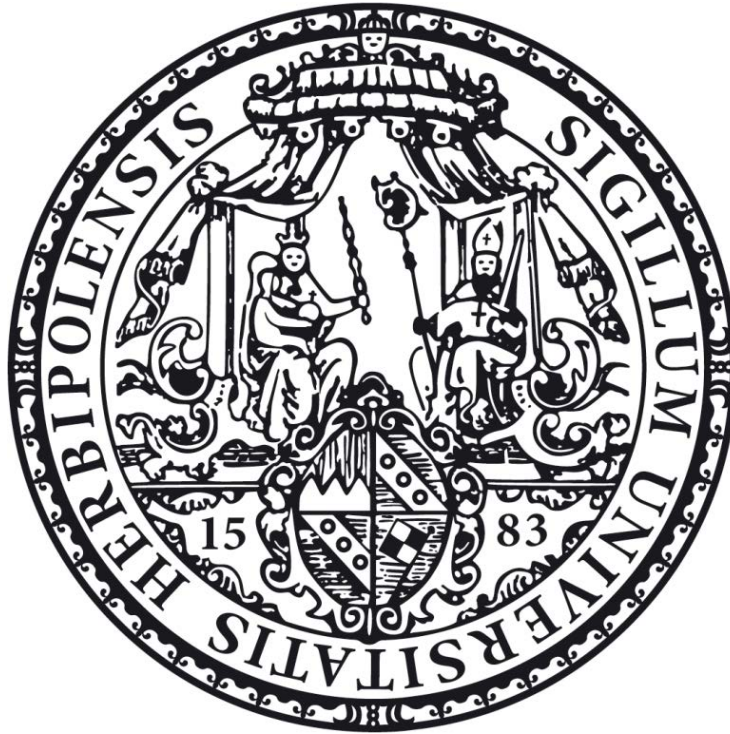


**Herstellung dotierter Nanodiamantpartikel und ihre Funktionalisierung  
mit schwefelhaltigen Gruppen**



**Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

vorgelegt von

Steffen Heyer

aus Feuchtwangen

Würzburg 2015



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

\_\_\_\_\_

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2011 bis Oktober 2015

Am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

Steffen Heyer, Wiebke Janssen , Stuart Turner, Ying-Gang Lu, Weng Siang Yeap, Jo Verbeeck, Ken Haenen, Anke Krueger, „Toward Deep Blue Nano Hope Diamonds: Heavily Boron-Doped Diamond Nanoparticles“, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5757-5764.

*Im Gedenken an meinen Vater*



## Danksagung





---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b><i>Einleitung und Kenntnisstand</i></b> .....	<b>1</b>
1.1	<b>Nanopartikel und Nanotechnologie</b> .....	<b>1</b>
1.2	<b>Kolloidale Dispersionen</b> .....	<b>1</b>
1.2.1	Historie des Kolloidbegriffs .....	1
1.2.2	Einteilung kolloidaler Systeme .....	2
1.2.3	Stabilisierung kolloidaler Systeme .....	3
1.2.4	Elektrische Doppelschichten und Zetapotential .....	4
1.2.5	Grundzüge der DLVO Theorie .....	7
1.3	<b>Selbstorganisation von Organoschwefelverbindungen auf Goldoberflächen</b> .....	<b>9</b>
1.4	<b>Methoden zur Schwefelfunktionalisierung von Kohlenstoffmaterialien</b> .....	<b>10</b>
1.4.1	Funktionalisierte Fullerene .....	11
1.4.2	Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren.....	13
1.4.3	Schwefelmodifikation von Diamantpartikeln .....	14
1.5	<b>Dotierungen und Defekte im Diamantgitter</b> .....	<b>16</b>
1.5.1	Stickstoff-dotierter Diamant .....	16
1.5.2	Bor-dotierter Diamant .....	18
1.6	<b>Synthese von (dotiertem) Diamant</b> .....	<b>19</b>
1.6.1	HPHT-Synthese.....	19
1.6.2	Schockwellensynthese .....	20
1.6.3	Detonationssynthese .....	20
1.6.4	CVD-Verfahren .....	21
<b>2</b>	<b><i>Aufgabenstellung</i></b> .....	<b>25</b>
<b>3</b>	<b><i>Hauptteil</i></b> .....	<b>27</b>
3.1	<b>Vermahlung von Stickstoff-dotiertem, polykristallinem Diamant</b> .....	<b>27</b>
3.1.1	Vermahlung von polykristallinem, Stickstoff-dotiertem Diamant <b>17</b> mittels Vibrationsmühle.....	28
3.1.2	Vermahlung von polykristallinem, Stickstoff-dotiertem Diamant <b>17</b> mit dem BASD Verfahren .....	30
3.1.3	Vermahlung von polykristallinem, Stickstoff-dotiertem Diamant <b>17</b> mit der Planetenmühle .....	38
3.1.4	Darstellung von fluoreszierenden Diamant-Nanopartikeln aus dem bestrahltem CVD-Diamantfilm <b>30</b> .....	44
3.2	<b>Vermahlung von Stickstoff-dotiertem, einkristallinem Diamant</b> .....	<b>48</b>
3.2.1	Darstellung von Diamant-Nanopartikeln <b>36</b> aus einkristallinem Diamant <b>34</b> mit dem BASD-Verfahren und Diamantpartikeln als Mahlkörper .....	48
3.2.2	Darstellung von stark fluoreszierenden Diamant-Nanopartikeln aus bestrahltem, einkristallinen Diamant <b>38</b> .....	52
3.3	<b>Darstellung von Bor-dotierten Diamantnanopartikeln</b> .....	<b>63</b>
3.3.1	Vermahlung eines mikrokristallinen, Bor-dotierten Diamantfilms <b>45</b> .....	63
3.3.2	Vermahlung eines polykristallinen, Bor-dotierten CVD-Diamantfilms ( <b>48</b> ) .....	67
3.3.3	Darstellung von luftoxidierten Bor-dotierten Diamant-Nanopartikeln .....	72
3.3.4	Untersuchung der Abhängigkeit der Diamant-Filmdicke auf die Partikelgrößen .....	75
3.4	<b>Oberflächenfunktionalisierung von Detonations-Nanodiamant</b> .....	<b>80</b>

3.4.1	Synthese von Trithiocarbonat-funktionalisiertem DND.....	81
3.4.2	Synthese von Thiol-funktionalisiertem DND.....	99
3.4.3	Synthese von Disulfid-terminiertem DND.....	105
3.5	<b>Oberflächenfunktionalisierung anderer Diamantmaterialien .....</b>	<b>111</b>
3.5.1	Disulfid-Funktionalisierung von HPHT-Diamantnanopartikeln .....	111
3.5.2	Disulfid-Funktionalisierung von fluoreszierendem HPHT-Diamant <b>96</b> .....	116
3.5.3	Oberflächenfunktionalisierung von Diamantpartikeln aus dem Stickstoff-dotiertem CVD-Diamantfilm <b>17</b> .....	120
4	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>131</b>
4.1	Darstellung von Diamantnanopartikeln durch Vermahlung von CVD-Diamant.....	131
4.2	Oberflächenfunktionalisierung von Diamantpartikeln.....	134
5	<b>Summary and Outlook .....</b>	<b>138</b>
5.1	Generating diamond particles by crushing of CVD diamond .....	138
5.2	Surface functionalization of diamond particles .....	141
6	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>145</b>
6.1	<b>Geräte und Arbeitsmethoden .....</b>	<b>145</b>
6.1.1	verwendete Geräte und Messmethoden.....	145
6.1.2	Diamantmaterialien und Chemikalien .....	147
6.1.3	Allgemeine Arbeitsmethoden .....	148
6.2	<b>Darstellung organischer Verbindungen.....</b>	<b>149</b>
6.2.1	Synthese von Linkersystemen.....	149
6.2.2	Synthese schwefelterminierter Verbindungen .....	154
6.3	<b>Funktionalisierung von Nanodiamant.....</b>	<b>159</b>
6.3.1	Funktionalisierung von Nanodiamant mit Aryldiazoniumverbindungen .....	159
6.3.2	Anbindung schwefelhaltiger Gruppen an Aryl-funktionalisierten Nanodiamant .....	164
6.4	<b>Vermahlung von Stickstoff-dotiertem, polykristallinem Diamant .....</b>	<b>169</b>
6.4.1	Vermahlung von Stickstoff-dotiertem, polykristallinem Diamant mittels Vibrationsmühle .....	169
6.4.2	Diamantvermahlung mit dem BASD Verfahren .....	171
6.4.3	Vermahlung von polykristallinem CVD Diamant mittels Planetenmühle .....	173
6.5	<b>Vermahlung von Stickstoff-dotiertem einkristallinem Diamant .....</b>	<b>180</b>
6.5.1	Vermahlung von einkristallinem Diamant mittels Vibrationsmühle.....	180
6.5.2	Vermahlung von einkristallinem Diamant mit dem BASD Verfahren .....	182
6.5.3	Vermahlung von einkristallinem Diamant mittels Planetenmühle .....	182
6.6	<b>Vermahlung von Bor-dotiertem CVD Diamant .....</b>	<b>184</b>
6.6.1	Einstufen-Vermahlung von Bor-dotiertem Diamant mittels Vibrationsmühle .....	184
6.6.2	Mehrstufenvermahlung von Bor-dotiertem CVD Diamant.....	184
7	<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>188</b>
8	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>190</b>

---

# 1 Einleitung und Kenntnisstand

## 1.1 NANOPARTIKEL UND NANOTECHNOLOGIE

Materialien im Nanometermaßstab besitzen, verglichen mit ihren makroskopischen Analoga, veränderte oder sogar neuartige Eigenschaften. Diese zu erforschen und für neue Technologien anzuwenden lag dem Physiker und Nobelpreisträger Richard Feynman im Sinn. Seine Rede mit dem Titel „There’s plenty of room at the bottom“ vom 29. Dezember 1959 ist eine Aufforderung an seine Zuhörer, sich einem neuen Bereich der Naturwissenschaft zu öffnen, der Welt der nanoskaligen Objekte.<sup>[1]</sup> Viele sind seinem Aufruf gefolgt und haben dazu beigetragen, dass Nanotechnologie und Nanomaterialien mittlerweile in viele Bereiche der modernen Wissenschaften und des alltäglichen Lebens Einzug halten konnten. So hat die von Feynman geforderte Miniaturisierung von Computern längst stattgefunden: Intel produziert mittlerweile Prozessoren im 14 nm Verfahren und strebt die Entwicklung noch kleinerer Strukturen an.<sup>[2]</sup> Nanopartikel finden auch immer häufiger Anwendung in der medizinischer Forschung. Sie können dort als Kontrastmittel<sup>[3]</sup> oder Wirkstoff-Transportsysteme<sup>[4]</sup> Anwendung finden. Hierbei können die einzigartigen Eigenschaften der Nanoteilchen wie ihre ausgesprochen große spezifische Oberfläche ausgenutzt werden um beispielsweise die Aufnahme,<sup>[5]</sup> die Löslichkeit<sup>[6]</sup> oder die Biodistribution<sup>[7]</sup> einiger oberflächengebundenen Wirkstoffe zu verbessern. Gerade aber die enorm große Oberfläche im Verhältnis zur Masse der Nanopartikel birgt in sich das Problem der Agglomeration.<sup>[8]</sup> Viele Nanopartikel liegen in festem Zustand in Form von Aggregaten mit Teilchengrößen von mehreren Mikrometern vor. Einzelne Partikel lassen sich nur erhalten, wenn sie in einem Lösemittel dispergiert, als kolloidales System vorliegen.

## 1.2 KOLLOIDALE DISPERSIONEN

### 1.2.1 Historie des Kolloidbegriffs

Der Begriff Kolloid wurde erstmals von Thomas Graham im Jahr 1861 gebraucht.<sup>[9-10]</sup> Er beschrieb hierbei chemisch weitgehend inerte Stoffe, die nur durch schwache Kräfte in Lösung gehalten werden, deren Hydrate einen gelatineartigen Charakter aufweisen und die vor allem extrem langsame Diffusionsgeschwindigkeiten durch Membranen hindurch aufweisen. Diese Erkenntnisse gewann er, indem er Dialyseexperimente u. a. mit Gelatine, Tannin und Karamell durchführte.<sup>[9]</sup> Der kolloidale Zustand eines Stoffes wurde als eine Art vierter Aggregatzustand angenommen.<sup>[11]</sup>

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts blieb die Frage umstritten, ob es sich bei Kolloiden um echte Lösungen oder doch eher um eine besondere Form von Suspensionen handelt. Für die Erkenntnis, dass es sich um heterogene Systeme handeln musste, war nicht zuletzt die Erfindung des Ultramikroskops und die Sichtbarmachung von kolloidalem Gold in Rubinglas durch Siedenkopf und Zsigmondy im Jahre 1902 entscheidend.<sup>[12-13]</sup> Spätere Arbeiten von Weinmarn<sup>[14]</sup> und Ostwald<sup>[15]</sup> aus dem Jahr 1907 belegten, dass

der kolloidale Zustand keine selbständige Zustandsform, sondern lediglich einen besonderen Verteilungszustand der Materie darstellt, der prinzipiell von jedem Stoff eingenommen werden kann.<sup>[14-15]</sup>

### 1.2.2 Einteilung kolloidaler Systeme

Kolloide sind stets disperse, zweiphasige Systeme. Als solche können sie, wie in **Tabelle 1** gezeigt, aus Kombinationen aller drei Aggregatzustände bestehen. Lediglich die Kombination gasförmig/gasförmig existiert nicht, da Gase ausschließlich homogene Mischungen bilden.

**Tabelle 1:** Zweiphasensysteme.

Dispersionsmittel	dispergierte Phase	Bezeichnung
<b>fest</b>	fest	festes Sol, Legierung
	flüssig	feste Emulsion, Gel
	gasförmig	fester Schaum
<b>flüssig</b>	fest	Dispersion, Sol, Suspension
	flüssig	Emulsion
	gasförmig	Schaum
<b>gasförmig</b>	fest	Aerosol, Rauch
	flüssig	Aerosol, Nebel
	gasförmig	---

Damit ein Zweiphasensystem als kolloidale Dispersion bezeichnet werden kann, ist vor allem die Teilchengröße entscheidend. So muss es laut offizieller IUPAC Definition folgende Bedingungen erfüllen: Moleküle oder Partikel, die in beständigen Phasen in einem Medium dispergiert sind, müssen zumindest in einer Richtung ungefähr eine Dimension zwischen 1 nm und 1 µm besitzen.<sup>[16]</sup> Diese recht allgemeine Definition macht eine weitere, feinere Untergliederung für den eindeutigen Sprachgebrauch notwendig:

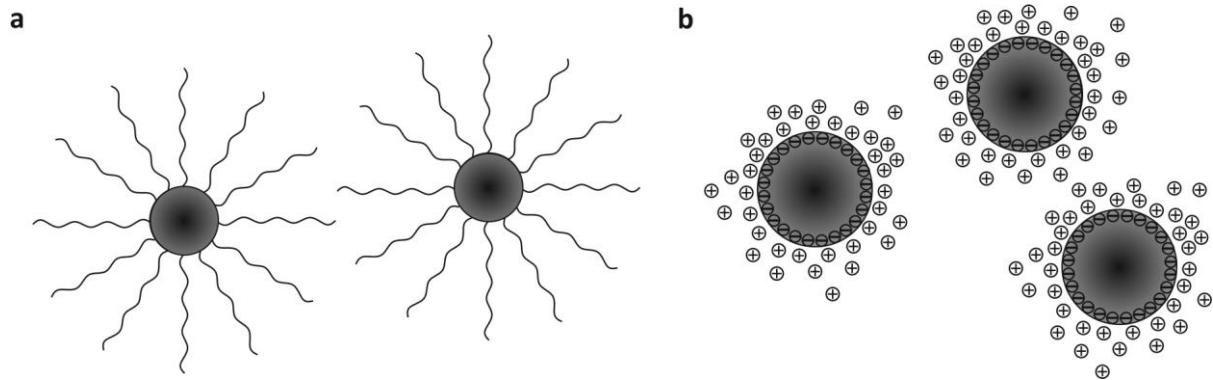
Assoziationskolloide: Werden bestimmte niedermolekulare Verbindungen mit amphiphilem Charakter, in geeignete Lösemittel gegeben, bilden sich Mizellstrukturen aus. Typische Vertreter amphiphiler Verbindungen stellen Tenside wie Natriumlaurylsulfat dar. In reiner Form liegen sie molekular vor, werden sie allerdings in Wasser gelöst, ordnen sie sich durch Selbstorganisation zu Mizellen an. Dies führt dazu, dass die innenliegenden hydrophoben Molekülteile untereinander wechselwirken können und die außenliegenden, stark polaren Molekülkopfgruppen mit dem Solvens attraktiv in Wechselwirkung treten, es binden und somit das Kolloid stabilisieren können. Auf Grund dieser Eigenschaft werden Micellkolloide als *lyophil* („lösemittelliebig“) bezeichnet. Allen lyophilen Kolloiden ist ihre thermodynamische Stabilität gemein. Sie können quasi unendlich lange bestehen und lediglich durch gravierende Eingriffe in das System wie eine Änderung des Solvens, beispielsweise durch Zugabe von Ethanol zu Wasser, oder starkes Erhitzen zerstört werden.

Makromoleküle: Als makromolekulare Verbindungen werden Moleküle bezeichnet, die aus mehr als 1000 Atomen bestehen. Erreichen diese Nanometergröße, werden auch Lösungen aus diesen definierten Einzelverbindungen wie Kolloide behandelt. Im Unterschied zu den Assoziationskolloiden sind alle Einzelbausteine der Partikel durch starke, kovalente Atombindungen verknüpft. Prominente Vertreter dieser Kolloidart stellen beispielsweise solvatisierte Proteine, Cellulose, Stärke und Glykogen dar.<sup>[17]</sup> Auch Makromolekülkolloide können wie Assoziationskolloide ebenfalls den lyophilen Kolloiden zugeordnet werden. Ihre hohe thermodynamische Stabilität verdanken Lösungen der meisten Makromoleküle den anziehenden Wechselwirkungen zwischen den polaren funktionellen Gruppen des Moleküls mit dem jeweiligen Lösemittel.

Dispersionskolloide: Ist ein Stoff fein genug in einem Solvens dispergiert, indem er nicht löslich ist, entsteht ein Dispersionskolloid. Dieser Mangel an Löslichkeit, den der dispergierte Stoff aufweisen muss, hat direkt zur Konsequenz, dass sich Dispersionskolloide im Gegensatz zu Assoziationskolloiden und Makromolekülen *lyophob* („lösemittelabweisend“) verhalten und somit einen ausgeprägten Hang zur Koagulation und Aggregation aufweisen. Methoden, mit Hilfe derer Dispersionskolloide wie sie z. B. Goldnanopartikel darstellen, trotzdem stabil sein können, werden im nachfolgenden Kapitel 1.2.3 näher erläutert.

### **1.2.3 Stabilisierung kolloidaler Systeme**

Generell unterscheidet man zwei grundlegende Mechanismen, die kolloidale Lösungen stabilisieren: sterische und elektrostatische Stabilisierung.<sup>[18]</sup> Letztere wird durch Anbindung großer, sterisch anspruchsvoller Moleküle wie beispielsweise Proteine, Polymere oder auch Polyethylenglykol-Gruppen an der Oberfläche realisiert. Zwei Effekte sind dabei für die stabilisierende Wirkung verantwortlich: erstens bedeutet eine starke Annäherung der sterisch stabilisierten Partikel eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit der adsorbierten Moleküle, was zu einer Absenkung der Entropie führt und somit energetisch ungünstig ist. Zweitens hat eine kritische Annäherung der Partikel auch eine lokale Erhöhung der Konzentration der adsorbierten Moleküle zur Folge. Der sich dadurch aufbauende osmotische Druck wird durch die Diffusion des Lösemittels zwischen die Partikel wieder ausgeglichen. Dies führt wiederum zu einer Vergrößerung des Partikel-Partikel-Abstandes.<sup>[19]</sup>



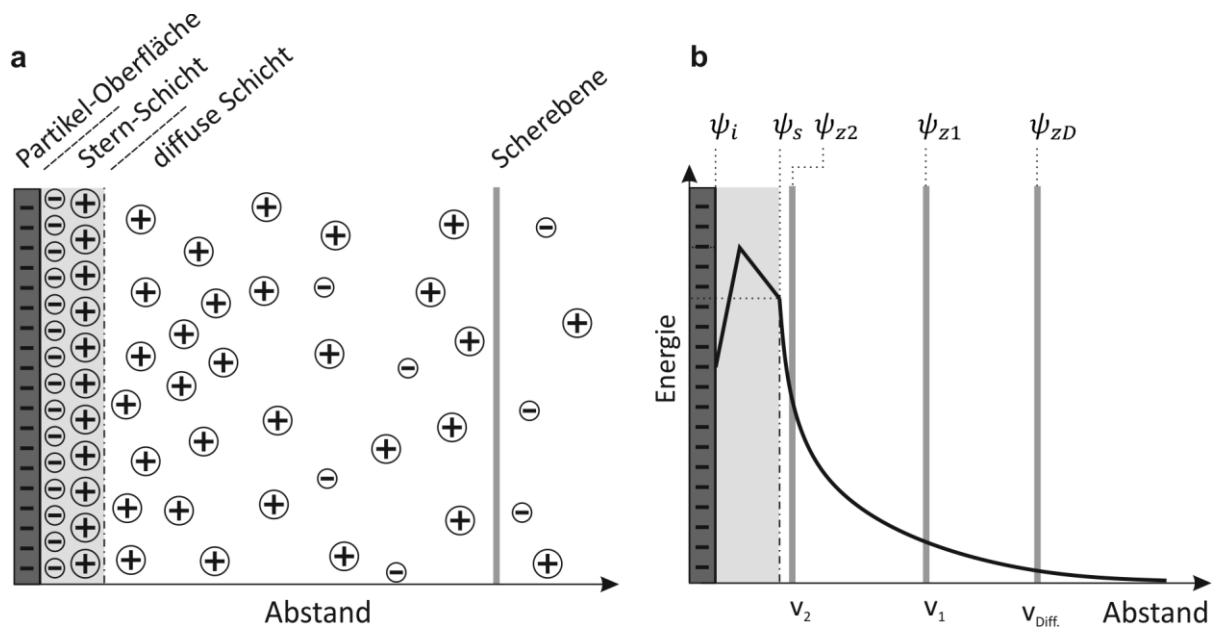
**Abb. 1:** a: sterisch und b: elektrostatisch stabilisierte Kolloide.

Die Wirkungsweise der elektrostatischen Stabilisierung wird in den Folgekapiteln 1.2.4 und 1.2.5 näher erläutert.

### 1.2.4 Elektrische Doppelschichten und Zetapotential

Damit Kolloide elektrostatisch stabilisiert werden können, müssen auf der Teilchenoberfläche Ladungen (positiv oder negativ) vorhanden sein. Diese können beispielsweise durch Säure- / Basereaktionen von funktionellen Oberflächengruppen (z. B. Carboxylgruppen oder Amine) mit dem Solvens oder auch durch Adsorption von Ionen entstehen.<sup>[20]</sup> Die Oberflächenladungen müssen durch die entsprechenden Gegenionen kompensiert werden. Im einfachen Modell, das auf Gouy<sup>[21]</sup> und Chapman<sup>[22]</sup> zurück geht, bilden die solvatisierten Gegenionen im ansonsten absolut elektrolytfreien Solvens eine diffuse Schicht um den Partikel. In dieser Schicht fällt das Potential exponentiell ab.<sup>[23]</sup>

Was das sog. „Gouy-Chapman-Modell“ allerdings nicht berücksichtigt, sind im Solvens gelöste Elektrolyte, wie sie in realen Systemen durchaus vorkommen können. Genauso wenig wird dem Raumbedarf der Gegenionen in der diffusen Schicht in dieser Theorie Rechnung getragen, da sie lediglich als Punktladungen behandelt werden.



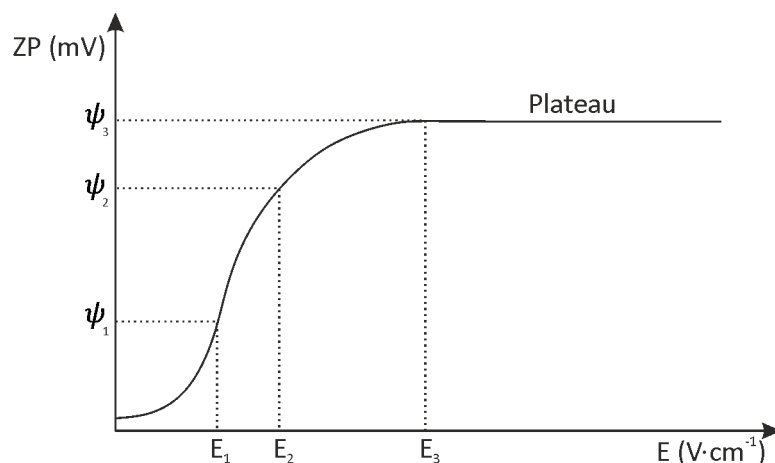
**Abb. 2:** a: schematischer Aufbau der Ionenhülle um einen negativ geladenen Partikel in wässrigem, elektrolythaltigem Medium; b: schematischer Verlauf des elektrischen Potentials mit dem Abstand zur Partikeloberfläche sowie der Einfluss der Partikelgeschwindigkeit auf das Zetapotential. (Beide Abbildungen wurde in Anlehnung an Lit. [23] erstellt).

Ein bis heute breit akzeptiertes Modell zur Beschreibung elektrolythaltiger Dispersionen geht auf Otto Stern zurück:<sup>[24]</sup> Darauf basierend soll im Folgenden der Schichtenaufbau eines negativ geladenen Partikels, wie er in **Abb. 2a** abgebildet ist, näher erläutert werden. In Anwesenheit von Elektrolyten kommt es zunächst zur Ausbildung einer Monolage desolvatisierter Anionen auf der Partikeloberfläche, der sog. inneren Helmholtzschicht.<sup>[23]</sup> Da die Abstandsabhängigkeit der van der Waals Kräfte mit  $r^{-6}$  skaliert, ermöglichen diese die elektrostatisch ungünstige Anlagerung negativ geladener Ionen auf einer ebenfalls negativ geladenen Oberfläche. Auf diese anionische Schicht folgt die ebenfalls starre äußere Helmholtzschicht, die aus einer Monolage Kationen besteht. Im Gegensatz zur darunter liegenden, anionischen Schicht verfügen die Kationen über eine Solvathülle, da die Anziehung aufgrund des höheren Kernabstands schwächer und eher elektrostatisch geprägt ist. Innere und äußere Helmholtzschicht werden zusammen betrachtet als Stern-Schicht bezeichnet. Durch die Solvathülle der Kationen nehmen diese größeren Raum ein, wodurch sie zahlenmäßig nicht in der Lage sind, die negativen Ladungen des Partikels sowie die der inneren Helmholtzschicht vollständig zu kompensieren.<sup>[23]</sup> Deshalb schließt sich der Stern-Schicht eine weitere, Kationen-reiche Schicht an. In dieser sind die Ladungsträger nicht unbeweglich, sondern unterliegen Diffusionsprozessen. Innerhalb dieser diffusen (oft auch Gouy-Chapman-Schicht genannten) Schicht herrscht ein Konzentrationsgradient, in dem die Kationenkonzentration mit zunehmendem Abstand zum Partikel abnimmt.<sup>[23]</sup>

Mit der Ionenkonzentration ändert sich auch das elektrische Potential in der Doppelschicht. Die Partikeloberfläche selbst besitzt durch ihre Ladung das Nernstpotential  $\psi_N$ . In der inneren Helmholtzschicht

ist zunächst ein linearer Anstieg (die Begriffe Anstieg und Abfall, bzw. hoch und tief beziehen sich im hier und im Folgenden auf die absoluten Beträge der Zahlenwerte) des Potentials zu beobachten (**Abb. 2b**). Anschließend fällt das Potential in der äußeren Helmholtzschicht durch die Anlagerung der Gegenionen wieder linear ab. Das resultierende Potential wird Sternpotential  $\psi_S$  genannt. In der Guoy-Chapman Schicht fällt das elektrische Potential schließlich mit wachsendem Abstand zur Partikeloberfläche exponentiell ab und geht gegen null.<sup>[23]</sup>

Betrachtet man das Gesamtsystem aus Partikel und Solvathülle ist die Zahl von positiven und negativen Ladungsträgern gleich, das System erscheint somit nach außen hin elektrisch neutral. Nun unterliegen kolloidal dispergierte Teilchen allerdings der Brownschen Molekularbewegung<sup>[25]</sup> und anderen Diffusionsprozessen.<sup>[26]</sup> Ist ein Partikel in Bewegung kommt es zur Ausbildung von Reibungskräften an der Solvathülle des Teilchens, welche dazu führen können, dass ein Teil der diffusen Schicht abgestreift wird. Somit fehlt ein Teil der Ionen um die elektrische Ladung des Partikels und der inneren Schichten vollständig zu kompensieren. Das an der Scherebene (**Abb. 2a**) resultierende Potential wird Zetapotential genannt.



**Abb. 3:** Abhängigkeit des gemessenen Zetapotentials von der angelegten Spannung E. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Lit. [23] erstellt.

Dieses ist stark von der Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen abhängig, da die für das Abstreifen von Schichtteilen verantwortliche Reibungskraft sich direkt proportional zu dieser verhält. Wird an das Kolloid ein elektrisches Feld angelegt, bewegen sich die geladenen Partikel zur gegensätzlich geladenen Elektrode.<sup>[23]</sup> In **Abb. 2b** und **Abb. 3** wird ersichtlich, wie durch Variation der angelegten Spannung, die Diffusionsbeschleunigung ( $v_1 < v_2$ ) beeinflusst werden kann. So bewegen sich bei einer niedrigen Spannung die Partikel eher langsam ( $v_1$ ), was sich in einem niedrigeren Zetapotential  $\psi_1$  widerspiegelt. Der Fall, dass das gemessene Zetapotential gleich dem Sternpotential ist, kann nur erreicht werden, wenn die diffuse Schicht vollständig abgestreift wird.<sup>[23]</sup> In der Regel erfolgt dies auch bei hohen angelegten Spannungen nicht. Verlässliche und reproduzierbare Messergebnisse werden erzielt, wenn die Messspan-



nung so gewählt wird, dass das in **Abb. 3** dargestellte Plateauniveau erreicht wird. Das gemessene Zeta-potential  $\psi_3$  entspricht dann ungefähr dem Sternpotential  $\psi_S$ .

### 1.2.5 Grundzüge der DLVO Theorie

Existieren auf einer Partikeloberfläche Ladungsträger, kommt es zur Ausbildung eines elektrischen Feldes. Nähern sich zwei Teilchen mit gleicher elektrischer Ladung einander, kommt es zu elektrostatischer Abstoßung  $V_R$ . Gleichzeitig wirken aber auf die sich nähernden Teilchen auch attraktive van der Waals Kräfte  $V_A$ . Das resultierende Wechselspiel der Kräfte ( $V_T$ ) wurde von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek in der nach ihnen benannten DLVO-Theorie beschrieben. Die Abstoßung  $V_R$  kann folgendermaßen mathematisch beschrieben werden.<sup>[20]</sup>

$$V_R = \frac{a}{z_i^2} \cdot \frac{16 \cdot \varepsilon \cdot (k_B \cdot T)^2}{e_0^2} \cdot \gamma^2 \cdot e^{-\kappa \cdot H} \quad (1)$$

Hierbei stellt  $a$  den Teilchenradius,  $z_i$  die Ladungszahl der Ionen,  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $e_0$  die Elementarladung und  $T$  die absolute Temperatur dar.  $\kappa$  ist hierbei der Debye-Hückel Parameter und  $H$  der Abstand zwischen zwei Partikeln. Die Variable  $\gamma$  ist wie folgt definiert:<sup>[27]</sup>

$$\gamma = (e^{y/2} - 1) \cdot (e^{y/2} + 1) \quad (2)$$

Der Parameter  $y$  beinhaltet den Einfluss des Oberflächenpotentials  $\Psi_0$ .<sup>[27]</sup>

$$y = \frac{z_i \cdot e_0 \cdot \Psi_0}{k_B \cdot T} \quad (3)$$

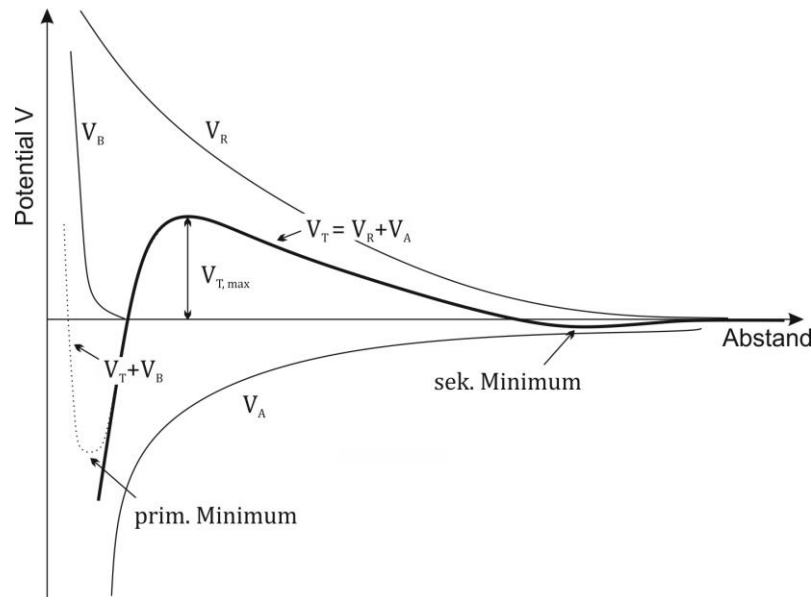
Die abstoßende Kraft ist folglich stark abhängig von der Ladung und somit vom Oberflächenpotential. Für die attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen kann nach *Lagely*<sup>[20]</sup> für gleichgroße Teilchen und kleine Partikelabständen ( $a \gg H$ ) näherungsweise folgenden Ausdruck verwendet werden:

$$V_A = -\frac{A}{12} \cdot \left( \frac{a + 0.75H}{H} + 2 \cdot \ln \left( \frac{H}{a + 0.75H} \right) \right) \quad (4)$$

$A$  bezeichnet in diesem Zusammenhang die Hamaker Konstante, welche die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Teilchen beschreibt. Sie ist materialabhängig und nimmt typischerweise Werte im Bereich von  $10^{-19}$  J und  $10^{-21}$  J an.<sup>[20, 23]</sup>

Addiert man die Terme für die attraktiven und repulsiven Kräfte erhält man die Gesamtwechselwirkungsfunktion  $V_T$ , wie sie in **Abb. 4** abgebildet ist. Da die van-der-Waals-Kräfte nur eine kurze Reichweite besitzen, überwiegt bei Annäherung zweier Teilchen zunächst die Abstoßung. Bei Überschreitung des

Maximums von  $V_T$  gewinnen die anziehenden Kräfte rasch an Bedeutung, es kommt zum rapiden Abfall der Gesamtpotentialkurve.



**Abb. 4:** Graphische Darstellung der Potentialsverlaufskurven der repulsiven Kräfte  $V_R$ , der attraktiven van der Waals Kräfte  $V_A$ , der Bornschen Abstoßung  $V_B$  sowie der Gesamtwechselwirkungskurve  $V_T$ . Die Abbildung wurde in Anlehnung an Lit. [20] erstellt.

Eine allzu große Annäherung der Teilchen wird durch die Bornabstoßung  $V_B$  verhindert. Diese repulsive Kraft wird nur bei sehr kleinen Partikelabständen wirksam und hat als Ursache die Abstoßung der Elektronenwolken der Oberflächenmoleküle der Partikel.<sup>[28]</sup> Wird dies für die Entwicklung einer geeigneten Gesamtwechselwirkungsfunktion berücksichtigt, resultiert daraus ein primäres Potentialminimum. Sind zwei oder mehrere Teilchen erst einmal in diesem angelangt, spricht man von Aggregaten.

Die meisten (lyophilen) Makromolekülkolloide und Assoziationskolloide verfügen bereits intrinsisch über eine stabilisierende Oberflächenladung. So besitzen Proteine eine Vielzahl polarer funktioneller Gruppen die durch ihr Dipolmoment ein elektrisches Feld erzeugen. Gleiches gilt für die meist hochgeladenen Kopfgruppen von Tensiden. Solche Oberflächenladungen fehlen vielen (lyophoben) Dispersionskolloiden. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) beispielsweise sind äußerst hydrophob und neigen stark zur Agglomeration. Dennoch ist es möglich stabile Kolloide von CNTs in wässrigen Medien zu generieren. Durch Behandlung mit oxidierenden Säuren werden Carboxylgruppen auf der Oberfläche generiert,<sup>[29]</sup> welche durch Säure- / Basereaktionen Ionen auf der Oberfläche erzeugen. Auch die Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen („surfactants“) wie Natriumdodecylsulfat oder Polysorbat 20 kann die kolloidale Stabilität von CNTs signifikant verbessern.<sup>[30]</sup>

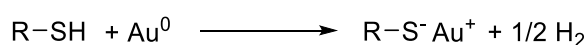
Ähnlich ist die Situation bei einer weiteren prominenten Spezies von Dispersionskolloiden, den Goldnanopartikeln. Die verbreitetste Darstellungsmethode von monodispersen, kolloidalem Gold ist die Me-

thode nach Turkevich<sup>[31]</sup> und Frens,<sup>[32]</sup> wobei Tetrachlorgoldsäure durch Natriumcitrat zu elementarem Gold reduziert wird. Die Citrat-Ionen werden an der Oberfläche der frisch gebildeten Nanopartikel physisorbiert und führen so zur Ausbildung der stabilisierenden Doppelschicht im wässrigen Medium. Bei Goldnanopartikeln besonderes einfach ist auch die Erzeugung sterischer Stabilisierung durch die Anbindung sterisch anspruchsvoller Moleküle wie Polyethylenglykol<sup>[33]</sup>, DNA-<sup>[34]</sup> oder Polymersträngen<sup>[35]</sup> sofern sie über terminale schwefelhaltige Gruppen verfügen.<sup>[36]</sup>

### 1.3 SELBSTORGANISATION VON ORGANOSCHWEFELVERBINDUNGEN AUF GOLDOBERFLÄCHEN

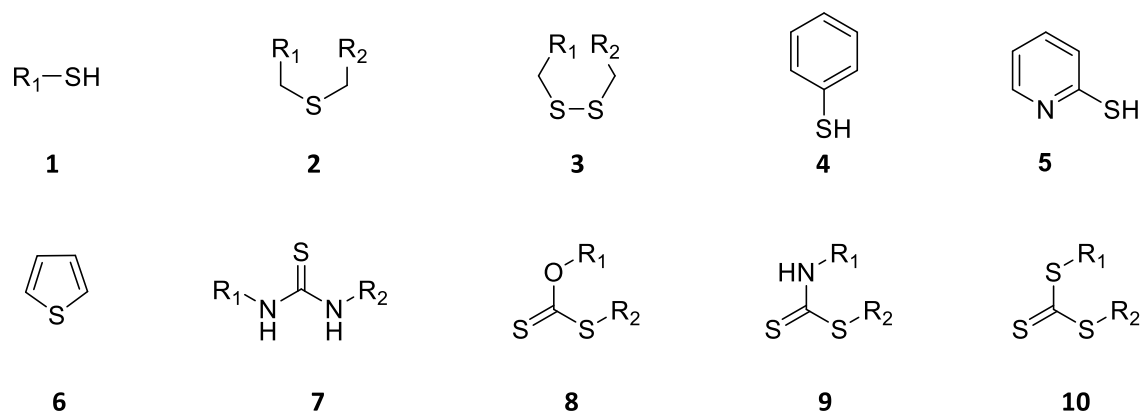
Ermöglicht wird diese Funktionalisierung durch die hohe Affinität von Organoschwefelverbindungen zu Übergangsmetallen wie Silber, Kupfer, Platin, Quecksilber und Eisen sowie Gold. Auf deren Oberflächen bilden sich spontan selbstorganisierte Monolagen (SAM – self-assembled monolayers).<sup>[37]</sup> Die Ausbildung der Monolage erfolgt in der Regel in mehreren Schritten: der erste besteht in der lockeren Physisorption der Moleküle. In den folgenden Schritten konsolidiert sich die Monolage durch Chemisorption und ordnet sich in zweidimensionalen Strukturen an.<sup>[38-40]</sup>

Obwohl der Mechanismus der Chemisorption noch nicht vollständig aufgeklärt ist wird meist davon ausgegangen, dass die S-H Bindung bei der Ausbildung der S-Au-Bindung gespalten wird. Mechanistisch gesehen stellt die Chemisorption somit eine oxidative Addition dar.<sup>[41]</sup>



Die dabei ausgebildete Schwefel-Gold-Bindung ist außerordentlich stabil. Laut theoretischer Berechnungen ergeben sich hierfür, je nach Modellwahl, Bindungsenergien zwischen ca. 30 und 50 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[42-43]</sup> Die Oxidationsstufe des Goldes steigt von 0 auf +1, die des Wasserstoffs sinkt entsprechend von +1 auf 0. Für längerkettige aliphatische Thiole mit mehr als fünf CH<sub>2</sub>-Einheiten ist dieser dissoziative Mechanismus und die Bildung von elementarem Wasserstoff bei Ausschluss von Wasser sowohl theoretisch als auch experimentell belegt.<sup>[42, 44]</sup> In den Fällen von Methanthiol und *n*-Propanthiol ist es nach Berechnungen von Lustemberg et al.<sup>[45]</sup> bzw. experimentellen Arbeiten von Rzeznicka et al.<sup>[46]</sup> energetisch günstiger, die Dissoziation und somit die Wasserstoffabspaltung zu vermeiden und koordinativ, also als „intakte“ Thiole an die Goldoberfläche zu binden.

Neben Thiolen (**Abb. 5a**) besitzen noch eine Vielzahl weiterer Organoschwefelverbindungen eine hohe Affinität zu Goldoberflächen.<sup>[41]</sup>



**Abb. 5:** Übersicht von goldaffinen Organoschwefelverbindungen mit den allgemeinen Alkylresten  $R_1$  und  $R_2$ .

Hierzu gehören Thiole (**1**) Dialkylsulfide (**2**), Dialkyldisulfide (**3**), aromatische Thiophenole (**4**), Mercaptoaniline (**5**), Thiophene (**6**), Thioharnstoffe (**7**), Xanthogenate<sup>[47]</sup> (**8**), Dithiocarbamate<sup>[48]</sup> (**9**) und Trithiocarbonate<sup>[49]</sup> (**10**).

Die exakten Bindungsmodi der meisten aufgeführten Verbindungsklassen sind nicht im Detail untersucht und die durchgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet eher anwendungsbezogen. Ausnahmen bilden Thiole, Disulfide und Sulfide. Während Thiole und Disulfide auf gleiche Art und Weise durch Ausbildung kovalenter Bindungen an elementares Gold binden,<sup>[50]</sup> gilt dies nicht für die anderen hier aufgeführten Verbindungsklassen nicht unbedingt. So haben Jung et al. das Selbstorganisationsverhalten von Thiolen, Disulfiden und Sulfiden mittels XPS und voltametrischen Methoden untersucht<sup>[51]</sup> und konnten die Ergebnisse früherer Studien von Hangenhoff<sup>[52]</sup> und Beulen<sup>[53]</sup> stützen, die im Gegensatz zu Zhong und Porter<sup>[54]</sup> Belege für eine S-Au-Koordination ohne C-S Bindungsbruch gefunden hatten. Diese These konnte jüngst durch die Arbeiten von Gimenez-Lopez *et al.*<sup>[55]</sup> untermauert werden, denen es gelungen ist, durch Oberflächenfunktionalisierung Fullerene mit terminalen Sulfid- und Thiolgruppen darzustellen. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf Fernordnung der abgeschiedenen Fullerene gelegt, die mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht wurde. Hierbei wurde festgestellt, dass durch die starke S-Au Bindung, die Thiole eingehen, die Ausbildung geordneter Bereiche auf der Goldoberfläche verhindert wird. Die lockerere koordinative Bindung, die von Sulfiden ausgeht, ermöglicht die Ausbildung einer Vielzahl zweidimensionaler Strukturen

#### 1.4 METHODEN ZUR SCHWEFELFUNKTIONALISIERUNG VON KOHLENSTOFFMATERIALIEN

Ein in den letzten beiden Jahrzehnten intensiv beforschtes Gebiet sind die „neuen“ kohlenstoffbasierten Nanomaterialien wie Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen und Nanodiamant. Durch genaue Kenntnis ihrer chemischen, physikalischen und elektronischen Eigenschaften erhofft man sich Anwendungen dieser Materialien in der Photovoltaik, Energie- und Wasserstoffspeichern, nanometergroßen Halbleitersystemen, Sensoren oder Feldemissionsdisplays.<sup>[56]</sup>

Ein Großteil der Eigenschaften dieser Materialien wird in ungeordneten Ensembles in Lösungen untersucht. Ihr volles technologisches Potential kann jedoch womöglich erst durch kontrollierte Immobilisierung nutzbar gemacht werden.<sup>[55]</sup> Eine Möglichkeit hierfür bietet eine Schwefelmodifizierung, die die Ausbildung von selbstorganisierten Monolagen z. B. auf Gold- oder Kupferoberflächen erlaubt.

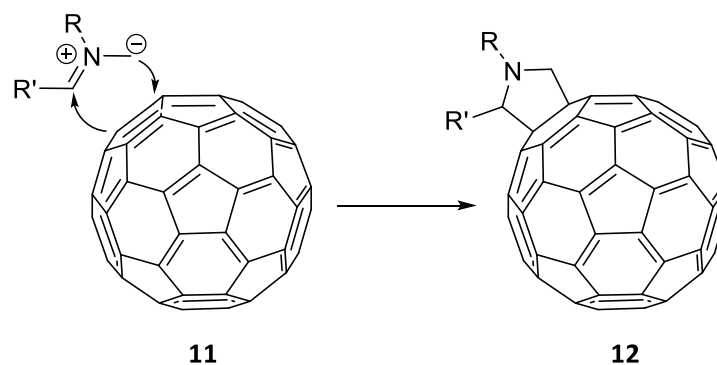
### 1.4.1 Funktionalisierte Fullerene

Fullerene sind geschlossene Kohlenstoffkäfige, die aus zwölf Fünfringen und einer mit der Größe der Fullerene zunehmenden Zahl an Sechsringen bestehen. Die einzelnen Kohlenstoffatome sind ausnahmslos  $sp^2$ -hybridisiert und bilden ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem. Allerdings sind nicht alle Bindungen gleich lang. Zwei Sechsringe miteinander verknüpfende [6,6]-Bindungen sind mit 1.355 Å deutlich kürzer als [5,6]-Bindungen zwischen einem Fünf- und einem Sechsring mit 1.467 Å,<sup>[57]</sup> was eher der Bindungssituation von mäßig konjugierten Polyolefinen als der von Aromaten entspricht.<sup>[58]</sup> Auch im Punkt Reaktivität unterscheiden sich die Fullerene von Aromaten.<sup>[59]</sup> So können einerseits die typischen Substitutionsreaktionen wie die Friedel-Crafts-Alkylierung auf Grund fehlender Wasserstoffatome nicht stattfinden, andererseits laufen Redox- und Additionsreaktionen, die zur Unterbrechung des konjugierten  $\pi$ -Systems führen bei Fulleren bereitwillig ab.

Am besten untersucht ist hierbei das Buckminsterfulleren  $C_{60}$ , da es nicht nur am einfachsten darstellbar ist, sondern auch durch seine hohe Symmetrie bei chemischer Umsetzung meist nur ein Isomer bildet.<sup>[60]</sup> Für die Funktionalisierung der Fullerene bieten Additionsreaktionen eine Vielzahl an Möglichkeiten organische Verbindungen, darunter auch einige der in **Abb. 5** dargestellten Verbindungsklassen, kovalent an Fullerene zu binden.

#### 1.4.1.1 Fulleren-Funktionalisierung mittels Prato-Reaktion

In der Fullerenchemie sehr weit verbreitet ist die Prato-Reaktion. In dieser reagiert eine Aminosäure mit einem Aldehyd zunächst *in situ* zu einem Azomethinylid, welches in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einer [6,6]-Bindung des Fullerenens einen Pyrrolidinring ausbildet.



**Abb. 6:** Mechanismus der Prato-Reaktion an Fullerenen.

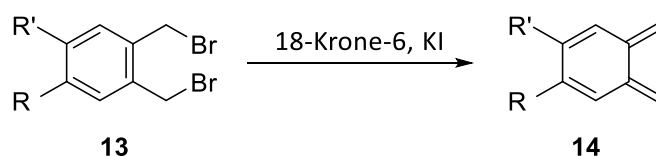
Schon 1999 haben Imahori *et al.* die erste selbstorganisierte Monolage aus Fullerenen auf Gold dargestellt. Hierzu wurde ein Benzaldehydderivat mit endständiger Thiolgruppe zusammen mit *N*-Methylglycin in einer Prato-Reaktion auf einem C<sub>60</sub>-Buckminsterfulleren immobilisiert und auf einer Goldelektrode abgeschieden.<sup>[61]</sup> Bei Bestrahlung der modifizierten Elektrode mit monochromatischem Licht konnte elektrische Spannung detektiert werden.

Ein ähnliches Ziel verfolgten Hirayama *et al.*<sup>[62]</sup> kurze Zeit später durch Anbindung organischer Linker, welche über ein Oligothiophengerüst mit einer „dreibeinigen“ Ankergruppe und jeweils terminaler Thiolgruppe verfügen. Hierbei kam ebenfalls die Prato-Reaktion zum Einsatz.

Sudeep *et al.*<sup>[63]</sup> nutzten funktionalisierte Fullerene wiederum, um sie als eine Art photoaktiver Antenne an Goldnanopartikel zu binden. Ein Aromat mit langem Alkylrest und terminaler Thiolgruppe wurde zusammen mit *N*-Methylglycin in einer Prato-Reaktion an das C<sub>60</sub>-Fulleren angebunden.

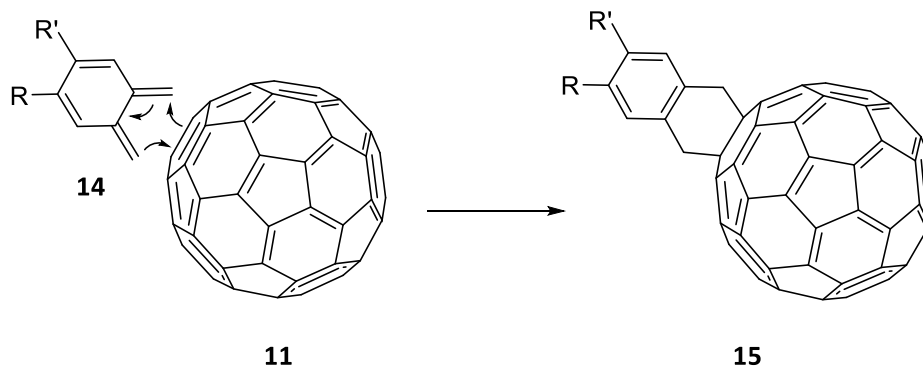
#### 1.4.1.2 Fulleren-Funktionalisierung mittels Diels-Alder-Reaktion

Eine weitere pericyclische Reaktion, die sich bei der Funktionalisierung von sp<sup>2</sup>-reichen Kohlenstoffmaterialien bewährt hat, ist die Diels-Alder-Reaktion. In dieser reagiert eine [6,6]-Doppelbindung des Fullerenens als Dienophil mit einem geeigneten Dien in einer [4+2]-Cycloaddition. Da die Diels-Alder-Reaktion schon bei Raumtemperatur reversibel ist, stellt hierbei die Retro-Diels-Alder-Reaktion ein ernstes Problem dar.<sup>[59]</sup>



**Abb. 7:** Darstellung des *o*-Chinodimethans **14** mit den allg. Resten R und R' durch Umsetzung des benzylich bromierten Mesitylenderivats **13** mit KI und 18-Krone-6.

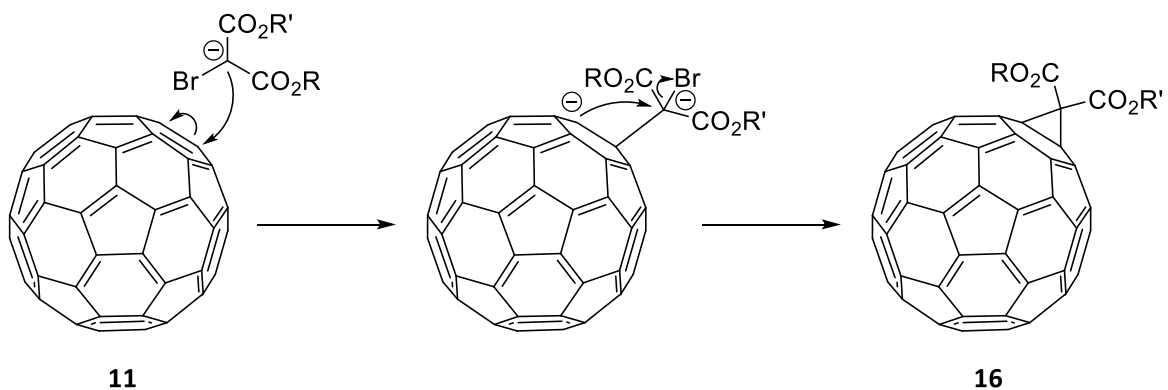
Erzeugt man jedoch *in situ* hoch energetische, reaktive Diene wie *o*-Chinodimethane (**Abb. 7**) wird die Retro-Diels-Alder-Reaktion auf Grund hoher Aktivierungsenergien energetisch ungünstig, was in höheren Oberflächenbelegungen resultiert.<sup>[64]</sup>



**Abb. 8:** Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion mit *in situ* generierten *o*-Chinodimethanen mit den allgemeinen Resten R und R' auf dem Buckminsterfulleren C<sub>60</sub>.

### 1.4.1.3 Fulleren-Funktionalisierung mittels Bingel-Hirsch-Reaktion

Eine ebenfalls gängige Funktionalisierungsmethode im Kohlenstoffmaterialbereich ist die Bingel-Hirsch-Reaktion.<sup>[65]</sup> Hierbei wird zunächst ein Malonsäureester mit einer nicht-nucleophilen Base (in der Regel DBU) deprotoniert und *in situ* mit CBr<sub>4</sub> bromiert. Anschließend wird Bromid als Abgangsgruppe abgespalten und es bildet sich ein Cyclopropanring.



**Abb. 9:** Mechanismus der Bingel-Hirsch-Reaktion an Fullerenen.

Um die Stabilität von Ionen-selektiven Membranen zu erhöhen, haben Fibbioli *et al.*<sup>[66]</sup> mittels Bingel-Hirsch Reaktion einen unsymmetrischen Malonsäureester mit terminaler Thiolgruppe an ein C<sub>60</sub>-Buckminsterfulleren gebunden.

### 1.4.2 Funktionalisierte Kohlenstoffnanoröhren

Da Kohlenstoffnanoröhren wie Fullerene nur aus sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff bestehen, sind die literaturbekanntesten Methoden zur Schwefelfunktionalisierung recht ähnlich:

#### 1.4.2.1 Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Bingel-Hirsch-Reaktion

Coleman *et al.* ist es beispielsweise gelungen, Brommaleinsäurediethylester in einer Bingel-Hirsch-Reaktion an einwandige Kohlenstoffnanoröhren zu binden.<sup>[67]</sup> Die Funktionalisierung mit einer endständigen Sulfidgruppe erfolgte dabei in einem zweiten Reaktionsschritt durch Umesterung mit 2-(Methylthio)ethanol in Diethylether. Die so modifizierten Nanoröhren waren in der Lage, Goldnanopartikel zu binden.

#### 1.4.2.2 Anbindung von Cysteamin an oxidierte Kohlenstoffnanoröhren durch Ausbildung einer Amidbindung

Durch Behandlung von Nanoröhren mit oxidierenden Säuren wie Salpetersäure oder Nitriersäure können an den Seitenwänden Carboxylgruppen erzeugt werden.<sup>[68]</sup> Dies verbessert nicht nur die Dispergierbarkeit der Röhren in wässrigen Medien, sondern bietet auch eine Grundlage für eine weitergehende Oberflächenmodifikation. Obwohl die Carbonyleinheit der Carboxylgruppen chemisch gesehen relativ inert ist, kann sie durch Umsetzung mit geeigneten Kupplungsreagenzien, wie DDC, EEDQ, oder EDC aktiviert werden. Durch nucleophilen Angriff eines Amins auf die aktivierte Carboxylgruppe bildet sich nach C-O Bindungsspaltung eine stabile Amidbindung aus. Diese Reaktionsart haben sich Liu *et al.* zu Nutze gemacht um durch Umsetzung oxidiertes Kohlenstoffnanoröhren mit DDC und Cysteamin terminale Thiolgruppen auf der Oberfläche der Nanoröhren zu generieren.<sup>[69]</sup> Diese wurden genutzt um geordnete Monolagen von Kohlenstoffnanoröhren auf Gold darzustellen. Gooding *et al.* verwendete auf ähnliche Weise auf Gold immobilisierte Nanoröhren als Elektroden für Elektrochemie an Proteinen.<sup>[70]</sup>

#### 1.4.3 Schwefelmodifikation von Diamantpartikeln

Während Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren vollständig aus  $sp^2$ -Kohlenstoff bestehen, sind die C-Atome im Diamantpartikelkern  $sp^3$ -hybridisiert. Die Oberflächenterminierung kann je nach Behandlung variieren. So können durch Umsetzung des Diamanten mit oxidierenden Säuren oder Luftoxidation sauerstoffhaltige Gruppen auf der Oberfläche erzeugt werden. Durch Behandlung mit dem jeweiligen Plasma können Wasserstoff- oder Halogen-terminierte Diamantpartikel dargestellt werden. Durch starkes Erhitzen im Vakuum können ausgedehnte graphitische Strukturen auf der Diamantoberfläche erzeugt werden. Dies kann bis hin zur vollständigen Oberflächengraphitisierung fortgesetzt werden.

##### 1.4.3.1 Diamant-Funktionalisierung mittels Diels-Alder-Reaktion

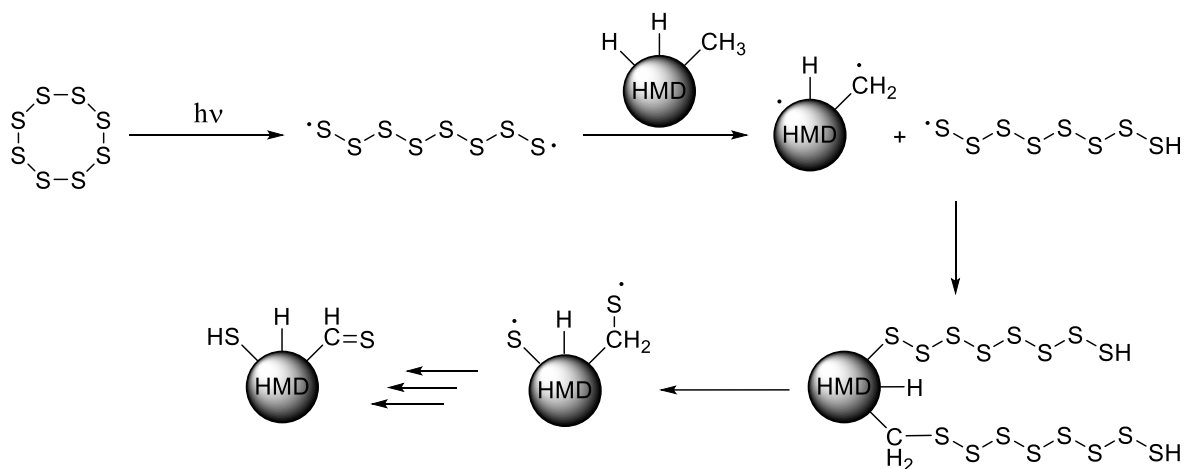
So dargestellten oberflächengraphitisierten Detonationsdiamant wählten Jarre *et al.*<sup>[71]</sup> für eine Funktionalisierung mit Thiolgruppen. Der hohe  $sp^2$ -Kohlenstoffgehalt auf der Diamantoberfläche macht es möglich, den Diamant, wie in Kapitel 1.4.1.2 über die Fullerenfunktionalisierung beschrieben wurde, mittels der Diels-Alder-Reaktion zu funktionalisieren. Um die Retro-Diels-Alder-Reaktion zu erschweren, wurde auch von Jarre *et al.* das Dien in Form eines *o*-Chinodimethans *in situ* generiert. Nach so erfolgter Arylie-



ung wurde am angebondenen Aromaten durch Umsetzung mit Chlorschwefelsäure in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion eine Sulfonsäuregruppe eingeführt. Diese wurde in einem dritten Reaktionsschritt mit Iod und Triphenylphosphin zum Thiol reduziert. Die thiofunktionalisierung bildete die Grundlage einer weiteren, gezielten Anbindung komplexerer Farbstoffmoleküle, was den Weg dieser markierten Nanodiamanten für biologische Anwendungen ebnet. Ebenfalls mit dem Hintergrund der biologischen Anwendung haben Hartmann *et al.*<sup>[72]</sup> einen auf gleiche Weise Thiol-funktionalisierten Nanodiamanten dargestellt. Dieser bildete das Ausgangsmaterial für ein Saccharid-Nanodiamant-Konjugat, welches es durch spezifische Wechselwirkung mit pathogenen Bakterien und durch anschließende Ausflockung des Konjugats ermöglicht, beispielsweise *E.coli*-Bakterien durch Filtration aus wässrigen Medien zu entfernen.<sup>[72]</sup>

### 1.4.3.2 Radikalische Diamant-Funktionalisierung

Nakamura *et al.*<sup>[73]</sup> gelang es 2003 ausgehend von wasserstoffterminiertem, submikrokristallinen Diamant (HMD; 500 nm Teilchengröße) schwefelhaltige Gruppen kovalent anzubinden. Hierzu wurde der Diamant zusammen mit elementarem Schwefel in Kohlenstoffdisulfid dispergiert und die Probe mit UV-Licht bestrahlt. So wurde durch homolytische Spaltung von Schwefelbindungen eine Radikalkettenreaktion ausgelöst, deren schematischer Verlauf in **Abb. 10** skizziert ist.



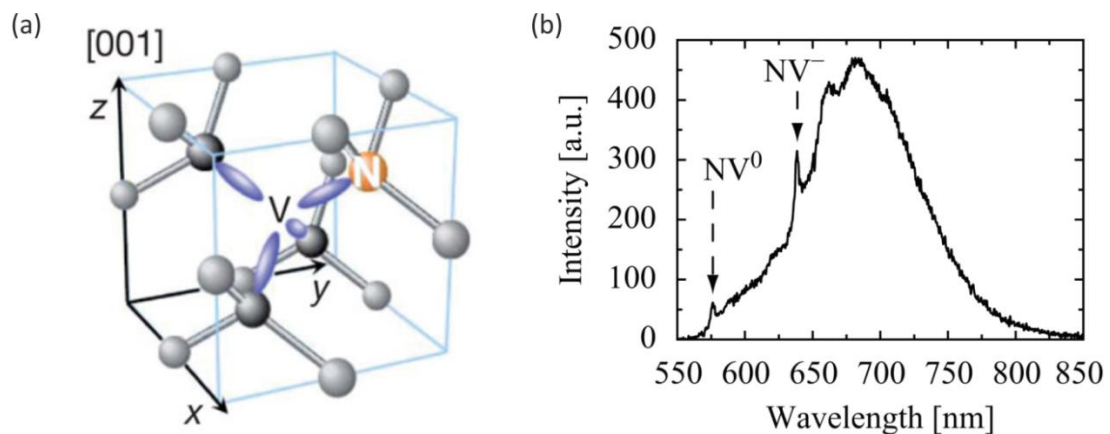
**Abb. 10:** Schwefel-Funktionalisierung von Submikrodiamant. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Lit. [73] erstellt.

Durch die so gebundenen Schwefelgruppen auf der Diamantoberfläche war es möglich, Konjugate mit Goldnanopartikeln darzustellen. Die gewonnene Affinität zu Goldoberflächen könnte ebenfalls die Anbindung von fluoreszierenden Nanodiamant an plasmonische und photonische Nanostrukturen ermöglichen. Besonders interessant ist dies, wenn der Diamant Träger von NV-Zentren (engl.: *nitrogen - vacancy center*) ist (siehe Kapitel 1.5.1).

## 1.5 DOTIERUNGEN UND DEFEKTE IM DIAMANTGITTER

### 1.5.1 Stickstoff-dotierter Diamant

Im Diamantgitter ist jedes einzelne Kohlenstoffatom  $sp^3$ -hybridisiert und wird von jeweils vier weiteren Kohlenstoffatomen im Abstand von 154 pm umgeben. Wird ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt und befindet sich eine Fehlstelle in direkter Nachbarschaft, entsteht das am besten untersuchte optische Zentrum in Diamant, das NV-Zentrum.<sup>[74]</sup> Genauer betrachtet muss zwischen dem neutralen  $NV^0$ -Zentrum und dem negativ geladenen unterschieden werden. Während das neutrale NV-Zentrum ein Gesamtspin von  $1/2$  aufweist, besitzt sein negativ geladenes Pendant einen Spin von 1. Ebenfalls unterschiedlich ist Lage ihrer Nullphononenlinie. Die des  $NV^0$ -Zentrums liegt bei 575 nm, die des  $NV^-$ -Zentrums bei 637 nm. NV-Zentren können auf verschiedene Arten dargestellt werden. Besitzt der Diamant bereits eine hohe Konzentration an Stickstoff können durch Behandlung mit hoch energetischer Strahlung Fehlstellen erzeugt werden. In neueren Arbeiten von Huang *et al.*<sup>[75]</sup> konnten diese Fehlstellen auch durch Bombardement mit Helium-Ionen erzeugt werden. In beiden Fällen wird der Diamant anschließend auf 800 - 900 °C im Vakuum erhitzt. Dies führt dazu, dass die erzeugten Fehlstellen zu den substitutionellen Stickstoffatomen zu diffundieren und so ein NV-Zentrum bilden.



**Abb. 11:** **a:** Ausschnitt eines Diamantgitters mit NV-Defektzentrum bestehend aus einem substitutionellen Stickstoffatom (orange) und benachbarter Fehlstelle V (adaptiert mit Genehmigung der Macmillan Publishers Ltd: NATURE<sup>[76]</sup>, Copyright 2011);  
**b:** Fluoreszenzspektrum eines NV-Defekts (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [77] adaptiert, Copyright 2010 Elsevier).

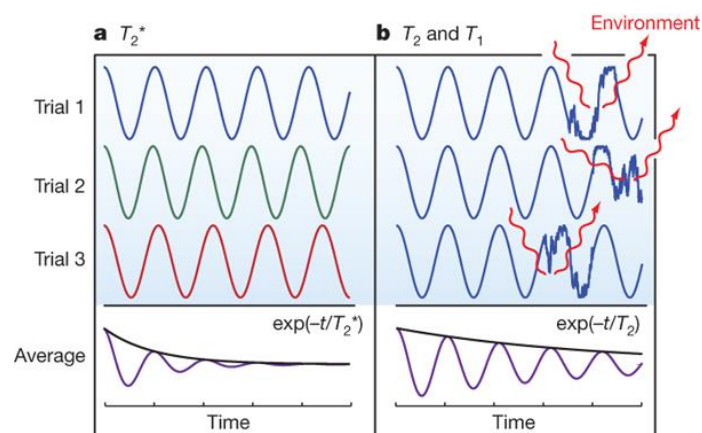
Enthält der Diamant wenig oder gar keinen Stickstoff, kann die N-Dotierung mittels Implantation erfolgen.<sup>[78]</sup> Hier werden die benötigten Fehlstellen bereits beim Implantationsprozess generiert. Auch bei dieser Methode muss der Diamant anschließend stark im Vakuum erhitzt werden. Alle drei Varianten der NV-Erzeugung haben ihre Vor- und Nachteile: Die durch Elektronenbestrahlung erzeugten NV-Zentren besitzen ausgezeichnete spektrale Eigenschaften, wohingegen bei NV-Zentren, die durch Ionen-

implantation erzeugt wurden Defekte und Verunreinigungen zu erhöhter spektraler Diffusion führen und sich negativ auf die Spinkohärenzzeiten auswirken. Allerdings ist nur durch Ionenimplantation eine nanometergenaue Platzierung der NV-Zentren möglich, was unabdingbar für die kontrollierte Kopplung mehrerer NV-Spinsysteme für Anwendungen in der Quanteninformationsverarbeitung ist.<sup>[79]</sup>

### 1.5.1.1 NV-Zentren als mögliche Qubits für Quantencomputer

Seit mehr als einem Jahrzehnt wird am Projekt „Quantencomputer“ intensiv geforscht.<sup>[80]</sup> Ein solcher würde nicht auf das klassische Binärsystem, basierend auf 1 und 0, zurückgreifen, sondern könnte die einzigartige Komplexität eines quantenmechanischen Systems, das aus den Wellenfunktionen vieler Teilchen besteht, nutzen. So könnten, im wahrsten Sinne des Wortes „Quantensprünge“ in den Bereichen Daten- und Kommunikationssicherheit<sup>[81]</sup> sowie allgemein in der Recheneffizienz möglicher, zukünftiger Quantencomputer realisiert werden. Das gesamte Spektrum potentieller neuartiger Technologien, welche diese neue Art der Datenverarbeitung mit sich bringt ist vom heutigen Standpunkt aus natürlich noch nicht vollständig abzuschätzen.

Gegenstand aktueller Forschung ist, welcher Natur die Quanten-Bits (Qubits) sein könnten. Damit ein System geeignet ist, muss es Bedingungen erfüllen, die den grundlegenden Anforderungen nach David P. DiVincenzo genügen.<sup>[82]</sup> Um nur einige davon zu nennen, muss als Plattform eines Quantencomputers ein skalierbares System von gut charakterisierten Qubits geschaffen werden, welches vollständig vom Rest des Universums abgeschlossen ist, um Störungen auf die empfindlichen Wechselwirkungen der einzelnen Qubits durch kohärente Strahlung zu vermeiden. Genau hierin liegt eine der Hauptschwierigkeiten bei der Entwicklung solcher Systeme: Durch Wechselwirkung der Quanten-Bits mit der Umgebung kann es zu Dekohärenzphänomenen kommen, die zu einem Abfall des Signals innerhalb einer Zeitspanne  $T_2$  zur Folge haben. Je länger also die Zeit Dekohärenzzeit  $T_2$ , desto besser ist ein System vor äußeren Einflüssen abgeschirmt.



**Abb. 12:** Einfluss von Phasenbeziehungen und Umwelteinflüssen auf die Dekohärenzzeit  $T_2$  (mit Genehmigung der Macmillan Publishers Ltd: NATURE<sup>[80]</sup> nachgedruckt. Copyright 2010)

In hochreinem Diamant wird die Spin-Spin-Kopplung benachbarter NV-Zentren lediglich durch die Kernspins von  $^{13}\text{C}$ -Atomen gestört. Diese Störfaktoren können durch Darstellung von  $^{12}\text{C}$  angereichertem Diamant minimiert werden, was in sehr langen  $T_2$ -Zeiten von bis zu 2 ms resultiert. Dies macht NV-Zentren in Diamant zu einem aussichtsreichen Kandidaten um als Informationsträger in künftigen Quantencomputern zu agieren.

### 1.5.2 Bor-dotierter Diamant

Wird im Diamantgitter ein tetravalentes Kohlenstoffatom durch ein trivalentes Boratom ersetzt, kann dieses problemlos drei Bindungen zu benachbarten C-Atomen eingehen. Für die Ausbildung einer vierten kovalenten Bindung fehlt allerdings ein Elektron. Dieser Elektronenmangel kann durch Aufnahme eines Elektrons aus dem Valenzband ausgeglichen werden, in dem somit wiederum „Löcher“ entstehen. Der auf diese Weise p-dotierte Diamant besitzt halbleitende Eigenschaften, wohingegen reiner Diamant aufgrund seiner relativ großen Bandlücke von ca.  $5.5\text{ eV}$ <sup>[83]</sup> einen elektrischen Isolator darstellt.

Bei relativ niedrigen Dotierungsgraden  $n$  zwischen  $10^{17} - 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  liegt die Aktivierungsenergie der Ladungsträger bei ca.  $0.35\text{ eV}$  und sinkt mit steigenden Dotierungsgraden  $n$  weiter.<sup>[84]</sup> Übersteigt dieser einen kritischen Wert von etwa  $3 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$  erreicht die Leitfähigkeit schon nahe Raumtemperatur metallischen Charakter. Durch die Arbeiten von Ekimov *et al.* ist seit 2004 bekannt, dass Bor-dotierter Diamant auch supraleitende Eigenschaften besitzen kann.<sup>[84]</sup> Durch Darstellung von hoch Bor-dotiertem HPHT-Diamant mit einem Dotierungsgrad von  $n \geq 2 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  konnte ein Supraleiter mit einer Übergangstemperatur  $T_c$  bei ca. 4 K geschaffen werden. Aber nicht nur für HPHT-Diamant ist das Phänomen der Supraleitfähigkeit bekannt. Insbesondere für Diamantfilme, die mittels CVD-Synthese dargestellt wurden, konnten hohe Übergangstemperaturen  $T_c$  gemessen werden. Vergleicht man die  $T_c$  von unterschiedlich gewachsenen CVD-Diamantfilmen, wird schnell klar, dass nicht allein die Bor-Konzentration im Diamant für die Leitfähigkeit und die Übergangstemperaturen verantwortlich ist, sondern auch in hohem Maße die Orientierung und Qualität der Kristallstruktur. So kann bei gleicher Bor-Konzentration von ca.  $8.5 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  die  $T_c$  von [100]-gewachsenem CVD-Diamant um die Hälfte niedriger sein, als im [111]-orientierten Pendant.<sup>[85]</sup> Als mögliche Gründe werden die größere Ausdehnung des Diamantgitters senkrecht zur Wachstumsebene<sup>[86]</sup> sowie Unterschiede in der effektiv für die Dotierung wirksamen Bor-Konzentration diskutiert.<sup>[85]</sup> In neueren Arbeiten von Okazaki *et al.* konnte ein hoch-Bor-dotierter einkristalliner [111]-Diamant gewachsen werden, der eine Übergangstemperatur von 10.2 K besitzt. Bemerkenswert dabei ist die vergleichsweise moderate Ladungsträgerkonzentration von  $8.5 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ . Die Autoren führen dies auf die außerordentliche Kristallitqualität und die damit einhergehende lange freie Wegstrecke der Ladungsträger zurück.<sup>[87]</sup>

Diese herausragenden elektrischen Eigenschaften, das weite elektrische Potentialfenster, die extreme, mechanische und chemische Widerstandsfähigkeit von Bor-dotiertem Diamant machen ihn zu einem

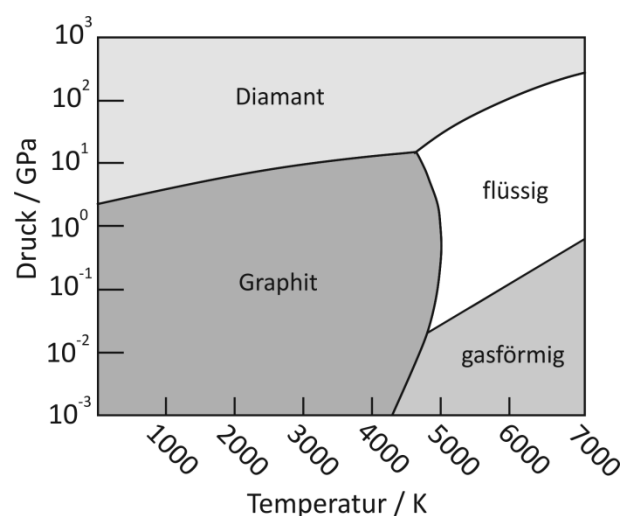
idealen Material für Elektroden mit einer hohen Überspannung für die Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff.<sup>[88]</sup> Ein Anwendungsbereich ist dabei die elektrochemische Katalyse von Reaktionen.<sup>[89]</sup> So ist es beispielsweise Waldvogel *et al.* gelungen, unsymmetrische Biaryle durch Kreuzkupplungsreaktionen an Bor-dotierten Diamantanoden durchzuführen.<sup>[90]</sup> Darüber hinaus reichen die Anwendungsgebiete von der elektrokatalytischen Reduktion von Nitrat<sup>[91]</sup> bis hin zum Einsatz als Detektor für Mangan in Instant-Eistee.<sup>[92]</sup>

## 1.6 SYNTHESE VON (DOTIERTEM) DIAMANT

Für die synthetische Diamantdarstellung gibt es drei große Verfahrensklassen, die von Bedeutung sind. Diese bringen Diamant mit jeweils ganz spezifischen Eigenschaften hervorbringen.

### 1.6.1 HPHT-Synthese

Die älteste, und industriell wohl auch bedeutendste Methode der Diamantdarstellung ist die Hochdruck-Hochtemperatur-Methode zur Umwandlung von Graphit in Diamant (HPHT-Synthese). Sie wurde bereits 1953 von ASEA in Schweden entwickelt.<sup>[58]</sup> Allerdings fand diese Entdeckung erst 1955 durch die Veröffentlichung von Bundy, Hall, Strong und Wentorf bei General Electric Beachtung in der Öffentlichkeit.<sup>[93]</sup> Um zu verstehen, wieso diese Methode Erfolg haben kann, muss ein Blick auf das Phasendiagramm des Kohlenstoffs geworfen werden: Unter Normalbedingungen stellt Graphit die thermodynamisch stabilste Modifikation des Kohlenstoffs dar, was in einer um  $1.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  niedrigeren Standardbildungsenthalpie Ausdruck findet. Bei hohen Temperaturen und hohen Drücken allerdings ist der Diamant wiederum thermodynamisch stabiler.



**Abb. 13:** Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Kohlenstoffs. (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [94] adaptiert. Copyright 2000 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.).

Eben diese Bedingungen werden bei der HPHT-Synthese angewandt. Hierzu wird Graphit zusammen mit einem Katalysator in einer hydraulischen Presse platziert. Als Katalysatoren dienen verschiedene Metalllegierungen, die im Wesentlichen aus Eisen und Nickel bestehen.<sup>[58]</sup> Je nach verwendeter Legierung werden anschließend Drücke zwischen 5 und 6.5 GPa angelegt und die Mischungen gleichzeitig auf Temperaturen zwischen 1300 und 1700 °C erhitzt.<sup>[95]</sup> Unter diesen Bedingungen schmilzt der Metallkatalysator, löst den Kohlenstoff und transportiert ihn zu Wachstumszentren, wo der Diamant an Kristallisationskeimen zu Diamant wächst und anschließend ausfällt. Auf diese Art und Weise können Diamanten in einem weiten Größenbereich der von 10 µm kleinen Diamantpartikeln bis hin zu mittlerweile 34.8 Karat schweren makroskopischen Diamanten hergestellt werden.<sup>[96]</sup> Der auf diese Weise dargestellte Diamant dient überwiegend industriellen Zwecken, allerdings können auch Steine in Schmuckqualität dargestellt werden.<sup>[58]</sup>

### 1.6.2 Schockwellensynthese

Prinzipiell der HPHT-Synthese ähnlich ist die Schockwellensynthese von Diamant. Hierbei wird graphitisches Material zunächst mit einem Metall vermengt und anschließend extrem hohen Drücken ausgesetzt. Im Gegensatz zur HPHT-Synthese wirkt der Druck jedoch nicht gleichmäßig über einen langen Zeitraum hinweg, sondern wirkt kurzzeitig und in viel höherer Intensität auf das Ausgangsmaterial ein. Diese Methode der Diamantsynthese wurde 1961 von DeCarli und Jamieson entwickelt.<sup>[97]</sup> Als konkretes Beispiel soll hier das von Burkhard *et al.*<sup>[98]</sup> angewandte Verfahren kurz erläutert werden: Hierbei wird zunächst eine Mischung aus 26 - 32 µm großen Kupferkugeln und Graphit Flocken mit einer Größe von unter 1 µm dargestellt, wobei der Graphitanteil 5% Vol. beträgt. Diese Mischung wird in eine Aluminiumkapsel gepresst, welche wiederum in einen Stahlreaktor platziert wird. Durch eine hierbei geführte Explosion im Außenreaktor wird eine Stahlplatte beschleunigt. So kann von der 0.3 µs andauernden Schockwelle ein Maximaldruck von 56 GPa erzeugt werden. Die Rolle des im großen Überschuss zum Graphit zugegebenen Metalls besteht einerseits in der verbesserten Wärme zu- und abfuhr, was die Regraphitisierung nach abgeklungener Druckwelle verhindert. Andererseits fungiert das Metall vermutlich als Katalysator, der die Phasenumwandlung des Kohlenstoffs initiiert und unterstützt. Durch TEM-Aufnahmen konnten Diamantpartikel zwischen 10 - 20 nm nachgewiesen werden.<sup>[98]</sup>

### 1.6.3 Detonationssynthese

Die bedeutendste Methode zur Herstellung von synthetischem Diamant in Nanometergröße stellt bis heute die Detonationssynthese dar. Auch hier liefert die Detonation eines Sprengstoffs die notwendigen Bedingungen für die Bildung von Diamant. So werden im Detonationsreaktor innerhalb kürzester Zeit Drücke von 20 - 30 GPa bei einer Temperatur von ca. 3000 K erreicht.<sup>[99]</sup> Im Unterschied zur Schockwellensynthese wird hier nicht zugegebener Graphit in Diamant umgewandelt. Vielmehr ist hier der Explosivstoff selbst der Lieferant des Kohlenstoffs. So findet die Detonation im selben Teil des Reaktors statt,

20

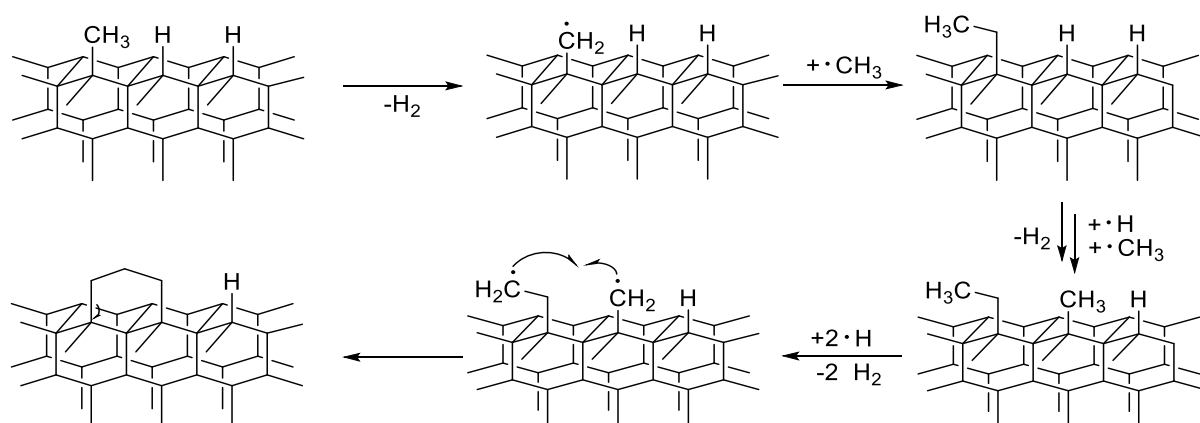
in dem auch der Diamant gebildet wird. Dies stellt spezielle Anforderungen an den eingesetzten Sprengstoff und die Reaktionsbedingungen. So muss der Sprengstoff eine negative Sauerstoffbilanz aufweisen, sodass nicht der gesamte Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden kann. Aus dieser Notwendigkeit heraus muss die Detonation natürlich auch unter Ausschluss von Luftsauerstoff stattfinden. In der Praxis hat sich eine Mischung aus Hexogen und TNT im Verhältnis 2 : 3 als effizienter Sprengstoff erwiesen. Durch Verwendung einer solchen Mischung werden 10% der C-Atome in Detonationsruß umgewandelt, welcher bis zu 80% Diamant enthält.<sup>[99]</sup>

Wie bei der Schockwellensynthese ist es auch bei der Detonationssynthese notwendig, nach dem raschen Absinken des Druckes ebenso schnell die Temperatur wieder zu senken, da andernfalls die Umwandlung des gebildeten Diamanten zu Graphit die Ausbeuten drastisch verringern kann. Somit ist eine aktive Kühlung des Systems nach der Detonation unabdingbar. Hierfür gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. So kann bei der sog. „*dry synthesis*“ die Kühlung durch Gase wie Argon oder Kohlendioxid erfolgen, was das Auftreten von störenden Nebenreaktionen minimiert. Jedoch ist der Kühlvorgang hierbei relativ langsam, sodass insgesamt mehr  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff entsteht, als bei der Verwendung von Wasser als Kühlmedium. Dieses sorgt durch eine hohe spezifische Wärmekapazität für eine zügige Abkühlung des Systems. Allerdings entsteht bei der sog. „*wet-synthesis*“ eine Vielzahl an unterschiedlichen sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Diamantoberfläche, was die Reaktivität und das Agglomerationsverhalten der Diamantnanopartikel beeinflusst. Bei der Detonationssynthese entstehen Nanodiamanten mit einem Durchmesser von 4 -5 nm. Jedoch liegen diese Primärpartikel als Aggregate mit einer Größe von 100 - 200 nm vor.<sup>[100]</sup> Da Stickstoff einer der Hauptbestandteile der Sprengstoffe ist, aus denen Detonationsnanodiamant hergestellt wird, stellt dieser auch die übliche Verunreinigung in den Nanodiamantpartikeln dar. Kommerziell erhältliches Pulver enthält meist 1 - 4% Stickstoff, gelegentlich kann der Stickstoffgehalt aber auch zwischen 7 und 8% betragen.<sup>[101]</sup> Der Stickstoff ist äußerst ungleichmäßig im Diamantgitter verteilt und tritt häufig in Verbindung mit Zwillings- und Doppelzwillingsdefekten auf.<sup>[102]</sup>

#### 1.6.4 CVD-Verfahren

Während die bisher im Kapitel 1.6 beschriebenen Wege der Diamantdarstellung auf der Erzeugung extremer Drücke beruhen, läuft die CVD-Synthese (*chemical vapour deposition - chemische Gasphasenabscheidung*) schon bei Normaldruck oder darunter ab. Wie der Name besagt, beinhaltet sie chemische Reaktionen in der Gasphase über einer festen Oberfläche, die eine Abscheidung auf eben dieser verursachen. Das verwendete Eduktgas besteht überwiegend aus Wasserstoff und einem kleinen Anteil eines Kohlenwasserstoffs (typischerweise Methan mit einem Anteil im Bereich von 1% Vol.) als Kohlenstoffquelle. Ein großer Überschuss von Wasserstoff ist für die Bildung von geordneten Diamantstrukturen unabdingbar, da dieser einige der Schlüsselrollen bei der Diamantsynthese einnimmt. Beim Aufbau des Diamantgitters sättigen die H-Atome „*dangling bonds*“, also ungesättigte Valenzen an Kohlenstoffato-

men auf der neu gebildeten Diamantoberfläche ab und verhindern so unerwünschte Querverbindungen, die zu Defekten im Gitter führen würden. Eine weitere wichtige Eigenschaft des atomaren Wasserstoffs ist, dass seine Ätzrate für  $sp^2$ -Kohlenstoff sehr viel höher als für  $sp^3$  Kohlenstoff ist.<sup>[103]</sup> Dadurch werden graphitische Bereiche im Diamant sofort nach der Bildung wieder entfernt. Ebenso werden radikalische Kettenreaktionen durch Spaltung von 1 - 40% des molekularen Wasserstoffs initiiert.<sup>[104]</sup> Durch Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit Methan werden reaktive Radikale wie  $CH_3$  gebildet, die die eigentlichen Bausteine für das Diamantwachstum liefern. Einmal gebildet, kann die Abscheidung der Methylradikale einerseits auf Diamant-freiem Substrat geschehen, andererseits kann durch vorheriges Impfen (*seeding*) des Substrats mit Diamantpartikeln die Keimdichte deutlich erhöht werden.<sup>[105-106]</sup> Wenn bereits Kristallisationskeime entstanden sind, wird angenommen, dass das Diamantwachstum wie es in **Abb. 14** dargestellt ist, abläuft.<sup>[103]</sup> Während des Gitterwachstums können verschiedene Defekten entstehen: Neben Zwillingdefekten und Fremdatominkorporation treten häufig  $sp^3$ - und  $sp^2$ -Defekte auf. Erstere entstehen, wenn die H-Abstraktion an einer Methylgruppe unvollständig verläuft und sie von benachbarten Nucleationszentren überwachsen wird.<sup>[104]</sup>  $sp^2$ -Defekte entstehen, wenn zwei benachbarte  $CH_3$ -gruppen miteinander unter Ausbildung einer Doppelbindung reagieren.<sup>[107]</sup>



**Abb. 14:** Schema der Reaktionsprozesse auf der Diamantoberfläche, die zur schrittweisen Addition von  $CH_3$  Radikalen und somit zum Diamantwachstum führen.<sup>[104]</sup>

Einer der vielen Vorzüge, den die CVD-Synthese bietet, ist die exzellente Steuerungsmöglichkeit der Eigenschaften von gewachsenen Diamantfilmen. Neben der Kristallorientierung gibt es schon allein für die Kontrolle der Kristallitgrößen zahlreiche Möglichkeiten, wie z. B. die Reduktion der Wasserstoffkonzentration durch erhöhte Methanzugabe oder Beimischung von Argon zum Synthesegas, was zu einem Rückgang der Korngrößen führt.<sup>[108]</sup> So dargestellte, nanokristalline Diamantfilme besitzen Korngrößen zwischen 10 nm und 100 nm, allerdings weisen sie, aufgrund der niedrigen Wasserstoffkonzentrationen, einen hohen Anteil an  $sp^2$ -Kohlenstoff auf.<sup>[109]</sup> Aber auch die schlichte Variation der Filmdicke kann die Korngrößen beeinflussen. Je größer die Filmdicke ist, desto ausgedehnter werden auch die Kristallite.<sup>[110]</sup> CVD-Diamant mit Korngrößen von 3 - 5 nm, sog. ultrananokristalliner Diamant (UNCD), kann syntheti-



siert werden, indem im Eduktgas Wasserstoff durch Argon ersetzt wird. Im Argonplasma spielen jedoch nicht mehr Methylradikale, sondern  $C_2$ -Dimere die Hauptrolle beim Aufbau des Diamantgitters.<sup>[111]</sup>

Von großer Bedeutung ist auch ein gezielter Einbau von Dotierungen. So kann der in Kapitel 1.5.2 beschriebene Bor-dotierte Diamant durch Beimischung von Diboran<sup>[112]</sup> oder Trimethylboran<sup>[86]</sup> zum Methan-Wasserstoff Gasgemisch dargestellt werden. Eine Untermischung von Phosphanen resultiert in Phosphor-dotiertem CVD-Diamant, welcher ebenfalls halbleitende Eigenschaften besitzt.<sup>[113]</sup> Durch Zugabe von Aminen oder Blausäure kann eine Stickstoffdotierung erfolgen,<sup>[114]</sup> was eine Grundlage für die Erzeugung von NV-Zentren darstellt. Diese Liste ließe sich noch beliebig lange fortführen, jedoch wird schnell klar, wie vielseitig Möglichkeiten sind, CVD-Diamant mit maßgeschneiderten Eigenschaften für eine Vielzahl von Anwendungen darzustellen. Genau deswegen ist es von höchstem Interesse, diese Eigenschaften auch in Nanopartikeln nutzen zu können. Darstellbar sind diese Partikel durch Vermahlung von CVD-Diamantfilmen. Diesem bisher wenig erforschten Gebiet widmet sich die vorliegende Arbeit.



---

## 2 Aufgabenstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist es, Methoden zur Darstellung von Diamantnanopartikeln aus makroskopischen CVD-Diamantfilmen zu entwickeln. Hierzu soll die Abhängigkeit der Teilchengrößen und der Oberflächenterminierung der erzeugten Nanodiamanten von den eingesetzten Mühlen und Mahltechniken mit verschiedenen Mahlkörpern untersucht werden. Zudem soll das Mahlverhalten der CVD-Diamant-Ausgangsmaterialien mit unterschiedlichen Korngrößen, Dicken und Dotierungen studiert werden.

Im Fokus sollte hierbei besonders die Generierung von Bor- und Stickstoff-dotierten Nanodiamanten stehen. Erstere können unter anderem als Impfmateriale für das Wachstum von halbleitenden Bor-dotierten CVD-Diamantfilmen ohne elektrisch isolierende Diamantnucleationsschicht dienen.<sup>[115]</sup> Stickstoff-dotierte Diamantfilme mit NV-Zentren sind durch ihre Spin- und Fluoreszenzeigenschaften nicht nur in der Biomedizin als Biomarker<sup>[116]</sup> sondern insbesondere auch als Bits für einen möglichen Einsatz in der Quanteninformativsverarbeitung höchst interessant.<sup>[117]</sup>

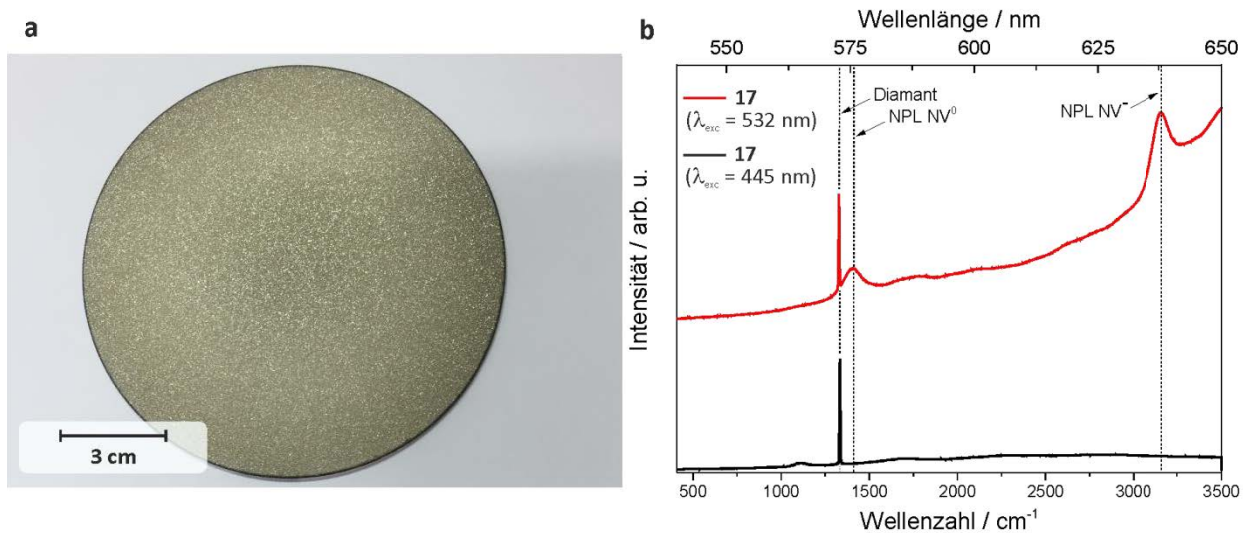
So ergibt sich als weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit die effiziente Oberflächenfunktionalisierung von Nanodiamantpartikeln mit schwefelhaltigen Gruppen, wie beispielsweise Thiolen oder Disulfiden. Es ist bekannt, dass diese funktionellen Gruppen starke Bindungen mit Metallen wie Gold ausbilden.<sup>[118-120]</sup> Dies soll ermöglichen, Nanodiamantpartikel kontrolliert und selektiv an Goldmikro- und -nanostrukturen zu binden, um physikalische Effekte wie die plasmonische Resonanz zu untersuchen.<sup>[121]</sup>



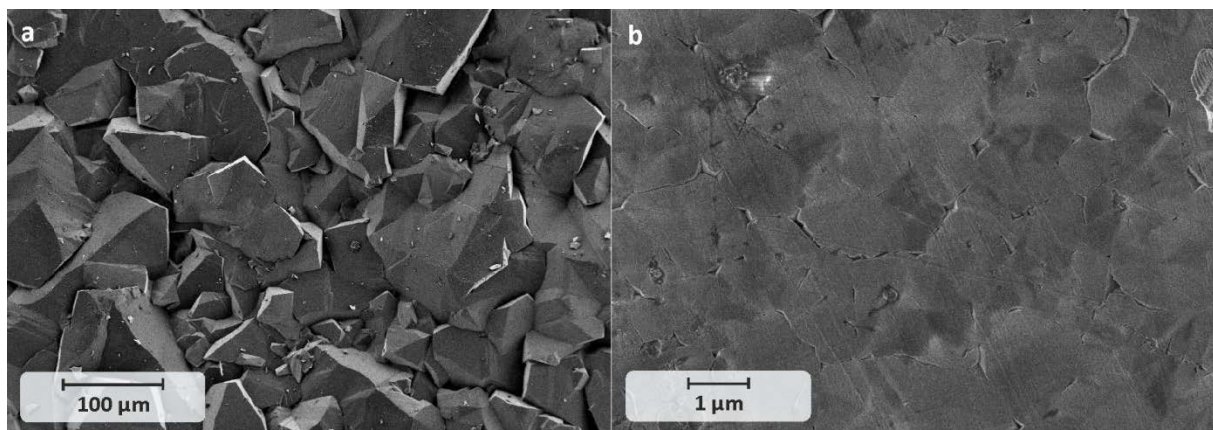
### 3 Hauptteil

#### 3.1 VERMAHLUNG VON STICKSTOFF-DOTIERTEM, POLYKRISTALLINEM DIAMANT

Der polykristalline CVD-Diamant-Wafer **17** wurde von *Element Six* erworben und ist in **Abb. 15a** abgebildet. Er besitzt einen Durchmesser von 12 cm und eine Dicke von 415  $\mu\text{m}$ . **Abb. 15b** sind zwei Raman-Spektren des Diamantfilms **17** dargestellt, welche bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen wurden. Durch Anregung mit 532 nm kann Fluoreszenz von NV-Zentren angeregt werden, während dies bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm nicht möglich ist. So sind die Signale bei Anregung mit 532 nm im Raman-Spektrum (**Abb. 15b**) bei  $575\text{ cm}^{-1}$  und  $638\text{ cm}^{-1}$  der Null-Phononenlinie des neutralen  $\text{NV}^0$ -Zentrums bzw. der Nullphononenlinie des negativ geladenen  $\text{NV}^-$ -Zentrums zuzuordnen. Bei beiden Anregungswellenlängen ist der scharfe Diamantpeak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  deutlich erkennbar.



**Abb. 15:** a: Foto des CVD-Diamantfilms **17**. b: Raman-Spektren bei 532 nm bzw. 445 nm Anregungswellenlänge.



**Abb. 16:** a: SEM-Bild der rauhen Oberseite, b: SEM-Bild der glatten Unterseite des Films **17**

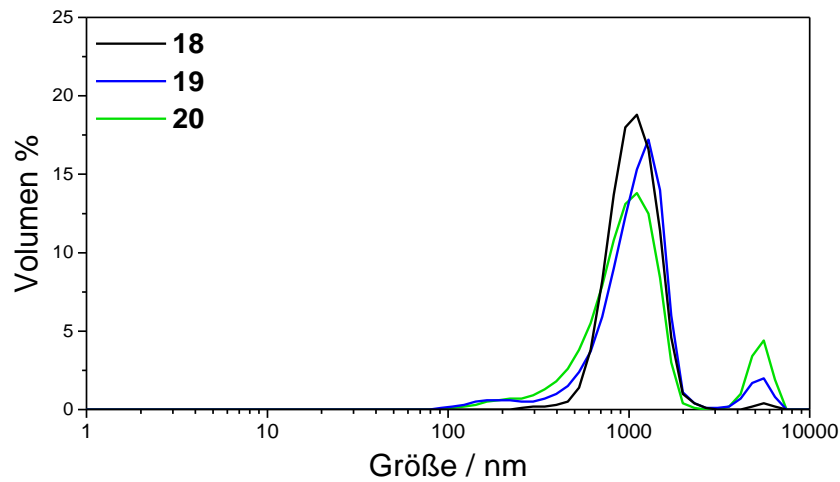
In den SEM-Aufnahmen des Wafers **17 (Abb. 16)**, ist sein polykristalliner Charakter zu erkennen. Auf der glatten Diamantunterseite sind definierte Korngrenzen erkennbar, welche Kristallite mit einem Durchmesser zwischen 500 nm und 1  $\mu\text{m}$  einschließen. Die auf der rauhen Oberseite sichtbaren Kristallite variieren sehr stark in ihrer Größe, wie es für polykristallinen Diamant typisch ist und erreichen Dimensionen von mehr als 100  $\mu\text{m}$ . Dieser Korngrößenunterschied zwischen Diamantoberseite und -unterseite liegt im kolumnaren Wachstum der Diamantfilme begründet.<sup>[105]</sup>

### 3.1.1 Vermahlung von polykristallinem, Stickstoff-dotiertem Diamant **17** mittels Vibrationsmühle

Im Folgenden wurde versucht, aus dem CVD-Diamantfilm **17** fluoreszierende Diamantnanopartikel darzustellen. Zunächst wurde überprüft, ob die Vibrationsmühle für diesen Zweck geeignet ist. Um den Einfluss der Mahldauer auf die erreichbare Teilchengrößen zu untersuchen wurden drei Mahlgänge mit einer Gesamtmahldauer von 2 h (**18**), 4 h (**19**) und 8 h (**20**) durchgeführt: Jeder Mahlgang bestand aus Zyklen von je 2 h Mahldauer bei einer Vibrationsfrequenz von 50  $\text{s}^{-1}$ .

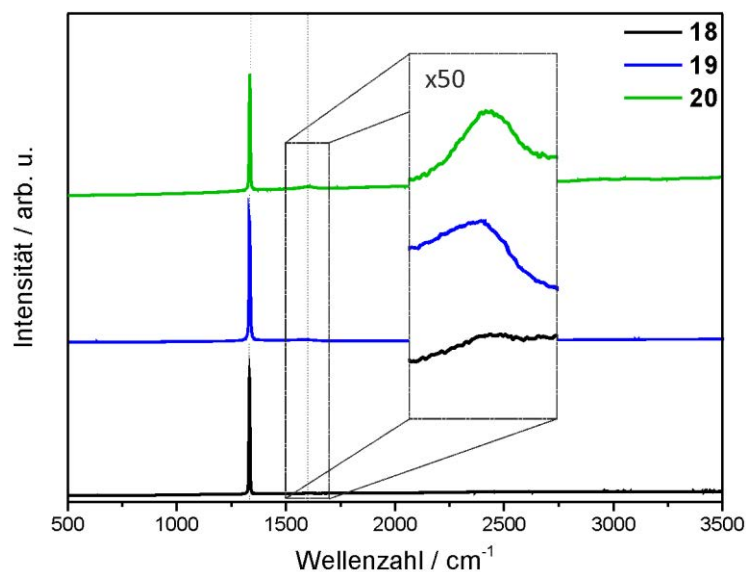
Als Material für sowohl den 15 ml Mahlbecher, als auch für die 5 mm Mahlkörper wurde gehärteter Stahl gewählt. Dieser besitzt eine hohe Rockwellhärte von 60 - 63 HRC (Herstellerangabe) und der entstehende Abrieb ist durch Behandlung mit Salz- und Schwefelsäure vollständig entfernbar. Als Lösemittel für die Nassvermahlung wurde DMSO verwendet. Dieses besitzt einen hohen Siedepunkt (189 °C bei Normaldruck) und ist in der Lage durch seine hohe Polarität und Viskosität, stabile Kolloide mit Nanodiamantpartikeln zu bilden.<sup>[122]</sup>

Nach beendeter Vermahlung wurde jeweils eine schwarze Suspension erhalten. Im Zuge der Aufreinigung wurde diese mit konz. Salzsäure behandelt. Dabei konnte jeweils eine heftige Gasentwicklung und allmähliche Grünfärbung der Suspension beobachtet werden, was auf das Auflösen feinsten Stahlpartikel und Bildung von Eisen(II)-chlorid zurückzuführen war. Im Anschluss an die Salzsäurebehandlung wurden die gemahlene CVD-Diamanten in konz. Schwefelsäure dispergiert und bei 180 °C jeweils 10 h gerührt. Die Säuren sowie alle anderen wasserlöslichen Verunreinigungen wurden durch Waschen mit Wasser entfernt. Anschließend wurde der Diamant mit Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und im Ofen zwischen 75 °C und 80 °C getrocknet. Die Verteilung der Teilchengrößen der drei Mahlgänge sind in **Abb. 17** dargestellt: Die Maxima der Volumenverteilung liegen bei allen drei Mahlgängen bei circa 1  $\mu\text{m}$ . Der Anteil der Teilchen in diesem Größenbereich nimmt bei steigender Mahldauer ab, wohingegen der Anteil an kleineren Teilchen im Größenbereich zwischen 200 nm bis 500 nm erwartungsgemäß jeweils leicht zunimmt (siehe **Abb. 17**).



**Abb. 17:** Vergleich der Teilchengrößenverteilungen der Diamantpartikel nach 2 h (**18**), 41920

**Abb. 18** zeigt die Ramanspektren der drei Mahlgänge. In allen drei Spektren ist der prominente Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Bei genauerer Analyse ist jeweils noch eine weitere Bande bei circa  $1595\text{ cm}^{-1}$  zusehen. Diese stellt die G-Bande von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff dar.<sup>[123]</sup> Die Intensität dieser Schwingungsbande (relativ zum Diamantsignal) nimmt mit steigender Mahldauer zu, was auf eine zunehmende Amorphisierung des Diamantmaterials während des Mahlens hindeutet.



**Abb. 18:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 445\text{ nm}$ ) der Diamantpartikel **18**, **19** und **20**. Der Bereich um  $1595\text{ cm}^{-1}$  wurde nochmals um einen Faktor von 50 vergrößert dargestellt.

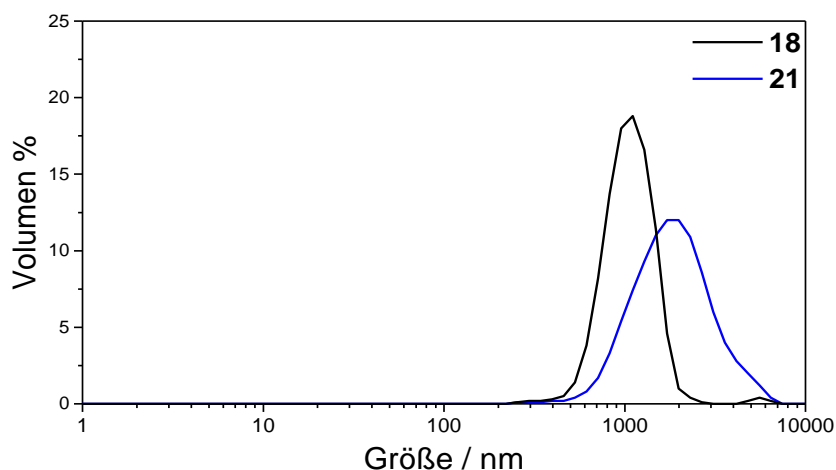
### 3.1.2 Vermahlung von polykristallinem, Stickstoff-dotiertem Diamant **17** mit dem BASD Verfahren

Da die in Kapitel 3.1.1 erhaltenen Diamantpartikel deutlich zu groß und weit von der gewünschten Größe von 20 nm entfernt waren, mussten andere, effektivere Verfahren zur weiteren Vermahlung von CVD-Diamant gefunden werden. Im Jahr 2011 ist es Neu *et al.*<sup>[124]</sup> in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Anke Krüger gelungen, mit dem BASD Verfahren (*beads assisted sonic disintegration*) 70 - 80 nm große Nanodiamantteilchen aus Vermahlung von Silizium-dotiertem CVD-Diamant zu erhalten. Das Verfahren beruht im Wesentlichen darauf, dass durch Ultraschall von starker Intensität Kavitätsbläschen erzeugt werden, deren Implosion Mahlkörper beschleunigen. Treffen diese mit hoher kinetischer Energie auf Diamantpartikel, kann dies durch deren Sprödigkeit zur Zerkleinerung führen.

#### 3.1.2.1 BASD-Vermahlung von **18** mit ZrO<sub>2</sub>-Mahlkörpern und DMSO als Lösemittel (**21**)

Die Bedingungen für die weitere Vermahlung der per Vibrationsmühle auf Mikrometergröße zerkleinerten Diamantteilchen **18** wurden in Anlehnung an die Arbeit von Neu *et al.*<sup>[124]</sup> gewählt. Als Mahlkörper wurden Yttrium-stabilisierte ZrO<sub>2</sub>-Kugeln mit einem Durchmesser von 50 µm verwendet. Diese wurden relativ zum Diamant im großen Massenüberschuss (70:1) eingesetzt, um eine möglichst hohe Mahlkörperdichte zu erhalten. Zu der festen Mischung aus 95.0 mg des gemahlene Diamanten **18** und 7.00 g Mahlkörper wurde DMSO als Lösemittel gegeben. Das Ultraschallhorn wurde auf Stärke 5 eingestellt und die Probe in einem Ultraschallgefäß mit einer 5-mm-Mikrospitze behandelt. Auf Grund der starken Wärmeentwicklung wurde ständig mit einem Eisbad gekühlt. Während des Mahlens konnte eine zunehmende Schwarzfärbung der Mischung beobachtet werden. Nach 10 h wurde die schwarze Mischung in einen Spitzkolben überführt, in dem Zirkoniumdioxidmahlkörper sedimentierten. Der Überstand wurde danach abpipettiert, zentrifugiert, einmal mit Wasser gewaschen und der Feststoff in konz. Schwefelsäure dispergiert. Durch 18 h Erhitzen und Rühren bei 160 °C wurden metallische Verunreinigungen aus dem Abrieb der Mikrospitze gelöst. Anschließend wurde die Probe mit Wasser pH-neutral gewaschen. Im Anschluss daran wurden die Teilchengrößen bestimmt, ehe nach Waschen mit Aceton und Dichlormethan der Diamant getrocknet wurde.





**Abb. 19:** Verteilung der Partikelgrößen vor (**18**) und nach der BASD-Vermahlung (**21**).

Wie in **Abb. 19** zu sehen ist, hat die Ultraschallbehandlung die Teilchen nicht verkleinert, sondern hat im Gegenteil zur Vergrößerung der Partikel geführt. Diese zunächst widersinnig wirkende Erscheinung ist möglicherweise auf die Wahl des Lösemittels zurückzuführen. Durch die lange und intensive Ultraschallbehandlung kommt es lokal zu starker Erhitzung, was dazu führt, dass sich das DMSO teilweise zersetzt. Durch eine Reaktion dieser Zersetzungsprodukte mit der Diamantoberfläche kann es zu einer Quervernetzung der Diamantpartikel und somit zu Agglomeration kommen. Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse deuten darauf hin:

**Tabelle 2:** Elementaranalysen von **18** und **21**.

Diamant	C / %	H / %	N / %	S / %
<b>18</b>	87.38	-	-	-
<b>21</b>	60.81	2.23	0.83	5.77

Der erhebliche Anteil an Schwefel in der Probe muss von festgebundenen schwefelhaltigen Gruppen auf der Partikeloberfläche herrühren, welche durch die Waschgänge nicht entfernt werden konnten.

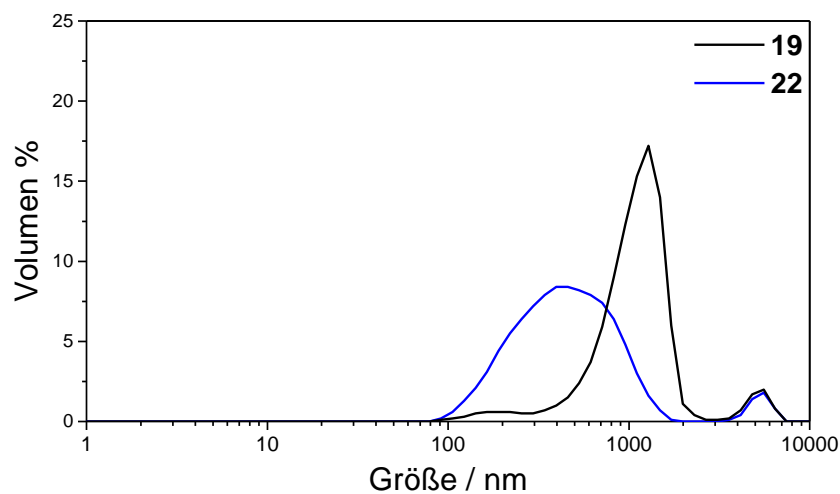
Neben dem Auftreten von Schwefel ist auch der niedrige Kohlenstoffgehalt der Probe auffällig. Der relativ gesehen niedrige Anteil von 60.81% kann aber nicht allein durch die DMSO Zersetzungsprodukte erklärt werden. So konnte mittels Raman-Spektroskopie  $ZrO_2$  in der Probe nachgewiesen werden. Der Grund für diese Verunreinigung ist entstandener Abrieb während des Mahlens, der zentrifugativ nicht zu entfernen war.

### 3.1.2.2 BASD-Vermahlung von **19** mit $ZrO_2$ -Mahlkörpern und Wasser als Lösemittel (**22**)

Um sowohl die Schwefelverunreinigungen zu vermeiden als auch den Zirkoniumdioxidabrieb zu minimieren, wurde für den nächsten Versuch der BASD-Vermahlung sowohl ein anderes Lösemittel verwendet, nämlich Wasser, als auch die Mahldauer reduziert. 153 mg gemahlener CVD-Diamant **19**

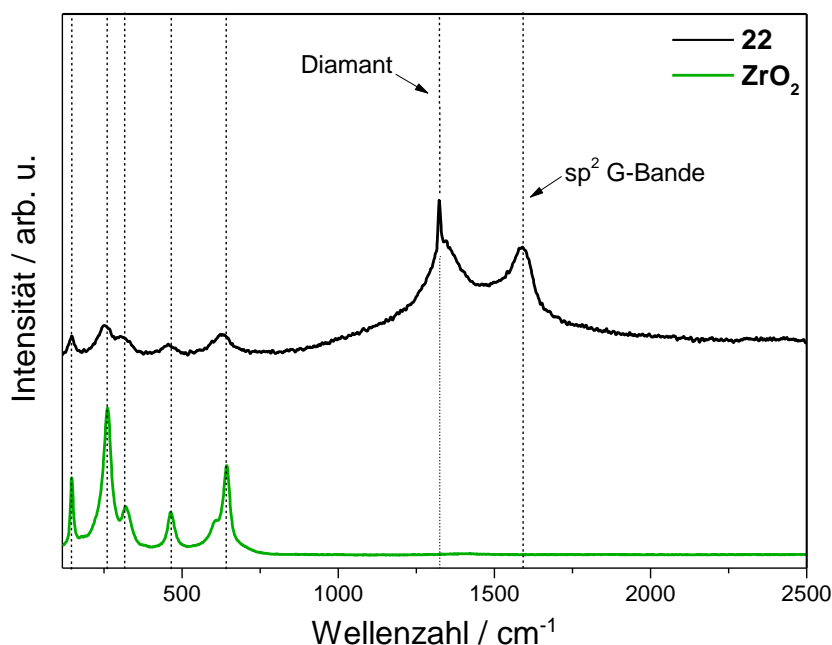
wurden dazu zusammen mit 10.0 g Zirkonium(IV)oxidmahlkörper, wie schon in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben, unter Eisbadkühlung mit dem Ultraschallhorn mit Mikrospitze 6.5 h behandelt. Als schwieriger erwies sich bei diesem Ansatz die Aufreinigung, da sich der gesamte Feststoff der Probe rasch als homogene schwarze Masse absetzte und nicht zwischen Mahlkörpern, Mahlkörperabrieb, Abrieb aus der Ultraschallhornspitze sowie Diamant unterschieden werden konnte. Folglich musste die Mischung als Ganzes gereinigt werden, indem sie in konz. Salzsäure dispergiert und 20 h unter Rückfluss gerührt wurde. Nach Waschen mit 2 M Salzsäure, Wasser und DMSO erfolgte die Abtrennung der Mahlkörper durch fraktionierende Zentrifugation.

Die anschließende DLS-Messung zeigt eine deutliche Teilchengrößenreduktion. Das Maximum der Volumenverteilung verschiebt sich von 1  $\mu\text{m}$  auf circa 450 nm, was etwa einer Halbierung der Teilchengrößen entspricht.



**Abb. 20:** Verteilung der Partikelgrößen vor (**19**) und nach der BASD-Vermahlung (**22**).

Die Raman-Spektren offenbaren allerdings erneut eine erhebliche Amorphisierung des Diamantmaterials durch das Auftreten der D- und G-Bande bei  $1345\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Im unteren Wellenzahlenbereich sind darüber hinaus noch weitere Peaks bei  $146\text{ cm}^{-1}$ ,  $252\text{ cm}^{-1}$ ,  $315\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$  und  $630\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Diese sind  $\text{ZrO}_2$  zuzuordnen und sprechen für eine starke Kontamination des Diamantmaterials durch Mahlkörperabrieb. Der hohe Zirkoniumdioxidanteil spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Elementaranalyse wieder: Der Kohlenstoffwert von **22** beträgt hier nur 22.54%. Der des Ausgangsdiamanten **19** beträgt 96.73%.



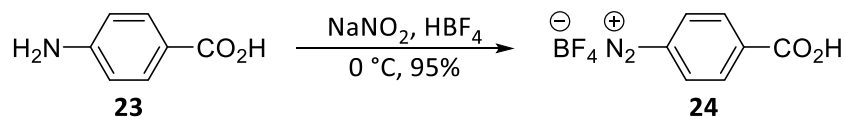
**Abb. 21:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) von **22** und  $\text{ZrO}_2$ .

Die Ursache für diesen hohen Anteil an Zirkonium(IV)oxid kann die geringe kolloidale Stabilität der gemahlene Diamantteilchen sein, was in der raschen, vollständigen Sedimentation der Mahlmi- schung offenkundig wurde. Ausdruck hierfür ist das relativ geringe Zetapotential von +20.2 mV (pH = 5.4). Da Kolloide und Suspensionen in wässrigem Medium nur stabil sind, wenn die Partikel ein Zetapotential von über +30 mV oder unter -30 mV aufweisen, ist die Sedimentation von **22** nicht verwunderlich.<sup>[125]</sup> Diese Problematik führte dazu, dass der  $\text{ZrO}_2$ -Abrieb, der während des BASD- Verfahrens entsteht, nicht effektiv vom Diamant abgetrennt werden konnte.

Gemahlener CVD-Diamant stellt einen typischen Vertreter der Dispersionskolloide dar. Wie bereits im Kapitel 1.2.3 erwähnt, existieren zahlreiche Möglichkeiten, um derartige Zweiphasensysteme gegen Sedimentation und Agglomeration zu stabilisieren. Eine Methode beruht darauf, durch kovalente Anbindung stark polarer Moleküle eine Ladungsstabilisierung der Partikel zu erreichen. Dies ermög- licht sowohl eine effektive Wechselwirkung mit dem Solvens, als auch die Stabilisierung durch Coulomb-Abstoßung. Liang *et al.*<sup>[126]</sup> setzten das BASD-Verfahren ein, um Detonationsdiamant (DND) zu deagglomerieren und gleichzeitig durch Zugabe eines Diazoniumsalzes Benzoessäuregruppen auf der Diamantoberfläche zu immobilisieren. Diese Methode scheint auch geeignet, um die generierten Nanopartikel aus CVD-Diamant direkt bei der Entstehung zu funktionalisieren und somit zu stabilisie- ren. Zunächst wurde jedoch das von Liang *et al.* beschriebene Verfahren ebenfalls an DND getestet. Den ersten Schritt dafür stellt die Synthese des Linkers dar:

### 3.1.2.3 Synthese eines Carboxyl-terminierten Linkers

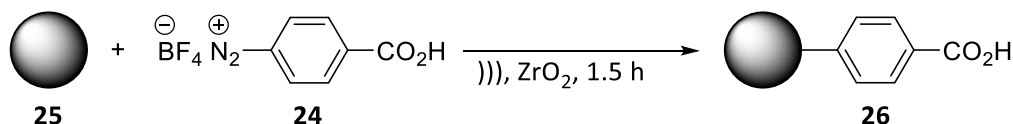
Die Synthese von 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluorborat (**24**) wurde nach einer zuverlässigen und literaturbekannten Eintopfsynthese durchgeführt.<sup>[127]</sup>



**Abb. 22:** Darstellung des Diazoniumsalzes **24**.

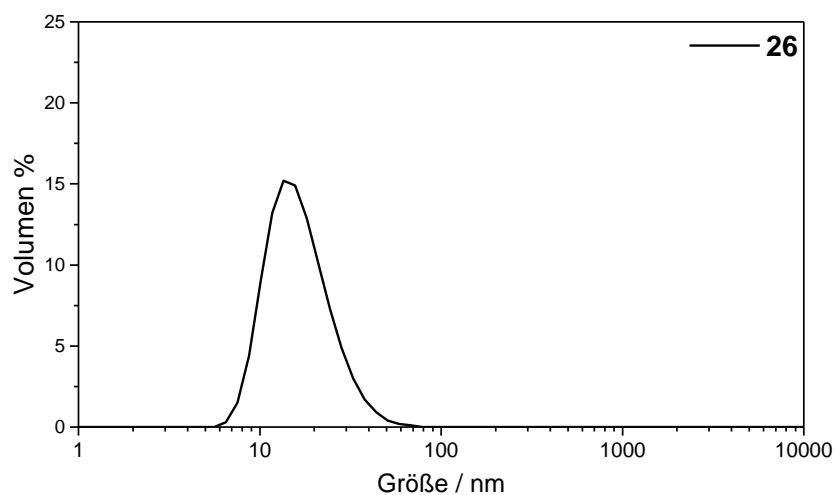
Hierzu wurde 4-Aminobenzoesäure (**23**) in wässriger Tetrafluorborosäure diazotiert. Das Produkt **24** kristallisierte als farbloses Tetrafluoroboratsalz in 95%iger Ausbeute aus.

### 3.1.2.4 BASD-Vermahlung von DND **25** mit ZrO<sub>2</sub>-Mahlkörpern mit gleichzeitiger Benzoessäure-Funktionalisierung (**26**)



**Abb. 23:** Deagglomeration und gleichzeitige Benzoessäure-Funktionalisierung von DND **25**.

Der Aufbau unterschied sich hierbei nicht wesentlich von den in den Kapiteln 3.1.2.1 und 3.1.2.2 beschriebenen. Jedoch wurde die Leistung des Ultraschallhorns reduziert, da es sich durch die Verwendung von DND **25** lediglich um eine Deagglomeration handelte und keine Brüche im Diamantgitter verursacht werden mussten. So wurden Zirkoniumdioxidmahlkörper, unbehandelter, kommerziell erhältlicher DND **25** sowie das Diazoniumsalz **24** vorgelegt und die Mischung unter Wasserbadkühlung am Ultraschallhorn auf Stufe 4 behandelt. Nach 1.5 h wurde die Reaktion auf Grund heftiger Schaumbildung abgebrochen, welche durch die Zersetzung des Diazoniumsalzes hervorgerufen wurde und eine weitere, effektive Ultraschallbehandlung unmöglich machte. Nach Sedimentation der groben Mahlkörper erfolgte das Auflösen des Metallabriebs durch Rühren in siedender, konz. Salzsäure. Im Anschluss wurde der Feststoff weiter durch Waschen mit 2 M Salzsäure, Wasser und DMSO aufgereinigt und die restlichen Mahlkörper bzw. der Zirkoniumdioxidabrieb durch fraktionierende Zentrifugation entfernt. Im Zuge der Aufarbeitung wurde ein klares, braunes Kolloid erhalten, wie es für deagglomerierten Detonationsnanodiamant typisch ist. Dieser optische Hinweis auf das Vorhandensein kleinster Diamantpartikel konnte durch DLS-Messungen bestätigt werden.



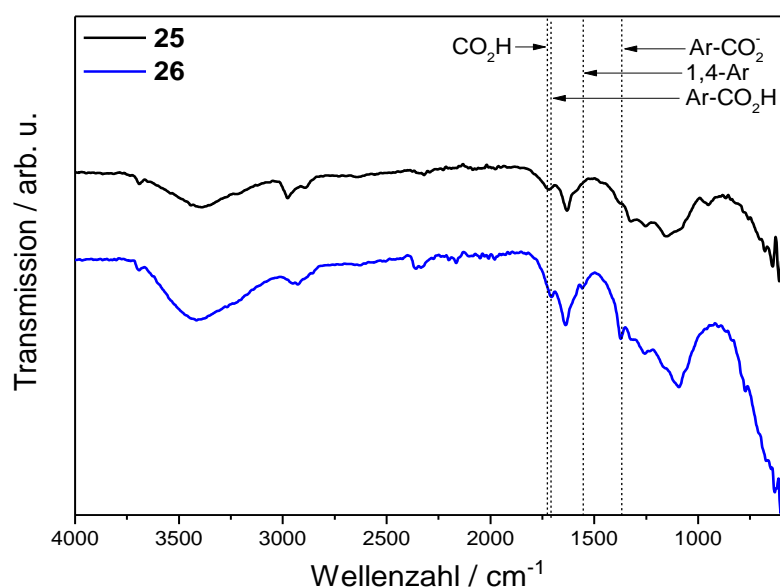
**Abb. 24:** Verteilung der Partikelgrößen von **26** nach der BASD-Vermahlung mit gleichzeitiger Benzoessäure-Funktionalisierung in DMSO.

Nach der erfolgreichen Deagglomeration des DND wurde anschließend die Reinheit mittels Elementaranalyse bestimmt (**Tabelle 3**). Im Gegensatz zu den in den Kapiteln 3.1.2.1 und 3.1.2.2 beschriebenen BASD-Vermahlungen beträgt der Kohlenstoffgehalt der Probe hier 89.59%, was der Erfahrung nach einen für sauberen, funktionalisierten DND üblichen Wert darstellt.

**Tabelle 3:** Elementaranalysen von DND **25** und funktionalisiertem DND **26**.

Diamant	C / %	H / %	N / %	S / %
<b>25</b>	90.05	1.12	2.41	-
<b>26</b>	89.59	1.08	2.21	-

Um den Erfolg der Funktionalisierung zu überprüfen, wurde die Probe IR-spektroskopisch untersucht:



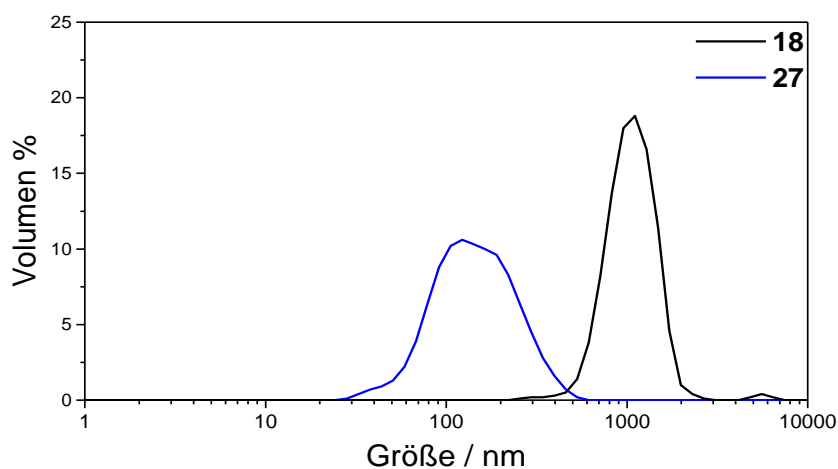
**Abb. 25:** IR-Spektren (ATR) von **26** und von unbehandeltem DND **25**.

Im IR-Spektrum ist eine Verschiebung der Säurebande zu erkennen. Während sie bei DND **25** noch bei  $1726\text{ cm}^{-1}$  liegt, ist sie bei der Benzoesäure bei  $1704\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Peaks bei  $1554\text{ cm}^{-1}$ ,  $1373\text{ cm}^{-1}$  und  $1092\text{ cm}^{-1}$  rühren ebenfalls von Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen der Benzoesäure her. Die charakteristischen Schwingungsbanden sind allerdings relativ intensitätsschwach, was auf eine vergleichsweise niedrige Oberflächenbelegung hindeutet. Auch die Messung des Zetapotentials stützt diese Vermutung. Es beträgt  $-5.15\text{ mV}$  ( $\text{pH} = 8.8$ ). Mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) wurde diese quantifiziert und beträgt  $0.08\text{ mmol g}^{-1}$ .

Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, durch Anwendung des BASD-Verfahrens Diamantpartikel mit einer Größe von unter  $20\text{ nm}$  zu erzeugen, insofern diese stabile Kolloide bilden können. Diese positiven Resultate sollten nun auch auf gemahlene CVD-Diamant übertragen werden:

### 3.1.2.5 BASD-Vermahlung von **18** mit $\text{ZrO}_2$ -Mahlkörpern mit Benzoesäure-Funktionalisierung

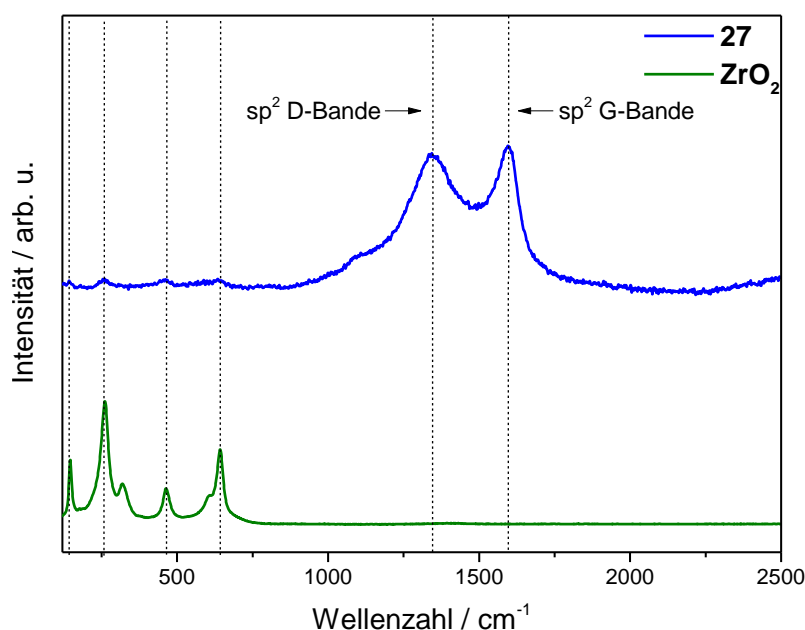
Als Ausgangsmaterial für die Kombination aus Mahlen und Funktionalisieren von CVD-Diamant wurden  $57.0\text{ mg}$  des mittels Vibrationsmühle gemahlene Diamant **18** verwendet. Dieser wurde zusammen mit dem Diazoniumsalze **24** und den  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkörpern vorgelegt. Als Lösemittel wurde jedoch kein reines Wasser verwendet. Da in Kapitel 3.1.2.4 die Vermahlung schon nach  $1.5\text{ h}$  aufgrund heftiger Schaumbildung abgebrochen werden musste, wurden in diesem Versuch  $10\%$  DMF zugegeben. Dies verhindert die Bildung von Schaum und so kann die Vermahlung beliebig lange durchgeführt werden. Unter Eisbadkühlung wurde die Mischung  $10\text{ h}$  am Ultraschallhorn bei Stufe 4.5 behandelt, ehe der Feststoff als Ganzes abzentrifugiert und mit konz. Schwefelsäure bei  $160\text{ °C}$  gereinigt wurde. Nach Waschen mit Wasser wurde der Feststoff in DMSO dispergiert und die Mahlkörper zunächst durch Sedimentation, anschließend durch Zentrifugation so weit wie möglich entfernt.



**Abb. 26:** Verteilung der Partikelgrößen der Diamantpartikel vor (**18**) und nach der BASD-Vermahlung (**27**) in DMSO.

Aus den DLS-Graphen in **Abb. 26** geht klar die erfolgreiche Teilchengrößenreduktion hervor. Durch die Säure-Funktionalisierung beträgt das Zetapotential  $-35.1$  mV ( $\text{pH} = 6.4$ ), wodurch die Teilchen in Wasser gut stabilisiert werden.

Um die entscheidende Frage zu beantworten, ob der Zirkoniumdioxidabrieb vollständig entfernt werden konnte, wurde die Zusammensetzung der getrockneten Partikel **27** mittels Elementaranalyse bestimmt. Diese weist einen extrem niedrigen Kohlenstoffgehalt von 16.15% auf, was Rückschlüsse auf einen sehr hohen Anteil an  $\text{ZrO}_2$  zulässt. Mittels EDX konnte ein Zirkoniumgehalt von 54.5% ermittelt werden. Auch im Raman-Spektrum (**Abb. 27**) sind die charakteristischen Banden im niederen Wellenzahlenbereich sichtbar. Diese Tatsache ist äußerst überraschend, da die BASD-Vermahlung mit gleichzeitiger Oberflächenfunktionalisierung aus Kapitel 3.1.2.4  $\text{ZrO}_2$ -freie Nanodiamantpartikel lieferte. Dies liegt möglicherweise daran, dass es sich durch den Einsatz von DND **25** in Kapitel 3.1.2.4 lediglich um eine Deagglomeration von ohnehin schon kleinen (5 nm) Diamantpartikeln handelt, während bei der weiteren Vermahlung der CVD-Diamanten das Diamant-Gitter aufgebrochen werden muss. Dies erfordert einen deutlich höheren Energieeintrag, welcher dem System durch die höhere Leistung des Ultraschallhorns und der längeren Mahldauer zugeführt wurde. Dies führt allerdings nicht nur zur Vermahlung des Diamanten sondern auch zu dessen Amorphisierung, sowie zu verstärkter Bildung von Mahlkörperabrieb. Eine weitere Rolle könnte noch die Oberflächenfunktionalisierung spielen. Neben Diamant können ebenfalls  $\text{ZrO}_2$ -Partikel oberflächenfunktionalisiert werden.<sup>[128-129]</sup> Dies könnte dazu führen, dass auch die Zirkoniumdioxidpartikel stabile Kolloide in Wasser bilden und somit nicht zentrifugativ abgetrennt werden können.



**Abb. 27:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm) von von **27** und  $\text{ZrO}_2$ .

Neben den  $\text{ZrO}_2$ -Peaks bei  $138\text{ cm}^{-1}$ ,  $261\text{ cm}^{-1}$ ,  $463\text{ cm}^{-1}$  und  $664\text{ cm}^{-1}$  sind lediglich G- und D-Bande von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff bei  $1345\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1595\text{ cm}^{-1}$  sowie erkennbar, nicht jedoch das Diamant-Signal bei  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass der eingesetzte Diamant zum überwiegenden Teil amorphisiert wurde oder durch Ausbildung einer dicken Schicht  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff auf der Diamantoberfläche kein Diamant-Signal mehr detektiert werden konnte.

In allen durchgeführten Versuchen ist es nicht gelungen, CVD-Diamantpartikel unter  $100\text{ nm}$  zu erzeugen. Der Ansatz **27** mit dem besten Mahlerfolg lieferte zwar Partikel mit einer Größe zwischen  $40$  und  $400\text{ nm}$ , allerdings konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob es sich beim isolierten Kohlenstoff tatsächlich um Diamant handelte oder lediglich um amorphen Kohlenstoff. Allen BASD-Mahlgängen von CVD-Diamant gemein war die erhebliche Kontamination mit  $\text{ZrO}_2$ -Abrieb. Durch die harschen Mahlbedingungen entstehen große Mengen an Zirkoniumdioxidabrieb, der nicht effektiv entfernbar ist. Aus diesen Gründen wurde das BASD-Verfahren zunächst nicht weiter für die Zerkleinerung von stickstoffdotiertem CVD-Diamant **17** angewandt.

### 3.1.3 Vermahlung von polykristallinem, Stickstoff-dotiertem Diamant **17** mit der Planetenmühle

Da die bisherigen Mahlmethode, in denen die Vibrationsmühle sowie das BASD-Verfahren zum Einsatz kamen, keine Diamant-Nanopartikel der gewünschten Größe, Qualität und Reinheit liefern konnte, wurde als nächster Versuch die Planetenmühle zur Vermahlung des Diamantfilms **17** eingesetzt.

Während die Endfeinheit des Mahlgutes bei der Vibrationsmühle bei circa  $5\text{ }\mu\text{m}$  liegt wird, können mit der Planetenmühle Partikel von unter  $100\text{ nm}$  erreicht werden (Herstellerangabe). 2009 ist es Boudou *et al.*<sup>[130]</sup> gelungen, mit Hilfe einer Planetenmühle HPHT-Diamant auf eine Größe von ca.  $10\text{ nm}$  zu vermahlen.

Die optimalen Mahlparameter, wie die Menge an Mahlkörpern sowie die beste Umdrehungszahl der Mühle wurden von Andreas Muzha im Rahmen seiner Doktorarbeit experimentell bestimmt.

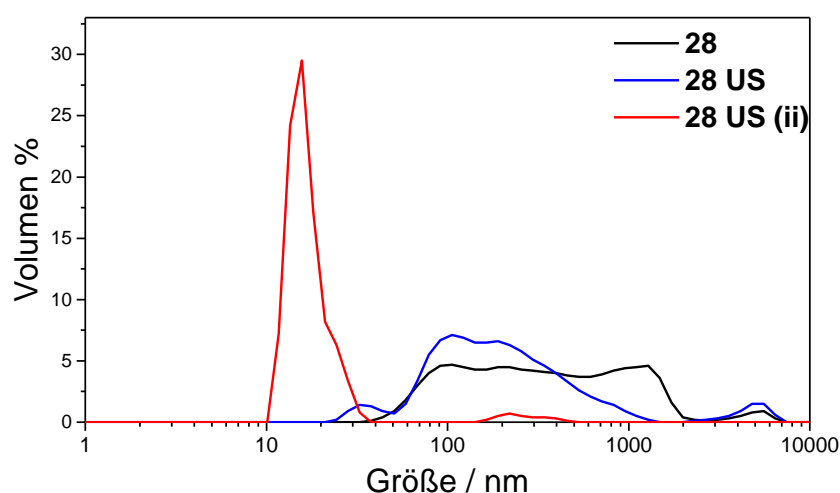
Für eine effektive Vermahlung war es notwendig, die zu vermahlenden Diamantfilme vorher auf Mikrometergröße mit Hilfe der Vibrationsmühle vorzumahlen. Die anschließende Weitervermahlung erfolgte jeweils im  $20\text{ ml}$  Mahlbecher aus gehärtetem Stahl, welcher mit  $30\text{ g}$  Mahlkörpern, dem Mahlgut sowie Isopropanol als Lösemittel befüllt wurde. Die Planetenmühle (*pulverisette 7 premium line* der Firma *Netsch*) wurde mit einer Drehzahl von  $800\text{ rpm}$  betrieben, wobei die jeweils angegebene Zahl an Zyklen von jeweils  $2\text{ min}$  Mahldauer, gefolgt von  $8\text{ min}$  Abkühlzeit durchgeführt wurden. Die weiteren Schritte des Mahlens sowie der Aufreinigung sind im Kapitel 6.1.3.1 beschrieben.



### 3.1.3.1 Darstellung von fluoreszierenden Diamantpartikeln aus CVD-Diamant 17 mit Hilfe der Planetenmühle

Zunächst wurde CVD-Diamant **17** mit der Vibrationsmühle, 5 mm Mahlkörpern aus gehärtetem Stahl 2 h vorgemahlen. Im Anschluss daran wurde das Mahlgut, als Suspension ohne weitere Aufreinigung, in den Planetenmühlenmahlbecher überführt und mit 180 Mahlzyklen, was einer reinen Mahldauer von 6 h entsprach, weiter vermahlen. Nach beendetem Mahlen war im Mahlbecher eine viskose, schwarze Masse entstanden. Da frühere Experimente zeigten, dass es nicht möglich ist, die Mahlkörper vollständig aufzulösen, wurden sie, wie in Kapitel 6.1.3.1 beschrieben, magnetisch vom Mahlgut abgetrennt. Weil der feine Stahlabrieb jedoch nicht vollständig vom Diamant abgetrennt werden konnte, wurde dieser mit siedender konz. Salzsäure, gefolgt von ebenfalls siedendem Königswasser und anschließend mit Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) bei 180 °C gereinigt. Nach Abkühlen wurde der Diamant noch zusätzlich sechsmal mit 2 M Kaliumhydroxidlösung gewaschen, ehe sämtliche gelösten Stoffe durch Waschen mit Wasser entfernt wurden.

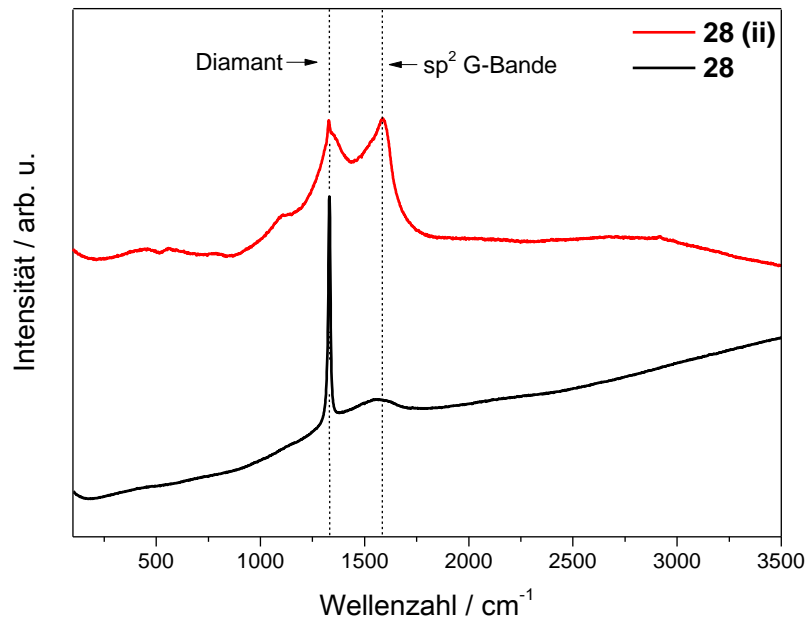
In **Abb. 28** sind die Ergebnisse der anschließenden DLS-Messung abgebildet. Der Erfolg der Planetenmühlenvermahlung geht aus den Verteilungskurven hervor. Während aus dem CVD-Diamantfilm **17** durch Vibrationsmühlenvermahlung lediglich mikrometergroße Teilchen erhalten werden konnten, lieferte die Planetenmühlenvermahlung äußerst polydisperse Teilchen **28** mit Teilchengrößen zwischen 50 nm und 1700 nm. Durch eine einstündige Behandlung mit dem Ultraschallhorn auf Stufe 1 konnte ein nochmals kleinerer D90-Wert von 674 nm erhalten werden (**28 US**). Durch Zentrifugation (15 min bei 15000 rpm) konnten sehr kleine Partikel (**28 US (ii)**) mit einer Größe zwischen 10 nm und 30 nm separiert werden.



**Abb. 28:** Teilchengrößenverteilung der säureoxidierten Diamantpartikel **28** vor der Ultraschallbehandlung, **28 US** nach der Ultraschallbehandlung sowie der Fraktion mit den kleinsten Partikeln **28 US (ii)** in Wasser.

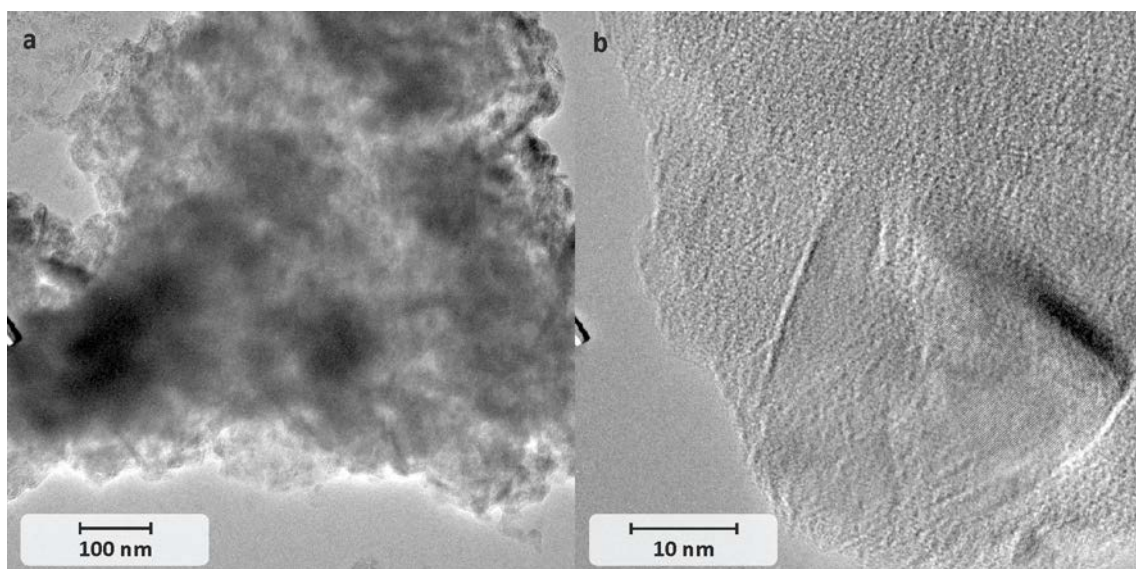
## Hauptteil

Bei Betrachtung der Raman-Spektren aus **Abb. 29**, stellt man fest, dass die Säureoxidation in diesem Fall nicht ausreicht, um den  $sp^2$ -Kohlenstoff vollständig zu entfernen.



**Abb. 29:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) der säureoxidierten Diamantpartikel **28** sowie der Fraktion mit den kleinsten isolierten Teilchen **28 (ii)**.

Im Spektrum der ganzen Probe **28** reicht die Menge an  $sp^2$ -Kohlenstoff aus, um die Fluoreszenz zu löschen. Die Teilchen im stabilen Überstand (**28 (ii)**) bestehen überwiegend aus amorphem Kohlenstoff. Durch Analyse der TEM-Bilder (**Abb. 30**) kann diese Aussage bestätigt werden.

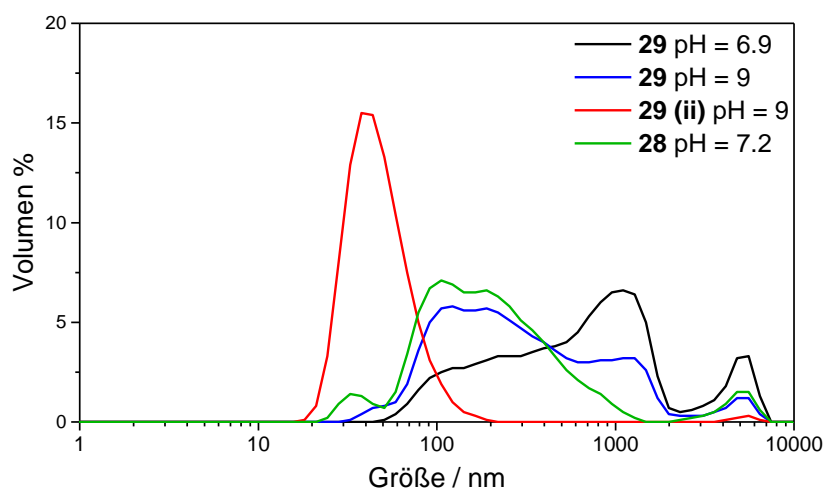


**Abb. 30** a und b: TEM-Bilder der säureoxidierten Diamantpartikel **28 (ii)** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Um eine Diamantoberfläche zu erhalten, die vollständig frei von störendem  $sp^2$ -Kohlenstoff ist, muss eine alternative oxidative Methode angewandt werden. Während durch Säureoxidation vor allem

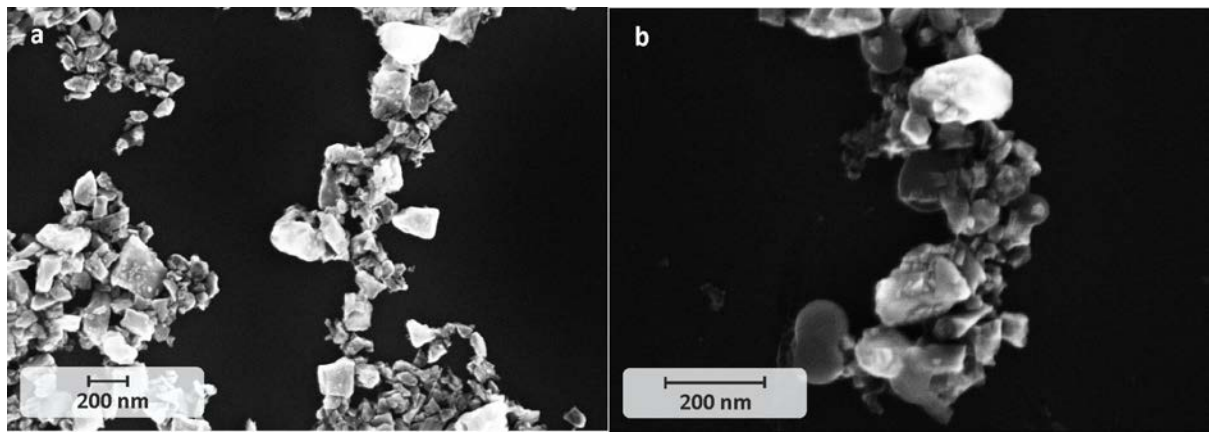
loser Graphit entfernt werden kann, ist es durch Luftoxidation möglich, die Diamantoberfläche komplett von  $sp^2$ -Kohlenstoff zu befreien.<sup>[131]</sup> Darüber hinaus verbessert Luftoxidation sowohl die Fluoreszenzintensität, als auch die Lebensdauer der angeregten Zustände von oberflächennahen NV-Zentren.<sup>[132]</sup>

Deswegen wurde die Probe noch zusätzlich mit Aceton und  $CH_2Cl_2$  gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurde die Probe für 2.5 h im Ofen auf 550 °C erhitzt und nach Abkühlen versucht, die nun rein weißen Diamantpartikel mit Hilfe einer einstündigen Ultraschallbehandlung mit der 5 mm Mikrospritze auf Stufe 1 in Wasser wieder in kolloidale Form zu bringen. Jedoch fielen erste DLS-Messungen enttäuschend aus. So wurden im Vergleich zu den säureoxidierten Diamantteilchen **28** deutlich größere Partikel gemessen.



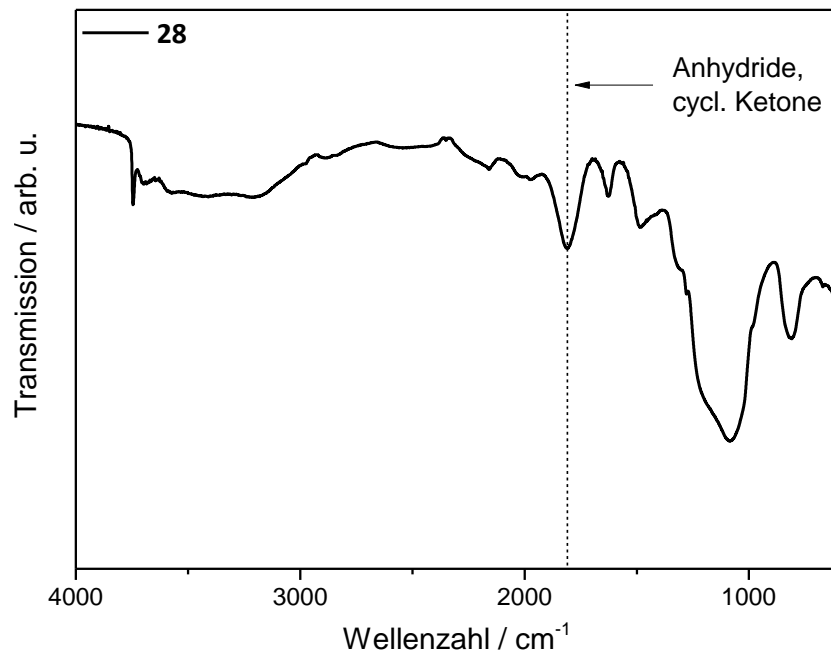
**Abb. 31:** Verteilung der Teilchengrößen der säureoxidierten Diamantpartikel **28**, der luftoxidierten Diamantpartikel **29** in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten sowie der Fraktion mit den kleinsten Teilchen **29 (ii)** in Wasser.

Die luftoxidierten Diamantpartikel weisen verschiedene sauerstoffhaltige Gruppen, wie Lactone, zyklische Ketone, Anhydride sowie Carboxylgruppen auf ihrer Oberfläche auf.<sup>[133]</sup> Liegen die Carboxylgruppen in deprotonierter Form vor, resultiert daraus eine exzellente elektrostatische Stabilisierung. Diese lässt sich durch Dispersion des luftoxidierten Diamanten in leicht ammoniakalischem Wasser erreichen. Tatsächlich ließen sich so die Teilchengrößen durch Behandlung der Diamantpartikel **29** in einer stark verdünnten Ammoniak-Lösung (pH = 9) am Ultraschallhorn deutlich verkleinern. Die kleinsten isolierten Partikel **29 (ii)** liegen im Bereich zwischen 29 nm und 80 nm und ließen sich durch 15 min Zentrifugation bei 10000 rpm isolieren. Die SEM-Aufnahmen (**Abb. 32a** und **b**) von **28** und **29** zeigt keine Unterschiede in der Partikelgröße und -morphologie.



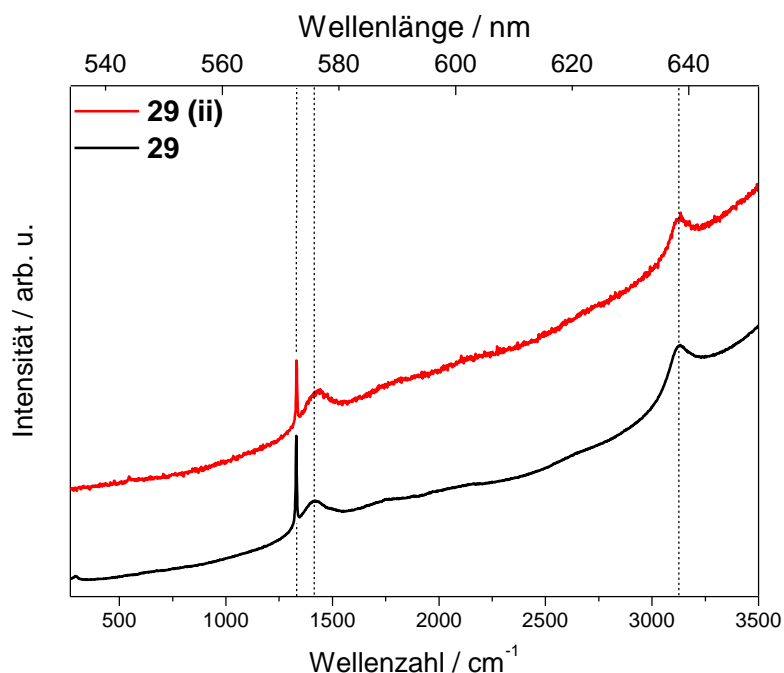
**Abb. 32** a: SEM-Bild der säureoxidierten Diamantpartikel **28** und b: der luftoxidierten Diamanten **29**.

Im IR-Spektrum zeigt sich ebenfalls der Erfolg der Luftoxidation. Deutlich ist die breite Schwingungsbande bei  $1809\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, welche Anhydriden und cyclischen Ketonen zugeordnet werden kann.



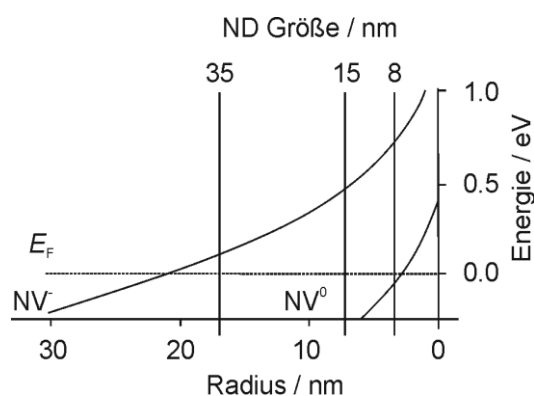
**Abb. 33:** DRIFT-Spektrum der luftoxidierten Diamantpartikel **29**.

Die Raman-Spektren in **Abb. 34** entsprechen nach der Luftoxidation den Erwartungen. Neben dem Diamant-Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  sind sowohl die Nullphononenlinie des neutralen  $\text{NV}^0$ -Zentrums bei  $575\text{ nm}$  als auch die des negativ geladenen  $\text{NV}^-$ -Zentrums bei  $638\text{ nm}$  erkennbar.



**Abb. 34:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) der luftoxidierten Diamantpartikel **29** sowie der Fraktion der kleinsten Teilchen **29 (ii)**.

Allerdings weist die Fraktion der kleinen Diamantpartikel **29 (ii)** ein geringeres  $\text{NV}^-/\text{NV}^0$ -Verhältnis als die Gesamtprobe **29** auf, welche alle Teilchengrößen enthält. Das  $\text{NV}^-/\text{NV}^0$ -Verhältnis wurde bestimmt indem, nach Abzug des Untergrundes, die Flächen unter den als Voigt-Funktion entfalteten Nullphononenlinien des  $\text{NV}^-$  bzw.  $\text{NV}^0$ -Zentrums berechnet und anschließend der Quotient  $\text{NV}^-/\text{NV}^0$  aus den Flächen unter den Kurven gebildet wurde. Während für **29** das  $\text{NV}^-/\text{NV}^0$ -Verhältnis 1.38 beträgt, liegt es bei **29 (ii)** bei lediglich 0.86. Diese Abhängigkeit des Ladungszustandes der NV-Zentren von der Teilchengröße ist bei Wasserstoff-terminiertem Diamant besonders ausgeprägt.<sup>[134]</sup>



**Abb. 35:** Energieniveaus der  $\text{NV}^0$  und  $\text{NV}^-$ -Zentren in Wasserstoff-terminierten, sphärischen ND Partikeln mit der relativen Position des Fermi Niveaus als Funktion des Radius. Die senkrechten Linien stellen die Durchschnittsgrößenverteilung der NDs im Experiment dar. Mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [135]adaptiert. Copyright 2000 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

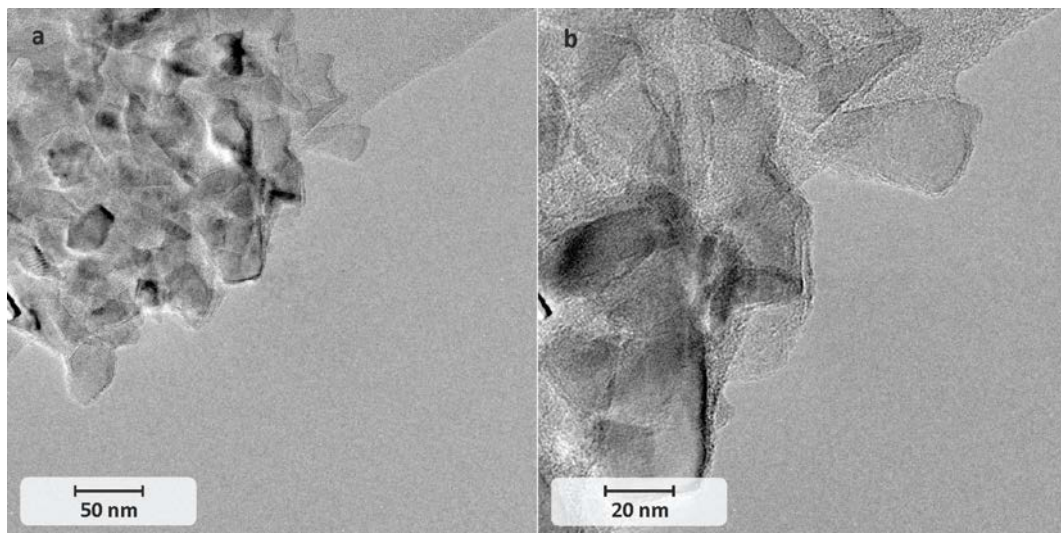
## Hauptteil

---

Ist die Diamantoberfläche mit elektropositiven Elementen wie Wasserstoff terminiert, führt dies mit abnehmender Partikelgröße und somit abnehmendem Abstand der Defektzentren zu Oberfläche, zu einer energetischen Anhebung der Grundzustandsenergieniveaus der NV-Zentren (**Abb. 35**).

Aufgrund der höheren Grundzustandsenergien der negativ geladenen NV-Zentren erreichen diese eher das Fermi-Niveau. Da Energieniveaus über diesem nicht besetzt werden können, sinkt das NV/NV<sup>0</sup>-Verhältnis mit abnehmendem Partikelradius. Petrakova *et al.* konnte zeigen, dass dieses dieser Effekt bei Sauerstoff-terminierten Nanodiamantpartikeln in abgeschwächter Form ebenfalls auftritt.<sup>[135]</sup>

Auf TEM-Bildern (**Abb. 36**) sind einzelne, stark facettierte Diamantpartikel ohne erkennbaren sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffgehalt sichtbar.



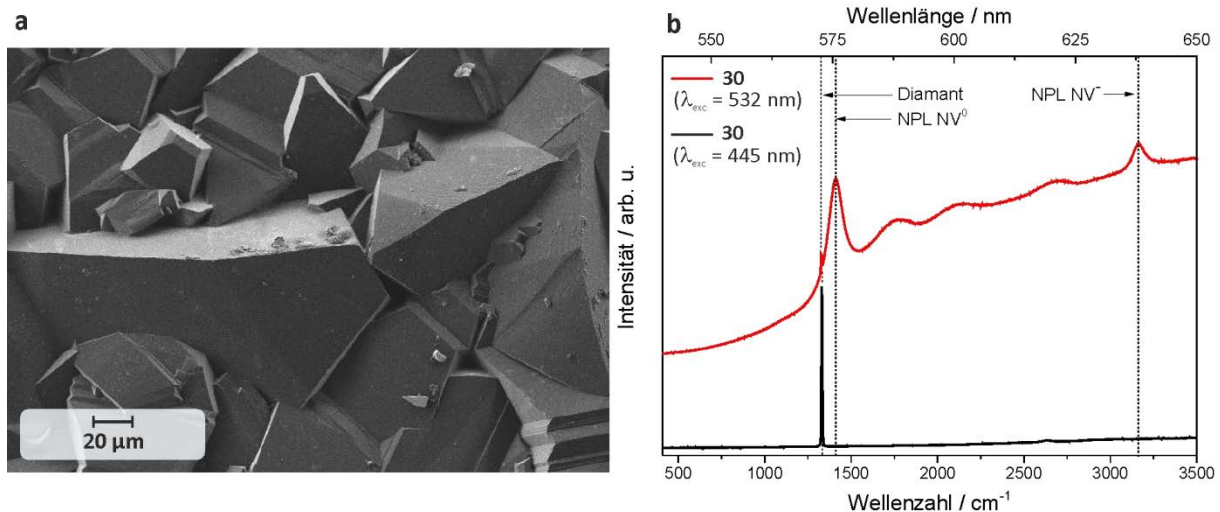
**Abb. 36** a und b: TEM-Bilder der luftoxidierten Diamantpartikel **29 (ii)** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Da durch Planetenmühlenvermahlung des CVD-Diamant-Films **17** Nanodiamantteilchen unter 100 nm mit ausgezeichneten Fluoreszenzeigenschaften dargestellt werden konnten und der Diamant-Film **17** in größeren Mengen vorhanden war, sollten so dargestellte CVD-Diamant-Partikel oberflächenfunktionalisiert werden. Die Darstellung und Oberflächenmodifizierung dieser Partikel wird in den Kapiteln 3.5.3.1 bis 3.5.3.4 beschrieben.

### 3.1.4 Darstellung von fluoreszierenden Diamant-Nanopartikeln aus dem bestrahltem CVD-Diamantfilm **30**

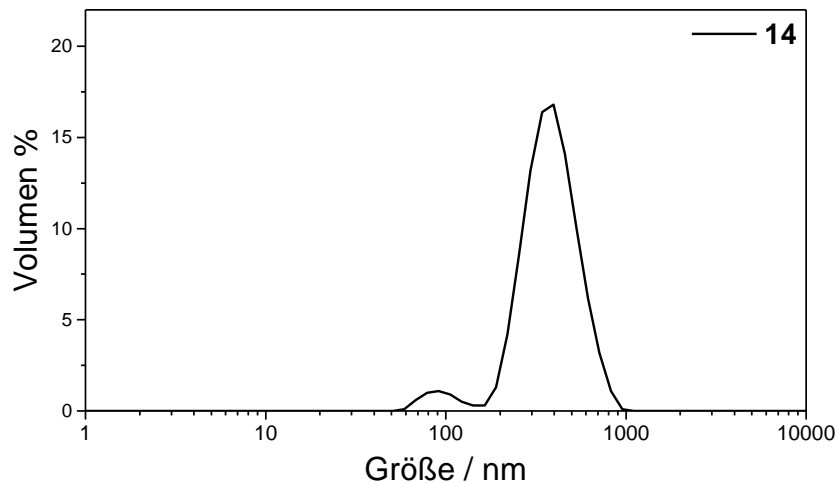
In diesem Kapitel wurden fluoreszierende Diamant-Nanopartikel dargestellt, welche aus Vermahlung eines polykristallinen, Stickstoff-dotierten CVD-Diamantfilms **30** gewonnen wurden. Durch Elektro-

nenbestrahlung und anschließendes Ausheizen wurden die vorhandenen Stickstoff-Verunreinigungen in NV-Zentren umgewandelt, was zu starker Fluoreszenz des Diamantfilms führt. Der Diamantfilm wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. C. Becher (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) zur Verfügung gestellt.



**Abb. 37** a: SEM-Bild und b: Raman-Spektren des bestrahlten, polykristallinen CVD-Diamantwafers **30** bei 532 nm bzw. 445 nm Anregungswellenlänge.

Da nur 163 mg Diamantfilm **30** verfügbar waren, war Vermahlung in der Planetenmühle nicht möglich. Aus diesem Grund sollte hier das BASD-Verfahren in einer abgewandelten Form Anwendung finden. Das Hauptproblem bei der BASD-Vermahlung stellt die starke Kontamination des Mahlguts mit Zirkoniumdioxidabrieb dar. Deswegen wurden Stahl-Mahlkörper verwendet, welche bereits bei der Planetenmühlenvermahlung erfolgreich Anwendung fanden. Mit 100  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  sind diese deutlich größer als die  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkörper, was sich negativ auf die Stoßstatistik auswirkt. Allerdings ist entstehender Abrieb durch Behandlung Salzsäure und Königswasser vollständig entfernbar. Zunächst wurde der Diamantfilm **30** mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Da Wolframverunreinigungen gefunden wurden, wurde der CVD-Diamant **30** zunächst 10 h in siedendem Königswasser behandelt. Die Aufreinigung erfolgte durch Spülen mit Wasser. Daraufhin wurde der gereinigte Diamantfilm **30** mit der Vibrationsmühle vorgemahlen. Als Mahlkörper wurden 3 mm Kugeln aus gehärtetem Stahl verwendet, als Lösemittel diente Isopropanol. Nach achtstündiger Vermahlung wurde das Mahlgut am Ultraschallbad aus dem Mahlbecher gespült, eingengt und anschließend entstandener Abrieb sowie amorpher Kohlenstoff mit Salzsäure und Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) entfernt. Anschließend wurde mit Wasser neutral gewaschen und der erhaltene Diamant **31** mittels DLS (**Abb. 38**) und Raman-Spektroskopie (**Abb. 39**) charakterisiert.



**Abb. 38:** Teilchengrößenverteilung der durch Vibrationsmühlenvermahlung des CVD-Diamantfilms **30** gewonnenen Diamantpartikel **31** in Wasser.

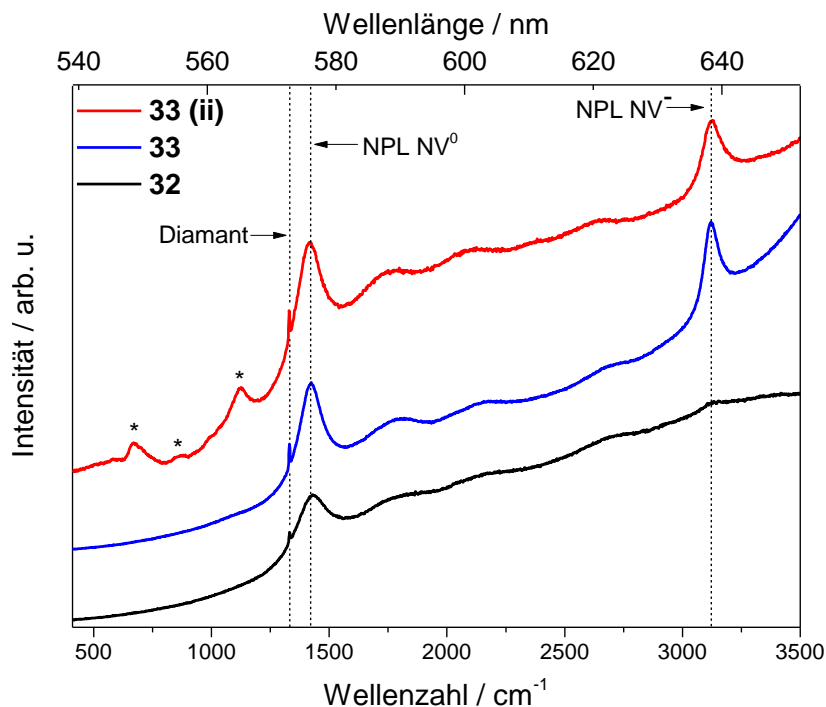
Die gemessenen Partikelgrößen besitzen eine Volumenverteilung mit einem Maximum bei 400 nm. Dieses Ergebnis wurde so nicht erwartet, da durch identische Vermahlung des Diamantfilms **17** sich lediglich Mikrometer große Teilchen gewinnen ließen, obwohl sich die Korngrößen der beiden Diamantfilme nicht merklich unterscheiden. Der Unterschied zwischen beiden Diamantfilmen liegt darin, dass Film **30** im Gegensatz zu Film **17** mit Elektronen bestrahlt wurde. Durch die Bestrahlung werden Defekte im Diamantgitter verursacht, welche dieses schwächen.<sup>[136-137]</sup> Dadurch können die einzelnen Kristallite leichter brechen, was das Entstehen von deutlich kleineren Teilchen erklärt.

Im zweiten Schritt der Vermahlung wurde versucht, die Teilchengröße im BASD-Verfahren noch weiter zu reduzieren. Hierzu wurden das wässrige Diamantkolloid **31** in ein Ultraschallgefäß überführt und 15.0 g Stahlsand ( $d = 0.1 - 0.3$  mm) zugegeben. Da die Verwendung der 10-mm-Verlängerung als Spitze des Ultraschallhorns eine höhere Ausgangsleistung erlaubte, wurde die sonst verwendete Mikrospitze gegen diese ausgetauscht und die Mischung 8 h bei Stufe 8 im Eisbad mit Ultraschall behandelt. Wie bei allen anderen BASD-Ansätzen war auch hier eine rasche Schwarzfärbung des wässrigen Kolloides zu erkennen, was auf die Bildung von Metallabrieb hindeutete.

Die Aufarbeitung des Mahlguts wurde nach AV2 (Kapitel 6.4.3) durchgeführt. Die groben Mahlkörper wurden magnetisch abgetrennt anschließend die schwarze Suspension mit konz. Salzsäure, Königswasser, Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) sowie 2 M Natronlauge behandelt. Danach wurde mit Wasser gewaschen, bis  $\text{pH} = 6$  erreicht wurde und anschließend die Fluoreszenzeigenschaften der säureoxidierten Diamant-Partikel **32** durch Raman-Messungen überprüft. Das Raman-Spektrum ist in **Abb. 39** abgebildet und zeigt neben dem Diamant-Signal bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  lediglich die Nullphononenlinie des  $\text{NV}^0$ -Zentrums. Wie Petrakova *et al.* bereits gezeigt haben, sind die Lumineszenzeigenschaften sowie die Ladungszustände von oberflächennahen NV-Zentren stark von der Oberflächenterminierung der Partikel abhängig.<sup>[138]</sup> Durch Entfernung von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff von der Diamantoberfläche und



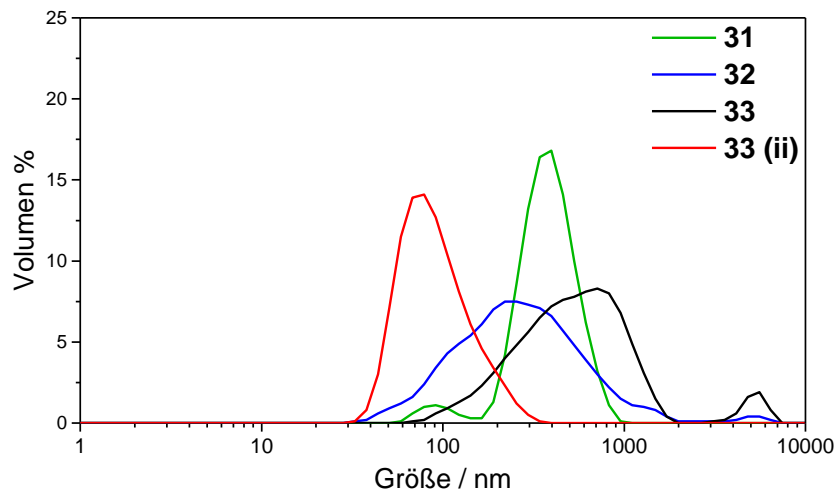
Terminierung dieser mit sauerstoffhaltigen Gruppen mittels Lufoxidation ist es möglich, einen höheren Anteil der NV-Zentren in das negativ geladen  $NV^-$ -Zentren zu überführen.<sup>[139]</sup> In **Abb. 39** sind die Raman-Spektren nach der Säureoxidation **32** und nach der Lufoxidation **33** (2.5 h bei 550 °C) abgebildet.



**Abb. 39:** Raman-Spektren ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ) der durch BASD-Vermahlung dargestellten Diamantpartikel **32** nach der Säureoxidation, nach der Lufoxidation **33**, sowie die Fraktion mit den kleinsten, lufoxidierten Teilchen **33 (ii)**. Die mit \* markierten Banden bei  $670 \text{ cm}^{-1}$ ,  $866 \text{ cm}^{-1}$  und  $1180 \text{ cm}^{-1}$  stammen vom Glasuntergrund, auf dem gemessen wurde.

Mittels Lufoxidation ist es gelungen, durch Erzeugung sauerstoffreicher, also elektronenziehender Gruppen wieder einen Teil der  $NV^0$ -Zentren wieder in  $NV^-$ -Zentren umzuwandeln. Das  $NV^-/NV^0$ -Verhältnis wurde wie in 3.1.3.1 bestimmt und beträgt nach der Säureoxidation (**32**) lediglich 0.01. Nach der Lufoxidation liegt es für die Probe **33** bei 0.43 bzw. 0.31 für die kleinsten isolierten Partikel **33 (ii)**. Das  $NV^-/NV^0$ -Verhältnis des unbehandelten Diamantfilms **30** beträgt 0.22.

Anschließend wurden die Partikelgrößen gemessen. Aus **Abb. 40** geht klar hervor, dass durch das angewandte BASD-Verfahren eine Verkleinerung der Partikel stattgefunden hat. Nach dem zweiten Vermahlungsschritt ist insbesondere der Anteil der Partikel zwischen 40 nm und 200 nm gestiegen, während der Volumenanteil der größeren Partikel abgenommen hat.



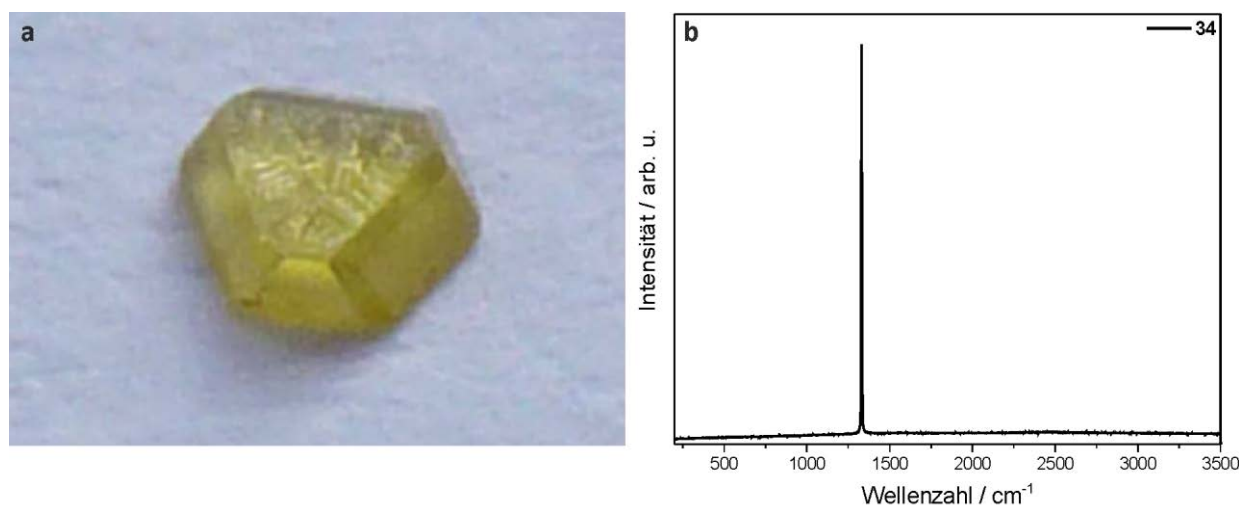
**Abb. 40:** Teilchengrößenverteilung nach der durch BASD-Vermahlung dargestellten Diamantpartikel **32** nach der Säureoxidation, nach der Luftoxidation und Ultraschallbehandlung **33**, sowie die Fraktion mit den kleinsten, luftoxidierten Teilchen **33 (ii)** und nach der Vibrationsmühlenvermahlung **31** zum Vergleich.

Leider konnten nach der Luftoxidation keine stabilen Kolloide mehr erhalten werden. Auch durch Ultraschallbehandlung (0.5 h, output = 1) war es nicht möglich, die gebildeten Aggregate aufzubrechen. Die kolloidale Instabilität war besonders bei der Zentrifugation während der Aufarbeitung sichtbar, da sich die Partikel nicht abzentrifugieren ließen, sondern sich an den Wänden der Zentrifugegefäße abschieden. Auch der Wechsel des Lösemittels auf pH8-Wasser konnte das Problem nicht vollständig beheben. So waren auch die kleinsten isolierten Partikel mit 54 nm - 164 nm weit oberhalb der gewünschten Größe von 20 nm. Die Ursache für diese kolloidale Instabilität ist völlig unklar.

## 3.2 VERMAHLUNG VON STICKSTOFF-DOTIERTEM, EINKRISTALINEM DIAMANT

### 3.2.1 Darstellung von Diamant-Nanopartikeln **36** aus einkristallinem Diamant **34** mit dem BASD-Verfahren und Diamantpartikeln als Mahlkörper.

Der einkristalline Diamant **34** wurde in Form von 1.8 mm großen Kristallen von Prof. F. Jelezko (Universität Ulm) erhalten. Die gelbe Farbe rührt daher, dass Stickstoffeinlagerungen u. a. als N3 und N2-Farbzentren im Diamantgitter vorliegen.<sup>[140]</sup> Daher wird im Raman-Spektrum (**Abb. 41b**) keine Fluoreszenz beobachtet. In diesem ist lediglich ein scharfer Diamant-Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, was für eine hohe Güte und Reinheit des Diamanten **34** spricht.



**Abb. 41:** a Foto und b: Raman-Spektrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) des 2 mm großen, gelben Diamant-Einkristalls **34**.

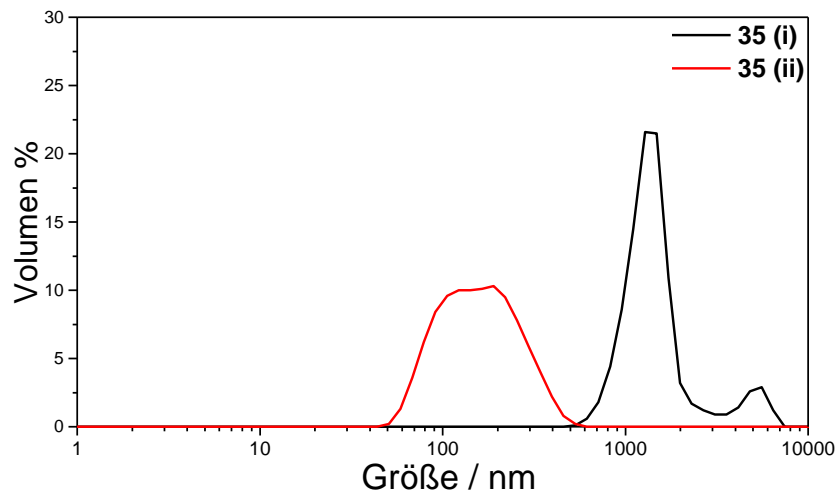
Um Nanopartikel aus dem Diamanten **34** zu erhalten, wurde eine abermals abgewandelte Form des BASD-Verfahrens getestet. Da dessen bisherige Varianten keine Nanodiamantpartikel im Bereich von 20 nm liefern konnten und insbesondere die Verwendung der  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkörper zu erheblichen, nicht abtrennbaren Verunreinigungen der Probe geführt haben, diente im folgenden Experiment der Diamant **34** selbst als Mahlkörper.

Der erste Schritt bestand in der groben Vermahlung der Einkristalle **34** mit der Vibrationsmühle. So sollten zwei Fraktionen mit unterschiedlichen Teilchengrößen gewonnen werden: mikrometergroße Diamantteilchen **35 (i)** und eine Fraktion mit möglichst kleinen Partikeln **35 (ii)**. Fraktion **35 (i)** sollte als Mahlkörper dienen und die Diamant-Partikel aus Fraktion **35 (ii)** durch Ultraschall-induzierte Stöße weiter verkleinern.

### 3.2.1.1 Vermahlung von einkristallinem Diamant **34** mittels Vibrationsmühle

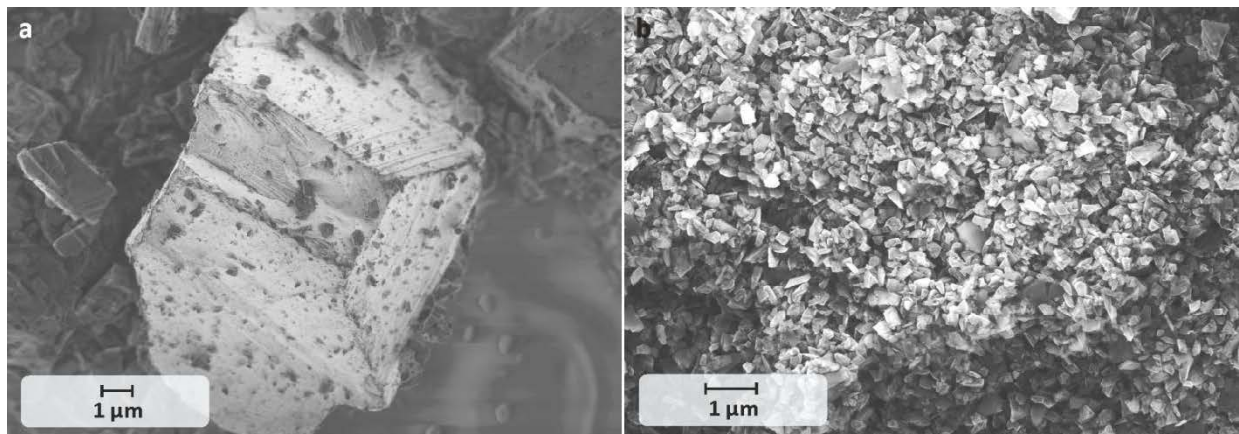
Zur Darstellung der beiden Partikelfraktionen **35 (i)** und **35 (ii)** wurden der Diamant **34** mit der Vibrationsmühle und 5 mm Mahlkörpern aus gehärtetem Stahl in Wasser vermahlen. Der Mahlfortschritt wurde in Abständen von 15 min kontrolliert. Nach insgesamt 1 h Mahldauer wurden die zerkleinerten Teilchen als Kolloid mit einer Pipette entfernt und die übrigen, groben, gelben Kristallfragmente, welche noch mit bloßem Auge erkennbar waren, nochmals 1 h vermahlen. Anschließend wurde das gesamte Mahlgut aus dem Becher gespült und mit den bereits entfernten Partikeln vereinigt. Die Entfernung des Eisenabriebs erfolgte durch Behandlung mit siedender, konz. Salzsäure gefolgt von konz. Schwefelsäure bei 165 °C. Nachdem die Probe mit Wasser neutral gewaschen wurde, wurde Fraktion **35 (ii)**, welche die kleinsten, Partikel enthielt, durch langsame Zentrifugation (2 min bei 4000 rpm) als Überstand gewonnen. Die großen Teilchen im Zentrifugationsrückstand bildeten Frak-

tion **35 (i)** und wurden nach Waschen mit Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im Ofen bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Fraktion **35 (ii)** wurde ohne Trocknung als Kolloid weiter in 3.2.1.2 umgesetzt.



**Abb. 42:** Teilchengrößenverteilung von Fraktion **35 (i)** und **35 (ii)** nach Vibrationsmühlenvermahlung und Teilchengrößenseparation in Wasser.

Durch SEM-Aufnahmen konnten die DLS-Ergebnisse bestätigt werden:

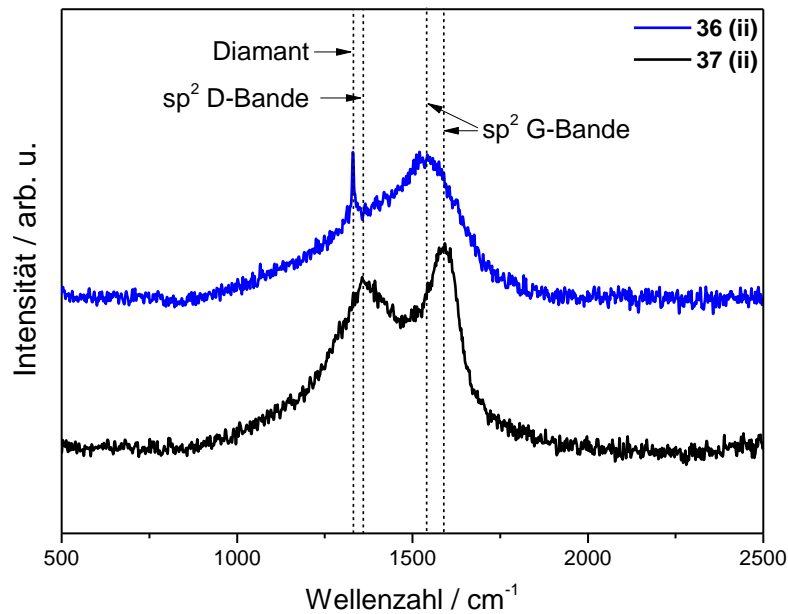


**Abb. 43** a: SEM-Bild der Fraktion **35 (i)**; b: SEM-Bild der Fraktion **35 (ii)**.

### 3.2.1.2 BASD-Vermahlung des gemahlene Diamanten **35**

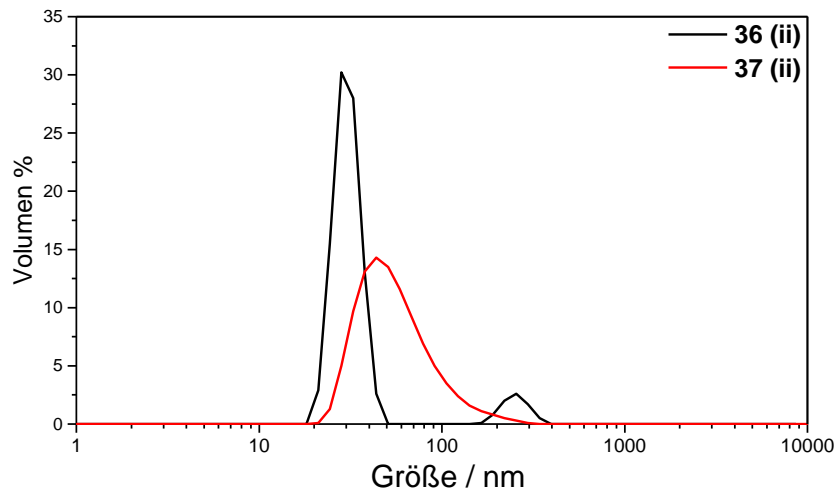
Zur weiteren Verkleinerung der Teilchen wurden zu 4 ml kolloidaler Lösung von Fraktion **35 (ii)** 1.26 g Diamantpulver **35 (i)** gegeben, welche als Mahlkörper fungieren sollten. Unter Wasserbadkühlung wurde die Mischung 6 h am Ultraschallhorn bei hoher Leistung (Stufe 5.5) unter Verwendung der 5 mm Mikrospitze behandelt. Anschließend wurde der gesamte Inhalt des Ultraschallgefäßes abzentrifugiert und zunächst mit konz. Salzsäure und anschließend mit konz. Schwefelsäure behandelt. Die Mischung wurde mit Wasser neutral gewaschen und anschließend die kleinsten erhaltenen Teilchen durch Zentrifugation (20 min bei 25000 rpm) abgetrennt. Es wurde ein klares braunes Kolloid erhalten. Die Teilchengrößenmessung mittels DLS ergab das Vorliegen sehr kleiner Teilchen **36 (ii)** im

Überstand mit einer Größe zwischen 20 nm und 50 nm. Allerdings war im Raman-Spektrum von Fraktion **36 (ii)** kein Diamant-Peak, sondern lediglich D-Bande ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) und G-Bande ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ) von amorphem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff sichtbar. Deshalb wurde der gesammelte Überstand abzentrifugiert (30 min 52000 rpm) durch Nitriersäurebehandlung ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  säureoxidiert.



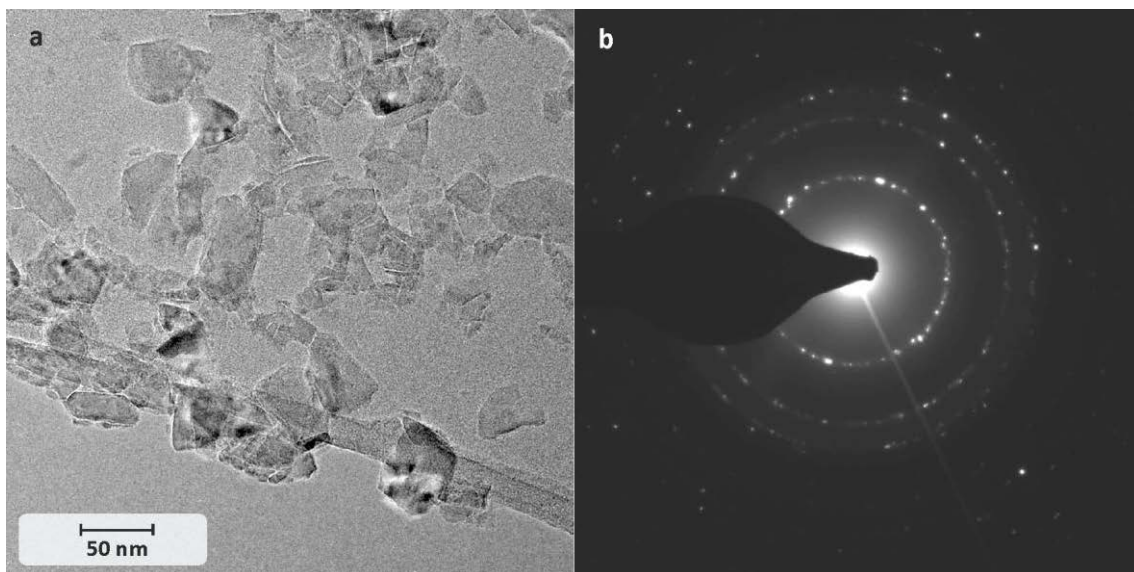
**Abb. 44:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ ) der vermahlenden Diamantpartikel vor **36 (ii)** und nach der Säureoxidation **37 (ii)**.

In der Probe nach der Säureoxidation **37 (ii)** war der Diamantpeak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  sowie die G-Bande von oberflächengebundenem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff bei  $1540\text{ cm}^{-1}$  deutlich erkennbar. Die Nitriersäurebehandlung hat offensichtlich nicht ausgereicht um den  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff vollständig zu entfernen. Betrachtet man die Teilchengrößenverteilung in **Abb. 45** ist jedoch eine signifikante Vergrößerung der Partikel erkennbar.



**Abb. 45:** Teilchengrößenverteilung der kleinsten isolierten Partikel nach der BASD-Vermahlung vor der Säureoxidation **36 (ii)** und nach der Säureoxidation **37 (ii)** in Wasser.

In TEM-Aufnahmen der Probe **37 (ii)** konnten ebenfalls stark facettierte Partikel mit einer Größe von 50 nm und darunter detektiert werden.

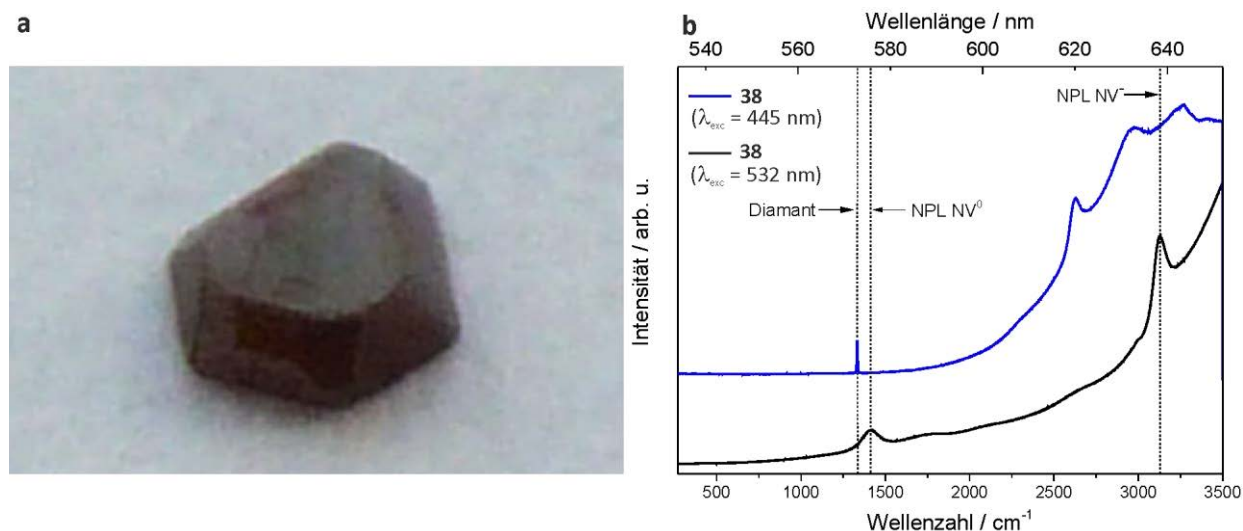


**Abb. 46** a: TEM-Bild und b: Beugungsmuster der oxidierten Diamantpartikel **37 (ii)**.

### 3.2.2 Darstellung von stark fluoreszierenden Diamant-Nanopartikeln aus bestrahltem, einkristallinem Diamant **38**

Der violette, einkristalline Diamant **38** wurde ebenfalls von Prof. F. Jelezko (Universität Ulm) zur Verfügung gestellt. Durch intensitätsschwache Elektronenbestrahlung und anschließendes Erhitzen der gelben Diamant-Einkristalle **33** wurde der Stickstoff, welcher in gelbem Diamant meist als N3- und N2-Farbzentren vorliegt, in NV-Zentren umgewandelt. Werden diese, wie in **Abb. 47b** gezeigt, mit einer Wellenlänge von 532 nm angeregt, zeigen sie intensive Fluoreszenz mit den charakteristischen Null-

phononenlinien des neutralen  $NV^0$ -Zentrums bei 575 nm und des negativ geladenen  $NV^-$ -Zentrum bei 638 nm. Aufgrund der hohen Intensität der Fluoreszenz, ist der Raman-Peak bei  $1332\text{ cm}^{-1}$  nur bei Anregung mit 445 nm Wellenlänge sichtbar. Das  $NV^-/NV^0$ -Verhältnis des einkristallinen Diamanten beträgt 2.28, was bedeutet, dass die NV-Zentren überwiegend als negativ geladene  $NV^-$ -Zentren vorliegen.



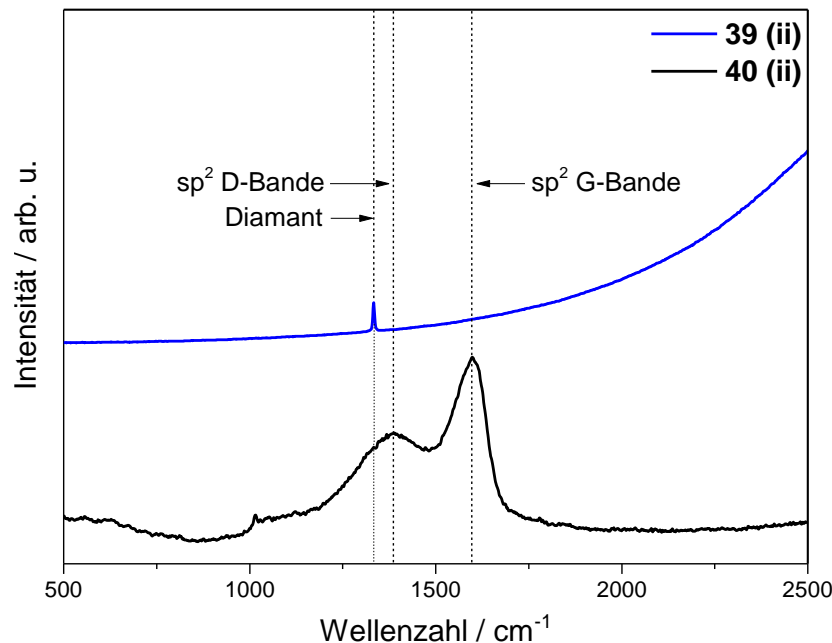
**Abb. 47:** a: Foto und b: Raman-Spektren des 2 mm großen, bestrahlten, einkristallinen Diamanten **38** bei 532 nm bzw. 445 nm Anregungswellenlänge.

### 3.2.2.1 Siebenstufen-Vermahlung des einkristallinen Diamanten **38**

Da die BASD-Variante aus Kapitel 3.2.1.2 prinzipiell geeignet schien, um kleine Diamant-Partikel zu erzeugen, wurde im folgenden Abschnitt versucht, dieses Verfahren auch auf den bestrahlten Diamant-Einkristall **38** zu übertragen. Hierzu schien es zweckdienlich, zunächst ein möglichst hochkonzentriertes Kolloid aus kleinen Teilchen durch Vibrationsmühlen-Vermahlung darzustellen. Durch Behandlung dieses Kolloids mit den zuvor zentrifugativ abgetrennten und getrockneten großen Partikeln mit Ultraschall sollte eine weitere Teilchengrößenverringering erreicht werden.

Die Vermahlung wurde wie folgt durchgeführt: 1.50 g der violetten Diamant-Einkristalle **38** wurden 6 h mit der Vibrationsmühle vermahlen. Das Mahlgut wurde anschließend 10 h in Salzsäure unter Rückfluss und anschließend und in konz. Schwefelsäure bei  $180\text{ °C}$  über Nacht gerührt um Metallverunreinigungen zu entfernen. Nach Abkühlen wurde die Diamantsuspension durch Waschen mit Wasser gereinigt. Bei der Zentrifugation (15 min, 15000 rpm) wurden kleine Partikel **39 (ii)** in Form von bräunlichen, stabilen Überständen erhalten. Diese wurden gesammelt und mittels Dialyse gereinigt. Die zentrifugativ abgetrennten großen Diamantpartikel wurden weiter mit Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und bei  $80\text{ °C}$  im Ofen getrocknet.

Dieses Verfahren des Mahlens und der Abtrennung der Überstände wurde insgesamt sechs Mal durchgeführt. Anschließend wurden die vereinigten Überstände **39 (ii)** eingengt und durch DLS und Raman-Spektroskopie näher untersucht.

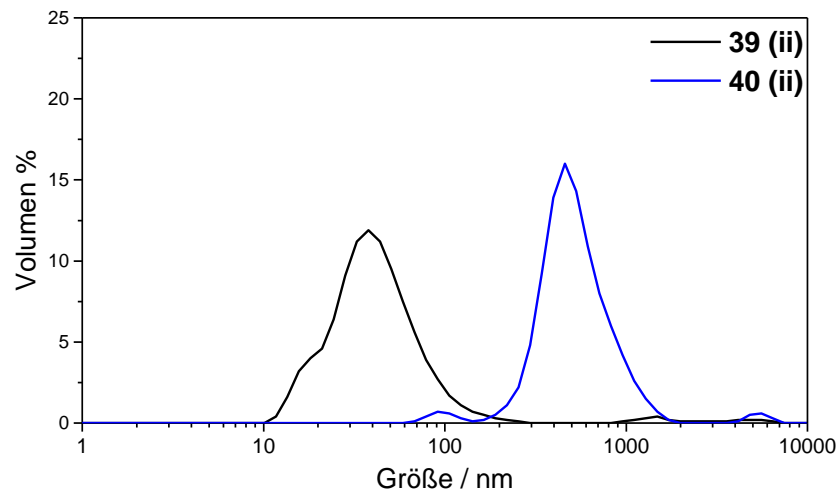


**Abb. 48:** Raman-Spektren der vereinigten Überstände ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ) nach sechsfachem Vermahlen vor der Oxidation **39 (ii)** und nach der Oxidation **40 (ii)**.

Da mittels Raman-Spektroskopie kein Diamant-Signal mehr in Fraktion **39 (ii)** detektiert werden konnte, wurde das Kolloid durch Zugabe von Aceton destabilisiert, abzentrifugiert, bei 75 °C getrocknet und einer Luftoxidation unterzogen. Da lediglich 3 mg braunes Pulver erhalten wurde, konnte die Luftoxidation in der TGA durchgeführt werden. Auf diese Weise war es auch möglich, den Massenverlust temperaturabhängig zu verfolgen.

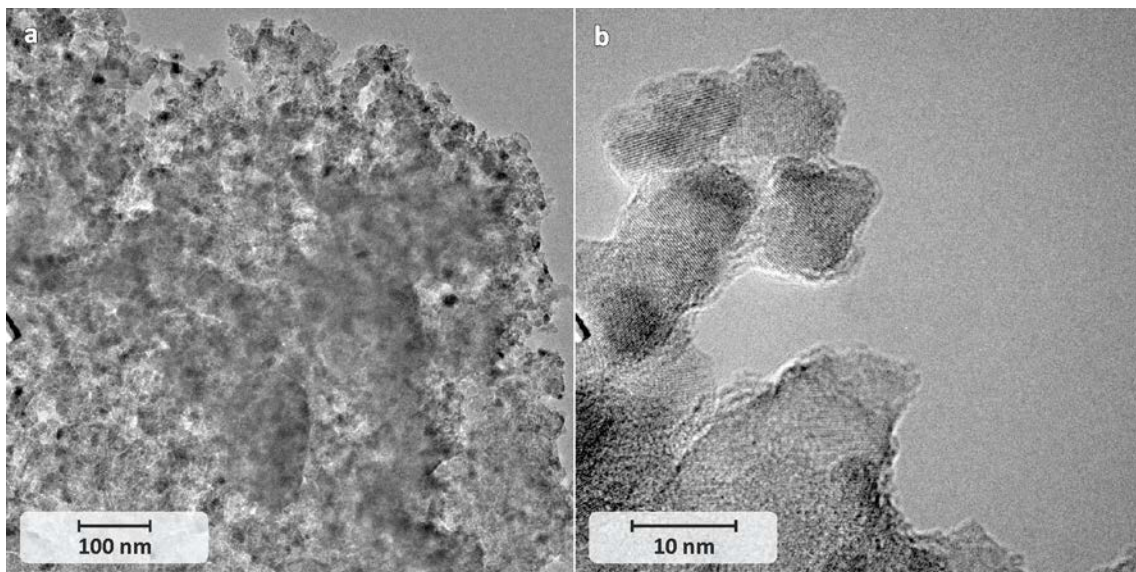
Die Probe **39 (ii)** wurde mit einer Heizrate von 100 K min<sup>-1</sup> auf 550 °C bei Atmosphärendruck erhitzt. Diese Temperatur wurde 2.5 h gehalten, ehe rasch auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die anschließende Raman-spektroskopische Untersuchung belegte den Erfolg der Luftoxidation (siehe **Abb. 48**). Während vor der Oxidation G- und D-Bande des sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffs sichtbar sind, ist danach lediglich ein scharfer Diamant-Peak bei 1332 cm<sup>-1</sup> im Raman-Spektrum von **40 (ii)** zu detektieren. Das weiße Diamant-Pulver wurde anschließend unter Ultraschallbehandlung in Wasser dispergiert. Wie in **Abb. 49** zu sehen ist, liegen die Diamant-Partikel fast ausschließlich als Agglomerate vor, welche auch durch Ultraschallbehandlung nicht aufgebrochen werden konnten. Allerdings war der gemessene Massenverlust sehr hoch. Von eingesetzten 3 mg konnten lediglich 0.15 mg zurück gewonnen werden.





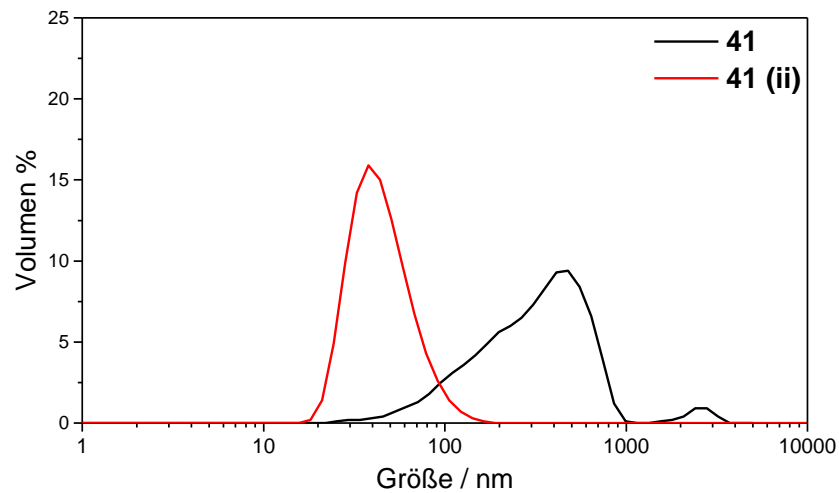
**Abb. 49:** Teilchengrößenverteilung vor der Luftoxidation **39 (ii)** und nach der Luftoxidation **40 (ii)**.

Aus den Beobachtungen in Kapitel 3.1.3 und 3.2 wird klar, dass eine oxidative Behandlung nach jeder Art von Vermahlung zwingend notwendig ist. Ohne eine solche können zwar kleine Partikel erhalten werden, allerdings bestehen diese überwiegend aus amorphem Kohlenstoff. Eine luftoxidative Entfernung von  $sp^2$ -Kohlenstoff birgt jedoch auch immer die Gefahr der Agglomeration der Diamantpartikel, wie die TEM-Bilder (**Abb. 50**) zeigen.



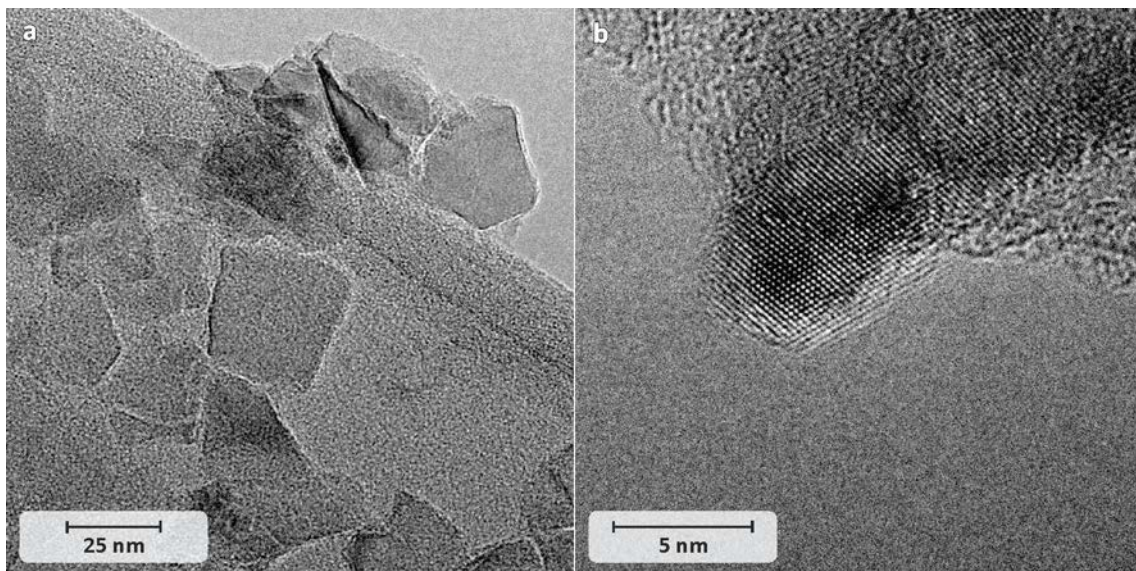
**Abb. 50** a und b: TEM-Bilder der luftoxidierten Nanodiamantpartikel **40 (ii)** bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Um das Problem der Agglomeration zu umgehen, wurde ein siebter, sechsständiger Vermahlungsschritt der bestrahlten Einkristalle **38** durchgeführt. Anschließend wurde jedoch die gesamte Probe mit oxidierender Nitriersäure ( $H_2SO_4/HNO_3$  10:1) behandelt.

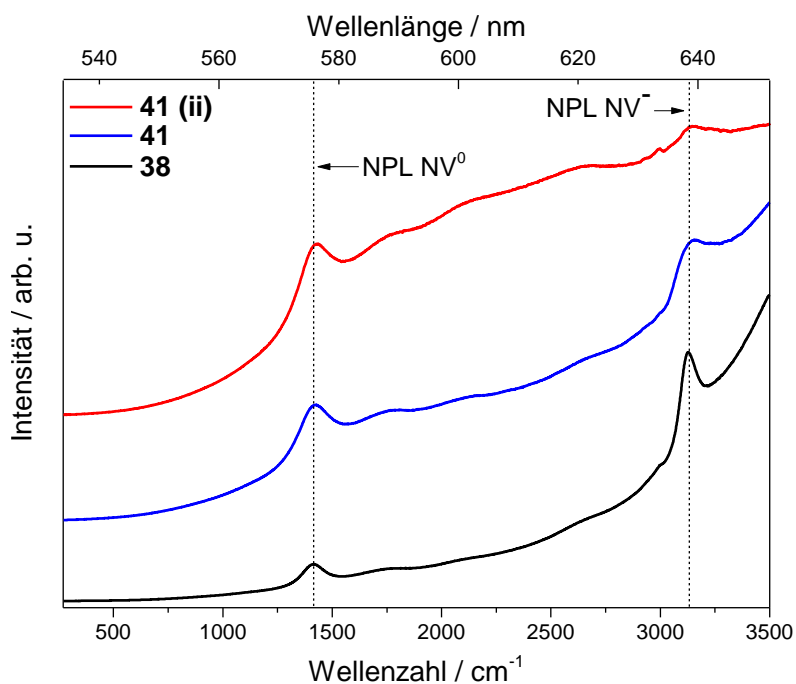


**Abb. 51:** Teilchengrößenverteilung nach siebenstufiger Vibrationsmühlenvermahlung des bestrahlten Einkristalls **38** nach der Säureoxidation **41** sowie die kleinsten, isolierten Partikel **41 (ii)**.

Die DLS-Messung (**Abb. 51**) zeigt eine breite Verteilung der Teilchengrößen zwischen 40 nm und 950 nm. Das Maximum der Verteilungskurve ist bei circa 470 nm zu finden. Durch Zentrifugation (5 min bei 13000 rpm) konnten Partikel zwischen 18 nm und 120 nm isoliert werden. Die Raman-Spektren sowohl der gesamten Probe nach der Vermahlung **41**, als auch der Fraktion mit den kleinsten Teilchen **41 (ii)**, sind in **Abb. 54** dargestellt. Die Partikelgrößen können durch TEM-Aufnahmen bestätigt werden (**Abb. 52**). Vereinzelt können sehr kleine Partikel mit einer Größe von 5 nm gefunden werden.

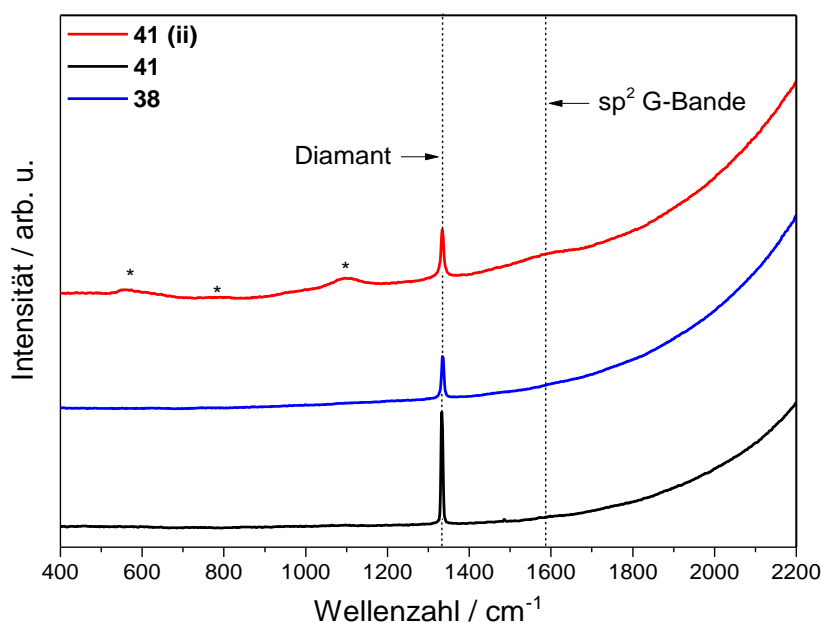


**Abb. 52** a und b: TEM-Bilder der luftoxidierten Diamantpartikel **41 (ii)** bei unterschiedlicher Vergrößerung.



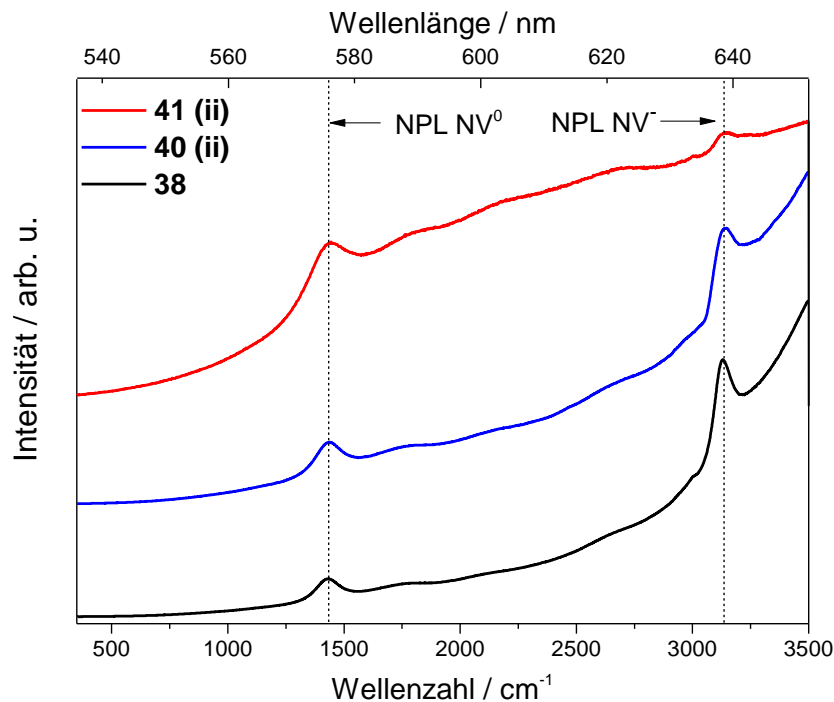
**Abb. 53:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) des unvermahlenden Einkristalls **38**, nach siebenfacher Vibrationsmühlenvermahlung **41**, sowie der Fraktion der kleinsten isolierten Teilchen **41 (ii)**.

Die Säureoxidation konnte die Fluoreszenz der Probe wieder herstellen. Allerdings liegen die NV-Zentren in einem niedrigen NV/NV<sup>0</sup>-Verhältnis von lediglich 0.83 (**41**) bzw. 0.33 (**41 (ii)**) vor. Dies kann daran liegen, dass die Säureoxidation den auf der Diamantoberfläche fest gebundenen sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff nicht vollständig entfernen konnte. Um dies zu überprüfen, wurden Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ) gemessen, wo die Fluoreszenz der NV-Zentren nicht angeregt werden kann. Bei ca. 1580 cm<sup>-1</sup> ist eine schwach ausgeprägte G-Bande von graphitischem Kohlenstoff erkennbar.



**Abb. 54:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ) des unvermahlenden Einkristalls **38** sowie nach siebenfacher Vibrationsmühlenvermahlung **41** bzw. der Fraktion der kleinsten isolierten Teilchen **41 (ii)**.

Vergleicht man die Fluoreszenzeigenschaften der luftoxidierten Partikel **40 (ii)** mit den säureoxidierten Partikeln **41 (ii)** direkt, treten die Intensitätsunterschiede der Nullphononenlinien noch deutlicher hervor.



**Abb. 55:** Vergleich der Photolumineszenz des bestrahlten Einkristalls **38**, der kleinsten luftoxidierten Partikel **40 (ii)** und den kleinsten säureoxidierten Diamantpartikel **41 (ii)**.

Die Ursache für die unterschiedlichen  $NV^0/NV^-$ -Verhältnisse liegt wahrscheinlich, wie bereits erwähnt, im unterschiedlichen  $sp^2$ -Kohlenstoffgehalt der Diamantoberfläche. Während im Raman-Spektrum der säureoxidierten Partikel (**Abb. 54**) noch eine G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  sichtbar ist, ist die Oberfläche der säureoxidierten Diamantteilchen **40 (ii)** graphitfrei (**Abb. 48**).

Die ursprünglich geplante BASD-Vermahlung mit großen Diamantpartikeln als Mahlkörper wurde aus Mangel an Material nicht mehr durchgeführt. Stattdessen wurden neue Einkristalle mit der Planetenmühle vermahlen, was schon bei der Vermahlung des polykristallinen Diamantfilms **17** gute Ergebnisse lieferte.

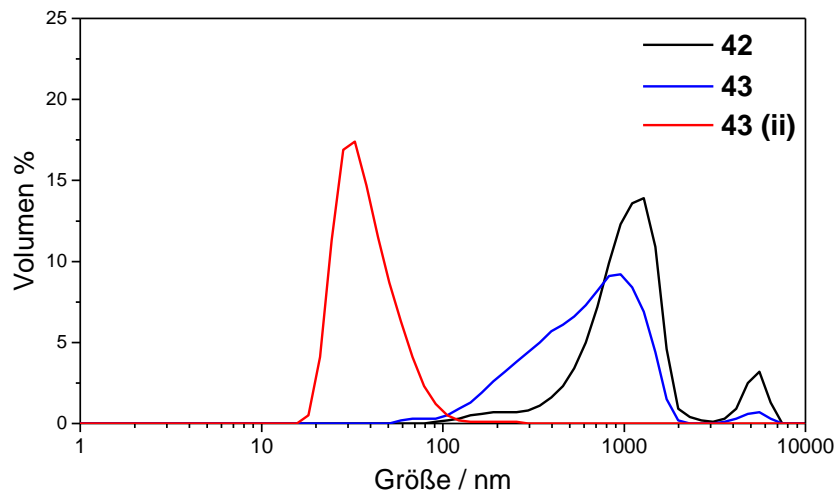
### 3.2.2.2 Vermahlung des bestrahlten, einkristallinen Diamanten **38** mittels Planetenmühle

Da die Methode aus Kapitel 3.2.2.1, der Siebenstufenvermahlung mit der Vibrationsmühle äußerst zeitintensiv und mit hohem Materialverlust einher geht, sollte in diesem Abschnitt die Möglichkeit der Planetenmühlenvermahlung untersucht werden.

Im Wesentlichen entsprach das Vorgehen hierbei dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen. Allerdings wurden als Mahlkörper 1 mm Kugeln aus dem gleichen Stahl verwendet, aus dem die 3 mm bzw.

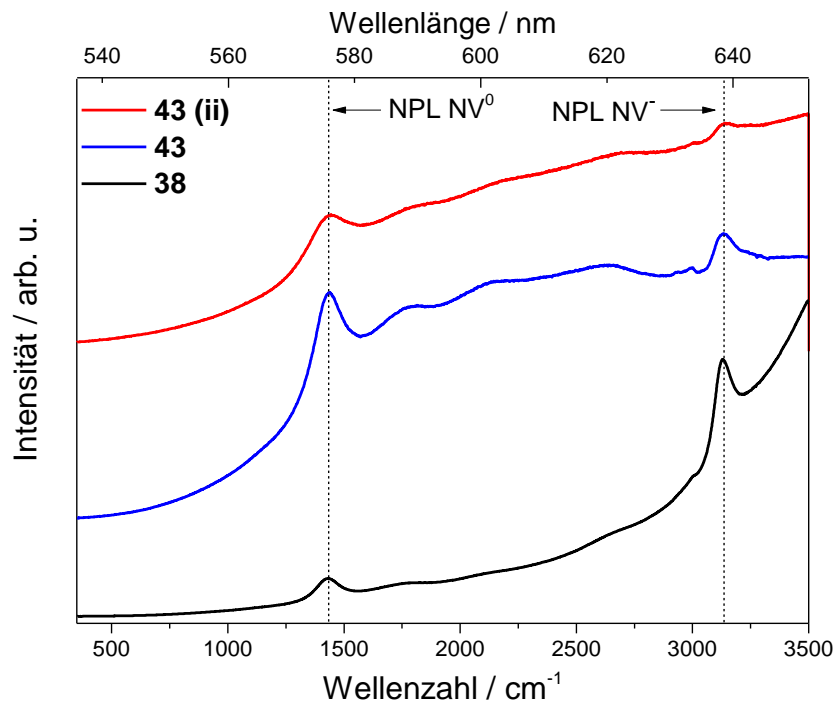
5 mm Kugeln bestehen, welche auch bei der Vermahlung mit der Vibrationsmühle zum Einsatz kamen. Der entstehende Abrieb ist wesentlich leichter aufzulösen, als der des Stahlsands.

Der erste Schritt bestand in der Vorvermahlung der violetten Einkristalle mit der Vibrationsmühle (Mahldauer 5 h, 5 mm-Mahlkörper). Nach beendeter Vermahlung wurde der Diamant durch Behandlung mit Salzsäure, gefolgt von Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) von Metallabrieb und amorphem Kohlenstoff befreit. Daran schlossen sich Waschzyklen mit Wasser, Aceton und schließlich  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an, ehe der vorgemahlene Diamant bei 75 °C getrocknet wurde.



**Abb. 56:** Teilchengrößen nach Vibrationsmühlenvermahlung **42** und nach der Planetenmühlenvermahlung **43** bzw. der kleinsten, isolierten Partikel **43 (ii)**.

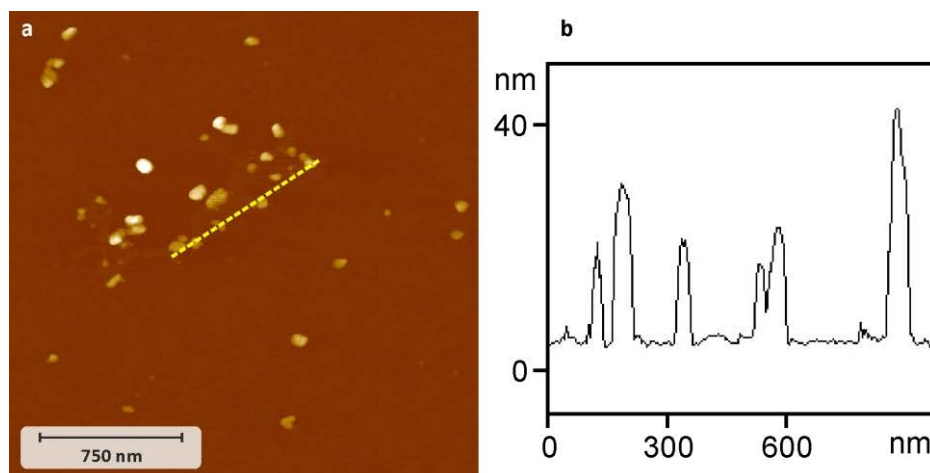
Darauf folgte die Planetenmühlenvermahlung mit den erwähnten 1 mm Kugeln als Mahlkörper. Die Vermahlung wurde nach 3 h Mahldauer abgebrochen, da hohe Druckentwicklung das Mahlgut durch das Sicherungsventil des Mahlkörpers gedrückt hatte. Nachdem die Mahlkörper magnetisch abgetrennt wurden, folgte die Aufreinigung durch Behandlung der schwarzen Suspension mit konz. Salzsäure, gefolgt von Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1). Nach Waschen mit Wasser wurde die Teilchengröße bestimmt (**Abb. 56**). Die Vermahlung mit der Planetenmühle konnte vor allem die Ausbeute an Partikeln zwischen 100 nm und 700 nm erhöhen. Durch Zentrifugation (5 min bei 10000 rpm) wurden die kleinsten gebildeten Partikel abgetrennt. Anschließend wurden die Fluoreszenzeigenschaften durch Raman-Spektroskopie überprüft. ). Durch die hohe Intensität des Fluoreszenzlichtes wurde das Raman-Signal des Diamanten überdeckt.



**Abb. 57:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) des unvermahlene Einkristalls **38** sowie nach siebenfacher Vibrationsmühlenvermahlung **43** bzw. der Fraktion der kleinsten isolierten Teilchen **43 (ii)**.

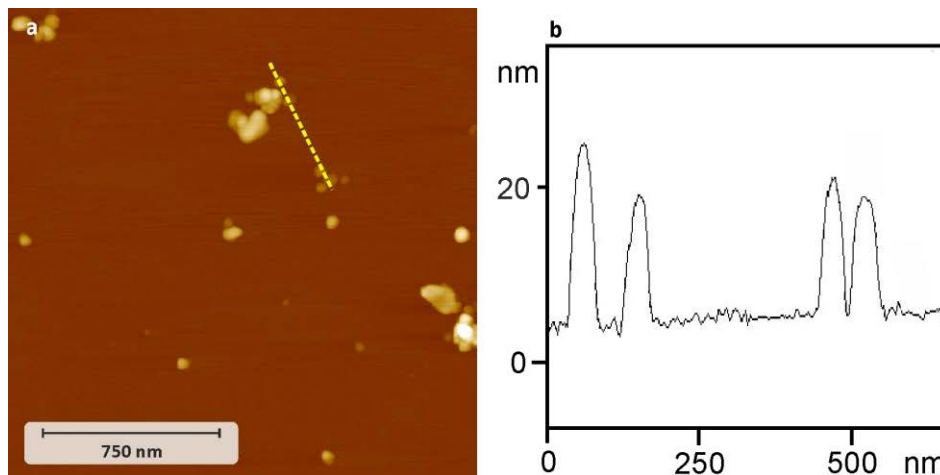
Die Raman-Spektren gleichen denen mittels Vibrationsmühle vermahlene Partikel **41** (**Abb. 53**). Die  $\text{NV}^-/\text{NV}^0$ -Verhältnisse betragen 0.32 (**43**) bzw. 0.33 (**43 (ii)**). Um die Fluoreszenzeigenschaften, vor allem eine höhere Zahl von NV-Zentren in  $\text{NV}^-$  umzuwandeln wurde die Partikel luftoxidiert.

Um eine Agglomeration der Teilchen wie bei Versuch **40** zu vermeiden wurden die Partikel zunächst auf einen Siliziumwafer gespincoated um sie immobilisiert zu oxidieren. Des Weiteren kann so der Einfluss der Luftoxidation auf die Teilchengröße untersucht werden. Die Partikel wurden vor- und nach dem Spincoaten mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) von Dr. Vladimir Stepanenko vermessen.



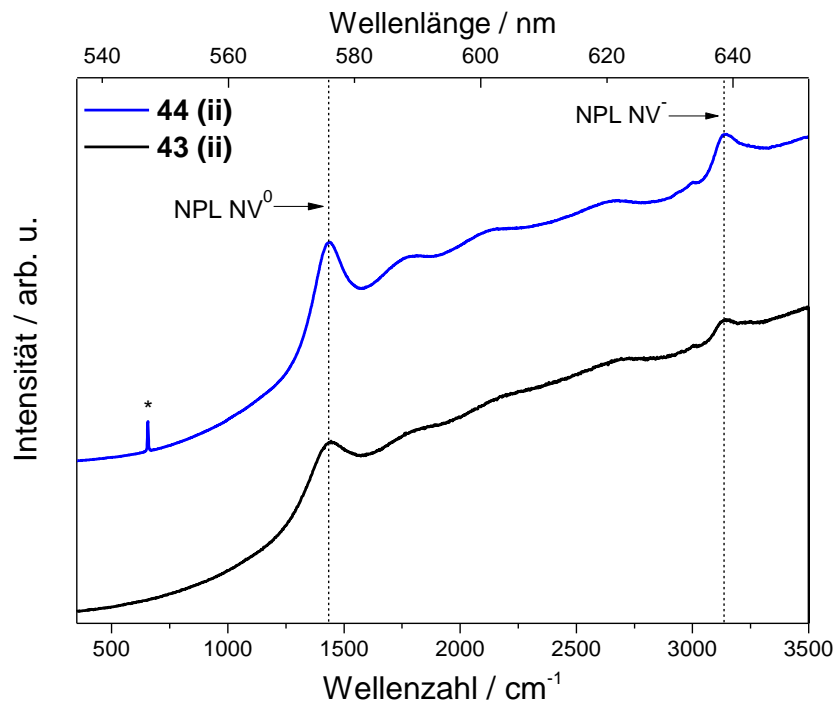
**Abb. 58** **a:** AFM-Aufnahme der Partikel **43 (ii)** nach Spincoating auf einem Silizium-Wafer vor der Luftoxidation; **b:** Höhenprofil entlang der gestrichelten, gelben Linie in **Abb. 58a**.

Die mittels AFM-ermittelten Größen lagen im Rahmen der mittels DLS gemessenen Partikelgrößen zwischen 20 nm und 40 nm. Anschließend wurde der Siliziumträger auf welchem die Diamantpartikel **43 (ii)** immobilisiert waren, für 2.5 h auf 550 °C unter Atmosphärendruck erhitzt und nach Abkühlen erneut die Teilchengröße durch AFM ermittelt. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, die exakt selbe Stelle wieder zu finden.



**Abb. 59** a: AFM-Aufnahme der Partikel **43 (ii)** nach Spincoating auf einem Silizium-Wafer nach der Luftoxidation; b: Höhenprofil entlang der gestrichelten, gelben Linie in **Abb. 59a**.

Die vermessenen Teilchen besitzen eine Größe von etwa 20 nm, sind also deutlich kleiner als vor der Luftoxidation. Untersuchungen von Rabeau *et al.*<sup>[141]</sup> zeigen, dass Diamantpartikel durch Luftoxidation bei 550 °C um ungefähr  $4 \text{ nm h}^{-1}$  an Größe verlieren. Bei 2.5 h beträgt der Größenverlust circa 10 nm. Dieser Wert stimmt in etwa mit den gemessenen Werten überein. Anschließend wurden die Fluoreszenzeigenschaften durch Raman-Spektroskopie überprüft.



**Abb. 60:** Raman-Spektren der säureoxidierten Partikel **43 (ii)** auf Glas vor der Luftoxidation sowie der luftoxidierten Diamantpartikel **44 (ii)** auf Silizium.

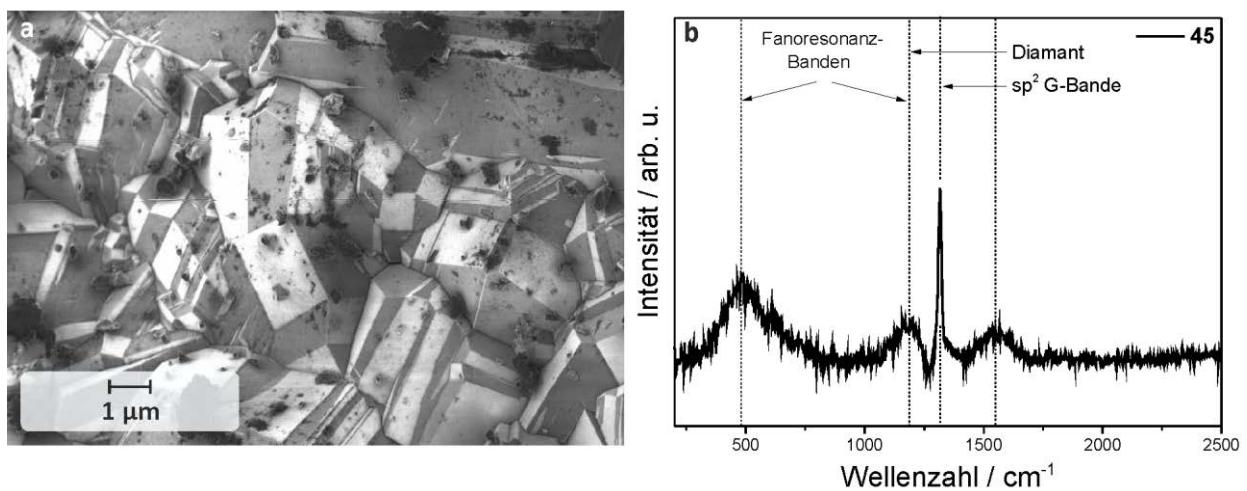
Durch die Luftoxidation konnte neben der Teilchengrößenreduktion ebenfalls eine leichte Erhöhung des  $NV^0/NV^-$ -Verhältnisses auf 0.36 erreicht werden.



### 3.3 DARSTELLUNG VON BOR-DOTIERTEN DIAMANTNANOPARTIKELN

Nanodiamant-Partikel mit Bor-Dotierung sind von hohem wissenschaftlichem Interesse. So sind eine Vielzahl von Anwendungen vorstellbar, wie der Einsatz der Bor-dotierten Diamantpartikel als Impfkern für die Synthese vollständig Bor-dotierter Diamantfilme ohne elektrisch-isolierende, undotierte Schicht,<sup>[115]</sup> aber auch die Verwendung als Ausgangsmaterial für halbleitende AFM-Spitzen sind denkbar.<sup>[142]</sup>

#### 3.3.1 Vermahlung eines mikrokristallinen, Bor-dotierten Diamantfilms 45

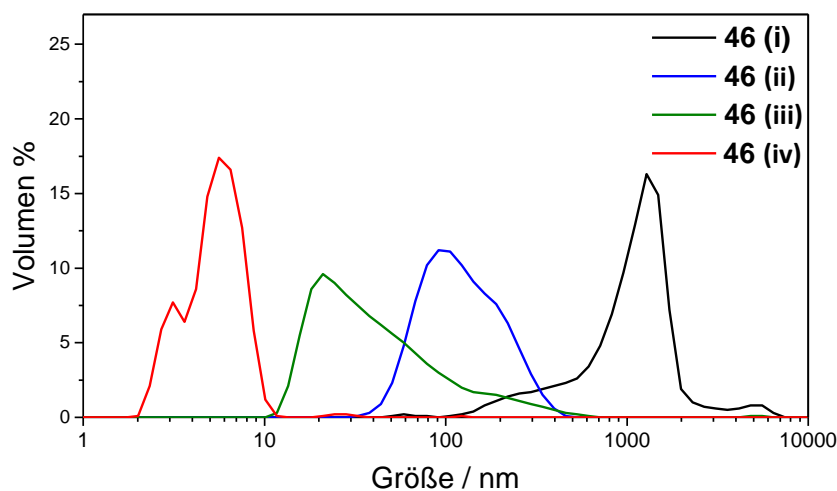


**Abb. 61:** a: SEM-Aufnahme und b: Raman-Spektrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ) des Diamantfilms **45**.

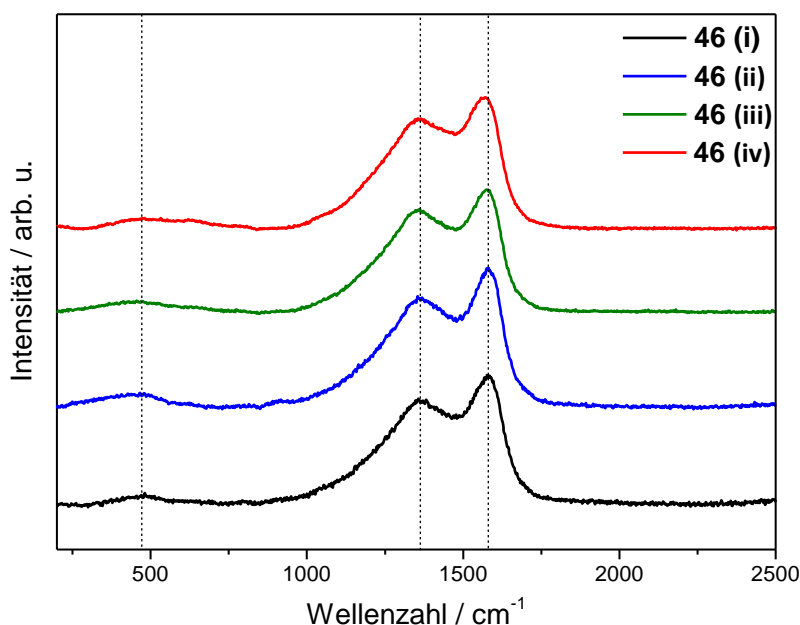
Die erste Methode zur Darstellung Bor-dotierter Nanopartikel bestand in der Vermahlung von mikrokristallinem Bor-dotiertem CVD-Diamanten. Der Diamantfilm **45** mit einer Bor-Konzentration von 5000 ppm wurde von Wiebke Janssen (Arbeitsgruppe von Prof. K. Haenen, Universität Hasselt, Belgien) zur Verfügung gestellt. Im SEM-Bild (**Abb. 61a**) sind Kristallitgrößen zwischen einem und zehn Mikrometern zu erkennen. Der Diamantfilm besaß eine Dicke von 30 µm und eine Gesamtmasse von 186 µg. Das Silizium-Substrat wurde bereits vom Hersteller durch Behandlung mit TMAH entfernt. Im Raman-Spektrum (**Abb. 61b**) sind deutliche Unterschiede zwischen reinem, bzw. Stickstoff-dotiertem Diamant und Bor-dotiertem Diamant erkennbar: Während erstere lediglich einen scharfen Peak bei 1332 cm⁻¹ aufweisen, sind im Raman-Spektrum von Bor-dotiertem Diamant (abgesehen vom sp²-Peak bei 1550 cm⁻¹) zwei zusätzliche, breite Banden bei 480 cm⁻¹ und 1185 cm⁻¹ sichtbar. Ebenfalls auffällig ist die Verbreiterung und Verschiebung des Diamant-Peaks auf 1317 cm⁻¹. Diese Effekte sind auf das Auftreten von Fanoresonanz zurückzuführen.<sup>[112]</sup> Diese beruht auf der Wechselwirkung zwischen diskreten Phononen und dem Kontinuum an energetisch niedrig liegenden elektrischen Zuständen, wenn durch hohe Bor-Dotierungsgrade von über  $2-3 \cdot 10^{20} \text{ B cm}^{-3}$  metallische Leitfähigkeit erreicht wird.<sup>[143-144]</sup> Die in Raman-Spektren sichtbare, breite Bande bei circa 500 cm⁻¹ kann Bor-Dimeren zugeordnet werden.<sup>[145]</sup>

Um Mahlverhalten des Bor-dotierten Diamantfilm zu testen, wurde die Vermahlung mit Hilfe der Vibrationsmühle durchgeführt. Um Schwefelkontamination zu vermeiden, wurde Wasser statt DMSO für die Nassvermahlung Wasser als Lösemittel verwendet. Als Mahlwerkzeug wurde ein 10 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl sowie Mahlkörper mit einem Durchmesser von 3 mm, ebenfalls aus gehärtetem Stahl, gewählt. Die Mahldauer betrug insgesamt 6 h. Zwischen den zweistündigen Mahlzyklen wurde die Mahlapparatur regelmäßig auf Wärme- und Druckentwicklung hin überprüft. Dabei wurde eine relativ starke Druckentwicklung festgestellt, die ein regelmäßiges Ablassen des Überdrucks zwischen den Mahlgängen notwendig machte. Die Druckentwicklung ist wahrscheinlich auf die Entwicklung von Wasserstoff zurück zu führen, welcher durch Reaktion feinsten Stahlpartikel mit Wasser entsteht.

Zur Aufreinigung wurde das Mahlgut zunächst halbkonzentrierter Salzsäure unter Rückfluss und anschließend mit konz. Schwefelsäure bei 165 °C gerührt. Anschließend wurde versucht, den gemahlten Diamanten **46** mit Wasser neutral zu waschen. Während des Waschens wurden allerdings bereits nach drei Waschzyklen bei 15-minütiger Zentrifugation bei 15000 rpm intensiv schwarz gefärbte, stabile Überstände erhalten. Die Waschzyklen mit Zentrifugation bei 15000 rpm wurden fortgesetzt bis pH = 6 erreicht wurde. Die stabilen Überstände (**46 (ii)**) wurden abgetrennt und mit Hilfe der Ultrazentrifuge mit 52000 rpm zentrifugiert. Da nach wie vor bräunlich gefärbte Überstände (**46 (iii)**) erhalten wurden, wurden diese abgetrennt und die Waschzyklen so oft wiederholt, bis nur noch schwach gefärbte Überstände erhalten wurden. Um diese noch weiter aufzutrennen wurden die vereinigten Überstände **46 (iii)** bei 100000 rpm zentrifugiert. Selbst dieser hohen Rotationsgeschwindigkeit war nicht ausreichend, um alle Partikel vollständig abzutrennen. Es wurden nochmals stabile Überstände erhalten (**46 (iv)**). Die Reinigung aller Fraktionen erfolgte getrennt voneinander mittels Dialyse. In **Abb. 62** sind die Partikelgrößenverteilungen der Fraktionen **46 (i) - (iv)** abgebildet:

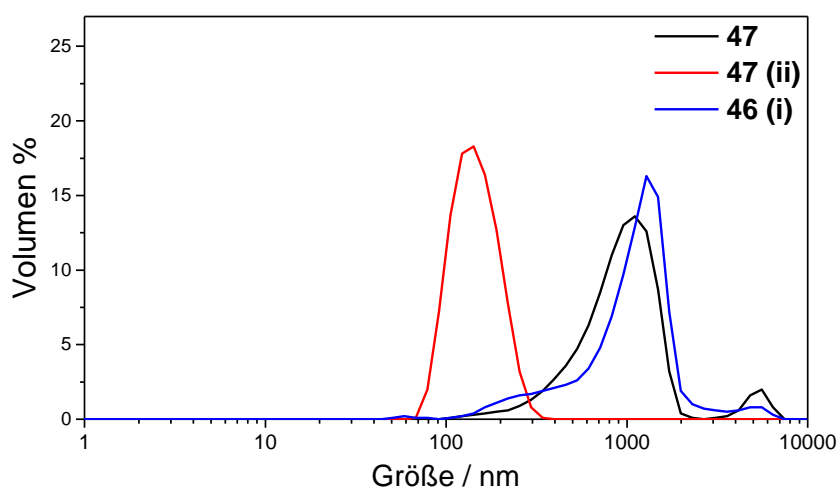


**Abb. 62:** Teilchengrößenverteilungen der bei unterschiedlichen Zentrifugationsgeschwindigkeiten isolierten Fraktionen **46 (i) - (iv)** in Wasser.



**Abb. 63:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) der bei unterschiedlichen Zentrifugationsgeschwindigkeiten isolierten Fraktionen **46 (i) - (iv)**.

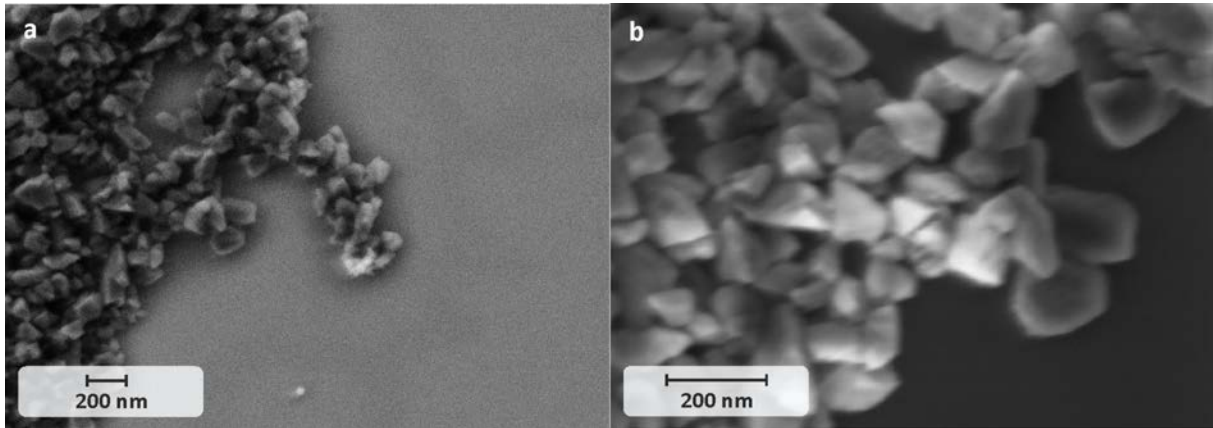
Die Raman-Spektren der Fraktionen **46 (i) - (iv)** werden allesamt von den Banden des  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffs dominiert. Lediglich im Spektrum von Fraktion **46 (i)**, in der sich die größten Teilchen befinden, war eine intensitätsschwache Schulter bei  $480 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, welche eine der beiden Banden Fano-resonanz-Banden darstellt. Der detektierte  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff wurde anschließend durch Säureoxidation entfernt. Dazu wurden die Kolloide aller vier Fraktionen **46 (i) - (iv)** durch Zugabe von Schwefelsäure destabilisiert, vereinigt und abzentrifugiert. Anschließend wurde der Feststoff in Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) bei  $165 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht gerührt. Es konnte beobachtet werden, wie sich die tief-schwarze Lösung im Zuge der Säureoxidation ins Dunkelblaue verfärbte. Die Aufreinigung erfolgte wieder durch Waschen mit Wasser bis zur pH-Neutralität.



**Abb. 64:** Teilchengrößenverteilungen der säureoxidierten Diamantpartikel **47** bzw. der kleinsten isolierten Fraktion **47 (ii)** und der größten Fraktion vor der Oxidation **46 (i)**.

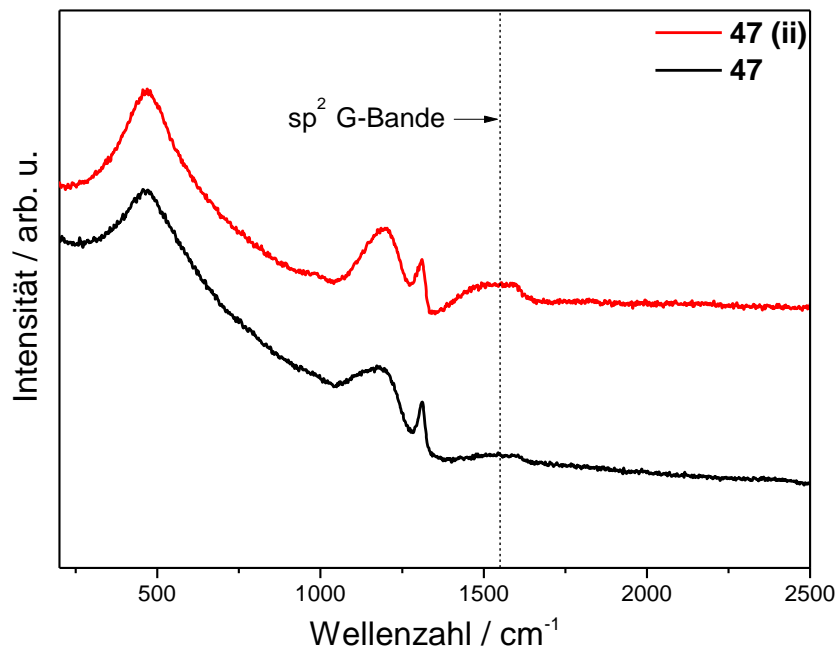
## Hauptteil

Die kleinsten Teilchen, die durch 3 min Zentrifugation bei 3000 rpm isoliert werden konnten, besitzen eine Teilchengröße zwischen 80 nm und 250 nm, sind also deutlich größer, als die kleinsten Partikel vor der Oxidation. Um zu überprüfen, ob die Diamantpartikel **47 (ii)** Einzelpartikel, oder Agglomerate aus kleineren Teilchen darstellen, wurden SEM-Bilder aufgenommen. Diese zeigen das Vorliegen von Einzelpartikeln.



**Abb. 65** a und b: SEM-Bilder der Bor-dotierten Diamantpartikel **47 (ii)**.

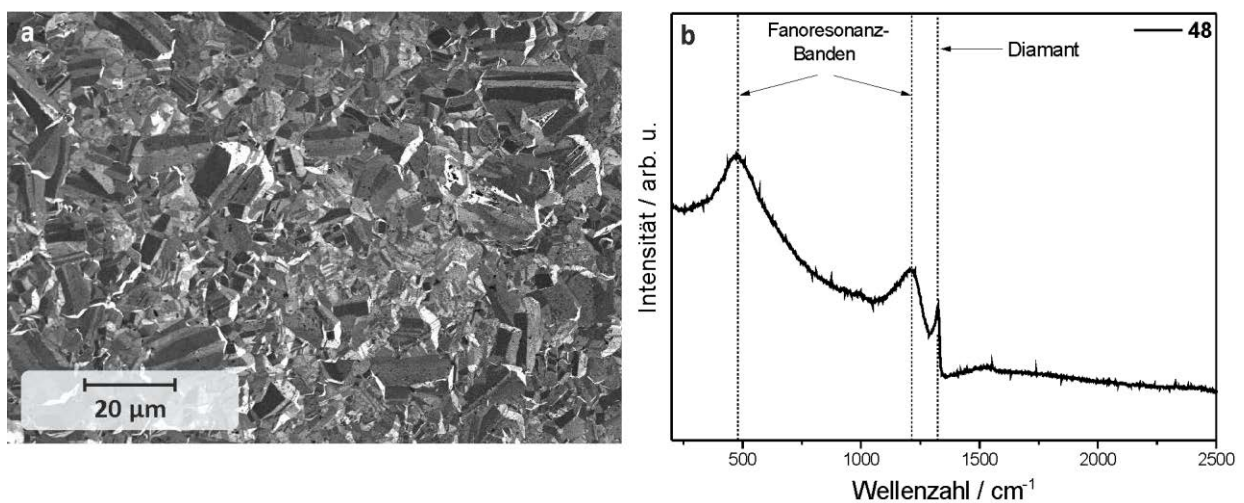
Dies und die Tatsache, dass die Verteilungskurven der Fraktion mit den größten Teilchen **47 (i)** nahezu deckungsgleich mit der Verteilungskurve aller Partikel nach der Säureoxidation **46** verläuft, legt den Schluss nahe, dass die kleinsten, kolloidal äußerst stabilen Teilchen **46 (i) - (iii)** aus amorphem  $sp^2$ -Kohlenstoff bestehen, welcher durch die Säureoxidation entfernt werden kann.



**Abb. 66:** Raman-Spektren ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ) der säureoxidierten, Bor-dotierten Diamantpartikel **47**, sowie der Fraktion mit den kleinsten Teilchen **47 (ii)**.

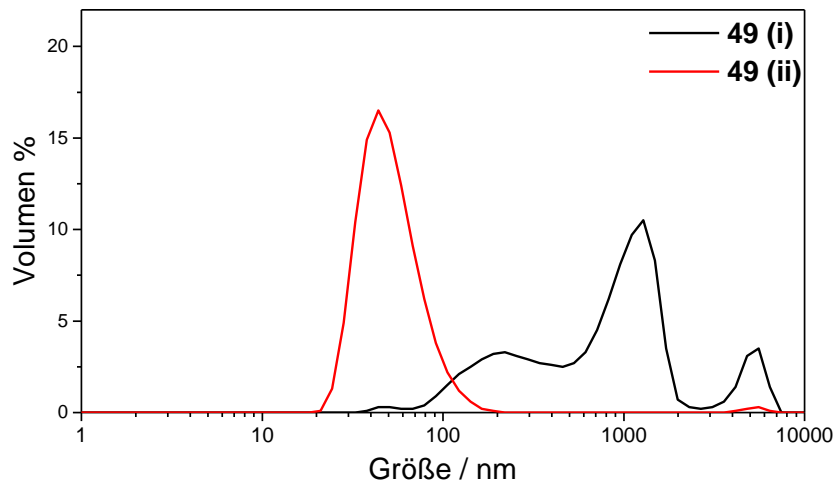
### 3.3.2 Vermahlung eines polykristallinen, Bor-dotierten CVD-Diamantfilms (48)

Im Anschluss wurde das Mahlverhalten von polykristallinem Bor-dotiertem CVD-Diamant untersucht. Der Diamantfilm **48** mit einer Borkonzentration von circa 17000 ppm (Herstellerangabe) wurde von Wiebke Janssen (Arbeitsgruppe von Prof. K. Haenen, Universität Hasselt, Belgien) zur Verfügung gestellt. Im SEM-Bild (**Abb. 67a**) ist die breite Verteilung der Korngrößen erkennbar, welche für polykristallinen Diamant typisch ist. Das Raman-Spektrum (**Abb. 67b**) weist die charakteristischen Merkmale von stark Bor-dotiertem Diamant auf: das verbreiterte und zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene Diamant-Signal bei  $1324\text{ cm}^{-1}$  und die breiten, intensiven Banden bei  $1211\text{ cm}^{-1}$  sowie  $476\text{ cm}^{-1}$ . Die Dicke des Films beträgt  $14.5\text{ }\mu\text{m}$ .



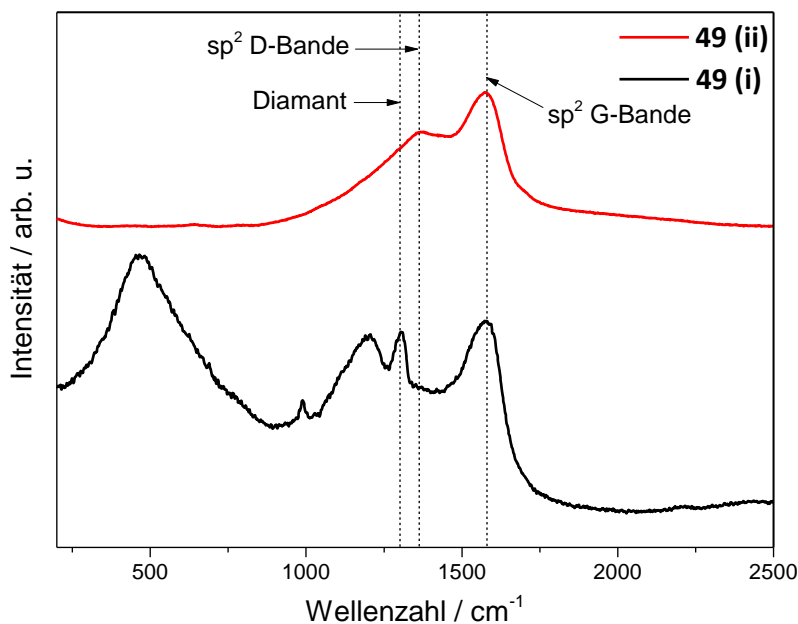
**Abb. 67:** a: SEM-Bild und b: Raman-Spektrum ( $\lambda_{\text{exc}} = 445\text{ nm}$ ) des Films **48**.

Die Vermahlung erfolgte analog zu der des mikrokristallinen Diamantfilms **45** (Kapitel 3.3.1), jedoch wurde die Mahldauer auf 8 h erhöht. Da es bei der Verwendung von Wasser als Lösemittel durch Reaktionen mit feinen Stahlpartikeln zur Entwicklung von Wasserstoff und somit zu einer starken Druckentwicklung kommt, wurde an dieser Stelle Isopropanol als Lösemittel verwendet. Zur Aufreinigung wurde das Mahlgut zunächst mit halbkonzentrierter Salzsäure unter Rückfluss und anschließend in konz. Schwefelsäure bei  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  behandelt. Die gelösten Bestandteile und die Säure wurden anschließend durch Waschen mit Wasser entfernt. Erneut wurden nach der Zentrifugation bei 15000 rpm stabile Überstände erhalten. Diese wurden abgetrennt und mittels Dialyse gereinigt. In **Abb. 68** sind die Teilchengrößenverteilungen der Fraktion **49 (i)**, sowie der Partikel im Überstand nach 15 min Zentrifugation bei 15000 rpm **49 (ii)** abgebildet:



**Abb. 68:** Verteilung der Teilchengrößen der Fraktion **49 (i)** sowie des stabilen Überstandes **49 (ii)**.

Im Raman-Spektrum (**Abb. 69**) von Fraktion **49 (i)** ist ein erheblicher Anteil an  $sp^2$ -Kohlenstoff erkennbar, in dem des Überstandes waren lediglich die D-Bande bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  sowie die G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Dies legt wieder den Schluss nahe, dass die Partikel aus den stabilen Überständen ausschließlich aus amorphem  $sp^2$ -Kohlenstoff bestanden. Eine Analyse von TEM-Aufnahmen (nicht gezeigt) wurde dies bestätigt.

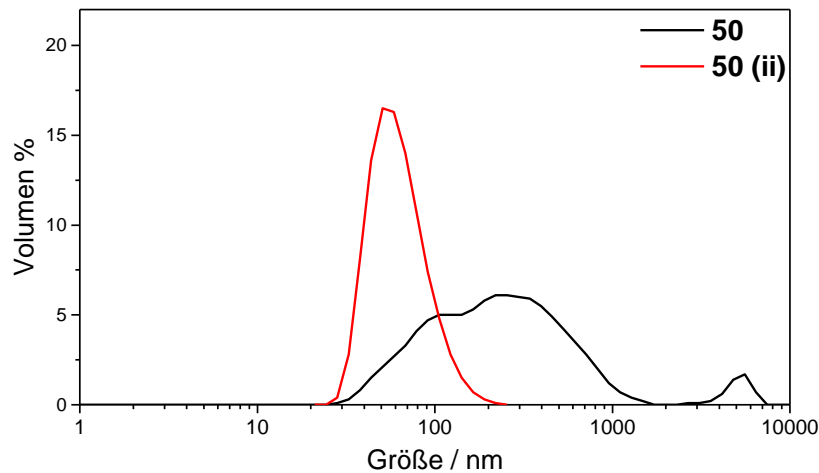


**Abb. 69:** Raman-Spektren der Fraktionen **49 (i)** und **49 (ii)**.

Um amorphen Kohlenstoff wurden die Überstände durch Zugabe von Aceton destabilisiert, abzentrifugiert und der abgetrennte Feststoff einer Oxidation mit Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) bei  $180\text{ }^\circ\text{C}$  unterworfen. Dies führte zu einer vollständigen Entfärbung des anfangs bräunlichen Kolloids. Anschließend konnte kein Feststoff isoliert werden.

Um herauszufinden, wie sich zweimaliges Vermahlen auf die Teilchengrößen auswirkt, wurde der Mahlengang wiederholt. Allerdings wurde die Aufreinigung der Probe variiert. Statt der Schwefelsäure-68

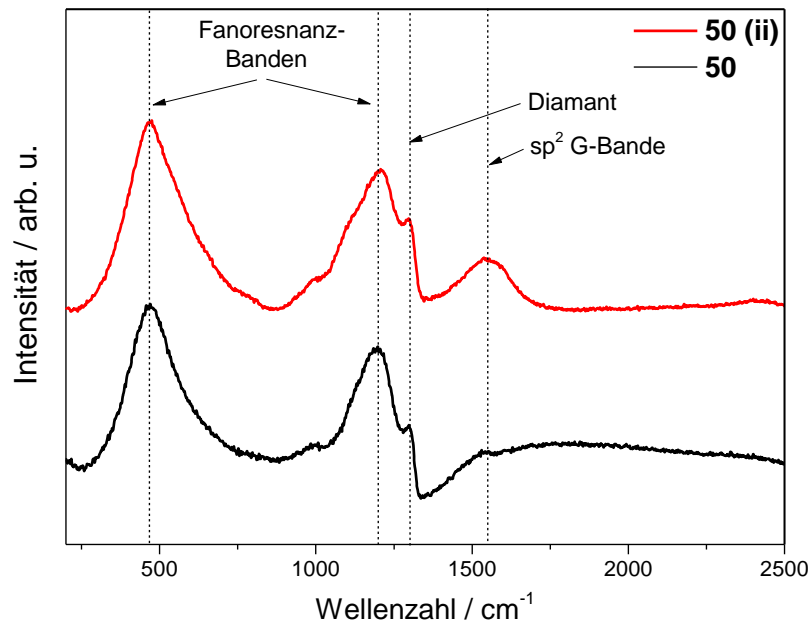
behandlung wurde im Anschluss an die Salzsäurebehandlung eine Säureoxidation durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beobachtet, konnte auch hier wieder eine Aufhellung der Probe von tief-schwarz zu dunkelblau festgestellt werden. Anschließend wurde der Diamant mit Wasser neutral gewaschen und die kleinsten Partikel **50 (ii)** durch Zentrifugation (5 min bei 8000 rpm) abgetrennt.



**Abb. 70:** Verteilung der Teilchengrößen von Diamant **50** sowie der Fraktion mit den kleinsten isolierbaren Teilchen **50 (ii)**.

Der Erfolg des zweiten Mahlgangs geht aus **Abb. 70** hervor. Während in der Hauptfraktion nach dem ersten Mahlgang das Maximum der Volumenverteilung über 1000 nm zu finden ist, existieren nach wiederholtem Mahlen kaum noch Partikel über 1  $\mu\text{m}$ . Durch Zentrifugation konnten Diamantpartikel zwischen 20 nm und 150 nm isoliert werden (**50 (ii)**).

Mittels Raman-Spektroskopie können beide Fraktionen **50** und **50 (ii)** durch die Banden bei  $1211\text{ cm}^{-1}$  und  $476\text{ cm}^{-1}$  sowie den durch Fanoresonanz verschobenen verbreiterten Diamantpeak bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  eindeutig als Bor-dotierte Diamantpartikel identifiziert werden.<sup>[144]</sup> Sowohl die Verschiebung als auch die Verbreiterung des Diamantpeaks sind beim gemahlten Diamant **50** stärker ausgeprägt als im Raman-Spektrum des Films. Da diese Attribute der Fanoresonanz abhängig von der Bor-Konzentration sind und die Raman-Spektroskopie eine oberflächensensitive Methode darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass die Bor-Konzentration im Inneren des Diamantfilmes höher ist, als auf der Oberfläche. Während bei Vermessung der ganzen Probe lediglich eine sehr schwache G-Bande bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden konnte, ist sie im Spektrum von Fraktion **50 (ii)** deutlich erkennbar.

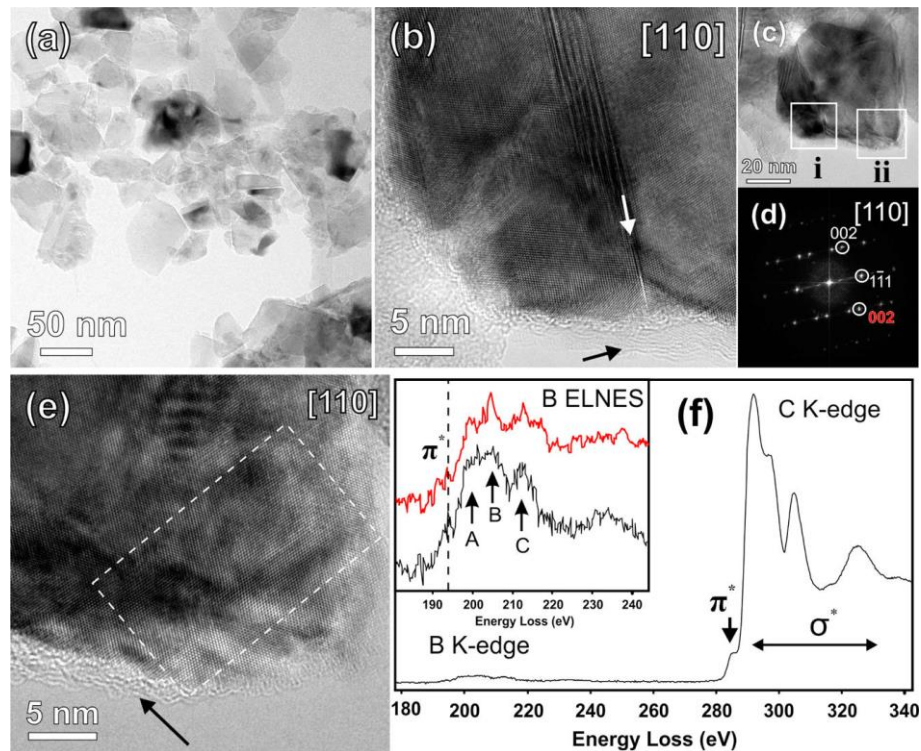


**Abb. 71:** Raman-Spektren des gemahlenen, säureoxidierten und Bor-dotierten Diamantpartikel **50**, sowie desr kleinsten isolierter Partikel **50 (ii)**.

Durch Säureoxidation ist es gelungen, amorphen Kohlenstoff soweit zu entfernen, dass der Diamantkern unter einer dünnen Schicht sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffs sowohl durch TEM-Aufnahmen als auch in Raman-Spektren gut erkennbar ist.

Die Probe **50 (ii)** wurden von Stuart Turner (Universität Antwerpen) mittels hoch aufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und ortsaufgelöster, Elektronenenergieverlustspektroskopie (STEM-EELS) untersucht.





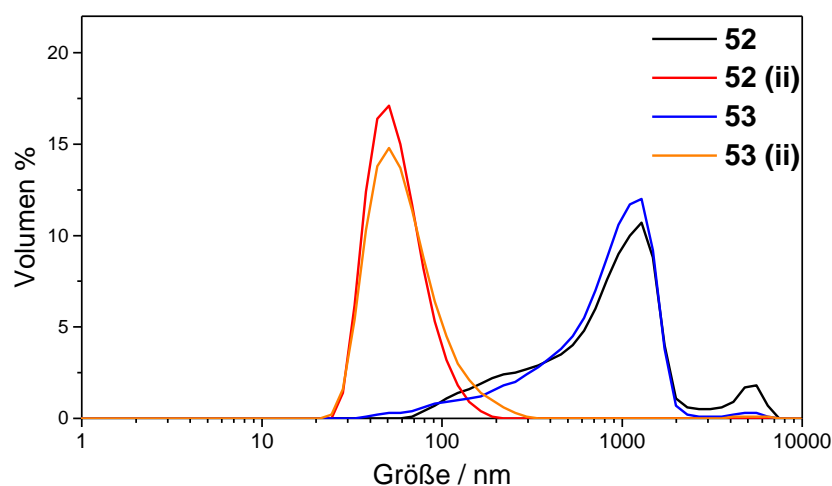
**Abb. 72:** a: TEM-Bild der Bor-dotierten Diamantpartikel **50 (ii)** bei niedriger Vergrößerung; **b** und **e**: HRTEM-Aufnahmen der markierten Bereiche aus **c**; **d**: Fouriertransformation des durch den weißen Pfeil markierten Defekts, welche diesen als  $\Sigma 3 \{111\}$  Zwillingsgrenze identifiziert; **f**: EELS-Spektrum, der durch das weiß gestrichelte Rechteck eingegrenzten Fläche in **e** mit der Feinstruktur im vergrößerten Ausschnitt. Nachgedruckt nach Lit. [115] mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2014.

Die Übersichtsaufnahme aus **Abb. 72a** zeigt relativ monodisperse Teilchengrößen zwischen 30 nm und 70 nm. Bei höherer Auflösung (**Abb. 72b** und **e**) wurden sowohl Zwillingsdefekte in den Diamantpartikeln als auch eine dünne Schicht aus amorphem Kohlenstoff auf deren Oberfläche sichtbar. Mittels STEM-EELS-Spektroskopie konnte die tetraedrische Koordination der Bor-Atome im Gitter der Diamantpartikel festgestellt werden.

### 3.3.3 Darstellung von luftoxidierten Bor-dotierten Diamant-Nanopartikeln

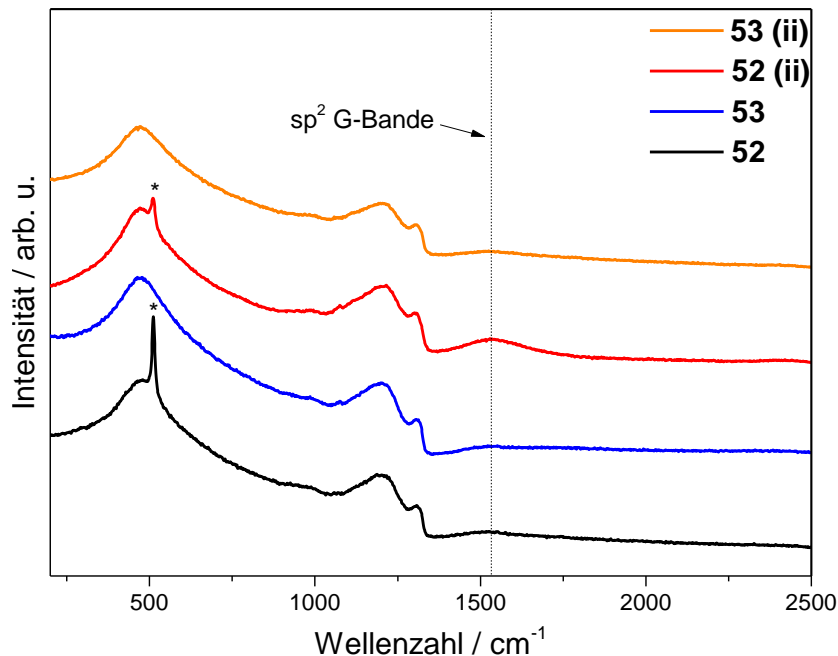
Ausgangsmaterial für die Synthese  $sp^2$ -Kohlenstoff-freier, Bor-dotierter Nanodiamantpartikel stellte der stark Bor-dotierte Diamantfilm **51** dar, welcher auf die exakt selbe Art und Weise wie der CVD-Diamant **48** dargestellt und ebenfalls von Wiebke Janssen (Arbeitsgruppe von Prof. K. Haenen, Universität Hasselt, Belgien) zur Verfügung gestellt wurde. Der Diamantfilm wurde nach AV2 mit Hilfe der Vibrationsmühle, 3 mm-Mahlkörper aus gehärtetem Stahl und Isopropanol als Lösemittel, vermahlen. Zur Aufreinigung wurde der Stahl-Abrieb zunächst mit halb-konzentrierter Salzsäure gelöst, anschließend der amorphe Kohlenstoff durch Säureoxidation entfernt ehe alle gelösten Bestandteile durch Waschen mit Wasser entfernt wurden. Anschließend wurden die säureoxidierten Diamantpartikel **52** mehrmals mit Aceton und  $CH_2Cl_2$  gewaschen und bei 80 °C im Ofen getrocknet. Im Anschluss daran folgte die Luftoxidation, bei der das Diamantpulver **52** für insgesamt 3 h und 20 min auf 550 °C - 570 °C bei Atmosphärendruck erhitzt wurde. Die luftoxidierten Bor-dotierten Diamantteilchen **53** wurden daraufhin in leicht ammoniakalisches Wasser (pH = 8) dispergiert und 1 h am Ultraschallhorn behandelt.

Da in den Raman-Spektren noch Silizium nachgewiesen werden konnte, welches offensichtlich von Seiten des Herstellers nicht vollständig entfernt wurde, musste dieses nachträglich noch entfernt werden. Dazu wurde der kolloidale Diamant abzentrifugiert, in 50%ige, wässrige TMAH-Lösung dispergiert und die Mischung 10 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurden alle gelösten Bestandteile sowie das TMAH durch Waschen mit Wasser und leicht ammoniakalischem Wasser entfernt. Der luftoxidierte, Bor-dotierte Diamant **53** wurde als tiefblaues wässriges Kolloid erhalten. Mittels Zentrifugation (5 min bei 15000 rpm) wurden die kleinsten Teilchen **53 (ii)** abgetrennt.



**Abb. 73:** Teilchengröße vor der Luftoxidation **52** und nach der Luftoxidation **53** sowie der jeweils kleinsten isolierten Partikelfraktionen **52 (ii)** und **53 (ii)**.

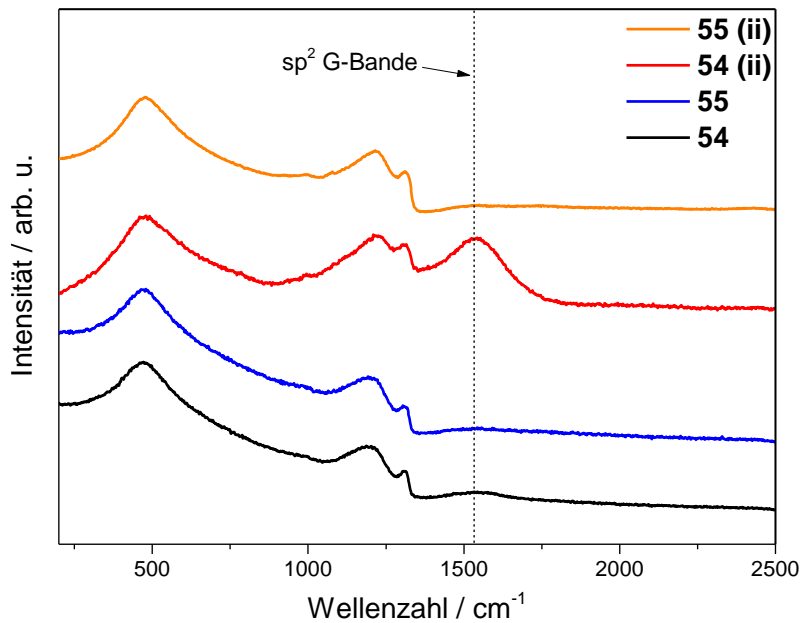
Die Teilchengrößenverteilungen (**Abb. 73**) vor und nach der Oxidation unterscheiden sich kaum. Es ist also davon auszugehen, dass zum einen die Lufoxidation keinen Einfluss auf die Partikelgröße der Diamantteilchen hat und zum anderen die Partikel nach Trocknung und Oxidation durch Ultraschallbehandlung wieder vollständig in wässrigem Medium dispergiert werden können.



**Abb. 74:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) der säureoxidierten Diamantpartikel **52** und der luftoxidierten Teilchen **53** sowie der jeweils kleinsten daraus isolierten Partikelfractionen **52 (ii)** und **53 (ii)**. Die mit \* markierten Signale stammen von Silizium-Verunreinigungen.

Da die Größe der erhaltenen Teilchen **53** noch deutlich über den der Diamantpartikeln **50** aus der Doppelvermahlung (Kapitel 3.3.2) lag, wurden auch die luftoxidierten, Bor-dotierten Diamantteilchen **53** einem zweitem Mahlgang unterzogen. Dieser wurde exakt wie der erste durchgeführt, lediglich auf TMAH-Behandlung konnte verzichtet werden, da die Siliziumverunreinigungen bereits erfolgreich entfernt wurden.

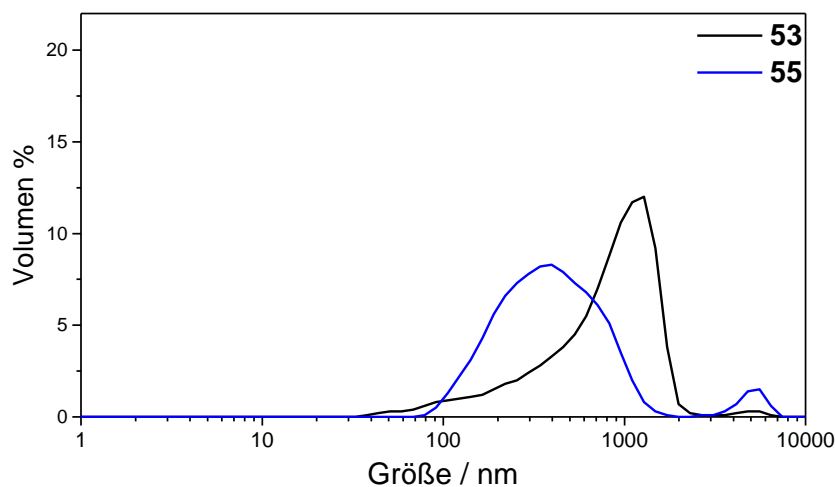
Da die Diamantpartikel **53** und **53 (ii)** vollständig frei von sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff waren, war es möglich, durch nochmaliges Vermahlen eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob der nach der Vermahlung detektierte amorphe Kohlenstoff tatsächlich durch die Vermahlung des polykristallinen CVD-Diamantfilms entsteht, oder ob es sich dabei lediglich um den, zwischen den Kristalliten befindlichen sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff handelt, welcher beim Mahlen frei gesetzt wird.



**Abb. 75:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) der doppelt vermahlene Diamantpartikel vor der Luftoxidation **54** und nach der Luftoxidation **55**, bzw. die jeweils kleinsten isolierten Partikel **54 (ii)** und **55 (ii)**.

Sowohl im Raman-Spektrum (**Abb. 75**) des doppelt vermahlene Diamantfilms vor der Luftoxidation **54** und aufgrund des größeren Oberflächen- zu Massenverhältnisses, besonders in der Fraktion der kleinsten Teilchen **54 (ii)** ist ein erheblicher Anteil an sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff erkennbar. Durch Luftoxidation ist dieser jedoch selbst von der Oberfläche der kleinsten Teilchen **55 (ii)** vollständig entfernbar.

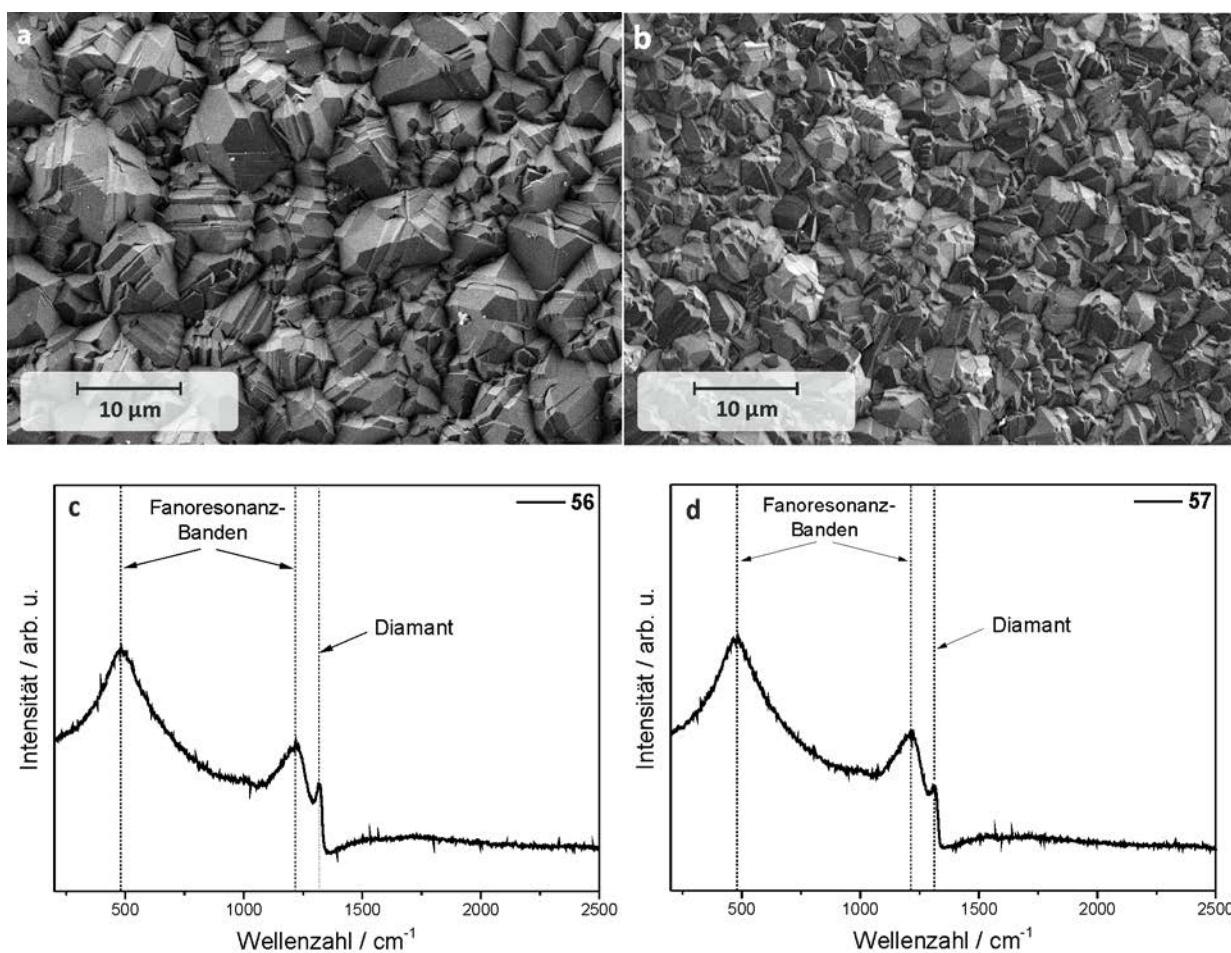
Die Teilchengrößenverteilung nach dem zweiten Mahlgang sind in **Abb. 76** dargestellt. Die Größenreduktion ist deutlich erkennbar. Während nach dem ersten Mahlgang das Verteilungsmaximum noch im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  liegt, ist es nach dem zweiten Mahlgang bei circa 350 nm zu finden.



**Abb. 76:** Teilchengrößenverteilung der Bor-dotierten Diamantpartikel nach dem ersten Mahlgang **53** und nach dem zweiten Mahlgang **55** in Wasser.

### 3.3.4 Untersuchung der Abhängigkeit der Diamant-Filmdicke auf die Partikelgrößen

Im Folgenden wurden zwei polykristalline, Bor-dotierte Diamantfilme **56** und **57** mit einer Bor-konzentration von 5000 ppm vermahlen, welche von Sien Drijkoningen (Arbeitsgruppe von Prof. K. Haenen, Universität Hasselt, Belgien) zur Verfügung gestellt wurden. Der einzige Unterschied in der Herstellung bestand in der längeren Wachstumsdauer, was in einer höheren Filmdicke resultierte. Aufgrund des konischen Wachstums der Diamantkristallite wäre zu erwarten, dass eine höhere Filmdicke auch mit größeren Körnern einhergeht. Dies sollte auf SEM-Bildern erkennbar sein und sich auch in den Teilchengrößen nach der Vermahlung widerspiegeln. Um dies zu untersuchen, wurden die beiden Bor-dotierten Diamantfilme auf gleiche Art und Weise vermahlen, die Teilchengrößen untersucht und das Massenverhältnis der isolierten Teilchen unter 300 nm in Relation zur eingesetzten Gesamtmasse bestimmt.



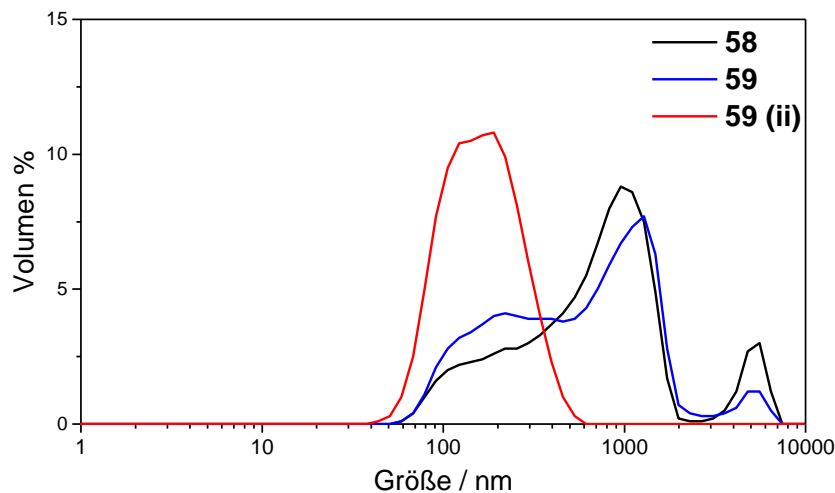
**Abb. 77:** a: SEM-Bilder des 0.34 μm bzw. b: des 0.19 μm dicken Bor-dotierten Diamantfilms **56** und **57**. c und d: dazugehörige Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ).

Auf den SEM-Bildern ist der Unterschied der Filme **56** und **57** erkennbar. Während der dickere Film **56** Korngrößen von über 10  $\mu\text{m}$  aufweist (**Abb. 77a**), sind die des dünneren Films **57** in etwa halb so groß (**Abb. 77b**).

Die Unterschiede in den Raman-Spektren (**Abb. 77c** und **d**) sind weniger offensichtlich. Vergleicht man die Position der Raman-Banden der beiden Diamant-Filme, liegt der Diamant-Peak des 34  $\mu\text{m}$  dicken Filmes **56** bei  $1312\text{ cm}^{-1}$ , während die Diamantbande im dünneren Film **57** bei  $1318\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist. Eine ähnliche Verschiebung ist auch bei den durch Fano-Resonanz verursachten Banden um  $1200\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Während die Bande des dickeren Filmes **56** bei  $1212\text{ cm}^{-1}$  liegt, ist die des dünneren Diamant-Films **57** bei  $1217\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Da die Position dieser beiden Peaks abhängig von der Bor-Konzentration ist, ist davon auszugehen, dass der 34  $\mu\text{m}$  dicke Diamantfilm **56** eine höhere Bor-Konzentration nahe der Oberfläche aufweist.

### 3.3.4.1 Vermahlung des 34 $\mu\text{m}$ dicken Bor-dotierten Diamantfilms 56

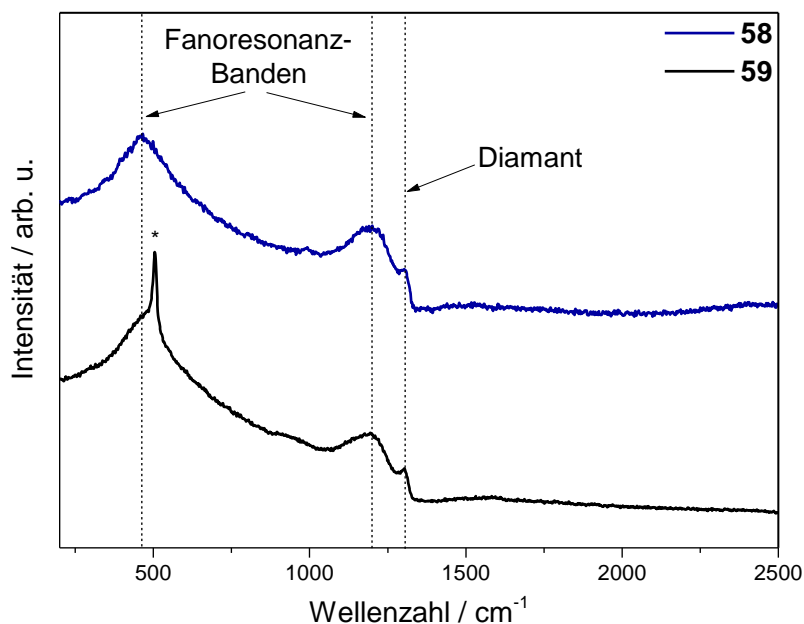
Die Vermahlung wurde nach der für dünne, Bor-dotierte Diamantfilme in Kapitel 3.3.2 und 3.3.3 beschriebenen Methode, zweistufig durchgeführt. Nach dem ersten Mahldurchgang wurde auf die Luftoxidation verzichtet, zudem musste mittels Raman-Mikroskopie detektiertes Silizium durch Behandlung mit wässriger TMAH-Lösung entfernt werden. In **Abb. 78** sind die Partikelgrößenverteilungen des gemahlene Diamantfilms **56** nach dem ersten Mahlgang **58** und die der luftoxidierten Partikel nach dem zweiten Mahlgang **59** dargestellt:



**Abb. 78:** Teilchengrößenverteilung der Bor-dotierten Diamantpartikel nach dem ersten Mahlgang **58** und dem zweiten Mahlgang **59** sowie die Fraktion der Partikel < 300 nm **59 (ii)**.

Nach dem ersten Mahlgang wurde eine polydisperse Verteilung von Teilchengrößen gemessen. Die kleinsten detektierten Partikel hatten eine Größe von circa 35 nm, das Maximum der Verteilungskurve lag bei 500 nm.

Die Raman-Spektren in **Abb. 79** belegen durch die Verschiebung und Verbreiterung des Diamantpeaks bei  $1302\text{ cm}^{-1}$ , dem Auftreten der durch Fanoresonanz verursachten Bande bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ , sowie dem Fehlen des Silizium-Peaks bei  $505\text{ cm}^{-1}$ , der G-Bande zwischen  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ , dass die dargestellten Diamantnanopartikel **59** Bor-dotiert, sowie frei von  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff und Silizium sind.



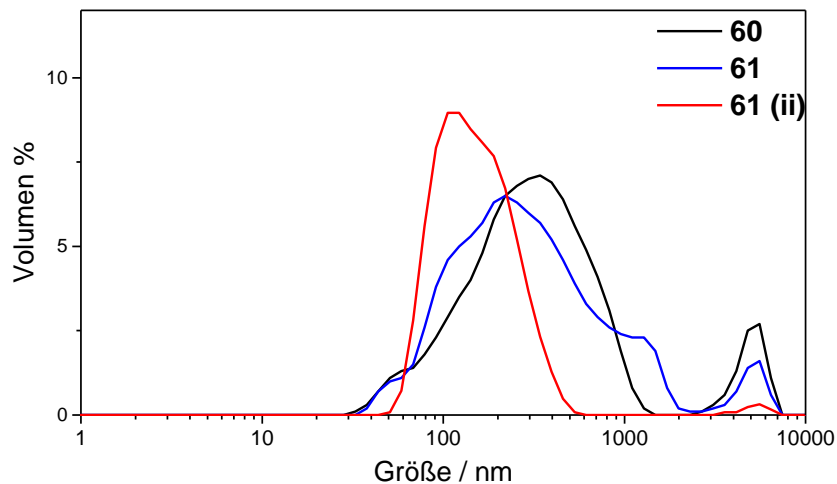
**Abb. 79:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ ) der Bor-dotierten Diamantpartikel nach dem ersten Mahlgang **58** und dem zweiten Mahlgang **59**. Das mit \* gekennzeichnete Signal stammt von Siliziumverunreinigungen.

Im nächsten Schritt wurden sämtliche Teilchen, mit einer Größe von kleiner als  $300\text{ nm}$  durch fraktionierende Zentrifugation abgetrennt. Hierfür zeigte sich fünfminütige Zentrifugation bei  $1500\text{ rpm}$  als zweckdienlich. Anschließend wurde von den zentrifugativ abgetrennten  $13.0\text{ ml}$  Kolloid  $1\text{ ml}$  abgenommen und bei  $130\text{ °C}$  vollständig eingetrocknet. Es wurden  $1.50\text{ mg}$  Diamant erhalten, woraus sich eine Gesamtmasse aller Teilchen unter  $300\text{ nm}$  von  $19.5\text{ mg}$  errechnet. Da nach der Luftoxidation  $160\text{ mg}$  Diamant zurück gewonnen werden konnten, beträgt der Massenanteil kleiner Teilchen in der Probe  $12\%$ .

### 3.3.4.2 Vermahlung eines $19\text{ }\mu\text{m}$ dicken Bor-dotierten Diamantfilms **57**

Im folgenden Abschnitt wurde das Mahlverhalten des mit  $19\text{ }\mu\text{m}$  deutlich dünneren Diamantfilms **57** untersucht. Aus Gründen der Vergleichbarkeit erfolgte dies durch Anwendung der gleichen Methodik wie in Kapitel 3.3.4.1, mit Hilfe der Zweistufenvermahlung mittels Vibrationsmühle,  $3\text{ mm}$  Mahlkörper aus gehärtetem Stahl und  $8\text{ h}$  Mahldauer in Isopropanol. Ebenso war es notwendig, nach dem ersten Mahlgang Siliziumverunreinigungen durch TMAH-Behandlung zu entfernen. Die Luftoxidation

wurde nach dem zweiten Mahlgang durchgeführt und im Anschluss daran die Teilchen mit einer Größe von unter 300 nm abgetrennt, getrocknet und gewogen.



**Abb. 80:** Teilchengrößenverteilung der Bor-dotierten Diamantpartikel nach dem ersten Mahlgang **60** und dem zweiten Mahlgang **61** sowie die Fraktion der Partikel < 300 nm **61 (ii)**.

Betrachtet man die Verteilungskurven der Partikelgrößen in **Abb. 80** und vergleicht sie mit den DLS-Graphen von **58** und **59 (Abb. 78)**, fällt sofort auf, dass selbst nach der ersten Vermahlung die Teilchen aus dem 19  $\mu\text{m}$  dicken Diamantfilm **57** deutlich kleiner sind, als die aus der Vermahlung des 34  $\mu\text{m}$  dicken Film **56** erhaltenen Teilchen. Nach dem zweiten Mahlgang verschiebt sich das Maximum der Verteilungskurve von ca. 340 nm hin zu 220 nm, da wie schon in Kapitel 3.3.4.1 vor allem die Partikel über 200 nm von der erneuten Vermahlung betroffen sind.

Diese Beobachtung stimmt gut mit den ursprünglichen Überlegungen überein, wonach dünnere Diamantfilme kleinere Korngrößen aufweisen und somit auch leichter vermahlen werden können.

Raman-Spektren zeigen, dass es sich bei dem isolierten Feststoff **61** um Bor-dotierten Diamant ohne nachweisbare Mengen  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff oder Silizium handelt.

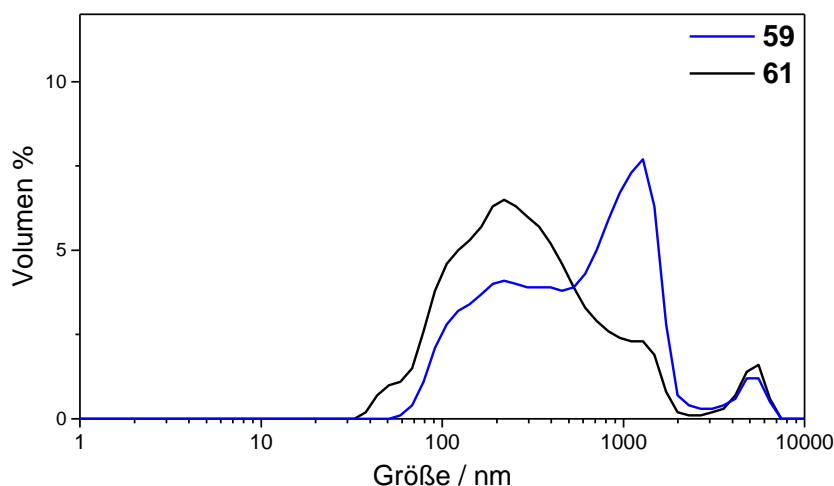
Die Abtrennung aller Partikel unter 300 nm wurde erneut durch langsame Zentrifugation (5 min, 1500 rpm) durchgeführt. Wie bei den Diamantpartikeln **59** wurde ebenfalls 1 ml des Kolloids eingetrocknet. Aus den gewogenen 1.40 mg errechneten sich bei 10 ml Kolloid und 69 mg Gesamtmasse des gemahlene Diamanten **61** nach der Luftoxidation ein Massenanteil 20% an Teilchen unter 300 nm an der Gesamtmasse. Dieser Wert liegt etwas höher als die 12% bei Vermahlung des 34  $\mu\text{m}$  dicken Films **56**.

Die Ergebnisse aus der Vermahlung der Bor-dotierten Diamantfilme **56** und **57** sind in **Tabelle 4** zusammengefasst und in **Abb. 81** nochmals gegenübergestellt:



**Tabelle 4:** Zusammenfassung der Messergebnisse aus zweifacher Vermahlung und Luftoxidation unterschiedlich dicker, Bor-dotierter Diamantfilme

Diamant-Film	Film-Dicke / $\mu\text{m}$	Partikel Bez.	D10 / nm	D50 / nm	D90 / nm	< 300 nm / Masse-%
56	34 $\mu\text{m}$	59	135	634	1520	12
57	19 $\mu\text{m}$	61	94	298	979	20



**Abb. 81:** Partikelgrößenverteilungen der luftoxidierten Bor-dotierten Diamantpartikel **59** und **61** nach zweistufiger Vermahlung der Diamantfilme **56** und **57**.

Betrachtet man die Ergebnisse aus den letzten beiden Kapiteln sowie das Kapitel 3.1.1, in denen CVD-Diamant ausschließlich mit Hilfe der Vibrationsmühle gemahlen wurde, legt dies den Schluss nahe, dass die Diamant-Film-Dicke und somit die Korngrößen von entscheidender Bedeutung für die zu erzielenden Partikelgrößen nach der Vermahlung sind. Es erscheint, als ob die Vibrationsmühlenvermahlung eher dazu geeignet ist, die verhältnismäßig schwach verbundenen Kristallite des Diamantfilms von einander zu separieren, als wirklich das Kristallgitter zu brechen. Dies erklärt auch, wieso die resultierenden Teilchengrößen aus der in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Vibrationsmühlenvermahlung des 415  $\mu\text{m}$  dicken CVD-Diamantfilms **17** so wenig von der Mahldauer abhängen, sondern fast ausschließlich Partikel von circa 1  $\mu\text{m}$  erhalten werden.

### **3.4 OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG VON DETONATIONS-NANODIAMANT**

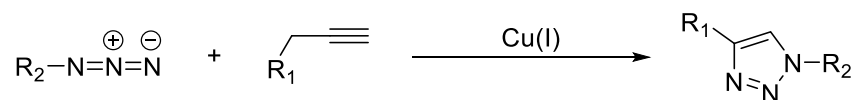
Im Kapitel 3.4 der vorliegenden Arbeit wurden Methoden entwickelt, um Nanodiamantpartikel mit schwefelhaltigen Gruppen zu funktionalisieren. Diese sollen, wie in Kapitel 1.3 beschrieben, die selektive Anbindung an Goldstrukturen ermöglichen. Zunächst wurde die Funktionalisierung an mechanisch deagglomeriertem DND **67** getestet, da dieser in großer Menge verfügbar ist und als Einzelpartikel von circa 5 nm als wässriges Kolloid vorliegt. Seine dadurch vergleichsweise hohe Reaktivität macht den deagglomerierte DND **67** zu einem idealen Modellsystem. In Kapitel 3.5 wurden die Methoden, welche in Kapitel 3.4 entwickelt wurden auch auf andere Diamantmaterialien wie HPHT-Diamant und gemahlene CVD-Diamant übertragen.

Um Nanodiamant mit organischen Molekülen durch Ausbildung von kovalenten C-C Bindungen zu funktionalisieren, haben sich in der Literatur verschiedene Methoden etabliert. Viele von ihnen, wie die Prato-<sup>[146]</sup>, die Bingel-Hirsch-<sup>[147]</sup> und die Diels-Alder-Reaktion<sup>[148]</sup> wurden zuvor schon erfolgreich zur Funktionalisierung von anderen Kohlenstoffnanomaterialien wie Fullerenen, Kohlenstoffnanoröhren oder Graphen eingesetzt. Wie bereits in Kapitel 1.4 erläutert, müssen auf der Diamantoberfläche Doppelbindungssysteme vorliegen, damit durch diese Reaktionen kovalente Bindungen zwischen den organischen Verbindungen und Diamant ausgebildet werden können. Jedoch wirkt sich der  $sp^2$ -Kohlenstoff auf der Diamantoberfläche negativ auf die Emissionseigenschaften von NV-Zentren aus, da Graphit deren Fluoreszenz löscht.<sup>[132, 149]</sup> Aber genau die weitere Erforschung dieser Fluoreszenz in Nanodiamantpartikeln, bzw. der Spineigenschaften und deren Wechselwirkung mit plasmonischen Strukturen bilden die Grundlage dieser Arbeit. Folglich wären sowohl Prato-, Bingel-Hirsch und die Diels-Alder-Reaktion für die Diamantoberflächenfunktionalisierung eher ungeeignet.

Eine weitere Methode, die sich in der Diamant-Chemie etabliert hat und bereits in den Kapiteln 3.1.2.4 und 3.1.2.5 erwähnt wurde, ist die Anbindung reaktiver Diazoniumsalze organischer, aromatischer Verbindungen.<sup>[150]</sup> Mit dieser Art der Funktionalisierung ist man nicht allein auf  $sp^2$ -Kohlenstoff festgelegt, da Diazoniumverbindungen auch mit sauerstoffhaltigen Gruppen reagieren,<sup>[151, 152]</sup> wie sie oxidiertes Diamant aufweist. Diese Reaktivität ist für eine effektive Oberflächenfunktionalisierung des reaktionsträgen Diamanten notwendig. Da die Arylierung von Diamant mittels Diazoniumsalzen radikalisch verläuft,<sup>[153]</sup> stellt dies ein Problem bei der Anbindung von schwefelhaltigen Verbindungen dar. Da Thiole, Disulfide und andere schwefelhaltige funktionelle Gruppen Radikalfänger darstellen, kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, was eine zielgerichtete Oberflächenfunktionalisierung unmöglich macht. Eine Variante, diese Schwierigkeit zu umgehen besteht darin, die Diamantoberfläche zunächst mit schwefelfreien Verbindungen zu funktionalisieren und die gewünschte schwefelhaltige funktionelle Gruppe nachträglich in einer Art Festphasensynthese, wie sie in der Biochemie verbreitet ist, einzuführen.

### 3.4.1 Synthese von Trithiocarbonat-funktionalisiertem DND

Eine Verknüpfungsreaktion, die ohne radikalische Zwischenstufen verläuft, stellt die Kupfer(I)-katalysierte Variante der 1,3-Cycloaddition nach Huisgen dar. Durch Reaktion eines Alkins mit einem Azid in Anwesenheit eines Kupfer-(I)-Katalysators entsteht, wie in **Abb. 82** dargestellt, ein 1,4-substituiertes Triazol.



**Abb. 82:** allgemeines Reaktionsschema einer Kupfer(I)-katalysierten 1,3-Cycloaddition.

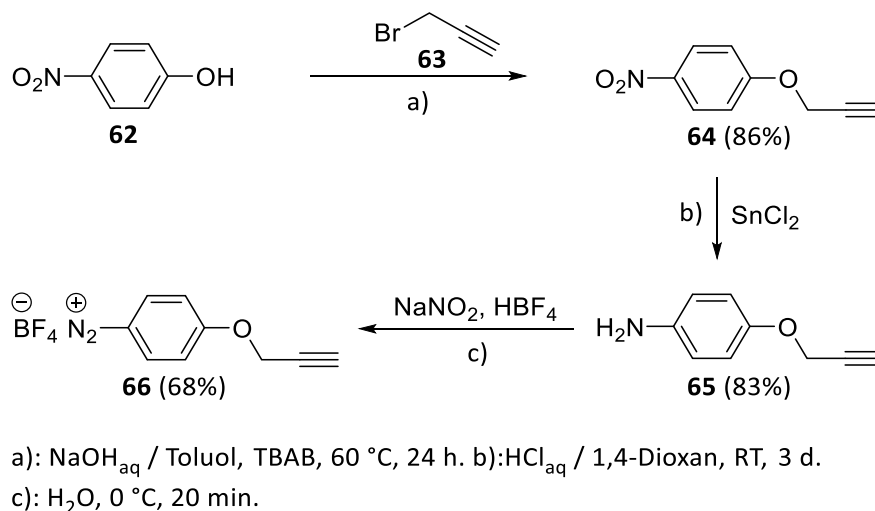
Ihre hohen Ausbeuten, die exzellente Regioselektivität, ihre kurzen Reaktionszeiten, sowie ihre hohe Variabilität durch Toleranz einer Vielzahl funktioneller Gruppen, machten die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-Cycloaddition zu einem Synonym der Click-Chemie und haben sie, neben dem weit verbreiteten Einsatz in der klassischen Synthese, zu einer gängigen Verknüpfungsreaktion in der Materialwissenschaft werden lassen.<sup>[154]</sup> So wandten Das *et al.*<sup>[155]</sup> 2009 die Click-Reaktion erstmals auf Oberfläche eines vorfunktionalisierten Bor-dotierten Diamantfilms an. 2010 konnten Barras *et al.*<sup>[156]</sup> und ein Jahr später Meinhardt *et al.*<sup>[157]</sup> erfolgreich zeigen, dass die Click-Reaktion auch auf Nanodiamant anwendbar ist.

Ausgehend von diesen Arbeiten sollte in dieser Arbeit die 1,3-Cycloaddition eingesetzt werden, um Nanodiamant mit einer Trithiocarbonatgruppe zu terminieren, die es ermöglichen sollte, den Diamanten an Goldoberflächen zu binden. Duwez *et al.* konnten zeigen, dass es möglich ist, RAFT-Polymere und Goldnanopartikel fest miteinander zu verknüpfen.<sup>[49]</sup> Bevor eine Trithiocarbonatgruppe auf der Diamantoberfläche eingeführt werden konnte, musste zunächst ein Linker kovalent auf der Diamantoberfläche immobilisiert werden. Je nach Wahl und Kombination der Edukte kann dieser entweder Alkin- oder Azid-terminiert sein. In der Literatur sind sowohl Beispiele für die 1,3-Cycloaddition eines immobilisierten Azids mit einem freien Alkin und umgekehrt bekannt.<sup>[157-159]</sup> So wurde im folgenden Kapitel 3.4.1.1 die Alkin-Terminierung durch Reaktion eines Aryldiazoniumsalzes mit mechanisch deagglomeriertem DND **67** realisiert:

#### 3.4.1.1 Synthese eines Alkin-terminierten Diazoniumsalzes

Das entsprechende Alkin-terminierte Aryldiazoniumsalz **66** wurde erstmals von Meinhardt *et al.*<sup>[157]</sup> synthetisiert und erfolgreich zur Funktionalisierung von deagglomeriertem DND eingesetzt. Die Synthese der Amin-Vorstufe stützt sich auf Arbeiten von Huaming *et al.*,<sup>[160]</sup> die damit Kohlenstoffnanoröhren funktionalisieren konnten. Die dafür notwendige Diazoniumverbindung wurde hierbei aller-

dings *in situ* durch Umsetzung des Amins mit Isopentylnitrit erzeugt. Die in **Abb. 83** dargestellte Synthese wurde nach Vorschrift von Agag *et al.*<sup>[161]</sup> und Meinhardt *et al.*<sup>[157]</sup> durchgeführt.

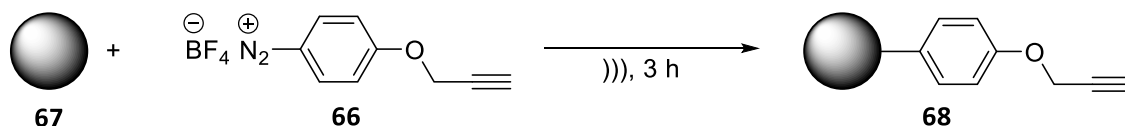


**Abb. 83:** Synthese des Tetrafluoroboratsalzes **66** durch Alkinylierung von 4-Nitrophenol (**62**), anschließender Reduktion der Nitrogruppe zum Amin **65** und schließlich dessen Diazotierung.

Die erhaltene Ausbeute der Nitroverbindung **64** lag im Bereich der in der Literatur publizierten. Im Falle des Amins **65** konnte diese sogar übertroffen werden. Die Ausbeute des Diazoniumsalzes **66** lag mit 68% allerdings unterhalb der Literatúrausbeute von 97%. Den Grund dafür stelle ein zusätzlicher Aufreinigungsschritt dar. Das Rohprodukt wurde dazu zuerst in kaltem Aceton gelöst und anschließend durch Zugabe von Petrolether ausgefällt.

### 3.4.1.2 Darstellung von Alkin-funktionalisiertem DND **68**

Für die erfolgreiche Anbindung von Aryldiazoniumsalzen durch Ultraschallbehandlung sind in der Literatur zahlreiche Beispiele bekannt. Mangeney *et al.*<sup>[162]</sup> konnten zeigen, dass für die Anbindung von Diazoniumsalzen keine elektrische Spannung an die zu funktionalisierende Oberfläche angelegt werden muss, sondern dass eine Durchführung der Reaktion mit Ultraschall zur Erzeugung der Arylradikale, die die reaktive Spezies bei dieser Reaktion darstellen, ausreichend ist.

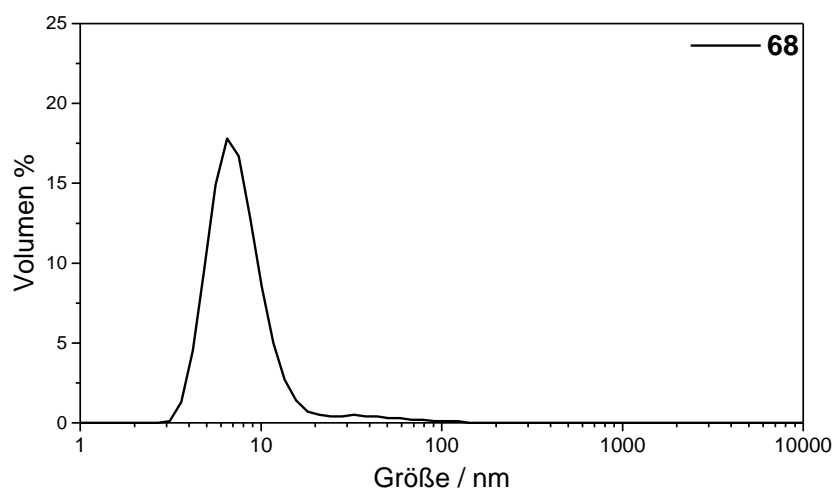


**Abb. 84:** Alkin-Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **67** durch Umsetzung mit dem Tetrafluoroboratsalz **66**.

Die Alkin-Funktionalisierung erfolgte wie in **Abb. 97** skizziert. Der Versuchsaufbau ähnelte dabei dem in Kapitel 3.1.2.4 beschriebenen BASD-Verfahren. Der deagglomerierte Nanodiamant wurde als kolloidale Lösung vorgelegt, mit dem Diazoniumsalz versetzt und die Mischung 3 h am Ultraschallhorn mit

der 5-mm-Mikrospritze behandelt. Im Unterschied zur BASD-Behandlung wurden allerdings keine Mahlkörper zugegeben und die Leistung des Ultraschallhorns auf Stufe 1.5 reduziert. Die Kühlung erfolgte mittels eines Wasserbades, da aufgrund des niedrigeren Leistungseintrags des Horns auch die Wärmeentwicklung geringer war.

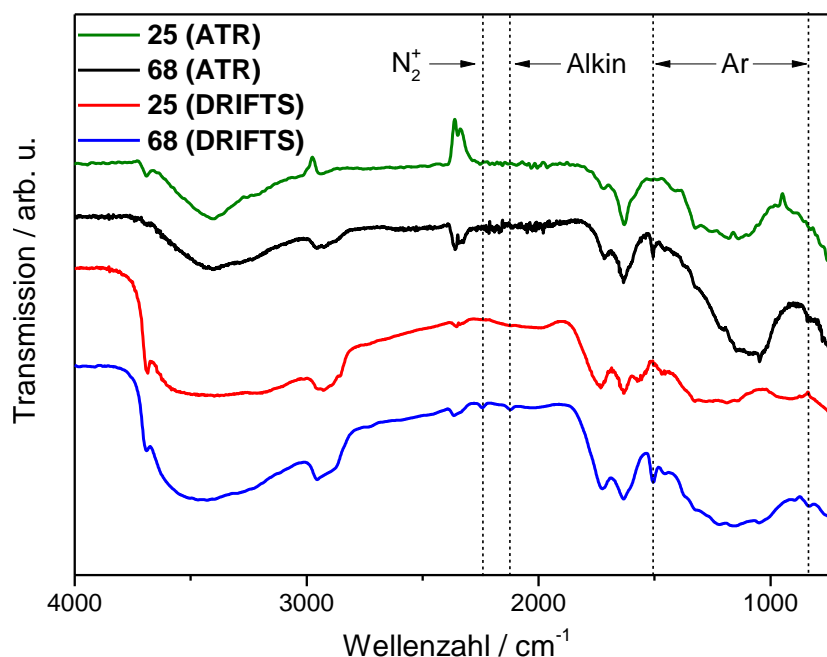
Das Reaktionsende wurde durch heftige Schaumbildung angezeigt, welcher durch den sich bildenden Stickstoff bei der Zersetzung des Diazoniumsalzes erzeugt wird. Daraufhin wurde die Suspension abzentrifugiert und so oft mit DMSO gewaschen, bis dieses nach Zentrifugation des Diamanten keine Färbung mehr aufwies. Die Zentrifugation erfolgte mit der Ultrazentrifuge für eine Stunde bei maximaler Drehzahl von 52000 rpm. Nur so konnten die Nanodiamantpartikel vollständig vom Lösemittel abgetrennt werden. Diese hohe kolloidale Stabilität, sowie die Bildung einer klaren, ungetrübten braunen kolloidalen Lösung in DMSO waren bereits ein erster Indikator für den Erhalt kleinster Diamantpartikel. Diese Vermutung wurde durch DLS-Messungen nach Beendigung des Waschvorgangs überprüft:



**Abb. 85:** Verteilung der Teilchengrößen des Alkin-funktionalisierten Diamant **68** in DMSO.

Aus der DLS-Messung in **Abb. 85** geht klar hervor, dass der mechanisch deagglomerierte DND **67** während des Funktionalisierungsprozesses und den anschließenden Waschzyklen mit DMSO kaum agglomeriert ist. Das Maximum der Volumenverteilung ist zwischen 6 nm und 7 nm zu finden.

Ob neben dem Erhalt von kleinen Teilchen auch das Hauptziel der Umsetzung, die Erzeugung terminaler Alkingruppen auf der Diamantoberfläche, erfolgreich war, wurde IR-spektroskopisch untersucht. Hierfür wurde ein Teil des Kolloids nochmals zentrifugiert und zusätzlich zu den Waschgängen mit DMSO jeweils noch fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen, ehe der Diamant über Nacht im Ofen bei 80 °C getrocknet wurde.



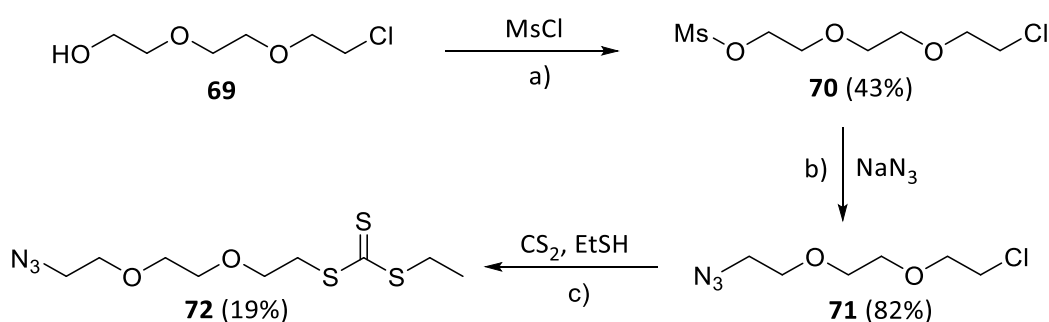
**Abb. 86:** ATR- und DRIFT-Spektren von DND **25** und Alkin-terminiertem DND **68**.

In **Abb. 86** sind IR-Spektren des Alkin-funktionalisierten Diamantenen **68** sowie des Eduktdiamantenen **25** dargestellt. Die einen Spektrum wurde abgeschwächter Totalreflexion (engl. *attenuated total reflection* - ATR), die anderen über diffuse Reflexion (engl.: *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy* – DRIFTS) gemessen. Da die beiden Messmethoden unterschiedliche Empfindlichkeiten in verschiedenen Bereichen des Spektrums besitzen, wurden beide Spektren abgebildet. In ATR-Spektren werden Schwingungsbanden im Fingerprintbereich besser aufgelöst, in DRIFT-Spektren ist die Signalintensität im Bereich zwischen 1800 cm<sup>-1</sup> und 2500 cm<sup>-1</sup> deutlich höher als in ATR-Spektren, da in diesem Bereich der ATR-Kristall die Infrarotstrahlung stark absorbiert. Dieser Energiebereich ist jedoch besonders bei Analyse von Diamant mit Alkin- oder Azidgruppen von Bedeutung, da diese Gruppen Schwingungsbanden in eben diesem Bereich aufweisen. In beiden Spektren sind deutliche Hinweise auf eine erfolgreiche Anbindung des Linkers **66** an die Diamantoberfläche ersichtlich: Bei 834 cm<sup>-1</sup> und 1505 cm<sup>-1</sup> treten Schwingungsbanden von 1,4-disubstituierten Aromaten auf. Des Weiteren ist der Peak bei 2120 cm<sup>-1</sup> der terminalen Dreifachbindung zuzuordnen. Dieser ist nur im DRIFT-Spektrum zu erkennen. Der intensitätsschwache Peak bei 2239 cm<sup>-1</sup> stammt wahrscheinlich von fest adsorbiertem Diazoniumsalz, das durch die durchgeführten Waschzyklen nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die Oberflächenbelegung wurde mittels TGA bestimmt. Aus einem gemessenen Massenverlust von 2.57% zwischen 140 °C und 440 °C wurde eine Oberflächenbelegung von 0.20 mmol g<sup>-1</sup> errechnet.

### 3.4.1.3 Darstellung eines Azid-terminiertem Trithiocarbonats

Um die Synthese des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten zu vervollständigen musste als nächster Schritt der zweite Teil des Linkers synthetisiert werden. Das gewünschte Molekül sollte neben der Trithiocarbonat-Gruppe zur Anbindung an Goldstrukturen noch über eine freie Azid-Gruppe verfügen, um als Reaktionspartner in der 1,3-Cycloaddition agieren zu können. Des Weiteren ist im Hinblick auf die Kolloidstabilität der funktionalisierten Diamantpartikel eine hohe Polarität des Linkermoleküls von Vorteil. Eine etablierte Methode um Nanopartikel elektrosterisch zu stabilisieren ist die Anbringung von Polyethylenglykolgruppen auf der Oberfläche.<sup>[163]</sup> Davon inspiriert wurde die in **Abb. 87** abgebildete Syntheseplan durchgeführt:



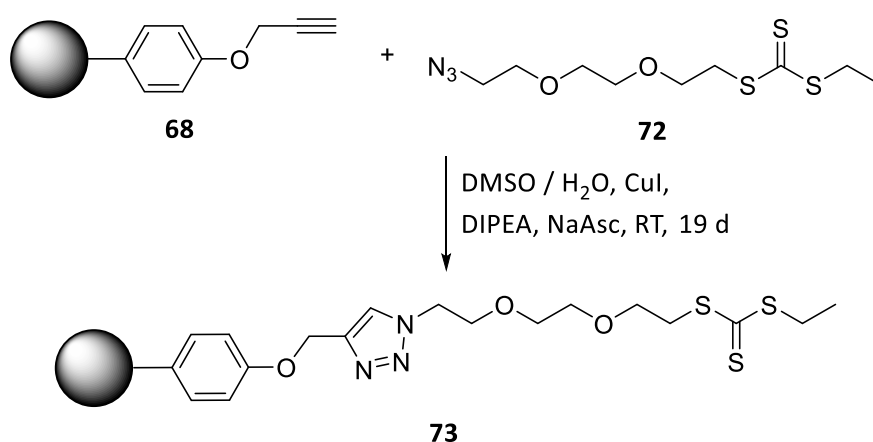
a): AgO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, 5 d. b): DMF, 110 °C, 72 h. c): K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Aceton, RT, 24 h.

**Abb. 87:** Synthese des Linkers **72**, ausgehend vom chlorierten Triethylenglykolderivats **69** durch Mesylierung, Azidierung und finaler Einführung der Trithiocarbonatgruppe.

Im ersten Syntheseschritt wurde die terminale Hydroxylgruppe des Triethylenglykolderivats **69** mesyliert. Um eine Halogenierung durch abgespaltene Chlorid-Ionen zu vermeiden, wurde Silber(I)oxid zugegeben, um diese abzufangen. Die mesylierte Verbindung **70** wurde bereits von Cho *et al.*<sup>[164]</sup> mit 98% Ausbeute synthetisiert. Im Folgeschritt wurde das Mesylat in einer nucleophilen Substitutionsreaktion durch eine Azidgruppe ausgetauscht. Da Mesylat eine bessere Abgangsgruppe als Chlorid darstellt und Natriumazid im leichten Unterschuss eingesetzt wurde, lieferte die Reaktion zufriedenstellende 82% Ausbeute. Der letzte Reaktionsschritt auf dem Weg zum neuartigen Azid-terminierten Trithiocarbonat **72** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Ma'Radzi *et al.*<sup>[165]</sup> aus dem Jahr 2014 durchgeführt. Zunächst wurde Ethanthiol in Aceton vorgelegt und mit einem Überschuss Kaliumphosphat bei RT gerührt. Anschließend wurde Kohlenstoffdisulfid zugegeben, an welches sich in einem nucleophilen Angriff das Ethanthiolat addierte. Schließlich wurde das Chlorid **71** zugetropft. Das *in situ* generierte Trithiocarbonat-Anion bildet schließlich durch nucleophile Substitution gegen Chlorid das Produkt **72**.

### 3.4.1.4 Verknüpfung des Azid-terminierten Linkers **72** mit Alkin-funktionalisiertem Diamant **68** mittels Click-Chemie

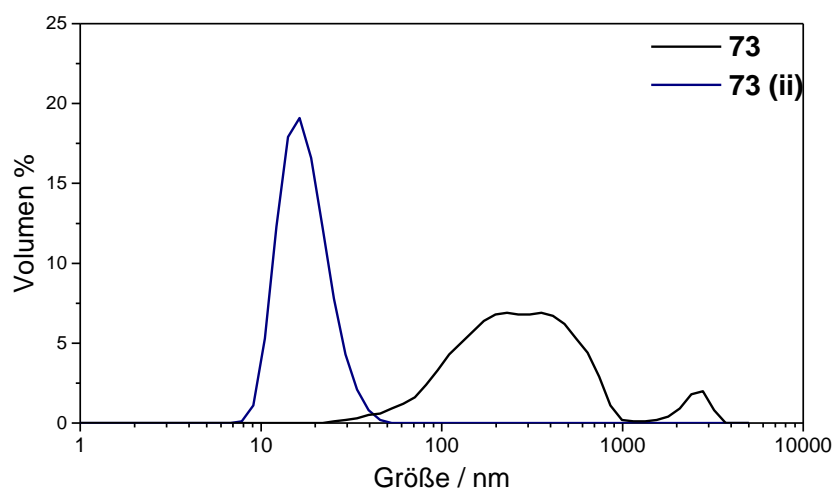
Als Lösemittel für die Click-Reaktion des Alkin-terminierten DND **68** mit dem Trithiocarbonat **72** wurde eine 4:1-Mischung aus DMSO und Wasser verwendet, da Nanodiamant in beiden Lösemitteln gut dispergierbar ist und stabile Kolloide bilden kann. Dies ist eine Grundvoraussetzung für den Erhalt der DND-Primärteilchen. Als Kupferkatalysator wurde Kupfer(I)iodid eingesetzt. Natriumascorbat diente als Reduktionsmittel, um Kupfer(II)-Ionen zurück in die katalytisch aktive Kupfer(I)-Spezies zu reduzieren. Zusammen mit der Hünig-Base DIPEA wurde dieses System von Meinhardt *et al.* erfolgreich für die Click-Reaktion an Nanodiamant eingesetzt.<sup>[157]</sup>



**Abb. 88:** Anbindung des Trithiocarbonat-Linkers **72** durch die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition an den Alkin-terminierten DND **68**.

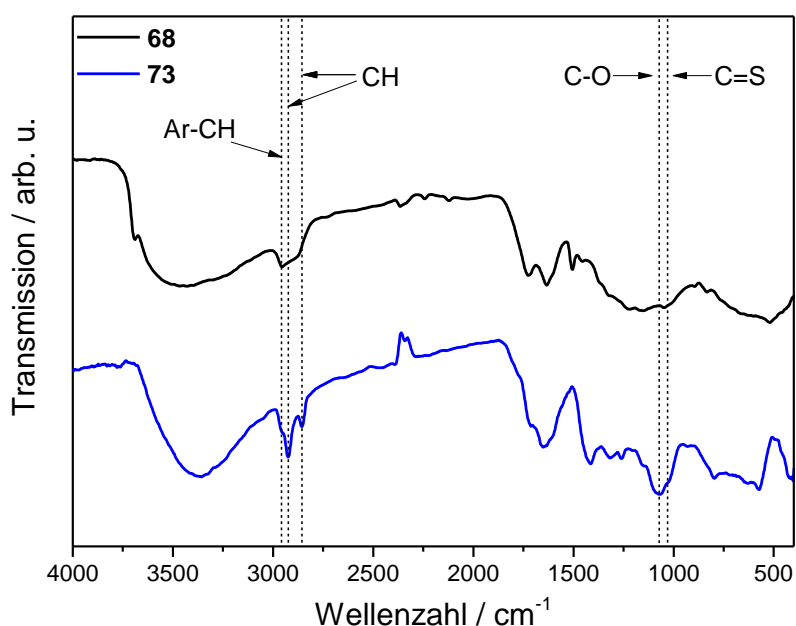
Die Mischung aus dem Alkin-funktionalisierten DND **68**, Natriumascorbat und dem Azid-Linker **72** in DMSO und Wasser wurde zunächst durch wiederholtes Einfrieren unter Stickstoffatmosphäre und Auftauen i.Vak. entgast, bevor die Hünig-Base und CuI zugegeben wurden. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 19 d bei RT gerührt. Zur Reaktionskontrolle wurden circa 0.5 ml entnommen, abzentrifugiert, fünfmal mit Aceton gewaschen und nach Trocknen bei 80 °C ein DRIFT-Spektrum gemessen. Nachdem der Alkin-Peak bei 2120 cm<sup>-1</sup> nicht mehr detektiert werden konnte, wurde von vollständigem Reaktionsverlauf ausgegangen und der Diamant durch Waschen mit verdünnter Ammoniak-Lösung und DMSO gereinigt.





**Abb. 89:** Verteilung der Teilchengrößen des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **73** und der zentrifugativ abgetrennten kleinsten Partikel **73 (ii)** in DMSO.

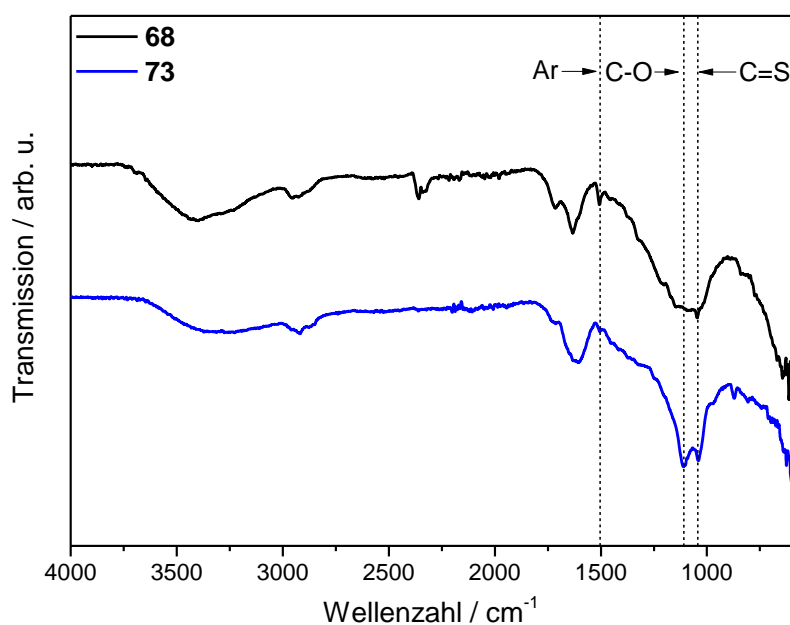
Die anschließende Teilchengrößemessung zeigte eine starke Größenzunahme der Partikel. Die mögliche Ursache für die Agglomeration könnte in der Zugabe der Salze für die Durchführung der Click-Reaktion begründet liegen. Da die im Kapitel 1.2.4 beschriebenen repulsiven Kräfte stark von der Elektrolytkonzentration im jeweiligen Medium abhängig sind, sind gemäß der Schulze-Hardy-Regel schon geringe Salzkonzentrationen ausreichend, um zu irreversibler Agglomeration der Teilchen zu führen. Durch fraktionierende Zentrifugation der Probe konnten kleine Partikel abgetrennt werden. Ihre Größenverteilung ist durch den blauen Graphen **73 (ii)** in **Abb. 89** dargestellt. Das Maximum der Volumenverteilung liegt bei circa 20 nm. Circa die Hälfte des Kolloids wurde zusätzlich mit Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und für die weitere Analytik bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet.



**Abb. 90:** DRIFT-Spektren des Alkin-terminierten Diamanten **68** und des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **73** im Vergleich.

## Hauptteil

Im DRIFT-Spektrum sind durch die kovalente Anbindung des Linkers **72** deutliche Änderungen erkennbar. So ist der Peak der Dreifachbindung bei  $2120\text{ cm}^{-1}$  verschwunden. Dafür haben die CH-Schwingungsbanden bei  $2925\text{ cm}^{-1}$  und  $2856\text{ cm}^{-1}$  deutlich an Intensität gewonnen. Die CH-Schwingungsbande des Aromaten bei  $2956\text{ cm}^{-1}$  ist nur noch als Schulter im Spektrum zu erahnen. Dagegen ist die intensitätsstarke C-O-Bande bei  $1072\text{ cm}^{-1}$ , der Ethylenoxidgruppen deutlich erkennbar. Im DRIFT-Spektrum nicht mehr erkennbar ist die Aromatenschwingung bei  $1505\text{ cm}^{-1}$ . Wahrscheinlich wird sie von intensiveren Banden überlagert. Noch erkennbar ist sie im ATR-Spektrum, welches in Abb. 91 abgebildet ist.



**Abb. 91:** ATR-Spektren des Alkin-terminierten Diamanten **68** und des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **73** im Vergleich.

Im ATR-Spektrum ebenfalls erkennbar sind die C-O-Schwingungsbanden. Diese bestehen allerdings nicht aus einer Bande bei  $1072\text{ cm}^{-1}$ , wie das DRIFT-Spektrum nahe legt, sondern können als zwei Peaks bei  $1110\text{ cm}^{-1}$  und  $1040\text{ cm}^{-1}$  aufgelöst werden. Letztere stellt die C=S-Schwingungsbande der Trithiocarbonatgruppe dar.

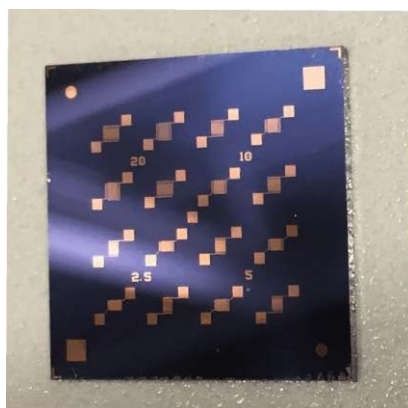
**Tabelle 5:** EA-Daten des Alkin-terminierten DND **68** und des Trithiocarbonat-funktionalisierten DND **73**

Diamant	C / %	H / %	N / %	S / %
<b>68</b>	89.91	1.35	2.08	-
<b>73</b>	76.61	1.31	2.37	3.05

Die Elementaranalyse ergab einen Schwefelgehalt von 3.05%. Daraus errechnet sich eine Oberflächenbelegung von  $0.31\text{ mmol g}^{-1}$ . Einen um Zweidrittel niedrigeren Wert liefert die TGA. Mit Hilfe dieser wurde zwischen  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein Massenverlust von 4.89% gemessen. Daraus errechnet

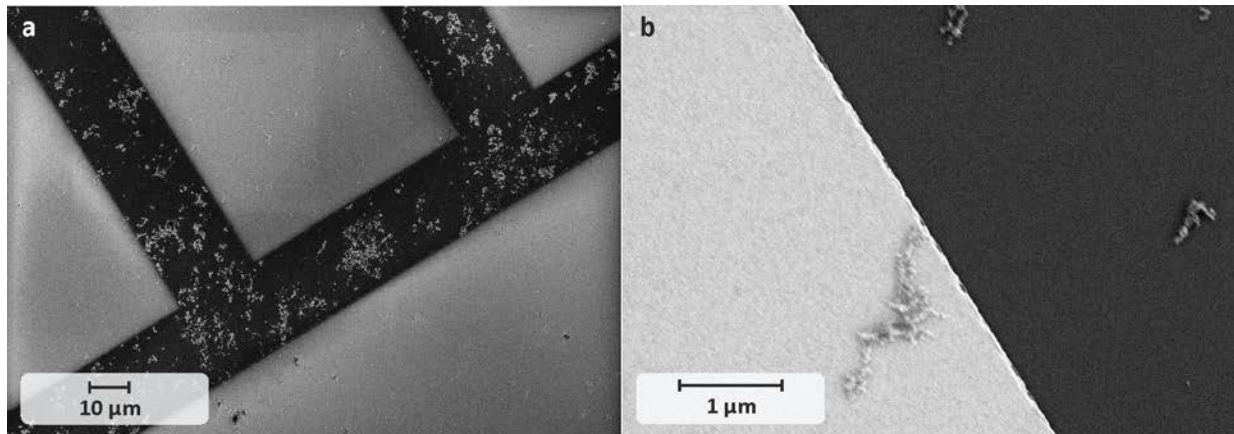
sich eine Oberflächenbelegung von  $0.11 \text{ mmol g}^{-1}$ . Vergleicht man diese beiden Werte mit der Oberflächenbelegung des Alkin-terminierten Diamanten **68** mit  $0.20 \text{ mmol g}^{-1}$  ergibt sich ein sehr uneinheitliches Bild. Erklärt werden könnte dies, wenn man davon ausgeht, dass die  $0.20 \text{ mmol g}^{-1}$  auf Grund von adsorbiertem Diazoniumsalz einen zu hohen Wert darstellen. Der hohe Schwefelgehalt des Trithiocarbonat-terminierten Diamanten **73** können auf Messfehler seitens der Elementaranalyse zurück zu führen sein. Somit dürfte der mittels TGA ermittelte Wert von  $0.11 \text{ mmol g}^{-1}$  des funktionalisierten Diamanten **73**, der realen Oberflächenbelegung am nächsten kommen.

Als nächstes wurde untersucht, ob es möglich ist, den Schwefel-funktionalisierten DND **73** an Goldoberflächen zu binden. Im Falle des Erfolges, wäre dies ein indirekter Beweis für die Anwesenheit der Trithiocarbonat-Gruppe auf der Diamantoberfläche. Dazu wurde ein kommerziell erhältliches, quadratisches Siliziumplättchen mit einer Kantenlänge von 15 mm verwendet, auf welches über eine Chrom-Zwischenschicht Gold aufgedampft wurde (siehe **Abb. 92**).



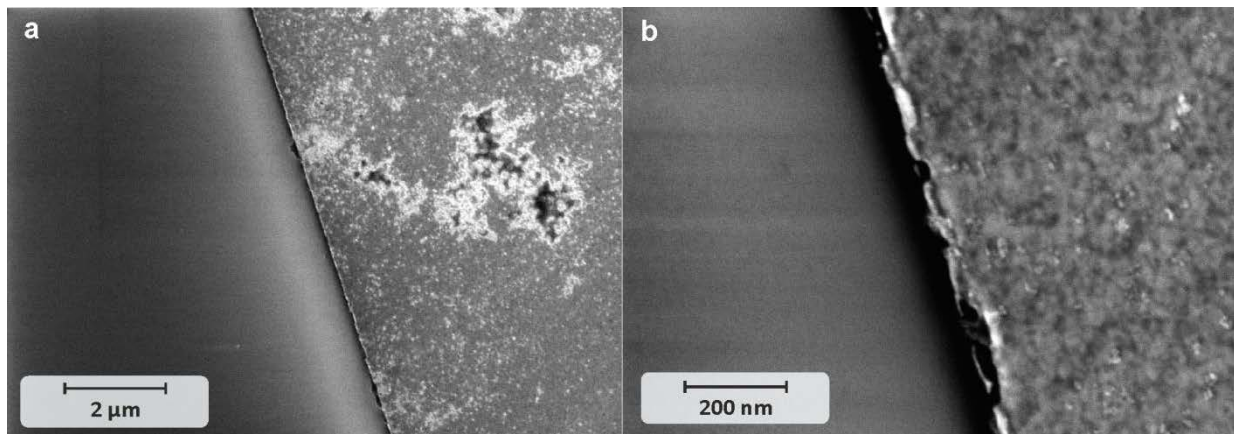
**Abb. 92:** Siliziumplättchen (15 mm Kantenlänge) mit mikroskaligen Goldstrukturen auf der Oberfläche.

Da die Silizium-Plättchen mit einem Schutzlack versehen waren, musste dieser zunächst entfernt werden. Dies geschah indem am Spincoater bei einer Drehzahl von 3000 rpm, der Siliziumträger jeweils 30 sek mit unterschiedlichen Lösemitteln gespült wurde. Zunächst wurde Toluol (p. a.), anschließend Aceton (semiconductor grade) und schließlich Isopropanol (semiconductor grade) verwendet. Nach Trocknung des Plättchens wurde dieses in einem Präparateglas mit ca. 5 ml des Kolloids des Trithiocarbonat-terminierten DND **73** überschichtet, verschlossen und 10 h ruhen gelassen. Anschließend wurde das Siliziumplättchen durch Spülen mit Aceton und Isopropanol am Spincoater gewaschen und die Abscheidung der funktionalisierten Diamant-Partikel am SEM überprüft:



**Abb. 93:** a und b: SEM-Aufnahmen der abgeschiedenen Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamantpartikel **73** auf Gold (heller Bereich) und Silizium (dunkler Bereich) bei unterschiedlicher Vergrößerung.

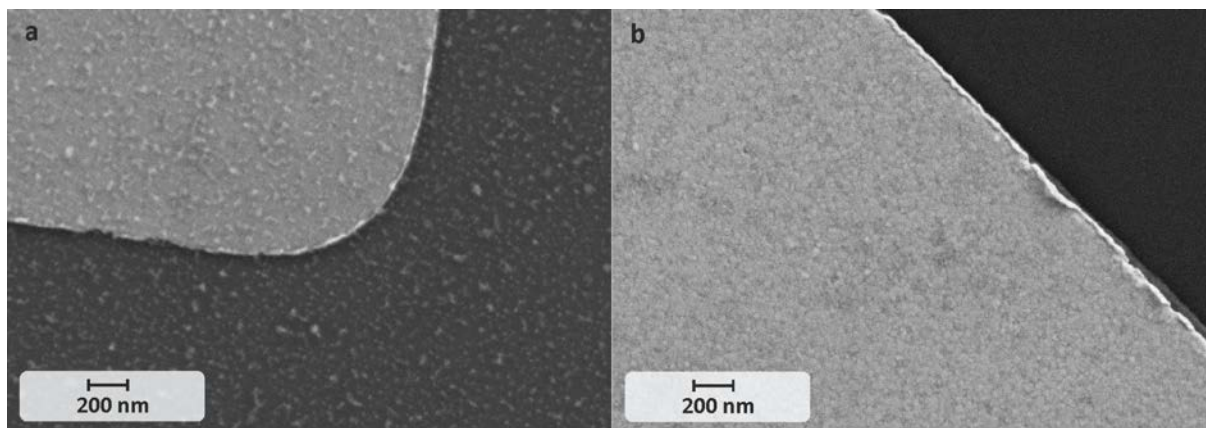
Die SEM-Bilder aus **Abb. 93** zeigen, dass sowohl auf der Gold- als auch auf der Siliziumoberfläche Nanodiamantpartikel adsorbiert vorliegen. Anschließend wurde der Diamant-belegte Siliziumwafer in ein mit 5 ml DMSO gefülltes Präparateglas gelegt und 5 min mit Ultraschall behandelt. Das überschüssige DMSO wurde am Spincoater durch Spülen mit Aceton und Isopropanol (jeweils 30 sek bei 3000 rpm) abgespült. Im Anschluss daran wurde am SEM überprüft, ob von welcher Oberfläche entfernt Diamant durch die Ultraschallbehandlung werden konnte.



**Abb. 94:** a und b: SEM-Aufnahmen des Siliziumplättchens mit den abgeschiedenen Diamantpartikeln **73** nach der Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Aus den SEM-Bildern aus ist deutlich erkennbar, dass der Diamant nur von der Siliziumoberfläche entfernt wurde. Auf dem Gold ist noch eine dichte Schicht Nanodiamant erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass zwischen Diamant und Gold eine deutlich stärkere Wechselwirkung stattfindet, als zwischen Silizium und den Diamantpartikeln, was ein weiterer Hinweis auf die erfolgreiche Anbindung des Linkers **72** an den Azid-funktionalisierten DND **68** ist. Um zu zeigen, dass dieses Verhalten nicht allgemein Diamant-typisch ist und dass nicht Schwefel-funktionalisierter Diamant sich nicht fest

an Goldoberflächen bindet, wurde als Blindprobe mechanisch deagglomerierter DND **67** auf gleiche Weise auf einem Siliziumplättchen mit Goldstrukturen abgeschieden und ebenfalls 5 min im Ultraschallbad behandelt. (**Abb. 95**) Dabei konnte keine selektive Anbindung festgestellt werden und der Diamant sowohl von der Silizium als auch der Goldoberfläche vollständig entfernt werden.

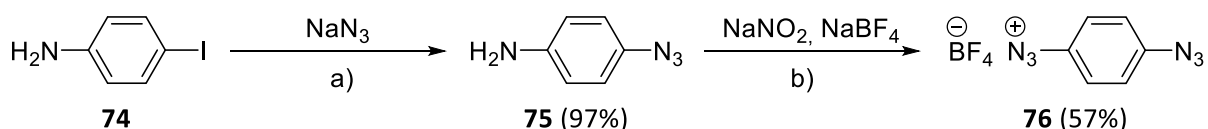


**Abb. 95** a: SEM-Bild des auf Gold (heller Bereich) und Silizium (dunkler Bereich) abgeschiedenen deagglomerierten DND **67** vor und b: nach der Ultraschallbehandlung.

Wie bereits erwähnt, kann die Schwefel-Funktionalisierung von Nanodiamant sowohl durch eine Click-Reaktion von Alkin-terminiertem Diamant mit einem organischen Azid, als auch in umgekehrter Weise durch 1,3-dipolare Cycloaddition eines organischen Alkins mit einem auf der Diamantoberfläche immobilisiertem Azid erfolgen. Auf Grund der positiven Resultate aus den Kapiteln 3.4.1.1 - 3.4.1.4 sollte im folgenden Abschnitt ein ganz ähnliches System, allerdings ausgehend von Azid-terminiertem DND, synthetisiert werden.

### 3.4.1.5 Synthese eines Azid-terminierten Diazoniumsalzes

Den ersten Schritt dafür stellte hier die Synthese eines Linkermoleküls in Form eines Diazoniumsalzes mit terminaler Azidgruppe dar, welche in **Abb. 96** skizziert ist. Deren erster Schritt wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Andersen *et al.*<sup>[166]</sup> durchgeführt, in der, ausgehend von 4-Iodanilin (**74**), durch Umsetzung mit Natriumazid in einer nucleophilen aromatischen Substitution Iodid gegen Azid ausgetauscht wurde.



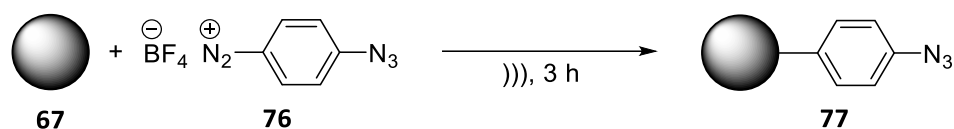
- a) DMSO / H<sub>2</sub>O, DMEDA, CuI, NaAsc, RT, 2 h.  
 b) HCl<sub>aq</sub>, 0 °C, 1 h.

**Abb. 96:** Synthese des Azid-Linkers durch Austausch eines Iodids gegen ein Azid und anschließende Umsetzung zum Diazoniumsalz **76** mittels Natriumnitrit und Natriumtetrafluoroborat.

Das Zwischenprodukt 4-Azidoanilin (**75**) konnte mit guter Ausbeute von 97% als dunkelgelber Feststoff isoliert werden.

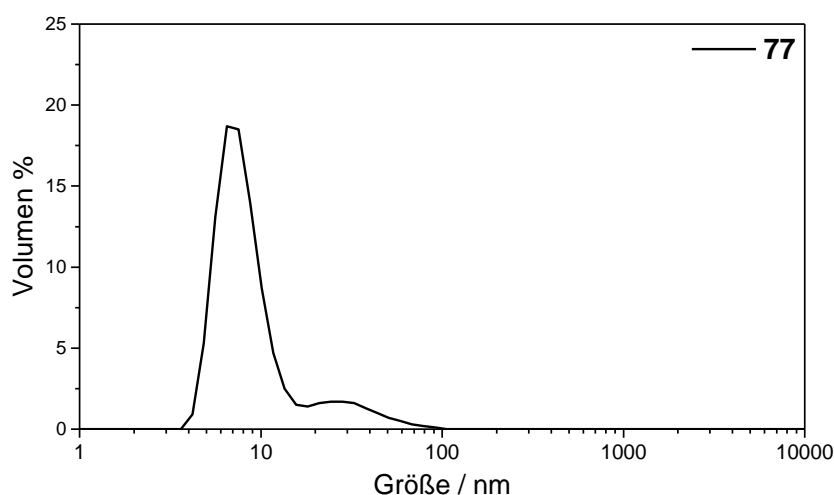
Der zweite Reaktionsschritt war ebenfalls bereits literaturbekannt und wurde nach Evrad *et al.*<sup>[167]</sup> durchgeführt. Durch Zugabe von Natriumnitrit zu einer eiskalten Lösung von 4-Azidoanilin (**75**) in HCl wurde die Aminogruppe in die positiv geladene Diazoniumgruppe konvertiert. Nach Zugabe von Natriumtetrafluorborat kristallisierte das Produkt **76** als ockerfarbener Feststoff aus. Es konnten zwar lediglich 52% Ausbeute erzielt werden, dieser Betrag lag aber nur geringfügig unter dem der Literatursausbeute von 57%.<sup>[167]</sup>

### 3.4.1.6 Darstellung von Azid-terminiertem DND **77** durch Umsetzung von mechanisch deagglomeriertem DND **67** mit dem Azid-Linker **76**



**Abb. 97:** Azid-Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **67** durch Umsetzung mit dem Tetrafluoroborat-Salz **76** am Ultraschallhorn.

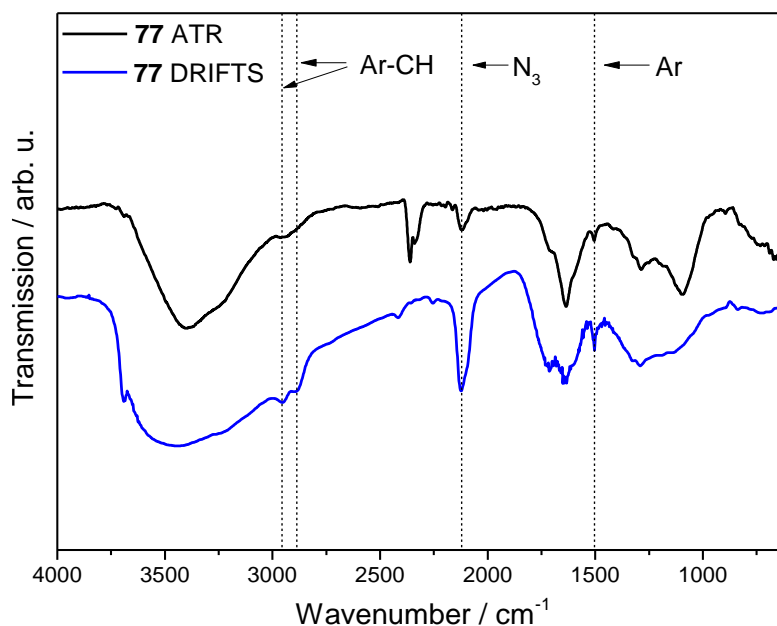
Die Azid-Funktionalisierung erfolgte, indem der deagglomerierte Nanodiamant **67** als kolloidale Lösung vorgelegt, mit dem Diazoniumsalz versetzt und die Mischung 3 h mit dem Ultraschallhorn auf Stufe 1.5 mit der Mikrospritze behandelt wurde.



**Abb. 98:** Verteilung der Teilchengrößen des Azid-funktionalisierten Diamanten **77** in DMSO.

Das Maximum der Volumenverteilung von **77** lag bei circa 7 nm, daneben ist allerdings eine Schulter mit einem lokalen Maximum bei circa 30 nm erkennbar. Dies zeigt, dass der überwiegende Anteil der Probe als Primärpartikel vorlag, jedoch ein kleiner Teil Aggregate gebildet hat.

Um den Reaktionserfolg zu überprüfen, wurde ein Teil des Kolloids abgetrennt, zentrifugiert, zunächst mit Aceton, dann mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und schließlich im Ofen bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Das erhaltene bräunliche Pulver wurde anschließend mittels IR-Spektroskopie untersucht.



**Abb. 99:** ATR- und DRIFT-Spektren des Azid-funktionalisierten DND **77**.

Im DRIFT-Spektrum ist die Azid-Bande bei  $2121\text{ cm}^{-1}$  viel intensiver als im ATR-Spektrum zu erkennen. Des Weiteren sind die Banden bei  $2954\text{ cm}^{-1}$  und  $2886\text{ cm}^{-1}$  CH-Schwingungen zuzuordnen. Der schwache Peak bei  $1505\text{ cm}^{-1}$  wird von aromatischen C=C-Gerüstschwingungen verursacht.

In der Elementaranalyse konnte ein Anstieg des Kohlenstoffgehalts von 2.11% im Ausgangsdiamant **67** auf 2.24% im funktionalisierten Diamant **77** beobachtet werden. Dies entspricht einer Oberflächenbelegung von  $0.14\text{ mmol g}^{-1}$ .

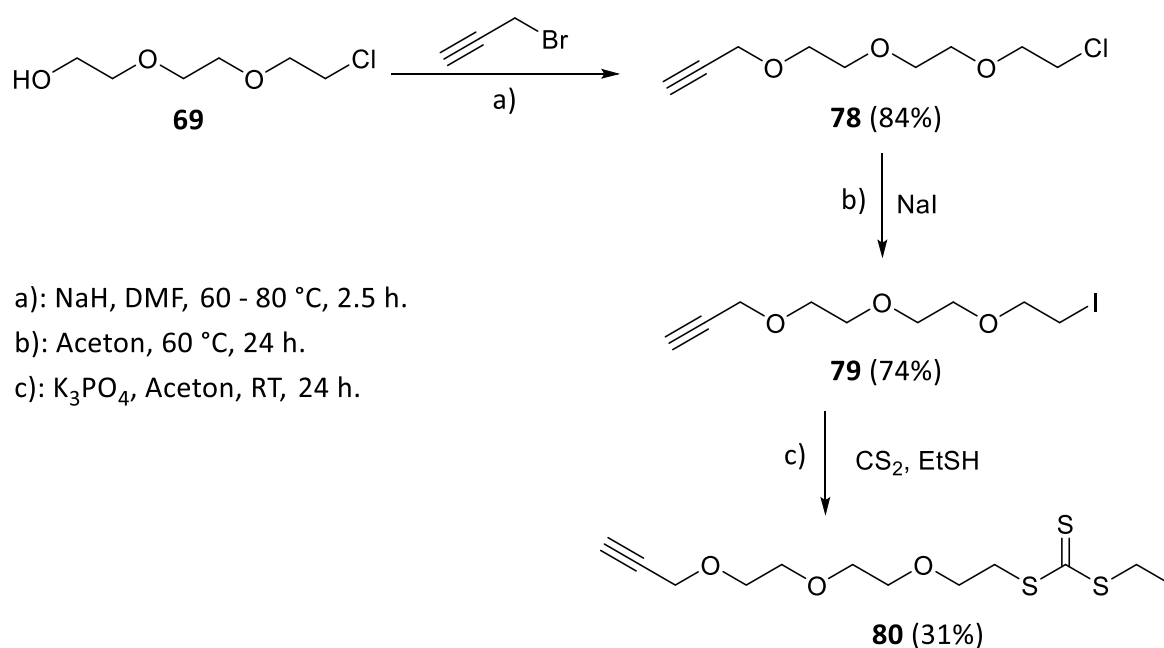
Mittels thermogravimetrischer Analyse konnte im Bereich zwischen  $147\text{ }^\circ\text{C}$  und  $452\text{ }^\circ\text{C}$  ein Massenverlust von 2.28% detektiert werden. Dies entspricht einer Oberflächenbelegung von  $0.19\text{ mmol g}^{-1}$ , was einen etwas höheren Wert als den aus den EA-Werten ermittelten darstellt.

### 3.4.1.7 Synthese eines Alkin-terminierten Trithiocarbonats

Die Darstellung des Trithiocarbonat-terminierten Alkins **80** wurde ausgehend von 3-(2-(2-(2-Chlorethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**69**) begonnen. Wie in **Abb. 100** dargestellt, wurde die freie Hydroxylgruppe von durch Umsetzung mit Propargylbromid (**63**) alkyliert. Da das Zwischenprodukt **78** auch durch mehrmalige Kugelrohrdestillation nicht in reiner Form erhalten werden konnte, wurde vermutet, dass es während der Alkylierung teilweise zum Austausch eines Chlorids durch Bromid gekommen sein könnte. Dieses Problem könnte leicht durch Umsetzung des Produktgemisches in einer Homogenisierungsreaktion gelöst werden. Diese wurde in Form der Finkelstein-Reaktion

## Hauptteil

durchgeführt. Hierbei wurde die verunreinigte Form von Verbindung **78** mit einem Überschuss an Natriumiodid in Aceton als Lösemittel unter Rückfluss gerührt. Wäre die Annahme eines partiellen Chlorid-Bromid-Austauschen korrekt gewesen, hätte das iodierter Alkin **79** ohne spezielle Aufreinigungsmethoden rein isoliert werden können. Dies war allerdings nicht der Fall. Jedoch machte es die Iodierung möglich, das Iodid **79** in reiner Form und mit 74% Ausbeute mit Hilfe der Kugelrohrdestillation zu isolieren. Der letzte Reaktionsschritt wurde mit der gleichen Methode durchgeführt, die zur Synthese des Azid-terminierten Trithiocarbonat **72** angewandt wurde. Der Alkin-Linker **80** konnte so mit 31% Ausbeute erhalten werden.



**Abb. 100:** Synthese des Trithiocarbonats **80**.

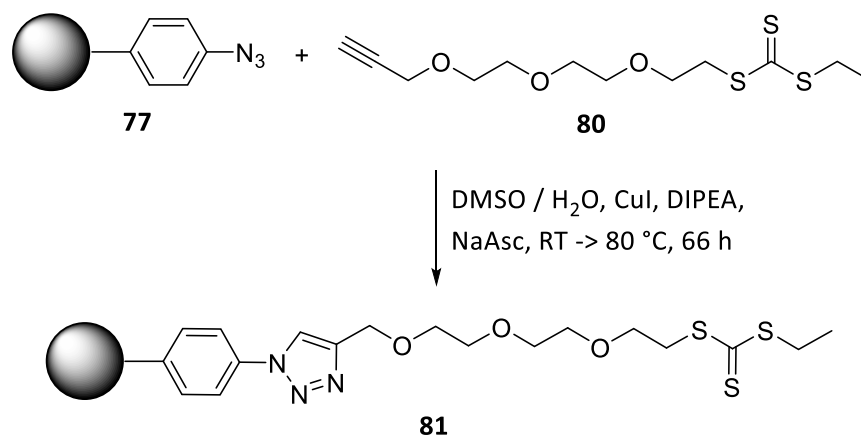
### 3.4.1.8 Verknüpfung des Alkin-terminierten Linkers **80** mit Azid-funktionalisiertem Diamant **77** mittels Click-Chemie

Die Anbindung des Trithiocarbonats **80** an den Azid-terminierten DND **77** wurde in Analogie zur Darstellung des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **73** durchgeführt. Wie in **Abb. 101** skizziert, wurde erneut die Variante mit Zugabe einer Kupfer(I)-Spezies in Form von Kupferiodid, Hünig-Base, Natriumascorbat und einer 4:1 DMSO / Wasser Mischung als Lösemittel gewählt. Um zu überprüfen, ob eine Verkürzung der Reaktionszeit möglich war, wurde schon früher begonnen, den Reaktionsverlauf durch Probenentnahme und IR-spektroskopische Untersuchungen zu überprüfen.

Zur kolloidalen Lösung des Azid-funktionalisierten Diamanten **77** in DMSO wurde ein Viertel seines Volumens an Wasser gegeben. Nach Hinzufügen von Natriumascorbat und dem Alkin-Linker **80** wurde die Mischung entgast, die restlichen Edukte zugegeben und die Mischung 18 h unter Stickstoffatmosphäre bei RT gerührt. In der anschließenden Reaktionskontrolle war noch die Azid-



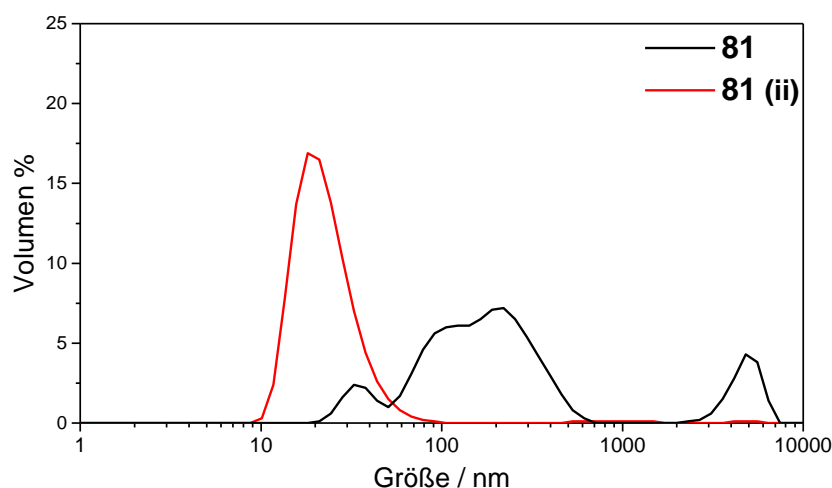
Schwingungsbande bei  $2121\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Da deren relative Intensität verglichen mit dem Ausgangsdiamant verringert war, wurde die Reaktion weitere 24 h bei RT gerührt. Da dies keinen weiteren Intensitätsrückgang der Azidbande zu Folge hatte, wurde nochmals Kupfer-Katalysator und Natriumascorbat zugegeben. Nach weiteren 24 h Reaktionsdauer konnte kein weiterer Rückgang der Azidbandenintensität festgestellt werden. Deswegen wurde die Reaktionsmischung auf  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und für 24 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die anschließende Reaktionskontrolle bestätigte vollständigen Umsatz.



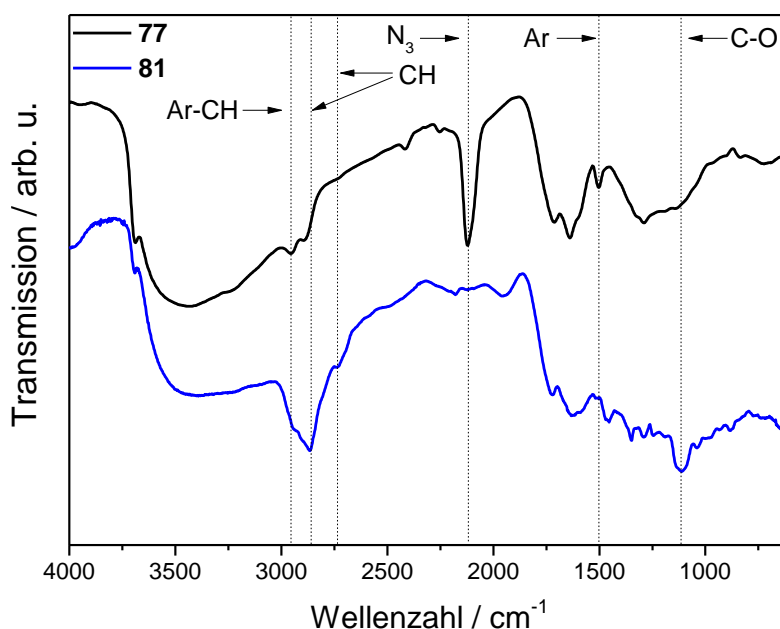
**Abb. 101:** Anbindung des Trithiocarbonat-Linkers **80** durch die Kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition an den Azid-funktionalisierten Diamant **77**.

Die Aufreinigung des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **81** erfolgte durch Waschen mit verdünnter Ammoniaklösung und DMSO. In **Abb. 102** sind die Ergebnisse der anschließenden Teilchengrößemessung dargestellt.

Diese ergab ein ähnliches Bild wie beim ebenfalls Trithiocarbonat-funktionalisierten DND **73**. Durch Agglomeration entstanden Teilchen mit einer Größe zwischen 30 nm und 500 nm. Die Größe der kleinsten Teilchen, die mittels Zentrifugation abgetrennt werden konnten, waren fast identisch mit den kleinsten isolierten Teilchen von Diamant **73**. Dies kann als Indiz dafür angesehen werden, dass es sich dabei um Primärteilchen handelt, die durch den langkettigen und stark polaren Linker eine ausgedehnte Solvathülle aufweisen.



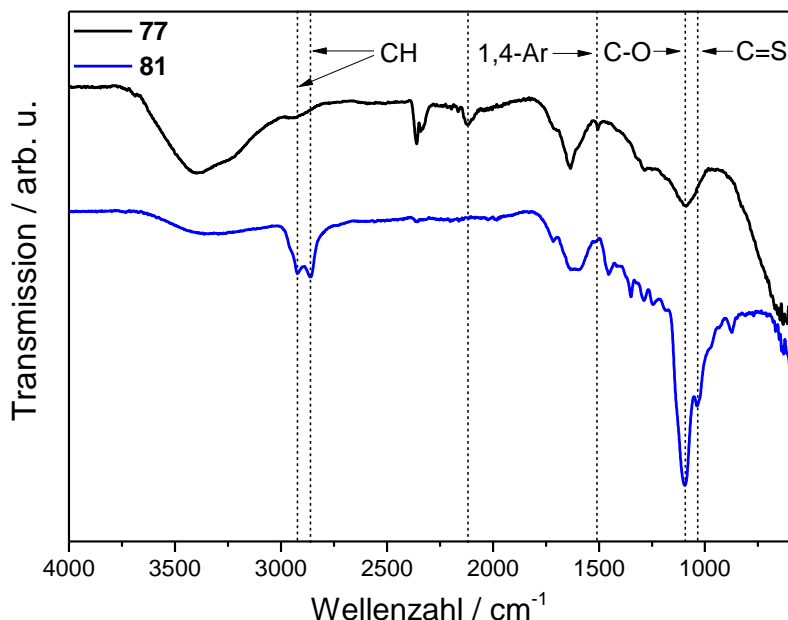
**Abb. 102:** Verteilung der Teilchengrößen des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamant **81** und der zentrifugativ abgetrennten kleinsten Teilchen in Fraktion **81 (ii)** in DMSO.



**Abb. 103:** DRIFT-Spektren des Alkin-terminierten Diamanten **77** und des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **81** im Vergleich.

Vergleicht man die IR-Spektren von Edukt-Diamant **77** und Produkt-Diamanten **81** sind viele Änderungen erkennbar, die auf einen erfolgreichen Verlauf der Click-Reaktion hindeuten. Zunächst ist der Azid-Peak bei  $2121\text{ cm}^{-1}$  nicht mehr erkennbar, was für einen vollständigen Umsatz aller oberflächengebundenen Azidgruppen spricht. Die thermische Zersetzung ist eher unwahrscheinlich, da die Reaktionstemperatur  $80\text{ °C}$  nicht überschritt und der Ausgangsdiamant **77** bei dieser Temperatur über Nacht getrocknet wurde. Des Weiteren fallen die stark intensivierten CH-Schwingungen zwischen  $2950\text{ cm}^{-1}$  und  $2860\text{ cm}^{-1}$  auf. Besonders die neu auftretende CH-Bande bei  $2732\text{ cm}^{-1}$  ist zweifelsfrei aliphatischen CH-Einheiten und somit den Alkoxy-Einheiten des Linkers **80** zuzuschreiben. Dies gilt auch für die Schwingungsbande bei  $1118\text{ cm}^{-1}$ . Diese kann im ATR-Spektrum (**Abb. 104**) als zwei

Peaks aufgelöst werden. Die Bande bei  $1095\text{ cm}^{-1}$  stellt die asymmetrische Streckschwingung der CO Gruppen dar, das Signal bei  $1038\text{ cm}^{-1}$  kann der C=S-Streckschwingung des Trithiocarbonats zugeordnet werden. Die Aromatenschwingung bei  $1505\text{ cm}^{-1}$  von sowohl Edukt- als auch Produktdiamant **77**, bzw. **81**, ist ebenfalls nur in den ATR-Spektren zu sehen.



**Abb. 104:** ATR-Spektren des Alkin-terminierten Diamanten **77** und des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **81** im Vergleich.

Mittels TGA konnte zwischen  $147\text{ °C}$  und  $452\text{ °C}$  ein Massenverlust von  $25.84\%$  gemessen werden. Dieser ungewöhnlich hohe Massenverlust resultiert in einer berechneten Oberflächenbelegung von  $0.61\text{ mmol g}^{-1}$ . Dieser Wert ist mehr als dreimal so hoch als die Oberflächenbelegung des Azid-funktionalisierten Diamanten **77** von  $0.19\text{ mmol g}^{-1}$ . Das ist natürlich nicht möglich, da jede Azidgruppe mit nur einer Alkingruppe reagieren kann.

Auch die Ergebnisse der Elementaranalyse werfen Fragen bezüglich des kontrollierten Reaktionsablaufs auf. So ist der Kohlenstoffgehalt mit  $70.90\%$  recht niedrig, der Schwefelgehalt mit  $7.82\%$  sehr hoch. Zieht man diesen zur Berechnung der Oberflächenbelegung heran, liegt diese bei  $0.81\%$ , also um einen Faktor vier höher verglichen mit dem Ausgangsdiamant **77**.

**Tabelle 6:** Elementare Zusammensetzung des Azid-terminierten DND **77** und des Trithiocarbonat-funktionalisierten DND **81**.

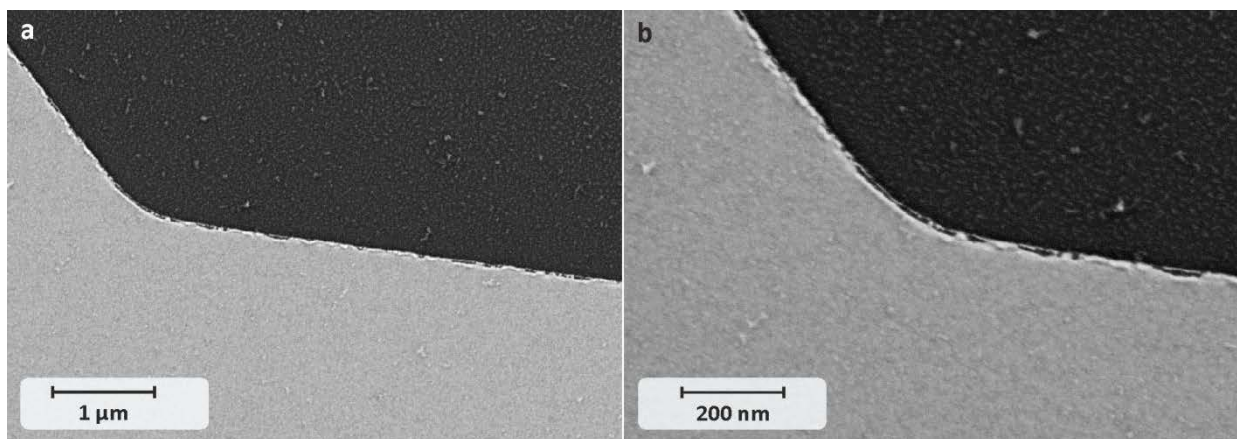
Diamant	C / %	H / %	N / %	S / %
<b>77</b>	86.60	1.41	2.24	-
<b>81</b>	70.90	2.51	1.87	7.82

## Hauptteil

---

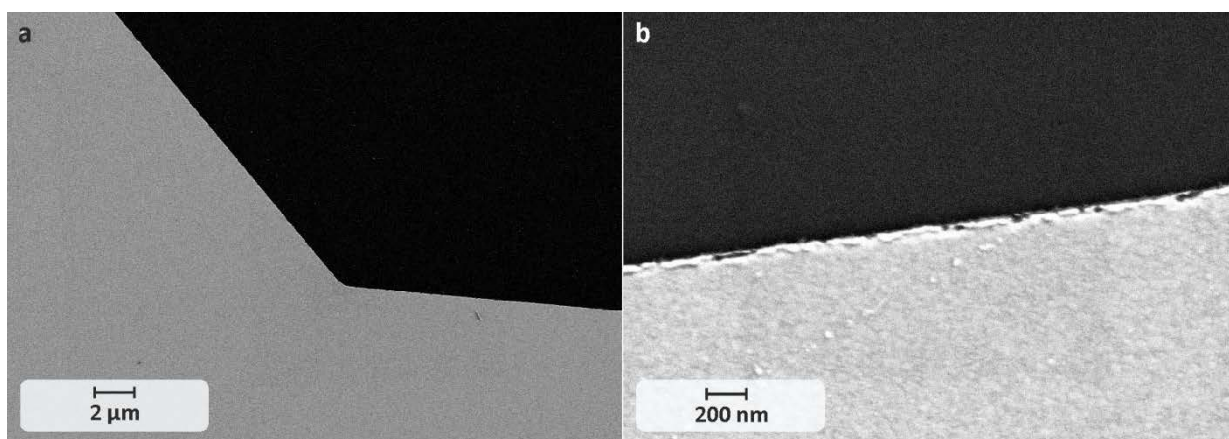
Diese Messergebnisse legen den Schluss nahe, dass bei der Synthese des Trithiocarbonat-funktionalisierten Diamanten **81** nicht nur eine 1,3-dipolare Cycloaddition stattgefunden hat, sondern Nebenreaktionen aufgetreten sind, welche zu einer unrealistisch hohen Oberflächenbelegung geführt haben. Auslöser hierfür ist wahrscheinlich das Erhitzen der Probe. Reine Adsorption des stark polaren Linkers ist zwar ebenfalls vorstellbar, allerdings ist keine Bande bei  $2121\text{ cm}^{-1}$  in den IR-Spektren erkennbar, die diese These stützen würden.

Die Abscheidung des funktionalisierten DND **81** auf dem Silizium- und Goldsubstrat und anschließende Entfernung der lose adsorbierten Partikel, brachte ebenfalls keinen eindeutigen Beleg für oder wider eine erfolgreiche Einführung der Trithiocarbonatgruppe auf die Diamantoberfläche. Nach der Abscheidung konnten äußerst kleine Partikel sowohl auf der Gold- als auch auf der Siliziumoberfläche gefunden werden:



**Abb. 105:** SEM-Aufnahmen der abgeschiedenen, funktionalisierten DND Partikel **81** auf einer Gold- (heller Bereich und Siliziumoberfläche (dunkler Bereich)).

Nach der Ultraschallbehandlung (**Abb. 106**) waren auf der Silizium-Oberfläche nahezu keine Diamant mehr vorhanden. Allerdings kann auch nicht mit Sicherheit beurteilt werden, ob auf dem Gold noch Diamant gebunden ist. Aufgrund der geringen Größe der Diamantpartikel und einer gewissen Rauigkeit der Goldoberfläche sind diese auch auf den SEM-Bildern vor der Ultraschallbehandlung schwer zu sehen. Nach dieser sind verlässliche Aussagen über das Vorhandensein von Diamant auf Gold nicht möglich.



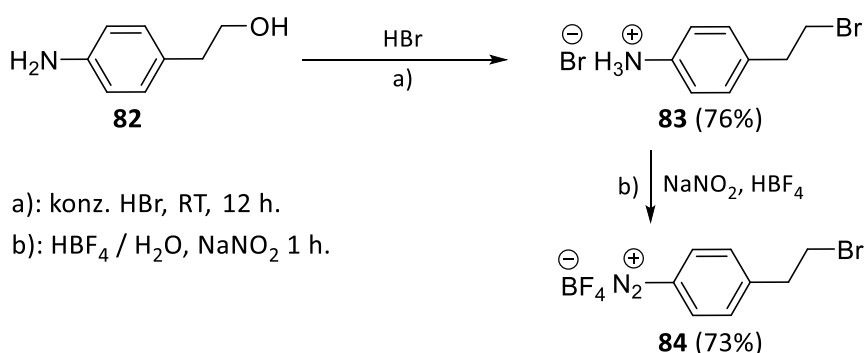
**Abb. 106:** SEM-Aufnahmen der abgeschiedenen, funktionalisierten DND Partikel **81** auf einer Gold- (heller Bereich) und Siliziumoberfläche (dunkler Bereich) nach der Ultraschallbehandlung des Siliziumwafers.

### 3.4.2 Synthese von Thiol-funktionalisiertem DND

#### 3.4.2.1 Synthese eines Brom-terminierten Linkers

Eine weitere Verknüpfungsreaktion, welche nicht über radikalische Zwischenstufen verläuft, stellt die nucleophile Substitution am aliphatischen Kohlenstoffatom dar. In der Literatur sind viele Beispiele bekannt, wie mit dieser Methode Abgangsgruppen durch schwefelhaltige Gruppen in größeren Molekülen ersetzt werden. Nach Boyd *et al.* <sup>[168]</sup> ist es beispielsweise möglich, terminale Thiole durch Umsetzung bromierter Kohlenwasserstoffe mit Thioharnstoff zu erzeugen.

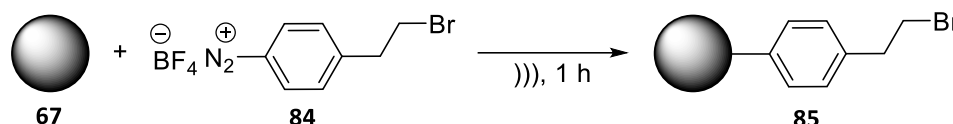
Um Nanodiamant, welcher über halogenierte, primäre Kohlenstoffatome verfügt darzustellen, sollte wieder über die Anbindung von Aryldiazoniumsalzen hergestellt werden. Ein geeigneter Linker hierfür, welcher sowohl über ein aromatisches Grundgerüst als auch über einen halogenierten Alkylrest verfügt, wurde bereits von Matrab *et al.* <sup>[169]</sup> synthetisiert. Jedoch wurde das Hydrobromid **83** im Gegensatz zur Vorschrift von Matrab *et al.* isoliert und charakterisiert.



**Abb. 107:** Synthese des Bromethyl-funktionalisierten Diazoniumsalzes **84** ausgehen vom Aminoalkohol **82**.

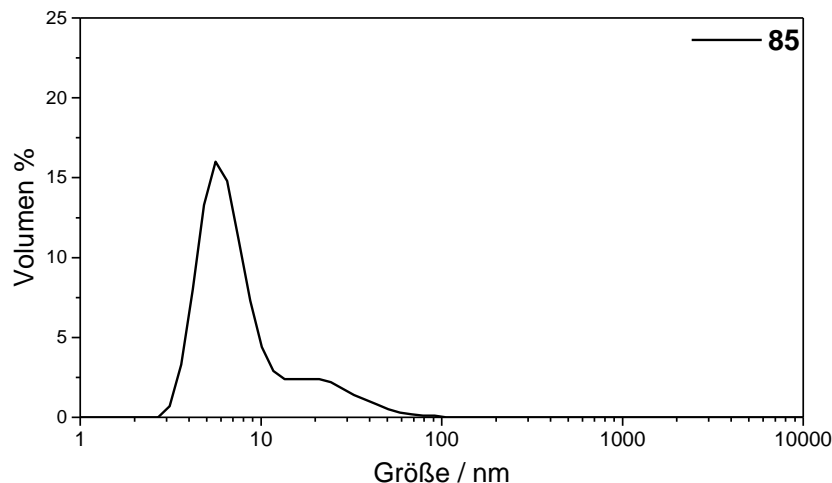
### 3.4.2.2 Darstellung von Bromid-terminiertem DND

Die Anbindung des Bromid-Linkers erfolgte wie in Kapitel 3.4.1.2 und 3.4.1.6 beschrieben durch Behandlung der Mischung aus kolloidalem DND **67** und dem Diazoniumsalz **84** mit dem Ultraschallhorn bei Stufe 1.5. Bemerkenswert war dieses Mal die kurze Reaktionsdauer von lediglich 1 h und 5 min, nach welcher die Schaumbildung das Ende der Reaktion anzeigte.



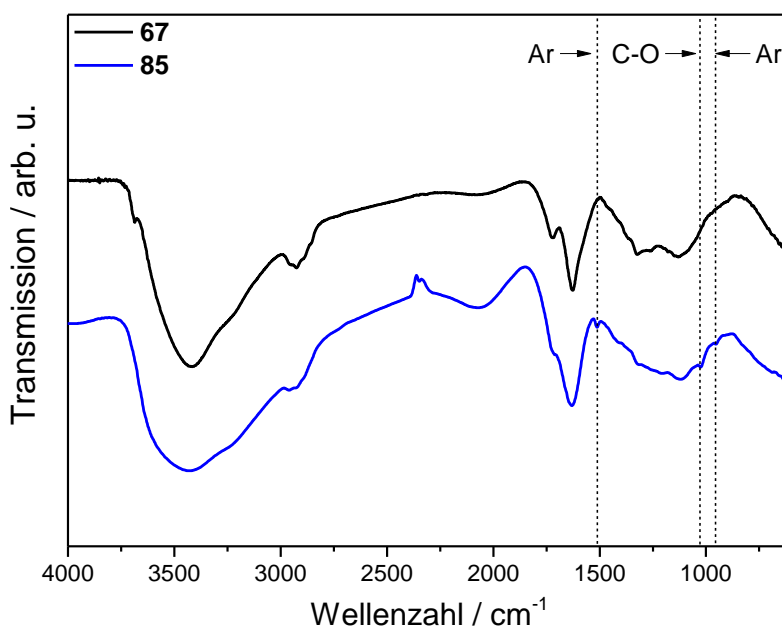
**Abb. 108:** Darstellung des Brom-terminierten DND **85** durch Umsetzung von mechanisch deagglomerierten DND **67** mit dem Diazoniumsalz **84**.

Die Reinigung der Diamantpartikel erfolgte durch Waschen mit DMSO. Um auch bei der Synthese des Brommethyl-funktionalisierten DND **85** die Primärpartikel in deagglomerierter Form zu erhalten, wurde auf die Verwendung anderer Lösemittel für die Reinigung verzichtet. Erneut wurde ein klares, braunes Kolloid erhalten. Durch Messung der Teilchengrößen mittels dynamischer Lichtstreuung konnten überwiegend DND-Primärteilchen gefunden werden. Ein kleiner Teil der Teilchen lag als Agglomerate mit einer Größe zwischen 10 und 50 nm vor.



**Abb. 109:** Verteilung der Teilchengrößen des Brommethyl-funktionalisierten Diamant **85** in DMSO.

Nach Trocknung eines Teils der Probe zu Analytizwecken wurde der Reaktionserfolg mittels IR-Spektroskopie untersucht. Da charakteristische Schwingungsbanden halogenierter Kohlenwasserstoffe im Bereich niedriger Wellenzahlen unter 800  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sind,<sup>[170]</sup> in welchem der ATR-Kristall relativ stark absorbiert, wurden statt der ATR-Spektren KBr-Presslinge des funktionalisierten Diamanten angefertigt und vermessen. Ein DRIFT-Spektrum wurde ebenfalls angefertigt, allerdings lieferte dieses keine neuen Erkenntnisse. Zum Vergleich wurde in **Abb. 110** ein IR-Spektrum des mechanisch deagglomerierten DND **67** abgebildet.

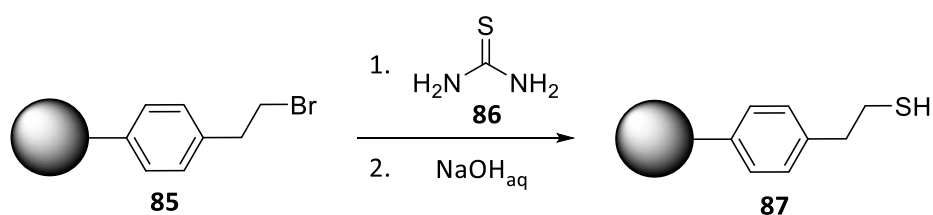


**Abb. 110:** IR-Spektren (KBr) von Bromethyl-funktionalisiertem Diamant **85** und mechanisch deagglomeriertem DND **67**.

Da der bromierte Aromat über keine funktionellen Gruppen verfügt, die intensive und charakteristische Banden zeigen, ist der Nachweis der erfolgreichen Anbindung mittels IR-Spektroskopie schwierig. Zu erkennen sind allerdings die Schwingungsbanden des aromatischen Rings, bei  $1509\text{ cm}^{-1}$  und  $893\text{ cm}^{-1}$ . Diese deuten auf die erfolgreiche Anbindung des Linkers **84** hin. Die Bande bei  $1020\text{ cm}^{-1}$ , welche im Bereich der C-O-Streckschwingung primärer Alkohole liegt,<sup>[171]</sup> lässt allerdings vermuten, dass zumindest ein Teil der bromierten Spezies zum Alkohol hydrolysiert ist. Dass diese Gefahr besteht, war allerdings bekannt und wurde bewusst in Kauf genommen, da sich der Alkohol unter den gleichen Bedingungen durch Umsetzung mit Thioharnstoff und anschließender Hydrolyse zum Thiol umwandeln lässt.<sup>[172]</sup>

Mittels TGA konnte ein Massenverlust von 2.28% ermittelt werden. Dies entspricht einer Oberflächenbelegung von  $0.12\text{ mmol g}^{-1}$ .

### 3.4.2.3 Synthese von Thiol-funktionalisiertem Diamant **87**



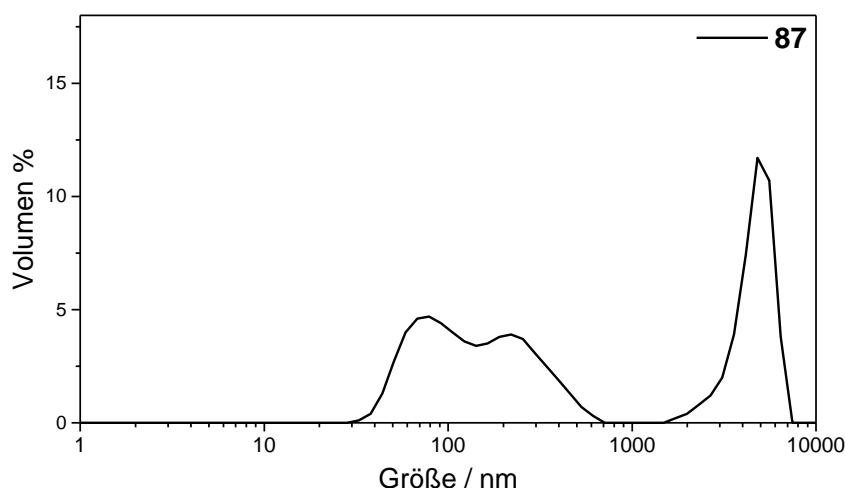
**Abb. 111:** Einführung einer terminalen Thiolgruppe durch Umetzung des bromierten DND **85** mit Thioharnstoff (**86**).

## Hauptteil

Mechanistisch sollte die Reaktion wie von Gilchrist und Wood beschrieben ablaufen:<sup>[173]</sup> Zunächst erfolgt ein nucleophiler Angriff des Schwefels des Thioharnstoffs. Intermediär wird ein Isothiouroniombromid gebildet, welches im Folgeschritt in verdünnter Natronlauge zum Thiol, zu Harnstoff und zu Natriumbromid hydrolysiert wird.

Dementsprechend wurde auch die Reaktionsführung gestaltet: Zunächst wurde der bromierte Diamant **85** in abs. DMF dispergiert und nach Zugabe von Thioharnstoff die Mischung 24 h bei 110 °C gerührt. Die Zwischenstufe wurde nicht isoliert, sondern direkt weiter durch Umsetzung mit verdünnter Natronlauge unter Rückfluss hydrolysiert.

Bei der Aufarbeitung durch Waschen mit 0.1 M Salzsäure, Wasser, DMSO, Acton und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnte bereits eine deutliche Trübung des ursprünglich klaren, braunen Kolloids festgestellt werden. Aus der Erfahrung geht eine Trübung von Kolloiden immer mit Agglomeration einher. Dies konnte durch DLS-Messungen bestätigt werden.



**Abb. 112:** Verteilung der Teilchengrößen des Thiol-funktionalisierten Diamanten **87** in DMSO.

Der Grund für die starke Agglomeration ist wahrscheinlich im zweiten Reaktionsschritt zu suchen. Durch die Behandlung der Nanodiamantpartikel in stark elektrolythaltiger Lösung, in diesem Fall Natriumhydroxid-Lösung, kommt es zu dem in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Aussalzeffekt.

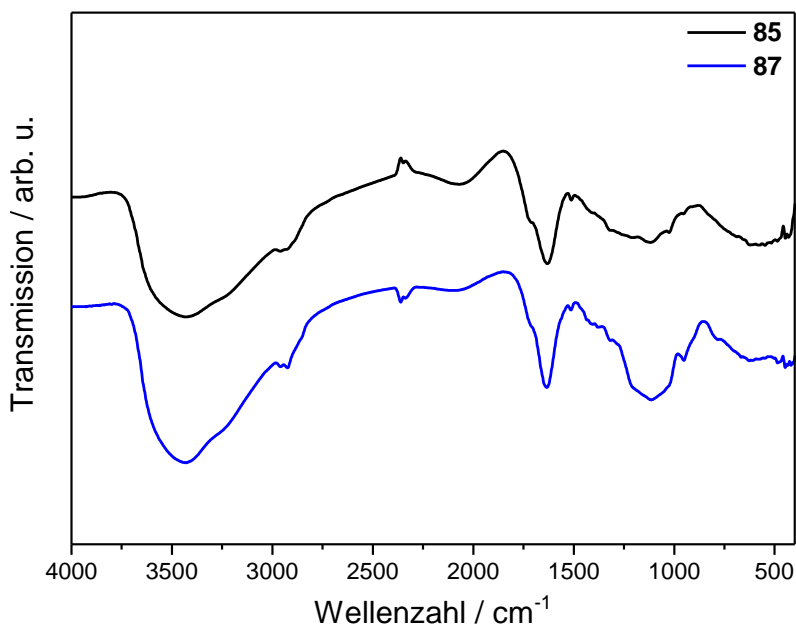
Die thermogravimetrische Analyse des getrockneten Diamantpulvers ergab einen Massenverlust von 2.28%, was einer Oberflächenbelegung von 0.13 mmol g<sup>-1</sup> entspricht. Dieser Wert stimmt exakt mit dem der Vorstufe überein.

Da der Diamant **87** Träger einer schwefelhaltigen Gruppe ist, kann eine Abschätzung der Oberflächenbelegung auch durch den per Elementaranalyse ermittelten Schwefelgehalt erfolgen. Dieser beträgt 0.75%, woraus sich, verglichen mit den Ergebnissen der TGA, ein leicht höherer Wert für die Oberflächenbelegung von 0.23 mmol g<sup>-1</sup> ableitet. Diese leichte Abweichung ist durchaus im Rahmen



der Messgenauigkeit der Elementaranalyse. Diese beträgt für Schwefelwerte laut Angaben der zuständigen Abteilung 0.5%.

Mittels IR-Spektroskopie ist eine zweifelsfreie Kontrolle des Reaktionserfolgs nicht möglich, da weder Thiole, noch der Bromethyl-terminierte Diamant **85** intensive Schwingungsbanden aufweisen, die auch nach der Immobilisierung auf Nanodiamant detektiert werden könnten.

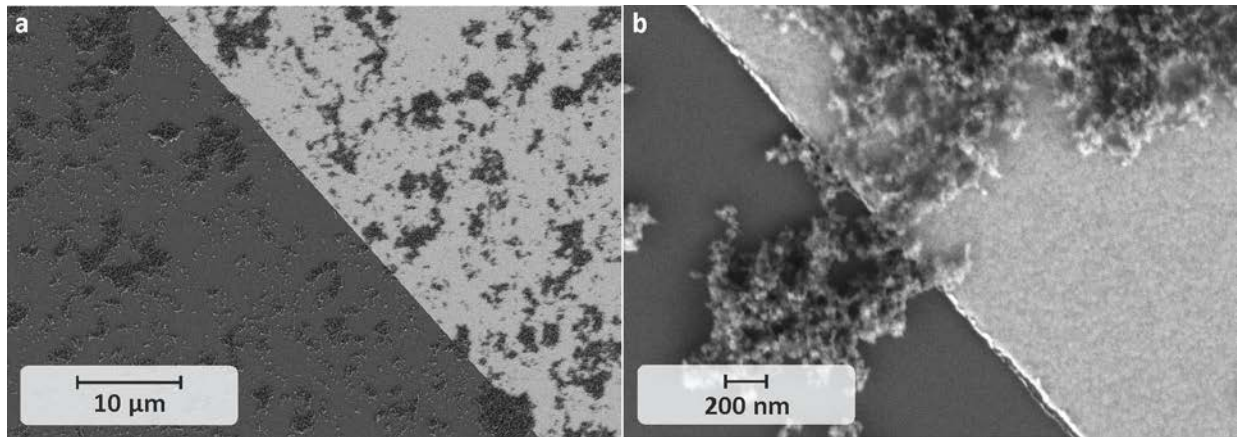


**Abb. 113:** IR-Spektren (KBr-Pressling) des Bromid-terminierten DND **85** und des Thiol-terminierten DND **87** im Vergleich.

Zwischen den beiden IR-Spektren aus **Abb. 113** sind zwar Unterschiede erkennbar, jedoch keine im Hinblick auf eindeutig zuordenbare Schwingungsbanden. Den Beweis für die Thiol-Funktionalisierung lieferte letztlich die erfolgreiche Anbindung der Diamantpartikel **87** an Gold-Mikrostrukturen.

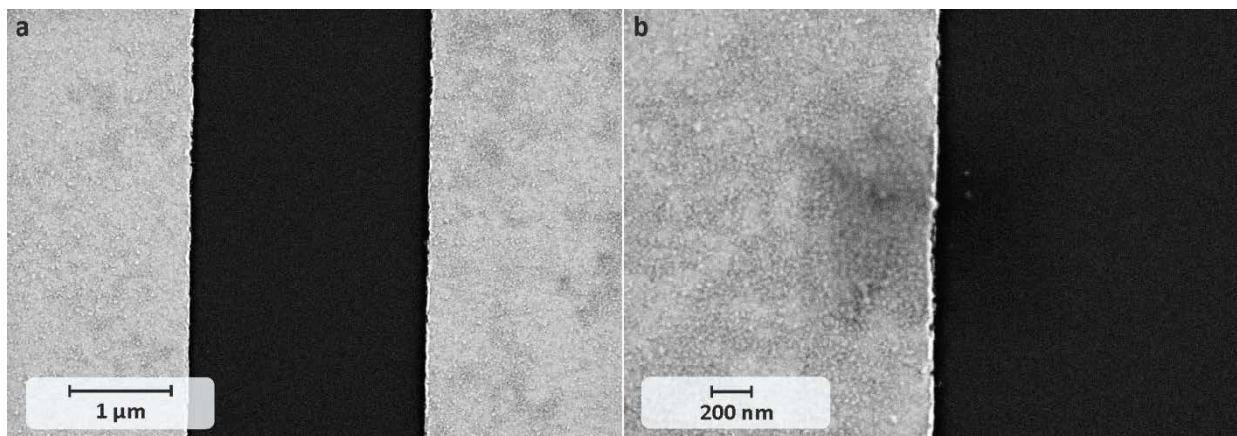
Die Abscheidung erfolgte wie folgt: Der gereinigte Wafer wurde mit der kolloidalen Lösung des Nanodiamanten **87** in DMSO circa einen Zentimeter hoch überschichtet und über Nacht ruhen gelassen. Anschließend wurde das überständige Kolloid durch Spülen mit Aceton und Isopropanol (Semiconductor grade) bei 3000 rpm am Spincoater entfernt und gleichzeitig getrocknet.

Auf den SEM-Bildern aus **Abb. 114** wird die gleichmäßige und indifferente Abscheidung der Diamantaggregate sowohl auf dem Siliziumsubstrat (dunkle Flächen) als auch auf den Goldstrukturen (helle Bereiche) sichtbar.



**Abb. 114:** SEM-Bilder der abgeschiedenen Thiol-funktionalisierten Diamant-Aggregate **87** vor der Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerungen.

Im Anschluss wurden die Siliziumträger in ein mit 10 ml DMSO gefülltes Präparateglas gelegt und 5 min am Ultraschallbad behandelt, um lose adsorbiertes Material zu entfernen. Anschließend wurde das Lösemittel erneut durch Spülen mit Aceton und Isopropanol am Spincoater entfernt.



**Abb. 115:** SEM-Bilder des mit **87** beschichtetem Siliziumträgers nach Ultraschallbehandlung, Spülen und Trocknen bei unterschiedlicher Vergrößerung.

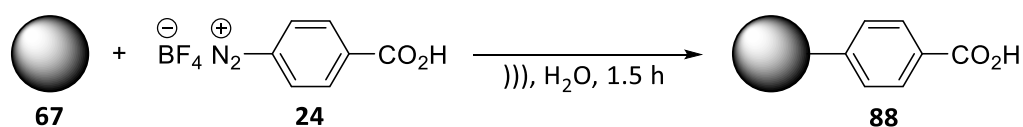
Aus **Abb. 115** wird klar ersichtlich, dass die Ultraschallbehandlung den abgeschiedenen Diamant nahezu vollständig vom Siliziumsubstrat entfernen konnte, während auf den Goldoberflächen eine dünne Diamantschicht zurück geblieben ist. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass der Diamant über terminale schwefelhaltige Gruppen verfügt, welchen den Diamant selektiv an Gold binden. Zudem hat es den Anschein, dass es durch die Ultraschallbehandlung möglich war, die oberflächengebundenen Aggregate aufzubrechen. Anschließend waren nur noch Diamantpartikel, welche direkten Kontakt zur Goldoberfläche aufwiesen, zu sehen.

### 3.4.3 Synthese von Disulfid-terminiertem DND

IR-spektroskopisch recht gut nachvollziehbar sind Änderungen der Schwingungsmodi im Carbonylbereich. Um eine Anbindung der gewünschten Gruppen an die Diamantoberfläche besser als in den Kapiteln 3.4.2.2 und 3.4.2.3 überprüfen zu können, wurde im Folgenden die Schwefel-Modifizierung von Diamantpartikeln ausgehend von säurefunktionalisiertem Diamant **88** begonnen. Für die Darstellung carboxylterminierter Diamantteilchen existieren verschiedene Möglichkeiten: Zum Beispiel können Säuregruppen mit oxidativen Methoden wie Luftoxidation oder Behandlung mit oxidierenden Säuren auf der Diamantoberfläche gebildet werden; eine andere Methode zur indirekten Carboxylierung wurde bereits in Kapitel 3.1.2.5 vorgestellt: Die Umsetzung von Diamantpartikeln mit 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**).

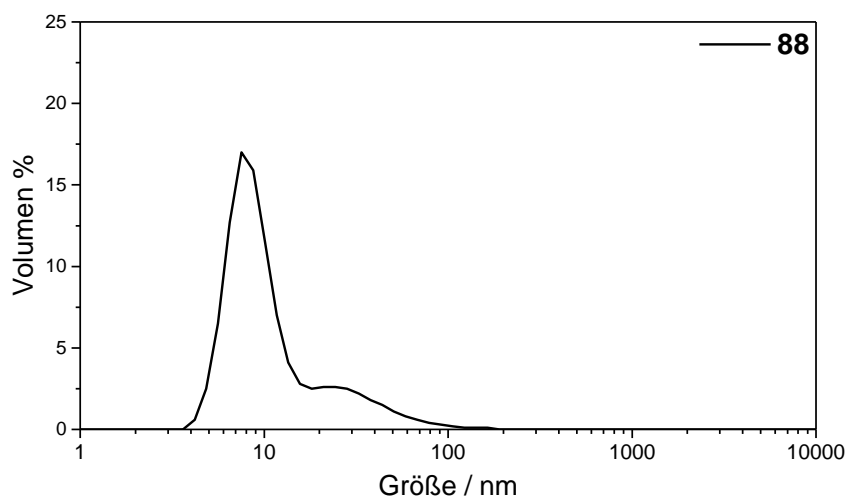
#### 3.4.3.1 Darstellung von Benzoesäure-funktionalisiertem DND **88**

Anders als bei der BASD-Vermahlung mit *in situ*-Funktionalisierung in Kapitel 3.1.2.5, wurde auf mechanisch deagglomerierten DND **67** als Ausgangsmaterial zurückgegriffen. Da für eine erfolgreiche Funktionalisierung von DND **67** sowohl auf hohe Leistung des Ultraschallhorns als auch auf den Einsatz von Mahlkörpern verzichtet werden kann, ist die Aufreinigung des Diamantmaterials sehr viel einfacher. Da aufgrund der niedrigen Ultraschallhornleistung keine detektierbaren Mengen an Metallabrieb entstehen, kann auf die Säurebehandlung verzichtet werden. Der Verzicht auf die Mahlkörper macht wiederum deren zentrifugative Entfernung unnötig.



**Abb. 116:** Benzoesäure-Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **67** durch Umsetzung mit dem Diazoniumsalz **24** unter Ultraschallbehandlung in Wasser.

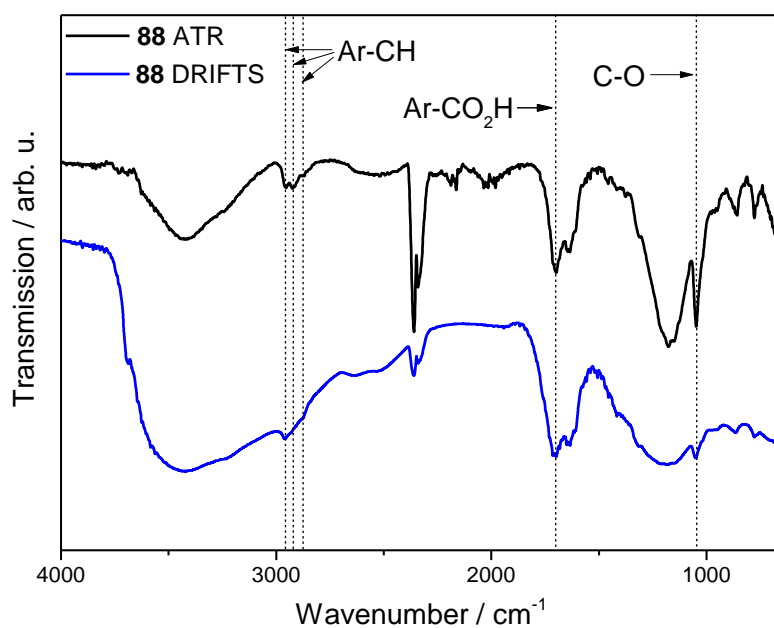
Nach der Aufreinigung durch Waschen mit DMSO, wurde ein klares, bräunliches Kolloid in DMSO erhalten. DLS-Messungen belegten, dass der Säure-terminierte Diamant **88** überwiegend in Form von Primärteilchen vorlag. Ein Teil der Partikel bildete jedoch Aggregate von einer Größe bis zu 60 nm.



**Abb. 117:** Verteilung der Teilchengrößen des Benzoesäure-funktionalisierten Diamant **88** in DMSO.

Nach teilweiser Trocknung der Probe zur weiteren analytischen Untersuchung wurde ca. 1 mg der Probe in leicht alkalisches Wasser (pH = 9) dispergiert um das Zetapotential zu bestimmen. Aufgrund der Säure-funktionalisierten Oberfläche wurde ein negatives Zetapotential erwartet. Gemessen wurde jedoch nur ein Wert von +12 mV (pH = 9). Da der deagglomerierte Ausgangsdiamant ein stark positives Zetapotential von +41 mV (pH = 5.9) aufweist und vollständig carboxylierter Diamant ein negatives Zetapotential aufweist, deutet der Rückgang des Zetapotentials auf +12 mV auf eine moderate, bis niedrige Oberflächenbelegung mit Säuregruppen hin.

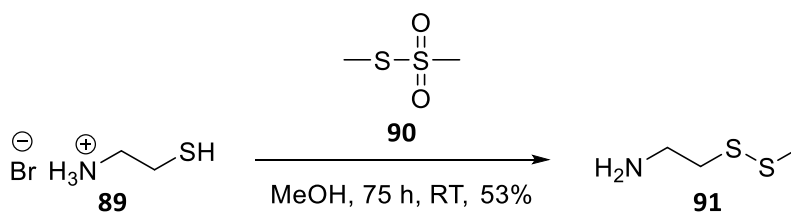
Mittels TGA konnte allerdings eine recht hohe Oberflächenbelegung von  $0.28 \text{ mmol g}^{-1}$  ermittelt werden.



**Abb. 118:** ATR- und DRIFT-Spektren des Säure-funktionalisierten DND **88**.

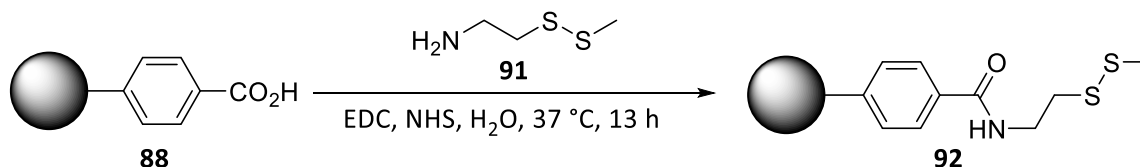
Im IR-Spektrum (**Abb. 118**) fällt zunächst die Carbonylschwingungsbande bei  $1701\text{ cm}^{-1}$  auf. Aber auch die besonders im ATR-Spektrum deutlich sichtbare CO-Bande bei  $1177\text{ cm}^{-1}$  belegen die erfolgreiche Anbindung des Säurelinkers **24** an den DND.

Der nächste Schritt bestand darin, eine schwefelhaltige Gruppe einzuführen. Wie bereits erwähnt, sollte die dazu angewandte Reaktion IR-spektroskopisch überprüfbar sein und ohne radikalische Zwischenstufen ablaufen. Ein Reaktionstyp, der diese Bedingungen mit einer Carbonsäure als Reaktionspartner erfüllt, ist die Umwandlung in ein Amid. Um die unreaktiven Carboxylgruppen zu aktivieren sind viele unterschiedliche Reagenzien bekannt. Eine zuverlässige und unempfindliche Kombination, welche bereits erfolgreich an Diamantoberflächen getestet wurde besteht aus 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) und *N*-Hydroxysuccinimid (NHS).<sup>[174]</sup> Als Intermediat entsteht der reaktive und stark elektrophile NHS-Aktivester. Als möglicher, nucleopiler Reaktionspartner wurde das Disulfid **91** synthetisiert. Dieses weist sowohl eine freie, primäre Aminogruppe als auch eine goldaffine Kopfgruppe auf. Diese beiden Hauptkriterien werden zwar vom Edukt Cysteamin erfüllt, jedoch stellt die Umsetzung zum Disulfid eine Art Schützung dar, welche den nucleophilen Angriff der Thiolgruppe unterbindet und die Bildung von Produktgemischen verhindert.



**Abb. 119:** Synthese des Amin-terminierten Disulfids **91** ausgehend von Cysteaminhydrochlorid (**89**).

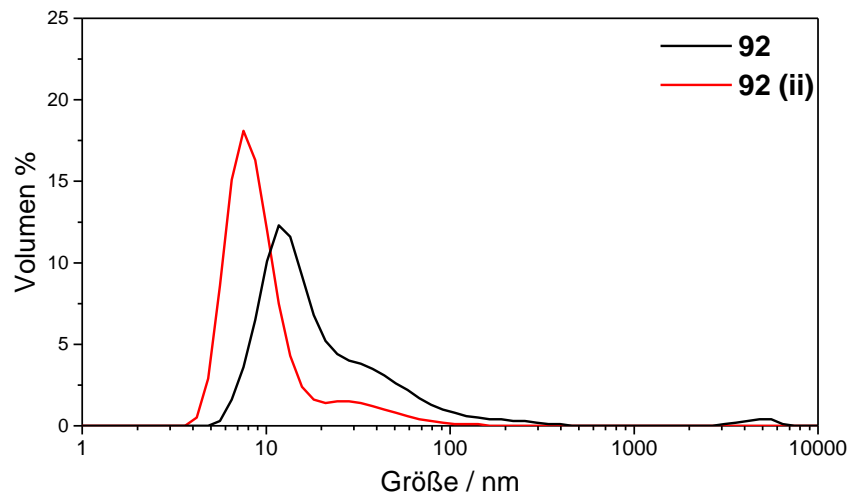
Zur Synthese des Disulfids **91** wurde Cysteaminhydrochlorid (**89**) mit *S*-Methylmethanethiosulfonat (**90**) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Methanol umgesetzt. Die erhaltene Ausbeute lag mit 53% unter der der Literatur von 71%.<sup>[127]</sup>



**Abb. 120:** Anbindung des Amin-terminierten Disulfids **91** bei  $37\text{ °C}$  unter Verwendung der Kupplungsreagenzien EDC und NHS.

Die Amidknüpfungsreaktion wurde in Form einer Eintopfsynthese durchgeführt: Zunächst wurde der Säure-funktionalisierte Diamant **88** aus DMSO abzentrifugiert und in 10 ml Wasser dispergiert. Nach Zugabe der restlichen Reagenzien wurde die Mischung bei  $37\text{ °C}$  für 17.5 h gerührt, ehe der Diamant durch Waschen mit einer 1:1 Mischung aus Wasser und DMSO, um überschüssiges EDC zu entfernen,

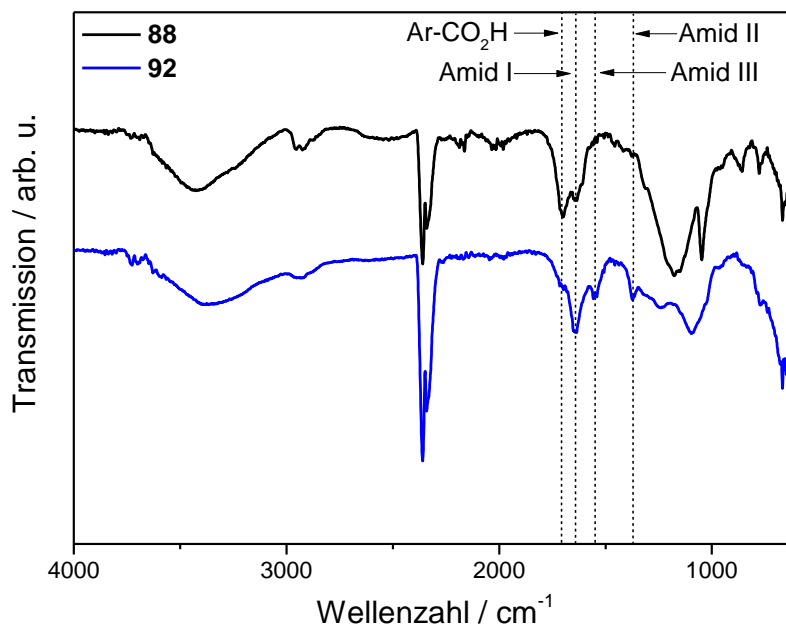
gefolgt von reinem DMSO, gereinigt wurde. Dabei konnte beobachtet werden, wie aus der grauen, trüben Suspension durch das Dispergieren in DMSO am Ultraschallbad wieder ein klares, braunes Kolloid entstand. Mittels DLS wurde die Teilchengrößenverteilung ermittelt:



**Abb. 121:** Teilchengrößenverteilung der ganzen Probe des Disulfid-funktionalisierten DND **92** sowie die zentrifugativ abgetrennten kleinsten isolierten Partikel **92 (ii)**.

Aus **Abb. 121** geht hervor dass im Zuge der Amidbildung die Probe zwar teilweise agglomeriert ist, allerdings nur so schwach, dass das Maximum der Volumenverteilung zwischen 10 nm und 20 nm lag. Durch 15 minütige Zentrifugation bei 15000 rpm konnten die meisten Partikel, welche eine Größe von über 30 nm aufwiesen, entfernt werden. Nach der Zentrifugation wies die kolloidale Lösung des Disulfid-funktionalisierten DND **92** einen D90-Wert (also die Größe von 90% der Teilchen in Lösung) von 20.8 nm auf.

Auf die Frage, ob die Umsetzung der Säuregruppen zu Amiden erfolgreich war, lieferte die Messung des Zetapotentials erste Hinweise. Hier war ein deutlicher Anstieg von +12 mV (pH = 9) auf +28 mV (pH = 7.8) zu verzeichnen. Da Amide über keine aziden Protonen verfügen, war ein positives Zetapotential zu erwarten. Letztendliche Klarheit über den Reaktionserfolg konnte die IR-Spektroskopie liefern:

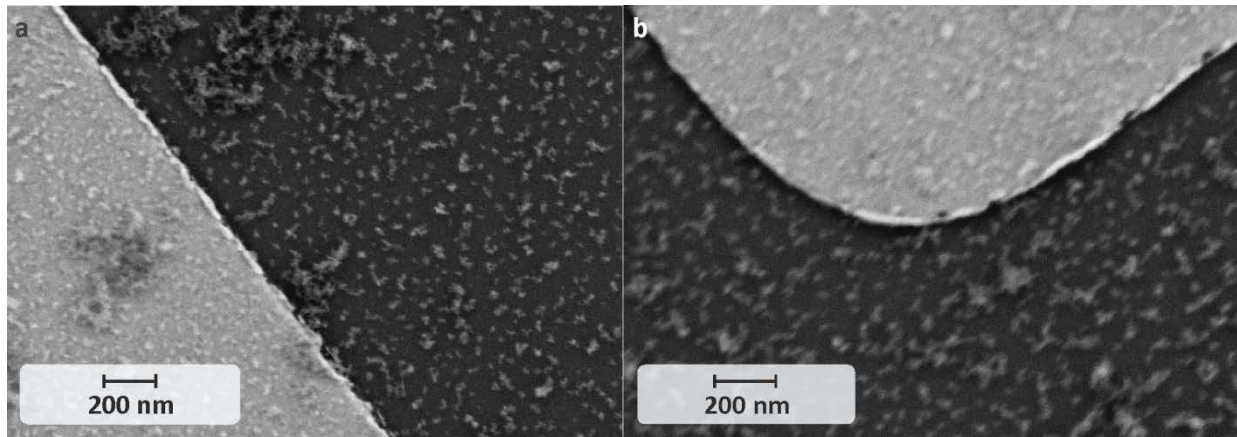


**Abb. 122:** IR-Spektren (ATR) des Benzoessäure-funktionalisierten DND **88** und des Disulfid-funktionalisierten DND **92**.

In den in **Abb. 122** dargestellten IR-Spektren können klar die Änderungen der Bindungssituationen an den auf der Diamantoberfläche gebundenen Linkermolekülen nachvollzogen werden. So ist im Spektrum des Disulfid-terminierten DND **92**. Die ursprünglich intensive Säurebande bei  $1701\text{ cm}^{-1}$  nur noch als Schulter erkennbar. Andererseits sind alle drei Amid-typischen Schwingungsbanden deutlich sichtbar. So sind die Peaks bei  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$  und  $1374\text{ cm}^{-1}$  den Amid I, Amid II und Amid III Schwingungsbanden zuzuordnen.

Auch aus den Ergebnissen von Elementaranalyse und TGA lässt sich eine erfolgreiche Umsetzung von der Säure- zur Disulfid-Terminierung ableiten. Der Schwefelgehalt des Disulfid-funktionalisierten Diamanten **92** betrug 0.72 %. Daraus konnte eine Oberflächenbelegung von  $0.10\text{ mmol g}^{-1}$  berechnet werden. Zwar ist diese um knapp zwei Drittel niedriger als der des Säure-terminierten DND **88**, welcher , allerdings passt dieser Wert wiederum gut zu den Ergebnissen der TGA: So wurde zwischen  $135\text{ °C}$  und  $445\text{ °C}$  ein Massenverlust von 3.18% gemessen. Dies entspricht einer Oberflächenbelegung von  $0.14\text{ mmol g}^{-1}$ .

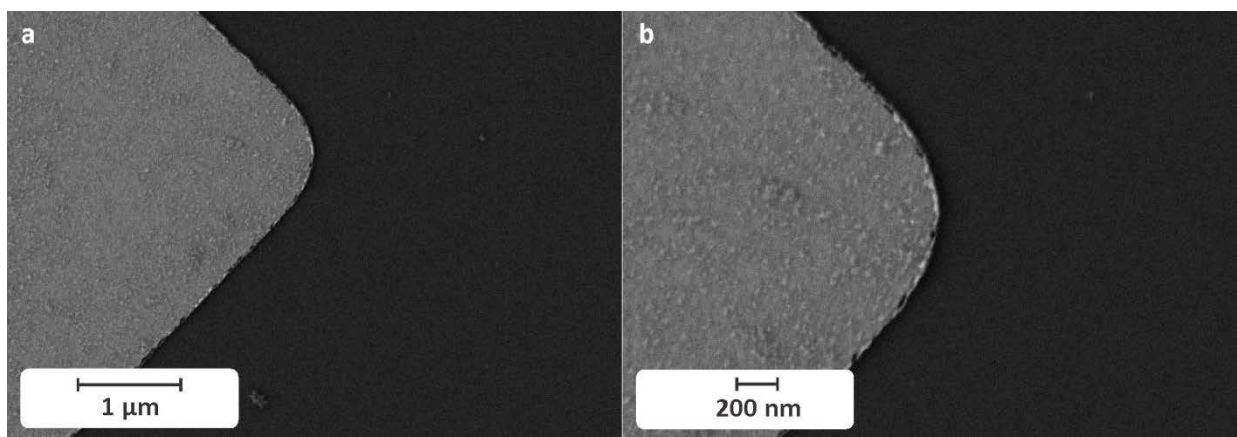
Diese moderate Belegung der Diamantoberfläche mit Disulfid-Gruppen war allerdings ausreichend, um die Nanodiamantpartikel fest und selektiv an Gold zu binden:



**Abb. 123:** a und b: SEM-Bilder der abgeschiedenen Disulfid-funktionalisierten Nanodiamant-Partikel **92** vor der Ultraschallbehandlung an unterschiedlichen Positionen

**Abb. 123** zeigt gleichmäßig verteilte, weitestgehend deagglomeriert vorliegende Nanodiamantteilchen, die sich sowohl auf der Goldoberfläche (helle Bereiche) als auch auf der Siliziumoberfläche (dunkle Bereiche) abgeschieden haben.

In **Abb. 124** ist der gleiche Silizium-Träger nach einer fünfminütigen Ultraschallbehandlung in DMSO im Ultraschallbad zu sehen. Der zuvor auf der Siliziumoberfläche abgeschiedene Diamant konnte damit nahezu quantitativ entfernt werden, während die Partikelbedeckung der Goldoberfläche von der Ultraschallbehandlung weitestgehend unbeeinflusst blieb. Diese Selektivität weist ebenfalls auf fest gebundene, schwefelhaltige Gruppen auf der Nanodiamantoberfläche des Disulfid-funktionalisierten DND **92** hin.



**Abb. 124:** a und b: SEM-Bilder des mit Disulfid-funktionalisiertem DND **92** beschichteten Siliziumträgers nach Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerung.



### 3.5 OBERFLÄCHFUNKTIONALISIERUNG ANDERER DIAMANTMATERIALIEN

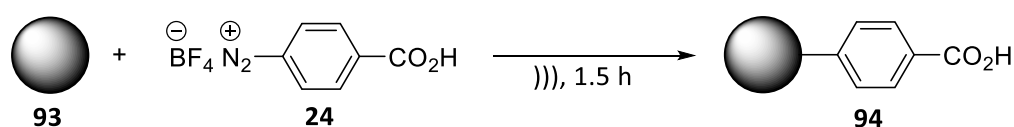
Detonationsdiamant weist nativ keine rote Fluoreszenz auf, welche von NV-Zentren stammt. Zwar kann grüne Fluoreszenz detektiert werden, welche beispielsweise von Opitz *et al.* genutzt werden konnte, um DND als Biomarker einzusetzen.<sup>[175]</sup> Der Ursprung dieser Fluoreszenz ist noch nicht vollständig geklärt, jedoch werden Oberflächendefekte als Ursache diskutiert.<sup>[176]</sup> Vaslov *et al.* ist es gelungen, durch Elektronenbestrahlung und anschließendes Ausheizen der Probe NV-Fluoreszenz in DND zu detektieren.<sup>[102]</sup> Jedoch konnte das Fluoreszenzlicht nur in großen Kristalliten mit einer Größe von über 30 nm mit niedriger Defektdichte detektiert werden. Durch

Etabliert hat sich, fluoreszente Diamant-Nanopartikel durch Elektronenbestrahlung von HPHT-Nanodiamant zu erzeugen. So konnte NV-Fluoreszenz auch in Partikeln mit einer Größe von 10 nm und darunter nachgewiesen werden.<sup>[149, 177]</sup> Deswegen wurde versucht, auch HPHT-Diamantpartikel mit schwefelhaltigen Gruppen zu funktionalisieren. Aufgrund des Reaktionserfolgs und der guten spektroskopischen Nachweisbarkeit des Reaktionserfolgs wurde hierfür die Disulfid-Funktionalisierung aus Kapitel 3.4.3 gewählt.

#### 3.5.1 Disulfid-Funktionalisierung von HPHT-Diamantnanopartikeln

Der gemahlene HPHT-Diamant wurde in Form eines wässrigen Kolloids mit einer Konzentration von  $4 \text{ g l}^{-1}$  kommerziell erworben. Vor der Umsetzung mit dem Diazoniumsalz **24** wurde zunächst dessen Konzentration erhöht. Dies geschah, indem der Diamant bei 100.000 rpm zentrifugiert und das Lösemittel durch neues Kolloid ersetzt wurde. Dies geschah so oft, bis eine Konzentration von  $40 \text{ g l}^{-1}$  erreicht wurde. Die von Seite des Herstellers gemachten Angaben zur Teilchengröße konnten durch DLS Messungen bestätigt werden und betragen in Wasser zwischen 16 nm und 50 nm. Darüber hinaus wurde ein Zetapotential von  $-41.9 \text{ mV}$  ( $\text{pH} = 7$ ) gemessen.

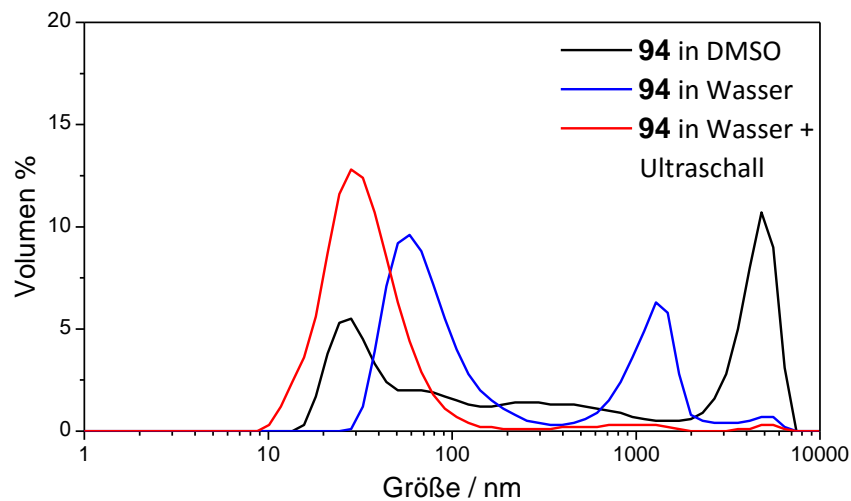
##### 3.5.1.1 Darstellung von Benzoesäure-funktionalisiertem HPHT-Diamant (**94**)



**Abb. 125:** Benzoesäure-Funktionalisierung von HPHT-Diamant **93** durch Umsetzung mit dem Diazoniumsalz **24** unter Ultraschallbehandlung in Wasser.

Die Umsetzung der HPHT-Diamantpartikel folgte im Wesentlichen dem in Kapitel 3.4.3 angewandten Verfahren. Zunächst wurde das Kolloid **93** mit dem 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) 2.5 h am Ultraschallhorn behandelt und anschließend durch Waschen mit DMSO gereinigt. Durch

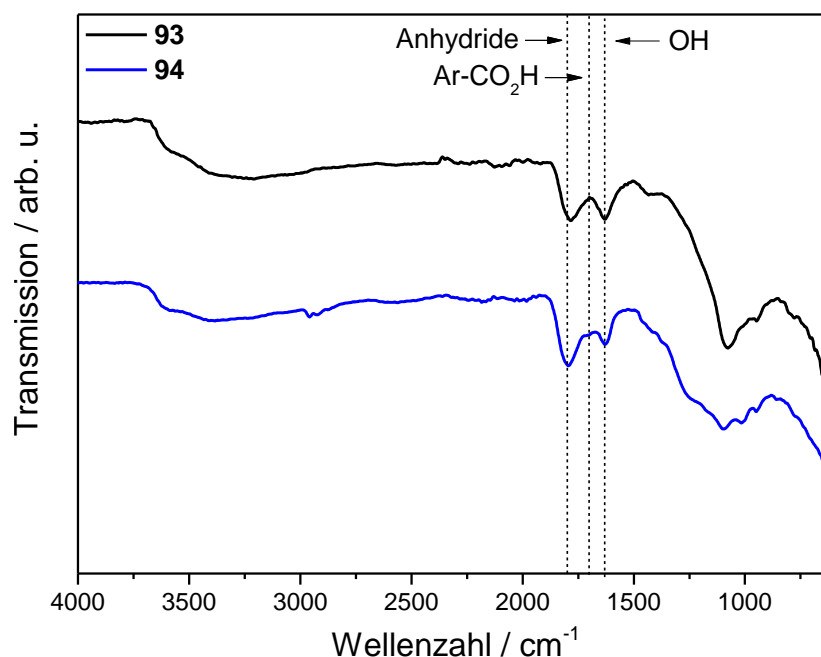
anschließende DLS-Messungen wurde zunächst eine starke Agglomeration der Diamantpartikel in DMSO festgestellt.



**Abb. 126:** Teilchengrößenverteilung des Benzoessäure-funktionalisierten HPHT-Diamant **94** in DMSO und in Wasser vor- und nach Ultraschallbehandlung.

Bereits durch Wechsel des Lösemittels von DMSO auf Wasser konnte eine deutliche Verkleinerung der Partikel gemessen werden. Nach Ultraschallbehandlung konnte die ursprüngliche Teilchengröße des HPHT-Diamanten wieder hergestellt werden. Diese Beobachtung stimmt den Ergebnissen von Shenderova *et al.* überein. Dessen zur Folge besteht ein Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen des Zetapotentials und der kolloidalen Stabilität in DMSO. Während Diamantpartikel mit positivem Zetapotential äußerst stabile Kolloide in DMSO bilden, zeigen Teilchen mit negativem Zetapotential eine Tendenz zur Agglomeration in diesem Lösemittel.<sup>[178]</sup>

Aus dem IR-Spektrum in **Abb. 127** geht hervor, dass der eingesetzte HPHT-Diamant luftoxidiert vorliegt, also auf der Oberfläche überwiegend Säure- und Anhydridgruppen auf der existieren.

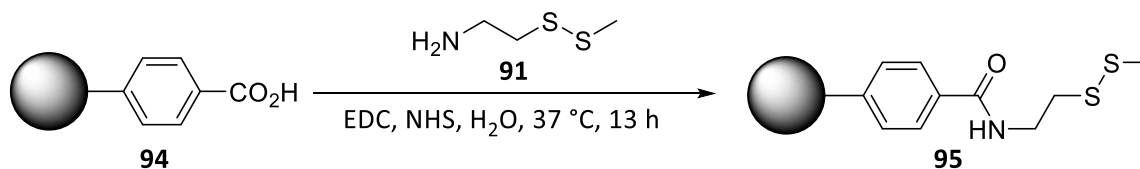


**Abb. 127:** IR-Spektren (ATR) des Benzoessäure-funktionalisierten HPHT-Diamanten **94** sowie des Ausgangsmaterials **93**.

Die prominenteste Bande im IR-Spektrum sowohl des funktionalisierten als auch des Ausgangsdiamanten ist die breite Schwingungsbande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$ , die auf anhydridische Gruppen zurückzuführen ist, welche typischerweise durch Luftoxidation des Diamantmaterials generiert werden. Die spezifischen Banden, welche eine erfolgreiche Anbindung des Säurelinkers an den Diamanten belegen, sind hingegen deutlich schwieriger auszumachen. Lediglich die schwache Bande bei  $1701\text{ cm}^{-1}$  ist der Benzoessäure-Funktionalisierung zuzuordnen.

Mittels TGA konnte ein Massenverlust von 3.1% detektiert werden, was einer überraschend hohen Oberflächenbelegung von  $0.23\text{ mmol g}^{-1}$  entspricht.

### 3.5.1.2 Darstellung von Disulfid-funktionalisiertem HPHT-Diamant **95**

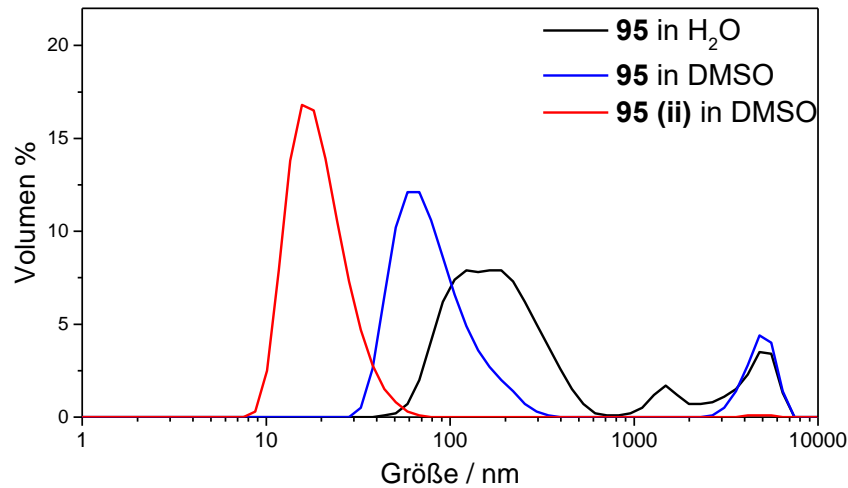


**Abb. 128:** Anbindung des Disulfid-terminierten Amins **91** an Benzoessäure-funktionalisierten HPHT-Diamant **94**.

Die Verknüpfung von (Methylsulfanyl)ethan-1-amin (**91**) mit dem Benzoessäure-funktionalisierten HTHP-Diamanten **94** über eine Amidbindung erfolgte mit Hilfe der gleichen Methode, die bereits erfolgreich zur Darstellung des Disulfid-funktionalisierten DND **92** angewandt wurde. Die Reaktions-

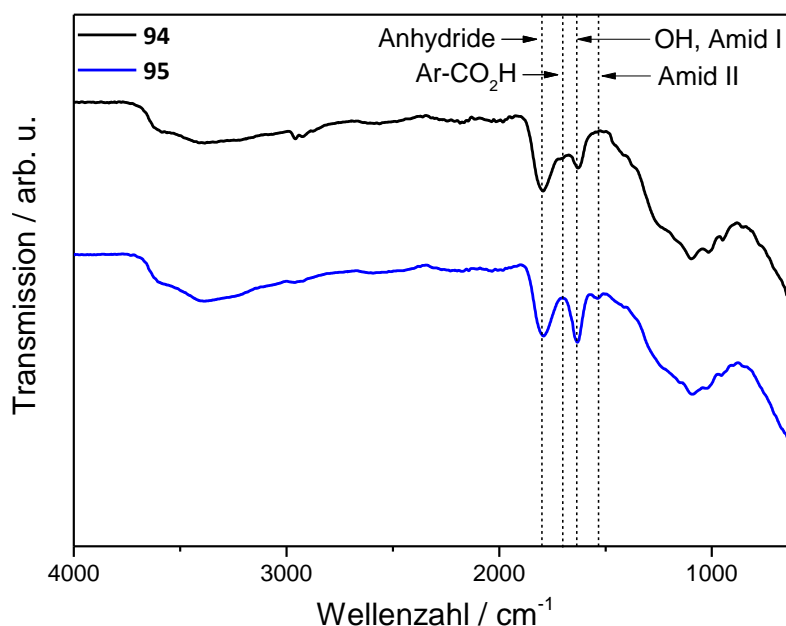
dauer wurde auf 13 h verkürzt und der Diamant zunächst mit einer Mischung aus DMSO und Wasser, anschließend mit reinem DMSO gewaschen.

Die anschließenden Teilchengrößenmessungen zeigten das Vorliegen von Agglomeraten.



**Abb. 129:** Verteilung der Teilchengrößen des Disulfid-funktionalisierten Diamanten **95** in Wasser und DMSO sowie der zentrifugativ abgetrennten kleinsten Partikel **95 (ii)** DMSO.

Aus **Abb. 129** geht erneut die Abhängigkeit der Teilchengrößen vom jeweiligen Lösemittel hervor. Nach Umsetzung der Benzoesäureeinheiten zum entsprechenden Amid ist jedoch ein umgekehrter Trend erkennbar: Während der Säure-terminierte Diamant **94** die kleineren Partikel in Wasser aufwies, sind diese beim Disulfid-funktionalisierten Diamant **95** in DMSO zu finden. Generell sind die beobachteten Partikelgrößen verglichen mit den Säure-terminierten Teilchen aber deutlich größer. Trotzdem konnte durch zentrifugative Abtrennung noch Partikel zwischen 10 nm und 60 nm isoliert werden. Diese Änderung der Lösemittellaffinität ist ein Hinweis auf eine erfolgreiche Umsetzung, da möglicherweise durch die eingeführten Disulfid-Gruppen eine verbesserte, kolloidstabilisierende Wechselwirkung der Partikel mit dem Solvens ermöglicht wird.

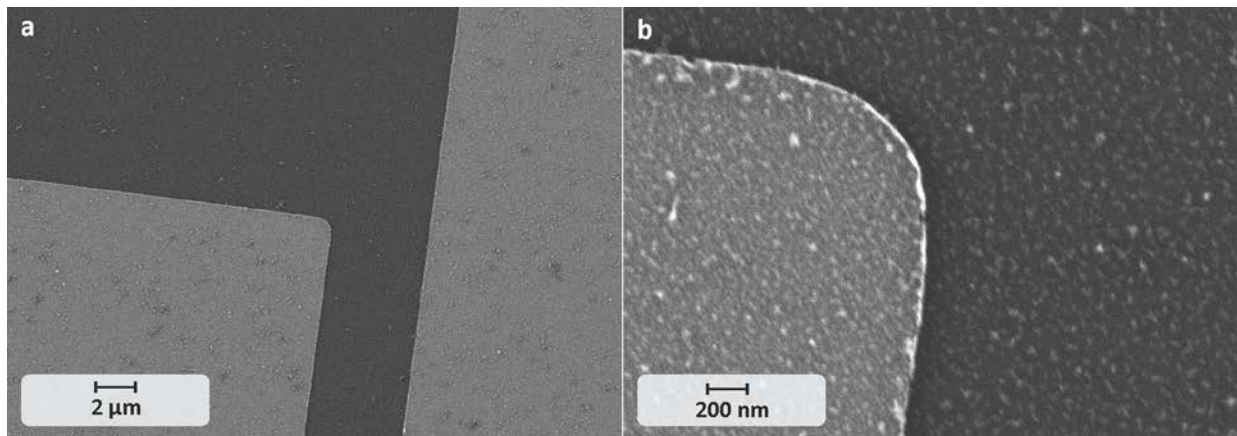


**Abb. 130:** IR-Spektren (ATR) des Benzoessäure-funktionalisierten HPHT-Diamanten **94** sowie des Disulfid-funktionalisierten HPHT-Diamanten **95**.

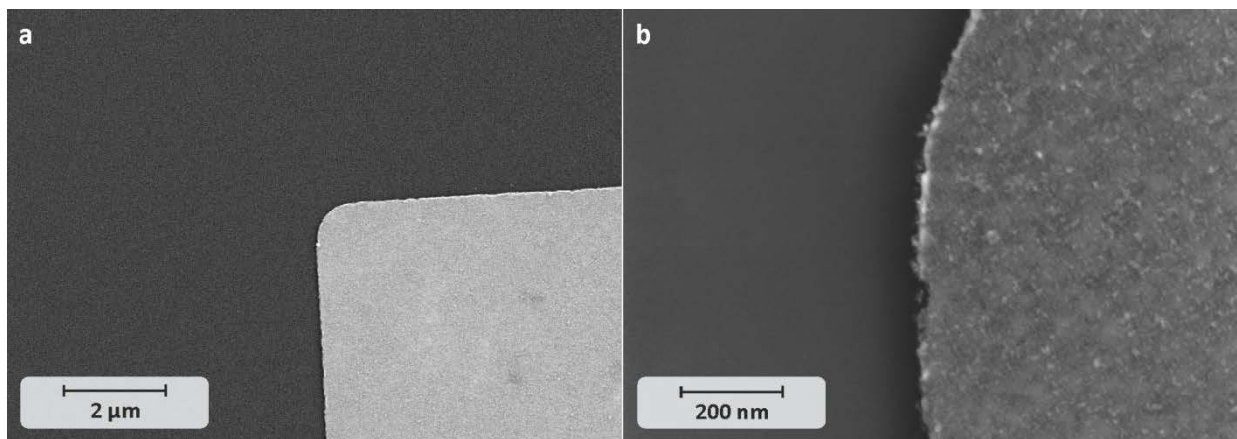
Weitere Hinweise auf die erfolgreiche Einführung von Disulfid-Gruppen auf der HPHT-Diamantoberfläche lieferte die IR-Spektroskopie. In **Abb. 130** sind die ATR-Spektren abgebildet. Es ist ersichtlich, dass die Schwingungsbande der Carboxylgruppen der Benzoessäure bei  $1701 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Disulfid-terminierten Diamanten **95** nicht mehr erkennbar ist. Deutlicher tritt die Amid-I-Schwingungsbande bei  $1635 \text{ cm}^{-1}$  und die Amid-II-Bande bei  $1544 \text{ cm}^{-1}$  hervor. Die Amid-III-Bande ist nicht erkennbar, da sie wahrscheinlich von anderen IR-aktiven Schwingungen überdeckt wird.

Laut Elementaranalyse betrug der Schwefelgehalt der Probe 0.48%, was zu einer Oberflächenbelegung von  $0.08 \text{ mmol g}^{-1}$  führt. Dieser Wert stimmt gut mit der per TGA ermittelten Oberflächenbelegung überein. Diese betrug  $0.11 \text{ mmol g}^{-1}$  und errechnete sich aus einem Massenverlust von 2.52% zwischen  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Durch Abscheidung des funktionalisierten HPHT-Diamanten **95** auf dem Goldstrukturen tragenden Siliziumplättchen (siehe Kapitel 3.4.1.4) und anschließende Ultraschallbehandlung konnte **95** selektiv an Gold gebunden werden:



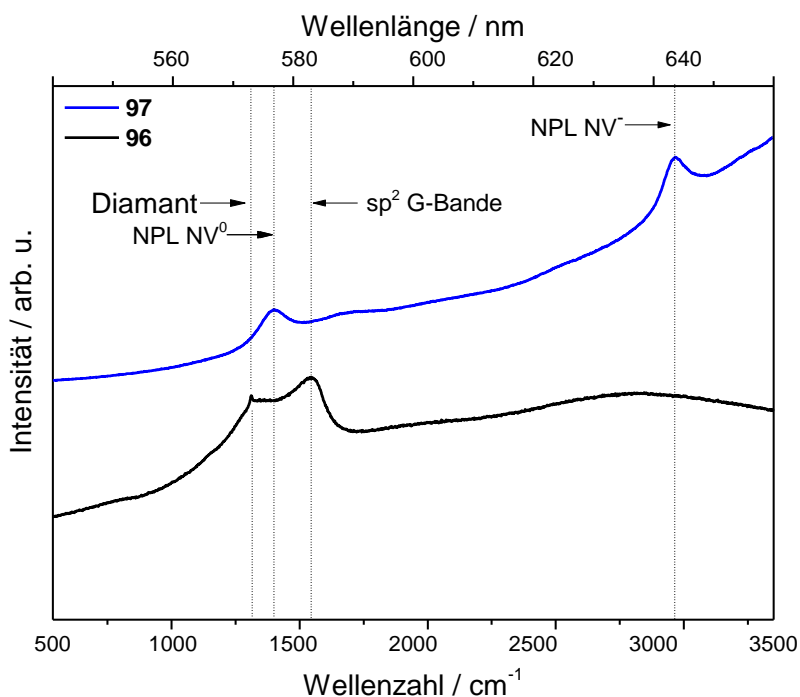
**Abb. 131:** a und b: SEM-Bilder der abgeschiedenen Disulfid-funktionalisierten Nanodiamant-Partikel **95 ÜS** auf Gold (helle Bereiche) und Silizium (dunkler Bereich) vor der Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerung.



**Abb. 132:** a und b: SEM-Bilder des **95 ÜS** beschichteten mit Siliziumträgers nach Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerung.

### 3.5.2 Disulfid-Funktionalisierung von fluoreszierendem HPHT-Diamant **96**

Für die Synthese goldaffiner, fluoreszierender Nanodiamantpartikel wurde bestrahlter HPHT-Diamant **96** als Ausgangsmaterial für die Disulfid-Funktionalisierung nach dem in den Kapiteln 3.4.3 und 3.5.1 erprobten Methoden verwendet. Der Diamant wurde von Dr. M. Ledvina (Institut für Organische Chemie und Biochemie AWTR, Prag, Tschechische Republik) bereitgestellt. Zunächst wurden dessen Fluoreszenzeigenschaften überprüft.



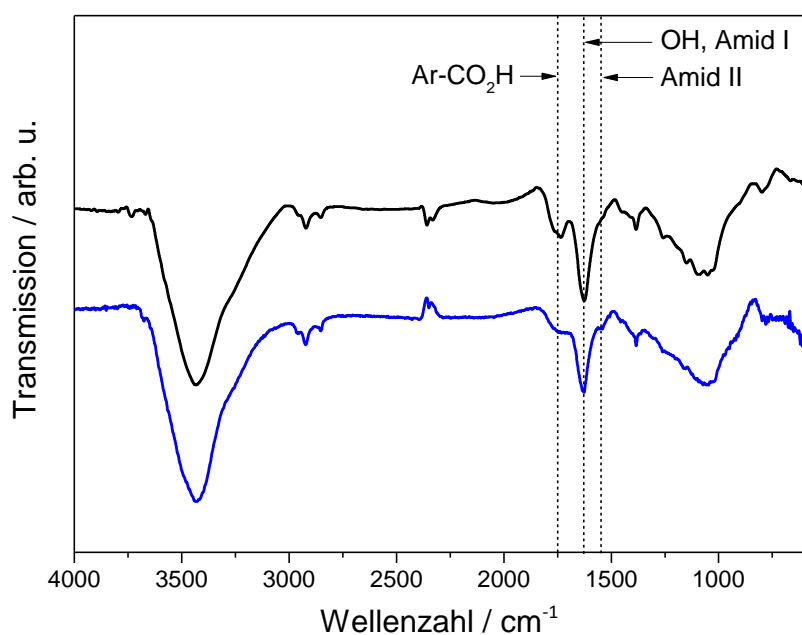
**Abb. 133:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) des bestrahlten HPHT-Diamant vor der Luftoxidation **96** und nach der Luftoxidation **97**.

Da durch Anregung mit 532 nm Wellenlänge überraschenderweise keinerlei Fluoreszenz detektiert werden konnte, sondern stattdessen eine intensive G-Bande und einem lediglich schwach ausgeprägten Diamantpeak, wurde die Probe vorsichtig einer Luftoxidation in der TGA unterzogen. Dabei wurde der HPHT-Diamant im Luftstrom 2 h auf 430 °C erhitzt. Anschließend konnte intensive, von NV-Zentren emittiert Fluoreszenz mit den charakteristischen Nullphononenlinien bei 575 nm und 638 nm detektiert werden.

Da lediglich 6.30 mg Diamantmaterial zu Verfügung standen, wurde bei der Synthese der fluoreszierenden, Disulfid-funktionalisierten HTHP-Diamantpartikel auf analytische Methoden, bei denen Diamantmaterial verbrannt wird, wie EA und TGA, sowie der Trocknung der Zwischenstufe verzichtet.

Die Benzoessäure-Funktionalisierung wurde abermals durch Umsetzung von wässrig-kolloidalem Diamant mit dem Diazoniumsalz **24** am Ultraschallhorn durchgeführt. Nach Reinigung durch Waschen mit einer DMSO / Wasser - Mischung und reinem DMSO erfolgte die Disulfid-Einführung durch Umsetzung des Benzoessäure-terminierten HPHT-Diamanten **98** mit EDC, NHS und 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-amin (**91**) in Wasser.

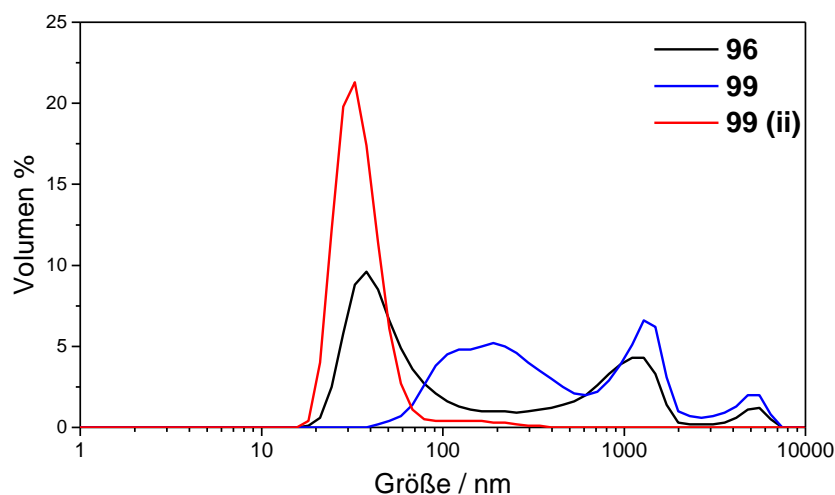
Der Nachweis des Reaktionserfolgs mittels IR-Spektroskopie erwies sich als äußerst schwierig und wäre wahrscheinlich eindeutiger gewesen, wäre die Zwischenstufe, also der Benzoessäure-terminierte Diamant getrocknet und charakterisiert worden. Dies war aber aufgrund der geringen verfügbaren Menge des Ausgangsdiamanten **96** nicht möglich gewesen.



**Abb. 134:** IR-Spektren (KBr-Pressling) des bestrahlten HPHT-Diamant **96** und des fluoreszierenden, bestrahlten HPHT-Diamanten **99**.

Im IR-Spektrum (KBr-Pressling) sind nach Benzoessäure-Funktionalisierung des bestrahlten HPHT-Diamanten **96** und anschließender Umsetzung mit den Kupplungsreagenzien sowie dem Amin **91** Disulfid-funktionalisierten HPHT-Diamanten **99** Änderungen im Carbonylschwingungsbereich zwischen  $1800\text{ cm}^{-1}$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Die Intensität der Carboxylschwingungsbande bei  $1750\text{ cm}^{-1}$  ist zurückgegangen. Im Gegenzug ist im Spektrum des Diamanten **95** eine neue Bande bei  $1544\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Deren Lage ist identisch mit denen der Amid-II-Bande der nachgewiesenermaßen Disulfid-funktionalisierten Nanodiamanten **92** und **95**.

Die Partikelgrößenmessung zeigte stark polydisperse Teilchen.

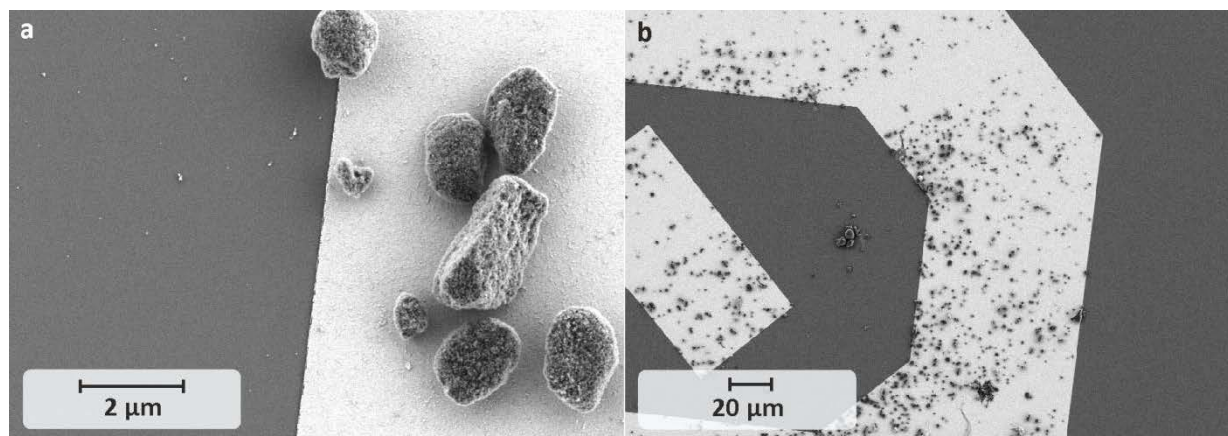


**Abb. 135:** Volumenverteilung des bestrahlten HPHT-Diamanten vor der Funktionalisierung **96** und nach der Schwefelterminierung **99** sowie der Fraktion der kleinsten Partikel **99 (ii)**.



Schon die Verteilungskurve des bestrahlten HPHT-Diamanten **96** zeigt zwei lokale Maxima bei knapp 40 nm und ein weiteres bei etwa 1000 nm. Laut Herstellerangaben sollten die Partikelgrößen vor der Bestrahlung bei circa 20 nm liegen. Der Bestrahlungsprozess hat offensichtlich zu starker Agglomeration eines Teils der Partikeln geführt. Folglich ist auch das Vorliegen großer Teilchen nach der Oberflächenfunktionalisierung nicht verwunderlich. Jedoch liegen ebenfalls die kleinen Partikel unter 100 nm nach der Funktionalisierung als Agglomerate vor, welche auch durch Ultraschallbehandlung nicht weiter aufgebrochen werden konnten. Zentrifugativ ist es dennoch gelungen die Fraktion **99 (ii)** abzutrennen, welche Teilchen mit einer Größe von 24 nm - 52 nm beinhaltet. Zetapotentialmessungen ergaben einen betragsmäßigen Rückgang des Zetapotentials von -38.3 mV (pH = 5.4 auf -25.7 mV (pH = 5.5)). Dies ist ein Hinweis auf die erfolgte Umwandlung eines Teils der Säuregruppen in Amide.

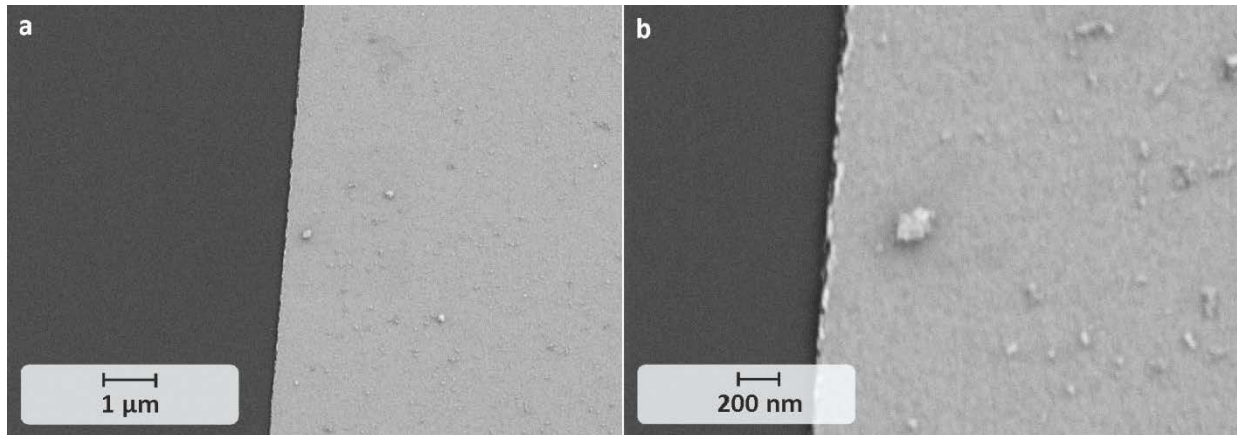
Da mittels IR-Spektroskopie nur unzureichend Auskunft über eine erfolgte Schwefelfunktionalisierung erhalten werden konnte, wurde überprüft, ob der funktionalisierte, fluoreszierende HPHT-Diamant **99** an Gold bindet. Dabei wurde wie in den vorangegangenen Kapiteln vorgegangen und der Siliziumwafer mit Goldstrukturen mit dem wässrigen Kolloid des Diamanten **99** überschichtet und über Nacht ruhen gelassen. Anschließend wurde die Abscheidung durch SEM-Aufnahmen überprüft und daraufhin die lose adsorbierten Partikel durch fünfminütige Ultraschallbehandlung in DMSO entfernt.



**Abb. 136:** a und b: SEM-Bilder der abgeschiedenen Disulfid-funktionalisierten Nanodiamant-Partikel **99** auf Gold (helle Bereiche) und Silizium (dunkle Bereiche) vor der Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Die SEM-Aufnahmen aus **Abb. 136** belegen die DLS-Messergebnisse. Deutlich erkennt man die großen Aggregate. Bei stärkerer Vergrößerung (**Abb. 136a**) sind aber auch viele kleine Diamantpartikel erkennbar. Darüber hinaus deutet ist eine gewisse Selektivität in der Abscheidung an. Während bei den schwefelterminierten Detonationsdiamantproben **73**, **81**, **87** und **92** eine wahllose Abscheidung sowohl auf der Silizium- als auch auf der Goldoberfläche beobachtet wurde, konnte in **Abb. 136** im Falle des funktionalisierten HPHT-Diamanten **99** eine bevorzugte Abscheidung auf der Goldoberflä-

che festgestellt werden. Dies hängt mit dem umgekehrten Vorzeichen des Zetapotentials zusammen. Während oben genannten Detonationsdiamantpartikel alle samt ein positives Zetapotential aufweisen, besitzt der HPHT-Diamant ein negatives von  $-25.7$  mV ( $\text{pH} = 5.5$ ).



**Abb. 137:** a und b: SEM-Bilder des Siliziumträgers nach Ultraschallbehandlung bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Nach der Ultraschallbehandlung konnten weder auf der Siliziumoberfläche noch auf dem Gold große Diamantaggregate gefunden werden. Bei stärkerer Vergrößerung sind jedoch einzelne Diamantpartikel von  $15$  nm und kleinere Agglomerate von  $200$  nm Größe auf der Goldoberfläche sichtbar. Auf der Siliziumoberfläche konnten keine Partikel mehr detektiert werden. Wegen der geringen spezifischen Oberfläche der mikrometergroßen Aggregate ist die Wechselwirkung wahrscheinlich relativ schwach und die angewandte Ultraschallbehandlung konnte die großen Partikel somit quantitativ entfernen.

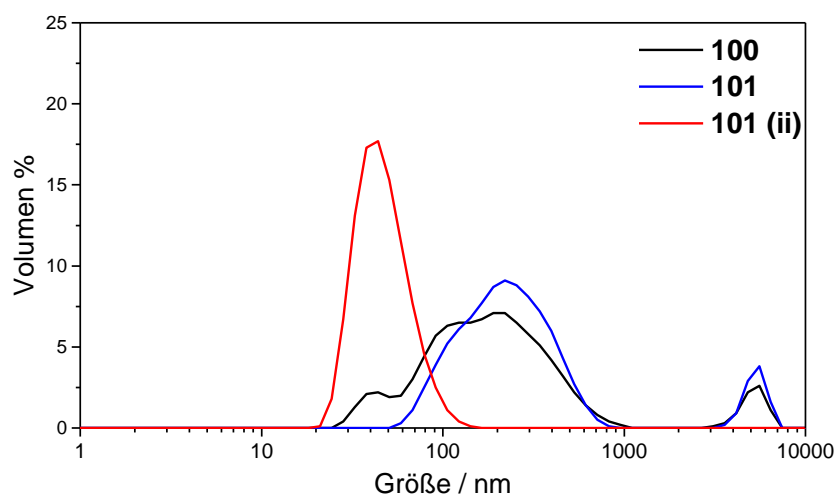
Die selektive Anbindung der Diamantpartikel an Gold, das Auftreten der Amid II-Schwingungsbande im IR-Spektrum sowie der Rückgang des Zetapotentials können zusammen betrachtet als Beleg für die erfolgreiche Anbindung einer endständigen, schwefelhaltigen Gruppe an die Oberfläche des fluorezierenden HPHT-Diamanten angesehen werden.

### 3.5.3 Oberflächenfunktionalisierung von Diamantpartikeln aus dem Stickstoff-dotiertem CVD-Diamantfilm **17**

Das Ausgangsmaterial für die im folgenden Abschnitt beschriebenen Synthesen bildeten Diamantpartikel, welche nach dem in Kapitel 3.1.3 erfolgreich getesteten Verfahren, der Planetenmühlenvermahlung des Diamantfilms **17**, gewonnen wurden.

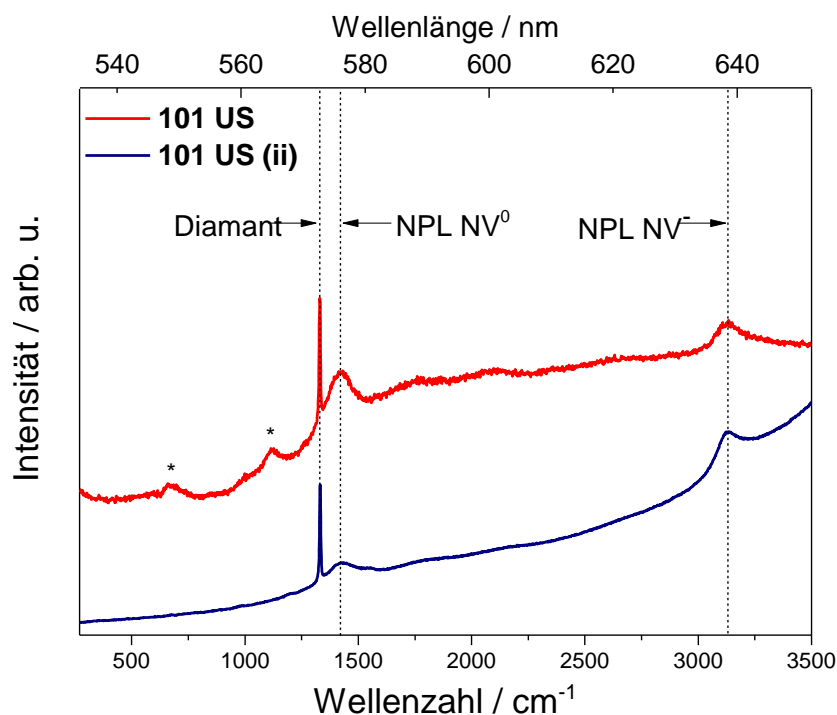
### 3.5.3.1 Darstellung und Oberflächenfunktionalisierung von luftoxidierten Diamantpartikeln aus der Vermahlung des CVD-Diamantfilms 17

Der Diamantfilm **1** wurde zunächst durch zweistündiges Mahlen mit der Vibrationsmühle vorgemahlen und der Mahlvorgang anschließend mit Hilfe der Planetenmühle fortgesetzt. Als Lösemittel wurde jeweils Isopropanol verwendet. Im Unterschied zum Mahlgang in Kapitel 3.1.3, wurde hier getestet, ob es möglich ist, die Mahldauer von 6 h auf 4 h zu reduzieren. Also wurden nur 120 Zyklen, bestehend aus 2 minütigem Mahlen und achtminütigem Abkühlen durchgeführt, ehe die Mahlkörper magnetisch abgetrennt wurden und die übrige Mischung durch Behandlung mit siedender Salzsäure, siedendem Königswasser, 180 °C heißer Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) und Waschen mit 2 M Kalilauge gereinigt wurde. Daraufhin wurde der Diamant mit Wasser, Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen, in eine Porzellanschale überführt und der säureoxidierte Diamant **100** dort über Nacht bei 80 °C im Ofen getrocknet. Das graue Diamantpulver wurde daraufhin für 2.5 h bei 550 °C luftoxidiert. Nach Abkühlen auf RT wurde ein rein weißes Pulver erhalten. Nach Dispersion durch Behandlung Ultraschallhorn in leicht basischem Wasser (pH =8-9) konnte folgende Teilchengrößenverteilung mittels DLS gemessen werden:



**Abb. 138:** Teilchengrößenverteilung des gemahlten CVD-Diamanten vor **100** und nach der Luftoxiation in Wasser **101** sowie die Fraktion der kleinsten, luftoxidierten Diamantpartikeln **101 (ii)**.

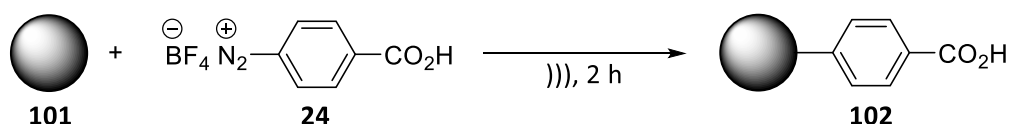
Durch Zentrifugation konnten Teilchen zwischen 31 nm und 73 nm isoliert werden. Durch Raman-Spektroskopie konnte selbst in der kleinsten Fraktion kein  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden. Vielmehr konnte Fluoreszenz detektiert werden, welche durch das Auftreten der Bande bei 575 nm und 638 nm NV-Zentren zugeordnet wurde. Das  $\text{NV}^0/\text{NV}^-$ -Verhältnis der ganzen Probe **101** betrug 1.89, das der kleinsten Partikel **101 (ii)** 0.91.



**Abb. 139:** Raman-Spektren ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) der luftoxidierten Diamantpartikel **101** und der kleinsten isolierten Teilchen **101 (ii)**. Die mit \* markierten Signale stammen vom Glasuntergrund.

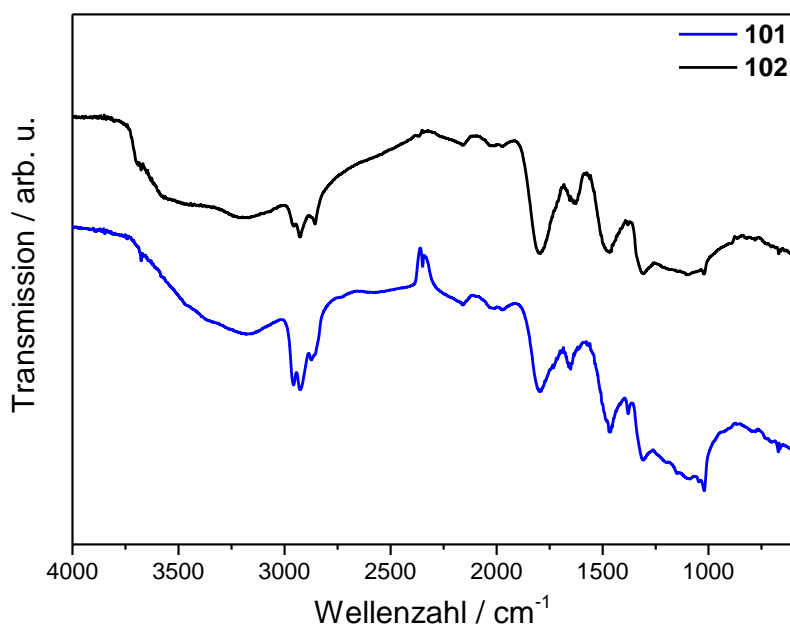
Im nächsten Schritt wurde versucht, die fluoreszenten Diamant-Nanopartikel **101** mit Benzoesäure zu funktionalisieren, um ihn in einem weiteren Schritt mit Disulfidgruppen zu funktionalisieren.

Die Anbindung der Benzoesäureeinheit erfolgte durch zweistündige Ultraschallbehandlung in Wasser (**Abb. 140**). Die Aufreinigung erfolgte durch Waschen mit DMSO und Wasser.



**Abb. 140:** Benzoesäure-Funktionalisierung von fluoreszentem, gemahlenen CVD-Diamant **101** durch Umsetzung mit dem Diazoniumsalz **24** unter Ultraschallbehandlung in Wasser.

Im IR-Spektrum von Diamant **102** nach der Umsetzung mit dem Diazoniumsalz **24** sind im Vergleich zum IR-Spektrum des luftoxidierten Ausgangsdiamant **101** keine signifikanten Veränderungen im Carbonylschwingungsbereich erkennbar. Lediglich ein leichter Intensitätsanstieg der CH-Schwingungsbanden ist zu sehen. Mittels TGA konnte ein Massenverlust von lediglich 0.63% gemessen werden.

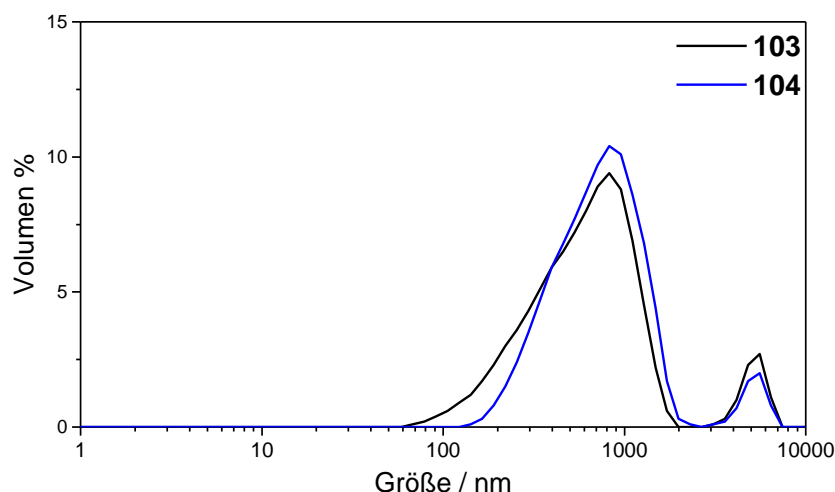


**Abb. 141:** IR-Spektrum (DRIFTS) der luftoxidierten Diamantpartikel **101** vor und **102** nach der Umsetzung mit 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**).

### 3.5.3.2 Darstellung und Oberflächenfunktionalisierung von hydroxylierten Diamantpartikeln aus der Vermahlung des CVD-Diamantfilms 17

Die Anbindung der Benzoesäureeinheiten auf der Diamantoberfläche der luftoxidierten CVD-Diamantpartikel **101** konnte in Kapitel 3.5.3.1 nicht nachgewiesen werden. Deshalb wurde im folgenden Abschnitt untersucht, ob die Umwandlung der Säure-, Anhydrid- sowie der gespannten Keto-Gruppen, welche nach der Luftoxidation die Diamantoberfläche bedecken in Hydroxylgruppen, sich auf die Reaktivität der Diamantpartikel, und somit auf die Funktionalisierbarkeit dieser auswirkt. Durch Umsetzung von carboxyliertem Diamantpulver mit Reduktionsmitteln wie Boran oder LiAlH<sub>4</sub> kann zumindest ein Teil der Carbonylgruppen auf der Diamantoberfläche zum Alkohol reduziert werden.<sup>[179]</sup>

Die Darstellung der luftoxidierten Diamantpartikel wurde wie in den Kapiteln 3.1.3.1 und 3.5.3.1 durch Planetenmühlenvermahlung durchgeführt. Aufgrund der erfolgreichen Reduktion der Mahldauer von 6 h auf 4 h bei vergleichbaren Teilchengrößen wurde versucht, ob eine weitere Verkürzung auf 3 h möglich ist. Die Aufarbeitung des Versuchs unterschied sich nicht von denen der bisher durchgeführten Planetenmühlenvermahlungen. Die säureoxidierten Partikel **103** wurden anschließend wieder getrocknet, 2,5 h bei 550 °C luftoxidiert und zur Kontrolle des Teilchengrößenerhalts die luftoxidierten Partikel **104** unter Verwendung des Ultraschallhorns (Stufe 1) wieder in pH8-Wasser redispergiert.

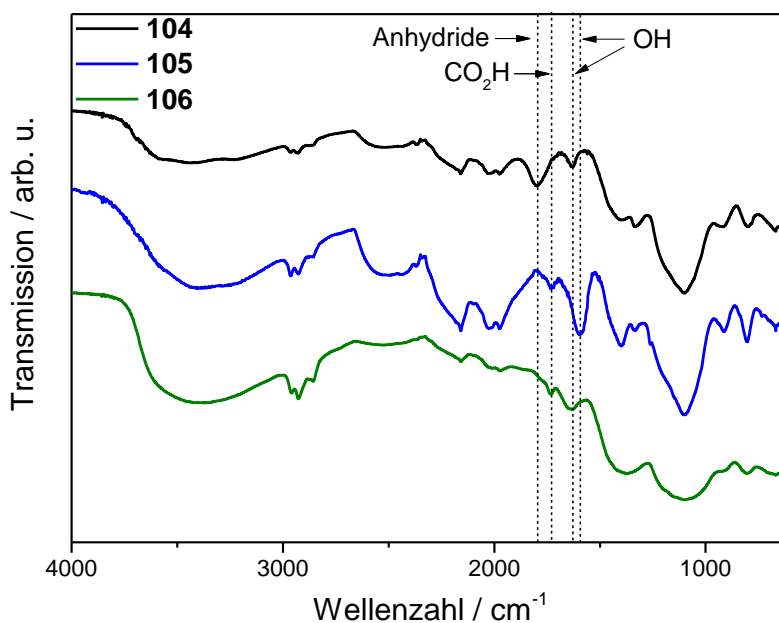


**Abb. 142:** Teilchengrößenverteilung der säureoxidierten Partikel **103** und der luftoxidierten Partikel **104** in Wasser bzw. pH8-Wasser.

Die gemessenen Partikelgrößen waren deutlich größer als, die in den Kapiteln 3.1.3.1 und 3.5.3.1 gemessenen. Offenbar sind 3 h Mahldauer zu kurz für eine effektive Vermahlung des CVD-Diamantfilms **17**. Somit stellt 4 h die effektivste Vermahlungsdauer dar. Trotzdem wurden die Partikel im Folgekapitel weiter umgesetzt.

### 3.5.3.3 Reduktion durch Umsetzung von **104** mit $\text{LiAlH}_4$ in THF unter Rückfluss (**105**)

Die Reduktion des oxidierten Diamanten **104** wurde nach einer Vorschrift von Shintaro *et al.*<sup>[180]</sup> durchgeführt. Ein Teil des getrockneten, oxidierten Diamantpulvers (25 mg) wurde unter Stickstoffatmosphäre in trockenes THF dispergiert und die Gleiche Menge (25 mg)  $\text{LiAlH}_4$  zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 16 h unter Rückfluss gerührt, ehe nach Abkühlen auf RT nicht abreagiertes Lithiumaluminiumhydrid durch Zugabe von verdünnter Salzsäure deaktiviert wurde. Als schwierig erwies sich die Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Aluminiumhydroxids. Zunächst wurde versucht, dieses durch fünfmaliges Waschen mit einer gesättigten, wässrigen Lösung von Natriumascorbat zu komplexieren und somit zu lösen. Nach weiterem achtmaligem Waschen mit Wasser wurde mittels EDX-Messung der Wascherfolg überprüft. Da noch Aluminium nachgewiesen werden konnte, wurde weitere fünfmal mit 2 M Salzsäure gewaschen. Hierbei konnte eine deutliche Volumenverringerng des isolierten weißen Feststoffes beobachtet werden. In der anschließenden EDX-Messung konnte kein Aluminium mehr detektiert werden. Nachdem der Feststoff mit Aceton und Wasser gewaschen wurde, wurde dieser bei 80 °C getrocknet und zur Reaktionskontrolle mittels DRIFT-Spektroskopie untersucht.



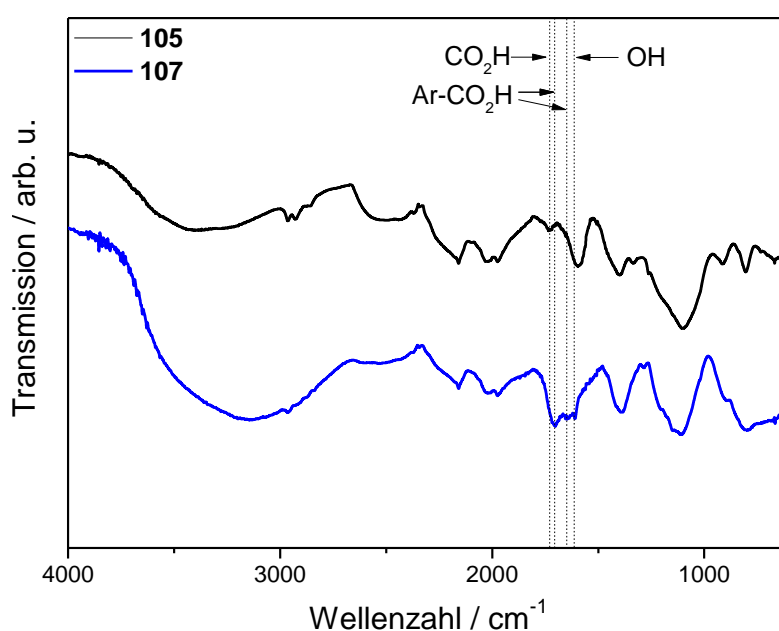
**Abb. 143:** DRIFT-Spektren des luftoxidierten Diamanten **104** sowie des 16 h unter Rückfluss reduzierten Diamanten **105** und des 16 h unter Rückfluss reduzierten Diamanten **106**.

Die IR-Spektren aus **Abb. 143** bestätigen teilweisen Umsatz der Carbonylverbindungen zu Hydroxylgruppen auf der Diamantoberfläche. Die breite Bande bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  ist nach der Reduktion vollständig verschwunden. Im Gegenzug ist eine Intensitätserhöhung der CH-Schwingungsbanden bei  $2967\text{ cm}^{-1}$ ,  $2932\text{ cm}^{-1}$  und  $2855\text{ cm}^{-1}$  sowie der OH-Bande bei  $1626\text{ cm}^{-1}$  festzustellen, was für eine Reaktion der Anhydride und der gespannten, cyclischen Ketone spricht. Allerdings ist in den DRIFT-Spektren des reduzierten Diamanten **105** ein Peak bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welcher vor der Umsetzung noch nicht sichtbar ist und Carboxylgruppen zugeordnet werden kann. Aufgrund des Dispersionsverhaltens von luftoxidiertem Diamant im leicht alkalischen Medium ist jedoch davon auszugehen, dass die Carboxylgruppen nicht neu entstanden sind, sondern deren Schwingungsbande lediglich von der breiten, intensitätsstarken Bande der Anhydride und cyclischen Ketone überlagert wurde.

Um zu überprüfen, ob nicht doch alle Carbonylverbindungen auf der Diamantoberfläche reduzierbar sind, wurde ein zweiter Versuch der Reduktion der oxidierten Diamantteilchen **104** durchgeführt. Es wurde untersucht, ob die Reaktionsgeschwindigkeit Einfluss auf das Reduktionsergebnis hat. Zu diesem Zweck wurden  $20.0\text{ mg}$  von Diamant **104** erneut in trockenes THF dispergiert,  $24.0\text{ mg}$   $\text{LiAlH}_4$  zugegeben und die Mischung anschließend  $5\text{ d}$  bei RT unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde erneut durch Zugabe von verdünnter Salzsäure beendet. Da die Waschgänge mit Natriumascorbatlösung nicht zielführend waren, wurden diese nicht durchgeführt und der Feststoff stattdessen zehnmal mit  $2\text{ M}$  Salzsäure gewaschen, die Säure im Anschluss durch Waschen mit Wasser entfernt und die Probe daraufhin zu Analytikzwecken getrocknet.

Das DRIFT-Spektrum ist ebenfalls in **Abb. 143** dargestellt und entspricht weitgehend dem des reduzierten Diamanten **105**. Auffällig ist jedoch, dass die Banden im Fingerprintbereich wesentlich schlechter aufgelöst wurden. Eine Ursache dafür konnte nicht gefunden werden, da auch mehrmaliges Messen und Variation der Messparameter keine Verbesserung der Auflösung lieferten.

Um nun den Einfluss der Reduktion des oxidierten Diamanten mit  $\text{LiAlH}_4$  auf die Funktionalisierbarkeit mit Diazoniumsalzen zu untersuchen, wurden die Diamantproben **105** und **106** auf gleiche Art und Weise wie in Kapitel 3.5.3.1 beschrieben mit 4-Carboxybenzoldiazonium-tetrafluoroborat (**24**) am Ultraschallhorn zum Benzoessäure-funktionalisierten Diamanten **107** umgesetzt und nach Waschen mit DMSO, Wasser, Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getrocknet.



**Abb. 144:** DRIFT-Spektren des reduzierten Diamanten **105** und des Benzoessäure-terminierten Diamanten **107**.

Im IR-Spektrum sind nun deutliche Veränderungen im Carbonylschwingungsbereich sichtbar: Sowohl die Bande bei  $1703\text{ cm}^{-1}$  als auch das Signal bei  $1610\text{ cm}^{-1}$  sind den Benzoessäuregruppen zuzuordnen.

Mittels TGA konnte nun ein Massenverlust von 1.98% gemessen werden. Bei Diamant **102** lag dieser nach der Benzoessäure-Funktionalisierung noch bei lediglich 0.63%.

Da bei der Funktionalisierung der reduzierten Diamantpartikel sowohl im IR-Spektrum als auch mittels TGA ein Reaktionserfolg bzw. eine befriedigende Oberflächenbelegung nachgewiesen werden konnte, sollten nach dieser Methode dargestellte Diamantpartikel mit Benzoessäure funktionalisiert werden und diese mittels EDC/NHS-Kopplung das Disulfid-terminierte Amin **91** zu binden. Aus Mangel an Diamantmaterial konnte dies nicht mehr mit dem reduzierten Benzoessäure-funktionalisierten

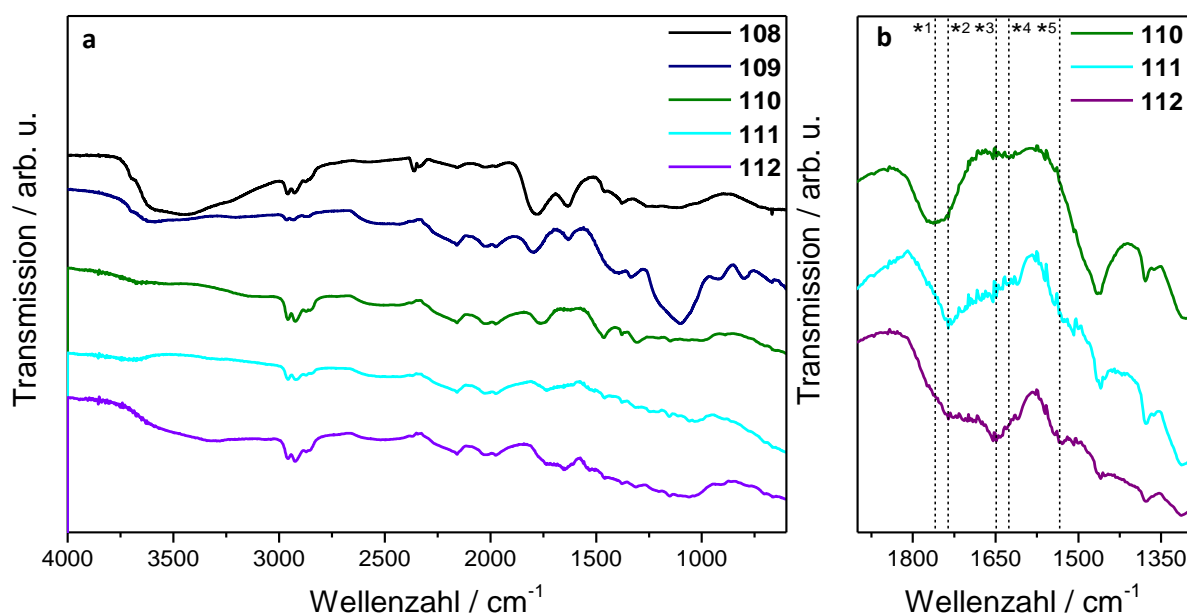


Diamant **107** durchgeführt werden. Deshalb wurde im Folgekapitel **3.5.3.4** eine neue Fraktion Diamantnanopartikel aus dem CVD-Diamantfilm **17** dargestellt.

### 3.5.3.4 Darstellung von Disulfid-terminierten CVD-Diamantpartikeln (**112**)

Um die gewünschten Diamantpartikel darzustellen wurde wieder das Verfahren aus den Kapiteln 3.1.3.1, 3.5.3.1 und 3.5.3.2 angewandt. Die Mahldauer wurde jedoch aufgrund der zu hohen Teilchengrößen in Kapitel 3.5.3.2 wieder auf 6 h erhöht.

Nach Abtrennung der Mahlkörper, Reinigung des Diamantpulvers mit Salzsäure, Königswasser, Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) sowie Natronlauge wurden die säureoxidierten Partikel **108** in einer Porzellanschale getrocknet und im Anschluss daran 2.5 h bei 550 °C luftoxidiert (**109**). Daran schloss sich die Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre zum reduzierten Diamanten **110** an. Dieser wurde unter Ultraschallbehandlung durch Reaktion mit 4-Carboxybenoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) mit Benzoesäure funktionalisiert (**111**). An die so oberflächenmodifizierten Diamantpartikel wurde durch EDC/NHS-Kupplung das Disulfid **91** über eine Amidbindung zu den Disulfid-terminierten CVD-Diamantpartikeln **112** angebunden.



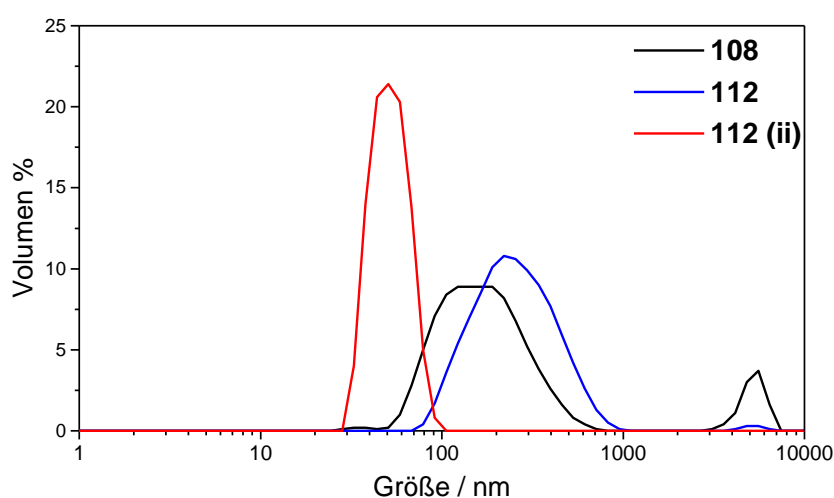
**Abb. 145:** a: DRIFT-Spektren der säureoxidierten (**108**), luftoxidierten (**109**), reduzierten (**110**), Benzoesäure-funktionalisierten (**111**), sowie Disulfid-terminierten CVD-Diamantpartikel **112**.

**b:** vergrößerter Ausschnitt des Carbonylschwingungsbereichs der DRIFT-Spektren von **110**, **111** und **112**. Die mit \* markierten Signale entsprechen folgenden Schwingungen: \*<sup>1</sup>:  $\text{CO}_2\text{H}$ , \*<sup>2</sup>:  $\text{Ar-CO}_2\text{H}$ , \*<sup>3</sup>: Amid I; \*<sup>4</sup>: Amid II.

In **Abb. 145a** sind die DRIFT-Spektren aller Stufen hin zum Disulfid-funktionalisierten Diamanten **112** abgebildet. Die Änderungen der Schwingungen, welche durch die chemische Modifikation der Dia-

mantoberflächen verursacht wurden, sind klar erkennbar. Durch die Luftoxidation ist ein Rückgang der Schwingungsintensität der breiten OH-Schwingungsbande bei ca.  $3450\text{ cm}^{-1}$  sowie der der CH-Signale zwischen  $2960\text{ cm}^{-1}$  und  $2840\text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen. Des Weiteren ist auch das Erscheinen Schwingungsbande bei  $1804\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des luftoxidierten Diamanten **109** bzw. deren Verschwinden nach der Umsetzung zum reduzierten Diamanten **110** ein starkes Indiz für den Erfolg bei der Umsetzungen. Weniger eindeutig ist leider die Charakterisierung der Diamantpartikel nach der Benzoessäure-Funktionalisierung **111**. Hier ist die für die aromatische Carboxylgruppe typische Schwingungsbande bei circa  $1700\text{ cm}^{-1}$  nicht klar aufgelöst. Es ist lediglich eine breite Bande bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  sichtbar, welches den fraglichen Bereich überdeckt. Jedoch sind die charakteristischen Amid-I und Amid-II-Schwingungsbanden bei  $1648\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1535\text{ cm}^{-1}$  der Disulfid-terminierten CVD-Diamantpartikel **112** verhältnismäßig klar erkennbar.

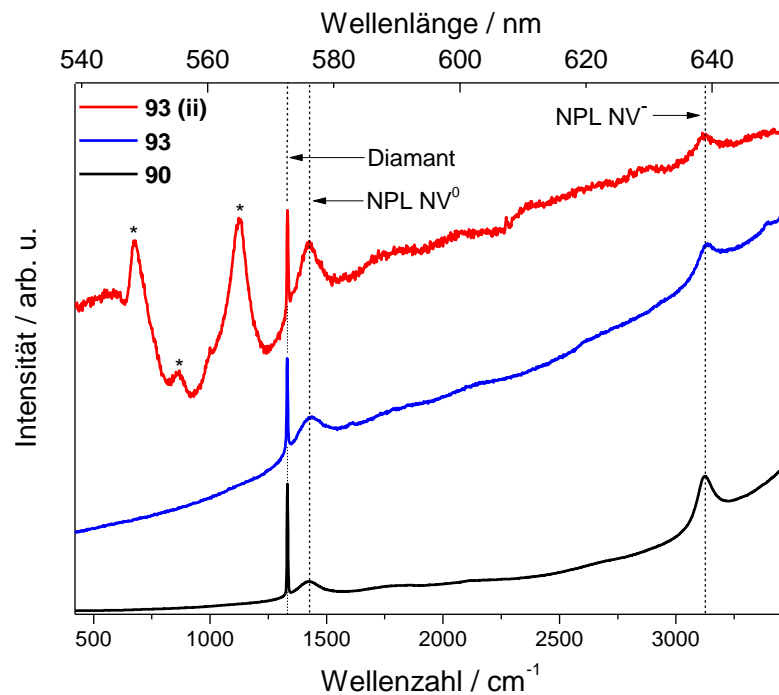
Die Oberflächenbelegung konnte mittels TGA Einsicht bestimmt werden. Auf Stufe der Benzoessäure-terminierung wurde ein Massenverlust von 0.81% gemessen. Dies entspricht einer recht niedrigen Oberflächenbelegung von  $0.07\text{ mmol g}^{-1}$ . Dieser Wert konnte allerdings auf der Stufe der Disulfid-Terminierung, bestätigt werden: aus einem Massenverlust von 1.3% berechnet sich eine Oberflächenbelegung von  $0.06\text{ mmol g}^{-1}$ .



**Abb. 146:** Volumenverteilung der säureoxidierten CVD-Diamantpartikel **108** nach dem Mahlen sowie der Disulfid-terminierten Diamantteilchen **112** bzw. deren kleinste isolierte Fraktion **112 (ii)**.

Die Teilchengrößenbestimmung mittels DLS (**Abb. 146**) zeigt, dass die Größe der Partikel nach drei Stufen der Funktionalisierung bei den Disulfid-funktionalisierten CVD-Diamantpartikeln **112** deutlich erhöht hat und sich das Intensitätsmaximum der Volumenverteilung von ca. 150 nm auf 220 nm zu höheren Werten verschoben hatte. Trotzdem ist es gelungen durch fünfminütige Zentrifugation bei 8000 rpm die stark verdünnte Fraktion **112 (ii)** zu isolieren, in welcher Partikel zwischen 41 nm und 65 nm zu finden waren.

Die Raman-Spektren in **Abb. 147** bestätigten die Identität der isolierten Partikel als Diamant sowie den Erhalt ihrer Fluoreszenz. Allerdings sind auch Veränderungen in den Fluoreszenzspektren erkennbar. Während nach der Luftoxidation das  $NV^0/NV^-$ -Verhältnis bei 1.89 (**101**) bzw. 0.91 (**101 (ii)**) betrug, reduzierte sich dieses nach der Disulfid-Terminierung auf 0.57 (**112**) bzw. 0.32 (**112**). Die mögliche Ursache ist die Anbindung elektropositiver Gruppen an der Oberfläche, welche  $NV^0$ -Zentren stabilisieren.



**Abb. 147:** Raman-Spektren ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ) der CVD-Diamantpartikel nach der Luftoxidation **109** und nach der Disulfid-Terminierung **112** sowie deren kleinster Teilchen in Fraktion **112 (ii)**. Die mit \* markierten Signale stammen vom Glasuntergrund, auf dem gemessen wurde.

Die selektive Anbindung des funktionalisierten CVD-Diamanten **112** auf einer Goldoberfläche war nicht möglich. Wie bereits in Kapitel 3.5.2 erwähnt, resultiert durch die hohe Partikelgröße in einer kleinen spezifischen Oberfläche der Partikel, was eine starke Wechselwirkung zwischen dem funktionalisierten Diamant **112** verhindert.



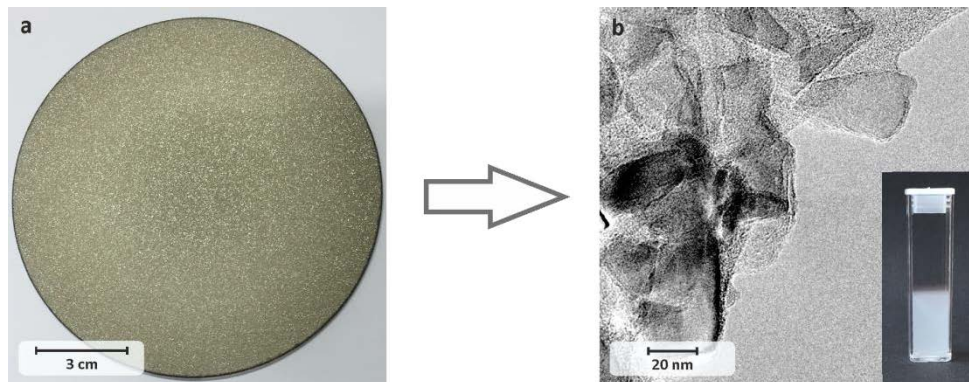
---

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 DARSTELLUNG VON DIAMANTNANOPARTIKELN DURCH VERMAHLUNG VON CVD-DIAMANT

Die CVD-Synthese von Diamant ist eine etablierte Methode, um Diamant mit perfekt steuerbaren Eigenschaften wie Oberflächenterminierung, Korngrößen oder Dotierung herzustellen. Um Diamantnanopartikel mit den jeweiligen feingesteuerten Eigenschaften ihres makroskopischen Diamant-Ausgangsmaterials zu erhalten, wurden verschiedene Zerkleinerungsmethoden angewandt, um synthetische Diamantfilme auf ihr Mahlverhalten hin zu untersuchen. Die vermahlenden Diamantmaterialien unterschieden sich hierbei in ihrer Dotierung, der Filmdicke sowie in der Kristallitgröße.

Besonders im Fokus standen dabei Diamantfilme mit NV-Zentren, da deren Fluoreszenz- und Spineigenschaften sie für eine Vielzahl von Anwendungen in Biologie, Medizin sowie Physik interessant machen.



**Abb. 148** a: CVD-Diamantfilm und b: TEM-Bild durch Vermahlung dargestellte Diamantnanopartikel.

Um Stickstoff-dotierte Diamantnanopartikel darzustellen, wurde zunächst der polykristalline CVD-Diamantfilm **17** mit Hilfe der Vibrationsmühle vermahlen. Nach zwei, vier und acht Stunden Mahldauer konnte nur leichte Desintegration beobachtet werden, wobei das Maximum der Partikelgrößenverteilungskurve bei circa einem Mikrometer lag. Ebenfalls zu beobachten war die steigende Amorphisierung des Diamantmaterials mit zunehmender Vermahlungsdauer.

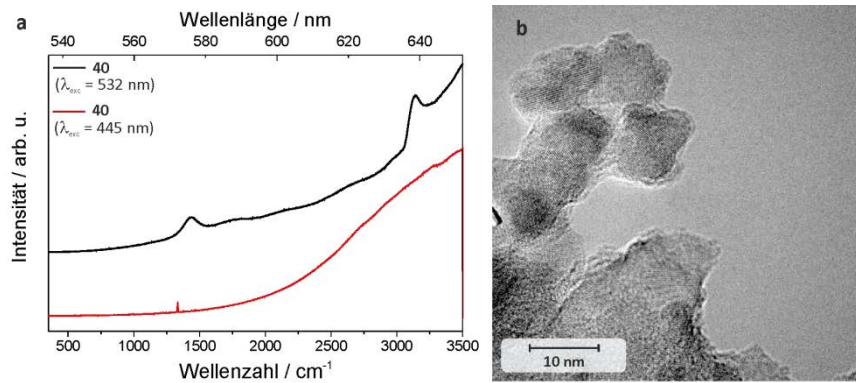
Durch Anwendung des BASD-Verfahrens wurde versucht, kleinere Partikel zu erhalten. Durch Verwendung von DMSO als Lösemittel und Zirkoniumdioxid-Mahlkörpern konnte dies jedoch nicht erreicht werden. Neben mangelnder Zerkleinerung der Diamantteilchen wurden ebenfalls erhebliche Anteile an schwefelhaltigen sowie  $ZrO_2$ -Verunreinigungen durch die Elementaranalyse nachgewiesen. Zur Vermeidung der Schwefelverunreinigungen wurde Wasser als Lösemittel getestet. Dadurch konnte eine sichtbare Verkleinerung der Diamantteilchen beobachtet werden. Während das Verteilungsmaximum der Partikelgrößen nach der Vibrationsmühlenvermahlung bei einem Mikrometer lag, verschob es sich nach der BASD-Behandlung in Wasser auf circa 450 nm. Allerdings enthielt der vermahlene Diamant einen erheblichen Anteil Verunreinigungen, welcher sich in einem niedrigen Koh-

lenstoffgehalt niederschlug und als Zirkoniumdioxid identifiziert werden konnte. Um die erhaltenen Diamant-Kolloide besser zu stabilisieren und so  $ZrO_2$ -Abrieb effektiver durch Zentrifugation entfernen zu können, wurde eine BASD-Variante mit gleichzeitiger Benzoesäure-Funktionalisierung zunächst an Detonationsdiamant (DND) erfolgreich getestet. So konnten Diamantpartikel zwischen 7 nm und 50 nm, ohne detektierbare  $ZrO_2$ -Verunreinigungen isoliert werden. Allerdings konnten diese positiven Ergebnisse nicht auf die Vermahlung des CVD-Diamant **17** übertragen werden. Der Unterschied liegt hierbei darin, dass zur Deagglomeration der DND-Primärteilchen weit weniger Energie aufgebracht werden muss als zur Spaltung des Diamantgitters der CVD-Diamant-Kristallite. Durch den Mehrbedarf an Energie entsteht auch mehr Zirkoniumdioxidabrieb, welcher ebenfalls funktionalisiert werden kann. Dadurch werden auch die  $ZrO_2$ -Partikel kolloidal stabilisiert und sind somit nicht mehr effektiv vom Diamant durch Zentrifugation zu trennen.

Da das Problem der Zirkoniumverunreinigungen der Diamantproben nicht gelöst werden konnte, wurden 100  $\mu\text{m}$  - 300  $\mu\text{m}$  große Mahlkörper aus Stahl getestet. Auf bestrahlten, Stickstoff-dotierten polykristallinen Diamant **30** im BASD-Verfahren angewandt, konnten so kleinere Partikel gewonnen werden. Allerdings wiesen diese eine geringe kolloidale Stabilität auf, sodass die kleinste isolierte Teilchenfraktion eine Größe zwischen 40 nm und 150 nm besaßen.

Ebenfalls wurden mikrometergroße Diamantpartikel auf ihre Eignung als Mahlkörper getestet. Zu diesem Zweck wurden Stickstoff-dotierte Diamant-Einkristalle **34** zunächst mittels Vibrationsmühle vermahlen, Partikel mit einer Größe von circa einen Mikrometer durch Zentrifugation abgetrennt und getrocknet. Diese wurden anschließend als Mahlkörper im BASD-Verfahren eingesetzt. Zwar konnten so kleine Partikel zwischen 20 nm und 45 nm gewonnen werden, die isolierten Partikel bestanden jedoch überwiegend aus amorphem Kohlenstoff. Durch Behandlung dieser Teilchen mit oxidierender Nitriersäure ( $H_2SO_4/HNO_3$  10:1) konnte der lose  $sp^2$ -Kohlenstoff entfernt werden. Allerdings lag die gemessene Teilchengröße anschließend zwischen 25 nm und 200 nm.

Besonders störend wirkt sich  $sp^2$ -Kohlenstoff auf die Fluoreszenz von bestrahltem, stickstoffdotiertem Diamant aus. Dies wurde bei der Vermahlung des bestrahlten, einkristallinen Diamanten **38** festgestellt. Durch Sammlung der kleinsten Partikel **39 (ii)** in sechsmaliger Vibrationsmühlenvermahlung konnten lediglich 3.06 mg Feststoff isoliert werden. Da im Raman-Spektrum ausschließlich  $sp^2$ -Kohlenstoff detektiert werden konnte, wurde dieser einer Luftoxidation unterzogen. Dabei fiel die Masse des Feststoffes auf 0.15 mg. Allerdings war anschließend kein  $sp^2$ -Kohlenstoff mehr auf den luftoxidierten Partikeln **40 (ii)** detekierbar. Auch waren intensive Nullphononenlinien sowohl von  $NV^0$  also auch von  $NV$ -Zentren erkennbar. Allerdings ist durch die Trocknung und die Oxidation die Teilchengröße von 15 nm bis 90 nm vor der Oxidation auf 250 nm bis 1000 nm angestiegen. Aus TEM-Aufnahmen ging hervor, dass es sich dabei um Agglomerate kleiner Einzelpartikel handelte.



**Abb. 149** a: Raman-Spektrum und b: TEM-Bild von **40** (ii).

Um auf eine Trocknung zu verzichten um somit eine Agglomeration zu vermeiden, wurde nach einer weiteren, sechsständigen Vibrationsmühlenvermahlung das Mahlgut durch Nitriersäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  10:1) oxidiert. So konnten mittels fraktionierender Zentrifugation Partikel NV mit einer Größe zwischen 18 nm und 120 nm isoliert werden. Die Teilchen fluoreszierten zwar, allerdings waren die Banden der Nullphononenlinien stark verbreitert und weniger stark ausgeprägt. Diese Beeinträchtigung der Fluoreszenzeigenschaften konnte oberflächengebundenem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff zugeschrieben werden, welcher nicht durch Säureoxidation entfernt werden konnte.

Um vollständig graphitfreie, kleine Diamantpartikel zu erhalten wurden bestrahlte Einkristalle **38** mit der Planetenmühle vermahlen. Zwar waren die Partikel **43** nicht kleiner als durch siebenstufige Vibrationsmühlenvermahlung **41** (ii), allerdings ist die Planetenmühlenvermahlung weniger zeitaufwändig und führt zu weniger Materialverlust. Die abgetrennten kleinsten Partikel wurden luftoxidiert. Zur Vermeidung von Aggregation wurden sie allerdings zuvor auf einen Siliziumträger durch Spincoating immobilisiert. AFM-Messungen zeigten, dass die Luftoxidation zu einer leichten Verkleinerung der Partikel führte. Anschließende Raman-Messungen zeigten eine intensivere Nullphononenlinie des NV-Zentrums.

Die Planetenmühle wurde ebenfalls zur Zerkleinerung des polykristallinen Diamantfilms **17** verwendet. Dieser wurde jeweils mit Hilfe der Vibrationsmühle zunächst zerkleinert und die erhaltenen mikrometerskaligen Partikel bei Mahldauern zwischen 3 h und 6 h weiter vermahlen. Dabei war bei der Erhöhung der Vermahlungsdauer von 3 h auf 4 h eine deutliche Verkleinerung der Partikel erkennbar. Eine weitere Verlängerung der Mahlzeit auf 6 h hatte dagegen keine weitere Teilchengrößenreduktion zur Folge. Die anschließende Trocknung sowie Luftoxidation lieferte graphitfreie Diamantpartikel mit einer Größe zwischen 29 nm und 80 nm, deren Fluoreszenzeigenschaften sich kaum von denen des Diamantwafers **17** unterschieden, aus dem sie hergestellt wurden.

Die Vermahlung von dicken, Stickstoff-dotierten CVD-Diamantfilmen mit großen Kristalliten und Diamant-Einkristallen mittels Planetenmühle erwies sich als die beste Methode, um Diamantpartikel unter 100 nm zu erhalten.

Anders verhielten dünne, Bor-dotierten Diamantfilme. Bei der Vermahlung unterschiedlich dicker Diamantfilme mit der Vibrationsmühle konnte eine starke Abhängigkeit der erzielten Partikelgrößen in Lösung von den Kristallitgrößen der Diamantfilme festgestellt werden. Während mikrokristalliner Bor-dotierter Diamant **45** nach der Vibrationsmühlenvermahlung ebenfalls hauptsächlich Partikel von einem Mikrometer Größe lieferte, konnte ein 19  $\mu\text{m}$  dicker Bor-dotierter Film **57** durch achtstündige Vibrationsmühlenvermahlung quantitativ auf Teilchen mit einer Größe zwischen 102 nm und 1580 nm vermahlen werden. Durch nochmaliges Vermahlen konnte die Partikelgrößen weiter reduziert werden.

Eine oxidativen Behandlung war auch beim Mahlen der Bor-dotierten Diamantfilme notwendig. So konnten nach dem Mahlen der Bor-dotierten Diamantwafer ohne oxidative Behandlung große Mengen an  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff nachgewiesen werden.

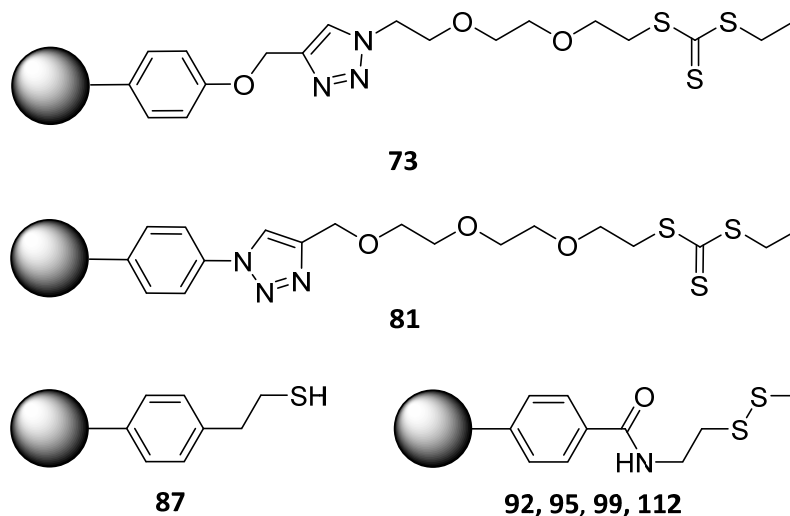
Die Wirkung der beiden angewandten Oxidationsmethoden, Säureoxidation und Luftoxidation, auf Bor-dotierte Diamantpartikel war vergleichbar mit der der Anwendung auf Stickstoff-dotierte Nanopartikel. Während Säureoxidation vor allem losen amorphen Kohlenstoff entfernen konnte, gelang es durch Luftoxidation, Diamantpartikel ohne nachweisbaren  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffgehalt darzustellen. Durch die hohe kolloidale Stabilität der Bor-dotierten Diamantteilchen war es zudem möglich, die Partikelgrößen, welche im wässrigen Kolloid vor der Luftoxidation gemessen wurden, danach durch Ultraschallbehandlung wieder herzustellen.

### **4.2 OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG VON DIAMANTPARTIKELN**

Den zweiten Teil dieser Arbeit stellte die Funktionalisierung von Nanodiamantoberflächen mit schwefelhaltigen Gruppen dar, um die Diamantpartikel fest an Goldoberflächen zu binden. Hierzu wurden drei verschiedene, schwefelbasierte funktionelle Gruppen getestet: das Thiol, das Disulfid und die Trithiocarbonatgruppe. Da Schwefelverbindungen Radikalfänger darstellen und alle bekannten Methoden der Oberflächenmodifikation von oxidierten, graphitfreien Diamantpartikeln radikalisch verlaufen, konnten die entscheidenden funktionellen Gruppen nicht in einem Schritt an den Diamanten angebunden werden. Stattdessen bestand die initiale Funktionalisierung in der Anbindung schwefelfreier Linkermoleküle, in welche die schwefelhaltigen Gruppen in einem zweiten Reaktionsschritt eingeführt wurden. Die Trithiocarbonat-Einheit wurde jeweils mittels Click-Reaktion, allerdings auf zwei verschiedenen Wegen an der Diamantoberfläche gebunden. Zunächst durch Synthese des Alkin-terminierten DND **68** sowie eines neuartigen Trithiocarbonats **72** mit endständiger Azidgruppe. Die



Verküpfung erfolgte Kupfer(I)-katalysiert in einer DMSO/Wasser-Mischung. In **Abb. 151** sind alle Schwefel-terminierten Nanodiamanten dargestellt.



**Abb. 150:** Übersicht über die in dieser Arbeit synthetisierten Schwefel-funktionalisierten Diamantpartikel.

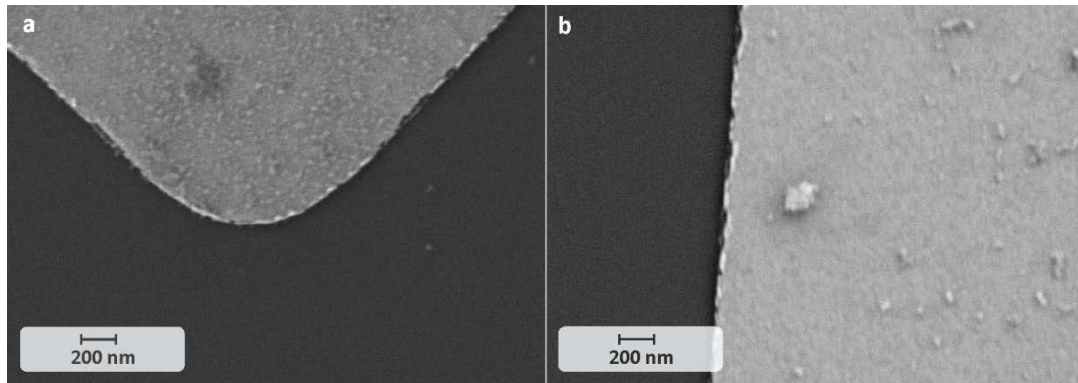
Weiter wurde gezeigt, dass Nanodiamant auch durch initiale Azid-Funktionalisierung, gefolgt von der Click-Reaktion mit dem Alkin **80** Trithiocarbonat-funktionalisiert werden kann.

Die finale, selektive Anbindung der Nanodiamantpartikel an Goldmikrostrukturen war im Falle des schwefelmodifizierten DND **73** erfolgreich. Dagegen war der Anbindungserfolg des Trithiocarbonat-terminierten DND **81** aufgrund der kleineren eingesetzten Partikel und der Rauigkeit des Goldsubstrats nicht zweifelsfrei feststellbar.

Sehr gut und vor allem selektiv auf Goldoberflächen konnte der Thiol-terminierte DND **87** gebunden werden. Dessen Thiol-Funktion wurde in einer nucleophilen Substitutionsreaktion an Bromid-funktionalisiertem DND **85** eingeführt.

Ein generelles Phänomen, welches bei der Synthese der Schwefel-terminierten DND-Partikel **73**, **81** und **87** beobachtet werden konnte war, dass die Anbindung der Linker weitestgehend unter Erhalt der Primärpartikel des mechanisch deagglomerierten DND **67** von 5 nm verlief. Der zweite Reaktionsschritt führte jedoch in allen Ansätzen zur Ausbildung von großen Aggregaten, welche nicht mehr aufgebrochen werden konnten. Diese Agglomeration trat bei der Synthese des Disulfid-terminierten DND **92** nicht auf. Nach der Anbindung des Amin-terminierten Disulfids **91** an Benzoesäure-funktionalisierten DND **88** über eine EDC/NHS-vermittelte Amidbindung konnte nur eine leichte Vergrößerung der Partikel beobachtet werden. Ein Großteil der Partikel lag jedoch unter den gewünschten 20 nm.

Der Erhalt von Nanodiamantpartikeln mit einer Größe von unter 20 nm, die ökonomische, einstufige Synthese des Disulfid-Linkers **91**, die gute IR-spektroskopische Nachweisbarkeit des Reaktionserfolges, sowie die erfolgreiche, selektive Anbindung der funktionalisierten Partikel **92** an Gold machten die Disulfid-Funktionalisierung zur besten Methode schwefelterminierte Diamantpartikel zu synthetisieren.



**Abb. 151** a: SEM-Bild des selektiv an Gold angebondenen Disulfid-terminierten DND **92** und b: des ebenfalls selektiv mit Goldstrukturen verknüpften funktionalisierten, fluoreszierenden HPHT-Diamanten **99**.

Deshalb wurde die Methode auch auf anderen Diamantmaterialien getestet. So wurde diese Funktionalisierungsmethode zunächst auf kommerziell erhältlichem SYP-Diamant, dann auch auf fluoreszierenden HPHT-Diamantpartikeln und schließlich auf gemahlenem CVD-Diamant getestet.

Die schwefelfunktionalisierten HPHT-Diamantpartikel **95** und **99** konnten jeweils fest an Gold gebunden werden, was die erfolgte Schwefelterminierung beweist.

Die durch Planetenmühlenvermahlung des polykristallinen Diamantfilms **17** dargestellten Diamantanopartikel **109** wurden zur Verbesserung der Oberflächenbelegung nach der Luftoxidation durch Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert und anschließend funktionalisiert. Obwohl IR-spektroskopisch die Ausbildung einer Amidbindung wahrscheinlich erschien, konnten die Schwefel-terminierten Diamantteilchen **112** nicht fest an Gold gebunden werden. Dies kann auf die hohe Partikelgröße von 130 nm bis 500 nm und der damit einhergehenden kleinen spezifischen Oberfläche zurückgeführt werden.

Inhalt künftiger Arbeiten wird es sein zu untersuchen, ob die mechanische Belastung während des Mahlens Defekte im Diamantgitter verursacht und welche Auswirkung diese auf die spezifischen Eigenschaften der dotierten Diamantanopartikel, wie die Fluoreszenz oder die Leitfähigkeit, haben. Ebenfalls von höchstem Interesse ist die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Größe und der Oberflächenterminierung der dargestellten Diamantpartikel.

Die große Herausforderung hierbei ist es, Diamantfilme quantitativ auf Partikelgrößen unter 50 nm zu vermahlen. Wird dieses Ziel erreicht, ist es sicher möglich, mit den in dieser Arbeit entwickelten

Methoden hohe Oberflächenbelegungen der Teilchen mit schwefelhaltigen Gruppen zu erhalten. Da somit eine feste Anbindung an Gold ermöglicht wird, kann so die Plasmonik einzelner NV-Zentren in Partikeln genau erforscht werden.

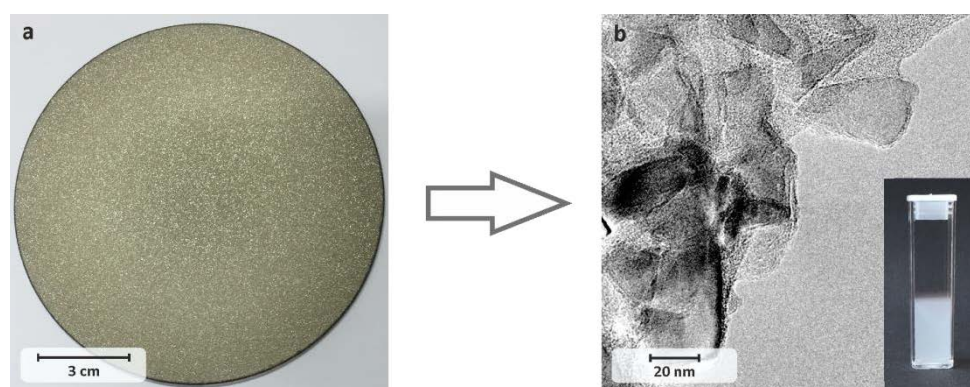
Erreicht werden könnte die quantitative Vermahlung von makroskopischen Diamanten auf Größen von unter 50 nm einerseits durch Vermahlung noch dünnerer Diamantfilme oder durch Verwendung kleinerer Mahlkörper, die aus härterem und dichterem Material als Stahl sind, beispielsweise Wolframcarbid. Die Herausforderung hierbei ist jedoch die erfolgreiche Entfernung entstehenden Mahlkörperabriebs.

---

## 5 Summary and Outlook

### 5.1 GENERATING DIAMOND PARTICLES BY CRUSHING OF CVD DIAMOND

Chemical vapour deposition (CVD) can be tuned rather easily to the needs of the respective application. CVD synthesis is a well-established method to create artificial diamond with perfectly tunable properties like surface termination, grain sizes or heteroatom incorporation. In this work, we aim to generate diamond nanoparticles from films, produced in the CVD process to exploit these designed qualities for various applications in biology, medicine, electronics, usage as seed diamond or investigations for quantum information processing.



**Fig. 152** a: CVD-diamond film and b: nanoparticles generated by milling of CVD-diamond.

In order to obtain nitrogen doped diamond nanoparticles, a 415  $\mu\text{m}$  thick polycrystalline CVD diamond wafer **17** was milled with a vibratory ball mill. After two, four and eight hours of milling, only slight disintegration was observed. The maximum of the particle distribution curve could be found at about 1  $\mu\text{m}$ . In addition increasing amorphisation of the diamond material was observed with longer milling times.

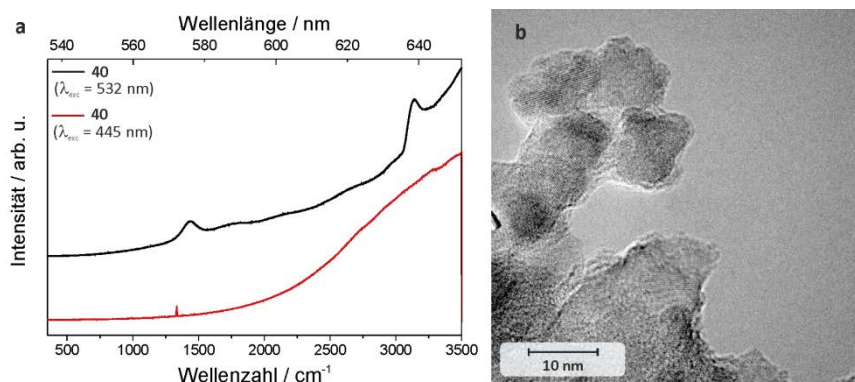
It was tried to obtain smaller particles through the application of the BASD-process to the micrometer-sized diamond particles **18** and **19**. When zirconia milling beads were used in DMSO as solvent, this target could not be reached within approach **21**. Beside a lack of particle size reduction, a considerable amount of zirconia and sulfur based impurities were observed by elemental analysis. To avoid these sulfur-contaminations in the diamond sample, the solvent was changed to water in the next milling attempt **22**. Afterwards, a reduction of the particle sizes was apparent, because the maximum of the size distribution function shifted from 1  $\mu\text{m}$  to 450 nm. On the downside, the milled diamond contained a large amount of impurities, which led to a low carbon value in the elemental analysis. The impurities were identified as zirconia by Raman spectroscopy. By improving the colloidal stability of the diamond particles received, it was thought to facilitate the removal of zirconia debris by centrifugation. To achieve this, a modified version of the BASD-process, based on simultaneously functionalizing the diamond particles with benzoic acid, was tested on detonation diamond.

Thereby diamond particles **26** between 7 nm and 50 nm with no detectable zirconia-impurities were obtained. Unfortunately these positive results could not be transferred to the milling of the CVD diamond film **17**. The difference between the approaches is, that the deagglomeration of detonation diamond requires much less energy than breaking the diamond lattice of CVD diamond grains. This higher application of energy also led to an elevated amount of zirconia debris, which could be also functionalized with benzoic acid, what led to a similar colloidal behavior of the zirconia particles compared to the functionalized nanodiamonds. That hampered an effective removal of  $ZrO_2$  by centrifugation.

As the problem of zirconia impurities in the diamond samples could not be solved, milling beads of tempered steel were tested. Applied to polycrystalline, irradiated CVD diamond film **30** in the BASD-process, diamond particles between 50 nm and 1000 nm were obtained. However, these particles did not form stable colloids, so the smallest separable particle fraction possessed sizes between 40 nm and 150 nm.

Micron-sized diamond particles were also tested for suitability as milling beads. To create these, yellow, nitrogen doped single crystal diamonds **34** were crushed with the vibratory ball mill. The particles with sizes of one micron and above were separated by centrifugation, dried and applied as milling beads in the BASD process **36**. Indeed small particles could be obtained in this way, but the isolated solid mainly consisted of amorphous carbon. After treatment of the particles with oxidizing nitrosulfuric acid, the lax bound  $sp^2$ -carbon could be removed. Afterwards, the measured size of the particles **37** were in the range between 25 nm and 200 nm.

For fluorescent diamond,  $sp^2$ -carbon is especially problematic. This was observed when irradiated, single crystalline diamond **38** was milled. By collecting the smallest particles **39 (ii)** in the supernatants after six-fold vibratory ball milling, only 3.06 mg of solid could be obtained. Since only  $sp^2$ -carbon could be observed in Raman spectra, the brown powder was air oxidized. During the oxidation, the mass of the solid dropped to 0.15 mg. But afterwards, no  $sp^2$ -carbon, but bright fluorescence including the zero phonon lines of  $NV^0$ - as well as  $NV^-$  - centers could be detected. Due to the drying and the oxidation, the particle sizes increased from 15 nm - 90 nm up to 250 nm - 1  $\mu$ m. By TEM images, these particles were identified as large agglomerates of small nanodiamonds.



**Fig. 153** a: Raman-spectra of **40** (ii) measured at  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm and 445 nm; b: TEM image of **40** (ii).

To avoid drying the particles, which leads to agglomeration, the diamond powder was milled for another 6 h and oxidized as a whole with nitrosulfuric acid afterwards. So the acid oxidized particles **41** (ii) with sizes ranging from 18 nm to 120 nm could be collected by centrifugation. Although fluorescence was detectable, the zero phonon lines were broadened and weakly pronounced. This disturbance of the fluorescence could be described to surface bound  $\text{sp}^2$ -carbon which could not be removed by acid oxidation.

To create small diamond particles, which were completely free of  $\text{sp}^2$ -carbon, irradiated single crystal diamonds **38** were crushed with the planetary ball mill. Although the particles **43** were not smaller than those, collected after sevenfold vibratory ball milling **41**, crushing with the planetary ball mill was less time-consuming and less material was lost. After separation of the smallest particles by centrifugation, the samples were air oxidized to get completely rid of  $\text{sp}^2$ -carbon. To avoid agglomeration, the diamond particles were first immobilized on a silicon plate by spin coating. AFM-measurements showed, that air-oxidation led to a slight decrease in particle size. Subsequent Raman measurements showed a higher intensity of the NV zero phonon line.

Planetary ball milling was also applied to disintegrate the polycrystalline diamond wafer **17**. It was first milled with the vibratory ball mill to get micron-sized particles which were crushed further to get smaller sizes by planetary ball milling with milling times between 3 h and 6 h. By increasing the milling time from 3 h to 4 h, a significant size reduction was observed, while a further increase of duration of the grinding process seemed to have almost no influence on the resulting size of the produced nanodiamonds. After the subsequent drying and air-oxidation, particles between 29 nm and 80 nm of size were observed. Their fluorescence properties differed hardly at all from the those of the diamond film **17**, from which they were made from.

Planetary ball milling was proven to be the best method to crush thick diamond films with large grains as well as single crystals to receive particles smaller than 100 nm.

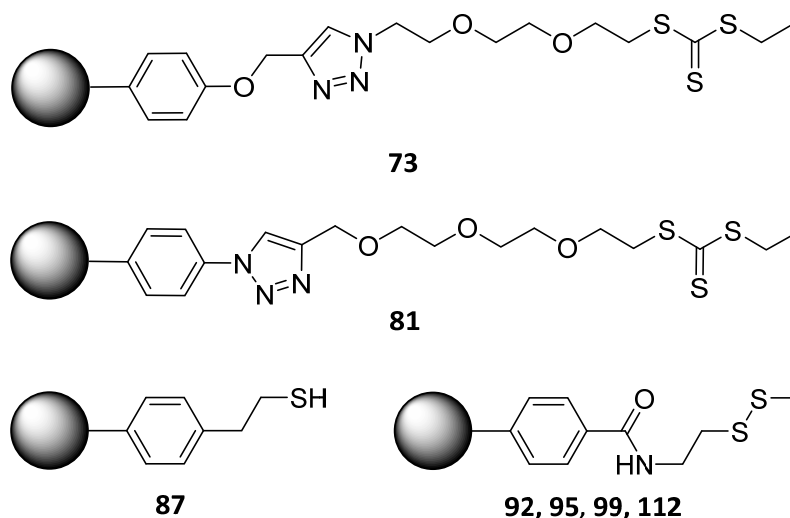
Different results were observed, when thin, boron-doped diamond films were milled. A strong dependence of the achieved particle sizes in the colloid by vibratory ball milling on the thickness of the

diamond film, which goes along the grain size due to the columnar growth of diamond films, was observed. Whereas a microcrystalline B-doped diamond film **45** supplied micrometer sized particles, the 19  $\mu\text{m}$  thick wafer **57** with grainsizes smaller than 5  $\mu\text{m}$  crushed down quantitatively to give 102 nm - 1580 nm sized particles. Repeated grinding could slightly lower the particle sizes once more. Removal of amorphous carbon was also crucial after milling of boron-doped diamond films, since huge amounts of amorphous carbon were found after crushing of the films without oxidation.

The effects of both oxidative methods, acid oxidation and air oxidation, on Boron-doped diamond particles was comparable to those oxidation had on nitrogen doped diamond particles. Whereas acid-oxidation removed mainly loose amorphous carbon, totally  $\text{sp}^2$ -carbon-free diamond particles could only be received by air oxidation. Because of the high colloidal stability of the boron-doped particles, the sizes, measured in water after acid oxidation were almost completely restored after air oxidation by ultrasound treatment.

## 5.2 SURFACE FUNCTIONALIZATION OF DIAMOND PARTICLES

The second part of this work was the functionalization of the nanodiamond surface with sulfur-containing groups to enable the diamond particles to bind on gold surfaces. Therefore three different kinds of sulfur-based functional groups were tested: thiols, disulfides, and trithiocarbonates. Because these groups are radical scavengers and all known methods of surface-functionalization of oxidized diamond follow radical pathways, the key-functions could not be tethered on the diamond surface in one single step. Instead, an initial functionalization step, to tether a sulfur-free linker molecule to the nanodiamond surface was carried out instead. The sulfur-containing group was introduced in a second reaction, which proceeded without any radical intermediates.



**Fig. 154:** Summary of sulfur-functionalized diamond particles.

A trithiocarbonate-group was inserted by a Click-Reaction, but in two different ways. First, an alkyne-functionalized DND **68** was synthesized as well as the novel Trithiocarbonate **72**, carrying a terminal azide.

Further, it was shown, that nanodiamond could also be functionalized with Trithiocarbonates by an initial Azide-functionalization, followed by a Click-Reaction with the alkyne **80**.

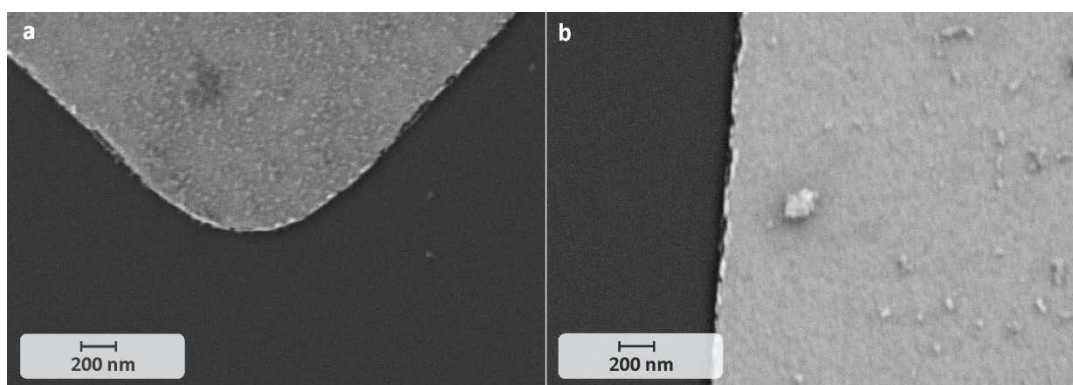
The sulfur-modified nanodiamond **73** was successfully bound to gold. In the case of the trithiocarbonate-terminated DND **81**, it was not clear from SEM-Images, if there's diamond bound to the gold surface after ultrasound treatment because of the roughness of the gold surface and the small particle sizes of the deposited diamonds.

The thiol-terminated DND **87** could be bound strongly and selectively on gold surfaces. There, the terminal thiol group could then be inserted in an  $S_N2$ -Reaction on bromide-functionalized DND **85**.

A general phenomenon, which was observed in the syntheses of the sulfur-terminated DND particles **73**, **81** and **87** was that the initial surface grafting with the linker molecules could be carried out successfully with retention of the particles sizes of the mechanical deagglomerated DND **67** of 5 nm. The second reaction step caused persistent agglomeration of the diamond particles in all three cases., This agglomeration took place to a lesser extend in the second reaction step towards synthesis of the disulfide-functionalized DND **91**. There, an Amine-terminated disulfide was bound to benzoic-acid-functionalized diamond **88**, via EDC/NHS mediated coupling.

The receipt of nanodiamond particles below a size of 20 nm, the economic, two-step synthesis of the disulfide-linker **91** as well as the good IR-spectroscopic verifiability of the reaction's success made the disulfide-functionalization of die diamond surface the best method to create sulfur-modified diamond particles. Therefore, this reaction was also tested on commercially available SYP-diamond, fluorescent HPHT-diamond as well as crushed CVD-diamond particles. The disulfide-functionalized HPHT-diamond particles **95** and **99** were tightly bound to a gold surface, proving a successful sulfur-termination.





**Fig. 155** a: SEM-image of the disulfide-functionalized DND **92** and b: the functionalized, fluorescent HPHT-diamond **99**, selectively bound on gold (bright areas).

The diamond nanoparticles **109**, obtained by planetary ball milling of the polycrystalline CVD-diamond film **17**, were reduced by  $\text{LiAlH}_4$  after air oxidation to improve the accessible surface loading by benzoic acid functionalization. Although IR-spectroscopy indicated a successful functionalization with disulfide groups, the synthesized diamond particles **112** were not bound tightly to the gold surface. This might be due to their large sizes, which leads to a low specific surface, which made the particles easy to be washed away by ultrasound treatment.

Future research, based on the results of this work, will investigate if and to which extend, the mechanical stress, caused by the milling, induces defects in the diamond lattice. If this is the case, the influence of these on the specific properties of the generated nanodiamonds like fluorescence or electrical conductivity must be studied in detail.

In order to achieve gold-bound, fluorescent nanodiamonds created by milling CVD-diamond films, a greater percentage of the particles have to be grinded to sizes below 50 nm. If this is reached, it is surely possible to yield high surface loadings of the particles with sulfur bearing groups by the methods, developed in this work. By immobilization of the functionalized particles on gold structures, plasmonics of distinct NV-centers in single diamond nanoparticles can be investigated.

This goal could possibly be reached by variation of the material of the milling equipment. By using harder, and denser materials like tungsten carbide as construction materials for the milling beaker and the beads. However, the debris of these materials is very hard or impossible to be removed entirely. Methods for debris removal also need to be found.



---

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 GERÄTE UND ARBEITSMETHODEN

#### 6.1.1 verwendete Geräte und Messmethoden

##### FT-IR:

- *Jasco* FT/IR-430 mit ATR Einheit und Vakuumzelle
- *Thermo Scientific* Nicolet iS5 mit DRIFTS-Einheit

##### Raman-Spektroskopie:

- *Thermo Scientific* DXR Raman-Mikroskop

Die Proben wurden mittels *drop casting* der Diamantkolloide auf Glasobjektträger präpariert und bei 80 °C getrocknet. Pulverförmige Proben wurden ebenfalls auf einen Glasobjektträger gegeben und durch Anpressen mit einem Deckglas gleichmäßig homogen aufgetragen. Für Raman Spektren wurden 16 Scans bei einer Belichtungsdauer von 5 sek und einer Laserleistung von 10 mW durchgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug, wie jeweils angegeben, 445 nm oder 532 nm. Für die PL Spektren wurden 16 Scans bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm, einer Belichtungsdauer von je 1 sek und einer Laserleistung von 0.1 - 1 mW aufgenommen.

##### Teilchengröße und Zetapotentialmessung:

- *Malvern* Zetasizer Nano ZS

Zur Messung des Zetapotentials wurden die durch zentrifugative Teilchengrößenseparation erhaltenen stabilen Überstände verwendet. Die angegebenen Werte sind Durchschnittswerte aus jeweils drei Einzelmessungen. Die pH-Wert-Bestimmung der erhaltenen kolloidalen Lösungen erfolgte mittels pH-Elektrode.

Für die Teilchengrößenmessung wurden entweder die durch zentrifugative Teilchengrößenseparation erhaltenen stabilen Überstände verwendet, oder ca. 5 mg der ganzen Probe in 3 ml des angegebenen Lösemittels dispergiert. Die Messungen wurden in einem Winkel von 173° durchgeführt.

##### Elektronenmikroskopie:

- REM, EDX: *Zeiss* Ultraplus

CVD-Diamantfilme, Diamant Einkristalle sowie Diamantpulver wurden mittels Silberleitlack auf einen Aluminiumträger geklebt. Diamant in kolloidaler Lösung wurde auf einen Siliziumwafer getropft und bei RT getrocknet. Die abgebildeten REM Bilder wurden von Andreas Muzha oder Peter Buschmann aufgenommen. EDX Messungen wurden von Andreas Muzha durchgeführt.

- TEM: *FEI* Titan 80–300 (300 kV).

## Experimenteller Teil

---

Die Proben wurden auf ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz getropft, und bei RT getrocknet. Die TEM-Bilder wurden von Prof. Dr. Kamp, Daniel Lang, Dr. Nadja Tarakina oder Andreas Muzha aufgenommen.

### Elementaranalyse:

- Elementar Vario Micro Cube

### Massenspektrometrie:

- Bruker Daltonik microTOF Focus (ESI)

### Schmelzpunktmessung:

- Reichert Kofler-Heiztisch

### Zentrifugation:

- Hettich EBA 21 (max. 21382 g)
- Thermo Scientific Sorvall MTX 150 mit Schwingrotorkopf (max. 275458 g) und Festwinkelrotorkopf (max. 540628 g).

### Ultraschallgeräte:

- Ultraschallbad: Bandelin Sonorex Digitex Typ DT52 (max. 80 W, 35 kHz)
- Ultraschallhorn: Branson Sonifier II W-450 (max. 400 W, 19850 - 20050 Hz) mit Microspitze (d = 5 mm) und Verlängerung (d = 10 mm)

### Mühlen:

- Vibrationsmühle: Fritsch Pulverisette 23
- Planetenmühle: Fritsch Pulverisette 7 premium line
- Rührwerkskugelmühle: NETSCH MiniCer

### AFM:

- Bruker AXS MultiMode 8 Nanoscope V

Die AFM-Messungen wurden in intermittierendem Modus durchgeführt. Es wurden Silizium-Cantilever (Olympus, Japan) mit der Resonanzfrequenz von ca. 300 kHz und Federkonstante von  $40 \text{ Nm}^{-1}$  verwendet. Die AFM-Messungen wurden von Dr. Vladimir Stepanenko durchgeführt.

### NMR:

- Bruker AV 400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz)

Die Resonanzsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel ( $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren) bzw. die Resonanzsignale ihrer Restprotonen ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektren) wurden als interner Standard verwendet. Bei

literaturunbekannten Substanzen wurde die genaue Zuordnung der Signale durch COSY-, DEPT-, HMBC- und HSQC-Spektren belegt. Die Aufnahmetemperatur betrug ca. 27 °C.

#### TGA:

- *Perkin Elmer STA 6000*

Bestimmung der Oberflächenbeladung: ca. 10 mg Diamant wurden unter im Stickstoffstrom ( $20 \text{ ml min}^{-1}$ ) zunächst auf 130 °C geheizt (Heizrate =  $10 \text{ K min}^{-1}$ ). Diese Temperatur wurde zur Entfernung von Lösemittelrückständen 1 h gehalten. Anschließend wurde die Probe bei einer Heizrate von  $5 \text{ K min}^{-1}$  auf 900 °C erhitzt.

Luftoxidation: Die angegebene Menge Diamant wurde im Druckluftstrom ( $20 \text{ ml min}^{-1}$ ) bei einer Heizrate von  $40 \text{ °C min}^{-1}$  auf die gewählte Temperatur erhitzt und die angegebene Zeitspanne bei dieser Temperatur gehalten.

#### Reinstwasseranlage:

- *ELGA Purelab classic*

Das gereinigte Wasser besitzt einen Leitwert von  $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$  und einen TOC-Wert  $< 15 \text{ ppb}$  (Herstellerangabe).

### **6.1.2 Diamantmaterialien und Chemikalien**

Der Detonationsnanodiamant (Batch-Nummer: ND-0048) wurde von der *Gansu Lingyun Corp.* (Volksrepublik China) erworben.

HPHT-Nanodiamant (SYP (0- 0.05);  $d = 0 - 50 \text{ nm}$ ) wurde von *Van Moppes & Sons* (Schweiz) erworben.

Fluoreszierender HPHT-ND **93** wurde aus dem Arbeitskreis von Dr. M. Ledvina (Institut für Organische Chemie und Biochemie AWTR, Prag) bereitgestellt.

Mechanisch deagglomerierter DND **67** wurde von Patrick Betz zur Verfügung gestellt.

Polykristalliner, stickstoffdotierter CVD-Diamant **17** wurde von *Element Six* (Südafrika) erworben.

Der fluoreszente, polykristallinen und stickstoffdotierte CVD-Diamantfilm **30** wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. C. Becher (Universität des Saarlandes, Saarbrücken) bereitgestellt.

Der einkristalline Diamant **34** und **38** wurden vom Arbeitskreis von Prof. F. Jelezko (Universität Ulm) bereitgestellt.

Die Bor-dotierten Diamantfilme **45**, **48**, **49**, **56** und **57** wurden von Wiebke Janssen und Sien Drijckoningen (AK Prof. K. Haenen, Universität Hasselt, Belgien) gewachsen und zur Verfügung gestellt.

Chemikalien wurden von Acros Organics, Aldrich, Fluka, Riedel-de Haën, Alfa Aesar, Merck und Invitrogen erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls nach den Standardmethoden getrocknet.

Es wurde Wasser mit einem Leitwert von  $0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$  eingesetzt, welches entweder durch zweifache Destillation oder durch Reinigung mit der Reinstwasseranlage gewonnen wurde.

### 6.1.3 Allgemeine Arbeitsmethoden

#### 6.1.3.1 Aufreinigung von gemahlenem und funktionalisiertem Diamant

Die Aufarbeitung der Nanodiamanten wurde wie folgt durchgeführt: Die Diamantdispersion wurde in Eppendorfgefäße (Polypropylen, 1.5 ml Fassungsvermögen) überführt und bei 15000 rpm mit der Tischzentrifuge 5 - 30 min zentrifugiert. Reichte die Zentrifugationsgeschwindigkeit nicht aus, wurde die Diamantdispersion in geeignete Ultrazentrifugengefäße (Polyallomer oder Polycarbonat, ca. 4 ml Fassungsvermögen) überführt und bei bis zu 52000 rpm (Schwingrotor) oder 100000 rpm (Festwinkelrotor) ultrazentrifugiert. Nach vollständiger Sedimentation wurde die überstehende Lösung mit einer Pipette abgenommen und verworfen. Anschließend wurden die Diamantpartikel im angegebenen Lösemittel mit Hilfe des Ultraschallbades redispergiert und erneut zentrifugiert. Die Waschzyklen wurden so häufig wie angegeben mit den ebenfalls angegebenen Lösemitteln wiederholt.

#### 6.1.3.2 Säulen- und Dünnschichtchromatographie

Die Säulenchromatographie wurde an Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße: 0.040 - 0.063 mm) und als *Flash*-Chromatographie durchgeführt. Die angegebenen Mischungsverhältnisse der Laufmittel sind auf die Volumina bezogen. Dünnschichtchromatographien wurden auf DC-Aluminium-Fertigfolien der Firma *Macherey-Nagel* (Schichtdicke: 0.20 mm Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator UV<sub>254</sub>) durchgeführt. Die Angaben der Verhältnisse von Laufmittelgemischen sind stets auf die Volumina bezogen. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder mit Hilfe von Standardanfärbereagenzien (Ninhydrin, Kaliumpermanganat, Iod).

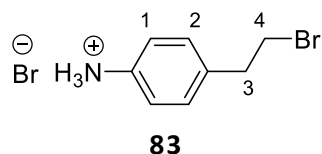
#### 6.1.3.3 Dialyse

Die zu reinigenden Diamantkolloide wurden in einen Dialyseschlauch der Firma *Nadir* (10 - 20 kD, Zellulosehydrat) gefüllt und verschlossen. Der Schlauch wurde in ein Schraubdeckelglas entsprechender Größe platziert und so viel gereinigtes Wasser zugegeben, dass der Dialyseschlauch freischwamm. Das Wasser wurde in regelmäßigen Abständen gewechselt und der Dialysefortschritt durch pH-Messungen überprüft. Die Anwesenheit von Sulfat wurde überprüft, indem 2 ml des Dialysesewassers entnommen wurde und einige Tropfen Bariumchloridlösung zugegeben wurden.

## 6.2 DARSTELLUNG ORGANISCHER VERBINDUNGEN

### 6.2.1 Synthese von Linkersystemen

#### 6.2.1.1 Synthese von 4-(2-Bromethyl)benzolanioniumbromid (**83**)<sup>[181]</sup>



5.00 g (36.5 mmol) 2-(4-Aminophenyl)ethanol (**82**) wurden in 125 ml 48%ige Bromwasserstoffsäure gelöst und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde zunächst 12 h bei RT und zur Vervollständigung der Kristallisation 24 h bei 0 °C stehen gelassen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml konz. Bromwasserstoffsäure und viermal mit je 10 ml Aceton gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. wurde das Produkt als blassgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.50 g (16.0 mmol, 76%) (Lit.<sup>[181]</sup>: 59%)

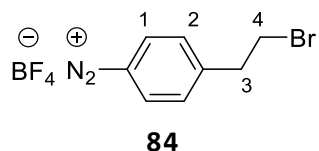
**Smp:** 203 - 205 °C (Lit.<sup>[181]</sup>: 204 – 206 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 7.42 – 7.40 (m, 2 H, CH<sup>2</sup>), 7.35 – 7.32 (m, 2 H, CH<sup>1</sup>), 3.69 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, CH<sup>3</sup>), 3.19 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2 H, CH<sup>4</sup>) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2837 (s,  $\nu$ (C-H<sub>aliph.</sub>)), 2563 (m,  $\nu$ (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)), 1919 (w), 1615 (w,  $\nu$ (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)), 1570 (m,  $\nu$ (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)), 1556 (m), 1503 (s), 1438 (m,  $\nu$ (CH<sub>aliph.</sub>)), 1326 (w), 1264 (m  $\nu$ (C-N)), 1194 (w), 1108 (w), 1026 (w), 930 (w), 892 (w), 809 (s,  $\nu$ (C=C<sub>arom.</sub>)) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[181]</sup>

#### 6.2.1.2 Synthese von 4-(2-Bromethyl)benzoldiazoniumtetrafluorborat (**84**)<sup>[169]</sup>



3.01 g (13.2 mmol) 4-(2-Bromethyl)benzolanioniumbromid (**83**) wurden in 9.00 ml 50%iger Tetrafluorbor-säure dispergiert und 15 min bei 0 °C im Eisbad gerührt. Anschließend wurden 1.14 g (16.5 mmol) Natriumnitrit in 7 ml Wasser gelöst und langsam zugetropft. Da die Reaktionsmischung nach vollständiger Zugabe der Natriumnitritlösung als Ganzes erstarrte, wurden nochmal 2 ml Wasser zugegeben und die Suspension 1 h bei 0 °C weiter gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 10 ml kaltem Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein beigefarbener Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.88 g (9.64 mmol, 73%)

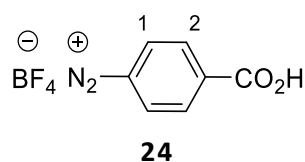
**Smp:** 116 °C

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 8.58 – 8.54 (m, 2 H, Ar-2,6-H), 7.94 – 7.91 (m, 2 H, Ar-3,5-H), 3.69 (t, <sup>3</sup>J= 6.6 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 3.19 (t, <sup>3</sup>J= 6.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>Br) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3103 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom.</sub>)), 2287 (m,  $\nu$ (N<sub>2</sub><sup>+</sup>)), 1583 (m,  $\nu$ (C=C<sub>arom.</sub>)), 1439 (w,  $\nu$ (C-H<sub>aliph.</sub>)), 1356 (w), 1319 (w), 1288 (w), 1263 (m,  $\nu$ (C-N)), 1188 (w), 1026 (s), 930 (w), 895 (w), 822 (m,  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)), 660 (w,  $\nu$ (C-Br)) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[169]</sup>

### 6.2.1.3 Synthese von 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluorborat (**24**)<sup>[127]</sup>



Es wurden 2.28 g (16.7 mmol) 4-Aminobenzoesäure (**23**) in 15 ml 50%iger Tetrafluorborsäure und 17 ml Wasser gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dann wurde eine Lösung von 1.22 ml Natriumnitrit in 3 ml Wasser langsam zugetropft. Es wurde 1.25 h bei 0 °C und weitere 2 h bei RT gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem Diethylether gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 3.77 g (16.0 mmol, 95%) (Lit.<sup>[182]</sup> 78%)

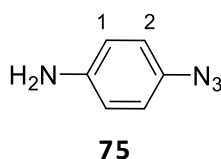
**Smp:** 102 - 103 °C (Lit.<sup>[182]</sup> 103-104 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO): δ = 8.78 – 8.76 (m, 2 H, CH<sup>1</sup>), 8.42 – 8.40 (m, 2 H, CH<sup>2</sup>) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3591 (w), 3494 (w), 3276 (w), 3113 (w,  $\nu$ (C-H<sub>arom.</sub>)), 2306 (m,  $\nu$ (N<sub>2</sub><sup>+</sup>)), 1726 (w,  $\nu$ (CO<sub>2</sub>H<sub>arom.</sub>)), 1622 (w,  $\nu$ (O-H)), 1581 (w,  $\nu$ (C=C<sub>arom.</sub>)), 1415 (w,  $\nu$ (O-H)), 1387 (m), 1308 (m), 1221 (m), 1038 (s,  $\nu$ (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)), 866 (m), 766 (m), 727 (w), 702 (w), 667 (w) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[182]</sup>

### 6.2.1.4 Synthese von 4-Azidoanilin (**75**)<sup>[166]</sup>



3.50 g (16.0 mmol) 4-Iodanilin (**74**), 212 mg (2.40 mmol) *N,N'*-Dimethylethylendiamin, 304 mg (1.60 mmol) Kupfer(I)-iodid, 2.08 g (32.0 mmol) Natriumazid und 160 mg (808 μmol) Natriumascorbat



wurden in 20 ml einer 5:1 Mischung aus DMSO und Wasser gelöst. Nach dem Entgasen wurde die Mischung 2 h bei RT gerührt. Zur Lösung wurde mit 25 ml gesättigte Natriumchloridlösung versetzt und die wässrige Phase viermal mit je 25 ml Ethylacetat extrahiert. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und das verbliebene schwarze Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Pentan (2 : 1)) gereinigt. Es wurde ein dunkelgelber Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 2.08 g (14.5 mmol, 97%) (Lit.<sup>[183]</sup> 98%)

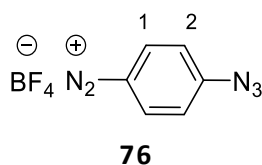
**Smp:** 64 - 65 °C (Lit.<sup>[184]</sup>: 65 - 66 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.86 – 6.82 (m, 2 H, CH<sup>2</sup>), 6.69 – 6.65 (m, 2 H, CH<sup>1</sup>), 3.63 (br s, 2 H, NH<sub>2</sub>) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3393 (m, ν(NH<sub>2</sub>)), 3323 (m, ν(NH<sub>2</sub>)), 3228 (w), 2424 (w), 2255 (m), 2103 (s, ν(N<sub>3</sub>)), 2070 (s), 1632 (m, ν(NH<sub>2</sub>)), 1601 (m, ν(NH<sub>2</sub>)), 1502 (s, ν(C=C<sub>arom.</sub>)), 1304 (m, ν(C-N)), 1233 (s), 1176 (w), 1128 (m), 1084 (m), 834 (s), 817 (s, ν(C-N)), 785 (m), 690 (m), 624 (s) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.<sup>[183-184]</sup>

#### 6.2.1.5 Synthese von 4-Azidobenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**76**)<sup>[167]</sup>



402 mg (3.00 mmol) 4-Azidoanilin (**75**) wurden in 6 ml 1 M Salzsäure gelöst und 15 min im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 228 mg (3.30 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser gelöst und langsam zugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Im Anschluss wurden 1.5 ml gesättigte Natriumtetrafluoroboratlösung zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, zweimal mit halbgesättigter Natriumtetrafluoroboratlösung und viermal mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten.

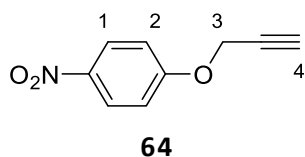
**Ausbeute:** 360 mg (1.55 mmol, 52%) (Lit.<sup>[167]</sup>: 57%)

**Smp:** 116 °C (Lit.<sup>[184]</sup>: 116 - 117 °C).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO): δ = 8.69 – 8.63 (m, 2 H, CH<sup>1</sup>), 7.69 – 7.65 (m, 2 H, CH<sup>2</sup>) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3123 (w, ν(C-H<sub>arom.</sub>)), 3100 (w, ν(C-H<sub>arom.</sub>)), 2261 (m, ν(N<sub>2</sub><sup>+</sup>)), 2234 (w), 2193 (m), 2137 (s, ν(N<sub>3</sub>)), 1573 (s, ν(C=C<sub>arom.</sub>)), 1478 (m), 1435 (w), 1334 (w), 1310 (m), 1284 (s, ν(C-N)), 1192 (m), 1030 (s, ν(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)), 950 (m), 839 (s), 804 (s, ν(C=C<sub>arom.</sub>)), 750 (m), 732 (m) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[167, 184]</sup>

6.2.1.6 Synthese von 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**64**)<sup>[161]</sup>

Eine Lösung von 4.56 g (40.0 mmol) 4-Nitrophenol (**62**) in 50 ml 0.8 N Natronlauge wurde auf 60 °C erwärmt und mit 1.29 g (4.00 mmol) Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) versetzt. Anschließend wurde eine Lösung von Propargylbromid **63** (80 Gew.-% in Toluol) mit weiteren 16 ml Toluol verdünnt und portionsweise zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 60 °C gerührt. Beim Abkühlen auf RT fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Die organische Phase des Filtrats wurde dreimal mit je 20 ml extrahiert und das Solvens i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 65 ml Dioxan gelöst und durch Zugabe von 110 ml Wasser ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein beiges Pulver erhalten.

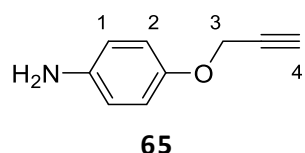
**Ausbeute:** 6.07 g (34.3 mmol, 86%) (Lit.<sup>[161]</sup> 92%).

**Schmelzpunkt:** 115 °C (Lit.<sup>[161]</sup> 114-115 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.25 - 8.21 (m, 2 H, CH<sup>1</sup>), 7.08 - 7.04 (m, 2 H, CH<sup>2</sup>), 4.61 (d, 2 H, CH<sup>3</sup>, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz), 2.49 (t, 1H, CH<sup>4</sup>, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz), ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3260 (m,  $\nu$ (C-H<sub>Alkin.</sub>)), 2130 (w,  $\nu$ (C≡C)), 1608 (m), 1586 (s,  $\nu$ (NO<sub>2</sub>)), 1491 (s,  $\nu$ (C=C<sub>arom.</sub>)), 1422 (w,  $\nu$ (NO<sub>2</sub>)), 1382 (m), 1329 (s,  $\nu$ (NO<sub>2</sub>)), 1300 (s), 1247 (s), 1178 (m), 1121 (w), 1106 (s), 1021 (s,  $\nu$ (C-O)), 974 (m), 863 (m), 845 (s), 819 (w), 810 (w), 750 (s), 719 (s), 688 (s), 674 (s), 663 (s), 628 (m) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[161]</sup>

6.2.1.7 Synthese von 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**65**)<sup>[161]</sup>

6.07 g (34.3 mmol) 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**64**) wurden in 134 ml Dioxan gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 30.2 g (134 mmol) Zinn(II)chlorid in 70 ml konz. Salzsäure zugetropft. Die Lösung bei RT 3 d gerührt. Anschließend wurde Lösung mit Natriumhydroxid neutralisiert und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und das erhaltene orange Öl mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Da sich der erhaltene blassgelbe Feststoff nach Lagerung bei RT rasch

braun verfärbte wurde dieser säulenchromatographisch (Kieselgel, Pentan / Ethylacetat (1:2)) gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausbeute:** 4.21 g (28.6 mmol, 83%) (Lit: <sup>[161]</sup> 87%).

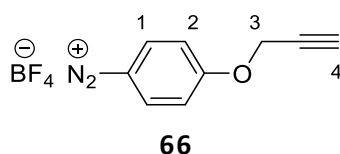
**Schmelzpunkt:** 48 °C (Lit: <sup>[161]</sup> 49-50 °C)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO):  $\delta$  = 6.85-6.81 (m, 2 H,  $CH^2$ ), 6.67-6.63 (m, 2H,  $CH^1$ ), 4.61 (d, 2 H,  $CH^3$ ,  $^4J$  = 2.4 Hz), 3.46 (br. s., 2 H,  $NH_2$ ) 2.49 (t, 1 H,  $CH^4$ ,  $^4J$  = 2.4 Hz), ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3434 (s,  $\nu(NH_2)$ ), 3352 (s,  $\nu(NH_2)$ ), 3262 (s,  $\nu(C-H_{Alkin.})$ ), 3042 (w,  $\nu(C-H_{arom.})$ ), 3016 (w,  $\nu(C-H_{arom.})$ ), 2960 (s,  $\nu(C-H_{aliph.})$ ), 2926 (w,  $\nu(C-H_{aliph.})$ ), 2127 (m,  $\nu(C\equiv C)$ ), 1622 (m,  $\nu(NH_2)$ ), 1590 (w, 1505 (s,  $\nu(C=C_{arom.})$ ), 1456 (s), 1373 (w), 1330 (w), 1299 (m), 1276 (w), 1263 (m,  $\nu(C-N)$ ), 1202 (s), 1176 (m), 1133 (w), 1015 (s,  $\nu(C-O)$ ), 923 (m), 826 (s,  $\nu(C=C_{arom.})$ ), 797 (s), 728 (m), 708 (w), 689 (s), 648 (s)  $cm^{-1}$ .

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein. <sup>[161]</sup>

#### 6.2.1.8 Synthese von 4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzoldiazoniumtetrafluorborat (**66**)<sup>[157]</sup>



3.98 g 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**65**) wurden in 20 ml 50%iger wässriger Tetrafluorborsäure gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Eine Lösung von 2.20 g Natriumnitrit in 6 ml Wasser wurde langsam zur Reaktionslösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei RT gerührt und anschließend im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert und dreimal mit je 15 ml 25%iger wässriger Tetrafluorborsäure und viermal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde in kaltem Aceton gelöst und durch Zugabe von kaltem Diethylether ausgefällt. Es wurde ein hellbeiges Pulver erhalten.

**Ausbeute:** 4.54 g (18.4 mmol, 68%) (Lit: <sup>[157]</sup> 97%).

**Schmelzpunkt:** 133 °C (Zers.) (Lit: <sup>[185]</sup> 129 - 130 °C, Zers.)

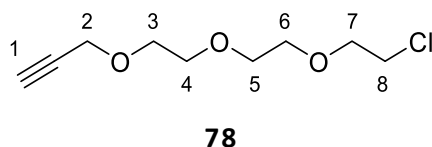
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, DMSO):  $\delta$  = 8.66-8.62 (m, 2 H,  $CH^1$ ), 7.54-7.50 (m, 2H,  $CH^2$ ), 4.16 (d, 2H,  $CH^3$ ,  $^4J$  = 2.4 Hz), 3.81 (t, 1H,  $CH^4$ ,  $^4J$  = 2.4 Hz), ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3257 (m,  $\nu(C-H_{Alkin.})$ ), 3114 (w,  $\nu(C-H_{arom.})$ ), 2265 (m,  $\nu(N_2^+)$ ), 2132 (w,  $\nu(C\equiv C)$ ), 1584 (m,  $\nu(C=C_{arom.})$ ), 1576 (m,  $\nu(C=C_{arom.})$ ) 1484 (w), 1455 (w), 1438 (w), 1383 (w) 1337 (m), 1314 (m) 1277 (s,  $\nu(C-N)$ ), 1186 (w), 1036 (s,  $\nu(BF_4^-)$ ), 966 (s) 846 (s), 821 (w,  $\nu(C=C_{arom.})$ ) 749 (w), 724 (w), 798 (s), 724 (w), 684 (m), 635(w)  $cm^{-1}$ .

Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit denen der Literatur überein. <sup>[157, 185]</sup>

## 6.2.2 Synthese schwefelterminierter Verbindungen

### 6.2.2.1 Synthese von 3-(2-(2-(2-Chlorethoxy)ethoxy)ethoxy)propin (**78**)<sup>[186]</sup>



In einem 50 ml Dreihalskolben wurden 2.00 g (11.9 mmol) 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol (**69**) in 30 ml trockenem DMF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 1.75 ml (14.7 mmol) Propargylbromid **63** (80 wt.% in Toluol) zugefügt. In die Reaktionsmischung wurden 725 mg (18.1 mmol Natriumhydrid (60 % Dispersion in Polyethylen)) portionsweise zugegeben und 2.5 h bei 60 - 80°C gerührt. Dann wurde 0.5 M Salzsäure zugegeben, je dreimal mit 40 ml Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Trockenmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei als Rohprodukt eine gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten

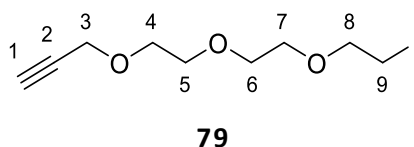
**Ausbeute:** 2.05 g (9.92 mmol, 84%) (Lit.<sup>[186]</sup> 84%)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.21 (d, 2 H, , CH<sup>2</sup>, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz), 3.76-3.61 (m, 12 H, , CH<sup>3</sup> - CH<sup>8</sup>), 1.28-1.24 (t, , CH<sup>1</sup>, <sup>4</sup>J = 7.2 Hz) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3283 (w,  $\nu(\text{C-H}_{\text{Alkin.}})$ ), 2874 (m,  $\nu(\text{C-H}_{\text{aliph.}})$ ), 2118 (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ), 1718 (m), 1453 (w), 1352 (w), 1299 (w), 1245 (w), 1198 (w), 1090 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ), 1042 (s), 974 (w), 929 (w), 885 (w), 836 (w), 750 (w), 834 (s), 663 (s,  $\nu(\text{C-Cl})$ ) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[186]</sup>

### 6.2.2.2 Synthese von 3-(2-(2-(2-Iodethoxy)ethoxy)ethoxy)propin (**79**)



In einem 50 ml Rundkolben wurden 1.73 g (8.37 mmol) 3-[2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethoxy]-1-propin, 1.95 g (13.0 mmol) Natriumiodid in 20 ml Aceton 24 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei eine gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde. Diese wurde durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 1.84 g (6.17 mmol, 74%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.21 (d, 2 H, CH<sup>3</sup>, <sup>4</sup>J = 2.4 Hz), 3.76 (t, 2 H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 3.73-3.68 (m, 4 H, CH<sup>4</sup> - CH<sup>5</sup>), 3.67 (s, 4 H, CH<sup>5</sup> - CH<sup>6</sup>), 3.23 (t, 2 H, CH<sup>9</sup>, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 2.43-2.42 (t, 1 H, CH<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz) ppm.

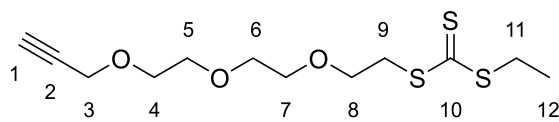
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 79.8 (C<sup>2</sup>), 74.7 (C<sup>1</sup>), 72.2 (C<sup>8</sup>), 70.8 (C<sup>5</sup> oder C<sup>6</sup> oder C<sup>7</sup>), 70.7 (C<sup>5</sup> oder C<sup>6</sup> oder C<sup>7</sup>), 70.4 (C<sup>5</sup> oder C<sup>6</sup> oder C<sup>7</sup>), 69.3 (C<sup>4</sup>), 58.6 (C<sup>3</sup>), 3.03 (C<sup>9</sup>) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3286 (w, ν(C-H<sub>aliph.</sub>)), 2867 (w, ν(C-H<sub>aliph.</sub>)), 1458 (w), 1350 (w), 1268 (w), 1090 (s, ν(C-O)), 1031 (m), 918 (w), 840 (w), 628 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:** C: 36.81%, H: 4.35%, (ber.: C: 36.26%, H: 4.07%).

**HR-MS** (ESI): ber. für C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>INO<sub>3</sub> [M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]: 316.04041; gef.: 316.04041.

### 6.2.2.3 Darstellung von Ethyl-(2-(2-(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)kohlenstoff-trithioat (80)



**80**

Zu einer Suspension von 1.70 g (8.00 mmol) Kaliumphosphat in 10 ml Aceton wurden 0.60 ml (8.00 mmol) Ethanthiol zugegeben und 3.5 h bei RT gerührt. Dann wurden 1.80 g (24.0 mmol) Kohlenstoffdisulfid hinzugefügt und 4 h bei RT gerührt. Danach 1.40 g (4.70 mmol) 3-(2-(2-(2-Iodethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**79**) zuzugeben und 72 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. entfernt. Das zurückgebliebene Öl wurde in 15 ml Cyclohexan gelöst und je dreimal mit je 12 ml Wasser extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene orangefarbene Öl wurde säulenchromatografisch (Cyclohexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 0.45 g (1.46 mmol, 31%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.21 (d, 2 H, CH<sup>3</sup>, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz), 3.76-3.72 (m, 2 H, CH<sup>8</sup>), 3.71-3.68 (m, 4 H, CH<sup>4</sup> und CH<sup>5</sup> oder CH<sup>6</sup> oder CH<sup>7</sup>), 3.65 (s, 4 H, CH<sup>5</sup> oder CH<sup>6</sup> oder CH<sup>7</sup>), 3.63-3.59 (m, 2 H, CH<sup>9</sup>), 3.37 (q, 2 H, CH<sup>11</sup>, <sup>3</sup>J = 8 Hz), 2.42 (t, 1 H, H, CH<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 2.4 Hz), 1.36 (t, 3 H, CH<sup>12</sup>, <sup>3</sup>J = 8 Hz) ppm.

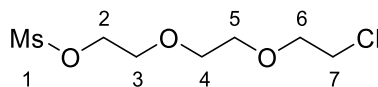
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 224.5 (C<sup>10</sup>), 80.0 (C<sup>2</sup>), 74.8 (CH<sup>1</sup>), 70.9 (C<sup>5</sup> oder C<sup>6</sup> oder C<sup>7</sup>), 70.8 (C<sup>5</sup> oder C<sup>6</sup> oder C<sup>7</sup>), 70.8 (C<sup>5</sup> oder C<sup>6</sup> oder C<sup>7</sup>), 69.5 (C<sup>4</sup>), 68.9 (C<sup>8</sup>), 58.8 (C<sup>3</sup>), 36.4 (C<sup>9</sup>), 31.7 (C<sup>11</sup>), 13.4 (C<sup>12</sup>) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3286 (w, ν(C-H<sub>Alkin.</sub>)), 2867 (w, ν(C-H<sub>aliph.</sub>)), 1452 (w), 1349 (w), 1265 (w), 1077 (vs, ν(C-O)), 1027 (s, ν(C=S)), 918 (m), 876 (m), 814 (s, ν(C-S)), 665 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:** C: 46.59%, H: 6.63%, S: 31.86%, (ber.: C: 46.72%, H: 6.54%, S: 31.18%).

**HR-MS (ESI):** ber. für  $C_{12}H_{24}NO_3S_3$  [ $M + NH_4^+$ ]: 326.09128; gef.: 326.09128.

#### 6.2.2.4 Darstellung von 2-(2-(2-Chloroethoxy)ethoxy)ethylmethansulfonat (**70**)<sup>[164]</sup>



**70**

In einem 50 ml Kolben wurde eine Suspension aus 3.36 g (14.5 mmol) Silber(I)oxid in 25 ml trockenem  $CH_2Cl_2$  hergestellt und 2.56 g (14.5 mmol) 2-(2-(2-Chlorethoxy)ethoxy)ethan-1-ol (**69**), sowie 1.68 g (14.6 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 d bei RT gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, wobei eine milchige Flüssigkeit entstand. Diese wurde zweimal säulenchromatographisch (Ethylacetat/Cyclohexan 3:2) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl erhalten.

**Ausbeute:** 1.53 g (6.20 mmol, 43%) (Lit.<sup>[164]</sup> 98%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 4.38 (m, 2 H,  $CH^2$ ), 3.79-3.77 (m, 2 H,  $CH^7$ ), 3.76-3.73 (m, 2 H,  $CH^3$ ), 3.68 (m, 4 H,  $CH^4 - CH^5$ ), 3.64-3.61 (m, 2 H,  $CH^6$ ), 3.07 (s, 3 H,  $CH^1$ ) ppm.

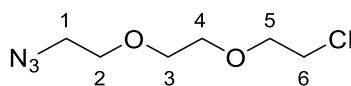
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 71.5 ( $CH_2$ ), 70.8 ( $CH_2$ ), 70.7 ( $CH_2$ ), 69.3 ( $CH_2$ ), 69.2 ( $CH_2$ ), 42.9 ( $CH_2$ ), 37.9 ( $CH_3$ ) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2873 (w,  $\nu(C-H_{aliph})$ ), 1454 (w), 1347 (s,  $\nu(SO_3R)$ ), 1300 (w), 1249 (w), 1171 (s,  $\nu(SO_3R)$ ), 1115 (s,  $\nu(SO_3R)$ ), 1013 (s,  $\nu(C-O)$ ), 971 (w), 917 (vs), 798 (s), 734 (m), 663 (m,  $\nu(C-Cl)$ )  $cm^{-1}$ .

**EA:** C 34.02%, H 6.18%, S; 13.31% (ber. für  $C_7H_{15}ClO_5S$ : C: 34.08%, H: 6.13%, S: 13.00%).

Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen gut mit denen der Literatur überein.<sup>[164]</sup>

#### 6.2.2.5 Darstellung von 1-Azid-2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethan (**71**)<sup>[187]</sup>



**71**

In einem 50 ml Kolben wurden 1.18 g (4.78 mmol) 2-(2-(2-Chloroethoxy)ethoxy)ethylmethansulfonat (**70**) in trockenem DMF gelöst und portionsweise 311 mg (4.78 mmol) Natriumazid zugegeben und 72 h unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese filtriert und mit Toluol azeotrop destilliert. Das erhaltene gelbe Öl wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ethylacetat 5:1) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

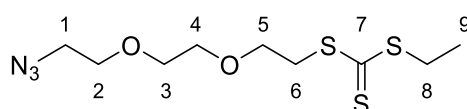
**Ausbeute:** 0.76 g (3.93 mmol, 82%) (Lit.<sup>[187]</sup> 99%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.79-3.76 (m, 2 H, CH<sup>6</sup>), 3.71-3.62 (m, 8 H, CH<sup>2</sup> – CH<sup>5</sup>), 3.40-3.38 (t, 2 H, CH<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 4 Hz) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2961 (w, ν(C-H<sub>aliph</sub>)), 2926 (w, ν(C-H<sub>aliph</sub>)), 2868 (m, ν(C-H<sub>aliph</sub>)), 2096 (s, ν(N<sub>3</sub>)), 1724 (w), 1442 (w), 1346 (w), 1298 (m), 1200 (w), 1116 (s, ν(C-O)), 1044 (w), 927 (w), 850 (w), 822 (w), 745(w), 665 (m, ν(C-Cl)) cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen gut mit denen der Literatur überein.<sup>[187]</sup>

### 6.2.2.6 Synthese von 2-(2-(2-Azidethoxy)ethoxy)ethylethylkohlenstofftrithioat (72)



**72**

Zu einer Suspension von 112 mg (5.27 mmol) Kaliumphosphat in 7 ml Aceton wurden 327 mg (5.27 mmol) Ethanthiol gegeben und 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurden 1.20 g (15.8 mmol) Kohlenstoffdisulfid zugegeben und weitere 4.5 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 600 mg (3.10 mmol) 1-Azid-2-(2-(2-chloroethoxy)ethoxy)ethan (**71**) wurde die Reaktionsmischung 4 d bei RT weiter gerührt. Die festen Bestandteile wurden abfiltriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde in Cyclohexan aufgenommen und mit je 4 ml dreimal extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (4:1)). Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 149 mg (590 μmol, 19%)

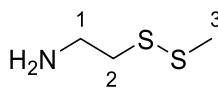
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.76-3.73 (m, 2 H, CH<sup>5</sup>), 3.70-3.67 (m, 2 H, CH<sup>2</sup>), 3.66 (s, 4 H, CH<sup>3</sup> – CH<sup>4</sup>), 3.63-3.60 (m, 2 H, CH<sup>6</sup>), 3.63-3.60 (m, 2 H, CH<sup>6</sup>), 3.40 – 3.39 (m, 2 H, CH<sup>1</sup>), 3.37 (q, 2 H, CH<sup>8</sup>, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz), 1.35 (t, 3 H, CH<sup>9</sup>, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 224.3 (C<sup>7</sup>), 70.8 (C<sup>3</sup> oder C<sup>4</sup>), 70.6 (C<sup>3</sup> oder C<sup>4</sup>), 70.3 (C<sup>2</sup>), 68.8 (C<sup>5</sup>), 50.8 (C<sup>1</sup>), 36.2 (C<sup>6</sup>), 31.5 (C<sup>8</sup>), 13.2 (C<sup>9</sup>) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 2980 (w, ν(C-H<sub>aliph</sub>)), 2922 (w, ν(C-H<sub>aliph</sub>)), 2866 (m, ν(C-H<sub>aliph</sub>)), 2096 (w, ν(N<sub>3</sub>)), 1451 (w), 1405 (w), 1372 (w), 1353 (w), 1284 (m), 1111 (s, ν(C=S)), 1076 (s), 1025 (s), 927 (w), 876 (m), 811 (s, ν(C-S)), 745 (w), 646 (w) cm<sup>-1</sup>.

**EA:** C: 36.98, H: 5.72, N: 14.16, S: 32.57 (berechnet: C: 36.59, H: 5.80, N: 14.22, S: 32.56)

**HR-MS** (ESI): ber. für C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [M + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]: 313.08211; gef.: 313.08211.

6.2.2.7 Synthese von 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-amin (**91**)<sup>[127]</sup>**91**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 500 mg (4.40 mmol) Cysteaminhydrochlorid (**89**) in 5 ml trockenem Methanol gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C im Eisbad gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 670 mg (4.31 mmol) S-Methylmethanthiosulfonat (**90**) in 5 ml trockenem Methanol portionsweise über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach Entfernen des Eisbades wurde die Reaktionsmischung 75 h bei RT gerührt. Das Solvens wurde i. Vak. entfernt und der Feststoff in 5 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wurde dreimal mit je 20 ml 20%iger KOH und einmal mit Wasser extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die verbliebene gelbe Flüssigkeit mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform / Ethylacetat (9 : 1)) gereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

**Ausbeute:** 288 mg (2.33 mmol, 53%) (Lit.<sup>[127]</sup> 71%)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 3.01 (t, 2 H, CH<sup>1</sup>, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 2.78 (t, 2 H, CH<sup>2</sup>, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz), 2.41 (s, 3 H, CH<sup>3</sup>) 1.29 (br. s, 2 H, NH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 41.8 (S- C<sup>1</sup>), 40.6 (C<sup>2</sup>), 23.3 (C<sup>3</sup>) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3357 (w,  $\nu$ (NH<sub>2</sub>)), 3286 (w,  $\nu$ (NH<sub>2</sub>)), 2911 (m,  $\nu$ (C-H<sub>aliph</sub>)), 2854 (w,  $\nu$ (C-H<sub>aliph</sub>)), 1584 (m,  $\nu$ (NH<sub>2</sub>)), 1459 (m), 1415 (m), 1378 (w), 1348 (w), 1305 (m), 1275 (m), 1221 (w), 1178 (w), 1134 (w), 1065 (m), 1005 (m), 952 (s,  $\nu$ (C-S)), 845 (s), 812 (s), 719m (m), 689 (m), 635 (m), 611 (m) cm<sup>-1</sup>.

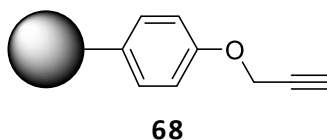
Die spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit denen der Literatur überein.<sup>[127]</sup>



### 6.3 FUNKTIONALISIERUNG VON NANODIAMANT

#### 6.3.1 Funktionalisierung von Nanodiamant mit Aryldiazoniumverbindungen

##### 6.3.1.1 Synthese von Alkin-funktionalisiertem Diamant **68**



Zu einer kolloidalen Lösung von 200 mg DND in Wasser wurden 250 mg (63.6  $\mu\text{mol}$ ) 4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**66**) gegeben. Die Mischung wurde 3 h am Ultraschallhorn (output = 1.5) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und neunmal mit DMSO gewaschen. Die Hälfte der Probe wurde abgetrennt und zusätzlich noch fünfmal mit Aceton und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei ca. 80 °C wurde ein graues Pulver erhalten.

**FT-IR** (DRIFTS):  $\tilde{\nu}$  = 3692 (m), 3429 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2955 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2243 (w,  $\nu(\text{N}_2^+)$ ), 2112 (w,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ), 1725 (s,  $\nu(\text{COOH})$ ), 1634 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1506 (m,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$ ), 1457 (s), 1222 (s), 1151 (s), 1049 (s), 839 (m,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$ ), 518 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA): 0.20  $\text{mmol g}^{-1}$ .

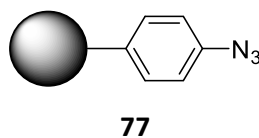
( $\Delta m$  (140 – 440 °C) = -2.57%; Fragment  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ,  $M = 131.15 \text{ g mol}^{-1}$ )

**Partikelgrößen** (DMSO): 10%  $\leq 5 \text{ nm}$ , 50%  $\leq 6 \text{ nm}$ , 90%  $\leq 11 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** +28 mV (pH = 4).

**EA:** C: 89.91% H: 1.35% N: 2.08%.

##### 6.3.1.2 Darstellung von Azid-funktionalisiertem Diamant **77**



Eine kolloidale Lösung von 200 mg mechanisch deagglomerierter DND **67** in 8 ml Wasser wurde vorgelegt und 250 mg (1.07 mmol) 4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**66**) zugegeben. Die Mischung wurde 1 h mit dem Ultraschallhorn (Stufe 1.5, kontinuierlicher Modus) unter Kühlung im Wasserbad behandelt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert und anschließend sechsmal mit DMSO gewaschen. Circa ein Drittel der Probe wurde abgetrennt, zusätzlich dreimal mit Aceton und

## Experimenteller Teil

---

zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei ca.  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

**FT-IR (DRIFT):**  $\tilde{\nu} = 3431$  (s,  $\nu(\text{O-H})$ ),  $2927$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2896$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2121$  (s,  $\nu(\text{N}_3)$ ),  $1712$  (m,  $\nu(\text{COOH})$ ),  $1639$  (w,  $\nu(\text{O-H})$ ),  $1503$  (w,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$ ),  $1290$  (m),  $1145$  (w),  $835$  (w,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$ ),  $724$  (w),  $515$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA):  $0.19\text{ mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  ( $147 - 452\text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $-2.280\%$ ; Fragment  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ,  $M = 118.04\text{ g mol}^{-1}$ .)

**Partikelgrößen** (DMSO):  $10\% \leq 5\text{ nm}$ ,  $50\% \leq 7\text{ nm}$ ,  $90\% \leq 18\text{ nm}$ .

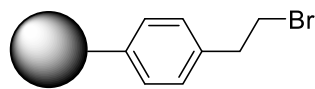
**Zetapotential:**  $+43\text{ mV}$  ( $\text{pH} = 5.2$ ).

**EA (77):** C:  $86.50\%$  H:  $1.41\%$  N:  $2.24\%$ .

**EA (DND 67):** C:  $89.08\%$  H:  $1.05\%$  N:  $2.11\%$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt aus EA):  $0.14\text{ mmol g}^{-1}$ .

### 6.3.1.3 Darstellung von Bromid-funktionalisiertem Detonationsdiamant **85**



**85**

Eine kolloidale Lösung von  $174\text{ mg}$  gemahlenem DND **67** in  $6\text{ ml}$  zweifach destilliertem Wasser wurde vorgelegt und  $598\text{ mg}$  ( $2.00\text{ mmol}$ ) 4-(2-Bromethyl)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**84**) zugegeben. Die Mischung wurde  $1\text{ h}$  mit dem Ultraschallhorn (Stufe 1.5, kontinuierlicher Modus) unter Kühlung im Wasserbad behandelt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert ( $15\text{ min}$ ,  $12000\text{ rpm}$ ) und anschließend sechsmal mit DMSO gewaschen (Zentrifugation:  $1\text{ h}$ ,  $52000\text{ rpm}$ ). Ungefähr ein Drittel der Probe wurde abgetrennt, zusätzlich dreimal mit Aceton und zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:**  $133\text{ mg}$

**FT-IR** (KBr Pressling):  $\tilde{\nu} = 2956$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2927$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $1714$  (m,  $\nu(\text{COOH})$ ),  $1631$  (s,  $\nu(\text{O-H})$ ),  $1512$  (w,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$ ),  $1317$  (m),  $1259$  (m),  $1126$  (m),  $823$  (w,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$ ),  $582$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

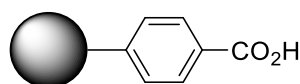
**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA):  $0.12\text{ mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  ( $152 - 446\text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $-2.280\%$ ; Fragment  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}$ ,  $M = 184.06\text{ g mol}^{-1}$ .)

**Partikelgrößen** (DMSO):  $10\% \leq 5\text{ nm}$ ,  $50\% \leq 7\text{ nm}$ ,  $90\% \leq 20\text{ nm}$ .

**Zetapotential:**  $+19\text{ mV}$  ( $\text{pH} = 7$ ).

### 6.3.1.4 Synthese von Benzoessäure-funktionalisiertem Diamant **88**, **94**, **98** und **102**.



**88, 94, 98, 102**

#### 6.3.1.4.1 Benzoessäure-Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **88**:

Zu einer kolloidalen Lösung von 200 mg DND **67** wurden 150 mg (63.6  $\mu\text{mol}$ ) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) gegeben. Die Mischung wurde 1.5 h am Ultraschallhorn (Stufe 1.5, kontinuierlicher Modus) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und achtmal mit DMSO gewaschen. Ein Viertel der Probe wurde zusätzlich noch fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die restliche Probe wurde als Kolloid weiter zum Disulfid-funktionalisierten DND **92** umgesetzt. Nach Trocknen über Nacht bei ca. 80 °C wurde ein graues Pulver erhalten. **FT-IR** (DRIFTS):  $\tilde{\nu} = 3422$  (s), 2960 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2921 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2869 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1700 (s,  $\nu(\text{CO}_2\text{H}_{\text{ar}}$ )), 1640 (m), 1177 (s), 1048 (s), 859 (w), 778 (w), 668 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA): 0.28  $\text{mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (153 – 440 °C) = -3.36% Fragment  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $M = 121.04 \text{ g mol}^{-1}$ )

**Partikelgrößen** (DMSO): 10%  $\leq 6 \text{ nm}$ , 50%  $\leq 8 \text{ nm}$ , 90%  $\leq 28 \text{ nm}$ .

**Zetapotential**: +12 mV (pH = 9).

#### 6.3.1.4.2 Benzoessäure-Funktionalisierung von HPHT-Diamant **94**:

50.0 ml kolloidal gelöster HTHP Diamant **93** ( $c = 4 \text{ g l}^{-1}$ ) wurde durch portionsweise Zentrifugation (1 h, 100000 rpm) auf ein Volumen von 5 ml eingengt. Zu dieser Lösung wurden 180 mg (76.3  $\mu\text{mol}$ ) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) gegeben. Die Mischung wurde 2.5 h am Ultraschallhorn (Stufe 1.5, kontinuierlicher Modus) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, siebenmal mit DMSO und dreimal mit Wasser gewaschen. Circa ein Viertel der Probe wurde zusätzlich noch fünfmal mit Aceton und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Die restliche Probe wurde als Kolloid weiter zu Nach Trocknen über Nacht bei ca. 80 °C im Ofen wurde ein schwarzes Pulver erhalten.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3384$  (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2962 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2923 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2871 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1793 (s,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1702 (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 1629 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1512 (w,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$ ), 1097 (m,  $\nu(\text{C-O})$ ), 1011 (m,  $\nu(\text{C-O})$ ), 945 (m), 854 (w,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}}$ )),  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung**: (ermittelt durch TGA): 0.23  $\text{mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (152 – 446 °C) = -3.107%; Fragment  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $M = 121.12 \text{ g mol}^{-1}$ .)

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq 17 \text{ nm}$ , 50%  $\leq 26 \text{ nm}$ , 90%  $\leq 57 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -38.0 mV (pH = 5).

### 6.3.1.4.3 Benzoessäure-Funktionalisierung von bestrahltem HPHT-Diamant **96 (98)**:

6.51 mg bestrahlter HPHT-Diamant **96** wurde 2 h bei 430 °C luftoxidiert. Es konnten 6.30 mg bestrahlter HPHT-Diamant **96** zurück gewonnen werden. Dieser wurde in 3 ml Wasser dispergiert und 1 h mit am Ultraschallhorn (Stufe 1, gepulster Modus, 80%) behandelt. Anschließend wurden 20.0 mg (8.51  $\mu$ mol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) zugegeben und die Mischung 2.5 h am Ultraschallhorn (Stufe 1.5) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, sechsmal mit DMSO und dreimal mit Wasser gewaschen. Auf Grund der geringen Menge, wurde die Probe ohne weitere Charakterisierung direkt weiter zu zum Disulfid-terminierten Diamanten **99** umgesetzt.

### 6.3.1.4.4 Darstellung Benzoessäure-funktionalisierter, oxidierter Diamantpartikeln **102**:

120 mg luftoxidierte CVD-Diamantpartikel **102** wurden mit Hilfe von Ultraschall mit ca. 6 ml Wasser aus der Porzellanschale gespült. Die Suspension wurde in ein Ultraschallgefäß überführt 183 mg (77.5  $\mu$ mol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) zugegeben. Die Mischung wurde 2 h am Ultraschallhorn (Stufe 1.5, kontinuierlicher Modus) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, siebenmal mit DMSO, viermal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach 10 h Trocknen bei ca. 80 °C wurde ein weißes Pulver erhalten. **SH081**

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3205 (w,  $\nu$ (O-H)), 2952 (m,  $\nu$ (C-H)), 2928 (m,  $\nu$ (C-H)), 2852 (m,  $\nu$ (C-H)), 2154 (m), 2018 (m), 1972 (m) 1795 (w,  $\nu$ (C=O)), 1625 (s,  $\nu$ (O-H)), 1477 (s,  $\nu$ (C=C<sub>arom.</sub>)), 1300 (s), 1096 (s), 1020 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**TGA:**  $\Delta m$  (150 – 450 °C) = -0.6298%  $\pm$  0.05 mmol  $\text{g}^{-1}$ .

Fragment  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ ,  $M = 121.04 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** (DMSO): 10%  $\leq$  47 nm, 50%  $\leq$  80 nm, 90%  $\leq$  3630 nm.

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  91 nm, 50%  $\leq$  198 nm, 90%  $\leq$  3910 nm.

**Zetapotential:** -46.1 mV (pH = 8.1).

### 6.3.1.4.5 Darstellung Benzoessäure-funktionalisierter, reduzierter Diamantpartikeln **107**:

34 mg reduzierte CVD-Diamantpartikel **107** wurden in 5 ml Wasser dispergiert und in ein Ultraschallgefäß überführt. Dort wurden 90.0 mg (38.1  $\mu$ mol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) zugegeben und die Mischung 3 h am Ultraschallhorn (Stufe 1.5, kontinuierlicher Modus) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und achtmal mit DMSO, dreimal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei ca. 80 °C wurde ein weißes Pulver erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3222 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2960 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2154 (m), 2018 (m), 1972 (m) 1697 (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H}_{\text{arom.}})$ ), 1643 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1606 (s), 1385 (s), 1111 (s), 887 (w,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$ ), 790 (s), 508 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung:** (ermittelt durch TGA):  $0.16 \text{ mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (152 – 446 °C) = -1.982%; Fragment  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $M = 121.12 \text{ g mol}^{-1}$ .)

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 302 \text{ nm}$ ,  $50\% \leq 705 \text{ nm}$ ,  $90\% \leq 1490 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -47.9 mV (pH = 8).

#### 6.3.1.4.6 Darstellung Benzoessäure-funktionalisierter, reduzierter Diamantpartikel **111**

50 mg reduzierte Diamantpartikel **111** wurden in 5 ml Wasser dispergiert und in ein Ultraschallgefäß überführt. Dort wurden 75.0 mg (31.2  $\mu\text{mol}$ ) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) zugegeben und die Mischung 3 h am Ultraschallhorn (output = 1.5) behandelt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und sieben mit DMSO, fünfmal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei ca. 80 °C wurde ein weißes Pulver erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3319 (w,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2955 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2921 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2866 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2158 (m), 2020 (m), 1971 (m) 1700 (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H}_{\text{arom.}})$ ), 1645 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1525 (s,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$ ), 1386 (s), 1310 (s), 1148 (s), 1177 (s), 1064 (s), 918 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung:** (ermittelt durch TGA):  $0.07 \text{ mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (152 – 446 °C) = -0.809%; Fragment  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $M = 121.12 \text{ g mol}^{-1}$ .)

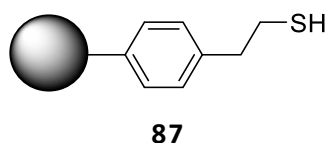
**Partikelgrößen** (DMSO):  $10\% = 131 \text{ nm}$ ,  $50\% = 993 \text{ nm}$ ,  $90\% = 5080 \text{ nm}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 156 \text{ nm}$ ,  $50\% \leq 284 \text{ nm}$ ,  $90\% \leq 2850 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -39.9 mV (pH = 7).

## 6.3.2 Anbindung schwefelhaltiger Gruppen an Aryl-funktionalisierten Nanodiamant

### 6.3.2.1 Darstellung von Thiol-funktionalisiertem Detonationsdiamant **87**



100 mg Bromid-funktionalisierter Diamant **85** wurde in 10 ml abs. DMF dispergiert. Unter Stickstoffatmosphäre wurden 300 mg Thioharnstoff (**86**) zugegeben und die Lösung 24 h bei 110 °C gerührt. Die Feststoff wurde abzentrifugiert, zweimal mit 0.25 M Natriumhydroxidlösung gewaschen, in 10 ml 0.25 M Natriumhydroxidlösung dispergiert und 17 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde der Feststoff abzentrifugiert und dreimal mit 0.1 M Salzsäure fünfmal mit Wasser, zweimal mit DMSO, zweimal mit Aceton und zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Nach Trocknen bei 80 °C wurde ein graues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 75 mg.

**FT-IR** (KBr Pressling):  $\tilde{\nu}$  = 3423 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2960 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2925 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1631 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1371 (m), 1327 (m), 1113 (m), 1024 (m) cm<sup>-1</sup>.

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA): 0.13 mmol g<sup>-1</sup>.

( $\Delta m$  (160 – 437 °C) = -1.820% Fragment C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>SH, M = 137.23 g mol<sup>-1</sup>)

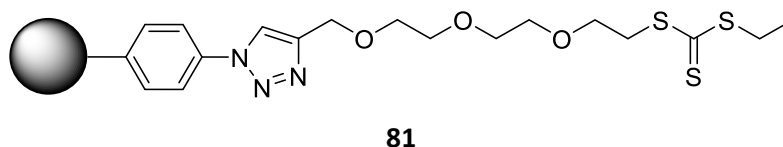
**Partikelgrößen** (DMSO): 10% ≤ 45 nm, 50% ≤ 65 nm, 90% ≤ 104 nm.

**Zetapotential:** +26 mV (pH = 7).

**EA:** C: 90.51%, H: 0.89%, N: 2.43%, S: 0.75%.

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch EA): 0.23 mmol g<sup>-1</sup>.

### 6.3.2.2 Darstellung von Trithiocarbonat-funktionalisiertem Detonationsdiamant **81**



Zur kolloidalen Lösung von ca. 150 mg des Azid-funktionalisierten Diamanten **77** in 15 ml eines 4:1 DMSO/Wasser Gemisches wurden 48.0 mg (25.3 μmol) Kupfer(I)iodid, 90.0 μl (5.16 mmol) Diisopropylamin, 96.0 mg (4.86 mmol) Natriumascorbat und 247 mg (80.1 μmol) Ethyl-(2-(2-(2-(prop-2-in-1-yloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)kohlenstoff-trithioat (**80**) gegeben und 42 h bei RT gerührt. Da die Reaktionskontrolle mittels IR-Spektroskopie noch unvollständige Umsetzung der Azid Gruppen ergab, wurden weitere 24.0 mg (12.6 μmol) Kupfer(I)iodid und 48.0 mg (2.43 mmol) Natriumascorbat

zugegeben und die Reaktion weitere 12 h bei RT gerührt. Nachdem nach wie vor unvollständiger Umsatz festgestellt wurde, wurde die Reaktion auf 80 °C erhitzt und bei dieser Temperatur weitere 12 h gerührt. Da vollständiger Umsatz des Ausgangsdiamanten festgestellt wurde, wurde die Mischung auf RT abgekühlt. Der Feststoff wurde abzentrifugiert und zweimal mit verdünnter, wässriger Ammoniak-Lösung gewaschen. Anschließend wurde achtmal mit DMSO gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei 80 °C wurde ein dunkel-gelber Feststoff erhalten. **DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3684 (w), 2939 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2863 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2734 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1945 (w), 1718 (m,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1633 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1512 (w,  $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}}$ )), 1453 (m), 1350 (m), 1285 (m), 1197 (w), 1106 (s), 1035 (w), 923 (w), 876 (w), 758 (w), 605 (w), 520 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA): 0.61 mmol  $\text{g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (135 – 453 °C) = -25.84% Fragment  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ ,  $M = 426.10 \text{ g mol}^{-1}$ )

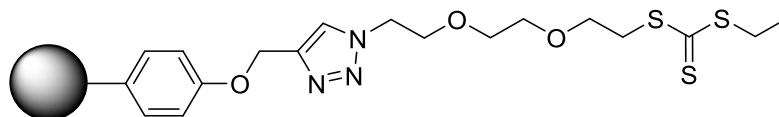
**Partikelgrößen** (DMSO): 10%  $\leq 63 \text{ nm}$ , 50%  $\leq 181 \text{ nm}$ , 90%  $\leq 3720 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** +24 mV (pH = 5.7).

**EA:** C: 70.90% H: 2.51% N: 1.87% S: 7.82%.

**Oberflächenbelegung:** (ermittelt durch EA): 0.81 mmol  $\text{g}^{-1}$ .

### 6.3.2.3 Synthese von Trithiocarbonat-funktionalisiertem Diamant **73**



**73**

Zur kolloidalen Lösung von ca. 100 mg des Alkin-funktionalisierten Diamanten **68** in 8 ml eines 4:1 DMSO/Wasser Gemisches wurden 46.0 mg (2.37 mmol) Natriumascorbat und 100 mg (39.0  $\mu\text{mol}$ ) 2-(2-(2-Azidethoxy)ethoxy)ethylcarbonotrithioat (**72**) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde entgast, anschließend 23.0 mg (12.0  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid sowie 43.0 mg (2.52 mmol) Diisopropylethylamin (DIPEA) zugegeben und 19 d bei RT gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert (15 min bei 15000 rpm), zweimal mit verdünnter Ammoniak Lösung (pH = 8.5) und siebenmal mit DMSO gewaschen. Die Hälfte des Ansatzes wurde abgetrennt und zusätzlich zweimal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei ca. 80 °C im Ofen wurde ein ockerfarbenes Pulver erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3355 (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2922 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2854 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1712 (m,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1647 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1415 (m), 1318 (m), 1256 (m), 1150 (m,  $\nu(\text{C-O})$ ), 1070 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ), 797 (s), 626 (s), 573 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA): 0.11 mmol  $\text{g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (135 – 380 °C) = -4.89% Fragment  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ ,  $M = 426.59 \text{ g mol}^{-1}$ )

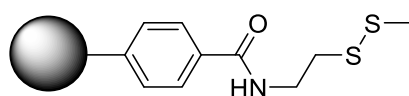
**Partikelgrößen** (DMSO): 10% ≤ 192 nm, 50% ≤ 576 nm, 90% ≤ 2070 nm.

**Zetapotential:** +26 mV (pH = 7.7).

**EA:** C: 76.61%, H: 1.31%, N: 2.37%, S: 3.05%.

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch EA): 0.31 mmol g<sup>-1</sup>.

#### 6.3.2.4 Synthese von Disulfid-funktionalisiertem Diamant **92, 95, 99** und **112**



**92, 95, 99, 112**

##### 6.3.2.4.1 Darstellung von Disulfid-funktionalisiertem DND **92**

Zur kolloidalen Lösung von ca. 150 mg Benzoesäure-funktionalisiertem Diamant **88** in 10 ml Wasser wurden 300 mg (1.56 mmol) EDC und 150 mg (1.30 mmol) NHS sowie 205 mg (1.66 mmol) 2-(Methyl-disulfanyl)ethan-1-amin (**91**) gegeben. Die Mischung wurde 17.5 h bei 37 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, zweimal mit Wasser und achtmal mit DMSO gewaschen. Circa die Hälfte des Ansatzes wurde abgetrennt und zusätzlich fünfmal mit Aceton und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Nach 10 h Trocknen bei ca. 80 °C wurde ein graues Pulver erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3364 (s,  $\nu$ (O-H)), 2959 (w,  $\nu$ (C-H)), 2933 (w,  $\nu$ (C-H)), 1702 (w,  $\nu$ (CO<sub>2</sub>H)), 1641 (s,  $\nu$ (Amid I)), 1548 (m,  $\nu$ (Amid II)), 1374 (m,  $\nu$ (Amid III)), 1236 (m), 1093 (s,  $\nu$ (C-O)), 960 (w), 770 (m), 671 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA): 0.14 mmol g<sup>-1</sup>.

( $\Delta m$  (135 – 445 °C) = -3.18%, Fragment C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>NOS<sub>2</sub>, M = 226.33 g mol<sup>-1</sup>)

**Partikelgrößen** (DMSO): 10% ≤ 10 nm, 50% ≤ 16 nm, 90% ≤ 61 nm.

**Zetapotential:** +28 mV (pH = 7.8).

**EA:** C: 86.16% H: 1.47% N: 2.51% S: 0.72%.

**Oberflächenbelegung** (ermittelt aus EA): 0.11 mmol g<sup>-1</sup>.

##### 6.3.2.4.2 Darstellung von Disulfid-funktionalisiertem HPHT-Diamant **95**

Zur kolloidalen Lösung von ca. 100 mg Benzoesäure-funktionalisiertem Diamant **94b** in 10 ml Wasser wurden 200 mg (1.04 mmol) EDC und 100 mg (0.87 mmol) NHS sowie 102 mg (0.86 mmol) 2-(Methyl-disulfanyl)ethan-1-amin (**91**) gegeben. Die Mischung wurde 13 h bei 37 - 40 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, zweimal mit Wasser/DMSO Gemisch (1:1) und siebenmal mit DMSO gewaschen. Anschließend wurde die Probe 20 min mit Ultraschall (Ultraschall-



horn, output = 1) behandelt. Die Hälfte der Probe wurde zusätzlich fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten.

**FT-IR (ATR):**  $\tilde{\nu}$  = 3386 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2962 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2921 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1792 (m,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1631 (m,  $\nu(\text{Amid I})$ ), 1537 (w,  $\nu(\text{Amid II})$ ), 1415 (m), 1091 (m,  $\nu(\text{C-O})$ ), 955 (s), 897 (s), 852 (s,  $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA):  $0.11 \text{ mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  (250 – 400 °C) = -2.52% Fragment  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOS}_2$ ,  $M = 226.33 \text{ g mol}^{-1}$ )

**Partikelgrößen** (DMSO): 10% = 47 nm, 50% = 80 nm, 90% = 3630 nm.

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  91 nm, 50%  $\leq$  198 nm, 90%  $\leq$  3910 nm.

**Zetapotential:** -46.1 mV (pH = 8.1).

**EA:** C: 86.18%, H: 0.72%, N: 0.62%, S: 0.48%.

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch EA):  $0.08 \text{ mmol g}^{-1}$ .

#### 6.3.2.4.3 Darstellung von Disulfid-funktionalisiertem, fluoreszierendem HTHP-Diamant **99**

Zur kolloidalen Lösung von ca. 5.00 mg Benzoessäure-funktionalisiertem Diamant **98** in 10 ml Wasser wurden 18.0 mg (0.09 mmol) EDC und 8.00 mg (0.07 mmol) NHS sowie 20 mg (0.16 mmol) 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-amin (**91**) gegeben. Die Mischung wurde 24 h bei 37 - 40 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, zweimal mit Wasser und siebenmal mit DMSO gewaschen. Die Hälfte der Probe wurde zusätzlich fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten.

**FT-IR (KBr-Pressling):**  $\tilde{\nu}$  = 3436 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2958 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2923 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), ), 2863 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ), 1743 (m,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1627 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1551 (w,  $\nu(\text{Amid II})$ ), 1456 (m), 1325 (m), 1047 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ),  $\text{cm}^{-1}$ .

**EDX:** C: 82.11% O: 10.36% Al: 0.11% Si: 0.85% S: 0.73% Ca: 2.44% Ti: 0.85%.

**Partikelgrößen** (DMSO): 10%  $\leq$  1060 nm, 50%  $\leq$  1730 nm, 90%  $\leq$  3770 nm.

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10% = 101 nm, 50% = 474 nm, 90% = 2560 nm.

**Zetapotential:** -25.7 mV (pH = 5.5).

#### 6.3.2.4.4 Disulfid-Funktionalisierung von gemahlenem CVD-Diamant (**112**)

Funktionalisierung von Zur kolloidalen Lösung von ca. 40 mg Benzoessäure-funktionalisiertem Diamant **111** in 12 ml Wasser wurden 80 mg (0.42 mmol) EDC und 50 mg (0.43 mmol) NHS, sowie 205 mg (1.66 mmol) 2-(Methyldisulfanyl)ethan-1-amin (**91**) gegeben. Die Mischung wurde 14 h bei 37 °C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert, zweimal mit einem DMSO/Wasser Gemisch (1:1), fünfmal mit DMSO, und fünfmal mit Wasser gewaschen. Circa die Hälfte der Probe

## Experimenteller Teil

---

wurde zusätzlich fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach 10 h Trocknen bei  $80\text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein farbloses Pulver erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu} = 3450$  (w,  $\nu(\text{O-H})$ ),  $2955$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2921$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2866$  (m,  $\nu(\text{C-H})$ ),  $2158$  (m),  $2020$  (m),  $1971$  (m)  $1700$  (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H}_{\text{arom.}})$ ),  $1645$  (s,  $\nu(\text{Amid I})$ ),  $1535$  (s,  $\nu(\text{Amid II})$ ),  $1386$  (s),  $1310$  (s),  $1148$  (s),  $1177$  (s),  $1064$  (s),  $918$  (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Oberflächenbelegung** (ermittelt durch TGA):  $0.06\text{ mmol g}^{-1}$ .

( $\Delta m$  ( $135 - 380\text{ }^\circ\text{C}$ ) =  $-1.303\%$  Fragment  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NOS}_2$ ,  $M = 226.33\text{ g mol}^{-1}$ )

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 127\text{ nm}$ ,  $50\% \leq 246\text{ nm}$ ,  $90\% \leq 494\text{ nm}$ .

**Zetapotential:**  $-36.5\text{ mV}$  ( $\text{pH} = 7$ )

## 6.4 VERMAHLUNG VON STICKSTOFF-DOTIERTEM, POLYKRISTALLINEM DIAMANT

### 6.4.1 Vermahlung von Stickstoff-dotiertem, polykristallinem Diamant mittels Vibrationsmühle

AV1: Die jeweils angegebene Menge an CVD Diamantfilm wurde mit der jeweiligen Menge an Stahlkugeln mit der angegebenen Größe und 4 ml DMSO in einen 15 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl gegeben. Mit der Vibrationsmühle wurde die Mischung die jeweils angegebene bei einer Frequenz von  $50 \text{ s}^{-1}$  behandelt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff mit Hilfe des Ultraschallbades aus dem Mahlbecher gespült, abzentrifugiert und in 25 ml - 75 ml konz. Salzsäure dispergiert. Die Mischung wurde die angegebene Zeitspanne unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und in 25 ml - 100 ml konz. Schwefelsäure dispergiert. Die Mischung wurde die angegebene Dauer bei  $160 \text{ °C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und der Diamant über Nacht bei  $80 \text{ °C}$  getrocknet.

#### 6.4.1.1 Vermahlung von 17 mittels Vibrationsmühle bei einer Mahldauer von 2 h (18)

256 mg CVD-Diamantfilm **17** wurden 2 h nach AV1 vermahlen. Zur Aufreinigung wurde 10 h in 25 ml siedender konz. Salzsäure und 3 d in 40 ml konz. Schwefelsäure bei  $160 \text{ °C}$  gerührt. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und der Diamant über Nacht bei  $80 \text{ °C}$  getrocknet

**Rückgewinnung:** 224 mg.

**Partikelgrößen** (DMSO):  $10\% \leq 754 \text{ nm}$ ,  $50\% \leq 1090 \text{ nm}$ ,  $90\% \leq 1490 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:**  $-33.8 \text{ mV}$  (pH = 6.1)

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ):  $\tilde{\nu} = 1332 \text{ (s, v(Diamant))}$ ,  $1580 \text{ (w, v(sp}^2, \text{ G-Bande)) cm}^{-1}$ .

#### 6.4.1.2 Vermahlung von 17 mittels Vibrationsmühle bei einer Mahldauer von 4 h (19)

265 mg CVD-Diamantfilm **17** wurden nach AV1 vermahlen. Zur Aufreinigung wurde 10 h in 25 ml siedender konz. Salzsäure und 10 h in 30 ml konz. Schwefelsäure bei  $160 \text{ °C}$  gerührt. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und der Diamant über Nacht bei  $80 \text{ °C}$  getrocknet.

**Rückgewinnung:** 219 mg.

**Partikelgrößen** (DMSO):  $10\% \leq 495 \text{ nm}$ ,  $50\% \leq 758 \text{ nm}$ ,  $90\% \leq 1040 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -39.5 mV (pH = 7).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ):  $\tilde{\nu} = 1332 \text{ (s, v(Diamant))}, 1580 \text{ (w, v(sp}^2, \text{ G-Bande)) cm}^{-1}$ .

#### 6.4.1.3 Vermahlung von 17 mittels Vibrationsmühle bei einer Mahldauer von 8 h (20)

273 mg CVD-Diamantfilm **17** wurden 8 h nach AV1 vermahlen. Zur Aufreinigung wurde 6 h in 25 ml siedender konz. Salzsäure und 10 h in 25 ml konz. Schwefelsäure bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und der Diamant über Nacht bei 80 °C getrocknet.

**Rückgewinnung:** 240 mg.

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  504 nm, 50%  $\leq$  1030 nm, 90%  $\leq$  3310 nm.

**Zetapotential:** -40.4 mV (pH = 6.7).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ):  $\tilde{\nu} = 1332 \text{ (s, v(Diamant))}, 1580 \text{ (w, v(sp}^2, \text{ G-Bande)) cm}^{-1}$ .

#### 6.4.1.4 Vermahlung von 30 mittels Vibrationsmühle bei einer Mahldauer von 8 h (31)

159 mg polykristalliner, bestrahlter CVD-Diamantfilm **30** wurden zur Entfernung von Wolfram Verunreinigungen in einen 100 ml Rundkolben gegeben 9 ml konz. Salzsäure und 3 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung 27.25 h unter Rückfluss gerührt und zur Entfernung der Säure mit Wasser gespült. Anschließend wurde der gereinigte Diamantfilm 8 h nach AV1 vermahlen. Zur Aufreinigung wurde 13 h in siedender konz. Salzsäure und für 5 d in Nitriersäure ( $(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3 \text{ 10:1})$ ) bei 160 °C gerührt. Anschließend wurde mit Wasser pH-neutral gewaschen. Der Diamant wurde als wässriges Kolloid direkt in Kapitel 6.4.2.4 weiter umgesetzt. Es wurde hellgraues Kolloid erhalten.

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  517 nm, 50%  $\leq$  1070 nm, 90%  $\leq$  2720 nm.

**Zetapotential:** -31.8 mV (pH = 7.1).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 445 \text{ nm}$ ):  $\tilde{\nu} = 1332 \text{ (s, v(Diamant))}, 1580 \text{ (w, v(sp}^2, \text{ G-Bande)) cm}^{-1}$ .

## 6.4.2 Diamantvermahlung mit dem BASD Verfahren

### 6.4.2.1 Vermahlung von 18 mit dem BASD Verfahren mit ZrO<sub>2</sub> Mahlkörpern in DMSO (21)

7.00 g ZrO<sub>2</sub> Mahlkörper, 95.0 mg gemahlener Diamant **18** in 5 ml DMSO wurden für 10 h mit Ultraschall behandelt. (Ultraschallhorn, Stufe 4.5) Die Reaktion wurde mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurde der Feststoff in einen Spitzkolben überführt und nach Sedimentation der Mahlkörper einmal mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde der gesamte Feststoff in 30 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und 18 h bei 160 °C gerührt. Anschließend wurde mit Wasser neutral gewaschen, dreimal mit Aceton und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Nach 10 h Trocknen bei 80 °C wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 71 mg.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 74.1 nm, 50% ≤ 139 nm, 90% ≤ 280 nm.

**Zetapotential:** -38.5 mV (pH = 8.6).

**EA:** C: 12.31% H: 0.37% N: 0.07% S: 0.69%.

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (s, v(Diamant)), 1590 (s, v(sp<sup>2</sup>, G-Bande)) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.2.2 Vermahlung von 19 mit dem BASD Verfahren mit ZrO<sub>2</sub> Mahlkörpern in Wasser (22)

10.0 g ZrO<sub>2</sub> Mahlkörper und 153 mg gemahlener CVD-Diamant **19** wurden vorgelegt und mit circa 10 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die Mischung 6.5 h mit Ultraschall behandelt (Ultraschallhorn, Stufe 5), wobei mit einem Wasserbad gekühlt wurde. Die anfangs farblose Mischung färbte sich während des Mahlens schwarz. Nach vollständiger Sedimentation der festen Bestandteile der Mischung über Nacht wurde das Wasser abpipettiert und der Feststoff in DMSO dispergiert. Nach partieller Sedimentation der festen Mischungsbestandteile wurde der Überstand abpipettiert. Der abgenommene Feststoff wurde abzentrifugiert, in konz. Salzsäure dispergiert und 10 h unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wurde zweimal mit 2 M Salzsäure, viermal mit Wasser und viermal mit DMSO gewaschen. Anschließend wurden die ZrO<sub>2</sub> Verunreinigungen durch fraktionierende Zentrifugation aus DMSO so weit wie möglich abgetrennt. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 89 mg.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 195 nm, 50% ≤ 470 nm, 90% ≤ 976 nm.

**Zetapotential:** +20.2 mV (pH = 5.6).

**EA:** C: 22.54% H: 0.25% N: 0.07% S: 0.05%.

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 146 (w, v(ZrO<sub>2</sub>)), 260 (w, v(ZrO<sub>2</sub>)), 319 (w, v(ZrO<sub>2</sub>)), 625 (w, v(ZrO<sub>2</sub>)), 642 (w, v(ZrO<sub>2</sub>)), 1332 (s, v(Diamant)), 1590 (m, v(sp<sup>2</sup>, G-Bande)) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.2.3 Vermahlung von DND 25 mit dem BASD Verfahren mit ZrO<sub>2</sub> Mahlkörpern und *in situ* Benzoesäure-Funktionalisierung (26)

7.00 g ZrO<sub>2</sub> Mahlkörper, 150 mg DND **25** und 472 mg (2.00 mmol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**24**) wurden vorgelegt und circa 6.5 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Mischung 1.5 h am Ultraschallhorn behandelt (Stufe 4, kontinuierlicher Modus), wobei mit einem Wasserbad gekühlt wurde. Die anfangs farblose Mischung färbte sich während des Mahlens schwarz. Nach Sedimentation der größten ZrO<sub>2</sub> Mahlkörper wurde der Überstand abpipettiert und der Feststoff in DMSO dispergiert. Nach partieller Sedimentation der festen Mischungsbestandteile wurde der Überstand abpipettiert. Der abgenommene Feststoff wurde abzentrifugiert, in konz. Salzsäure dispergiert und 10 h unter Rückfluss gerührt. Der Feststoff wurde zweimal mit 2 M Salzsäure, viermal mit Wasser und viermal mit DMSO gewaschen. Anschließend wurden ZrO<sub>2</sub>-Verunreinigungen durch fraktionierende Zentrifugation aus DMSO so weit wie möglich abgetrennt. Es wurde ein hellgraues Kolloid erhalten.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 8 nm, 50% ≤ 14 nm, 90% ≤ 26 nm.

**Zetapotential:** -5.15 mV (pH = 8.8).

**EA:** C: 89.55% H: 0.93% N: 2.21%

**FT-IR** (ATR): 3415 (s, ν(O-H)), 2956 (w, ν(C-H)), 2925 (w, ν(C-H)), 2858 (w, ν(C-H)), 1704 (w, ν(CO<sub>2</sub>H<sub>arom.</sub>)), 1637 (m, ν(O-H)), 1556 (w, ν(C=O)), 1370 (m, ν(CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)) 1317 (m), 1093 (s, ν(C-O)), 771 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.2.4 Vermahlung von 31 mit dem BASD Verfahren mit Mahlkörpern aus gehärtetem Stahl in Wasser (32)

6.00 ml kolloidal gelöster Diamant **31** wurde zusammen mit 15 g Mahlkörper (gehärteter Stahl, d = 0.1 - 0.3 mm) 8 h am Ultraschallhorn mit der 10 mm-Spitze unter Eisbadkühlung behandelt (Stufe 8, kontinuierlicher Modus). Der schwarze Überstand wurde abpipettiert. Anschließend wurde der Rückstand in ein 250 ml Becherglas überführt und mit circa 20 ml Isopropanol versetzt. Die Eisenbestandteile wurden mit einem Neodymmagnet am Kolbenboden fixiert und das Solvens dekantiert. Nach Zugabe von Isopropanol wurde der Feststoff aufgeschlämmt, die Mahlkugeln erneut mit dem Magnet fixiert und das Solvens abdekantiert. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis keine Schwarzfärbung des Solvens mehr zu beobachten war. Die vereinigten Solvensfraktionen wurden eingengt, das gleiche Volumen an konz. Salzsäure zugegeben und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Die abgekühlte Mischung wurde zentrifugiert und in 30 ml konz. Salzsäure redispergiert. Es wurden 10 ml konz. Salpetersäure zugegeben und 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Zentrifugation des Feststoffes wurde der Feststoff in konz. Schwefelsäure redispergiert und in einen Kolben überführt, wo 3 ml konz. Salpetersäure zugegeben wurden. Die Mischung wurde über Nacht bei 180 °C

gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung zentrifugiert und dreimal mit 2 M Natronlauge gewaschen. Anschließend wurde mit Wasser pH-neutral gewaschen. Es wurde ein graues Kolloid erhalten.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 203 nm, 50% ≤ 551 nm, 90% ≤ 1760 nm.

**Zetapotential**: -17.3 mV (pH = 6.3).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1423 (575 nm; s, ZPL NV<sup>0</sup>), 3120 (638 nm; s, ZPL NV) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.3 Vermahlung von polykristallinem CVD Diamant mittels Planetenmühle

#### AV2 Vermahlung von Diamant mittels Planetenmühle

Ein Mahlbecher aus gehärtetem Stahl wurde mit 30 g Stahlsand befüllt. Anschließend wurde der zu mahlende Diamant je nach Ansatz als Pulver oder als Kolloid in abs. Isopropanol zugegeben. Das restliche Volumen wurde mit abs. Isopropanol aufgefüllt. Es wurden die angegebenen Zahl von Mahlzyklen von jeweils 2 min Mahlen und 8 min Abkühlen durchgeführt. Nach jeweils 30 Zyklen wurde der Mahlvorgang unterbrochen, der Becher auf RT abgekühlt und eventuell entstandener Überdruck durch Öffnen des Mahlbeckers abgelassen. Nach Beenden des Mahlgangs wurde der gesamte Inhalt mit Isopropanol im Ultraschallbad aus dem Becher in ein Becherglas gespült. Es wurde circa ein Zehntel des Volumens an konz. Salzsäure zugegeben und 1 h unter Rückfluss gerührt um feinste Eisenpartikel aufzulösen. Anschließend wurden die Mahlkörper mit einem Neodymmagnet am Kolbenboden fixiert und das Solvens abdekantiert. Nach Zugabe von Isopropanol wurde der Feststoff aufgeschlämmt, die Mahlkugeln mit dem Magnet fixiert und das Solvens erneut abdekantiert. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis keine Schwarzfärbung des Solvens mehr zu beobachten war.

#### AV3: Luftoxidation von gemahlenem CVD Diamant

Der Diamant wurde in einer Porzellanschale mittig in den auf 550 °C vorgeheizten Ofen gestellt und dort 2.5 h bei 550 °C luftoxidiert. Anschließend wurde die Ofenklappe geöffnet und die Schale nahe an die Öffnung gezogen und auf RT abgekühlt.

#### **6 h Vermahlung von 17 mittels Planetenmühle mit Stahlsand als Mahlkörper (27)**

253 mg CVD-Diamantfilm **17** wurden mit 30 Mahlkörpern (gehärteter Stahl, d = 5 mm) in einem 15 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl in 5 ml Isopropanol nach AV1 vorgemahlen. Die Mahldauer betrug 2 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 10 ml eingeeengt, und ohne weitere Charakterisierung mit 30 g Stahlsand in einen Planetenmühlenmahlbecher gefüllt. Die weitere Vermahlung sowie die Entfernung der Mahl-

körper wurden nach AV2 bei einer Mahldauer von 6 h (180 Zyklen – 2 min Mahlen, 8 min Ruhen) durchgeführt. Die Suspension nach Ausspülen des Mahlbechers wurde auf circa 50 ml eingengt, in einen 1000 ml Rundkolben überführt, dort mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt und 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 100 ml konz. Salzsäure dispergiert und in einen 500 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 33 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung 12 h bei 120 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, wobei eine große Menge an braunem Feststoff erhalten wurde. Deswegen wurde der Feststoff in 30 ml 50 %iger Kaliumhydroxidlösung dispergiert, die Mischung in einen 100 ml Teflonkolben überführt und 2 h bei 100 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Mischung zentrifugiert. Es konnte keine Änderung der Farbe oder des Volumens beobachtet werden. So wurde der Feststoff in 30 ml konz. Schwefelsäure dispergiert, in einen 100 ml Rundkolben aus Glas überführt und dort 3 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Nach 20 h Rühren bei 180 °C wurde die Mischung auf RT abgekühlt und mit zentrifugiert. Es wurde eine Farbänderung von dunkel braun nach hellbraun beobachtet. Der Feststoff wurde sechsmal mit 2 M Kaliumhydroxidlösung gewaschen. Dabei konnte ein deutlicher Rückgang des Feststoffvolumens beobachtet werden. Nach dem vierten Waschgang blieb das Volumen konstant. Es wurde mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach fünfmaligem Waschen mit Aceton und dreimaligem Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde der Diamant in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dispergiert, in eine Porzellanschale überführt und die Mischung 12 h bei 80 °C getrocknet. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 118 mg

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 72 nm, 50% ≤ 179 nm, 90% ≤ 674 nm.

**Zetapotential:** -54.3 mV (pH = 7.2).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1590 (m, v(sp<sup>2</sup>, G-Bande)) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.3.1.1 Darstellung von luftoxidierten Diamantpartikeln 29

118 mg gemahlener CVD Diamant **28** wurde in einer Porzellanschale nach AV3 luftoxidiert. Der Diamant wurde mit Hilfe von Ultraschall mit verdünnter Ammoniak Lösung (pH = 8 - 9) aus der Schale gewaschen. Die leicht graue Farbe der Suspension deutete auf das Vorhandensein von sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff hin. Also wurde der Diamant abzentrifugiert, fünfmal mit Aceton und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Anschließend wurde die Suspension in eine Porzellanschale überführt und bei 80 °C eingedampft. Anschließend wurde die Luftoxidation nach AV3 wiederholt. Die Oxidationsdauer wurde jedoch auf 1 h verkürzt. Der Diamant wurde erneut mit verdünnter Ammoniak Lösung (pH = 8 - 9) mit Hilfe von Ultraschall aus der Porzellanschale gespült. Erneut konnte eine leichte Graufärbung der Suspension beobachtet werden, was eine erneute Trocknung sowie Luftoxidation nach AV3 für 1 h



notwendig machte. Die Suspension wurde 1 h mit Ultraschall (Ultraschallhorn, output = 1, gepulster Modus, circa 0.80) behandelt. Es wurde eine farblose Suspension erhalten.

**Rückgewinnung:** 73 mg

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 3744 (w), 2155 (w), 1800 (m,  $\nu(\text{C=O})$ ), 1621 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1548 (m), 1438 (m), 1274 (w), 1083 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ), 806 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  89 nm, 50%  $\leq$  312 nm, 90%  $\leq$  1430 nm.

**Zetapotential:** -33.7 mV (pH = 8.1).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1423 (575 nm; s, ZPL  $\text{NV}^0$ ), 3120 (638 nm; s, ZPL  $\text{NV}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.3.2 4 h Vermahlung von 17 mittels Planetenmühle mit Stahlsand als Mahlkörper (100)

279 mg CVD-Diamantfilm **17** wurden mit 30 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 5 \text{ mm}$ ) in einem 15 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl und 5 ml abs. Isopropanol nach AV1 vorgemahlen. Die Mahldauer betrug 2 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 10 ml eingengt, und ohne weitere Charakterisierung mit 30 g Stahlsand in einen Planetenmühlenmahlbecher gefüllt. Die weitere Vermahlung sowie die Entfernung der Mahlkörper wurden nach AV2 bei einer Mahldauer von 4 h (120 Zyklen - 2 min Mahlen, 8 min Ruhen) durchgeführt. Die Suspension nach Ausspülen des Mahlbeckers wurde auf circa 60 ml eingengt, in einen 500 ml Rundkolben überführt, dort mit 60 ml konz. Salzsäure versetzt und 12 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 30 ml konz. Salzsäure dispergiert und in einen 500 ml Rundkolben überführt. Es wurden 10 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung 10 h bei 120 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 40 ml konz. Schwefelsäure dispergiert, in einen 100 ml Rundkolben überführt und mit 4 ml konz. Salpetersäure versetzt. Nach 10 h Rühren bei 180 °C wurde die Mischung auf RT abgekühlt und abzentrifugiert. Der Feststoff wurde fünfmal mit 2 M Kaliumhydroxidlösung gewaschen, wobei ein deutlicher Rückgang des Feststoffvolumens beobachtet werden konnte. Es wurde mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach fünfmaligem Waschen mit Aceton und dreimaligem Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde der Diamant in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dispergiert, in eine Porzellanschale überführt und die Mischung 14 h bei 80 °C getrocknet. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 185 mg

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  71 nm, 50%  $\leq$  179 nm, 90%  $\leq$  569 nm.

**Zetapotential:** -36.0 mV (pH = 6.1).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1423 (575 nm; m, ZPL NV<sup>0</sup>), 3120 (638 nm; s, ZPL NV)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.4.3.2.1 Darstellung luftoxidierter der Diamantpartikel **101**

185 mg gemahlener CVD Diamant **100** wurde in einer Porzellanschale nach AV3 luftoxidiert. Der Diamant wurde mit Hilfe von Ultraschall mit verdünnter Ammoniak Lösung ( $\text{pH} = 8 - 9$ ) aus der Schale gewaschen. Die Suspension wurde 1 h mit Ultraschall (Ultraschallhorn, output = 1, gepulster Modus, circa 0.80) behandelt. Es wurde eine farblose Suspension erhalten.

**Rückgewinnung:** 132 mg

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu} = 3744$  (w), 2155 (w), 1800 (m, v(C=O)), 1621 (m, v(O-H)), 1548 (m), 1438 (m), 1274 (w), 1083 (s, v(C-O)), 806 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 105 \text{ nm}$ ,  $50\% \leq 233 \text{ nm}$ ,  $90\% \leq 2050 \text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -41.2 mV ( $\text{pH} = 8.7$ ).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1423 (575 nm; s, ZPL NV<sup>0</sup>), 3120 (638 nm; s, ZPL NV)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.4.3.3 3 h Vermahlung von polykristallinem CVD-Diamant **17** mittels Planetenmühle mit Stahlsand als Mahlkörper (**103**)

535 mg **p-N1** wurden mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 5 \text{ mm}$ ) in einem 15 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl in 5 ml Isopropanol nach AV1 vorgemahlen. Die Mahldauer betrug 2 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 50 ml eingengt, in einen 250 ml Rundkolben überführt und 50 ml konz. HCl zugegeben. Es wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Diamant mit Wasser bis  $\text{pH} 7$  und dreimal mit Isopropanol gewaschen. Der Diamant wurde in 6 ml Isopropanol dispergiert und ohne weitere Charakterisierung mit 30 g Stahlsand in einen Planetenmühlenmahlbecher gefüllt. Die weitere Vermahlung sowie die Entfernung der Mahlkörper wurden nach AV2 durchgeführt. Nach einer Mahldauer von 3 h (90 Zyklen – 2 min Mahlen, 8 min ruhen) wurde der Mahlvorgang wegen ungewöhnlich starker Gasentwicklung aus Sicherheitsgründen abgebrochen. Die Suspension nach Ausspülen des Mahlbechers wurde auf circa 100 ml eingengt, in einen 1000 ml Rundkolben überführt, mit 100 ml konz. Salzsäure versetzt und 13 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 60 ml konz. Salzsäure dispergiert und in einen 500 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 20 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung 10 h bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 40 ml konz. Schwefelsäure dispergiert, in einen 100 ml Rundkolben überführt und dort 4 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Nach 10 h Rühren bei  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde die Mischung auf RT abgekühlt und abzentrifu-

giert. Der Feststoff wurde fünfmal mit 2 N Kaliumhydroxidlösung gewaschen. Es wurde mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach fünfmaligem Waschen mit Aceton und dreimaligem Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde der Diamant in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dispergiert, in eine Porzellanschale überführt und die Mischung 10 h bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 272 mg

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 232\text{ nm}$ ,  $50\% \leq 664\text{ nm}$ ,  $90\% \leq 1780\text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -32.3 mV (pH = 6.0).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant))  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.3.3.1 Darstellung luftoxidierter Diamantpartikel **104**

272 mg gemahlener CVD Diamant **103** wurde in einer Porzellanschale nach AV3 luft-oxidiert. Der Diamant wurde mit Hilfe von Ultraschall mit verdünnter Ammoniak Lösung (pH = 8) aus der Schale gewaschen. Die Suspension wurde 1 h mit Ultraschall (Ultraschallhorn, output = 1, gepulster Modus, circa 0.80) behandelt. Es wurde eine farblose Suspension erhalten.

**Rückgewinnung:** 186 mg

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu} = 3717$  (m, v(O-H)), 2965, (w, v(C-H)), 2926 (w, v(C-H)), 2872 (w, v(C-H)), 2857(w, v(C-H)) 2156 (m), 2020(m), 1970 (m), 1798 (m, v(C=O)), 1638 (m, v(O-H)), 1408 (m), 1333 (m), 1094 (s, v(C-O)), 800 (w), 668 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 342\text{ nm}$ ,  $50\% \leq 761\text{ nm}$ ,  $90\% \leq 1400\text{ nm}$ .

**Zetapotential:** -47.2 mV (pH = 8.4).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1423 (575 nm; s, ZPL  $\text{NV}^0$ ), 3120 (638 nm; s, ZPL  $\text{NV}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.3.3.2 Darstellung reduzierter Diamantpartikel **105** (Variante a)

25.0 mg gemahlener CVD Diamant **104** in 10 ml abs. THF wurden in einen 100 ml Stickstoffkolben überführt und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Es wurden 25 mg (0.66 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  zugegeben und die Mischung unter Schutzgasatmosphäre 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 5 ml 2 N Salzsäure zugegeben. Nach abgeklungener Reaktion wurde der Feststoff abzentrifugiert, fünfmal mit gesättigter wässriger Natriumascorbatlösung und achtmal mit Wasser gewaschen. Mittels EDX konnte allerdings noch Aluminiumspuren nachgewiesen werden. Deswegen wurde fünfmal mit 2 N Salzsäure und achtmal mit Wasser gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu} = 3422$  (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2965 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2923 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2857 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2154 (m), 2021 (m), 1972 (m) 1726 (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1593 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1402 (s), 1327 (s), 1099 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ), 911 (w), 803 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 298$  nm,  $50\% \leq 572$  nm,  $90\% \leq 1190$  nm.

**Zetapotential:** -41.7 mV (pH = 8.3).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1423 (575 nm; s, ZPL  $\text{NV}^0$ ), 3120 (638 nm; s, ZPL  $\text{NV}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.4.3.3 Umsetzung von **PPN5<sub>ox</sub>** mit $\text{LiAlH}_4$ zu **PPN5<sub>red</sub>** (Variante b)

20.0 mg gemahlener, luftoxidierter CVD Diamant **p-N1** aus 4.4.3.5 und 20 ml abs. THF wurden in einen 100 ml Stickstoffkolben überführt und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Es wurden 24.0 mg (0.63 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  zugegeben und die Mischung unter Schutzgasatmosphäre 5 d bei RT gerührt. Anschließend wurden 5 ml 2 N Salzsäure zugegeben. Nach abgeklungener Reaktion wurde der Feststoff abzentrifugiert, fünfmal mit 2 N Salzsäure und achtmal mit Wasser gewaschen. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu} = 3397$  (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2960 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2848 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2154 (m), 2013 (m), 1967 (m) 1734 (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1638 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1394 (s), 1327 (s), 1119 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ), 803 (w), 961 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 262$  nm,  $50\% \leq 595$  nm,  $90\% \leq 1220$  nm.

**Zetapotential:** -45.6 mV (pH = 8.9).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1423 (575 nm; s, ZPL  $\text{NV}^0$ ), 3120 (638 nm; s, ZPL  $\text{NV}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.4.3.4 6 h Vermahlung von **17** mittels Planetenmühle mit Stahlsand als Mahlkörper (108)

234 mg CVD-Diamantfilm **17** wurden mit 26 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 5$  mm) in einem 15 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl in 5 ml Isopropanol nach AV1 vorgemahlen. Die Mahldauer betrug 2 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 6 ml eingeeengt und ohne weitere Charakterisierung mit 30 g Stahlsand in einen Planetenmühlenmahlbecher gefüllt. Die weitere Vermahlung sowie die Entfernung der Mahlkörper wurden nach AV2 bei einer Mahldauer von 4 h (120 Zyklen – 2 min Mahlen, 8 min Ruhen) durchgeführt. Die Suspension nach Ausspülen des Mahlbechers wurde auf circa 100 ml eingeeengt, in einen 1000 ml Rundkolben überführt, dort mit 100 ml konz. Salzsäure versetzt und 3 d unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 60 ml konz. Salzsäure dispergiert und in einen 1000 ml Rundkolben überführt. Es wurden 20 ml konz. Salpetersäure zugegeben, die Mischung zunächst 2 h bei RT gerührt und anschließend weitere 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach

Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 60 ml konz. Schwefelsäure dispergiert, in einen 100 ml Rundkolben überführt und dort 6 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Nach 14 h Rühren bei 160 °C wurde die Mischung auf RT abgekühlt und abzentrifugiert. Der Feststoff wurde sechsmal mit 2 N Kaliumhydroxidlösung gewaschen. Es wurde mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach fünfmaligem Waschen mit Aceton und dreimaligem Waschen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde der Diamant in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dispergiert, in eine Porzellanschale überführt und die Mischung 10 h bei 80 C getrocknet. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

**Rückgewinnung:** 116 mg

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 86 nm, 50% ≤ 172 nm, 90% ≤ 2050 nm.

**Zetapotential:** -42.0 mV (pH = 8.7).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1423 (575 nm; w, ZPL NV<sup>0</sup>), 3120 (638 nm; w, ZPL NV) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.3.4.1 Darstellung luftoxidierter Diamantpartikel **109**

116 mg gemahlener CVD Diamant **PPN6** wurde in einer Porzellanschale nach AV3 luft-oxidiert. Der Diamant wurde mit Hilfe von Ultraschall mit verdünnter Ammoniak Lösung (pH = 8 - 9) aus der Schale gewaschen. Die Suspension wurde 1 h mit Ultraschall (Ultraschallhorn, output = 1, gepulster Modus: 0.80%) behandelt. Es wurde eine farblose Suspension erhalten.

**Rückgewinnung:** 80 mg

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu} = 3432$  (s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 2958 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2922 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2867 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2157 (m), 2016 (m), 1972 (m) 1783 (w,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1636 (m,  $\nu(\text{O-H})$ ), 1457 (s), 1377 (w, 1262 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ) cm<sup>-1</sup>.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 110 nm, 50% ≤ 181 nm, 90% ≤ 1230 nm.

**Zetapotential:** -39.4 mV (pH = 9.0).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1423 (575 nm; w, ZPL NV<sup>0</sup>), 3120 (638 nm; w, ZPL NV) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.3.4.2 Darstellung reduzierter Diamantpartikel **110**

65 mg luftoxidierte Diamantpartikel **109** und 20 ml abs. THF wurden in einen 100 ml Stickstoffkolben überführt und 5 min im Ultraschallbad dispergiert. Es wurden 65 mg (1.71 mmol) LiAlH<sub>4</sub> zugegeben und die Mischung unter Schutzgasatmosphäre 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 10 ml 2 N Salzsäure zugegeben. Nach abgeklungener Reaktion wurde der Feststoff abzentrifugiert, siebenmal mit 2 N Salzsäure und achtmal mit Wasser gewaschen. Es wurde eine farblose Dispersion erhalten.

**DRIFTS:**  $\tilde{\nu}$  = 2956, (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2919 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2873 (s,  $\nu(\text{C-H})$ ), 2154 (m), 2020(m), 1970 (m), 1754 (m,  $\nu(\text{CO}_2\text{H})$ ), 1463 (s), 1367 (m), 1280 (s) 1094 (s,  $\nu(\text{C-O})$ ), 1143 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  151 nm, 50%  $\leq$  268 nm, 90%  $\leq$  491 nm.

**Zetapotential:** -38.3 mV (pH = 9.3).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1423 (575 nm; w, ZPL  $\text{NV}^0$ ), 3120 (638 nm; w, ZPL  $\text{NV}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.5 VERMAHLUNG VON STICKSTOFF-DOTIERTEM EINKRISTALINEM DIAMANT

### 6.5.1 Vermahlung von einkristallinem Diamant mittels Vibrationsmühle

#### 6.5.1.1 Vermahlung von **34** mittels Vibrationsmühle (35)

1.48 g einkristalliner Diamant **34** wurden zunächst 15 min, dann nochmals 30 min und schließlich 1 h nach AV1 in einem 15 ml Mahlbecher mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 5 \text{ mm}$ ) in Wasser vermahlen. Nach jedem Mahlgang wurde der Mahlbecher geöffnet und kontrolliert, ob noch makroskopische Kristalle mit bloßem Auge erkennbar waren. Die Suspension nach Auswaschen des Feststoffes (circa 40 ml) aus dem Mahlbecher wurde in einen 250 ml Rundkolben überführt, 40 ml konz. Salzsäure zugegeben und die Mischung 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff in 30 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und nach Überführen in einen 100 ml Rundkolben 16 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Die Teilchengrößenseparation erfolgte durch 2 min Zentrifugation bei 4000 rpm. Die Überstände wurden gesammelt, 15 min bei 20000 rpm zentrifugiert und in 3 ml Wasser redispergiert. Die nicht vermahlenden, makroskopischen Diamantkristalle wurden abgetrennt und nochmals 2 h nach AV1 in Wasser vermahlen. Die Aufarbeitung erfolgte analog zum ersten Mahlgang, ohne die Teilchengrößenseparation. Die vereinigten Zentrifugate wurden fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Trocknen bei 80 °C über Nacht wurde ein graues Pulver erhalten. Die abgetrennten kleinen Partikel wurden als Kolloid direkt in 4.5.2.1weiter zu **36** umgesetzt.

Rückgewinnung: 1.26 g

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 10%  $\leq$  850 nm, 50%  $\leq$  1360 nm, 90%  $\leq$  4290 nm.

**Zetapotential:** -28.7 mV (pH = 8.8).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w,  $\nu(\text{Diamant})$ ), 1590 (w,  $\nu(\text{sp}^2, \text{G-Bande})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.5.1.2 Vermahlung von **38** mittels Vibrationsmühle bei einer Mahldauer von 5 h (42)

593 mg **38** wurden mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 5$  mm) in einem 15 ml Mahlbecher in Isopropanol nach AV1 vermahlen. Die Mahldauer betrug 5 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 40 ml eingengt, mit 25 ml konz. Salzsäure versetzt und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 40 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und in einen 250 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 4 ml konz. Salpetersäure zugetropft und die Mischung 24 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Die Diamantpartikel wurden dreimal mit Aceton, zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und 14 h bei 75 °C getrocknet. Es wurde ein blass violetter Feststoff erhalten, der ebenfalls in 4.5.2.4 weiter zu.

**Partikelgrößen** ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $10\% \leq 510$  nm,  $50\% \leq 1070$  nm,  $90\% \leq 2720$  nm.

**Zetapotential**: -38.5 mV (pH = 8.6).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532$  nm ): 1332 (w, v(Diamant))  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.5.1.3 Siebenstufenvermahlung von **38** mittels Vibrationsmühle (41)

1.50 g bestrahlter einkristalliner Diamant **38** mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 5$  mm) in einem 15 ml Mahlbecher in Isopropanol nach AV1 vermahlen. Die Mahldauer betrug 6 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 40 ml eingengt, mit 25 ml konz. Salzsäure versetzt und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 40 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und 24 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Die stabilen Überstände, die bei 15 min Zentrifugieren bei 15000 rpm anfielen, wurden gesammelt und dialysiert, bis pH 5.5 - 7 erreicht wurde. Die abzentrifugierten, größeren Partikel wurden fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach 10 h Trocknen bei 80 °C wurde ein blassviolettes Pulver erhalten. Dieser Mahl- und Aufarbeitungszyklus wurde weitere fünfmal auf ähnliche Art und Weise wiederholt. Bei der Reinigung mit konz. Salzsäure wurde zwischen 2 h und 12 h unter Rückfluss gerührt. Die eingesetzte Menge variierte zwischen 20 ml und 40 ml. Bei der Schwefelsäurebehandlung wurden Volumina zwischen 20 ml und 60 ml eingesetzt und bei Temperaturen zwischen 175 °C und 180 °C 12 h und 24 h gerührt. Die vereinigten Überstände wurden auf 10 ml eingengt. Nachdem mittels Raman-Spektroskopie der Überstände lediglich  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, wurde das Kolloid durch Zugabe von 10 ml Aceton destabilisiert, abzentrifugiert, fünfmal mit Aceton und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach 10 h Trocknen bei 80 °C wurde ein braunes Pulver erhalten. Dieses wurde mittels TGA luftoxidiert. Die abgetrennten großen Diamantpartikel wurden ein weiteres Mal nach AV1 vermahlen. Die Mahldauer betrug 6 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von

circa 20 ml eingeengt, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und in einen 100 ml Rundkolben überführt. Dort wurde 1 ml konz. Salpetersäure zugetropft und die Mischung 24 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 235 nm, 50% ≤ 717 nm, 90% ≤ 1360 nm.

**Zetapotential**: -37.2 mV (pH = 7).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)) cm<sup>-1</sup>.

### 6.5.2 Vermahlung von einkristallinem Diamant mit dem BASD Verfahren

#### 6.5.2.1 Vermahlung von VEN1 mit dem BASD Verfahren mit Diamantpartikeln als Mahlkörper (BEN1)

1.26 g Diamantpulver und 3 ml wässriges Kolloid von **VEN1** wurden in ein Ultraschallgefäß gefüllt. Es wurde so viel Wasser zugegeben, bis die Mischung nicht mehr spritzte. Die Probe wurde 3 h mit Ultraschall behandelt (Ultraschallhorn, output = 5.5). Die Apparatur wurde mit einem Wasserbad gekühlt, das regelmäßig kontrolliert und ausgetauscht wurde. Da nach drei Stunden das Ultraschallgefäß zerbrach, wurde die Kühlwasser-Diamant Suspension eingeengt und abzentrifugiert. Die Mischung wurde in 30 ml konz. Salzsäure dispergiert und 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff in 30 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und 15 h bei 165 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Reaktionsmischung abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Es wurde ein graues Kolloid erhalten.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 29.6 nm, 50% ≤ 45.5 nm, 90% ≤ 80.8 nm.

**Zetapotential**: -34.5 mV (pH = 8.1).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1550 (w, v(sp<sup>2</sup>, G-Bande)) cm<sup>-1</sup>.

### 6.5.3 Vermahlung von einkristallinem Diamant mittels Planetenmühle

#### 6.5.3.1 Vermahlung von VEN3 und BEN3 mittels Planetenmühle mit 1 mm Mahlkörpern (PEN1)

403 mg gemahlener Diamant **42** und 30 g Mahlkörpern (gehärteter Stahl, d = 1 mm) in einen Mahlbecher gefüllt. Der Diamant wurde 3 h (90 Zyklen - 2 min Mahlen, 5 min ruhen) vermahlen. Nach jeweils zehn Zyklen wurde der Mahlvorgang unterbrochen, der Becher auf RT abgekühlt und ent-



standener Überdruck abgelassen. Entfernung der Mahlkörper erfolgte nach beendeter Vermahlung nach AV2. Die Suspension wurde auf circa 50 ml eingeeengt, in einen 250 ml Rundkolben überführt, 100 ml konz. Salzsäure hinzugefügt und 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 50 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und in einen 250 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 5 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung 48 h bei 180 °C Ölbadtemperatur gerührt. Die Mischung auf RT abgekühlt und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Es wurde ein hellbraunes Kolloid erhalten.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 226 nm, 50% ≤ 753 nm, 90% ≤ 1300 nm.

**Zetapotential**: -38.3 mV (pH = 5.0).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1332 (w, v(Diamant)), 1423 (575 nm; w, ZPL NV<sup>0</sup>), 3120 (638 nm; w, ZPL NV) cm<sup>-1</sup>.

## **6.6 VERMAHLUNG VON BOR-DOTIERTEM CVD DIAMANT**

### **6.6.1 Einstufen-Vermahlung von Bor-dotiertem Diamant mittels Vibrationsmühle**

#### **6.6.1.1 Vermahlung von mikrokristallinem, Bor-dotiertem Diamantfilm 45**

182 mg CVD-Diamant **45** wurden mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 3$  mm) in einem 10 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl in Wasser nach AV1 behandelt. Die Mahldauer betrug 6 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 15 ml eingengt, mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt und 14 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der Diamant in 15 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und 22 h bei 165 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Diamant abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Zur Entfernung des amorphen Kohlenstoffs wurde der Feststoff in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert. Nach Überführung in einen 100 ml Rundkolben wurden 2 ml konz. Salpetersäure zuge tropft und die Mischung 12 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Diamant abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen.

**Partikelgrößen** ( $H_2O$ ):  $10\% \leq 456$  nm,  $50\% \leq 965$  nm,  $90\% \leq 1380$  nm.

**Zetapotential**: -47.4 mV (pH = 8.4).

**Raman** ( $\lambda_{exc} = 532$  nm): 1309 (w, v(Diamant)), 1176(s), 464 (s).

### **6.6.2 Mehrstufenvermahlung von Bor-dotiertem CVD Diamant**

#### **6.6.2.1 Zweistufenvermahlung von polykristallinem Bor-dotiertem CVD Diamant 48**

174 mg Bor-dotierter CVD-Diamant **48** wurden mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl,  $d = 3$  mm) in einem 10 ml Mahlbecher aus gehärtetem Stahl in Wasser nach AV1 behandelt. Die Mahldauer betrug 8 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall aus dem Mahlbecher gespült, mit 30 ml konz. Salzsäure versetzt und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff zentrifugiert, in 30 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und 20 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Die stabilen Überstände bei 15 min Zentrifugation bei 15000 rpm wurden gesammelt und vier Tage mit Wasser dialysiert. Da durch Raman Spektroskopie lediglich amorpher  $sp^2$  Kohlenstoff detektiert werden konnte, wurde das Kolloid durch Zugabe von Aceton destabilisiert, abzentrifugiert und in 20.0 ml konz. Schwefelsäure redispersiert. Nach Überführen in einen 100 ml Rundkolben wurden 2.00 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung für 18 h bei 180 °C gerührt, wobei sich die Mischung komplett entfärbte. Der Mahlgang wurde nach AV1 wiederholt. Die Mahldauer betrug 8 h, zur Aufreinigung wurden zu

circa 30 ml Kolloid in Isopropanol 30 ml konz. Salzsäure gegeben und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert. Nach Überführen in einen 100 ml Rundkolbe wurden 2 ml konz. Salpetersäure zugegeben und die Mischung 24 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde der Diamant mit Wasser pH-neutral gewaschen. Es wurde ein tiefblaues Kolloid erhalten.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 63 nm, 50% ≤ 179 nm, 90% ≤ 1030 nm.

**Zetapotential**: -50.0 mV (pH = 5.8).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1293 (w, v(Diamant)), 1200(s), 465 (s).

### 6.6.2.2 Darstellung von luftoxidierten Bor-dotierten Diamantnanopartikeln 55 aus polykristallinem Bor-dotierten CVD-Diamant 52

350 mg CVD-Diamant **52** wurden mit 30 Mahlkörpern (gehärteter Stahl, d = 3 mm) in einem 10 ml Mahlbecher in Wasser nach AV1 behandelt. Die Mahldauer betrug 8 h. Die Suspension nach Auswaschen des Feststoffes aus dem Mahlbecher wurde auf circa 20 ml eingeeengt und nach Zugabe von 25 ml konz. Salzsäure 14 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff in 30 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und nach Überführen in einen 100 ml Rundkolben 50 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Während der wässrigen Aufarbeitung wurden bräunliche Überstände bei 10 minütiger Zentrifugation bei 13000 rpm erhalten. Mittels Raman Spektroskopie wurde festgestellt, dass diese einen hohen Anteil an sp<sup>2</sup>-Kohlenstoff enthielten. Desalb wurde die Luftoxidation wiederholt. Die vereinten Überstände wurde durch Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure destabilisiert, abzentrifugiert, einmal mit konz. Schwefelsäure gewaschen und anschließend in 40.0 ml konz. Schwefelsäure dispergiert. Nach Zugabe von 4.00 ml konz. Salpetersäure wurde die Mischung 62 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und zehnmal mit Wasser pH-neutral gewaschen (30 min Zentrifugation, 52000 rpm). Die Probe wurde dreimal mit Aceton gewaschen, der Diamant anschließend in Aceton dispergiert, in eine Porzellanschale überführt und bei 80 °C 3 d getrocknet. Anschließend wurde der Diamant nach AV3 luftoxidiert. Die Temperatur wurde betrug hierfür 550 °C für 150 min und 570 °C für weitere 80 min. Im Anschluss wurde der Diamant weitere 8 h nach AV1 gemahlen. Zur Aufreinigung wurde die Suspension auf circa 20 ml eingeeengt, 20 ml konz. HCl zugegeben und die Mischung 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert, in einen 100 ml Rundkolben überführt und die Mischung nach Zugabe von 2 ml konz. Salpetersäure 10 h bei 180 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Vor dem Trocknen wurde das Kolloid fünfmal mit Aceton und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in eine Porzellanschale überführt und über Nacht bei 70 °C getrocknet. Die Luftoxidation erfolgte

nach AV3 für 2.5 h bei 550 °C. Im Anschluss wurde der Diamant in stark verdünnte Ammoniaklösung (pH = 8) suspendiert und mit Ultraschall (Ultraschallhorn, output = 1.5) für 1 h redispergiert.

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 94.4 nm, 50% ≤ 271 nm, 90% ≤ 747 nm.

**Zetapotential**: -63.6 mV (pH = 6.5).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1306 (w, v(Diamant)), 1187(s), 466 (s).

### 6.6.2.3 Darstellung von Bor-dotierten Diamantpartikeln 59

260 mg des Bor-dotierten Diamantfilms **56** wurden mit 120 Mahlkörpern (gehärteter Stahl, d = 3 mm) in einem 10 ml Mahlbecher in Isopropanol nach AV1 vermahlen. Die Mahldauer betrug 8 h. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 20 ml eingeengt, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und 5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und in einen 100 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 2 ml konz. Salpetersäure zugetropft und die Mischung 3 d bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Der Diamant wurde in 25 ml 25%ige, wässrige TMAH Lösung dispergiert und 10 h bei 100 °C Badtemperatur gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach fünfmaligem Waschen mit Isopropanol wurde der gemahlene Diamant in 4 ml Isopropanol dispergiert und 8 h nach AV1 gemahlen. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 20 ml eingeengt, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und 10 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der Diamant in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und in einen 100 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 2 ml konz. Salpetersäure zugetropft und die Mischung 15 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Diamant abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit Aceton und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, der Diamant in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dispergiert und in einer Porzellanschale 10 h bei 80 °C getrocknet. Der Diamant wurde nach AV3 2.5 bei 500 °C luftoxidiert. Es wurde ein dunkelblaues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 160 mg

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 135 nm, 50% ≤ 634 nm, 90% ≤ 1520 nm.

**Zetapotential**: -38.5 mV (pH = 8.6).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1297 (w, v(Diamant)), 1187(s), 46s (s).

### 6.6.2.4 Darstellung von Bor-dotierten Diamantpartikeln 61

118 mg des 34 µm dicken Bor-dotierten Diamantfilms **57** wurden mit 21 Mahlkörpern (gehärteter Stahl, d = 3 mm) in einem 10 ml Mahlbecher in Isopropanol nach AV1 vermahlen. Die Mahldauer

betrug 8 h. Die Suspension nach Auswaschen des gemahlene Feststoffs aus dem Mahlbecher wurde 24 h sedimentieren gelassen, das Lösemittel abpipettiert, 15 ml konz. Salzsäure zugegeben und die Mischung 10 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert, in einen 100 ml Rundkolben überführt und 2 ml konz. Salpetersäure zugegeben. Die Mischung wurde 14 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Diamant abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Nach fünfmaligem Waschen mit Isopropanol wurde der Diamant in circa 3 ml Isopropanol dispergiert und nochmals nach AV1 für 8 h vermahlen. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Ultraschall mit Isopropanol aus dem Mahlbecher gespült, auf ein Volumen von circa 20 ml eingeeengt, mit 20 ml konz. Salzsäure versetzt und 10 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der Diamant in 20 ml konz. Schwefelsäure dispergiert und in einen 100 ml Rundkolben überführt. Dort wurden 2 ml konz. Salpetersäure zugetropft und die Mischung 15 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Diamant abzentrifugiert und mit Wasser pH-neutral gewaschen. Da mittels Raman Spektroskopie Silizium in der Probe detektiert wurde, wurde der Feststoff abzentrifugiert, in insgesamt 25 ml 25%ige wässrige TMAH Lösung dispergiert und in einem 100 ml Teflonkolben und 10 h bei einer Ölbadtemperatur von 100 °C 10 h gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der Feststoff abzentrifugiert, mit Wasser bis pH = 7 gewaschen. Anschließend wurde fünfmal mit Aceton und dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, der Diamant in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dispergiert und in einer Porzellanschale 10 h bei 80 °C getrocknet. Der Diamant wurde nach AV3 2.5 bei 500 °C luftoxidiert. Es wurde ein dunkelblaues Pulver erhalten

**Rückgewinnung:** 69.0 mg

**Partikelgrößen** (H<sub>2</sub>O): 10% ≤ 94.3 nm, 50% ≤ 298 nm, 90% ≤ 979 nm.

**Zetapotential:** -38.3 mV (pH = 8.1).

**Raman** ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ): 1317 (w, v(Diamant)), 1195(s), 464 (s).

---

## 7 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
abs.	absolutiert
AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
Ar	Aryl-
arb. u.	arbitrary units (willkürliche Einheiten)
arom.	aromatisch
Äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
br(.)	breit
CNT	carbon nano tube (Kohlenstoffnanoröhre)
COSY	correlated spectroscopy
DIPEA	Diisopropylethylamin
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRIFTS	diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy (diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie)
EA	Elementaranalyse
et al.	et alii
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
exc.	excitation (Anregung)
Fig.	Figure (Abbildung)
FT-IR	Fourier-transformierte Infrarotspektroskopie
gem.	gemessen
ges.	gesättigt

---

HRTEM	high resolution transmission electron microscopy (hochauflösende Transmissions- elektronenmikroskopie)
m	medium
NV	nitrogen vacancy (Stickstoff-Fehlstelle)
NPL	Nullphononenlinie
PL	Photolumineszenz
RT	Raumtemperatur
s	strong
SEM	scanning electron microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
EELS	electron energy loss spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
Sdp	Siedepunkt
Smp	Schmelzpunkt
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TEM	transmission electron microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TNT	1,3,5-Trinitrotoluol
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOC	total organic carbon (gesamter organischer Kohlenstoff)
w	weak

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *Engineering and science* **1960**, *23*, 22-36.
- [2] M. Y. Vardi, *Commun. ACM* **2014**, *57*, 5-5.
- [3] H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2133-2148.
- [4] K. S. Soppimath, T. M. Aminabhavi, A. R. Kulkarni, W. E. Rudzinski, *J. Controlled Release* **2001**, *70*, 1-20.
- [5] S. R. Abulateefeh, S. G. Spain, K. J. Thurecht, J. W. Aylott, W. C. Chan, M. C. Garnett, C. Alexander, *Biomater. Sci.* **2013**, *1*, 434-442.
- [6] E. M. Merisko-Liversidge, G. G. Liversidge, *Toxicol. Pathol.* **2008**, *36*, 43-48.
- [7] 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*, 73ra21-73ra21.
- [8] D. Zhou, Z. Ji, X. Jiang, D. R. Dunphy, J. Brinker, A. A. Keller, *PLoS One* **2013**, *8*, e81239.
- [9] T. Graham, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, *151*, 183-224.
- [10] J. S. Bradley, in *Clusters and Colloids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2007**, S. 459-544.
- [11] S. G. Mokrushin, *Nature* **1962**, *195*, 861-861.
- [12] H. Siedentopf, R. Zsigmondy, *Ann. Phys.* **1902**, *315*, 1-39.
- [13] P. P. v. Weimarn, *Kolloidchem. Beih.* **1923**, *18*, 165-196.
- [14] P. P. v. Weimarn, *Kolloid Z.* **1907**, *2*, 76-83.
- [15] W. Ostwald, *Colloid Polym. Sci.* **1907**, *1*, 331-341.
- [16] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577-638.
- [17] E. Ühlein, in *Konzepte der Kolloidchemie*, 1. Aufl., Springer, **1975**, S. 105-115.
- [18] I. Capek, *Nanocomposite structures and dispersions*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2006**.
- [19] W. B. Russel, D. A. Saville, W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [20] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, 1. Aufl., Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
- [21] M. Gouy, *J. Phys. Theor. Appl.* **1910**, *9*, 457-468.
- [22] D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **1913**, *25*, 475-481.
- [23] R. H. Müller, G. E. Hildebrand, R. Nitzsche, B.-R. Paulke, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, 1. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1996**.
- [24] O. Stern, *Z. Elektrochem* **1924**, *30*, 508-516.
- [25] J. Stauff, *Kolloidchemie*, 1. Aufl., Springer Berlin-Göttingen-Heidelberg, **1960**.
- [26] J. K. G. Dhont, S. Wiegand, S. Duhr, D. Braun, *Langmuir* **2007**, *23*, 1674-1683.
- [27] J.-B. M. Titze, *Dissertation*, Technische Universität München **2012**.



- [28] E. S. Machlin, S. H. Whang, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 1421-1424.
- [29] A. Schierz, H. Zänker, *Environ. Pollut.* **2009**, *157*, 1088-1094.
- [30] R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, L. M. Bharadwaj, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *328*, 421-428.
- [31] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.
- [32] G. Frens, *Nature* **1972**, 20-22.
- [33] J. Zhou, J. Ralston, R. Sedev, D. A. Beattie, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *331*, 251-262.
- [34] W. Zhao, J. C. F. Lam, W. Chiuman, M. A. Brook, Y. Li, *Small* **2008**, *4*, 810-816.
- [35] S. Nuß, H. Böttcher, H. Wurm, M. L. Hallensleben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4016-4018.
- [36] J. Gao, X. Huang, H. Liu, F. Zan, J. Ren, *Langmuir* **2012**, *28*, 4464-4471.
- [37] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733-740.
- [38] R. Yamada, K. Uosaki, *Langmuir* **1998**, *14*, 855-861.
- [39] S. Xu, S. J. N. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu, G. Kane Jennings, T.-H. Yong, P. E. Laibinis, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5002-5012.
- [40] F. Schreiber, A. Eberhardt, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, G. Scoles, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1998**, *57*, 12476-12481.
- [41] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- [42] F. Tielens, E. Santos, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9444-9452.
- [43] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805-1834.
- [44] J. E. Matthiesen, D. Jose, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9376-9379.
- [45] P. G. Lustemberg, M. L. Martiarena, A. E. Martínez, H. F. Busnengo, *Langmuir* **2008**, *24*, 3274-3279.
- [46] I. I. Rzeźnicka, J. Lee, P. Maksymovych, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15992-15996.
- [47] K. V. Gothelf, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *494*, 147-150.
- [48] Y. Zhao, W. Pérez-Segarra, Q. Shi, A. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7328-7329.
- [49] A.-S. Duwez, P. Guillet, C. Colard, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2729-2731.
- [50] L. L. Rouhana, M. D. Moussallem, J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16080-16091.
- [51] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1998**, *14*, 1103-1107.
- [52] B. Hagenhoff, A. Benninghoven, J. Spinke, M. Liley, W. Knoll, *Langmuir* **1993**, *9*, 1622-1624.
- [53] M. W. J. Beulen, B.-H. Huisman, P. A. van der Heijden, F. C. J. M. van Veggel, M. G. Simons, E. M. E. F. Biemond, P. J. de Lange, D. N. Reinhoudt, *Langmuir* **1996**, *12*, 6170-6172.

- [54] C.-J. Zhong, M. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11616-11617.
- [55] M. del Carmen Gimenez-Lopez, M. T. Räisänen, T. W. Chamberlain, U. Weber, M. Lebedeva, G. A. Rance, G. A. D. Briggs, D. Pettifor, V. Burlakov, M. Buck, A. N. Khlobystov, *Langmuir* **2011**, *27*, 10977-10985.
- [56] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787-792.
- [57] S. Liu, Y.-J. Lu, M. Kappes, J. Ibers, *Science* **1991**, *254*, 408-410.
- [58] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*, 1. Aufl., Springer-Verlag, **2007**.
- [59] A. Hirsch, in *Fullerenes and Related Structures*, Springer Berlin Heidelberg, **1999**, S. 1-65.
- [60] A. Rodríguez-Fortea, S. Irle, J. M. Poblet, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 350-367.
- [61] H. Imahori, T. Azuma, S. Ozawa, H. Yamada, A. Ajavakom, H. Norieda, Y. Sakata, K. Ushida, *Chem. Commun.* **1999**, 557-558.
- [62] D. Hirayama, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, T. Hasobe, H. Yamada, H. Imahori, S. Fukuzumi, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 532-533.
- [63] P. K. Sudeep, B. I. Ipe, K. G. Thomas, M. V. George, S. Barazzouk, S. Hotchandani, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 29-35.
- [64] P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, V. Enkelmann, G. Frank, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 854-856.
- [65] X. Camps, A. Hirsch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1595-1596.
- [66] M. Fibbioli, K. Bandyopadhyay, S.-G. Liu, L. Echegoyen, O. Enger, F. Diederich, D. Gingery, P. Bühlmann, H. Persson, U. W. Suter, E. Pretsch, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1721-1729.
- [67] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722-8723.
- [68] M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 834-840.
- [69] Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi, Z. Gu, *Langmuir* **2000**, *16*, 3569-3573.
- [70] J. J. Gooding, R. Wibowo, Liu, W. Yang, D. Losic, S. Orbons, F. J. Mearns, J. G. Shapter, D. B. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9006-9007.
- [71] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.
- [72] M. Hartmann, P. Betz, Y. Sun, S. N. Gorb, T. K. Lindhorst, A. Krueger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6485-6492.
- [73] T. Nakamura, T. Ohana, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn* **2013**, *38*, 415-418.
- [74] N. B. Manson, J. P. Harrison, M. J. Sellars, *Physical Review B* **2006**, *74*, 104303.
- [75] Z. Huang, W.-D. Li, C. Santori, V. M. Acosta, A. Faraon, T. Ishikawa, W. Wu, D. Winston, R. S. Williams, R. G. Beausoleil, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 081906.

- [76] X. Zhu, S. Saito, A. Kemp, K. Kakuyanagi, S.-i. Karimoto, H. Nakano, W. J. Munro, Y. Tokura, M. S. Everitt, K. Nemoto, M. Kasu, N. Mizuochi, K. Semba, *Nature* **2011**, *478*, 221-224.
- [77] M. Barth, S. Schietinger, T. Schröder, T. Aichele, O. Benson, *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1628-1634.
- [78] B. Naydenov, V. Richter, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, G. Balasubramanian, J. Achard, F. Jelezko, J. Wrachtrup, R. Kalish, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 163108.
- [79] J. Meijer, S. Pezzagna, T. Vogel, B. Burchard, H. H. Bukow, I. W. Rangelow, Y. Sarov, H. Wiggers, I. Plümel, F. Jelezko, J. Wrachtrup, F. Schmidt-Kaler, W. Schnitzler, K. Singer, *Applied Physics A* **2008**, *91*, 567-571.
- [80] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J. L. O'Brien, *Nature* **2010**, *464*, 45-53.
- [81] A. Steane, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, *61*, 117.
- [82] D. P. DiVincenzo, *Fortschr. Phys.* **2000**, *48*, 771-783.
- [83] L. Diederich, O. M. Küttel, P. Aebi, L. Schlapbach, *Surf. Sci.* **1998**, *418*, 219-239.
- [84] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, *Nature* **2004**, *428*, 542-545.
- [85] Y. Takano, *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 253201.
- [86] Y. Takano, T. Takenouchi, S. Ishii, S. Ueda, T. Okutsu, I. Sakaguchi, H. Umezawa, H. Kawarada, M. Tachiki, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 911-914.
- [87] H. Okazaki, T. Wakita, T. Muro, T. Nakamura, Y. Muraoka, T. Yokoya, S.-i. Kurihara, H. Kawarada, T. Oguchi, Y. Takano, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 052601.
- [88] S. Waldvogel, S. Mentizi, A. Kirste, in *Radicals in Synthesis III*, Springer Berlin Heidelberg, **2012**, S. 1-31.
- [89] J. Kawakita, Y. Hashimoto Shinoda, Y. Sakamoto, *Electrochemistry* **2015**, *83*, 342-344.
- [90] A. Kirste, G. Schnakenburg, F. Stecker, A. Fischer, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 971-975.
- [91] J. T. Matsushima, V. C. Fernandes, A. B. Couto, M. R. Baldan, N. G. Ferreira, *International Journal of Electrochemistry* **2012**, *2012*, 10.
- [92] A. J. Saterlay, J. S. Foord, R. G. Compton, *Analyst* **1999**, *124*, 1791-1796.
- [93] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **1955**, *176*, 51-55.
- [94] U. Schwarz, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, *34*, 212-222.
- [95] R. Abbaschian, H. Zhu, C. Clarke, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 1916-1919.
- [96] H. Kanda, in *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, **2010**, S. 407-432.
- [97] P. S. DeCarli, J. C. Jamieson, *Science* **1961**, *133*, 1821-1822.
- [98] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3131-3133.

- [99] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *27*, 227-356.
- [100] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Y. Vul', E. Ōsawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722-1730.
- [101] O. Williams, *Nanodiamonds* Aufl., Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [102] I. I. Vlasov, O. Shenderova, S. Turner, O. I. Lebedev, A. A. Basov, I. Sildos, M. Rähn, A. A. Shiryayev, G. Van Tendeloo, *Small* **2010**, *6*, 687-694.
- [103] P. W. May, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2000**, *358*, 473-495.
- [104] J. E. Butler, R. L. Woodin, L. M. Brown, P. Fallon, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1993**, *342*, 209-224.
- [105] R. C. Mendes de Barros, E. J. Corat, N. G. Ferreira, T. M. de Souza, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite, K. Iha, *Diamond Relat. Mater.* **1996**, *5*, 1323-1332.
- [106] A. P. Malshe, R. A. Beera, A. A. Khanolkar, W. D. Brown, H. A. Naseem, *Diamond Relat. Mater.* **1997**, *6*, 430-434.
- [107] D. G. Goodwin, *J. Appl. Phys.* **1993**, *74*, 6888-6894.
- [108] Y. Haitao, Q. S. Chang, H. Peter, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, L148.
- [109] O. Auciello, A. V. Sumant, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 699-718.
- [110] J. Lian, S.-W. Lee, L. Valdevit, M. I. Baskes, J. R. Greer, *Scr. Mater.* **2013**, *68*, 261-264.
- [111] M. Sternberg, P. Zapol, L. A. Curtiss, *Physical Review B* **2003**, *68*, 205330.
- [112] E. Gheeraert, P. Gonon, A. Deneuve, L. Abello, G. Lucazeau, *Diamond Relat. Mater.* **1993**, *2*, 742-745.
- [113] K. Hiromitsu, M. Toshiharu, Y. Satoshi, O. Hideyo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 6189.
- [114] S. Ferro, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2843-2855.
- [115] S. Heyer, W. Janssen, S. Turner, Y.-G. Lu, W. S. Yeap, J. Verbeeck, K. Haenen, A. Krueger, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5757-5764.
- [116] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, W. Fann, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 727-732.
- [117] M. E. Trusheim, L. Li, A. Laraoui, E. H. Chen, H. Bakhru, T. Schröder, O. Gaathon, C. A. Meriles, D. Englund, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 32-36.
- [118] H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839-3842.
- [119] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.
- [120] H. Hakkinen, *Nat Chem* **2012**, *4*, 443-455.
- [121] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, A. P. Alivisatos, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 361-366.
- [122] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Kruger, E. Osawa, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1201-+.

- [123] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *64*, 075414.
- [124] E. Neu, C. Arend, E. Gross, F. Guldner, C. Hepp, D. Steinmetz, E. Zscherpel, S. Ghodbane, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, Y. Liang, A. Krueger, C. Becher, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 243107.
- [125] N. Gibson, O. Shenderova, T. J. M. Luo, S. Moseenkov, V. Bondar, A. Puzyr, K. Purto, Z. Fitzgerald, D. W. Brenner, *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 620-626.
- [126] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288-2296.
- [127] M. D. Conner, V. Janout, I. Kudelka, P. Dedek, J. Zhu, S. L. Regen, *Langmuir* **1993**, *9*, 2389-2397.
- [128] S. Zhou, G. Garnweitner, M. Niederberger, M. Antonietti, *Langmuir* **2007**, *23*, 9178-9187.
- [129] J. R. Piascik, E. J. Swift, J. Y. Thompson, S. Grego, B. R. Stoner, *Dental Materials* **2009**, *25*, 1116-1121.
- [130] 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.
- [131] C. Bradac, T. Gaebel, C. I. Pakes, J. M. Say, A. V. Zvyagin, J. R. Rabeau, *Small* **2013**, *9*, 132-139.
- [132] B. R. Smith, D. Gruber, T. Plakhotnik, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 314-318.
- [133] T. Ando, K. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 3635-3640.
- [134] V. Petráková, A. Taylor, I. Kratochvílová, F. Fendrych, J. Vacík, J. Kučka, J. Štursa, P. Cígler, M. Ledvina, A. Fišerová, P. Kneppo, M. Nesládek, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 812-819.
- [135] V. Petrakova, M. Ledvina, M. Nesladek, in *Optical Engineering of Diamond*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**, S. 209-238.
- [136] J. W. Steeds, S. Kohn, *Diamond Relat. Mater.* **2014**, *50*, 110-122.
- [137] B. Campbell, A. Mainwood, *physica status solidi (a)* **2000**, *181*, 99-107.
- [138] V. Petráková, A. Taylor, I. Kratochvílová, F. Fendrych, J. Vacík, J. Kučka, J. Štursa, P. Cigler, M. Ledvina, A. Fišerová, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 812-819.
- [139] 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, *Physical Review B* **2010**, *82*, 115449.
- [140] G. E. Harlow, *The Nature of Diamonds*, 1. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, **1998**.
- [141] T. Gaebel, C. Bradac, J. Chen, J. M. Say, L. Brown, P. Hemmer, J. R. Rabeau, *Diamond Relat. Mater.* **2012**, *21*, 28-32.
- [142] M. Tsigkourakos, T. Hantschel, K. Arstila, W. Vandervorst, *Diamond Relat. Mater.* **2013**, *35*, 14-18.
- [143] F. Pruvost, A. Deneuve, *Diamond Relat. Mater.* **2001**, *10*, 531-535.

- [144] P. Szirmai, T. Pichler, O. A. Williams, S. Mandal, C. Bäuerle, F. Simon, *physica status solidi (b)* **2012**, *249*, 2656-2659.
- [145] E. Bourgeois, E. Bustarret, P. Achatz, F. Omnès, X. Blase, *Physical Review B* **2006**, *74*, 094509.
- [146] D. Lang, A. Krueger, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 101-104.
- [147] P. Betz, A. Krueger, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 2578-2584.
- [148] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Synfacts* **2011**, *2011*, 0265-0265.
- [149] 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.
- [150] W. S. Yeap, S. Chen, K. P. Loh, *Langmuir* **2009**, *25*, 185-191.
- [151] B. D. Assresahegn, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* **2015**, *92*, 362-381.
- [152] M. Toupin, D. Bélanger, *Langmuir* **2008**, *24*, 1910-1917.
- [153] I. M. D. Höhle, J. Kehrle, T. Helbich, Z. Yang, J. G. C. Veinot, B. Rieger, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 4212-4216.
- [154] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.
- [155] M. R. Das, M. Wang, S. Szunerits, L. Gengembre, R. Boukherroub, *Chem. Commun.* **2009**, 2753-2755.
- [156] A. Barras, S. Szunerits, L. Marcon, N. Monfilliette-Dupont, R. Boukherroub, *Langmuir* **2010**, *26*, 13168-13172.
- [157] T. Meinhardt, D. Lang, H. Dill, A. Krueger, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 494-500.
- [158] W. S. Yeap, M. S. Murib, W. Cuypers, X. Liu, B. van Grinsven, M. Ameloot, M. Fahlman, P. Wagner, W. Maes, K. Haenen, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1145-1154.
- [159] M. Khanal, V. Turcheniuk, A. Barras, E. Rosay, O. Bande, A. Siriwardena, V. Zaitsev, G.-H. Pan, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Langmuir* **2015**, *31*, 3926-3933.
- [160] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14518-14524.
- [161] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7257-7263.
- [162] C. Mangeney, Z. Qin, S. A. Dahoumane, A. Adenier, F. Herbst, J.-P. Boudou, J. Pinson, M. M. Chehimi, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1881-1887.
- [163] D. Wang, Y. Tong, Y. Li, Z. Tian, R. Cao, B. Yang, *Diamond Relat. Mater.* **2013**, *36*, 26-34.
- [164] N. S. Cho, M. S. Park, Y. H. Kim, Y.-A. Yu, H. J. Kwon, Y.-J. Kim, *Heterocycles* **2006**, *68*, 811-819.
- [165] A. H. Ma'Radzi, S. Sugihara, S. Miura, N. Konegawa, Y. Maeda, *Polymer* **2014**, *55*, 1920-1930.
- [166] J. Andersen, U. Madsen, F. Björkling, X. Liang, *Synlett* **2005**, *2005*, 2209-2213.
- [167] D. Evrard, F. Lambert, C. Policar, V. Balland, B. Limoges, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9286-9291.
- [168] D. R. Boyd, N. D. Sharma, A. W. T. King, S. D. Shepherd, C. C. R. Allen, R. A. Holt, H. R. Luckarift, H. Dalton, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 554-561.

- [169] T. Matrab, J. Chancolon, M. M. L'hermite, J.-N. Rouzaud, G. Deniau, J.-P. Boudou, M. M. Chehimi, M. Delamar, *Colloids Surf., A* **2006**, *287*, 217-221.
- [170] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**, S. 29-44.
- [171] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, **1991**, S. 45-60.
- [172] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, *2004*, 155-160.
- [173] T. L. Gilchrist, J. E. Wood, *Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 9-15.
- [174] S. A. Dahoumane, M. N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M. M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir* **2009**, *25*, 9633-9638.
- [175] J. Opitz, M. Mkandawire, M. Sorge, N. Rose, M. Rudolph, P. Krueger, I. Hannstein, V. A. Lapina, D. Appelhans, W. Pompe, J. Schreiber, G. Roedel, *Vol. 7759*, **2010**, pp. 775914-775914-775918.
- [176] F. L. Zhao, Z. Gong, S. D. Liang, N. S. Xu, S. Z. Deng, J. Chen, H. Z. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 914-916.
- [177] B. Jean-Paul, A. C. Patrick, J. Fedor, W. Joerg, A. Pascal, S. Mohamed, B. Gopalakrishnan, R. Rolf, T. Alain, G. Eric, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 235602.
- [178] O. Shenderova, S. Hens, G. McGuire, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 260-267.
- [179] A. Krueger, J. Stegk, Y. Liang, L. Lu, G. Jarre, *Langmuir* **2008**, *24*, 4200-4204.
- [180] S. Ida, T. Tsubota, M. Nagata, Y. Matsumoto, M. Uehara, J. Hojo, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan* **2003**, *54*, 764-768.
- [181] N. Tanaka, T. Tamai, H. Mukaiyama, A. Hirabayashi, H. Muranaka, S. Akahane, H. Miyata, M. Akahane, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 1436-1445.
- [182] M. Kizil, E. I. Yilmaz, *Turk. J. Chem.* **2003**, *27*, 539-544.
- [183] S. Das, D. Pati, N. Tiwari, A. Nisal, S. Sen Gupta, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 3695-3702.
- [184] R. Kreher, U. Bergmann, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1976**, *31b*, 222-226.
- [185] T. Meinhardt, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2011**.
- [186] S. Binauld, C. J. Hawker, E. Fleury, E. Drockenmuller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6654-6658.
- [187] S. P. Amaral, M. Fernandez-Villamarin, J. Correa, R. Riguera, E. Fernandez-Megia, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4522-4525.