösung (3 min bei 15000 rpm), viermal mit demin. Wasser (8 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Tetrahydrofuran (3 min bei 15000 rpm), 12x mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und achtmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung (8): 160 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3329$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 3064 (w); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (w); 1726 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1637 (w); 1595 (w); 1230 (s); 1161 (w); 1116 (w); 1026 (m); 815 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 613 cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.90 %, H: 1.14 %, N: 2.33 %, S: 0.48 %.

Produktdiamant: C: 88.08 %, H: 0.92 %, N: 2.33 %, S: 0.37 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.06 mmol g^{-1} für Ar-SH,

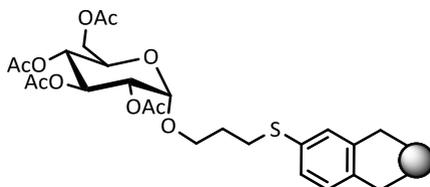
0.12 mmol g^{-1} für Ar-SO₃H

(Δm 172 - 405 °C: 3.0 %; Fragment: 33 % C₈H₈S (136 g mol^{-1}), 66 %

C₈H₈O₃S (184 g mol^{-1}), Verhältnis wurde über XPS-Messungen experimentell gemessen

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 37 nm, 90 % ≤ 64 nm.

Herstellung des acetylgeschützten Glucose-funktionalisierten Nanodiamanten **9**



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 121 mg Thiol-funktionalisierter Nanodiamant **8** bei RT in 15mL abs. Benzol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde 150 mg (0.39 mmol) Allyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranose (**3**) und eine Spatelspitze an Azo-bis-(isobutyronitril) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 23 h auf 80 °C erhitzt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Toluol (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und zweimal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung (9): 98 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3415$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2920 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1735 (s, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s); 1434 (w); 1373 (w); 1226 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1107 (vs); 1029(s); 808 (w); 624 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 88.08 %, H: 0.92 %, N: 2.33 %, S: 0.37 %.

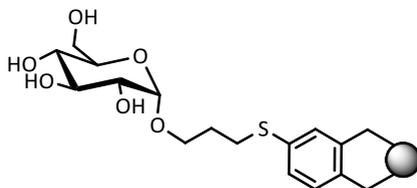
Produktdiamant: C: 87.37 %, H: 1.47 %, N: 2.08 %, S: 0.73 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.06 mmol g⁻¹

(Δm 127 - 487 °C: 5.1 %; Fragment: C₂₅H₃₂O₁₀S (525 g mol⁻¹).

Partikelgröße (DMSO): 10 % ≤ 50 nm, 50 % ≤ 69 nm, 90 % ≤ 115 nm.

Herstellung des entschützten Glucose-funktionalisierten Nanodiamanten 6



84 mg acetylgeschützter Glucose-funktionalisierter Nanodiamant **9** wurde bei RT in einer Mischung aus 2 mL Methanol, 2.5 mL demin. Wasser und 1 mL 1 M KOH für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde viermal mit demin. Wasser (5 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (15 min bei 15000 rpm), viermal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und viermal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung (6): 72 mg.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3379 (s, ν (O-H)); 2935 (vs, ν (C-H)); 2877 (w); 1712 (m, ν (C=O)); 1595 (s, ν (C=C_{arom.})); 1452 (w); 1222 (vs, ν (C-O)); 1033 (w); 626 (m) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 87.37 %, H: 1.47 %, N: 2.08 %, S: 0.73 %.

Produktdiamant: C: 87.96 %, H: 1.58 %, N: 1.95 %, S: 0.37 %.

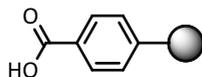
Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.06 mmol g⁻¹

(Δm 143 - 491 °C: 4.6 %; Fragment: C₁₇H₂₄O₆S (356 g mol⁻¹).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 40 nm, 50 % ≤ 54 nm, 90 % ≤ 88 nm.

6.4.4 Funktionalisierung von thermisch behandeltem Nanodiamant mit *in situ* erzeugten Diazoniumsalzen

Herstellung des Aminobenzoesäure-funktionalisierten Nanodiamanten **10**



100 mg Thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** wurde bei RT in 30 mL demin. Wasser für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Die Suspension wurde auf 80 °C erhitzt, 270 mg (2.00 mmol) 4-Aminobenzoesäure, 220 mg (1.90 mmol) Isopentylnitrit hinzugegeben und für 16 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde sechsmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), dreimal mit wässriger NaOH Lösung (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und zweimal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde ein braunes Pulver erhalten.

Rückgewinnung (10): 84 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3628 (w, $\nu(\text{O-H})$); 2918 (vs, $\nu(\text{C-H})$); 1710 (s, $\nu(\text{C=O})$); 1600 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1368 (w); 1309 (vs); 1257 (vs); 1157 (s); 1107 (w); 863 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 785 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.13 %, H: 1.17 %, N: 2.36 %.

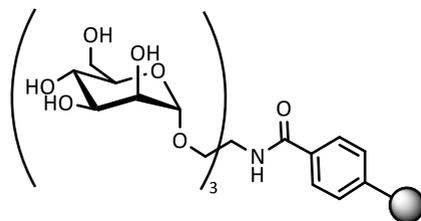
Produktdiamant: C: 88.60 %; H: 1.34 %; N: 2.55 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.19 mmol g^{-1}

(Δm 124 - 465 °C: 2.3 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (121 g mol^{-1}).

Partikelgröße (H_2O): 10 % < 21 nm, 50 % < 30 nm, 90 % < 166 nm.

Herstellung des Mannosecluster-funktionalisierten Nanodiamanten 7



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 30 mg des Benzoesäure-funktionalisierten Nanodiamanten **21** bei RT in 15 mL abs. Pyridin für 10 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu der Suspension wurden 60 mg (0.10 mmol) des Mannoseclusters **12** und 58 mg (0.23 mmol) *N*-Ethoxycarbonyl-2-ethoxy⁻¹,2-dihydroquinolin hinzugegeben und für 24 h unter Reflux erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde achtmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit demin. Wasser (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und zweimal mit Dichlormethan (3 min bei 15000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis keine Verunreinigungen mittels DC im Überstand mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet. Nach dem Trocknen wurde **7** als graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung (7): 20 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3380 (s, $\nu(\text{O-H})$); , 2927 (m, $\nu(\text{C-H})$); , 1802 (w), 1710 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (w, $\nu(\text{N-C=O})$); 1604 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$)); 1380 (w); 1265 (m $\nu(\text{C-O})$); 1133 (w); 1062 (vs, $\nu(\text{C-O-C})$); 809 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}}$)); 774 (w); 679 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 88.60 %; H: 1.34 %; N: 2.55 %.

Produktdiamant: C: 85.51 %; H: 1.72 %; N: 2.79 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.18 mmol g^{-1}

(Δ m 129 - 497 °C: 11.9 %; Fragment: $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{NO}_{19}$ (710 g mol^{-1}).

Partikelgröße (H_2O): 10 % < 26 nm, 50 % < 35 nm, 90 % < 59 nm.

6.4.5 Funktionalisierung von Nanodiamant mittels Bingel-Hirsch-Reaktion

Allgemeine Arbeitsmethoden zur Funktionalisierung von Nanodiamant mittels Bingel-Hirsch-Reaktion

A: Allgemeine Arbeitsmethode zur Cyclopropanierung *via* Bingel-Hirsch-Reaktion

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte (oder unbehandelte) Nanodiamant ND₇₅₀ **1** (oder **23**) bei RT in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde ein Malonsäurederivat, Tetrabrommethan und DBU gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für die angegebene Zeit bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid [Dimethylsulfoxid/H₂O (v/v 1:1)] (30 min bei 52000 rpm [15 min bei 15000 rpm]), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

B: Allgemeine Arbeitsmethode zur Bingel-Hirsch-Reaktion an thermisch behandeltem Nanodiamant in einem Ultraschallbad

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** bei RT in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Malonsäurederivat, Tetrabrommethan und DBU gegeben. Die Reaktionsmischung wurde im Ultraschallbad für 20 min bei RT beschallt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid (30 min bei 52000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

C: Allgemeine Arbeitsmethode für die Bingel-Hirsch-Reaktion unter Einsatz des Ultraschallhorns

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** bei RT in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Malonsäurederivat, Tetrabrommethan und DBU gegeben. Reaktionsmischung wurde mit einem Ultrasonic Homogenizer Sonifier II W-450 mit einer Mikrospritze (\varnothing 5 mm) bei der Ausgangsleistung 1.5 für 20 min bei RT mit Ultraschall behandelt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid (30 min bei 52000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

D: Allgemeine Arbeitsmethode für die Reaktion von Nanodiamant mit einem Malonsäurederivat und DBU, ohne CBr₄

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte (oder unbehandelte) Nanodiamant ND₇₅₀ **1** (oder **23**) bei RT in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Malonsäurederivat und DBU gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für die angegebene Zeit bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid (30 min bei 52000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

E: Allgemeine Arbeitsmethode für die Reaktion von Nanodiamant mit einem Malonsäurederivat und CBr₄, ohne DBU

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte (oder unbehandelte) Nanodiamant ND₇₅₀ **1** (oder **23**) bei RT in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad

suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Malonsäurederivat und Tetrabrommethan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für die angegebene Zeit bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid (30 min bei 52000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

F: Allgemeine Arbeitsmethode zur Reaktion von Nanodiamant mit einem Malonsäurederivat ohne CBr₄, ohne DBU

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte (oder unbehandelte) Nanodiamant ND₇₅₀ **1** (oder **23**) bei in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Malonsäurederivat gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für die angegebene Zeit bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid (30 min bei 52000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispersierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

G: Kontrollexperiment zur Unterdrückung der Bingel-Hirsch-Reaktion mit Trifluoressigsäure (TFA)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1** bei RT in abs. Toluol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Trifluoressigsäure gegeben und für 5 min bei RT gerührt. Zu dieser Reaktionsmischung wurde ein Malonsäurederivat gegeben und für weitere 20 min bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Dimethylsulfoxid (30 min bei 52000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei

15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und fünfmal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

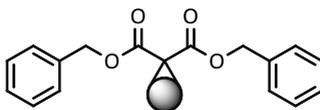
H: **Allgemeine Arbeitsmethode zur Deacetylierung unter Zemplén-Bedingungen**^[117]

Unter Stickstoffatmosphäre wurde Kohlenhydrat-funktionalisierte Nanodiamant bei RT in abs. Methanol für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde Natriummethanolat gegeben und für 20 h bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde fünfmal mit Methanol (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit 0.25 N wässriger HCL (3 min bei 15000 rpm), viermal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und zweimal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

I: **Allgemeine Arbeitsmethode zur Click-Reaktion von Azidglycosiden 77 - 79 und Alkin-funktionalisiertem Nanodiamant 35**

Alkin-funktionalisierter Nanodiamant **35** wurde bei RT in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid/Wasser (3.33:1 v/v) für 15 min im Ultraschallbad suspendiert. Zu dieser Suspension wurde das Azidglycosid, wasserfreies Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat gegeben und für 20 h bei RT gerührt. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation (3 min bei 15000 rpm) abgetrennt. Der isolierte Diamant wurde viermal mit gesättigter NH₄Cl-Lösung (3 min bei 15000 rpm), viermal mit bidest. Wasser (3 min bei 15000 rpm), zweimal mit bidest. Wasser (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit Dimethylsulfoxid (15 min bei 15000 rpm), fünfmal mit Aceton (3 min bei 15000 rpm) und zweimal mit Dichlormethan (3 min bei 13000 rpm) in abwechselnden Wasch- und Zentrifugationszyklen gewaschen, bis mittels DC im Überstand keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten. Ultraschallbehandlung wurde bei jedem Durchgang eines Zyklus angewendet, um die Redispergierung des Nanodiamanten zu gewährleisten und adsorbierte Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Waschprozess wurde die Probe bei 70 °C i. Vak. getrocknet.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Dibenzylmalonat (**28**) mit Hilfe der Bingel-Hirsch-Reaktion



Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 142 mg (0.50 mmol) Dibenzylmalonat (**28**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (38 a): 36 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2944 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (w); 1720 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1319 (w); 1253 (w); 1114 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 742 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 690 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 661 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 90.61 %, H: 1.19 %, N: 2.47 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.06 mmol g^{-1}

(Δm 135 – 449 °C: 1.6 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (282 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 38 nm, 90 % \leq 67 nm.

(DMSO): 10 % \leq 16 nm, 50 % \leq 25 nm, 90 % \leq 47 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.50) = 37 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.42 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 142 mg (0.50 mmol) Dibenzylmalonat (**28**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (38 b): 41 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3371 (w, $\nu(\text{O-H})$); 2934 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2865 (w); 1715 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1632 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1569 (w); 1441 (w); 1399 (w); 1334 (m); 1265 (m); 1199 (w); 1156 (w); 1112 (m, $\nu(\text{C-O})$); 746 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 686 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 616 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.51 %, H: 1.05 %, N: 2.60 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.14 mmol g^{-1}

(Δm 128 – 459 °C: 3.9 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (282 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 26 \text{ nm}$, $50 \% \leq 39 \text{ nm}$, $90 \% \leq 67 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 33 \text{ nm}$, $50 \% \leq 49 \text{ nm}$, $90 \% \leq 81 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 6.99) = 29 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.13 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 142 mg (0.50 mmol) Dibenzylmalonat (**28**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (38 c): 36 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3396$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2875 (w); 1727 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1632 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1444 (m); 1328 (w); 1260 (w); 1205 (w); 1097 (s, $\nu(\text{C-O})$); 741 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}}$)); 694 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}}$)); 619 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 87.02 %, H: 0.48 %, N: 1.87 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.09 mmol g^{-1}

(Δm 133 - 454 °C: 2.5 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (282 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 23 \text{ nm}$, $50 \% \leq 35 \text{ nm}$, $90 \% \leq 73 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 21 \text{ nm}$, $50 \% \leq 31 \text{ nm}$, $90 \% \leq 57 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 7.30) = 40 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter ND₇₅₀ **1**, 142 mg (0.50 mmol) Dibenzylmalonat (**28**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (33 a): 33 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3405$ (w, $\nu(\text{O-H})$); 2943 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2880 (w); 1723 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1423 (w); 1105 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 750 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}}$)); 698 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}}$)) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 91.60 %, H: 1.12 %, N: 2.49 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.11 mmol g^{-1}

(Δm 135 – 464 °C: 3.1 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (282 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 29 \text{ nm}$, $50 \% \leq 42 \text{ nm}$, $90 \% \leq 68 \text{ nm}$.

(DMSO): 10 % ≤ 32 nm, 50 % ≤ 48 nm, 90 % ≤ 82 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.10) = 25 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.03 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 142 mg (0.50 mmol) Dibenzylmalonat (**28**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (33 b): 29 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3399$ (w, $\nu(\text{O-H})$); 2944 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 1738 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1632 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1439 (w); 1100 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 745 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 697 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 648 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 90:62 %, H: 0:78 %, N: 2.46 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.12 mmol g^{-1}

(Δm 126 – 466 °C: 3.5 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (282 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 36 nm, 90 % ≤ 67 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 29 nm, 50 % ≤ 43 nm, 90 % ≤ 74 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.21) = 40 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.55 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 142 mg (0.50 mmol) Dibenzylmalonat (**28**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (33 c): 34 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3390$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 2941 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2875 (w); 1742 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1637 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1449 (w); 1325 (w); 1213 (w); 1155 (w); 1096 (s, $\nu(\text{C-O})$); 739 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 696 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$); 646 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 90.74 %, H: 0.89 %, N: 2.05 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.11 mmol g^{-1}

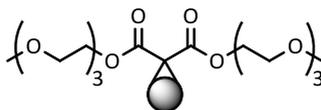
(Δm 120 – 462 °C: 3.0 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (282 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % ≤ 23 nm, 50 % ≤ 34 nm, 90 % ≤ 57 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 16 nm, 50 % ≤ 29 nm, 90 % ≤ 65 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.78) = 35 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy)ethyl)malonat (29**) mittels Bingel-Hirsch-Reaktion**



Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy)ethyl)malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (39 a**):** 39 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3382 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1716(w, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1324 (w); 1253 (w); 1101 (s, $\nu(\text{C-O})$); 653 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 90.63 %, H: 1.22 %, N: 2.51 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.03 mmol g^{-1}
(Δm 135 – 452 °C: 1.4 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 40 nm, 90 % \leq 88 nm.

(DMSO): 10 % \leq 20 nm, 50 % \leq 31 nm, 90 % \leq 55 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.30) = 31 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.70 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelten Nanodiamant **23**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy)ethyl)malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (33 b**):** 33 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3392 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2927 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1641 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1567 (w); 1403 (w); 1322 (w); 1249 (w); 1207 (w); 1157 (w); 1097 (s, $\nu(\text{C-O})$); 624 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.51 %, H: 1.01 %, N: 2.71 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.09 mmol g^{-1}
(Δm 127 – 463 °C: 3.4 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 23 nm, 50 % ≤ 35 nm, 90 % ≤ 66 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 29 nm, 50 % ≤ 44 nm, 90 % ≤ 77 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.35) = 32 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.18 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (33 c): 35 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3399$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2943 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2884 (w); 1716 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1630 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1446 (w); 1322 (w); 1254 (w); 1200 (w); 1151 (w); 1106 (s, $\nu(\text{C-O})$); 643 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.62 %, H: 0.98 %, N: 2.53 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.06 mmol g^{-1}

(Δm 135 – 468 °C: 2.3 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 38 nm, 90 % ≤ 78 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 29 nm, 50 % ≤ 45 nm, 90 % ≤ 78 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.95) = 38 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (34 a): 40 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3381$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2872 (w); 1721 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1632 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1543 (w); 1442 (w); 1319 (w); 1103 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1046 (w); 650 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 91.60 %, H: 1.22 %, N: 2.67 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.09 mmol g^{-1}

(Δm 125 – 497 °C: 3.4 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 38 nm, 90 % ≤ 71 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 28 nm, 50 % ≤ 44 nm, 90 % ≤ 87 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.64) = 27 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.07 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (34 b): 28 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3407$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (w); 1635 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1313 (w); 1199 (w); 1101 (s, $\nu(\text{C-O})$); 1049 (w); 638 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 90.70 %, H: 0.78 %, N: 2.42 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.09 mmol g^{-1}

(Δm 131 – 481 °C: 3.4 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 36 nm, 90 % \leq 58 nm.

(DMSO): 10 % \leq 31 nm, 50 % \leq 48 nm, 90 % \leq 84 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.73) = 41 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.15 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (34 c): 36 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3397$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 m(w, $\nu(\text{C-H})$); 2874 (w); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1630 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1448 (w); 1320 (w); 1209 (m); 1109 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 1047 (w); 703 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.58 %, H: 0.95 %, N: 2.50 %.

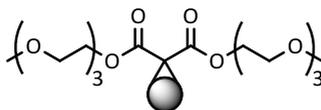
Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.08 mmol g^{-1}

(Δm 113 – 466 °C: 3.3 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 33 nm, 90 % \leq 58 nm.

(DMSO): 10 % \leq 28 nm, 50 % \leq 43 nm, 90 % \leq 76 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.03) = 37 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (29**) mittels Bingel-Hirsch-Reaktion im Ultraschallbad**


Allgemeine Arbeitsmethode B: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 198 mg (0.50 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (53): 36 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3372 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 1631 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1563 (w); 1442 (w); 1313 (w); 1105 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 638 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.99 %, H: 1.10 %, N: 2.23 %.

Produktdiamant: C: 89.38 %, H: 0.81 %, N: 2.46 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.09 mmol g^{-1}

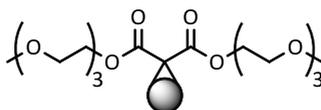
(Δm 127 - 484 °C: 3.7 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 32 nm, 90 % \leq 55 nm.

(DMSO): 10 % \leq 29 nm, 50 % \leq 43 nm, 90 % \leq 75 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.76) = 52 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.25 \text{ mg mL}^{-1}$.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (29**) via Bingel-Hirsch-Reaktion unter Verwendung eines Ultraschallhorns**


Allgemeine Arbeitsmethode C: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 220 mg (0.55 mmol) Bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl) malonat (**29**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (54): 31 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3394 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (w); 1635 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1444 (w); 1315 (w); 1106 (vs, $\nu(\text{C-O})$); 676 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.99 %, H: 1.10 %, N: 2.23 %.

Produktdiamant: C: 89.55 %, H: 0.89 %, N: 2.35 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.08 mmol g^{-1}

(Δm 130 – 473 °C: 3.3 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ (394 g mol^{-1})).

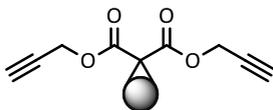
Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 37 \text{ nm}$, $50 \% \leq 63 \text{ nm}$, $90 \% \leq 195 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 29 \text{ nm}$, $50 \% \leq 43 \text{ nm}$, $90 \% \leq 75 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 6.77) = 39 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.22 \text{ mg mL}^{-1}$.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Diprop-2-ynylmalonat (**30**) mittels Bingel-Hirsch-Reaktion



Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 90 mg (0.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (40 a): 33 mg.

FT-IR (Vacuumzelle): $\tilde{\nu} = 3401$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2123 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1728 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1626 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1437 (w); 1326 (m); 1259 (m); 1151 (s); 786 (w); 668 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.52 %, H: 1.34 %, N: 2.47 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.14 mmol g^{-1}

(Δm 122 – 456 °C: 2.5 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 24 \text{ nm}$, $50 \% \leq 36 \text{ nm}$, $90 \% \leq 69 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 19 \text{ nm}$, $50 \% \leq 31 \text{ nm}$, $90 \% \leq 61 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 6.96) = 30 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.32 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 90 mg (0.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (40 b): 35 mg.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3412 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2122 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1731 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1626 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1437 (w); 1326 (m); 1263 (m); 1146 (s); 777 (w); 669 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.92 %, H: 1.10 %, N: 2.39 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.13 mmol g^{-1}
(Δm 130 – 453 °C: 2.4 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 59 nm.

(DMSO): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 60 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.56) = 45 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.65 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 90 mg (0.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (40 c): 39 mg.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3412 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2934 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2121 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1732 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1626 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1436 (w); 1328 (m); 1262 (m); 1147 (s); 804 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.66 %, H: 1.43 %, N: 2.55 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.17 mmol g^{-1}
(Δm 121 – 460 °C: 3.0 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 37 nm, 90 % \leq 63 nm.

(DMSO): 10 % \leq 29 nm, 50 % \leq 44 nm, 90 % \leq 75 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.87) = 37 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 150 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 270 mg (1.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 992 mg (3.00 mmol) Tetrabrommethan, 2.29 g (15.0 mmol) DBU, 20 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (35 a): 132 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 2123 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1733 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1440 (w); 1369 (m); 1322 (m); 1147 (s); 800 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 91.15 %, H: 1.14 %, N: 2.51 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.28 mmol g^{-1}
(Δm 112 – 505 °C: 5.0 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße: (H_2O): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 39 nm, 90 % \leq 91 nm.

(DMSO): 10 % \leq 24 nm, 50 % \leq 36 nm, 90 % \leq 64 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.60) = 24 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.49 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 90 mg (0.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (35 b): 37 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3412 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2941 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 2121 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1734 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1435 (w); 1323 (m); 1240 (m); 1146 (s); 783 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 91.24 %, H: 0.80 %, N: 2.27 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.19 mmol g^{-1}
(Δm 113 – 460 °C: 3.3 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 33 nm, 90 % \leq 58 nm.

(DMSO): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 38 nm, 90 % \leq 66 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.70) = 37 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.40 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 90 mg (0.50 mmol) Diprop-2-ynyl-malonat (**30**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (35 c): 40 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3403 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2878 (m); 2122 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1732 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1626 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1438 (w); 1325 (m); 1148 (s); 805 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.37 %, H: 1.20 %, N: 2.65 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.22 mmol g^{-1}
(Δm 114 – 481 °C: 4.0 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 30 nm, 50 % \leq 40 nm, 90 % \leq 58 nm.

(DMSO): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 38 nm, 90 % \leq 68 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.65) = 38 mV.

Variante VII:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 90 mg (0.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 70 h.

Rückgewinnung (35 d): 42 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3432 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2875 (w); 2121 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1438 (w); 1367 (w); 1320 (m); 1153 (s); 786 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 88.42 %, H: 1.47 %, N: 2.51 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.29 mmol g^{-1}
(Δm 116 – 497 °C: 5.2 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 45 nm, 50 % \leq 92 nm, 90 % \leq 529 nm.

(DMSO): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 47 nm, 90 % \leq 67 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.83) = 22 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.13 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VIII:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 250 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 450 mg (2.50 mmol) Diprop-2-ynylmalonat (**30**), 1.66 g (5.00 mmol) Tetrabrommethan, 3.83 g (25.2 mmol) DBU, 35 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (35 e): 223 mg.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3419 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 2123 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1733 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1440 (w); 1369 (m); 1322 (m); 1147 (s); 800 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.05 %, H: 1.05 %, N: 2.46 %.

Produktdiamant: C: 89.93 %, H: 1.31 %, N: 2.61 %.

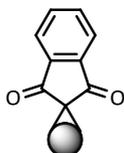
Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.26 mmol g^{-1}
(Δm 118 – 471 °C: 4.6 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (178 g mol^{-1})).

Partikelgröße: (H_2O): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 86 nm.

(DMSO): 10 % \leq 27 nm, 50 % \leq 42 nm, 90 % \leq 88 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.56) = 30 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit 1,3-Indandion (**31**) mittels Bingel-Hirsch-Reaktion



Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 73 mg (0.50 mmol) 1,3-Indandion (**31**), 334 mg (1.01 mmol) Tetrabrommethan, 0.74 g (4.86 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (41 a): 38 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3376 (m, $\nu(\text{O-H})$); 3295 (w); 2937 (w, $\nu(\text{C-H})$); 1708 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1625 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1563 (s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1482 (w); 1402 (m); 1326 (s); 1195 (m); 1126 (w); 1083 (s); 1025 (s); 950 (w); 877 (w); 736 (w, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 90.40 %, H: 1.46 %, N: 2.54 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.21 mmol g^{-1}

(Δm 133 – 465 °C: 3.0 %; Fragment: $C_{11}H_{10}O_2$ (144 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 40 nm, 90 % ≤ 76 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 23 nm, 50 % ≤ 37 nm, 90 % ≤ 73 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.09) = 32 mV.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 73 mg (0.50 mmol) 1,3-Indandion (**31**), 333 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.74 g (4.86 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (41 b): 37 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3397 (m, ν (O-H)); 2935 (w, ν (C-H)); 1708 (w, ν (C=O)); 1617 (s); 1560 (s, ν (C=C_{arom.})); 1482 (w); 1403 (w); 1327 (m); 119 (w); 1149 (w); 1083 (s); 952 (w); 879 (w); 707 (w, δ (C-H_{arom.})) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.00 %, H: 1.38 %, N: 2.18 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.23 mmol g⁻¹

(Δm 132 – 462 °C: 3.3 %; Fragment: $C_{11}H_{10}O_2$ (144 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 28 nm, 50 % ≤ 42 nm, 90 % ≤ 525 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 42 nm, 90 % ≤ 73 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.41) = 30 mV.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 73 mg (0.50 mmol) 1,3-Indandion (**31**), 332 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.75 g (4.93 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (41 c): 39 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3382 (m, ν (O-H)); 2935 (m, ν (C-H)); 1704 (w, ν (C=O)); 1617 (s); 1560 (s, ν (C=C_{arom.})); 1482 (w); 1407 (w); 1324 (s); 1197 (w); 1145 (w); 1081 (w); 1029 (s); 952 (w); 879 (w); 728 (w, δ (C-H_{arom.})) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.88 %, H: 1.38 %, N: 2.67 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.27 mmol g⁻¹

(Δm 132 – 470 °C: 3.9 %; Fragment: $C_{11}H_{10}O_2$ (144 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 46 nm, 90 % ≤ 648 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 11 nm, 50 % ≤ 17 nm, 90 % ≤ 189 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.36) = 30 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 73 mg (0.50 mmol) 1,3-Indandion (**31**), 332 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (36 a): 42 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3397 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2946 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2883 (m); 1710 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s); 1562 (s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1317 (m); 1191 (s); 1147 (vs); 1083 (s); 730 (s, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.05 %, H: 1.05 %, N: 2.46 %.

Produktdiamant: C: 91.32 %, H: 0.68 %, N: 2.42 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.22 mmol g^{-1}
(Δm 129 – 457 °C: 3.2 %; Fragment: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (144 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 31 nm, 50 % ≤ 45 nm, 90 % ≤ 98 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 35 nm, 50 % ≤ 56 nm, 90 % ≤ 110 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.61) = 32 mV.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 73 mg (0.50 mmol) 1,3-Indandion (**31**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (36 b): 39 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942(m, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (m); 1627 (s); 1569 (s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$); 1481 (w); 1407 (w); 1319 (m); 1193 (s); 1087 (s); 879 (w); 734 (s, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.05 %, H: 1.05 %, N: 2.46 %.

Produktdiamant: C: 92.03 %, H: 0.98 %, N: 2.40 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.33 mmol g^{-1}
(Δm 115 – 456 °C: 4.7 %; Fragment: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (144 g mol^{-1})).

Partikelgröße: (DMSO): 10 % ≤ 32 nm, 50 % ≤ 53 nm, 90 % ≤ 159 nm.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 73 mg (0.50 mmol) 1,3-Indandion (**31**), 332 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (36 c): 44 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3392$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2875 (m); 1625 (s); 1565 (s, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$); 1486 (w); 1430 (w); 1321 (s); 1197 (s); 1151 (s); 1087 (s); 883 (w); 730 (s, $\delta(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.05 %, H: 1.05 %, N: 2.46 %.

Produktdiamant: C: 91.33 %, H: 0.89 %, N: 2.66 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.30 mmol g^{-1}
 (Δm 114 – 469 °C: 4.4 %; Fragment: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (144 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 33 nm, 50 % \leq 48 nm, 90 % \leq 303 nm.

(DMSO): 10 % \leq 81 nm, 50 % \leq 396 nm, 90 % \leq 896 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.47) = 27 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Malonsäuredinitril (32) mittels Bingel-Hirsch-Reaktion

Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (42 a): 39 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3392$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2181 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1714 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (m, $\delta(\text{O-H})$); 1401 (w); 1320 (w); 1106 (s); 636 (m) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.71 %, H: 1.34 %, N: 3.05 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.22 mmol g^{-1}
 (Δm 137 – 458 °C: 1.4 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 38 nm, 90 % \leq 68 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 23 nm, 50 % ≤ 36 nm, 90 % ≤ 64 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.66) = 36 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.40 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (42 b): 35 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3370$ (w, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2863 (w); 2187 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1718 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1628 (m, $\delta(\text{O-H})$); 1563 (w); 1322 (m); 1261 (w); 1098 (s); 647 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.25 %, H: 1.43 %, N: 3.59 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.62 mmol g^{-1}

(Δm 138 – 473 °C: 4.0 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % ≤ 26 nm, 50 % ≤ 38 nm, 90 % ≤ 121 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 29 nm, 50 % ≤ 44 nm, 90 % ≤ 78 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.42) = 33 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.28 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (42 c): 42 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3389$ (m, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2874 (w); 2192 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1628 (m, $\delta(\text{O-H})$); 1572 (w); 1323 (s); 1202 (w); 1104 (w); 1024 (s); 660 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.71 %, H: 1.45 %, N: 3.45 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.67 mmol g^{-1}

(Δm 127 – 480 °C: 4.3 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % ≤ 79 nm, 50 % ≤ 94 nm, 90 % ≤ 115 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 37 nm, 50 % ≤ 55 nm, 90 % ≤ 91 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.26) = 33 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₅₀₀ **24**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (43 a): 35 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2945 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (w); 2185 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1717 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1632 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1543 (m); 1403 (m); 1320 (m); 1098 (s); 1047 (w); 660 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.80 %, H: 1.02 %, N: 2.32 %.

Produktdiamant: C: 88.04 %, H: 0.29 %, N: 2.45 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.23 mmol g^{-1}
(Δm 132 - 479 °C: 1.5 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 37 nm, 90 % \leq 96 nm.

(DMSO): 10 % \leq 30 nm, 50 % \leq 45 nm, 90 % \leq 77 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.59) = 37 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.16 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₅₀₀ **24**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (43 b): 24 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3395 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2939 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 2191 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1715 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1630 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1539 (w); 1319 (w); 1199 (w); 1104 (s); 1038 (w); 707 (w); 647 (w); 610 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.80 %, H: 1.02 %, N: 2.32 %.

Produktdiamant: C: 90.03 %, H: 1.27 %, N: 3.55 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.31 mmol g^{-1}
(Δm 1127 - 477 °C: 2.0 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 43 nm, 50 % \leq 67 nm, 90 % \leq 216 nm.

(DMSO): 10 % \leq 32 nm, 50 % \leq 52 nm, 90 % \leq 702 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.24) = 33 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.47 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₅₀₀ **24**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (43 c): 36 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3383 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2953 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2884 (w); 2192 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1631 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1540 (m); 1455 (w); 1384 (w); 1325 (w); 1155 (s); 1112 (s); 1084 (s); 654 (w); 620 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.80 %, H: 1.02 %, N: 2.32 %.

Produktdiamant: C: 90.90 %, H: 1.20 %, N: 3.79 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.44 mmol g^{-1}
(Δm 141 - 497 °C: 2.9 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 31 nm, 50 % ≤ 47 nm, 90 % ≤ 600 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 33 nm, 50 % ≤ 71 nm, 90 % ≤ 3200 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.87) = 36 mV.

Variante VII:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₆₀₀ **25**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (44 a): 33 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3405 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2973 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2886 (m); 2186 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1546 (m); 1384 (m); 1319 (m); 1243 (m); 1143 (s); 1087 (s); 952 (w); 688 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.80 %, H: 1.02 %, N: 2.32 %.

Produktdiamant: C: 91.39 %, H: 1.03 %, N: 3.28 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.37 mmol g^{-1}
(Δm 130 - 488 °C: 2.4 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 30 nm, 50 % ≤ 43 nm, 90 % ≤ 210 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 39 nm, 90 % ≤ 72 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.95) = 36 mV.

Variante VIII:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₆₀₀ **25**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 330 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (44 b): 41 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3388 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (m); 2190 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1533 (w); 1319 (m); 1101 (s); 659 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.80 %, H:1.02 %, N: 2.32 %.

Produktdiamant: C: 91.44 %, H: 0.99 %, N: 3.75 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.34 mmol g^{-1}
(Δm 126 – 478 °C: 2.2 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 29 nm, 50 % \leq 42 nm, 90 % \leq 172 nm.

(DMSO): 10 % \leq 32 nm, 50 % \leq 48 nm, 90 % \leq 83 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.91) = 28 mV.

Variante IX:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₆₀₀ **25**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (4.99 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (44 c): 40 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3397 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2983 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2877 (m); 2188 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1536 (m); 1438 (w); 1315 (m); 1191 (w); 1101 (vs); 1035 (s); 962 (w); 682 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.80 %, H:1.02 %, N: 2.32 %.

Produktdiamant: C: 91.07 %, H: 0.99 %, N: 3.57 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.40 mmol g^{-1}
(Δm 121 – 491 °C: 2.6 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 28 nm, 50 % \leq 40 nm, 90 % \leq 75 nm.

(DMSO): 10 % \leq 27 nm, 50 % \leq 42 nm, 90 % \leq 76 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.67) = 36 mV.

Variante X:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (37 a): 42 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3413 (w, $\nu(\text{O-H})$); 2944 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 2186 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1631 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1542 (m); 1315 (w); 1141 (m); 678 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 89.67 %, H: 1.26 %, N: 3.43 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.33 mmol g^{-1}

(Δm 121 – 475 °C: 2.1 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 26 nm, 50 % ≤ 37 nm, 90 % ≤ 61 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 38 nm, 90 % ≤ 66 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.71) = 37 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): c = 0.65 mg mL^{-1} .

Variante XI:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (37 b): 43 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3393 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2882 (w); 2194 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1692 (m, $\delta(\text{O-H})$); 1563 (w); 1320 (s); 1153 (ms); 1109 (s); 1051 (w); 649 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 89.39 %, H: 1.36 %, N: 3.44 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.72 mmol g^{-1}

(Δm 132 – 499 °C: 4.6 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 36 nm, 90 % ≤ 87 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 32 nm, 50 % ≤ 47 nm, 90 % ≤ 82 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.55) = 35 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): c = 0.39 mg mL^{-1} .

Variante XII:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 g (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (37 c): 40 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2941 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2878 (w); 2192 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1558 (w); 1440 (w); 1318 (m); 1203 (w); 1156 (m); 1111 (w); 1025 (w); 696 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.98 %, H: 1.12 %, N: 3.79 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.51 mmol g^{-1}
($\Delta\text{m } 110 - 491 \text{ }^\circ\text{C}$: 3.3 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 37 nm, 90 % \leq 90 nm.

(DMSO): 10 % \leq 38 nm, 50 % \leq 58 nm, 90 % \leq 102 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.95) = 29 mV.

Variante XIII:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₈₀₀ **26**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (45 a): 37 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3396 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (w, $\nu(\text{C-H})$); 2875 (w); 2192 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1556 (w); 1407 (w); 1315 (w); 1108 (s); 678 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.86 %, H: 0.92 %, N: 2.24 %.

Produktdiamant: C: 91.24 %, H: 0.95 %, N: 3.17 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.37 mmol g^{-1}
($\Delta\text{m } 128 - 454 \text{ }^\circ\text{C}$: 2.3 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 103 nm, 50 % \leq 690 nm, 90 % \leq 1480 nm.

(DMSO): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 40 nm, 90 % \leq 70 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.12) = 19 mV.

Variante XIV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₈₀₀ **26**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 332 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (45 b): 43 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3407 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2873 (m); 2188 (s, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1704 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1536 (w); 1438 (w); 1313 (m); 1197 (w); 1110 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.86 %, H: 0.92 %, N: 2.24 %.

Produktdiamant: C: 91.58 %, H: 0.89 %, N: 3.32 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.41 mmol g⁻¹

(Δm 127 – 473 °C: 2.6 %; Fragment: C₃N₂ (64 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 30 nm, 50 % ≤ 45 nm, 90 % ≤ 133 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 37 nm, 50 % ≤ 52 nm, 90 % ≤ 157 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.90) = 24 mV.

Variante XV:

Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₈₀₀ **26**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 0.73 g (4.82 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (45 c): 43 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3424 (w, ν (O-H)); 2940 (m, ν (C-H)); 2875 (m); 2194 (m, ν (C≡N)); 1629 (s, δ (O-H)); 1535 (w); 1438 (w); 1321 (s); 1230 (w); 1151 (s); 1041 (w); 952 (w); 696 (w) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.86 %, H: 0.92 %, N: 2.24 %.

Produktdiamant: C: 91.18 %, H: 0.92 %, N: 3.20 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.42 mmol g⁻¹

(Δm 116 – 468 °C: 2.7 %; Fragment: C₃N₂ (64 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 30 nm, 50 % ≤ 48 nm, 90 % ≤ 4300 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 35 nm, 50 % ≤ 65 nm, 90 % ≤ 496 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.01) = 27 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Malonsäuredinitril (**32**) und DBU, ohne CBr₄



Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode D: Reaktanden: 50 mg unbehandelte Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (46 a): 36 mg.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3421 (s, ν (O-H)); 2927 (s, ν (C-H)); 2183 (m, ν (C≡N)); 1722 (w, ν (C=O)); 1592 (s); 1319 (w); 1317 (w); 1261 (w); 1118 (vs); 619 (w) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.86 %, H: 0.85 %, N: 2.57 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.20 mmol g⁻¹

(Δm 141 – 428 °C: 1.3 %; Fragment: C₃N₂ (64 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 25 nm, 50 % ≤ 38 nm, 90 % ≤ 69 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 41 nm, 90 % ≤ 85 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.62) = 44 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): c = 0.45 mg mL⁻¹.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode D: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (46 b): 37 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3426 (s, ν (O-H)); 2929 (m, ν (C-H)); 2186 (m, ν (C≡N)); 1720 (w, ν (C=O)); 1587 (vs); 1321 (s); 1257 (w); 1186 (w); 1124 (s) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.71 %, H: 1.08 %, N: 2.78 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.25 mmol g⁻¹

(Δm 138 – 434 °C: 1.6 %; Fragment: C₃N₂ (64 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 29 nm, 50 % ≤ 44 nm, 90 % ≤ 192 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 30 nm, 50 % ≤ 46 nm, 90 % ≤ 78 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.35) = 48 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): c = 0.43 mg mL⁻¹.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode D: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (46 c): 36 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3421 (s, ν (O-H)); 2927 (m, ν (C-H)); 2186 (m, ν (C≡N)); 1720 (w, ν (C=O)); 1594 (w); 1488 (s); 1322 (w); 1253 (w); 1122 (s); 615 (w) cm⁻¹.

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.74 %, H: 1.16 %, N: 2.80 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.25 mmol g⁻¹

(Δm 142 – 430 °C: 1.6 %; Fragment: C₃N₂ (64 g mol⁻¹)).

Partikelgröße (H₂O): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 41 nm, 90 % ≤ 89 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 31 nm, 50 % ≤ 49 nm, 90 % ≤ 138 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.88) = 42 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode D: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (47 a): 34 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3428 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (s, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (s); 2181 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1716 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1587 (s); 1307 (s); 1124 (vs) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.39 %, H: 1.19 %, N: 2.61 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.35 mmol g^{-1}
(Δm 125 – 436 °C: 2.2 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 37 nm, 90 % \leq 77 nm.

(DMSO): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 39 nm, 90 % \leq 119 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.78) = 40 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.56 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode D: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 0.77 g (5.07 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (47 b): 34 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3434 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (m); 2184 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1718 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1575 (w); 1388 (w); 1313 (s); 1135 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 88.47 %, H: 1.21 %, N: 2.42 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.26 mmol g^{-1}
(Δm 144 – 443 °C: 1.7 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 27 nm, 50 % \leq 42 nm, 90 % \leq 79 nm.

(DMSO): 10 % \leq 28 nm, 50 % \leq 45 nm, 90 % \leq 86 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.30) = 45 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.43 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode D: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 0.76 g (5.00 mmol) DBU, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (47 c): 39 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3432 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2938 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (m); 2186 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1575 (s); 1492 (w); 1392 (m); 1315 (s); 1143 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.29 %, H: 0.83 %, N: 2.68 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.28 mmol g^{-1}
(Δm 134 – 444 °C: 1.8 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 66 nm.

(DMSO): 10 % \leq 31 nm, 50 % \leq 44 nm, 90 % \leq 70 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.71) = 45 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Malonsäuredinitril (**32**) und CBr_4 , ohne DBU

**Variante I:**

Allgemeine Arbeitsmethode E: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (48 a): 27 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3391 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2934 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1713 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1630 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1319 (w); 1102 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.64 %, H: 1.06 %, N: 2.25 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.10 mmol g^{-1}
(Δm 154 – 443 °C: 0.7 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 39 nm, 90 % \leq 88 nm.

(DMSO): 10 % \leq 29 nm, 50 % \leq 45 nm, 90 % \leq 79 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.32) = 34 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.07 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode E: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (48 b): 27 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3397$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2956 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1718 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1637 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1315 (w); 1251 (w); 1141 (s); 1114 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.60 %, H: 0.86 %, N: 2.25 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.07 mmol g^{-1}
(Δm 149 – 435 °C: 0.5 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 40 nm, 50 % \leq 63 nm, 90 % \leq 126 nm.

(DMSO): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 58 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.04) = 42 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.18 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode E: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (48 c): 23 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3406$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2944 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1706 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1633 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1326 (w); 1216 (m); 1157 (s); 1104 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.20 %, H: 0.99 %, N: 2.22 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.07 mmol g^{-1}
(Δm 156 – 453 °C: 0.5 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 42 nm, 50 % \leq 67 nm, 90 % \leq 156 nm.

(DMSO): 10 % \leq 32 nm, 50 % \leq 48 nm, 90 % \leq 87 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.01) = 32 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode E: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (49 a): 23 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3430 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2935 (s, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (m); 2194 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1720 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1616 (m); 1455 (w); 1299 (s); 1255 (s); 1118 (vs); 802 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 89.39 %, H: 1.19 %, N: 2.61 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.23 mmol g^{-1}
(Δm 149 – 458 °C: 1.5 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 32 nm, 90 % \leq 55 nm.

(DMSO): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 38 nm, 90 % \leq 75 nm.

Zetapotential: ζ (pH 7.32) = 31 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.23 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode E: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (49 b): 23 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3432 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2927 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2869 (m); 2192 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1724 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (m, $\delta(\text{O-H})$); 1303 (w); 1218(s); 1155(vs); 1037 (w); 804 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 93.52 %, H: 1.09 %, N: 2.25 %.

Produktdiamant: C: 90.88 %, H: 1.01 %, N: 2.75 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.26 mmol g^{-1}
(Δm 141 – 462 °C: 1.7 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 30 nm, 50 % \leq 45 nm, 90 % \leq 76 nm.

(DMSO): 10 % \leq 24 nm, 50 % \leq 36 nm, 90 % \leq 74 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.71) = 34 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): $c = 0.10 \text{ mg mL}^{-1}$.

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode E: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelte Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 331 mg (1.00 mmol) Tetrabrommethan, 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (49 c): 34 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3440 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2927 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (w); 2129 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1724 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1627 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1448 (w); 1309 (w); 1220 (s); 1155 (vs); 806 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 88.81 %, H: 0.78 %, N: 2.51 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.26 mmol g^{-1}
(Δm 143 – 461 °C: 1.7 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 29 nm, 50 % \leq 47 nm, 90 % \leq 442 nm.

(DMSO): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 33 nm, 90 % \leq 80 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.37) = 48 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit Malonsäuredinitril (**32**) ohne CBr_4 , ohne DBU



Variante I:

Allgemeine Arbeitsmethode F: Reaktanden: 50 mg unbehandelte Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (50 a): 32 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3428 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2923 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1720 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1623 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1313 (s); 1253 (s); 1120 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.42 %, H: 0.95 %, N: 2.32 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): keine Berechnung der Oberflächenbelegung, da kein IR-Signal für Nitrilgruppen nachgewiesen wurde.

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 54 nm, 50 % \leq 68 nm, 90 % \leq 86 nm.

(DMSO): 10 % \leq 32 nm, 50 % \leq 47 nm, 90 % \leq 78 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.15) = 51 mV.

Variante II:

Allgemeine Arbeitsmethode F: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (50 b): 35 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3428 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1612 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1315 (s); 1253 (s); 1116 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 89.35 %, H: 0.89 %, N: 2.42 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): keine Berechnung der Oberflächenbelegung, da kein IR-Signal für Nitrilgruppen nachgewiesen wurde.

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 71 nm.

(DMSO): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 222 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.32) = 49 mV.

Variante III:

Allgemeine Arbeitsmethode F: Reaktanden: 50 mg unbehandelter Nanodiamant **23**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (50 c): 31 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3421 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1621 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1319 (s); 1216 (s); 1147 (s); 1116 (s); 910 (w); 804 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.96 %, H: 1.18 %, N: 2.50 %.

Produktdiamant: C: 88.15 %, H: 1.00 %, N: 2.30 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): keine Berechnung der Oberflächenbelegung, da kein IR-Signal für Nitrilgruppen nachgewiesen wurden.

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 25 nm, 50 % \leq 36 nm, 90 % \leq 87 nm.

(DMSO): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 40 nm, 90 % \leq 71 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.35) = 47 mV.

Variante IV:

Allgemeine Arbeitsmethode F: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (51 a): 25 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3434 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2937 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2883 (w); 2190 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1398 (w), 1311 (s), 1249 (s); 1130 (s); 802 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.17 %, H: 1.22 %, N: 2.71 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.25 mmol g^{-1}

(Δm 136 – 428 °C: 1.6 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 26 nm, 50 % \leq 39 nm, 90 % \leq 71 nm.

(DMSO): 10 % \leq 23 nm, 50 % \leq 34 nm, 90 % \leq 58 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.88) = 42 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): c = 0.33 mg mL^{-1} .

Variante V:

Allgemeine Arbeitsmethode F: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (51 b): 31 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3438 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (w); 2188 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1621 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1378 (w), 1307 (s); 1247 (s); 1143 (s); 808 cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 90.68 %, H: 0.99 %, N: 2.93 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.20 mmol g^{-1}

(Δm 137 – 437 °C: 1.3 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 27 nm, 50 % \leq 41 nm, 90 % \leq 91 nm.

(DMSO): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 35 nm, 90 % \leq 120 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.56) = 44 mV.

Dispergierbarkeit (Überstand, DMSO): c = 0.21 mg mL^{-1} .

Variante VI:

Allgemeine Arbeitsmethode F: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 5 h.

Rückgewinnung (51 c): 37 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3434 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2883 (w); 2190 (m, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1720 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1623 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1531 (w); 1398 (w); 1301 (m); 1226 (s); 1155 (s); 804 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.29 %, H: 1.24 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.52 %, H: 0.96 %, N: 2.83 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.25 mmol g^{-1}

(Δm 135 – 446 °C: 1.6 %; Fragment: C_3N_2 (64 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 28 \text{ nm}$, $50 \% \leq 40 \text{ nm}$, $90 \% \leq 76 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 27 \text{ nm}$, $50 \% \leq 42 \text{ nm}$, $90 \% \leq 76 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 7.00) = 47 mV.

Kontrollexperiment zur Unterdrückung der Bingel-Hirsch-Reaktion durch Zugabe von TFA



Allgemeine Arbeitsmethode G: Reaktanden: 50 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND_{750} **1**, 570 mg (0.5 mmol) TFA, 33 mg (0.50 mmol) Malonsäuredinitril (**32**), 7 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 20 min.

Rückgewinnung (52): 25 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3403$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (vs, $\nu(\text{C-H})$); 2879 (vs); 1724 (w, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (m, $\delta(\text{O-H})$); 1313 (vs); 1153 (vs) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 91.99 %, H: 1.10 %, N: 2.23 %.

Produktdiamant: C: 90.80 %, H: 0.90 %, N: 2.43 %.

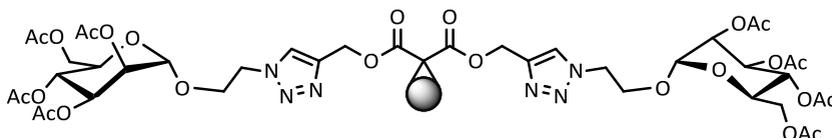
Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): keine Berechnung der Oberflächenbelegung, da kein IR-Signal für Nitrilgruppen nachgewiesen wurde.

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 23 \text{ nm}$, $50 \% \leq 35 \text{ nm}$, $90 \% \leq 64 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 25 \text{ nm}$, $50 \% \leq 39 \text{ nm}$, $90 \% \leq 78 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 5.21) = 50 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit 59



Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 80 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND_{750} **1**, 304 mg (0.20 mmol) **59**, 132 mg (0.44 mmol) Tetrabrommethan, 0.30 g (1.94 mmol) DBU, 10 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (60): 51 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3411 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2931 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2883 (m); 1743 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1639 (s); 1373 (w); 1232 (s, $\nu(\text{C-O})$); 1089 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 1058 (s); 923 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.49 %, H: 0.96 %, N: 2.26 %.

Produktdiamant: C: 89.92 %, H: 1.11 %, N: 2.58 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.08 mmol g^{-1}

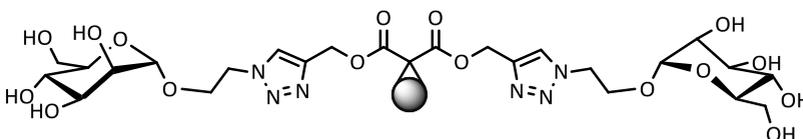
(Δm 121 – 503 °C: 6.8 %; Fragment: $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_{24}$ (1012 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 23 \text{ nm}$, $50 \% \leq 35 \text{ nm}$, $90 \% \leq 61 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 36 \text{ nm}$, $50 \% \leq 56 \text{ nm}$, $90 \% \leq 97 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 5.46) = 38 mV.

Entschützung von Pentaacetyl-Mannose-funktionalisiertem Nanodiamant 60



Allgemeine Arbeitsmethode H: Reaktanden: 37 mg Pentaacetyl-Mannosyl-funktionalisierter Nanodiamant **60**, 18 mg (0.35 mmol) Natriummethanolat, 5 mL abs. Methanol.

Reaktionszeit: 20 h.

Rückgewinnung (61): 23 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3384 (m, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2872 (m); 1637 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1573 (m); 1304 (m); 1203 (w); 1120 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 957 (w); 906 (w); 646 (s) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.92 %, H: 1.11 %, N: 2.58 %.

Produktdiamant: C: 90.88 %, H: 1.56 %, N: 2.45 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.03 mmol g^{-1}

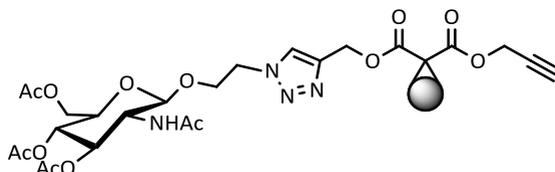
(Δm 138 – 439°C: 1.9 %; Fragment: $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{16}$ (677 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 55 \text{ nm}$, $50 \% \leq 89 \text{ nm}$, $90 \% \leq 185 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 23 \text{ nm}$, $50 \% \leq 36 \text{ nm}$, $90 \% \leq 64 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 5.21) = 50 mV.

Funktionalisierung von Nanodiamant mit 70



Allgemeine Arbeitsmethode A: Reaktanden: 80 mg thermisch behandelter Nanodiamant ND₇₅₀ **1**, 119 mg (0.20 mmol) **70**, 132 mg (0.44 mmol) Tetrabrommethan, 0.29 g (1.94 mmol) DBU, 10 mL abs. Toluol.

Reaktionszeit: 2 h.

Rückgewinnung (71): 62 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3426 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2933 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2881 (w); 2123 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1741 m, $\nu(\text{C=O})$); 1631 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1552 (w); 1440 (w); 1373 (w); 1317 (m); 1236 (s, $\nu(\text{C-O})$); 1153 (s); 1049 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 796 (w); 711 (w); 609 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 92.05 %, H: 1.05 %, N: 2.46 %.

Produktdiamant: C: 88.36 %, H: 1.40 %, N: 2.69 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.08 mmol g^{-1}

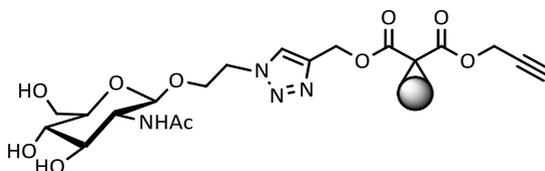
(Δm 117 – 470 °C: 4.6 %; Fragment: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{13}$ (595 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): 10 % \leq 24 nm, 50 % \leq 37 nm, 90 % \leq 71 nm.

(DMSO): 10 % \leq 21 nm, 50 % \leq 31 nm, 90 % \leq 56 nm.

Zetapotential: ζ (pH 6.49) = 40 mV.

Entschützung von Pentaacetyl-Glucosamin-funktionalisiertem Nanodiamant 71



Allgemeine Arbeitsmethode H: Reaktanden: 50 mg Pentaacetyl-Glucosamin-funktionalisierter Nanodiamant **71**, 36 mg (0.70 mmol) Natriummethanolat, 10 mL abs. Methanol.

Reaktionszeit: 20 h.

Rückgewinnung (72): 43 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3434 (s, $\nu(\text{O-H})$); 2944 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2884 (w); 1727 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1629 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1550 (w); 1531 (w); 1434 (w); 1409 (w); 1309 (w); 1207 (s); 1151 (s); 1106 (s); 1051 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 952 (w); 798 (w); 721 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 88.36 %, H: 1.40 %, N: 2.69 %.

Produktdiamant: C: 89.42 %, H: 1.30 %, N: 2.32 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): 0.08 mmol g^{-1}

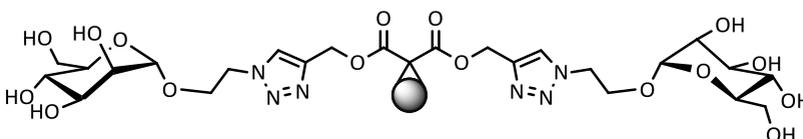
(Δm 112 – 458 °C: 3.6 %; Fragment: $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (468 g mol^{-1})).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq 17 \text{ nm}$, $50 \% \leq 25 \text{ nm}$, $90 \% \leq 43 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 23 \text{ nm}$, $50 \% \leq 35 \text{ nm}$, $90 \% \leq 61 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 2.74) = 34 mV.

Funktionalisierung von Alkin-funktionalisiertem Nanodiamant **35 e** mit Mannosederivat **73**



Allgemeine Arbeitsmethode I: Reaktanden: 60 mg Alkin-funktionalisierter Nanodiamant **35 e**, 264 mg (1.06 mmol) 2'-Azidoethyl- α -D-mannopyranose (**73**), 55 mg (0.34 mmol) wasserfreies Kupfer(II)sulfat, 137 mg (0.69 mmol) Natriumascorbat, 5 mL *N,N*-Dimethylformamid, 1.5 mL bidest. Wasser.

Reaktionszeit: 20 h.

Rückgewinnung (77): 46 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3434$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2929 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2883 (w); 1727 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1625 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1378 (w); 1315 (w); 1238 (m); 1147 (s); 1095 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 794 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.93 %, H: 1.31 %, N: 2.61 %.

Produktdiamant: C: 88.51 %, H: 1.30 %, N: 2.45 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): Oberflächenbelegung wurde nicht berechnet.

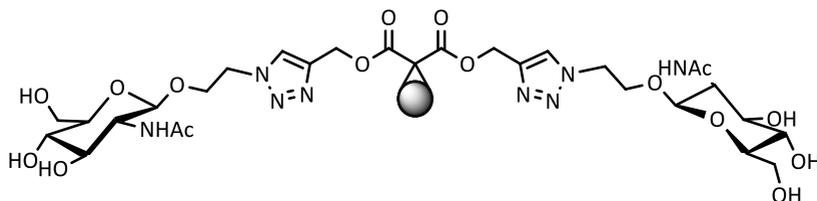
(Δm 125 – 464°C: 4.1 %; Fragment: g mol^{-1}).

Partikelgröße (H_2O): $10 \% \leq <20 \text{ nm}$, $50 \% \leq 30 \text{ nm}$, $90 \% \leq 52 \text{ nm}$.

(DMSO): $10 \% \leq 12 \text{ nm}$, $50 \% \leq 28 \text{ nm}$, $90 \% \leq 65 \text{ nm}$.

Zetapotential: ζ (pH 4.08) = 34 mV.

Funktionalisierung von Alkin-funktionalisierten Nanodiamant **35 e** mit Glucosaminderivat **74**



Allgemeine Arbeitsmethode I: Reaktanden: 60 mg Alkin-funktionalisierter Nanodiamant **35 e**, 308 mg (1.06 mmol) 2-Azidoethyl-2-acetamido-2-deoxy- β -D-glucopyranose (**74**), 55 mg (0.34 mmol) wasserfreies Kupfer(II)sulfat, 137 mg (0.69 mmol) Natriumascorbat, 5 mL *N,N*-Dimethylformamid, 1.5 mL bidest. Wasser.

Reaktionszeit: 20 h.

Rückgewinnung (79): 45 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3430 (s, ν (O-H)); 2946 (m, ν (C-H)); 2886 (m); 2113 (w, ν (C \equiv C)); 1727 (m, ν (C=O)); 1629 (s, δ (O-H)); 1550 (w, δ (N-H)); 1533 (w); 1375 (m); 1315 (m); 1147 (s); 1101 (s); 1078 (s, ν (C-O-C)); 800 (w); 698 (w); 665 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.93 %, H: 1.31 %, N: 2.61 %.

Produktdiamant: C: 87.80 %, H: 0.83 %, N: 2.50 %.

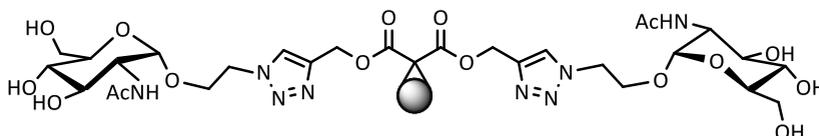
Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): Oberflächenbelegung wurde nicht berechnet. (Δm 130 – 463°C: 4.1 %; Fragment: 759 g mol^{-1}).

Partikelgröße (H₂O): 10 % \leq 22 nm, 50 % \leq 33 nm, 90 % \leq 67 nm.

(DMSO): 10 % \leq 33 nm, 50 % \leq 50 nm, 90 % \leq 88 nm.

Zetapotential: ζ (pH 5.38) = 32 mV.

Funktionalisierung von Alkin-funktionalisierten Nanodiamant **35 e** mit Glucosaminderivat **75**



Allgemeine Arbeitsmethode I: Reaktanden: 60 mg Alkin-funktionalisierter Nanodiamant **35 e**, 308 mg (1.06 mmol) 2-Azidoethyl-2-acetamido-2-deoxy- α -D-glucopyranose (**75**), 55 mg (0.34 mmol) wasserfreies Kupfer(II)sulfat, 137 mg (0.69 mmol) Natriumascorbat, 5 mL *N,N*-Dimethylformamid, 1.5 mL bidest. Wasser.

Reaktionszeit: 20 h.

Rückgewinnung (78): 47 mg.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3430$ (s, $\nu(\text{O-H})$); 2942 (m, $\nu(\text{C-H})$); 2886 (m); 2113 (w, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$); 1727 (m, $\nu(\text{C=O})$); 1625 (s, $\delta(\text{O-H})$); 1546 (w, $\delta(\text{N-H})$); 1531 (w); 1378 (m); 1319 (m); 1230 (s, $\nu(\text{C-O})$); 1147 (vs); 1095 (s, $\nu(\text{C-O-C})$); 794 (w) cm^{-1} .

EA: Ausgangsdiamant: C: 89.93 %, H: 1.31 %, N: 2.61 %.

Produktdiamant: C: 88.78 %, H: 0.56 %, N: 2.57 %.

Oberflächenbelegung: (ermittelt aus TGA): Oberflächenbelegung wurde nicht berechnet.

(Δm 142 – 457°C: 3.4 %; Fragment: g mol^{-1}).

Partikelgröße (H_2O): 10 % $\leq < 2$ nm, 50 % ≤ 32 nm, 90 % ≤ 58 nm.

(DMSO): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 41 nm, 90 % ≤ 72 nm.

Zetapotential: ζ (pH 4.39) = 32 mV.

7. Literaturverzeichnis

- [1] C.-C. Li, C.-L. Huang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2010**, *353*, 52-56.
- [2] A. Krueger, *J. Mat. Chem.* **2011**, *21*, 12571-12578.
- [3] K. Hanada, *Surface Engineering* **2009**, *25*, 487-489.
- [4] a) V. Pichot, B. Risse, F. Schnell, J. Mory, D. Spitzer, *Sci. Rep.* **2013**, *3*:2159, doi:10.1038/srep0215; b) Y. Pal'yanov, Y. Borzdova, I. Kupriyanov, V. Gusev, A. Khokhryakov, A. Sokol, *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 2145-2152; c) Z. Z. Liang, X. Jia, H. A. Ma, C. Y. Zang, P. W. Zhu, Q. F. Guan, H. Kanda, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 1932-1935; d) R. C. Burns, A. I. Chumakov, S. H. Connell, D. Dube, H. P. Godfried, J. O. Hansen, J. Hartwig, J. Hoszowska, F. Masiello, L. Mkhonza, M. Rebak, A. Rommevaux, R. Setshedi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 364224.
- [5] U. Schwarz, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 212-222.
- [6] J.-P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 235602.
- [7] A. Krueger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1485-1492.
- [8] G. Post, V. Y. Dolmatov, V. A. Marchukov, V. G. Sushchev, M. V. Veretennikova, A. E. Sal'ko, *Russ. J. Appl. Chem.* **2002**, *75*, 755-760.
- [9] a) P. DeCarli, J. Jamieson, *Science* **1961**, *133*, 1821-1822; b) O. A. Shenderova, I. I. Vlasov, S. Turner, G. Van Tendeloo, S. B. Orlinskii, A. A. Shiryaev, A. A. Khomich, S. N. Sulyanov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14014-14024; c) O. G. Epanchinstevev, A. E. Korneev, A. A. Dityat'ev, V. F. Nesterenko, V. A. Simonov, Y. L. Luk'yanov, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* **1995**, *31*, 241-246.
- [10] S. Mitura, *JAMME* **2007**, *24*, 166-171.
- [11] M. Baidakova, A. Vul', *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6300-6311.
- [12] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 339-360.
- [13] K. V. Volkov, V. V. Danilenko, V. I. Elin, *Combustion, Explosion and shock waves* **1990**, *26*, 366-368.
- [14] M. V. Baidakova, V. I. Siklitsky, A. Ya. Vul, *Chaos, Solitons and Fractals* **1999**, *10*, 2153-2163.
- [15] B. P. Tolochko, V. M. Titov, A. P. Chernyshev, K. A. Ten, E. R. Prueel, I. L. Zhogin, P. I. Zubkov, N. Z. Lyakhov, L. A. Lukyanchikov, M. A. Sheromov, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2014-2017.
- [16] V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 11-23.
- [17] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 344.

- [18] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultra Nanocrystalline Diamond*, William Andrew Publishing, Norwich NY, **2006**, S. 395.
- [19] N. R. Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Vok, *Nature* **1988**, *333*, 440-442.
- [20] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288-2296.
- [21] K. Xu, Q. Xue, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 277-282.
- [22] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Ya. Vul, E. Osawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722-1730.
- [23] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11635-11642.
- [24] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 273-279.
- [25] O. A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C. E. Nebel, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4824-4830.
- [26] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 339.
- [27] Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krueger, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 23-30.
- [28] J. Bieleman, *Additives for Coatings*, Wiley VCH, Weinheim, **2000**, S. 80.
- [29] D. N. Petsev, N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, *J. Dispersion Science and Technology* **1997**, *18*, 647-659.
- [30] V. Pichot, M. Comet, E. Fousson, C. Baras, A. Senger, F. Le Normand, D. Spitzer, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 13-22.
- [31] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, J.-F. Roch, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 115449.
- [32] V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4594-4595.
- [33] J. Yan, Y. Guo, A. Altawashi, B. Moosa, S. Lecommandoux, N. M. Khashab, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1479-1484.
- [34] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2322-2328.
- [35] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultra Nanocrystalline Diamond*, William Andrew Publishing, Norwich NY, **2006**, S. 413.
- [36] A. D. Vita, G. Galli, A. Canning, R. Car, *Nature* **1996**, *379*, 523-526.
- [37] Z. Qiao, J. Li, N. Zhao, C. Shi, P. Nash, *Scripta Mater.* **2006**, *54*, 225-229.
- [38] T. Petit, J. Arnault, H. A. Girard, M. Sennour, P. Bergonzo, *Phys. Rev. B* **2011**, *233407*.
- [39] a) G. Jarre, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2010**; b) M. Hartmann, P. Betz, Y. Sun, S. N. Gorb, T. K. Lindhorst, A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6485-6492.
- [40] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.
- [41] D. Lang, A. Krueger, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 101-104.
- [42] T. Meinhardt, D. Lang, H. Dill, A. Krueger, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 494-500.

- [43] a) W. S. Yeap, S. Chen, K. P. Loh, *Langmuir* **2009**, *25*, 185-191; b) H. Uetsuka, D. Shin, N. Tokuda, K. Saeki, C. E. Nebel, *Langmuir* **2007**, *23*, 3466-3472; c) H. A. Girard, T. Petit, S. Perruchas, T. Gacoin, C. Gesset, J. C. Arnault, P. Bergonzo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 11517-11523.
- [44] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- [45] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Carl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162-163.
- [46] R. C. Haddon, *Science* **1993**, *261*, 1545-1550
- [47] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *39*, 3915-3917.
- [48] Z. Chen, J. I. Wu, C. Corminboeuf, J. Bohmann, X. Lu, A. Hirsch, P. v. R. Schleyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14886-14891.
- [49] C. L. L. Chai, J. A. Elix, P. B. Huleatt, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8722-8739.
- [50] a) S. S. Arbu, S. B. Waghmodee, A. V. Ramaswamy, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1411-1415; b) R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, M. Mohadjerani, Z. Lasemi, *Monatsh. Chem.* **2009**, *140*, 57-60.
- [51] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1595-1596.
- [52] C. F. Richardson, D. I. Schuster, S. R. Wilson, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1011-1014.
- [53] a) R. Partha, M. Lackey, A. Hirsch, S. W. Casscells, J. L. Conyers, *J. Nanotechnology* **2007**, *5:6*; b) R. Partha, L. R. Mitchell, J. L. Lyon, P. P. Joshi, J. L. Conyers, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1950-1958.
- [54] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722-8723.
- [55] A. Palkar, F. Melin, C. M. Cardona, B. Elliott, A. K. Naskar, D. D. Edie, A. Kumbhar, L. Echegoyen, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 625-633.
- [56] N. Kossovsky, A. Gelman, H. J. Hnatyszyn, S. Rajguru, R. L. Garrell, S. Torbati, S. S. F. Freitas, G.-M. Chows, *Bioconjugate Chem.* **1995**, *6*, 507-511.
- [57] N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, H.-C. Chang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3692-3699.
- [58] R. J. Narayan, W. Wei, C. Jin, M. Andara, A. Agarwal, R. A. Gerhardt, C.-C. Shih, C.-M. Shih, S.-J. Lin, Y.-Y. Su, R. Ramamurti and R. N. Singh, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 1935-1940.
- [59] J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J.-P. Boudou, P. A. Curmi, M. Sennour, A. Thorel, M. Börsch, K. Aulenbacher, R. Erdmann, P. R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1959-1965.
- [60] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, *J. AM. CHEM. SOC.* **2005**, *127*, 17604-17605.
- [61] Y. Zhu, J. Li, W. Li, Y. Zhang, X. Yang, N. Chen, Y. Sun, Y. Zhao, C. Fan, Q. Huang, *Theranostics* **2012**, *2*, 302-312.

- [62] A. M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Osawa, S. M. Hussain, L. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2-7.
- [63] A. M. Schrand, L. Dai, J. J. Schlager, S. M. Hussain, E. Osawa, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2118-2123.
- [64] Y. Xing, W. Xiong, L. Zhu, E. Osawa, S. Hussain, L. Dai, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2376-2384.
- [65] K.-K. Liu, C.-C. Wang, C.-L. Cheng, J.-I. Chao, *Biomaterials* **2009**, *30*, 4249-4259.
- [66] L. Marcon, F. Riquet, D. Vicogne, S. Szunerits, J.-F. Bodart, R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8064-8069.
- [67] Y. Yuan, X. Wang, G. Jia, J.-H. Liu, T. Wang, Y. Gu, S.-T. Yang, S. Zhen, H. Wang, Y. Liu, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 291-299.
- [68] X. Zhanga, J. Yina, C. Kanga, J. Li, Y. Zhua, W. Li, Q. Huang, Z. Zhua, *Toxicology Letters* **2010**, *198*, 237-243.
- [69] E. K. Chow, X.-Q. Zhang, M. Chen, R. Lam, E. Robinson, H. Huang, D. Schaffer, E. Osawa, A. Goga, D. Ho, *Sci. Transl. Med.* **2011**, *3*, 73ra21.
- [70] W. S. Yeap, Y. Y. Tan, K. P. Loh, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4659-4665.
- [71] H. Chen, M. Lee, J. Lee, J.-H. Kim, Y.-S. Gal, Y.-H. Hwang, W. G. An, K. Koh, *Sensors* **2007**, *7*, 1480-1495.
- [72] R. A. Welch, *Prokaryotes* **2006**, *6*, 60-71.
- [73] J. Bouckaert, J. Berglund, M. Schembri, E. De Genst, L. Cools, M. Wührer, C.-S. Hung, J. Pinkner, R. Slättegård, A. Zavialov, D. Choudhury, S. Langermann, S. J. Hultgren, L. Wyns, P. Klemm, S. Oscarson, S. D. Knight, H. De Greve, *Mol. Microbiol.* **2005**, *55*, 441-455.
- [74] K. A. Krogfelt, H. Bergmans, P. Klemm, *Infect. Immun.* **1990**, *58*, 1995-1998.
- [75] E. Blumenstock, K. Jann, *Infect. Immun.* **1982**, *34*, 264-269.
- [76] M. A. Schembri, K. Kjaergaard, E. V. Sokurenko, P. Klemm, *J. Infect. Dis.* **2001**, *183*, 28-31.
- [77] O. Sperling, A. Fuchs, T. K. Lindhorst, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3913-3922.
- [78] F. K. Bahrani-Mougeot, E. L. Buckles, C. V. Lockett, J. R. Hebel, D. E. Johnson, C. M. Tang, M. S. Sonnenberg, *Mol. Microbiol.* **2002**, *45*, 1079-1093.
- [79] E. V. Sokurenko, V. Chesnokova, R. J. Doyle, D. L. Hasty, *J. Biol. Chem.* **1997**, *272*, 17880-17886.
- [80] a) I. Ofek, D. Mirelman, N. Sharon, *Nature* **1977**, *265*, 623-625; b) M. R. Ruggieri, P. M. Hanno and R. M. Levin, *Urol. Res.* **1985**, *13*, 79-84; c) I. Ofek, D. Mirelman, N. Sharon, *TIBS* **1978**, *3*, 159-160.
- [81] A. J. Schaeffer, S. K. Amundsen, J. M. Jones, *Infect. Immun.* **1980**, *30*, 531-537; R. H. Tedford, E. P. Gustafson, *Nature* **1977**, *265*, 623-625.
- [82] C. S. Hung, J. Bouckaert, D. Hung, J. Pinkner, C. Widberg, A. Defusco, C. G. Auguste, R. Strouse, S. Langermann, G. Waksman and S. J. Hultgren, *Mol. Microbiol.* **2002**, *44*, 903-915.

- [83] A. Wellens, M. Lahmann, M. Touaibia, J. Vaucher, S. Oscarson, R. Roy, H. Remaut, J. Bouckaert, *Biochemistry* **2012**, *51*, 4790-4799.
- [84] a) S. Kötter, U. Krallmann-Wenzel, S Ehlers, T. K. Lindhorst, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2193-2200; b) T. K. Lindhorst, S. Kötter, U. Krallmann-Wenzel, S. Ehlers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 823-831.
- [85] K. El-Boubbou, X. Huang, *Curr. Med. Chem.* **2011**, *18*, 2061-2078.
- [86] M. Kleinert, N. Röckendorf, T. K. Lindhorst, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3931-3940.
- [87] N. C. Reichardt, M. Martín-Lomasab, S. Penadés, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4358-4376.
- [88] T. K. Lindhorst, *Essentials of Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S 271.
- [89] K. El-Boubbou, C. Gruden, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13392-13393.
- [90] D. M. Hatch, A. A. Weiss, R. R. Kale, S. S. Iyer, *ChemBioChem* **2008**, *9*, 2433-2442.
- [91] L.-H. Liu, H. Dietsch, P. Schurtenberger, M. Yan, *Bioconjug Chem.* **2009**, *20*, 1349-1355.
- [92] C.-C. Lin, Y.-C. Yeh, C.-Y. Yang, C.-L. Chen, G.-F. Chen, C.-C. Chen, Y.-C. Wu, *J. Am Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3508-3509.
- [93] M. Durka, K. Buffet, J. Iehl, M. Holler, J.-F. Nierengarten, J. Taganna, J. Bouckaert, S. P. Vincent, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1321-1323.
- [94] K. El-Boubbou, D. C. Zhu, C. Vasileiou, B. Borhan, D. Prospero, W. Li, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4490-4499.
- [95] Z. Cheng, J. Levi, Z. Xiong, O. Gheysens, S. Keren, X. Chen, S. S. Gambhir, *Bioconjugate Chem.* **2006**, *17*, 662-669.
- [96] C. Li, T. R. Greenwood, K. Glunde, *Neoplasia* **2008**, *10*, 389-398.
- [97] J. Chen, H. Chen, S. Cui, B. Xue, J. Tian, S. Achilefub, Y. Gu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5770-5783.
- [98] S. K. Pawar, A. J. Badhwar, F. Kharas, J. J. Khandare, P. R. Vavia, *Int. J. Pharm.* **2012**, *436*, 183-193.
- [99] M. A. Croxen, B. B. Finlay, *Nat. Rev. Microbiol.* **2010**, *8*, 26-38.
- [100] K. S. Kwang, *Curr. Opin. Infec. Dis.* **2012**, *25*, 273-278.
- [101] D. B. George, A. R. Manges, *Epidemiol. Infect.* **2010**, *138*, 1679-1690.
- [102] K. Kupferschmidt, *Science* **2011**, *333*, 27.
- [103] H. Su, Q. Ma, K. Shang, T. Liu, H Yin, S. Ai, *Sensor Actuat. B-Chem.* **2012**, *161*, 298-303.
- [104] J. Griffin, A. K. Singh, D. Senapati, E. Lee, K. Gaylor, J. Jones-Boone, P. C. Ray, *Small* **2009**, *5*, 839-845.
- [105] G. Naja, P. Bouvrette, J. Champagne, R. Brusseau, J. H. T. Luong, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2010**, *162*, 460-475.

- [106] R. Igarashi, Y. Yoshinari, H. Yokota, T. Sugi, F. Sugihara, K. Ikeda, H. Sumiya, S. Tsuji, I. Mori, H. Tochio, Y. Harada, M. Shirakawa, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5726-5732.
- [107] Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krueger, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 23-30.
- [108] T. Meinhardt, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2011**.
- [109] J. M. J. Tronchet, M. Zsély, M. Geoffroy, *Carbohydr. Res.* **1995**, *275*, 245-258.
- [110] D. Lang, A. Krueger, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 101-104.
- [111] P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78-80; *Angew. Chem.-Ger. Ed.* **1993**, *105*, 95-97.
- [112] Die Synthetischen Arbeiten wurden während der Diplomarbeit zwischen Dezember 2008 und September 2009 im Arbeitskreis Krueger durchgeführt und werden zur Vollständigkeit in dieser Arbeit aufgeführt.
- [113] M. A. Brimble, R. Kowalczyk, P. W. R. Harris, P. R. Dunbar, V. J. Muira, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 112-121.
- [114] a) H. A. Shaikh, F. D. Sönnichsen, T. K. Lindhorst, *Carbohydr. Res.* **2008**, *343*, 1665-1674; b) C. Baldoli, C. Rigamonti, S. Maiorana, E. Licandro, L. Falciola, P. R. Mussini, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4091-4100; c) H. Paulsen, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, *13*, 15-45; d) Y. C. Lee, *Carbohydr. Res.* **1978**, *67*, 509-514.
- [115] D. E. Frantz, D. G. Weaver, J. P. Carey, M. H. Kress, U. H. Dolling, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4717-4718.
- [116] P. R. Ashton, E. F. Hounsell, N. Jayaraman, T. M. Nilsen, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Young, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3429-3437; H. A. Shaik, *Dissertation*, Universität Kiel, **2008**.
- [117] G. Zemplén, E. Pascu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1613-1614.
- [118] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Syn. Lett.* **2004**, *1*, 155-160.
- [119] I. Villanueva, B. Hernandez, V. Chang, M. D. Heagy, *Synthesis* **2000**, *10*, 1435-1438.
- [120] a) D. E. Drew, G. v. Heijne, P. Nordlund, J.-W. L. de Gier, *FEBS Lett.* **2001**, *507*, 220-224; b) A. Cramer, E. A. Whitehorn, E. Tate, W. P. Stemmer, *Nat. Biotechnol.* **1996**, *14*, 315-319.
- [121] A. Palkar, F. Melin, C. M. Cardona, B. Elliott, A. K. Naskar, D. D. Edie, A. Kumbhar, L. Echegoyen, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 625-633.
- [122] a) T. Umeyama, N. Tezuka, M. Fujita, Y. Matano, N. Takeda, K. Murakoshi, K. Yoshida, S. Isoda, H. Imahori, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 9734-9741.
- [123] a) R. T. Arnold, S. T. Kulenovic, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3687-3689; b) W. H. Hunter, D. E. Edgar, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2025-2028; c) C. Y. Meyers, V. M. Kolb, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1985-1990.
- [124] a) M. Sánchez-Navarro, A. Muñoz, B. M. Illescas, J. Rojo, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 766-769. b) F. Beuerle, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7447-7455.

- [125] a) F. Beuerle, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7434-7446; b) F. Hörmann, W. Donaubaue, F. Hampel, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3329-3337.
- [126] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [127] E. Fischer, A. Speier, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 3252-3258.
- [128] B. A. Baker, R. E. Schaub, M. V. Querry J. H. Williams, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 77-96.
- [129] S. Bosi, L. Feruglio, D. Milic, M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4741-4747.
- [130] S. Kotha, K. Mandal, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4921-4927.
- [131] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711.
- [132] M. Tajbakhsh, R. Hosseinzadeh, H. Alinezhad, S. Ghahari, A. Heydari, S. Khaksarc, *Synthesis* **2011**, *3*, 490-496.
- [133] H. Junge, H. Mosse, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *33*, 4009-4015.
- [134] a) T. Jiang, K. Xu, *Carbon* **1995**, *33*, 1663-1671; b) V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 607-626; c) E. Mironova, A. Koretza, E. Petrovc, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 872-876.
- [135] a) M. A. Blanchette, W. Choy, J. T. Davis, A. P. Essinfeld, S. Masamune, W. R. Roush, T. Sakai, *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 2183-2186; b) P. Ballinger, F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 795-798; c) N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti, *Environmental Pollution* **2002**, *118*, 315-319.
- [136] P. Betz, A. Krueger, *Chem. Phys. Chem.* **2012**, *13*, 2578-2584.
- [137] E. Fuente, J. A. Menéndez, D. Suárez, M. A. Montes-Morán, *Langmuir* **2003**, *19*, 3505-3511.
- [138] X.-Y. Guan, M Shi, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3616-3620.
- [139] R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357-396.
- [140] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [141] B. T. Worrell, J. A. Malik, V. V. Fokin, *Science* **2013**, *340*, 457-460.
- [142] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2250-2255.
- [143] J. A. Watt, S. J. Williams, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1982-1992.
- [144] O. Martínez-Ávila, K. Hijazi, M. Marradi, C. Clavel, C. Campion, C. Kelly, S. Penadés, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9874-9888.
- [145] E. Kaya, K. Gutsmedl, M. Vrabel, M. Müller, P. Thumbs, T. Carell, *ChemBioChem.* **2009**, *10*, 2858-2861.
- [146] S. A. Allman, H. H. Jensen, B. Vijayakrishnan, J. A. Garnett, E. Leon, Y. Liu, D. C. Anthony, N. R. Sibson, T. Feizi, S. Matthews, B. G. Davis, *ChemBioChem.* **2009**, *10*, 2522-2529.
- [147] S. Singh, G. Das, O. V. Singh, H. Han, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1983-1986.

- [148] M. Kiso, L. Anderson, *Carbohydr. Res.* **1979**, *72*, C12-C14; M. Kiso, H. Nishiguchi, A. Hasegawa, *Carbohydr. Res.* **1980**, *81*, C13-C15.
- [149] H. Christensen, M. S. Christiansen, J. Petersen, H. H. Jensen, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3276–3283.
- [150] E. V. Sukhova, A. V. Dubrovskii, Yu. E. Tsvetkov, N. E. Nifantiev, *Russ. Chem. Bull. Int.Ed.* **2007**, *56*, 1655-1670.
- [151] S. Park, I. Shin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1675-1678.
- [152] D. Yan, J. Naughton, M. Clyne, P. V. Murphy, *Carbohydr. Res.* **2012**, *360*, 1-7.
- [153] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 385.
- [154] a) J. Quian, C. Pantea, J. Huang, T. W. Zerda, Y. Zhao, *Carbon* **2004**, *42*, 2691-2697;
b) M. Ozawa, H. Goto, M. Kusunoki, E. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7135-7138.
- [155] E. M. Dangerfield, C. H. Plunkett, A. L. Win-Mason, B. L. Stocker, M. S. M. Timmer, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5470-5477.
- [156] A. Pinner, F. Klein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1889-1897.
- [157] S. Sattin, A. Daggetti, M. Thépaut, A. Berzi, M. Sánchez-Navarro, G. Tabarani, J. Rojo, F. Fieschi, M. Clerici, A. Bernardi, *ACS Chem. Biol.* **2010**, *5*, 301-312.

8. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis u.	<i>arbitrary units</i> (willkürliche Einheiten)		Nachweisverfahren)
AFM	<i>atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie)	EtOAc	Ethylacetat
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflektion)	EWG	Elektronenziehende Gruppe (engl.: electron withdrawing group)
BASD	<i>bead assisted sonic disintegration</i> (Mahlkörper-unterstützte Ultraschall-Deagglomeration)	FT-IR	Fourier Transformations Infrarotspektroskopie
bidest.	bidestilliert	Hexogen	Hexahydro 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
Bz	Benzoyl	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchste besetzte Molekülorbital)
Cbz	Chlorameisensäurebenzylester	HOPG	<i>highly ordered pyrolytic graphite</i> (hochgeordneter pyrolytischer Graphit)
CNT	<i>carbon nanotubes</i> (Kohlenstoff Nanoröhren)	HPHT	<i>high pressure high temperature</i> (Hochtemperatur Hochdruck)
DBU	1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en	i. Vak.	im Vakuum
DC	Dünnschichtchromatographie	MeOH	Methanol
demin.	demineralisiert	mica	Glimmer
DLS	dynamische Lichtstreuung	min	Minute
DMA	9,10-Dimethylantracen	MRT	Magnetresonanztomographie
DMAP	4 (Dimethylamino)pyridin	NaOMe	Natriummethanolat
DMSO	Dimethylsulfoxid	NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
DND	Detonationsnanodiamant	quant.	quantitativ
EA	Elementaranalyse	rpm	<i>rounds per minute</i> (Umdrehungen pro Minute)
EEDQ	<i>N-Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydroquinolin</i>	RT	Raumtemperatur
ELISA	<i>enzyme link immunosorbent assay</i> (Enzym gekoppeltes immunologisches	SEM	<i>scanning electron microscopy</i>

Abkürzungsverzeichnis

	(Rasterelektronenmikroskopie)	TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TEM	<i>transmission electron microscopy</i> (Transmissionselektronenmikroskopie)	TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
		UV	Ultraviolett
TGA	thermogravimetrische Analyse	XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie)
THF	Tetrahydrofuran		

9. Anhang

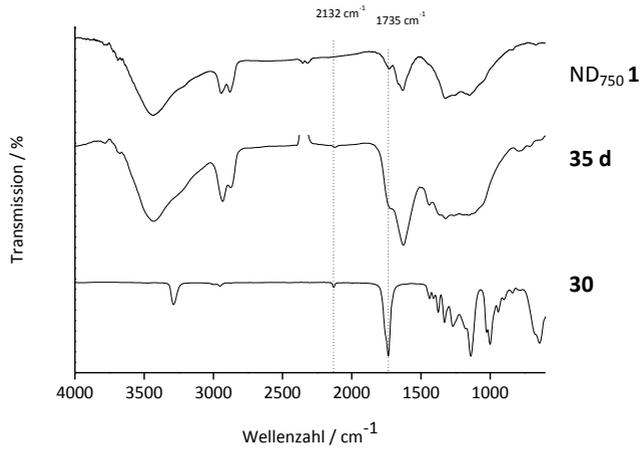


Abb. 98: FT-IR Spektren (KBr) des thermisch behandelten Nanodiamanten ND₇₅₀ 1, Dialkinmalonat-funktionalisierten Nanodiamanten nach 70 min **35 d** und Dialkinmalonat **30**.