

Funktionalisierte Nanodiamanten

Diels-Alder-Reaktion auf Nanodiamantpartikeln



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

vorgelegt von
Gerald Jarre

aus Ludwigshafen

Würzburg 2011

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 Dezember 2006 bis September 2008 am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel und von Oktober 2008 bis Januar 2011 Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Dissertation wurden bereits in den folgenden Publikationen veröffentlicht:

- [A] Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krueger, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 23-30.
- [B] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.

Mein besonderer Dank gilt

Frau. Prof. Dr. Anke Krüger

für die Vergabe des interessanten Themas, die intensive Betreuung und Förderung und das mit vielen Anregungen und Diskussionen verbundene Interesse an dieser Arbeit.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein Dank gilt dabei:

Herrn Dr. Matthias Grüne und *Frau Elfriede Ruckdeschel* für die Aufnahme der NMR Spektren, *Herrn Michael Ramold*, für sämtliche Sonderanfertigungen und *Herrn Markus Braun*, für die gut gelaunte und jederzeit bereitwillige Unterstützung bei technischen Problemen.

Allen Angestellten des Instituts für Organische Chemie: *Herrn Dr. Christian Stadler*, *Herrn Dr. Alfons Ledermann*, *Frau Petra Leckert*, *Frau Anette Krug*, *Herrn Matthias Fromm* und *Herrn Dipl.-Ing. Brunner*.

Frau Liselotte Michels für die Elementaranalysen.

Dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Herges, insbesondere *Frau Meinschmidt*, *Dr. Thorsten Winkler* und *Dr. Jens Waler*, der durch die Kaffepausen für die nötige Ablenkung sorgte.

Beim technischen Personal des Otto-Diels-Instituts für organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: *Marion Höftmann*, *Holger Franzen*, *Gitta Kohlmeyer-Yilmaz*, *Rolf Schmied*, *Ulrike Drieling* und *Dirk Meyer*.

Frau *Inke Jeß* vom anorganischen Institut der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel für die Durchführung der TGA-Messungen.

Dem „alten“ Arbeitskreis *Thomas Meinhardt* und *Yuejiang Liang* für die vielen lustigen Gespräche, die nötige Ablenkung von der Chemie, die Besuche bei der Stamm-Cafeteria und die getrunkenen Hefeweizen.

Natürlich darf der „neue“ Arbeitskreis nicht fehlen, der uns hier in Würzburg offen und herzlich willkommen geheißen hat: *Yvonne Kirchwehm* als dem guten

Geist der Arbeitsgruppe, *Daniel Lang*, der mit seiner guten Laune ansteckend auf andere wirkt, *Patrick Betz*, der für jeden Quatsch zu haben ist.

Der Rest soll hier ebenfalls namentlich genannt werden: *Thilo Waag*, *Peter Buschmann*, *Johannes Auerswald*, *Sigrid Paravac* und auch mein Praktikant *Steffen Heyer*, der mich während seines Praktikums hervorragend unterstützte.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern *Ursula und Dr. Wolfgang Jarre*, die mich immer unterstützt haben, nie an mir zweifelten und mir das Anfertigen dieser Arbeit ermöglichten.

Zum Schluss soll auf jedenfall noch meine *Frau Claudia* erwähnt werden, die durch das zurückstellen ihrer eigenen Träume mir meinen Weg ermöglichte.

Inhalts- und Abkürzungsverzeichnis

1. Einleitung	- 1 -
<i>1.1. Der Diamant – von Groß nach Klein</i>	- 1 -
1.1.1. Erzeugung von synthetischen Diamanten.....	- 2 -
1.1.2. Struktur und Eigenschaften von Nanodiamanten.....	- 7 -
<i>1.2. Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln</i>	- 10 -
1.2.1. Homogenisierung der Diamantoberfläche.....	- 10 -
1.2.2. Weiterfunktionalisierung der homogenen Diamantoberfläche.....	- 12 -
<i>1.3. Anwendungen von Nanodiamanten</i>	- 19 -
2. Aufgabenstellung	- 22 -
3. Hauptteil	- 24 -
<i>3.1. Thermische Behandlung - Erzeugung ausgedehnter graphenartiger Bereiche</i>	- 24 -
<i>3.2. Zugang zu funktionalisierten Nanodiamanten: Die Diels-Alder-Reaktion</i>	- 31 -
3.2.1. Verwendung von Anthracen und Cyclopentadien als Testdiene.....	- 32 -
<i>3.3. Die σ-Chinodimethane als effektive Diene</i>	- 36 -
3.3.1. Wahl der Vorstufe.....	- 44 -
3.3.2. Cycloaddition mit anschließender Funktionalisierung.....	- 44 -
3.3.3. Vorfunktionalisierte σ -Chinodimethane.....	- 73 -
3.3.4. Heterozyklische σ -Chinodimethane.....	- 81 -
3.3.5. Verwendung einer alternativen Vorläuferverbindung.....	- 89 -
<i>3.4. Quantitativer nasschemischer Aminnachweis für Nanodiamanten</i>	- 96 -
3.4.1. Kalibriergerade und Reaktionsverlauf.....	- 98 -
3.4.2. Bestimmung der Aminkonzentration in Diamantproben.....	- 103 -
4. Zusammenfassung und Ausblick	- 106 -
5. Summary	- 113 -
6. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte	- 120 -
<i>6.1. Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln</i>	- 120 -
<i>6.2. Chemikalien</i>	- 120 -

6.3. Reinigung der Nanodiamanten nach erfolgter Umsetzung	- 120 -
6.4. Geräte.....	- 121 -
7. Vorschriften Diamantreaktion	- 124 -
7.1. Thermische Behandlung.....	- 124 -
7.2. Verwendung klassischer Diene.....	- 129 -
7.3. Verwendung von <i>o</i> -Chinodimethan	- 131 -
7.3.2. Vorfunktionalisierte <i>o</i> -Chinodimethane	- 146 -
7.3.3. Heterocyclische <i>o</i> -Chinodimethane	- 153 -
7.4. Silanisierung von Detonationsdiamant.....	- 162 -
8. Synthese der organischen Vorstufen.....	- 164 -
8.1. Darstellung von 3,4-Bis(brommethyl)benzoesäure	- 164 -
8.2. Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-dicyanopyrazin	- 165 -
8.3. Darstellung von 2,4-Bis(methylsulfonyl)-5,6-dihydro-cyclobuta-[d]-pyrimidin	- 165 -
8.4. Einfache Boc-Schützung von 1,8-Diaminooctan	- 166 -
8.5. Darstellung des Biotinsäurechlorids.....	- 167 -
9. Literaturverzeichnis	- 168 -

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	arbitrary unit (willkürliche Einheit)
abs.	absolutiert
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	attenuated total reflection (Abgeschwächte Totalreflexion)
BASD	beads-assisted sonic disintegration
CVD	chemical vapor deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
d	Tag
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DLS	dynamischen Lichtstreuung
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DYDA	Diketohydrindylidendiketohydrindamin
E. coli	Escherichia coli
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EEDQ	<i>N</i> -Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydroquinolin
Fmoc	Fluorenylmethoxycarbonyl
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektrometer
Gw%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HPHT	high pressure high temperature (Hochdruck Hochtemperatur)
i. Vak.	im Vakuum
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
min	Minute
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid

NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
NV	nitrogen-vacancy
PBS	Phosphate Buffered Saline (phosphatgepufferte Salzlösung)
Schmp.	Schmelzpunkt
SYP	Handelsname des verwendeten HTHP-Diamant
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	Trifluoressigsäure
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TGA-MS	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometer
THF	Tetrahydrofuran
TNT	2-Methyl-1,3,5-trinitrobenzol (2,4,6-Trinitrotoluol)
TPD	Temperatur-programmierten Desorption
UV	Ultraviolettstrahlung
wt	weight
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer

1. Einleitung

1.1. Der Diamant – von Groß nach Klein

Der Diamant übt schon seit sehr langer Zeit große Faszination auf die Menschheit aus. Durch den richtigen Schliff erhält er eine unverwechselbare Brillanz und schmückt sowohl Hals, Hand als auch Ohren vieler Frauen. Zugleich ist der Diamant die härteste natürlich vorkommende Substanz und findet daher Anwendung u. a. bei Schneidewerkzeugen und Bohrköpfen. Die besondere Härte des Diamanten beruht auf der Bindungssituation im Diamantgitter. Jedes Kohlenstoffatom ist sp^3 -hybridisiert, tetraedrisch in einem Abstand von 154 pm von vier weiteren Kohlenstoffatomen umgeben und die Bindungsenergie beträgt 348 kJ mol^{-1} .^[1] Aus diesem Grund besitzt der Diamant ebenfalls eine hohe Inertheit. Erst durch extreme Bedingungen kommt es zu einem erwähnenswerten chemischen Angriff auf den Diamanten. Hierzu zählen die Reaktion mit Chromschwefelsäure zu Kohlendioxid, die Fluorierung der Oberfläche oberhalb von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ oder die Reaktion mit Eisen zu Eisencarbid oberhalb von $1150 \text{ }^\circ\text{C}$.^[2] Auch ist es möglich, Diamant unter Luftausschluss bei etwa $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in seine thermodynamische stabile Modifikation, das Graphit, zu überführen.^[3]

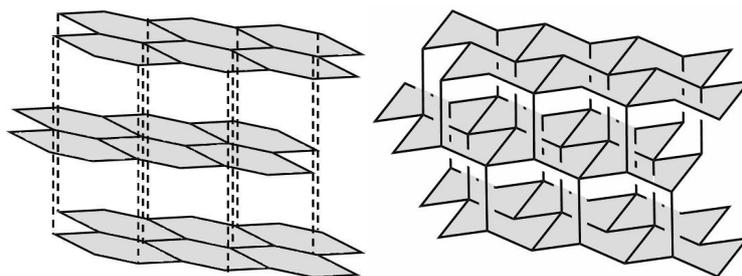


Abb. 1 Vergleich der räumlichen Struktur von Graphit (rechts) und Diamant (links).

Hierbei kommt es zu einer Umwandlung der dreidimensionalen Kristallstruktur in eine Schichtstruktur. Die einzelnen Schichten bestehen aus zweidimensional angeordneten regelmäßigen Sechsecken, wobei die Kohlenstoffatome jetzt sp^2 -hybridisiert sind. Hierdurch entsteht ein π -Elektronensystem, das im Vergleich zur sp^3 -Struktur des Diamanten zwischen den Schichten nur für einen schwachen

Zusammenhalt sorgt. Der Abstand der Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht sinkt auf 142 nm und der Abstand der Schichten zueinander beträgt jetzt 335 nm.^[1]

Der gegenläufige Weg, die Umwandlung von Graphit zu Diamant, ist unter hohem Druck und Temperatur ebenfalls möglich.^[4] Auf diese Weise werden in einer so genannten Belt Apparatur heute industrielle Diamanten in großem Maßstab erzeugt (HTHP-Verfahren). Der benötigte Druck wird durch zwei Stempel erzeugt, z. B. aus Wolframcarbid, und die hohen Temperaturen durch eine Widerstandsheizung erreicht.^[5] Zur Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit wird eine Schicht aus Metallpulver, bevorzugt Nickel, Eisen und Cobalt, in die Kohlenstoffquelle eingebracht. Hierdurch läuft die Umwandlung bereits bei ca. 1500 °C und 6 GPa ab.^[6] Von Nachteil bei diesen Verfahren ist, dass es zum Einschluss von Metallpartikeln in den hergestellten Diamanten kommt.^[7] Auf diese Weise lassen sich mehrere Millimeter große Diamanten erzeugen.

Es ist ebenso möglich, durch dieses Verfahren Diamanten im Nanometermaßstab zu erzeugen. Hierauf wird in dem kommenden Abschnitt näher eingegangen.

1.1.1. Erzeugung von synthetischen Diamanten

Der weltweite Bedarf an Diamanten für industrielle Zwecke kann nicht mehr durch die Förderung aus natürlichen Vorkommen gedeckt werden. Hinzu kommt, dass auch in der Wissenschaft großes Interesse an Kohlenstoffmaterialien mit Diamantstruktur, wie z. B. Nanodiamanten oder Diamantfilmen, besteht. Daher war es notwendig, großtechnische Verfahren zu etablieren, die das Diamantmaterial in ausreichender Menge mit reproduzierbarer Qualität erzeugen. Bei der Herstellung von Diamantpartikeln ist es notwendig, Bedingungen zu schaffen, bei denen der Diamant die thermodynamisch stabile Modifikation darstellt. Dies ist bei hohen Temperaturen und Drücken der Fall (**Abb. 2**).

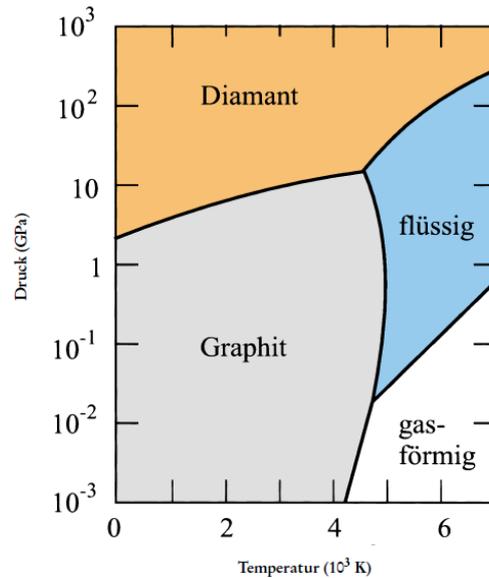


Abb. 2 Phasendiagramm des Kohlenstoffs ohne Berücksichtigung von Nanotubes und Fullerenen. Entnommen aus [8]. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Mit freundlicher Genehmigung.

Eine Möglichkeit ist das bereits erwähnte HTHP-Verfahren. Durch dieses Verfahren werden große Teile der benötigten makroskopischen Diamanten erzeugt. Durch anschließende Vermahlung ist es möglich, Diamanten im Nanomaßstab zu erhalten.^[9] Darüber hinaus kommen sowohl die Detonations- als auch die Schockwellensynthese zur Erzeugung von Nanodiamanten in Betracht.

Schockwellensynthese

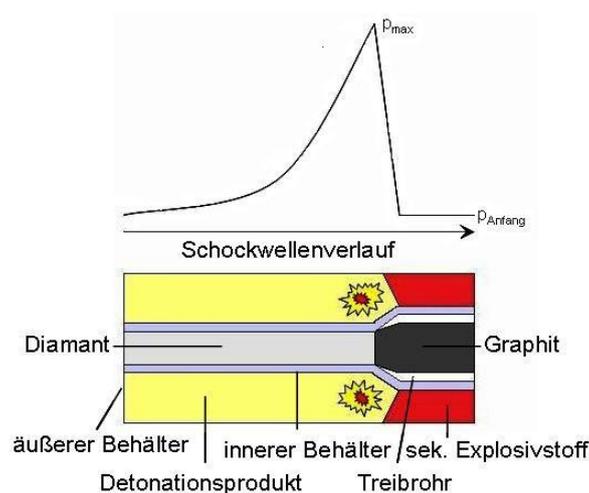


Abb. 3 Schematischer Aufbau eines Reaktors zur Erzeugung von Diamant mittels Schockwellensynthese und des Druckverlaufs der durchlaufenden Schockwelle.

Bei der Schockwellensynthese wird in einer Kapsel eingeschlossenes Kohlenstoffmaterial durch eine externe Schockwelle komprimiert.^[10] Die Schockwelle

wird häufig durch eine Detonation erzeugt, die sich durch den Explosivstoff fortbewegt (siehe **Abb. 3**) Dem verwendeten Kohlenstoffmaterial werden häufig Metallpartikel, meist Kupfer, zugesetzt. Das Metall verbessert einerseits die Wärmeübertragung während der Detonation, andererseits beschleunigt es nach dem Einwirken der Schockwelle das Abkühlen. Es wird ein bedeutend höherer Prozentsatz an Diamant durch den Zusatz von Metallpartikeln gefunden.^[11] Hieraus lassen sich zwei mögliche Funktionen des Katalysators schließen: der Katalysator begünstigt die Phasenumwandlung vom Graphit zum Diamant und er verhindert eine Regraphitisierung.

Im Reaktor sitzt zwischen Explosivstoff und der graphitenthaltenden Kapsel ein Treibrohr. Die Schockwelle pflanzt sich im Material des Treibrohrs langsamer fort als in dem umgebenden Sprengstoff. Hierdurch kommt es zu einem abgestuften Verlauf der Schockwelle. Dies führt wiederum zu einer deutlichen Druckerhöhung gegenüber einer gerade verlaufenden Schockwelle. Dieses Phänomen wurde experimentell bereits ausgiebig untersucht.^[12]

Bei der Schockwellensynthese laufen zwei Umwandlungsphasen von Graphit zu Diamant ab. Die schockinduzierte Umwandlung läuft in der Hochdruckphase ab und ist vor Erreichen des Umgebungsdrucks abgeschlossen. Die zweite Umwandlungsphase findet nach dem Passieren der Schockwelle durch die hohe Detonationstemperatur statt. Die Umwandlungsdauer ist um ein vielfaches länger als die der zu erst beschriebenen Hochdruckphase.^[10] Die durch dieses Verfahren hergestellten Partikelgröße der Diamanten liegt zwischen 10 - 20 nm. Des Weiteren handelt es sich um kubischen Diamant, der eine sphärische Form besitzt.

Detonationssynthese

Die wahrscheinlich bedeutendste Methode zur Herstellung von Nanodiamanten ist die Detonationssynthese. Hierbei wird ein Explosivstoff innerhalb eines Reaktors zur Detonation gebracht. Der Sprengstoff dient sowohl als Kohlenstoffquelle als auch als Energielieferant. Voraussetzung für den Erhalt von Detonationsruß ist der Überschuss von Sauerstoff, um nicht den gesamten Kohlenstoff in CO₂ und CO umzuwandeln. Somit muss die Detonation in einer inerten Atmosphäre

durchgeführt werden und der verwendete Explosivstoff muss eine deutlich negative Sauerstoffbilanz aufweisen, die im BOUDOUARD-Gleichgewicht^[13] begründet ist:



Bei den während der Detonation herrschenden Bedingungen verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Kohlenmonoxids und führt zu einer geringeren Bildung von Detonationsruß, da mehr Kohlenstoff in Form von Kohlenmonoxid gebunden wird. Ein solcher Sprengstoff ist 2,4,6-Trinitrotoluol (**1**). Normalerweise besitzen Sprengstoffe mit einer negativen Sauerstoffbilanz eine niedrigere Explosionswärme und somit eine schlechtere Leistung.^[14] Um die Leistung zu erhöhen, wird eine Mischung von unterschiedlichen Sprengstoffen eingesetzt. Hierbei wird ein Explosivstoff, der eine günstige Sauerstoffbilanz besitzt, mit einem mit hoher Leistung gemischt. Als gute Mischung mit hoher Ausbeute an Nanodiamant hat sich eine Mischung aus TNT **1**:Hexogen **2**/ 40:60 erwiesen.^[15]

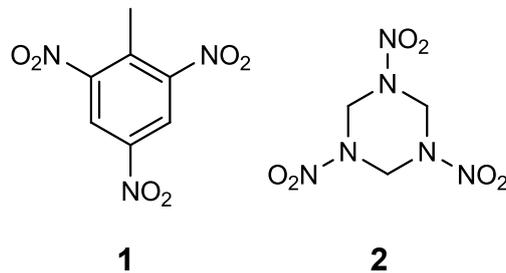


Abb. 4 TNT **1** und Hexogen **2** werden als Mischung zur Synthese von Detonationsdiamanten verwendet.

Indem Reaktor herrschen nach der Detonation kurzzeitig Temperaturen von über 3000 K und Drücke zwischen 20 und 30 GPa.^[16] Der entstehende Detonationsruß enthält bis zu 80 % Diamantpartikel.^[17] Ein weiterer wichtiger Faktor, der einen Einfluss auf die Ausbeute an Nanodiamanten hat, ist das verwendete Kühlmedium. Neben dem beschriebenen Inertgasverfahren („dry synthesis“) ist es ebenfalls möglich, die Ladung mit Wasser oder einer Eispanzerung zu umgeben („wet synthesis“).^[18] Die „wet synthesis“ führt zu einer höheren Ausbeute an entstandenem Nanodiamant im Detonationsruß. Dies wird dadurch erklärt, dass der Druck länger in einem Bereich liegt, der die Bildung von Nanodiamant begünstigt.^[19] Die so hergestellten Diamanten besitzen eine Partikelgröße von

3-5 nm^[20], sind aber von sp²-hybridisiertem Kohlenstoff umgeben und mit metallischen Partikeln aus dem Reaktor verunreinigt.^[21] Durch magnetische Separation können größere magnetische Metallpartikel abgetrennt werden. Durch die Verwendung von oxidierenden Säuren, wie z. B. Perchlorsäure, können die restlichen Metallpartikel, amorpher Kohlenstoff und Graphit fast vollständig entfernt werden.^{[22],[15]} Die erhaltenen Diamantpartikel sind stark agglomeriert und die Agglomerate lassen sich durch Mahlverfahren, wie z. B. Beads-Milling^[23] oder das BASD-Verfahren^[24], in ihre Primärpartikel aufbrechen.

Bei den hier vorgestellten Verfahren handelt es sich um großtechnische Verfahren zur Herstellung von Nanodiamanten. Neben diesen existieren noch Methoden zur Darstellung im Labormaßstab.

Hierzu gehört u. a. die substratfreie mikrowellen-induzierte-Plasma-CVD (Chemical Vapor Deposition), die sich vom CVD-Verfahren zur Erzeugung von Diamantfilmen ableitet.^[25] Durch den Verzicht auf ein Substrat werden die gebildeten Diamantpartikel mit dem Gasstrom mitgetragen und schlagen sich an den kühlen Teilen des Reaktors nieder. Der hierbei entstehende amorphe Kohlenstoff wird nach demselben Verfahren wie bei der Detonationssynthese entfernt.

Die Herstellung von Nanodiamanten aus Kohlenstoffzwiebeln ist ebenfalls möglich. Im Zentrum von großen Kohlenstoffzwiebeln herrschen auf Grund von Selbstkompression hohe Drücke und es entstehen Diamantcluster. Durch die Bombardierung mit energiereichen Elektronen und Erwärmen auf 700 °C werden diese bis zur Oberfläche in Diamanten umgewandelt (**Abb. 5**).^[26]

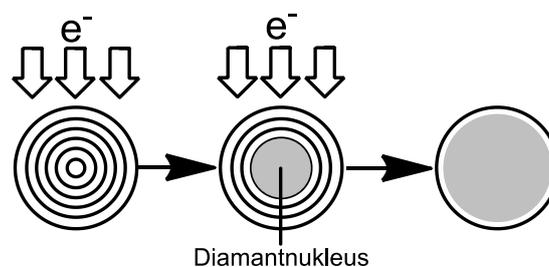


Abb. 5 Modell zur Entstehung von Nanodiamantpartikeln aus Kohlenstoffzwiebeln.

Auf Grund der jedoch sehr geringen Menge an entstandenen Nanodiamanten konnten diese nur mittels TEM nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von Siliziumcarbid mit Chlorgas unterhalb von 1000 °C führt ebenfalls zur Bildung von Diamantpartikeln. Neben Diamanten kommt es zur Entstehung von unterschiedlichsten Kohlenstoffallotropen. Durch den Zusatz von Wasserstoff im Verhältnis Cl_2/H_2 2:1 wird eine vollständigen Umwandlung des Siliziumcarbid zu Diamant erreicht.^[27]

Die Struktur und Eigenschaften der hergestellten Diamanten hängen vom gewählten Syntheseverfahren ab. Auf diese wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

1.1.2. Struktur und Eigenschaften von Nanodiamanten

Bei der Betrachtung von Nanodiamanten muss zwischen Kern und Oberfläche unterschieden werden.

- Kern: Der Kern des Nanodiamanten stimmt in der Struktur mit dem des makroskopischen Diamanten überein. Auf Grund der gleichen Gitterstruktur und Bindungsverhältnisse besitzt er ebenfalls eine hohe Härte, erreicht jedoch nicht die des *bulk*-Diamanten.^[28] Die niedrigere Härte wird durch bis zu fünf Schichten teilweise ungeordneter Atomlagen^[29] hervorgerufen.

Der durch Detonationssynthese hergestellte Diamant enthält bis zu 2.5 % Stickstoff^[19]. Die Lage des Stickstoffes war lange Zeit unklar. Neuste Untersuchungen zeigen, dass sich der Stickstoff hauptsächlich im Kern und an der Zwillingsgrenze von verwachsenen Partikeln befindet.^{[30],[31]}

- Defekte: Innerhalb des Diamantgitters sind unterschiedliche Defekte vorhanden. Hierbei sind Kohlenstoffatome durch Fremdatome ersetzt, es treten Fehlstellen^[32] auf oder Atome sitzen auf Zwischengitterplätzen^[33]. Bei diesen Defektstellen handelt es sich häufig um optisch aktive Zentren. Von den bisher über

500 entdeckten optisch aktiven Zentren^[34] nimmt das NV-Zentrum (nitrogen-vacancy center) einen besonderen Platz ein. Dieser Defekt spielt für spätere Anwendungen, z. B. biologische Anwendungen zur Zellmarkierung, eine wichtige Rolle. Daher wird im Folgenden etwas genauer auf diesen Defekt eingegangen.

Bei diesem Defekt handelt es sich um einen Gitterdefekt, bei dem an der Stelle eines Kohlenstoffatoms ein Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft zu einer Fehlstelle sitzt (**Abb. 6**).

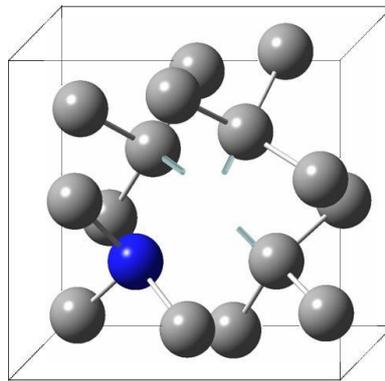


Abb. 6 Struktur eines NV-Defektzentrums im Diamantgitter.

Erzeugt werden diese Defektzentren durch Bestrahlung des Diamanten, z.B. mit hochenergetischen Elektronen^[35], Protonen^[36] oder Heliumkernen^[37], und anschließendem Erhitzen auf 800-900 °C. Durch die Bestrahlung entstehen Fehlstellen im Gitter des Diamanten. Durch das Erwärmen wird die Mobilität dieser Fehlstellen erhöht und diese wandern zu den enthaltenen Stickstoffatomen. Die NV-Zentren unterteilen sich in NV⁰- und NV⁻-Zentren und lassen sich durch Licht mit der Wellenlänge 532 nm anregen. Durch Abstrahlung eines Photons im roten und infraroten Frequenzbereich relaxiert dieser angeregte Zustand. Der 0-0-Übergang von NV⁻ liegt bei 638 nm und für NV⁰ bei 575 nm.^[38]

•**Oberfläche:** Die Oberfläche von Nanodiamanten weist ebenfalls eine komplexe Struktur auf. Auf Grund der geringen Größe der Diamantpartikel liegen bei einem Nanodiamant mit einem Durchmesser von 6 nm etwa 15 % der Kohlenstoffatome an der Oberfläche.^[22] Die vorhandenen freien Bindungsstellen der außenliegenden Kohlenstoffatome werden durch funktionelle Gruppen und über graphitische π - π -Bindungen abgesättigt.^[21] Die durchgeführte Synthese und Rei-

nigung der Nanodiamanten bestimmt überwiegend die Art und Menge der vorherrschenden funktionellen Gruppen. Es wird eine Kombination aus verschiedenen sauerstoffhaltigen Gruppen gefunden. Mittels IR-Spektroskopie konnten Carboxyl-, Hydroxylgruppen, Lactone und Ketone nachgewiesen werden (Abb. 7).^[39] Des Weiteren kommt es zu einer Vernetzung der Primärpartikel untereinander durch Ester- und Anhydridfunktionen.^{[40],[41]}

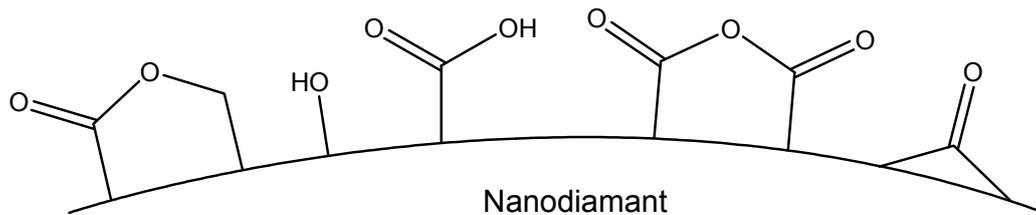


Abb. 7 Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen eines inhomogenen Nanodiamanten.

Durch weitere Wechselwirkungen der Oberflächengruppen und durch nicht entferntes graphitisches Material entstehen aus den Primärteilchen traubenförmige Strukturen, deren Größe bis in den Mikrometermaßstab reicht.^[42]

Auf Grund dieser „harten“ Aggregation dauerte es 40 Jahre seit der Entdeckung der Nanodiamanten 1963, um Primärpartikel zu isolieren.^[43]

Die elektrostatischen Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen untereinander führt zu einer weichen Aggregation und zu einer weiteren Vergrößerung der Agglomerate, die sich jedoch leicht, z. B. durch Ultraschall, aufbrechen lassen.^[44]

1.2. Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln

1.2.1. Homogenisierung der Diamantoberfläche

Die Fülle an unterschiedlichen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Diamanten **3** bietet großes Potential für die Synthesechemie, da hierdurch eine Vielzahl an Molekülen kovalent auf dem Diamant gebunden werden können. Gleichzeitig ist hierdurch aber eine kontrollierte und reproduzierbare Umsetzung wegen möglicher Nebenreaktionen nicht gewährleistet. Um die Anzahl an Nebenreaktion erheblich einzuschränken, ist eine Homogenisierung der Oberfläche unumgänglich. Eine Auswahl an Homogenisierungsmethoden sind in **Abb. 8** zu finden.

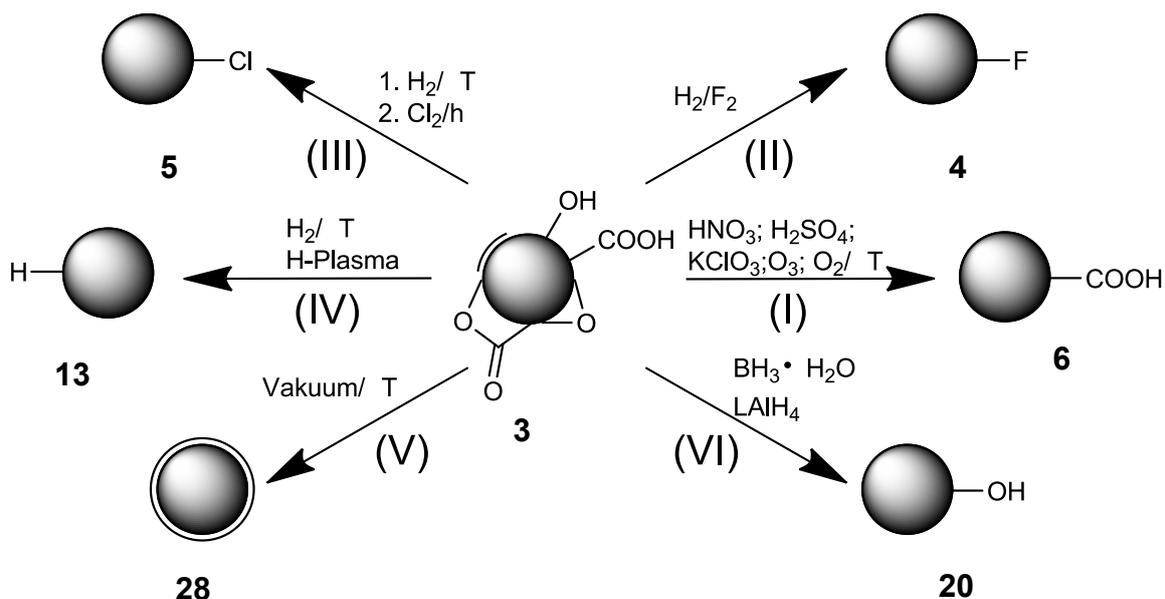


Abb. 8 Mögliche Methoden zur Homogenisierung der Diamantoberfläche: Oxidation (I); Fluorierung (II); Chlorierung (III); Hydrierung (IV); Graphitisierung (V) und Reduktion (VI).

Oxidative Homogenisierung (Abb. 8 (I)): Durch Oxidation mit konzentrierten Mineralsäuren, wie z. B. Schwefel- oder Salpetersäure, lassen sich viele der Oberflächengruppen in Carboxylgruppen umwandeln.^[45] Das gleiche Ergebnis lässt sich durch Oxidation in einer Luftatmosphäre^[46] erreichen. Jedoch wurde nachgewiesen, dass auf beiden Wegen die Oxidation nur unzureichend erfolgt. Man-

che funktionellen Gruppen, wie beispielsweise tertiäre Alkohole, sind der Oxidation nicht zugänglich.^[40]

Hydrierung (Abb. 8 (IV)): Die sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen lassen sich durch Erhitzen für mehrere Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre^{[47],[48]} oder durch Einsatz von Wasserstoffplasma^[49] zerstören und durch Hydridgruppen ersetzen.

Halogenierung (Abb. 8 (II/III)): Die Oberfläche des Diamanten lässt sich durch Erhitzen in einer Wasserstoff/Fluoratmosphäre vollständig fluorieren (siehe **Abb. 8 (II)**). Der so fluorierte Diamant **4** besitzt eine Teilchengröße im zweistelligen Nanometerbereich und bildet in organischen Lösungsmitteln stabile Suspensionen, da dieser weniger zur Aggregation neigt.^{[50],[44]}

Ebenso wie eine Fluorierung der Oberfläche ist eine Chlorierung möglich (siehe **Abb. 8 (III)**). Die Chlorierung kann photochemisch im Anschluss an die Hydrierung erfolgen^[51], oder durch Erhitzen des Ausgangsdiamanten in einer Chlor- bzw. Argon/ CCl_4 -Atmosphäre^[52]. Die photochemische Chlorierung wird in einer gesättigten Lösung von Chlor in CCl_4 bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch dieses Verfahren wird eine Chlorkonzentration von 3-4 Gw% in der Probe **5** gefunden. Die Partikelgröße liegt zwischen 100 und 200 nm, somit wurde keine Deagglomeration zu Primärteilchen erreicht.

Reduktion (Abb. 8 (VI)): Ebenso wie die Oxidation ist eine Reduktion zur Erzeugung einer homogenen Oberfläche möglich. Durch den Einsatz von Reduktionsmitteln wie Boran oder Lithiumaluminiumhydrid ist es möglich, die vorhandenen Carbonylgruppen beinahe vollständig in Alkoholfunktionen umzuwandeln.^[40]

Graphitisierung (Abb. 8 (V)): Ebenso wie die Umwandlung der Oberflächengruppe zu einheitlichen funktionellen Gruppen ist die vollständige Entfernung dieser möglich. Bei der Graphitisierung wird das Diamantmaterial im Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre erhitzt und die funktionellen Gruppen thermisch entfernt. Durch Festkörper- ^{13}C -Messung wurde von *Schmidt-Rohr et al.* gezeigt,

dass nach Erhitzen im Vakuum bei 600 °C keine Hydroxylgruppen mehr an der Oberfläche gefunden werden.^[29]

Der auf die beschriebenen Weisen homogenisierte Nanodiamant kann nun weiter chemisch modifiziert werden. Dies wird nächsten Abschnitt dargestellt.

1.2.2. Weiterfunktionalisierung der homogenen Diamantoberfläche

Nachdem durch Homogenisierung eine einheitliche Oberfläche zur Verfügung steht, kann diese gezielt durch unterschiedlichste Folgereaktionen modifiziert werden. Diese Reaktionen wurden meist an vorliegenden Diamantaggregaten und bisher nicht an den Primärpartikeln durchgeführt.

Ausgehend von einer oxidierten Oberfläche: Obwohl bei der Oxidation der Diamantoberfläche nur ein unvollständiger Oxidationsgrad erhalten wird, bietet der carboxylierte Diamant **6** einen guten Ausgangspunkt für Folgereaktionen.

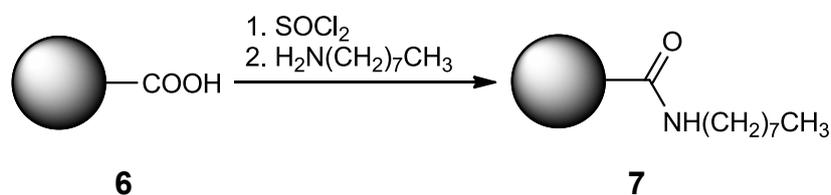


Abb. 9 Darstellung eines amidfunktionalisierten Nanodiamanten **7**.

Hierbei wird die Carboxylgruppe von **6** zu einem Carbonsäureamid **7** umgewandelt (siehe **Abb. 9**). Die Amidgruppe kann sowohl durch Aktivierung mit Thionylchlorid^[53] als auch aktivierungsfrei^[45] dargestellt werden. Bei der Verwendung von Aminen mit langen Alkylgruppen kommt es zu einer Verbesserung der Suspendierbarkeit in organischen Lösungsmitteln.

Ausgehend von einer fluorierten Oberfläche: Fluorierter Diamant **4** lässt sich durch Umsetzung mit einem Nucleophile weiterfunktionalisieren (siehe **Abb. 10**). Durch die Substitution des Fluors auf der Diamantoberfläche lassen sich Substi-

tuenten, die unterschiedliche funktionelle Gruppen tragen, einführen. *Khabashesku et al.* führten unterschiedliche Reaktionen mit Diaminen, Organolithiumverbindungen sowie Glycin (**8**) an dem fluorierten Diamanten **4** durch und erhielten die entsprechenden Substitutionsprodukte (**9-11**).^[50]

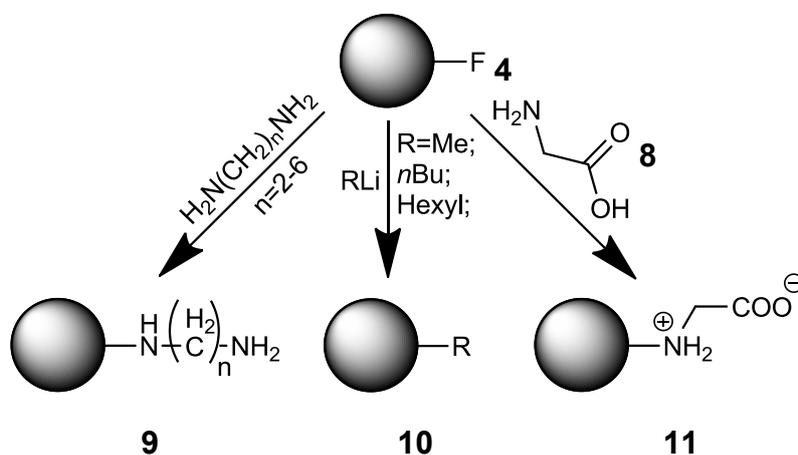


Abb. 10 Umsetzung des fluorierten Diamanten **4** mit unterschiedlichen Nucleophilen.

Hierbei kommt es zu einer beinahe quantitativen Umsetzung des Fluors. Dies wurde durch EDX-Analyse bewiesen. Eine kovalente Anbindung der Substituenten wurde mittels TGA-MS und IR-Spektroskopie bewiesen.

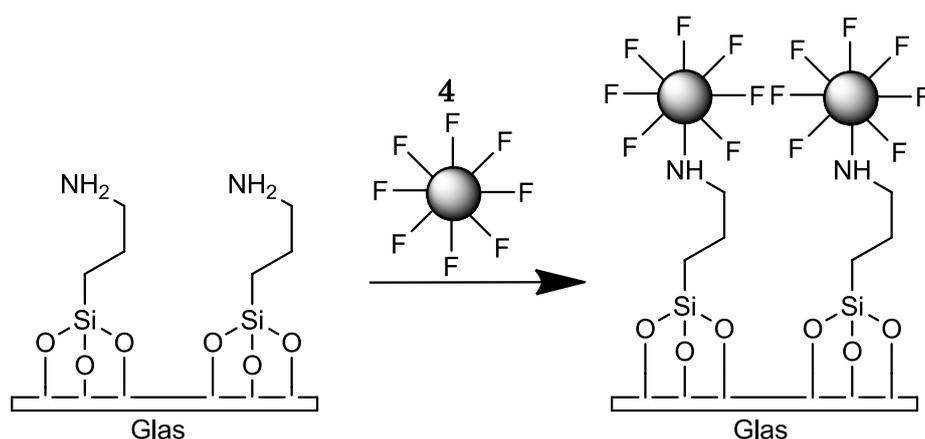


Abb. 11 Darstellung einer diamantbeschichteten Glasoberfläche.

Durch die Umsetzung des fluorierten Diamanten **4** mit bereits aminopropylsilanisiertem Glas gelang es *Khabashesku et al.*, das Glas mit Diamant zu beschichten (siehe **Abb. 11**).^[54]

Ausgehend von einer chlorierten Oberfläche: Die Reaktivität des chlorierten Diamant **5** unterscheidet sich nicht wesentlich vom fluorierten Analogon **4**. *Lisichkin et al.* synthetisierten durch die Umsetzung von **5** mit Natriumcyanid einen nitrilfunktionalisierten Diamant **12** (siehe **Abb. 12**). Ihnen gelang ebenfalls mittels Organolithiumverbindungen die Herstellung eines alkylfunktionalisierten Diamant **10** (**Abb. 12**). Der Erfolg der durchgeführten Funktionalisierungen wurde mittels IR-Spektroskopie belegt.^[51]

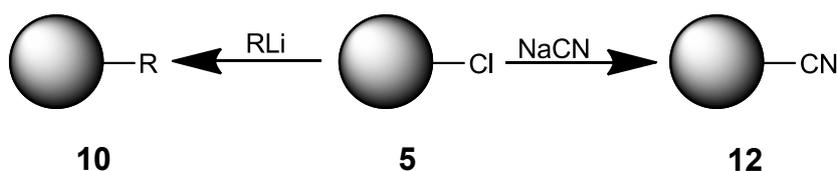


Abb. 12 Substitution von Chlorid durch Natriumcyanid und Lithiumorganyle am Diamant.

Ausgehend von einer hydrierten Oberfläche: Eine mögliche Weiterfunktionalisierung von hydrierten Diamanten **13** erfolgt durch Radikalreaktionen. In der Veröffentlichung von *Tsubota et al.* wird die chemische Modifizierung des hydrierten Diamanten mit dem Radikalstarter Benzoylperoxid vorgestellt (siehe **Abb. 13**).^[55] Hierbei wurde Diamantpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 500 nm eingesetzt. Als Produkt wird ein mit Phenylgruppen modifizierter Diamant **14** und **15** erhalten. Ein abweichender Reaktionsmechanismus wird bei dem Einsatz von Acetonitril beobachtet (**Abb. 13**). Hierdurch etablieren sich Nitrilfunktionen auf der Oberfläche **12**.^[56]

In späteren Arbeiten zeigten *Tsubota et al.*, dass eine Funktionalisierung mit unterschiedlichen Carbonsäuren unter Verwendung von z. B. *N*-Chlorsuccinimid (NCS) oder Lauroylperoxid als Radikalstarter zu carbonsäureesterfunktionalisiertem Diamant **16** ebenfalls möglich ist (**Abb. 13**).^[57] Dieses Ergebnis muss jedoch kritisch betrachtet werden, da die vorliegenden Daten die Behauptung nur teilweise stützen, teilweise sogar widerlegen. Die Funktionalisierung mit nitrogruppenhaltigen Carbonsäuren wurde ebenfalls durchgeführt und wiederum mit Infrarotspektroskopie belegt.^[58]

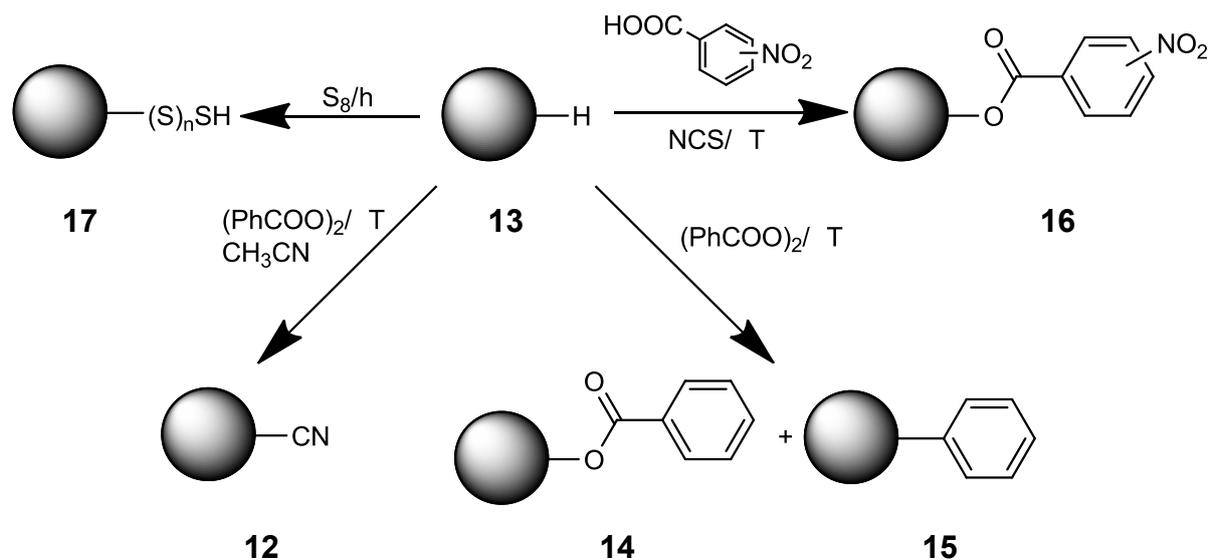


Abb. 13 Radikalreaktionen des hydrierten Diamanten **13** mit unterschiedlichen Reagenzien.

Bei einer weiteren photochemischen Reaktion wird der Diamant **13** mit Schwefel umgesetzt (siehe **Abb. 13**).^[59] Als Produkt erhält man einen polysulfidterminierten Diamanten **17**. Zur Bestätigung der durchgeführten Funktionalisierung wird das Vorhandensein zweier neuer Signale im XPS-Spektrum angegeben. Diese Signale können dem Schwefel 2s und 2p zugeordnet werden. Anschließend wurde der Diamant **17** an Goldnanopartikel angebunden und dies mit XPS-Daten belegt. Im letzten Schritt wurde ein Goldsubstrat mit einer monomolekularen Schicht von Diamanten **17** beschichtet.

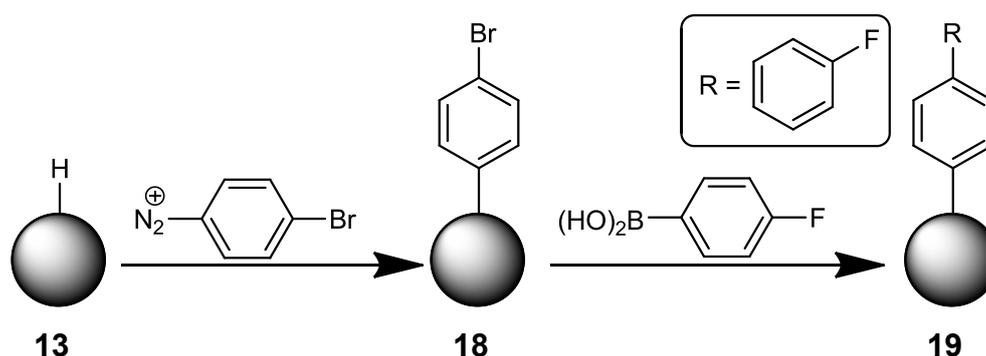


Abb. 14 Oberflächenfunktionalisierung mit Diazoniumsalz und anschließender Suzuki-Kupplung.

Loh et al. stellten in ihrem Artikel die Umsetzung von **13** mit Diazoniumsalzen vor (siehe **Abb. 14**).^[60] Hierbei wurde als Produkt ein arylierter Diamant **18** erhalten. Sie zeigten ebenfalls, dass **18** durch eine Suzuki-Kupplung weiterfunkt-

onalisiert werden konnte, z. B. zu **19**. Nach der Kupplung wiesen die Diamanten eine verbesserte Stabilität in Ethanol und Hexan auf. Die Teilchengröße der entstandenen Nanodiamantaggregate wurde durch DLS bestimmt und lag zwischen 100 und 200 nm.

Ausgehend von einer hydroxylierten Oberfläche: Der durch Boran erhaltene homogenisierte Diamant **20** lässt sich in einfacher Weise mit Trialkoxysilanen umsetzen, da es zur Ausbildung einer stabilen Sauerstoff-Siliziumbindung kommt (siehe **Abb. 15**).

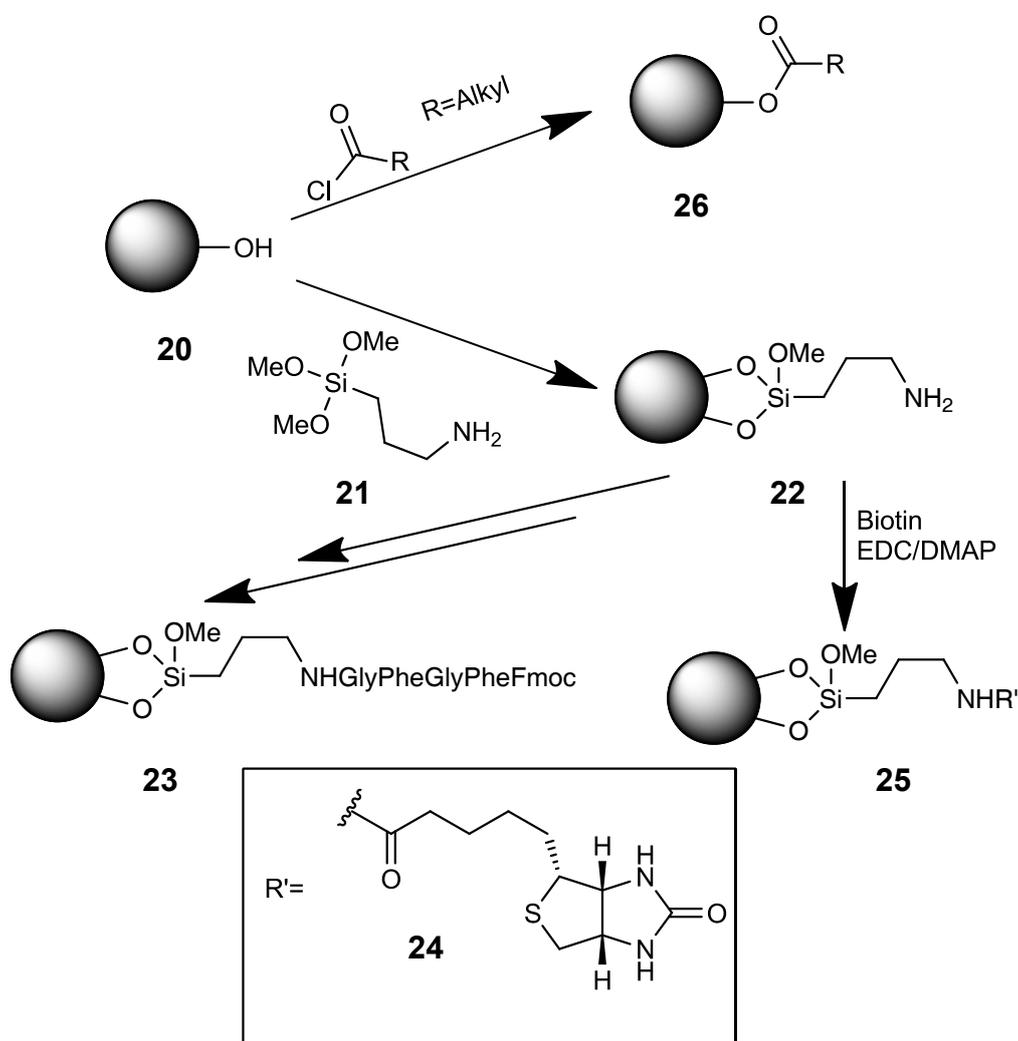


Abb. 15 Umsetzung des durch Boran homogenisierten Diamanten mit Carbonsäurechloriden und 3-Aminopropylsilan (**21**).

Die Verwendung von Silanen zur Oberflächenmodifizierung bietet den Vorteil, dass diese bereits mit unterschiedlichsten funktionellen Gruppen erhältlich sind.

Krüger et al. zeigten, dass nach der Umsetzung mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (**21**) der entstandene silanisierte Diamant **22** als Substrat für die Festphasensynthese von Peptiden **23** unter Verwendung der Fmoc-Strategie verwendet werden kann (siehe **Abb. 15**).^[40] Nach der Silanisierung wurden Oberflächenbelegungen bis zu 1.6 mmol g^{-1} erreicht.

In einer weiteren Veröffentlichung wurde die Verknüpfung von Biotin (**24**) durch das Kupplungsreagenz EDC auf der Diamantoberfläche zu **25** vorgestellt (siehe **Abb. 15**).^[61]

Diese Methode der Silanisierung der hydroxylierten Oberfläche wurde mit dem BASD-Verfahren^[24] kombiniert. Hierdurch gelang es, durch in situ Vermahlung und gleichzeitiger Funktionalisierung eine modifizierte Oberfläche von Primärpartikeln zu erhalten.^[62] Es handelte sich um das erste Verfahren zur Funktionalisierung von primären Nanodiamantpartikeln.

Als eine weitere Reaktion des Diamanten **20** wurde die Veresterung der Alkoholgruppen mit unterschiedlichen langkettigen Säurechloriden von *Krüger et al.* zu **26** vorgestellt (**Abb. 15**).^[63] Hierbei wurden Oberflächenbelegungen bis zu 0.4 mmol g^{-1} erreicht und durch Einführung der hydrophoben Reste konnte die Dispersionsstabilität in organischen Lösungsmitteln gesteigert werden.

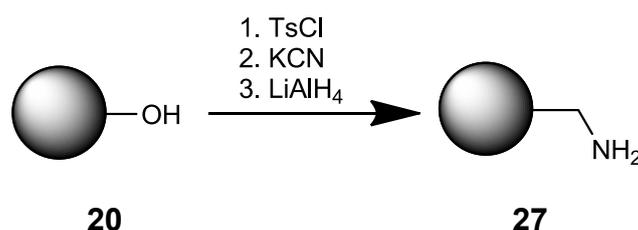


Abb. 16 Aminierung eines mit Hydroxygruppen funktionalisierten Diamanten **20**.

Die durch die Homogenisierung erzeugten Hydroxyfunktionen auf der Oberfläche lassen sich in Aminogruppen umfunktionalisieren.^[64] Hierzu wurde die OH-Gruppe durch Tosylierung zuerst in eine bessere Abgangsgruppe überführt und anschließend mit Cyanid substituiert. Durch Reduktion des Nitrils mit Lithiumaluminiumhydrid erhält man das gewünschte Amin **27** (**Abb. 16**). Das Vorliegen

einer Amingruppe wird durch die Daten von XPS, Zetapotential und IR-Spektroskopie bestätigt. Zusätzlich bildet **27** eine stabile Suspension in Wasser.

Ausgehend von einer graphitisierten Oberfläche: Durch die Graphitisierung besitzt der Diamant **28** ausgedehnte Bereiche an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die durch C=C-Bindungen verknüpft sind. Auf Grund seiner Krümmung lässt er im Hinblick auf seine Reaktivität mit Kohlenstoffnanoröhren und Fullerenen vergleichen, die ebenfalls eine gekrümmte Struktur aufweisen. Daher können Reaktionen aus diesen Bereichen auf den Diamant zu übertragen.

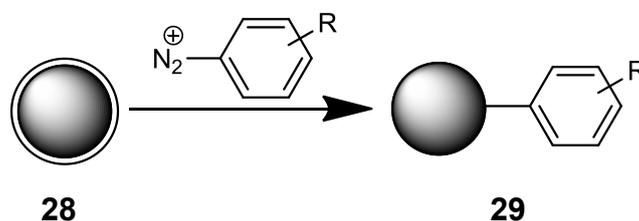


Abb. 17 Oberflächenfunktionalisierung des graphitisierten Diamanten **28** mit Diazoniumsalzen.

Eine solche Reaktion ist die Umsetzung mit Diazoniumsalzen. Die Verwendung von Diazoniumsalzen bei der Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren^[65] hat sich als eine sehr effiziente Methode zur Einführung von Oberflächengruppen herausgestellt (**Abb. 17**).

Eine Reaktion mit Diazoniumsalz wurde, wie bereits weiter oben beschrieben, mit wasserstoffterminiertem Diamant **13** durchgeführt. Ebenso wurden sie bei der Funktionalisierung von Diamantfilmen und nicht homogenisiertem Diamant **3** verwendet.^[66–69] Da es möglich ist, die Reaktion in Wasser und an Luft durchzuführen stellt diese Reaktion eine einfache und vergleichsweise umweltfreundliche Funktionalisierungsmethode dar.

Krueger et al. gelang es, mittels ihres entwickelten BASD-Verfahrens und Verwendung von Diazoniumsalz einen benzoessäurefunktionalisierten Diamanten **29** zu erhalten. Gestützt wird dieses Ergebnis von FT-IR-, TGA, TEM und Zetapotentialmessungen. Die Partikelgröße lag bei 5 nm und daher kann davon ausgegangen werden, dass funktionalisierte Primärpartikel erhalten wurden.

1.3. Anwendungen von Nanodiamanten

Der funktionalisierte Nanodiamant kann für viele Anwendungen eingesetzt werden.

Ob funktionalisiert oder unbehandelt, der Nanodiamant eignet sich auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften für unterschiedlichste Anwendungsgebiete.

Durch seine hohe Härte ist er ein ideales Poliermittel und aus dem gleichen Grund wird er als Zusatz bei Beschichtungen verwendet. Der Diamant wird für einen besseren Korrosionsschutz sowie höhere Strapazierfähigkeit von Metallüberzügen eingesetzt. Siliziumwafer, deren Rezepturen Nanodiamant enthalten, und elektronischen Bauteile erhalten durch diese verbesserte Eigenschaften.^[70]
^{21]} Von *Gogotsi et al.* mit Nanodiamant-Polymer-Komposit beschichtete Nanofasern wiesen eine deutlich erhöhte Kratzfestigkeit auf. Ebenso wurde ein teilweiser UV-Schutz erreicht.^[71]

Im Zusammenhang mit Quantencomputern und Quantenkryptographie könnte der Nanodiamant eine bedeutende Rolle spielen. Da der Diamant durch NV-Zentren über eine stabile Einphotonenquelle verfügt, könnten diese Zentren als Quantenbits eingesetzt werden.^[72] Voraussetzung hierfür ist die Möglichkeit, die NV-Zentren kontrolliert zu erzeugen und zu positionieren. Ein wichtiger Schritt hierfür wurde von *Fu et al.* erreicht. Ihnen gelang es, in der Nähe der Oberfläche liegende NV⁰-Zentren in hochreinen Diamanten durch Behandlung in einer Sauerstoffatmosphäre bei 465 °C in NV-Zentren umzuwandeln.^[73] *Naydenov et al.* gelang es, die Ausbeute an NV-Zentren in hochreinem Diamant bei der Herstellung drastisch zu erhöhen, so dass genügend Zentren für Anwendungen zur Verfügung stehen.^[74] Die noch zu überwindenden Hürden sollten sich in naher Zukunft jedoch beseitigen lassen.^{[75],[76]}

Die Verwendung von Diamant als Trägermaterial für Katalysatoren ist ebenfalls Gegenstand der Forschung. Die Aktivität von diamantgebundenem Katalysator bei der metallocenkatalysierten Ethylenpolymerisation ist signifikant gegenüber Al_2O_3 erhöht.^[77] Bei der katalytischen Zersetzung von Methanol zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan wurde auch diamantgebundener Katalysator eingesetzt. Hierbei wurde ebenfalls eine deutliche Steigerung der Aktivität gemessen.^{[78],[79]}

Auch in der Medizintechnik ist der Einsatz von Nanodiamant ein wichtiges Thema. Ein Vorteil liegt in der Inertheit des Diamantkerns. Gleichzeitig besitzt er eine große spezifische Oberfläche und eine hohe Adsorptionskapazität. Durch Zusatz von Nanodiamanten zu wasserunlöslichen Arzneimitteln bildet sich eine stabile Dispersion und eine einfache Verabreichung ist möglich.^[80] Durch Makropinozytose und Clatrhrin-vermittelte Endozytose wurden Diamantpartikel in Zellen eingeschleust, um ihren Einfluss auf die Zellteilung und Zelldifferenzierung zu untersuchen. Hierbei wurden keine zytotoxischen Eigenschaften festgestellt. Es kommt zu keiner Anreicherung der Diamanten im Zellkern, sondern im Zytoplasma.^[81] Die Diamanten wurde durch ihre natürliche Fluoreszenz^[82] in der Zelle lokalisiert. NV-haltige Nanodiamanten eignen sich auf Grund ihrer Fluoreszenz im roten Bereich und ihrer Biokompatibilität als Biomarker. Von Vorteil sind hierbei das fehlende Blinken, die Eigenschaft nicht zu bleichen und die hohe Photostabilität.^[83] Wie Experimente an lebenden Mäusen gezeigt haben, kommt es zu einer Akkumulation an Nanodiamantpartikeln nach einer intravenösen Verabreichung in Leber, Lunge und Milz. Nach 28 Tagen hat sich die Konzentration der Partikel nur unmerklich verändert.^[84]

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Verwendung von Nanodiamanten als Biosensor. Grund hierfür sind die elektrischen und chemischen Eigenschaften des Diamanten, die den Diamanten zu einem geeigneten Material für Sensorik und Signalverarbeitung machen, wenn eine Methode zur kontrollierten chemischen oder biologischen Modifikation gefunden wird.^[85] Ebenso wurde von *Loh et al.* gezeigt, dass sich borandotierter Diamant hervorragend für amperometrische Sensoren eignet.^[86]

Die Immobilisierung von Biomolekülen auf der Diamantoberfläche ist ein weiteres Anwendungsgebiet für Nanodiamanten. Biotinylierter Nanodiamant kann Streptavidin binden^{[87],[61]}, ebenso ist es bereits möglich, Enzyme^[88], Peptid^[40] und DNA-Moleküle^[89] auf der Oberfläche kovalent anzubinden.

Da die Entwicklung für Anwendungen der Nanodiamanten mit großen Schritten in viele unterschiedliche Richtungen weitergeht, ist es unerlässlich, Methoden zu entwickeln, die einfache und spezifische Oberflächenmodifikationen ermöglichen.

2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit soll ein neuer Lösungsansatz zur Funktionalisierung von Nanodiamanten erarbeitet werden. Hierbei soll nicht von den bereits durch Herstellung und Reinigung entstandenen Oberflächengruppen als Funktionalisationspunkt ausgegangen werden, sondern von auf der Oberfläche liegenden graphenartigen Bereichen. Da jedoch die Menge an derartigen Bereichen nicht sehr hoch ist, sollen diese Bereiche mittels eines thermischen Verfahrens nach Möglichkeit auf die ganze Oberfläche ausgedehnt werden. Hierfür werden bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch behandelte Diamanten hergestellt und untersucht, ab welcher Temperatur nach Möglichkeit keine Oberflächengruppen mehr vorhanden sind. Gleichzeitig wird darauf geachtet, dass nur die Oberfläche umgewandelt wird und keine Graphitschichten um den Diamant entstehen.

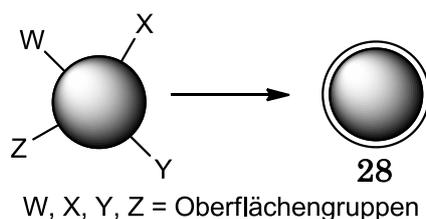


Abb. 18 Entfernung der Oberflächengruppen mittels thermischer Behandlung im Vakuum.

Eine optimale Verknüpfung der Diamantoberfläche mit organischen Resten wäre durch eine C-C-Bindung möglich. Somit soll ein Verfahren entwickelt werden, das diese Voraussetzung erfüllt. Hierfür werden die thermisch behandelten Diamanten durch eine Diels-Alder-Reaktion funktionalisiert. Insbesondere soll die Klasse der σ -Chinodimethane hierfür eingesetzt werden. Die Reaktion soll an unterschiedlichen Diamantmaterialien getestet werden.

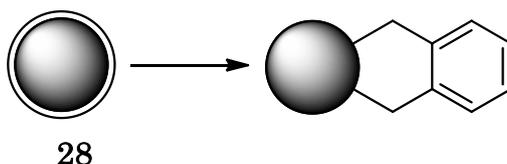


Abb. 19 Diels-Alder-Reaktion an thermisch behandeltem Diamant.

Die so erzeugten organischen Oberflächengruppen sollen mit Amin- und Thiolgruppen modifiziert werden. Anschließend sollen diese Gruppen mit einem Fluoreszenzfarbstoff, Mannosederivat und Biotin als Testverbindungen für potentielle Anwendungen umgesetzt werden.

Ebenfalls soll ein Verfahren entwickelt werden, das eine Aussage über die bei entsprechender Funktionalisierung vorhandene reaktive Menge an Aminogruppen ermöglicht. Dies ist für eine genaue Synthesepaltung weiterer Reaktionen unerlässlich.

3. Hauptteil

3.1. Thermische Behandlung - Erzeugung ausgedehnter graphenartiger Bereiche

Um eine Reaktionsvorhersage zu ermöglichen, ist es nötig, dass der Diamant eine homogene Oberfläche besitzt. Diese Oberfläche muss gleichzeitig so reaktiv sein, dass für das gewählte Ziel eine ausreichende Oberflächenbelegung erreicht werden kann. Nach der Funktionalisierung dieser Oberfläche sollten die neu entstandenen Bindungen zwischen Molekül und Oberfläche eine hohe Stabilität aufweisen, damit es bei weiteren Reaktionen nicht zum Bindungsbruch kommt. Eine Möglichkeit, eine homogene Oberfläche zu erhalten, ist die bereits beschriebene Methode der thermischen Behandlung. Aufgabe ist es nun, die Methode zur weiteren Funktionalisierung genauer zu untersuchen.

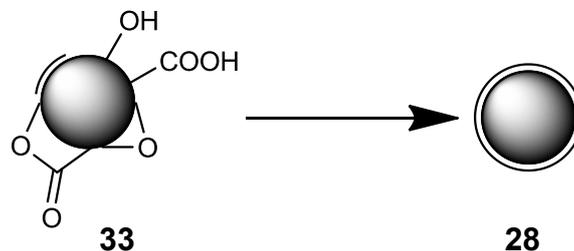


Abb. 20 Thermische Behandlung der Oberfläche zur Erzeugung graphenartiger Strukturen.

Verschiedene Arbeitsgruppen haben bereits Verfahren zur Erzeugung einer graphitisierten Oberfläche untersucht. *Chen et al.* zeigten schon 1999, dass eine Graphitisierung von Detonationsdiamanten unter Argonatmosphäre bereits ab einer Temperatur von 800 °C einsetzt.^[90] Durch *Butenko et al.* ist bekannt, dass im Temperaturbereich zwischen 600 und 800 °C die sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen bei Detonationsdiamanten entfernt werden, die Graphitisierung aber nur im geringen Maß stattfindet.

Messungen während der Graphitisierung von Detonationsdiamanten mit TPD-Technik (Temperatur-programmierten Desorption) zeigen, dass die sauerstoffhal-

tigen Gruppen bis 800 °C als CO₂ und CO unter Bildung von Defektstellen auf der Diamantoberfläche desorbiert werden (**Abb. 21a**).^[91] Hierbei wird der zu untersuchende Feststoff in einer Vakuumkammer mit einer kontinuierlichen Heizrate erwärmt. Wenn die thermische Energie zur Bindungsspaltung der Oberflächengruppen ausreicht, werden diese abgespalten und mittels eines Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) analysiert.

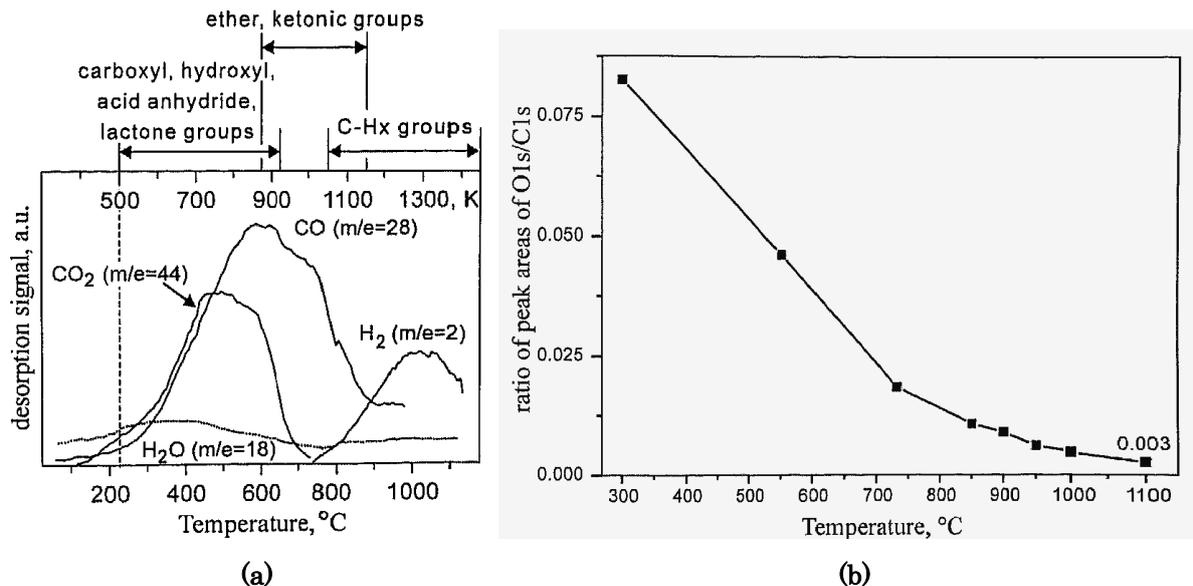


Abb. 21 (a) Temperaturabhängige Desorption der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen; (b) Verhältnis der Peakfläche von O1s/C1s.^[91] (Mit freundlicher Genehmigung der Taylor & Francis Group)

Der Nachweis von Wasserstoff ab einer Temperatur von 800 °C bestätigt, dass eine Graphitisierung der Oberfläche durch die Zersetzung CH-haltiger Gruppen einsetzt. Ferner ist das Peakverhältnis O1s/C1s bei 800 °C bereits auf einen sehr niedrigen Wert abgesunken (**Abb. 21b**). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die sauerstoffhaltigen Gruppen zum größten Teil entfernt wurden und eine Teilgraphitisierung eingesetzt hat. Eine vollständige Graphitisierung wird erst ab einer Temperatur von 900 - 950 °C erreicht.^[91] Jedoch wurde nicht untersucht, ob die Oberflächengruppen bei den jeweiligen Temperaturen vollständig eliminiert wurden.

Bei noch höheren Temperaturen kommt es zu einer vollständigen Graphitisierung des Detonationsdiamanten und zur Bildung von Kohlenstoffzweibeln. Be-

reits ab 1400 °C wird die komplette Probe innerhalb von einer Stunde zu Kohlenstoffzwiebeln umgewandelt (Vollgraphitisierung).^[92]

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche erfolgte die Entfernung der Oberflächengruppen ebenfalls durch eine thermische Behandlung im Vakuum. Hierbei können die entstehenden Defektstellen auf der Oberfläche nur durch Ausbildung von graphen- oder fullerenähnlichen Strukturen ausheilen. Diese bilden sich entlang der Oberfläche und erhalten so eine leichte Wölbung. Hierdurch wird eine höhere Reaktivität gegenüber einem planaren System erreicht. Ob dabei eine komplette Hülle oder nur isolierte graphenartige Strukturen entstehen, hängt von der Temperatur ab. Daher muss untersucht werden, bei welcher Temperatur nur die äußerste Schicht des Diamanten umgewandelt wird (Teilgraphitisierung), damit die Eigenschaften des Diamanten bestehen bleiben.

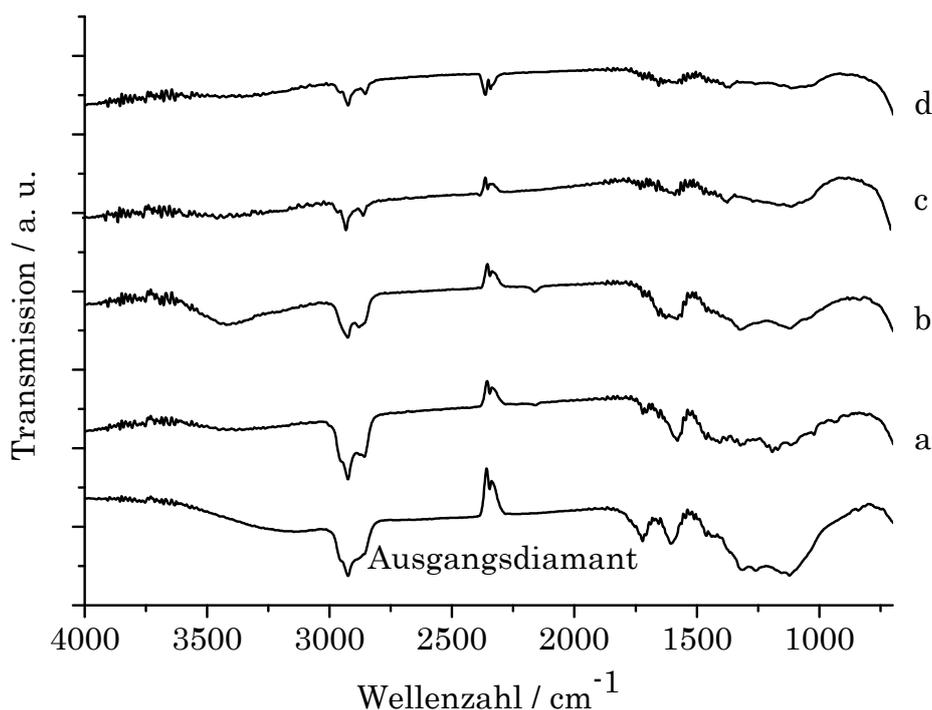


Abb. 22 IR-Spektren der thermisch behandelten Diamantproben **28**: 2 h bei a) 700, b) 750, c) 900, d) 1000 °C.

Der Ausgangsdiamant **3** wurde bei unterschiedlichen Temperaturen beginnend mit 650 bis zu 1100 °C behandelt. Hierzu wurde der Diamant **3** auf einem Porzellschiffchen in einem Quarzrohr in einen Pyrolyseofen eingebracht. Das Quarz-

rohr wurde zu Beginn auf einen Druck unterhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert und dann mit einer Heizrate von $90 - 100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ erwärmt. Nach Erreichen der Endtemperatur wurde diese für 2 h gehalten. Anschließend kühlte die Diamantprobe über einen Zeitraum von 3 h im Vakuum auf Raumtemperatur ab.

Die aufgenommenen IR-Spektren (**Abb. 22**) zeigen, dass bereits ab einer Temperatur von $700 \text{ }^\circ\text{C}$ der größte Teil der Oberflächengruppen nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bei dieser Temperatur ist jedoch noch eine schwache Bande bei 1720 cm^{-1} zu erkennen, die durch carbonylhaltige Gruppen hervorgerufen wird. Bei höheren Temperaturen verschwindet diese Bande vollständig.

Tabelle 1 Vergleich der Elementaranalysen der thermisch behandelten Diamanten **28a - h** und **3**.

thermische Behandlung / $^\circ\text{C}$	Kohlenstoff / %	Stickstoff / %	Wasserstoff / %
Ausgangsdiamant 3	88.4	2.1	1.2
650 28a	92.5	2.2	0.7
700 28b	93.4	1.9	0.6
750 28c	95.1	2.1	0.7
800 28d	93.7	2.2	0.6
900 28e	92.2	2.3	0.6
950 28f	95.1	2.1	0.5
1000 28g	92.0	2.2	0.5
1100 28h	93.9	2.0	0.3

Die Elementaranalysen der thermisch behandelten Diamanten **28a-h** zeigen eine deutliche Zunahme des Kohlenstoffanteils. Dies kann indirekt durch die Entfernung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen erklärt werden, da sich hierdurch die Atomverhältnisse zu Gunsten des Kohlenstoffs verschieben. Der zu 100 % fehlende Anteil kann durch adsorbierte, sauerstoffhaltige Umgebungsumgebung und Luftfeuchtigkeit erklärt werden. Ebenso ist es möglich, dass Reste sehr stabiler Oberflächengruppen nicht vollständig entfernt wurden.

Mit Zunahme der Graphitisierungstemperatur kommt es zu einer Abnahme des Zetapotentials und gleichzeitig nimmt die in Wasser gemessene Teilchengröße zu (Abb. 23).

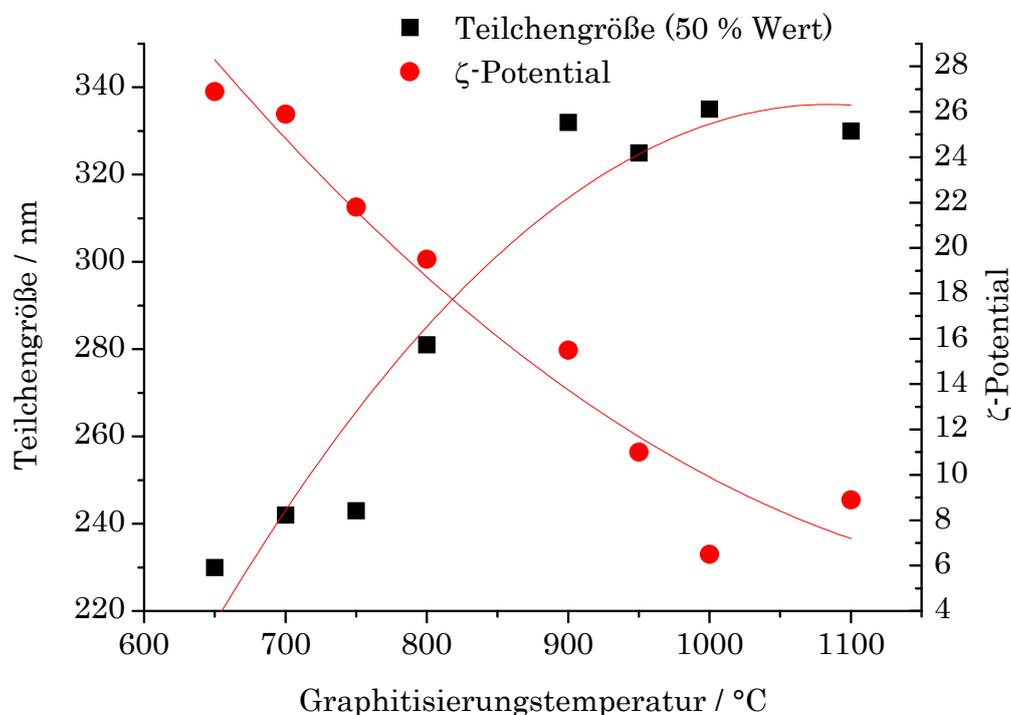


Abb. 23 Vergleich zwischen Zetapotential und Teilchengrößenverteilung.

Dieses Verhalten ist zu erwarten, da durch die Entfernung der Oberflächengruppen ein ungeladenes System entsteht und somit das gemessene Zetapotential gegen null mV geht. Hierdurch nimmt die elektrostatische Abstoßung zwischen den Diamantpartikeln ab und eine stärkere Agglomeration wird begünstigt.

Die Untersuchung durch TGA (siehe Abb. 24) belegt ferner, dass keine signifikanten Mengen an Oberflächengruppen mehr vorhanden sind, da es innerhalb eines Temperaturbereichs von 900 °C zu keiner deutlichen Massenabnahme gekommen ist. Dies trifft sogar schon auf die bei 650 °C behandelte Probe zu. Die durch die thermische Behandlung homogenisierte Oberfläche ist, im Gegensatz zu dem Ausgangsdiamant **3**, über einen großen Temperaturbereich thermisch verhältnismäßig stabil. Dies kann durch die größere thermische Stabilität von graphenartigen Strukturen gegenüber dem Ausgangsdiamant **3** erklärt werden.

Des Weiteren entstehen bei der Eliminierung der Oberflächengruppen von 3 Defektstellen, die die thermische Stabilität weiter abnehmen lassen.

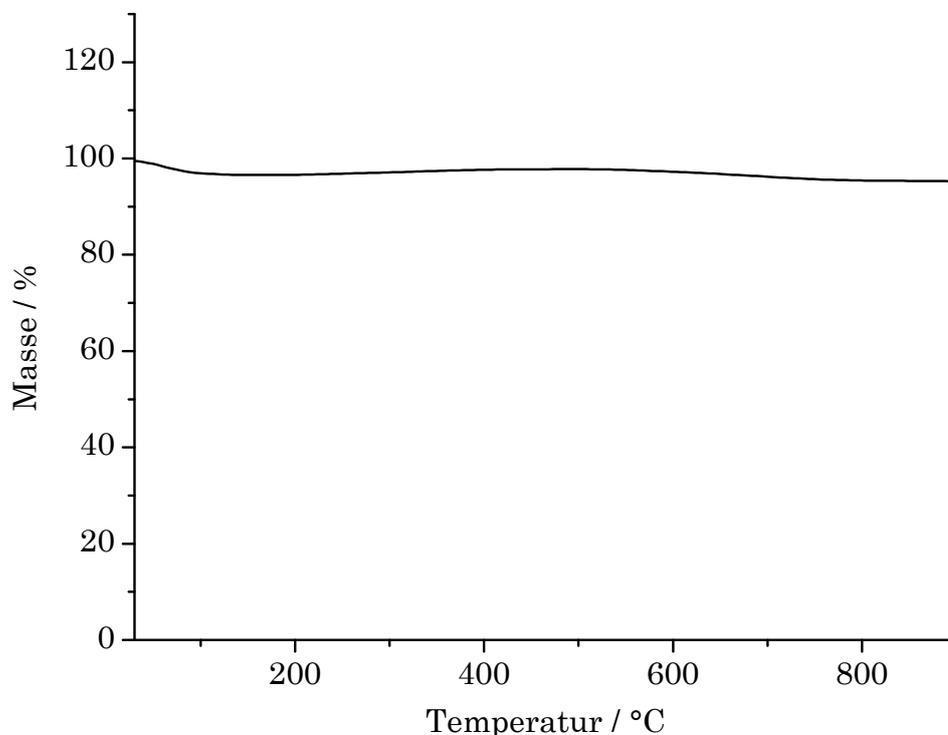


Abb. 24 Thermogramme eines für 2 h bei 750 °C graphitisierten Diamanten **28c**.

Die bisher gewonnenen Daten deuten darauf hin, dass die optimale Temperatur für eine Teilgraphitisierung bei etwa 750 °C liegt. Ab dieser Temperatur sind keine funktionellen Gruppen durch IR-Spektroskopie mehr nachzuweisen. Auf Grund der niedrigen Ausheiztemperatur ist davon auszugehen, dass nur die äußere Schicht des Diamanten transformiert wurde.

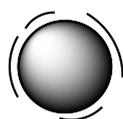


Abb. 25 Mögliches Strukturmodell eines teilgraphitisierten Diamanten **28**.

Hierbei kommt es wahrscheinlich nicht zu einer vollständigen Umwandlung der äußersten Atomlage, da wie in **Abb. 21a** zu erkennen ist, nicht alle Oberflächengruppen, insbesondere C-H-haltige Gruppen desorbiert werden. Hieraus resul-

tiert eine Oberfläche, die aus isolierten graphitischen Strukturen unterbrochen von noch intakter Diamantoberfläche besteht.

In den TEM-Aufnahmen von **28c** sind keine graphitischen Schichten zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass maximal eine Teilgraphitisierung erreicht wurde. Im Vergleich hierzu sind bei **28e** deutliche 2-3 Schichten aus Graphit zu erkennen, die den Diamantkern umgeben (**Abb. 26**). Das aufgenommene Pulverdiffraktogramm von **28c** stützt das Ergebnis der Teilgraphitisierung. In **28c** konnte kein Signal erkannt werden, das von Graphitschichten hervorgerufen wird. Jedoch war es möglich, mittels Ramanspektroskopie sp^2 -Kohlenstoff bei **28c** nachzuweisen.

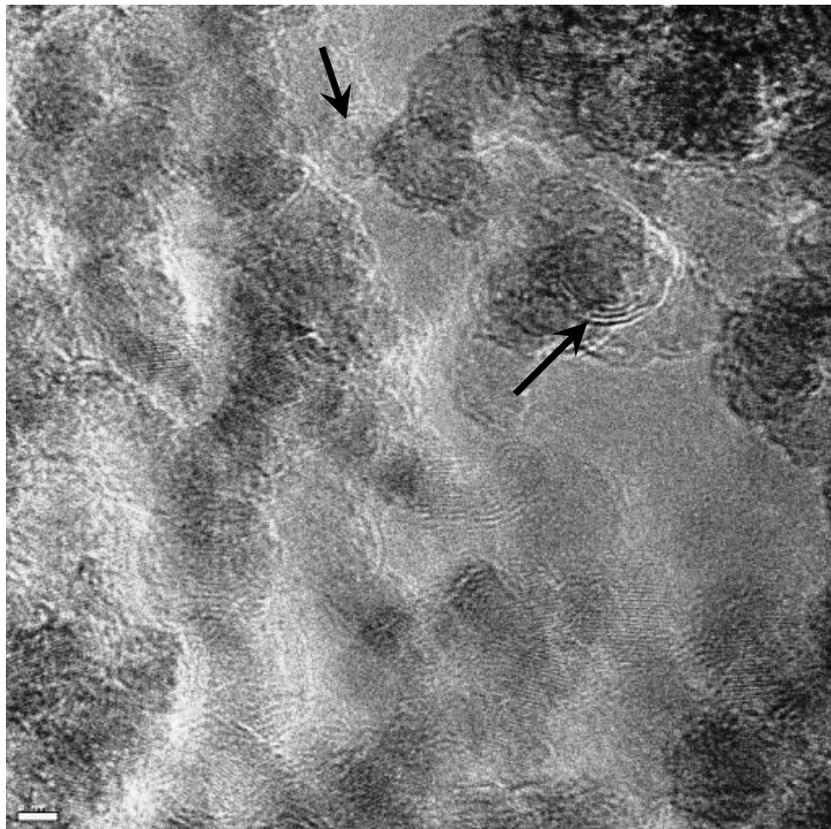


Abb. 26 TEM-Aufnahme von Diamantprobe **28e** mit graphitischen Strukturen (roter Pfeil).

3.2. Neuer Zugang zu funktionalisierten Nanodiamanten: Die Diels-Alder-Reaktion

Die durch teilweise Ausheilung homogenisierte Oberfläche soll als Ausgangspunkt für eine neue Art von Funktionalisierung dienen. Hierbei sollen die eingeführten Oberflächengruppen nach Möglichkeit durch C-C-Bindungen an den Diamant gebunden werden. Cycloadditionen bieten hierbei eine gute Grundlage. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Diels-Alder-Reaktion. Das hierbei entstehende Produkt wird über zwei C-C-Bindungen an die Oberfläche gebunden.

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine synthetisch wichtige Reaktion und ist daher mechanistisch^[93] und theoretisch^[94] umfassend untersucht. Es handelt sich um eine [4+2]-Cycloaddition.

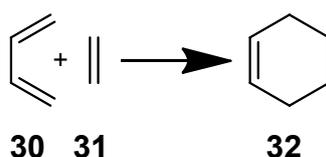


Abb. 27 [4+2]-Cycloaddition von Butadien (30) und Ethen (31) zu Cyclohexen (32).

Der konzertierte Reaktionsverlauf wurde nachhaltig diskutiert. Neben der vorherrschenden Ansicht, dass die Diels-Alder-Reaktion konzertiert verläuft, die von theoretischen Untersuchungen gestützt wird^{[95],[96]}, wird das Vorhandensein einer Zwischenstufe **33** diskutiert, die einen Diradikalcharakter besitzt.^[97]

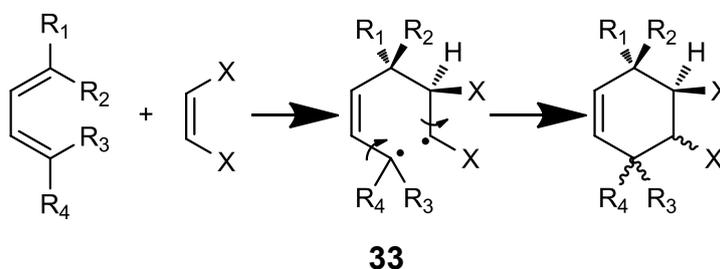


Abb. 28 Verlust der Stereoinformation bei einer diradikalischen Zwischenstufe **33**.

Hierbei würde es jedoch zum Verlust der Stereospezifität kommen (**Abb. 28**), indes wird fast immer ein stereospezifischer Verlauf^[98], selbst bei der Reaktion von Butadien (**30**) mit Ethen (**31**)^[95], beobachtet.

Aus der Literatur sind bereits Diels-Alder-Reaktionen sowohl mit Nanotubes^[99] als auch mit Fullerenen bekannt. Hierbei wurden Fullerene mit unterschiedlichsten Dienen umgesetzt, z. B. Cyclobutadien^[100], Anthracen^[101], Cyclobutadienderivaten^[102] und verschiedenen σ -Chinodimethanen^[103–105]. *Chronakis et al.* zeigten durch Isotopenversuche, dass die Cycloaddition über einen konzertierten Reaktionsweg und nicht über eine Zwischenstufe verläuft.^[101] Jedoch sind diese durch die Diels-Alder-Reaktion dargestellten Addukte thermisch instabil, mit Ausnahme der unter Verwendung von σ -Chinodimethanen hergestellten Systeme, und durchlaufen eine schnelle Cycloreversion bei Erwärmung.^[106]

3.2.1. Verwendung von Anthracen und Cyclopentadien als Testdiene

Bis zu diesem Zeitpunkt existieren keine Berichte, dass bereits erste Funktionalisierungsversuche eines Detonationsdiamanten mittels der Diels-Alder-Reaktion durchgeführt wurden. Daher wird hier im ersten Schritt untersucht, ob überhaupt eine Reaktion zwischen Nanodiamant **28** und Dienen stattfindet. Hierzu wurde der bei 900 °C graphitisierte Diamant **28e** sowohl mit Cyclopentadien (**34**) als auch mit Anthracen (**35**) zu den jeweiligen Diels-Alder-Produkten **36** und **37** umgesetzt (**Abb. 29**). Der Diamant **28e** wurde verwendet, da dieser sicher eine ausreichende Menge an sp^2 -Kohlenstoff besitzt (**Abb. 26**). Ebenso besitzt die graphitische Hülle eine ausreichende Krümmung, da diese den Diamanten fullerenähnlich komplett umschließt.

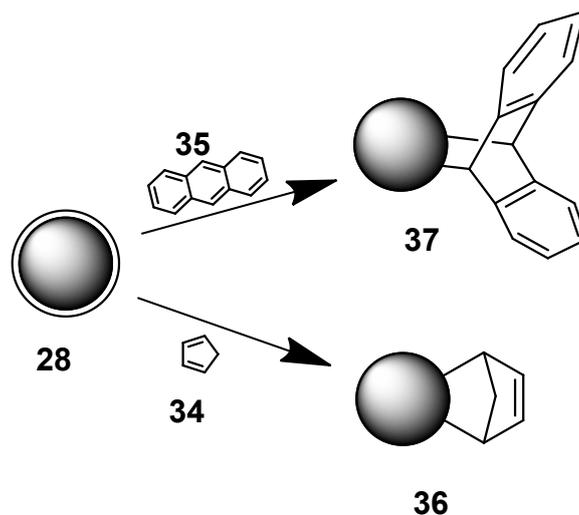


Abb. 29 Funktionalisierung von **28** mit sp^2 -Oberfläche durch Cyclopentadien und Anthracen.

Das verwendete Cyclopentadien (**34**) wurde vor Gebrauch frisch destilliert und zusammen mit **28e** in siedendem Diethylether für 60 h erwärmt. Bei der Verwendung von Anthracen und **28e** wurde in Xylol unter Rückfluss gearbeitet und ebenfalls für 60 h erwärmt. Beide Produkte zeigen nach der Reinigung im IR deutliche Unterschiede zu dem graphitisierten Diamanten.

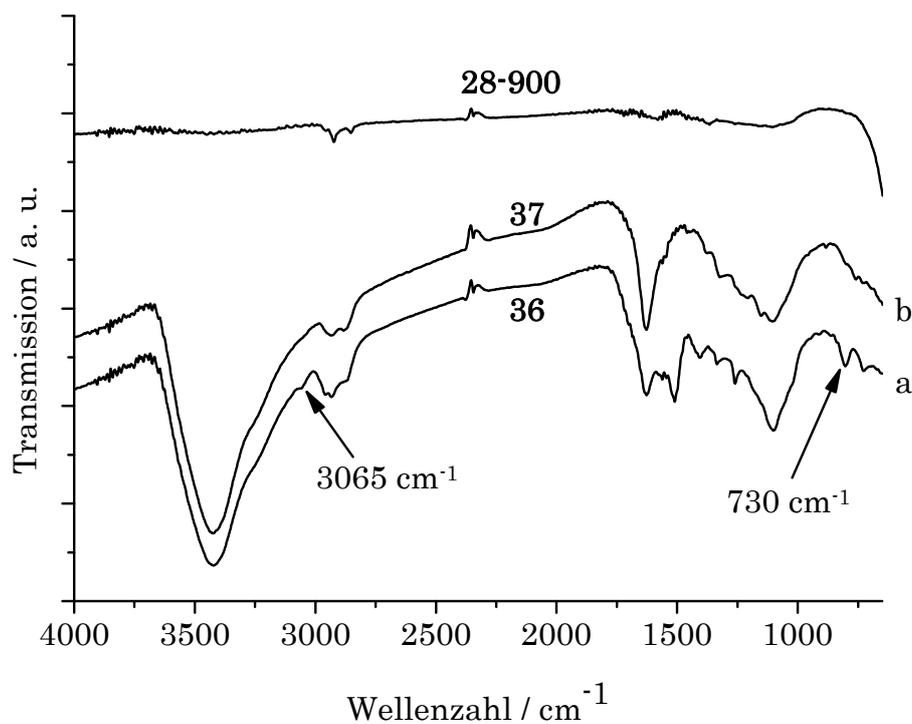


Abb. 30 Vergleich der IR-Spektren von a) **36** und b) **37** mit dem graphitisierten Diamant **28e**.

Umsetzung mit Cyclopentadien (34): Die ausgeprägteste Veränderung im IR-Spektrum ist bei der Verwendung von Cyclopentadien (34) zu erkennen (Abb. 30). Hier ist bei 3065 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingung der Doppelbindung zu sehen. Im Fingerprintbereich bei 730 cm^{-1} ist die Bande der out-of-plane-Schwingung des Alkens vorhanden. Weitere Zuordnungen sind nicht möglich, da keine funktionellen Gruppen vorhanden sind.

Die Auswertung der TGA ergab für 36 eine Oberflächenbelegung von 0.17 mmol g^{-1} . Die gewonnenen Ergebnisse weisen auf eine erfolgreiche Funktionalisierung mit Cyclopentadien (34) hin.

Umsetzung mit Anthracen (35): Die Funktionalisierung mit Anthracen (35) verlief nach Auswertung der Daten deutlich schlechter. Das IR-Spektrum (Abb. 30) lässt keine aromatische C-H-Schwingung und keine Ringatmungsschwingungen im Fingerprintbereich erkennen. Im Bereich zwischen 1500 und 1000 cm^{-1} befinden sich neu hinzugekommene Banden. Eine genaue Zuordnung ist hier jedoch nicht möglich.

Die deutlich schlechtere Funktionalisierung der Oberfläche durch Anthracen (35) gegenüber Cyclopentadien (34) wird durch das Ergebnis der TGA gestützt. Hierbei wurde eine maximale Belegung von gerade 0.09 mmol g^{-1} erreicht. Dieses Ergebnis kann mit der Retro-Diels-Alder-Reaktion erklärt werden, da die Reaktion im Gegensatz zur Funktionalisierung mit Cyclopentadien (34) bei hohen Temperaturen durchgeführt wurde. Dies führt zu einer Rückspaltung des gebildeten Produkts 35 in seine Ausgangsverbindungen 28 und 35.

Die hier aufgeführten Daten belegen, dass die Diels-Alder-Reaktion eine Methode zur Oberflächenfunktionalisierung der Detonationsdiamanten sein kann. Die Krümmung der Oberfläche ist ausreichend, um die Reaktivität der graphitischen Oberfläche so weit zu erhöhen, dass eine Reaktion stattfindet. Jedoch ist das erhaltene Produkt bei Verwendung von klassischen Dienen nicht temperaturstabil. Dies schränkt die synthetische Verwertbarkeit stark ein. Diese Ergebnisse stimmen mit den Erkenntnissen überein, die bereits bei der Umsetzung von C_{60} mit

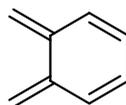
Cyclopentadien und Anthracen gewonnen wurden. Hierbei wurde von *Giovane et al.* die Aktivierungsenergie für die Retro-Diels-Alder-Reaktion von einem C₆₀-Fulleren-Cyclopentadienaddukt mit einer niedrigen Aktivierungsenergie von ca. 27 kcal mol⁻¹ bestimmt.^[100] Für das C₆₀-Fulleren-Anthracenaddukt wurde gezeigt, dass bei einer Temperatur von 60 °C innerhalb von 1.5 h fast die komplette Menge an Addukt dissoziiert war.^[107]

Daher muss an einer Alternative gearbeitet werden, um für weiterführende Reaktionen der mit Oberflächengruppen modifizierten Diamanten ein synthetisch wertvolles Ausgangsmaterial zu erzeugen. Dies wird in den weiteren Kapiteln dieser Arbeit diskutiert.

3.3. Die *o*-Chinodimethane als effektive Diene

Wie bereits im Kapitel 3.2 beschrieben, stellt die Retro-Diels-Alder-Reaktion ein ernstes Problem für den gewählten Funktionalisierungsweg dar. Um die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens der reaktiven Oberflächengruppe und des Funktionalisierungsmoleküls zu vergrößern, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Vergrößerung der Reaktionstemperatur erhöht. Dies begünstigt wiederum die Retro-Reaktion. Die Retro-Diels-Alder-Reaktion kann ferner bei dem Versuch, die eingeführten Oberflächengruppen später weiter zu funktionalisieren, als störende Nebenreaktion ablaufen. Dies ist ebenfalls ein großer Nachteil, da hierdurch die Oberflächenbelegung sukzessive reduziert wird. Somit muss eine Methode entwickelt werden, die verhindert, dass es zu einer Retro-Reaktion kommt.

Eine Klasse von Molekülen, die diese Eigenschaft besitzt sind die *o*-Chinodimethane **38**.^[108; 109] Hierbei handelt es sich um ein Biradikaloid, das aus unterschiedlichen Vorstufen gewonnen werden kann.



38

Abb. 31 Grundstruktur der *o*-Chinodimethane **38**.

Die *o*-Chinodimethane wurden bereits häufig bei der Funktionalisierung von Fulleren eingesetzt. Müllen *et al.* führte 1993 die erste Umsetzung des von α,α^2 -Dibrom-*o*-xylol (**39**) in einer 1,4-Eliminierung mit C₆₀ durch. Hierbei wurde das Mono- und Bisaddukt erhalten. Die Produkte wurden chromatographisch getrennt und mittels ¹H, ¹³C, UV/Vis, IR und MS charakterisiert (**Abb. 32**).^[110]

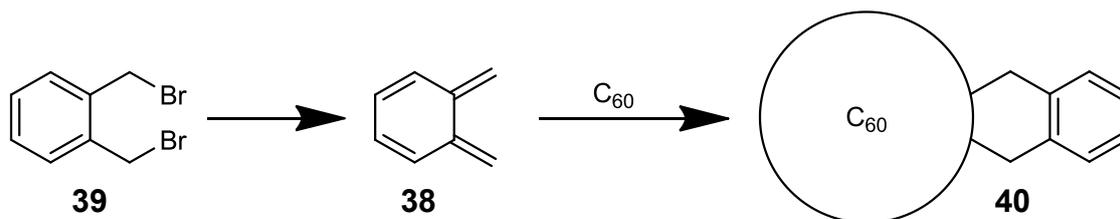


Abb. 32 Umsetzung eines C_{60} -Fullerenen mit einem **39** nach Müllen.^[110]

Ein Jahr später synthetisierten sie dasselbe Produkt **40** durch die Umsetzung von C_{60} mit Benzocyclobuten (**41**) in siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol. Hierbei wurden sowohl das Mono- als auch das Bis- und Trisprodukt **42** erhalten. Ebenfalls wurde das Benzocyclobuten (**41**) mit dem Säurechlorid **43** zu **44** funktionalisiert und anschließend wiederum mit C_{60} zu dem Addukt **45** umgesetzt (**Abb. 33**).

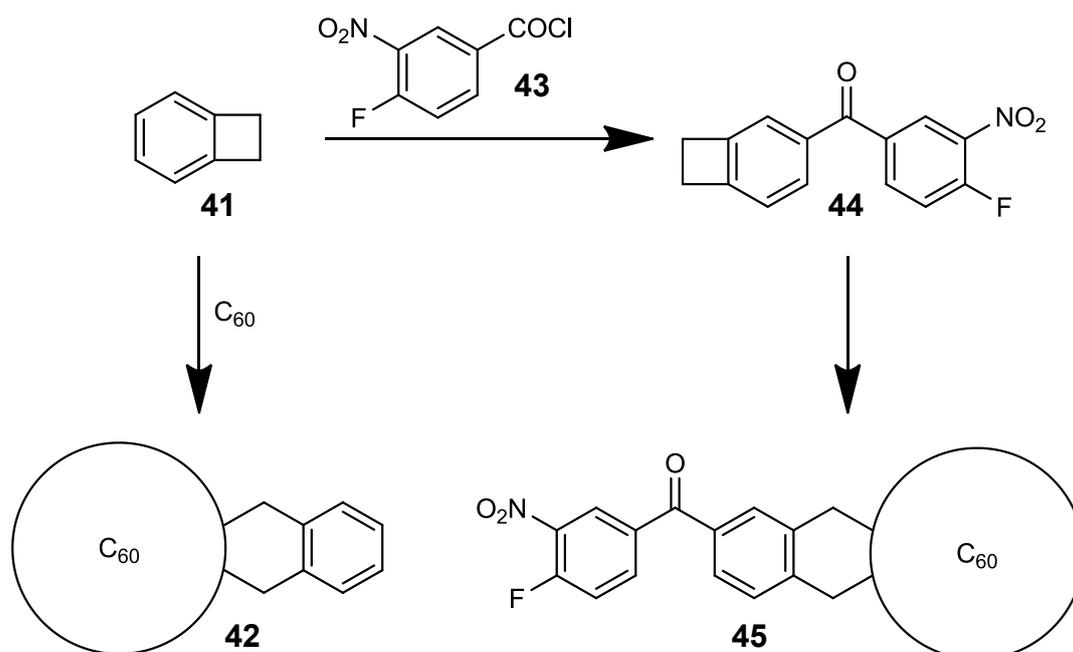


Abb. 33 Darstellung von **42** und **45** nach Müllen.^[111]

Das so erhaltene Produkt **45** wurde durch Substitution des Fluorids weiterfunktionalisiert.^[111] Im Jahr 1995 wurde von *Müllen et al.* die Umsetzung von C_{60} mit 3,4-Bis(brommethyl)benzoesäure **46** zum Addukt **47** vorgestellt. Nach erfolgreicher Umsetzung wurde die Carboxylgruppe in das Säurechlorid **48** umgewandelt und z. B. zu dem Methylester **49** umgesetzt (**Abb. 34**).^[103]

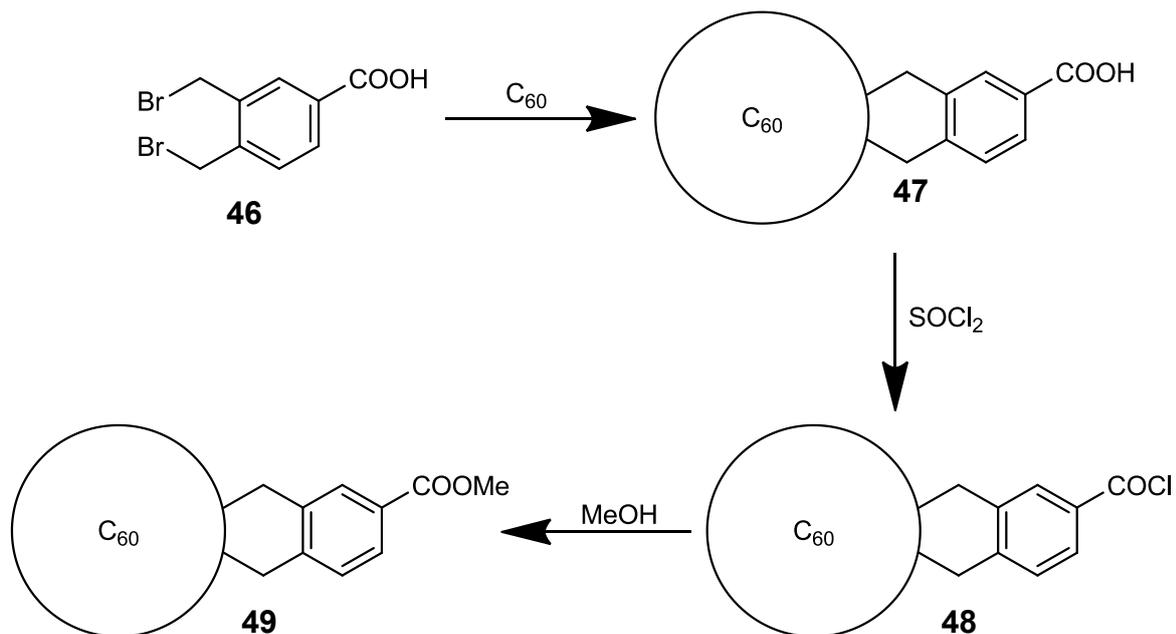


Abb. 34 Darstellung des funktionalisierten Fulleren **49**.^[103]

Die thermische Ringöffnung wurde von *González et al.* eingesetzt, um C_{60} mit einem Pyrimidinderivat **50** zu funktionalisieren (Abb. 35).^[105]

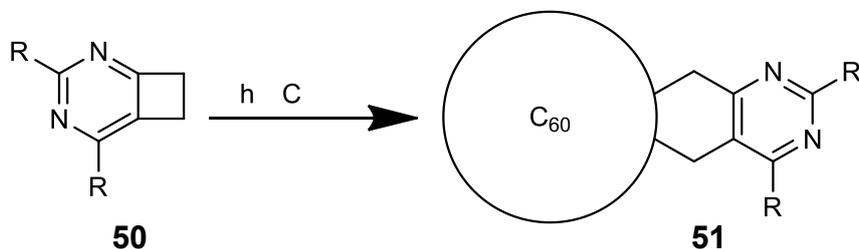


Abb. 35 Syntheseweg zu einem pyrimidinderivatfunktionalisierten Fulleren **51**.^[105]

Ein photochemischer Zugang zur Funktionalisierung von Fullerenen wurde von *O-Kawa et al.* vorgestellt. Hierbei wurde das Produkt **52** durch die Bestrahlung von z. B. 2-Methylbenzaldehyd (**53**) in Anwesenheit von C_{60} erhalten. **52** verfügt nach der Umsetzung über Hydroxygruppen und ist direkt für weitere Funktionalisierungen zugänglich (Abb. 36).^[112]

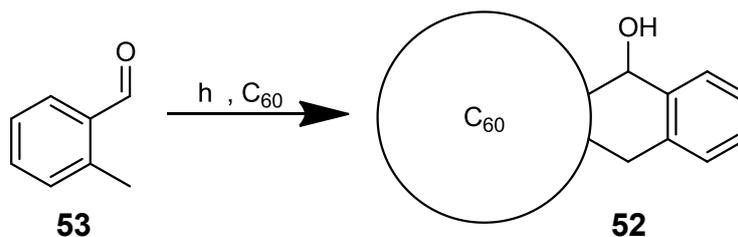


Abb. 36 Photochemische Umsetzung von **53** mit C_{60} -Fullerenen.^[112]

Erste Erwähnungen von σ -Chinodimethanen in der Literatur sind bereits viel früher vorhanden. Bereits 1909 wurde von *Finkelstein*^[113] das zweifachbromierte σ -Xylylen **54** als Zwischenstufe hergestellt, aber nicht als solches erkannt.

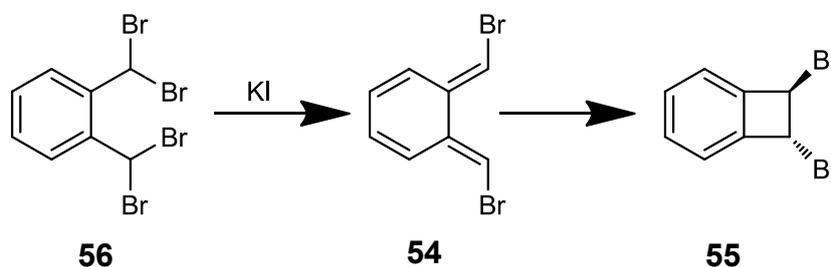


Abb. 37 Zwischenstufe **54** bei der Erzeugung von 1,2-*trans*-Dibrombenzocyclobuten (**55**) aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom- σ -xylyl (**56**) durch H. Finkelstein.^[113]

In diesem Artikel stellte er seine Ergebnisse zur Darstellung organischer Iodide vor, die später als Finkelstein-Reaktion bekannt wurden. Aus $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom- σ -xylyl (**56**) erzeugte er mittels Natriumiodid 1,2-Dibrombenzocyclobuten (**55**) über die σ -Chinodimethanzwischenstufe **54** (**Abb. 37**).

Erst 57 Jahre später wurde von *Cava et al.* vorgeschlagen, dass **54** (**Abb. 37**) eine Zwischenstufe in der Reaktion war^[114]. Der Nachweis gelang zwei Jahre später, indem **54** mit *N*-Phenylmaleimid abgefangen und das entsprechende Diels-Alder-Produkt erhalten wurde.^[115] Im selben Jahr gelang ihnen ferner die Synthese von **38** durch die Pyrolyse von 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen-2,2-dioxid (**57**) (**Abb. 38**).^[116]

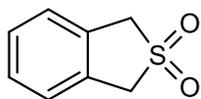
**57**

Abb. 38 Precursor **57** zur Synthese von **38** durch Pyrolyse.^[116]

Ein direkter Nachweis von **38** wurde von der Arbeitsgruppe um *Flynn* zwanzig Jahre später erbracht.^[117] Ihnen gelang die Aufnahme von UV-, Fluoreszenz- und Anregungsspektrum von **38** bei -196 °C in Diethylether.

Ein wichtiger Punkt, den es noch zu klären gab, war, in welcher Struktur sie vorliegen. Als Möglichkeiten wurden die Octatetraenstruktur **38** (**Abb. 31**) und die Biradikalstruktur **58** (**Abb. 39**) diskutiert.

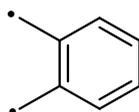
**58**

Abb. 39 Diradikalstruktur **58**.

Erste Hinweise wurden bereit 1974 von *Flynn et al.* vorgelegt, die durch ESR-Messungen bestimmten, dass ein σ -Chinodimethan einen Singulettgrundzustand besitzt.^[118] Hierdurch kann eine reine Biradikalstruktur **58** ausgeschlossen werden. Als zutreffendste Struktur für den Grundzustand schlugen sie **38** als eine Kombination der Singulettzustände vor. Das Vorliegen eines Singulettzustands wurde im weiteren Verlauf wieder bestätigt.^[119]

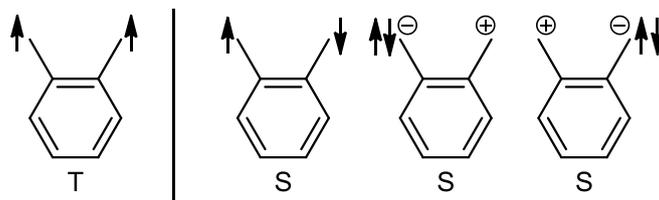


Abb. 40 Von *Flynn et al.* vorgestellte Triplett und Singulettstrukturen.

Durch theoretische Untersuchungen wurde von *Geerlings et al.* gezeigt, dass im Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion die σ -Chinodimethane wirklich als

Octatetraenstruktur **38** vorliegen.^[120] Dieses Ergebnis wurde von *Sakai et al.* bei eigenen theoretischen Untersuchungen des Reaktionsmechanismus bestätigt.^[121]

Die Herstellung von σ -Chinodimethan **38** kann auf unterschiedliche Weise durchgeführt werden.

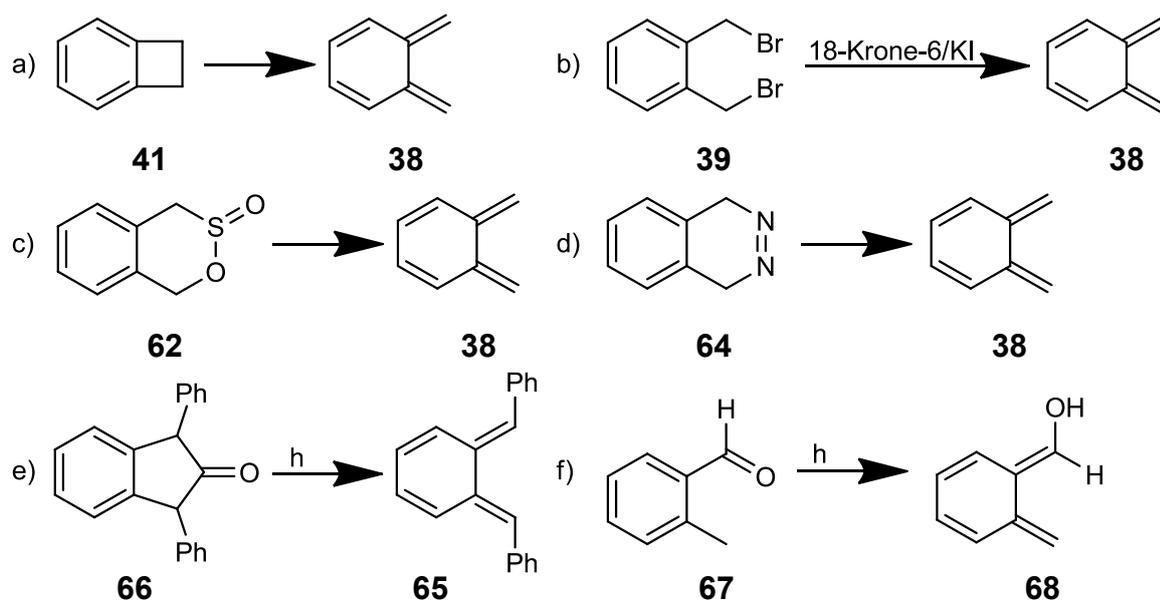


Abb. 41 Darstellungsmöglichkeiten von σ -Chinodimethanen: a) Thermolyse^[122]; b) 1,4-Eliminierung^[103]; c) thermische Eliminierung von Schwefeldioxid^[123]; d) Diels-Alder-Cycloreversion^[124]; e) photochemische Eliminierung von Kohlenmonoxid^[119] und f) Photoenolisation^[125].

Thermolyse von Benzocyclobuten (**41**) (Abb. 41a): Eine häufig angewandte Methode zur Erzeugung von σ -Chinodimethanen **38** ist die Thermolyse von Benzocyclobuten (**41**) und seinen Derivaten. Der Übergang erfolgt durch eine thermisch erlaubte konrotatorische elektrozyklische Ringöffnung. Von Nachteil ist, dass bei unsubstituierten Cyclobutenringen zur Ringöffnung mit sehr hohen Temperaturen oder unter Druck gearbeitet werden muss. Durch Einführen von Substituenten an der 2-Position des Cyclobutenrings sinkt die Ringöffnungstemperatur erheblich.^[126]

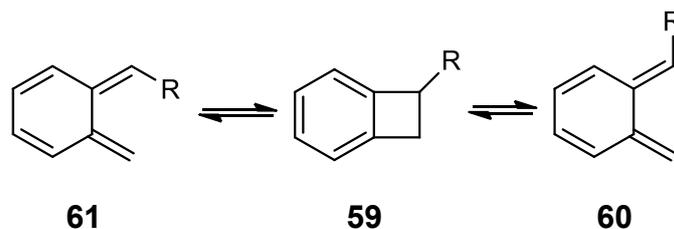


Abb. 42 Ringöffnung eines Benzocyclobutenderivates **59** zu dem *E*-**60** und *Z*-Isomer **61**.

Hierbei öffnet sich der Vierring nach außen und es entsteht das weniger gehin-
derte *E*- σ -Chinodimethan **60** vorrangig vor dem *Z*-Isomer **61**.^[122]

1,4-Eliminierung aus α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**) (Abb. 41b): Die baseninduzierte 1,4-Eliminierung aus α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**) bietet ebenfalls einen leichten Zu-
gang zum σ -Xylylen **38**. In dem gezeigten Beispiel wird Kaliumiodid als Base ein-
gesetzt, das durch den Phasentransferkatalysator in die organische Phase einge-
bracht wird, um aus α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**) das entsprechende σ -Chinodimethan
38 zu erzeugen.^[103]

Thermische Eliminierung von Schwefeldioxid aus Sultinen **62** (Abb. 41c): Die
Eliminierung von Schwefeldioxid aus Sultinen **62** findet bereits bei 80 °C statt
und es entstehen keine weiteren organischen und anorganischen Nebenprodukte.
Diese Eigenschaft macht sie zu hervorragenden Vorläuferstufen.^[123]

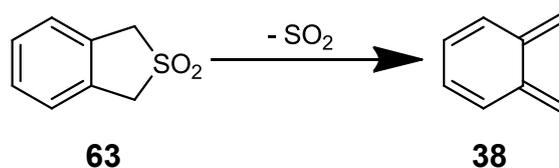


Abb. 43 Darstellung eines σ -Chinodimethans **38** aus 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophene 2,2-dioxid (**63**).

Darüber hinaus ist es möglich, Schwefeldioxid aus Sulfonderivaten zu eliminie-
ren **Abb. 43**). Dies findet jedoch bei sehr viel höheren Temperaturen statt und
führt zur Einschränkung der Reaktion auf Edukte, die eine hohe thermische
Stabilität besitzen.^[127]

Cycloreversion (Abb. 41d): Die Cycloreversion führt ebenfalls zu σ -Chinodi-
methanen. In dem gezeigten Beispiel wird aus dem 1,4-Dihydrophthalazin (**64**)

Stickstoff abgespalten.^[124] Es ist zudem möglich, die Stickstoffabspaltung photochemisch durchzuführen.^[117]

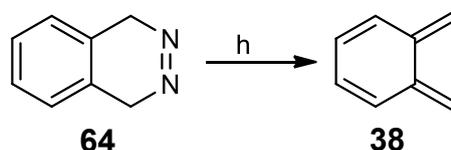


Abb. 44 Photochemische Eliminierung von Stickstoff aus **64** zu **38**.

Photochemische Abspaltung von Kohlenmonoxid aus 2-Indanonen **66** (Abb. 41e): Durch die photochemische Abspaltung von Kohlenmonoxid lassen sich α,α' -disubstituierte σ -Xylylene **65** darstellen. Als Ausgangsverbindungen werden substituierte 2-Indanonen **66** verwendet.

Photoenolisierung (Abb. 41f): Durch die Bestrahlung von z. B. σ -Methylbenzaldehyd (**67**) lassen sich α -Hydroxy- σ -chinodimethane (**68**) sehr effizient synthetisieren. Hierbei wird die Carbonylgruppe in den $n\pi^*$ -Singulett-Zustand angeregt, der rasch durch „inter system crossing“ in den $n\pi^*$ -Triplett-Zustand übergeht. In diesem Zustand findet eine Wasserstoffabstraktion in α -Stellung statt. Das hieraus hervorgehende Produkt ist ein kurzlebiges Triplett-diradikal und zerfällt nun zum entsprechenden σ -Chinodimethan **68**.^[128]

Die hier vorgestellten Darstellungsmethoden stellen nur einen Teil der Möglichkeiten zur Erzeugung der σ -Chinodimethane dar. Welche Methode verwendet wird hängt von der Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien und die durch die Reaktion zu erreichende Ausbeute ab. Eine einfache Reaktionsführung ist von großem Interesse und beeinflusst die Wahl der Methode sehr stark.

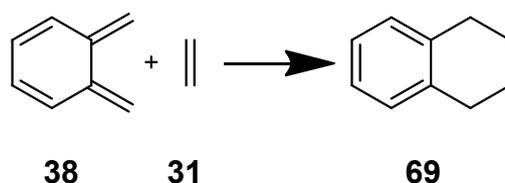


Abb. 45 Darstellung von Aryltetralin (**69**) durch Cycloaddition aus **38**.

Die so erzeugten σ -Chinodimethane lassen sich nun in einer Diels-Alder-Reaktionen einsetzen (Abb. 45).

3.3.1. Wahl der Vorstufe

Als Ausgangsmaterial wurde das α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**) gewählt, da dies im Gegensatz zu Benzocyclobuten (**41**) günstig kommerziell erhältlich ist. Das Benzocyclobuten (**41**) müsste in einer Vierstufensynthese mit teilweise mäßigen Ausbeuten synthetisiert werden.^[129] Zur Funktionalisierung des Detonationsdiamanten würde bei der Verwendung von Benzocyclobuten (**41**) die Reaktion unter Druck durchgeführt werden, da die Siedetemperatur weit unterhalb der Ringöffnungstemperatur liegt.

Der Gebrauch von **39** zusammen mit Kaliumiodid und 18-Krone-6 wurde in der Literatur bereits zu Funktionalisierung von Fullerenen vorgestellt. Dort wird jedoch ein Benzoessäurederivat verwendet.^[103]

Die Reaktion zu **38** läuft in diesem Fall als basenkatalysierte 1,4-Eliminierung ab. Sie wird in abs. Toluol durchgeführt. Als Base fungiert in diesem System das Iodid. Dieses wird durch 18-Krone-6 in Lösung gebracht und reagiert somit als nacktes Anion (Abb. 46).

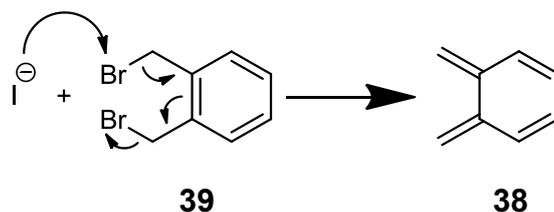


Abb. 46 Mechanismus der basenkatalysierten 1,4-Eliminierung.

3.3.2. Cycloaddition mit anschließender Funktionalisierung

Nachdem in 3.2.1 gezeigt wurde, dass eine Funktionalisierung der Diamantoberfläche durch die Diels-Alder-Reaktion möglich ist, sollen jetzt Reaktivität und Belegungsdichte der Oberfläche in Abhängigkeit vom Graphitisierungsgrad be-

trachtet werden. Hierbei soll das Temperaturfenster von 650 bis 1100 °C systematisch untersucht werden.

Wie in Kapitel 3.1 bereits gezeigt, erhöht sich die Anzahl der Graphenlagen, die den Diamantkern umgeben, mit der Temperatur. Es ist jedoch fraglich, ob man bei einem sehr hohen Graphitisierungsgrad mit mehreren Schichten an Graphit noch von einer Funktionalisierung der Diamantoberfläche sprechen kann. Daher ist es wichtig, den Temperaturbereich zu finden, in dem die durch die Herstellung und Reinigung entstandenen Oberflächengruppen entfernt sind, eine ausreichende Oberflächenbelegung erreicht und gleichzeitig die Anzahl an Graphenlagen möglichst gering ist.

3.3.2.1. Arylierung der sp^2 -hybridisierten Bereiche auf der Diamantoberfläche

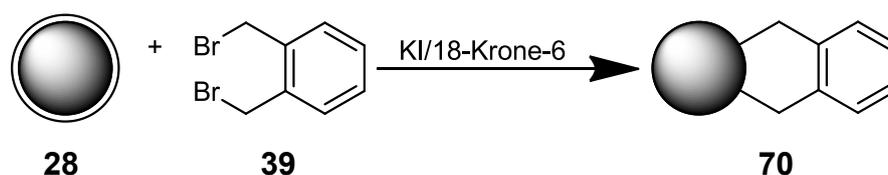


Abb. 47 Darstellung des arylierten Detonationsdiamanten **70** durch Umsetzung mit α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**).

Das aus dem in 3.3.1 beschriebenen Vorläufer **39** entstandene σ -Chinodimethan **38** kann nun mit der graphitisierten Oberfläche der Detonationsdiamanten **28** reagieren und bildet das gewünschte Produkt **70** (Abb. 47).

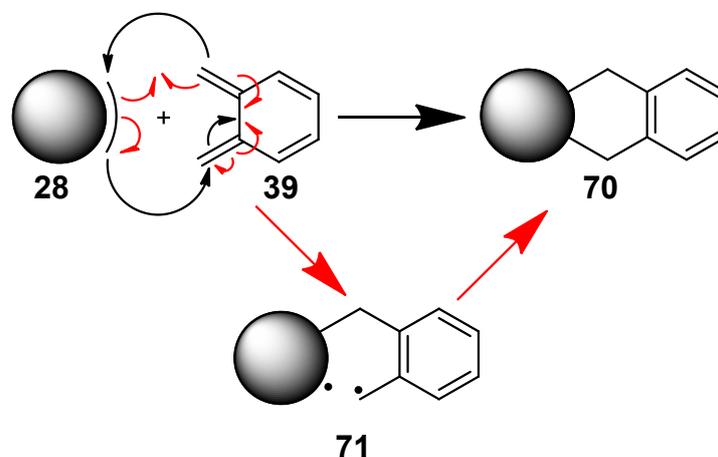


Abb. 48 Mögliche Mechanismen zur Darstellung des Produkts **70**.

Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob es sich dabei um einen konzertierten Mechanismus handelt, wie es bei der Diels-Alder-Reaktion (**3.2**) belegt ist, oder ob die Reaktion in einem Zweistufenmechanismus über das Biradikal **71** abläuft. Beide denkbaren Mechanismen führen dabei zum identischen Produkt (**Abb. 48**).

Theoretische Untersuchungen der Diels-Alder-Reaktion zwischen Butadien und der Diamantoberfläche zeigen, dass die Reaktion dort mit großer Wahrscheinlichkeit über einen konzertierten Mechanismus verläuft. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass fast ausschließlich eine [4+2]-Cycloaddition stattfindet. Jedoch findet in sehr geringem Umfang gleichzeitig eine [2+2]-Cycloaddition statt.^[130] Die [2+2]-Cycloaddition von Alkenen mit einer Gallium- oder Siliziumoberfläche wurde bereits häufig beobachtet.^[131–133] Jedoch wurde von *Hamers et al.* gezeigt, dass diese Reaktion mit einer geringen Reaktionswahrscheinlichkeit auf einer Diamantoberfläche stattfindet.^[134] Die praktischen Untersuchungen von *Bent et al.* stimmen mit den bereits erwähnten theoretischen Ergebnisse von *Fitzgerald et al.* überein. Er zeigte gleichermaßen, dass fast ausschließlich eine [4+2]-Cycloaddition abläuft. Auch hier konnten mit Hilfe von Deuteriumexperimenten Spuren des Produkts, das durch eine [2+2]-Cycloaddition entsteht, nachgewiesen werden.^[135]

Die Reaktion wurde mit zwischen 600 und 1100 °C graphitisiertem Diamant **28a-h** durchgeführt. Hierzu wurde das Reaktionsgemisch unter Stickstoffatmosphäre für drei Tage in siedendem abs. Toluol erwärmt. Nach der Reaktion wurde der Produktdiamant **70a-h** mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (siehe **7.3.1.1.1**) gewaschen, um zu gewährleisten, dass keine Verunreinigungen mehr vorhanden sind. Dies wurde durch Dünnschichtchromatographie der Überstände überprüft.

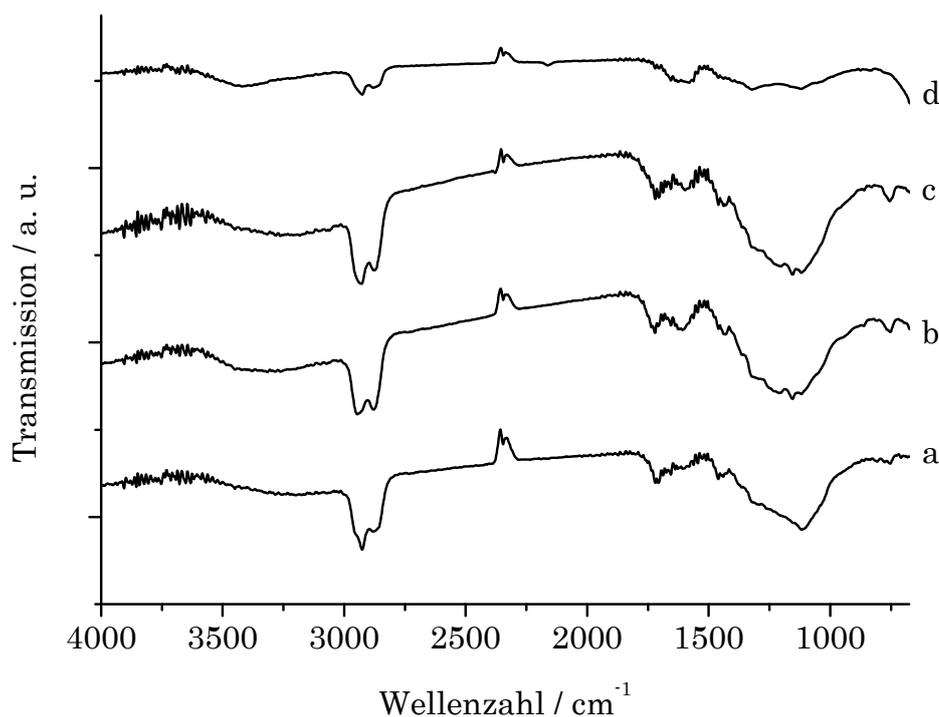


Abb. 49 Vakuum-FT-IR-Aufnahmen der arylierten Detonationsdiamanten **70** thermisch behandelt bei a) 700, b) 750, und c) 1000 °C im Vergleich zum bei 750 °C thermisch behandelten Diamant **28c** (d).

In den aufgenommenen FT-IR-Spektren sind bei 1600 und 1450 cm⁻¹ die Schwingungen der C=C-Doppelbindung des aromatischen Rings zu erkennen. Ebenfalls erkennt man im Fingerprintbereich bei 760 cm⁻¹ die *out-of-plane* Deformationsschwingung des Rings. Diese Banden sind eindeutige Hinweise für aromatische Systeme (**Abb. 49**).

Von den nach der Reinigung erhaltenen stabilen Überständen von **70a-h** in Wasser wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. In diesen Spektren ist der verbotene π/π^* Übergang zu erkennen. Dies belegt ebenfalls, dass das Produkt **70** gebildet wurde.

Um einen arylierten Diamanten **70** mit befriedigender Oberflächenbelegung zu erhalten, wird bei der thermischen Behandlung eine Temperatur von mindestens 750 °C benötigt. Die Oberflächenbelegung liegt bei **70c** bei 0.17 mmol g⁻¹. Wie in **3.1** bereits beschrieben, sind auf den TEM-Aufnahmen des Ausgangsmaterials

28c keine mehrlagigen graphitischen Strukturen zu erkennen. Somit kann man berechtigterweise von einer Diamantfunktionalisierung sprechen. Unterhalb dieser Temperatur konnte keine Oberflächenbelegung mittels TGA, UV und IR nachgewiesen werden.

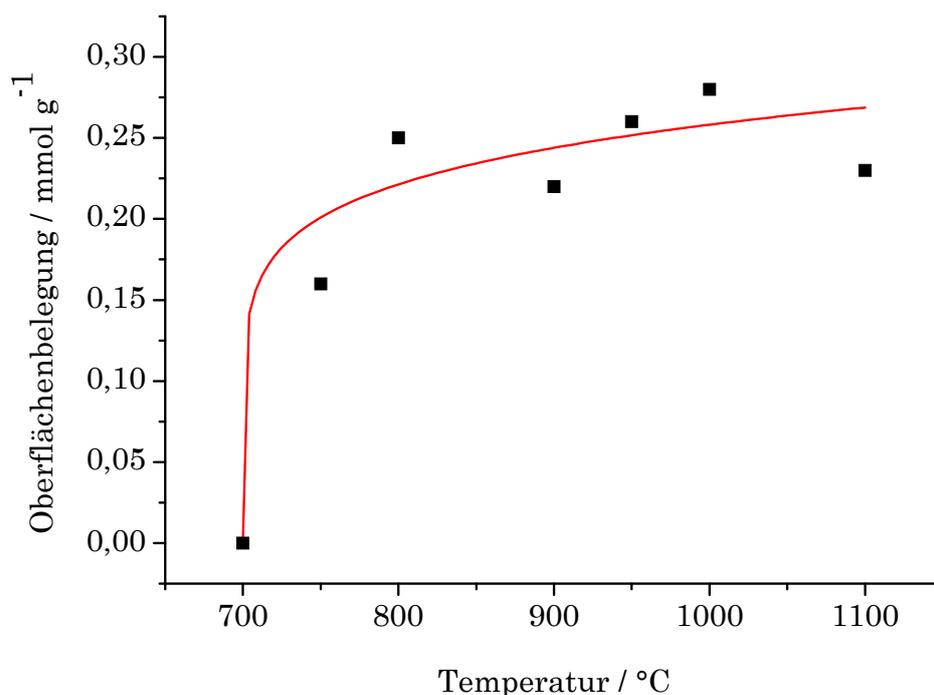


Abb. 50 Oberflächenbelegung von **70a-h** abhängig von der Temperatur der thermischen Behandlung.

Bereits ab einer Temperatur von 800 °C wird die maximale Belegung erreicht. Diese liegt zwischen 0.22 und 0.28 mmol g⁻¹ (**Abb. 50**).

3.3.2.1.1. Kolloidale Eigenschaften der arylierten Diamanten 70a - h

Durch die **6.3** beschriebenen Verfahren wurden nach erfolgreicher Funktionalisierung stabile Suspensionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln erhalten.

Dies kann durch die Zerstörung der schwachen Agglomerate (siehe **1.1.2**) erklärt werden. Durch die Temperaturbehandlung wurden die Oberflächengruppen, die ein Grund für diese Wechselwirkungen sind, entfernt und durch die gezielt einge-

fürten Aryloberflächengruppen wird eine Annäherung der Partikel in bestimmten Lösungsmitteln verhindert. Die genaue Art der Stabilisierung ist noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen. Auszuschließen ist in diesem Fall jedoch eine rein elektrostatische Stabilisierung, da die verwendeten Oberflächensubstituenten keine polaren Gruppen enthalten.

Tabelle 2 Vergleich spektroskopischer Daten nach ausschließlicher Graphitisierung **28** und anschließender Arylierung **70**.

Probe		Temperatur / °C							
		650	700	750	800	900	950	1000	1100
thermische Behandlung	Partikelgröße ^{a)} / nm	230	242	243	281	332	225	335	330
	ξ - pot. / mV	26.3	25.9	21.8	19.5	15.5	11.0	6.5	8.9
	Δm^b / %	-c)							
Arylierung	Partikelgröße ^{d)} / nm	-e)	35	8	32	30	32	41	48
	ξ - pot. / mV	28.4	24.6	23.8	20.1	22.5	23.9	20.4	21.9
	Δm^b / %	-c)	-c)	1.7	2.9	2.6	2.5	2.9	2.4
	Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹	-	-	0.17	0.28	0.25	0.24	0.28	0.23

a) Suspension in Wasser, 50 % Wert; b) relevante Stufe; c) keine erkennbare Stufe; d) stabile kolloidale Lösung in Wasser, 50 % Wert; e) keine stabile Suspension;

Belegt wird dies durch die gemessenen Zetapotentiale (**Tabelle 2**), die für eine elektrostatische Stabilisierung zu niedrige Werte aufweisen. Ein möglicher Grund, der zur Stabilisierung der Kolloide beiträgt, könnten hydrophile Oberflächengruppen sein. Diese könnten noch Restgruppen aus der thermischen Behandlung, die nicht vollständig entfernt wurden, oder bei der Aufreinigung durch Absättigung von reaktiven Stellen mit Lösungsmitteln oder Luftmolekülen entstanden sein. Durch die Erhöhung der Löslichkeit in Wasser kann die Oberfläche mit Wasser benetzt werden. Die sich zwischen den Diamantpartikeln befindenden Wassermoleküle wirken so einer Agglomeration entgegen. Dieser hydrophile Charakter überwiegt den hydrophoben Charakter der eingeführten Oberflächengruppen und der graphenartigen Strukturen bis zu einer Ausheiztemperatur von 900 °C. Ab dieser Temperatur erhält man in Dichlormethan ebenfalls eine stabile

Suspension. Ein wahrscheinlicher Grund hierfür könnte der stark vergrößerte Anteil an Graphenstrukturen sein, der bei diesen Temperaturen entstanden ist und somit zu einer Stabilisierung der Kolloide in unpolaren Lösungsmitteln beiträgt. Reste von hydrophilen Gruppen scheinen jedoch noch immer vorhanden zu sein, da weiterhin stabile Kolloide in Wasser erhalten wurden. Diese können die weiterhin gefundenen recht hohen Zetapotentialwerte erklären.

An dieser Stelle kann als Zwischenergebnis festgehalten werden, dass eine Funktionalisierung durch **39** möglich ist. Voraussetzung ist es, die Diamantprobe vorher bei einer Temperatur von mindestens 750 °C auszuheizen. Bei dieser Temperatur ist davon auszugehen, dass es entweder nur zu einer partiellen Belegung mit sp²-hybridisiertem Kohlenstoff oder zur Ausbildung höchstens einer Lage Graphen auf der Nanodiamantoberfläche kommt.

3.3.2.2. Nitrierung von **70**

Nachdem in 3.3.2.1 gezeigt wurde, dass eine Funktionalisierung mit **39** möglich ist, muss nun geklärt werden, ob das entstandene Produkt **70** reaktiv genug ist, um weitere Reaktionen einzugehen. Um Unterschiede im Reaktionsverhalten der bei 750 °C und 1000 °C thermisch behandelten Diamanten festzustellen wurden die Funktionalisierungsversuche mit beiden Typen durchgeführt.

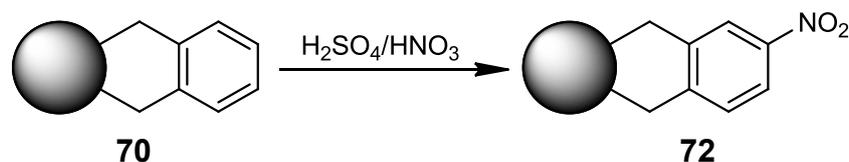


Abb. 51 Nitrierung eines arylierten Detonationsdiamanten **70** mittels Nitriersäure zu **72**.

Die Nitrierung wurde aus folgenden Gründen ausgewählt: Die Nitrierung mit Nitriersäure ist eine klassische Aromatenreaktion. Ein Grund, der für die Nitrierung spricht, ist die einfache Nachweisbarkeit durch Infrarotspektroskopie. Im IR-Spektrum treten die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung der Nitrogruppe eindeutig zwischen 1550 - 1530 und 1370 - 1330 cm⁻¹ auf. Gleichzeitig wird die Stabilität des Diamanten **70** gegenüber oxidativen Bedingungen

getestet. Ferner wurde überprüft, ob der rein thermisch behandelte Diamant **28** ebenfalls nitriert werden kann.

Darüber hinaus lässt sich die Nitrogruppe durch die Zunahme des Stickstoffgehaltes im Produkt **72** einfach mittels Elementaranalyse nachweisen. Bei Unklarheit über den Erfolg der Umsetzung ist ein Nachweis mittels XPS möglich.

Reaktion am arylierten Diamant **70**

Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 20 h durchgeführt. Wie bereits in **3.3.2.1** wurde auf eine gründliche Reinigung des Diamanten durch Dünnschichtchromatographie der Waschlösungen geachtet. Als Diamantmaterial wurden die bei 750 °C und 1000 °C thermisch behandelten Nanodiamanten **70c/g** verwendet.

Hierdurch sollte überprüft werden, ob die Belegung der Folgereaktion mit denen der Ausgangsmaterialien übereinstimmt oder ob ein Reaktivitätsunterschied auf Grund der unterschiedlichen Graphitisierungstemperatur besteht.

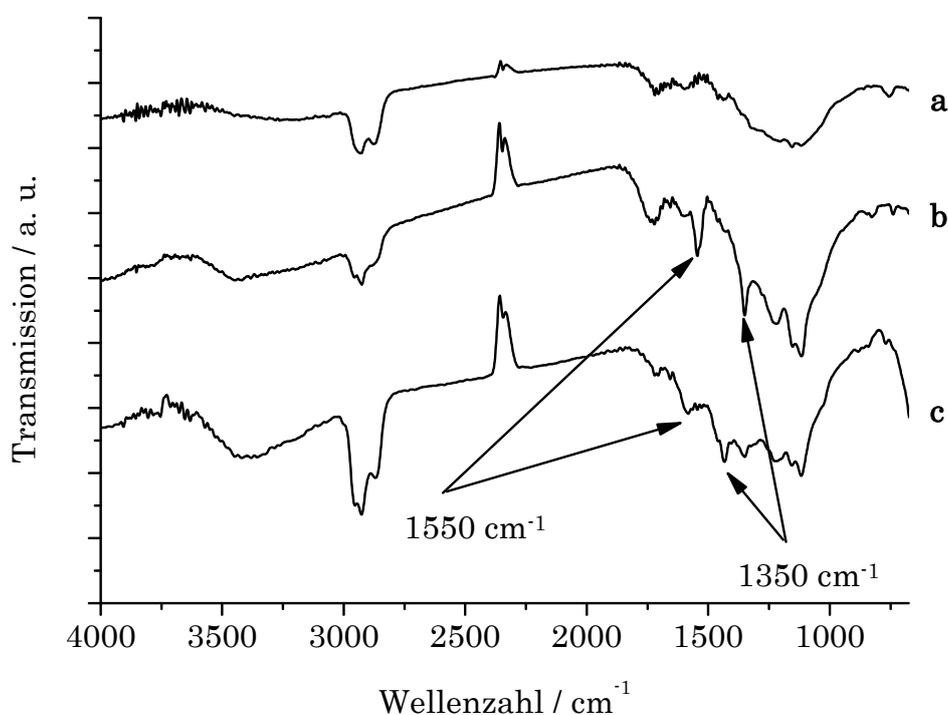
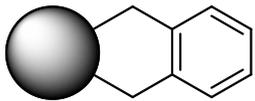
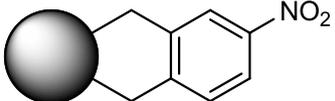


Abb. 52 FT-IR-Spektren vor **70g** (a) und nach der Nitrierung **72a** (b) und **72b** (c).

Das FT-IR-Spektrum von **72a** und **b** zeigt eindeutig die zu erwartenden Banden der Nitrogruppe bei 1550 und 1350 cm^{-1} . Die Banden bei 840 und 825 cm^{-1} lassen sich auf einen 1,2,4-trisubstituierten Aromaten zurückführen. Zwischen 800 und 770 cm^{-1} ist keine Bande zu erkennen. Somit kann eine 1,2,3-Trisubstitution ausgeschlossen werden (Abb. 52).

Tabelle 3 Experimentelle Daten der Nitrierungen.

Probe				
	70		72	
thermische Behandlung / °C	750 °C	1000 °C	750 °C	1000 °C
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	8 ^{a)}	41 ^{a)}	86 ^{b)}	53 ^{b)}
ξ - pot. / mV	23.8	20.4	8.2 ^{c)}	-3.4 ^{c)}
Δm / %	1.6	2.9	2.1	4.4
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (EA)	-	-	0.17	0.24
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.17	0.28	0.14	0.29

a) stabile kolloidale Lösung in Wasser, b) stabile kolloidale Lösung in DMSO, c) Dispersion in Wasser

Sowohl die Löslichkeit als auch das gemessene Zetapotential änderte sich durch die Nitrierung erheblich (**Tabelle 3**).

Eine stabile Suspension konnte ausschließlich in DMSO gewonnen werden. Aufgrund des Absorptionsspektrums von DMSO war es nicht möglich, ein UV-Spektrum aufzunehmen.

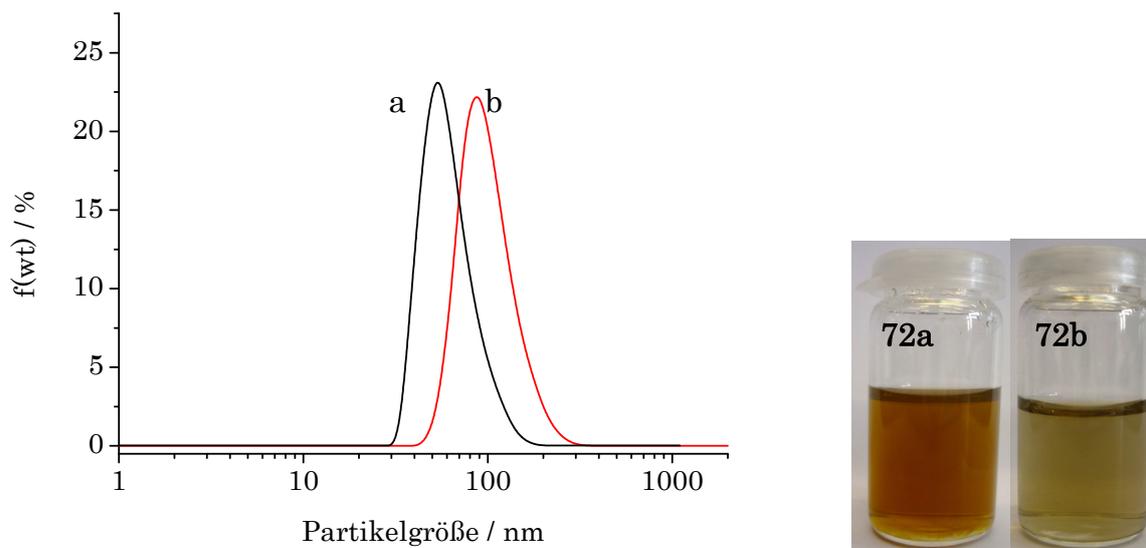


Abb. 53 Teilchengrößenverteilung von **72a** (a) und **72b** (b) in DMSO.

Die Auswertung der TGA und der Elementaranalyse ergeben, dass die vorhandenen Oberflächengruppen zum größten Teil funktionalisiert wurden. Beide Nachweismethoden ergaben innerhalb der Messgenauigkeit eine ähnliche Belegung. Für **72a** liegen sie zwischen 0.24 und 0.29 mmol g⁻¹ und für **72b** 0.14 und 0.17 mmol g⁻¹.

Auf Grund der deaktivierenden Natur von Nitrogruppen ist eine Mehrfachnitrierung unwahrscheinlich.

Reaktion am nicht arylierten Diamant **28**

Als Blindprobe wurde die Reaktion mit bei 1000 °C graphitisiertem Diamanten **28g** unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Das aufgenommene IR-Spektrum des Produktes **73** zeigt keine Nitrobanden, jedoch ist eine ausgeprägte Bande bei 1120 cm⁻¹ zu erkennen (**Abb. 54**). Ebenfalls ist bei 1720 cm⁻¹ eine Bande vorhanden.

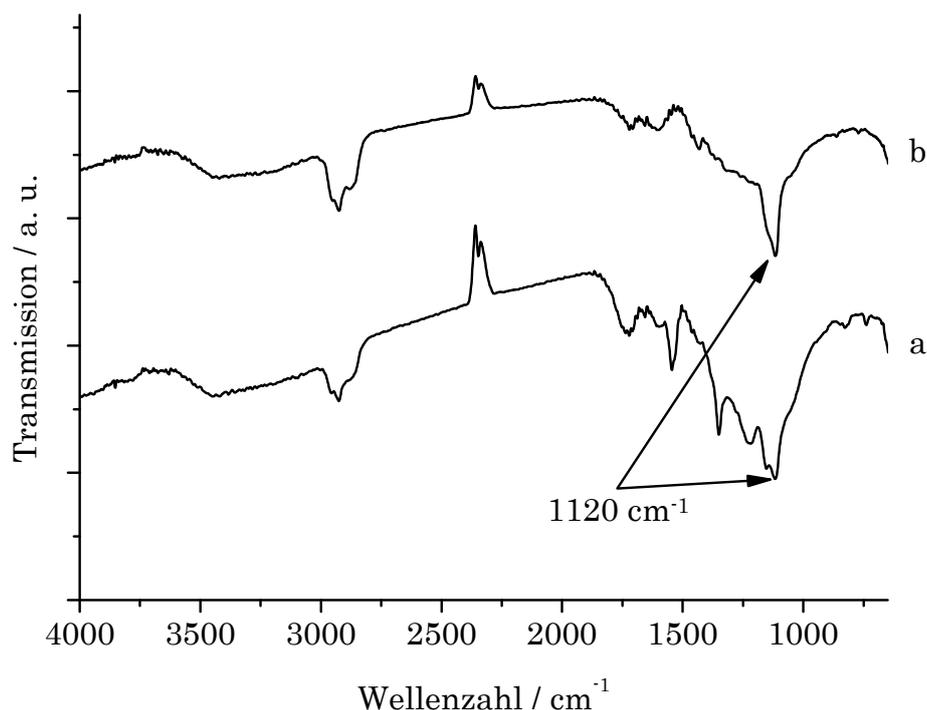


Abb. 54 Vergleich der IR-Spektren von **72a** (a) und **73** (b).

Die Bande bei 1720 cm^{-1} lässt sich durch das Entstehen von Säure- bzw. Estergruppen erklären. Dasselbe gilt für die Bande bei 1120 cm^{-1} . Eine weitere denkbare Gruppe, die in diesem Bereich angeregt werden kann, ist die Ethergruppe. Hieraus lässt sich schließen, dass die Nitriersäure die vorhandenen Graphenstrukturen oxidiert.

Da diese Bande sowohl in **72a** als auch in **72b** zu erkennen ist, lässt sich hieraus schlussfolgern, dass neben der gewünschten Nitrierung des Arylsystems ebenfalls eine Oxidation der noch vorhandenen Graphenstrukturen stattfindet.

Die TGA-Auswertung zeigt, dass die Nebenreaktion im Hinblick auf die Oberflächenbelegung beim Diamant **28** im Vergleich zur Oberflächenbelegung des funktionalisierten Produktes **72** zu vernachlässigen ist.

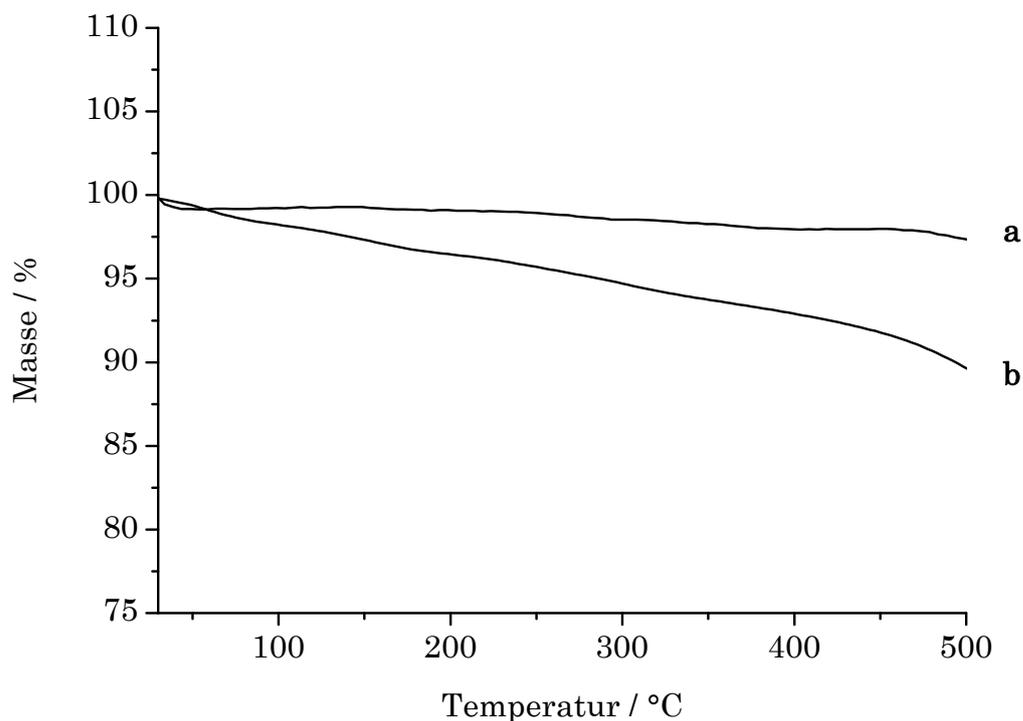


Abb. 55 Thermogramm von **73** (a) und **72a** (b).

Durch die Elementaranalyse ließ sich kein erhöhter Stickstoffgehalt in **73** nachweisen und das gemessene Zetapotential ist im Vergleich zum thermisch behandelten Diamant **28g** nur leicht erhöht.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass eine Oberflächenfunktionalisierung zu **70** nötig ist, um Nitrogruppen einzuführen. Die Arylgruppen auf der Nanodiamantoberfläche lassen sich fast vollständig umsetzen.

3.3.2.3. Sulfonierung von **70** und Folgereaktionen

Nach erfolgreicher Nitrierung wird nun eine weitere Aromatenreaktion getestet: die Sulfonierung.

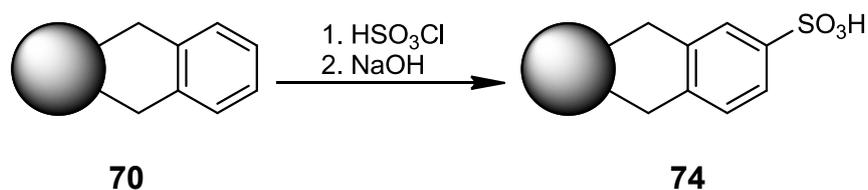


Abb. 56 Umsetzung von **70** mit Chlorsulfonsäure zu **74**.

Sulfonierung

Die Sulfonsäuregruppe wurde mittels Chlorsulfonsäure (**76**) bei 50 °C unter Stickstoffatmosphäre eingeführt. Der Diamant wurde anschließend basisch aufgearbeitet, um sicherzugehen, dass keine Sulfochloride mehr vorhanden sind. Das Sulfochlorid entsteht als Zwischenstufe und muss zur Sulfonsäure hydrolysiert werden. Die Reaktion wurde wiederum mit Diamantproben durchgeführt, die bei 750 und 1000 °C **28c/g** thermisch behandelt wurden.

In beiden Spektren sind die Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der SO₃-Gruppe bei 1195 und 1035 cm⁻¹ zu erkennen. Im Fingerprintbereich ist eine breite Bande bei 825 cm⁻¹ zu erkennen. Diese besitzt eine Schulter bei 840 cm⁻¹. Hieraus lässt sich wie bei **72** auf einen 1,2,4-trisubstituierten Aromaten schließen. Dieses Ergebnis wird von der Literatur unterstützt. Die Modellverbindung 1,2-Xylol bildet fast ausschließlich die 1,2,4-trisubstituierte Sulfonsäure.

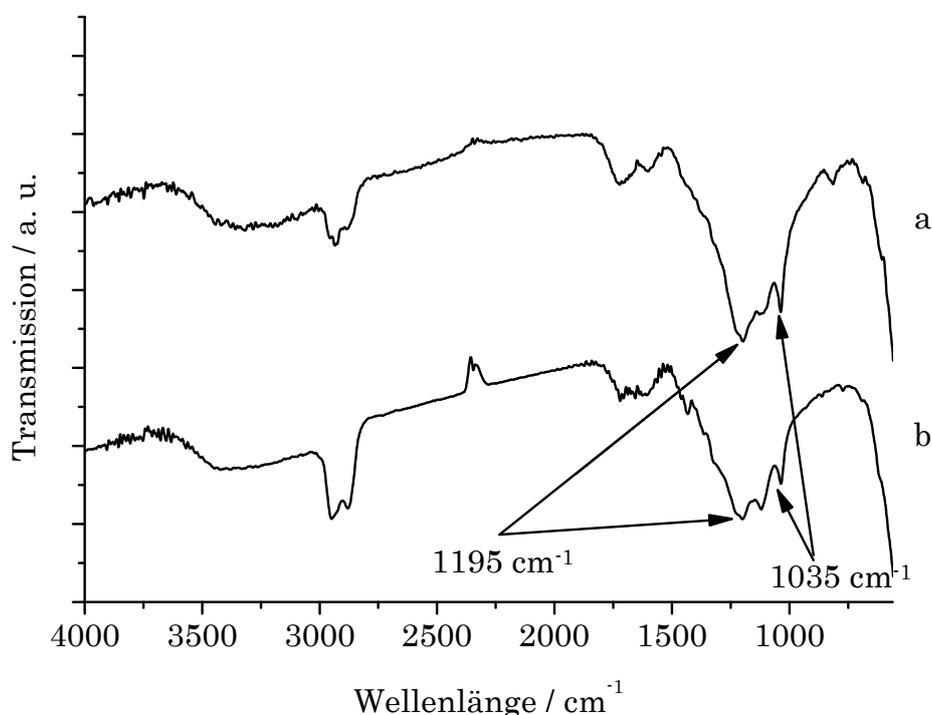


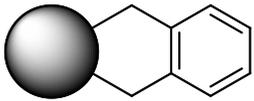
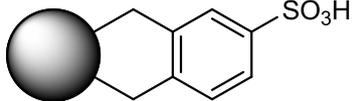
Abb. 57 Vergleich der IR-Spektren nach durchgeführter Sulfonierung: a) **74a**; b) **74b**.

Eine Mehrfachsubstituierung der Modellverbindung 1,2-Xylol wurde gleichermaßen nicht beobachtet.^[136] Daher ist davon auszugehen, dass es bei dem Produkt **72** auch zu keiner Mehrfachsubstituierung kommt. Die experimentellen Daten geben gleichfalls keinen Grund für die Annahme einer Mehrfachsubstituierung.

Die durchgeführte Elementaranalyse zeigt einen deutlich Anstieg im Schwefelgehalt.

Auch bei dieser Reaktion liegt die Funktionalisierung nahe an der Oberflächenbelegung des jeweiligen Ausgangsdiamanten **70c/g**. Die gemessenen negativen Zetapotentialwerte der Proben deutet darauf hin, dass es sich bei dem Produkt um eine Säure handelt (**Tabelle 4**).

Tabelle 4 Vergleich der experimentellen Daten von **70** und **74**.

Probe	 70		 74	
	thermische Behandlung / °C	750 °C	1000 °C	750 °C
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	8 ^{a)}	41 ^{a)}	41 ^{a)}	61 ^{a)}
ξ - pot. / mV	23.8	20.4	-12.7	-21.3
Δm / %	1.6	2.9	2.2	6.0
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (EA)	-	-	0.13	0.30
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.17	0.28	0.12	0.32

a) stabile kolloidale Lösung in Wasser,

Nach durchgeführter Reaktion wurde ein stabiler Überstand in Wasser erhalten. Die erhaltenen Partikel besitzen einen größeren Durchmesser als die Ausgangsverbindung **70**. Dies kann durch die eingeführte Sulfonsäuregruppe erklärt werden, da sich hierdurch eine größere Hydrathülle um die Partikel lagert. Da zur Bestimmung der Teilchengröße die dynamische Lichtstreuung eingesetzt wurde, wird der jeweilige hydrodynamische Durchmesser bestimmt.

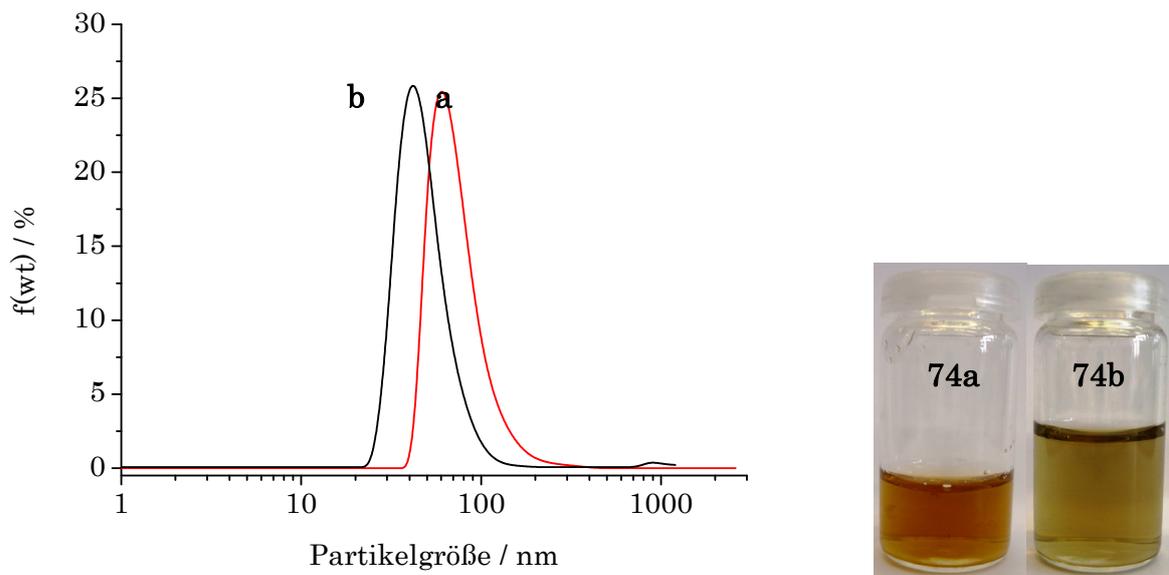


Abb. 58 Vergleich der Teilchengrößenverteilung von **74a** (a) und **74b** (b) in Wasser.

Als weiterer Beleg für eine erfolgreiche Funktionalisierung können die aufgenommen UV-Spektren (**Abb. 59**) von **74** im Vergleich mit denen der Ausgangsverbindungen **70** herangezogen werden. Durch die Funktionalisierung kommt es zu einer Verschiebung des Bandenmaximums in den langwelligeren Bereich.

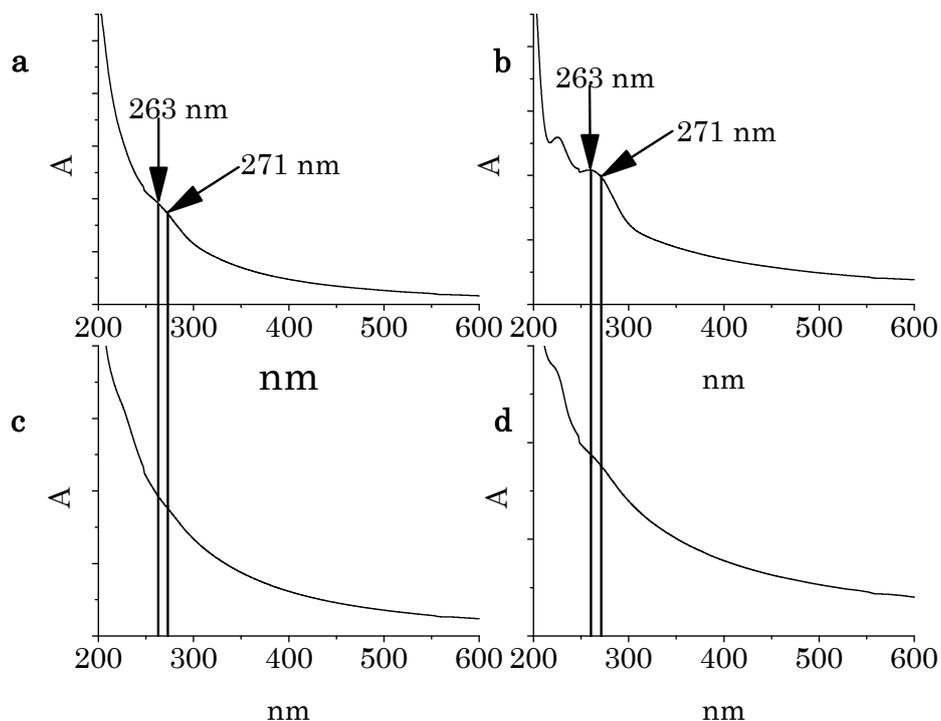


Abb. 59 Vergleich der UV-Spektren von **70b** (a) und **70a** (b) und **74b** (c) und **74a** (d).

Diese Ergebnis stimmt mit der Literatur überein.^[137]

Reaktion mit nicht aryliertem Diamant 28

Zu dieser Reaktion wurde ebenfalls eine Blindprobe mit **28g** durchgeführt. Die Reaktion wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung von **74** durchgeführt. Das IR-Spektrum des Produkts **77** zeigt keine Banden, die auf eine Sulfonsäuregruppe zurückführbar sind. Jedoch findet sich in diesem Spektrum bei 1120 cm^{-1} wiederum die Bande wie bei **73**, die auf eine Oxidation hindeutet (**Abb. 60**). Es gelten die selben Argumente für die Oxidation wie bei **73**. Somit findet auch bei der Einführung der Sulfonsäuregruppe eine oxidative Nebenreaktion statt.

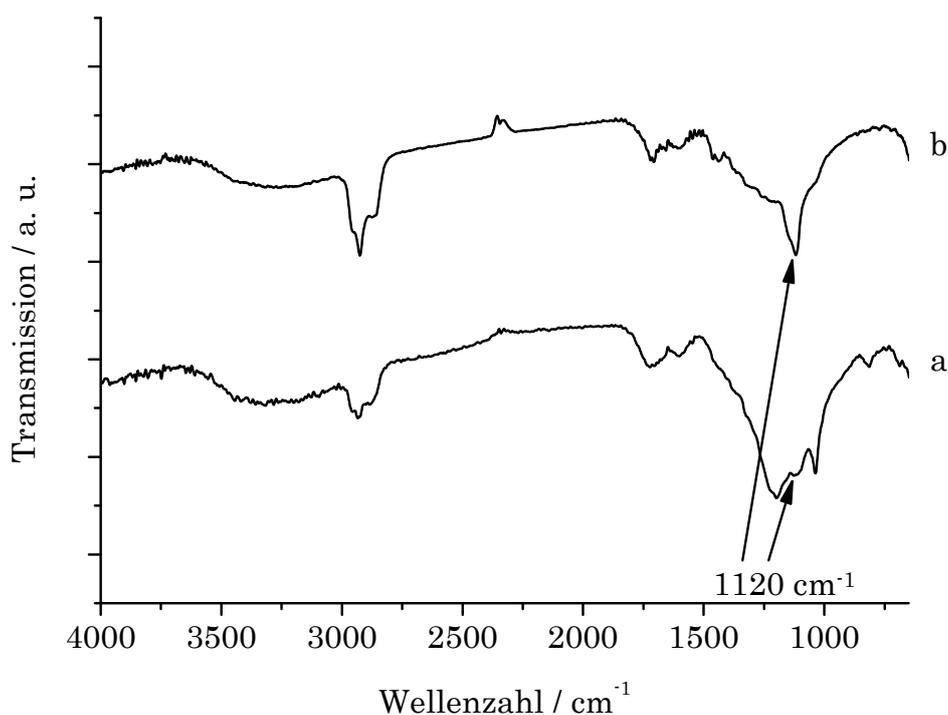


Abb. 60 Vergleich der IR-Spektren von **74a** (a) und **77** (b).

Die Thermogramme zeigen, dass die Nebenreaktion im Hinblick auf die Oberflächenbelegung beim Diamant **77** im Vergleich zur Oberflächenbelegung des funktionalisierten Produktes **74** zu vernachlässigen ist (**Abb. 61**).

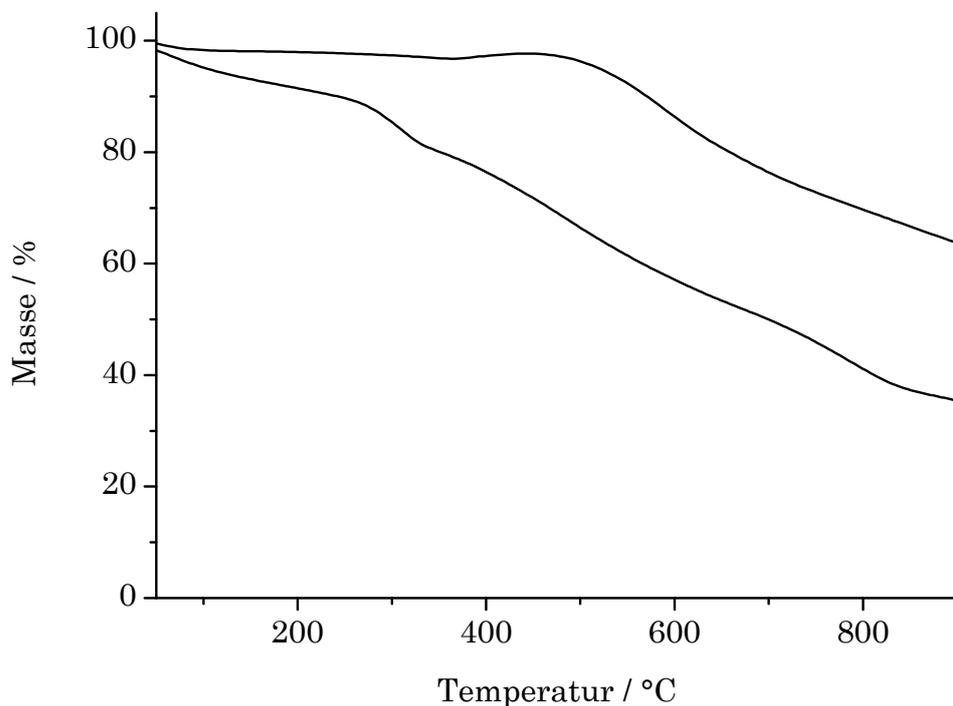


Abb. 61 Thermogramm von **77** (a) und **74a** (b).

Durch Elementaranalyse ließ sich kein erhöhter Schwefelgehalt in **77** nachweisen. Das gemessene Zetapotential ist gegenüber dem thermisch behandelten Diamant **28g** nur leicht erhöht.

Auch bei der Sulfonierung kann davon ausgegangen werden, dass eine Vorfunktionalisierung des Diamanten durch die Umsetzung mit α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**) notwendig ist.

Über eine Sulfonsäuregruppe als Zwischenprodukt ist es möglich, einen thioarylierten Diamanten **75** zu synthetisieren. Die Thiolgruppe bietet nun die Möglichkeit, direkt mit Molekülen weiter funktionalisiert zu werden, oder sie dient als Linker, um Nanodiamanten auf Goldpartikel zu binden. Eine Möglichkeit der Funktionalisierung der Thiolgruppe ist die sehr milde Umsetzung mit einem Maleimid. Eine andere Möglichkeit der Umsetzung besteht in einer Radikalreaktion mit Doppelbindungen. Beide Möglichkeiten sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Reduktion der Sulfongruppe

Die anschließende Reduktion der Sulfonsäuregruppe wurde nach der Vorschrift von *S. Oae et al.*^[138] durchgeführt.

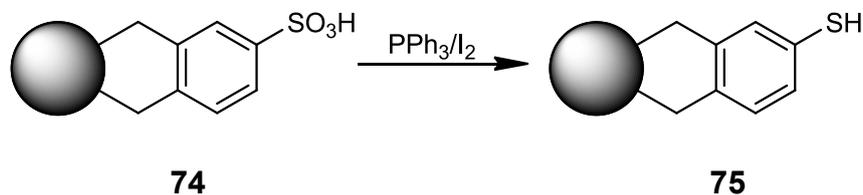


Abb. 62 Reduktion von **74** zu dem entsprechenden Thiol **75**.

74 wurde in einer Lösung von Triphenylphosphin (**78**) und Iod (**79**) in abs. Benzol unter Stickstoffatmosphäre erwärmt. Um sicher zu gehen, dass das vorhandene Triphenylphosphin (**78**) bzw. Triphenylphosphinoxid (**80**), das während der Reaktion entsteht, vollständig entfernt wurde, wurde der Überstand mittels DC auf Verunreinigung getestet.

Nach der Reduktion gehen die Banden im IR, die auf die Sulfonsäure zurückzuführen sind, stark zurück, sind jedoch noch erkennbar. Somit wurde eine vollständige Reduktion der Sulfonsäuregruppen nicht erreicht. Eine Veränderung der Reaktionsparameter sollte somit in Betracht gezogen werden. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer könnte zu einer vollständigeren Reduktion führen. Zu demselben Ergebnis könnte eine Erhöhung des Überschusses an Iod (**79**) und Triphenylphosphin (**78**) führen. Eine Aufreinigung des Triphenylphosphins (**78**) durch Umkristallisation, um mögliches Triphenylphosphinoxid (**80**) im Vorfeld zu entfernen, ist ebenfalls eine denkbare Option (**Abb. 63**).

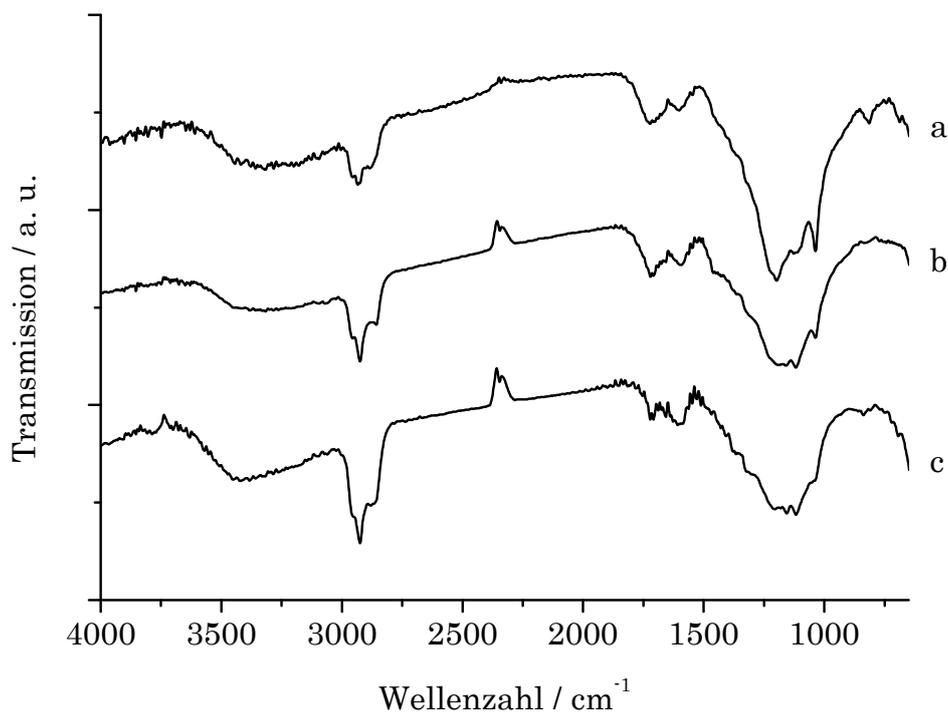
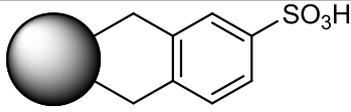
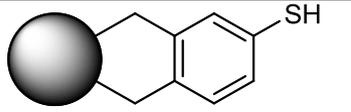


Abb. 63 IR-Spektren von **75g** (b) und **75c** (c) nach der Reduktion mit Triphenylphosphin (**78**) und Iod (**79**) im Vergleich zur Vorstufe **74** (a).

Ein direkter Nachweis der Thiolgruppe ist mittels IR schwierig, da die S-H-Bindung nur sehr schwach IR aktiv ist.

Tabelle 5 Vergleich der spektroskopischen Daten von **74** und **75**.

Probe	 74		 75	
	thermische Behandlung / °C	750 °C	1000 °C	750 °C
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	41 ^{a)}	61 ^{a)}	14 ^{b)}	76 ^{b)}
ξ - pot. / mV	-12.7	-21.3	15.2 ^{c)}	9.0 ^{c)}
Δm / %	2.1	6.1	1.9	4.0
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (EA)	0.13	0.30	0.13	0.28
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.11	0.33	0.14	0.29

a) stabile kolloidale Lösung in Wasser, b) stabile kolloidale Lösung in DMSO, c) Dispersion in Wasser

Durch die Umsetzung mit Triphenylphosphin (**78**) und Iod (**79**) kam es sowohl zu einer Änderung des Suspensionsverhaltens, als auch zu einer Änderung des Zetapotentials (**Tabelle 5**).

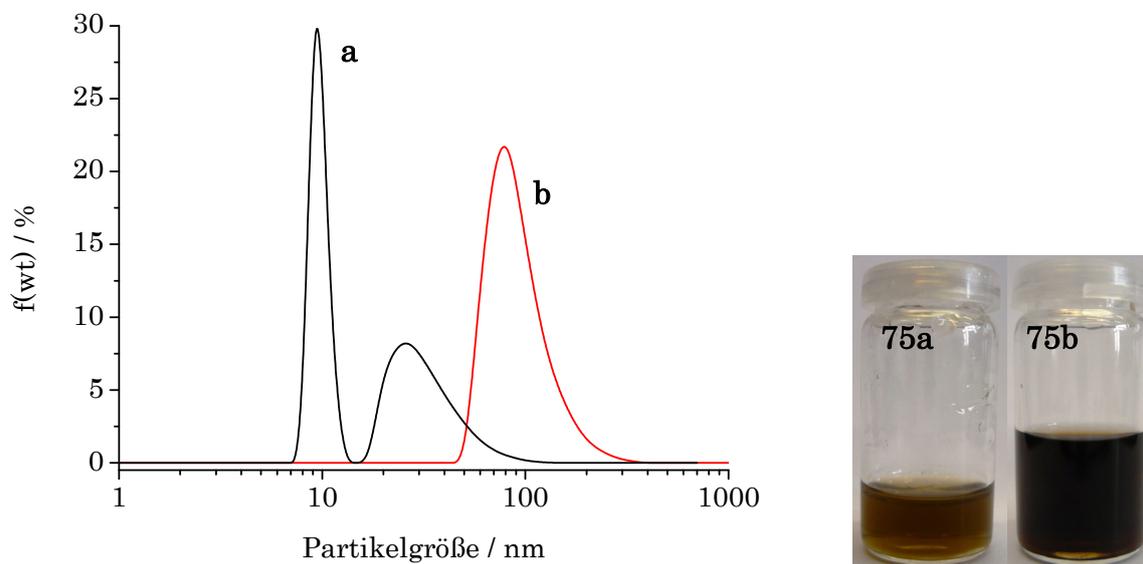


Abb. 64 Partikelgrößenverteilung von **75b** (a) und **75a** (b) in DMSO.

Das Suspensionsverhalten änderte sich dahin, dass eine stabile Suspension nur noch in DMSO erhalten wurde (**Abb. 64**). Dies zeigt, dass mindestens eine teilweise erfolgreiche Reduktion der Sulfonsäure erreicht wurde.

Um die Thiolgruppe direkt nachzuweisen wurde ein XPS von der Diamantprobe aufgenommen. Hierdurch ließ sich das Thiol eindeutig nachweisen. Ebenfalls wurde die Vermutung bestätigt, dass es nur zu einer unvollständigen Reduktion gekommen ist. Das Verhältnis von Sulfonsäure zu Thiol auf der Diamantoberfläche wurde mit 3:1 bestimmt.

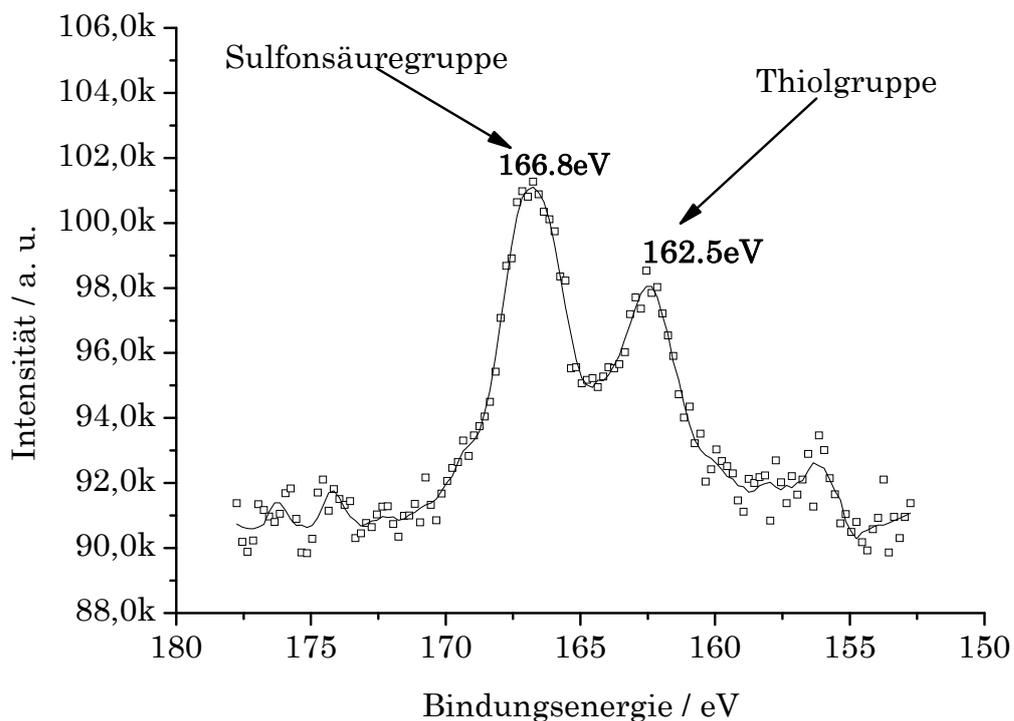


Abb. 65 XPS von **75b**.

Die durch TGA und Elementaranalyse bestimmte Oberflächenbelegung von **75** entspricht der Oberflächenbelegung von **74** (siehe **Tabelle 5**).

Durch eine Derivatisierung wurde der indirekte Beweis erbracht, dass es zu einer Reduktion der Sulfonsäure zum Thiol gekommen ist. Hierzu wurde der Fluoreszenzfarbstoff Oregon Green® 488 (**81**) über ein Maleimid an die Thiolgruppe von **75a/b** gebunden.

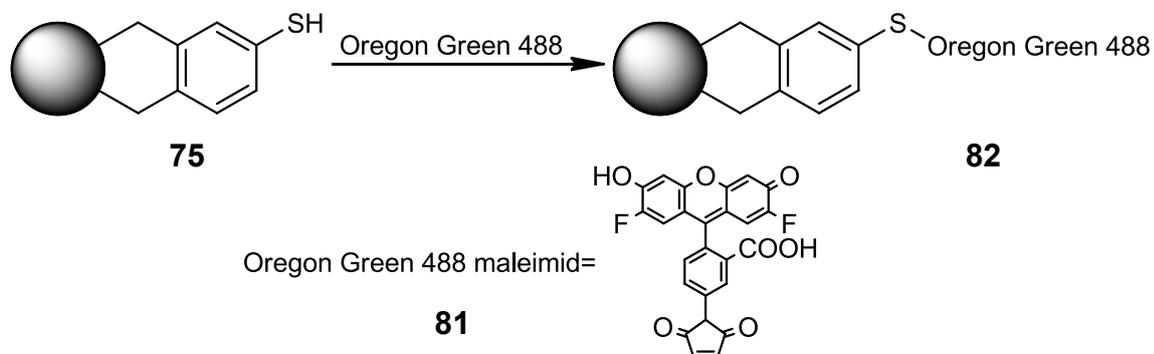


Abb. 66 Darstellung eines Oregon Green® 488 funktionalisierten Diamanten **82**.

Zur Funktionalisierung wurde der Diamant **75** zusammen mit **81** für 20 h in einer 1:1 Mischung aus DMF und PBS-Puffer unter Stickstoffatmosphäre und Licht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Produkte **82a/b** so lange mit DMF gewaschen bis in der Waschlösung mittels UV-Messung kein Oregon Green® 488 **81** mehr nachgewiesen werden konnte. Hierzu wurde die Dispersion 1 h bei 15000 rpm zentrifugiert. Da zu diesem Zeitpunkt keine Ultrazentrifuge zur Verfügung stand, besteht die Möglichkeit, dass kleine Partikel abgetrennt wurden.



Abb. 67 Oregon Green® 488 funktionalisierter Diamant **82**.

Das UV-Spektrum des funktionalisierten Diamanten **82a/b** wurde mit dem des freien Farbstoffs **81** verglichen, um einen möglichen Einfluss des Diamanten auf den Farbstoff **81** zu erkennen (**Abb. 68**).

Die aufgenommenen UV-Spektren zeigen eine Verschiebung der Banden des diamantgebundenen Farbstoffs zu niedrigerer Wellenlänge (siehe **Tabelle 6**).

Tabelle 6 Verschiebung der Maxima von **82a** und **82b** gegenüber Oregon Green® 488 (**81**).

Probe	$\lambda_{1\max}$ / nm	$\lambda_{2\max}$ / nm	$\Delta\text{shift}_{\max1}$ / nm	$\Delta\text{shift}_{\max2}$ / nm
Farbstoff 81	524.4	488.9	-	-
82a	509.9	474.5	14.5	14.4
82b	517.2	481.7	7.3	7.2

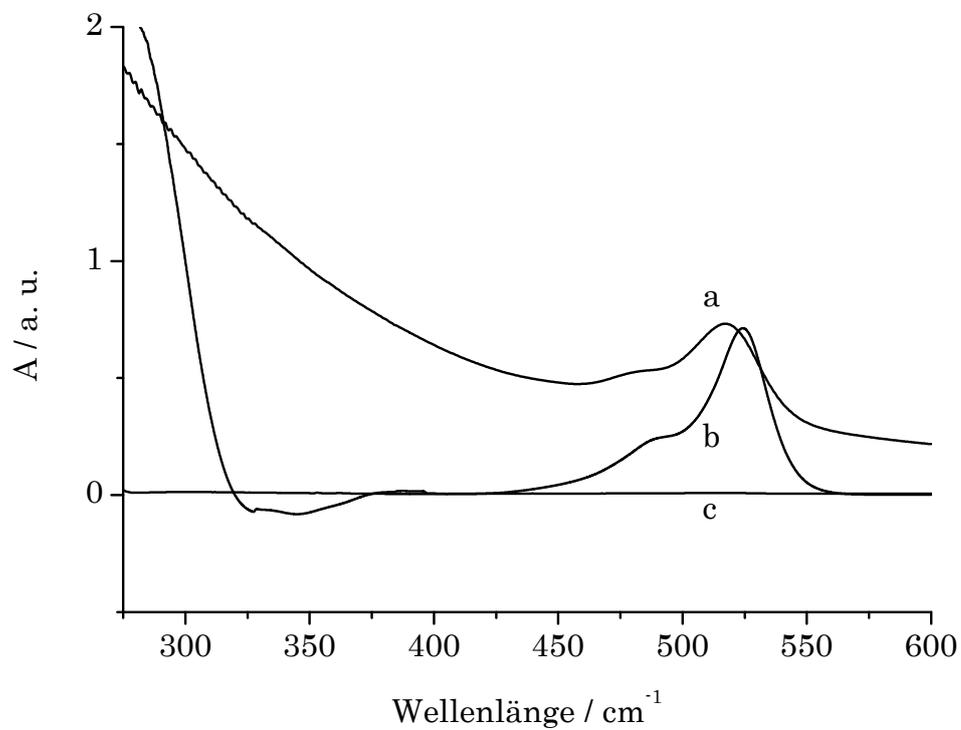
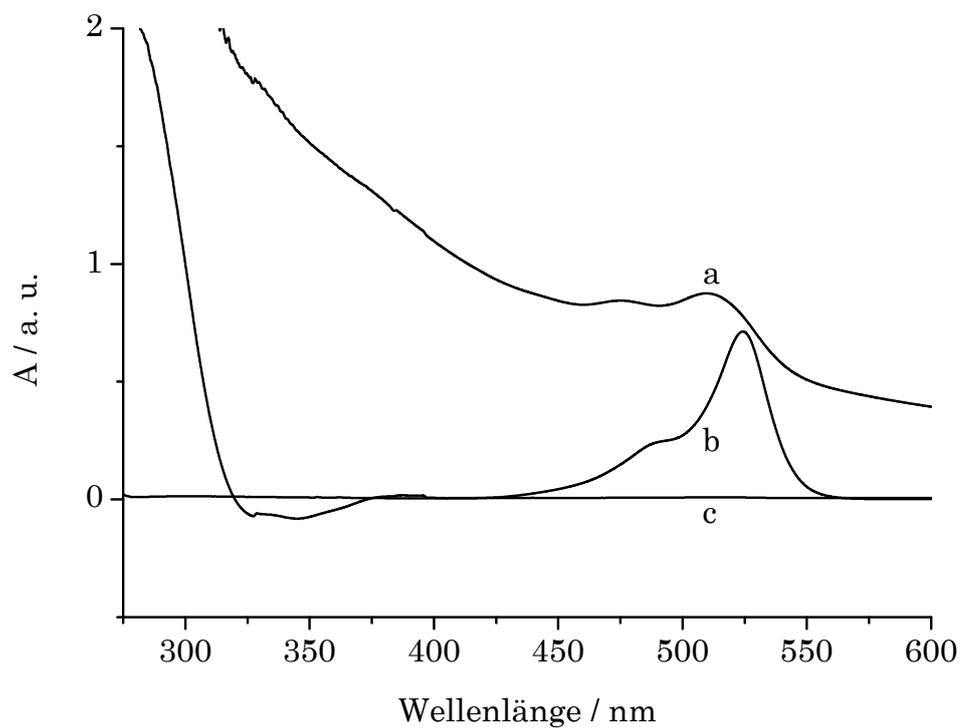


Abb. 68 UV-Spektren von **82a** oben und **82b** unten: a) funkt. Diamant **82**; b) Oregon Green[®] 488 (**81**); c) Überstand von a) nach Zentrifugation.^[139] Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RCS)

Die fluoreszenzmikroskopische Aufnahme bestätigt ebenso wie die UV-Spektren, dass der Farbstoff auf der Oberfläche des Diamanten sitzt, da in den Bereichen zwischen den Diamantpartikeln keine Fluoreszenz nachgewiesen werden konnte. Hierzu wurde der Diamant **82b** in Wasser suspendiert und durch Spincoating bei 4000 U min^{-1} auf einen Objektträger aufgebracht.

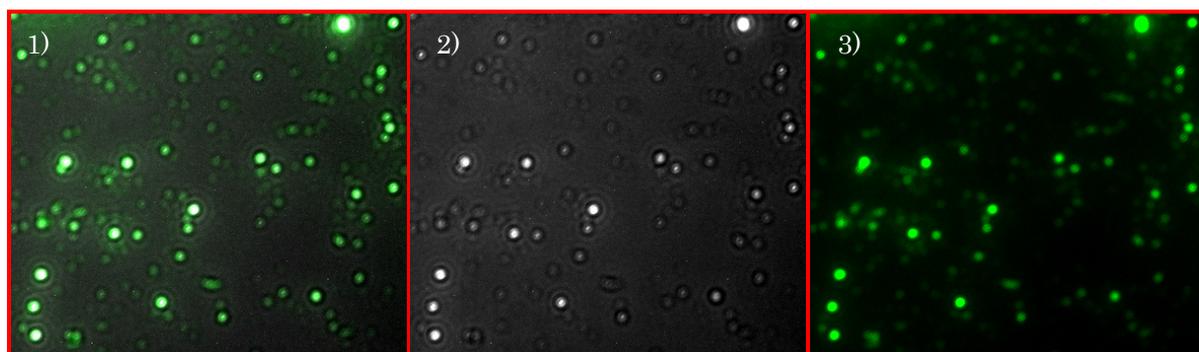


Abb. 69 Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von **82b** 1) Overlay; 2) Durchlichtansicht; 3) Fluoreszenzansicht.^[139] Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RCS)

Zur Bestätigung, dass es sich bei den Partikeln um Nanodiamant handelt, wurden TEM-Aufnahmen angefertigt. Auf den Bildern ist zu erkennen, dass es sich bei den Partikeln um Agglomerate von Detonationsdiamanten handelt.

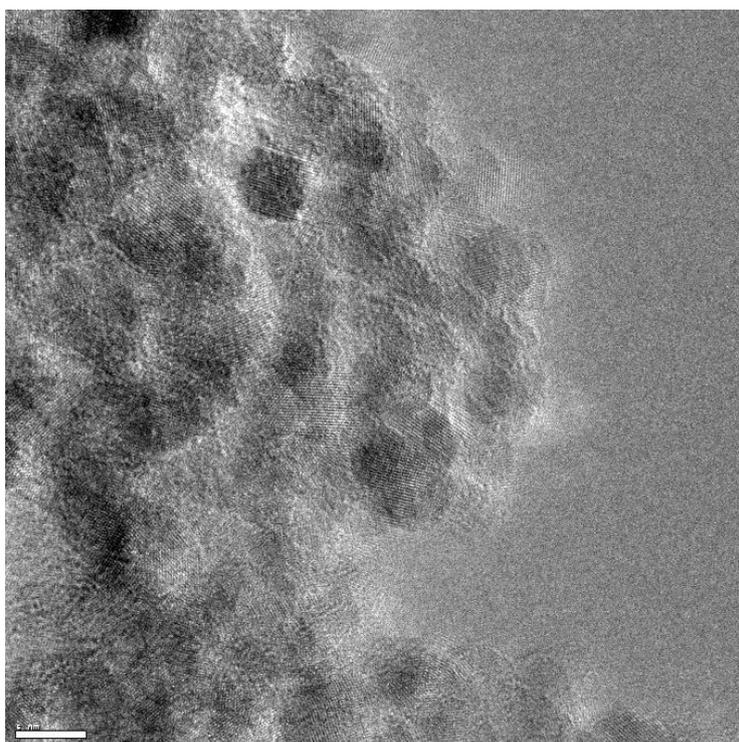


Abb. 70 TEM-Aufnahme von **82-750**.

Der so funktionalisierte Nanodiamant **82** ließ sich anschließend chromatographieren. Als stationäre Phase wurde neutrales Aluminiumoxid verwendet und als Laufmittel DMF. Dies eröffnet eine zusätzliche Methode der Reinigung, die in organischen Laboren üblich ist. Der eingesetzte Farbstoff blieb unter den gewählten Bedingungen auf der Säule liegen.

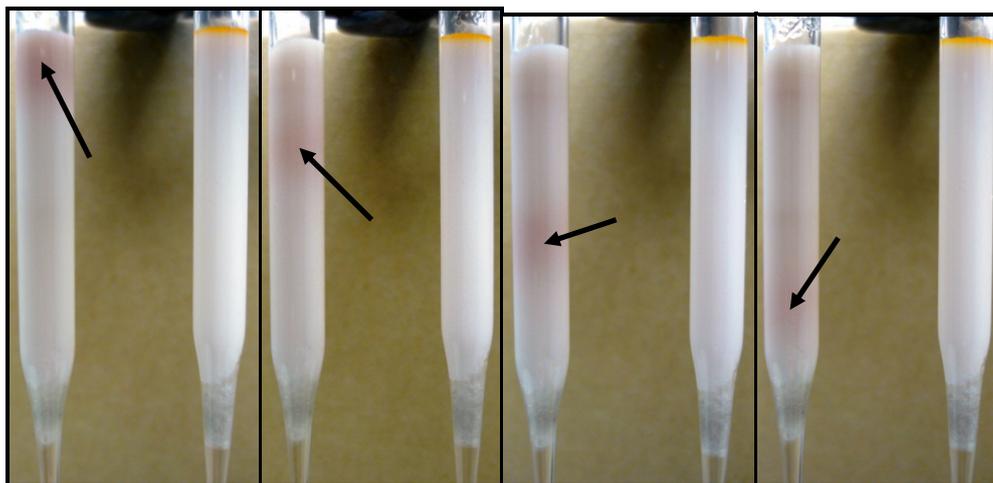


Abb. 71 Verlauf der Chromatographie von **82b**: links Pipette: **82b**; rechte Pipette: Oregon Green[®] 488 (**81**).^[139] Reproduziert mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry (RCS)

Die Möglichkeit, Nanodiamanten mittels Säulenchromatographie zu reinigen, wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben und führt zu einer deutlichen Verbesserung der Aufarbeitung.

Eine Möglichkeit der Anwendung von **82** ist die Aufklärung des Verteilungsverhaltens von Nanodiamanten in Gewebe, Zellen und porösen Materialien, wenn kein NV-haltiger Diamant zur Verfügung steht. Hierbei lässt sich über die Fluoreszenz des Farbstoffs die Lage der Diamanten beobachten.

Da nun grundsätzlich gezeigt wurde, dass die vorhandenen Thiolgruppen für weitere Umsetzungen geeignet sind, wurde versucht, diese Gruppen mit der geschützten Mannose **83** umzusetzen. Hierbei wurde eine bei 1000 °C behandelte Probe eingesetzt, um die größere Oberflächenbelegung auszunutzen.

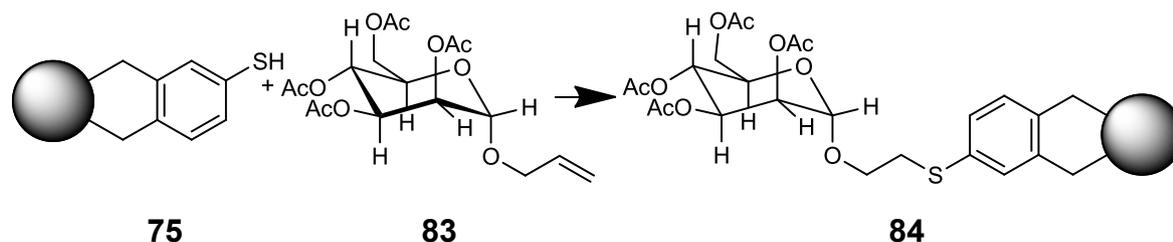


Abb. 72 Modifizieren des Diamanten **75** mit der Mannose **83** zu **84**.

Hierzu wurde die geschützte Mannose **83** (wurde von Alexander Schierholdt im Rahmen seiner Promotion zur Verfügung gestellt) zusammen mit dem Diamanten **75a** und Benzoylperoxid für 70 h unter Stickstoffatmosphäre auf 70 °C erhitzt (**Abb. 72**). Um eine Verunreinigung des zuckermodifizierten Nanodiamanten **84** durch z. B. Edukt auszuschließen, wurde dieser so lange gewaschen, bis durch DC keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten.

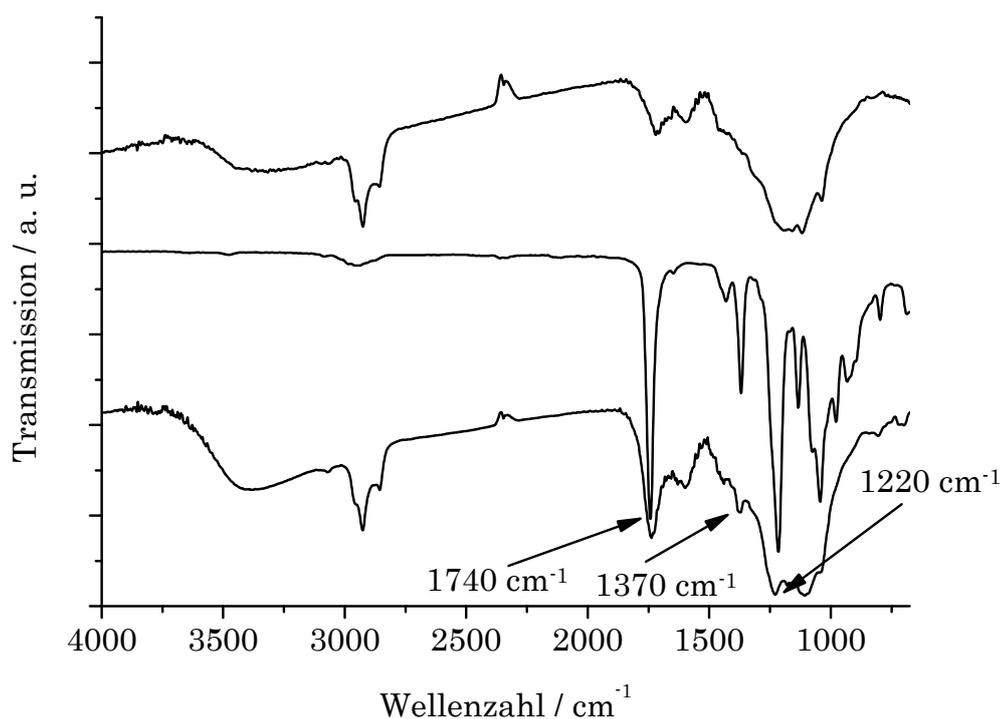


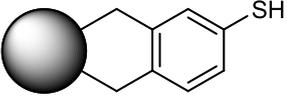
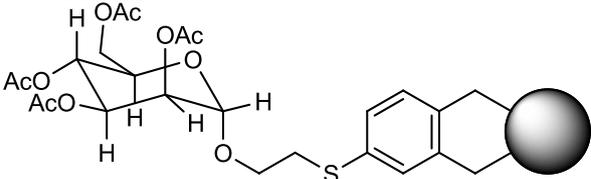
Abb. 73 Vergleich der IR-Spektren von **75b** (c) und **84** (a) und freier Mannose **83** (b).

Das aufgenommene IR -Spektrum (**Abb. 73**) zeigt deutlich, dass es zu einer erfolgreichen Umsetzung gekommen ist. Der direkte Vergleich mit dem Spektrum der geschützten Mannose zeigt folgende große Übereinstimmungen: die Bande bei 1736 cm^{-1} und 1220 cm^{-1} hervorgerufen durch die Carbonylgruppe und die

Bande bei 1370 cm^{-1} . Diese kann der CH_3 -Gruppe der Acetylgruppe zugeordnet werden.

Die über den Schwefelgehalt bestimmte Oberflächenbelegung nach der Umsetzung ist vergleichbar zu derjenigen der Vorstufe. Hieraus lässt sich schließen, dass es zu keiner Abspaltung von Oberflächengruppen gekommen ist (**Tabelle 7**). Aus den TGA-Daten ließ sich eine Oberflächenbelegung von Mannose **83** von 0.08 mmol g^{-1} berechnen. Hierzu wurde die ermittelte Massenabnahme von **84** um die Massenabnahme von **75a** korrigiert. Die so kalkulierte zusätzliche Massenabnahme wurde der eingeführten Mannose **83** zugeordnet. Dies entspricht in etwa 28 % der Oberflächenbelegung des Nanodiamanten **75a**. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den XPS-Daten von **75**. Diese sagen aus, dass nur 1/3 der Sulfonsäuregruppen reduziert wurden.

Tabelle 7 Vergleich zwischen **75** und **84**.

Probe	 75	 84
thermische Behandlung / °C	1000 °C	1000 °C
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	76 ^{a)}	61 ^{b)}
ξ - pot. / mV	9.0 ^{c)}	21.7 ^{c)}
Δm / %	4.0	6.5
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (EA)	0.28	0.22
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (TGA)	0.29	0.08 ^{d)}

a) stabiler Überstand in DMSO; b) stabiler Überstand in Aceton, c) Dispersion in Wasser; d) bezogen auf Mannosebeladung;

Der nach der Reaktion erhaltene Überstand konnte ebenfalls chromatographiert werden. Als stationäre Phase wurde Kieselgel und als Laufmittel Aceton verwendet (Abb. 74).

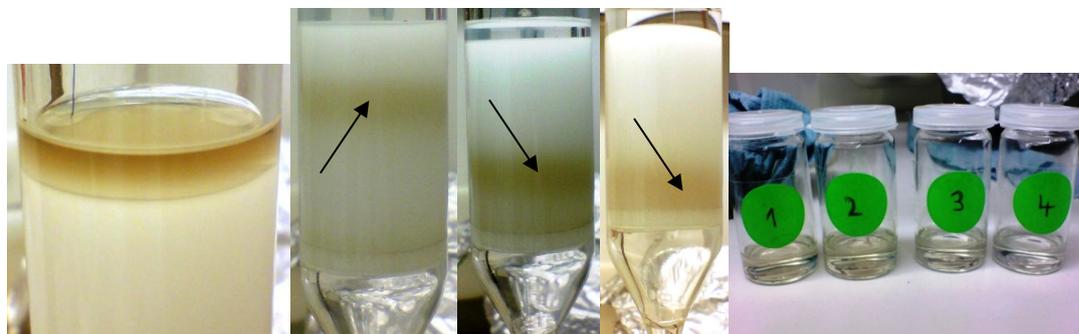


Abb. 74 Chromatographieverlauf von **84** und aufgefangene Fraktionen.

Durch die Chromatographie kam es gleichzeitig zu einer Teilchengrößenaufteilung. Hierbei wurden mit fortschreitender Chromatographie in den Fraktionen immer größer werdende Teilchengrößen bestimmt. Es konnten ausschließlich die Teilchengröße der ersten beiden Fraktionen bestimmt werden, da die Konzentration an Nanodiamant **84** in den Fraktionen 3 und 4 zu niedrig für eine Bestimmung war.

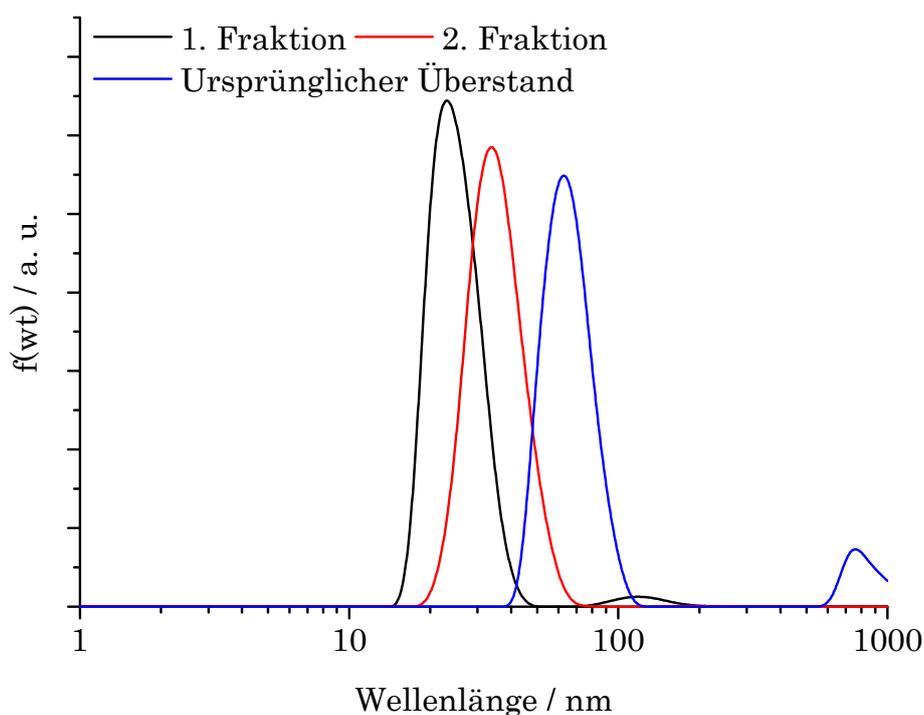


Abb. 75 Vergleich der Teilchengrößen von **84** nach der Chromatographie.

Nach durchgeführter Entschätzung ist es möglich, den modifizierten Diamanten auf seine spezifische Mannose-FimH-Erkennung von *E. coli*-Bakterien zu testen.

Erkenntnisse aus den Reaktionsversuchen: Aus den vorgelegten Ergebnissen folgt, dass eine Funktionalisierung des Diamanten mit *o*-Chinodimethan möglich ist. Die Oberflächengruppen weisen eine hohe Stabilität gegenüber oxidativen Prozessen und Säure- und Basenangriff auf. Darüber hinaus kann der auf diese Weise funktionalisierte Diamant mittels Folgereaktionen weiter modifiziert werden. Auf diesem Weg können beispielsweise für biologische Anwendungen benötigte Moleküle eingeführt werden.

3.3.3. Vorfunktionalisierte σ -Chinodimethane

Im bisherigen Verlauf dieser Arbeit wurden zur Modifikation des Diamanten Moleküle eingesetzt, die keine funktionellen Gruppen tragen. Da es aber nicht immer möglich ist, jede gewünschte Gruppe im Nachhinein einzuführen, wird in diesem Abschnitt untersucht, ob substituierte σ -Chinodimethane ebenso zur Funktionalisierung der Oberfläche herangezogen werden können. Ferner wird die Reaktivität dieser Gruppe nach Anbindung auf dem Diamant näher untersucht.

3.3.3.1. Benzoessäurefunktionalisierter Diamant und Folgereaktionen

Eine Säurefunktion im weiteren Verlauf nachträglich einzuführen ist mit erheblichem synthetischem Aufwand verbunden. Daher ist es von Vorteil, wenn das verwendete Edukt bereits diese Gruppe beinhaltet.

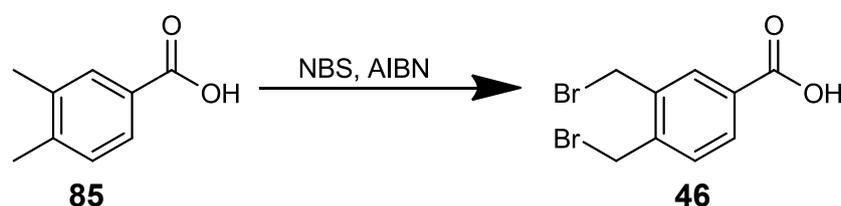


Abb. 76 Darstellung von 3,4-Bis(bromomethyl)benzoessäure (46)

Hierzu wird aus 3,4-Dimethylbenzoessäure (85) mittels einer NBS-Bromierung der entsprechende σ -Chinodimethanvorläufer 3,4-Bis(bromomethyl)benzoessäure (46) erzeugt (Abb. 77).

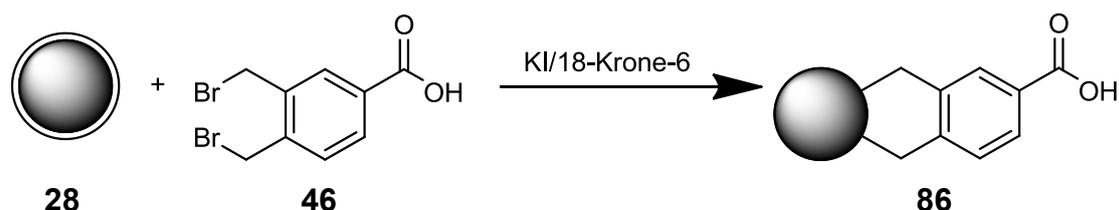


Abb. 77 Synthese von 86 aus 28 und 46.

Dieser wird im nächsten Schritt mit dem thermisch behandelten Diamanten **28** umgesetzt. Auf diese Weise ist möglich, einen benzoessäurefunktionalisierten Diamanten **86** herzustellen (Abb. 77).^[103]

Die Reaktion erfolgte nach der gleichen Versuchsdurchführung, die bereits in 3.3.2.1 beschrieben wurde. Als Ausgangsdiamanten wurden **28c** und **28g** verwendet, um einen Vergleich zur Oberflächenbelegung von **70a/b** zu ermöglichen. Des Weiteren wurde überprüft, ob sich die Reaktion auch auf andere Diamantmaterialien übertragen lässt. Hierzu wurde **46** mit einem für 4 h bei 800 °C graphitierten HTHP Diamanten **28i** umgesetzt. Eine Übertragung auf andere Diamantmaterialien ist von großer Bedeutung, um die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern. Dies würde die Möglichkeit eröffnen, NV-haltige HTHP Diamanten für zukünftige Synthesen einzusetzen.

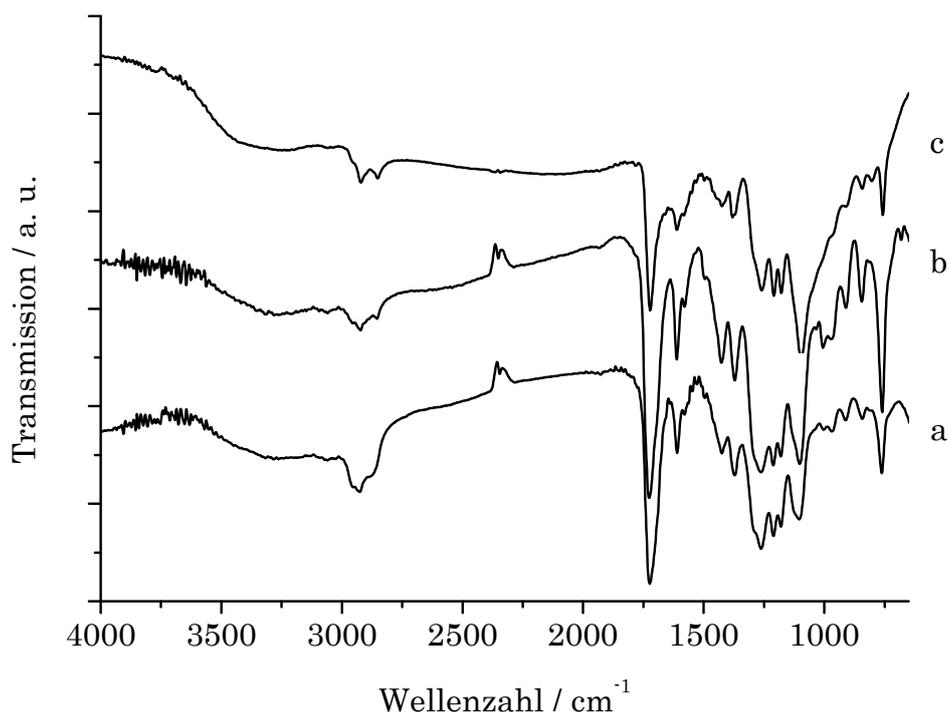


Abb. 78 IR-Spektren von **86b** (a), **86a** (b) und **86c** (c) nach erfolgreicher Darstellung.

Deutlich ist die Bande bei 1720 cm⁻¹, hervorgerufen durch die C=O-Doppelbindung, zu erkennen. Ebenso sind deutlich Banden bei 1610, 1580 und 1430 cm⁻¹ im Spektrum vorhanden (Abb. 78). Diese werden durch die

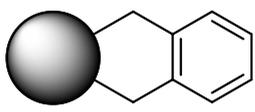
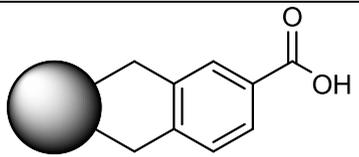
C-C-Schwingung des aromatischen Gerüsts verursacht. Bei 3060 cm^{-1} taucht schwach die Bande der aromatischen C-H-Streckschwingung auf. Hieraus lässt sich schließen, dass es zu einer erfolgreichen Funktionalisierung bei allen drei Proben gekommen ist.

Eine Übertragung der Diels-Alder-Reaktion auf andere Diamantarten ist unproblematisch. Die Verwendung von NV-haltigen HTHP Diamanten lässt sich somit in zukünftigen Umsetzungen realisieren.

Permanent stabile Überstände wurden von **86a/b** jeweils nur in DMSO erhalten. In Wasser und PBS-Puffer kam es innerhalb von 30 min zur Agglomeration. Von **86c** wurde kein stabiler Überstand erhalten (**Tabelle 8**).

Die negativen Zetapotentialwerte liefern einen weiteren Beweis für die erfolgreiche Umsetzung. Eine Bestimmung des Zetapotentials des HTHP Diamanten **86c** war nicht möglich, da die Probe in kürzester Zeit im wässrigen Medium agglomerierte und ausflockte.

Tabelle 8 Vergleich der Daten von **70** und **86**.

Probe					
	70		86		
thermische Behandlung / °C	750 °C	1000 °C	750 °C	1000 °C	800 °C (HTHP)
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	8 ^{a)}	41 ^{a)}	52 ^{b)}	47 ^{b)}	-
ξ - pot. / mV	23.8 ^{a)}	20.4 ^{a)}	-26.0 ^{c)}	-39.7 ^{c)}	-
Δm / %	1.7	2.9	10.6	26.9	18.4
Belegung / mmol g ⁻¹ (EA)	-	-	-	-	-
Belegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.17	0.28	0.78	1.82	1.24

a) kolloidale Lösung in Wasser; b) kolloidale Lösung in DMSO; c) Dispersion in Wasser;

Somit ist eine Funktionalisierung des Diamanten mit funktionalisierten *o*-Chinodimethanen durchführbar. Der Vergleich von **86** mit den funktionalisierten Diamanten **70a/b** zeigt, dass die erhaltene Oberflächenbelegung um das fünf- bis sechsfache höher liegt (**Tabelle 8**). Dies kann durch die erhöhte Reaktivität des Diens in der Diels-Alder-Reaktion auf Grund der elektronenziehenden Eigenschaften der Säuregruppe erklärt werden. Hierbei könnte eine mögliche Erklärung sein, dass durch den elektronenziehenden Effekt das sehr elektronenreiche *o*-Chinodimethan stabilisiert wird. Ebenso ist es möglich, dass es durch die Säuregruppe zu einer Änderung der Orbitalenergien kommt und somit eine bessere Überlappung mit den Orbitalen der Doppelbindung der Graphenschichten erreicht wird. Jedoch ist es unklar, ob das LUMO des *o*-Chinodimethans mit dem HOMO des Diamanten oder umgekehrt reagiert. Quantenmechanische Rechnungen können eine Erklärung liefern, die mit Experimenten dann bestätigt werden können.

3.3.3.1.1. Umsetzung der Säuregruppe von **86**

Im weiteren Verlauf wurde die Reaktivität der vorhandenen Carboxylgruppe von **86** untersucht. Diese wurde mit *tert*-Butyl-8-aminoctylcarbammat (**87**) auf unterschiedlichste Weise umgesetzt. Hergestellt wurde **87** aus 1,8-Diaminooctan (**88**).

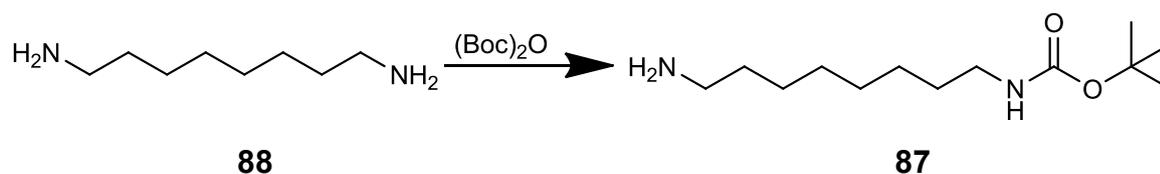


Abb. 79 Darstellung von *tert*-Butyl-8-aminoctylcarbammat (**87**).

Die verwendete Schutzgruppe soll verhindern, dass es zu einer Quervernetzung der Diamantpartikel durch das Diamin **88** kommt. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Schutzgruppe liegt darin, dass diese sich leicht unter sauren Bedingungen abspalten lässt. Hergestellt wurde **87** nach der Vorschrift von *Dardonville et al.* mit einer Ausbeute von 98 %.^[140]

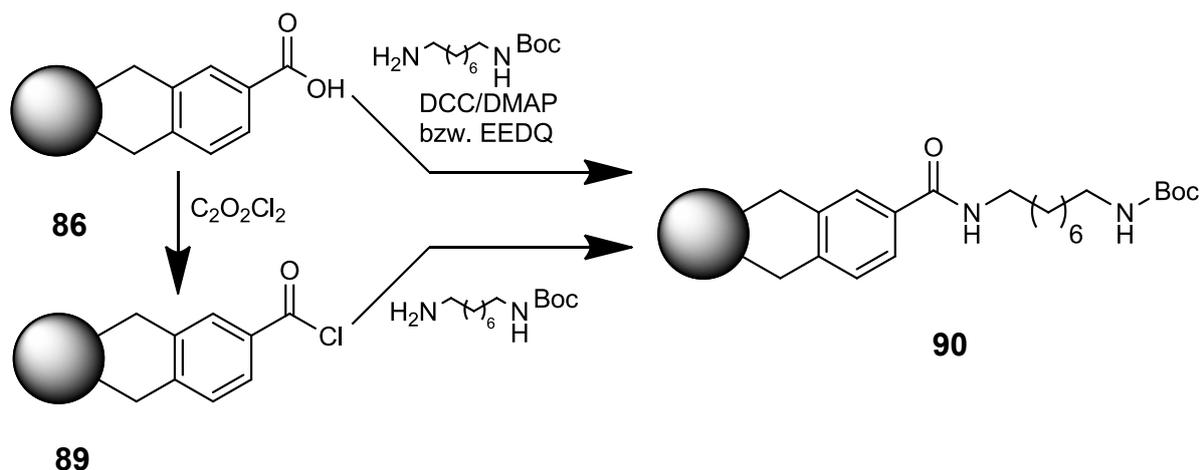


Abb. 80 Unterschiedliche Umsetzungen von **86** mit *tert*-Butyl-8-amino-octylcarbamat (**87**) zu **90**.

Die Darstellung des funktionalisierten Diamanten **90** erfolgte auf drei unterschiedlichen Wegen.

Ein Weg führte über das Säurechlorid **89** sowie anschließende Umsetzung mit **87**. Hergestellt wurde das Säurechlorid **89** durch die Reaktion des benzoessäurefunktionalisierten Diamanten **86** mit Oxalylchlorid. Nicht umgesetztes Oxalylchlorid wurde durch Erhitzen des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt. Alternativ sind Thionylchlorid, Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid mit steigender Reaktivität in der angegebenen Reihenfolge einsetzbar. Als Produkt der Umsetzung von **89** mit **87** wurde **90a** erhalten.

Als Alternativen kommen die aus der Peptidchemie bekannten Kupplungsverfahren mit:

- a) DCC/DMAP^[141] zu **90b** und
- b) EEDQ^[142] zu **90c** in Betracht.

Diese beiden Kupplungen wurden von Steffen Heyer unter meiner Anleitung im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der direkten Knüpfung der Amidbindung.

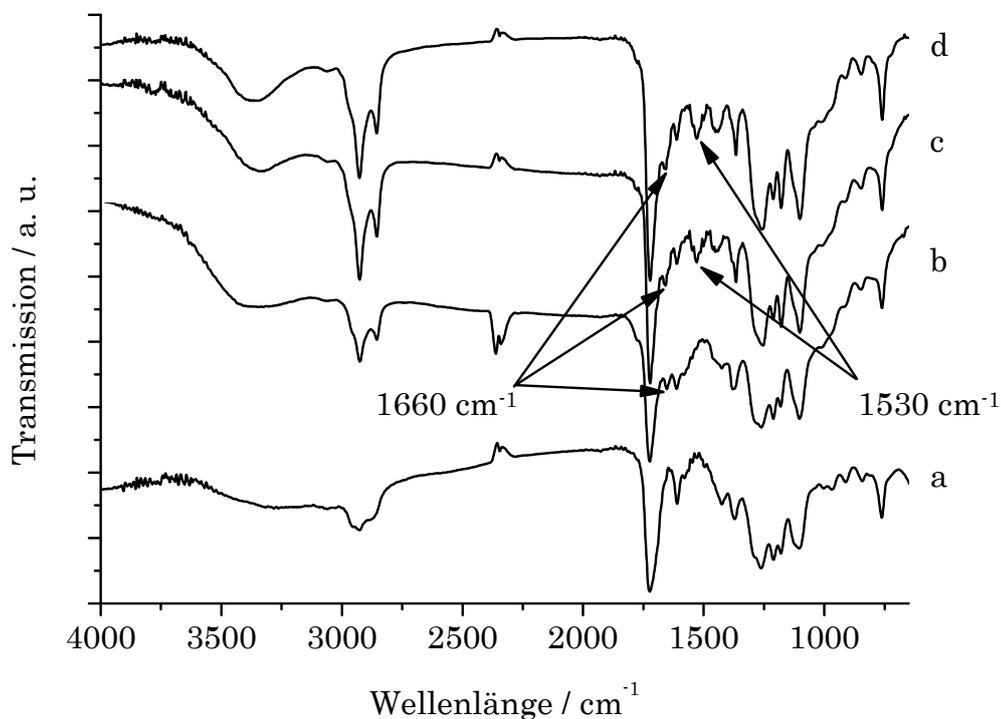
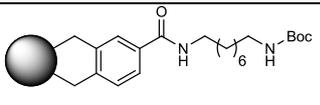
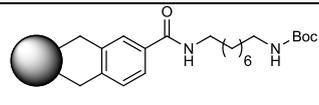
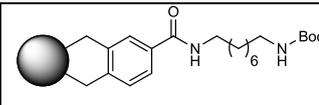


Abb. 81 Vergleich zwischen a) **86** und nach Amidknüpfung b) **90b**, c) **90c** und d) **90a**.

Mit Hilfe aller drei Verfahren konnte das gewünschte Amid erfolgreich dargestellt werden.

In allen IR-Spektren sind nach der Reaktion deutlich die Banden der Amid I und II Schwingung bei 1660 und 1527 cm⁻¹ hinzugekommen. Hieraus lässt sich folgern, dass es zu einer Umsetzung der Carboxylgruppe gekommen ist. Die noch immer vorhandene sehr intensive Schwingung bei 1720 cm⁻¹ kann sowohl durch nicht umgesetzte Carboxylgruppen als auch durch die neu hinzugekommene Urethangruppe hervorgerufen werden. Eine genauere Zuordnung dieser Schwingung ist jedoch nicht möglich. Im Fingerprintbereich ist bei 758 cm⁻¹ weiterhin die durch aromatische Ringatmung verursachte Bande zu erkennen.

Tabelle 9 Analytische Daten zu **90**.

Probe	 90a	 90b	 90c
ξ - pot. / mV	38.2	9.8	25.9
Belegung / mmol g ⁻¹ (EA)	0.66	0.09	0.33

Zusätzlich wird dieses Ergebnis durch die Ergebnisse der Elementaranalyse gestützt. Die deutliche Zunahme des Stickstoffes wird auf das über eine Amidgruppe gebundene Amin zurückgeführt.

Entschützung

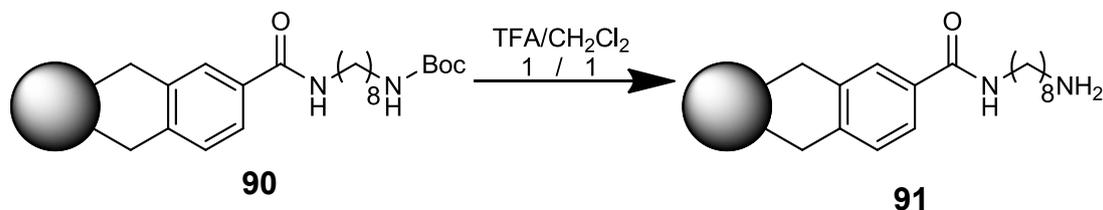


Abb. 82 Entschützung des Boc-geschützten Amins **90** mit TFA/CH₂Cl₂ zu **91**.

Die Entschützung von **90a** und **90c** wurde in einer Mischung aus TFA/CH₂CL 1:1 unter Rückfluss für 16 h durchgeführt. **90b** wurde nicht entschützt, da die vorhandene Oberflächenbelegung mit Amin zu gering war. Die Entschützungen wurden ebenfalls von Steffen Heyer im Rahmen seines Forschungspraktikums durchgeführt.

In den Spektren ist eine Bande bei 1675 cm⁻¹ klar zu erkennen. Diese wird von freien Aminen verursacht. Die noch vorhandene Bande bei 1720 cm⁻¹ wird entweder wiederum durch nicht umgesetzte Carbonylgruppen hervorgerufen oder kann auf eine unvollständige Entschützung zurückgeführt werden (Abb. 83).

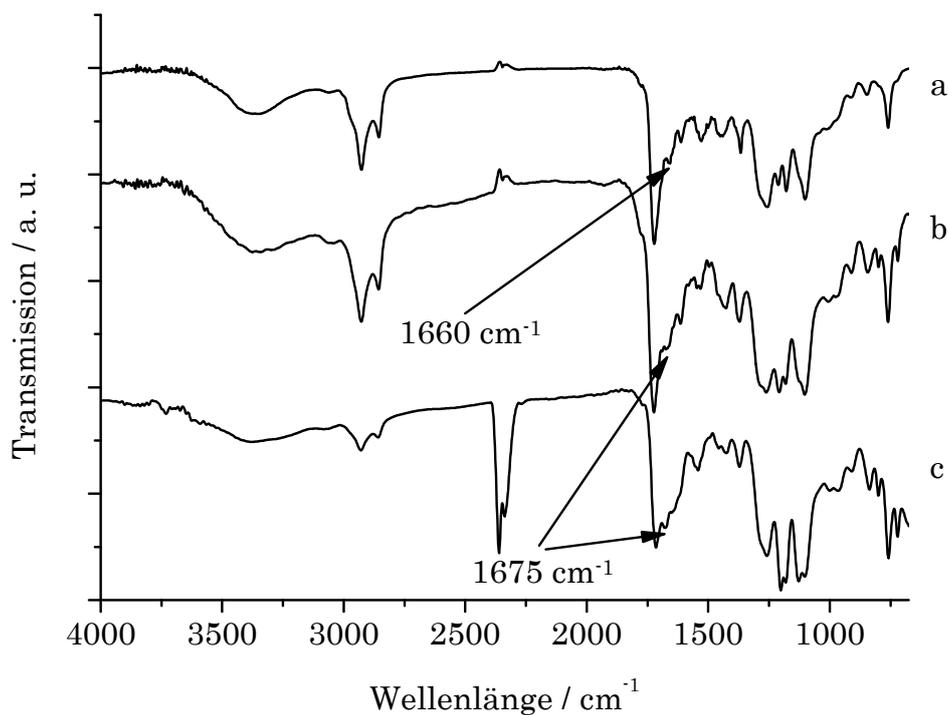
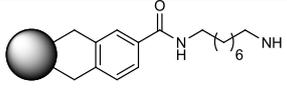
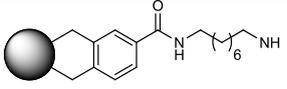


Abb. 83 IR-Spektren von **91c** (b) und **91a** (c) im Vergleich zu **90a** (a).

Die Menge an freiem Amin wurde quantifiziert, um hierdurch eine Aussage über den Entschützungsgrad und die daraus resultierende Effektivität der Entschützung machen zu können.

Tabelle 10 Vergleich der unterschiedlich hergestellten aminfunktionalisierten Diamanten **91a/c**

Probe	 91a	 91c
Belegung Säure / mmol g ⁻¹	0.78	0.78
Belegung Amin / mmol g ⁻¹ (EA)	0.69	0.40
Belegung Amin / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.74	0.47
Umsetzungsgrad / %	94-88	60-51
freies Amin /mmol g ⁻¹	0.21	0.14
Entschützungsgrad / %	30-28	35-30

Hierzu wurde das hergestellte Produkt **91a/c** mit der in **3.4** beschriebenen, entwickelten Variante des Kaiser-Tests auf primäre Amine überprüft.

Darüber hinaus wurde errechnet, zu welchem Prozentsatz die Säuregruppen funktionalisiert wurden, um die effektivste der gewählten Methoden zu identifizieren. Hierzu wurden sowohl die Elementaranalyse als auch TGA-Daten herangezogen (**Tabelle 10**).

Die hierbei gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Anbindung eines Amins über ein Säurechlorid die effektivste Methode zur weiteren Funktionalisierung ist. Es wurde eine fast vollständige Umsetzung der vorhandenen Carboxylgruppen erreicht.

Ebenso zeigen die gewonnenen Daten, dass es unter den gewählten Bedingungen nur zu einer teilweisen Entschützung gekommen ist.

Zwischenergebnis: Es wurde gezeigt, dass eine Anbindung eines bereits funktionalisierten σ -Chinodimethans mit sehr guter Oberflächenbelegung durchgeführt werden kann. Infolgedessen ist es nun möglich, funktionelle Gruppen, die sich schwer nachträglich einführen lassen, durch die Wahl des geeigneten σ -Chinodimethans direkt mit einzuführen. Ebenso konnte die Reaktion auf andere Diamantmaterialien ausgeweitet werden. Die eingeführte Carbonsäuregruppe ist für weitere Reaktionen zugänglich. Es war auf diese Weise möglich, primäre Amine einzuführen. Dies konnte mit Hilfe des Kaiser-Tests nachgewiesen und quantifiziert werden.

3.3.4. Heterozyklische σ -Chinodimethane

Die bisher durchgeführten Versuche waren auf Benzolderivate beschränkt. In diesem Kapitel soll die Oberflächenmodifizierung auf die Klasse der heterozyklischen Aromaten erweitert werden. Als Grundkörper wird ein Pyrazinderivat verwendet, von dem bereits bekannt ist, dass es mit Fullerenen in einer Diels-Alder-Reaktion reagiert.^[143]

3.3.4.1. Verwendung eines Pyrazinprecursors

Das Pyrazin **92** wurde nach der Literatur aus 1,4-Dibromobutan-2,3-dion **93** und Diaminomaleonitril **94** in Benzol am Wasserabscheider hergestellt.^[104] Hierbei handelt es sich um eine einfache Kondensationsreaktion. Das bei der Reaktion entstehende rot-braune, stark viskose Nebenprodukt (Oligomere/Polymere) bereitete einige Schwierigkeiten beim Aufreinigen, konnte jedoch durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol entfernt werden.

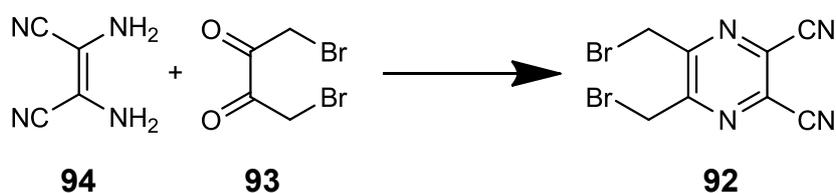


Abb. 84 Synthese der σ -Chinodimethanvorstufe 2,3-Bis(bromomethyl)-5,6-dicyanopyrazin (**92**).

Diese Vorstufe **92** wurde im nächsten Reaktionsschritt analog zu 3.3.2.1^[103] eingesetzt und mit dem graphitisierten Diamanten **28a** und mit **28i** durchgeführt. Als Produkt wurden **95a** (Detonationsdiamant, 750 °C), **95b** (HTHP-Diamant, 800 °C) und **95c** (NV-Diamant) erhalten (**Abb. 85**). Die Produkte **95a** und **95b** wurden von Steffen Heyer unter meiner Anleitung im Rahmen seines Forschungspraktikums synthetisiert. Die Waschzyklen wurden so lange wiederholt, bis durch DC keine Verunreinigung in der Waschlösung mehr nachgewiesen werden konnte. Nachdem die Reaktion sicher durchführbar war, sollte hier der teure und nur in kleinen Mengen zur Verfügung stehende NV-Diamant **28j** mit untersucht werden. Dieser Diamant wurden bereits graphitisiert zur Verfügung gestellt, jedoch musste durch Luftoxidation für 2 h bei 450 °C der graphitische Anteil reduziert werden, da die vorhandenen Graphitschichten sonst die Fluoreszenz der NV-Zentren nach bisheriger Erfahrung absorbiert hätten.

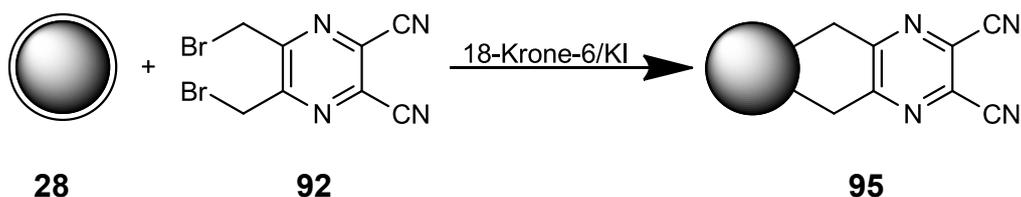


Abb. 85 Umsetzung von **28** mit **92** zum funktionalisierten Diamant **95**.

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen eine eindeutige Bande bei 2225 cm^{-1} . Diese Bande kann der Schwingung der Cyanidgruppe zugeordnet werden. Die aromatischen C=N und C=C Schwingungsbanden bei 1613 und 1530 cm^{-1} sind ebenfalls deutlich sichtbar (**Abb. 86**).

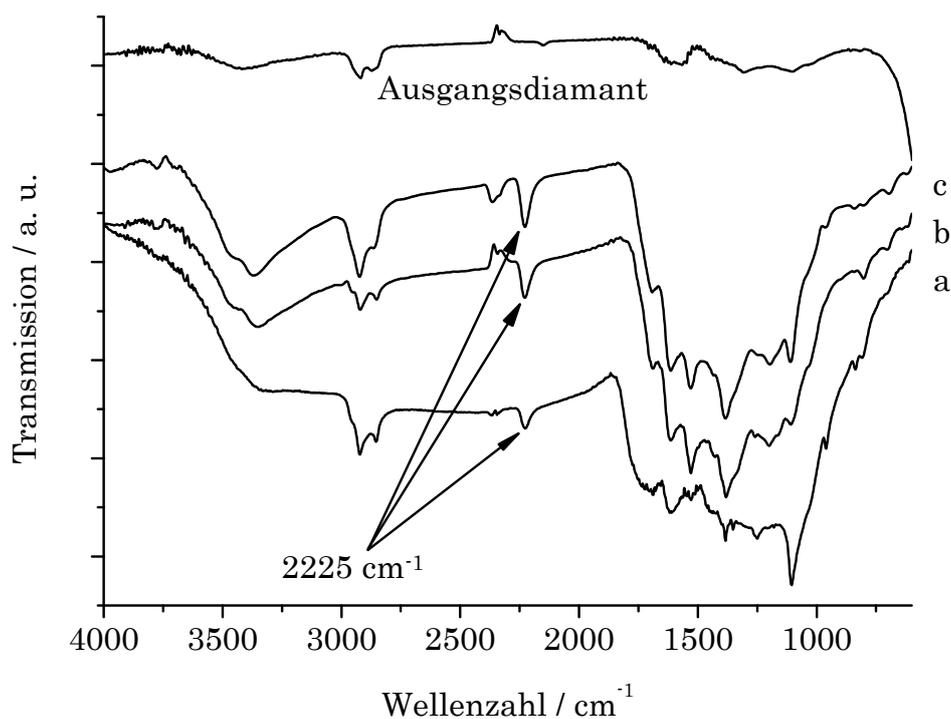
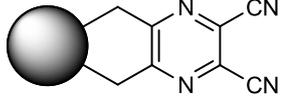
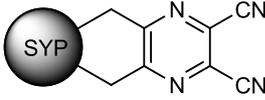
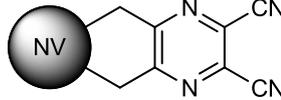


Abb. 86 IR-Spektren von **95c** (a), **95b** (b) und **95a** (c) mit eindeutiger Bande der Cyanidgruppe im Vergleich zu **28c**.

Der funktionalisierte Diamant **95a** bildet eine äußerst stabile kolloidale Lösung in Aceton und ist selbst noch in Dichlormethan suspendierbar. Die bestimmte Teilchengröße liegt dicht an der Größe der Primärpartikel.

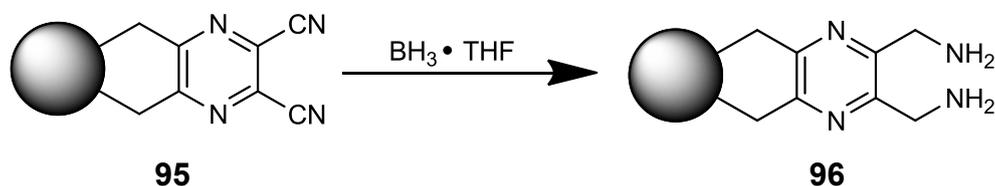
Durch die Elementaranalyse konnte ein deutlich erhöhter Stickstoffgehalt in der Probe nachgewiesen werden. Das hieraus errechnete Ergebnis für die Belegung der Oberfläche (1.56 mmol g^{-1}) weicht erheblich von dem Ergebnis, das durch die TGA-Messung (0.61 mmol g^{-1}) erhalten wurde, ab (siehe **Tabelle 11**).

Tabelle 11 Vergleich der Daten von **95a**, **95b** und **95c**.

Probe	 95a	 95b	 95c
thermische Behandlung / °C	750	800	800
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	15 ^{a)}	-b)	-b)
Δm / %	9.6	4.6	-c)
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (EA)	1.56	1.74	1.04
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.62	0.35	-c)

a) kolloidiale Lösung in Aceton; b) keine kolloidiale Lösung erhalten; c) TGA nicht durchgeführt;

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde der Diamant **95a** nach anschließender Reduktion der Cyanogruppe zum Amin zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen primären Amine dem Kaiser-Test unterzogen (3.4).

Abb. 87 Reduktion von **95** zum aminfunktionalisierten Diamanten **96**.

Die Reduktion wurde in einer Lösung von Boran in THF unter Stickstoffatmosphäre bei 50 °C durchgeführt. Hierzu wurde der funktionalisierte Detonationsdiamant **95a** und der NV-haltige Diamant **95c** verwendet. Das Produkt **96a** wurde von Steffen Heyer unter meiner Anleitung im Rahmen seines Forschungspraktikums hergestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung (siehe 6.3) wurden beide Proben mittels Ninhydrin zu erst qualitativ auf das Vorhandensein von Aminogruppen getestet. Bei beiden Proben kam es zu einer deutlichen Blaufärbung der Tests und fiel folglich positiv aus.

Die aufgenommenen IR-Spektren zeigen, dass die Bande bei 2225 cm^{-1} , hervorgerufen durch die Cyanogruppe, in beiden Proben nicht mehr vorhanden ist.

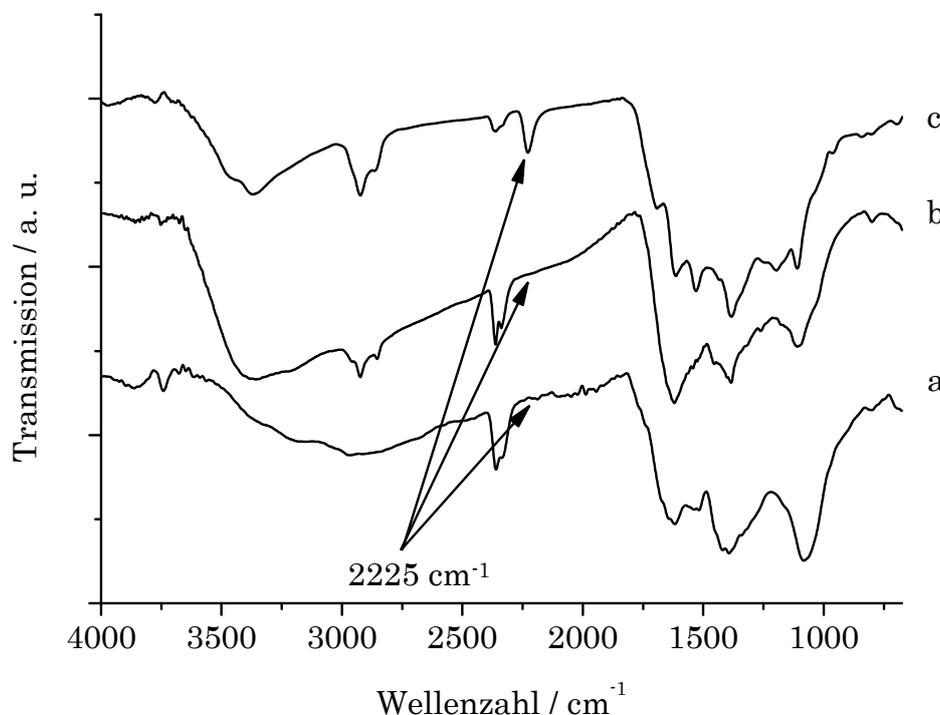


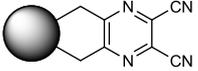
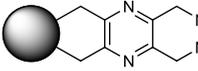
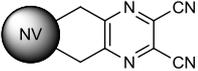
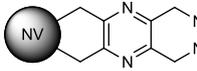
Abb. 88 IR-Aufnahmen des NV-Diamant **96b** (a) und des Detonationsdiamanten **96a** (b) im Vergleich zur Vorstufe **95a** (c).

Die Bestimmung der Oberflächenbelegung mittels Elementaranalyse ergab für **96a** einen Wert von 1.75 mmol g^{-1} und ist somit mit dem Ergebnis der Vorstufe vergleichbar. Durch die TGA wurde ein Wert von 0.61 mmol g^{-1} bestimmt (**Tabelle 12**). Dieser Wert stimmt mit dem der Vorstufe **95a** überein. Der signifikante Unterschied zwischen den Ergebnissen der Elementaranalyse und TGA könnte in einer unvollständigen Verbrennung oder Verrußung bei der Bestimmung der Elementzusammensetzung liegen. Hierdurch kommt es zu einem scheinbar erhöhten Stickstoffgehalt.

Die quantitative Bestimmung der Oberflächenbelegung durch die Anwendung des Kaiser-Tests (siehe Kapitel 3.4) ergab einen Wert von 0.60 mmol g^{-1} . Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Ergebnis der TGA.

Der NV-haltige Diamant wurde nicht mittels TGA charakterisiert, da auf Grund seiner sehr teuren Herstellung nur wenig Material zur Verfügung stand.

Tabelle 12 Vergleich der analytischen Daten von **95a/c** und **96a/c**.

Probe	 95a	 96a	 95c	 96b
thermische Behandlung / °C	750	750	800	800
Teilchengröße (50 % Wert) / nm	15 ^{a)}	13 ^{b)}	- ^{c)}	- ^{c)}
Δm / %	9.6	10.0	- ^{d)}	- ^{d)}
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (EA)	1.56	1.75	1.04	1.17
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.61	0.60	-	-
ξ - pot. / mV	- ^{e)}	19.9	- ^{e)}	35.2

a) kolloidale Lösung in Aceton; b) kolloidale Lösung in Wasser; c) keine kolloidale Lösung erhalten; d) TGA nicht durchgeführt; e) nicht bestimmbar;

Da es wiederum zu einem deutlichen Unterschied zwischen der durch TGA und Elementaranalyse ermittelten Oberflächenbelegung bei **96a** gekommen ist, wurde an **96a** eine quantitative Bestimmung der primären Aminogruppen mittels Kaiser-Test durchgeführt (siehe 3.4). Das hierdurch gewonnene Ergebnis bekräftigt die durch TGA bestimmte Oberflächenbelegung.

Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass eine Reduktion der Cyanogruppe mittels Boran erfolgreich durchgeführt wurde. Interessant ist es nun, ein biokompatibles funktionalisiertes Modellsystem daraus herzustellen und zu testen.

Ein Modellsystem für eine biokompatible Funktionalisierung ist die kovalente Anbindung von Biotin (**97**) auf der Oberfläche des Diamanten. Es wurde von *Krueger et al.* gezeigt, dass eine Anbindung von Biotin (**97**) über einen aminopropyl-funktionalisierten Diamanten **22** möglich ist.^[61]

Das Biotin (**97**) wurde durch Oxalylchlorid in das entsprechende Säurechlorid **98** überführt (Abb. 89).

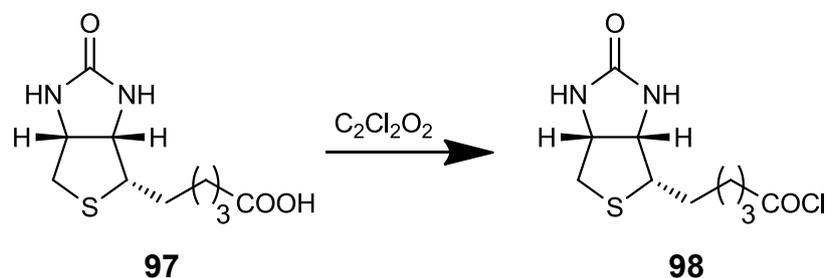


Abb. 89 Darstellung des Säurechlorids **98** aus Biotin (**97**).

Es hat sich gezeigt, dass sich nicht umgesetztes Biotin (**97**) bei Bildung der Amidbindung unter Verwendung von Kupplungsreagenzien sehr schwer wieder durch Waschen entfernen lässt, das Säurechlorid **98** lässt sich dagegen auf Grund seiner guten Löslichkeit einfach mit trockenen organischen Lösungsmitteln entfernen.

Als Diamantmaterial wurde der NV-haltige Diamant **96b** gewählt, da er durch seine Fluoreszenz ein hohes Potential für biologische Anwendungen hat. Der aminhaltige Diamant **96b** wurde zusammen mit **98** in abs. THF unter Rückfluss erwärmt und anschließend mit trockenen Lösungsmitteln gewaschen, um zu verhindern, dass **98** durch Restfeuchte des Lösungsmittels wieder zu Biotin (**97**) zurückreagiert. Nach erfolgter Umsetzung wurde der biotinfunktionalisierte Diamant **99** nach dem in 6.3 beschriebenen Verfahren gereinigt.

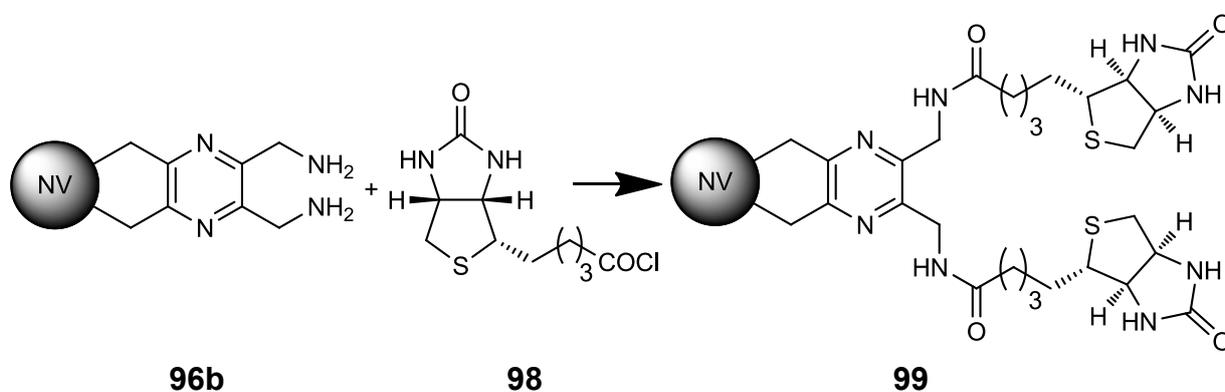


Abb. 90 Darstellung des biotinfunktionalisierten Diamanten **99** aus **96b**.

Durch die Funktionalisierung mit Biotin kommt es zu einer eindeutigen Veränderung des IR-Spektrums des Diamanten **99**. Bei 1730 cm^{-1} kann die C=O-Bande des Fünfringharnstoffes identifiziert werden. Die zu erwartende Carbonylbande des neu entstandenen Amids ist bei 1660 cm^{-1} zu erkennen. Dies lässt auf eine direkte Anbindung schließen. Somit lassen sich die wichtigsten Banden des Biotins (**97**) im Spektrum wieder finden (**Abb. 91**).

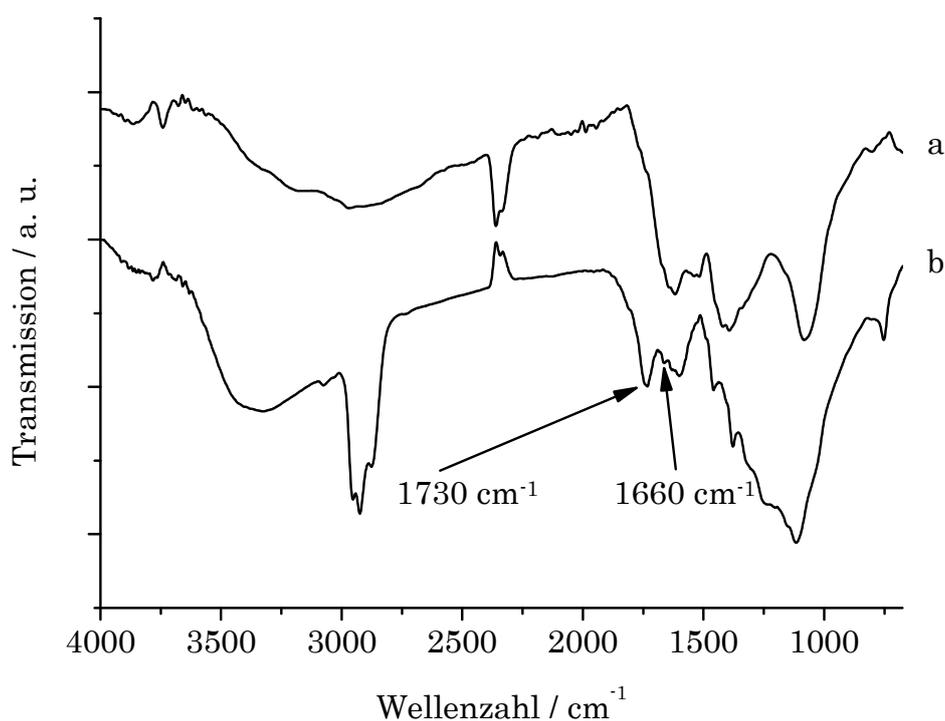
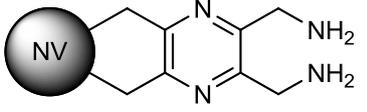
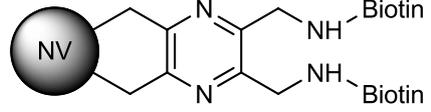


Abb. 91 Vergleich von **99** (b) mit der Vorstufe **96b** (a).

Als weiterer Beweis für eine Funktionalisierung kann die Elementaranalyse angeführt werden. Nach der Umsetzung lässt sich ein Schwefelgehalt von 0.5 % nachweisen (**Tabelle 13**) und daraus eine Biotinbelegung von 0.16 mmol g^{-1} berechnen. Die Vorstufe war frei von Schwefel.

Tabelle 13 Analytische Daten von **96c** und **99**.

Probe	 96c	 99
thermische Behandlung / °C	800	800
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (N)	1.17	0.65
Biotin / mmol g ⁻¹ (S)	-	0.16
ξ - pot. / mV	35.2	17.9

Der biotinfunktionalisierte Diamant **99** wurde zur Untersuchung der biologischen Aktivität an die Arbeitsgruppe Wachtrup an der Universität Stuttgart weitergeleitet. Jedoch waren mir bis Ende dieser Arbeit keine Ergebnisse dieser Untersuchung bekannt.

3.3.5. Verwendung einer alternativen Vorläuferverbindung

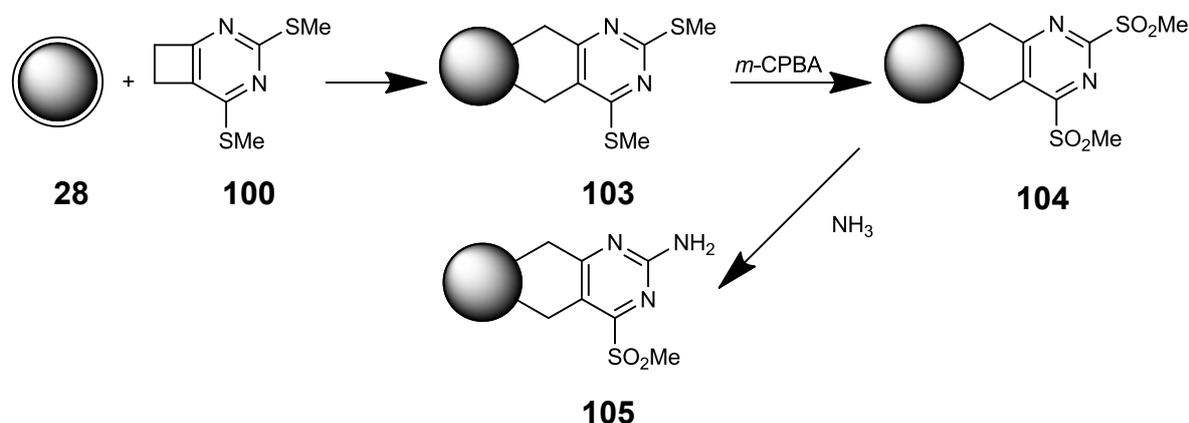


Abb. 92 Syntheseroute zu einem aromatischen Amin unter Verwendung des alternativen Precursors **100**.

Die durchgeführten Funktionalisierungsreaktionen beschränkten sich bisher auf Vorläufer, bei denen durch die 1,4-Eliminierung das σ -Chinodimethan erzeugt wird (siehe 3.3). Um diese Einschränkung zu überwinden wurde ein alternatives System getestet. Hierbei handelt es sich um ein Cyclopropenderivat, das thermo-

lytisch geöffnet wird. Auch dieses System wurde schon an Fullerenen erfolgreich eingesetzt.^[105] In diesem Fall wird ein Pyrimidinderivat **100** eingesetzt, das über einen Cyclobutanring verfügt und somit thermolytisch geöffnet werden kann (Abb. 93)

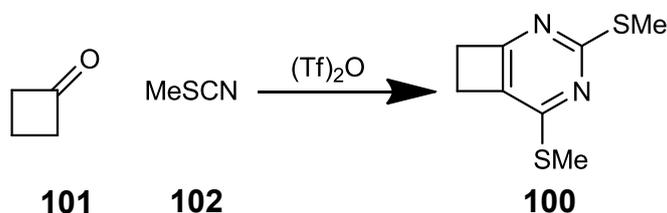


Abb. 93 Darstellung von 2,4-Bis(methylsulfonyl)-5,6-dihydro-cyclobuta[d]pyrimidin (**100**).

Hergestellt wurde der Precursor **100** aus Cyclobutanon (**101**) und Methylthiocyanat (**102**) nach der Vorschrift von *Martinez et al.*^[144] Als Produkt wurde 2,4-Bis(methylsulfonyl)-5,6-dihydro-cyclobuta[d]pyrimidin **100** erhalten (Abb. 93). Nach erfolgreicher Umsetzung lässt sich die Oberflächenbelegung sowohl über die Änderung des Stickstoff- und Schwefelgehalts als auch über die TGA bestimmen. Dies sollte zu einem genaueren Ergebnis für den Belegungsgrad führen.

Der Cyclobutanring öffnet sich bei etwa 190 °C und das so entstandene σ -Chinodimethan reagiert mit den graphitischen Strukturen des Detonationsdiamanten. Als Lösungsmittel wurde 1,2-Dichlorbenzol verwendet (Abb. 94). Das so erzeugte Produkt **103** lässt sich einfach reinigen, da im Gegensatz zu dem bisher verwendeten Verfahren, nur **100** als Edukt eingesetzt wurde.

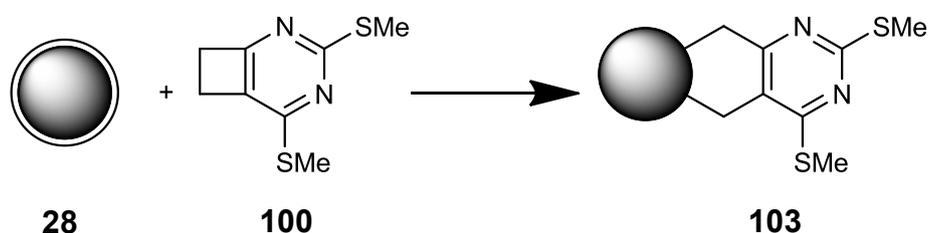


Abb. 94 Darstellung des funktionalisierten Diamanten **103** aus **28** und **100**.

Durch die Umsetzung kommt es zu einer deutlichen Veränderung im IR-Spektrum.

Die eingezeichneten Banden bei 1600, 1530 und 1430 cm^{-1} werden durch die aromatischen C=C-Streckschwingungen hervorgerufen. Weitere direkte Zuordnungen in dem Spektrum sind nicht möglich. Ebenso ist eine neue Bande bei 680 cm^{-1} hinzugekommen. Diese kann auf die Thioethergruppen zurückgeführt werden. (siehe **Abb. 95**).

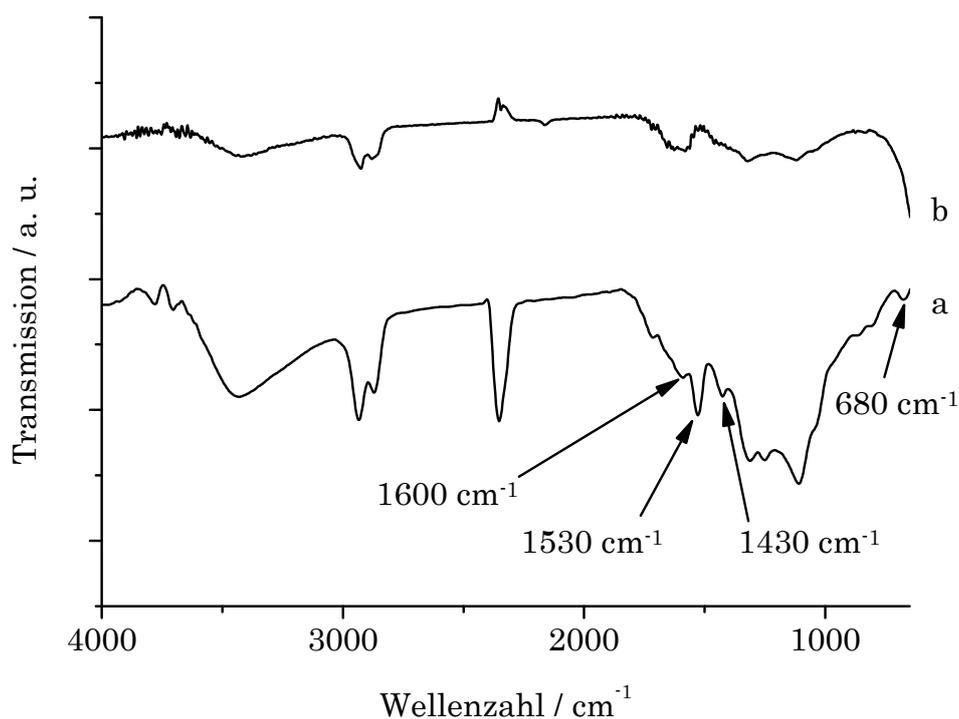
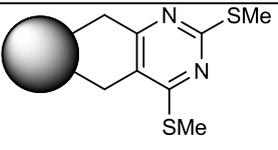


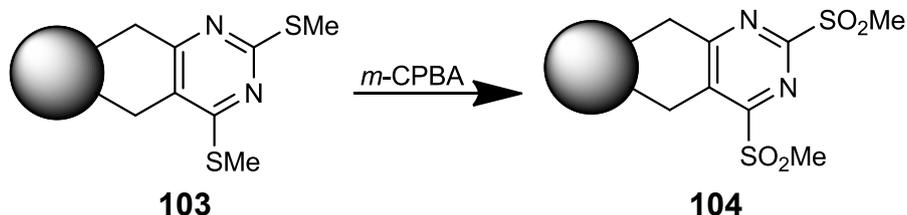
Abb. 95 Vergleich der IR-Spektren von **28-750** (a) und nach Umsetzung **103** (b).

Der Vergleich der Oberflächenbelegung bestimmt durch Änderung im Schwefel-, Stickstoffgehalt und durch TGA zeigt ein einheitliches Ergebnis und liegt bei etwa 0.2 mmol g^{-1} (**Tabelle 14**).

Tabelle 14 Oberflächenbelegung von **103**.

Probe	 103
Schwefelgehalt / %	1.4
Stickstoffgehalt / %	2.9
Masseverlust TGA / %	4.2
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (S)	0.23
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (N)	0.21
Oberflächenbelegung / mmol g ⁻¹ (TGA)	0.21
ξ - pot. / mV	34.2

Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Thioethergruppe von **103** mit *m*-CPBA zum Sulfon oxidiert. Hierzu wurde der Diamant **103** mit *m*-CPBA in abs. Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Der Produktdiamant **104** wurde auf die übliche Weise (siehe **6.3**) gereinigt (**Abb. 96**).

Abb. 96 Umsetzung von **103** mit *m*-CPBA zu **104**.

Parallel wurde, um den Einfluss von *m*-CPBA auf die Diamantoberfläche zu überprüfen, der nicht arylierte Diamant **28a** nach der gleichen Vorschrift mit *m*-CPBA umgesetzt. Hierdurch konnte eine oxidative Nebenreaktion identifiziert werden.

Mittels IR-Spektroskopie wurden die Banden, die auf Carbonyl- (1720 cm⁻¹) und Ethergruppen (1100 cm⁻¹) zurückgeführt werden können, bei der Blindprobe nachgewiesen. Das Produkt **104** zeigt gleichfalls eine deutliche Bande bei 1720 cm⁻¹. Neben dieser Bande erkennt man deutlich bei 1320 cm⁻¹ die Bande der

antisymmetrischen und bei 1140 cm^{-1} die der symmetrischen Streckschwingung der neuen Sulfongruppen (siehe **Abb. 97**).

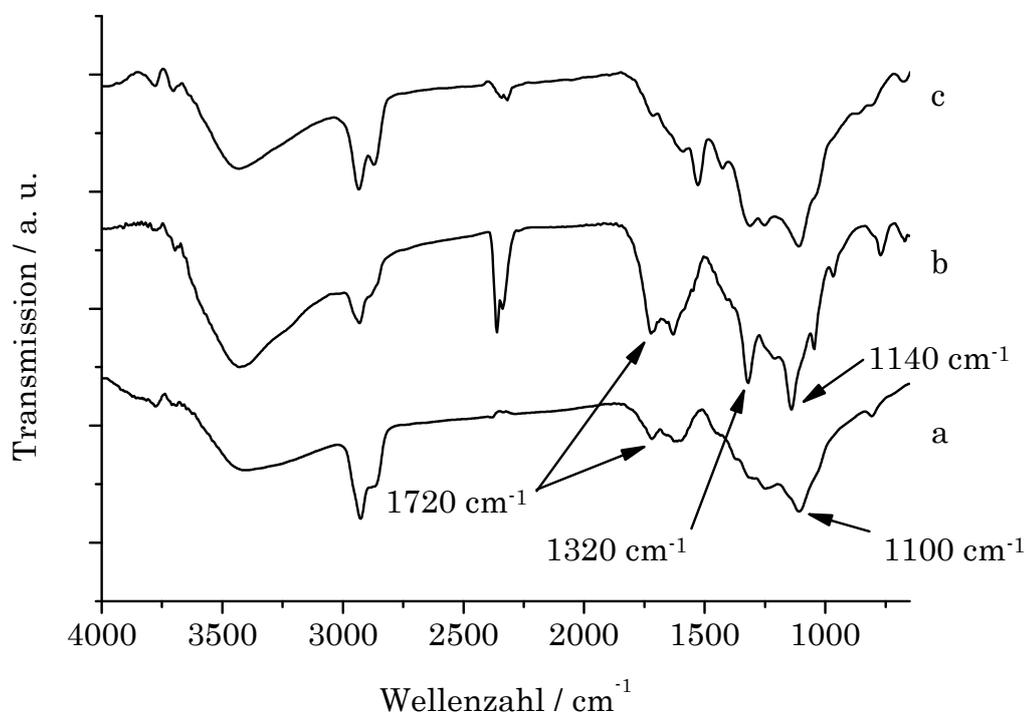
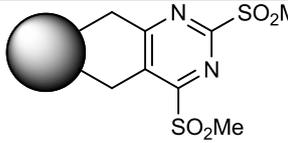


Abb. 97 Vergleich von Ausgangsverbindung **103** (c), **104** (b) und Gegenprobe (a).

Die durch Elementaranalyse berechnete Oberflächenbelegung liegt weiterhin bei 0.2 mmol g^{-1} .

Tabelle 15 Oberflächenbelegung von **104**.

Probe	 103	 104
Schwefelgehalt / %	1.4	1.3
Stickstoffgehalt / %	2.9	3.0
Masseverlust TGA / %	4.2	5.6 (7.0) ^a
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (S)	0.23	0.23
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (n)	0.21	0.21
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (TGA)	0.21	0.21 (0.27) ^b
ξ - pot. / mV	34.2	19.8

a) unkorrigierter Masseverlust; b) unkorrigierte Oberflächenbelegung

Bei der Berechnung aus den TGA-Daten wird zunächst ein höherer Wert erhalten, jedoch muss der Gesamtmasseverlust um die durch die Nebenreaktion hervorgerufene Massenabnahme korrigiert werden. Nach der Korrektur wird hier ebenfalls eine Oberflächenbelegung von 0.2 mmol g^{-1} berechnet (**Tabelle 15**).

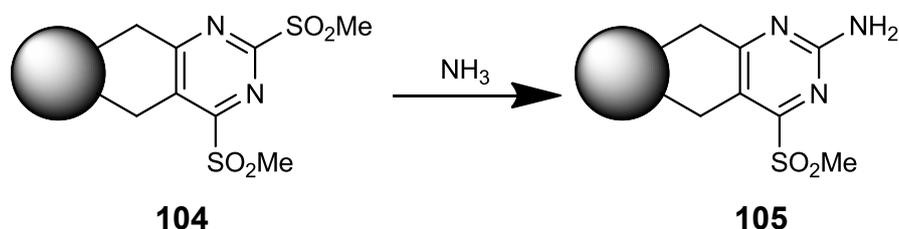


Abb. 98 Darstellung von **105** aus **104** durch Einleiten von Ammoniak.

Zur Erzeugung der aromatischen Aminfunktion wurde in eine Suspension **104** in Dichlormethan Ammoniak eingeleitet und anschließend wurde der Produktdiamant **105** nach dem üblichen Verfahren gereinigt (siehe **6.3**) (**Abb. 98**). Hierdurch wird selektiv die Sulfongruppe in 2-Position gegen die Amingruppe ausgetauscht.^[105]

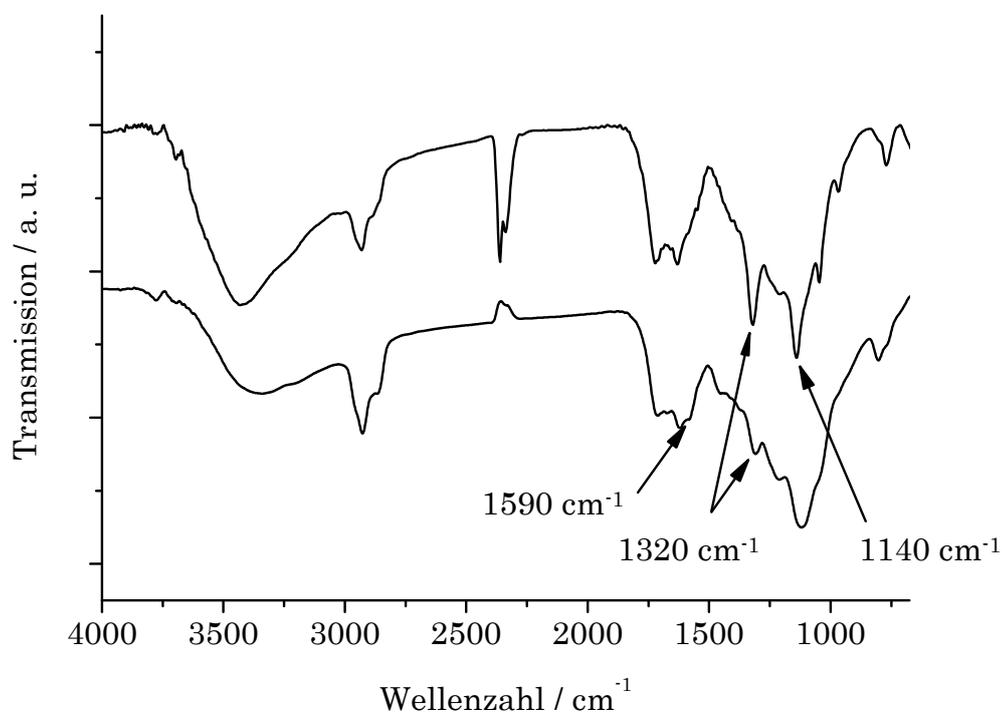


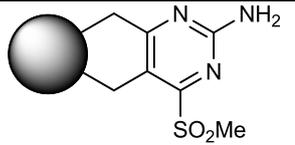
Abb. 99 IR-Spektren a) vor und b) nach Entfernung einer Sulfongruppe in 2-Position.

Das IR-Spektrum zeigt eine Abnahme der Sulfonbanden bei 1320 cm^{-1} und 1140 cm^{-1} . Bei 1590 cm^{-1} lässt sich eine Schulter erkennen. Diese wird durch die *in-plane* Deformationsschwingung der N-H-Bindung hervorgerufen (siehe **Abb. 99**).

Wie zu erwarten fiel der Schwefelgehalt auf etwa die Hälfte der Vorstufe ab. Dies kann als indirekter Beweis für eine erfolgreiche Reaktion gewertet werden (siehe **Tabelle 16**).

Die Kontrolle der Oberflächenbelegung von **105** zeigte nach der Reaktion zum Amin wiederum ein einheitliches Ergebnis von etwa 0.2 mmol g^{-1} , das sich mit denen der Vorstufen **104** deckt.

Tabelle 16 Vergleich der Oberflächenbelegungen von **104** und **105**.

Probe	 104	 105
Schwefelgehalt / %	1.3	0.7
Stickstoffgehalt / %	3.0	3.1
Masseverlust TGA / %	5.6 (7.0) ^a	4.5 (5.9) ^a
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (S)	0.23	0.23
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (N)	0.21	0.20
Oberflächenbelegung / mmol g^{-1} (TGA)	0.21 (0.27) ^b	0.22 (0.29) ^b
ξ - pot. / mV	19.8	12.2

a) unkorrigierter Masseverlust; b) unkorrigierte Oberflächenbelegung

Die gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die cyclobutenhaltigen Systeme ebenfalls zur Funktionalisierung herangezogen werden können. Die Reinigung ist, auf Grund weniger Edukte und Nebenprodukte während der Reaktion, mit geringerem Aufwand verbunden. Hierdurch ist eine Alternative zu den σ -Chinodimethanen, die über eine 1,4-Eliminierung generiert werden, gegeben.

3.4. Quantitativer nasschemischer Aminnachweis für Nanodiamanten

Bisher können Aussagen über die Oberflächenbelegung nur durch Elementaranalyse und TGA gemacht werden. Hier kommt es jedoch manchmal zu erheblichen Abweichungen.

Bei der TGA besteht die Möglichkeit, dass die Stufe der Eliminierung der Oberflächengruppe in die kontinuierliche Massenabnahme des Diamanten übergeht. Hierdurch lässt sich die Stufe nicht vollständig auflösen und die Massenabnahme wird falsch eingeschätzt.

Bei der Elementaranalyse gibt es ebenfalls unterschiedliche Fehlerquellen. Durch eine zu gering gewählte Sauerstoffmenge kommt es zu einer unvollständigen Verbrennung oder durch Verrußung verschieben sich die Elementverhältnisse.

Für Folgereaktionen stellt die Agglomeration ebenfalls ein Problem dar. Aufgrund von Agglomeration besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass Teile der Oberflächengruppen innerhalb der Agglomerate eingeschlossen sind. Diese sind folglich bei der Weiterfunktionalisierung teilweise nicht mehr zugänglich.

Für eine sinnvolle Syntheseplanung ist es allerdings notwendig, die Menge an reaktiven Gruppen zu kennen. Es ist unerlässlich, ein analytisches Werkzeug zu finden, mit dem man die erhaltenen Ergebnisse überprüfen und die Menge an reaktiven Oberflächengruppen bestimmen kann.

Auf Grund ihrer guten Funktionalisierbarkeit ist die Klasse der Amine eine bedeutende funktionelle Gruppe, die für Anwendungen unerlässlich ist. Daher ist es notwendig, einen Test zu entwickeln, der die genaue Menge an zugänglichen Aminogruppen auf der Oberfläche des Diamanten ermöglicht. Dieses Verfahren soll nun in diesem Kapitel vorgestellt werden.

Die Entwicklung einer colometrischen Nachweismethode zur Analyse von α -Aminosäuren war durch die Entdeckung von *Ruthermann*, dass es zur Entstehung eines blauen Farbstoffes bei der Reaktion von Ninhydrin mit primären Aminen kommt^[145], ermöglicht.^[146] Eine direkte Anwendung fand diese Nachweismethode durch *Kaiser et al.*^[147] Durch die Verwendung dieses Verfahrens bei der Merrifield-Synthese war es möglich, auf einfache Weise zu testen, ob noch freie Aminogruppen vorhanden sind, und somit die Peptidkupplung an der Festenphase auf Vollständigkeit zu überprüfen. Dieses Verfahren wurde von *Sarin et al.*^[148] ein weiteres Mal verbessert und ermöglichte nun eine quantitative Aussage über die Anzahl der Peptidketten nach der Entschützung der Aminogruppe. Außerdem ist es möglich festzustellen, wann die Bildung des gewünschten Peptids zu über 99.9 % abgeschlossen ist.

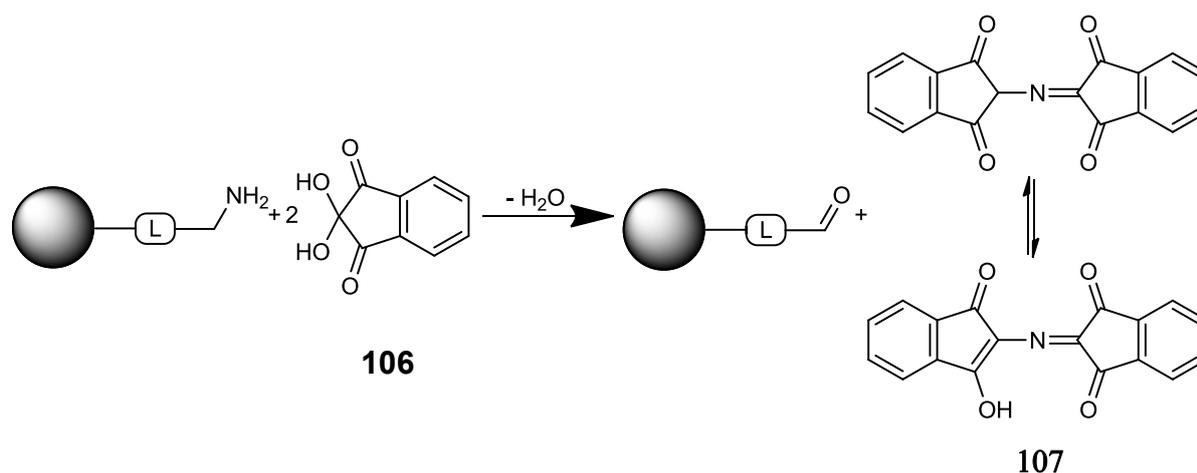


Abb. 100 Aminnachweis mittels Ninhydrin (106) als „Ruthermans Blau“ 107.

Der Nachteil des Kaiser-Tests ist, dass leider nur primäre Amine sicher quantitativ nachgewiesen werden können. Sekundäre Amine führen teilweise zu positiven, aber nicht quantitativen Ergebnissen und tertiäre und aromatische Amine lassen sich nicht mit Hilfe des Kaiser-Tests nachweisen.^[149]

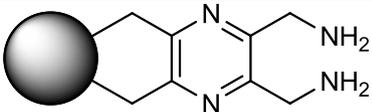
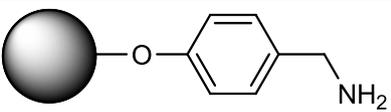
3.4.1. Kalibriergerade und Reaktionsverlauf

3.4.1.1. Vorversuche gemäß Literaturvorgaben

Die ersten Versuche zur quantitativen Bestimmung der Aminbelegung wurde mit den von *Troll et al.* beschriebenen Reagenzien und Ablauf durchgeführt.^[146]

Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend, da die nachgewiesene Menge um ein Vielfaches niedriger war, als sie laut Elementaranalyse oder TGA sein sollte (siehe **Tabelle 17**). Bei den verwendeten Proben handelte es sich um **96** und **109**. Der funktionalisierte Diamant **109** wurde von Elisabeth Memmel im Rahmen ihrer Diplomarbeit im Arbeitskreis Krüger synthetisiert und freundlicherweise für die Erprobung des Kaiser-Tests zur Verfügung gestellt.

Tabelle 17 Vergleich der Oberflächenbelegung von **96** und **109**.

Probe		
	96	109
EA / mmol g ⁻¹	1.75	0.29
TGA / mmol g ⁻¹	0.61	0.32
Kaiser-Test / mmol g ⁻¹	0.26	0.035

Die Ursache für die Abweichung ist in der beschriebenen Reagenzmischung zu vermuten. Von *Moor et al.* wurde bereits bewiesen, dass bei Abwesenheit eines Reduktionsmittels nur eine zu geringe und variable Menge an Farbstoff entsteht.^[150] Durch das Reduktionsmittel, hier KCN, kommt es zur Entstehung von 2,2'-Dihydroxy-1H,1'H-[2,2'-biindene]-1,1',3,3'-(2H,2'H)-tetraone (**110**) (Hydrindantin) (**Abb. 101**). Die eigentliche Rolle von Hydrindantin bei der Entstehung des Farbstoffes wird kontrovers diskutiert.

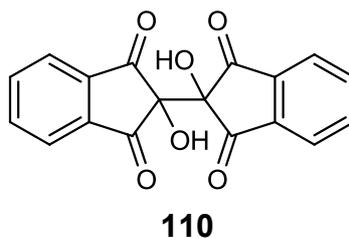


Abb. 101 Die Beteiligung von Hydrindantin (**110**) ist umstritten.

Friedmann et al. vertreten die Ansicht, dass die geringe Menge an Hydrindantin eine vernachlässigbare Größe bei der Entstehung des Farbstoffes ist.^[151]

McCaldin legt dar, dass **110** eine wichtige Rolle spielt, indem hierdurch Nebenreaktionen unterdrückt werden. Folglich spielt Hydrindantin (**110**) aber auch hier keine aktive Rolle in der Entstehung des Farbstoffes.^[149]

Kinetische Untersuchungen von *P. J. Lamothe* und *P. G. McCormick* zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante in einer komplexen Weise von der Hydrindantinkonzentration abhängt.^[152] Dies deutet wiederum auf einen aktiven Beitrag von **110** bei der Entstehung des blauen Farbstoffes hin. Ebenso wird von *D. A. MacFadyen* und *N. Fowle* dem Hydrindantin **110** eine aktive Rolle in der Farbenstellung zugesprochen.^[153]

Ein möglicher Mechanismus, in dem **110** eine aktive Rolle übernimmt, wird sowohl von *Wittman et al.*^[154] als auch von *P. J. Lamothe* und *P. G. McCormick*^[152], basierend auf dem Mechanismus von Wittman, vorgestellt. Dort wird folgender Mechanismus diskutiert:

Im ersten Schritt zur Bildung des blauen Farbstoffes Diketohydrindylidendiketohydrindamin (DYDA) (**107**) reagiert das eingesetzte Amin mit Ninhydrin (**106**) zu 2-Aminoindandion (**111**) (**Abb. 102 (I)**). Im weiteren Verlauf reagiert **111** mit Ninhydrin (**106**) in einer Redoxreaktion zu 2-Iminoindandion (**112**) und 2-Hydroxyindandion (Enolform) (**113**) (**Abb. 102 (II)**). Das 2-Aminoindandion (**111**) hat jedoch auch die Möglichkeit, unter Ammoniakabspaltung zum Enol (**113**) (**Abb. 102 (IV)**) zu hydrolysieren. Dieser Schritt verläuft allerdings um ein Vielfaches langsamer als die Redoxreaktion (**II**). Im letzten Reaktionsschritt zur Bildung von

DYDA **107** reagieren das Enol **113** und das Imin **112** zum eigentlich Farbstoff **107** (**Abb. 102 (III)**). Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schrittes ist ebenfalls sehr hoch. Bei Abwesenheit des Enols **113** muss dieses in einer Induktionsphase über den Hydrolyseweg (**IV**) zunächst gebildet werden und eine quantitative Umsetzung des eingesetztenamins zum DYDA **107** ist nicht möglich.

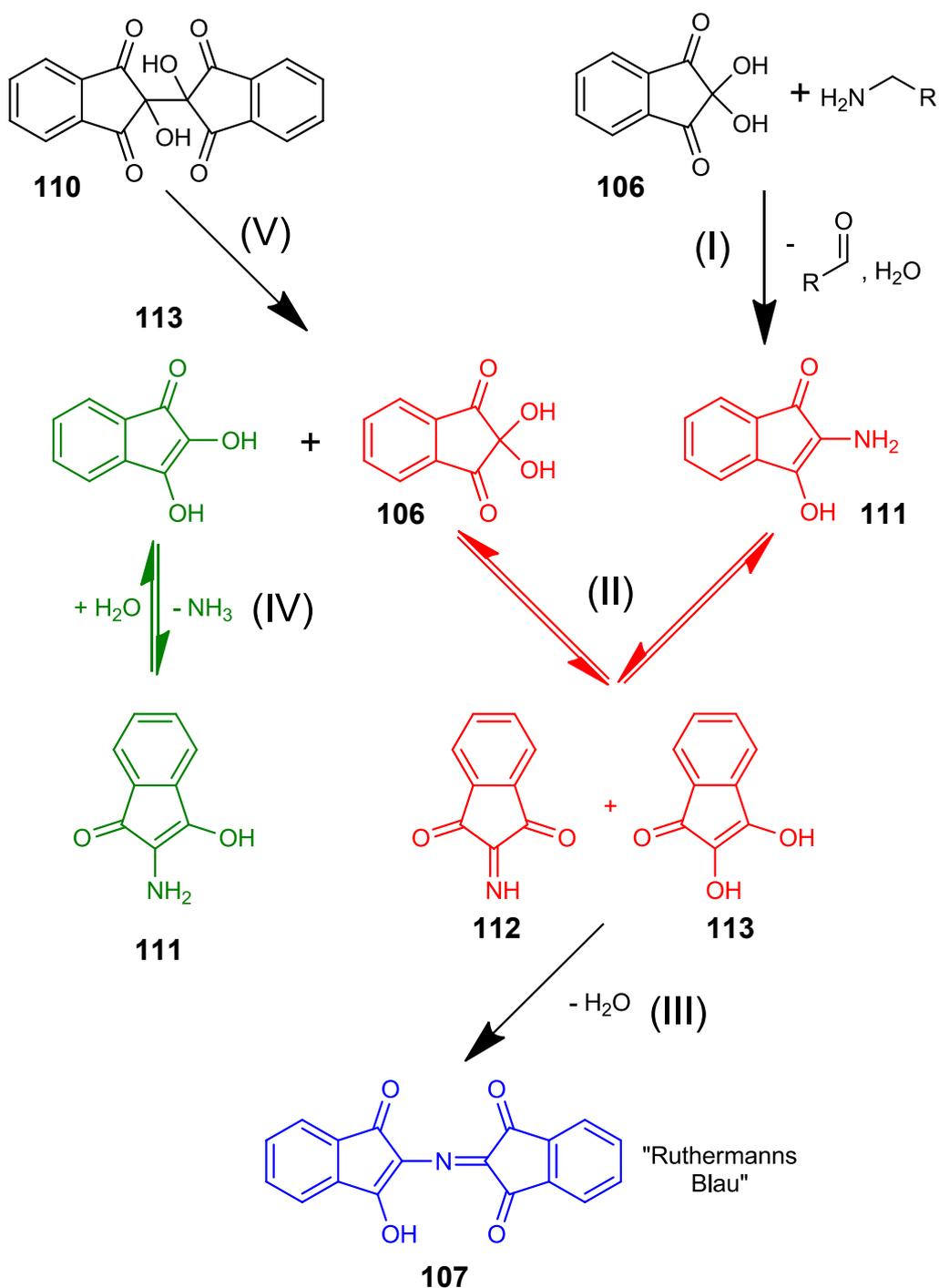


Abb. 102 Möglicher Mechanismus zur Entstehung von „Ruthermanns Blau“.

Somit ist meine Arbeitshypothese, dass die zu niedrig bestimmte Menge an Amin auf eine teilweise Adsorption des Hydrindantin (**110**) auf der Oberfläche des Diamanten zurückzuführen ist.

Durch eine größere Konzentration an Hydrindantin (**110**) besteht nun die Möglichkeit einer quantitativen Umsetzung der Aminogruppen.

Die Konzentrationserhöhung von Hydrindantin (**110**), lässt sich einfach durch Erhöhung der Kaliumcyanidkonzentration erreichen. Hierzu wurde die Konzentration des Kaliumcyanids von 0.01 M auf 0.03 M, erhöht um die Bildung an Hydrindantin (**110**) in Lösung zu vergrößern.

Veränderte Reagenzien für den Kaiser-Test:

1. Essigsäure/Natriumacetat-Puffer pH 5.5 (I)
2. **0.03 M KCN in Pyridin** (II)
3. 80 %ige Phenollösung in Ethanol (III)
4. 5 %ige Ninhydrinlösung in Ethanol (IV)
5. 60 %ige Ethanollösung in Wasser (V)

Durch die Erhöhung der Kaliumcyanidkonzentration tritt eine deutlich rote Färbung sowohl in der Blind- als auch in der Testprobe auf. Diese wurde bereits von *Sarin et al.* beobachtet und wird auf die Reduktion des Ninhydrin (**106**) zu Hydrindantin (**110**) zurückgeführt.^[148] Diese Färbung verschwindet beim Abkühlen, jedoch zeigen die Blindproben eine schwache Absorption bei 570 nm, was bei der quantitativen Auswertung zu berücksichtigen ist.

Bei der Aufarbeitung muss beachtet werden, dass die Verdünnung mit der 60 %igen Ethanollösung erst nach dem Verschwinden der rötlichen Färbung durch **110** durchgeführt wird (ca. 30 min), da ansonsten der normale Reaktionsverlauf (Rückoxidation) unterbunden wird und eine quantitative Bestimmung nicht mehr möglich ist (**Abb. 103**).



Abb. 103 Links: Korrekte Aufarbeitung; Rechts: Zugabe des Ethanols vor Ablauf von 30 min.

3.4.1.2. Bestimmung der Standardreihe und des Reaktionsverlaufs

Zur Kalibrierung des Tests wurde Benzylamin in unterschiedlichen Konzentrationen in Wasser verwendet (**Abb. 104**).

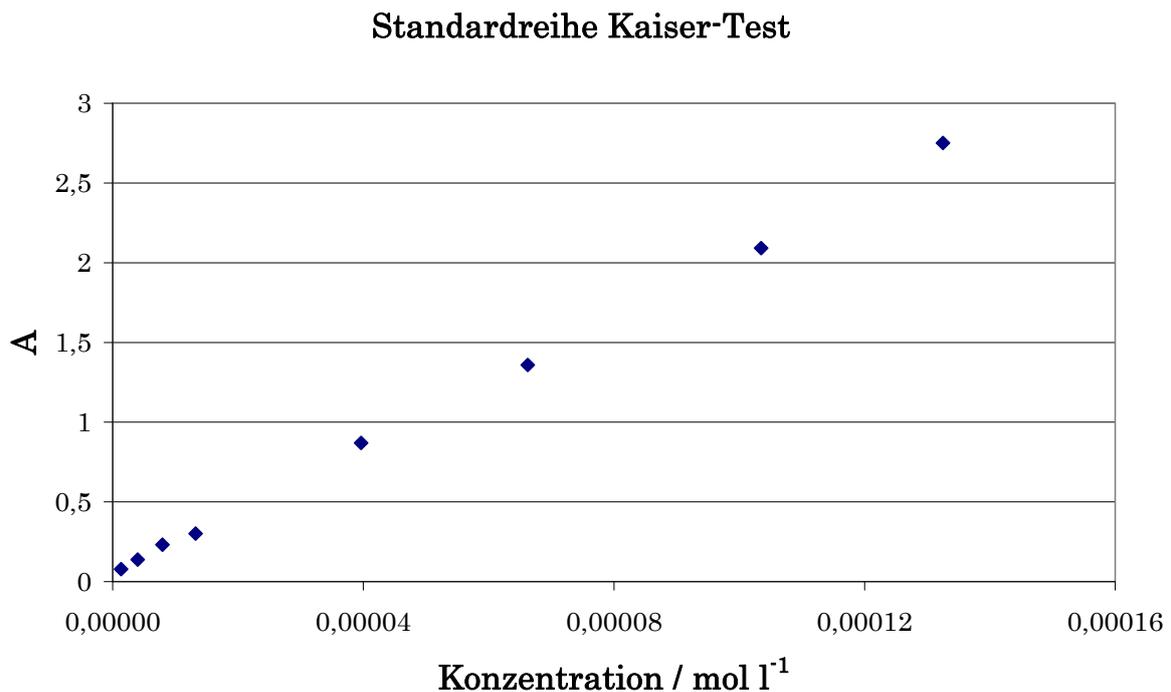


Abb. 104 Standardreihe zur Kalibrierung des Kaiser-Tests.

In einem weiteren Versuch wurde der Reaktionsverlauf untersucht, um die minimale Reaktionszeit bis zur quantitativen Umsetzung zu ermitteln. Hierzu wurden 5 ml einer stabilen kolloidalen Lösung von **96** in Wasser nach der in **3.4** genannten Vorschrift umgesetzt. Zu den in **Abb. 105** dargestellten Zeitpunkten

wurde 1 ml Probe entnommen und aufgearbeitet. Der Verlauf zeigt eindeutig, dass bereits nach 10 min die maximale Umsetzung erfolgt ist.

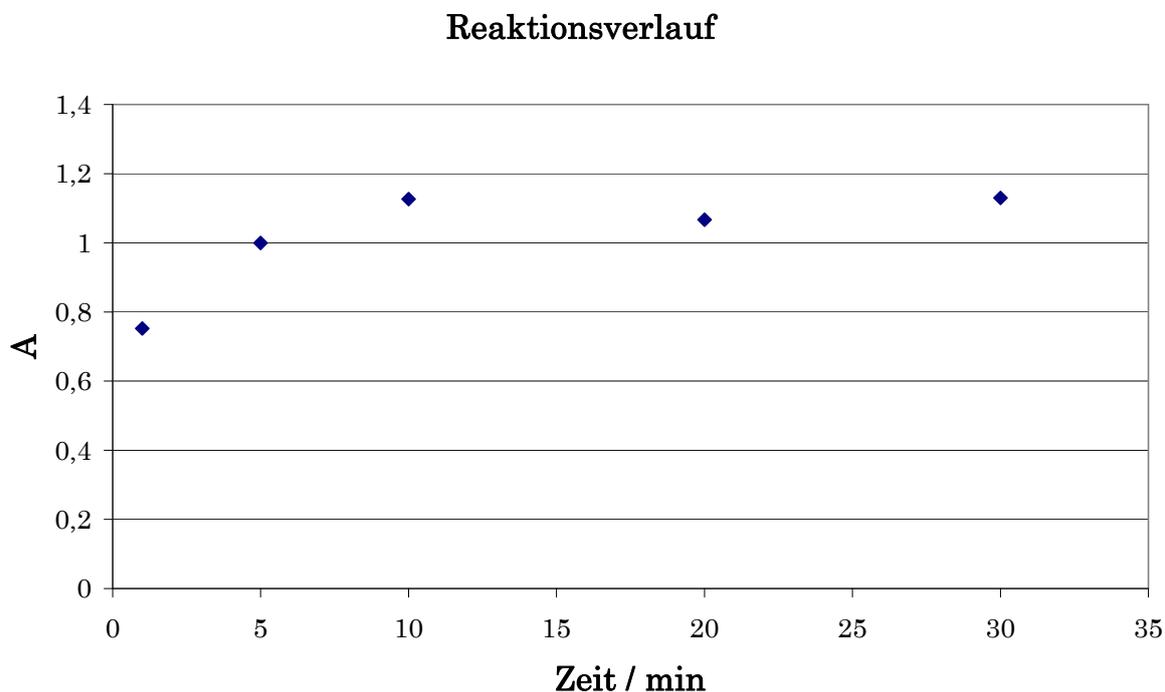


Abb. 105 Reaktionsverlauf von Ninhydrin (106) mit 96 zum farbigen Produkt „Ruthermann’s Blau“ 107.

Mit der veränderten Reagenzienmischung und der bestimmten Standardgeraden wurden erneute Experimente mit aminierten Diamantproben durchgeführt und deren Oberflächenbelegung ermittelt.

3.4.2. Bestimmung der Aminkonzentration in Diamantproben

Reagenzien

1. Essigsäure/Natriumacetat-Puffer pH 5.5 (I)
2. 0.03 M KCN in Pyridin (II)
3. 80 %ige Phenollösung in Ethanol (III)
4. 5 %ige Ninhydrinlösung in Ethanol (IV)
5. 60 %ige Ethanollösung in Wasser (V)

Durchführung für aminierten Diamanten:

Der zu bestimmende Diamant wurde in 1 ml Wasser und 1 ml Puffer (I) für 15 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Suspension wurden mit 1 ml KCN- (II) und 1 ml Phenollösung (III) versetzt und das Gemisch für 10 min bei 120 °C Ölbadtemperatur erwärmt. Nach Ablauf dieser Zeit wurde 1 ml der Ninhydrinlösung (IV) hinzugegeben und 10 min weiter bei 120 °C Ölbadtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und hierauf 5 ml der Ethanollösung (V) hinzugegeben. Direkt im Anschluss wurde ein UV-Spektrum ohne weitere Verdünnung aufgenommen und das Maximum bei 570 nm bestimmt.

Zur Bestimmung der Oberflächenbelegung wurde folgende Formel, die sich aus der Standardreihe ableitet, verwendet:

$$\text{Oberflächenbelegung [mmol g}^{-1}\text{]} = \frac{[(A - 0.3789) \cdot 0.50891]}{X} / N \quad (1)$$

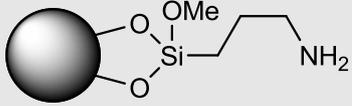
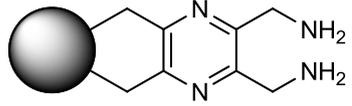
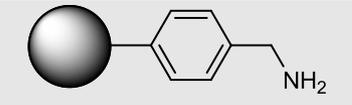
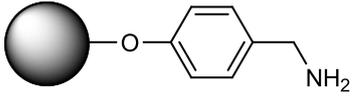
A = Extinktion; X = Einwaage Diamantprobe [mg]; N = Anzahl Aminogruppen des eingeführten Moleküls

Als Testsubstanzen wurden vier unterschiedliche Diamantproben verwendet und auf Amine getestet. Die hierdurch gewonnen Ergebnisse zeigen, dass ein quantitativer Nachweis möglich ist (**Tabelle 18**).

Bei den Proben **22** und **96** zeigt sich das bereits angesprochene Problem der unterschiedlichen Oberflächenbelegungen (**Tabelle 18**).

Bei dem silanfunktionalisierten Diamanten **22** lässt sich nicht genau sagen, ob eine vollständige Abspaltung bei der TGA-Messung erreicht wird, oder ob es beim Erhitzen zu einer Vernetzung der Siloxane kommt. Das Ergebnis durch den Kaiser-Test legt nahe, dass die durch Elementaranalyse bestimmte Oberflächenbelegung dem wirklichen Ergebnis entspricht und eine Vernetzung der Siloxane während der TGA-Messung wahrscheinlich ist.

Tabelle 18 Vergleich der Oberflächenbelegung.

Probe	Einwaage / mg	Kaiser-Test / mmol g ⁻¹	EA / mmol g ⁻¹	TGA / mmol g ⁻¹
 22	1.2	1.05	1.07	0.49
 96	0.8	0.60	1.75	0.61
 108^{a)}	0.7	0.17	0.22	0.19
 109	2.0	0.27	0.29	0.31

a) Probe wurde von Thomas Meinhardt im Rahmen seiner Doktorarbeit synthetisiert und für den Kaiser-Test zur Verfügung gestellt.

Aus der Elementaranalyse lässt sich für die Probe **96** eine äußerst hohe Oberflächenbelegung berechnen. Die durch TGA bestimmte Belegung entspricht nur etwa einem Drittel dieses Wertes. Hier wird durch den Kaiser-Test eine Belegung nachgewiesen, die im Ergebnis mit der TGA übereinstimmt. Der zu hoch bestimmte Stickstoffwert durch die Elementaranalyse kann auf eine Verruung oder auf unvollständige Verbrennung zurückgeführt werden. Ein nicht erfasster Kohlenstoffanteil führt zu einer Verzerrung der wirklichen Elementzusammensetzung.

Die restlichen Resultate liegen im Bereich der Messtoleranz.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Eine lange Zeit basierte die Verwendung von Diamanten auf dessen hervorragenden optischen und mechanischen Eigenschaften. Aber die Entwicklung der vergangenen Jahre hat gezeigt, dass Nanodiamant als CVD-Film oder als Nanopartikel ein immenses Potential für eine Vielzahl an Anwendungen hat, wie z. B. Wirkstofftransport, Verbundwerkstoffe und Fluoreszenzmarkierung. Aber für die meisten Anwendungen ist eine spezifische Oberflächenterminierung des Diamanten nötig. Für Diamantpartikel basiert diese Chemie auf den bereits vorhandenen Oberflächengruppen, die durch die Synthese und Reinigung entstanden sind. Die stabilste Anbindung wäre eine C-C-Verknüpfung der Diamantatome auf der Oberfläche mit den organischen Reagenzien. Um diese Verknüpfung zu erreichen, soll die Oberfläche mittels Diels-Alder-Reaktion funktionalisiert werden.

Grundvoraussetzung hierfür ist eine Oberfläche, die über eine ausreichende Menge an C=C-Doppelbindungen verfügt. Dies wurde durch eine thermische Behandlung erreicht. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass ab einer Behandlungstemperatur von 750 °C keine funktionellen Gruppen durch die eingesetzten Analysemethoden mehr nachgewiesen werden können. Die Elementaranalyse der einzelnen Proben zeigt einen deutlichen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf eine erfolgreiche Entfernung der meisten sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen.

Tabelle 19 Vergleich der Elementaranalyse des Ausgangsdiamanten **3** und nach thermischer Behandlung.

thermische Behandlung bei / °C	Kohlenstoff / %	Stickstoff / %	Wasserstoff / %
Ausgangsdiamant 3	88.4	2.1	1.2
750 28c	95.1	2.1	0.7
950 28f	95.1	2.1	0.5
1100 28h	93.9	2.0	0.3

Nach erfolgreicher thermischer Behandlung des Diamanten wurde durch die Verwendung von Cyclopentadien (**34**) und Anthracen (**35**) als Dien gezeigt, dass eine Funktionalisierung über eine Diels-Alder-Reaktion generell möglich ist. Jedoch wurde nur eine geringe Oberflächenbelegung erreicht. Dies kann auf die Retroreaktion zurückgeführt werden, die bereits bei Fullerenen beobachtet wurde (siehe **3.2.1**).

Daher wurde als alternatives Dien ein σ -Chinodimethan eingesetzt. Grund hierfür ist, dass nach erfolgreicher Umsetzung eine Rückreaktion auf Grund der Ausbildung eines aromatischen Systems nicht mehr stattfindet. Hierzu wurde eine systematische Untersuchung der Umsetzung der unterschiedlichen thermisch behandelten Proben mit α,α' -Dibrom- σ -xylol (**39**) durchgeführt. Hierdurch wurde gezeigt, dass der Ausgangsdiamant **3** bei mindestens 750 °C behandelt werden muss, um eine messbare Oberflächenbelegung zu erhalten. Die erhaltenen Oberflächenbelegungen lagen zwischen 0.15 und 0.3 mmol g⁻¹ (**Abb. 106**).

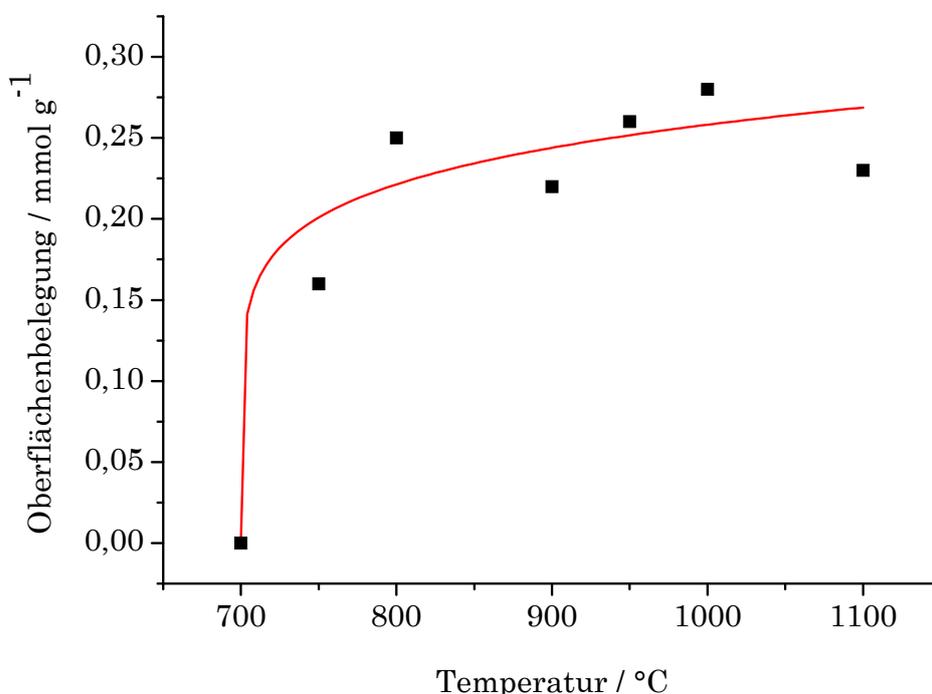


Abb. 106 Oberflächenbelegung von **70a - h** abhängig von der Temperatur der thermischen Behandlung.

Im Anschluss wurde die Funktionalisierbarkeit der eingeführten Arylgruppen überprüft. Durch die Einführung unterschiedlicher funktioneller Gruppen ist es dann möglich, Moleküle für spezielle Anwendungen anzubinden.

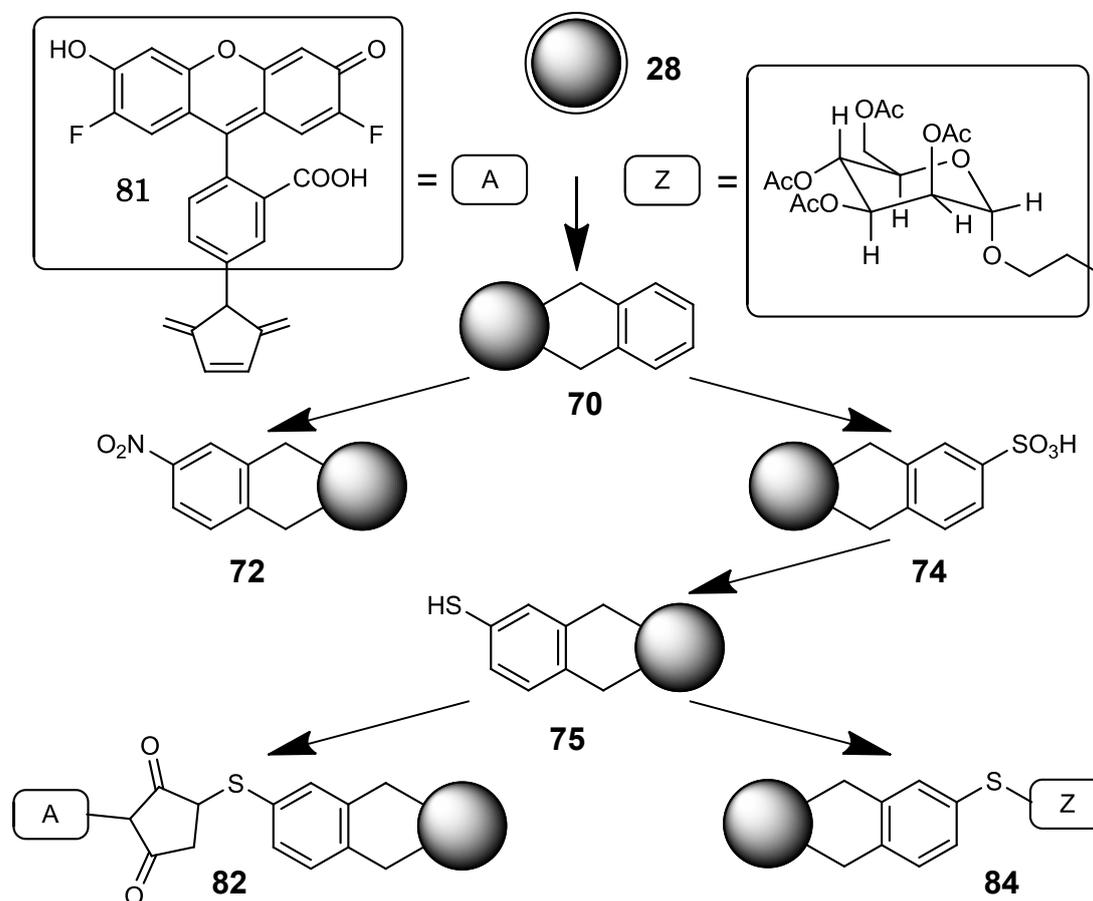


Abb. 107 Durchgeführte Arylierung und Folgereaktionen.

Durch die Anwendung der klassischen Aromatenchemie war es möglich, die aromatischen Oberflächen zu nitrieren und sulfonieren. Die Sulfonsäuregruppe konnte partiell zum Thiol reduziert werden. Durch Umsetzung dieser Thiolgruppen war es möglich, einen mannosemodifizierten sowie einen farbstoffmodifizierten Diamanten herzustellen (Abb. 107). Somit konnte die Grundvoraussetzung für biologische Anwendungen gezeigt werden.

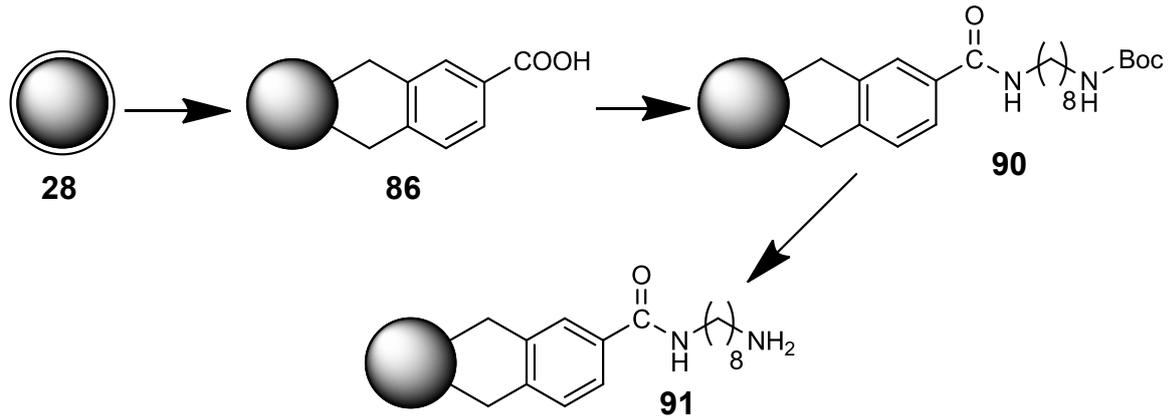


Abb. 108 Durchgeführte Synthese zu 91.

Da die nachträgliche Einführung von Carboxylgruppen mit hohem synthetischem Aufwand verbunden ist, wurde alternativ ein carboxyltragender Vorläufer mit dem thermisch behandelten Diamant 28 umgesetzt. Hierbei wurde eine Oberflächenbelegung von ca. 0.8 mmol g^{-1} erreicht (Ausgangsdiamant thermisch behandelt bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$). Im Anschluss wurde die Säuregruppe mit einem einfach geschützten Diamin weiterfunktionalisiert (Abb. 108). Hierbei wurden unterschiedliche Methoden zur Amidbildung getestet. Als effektivste Methode stellte sich die Synthese über ein Säurechlorid heraus. Infolgedessen war eine weitgehende Umsetzung (ca. 94 - 88 %) der Säuregruppe möglich. Dies zeigt, dass der benzoesäurefunktionalisierte Diamant 86 als Ausgangsdiamant für weitere Anwendungen ebenfalls eingesetzt werden kann.

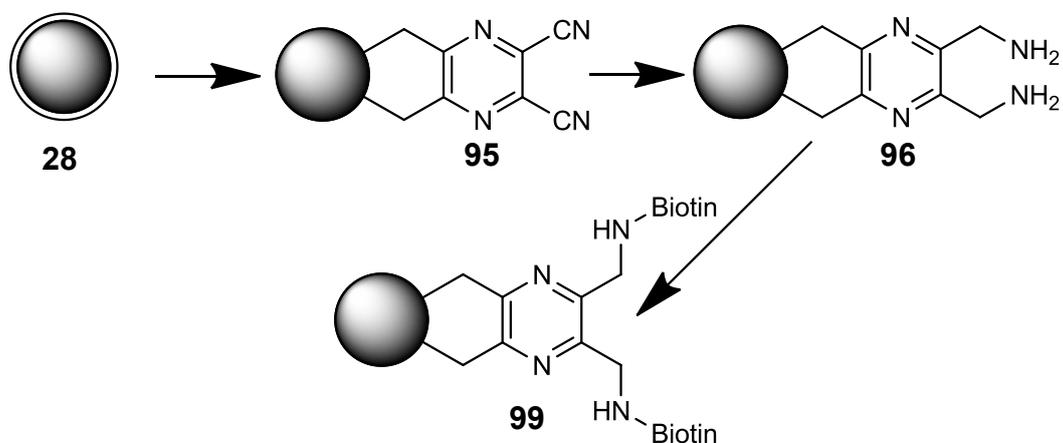


Abb. 109 Syntheseroute zur Darstellung eines biotinfunktionalisierten Diamanten 99.

Eine weitere wichtige funktionelle Gruppe für die Anbindung größerer Einheiten stellen die Amine dar. Diese lassen sich einfach darstellen, z. B. durch Reduktion von Cyanogruppen. Daher wurde 2,3-Bis-(brommethyl)-5,6-dicyanopyrazin (**92**) als Edukt für die Funktionalisierung eingesetzt. Da dieses Molekül zwei Cyanogruppen besitzt, wurde nach der Reaktion eine hohe Dichte an Aminogruppen erreicht. Die Erzeugung der eigentlichen σ -Chinodimethane zur Anbindung auf den Diamanten **28** erfolgte ebenfalls über eine 1,4-Eliminierung. Nach anschließender Reduktion der Cyanogruppen wurden primäre Amine erhalten. Die so erzeugte Aminogruppe wurde mit Biotin (**97**) weiter funktionalisiert (**Abb. 109**) und somit ein gutes Modellsystem für eine biokompatible Funktionalisierung hergestellt. Die biologische Aktivität des funktionalisierten Diamanten **99** muss in zukünftigen Arbeiten näher untersucht werden.

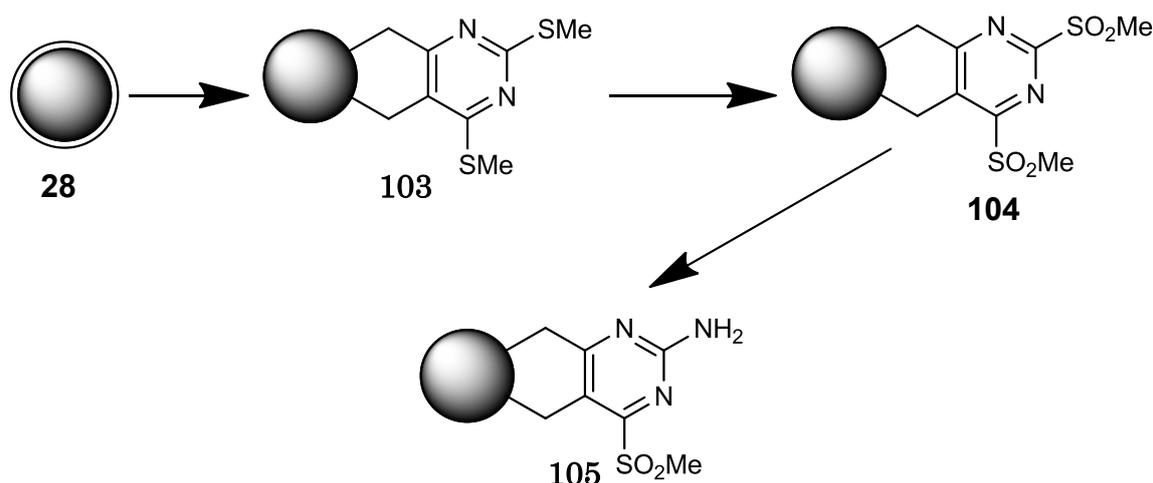


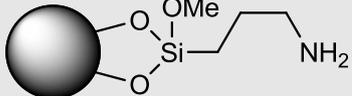
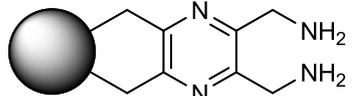
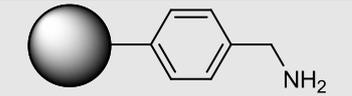
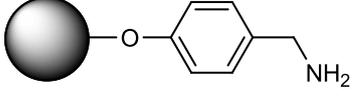
Abb. 110 Durchgeführte Synthese unter Verwendung der Cyclobutenvorstufe **100**.

Die bisher eingesetzten σ -Chinodimethane sind ausschließlich durch 1,4-Eliminierung zugänglich. Hierbei wird zur Erzeugung der σ -Chinodimethane sowohl 18-Krone-6 als auch Kaliumiodid eingesetzt. Eine sinnvolle Alternative zu diesem Vorläufer ist die Verwendung eines Cyclobutenderivates. Der Vorteil liegt in einer einfacheren Reinigung des Produktdiamanten, jedoch muss das Öffnen des Cyclobutenrings bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden. Als Testverbindung wurde 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-5,6-dihydro-cyclobuta-[d]-pyrimidin (**100**) verwendet. Nach erfolgreicher Umsetzung mit dem Diamanten **28** wurden die Thioethergruppen in Sulfone überführt und in 2-Position wurde das Sulfon gegen eine Aminogruppe ausgetauscht (**Abb. 110**). Der letzte Reaktionsschritt

muss jedoch kritisch betrachtet werden, da keine Aussage über die Vollständigkeit der Reaktion gemacht werden kann. Als Indiz kann hier die Abnahme des Schwefelgehaltes auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes angeführt werden. Der selektive Austausch der 2-Position unter den gewählten Bedingungen ist aus der Literatur bekannt und daher kann ein Mehrfachtausch ausgeschlossen werden.^[105]

Neben den durchgeführten Funktionalisierungsreaktionen wurde eine nasschemische Nachweismethode zur Quantifizierung von primären Aminen entwickelt. Dieses Verfahren beruht auf dem bekannten Kaiser-Test. Hiermit war es jedoch nur möglich, einen Bruchteil der vorhandenen Amingruppen nachzuweisen. Für die Syntheseplanung ist es von großer Bedeutung, ein analytisches Werkzeug zu besitzen, mit dem Aussagen über die Menge an zugänglichen reaktiven Oberflächengruppen gemacht werden können. Ein Vorteil des Verfahrens ist, dass der Nachweis auf einfache Weise durchführbar ist und nur 1 – 2 mg Diamantprobe nötig sind. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass durch den Nachweis verlässliche Angaben über die genaue Aminmenge erhalten werden (**Tabelle 20**).

Tabelle 20 Vergleich der Oberflächenbelegung.

Probe	Einwaage / mg	Kaiser-Test / mmol g ⁻¹	EA / mmol g ⁻¹	TGA / mmol g ⁻¹
 22	1.2	1.05	1.07	0.49
 96	0.8	0.60	1.75	0.61
 108^{a)}	0.7	0.17	0.22	0.19
 109	2.0	0.27	0.29	0.31

a) Probe wurde von Thomas Meinhardt im Rahmen seiner Doktorarbeit synthetisiert und für den nasschemischen Nachweis zur Verfügung gestellt.

Somit lässt sich das entwickelte Nachweisverfahren zur Quantifizierung von Aminogruppen anwenden und ermöglicht eine optimale Syntheseplanung.

Die bisher durchgeführten Reaktionen wurden ausschließlich an Diamantagglomeraten getestet. Für zukünftige Anwendungen ist es aber von großem Interesse, funktionalisierte Primärpartikel vorliegen zu haben. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist bereits gemahlene Diamanten einzusetzen oder Mahlverfahren mit *in situ* Funktionalisierung anzuwenden. Ein Durchbruch auf diesem Gebiet würde die direkte Anwendung von primären Nanodiamantpartikeln einen deutlich weiterbringen.

Ebenfalls müssen weitere Reaktionen zur Funktionalisierung von Nanodiamanten untersucht werden. Eine mögliche Reaktion ist die Prato-Reaktion. Hierbei handelt es sich um eine 1,3-dipolare Cycloaddition eines Azomethinylids an einer C=C-Doppelbindung. Erfolgreiche Reaktionen mit Azomethinyliden wurden bereits an Fullerenen^[155] und Nanotubes^[156] durchgeführt. Als mögliche Funktionalisierungsreaktion kommt ferner die Bingelreaktion in Betracht. 1993 gelang C. Bingel auf diese Weise die Funktionalisierung von Fullerenen.^[157] Es handelt sich um eine Cyclopropanierungsreaktion, die in Anwesenheit einer Base, wie z. B. Natriumhydrid oder DBU, durchgeführt wird. Bei der Verwendung von *N*-(Diphenylmethyl)glycinester unter Bingelbedingungen in Anwesenheit von Fullerenen wird nicht der übliche Reaktionsweg durchlaufen, sondern stattdessen bildet sich ein Dihydrofullerenaddukt.^[158] Dieser Reaktionsweg bietet daher eine Alternative zur Bingelreaktion. Darüber hinaus ist der Einsatz von Carbenen oder Nitrenen denkbar, die aus ihren entsprechenden Vorstufen hergestellt werden. In diesem Zusammenhang ist es gleichwohl notwendig, eine Entfernung des adsorbierten Wassers zu gewährleisten.

Die Diels-Alder-Reaktion ist eine effektive Methode zur Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln. Durch anschließende Aromatenchemie lassen sich einfach unterschiedlichste funktionelle Gruppen einführen, die für die Anbindung von großen Molekülen benötigt werden. Dies macht diesen Reaktionsweg zu einer Neuheit im Bereich der Nanodiamantchemie.

5. Summary

For a long time, the application of diamond was based on its outstanding mechanical and optical properties. But the development in recent years shows that nanodiamond, as CVD films or nanoparticles, possesses an immense perspective for a range of applications like drug delivery, composite materials and fluorescence labelling. But for most of these applications a specific termination of the diamond surface is needed. For diamond particles the chemistry is based on the already existing surface groups, which were introduced during synthesis and cleaning. The most stable grafting would be a C-C coupling of the diamond atoms on the surface with organic reagents. To achieve this linkage the surface is functionalized via Diels-Alder reaction.

Basic prerequisite for this is a surface which has a sufficient amount of C=C double bonds. This was achieved by thermal treatment. The obtained results show, that above a treatment temperature of 750 °C no functional groups can be detected anymore by the used analytic methods. The elemental analysis of each sample shows a significant increase in carbon content. This is also an indication of a successful removal of most oxygen containing surface groups.

Tabelle 21 Comparison of the elemental analysis of the pristine diamond **3** and samples after thermal treatment.

thermal annealing / °C	carbon / %	nitrogen / %	hydrogen / %
pristine diamond 3	88.4	2.1	1.2
750 28c	95.1	2.1	0.7
950 28f	95.1	2.1	0.5
1100 28h	93.9	2.0	0.3

After successful thermal treatment of the diamond it was shown by the usage of cyclopentadiene (**34**) and anthracene (**35**), that in general a functionalization via Diels-Alder reaction is possible. However, only a small surface coverage was

achieved. This can be attributed to the retro reaction, which was already observed with fullerenes (Chapter 3.2.1).

Because of this as an alternative diene an σ -quinodimethane was applied. The reason is, that after a successful conversion the retro reaction will not occur because of the formation of an aromatic ring. For this purpose a systematic study of the reaction of the different thermally annealed diamond samples with α,α' -di-bromo- σ -xylene (**39**) was performed. This has shown that pristine diamond has to be treated at least at 750 °C to obtain a measurable surface coverage. The resulting surface coverage ranged between 0.15 and 0.3 mmol g⁻¹ (Abb. 111).

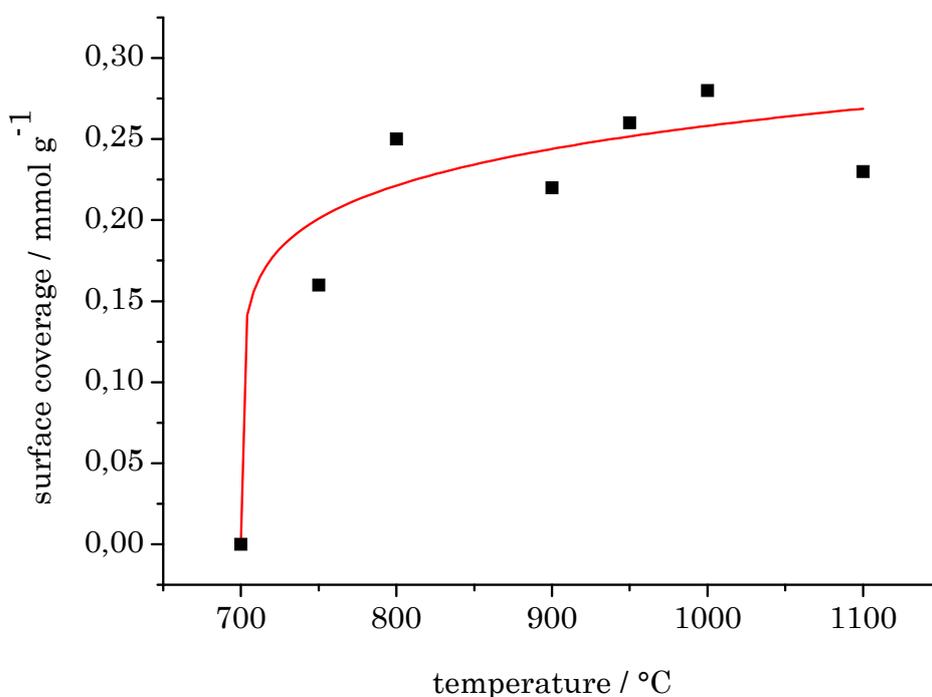


Abb. 111 Surface coverage after Diels-Alder reaction with α,α' -di-bromo- σ -xylene (**39**) (70 a – h) depending on the temperature of the thermal treatment.

Subsequently, the functionalization of the introduced aryl groups was investigated. By the introduction of different functional groups it is possible to bind molecules for specific applications. By applying classical aromatic chemistry, it was possible to nitrate and sulfonate the aromatic moieties.

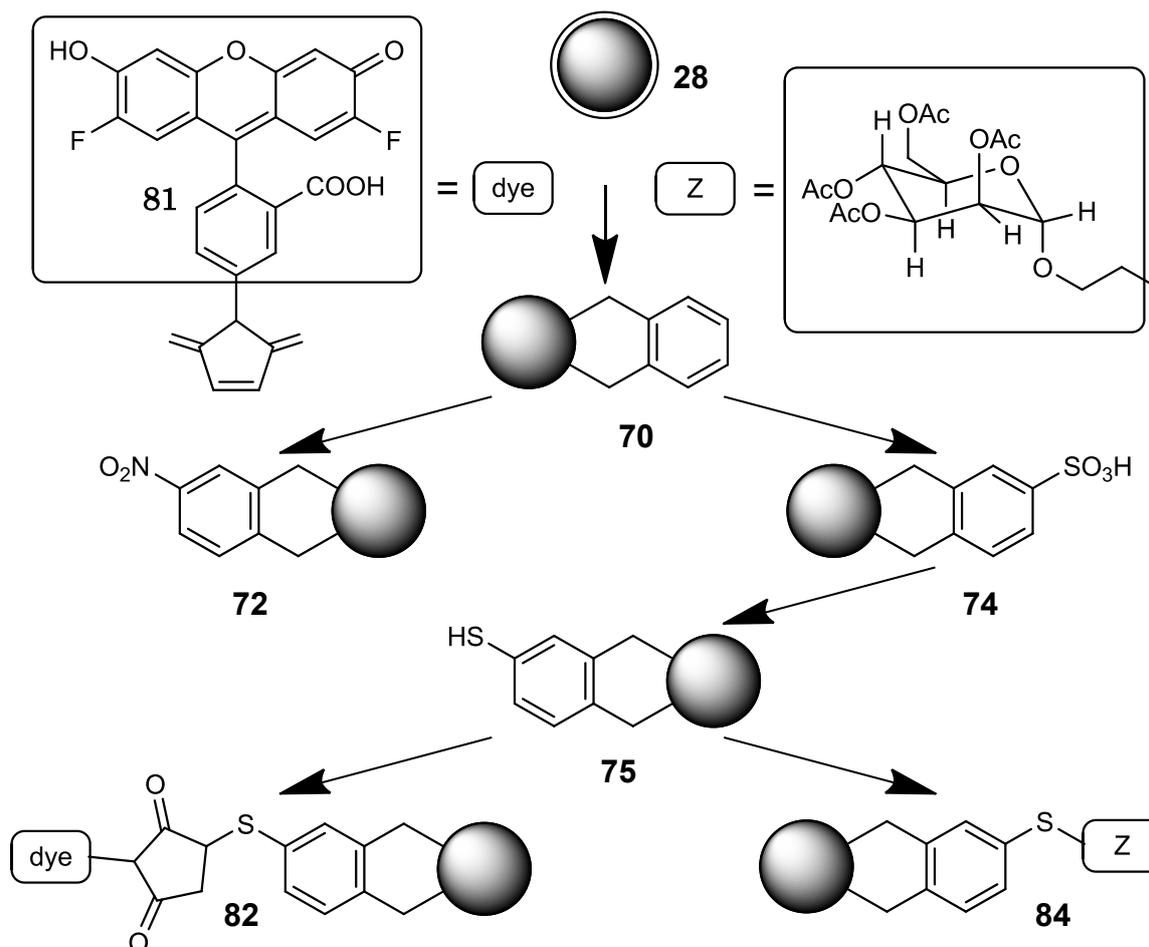


Abb. 112 Accomplished arylation and subsequent reactions.

The sulfonic acid was partially reduced to a thiol. By reacting the thiol group it was possible to synthesize a mannose and dye modified nanodiamond (**Abb. 112**). Consequently the basic prerequisite for biological applications was demonstrated.

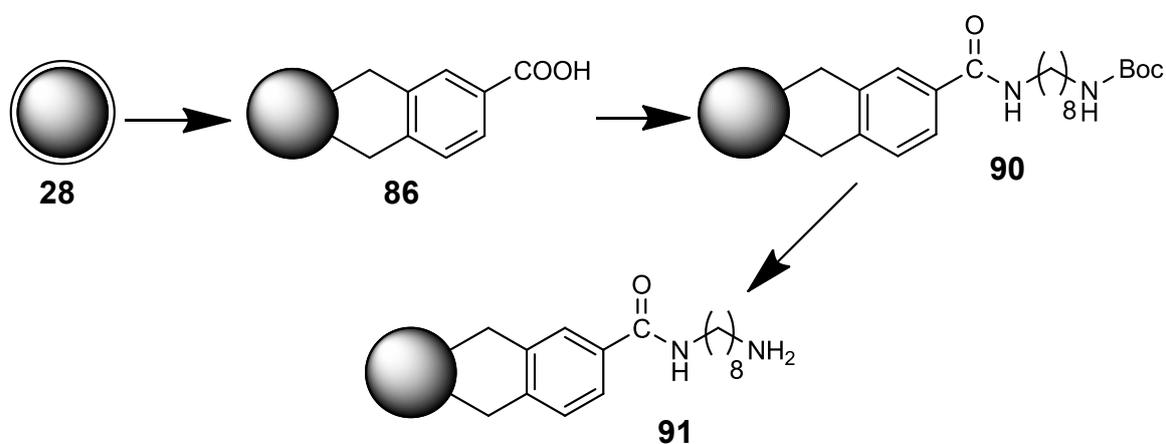


Abb. 113 Performed reaction to 91.

Because the subsequent introduction of carboxylic groups is connected with a high synthetic effort an alternative carboxylic group carrying precursor was reacted with thermally annealed diamond **28**. A surface coverage of 0.8 mmol g^{-1} was achieved (pristine diamond annealed at $750 \text{ }^\circ\text{C}$). Subsequently, the carboxylic group was modified by introducing a Boc-protected diamine (**Abb. 113**). Different methods for amide formation have been tested. As the most effective method the reaction using an acid chloride as an intermediate was identified. Using this coupling method, an almost complete conversion (about 94 – 88 %) of the acid group was possible. This shows that the benzoic acid functionalized diamond **86** as well can be used as an initial diamond for further applications.

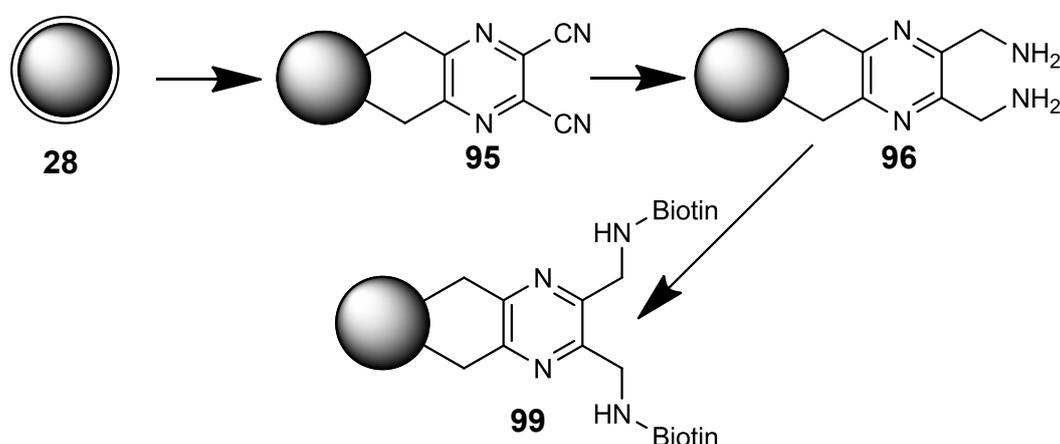


Abb. 114 Synthetic route to produce a biotin modified nanodiamond (**99**).

Another important functional group for the grafting of larger moieties are the amines. They can easily be formed by e. g. the reduction a cyano group. Here 2,3-bis-(bromomethyl)-5,6-dicyanopyrazine (**92**) was used as a precursor for the functionalization of the diamond. Because the molecule is carrying two cyano groups a high concentration of amino groups has been achieved. The σ -quinoximethanes were generated via a 1,4-elimination reacted with the diamond **28**. After subsequent reduction of the cyano groups, primary amines were obtained. The generated amino group have been reacted with biotin (**97**) (**Abb. 114**). By the functionalization with biotin (**97**) a good model system for a biocompatible functionalization was obtained. The biological activity of the functionalized diamond **99** must be studied further in future work.

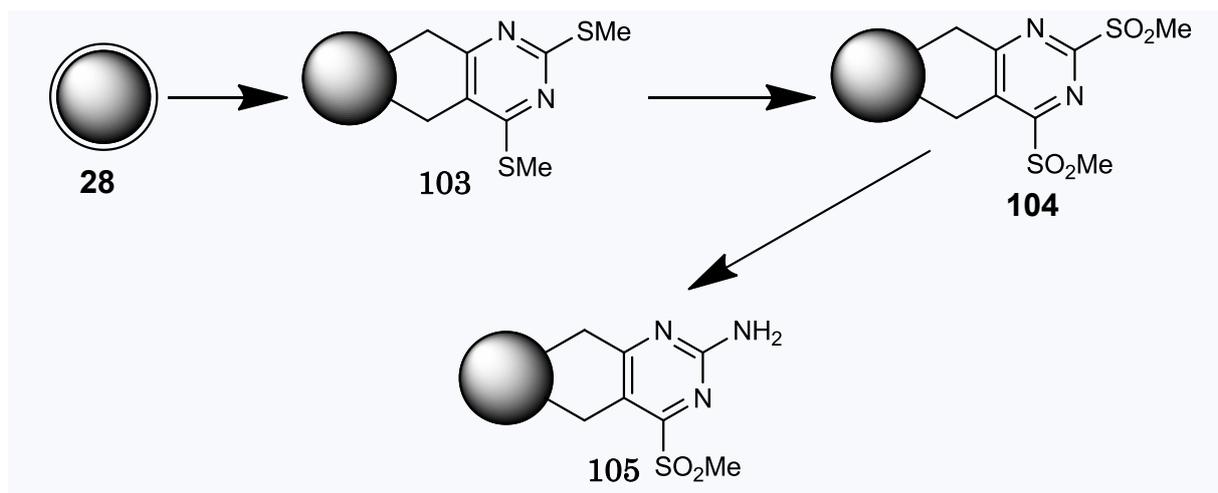


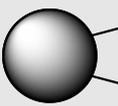
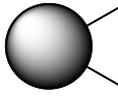
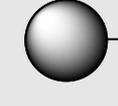
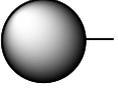
Abb. 115 Synthetic route using the cyclobutene precursor **100**.

So far the used σ -quinodimethanes were solely accessible by 1,4-elimination. For this route to σ -quinodimethanes 18-crown-6 and potassium iodide are needed, which are difficult to remove. A reasonable alternative for these precursors is the use of a cyclobutene derivative. The advantage is an easier purification of the product, but for opening of the cyclobutene ring a rather high temperature is required. As a test compound 2,4-bis(methylsulfonyl)-5,6-dihydrocyclobuta-[d]-pyrimidine (**100**) was used. After reaction with the diamond **28** the thioether group was transformed into sulfones and in the 2-position the sulfone was replaced by an amino group (**Abb. 115**). The last reaction step has to be reviewed critical because no statement can be made about the completeness of the reaction. As an indication the decrease of the sulfur content to about half of the original value can be given. The selective exchange of the 2-position under the chosen condition is known from literature and therefore a multiple exchange can be excluded.^[105]

In addition to the functionalization reactions carried out in this work, a wet chemical method was developed for the quantification of primary amines on the diamond surface. This method is based on the well known Kaiser test. Hereby it was only possible to measure a fraction of the available amino groups. For synthesis planning, it is important to have an analytical tool for the quantitative assessment of accessible reactive surface groups. An advantage of the developed method is that it can be easily carried out and only 1 - 2 mg of the diamond sam-

ple is needed. The obtained results show that through this detection method a reliable value of the exact amount of amine groups can be made (**Tabelle 22**).

Tabelle 22 Comparison of the surface coverage.

sample	sample weight / mg	Kaiser-Test / mmol g ⁻¹	EA / mmol g ⁻¹	TGA / mmol g ⁻¹
 22	1.2	1.05	1.07	0.49
 96	0.8	0.60	1.75	0.61
 108^{a)}	0.7	0.17	0.22	0.19
 109	2.0	0.27	0.29	0.31

a) Sample was synthesized by Thomas Meinhardt as part of his doctoral thesis.

Therefore, the developed method can be applied for the quantification for amino groups and allows an optimal synthesis design.

So far the accomplished reactions were only tested with diamond agglomerates. For future applications it is of great interest to get functionalized primary nanoparticles. One way of achieving this is to use already deagglomerated diamond or using a grinding method with *in situ* functionalization. A breakthrough in this area would bring the direct application of primary nanodiamond a huge step forward.

Also, further reactions have to be investigated for the functionalization of nanodiamonds. One possible reaction would be the Prato reaction. This is an 1,3-dipolar cycloaddition of an azomethine ylide with a C=C double bond. Successful reactions with azomethine ylides were already carried out on fullerenes and car-

bon nanotubes.^[155; 156] Also to be considered as a potential functionalization method is the Bingel reaction. Discovered in 1993 by *C. Bingel* it enables the functionalization of fullerenes.^[157] It consists of a cyclopropanation reaction that is carried out in the presence of a base, such as sodium hydride or DBU. If *N*-(Diphenylmethylene)glycinate esters are used in the presence of fullerenes under conditions of the Bingel reaction, it reacts to a fullerene dihydropyrrole.^[158] Furthermore, the use of carbenes or nitrenes is conceivable, which are produced from their corresponding precursors. In this context, it is necessary to ensure the removal of the adsorbed water.

The Diels-Alder reaction is an effective method for the functionalization of nanodiamond particles. By using aromatic chemistry you can easily introduce different functional groups which are required for binding larger moieties. This makes this pathway a novelty in the field of nanodiamond chemistry.

6. Allgemeine Arbeitsmethoden und Geräte

6.1. Reinigung und Trocknung von Lösungsmitteln

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung am Rotationsverdampfer destilliert, um mögliche Verunreinigungen durch Lagerung und Transport zu entfernen. Die ersten und letzten 100 ml wurden verworfen.

Die Lösungsmittel wurden darüber hinaus, sofern im Text angegeben, nach Standardmethoden unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Die getrockneten Lösungsmittel wurden abdestilliert und sofort eingesetzt.

6.2. Chemikalien

Sämtliche eingesetzten Chemikalien wurden kommerziell von Aldrich, Acros und VWR erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Detonationsdiamant wurde bei der *Gansu Lingyun Corp.* aus Lanzhou (China) erworben.

SYP-Diamant wurde bei *Van Moppes & Sons* (Schweiz) erworben. Zur Erzeugung von NV-Zentren wurde der Diamant extern bestrahlt und im Vakuum ausgeheizt.

Als Schutzgas wurde Stickstoff 99.996 % der Firma *Linde* eingesetzt.

6.3. Reinigung der Nanodiamanten nach erfolgter Umsetzung

Um sicherzustellen, dass alle Verunreinigungen, die möglicherweise adsorbiert wurden, entfernt sind, ist auf eine intensive Reinigung der Diamantpartikel zu

achten. Hierzu wurde die Reaktionslösung auf Zentrifugengefäße aufgeteilt. In einem Reinigungszyklus wurden die abgetrennten Nanodiamanten mittels Ultraschall dispergiert, bei 15000 U min^{-1} (Dichlormethan: 12000 U min^{-1}) für 10 min zentrifugiert und anschließend der Überstand verworfen. In den einzelnen Vorschriften sind die jeweils verwendeten Lösungsmittel sowie die durchgeführte Anzahl der Waschzyklen angegeben. Am Ende der Reinigungsdurchgänge wurde der Überstand mittels Dünnschichtchromatographie auf Verunreinigung getestet.

6.4. Geräte

Vakuumpumpen:

- *Vacubrand* Membranpumpen verschiedener Typen
- *Leybold* Drehschieberpumpen verschiedener Typen

Ultraschallbad:

- *Bandelin* Sonorex Digitec Typ DT52 (max. 80 W, 85 kHz)

Zentrifuge:

- *Hettich* EBA 21 Typ 1004

Fourier-Transform-Infrarotspektrometer:

- *Jasco* FT/IR-410 mit ATR-Aufsatz
- *Bruker* Vector 22 mit selbst konstruierter Vakuumzelle (M. Ozawa) für KBr-Presslinge
- *Perkin-Elmer* 1600 Series mit selbst konstruierter Vakuumzelle (M. Ozawa) für KBr-Presslinge

Die verwendeten Abkürzungen lauten: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, v = Valenzschwingung, δ = „in plane“ Deformationsschwingung, δ = „out of plane“ Deformationsschwingung.

UV/Vis-Spektrometer:

- *Perkin-Elmer* Lambda 14
- *Kontron Instruments* Uvikon 943

Elementaranalyse:

- *Elementar* Vario Micro
- *Euro Vector* Euro EA 3000 Series

Partikelgrößen-Messgerät:

- *Photal* FPAR-1000 (Dynamische Lichtstreuung)
- *Malvern* Zetasizer Nano (Dynamische Lichtstreuung)

Kam es zu keiner vollständigen Sedimentation während der Reinigung in den verwendeten Lösungsmitteln wurde 15 min bei 15000 U min^{-1} (Dichlormethan: 12000 U min^{-1}) zentrifugiert und die Lösung mittels Dünnschichtchromatographie auf Verunreinigungen überprüft. Konnten keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden, wurde der Überstand zur Teilchengrößenbestimmung aufgehoben, andernfalls wurde er verworfen.

Die Darstellung der Teilchengrößenverteilung wurde in Gewichtsprozent dargestellt und mittels Marquardt-Methode ermittelt.

Kernresonanzspektrometer:

- *Bruker* AC 250 (^1H : 250 MHz)

Die Aufnahmetemperatur betrug $27 \text{ }^\circ\text{C}$. Als interner Standard dienten die Restprotonen der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel. Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, q = Quartett, br = breites Signal sowie m = Multiplett.

Thermogravimetrische Analyse:

- *Perkin Elmer* STA 6000

Die Messungen wurden bei einer Heizrate von 10 K min^{-1} in hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die verwendete Probenmenge betrug 10 - 20 mg.

- *Netzsch* ST2010

Die Messungen wurden bei einer Heizrate von 4 k min^{-1} in hochreinem Stickstoff durchgeführt. Die verwendete Probenmenge betrug 20 - 30 mg.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM):

- *FEI* Tecnai F20ST (200 kV, Feldemissionskathode)

Die Aufnahmen wurden von Dr. Masaki Ozawa aufgenommen.

ξ -Potential-Messgerät:

- *Brookhaven* ZetaPlus
- *Malvern* Zetasizer Nano

Ofen:

- *Thermolyne* Typ 21100

Fluoreszenzmikroskop:

- *Zeiss* Axiovert 200M (Software: Axiovision)

Die Aufnahmen wurden von Dr. Holger Dill aufgenommen.

XPS-Messung:

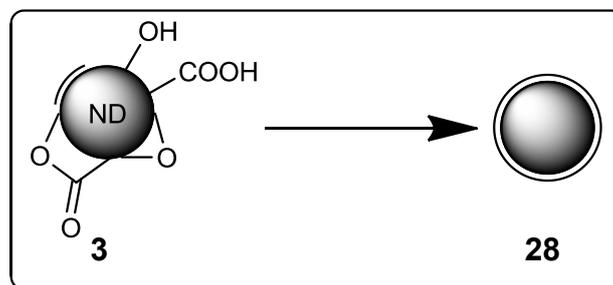
- *VG Thermo* VG Clam4, Anregung: MgK α

Die Messungen wurden von Holger Wetzstein durchgeführt.

7. Vorschriften Diamantreaktion

7.1. Thermische Behandlung

7.1.1. Allgemeine Vorschrift zur thermischen Behandlung von Nanodiamant **3**



Der Detonationsdiamant **3** wurde auf einem Keramikscheffchen in einem Pyrolyserohr bei einem Druck unterhalb von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bei einer Heizrate von $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wurde für 2 h (SYP: 4 h) die Temperatur gehalten. Der Diamant wurde im Pyrolyserohr unter Beibehaltung des Vakuums auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde der Diamant ohne weitere Reinigung eingesetzt.

A. Graphitisierung bei $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ **28h**

Es wurden 447 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 395 mg (89 %).

Elementaranalyse: C: 93.9 %, H: 0.3 %, N: 2.0 %.

FT-IR (Vakuumszelle): $\tilde{\nu}$ = keine spezifische Absorption.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10 \%$): 220 nm, ($\leq 50 \%$): 330 nm, ($\leq 90 \%$): 585 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): ($\leq 10\%$): 157 nm, ($\leq 50\%$): 242 nm, ($\leq 90\%$): 412 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +8.9 mV.

B. Graphitisierung bei 1000 °C 28g

Es wurde 1 g Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 1000 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 835 mg (84 %).

Elementaranalyse: C: 92.0 %, H: 0.5 %, N: 2.2 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = keine spezifische Absorption.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 221 nm, ($\leq 50\%$): 332 nm, ($\leq 90\%$): 579 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): ($\leq 10\%$): 183 nm, ($\leq 50\%$): 275 nm, ($\leq 90\%$): 480 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential (mV): +6.5 mV.

C. Graphitisierung bei 950 °C 28f

Es wurden 401 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 950 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 367 mg (91 %).

Elementaranalyse: C: 95.1 %, H: 0.5 %, N: 2.1 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = keine spezifische Absorption.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 150 nm, ($\leq 50\%$): 225 nm, ($\leq 90\%$): 406 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): ($\leq 10\%$): 151 nm, ($\leq 50\%$): 231 nm, ($\leq 90\%$): 423 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +11 mV.

D. Graphitisierung bei 900 °C 28e

Es wurden 572 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 900 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 479 mg (84 %).

Elementaranalyse: C: 92.2 %, H: 0.6 %, N: 2.3 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = keine spezifische Absorption.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 221 nm, (≤ 50 %): 332 nm, (≤ 90 %): 579 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): (≤ 10 %): 183 nm, (≤ 50 %): 275 nm, (≤ 90 %): 480 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +15.5 mV.

E. Graphitisierung bei 800 °C 28d

Es wurden 408 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 800 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 368 mg (90 %).

Elementaranalyse: C: 93.7 %, H: 0.6 %, N: 2.2 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = keine spezifische Absorption.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 180 nm, (≤ 50 %): 281 nm, (≤ 90 %): 497 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): (≤ 10 %): 150 nm, (≤ 50 %): 226 nm, (≤ 90 %): 407 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +19.5 mV.

F. Graphitisierung bei 750 °C 28c

Es wurden 550 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 750 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 495 mg (90 %).

Elementaranalyse: C: 95.1 %, H: 0.7 %, N: 2.1 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = keine spezifische Absorption.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 156 nm, (≤ 50 %): 243 nm, (≤ 90 %): 425 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): (≤ 10 %): 149 nm, (≤ 50 %): 222 nm, (≤ 90 %): 402 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +21.8 mV.

G. Graphitisierung bei 700 °C 28b

Es wurden 280 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 700 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 254 mg (91 %).

Elementaranalyse: C: 93.4 %, H: 0.6 %, N: 1.9 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 1720 (w, ν (C=O)), 1580 cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 156 nm, (≤ 50 %): 242 nm, (≤ 90 %): 422 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): (≤ 10 %): 151 nm, (≤ 50 %): 232 nm, (≤ 90 %): 443 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +25.9 mV.

H. Graphitisierung bei 650 °C 28a

Es wurden 454 mg Detonationsdiamant **3** nach der allgemeinen Vorschrift auf 650 °C erhitzt. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 430 (95 %).

Elementaranalyse: N: 2.2 %, C: 92.5 %, H: 0.7 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 1720$ (w, $\nu(\text{C=O})$), 1580 cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 153 nm, (≤ 50 %): 230 nm, (≤ 90 %): 400 nm.

Partikelgröße (Suspension, DMSO): (≤ 10 %): 149 nm, (≤ 50 %): 221 nm, (≤ 90 %): 407 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +26.3 mV.

I. Graphitisierung von SYP-Diamant bei 800 °C 28i

Es wurden 360 mg SYP-Diamant nach der allgemeinen Vorschrift bei 800 °C erwärmt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 337 mg (94 %).

Elementaranalyse: N: 0.0 %, C: 95.5 %, H: 0.7 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} =$ keine spezifische Absorption.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +12.4 mV

J. Verringerung der graphitischen Strukturen bei fluoreszierendem Nanodiamant 28j

Es wurden 100 mg thermisch behandelte NV-Nanodiamant in einem Keramiktiegel in einem Muffelofen auf 450 °C mit einer Heizrate von 30 K min^{-1} erwärmt.

Die Temperatur wurde für 2 h gehalten. Nach Abkühlen wurde ein dunkelgraues Pulver als Produkt erhalten.

Rückgewinnung: 96 mg (96 %).

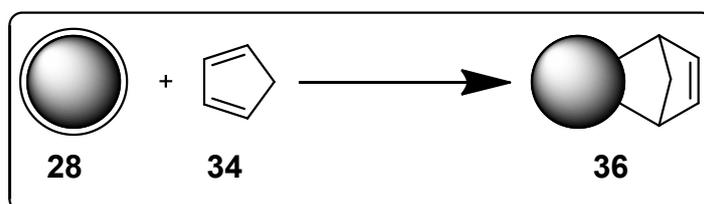
Elementaranalyse: N: 0.1 %, C: 88.2 %, H: 0.7 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3447, 2958$ (w, $\nu(\text{C-H})$), 2864 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1780 (m, $\nu(\text{C=O})$), $1626, 1266$ (m, $\nu(\text{CO-O})$), 1106 (s, $\nu(\text{C-O})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 50 nm, (≤ 50 %): 128 nm, (≤ 90 %): 320 nm.

7.2. Verwendung klassischer Diene

7.2.1.1. Umsetzung von 28e mit Cyclopentadien (34) zu 36



Es wurden 200 mg **28e** in einer Lösung von 8.00 g (0.121 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien (**34**) in 10 ml abs. Diethylether suspendiert und für 60 h unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre erwärmt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, dreimal in 60 ml Diethylether aufgenommen und für 10 min mit Ultraschall behandelt. Der so gereinigte Feststoff wurde i. Vak. getrocknet. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 172 mg (86 %).

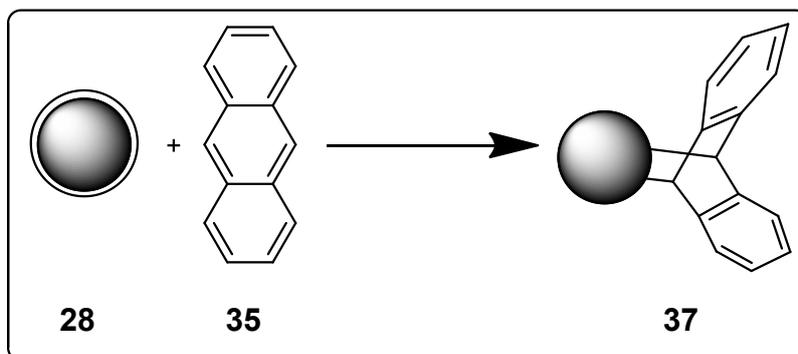
Elementaranalyse: C: 89.7 %, H: 1.9 %, N: 1.9 %.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060$ (w, $\nu(=\text{C-H})$), 2960 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2934 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1562 (w), 1544 (w), 1510 (s), 1406 (m), 1334 (m), 1260 (m), 1100 (s,br), 804 (m), 728 (w, $\gamma(=\text{CH}_2)$) cm^{-1} .

TGA: (Masseverlust): 140 - 470 °C: 1.1 % (Fragment: C₅H₆; 66 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.17 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

7.2.1.2. Umsetzung von 28e mit Anthracen (35) zu 37



Es wurden 60 mg **28e** in einer Lösung von 1.78 g (10 mmol) Anthracen (**35**) in 10 ml Xylol suspendiert und für 65 h unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre erwärmt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, dreimal für 10 min in 30 ml Dichlormethan mittels Ultraschall suspendiert, abfiltriert und mit 50 ml Dichlormethan gewaschen. Das so gereinigte Produkt wurde i. Vak. getrocknet. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 48 mg (80 %).

Elementaranalyse: C: 89.8 %, H: 0.9 %, N: 2.2 %.

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2936 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2884 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1562 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$), 1458 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$), 1376 (w), 1322 (w), 1208 (w), 1152 (w,br), 1106 (s, br), 884 (w), 758 (w, $\gamma(\text{C}=\text{H}_{\text{arom.}})$), 728 (w, $(=\text{C}-\text{H}_{\text{arom.}})$) cm⁻¹.

TGA: (Masseverlust): 140 - 465 °C: 1.8 % (Fragment: C₁₄H₁₀; 178 g mol⁻¹).

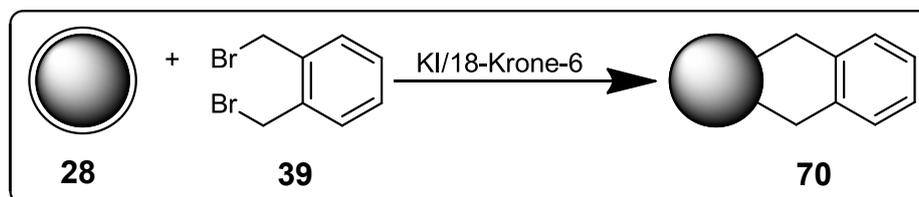
Oberflächenbelegung: 0.09 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

7.3. Verwendung von *o*-Chinodimethan

7.3.1. Cycloaddition mit anschließender Funktionalisierung

7.3.1.1. Arylierung

7.3.1.1.1. Allgemeine Vorschrift zur Arylierung von graphitisiertem Detonationsdiamant **28**



Es wurden 200 mg **28** in einer Lösung von 0.26 g (1.0 mmol) α, α' -Dibrom-*o*-xylol (**39**), 0.4 g (1.5 mmol) 18-Krone-6 und 1.1 g (6.7 mmol) Kaliumiodid in 10 ml abs. Toluol suspendiert und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde insgesamt fünfmal mit Aceton, fünfmal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und fünfmal mit Dichlormethan gewaschen und anschließend bei 70 °C für 24 h getrocknet.

A. Arylierung von **28h** zu **70h**

Es wurden 365 mg **28h** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 238 mg (89 %).

Elementaranalyse: C: 91.9 %, H: 0.5 %, N: 1.8 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3072$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2956 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1590 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1458 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1154 (w,br), 1120 (m, br), 748 (m, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 107 nm, ($\leq 50\%$): 168 nm, ($\leq 90\%$): 299 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 36 nm, ($\leq 50\%$): 48 nm, ($\leq 90\%$): 68 nm.

Partikelgröße (Überstand, Methanol): ($\leq 10\%$): 39 nm, ($\leq 50\%$): 49 nm, ($\leq 90\%$): 63 nm.

Partikelgröße (Überstand, CH_2Cl_2): ($\leq 10\%$): 56 nm, ($\leq 50\%$): 65 nm, ($\leq 90\%$): 79 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): ($\leq 10\%$): 52 nm, ($\leq 50\%$): 67 nm, ($\leq 90\%$): 88 nm.

TGA (Masseverlust): 140 - 310 °C: 2.4 % (Fragment: C_8H_8 ; 104 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 0.23 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +21.9 mV.

UV (Wasser): $\lambda = 223, 265(\text{sh})$ nm.

B. Arylierung von 28g zu 70g

Es wurden 600 mg **28g** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 444 mg (75 %).

Elementaranalyse: C: 89.6 %, H: 1.1 %, N: 2.1 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3062$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2926 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2985 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1592 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1494 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1460 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1382 (w), 1218 (m), 1156 (m, br), 1116 (w, br), 754 (m, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 126 nm, ($\leq 50\%$): 187 nm, ($\leq 90\%$): 317 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 30 nm, ($\leq 50\%$): 41 nm, ($\leq 90\%$): 65 nm.

Partikelgröße (Überstand, Methanol): ($\leq 10\%$): 27 nm, ($\leq 50\%$): 36 nm, ($\leq 90\%$): 56 nm.

Partikelgröße (Überstand, CH₂Cl₂): ($\leq 10\%$): 39 nm, ($\leq 50\%$): 50 nm, ($\leq 90\%$): 69 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): ($\leq 10\%$): 90 nm, ($\leq 50\%$): 125 nm, ($\leq 90\%$): 202 nm.

TGA (Masseverlust): 140 - 415 °C: 2.9 % (Fragment: C₈H₈; 104 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.28 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +20.4 mV.

UV (Wasser): $\lambda = 225, 261$ (s) nm.

C. Arylierung von 28f zu 70f

Es wurden 100 mg **28f** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 65 mg (65 %).

Elementaranalyse: C: 91.0 %, H: 0.8 %, N: 1.9 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3072$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2922 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2868 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1720 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1598 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1460 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1215 (m), 1154 (m, br), 1114 (m, br), 806 (w), 750 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm⁻¹.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 100 nm, ($\leq 50\%$): 139 nm, ($\leq 90\%$): 259 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 24 nm, ($\leq 50\%$): 32 nm, ($\leq 90\%$): 59 nm.

Partikelgröße (Überstand, Methanol): ($\leq 10\%$): 68 nm, ($\leq 50\%$): 91 nm, ($\leq 90\%$): 639 nm.

Partikelgröße (Überstand, CH₂Cl₂): ($\leq 10\%$): 55 nm, ($\leq 50\%$): 69 nm, ($\leq 90\%$): 93 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): ($\leq 10\%$): 51 nm, ($\leq 50\%$): 72 nm, ($\leq 90\%$): 123 nm.

TGA (Masseverlust): 150 - 300: 2.8 % (Fragment: C₈H₈; 104 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.26 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +23.9 mV.

UV (Wasser): $\lambda = 223(\text{sh}), 262(\text{s})$ nm.

D. Arylierung von 28e zu 70e

Es wurden 200 mg **28e** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 128 mg (64 %).

Elementaranalyse: C: 91.3 %, H: 0.7 %, N: 2.1 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2949$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2878 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1720 (w, $\nu(\text{C=O})$)
1598 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1450 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1208 (w, br), 1156 (m, br), 1118 (m,
br), 752 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm⁻¹.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 103 nm, (≤ 50 %): 148 nm, (≤ 90 %):
258 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): (≤ 10 %): 23 nm, (≤ 50 %): 30 nm, (≤ 90 %):
44 nm.

Partikelgröße (Überstand, Methanol): (≤ 10 %): 24 nm, (≤ 50 %): 29 nm, (≤ 90 %):
37 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): (≤ 10 %): 65 nm, (≤ 50 %): 86 nm, (≤ 90 %):
142 nm.

TGA (Masseverlust): 160 - 460 °C: 2.3 % (Fragment: C₈H₈; 104 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.22 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +22.5 mV.

UV (Wasser): $\lambda = 263$ nm.

E. Arylierung von 28d zu 70d

Es wurden 200 mg **28d** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 134 mg (67 %).

Elementaranalyse: C: 91.4 %, H: 0.7 %, N: 1.9 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2924 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2862 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1720 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1588 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1460 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1156 (w, br), 1118 (w, br), 758 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 89 nm, ($\leq 50\%$): 139 nm, ($\leq 90\%$): 249 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 25 nm, ($\leq 50\%$): 32 nm, ($\leq 90\%$): 48 nm.

Partikelgröße (Überstand, Methanol): ($\leq 10\%$): 39 nm, ($\leq 50\%$): 46 nm, ($\leq 90\%$): 59 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): ($\leq 10\%$): 68 nm, ($\leq 50\%$): 92 nm, ($\leq 90\%$): 143 nm.

TGA (Masseverlust): 160 - 400 °C: 2.6 % (Fragment: C_8H_8 ; 104 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 0.25 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +20.1 mV.

UV (Wasser): λ = 222(s), 261(s) nm.

F. Arylierung von 28c zu 70c

Es wurden 100 mg **28c** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 75 mg (75 %).

Elementaranalyse: C: 88.4 %, H: 0.8 %, N: 2.0 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2946 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2880 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1608 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1460 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1432 (w), 1210 (w), 1156 (w, br), 1120 (w, br), 752 ((m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 127 nm, ($\leq 50\%$): 194 nm, ($\leq 90\%$): 337 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 6 nm, ($\leq 50\%$): 8 nm, ($\leq 90\%$): 22 nm.

Partikelgröße (Überstand, Methanol): ($\leq 10\%$): 33 nm, ($\leq 50\%$): 45 nm, ($\leq 90\%$): 73 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): ($\leq 10\%$): 81 nm, ($\leq 50\%$): 108 nm, ($\leq 90\%$): 710 nm.

TGA (Masseverlust): 140 - 460 °C : 1.6 % (Fragment: C₈H₈; 104 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.16 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +39.8 mV.

UV (Wasser): $\lambda = 263(s)$ nm.

G. Arylierung von 28b zu 70b

Es wurden 100 mg **28b** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 69 mg (69 %).

Elementaranalyse: C: 90.2 %, H: 0.8 %, N: 1.9 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2926$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2882 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1718 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1460 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1116 (w, br), 806 (w), 754 (w, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm⁻¹.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 89 nm, ($\leq 50\%$): 137 nm, ($\leq 90\%$): 235 nm.

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 25 nm, ($\leq 50\%$): 35 nm, ($\leq 90\%$): 55 nm.

Partikelgröße (Überstand, Aceton): ($\leq 10\%$): 25 nm, ($\leq 50\%$): 35 nm, ($\leq 90\%$): 125 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Oberflächenbelegung: nicht nachweisbar.

Zetapotential: +24.6 mV.

H. Arylierung von 28a zu 70a

Es wurden 100 mg **28a** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 80 mg (80 %).

Elementaranalyse: C: 89.8 %, H: 0.9 %, N: 2.3 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2870 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1718 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1610 (w), 1440 (w) cm^{-1} .

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 129 nm, (≤ 50 %): 197 nm, (≤ 90 %): 338 nm.

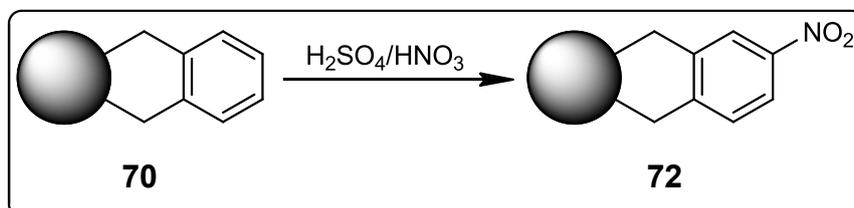
TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Oberflächenbelegung: nicht nachweisbar.

Zetapotential: +28.4 mV.

7.3.1.2. Nitrierung

7.3.1.2.1. Allgemeine Vorschrift zur Nitrierung von aryliertem Detonationsdiamant 70



Es wurden 100 mg **70** in einer Mischung von 4 ml konz. Schwefelsäure und 3 ml Salpetersäure (65 %) suspendiert und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde so lange mit Wasser gewaschen und zentrifugiert, bis die überstehende Lösung neutral war. Hieran schlossen sich zwei weitere Waschgänge mit Wasser und vier mit Aceton an. Der so gereinigte Feststoff wurde bei 70 °C für 24 h getrocknet.

A. Nitrierung von aryliertem Diamant 70g zu 72a

Es wurden 364 mg **70g** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.2.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 292 mg (80 %).

Elementaranalyse: C: 88.6 %, H: 0.6 %, N: 2.4 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2926 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1656 (w), 1598 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1542 (s, $\nu(-\text{NO}_2)$), 1350 (s, $\nu(-\text{NO}_2)$), 1220 (m), 1154 (s, br), 1114 (s, br), 846 (w, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 824 (w, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 744 (w, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, DMSO): ($\leq 10\%$): 39 nm, ($\leq 50\%$): 53 nm, ($\leq 90\%$): 84 nm.

TGA (Masseverlust): 110 - 350 °C: 4.4 % (Fragment: $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$; 149 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 0.24 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
0.29 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: -3.4 mV.

UV: nicht messbar, da keine ausreichend konz. Lösung in einem geeigneten Solvent erhalten wurde.

B. Nitrierung von aryliertem Diamant 70c zu 72b

Es wurden 80 mg **70c** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.2.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 58 mg (70 %).

Elementaranalyse: C: 88.1 %, H: 0.9 %, N: 2.2 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2928 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2870 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1712 (m $\nu(\text{C=O})$), 1656 (w), 1575 (w, $\nu(-\text{NO}_2)$), 1432 (w), 1350 ((s, $\nu(-\text{NO}_2)$), 1220 (m), 1156 (m, br), 1116 (m, br), 884 (w, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 842 (w, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 760 (w, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Oberflächenbelegung (Überstand, DMSO): ($\leq 10\%$): 63 nm, ($\leq 50\%$): 86 nm, ($\leq 90\%$): 135 nm.

TGA (Masseverlust): 190 – 470 °C: 2.1 % (Fragment: $C_8H_7NO_2$; 149 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.17 mmol g⁻¹ (berechnet aus Stickstoffgehaltänderung).
0.14 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +8.2 mV.

UV: nicht messbar, da keine ausreichend konz. Lösung in einem geeigneten Solvent erhalten wurde.

C. Versuch der Nitrierung von thermisch behandeltem Detonationsdiamant 28g

Es wurden 100 mg **28g** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.2.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 96 mg (96 %).

Elementaranalyse: C: 92.3 %, H: 0.7 %, N: 2.2 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2926$ (s, $\nu(C-H)$), 2880 (s, $\nu(C-H)$), 1722 (w, $\nu(C=O)$), 1606 (w), 1432 (w), 1116 (s), 862 (w), 772 (w) cm⁻¹.

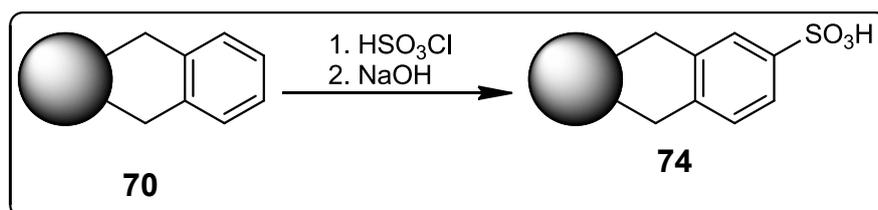
Partikelgröße (Suspension, Wasser): ($\leq 10\%$): 130 nm, ($\leq 50\%$): 186 nm, ($\leq 90\%$): 318 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +13.5 mV.

7.3.1.3. Sulfonierung und Folgereaktionen

7.3.1.3.1. Allgemeine Vorschrift zur Sulfonierung von aryliertem Detonationsdiamant **70**



Es wurden 200 mg **70** in 5 ml Chlorsulfonsäure (**76**) suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben, der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis die überstehende Lösung neutral reagierte. Anschließend wurde er in 10 ml einer 1 N NaOH Lösung suspendiert und für 30 min gerührt. Das Gemisch wurde mit einer 1 N HCl Lösung neutralisiert und der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt. Der Überstand wurde verworfen und der Rückstand so lange mit Wasser gewaschen bis sich der pH-Wert des Überstandes nicht mehr änderte. Hierauf wurde zweimal mit Wasser gewaschen, viermal mit Aceton und für 24 h bei 70 °C getrocknet.

A. Sulfonierung von aryliertem Diamant **70g** zu **74a**

Es wurden 486 mg **70g** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 337 mg (70 %).

Elementaranalyse: C: 91.1 %, H: 0.8 %, N: 1.9 %, S: 1.0 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 2956$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2934 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2886 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (m, br, $\nu(\text{C=O})$), 1602 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1198 (s, $\nu(\text{SO}_3)$), 1126 (m, br), 1036 (s, $\nu(\text{SO}_3)$), 814 (m, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 742 (m, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 688 (w, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 46 nm, ($\leq 50\%$): 61 nm, ($\leq 90\%$): 99 nm.

TGA (Masseverlust): 270 - 330 °C: 6.0 % (Fragment: $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$; 184 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 0.30 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
 0.32 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: -21.3 mV.

UV/Vis (Wasser): $\lambda = 224, 273(\text{s}) \text{ nm}$.

B. Sulfonierung von arylierten Diamant 70c zu 74b

Es wurden 300 mg **70c** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 216 mg (72 %).

Elementaranalyse: C: 86.6 %, H: 0.9 %, N: 2.2 %, S: 0.4 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 2926$ (s, $\nu(\text{C-H})$), 2858 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1706 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1610 (m, br), 1432 (m), 1364 (w), 1200 (m, $\nu(\text{SO}_3)$), 1120 (w, br), 1036 (m, $\nu(\text{SO}_3)$), 860 (w, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 833 (w, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$), 768 (w, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, Wasser): ($\leq 10\%$): 31 nm, ($\leq 50\%$): 41 nm, ($\leq 90\%$): 61 nm.

TGA (Masseverlust): 160 - 460 °C: 2.2 % ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S}$).

Oberflächenbelegung: 0.13 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
 0.12 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: -12.7 mV.

UV (Wasser): $\lambda = 225(\text{s}), 272(\text{s}) \text{ nm}$.

C. Versuch der Sulfonierung von thermisch behandeltem Detonationsdiamant 28g

Es wurden 100 mg **28g** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 58 mg (58 %).

Elementaranalyse: C: 92.2 %, H: 0.8 %, N: 2.2 %.

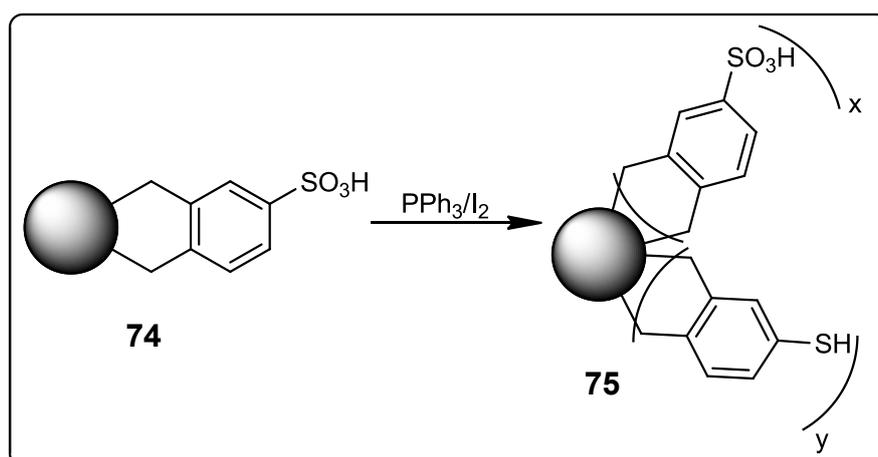
FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2946 (s, ν (C-H)), 2924 (s, ν (C-H)), 2846 (s, ν (C-H)), 1700 (m, ν (C=O)), 1638 (w), 1116 (s), cm⁻¹.

Partikelgröße (Suspension, Wasser): (≤ 10 %): 131 nm, (≤ 50 %): 192 nm, (≤ 90 %): 351 nm.

TGA (Masseverlust): kein Masseverlust im signifikanten Temperaturbereich.

Zetapotential: +11.9 mV.

7.3.1.3.2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von thioaryliertem Detonationsdiamanten 75



Es wurden 200 mg **74** in einer Lösung von 1.3 g (5.0 mmol) Triphenylphosphin (**78**) und 0.15 g (1.2 mmol) Iod (**79**) in 5 ml abs. Benzol suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. An-

schließlich wurde der Überstand viermal mit Aceton, zweimal mit Wasser, dreimal mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung, zweimal mit Wasser, dreimal mit Aceton und so lange mit Dichlormethan gewaschen, bis im Überstand keine Verunreinigung mittels Dünnschichtchromatographie mehr nachgewiesen werden konnten. Der so gereinigte Feststoff wurde für 24 h bei 70 °C getrocknet.

A. Reduktion von 74a zu 75a

Es wurden 287 mg **74a** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.2 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 267 mg (93 %).

Elementaranalyse: C: 85.6 %, H: 0.8 %, N: 2.0 %, S: 0.9 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3062$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2956 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (s, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1712 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1598 (w,br), 1194 (m, br), 1160 (m), 1118 (s, br), 1036 (w), 830 ((m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$)) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, DMSO): (≤ 10 %): 56 nm, (≤ 50 %): 76 nm, (≤ 90 %): 127 nm.

TGA (Masseverlust): 150 - 485 °C: 4.0 % (Fragment: $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$; 136 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 0.28 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
0.29 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +9.0 mV.

B. Reduktion von 74b zu 75b

Es wurden 149 mg **74b** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.2 umgesetzt. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 134 mg (90 %).

Elementaranalyse: C: 87.4 %, H: 0.8 %, N: 2.3 %, S: 0.4 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 3058$ (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2954 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2864 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1716 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1600 (w, br), 1206 (w, br), 1156 (m), 1116 (s, br), 1038 (m), 838 ((w, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$)) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, DMSO): ($\leq 10\%$): 8 nm, ($\leq 50\%$): 14 nm, ($\leq 90\%$): 38 nm.

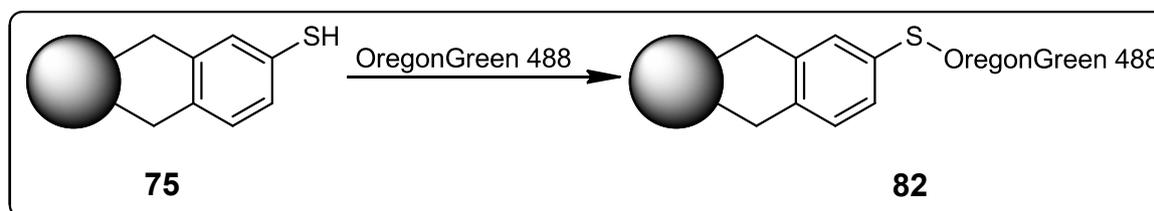
TGA (Masseverlust): 170 - 320 °C: 1.9 % (Fragment: C₈H₈S; 136 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.13 mmol g⁻¹ (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
0.14 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: +15.2 mV.

XPS: 166.8, 162.5 eV.

7.3.1.3.3. Vorschrift zur Darstellung von mit Oregon Green 488® funktionalisiertem Detonationsdiamant **82**



Zu einer Suspension von 10 mg **75** in 2.5 ml DMF und 2.5 ml PBS-Puffer wurde eine Lösung von 2 mg Oregon Green 488®-maleimid (**81**) in 2 ml DMF gegeben und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre und Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde zwanzigmal mit DMF gewaschen. Der so gereinigte Feststoff wurde als Suspension in DMF bei -18 °C aufbewahrt.

A. Darstellung von **82a** aus **75a**

Es wurden 8 mg **75a** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.3 umgesetzt. Als Produkt wurde ein roter Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: nicht bestimmt.

UV (DMF): $\lambda = 474, 510$ nm.

B. Darstellung von 82b aus 75b

Es wurden 10 mg **75b** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.1.3.3 umgesetzt. Als Produkt wurde ein roter Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: nicht bestimmt.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2979$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2940 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2880 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1718 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1647 (m), 1599 (w), 1558 (m), 1539 (m), 1490 (s), 1373 (s), 1245 (w), 1176 (s), 1122 (m), 1099 (s), 1040 (s), 952 (s), 877 (w), 840 (m), 794 (w), 765 (w) cm^{-1} .

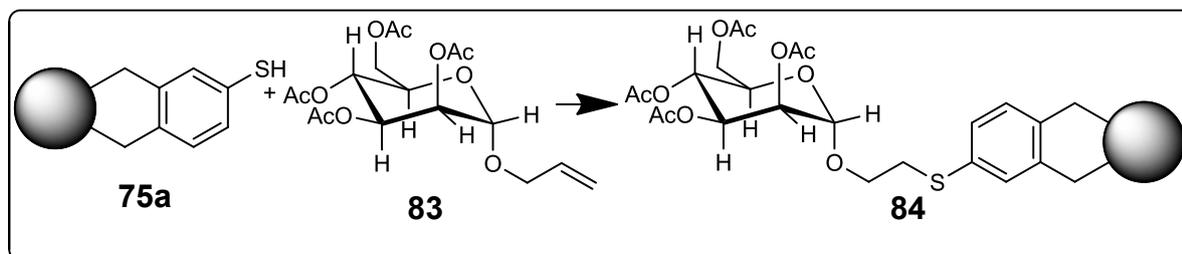
TGA (Masseverlust): $170 - 280$ °C: 1.4 %, $280 - 480$ °C: 3.0 %.

Oberflächenbelegung: 0.05 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Fluoreszenz: ($\lambda_{\text{Ex}} = 480$ nm, 20 °C, DMF): $\lambda_{\text{max}} = 550$ nm.

UV (DMF): $\lambda = 481, 517$ nm.

7.3.1.3.4. Umsetzung von 75a mit Allyl-tetra-O-acetyl- α -D-manno-pyranose (**83**) zu **84**



Es wurden 90 mg **75a** in einer Lösung von 148 mg (0.38 mmol) **83** und eine katalytische Menge Benzoylperoxid in 10 ml abs. Benzol suspendiert und für 70 h unter Stickstoffatmosphäre bei 70 °C gerührt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Anschließend wurde der Rückstand so lange mit Dichlormethan gewaschen bis keine Verunreinigungen mittels Dünnschichtchromatographie mehr nachgewiesen werden konnten. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten, der für 4 h i. Vak. getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 64 mg (71 %).

Elementaranalyse: C: 84.2 %, H: 1.3 %, N: 2.0 %, S: 0.7 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2925 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1738 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1627 (w), 1598 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1548 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1440 (w), 1375 (s, $\delta(-\text{CH}_3)$), 1229 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1039 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 802 (w), 719 (w), 696 (w), 611 (w) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, Aceton): (≤ 10 %): 47 nm, (≤ 50 %): 61 nm, (≤ 90 %): 91 nm.

TGA: (Masseverlust): 110 - 423 °C: 6.5 % (4 % **75a**, Rest: $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_{10}$ [Mannose]).

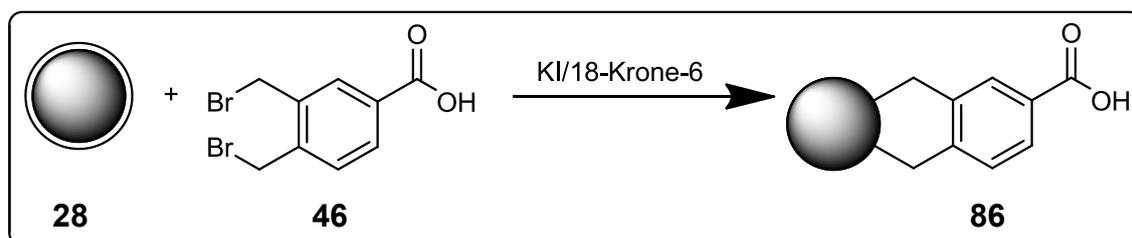
Oberflächenbelegung: 0.22 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
0.08 mmol g^{-1} (Mannosebeladung, basierend auf TGA).

Zetapotential: +21.7 mV.

7.3.2. Vorfunktionalisierte σ -Chinodimethane

7.3.2.1. Benzoessäurefunktionalisierter Diamant und Folgereaktionen

7.3.2.1.1. Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von graphitisiertem Detonationsdiamant **28** mit 3,4-Bis(brommethyl)benzoessäure (**46**)



Es wurden 200 mg **28** in einer Suspension von 0.31 g (1 mmol) 3,4-Bis(brommethyl)benzoessäure (**46**), 0.4 g (1.5 mmol) 18-Krone-6 und 1.1 g (6.7 mmol) Kaliumiodid in 10 ml abs. Toluol suspendiert und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstoff wurde siebenmal mit Aceton, fünfmal mit Wasser, viermal mit Aceton und sechsmal mit Dichlor-

methan gewaschen. Der so gereinigte graue Feststoff wurde für 24 h bei 70 °C getrocknet.

A. Umsetzung von 28g zu 86a

Es wurden 155 mg **28g** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.2.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 112 mg (72 %).

Elementaranalyse: C: 77.2 %, H: 2.3 %, N: 1.3 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2956 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2922 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2854 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1728 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1612 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1580 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1426 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1372 (s), 1262 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1210 (s), 1180 (s), 1102 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1006 (w), 910 (w), 844 (m), 760 (s, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, DMSO): ($\leq 10\%$): 35 nm, ($\leq 50\%$): 47 nm, ($\leq 90\%$): 75 nm.

TGA (Masseverlust): 160 - 470 °C: 26.9 % ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$; 148 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 1.82 mmol g^{-1} (berechnet aus TGA).

Zetapotential: -39.7 mV.

B. Umsetzung von 28c zu 86b

Es wurden 175 g **28c** nach der allgemeinen Vorschrift 7.3.2.1.1 umgesetzt. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 171 mg (98 %).

Elementaranalyse: C: 83.8 %, H: 1.8 %, N: 1.8 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2926 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1724 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1610 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1580 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1426 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1372 (m), 1262 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1210 (s), 1180 (s), 1102 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1004 (w), 968 (w), 912 (w), 844 (m), 762 (s, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, DMSO): ($\leq 10\%$): 38 nm, ($\leq 50\%$): 52 nm, ($\leq 90\%$): 86 nm.

TGA (Masseverlust): 170 - 480 °C: 10.6 (C₉H₈O₂; 148 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 0.78 mmol g⁻¹ (berechnet aus TGA).

Zetapotential: -26.0 mV.

C. Umsetzung von 28i zu 86c

Es wurden 50 mg **28i**, 75 mg (0.25 mmol) 3,4-Bis(brommethyl)-benzoesäure (**46**), 0.13 g (0.49 mol) 18-Krone-6 (**114**) und 0.17 g (1.0 mmol) Kaliumiodid (**115**) in 5 ml abs. Toluol suspendiert und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Anschließend wurde der Rückstand fünfmal mit Aceton, viermal mit Wasser, dreimal mit Aceton, zweimal mit DMSO und viermal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 38 mg (76 %).

Elementaranalyse: C: 76.1 %, H: 2.4 %, N: 0.2 %.

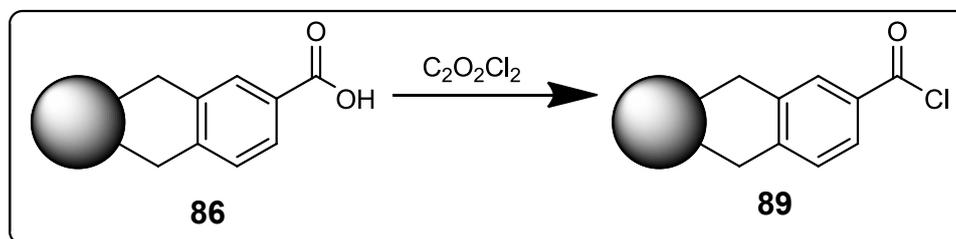
FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2921 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2851 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1611 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1497 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1424 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1380 (m), 1260 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1209 (s), 1178 (s), 1095 (s), $\nu(\text{C-O-C})$, 843 (w), 803 (w), 757 (m, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm⁻¹.

TGA (Masseverlust): 120 - 540 °C: 18.4 % (C₉H₈O₂; 148 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 1.2 mmol g⁻¹ (basierend auf TGA).

Zetapotential: -32.6 mV (gemessen in Dispersion).

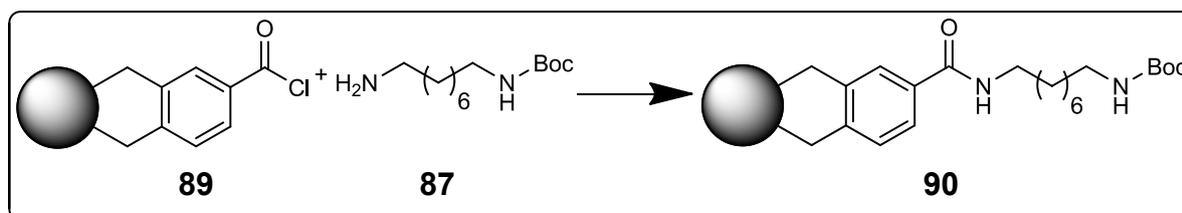
7.3.2.1.2. Umsetzung von 86b zum Säurechlorid 89



Es wurden 70 mg **86b** in 6 ml Oxalylchlorid suspendiert und für 3 h unter Stickstoffatmosphäre auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde das überschüssige Oxalylchlorid i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung in den Folgereaktionen eingesetzt.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w, $\nu(\text{C-H})$), 1790, (s, $\nu(\text{C=O})$), 1613 (w, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1402(s), 1257, (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1183 (s), 1011 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 932 (m), 791 (s, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

7.3.2.1.3. Umsetzung von 89 mit 87 zu 90a



Es wurden 150 mg **89** in einer Lösung von 0.17 g (0.70 mmol) *tert*-Butyl-8-aminooctylcarbamate (**90**) in 10 ml Dichlormethan suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde dreimal mit Aceton, dreimal mit Wasser, dreimal mit Aceton und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der bei 70 °C für 20 h getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 139 mg (92 %).

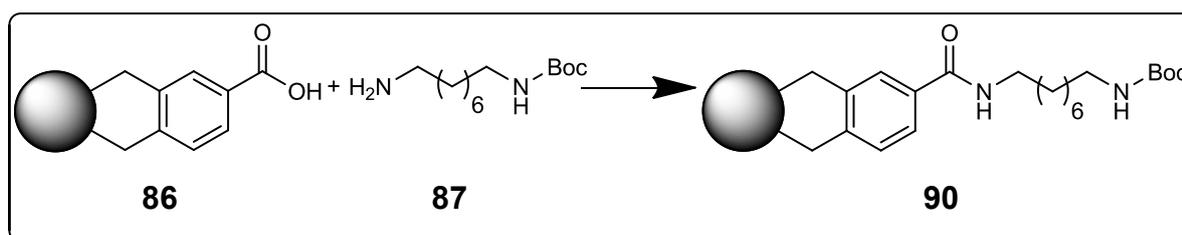
Elementaranalyse: C: 78.3 %, H: 2.9 %, N: 3.6 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu} = 2929$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 1721 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1660 (m, (Amid I)), 1611 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1530 (m, (Amid II)), 1449 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1367 (s), 1259 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1209 (s), 1176 (s), 1099 (s, $\nu(\text{C-O-C})$) (w), 910 (w), 844 (m), 758 (s, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Aminbelegung: 0.66 mmol g^{-1} Aminbelegung (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

Zetapotential: +38.2 mV (gemessen in Dispersion).

7.3.2.1.4. Umsetzung von **86b** mit **87** mittels Kupplungsreagenzien



Variante I: (Produkt: **90b**)

Es wurden 50 mg **86b** in einer Lösung von 52 mg (0.25 mmol) DCC, 15 mg (0.12 mmol) DMAP und 63 mg (0.26 mmol) **87** in 10 ml abs. Dichlormethan suspendiert und für 6 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde viermal mit Aceton, viermal mit Wasser, viermal mit Aceton, zweimal mit DMSO und viermal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der bei 70 °C für 20 h getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 43 mg (86 %).

Elementaranalyse: C: 83.1 %, H: 2.3 %, N: 2.4 %.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2855 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1724 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1652 (m, (Amid I)), 1613 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1425 (m), 1380 (s), 1262 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1212 (s), 1181 (s), 1103 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 848 (m), 761 (s, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Aminbelegung: 0.09 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

Zetapotential: +9.8 mV (gemessen in Dispersion).

Variante II: (Produkt: **90c**)

Es wurden 100 mg **86b** in einer Lösung von 200 mg (0.810 mmol) EEDQ und 244 mg (1.00 mmol) **87** in 25 ml abs. Pyridin suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h am Wasserabscheider unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde viermal mit Aceton, viermal mit Wasser, viermal mit Aceton, zweimal mit DMSO und viermal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 87 mg (87 %).

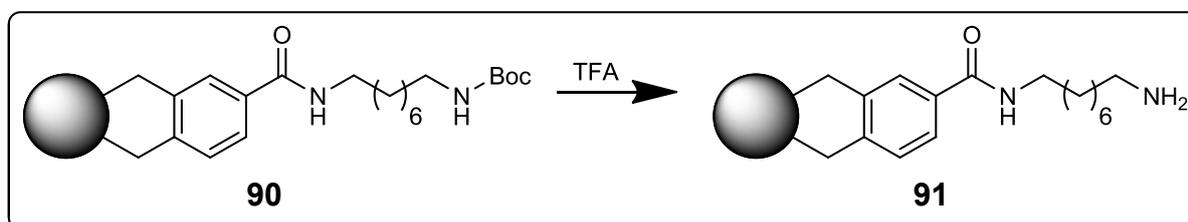
Elementaranalyse: C: 81.6 %, H: 2.8 %, N: 2.9 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2854 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1660 (m, (Amid I)), 1610 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1529 (m, (Amid II)), 1450 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1366 (s), 1253 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1211 (s), 1178 (s), 1103 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 912 (w), 848 (m), 759 (m, $\gamma(\text{=C-H}_{\text{arom.}})$) cm^{-1} .

Aminbelegung: 0.33 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

Zetapotential: +25.9 mV (gemessen in Dispersion).

7.3.2.1.5. Allgemeine Vorschrift zur Entschützung von 90



Es wurden 100 mg **90** in einer Mischung aus 20 ml abs. Dichlormethan und 10 ml TFA suspendiert und für 1.25 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und insgesamt viermal mit Wasser, viermal mit Aceton, zweimal mit DMSO und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Der so gereinigte graue Diamant wurde für 20 h bei 80 °C getrocknet.

A. Entschützung von 90a zu 91a

Es wurden 110 mg **90a** nach der allgemeinen Synthesevorschrift **7.3.2.1.5** umgesetzt und gereinigt. Als Produkt wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 80 mg (73 %).

Elementaranalyse: C: 79.7 %, H: 2.8 %, N: 3.8 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1716 (s, $\nu(\text{C=O})$), 1677 (m, $\delta(\text{NH})$), 1630 (m), 1540 (m), 1455 (m, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 1425, 1369 (s), 1261 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1199 (s), 1181, 1130 (s), 1101 (s), 1004 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 962 (w), 908 (w), 846 (m), 802 (m), 759 (m, $\gamma(=\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 719 (m) cm^{-1} .

TGA (Masseverlust): 150-570 °C: 21.2 % (10.6 % **86**, Rest: $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$).

Aminbelegung: 0.69 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

0.74 mmol g^{-1} (basierend auf TGA).

Freie Amingruppen: 0.21 mmol g^{-1} (bestimmt durch Kaiser-Test).

Zetapotential: +25.9 mV (gemessen in Dispersion).

B. Entschützung von 90c zu 91c

Es wurden 50 mg **90c** nach der allgemeinen Synthesevorschrift **7.3.2.1.5** umgesetzt und gereinigt. Als Produkt wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten.

Rückgewinnung: 41 mg (82 %).

Elementaranalyse: C: 80.3 %, H: 2.8 %, N: 3.0 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3060 (w, $\nu(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 2928 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2858 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1690 (w), 1673 (m, $\delta(\text{NH})$), 1614 (m, $\nu(\text{C=C}_{\text{arom.}})$), 1540 (m), 1428 (m), 1372 (s), 1260 (s, $\nu(\text{CO-O})$), 1207 (s), 1180 (s), 1103 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 1006 (w), 962 (w), 910 (m), 844 (m), 800 (m), 760 (m, $\gamma(\text{C-H}_{\text{arom.}})$), 720 (m) cm^{-1} .

TGA (Masseverlust): 150 - 470 °C: 17.6 % (10.6 % **86**, Rest: $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$).

Aminbelegung: 0.41 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

0.47 mmol g^{-1} (basierend auf TGA).

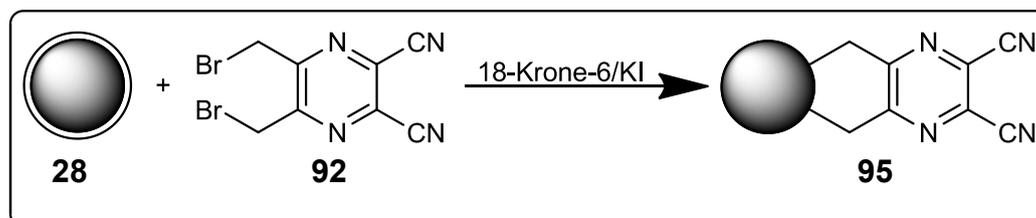
Freie Amingruppen: 0.14 mmol g^{-1} (bestimmt durch Kaiser-Test).

Zetapotential: +24.3 mV (gemessen in Dispersion).

7.3.3. Heterocyclische σ -Chinodimethane

7.3.3.1. Umsetzung mit Pyrazin **92** und Folgereaktionen

7.3.3.1.1. Umsetzung von **28c** mit **92** zu **95a**



Es wurden 250 mg **28c**, (2.50 mmol) 18-Krone-6, 1.16 g (6.96 mmol) Kaliumiodid und 520 mg (1.65 mmol) 2,3-Bis(bromomethyl)-5,6-dicyanopyrazin (**92**) in 20 ml abs. Toluol suspendiert und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss

erwärmt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit Aceton, dreimal mit Wasser, dreimal mit Aceton und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Der so gereinigte schwarze Feststoff wurde für 24 h bei 70 °C getrocknet.

Rückgewinnung: 150 mg (60 %).

Elementaranalyse: C: 74.1 %, H: 1.7 %, N: 10.4 %.

FT-IR (Vakuumpzelle): $\tilde{\nu}$ = 3370 (br), 2923 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2227 (s, $\nu(\text{-CN})$), 1692 (w), 1614 (m, Gerüstschwingung), 1529 (m, Gerüstschwingung), 1384 (s), 1197 (m), 1110 (m), 964 (w), 842 (w), 696 (w) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, Aceton): (≤ 10 %): 13 nm, (≤ 50 %): 16 nm, (≤ 90 %): 21 nm. [Konzentration: 0.92 mg ml^{-1}]

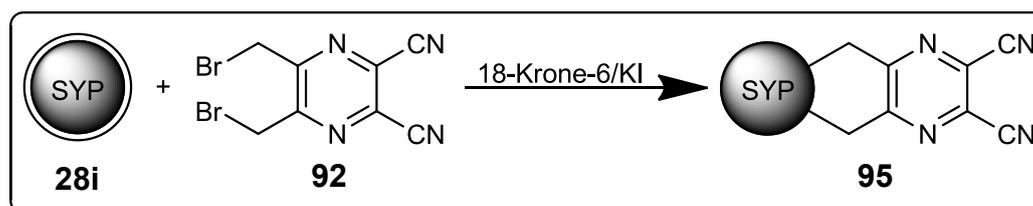
TGA (Masseverlust): 120-460 °C: 9.6 % (Fragment: $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4$; 156 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 1.56 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
0.62 mmol g^{-1} (basierend auf TGA).

Kaiser-Test: negativ.

Zetapotential: nicht bestimmbar.

7.3.3.1.2. Umsetzung von 28i mit 92 zu 95b



Es wurden 50 mg **28i**, 130 mg (0.492 mmol) 18-Krone-6 (**114**), 0.292 g (1.75 mmol) Kaliumiodid (**115**) und 79.0 mg (0.250 mmol) 2,3-Bis(bromomethyl)-5,6-dicyanopyrazin (**92**) in 20 ml abs. Toluol suspendiert und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde viermal mit Aceton, viermal mit Wasser, zweimal mit DMSO und dreimal mit

Dichlormethan gewaschen. Der so gereinigte schwarze Feststoff wurde für 24 h bei 70 °C getrocknet.

Rückgewinnung: 43 mg (86 %).

Elementaranalyse: C: 80.6 %, H: 1.1 %, N: 9.8 %.

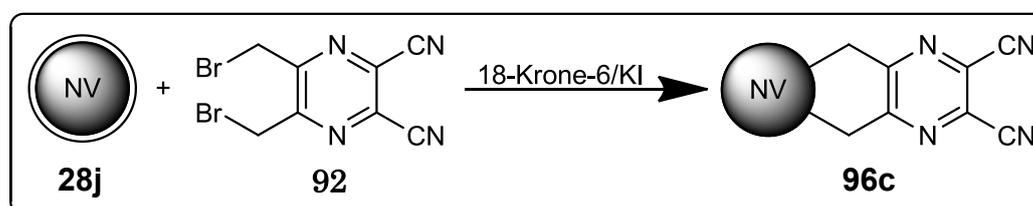
FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3350 (br), 2920 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2853 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2227 (s, $\nu(\text{-CN})$), 1692 (w), 1612 (w, Gerüstschwingung), 1530 (m, Gerüstschwingung), 1379 (s), 1260 (w), 1200 (w), 1109 (w), 802 (w), 700 (w) cm^{-1} .

TGA (Masseverlust): 135-465 °C: 5.4 % (Fragment: $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4$; 156 g mol^{-1}).

Oberflächenbelegung: 1.74 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
0.35 mmol g^{-1} (basierend auf TGA)

Zetapotential: nicht bestimmbar.

7.3.3.1.3. Umsetzung von fluoreszierendem Nanodiamant 28g mit 92



Es wurden 83 mg **28j**, 100 mg (0.316 mmol) 2,3-Bis(bromomethyl)-5,6-dicyanopyrazin (**92**), 130 mg (0.492 mmol) 18-Krone-6 (**114**) und 170 mg (1.02 mmol) Kaliumiodid (**115**) in 10 ml abs. Toluol suspendiert und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt, der Überstand verworfen und sechsmal mit einem Gemisch aus Aceton/Dioxan (1:9), dreimal mit Wasser, dreimal mit einem Gemisch aus Aceton/Dioxan (1:9) und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 79 mg (95 %).

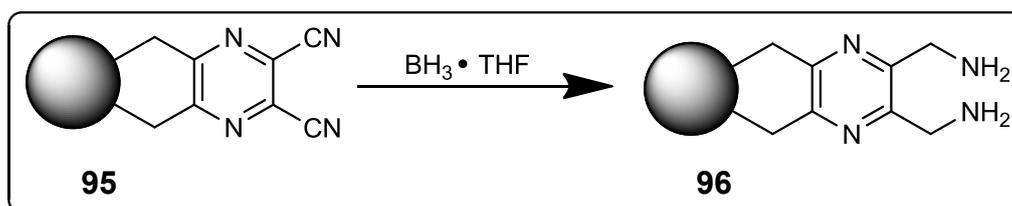
Elementaranalyse: C: 78.6 %, H: 1.3 %, N: 5.8 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 2921$ (m, $\nu(\text{C-H})$), 2854 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2226 (m, $\nu(-\text{CN})$), 1688 (br), 1618 (m, Gerüstschwingung), 1528 (w, Gerüstschwingung), 1383 (w), 1351 (w), 1249 (w), 1106 (s), 961 (w), 837 (w), 804 (w) cm^{-1} .

Oberflächenbelegung: 1.04 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

Zetapotential: nicht bestimmbar.

7.3.3.1.4. Reduktion der Cyanogruppe von 95a zu 96a



65 mg **95a** wurden in 5 ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1M) suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Überschüssiges Boran wurde durch die Zugabe von 2 N HCl zersetzt. Nach Abkühlen wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit einer Mischung aus Dioxan/Wasser (9:1), dreimal mit Aceton und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Der so gereinigte schwarze Feststoff wurde für 24 h bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.

Rückgewinnung: 49 mg (75 %).

Elementaranalyse: C: 68.4 %, H: 3.9 %, N: 11.2 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3359$ (br), 3215 (br), 2924 (m, $\nu(\text{CH})$), 2854 (m, $\nu(\text{CH})$), 1620 (s), 1454 (w), 1384 (m), 1261 (w), 1108 (m), 799 (w), 673 (w) cm^{-1} .

Partikelgröße (Überstand, Wasser) : ($\leq 10 \%$): 28 nm, ($\leq 50 \%$): 40 nm, ($\leq 90 \%$): 62 nm. [Konzentration: 0.62 mg ml^{-1}]

TGA (Masseverlust): $140\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$: 10.0 % (Fragment: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$; 164 g mol^{-1}).

Kaiser-Test: UV: $A = 2.2501$ (568 nm).

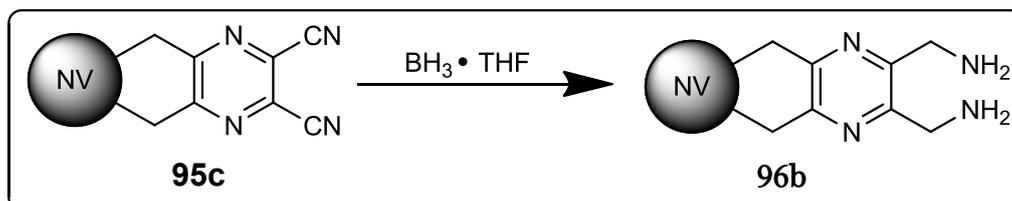
Oberflächenbelegung: 1.75 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

0.61 mmol g^{-1} (basierend auf TGA).

0.60 mmol g^{-1} (Kaiser-Test).

Zetapotential: +19.9 mV.

7.3.3.1.5. Reduktion der Cyanogruppe von 95c zu 96b



Es wurden 65 mg **95c** in 5 ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (1M) suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde durch Zugabe von 2 N Salzsäure überschüssiges Boran zersetzt. Der Feststoff wurde durch Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit einer Mischung aus Dioxan/Wasser (9:1), dreimal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 42 mg (65 %).

Elementaranalyse: C: 71.6 %, H: 2.5 %, N: 6.7 %.

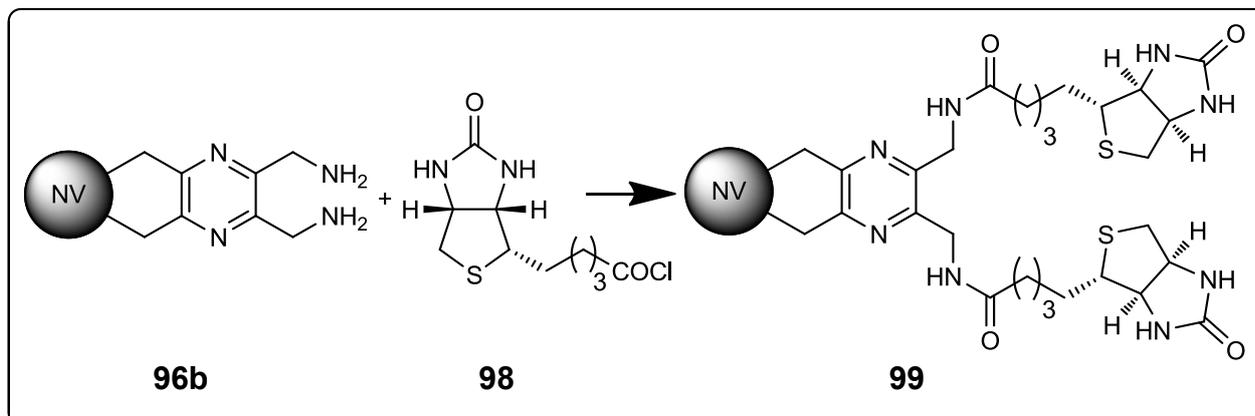
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2922 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1615 (s), 1530 (w), 1384 (s, br), 1090 (s), 796 (w) cm^{-1} .

Oberflächenbelegung: 1.17 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

Kaiser-Test: positiv.

Zetapotential: nicht bestimmbar.

7.3.3.1.6. *Umsetzung von 96b mit Biotin (98)*



Es wurden 30 mg **96b** in 5 ml abs. THF suspendiert und zu einer Lösung von 0.13 g (0.50 mmol) **98** in 5 ml abs. THF gegeben und für 72 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde dreimal mit abs. THF, dreimal mit Aceton, sechsmal mit Wasser, zweimal mit Ethanol, zweimal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein schwarzer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 80 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 25 mg (83 %).

Elementaranalyse: C: 78.4 %, H: 1.9 %, N: 5.2 %, S: 0.5 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3326 (br), 2953 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2924 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2875 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1733 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1661 (w, Amid I), 1601 (br), 1458 (w), 1377 (m), 1116 (br), 752 (m) cm^{-1} .

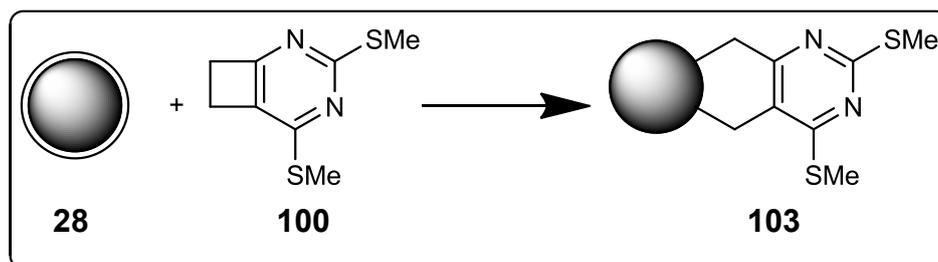
Oberflächenbelegung: 0.65 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
0.16 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).

Kaiser-Test: negativ.

Zetapotential: nicht bestimmbar.

7.3.3.2. Alternativer Vorläufer für ein heterocyclisches σ -Chinodimethan und Folgereaktionen

7.3.3.2.1. Umsetzung von **28c** mit 2,4-Bis(methylsulfonyl)-5,6-dihydro-cyclobuta-[d]-pyrimidin (**100**)



Es wurden 120 mg **28c** in einer Lösung von 0.12 g (0.61 mmol) **100** in 10 ml 1,2-Dichlorbenzol suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit Aceton, fünfmal mit Wasser, viermal mit Aceton und fünfmal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein dunkelgrauer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 101 mg (84 %).

Elementaranalyse: C: 88.9 %, H: 1.3 %, N: 2.9 %, S: 1.4 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3430 (br), 2934 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2871 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1589 (w, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$), 1528 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$), 1425 (m, $\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{arom.}})$), 1312 (w), 1252 (w), 1110 (m), 860 (w), 810 (w), 677 (m) cm^{-1} .

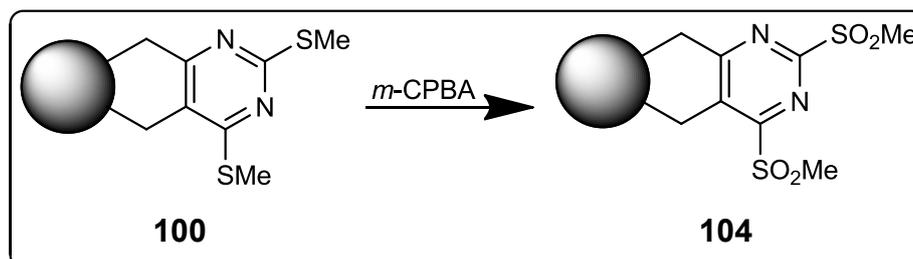
TGA (Masseverlust): 150 - 540 °C: 4.2 % ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$).

Oberflächenbelegung: 0.23 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).

0.21 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).

0.21 mmol g^{-1} (basierend auf TGA).

Zetapotential: +34.2 mV (gemessen in Dispersion).

7.3.3.2. Umsetzung von 100 mit meta-Chlorperbenzoesäure

Es wurden 50 mg **100** in einer Lösung von 0.17 g (0.99 mmol) *m*-CPBA in 10 ml abs. Dichlormethan suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit Dichlormethan, sechsmal mit Aceton und sechsmal mit Wasser gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 40 mg (80 %)

Elementaranalyse: C: 85.9 %, H: 1.2 %, N: 3.0 %, S: 1.3 %.

FT-IR (Vakuuszelle): $\tilde{\nu}$ = 3433 (br), 2931 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1722 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1630 (m), 1550 (w), 1405 (w), 1320 (s, $\nu(\text{C}_2\text{SO}_2)$), 1211 (w), 1140 (s, $\nu(\text{C}_2\text{SO}_2)$), 1046 (m), 968 (m), 770 (m), 670 (m) cm^{-1} .

TGA: (Masseverlust): 130 - 520 °C: 7.0 % ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$) (davon 1.4 % Oxidation [siehe 7.3.3.2.3]).

Oberflächenbelegung: 0.21 mmol g^{-1} (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
 0.23 mmol g^{-1} (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
 0.21 mmol g^{-1} (basierend auf TGA).

Zetapotential: +19.8 mV (gemessen in Dispersion).

7.3.3.2.3. Versuch der Umsetzung von 28c mit meta-Chlorperbenzoesäure

Es wurden 25 mg **28c** in einer Lösung von 85 mg (0.49 mmol) *m*-CPBA in 5 ml abs. Dichlormethan suspendiert und für 20 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Der Feststoff wurde mittels Zentrifugation abgetrennt

und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit Dichlormethan, sechsmal mit Aceton und fünfmal mit Wasser gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 17 mg (68 %).

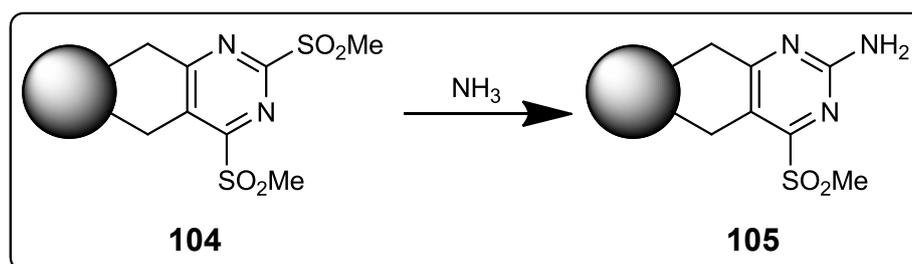
Elementaranalyse: C: 88.5 %, H: 1.2 %, N: 2.4 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3410 (br), 2925 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2854 (s, $\nu(\text{C-H})$), 1721 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1630 (m, br), 1252 (w), 1104 (s), 807 (w) cm^{-1} .

TGA: (Masseverlust): 135 - 400 °C: 1.4 %.

Zetapotential: +17.9 mV.

7.3.3.2.4. Umsetzung von 104 mit Ammoniak zu 105



Es wurden 20 mg 104 in 5 ml Dichlormethan suspendiert und für 6 h bei Raumtemperatur und unter Rühren Ammoniak eingeleitet. Anschließend wurde der Feststoff mittels Zentrifugation abgetrennt und der Überstand verworfen. Der Rückstand wurde sechsmal mit Wasser und sechsmal mit Aceton gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 17 mg (85 %).

Elementaranalyse: C: 82.0 %, H: 1.3 %, N: 3.0 %, S: 0.7 %.

FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3342 (br), 2925 (s, $\nu(\text{C-H})$), 2869 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1716 (m, $\nu(\text{C=O})$), 1622 (m), 1585 (m, $\delta(\text{NH})$), 1312 (s, $\nu(\text{C}_2\text{SO}_2)$), 1207 (w), 1120 (s, $\nu(\text{C}_2\text{SO}_2)$), 800 (m) cm^{-1} .

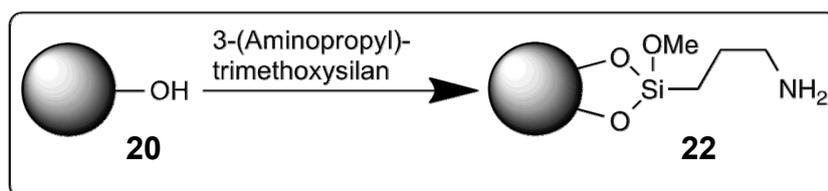
TGA: (Masseverlust): 140 - 510 °C: 5.9 % (davon 1.4 % Oxidation [siehe 7.3.3.2.3]).

Oberflächenbelegung: 0.23 mmol g⁻¹ (basierend auf Schwefelgehaltänderung).
0.20 mmol g⁻¹ (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
0.23 mmol g⁻¹ (basierend auf TGA).

Zetapotential: +12.2 mV (gemessen in Dispersion).

7.4. Silanisierung von Detonationsdiamant

7.4.1.1. Silanisierung von reduziertem Nanodiamant 20



Es wurden 50 mg reduzierter Nanodiamant **20** (von Elisabeth Memmel im Rahmen ihrer Diplomarbeit zur Verfügung gestellt) zu 10 ml einer 5 %igen Lösung von 3-(Aminopropyl)trimethoxysilan (**21**) in trockenem Aceton gegeben und für 24 h unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt und insgesamt viermal mit Aceton, dreimal mit Wasser, viermal mit Aceton und dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Als Produkt wurde ein grauer Feststoff erhalten, der für 24 h bei 70 °C getrocknet wurde.

Rückgewinnung: 44 mg (88 %).

Elementaranalyse: C: 80.0 %, H: 2.1 %, N: 3.6 %.

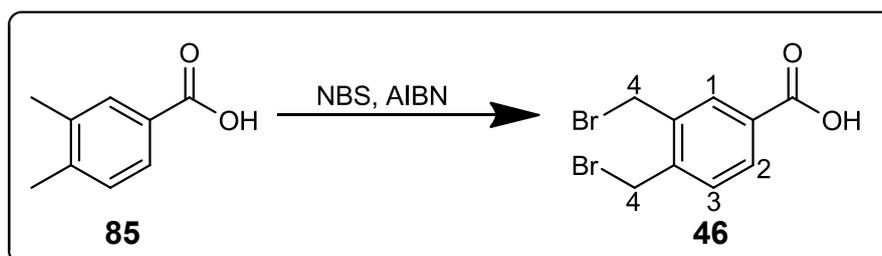
FT-IR (Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3298 (br), 2925 (m, $\nu(\text{C-H})$), 2856 (m, $\nu(\text{C-H})$), 1707 (w, $\nu(\text{C=O})$), 1661 (m, br, $\delta(\text{NH})$), 1623 (w), 1445 (w), 1382 (w), 1307 (w), 1210 (w), 1110 (s, $\nu(\text{C-O-C})$), 804 (w) cm⁻¹.

TGA (Masseverlust): 120-580 °C: 7.2 % (Fragment: C₄H₁₁NO₃Si; 149 g mol⁻¹).

Oberflächenbelegung: 1.13 mmol g⁻¹ (basierend auf Stickstoffgehaltänderung).
0.49 mmol g⁻¹ (basierend auf TGA).
1.05 mmol g⁻¹ (Kaiser-Test).

8. Synthese der organischen Vorstufen

8.1. Darstellung von 3,4-Bis(brommethyl)benzoesäure (46)^[103]



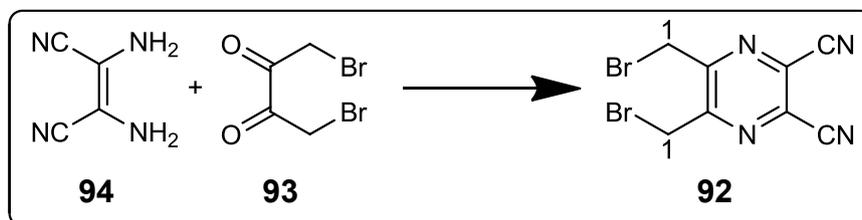
Eine Mischung aus 4.74 g (32.6 mmol) 3,4-Dimethylbenzoesäure (**85**), 10.8 g (60.7 mmol) *N*-Bromsuccinimid und eine Spatelspitze Benzoylperoxid in 50 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff wurden für 2 h unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluss erwärmt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Produkt aus Methanol bei -18 °C umkristallisiert. Als Produkt wurde ein blass gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.55 g (22.2 mmol, 63 %) (Lit.: 61 %)^[103].

¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 (d, ⁴J = 1.65 Hz, 1H, CH¹), 8.05 (dd, ³J = 7.93 Hz, ⁴J = 1.67 Hz, 1H, CH²), 7.49 (d, ³J = 7.98 Hz, 1H, CH³), 4.69 (s, 2H, CH⁴), 4.68 (s, 2H, CH⁴) ppm.

Schmp.: 179 °C (unkorrigiert) (Lit.: 181-182 °C)^[103]

8.2. Darstellung von 2,3-Bis(brommethyl)-5,6-dicyanopyrazin (**92**)^[104]



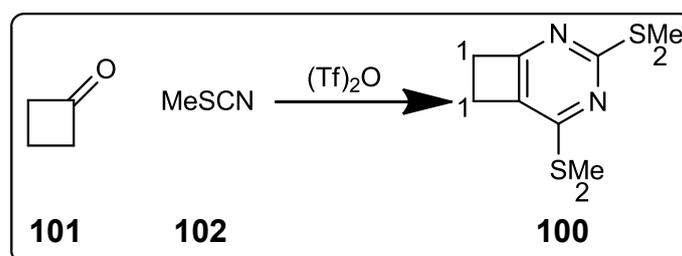
Es wurden 2.44 g (10.0 mmol) 1,4-Dibrombutan-2,3-dion (**93**) und 1.08 g (10.0 mmol) Diaminomaleonitril (**94**) in 100 ml Benzol gelöst und am Wasserabscheider für 3 h unter Rückfluss erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 25 ml Chloroform extrahiert. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert. Als Produkt wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.22 g (3.87 mmol, 39 %) (Lit.: keine Angabe).

¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 4.75 (s, 4H, CH¹) ppm.

Schmp.: 83 °C (unkorrigiert) (Lit.: 86-89 °C)^[159]

8.3. Darstellung von 2,4-Bis(methylsulfonyl)-5,6-dihydrocyclobuta-[d]-pyrimidin (**100**)^[105]



Zu einer gut gerührten Lösung von 1.6 g (5.6 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 0.77 g (11 mmol) Methylthiocyanat (**102**) in 20 ml abs. Dich-

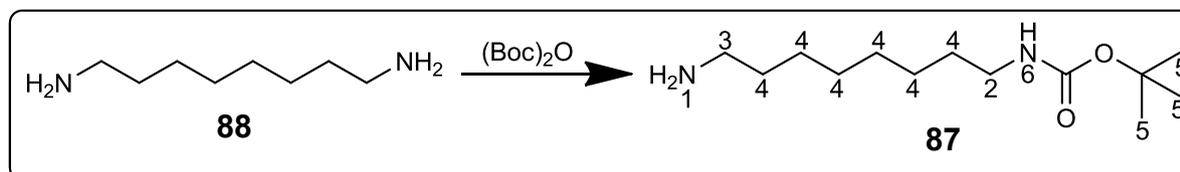
lormethan wurden langsam 0.35 g (5 mmol) Cyclobutanon (**101**) in 10 ml abs. Dichlormethan bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend wurde unter Stickstoffatmosphäre für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und 17 h unter Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 50 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung, zweimal mit je 50 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Ethylacetat/n-Pentan: 9/1) gereinigt. Als Produkt wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.18 g (1 mmol, 20 %) (Lit.: 40 %)^[160]

¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 3.32 (t, ³J = 4.11 Hz, 2 H, CH), 3.13 (t, ³J = 4.16 Hz, 2H, CH), 2.57 (s, 3 H, CH₂), 2.55 (s, 3 H, CH₂) ppm.

Schmp.: 100-102 °C (unkorrigiert) (Lit.: 102-103 °C)^[160]

8.4. Einfache Boc-Schützung von 1,8-Diaminooctan (**88**)^[140]

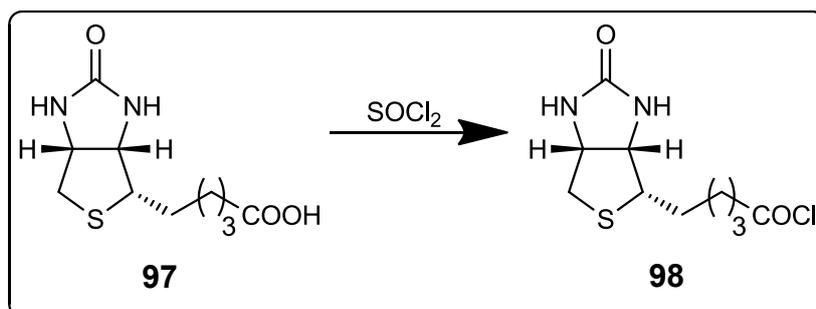


Zu einer Lösung von 7.20 g (50.0 mmol) 1,8-Diaminooctan (**88**) in 200 ml Chloroform wurden 2.20 g (10.0 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat in 20 ml Chloroform über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde in 400 ml Ethylacetat gelöst und achtmal mit je 150 ml halbgesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Als Produkt wurde eine hochviskose farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 2.33 g (9.50 mmol, 95 %) (Lit.: 81 %)^[140].

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ = 4.57 (br, s, 1H, NH^1), 3.08 (m, 2H, CH^2), 2.65 (t, 2H, CH^3), 1.42 (br, s, 12 H, CH^4), 1.27 (s, 9H, CH^5), 1.14 (s, 2H, NH^6) ppm.

8.5. Darstellung des Biotinsäurechlorids (**98**)



Es wurden 0.484 g (1.98 mmol) Biotin (**97**) in 5 ml Oxalylchlorid (Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.) gelöst und für 2 h unter Stickstoffatmosphäre auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde überschüssiges Oxalylchlorid i. Vak. entfernt. Als Produkt wurde ein leicht gelbliches Öl erhalten, das ohne Reinigung sofort weiter eingesetzt wurde.

9. Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, de Gruyter Berlin **2004**, 505-513.
- [2] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, B.G. Teubner Verlag Wiesbaden **2007**, 30.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Berlin **1995**, 838.
- [4] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, B.G. Teubner Verlag Wiesbaden **2007**, 21.
- [5] H. P. Bovenkerk., F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, *Nature* **1959**, *184*, 1094-1098.
- [6] R. Sappok, *Chem. unserer Zeit* **1970**, *4*, 145-151.
- [7] H. Sumiya, S. Satoh, *Diamond Relat. Mater.* **1996**, *5*, 1359–1365.
- [8] U. Schwarz, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 212-222.
- [9] A. Krueger, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2445-2449.
- [10] G. Burkard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3131–3133.
- [11] D. G. Morris, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 2059-2065.
- [12] Y. Syono, T. Goto, T. Sato, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 7133-7135.
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter Berlin **1995**, 864-865.
- [14] T. M. Klapötke, *Chemie der hochenergetischen Materialien*, de Gruyter Berlin **2009**, 70.
- [15] J. B. Donnet, C. Lemoigne, T. K. Wang, C.-M. Pengfei, M. Samirant, A. Eckert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 875-890.
- [16] E. Mironov, A. Koretz, E. Petrov, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 872-876.
- [17] J. A. Viecelli, F. H. Ree, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 683-690.
- [18] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline diamond*, William Andrew Pub Norwich, NY **2006**, 351-353.
- [19] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2007**, *76*, 339-360.

- [20] F. Cataldo, A. P. Koscheev, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **2003**, *11*, 2010-2018.
- [21] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 607-626.
- [22] A. M. Schrand, S. C. Hens, O. A. Shenderova, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *34*, 18-74.
- [23] A. Krueger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, M. Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Y. Vul, E. Osawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722-1730.
- [24] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krueger, E. Osawa, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1201-1206.
- [25] M. Frenklach, W. Howard, D. Huang, J. Yuan, K. E. Spear, R. Koba, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 546-548.
- [26] F. Banhart, P. M. Ajayan, *Nature* **1996**, *382*, 433-435.
- [27] Y. Gogotsi, S. Welz, D. A. Ersoy, M. J. McNallan, *Nature* **2001**, *411*, 283-287.
- [28] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, B.G. Teubner Verlag Wiesbaden **2007**, 366-367.
- [29] X.-W. Fang, J.-D. Mao, E. M. Levin, K. Schmidt-Rohr, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *16*.
- [30] S. Turner, O. I. Lebedev, O. Shenderova, I. V. Igor, J. Verbeeck, G. van Tendeloo, *Adv. Func. Mater.* **2009**, *19*, 2116-2124.
- [31] I. I. Vlasov, O. Shenderova, S. Turner, O. I. Lebedev, A. A. Basov, I. Sildos, M. Rähm, A. A. Shiryayev, G. van Tendeloo, *Small* **2009**, *6*, 687-694.
- [32] A. Krueger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Auflage, B.G. Teubner Verlag Wiesbaden **2007**, 333-337.
- [33] B. Naydenov, R. Kolesov, A. Batalov, J. Meijer, S. Pezzagna, D. Rogallo, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 181109.
- [34] F. Jelezko, C. Tietz, A. Gruber, I. Popa, A. Nizovtsev, S. Kilin, J. Wrachtrup, *Single Mol.* **2001**, *2*, 255-260.
- [35] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science* **1997**, *276*, 2012-2014.
- [36] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann, *Nature Nanotech.* **2008**, *3*, 284-288.

- [37] N. Mohan, Y.-K. Tzeng, Y.-Y. Chen, Y. Y. Hui, C.-Y. Fang, H.-C. Chang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 843-847.
- [38] Y. Mita, *Phys. Rev. B.* **53**, 1996, 11360-11364.
- [39] T. Jiang, K. Xu, *Carbon* **1995**, *33*, 1663-1671.
- [40] A. Krueger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2322-2328.
- [41] E. Osawa, D. Ho, H. Huang, M. V. Korobov, N. N. Rozhkova, *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 904-909.
- [42] X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu, B. Wang, *J. Solid State. Chem.* **2005**, *178*, 688-694.
- [43] E. Osawa, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2018-2022.
- [44] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924-3930.
- [45] V. F. Loktev, V. I. Makal'ski, I. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likholobov, *Carbon* **1990**, *29*, 817-819.
- [46] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11635-11642.
- [47] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1360-1365.
- [48] T. Ando, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, *J. Chem. Soc. Farady Trans.*
- [49] T. S. Huang, Y. Tzeng, Y. K. Liu, Y. C. Chen, K. R. Walker, R. Guntupalli, C. Liu, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1098-1102.
- [50] V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, E. V. Barrera, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 859-866.
- [51] G. V. Lisichkin, V. V. Korol'kov, B. N. Tarashevich, I. I. Kulakova, A. V. Karpukhin, *Russ. Chem. Rev.* **2006**, *55*, 2212-2219.
- [52] B. V. Spitsyn, J. L. Davidson, M. N. Gradoboev, T. B. Galushko, N. V. Se-rebryakova, T. H. Karpukhina, I. I. Kulakova, N. N. Melnik, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 296-299.
- [53] V. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4594-4595.
- [54] Y. Liu, V. N. Khabashesku, N. J. Halas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3712-3713.

- [55] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 806-811.
- [56] T. Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 3881-3886.
- [57] T. Tsubota, S. Tanii, S. Ida, M. Nagata, S. Matsumoto, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1093-1097.
- [58] T. Tsubota, T. Ohno, H. Yoshida, K. Kusakabe, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 668-672.
- [59] T. Nakamura, T. Ohana, Y. Hagiwara, T. Tsubota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 730-734.
- [60] W. S. Yeap, S. Chen, K. P. Loh, *Langmuir* **2009**, *25*, 185-191.
- [61] A. Krueger, J. Stegk, Y. Liang, G. Jarre, *Langmuir* **2008**, *24*, 4200-4204.
- [62] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288-2296.
- [63] A. Krueger, T. Boedeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1367-1370.
- [64] S. C. Hens, G. Cunningham, T. Tyler, S. Moseenkov, V. Kuznetsov, O. Shenderova, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1858-1866.
- [65] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215-1218.
- [66] Y. L. Zhong, K. P. Loh, A. Midya, Z.-K. Chen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3137-3144.
- [67] 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.
- [68] T. Matrab, M. M. Chehimi, J.-P. Boudou, F. Benedic, J. Wang, N. N. Naguib, J. A. Carlisle, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 639-644.
- [69] S. A. Dahoumane, M. N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M. M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir* **2009**, *25*, 9633-9638.
- [70] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *27*, 227-356.
- [71] K. D. Behler, A. Stravato, V. Mochalin, G. Korneva, G. Yushin, Y. Gogotsi, *ACS Nano* **2009**, *3*, 263-269.
- [72] A. S. Barnard, M. Sternberg, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17107-17112.
- [73] K.-M. C. Fu., C. Santori, P. E. Barclay, R. G. Beausoleil, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 121907.

- [74] B. Naydenov, V. Richter, J. Beck, M. Steiner, P. Neumann, G. Balasubramanian, J. Achard, F. Jelezko, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 163108.
- [75] A. D. Greentree, P. Olivero, M. Draganski, E. Traijkov, J. R. Rabeau, P. Reichart, B. C. Gibson, S. Rubanov, S. T. Huntington, D. N. Jamieson, S. Prawer, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, S852-S842.
- [76] J. Wrachtrup, F. Jelezko, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, *2006*, S807-S824.
- [77] Y. Yuan, L. Wang, L. Feng, K. Xu, J. Shen, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 2125-2128.
- [78] T. Tsoncheva, L. Ivanova, D. Peneva, M. Dimitrov, I. Mitvo, S. Stavrev, C. Minchev, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 492-500.
- [79] T. Tsoncheva, V. Mavrodinova, L. Ivanova, M. Dimitrov, S. Stavrev, C. Minchev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 223-230.
- [80] M. Chen, E. D. Plerstorff, R. Lam, S.-Y. Li, H. Huang, E. Osawa, D. Ho, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2016-2022.
- [81] K.-K. Liu, C.-C. Wang, C.-L. Cheng, J.-I. Chao, *Biomaterials* **2009**, *30*, 4249-4259.
- [82] P.-H. Chung, E. Perevedentseva, C.-L. Chen, *Surface Science* **2007**, *601*, 3866-3670.
- [83] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17604-17605.
- [84] Y. Yuan, Y. Chen, J.-H. Liu, H. Wang, Y. Liu, *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 95-100.
- [85] W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russel, L. M. Smith, R. J. Hamers, *Nature Materials* **2002**, *1*, 253-257.
- [86] W. C. Poh, K. P. Loh, *Langmuir* **2004**, *20*, 5484-5492.
- [87] F. Neugart, A. Zappe, F. Jelezko, C. Tietz, J.-P. Boudou, A. Krueger, J. Wrachtrup, *Nano Lett.* **2007**, *12*, 3588-3591.
- [88] K. Goldberg, A. Krueger, T. Meinhardt, W. Kroutil, B. Nautner, A. Liese, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1171-1173.
- [89] T. Knickerbocker, T. Strother, M. P. Schwartz, J. N. Russell, J. Butler, L. M. Smith, R. J. Hamers, *Langmuir* **2003**, *19*, 1938-1942.

- [90] J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, Z. X. Yu, N. S. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3651-3653.
- [91] Y. V. Butenko, V. L. Kuznetsov, E. A. Paukshtis, A. I. Stadnichenko, I. N. Mazov, S. I. Moseenkov, A. I. Boronin, S. V. Kosheev, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **2006**, *14*, 557-564.
- [92] Z. Qiao, J. Li, N. Zhao, C. Shi, P. Nash, *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 225-229.
- [93] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779-807.
- [94] R. Gleiter, M. C. Böhm, *Pure & Appl. Chem.* **1983**, *55*, 237-244.
- [95] K. N. Houk, Y.-T. Lin, F. K. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 554-556.
- [96] J. J. Gajewski, K. B. Peterson, J. R. Kagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5545-5546.
- [97] M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5771-5779.
- [98] J. G. Martin, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 537-561.
- [99] C.-M. Chang, Y.-L. Liu, *Carbon* **2009**, *47*, 3041-3049.
- [100] L. M. Giovane, J. W. Barco, T. Yadav, A. L. Lafleur, J. A. Marr, J. B. Howard, V. M. Rotello, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8560-8561.
- [101] N. Chronakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 1201-1204.
- [102] G. Mehta, B. Viswanath, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 5631-5632.
- [103] P. Belik, A. Gügel, A. Kraus, M. Walter, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3307-3310.
- [104] R. B. Baudy, L. P. Greenblatt, I. L. Jirkovsky, M. Conklin, R. J. Russo, D. R. Bramlett, T. A. Emrey, J. T. Simmonds, D. M. Kowal, R. P. Stein, R. P. Tasse, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 331-342.
- [105] B. González, A. Herrera, B. Illescas, N. Martn, R. Martnez, L. Snchez, A. Snchez, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6807-6813.
- [106] Y. Rubin, S. Khan, D. Freedberg, C. Yeretian, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 344-345.
- [107] G.-W. Wang, Z.-X. Chen, Y. Murata, K. Komatsu, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4851-4856.

- [108] Y. Nakamura, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka, J. Nishimura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2351-2357.
- [109] T. Tago, T. Minowa, Y. Okada, J. Nishimura, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 8461-8464.
- [110] P. Belik, A. Gügel, J. Spickermann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 78-80.
- [111] A. Gügel, A. Kraus, J. Spickermann, P. Belik, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 559-561.
- [112] K. O-Kawa, Y. Nakamura, J. Nishimura, *Tetrahedron Letters* **2003**, *41*, 3103-3106.
- [113] H. Finkelstein, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 1528-1532.
- [114] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1701-1705.
- [115] M. P. Cava, A. A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 6458-6460.
- [116] M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4266-4268.
- [117] C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5802-5803.
- [118] C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3280-3288.
- [119] J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 270-276.
- [120] M. Manoharan, F. De Proft, P. Geerlings, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7971-7976.
- [121] S. Sakai, T. Yamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3861-3866.
- [122] W. Oppolzer, *Synthesis* **1978**, 793-803.
- [123] M. D. Hoey, D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1947-1948.
- [124] T. Dust, L. Tétreault-Ryan, *Tetrahedron Letters* **1978**, *26*, 2353-2354.
- [125] P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 405-422.
- [126] F. R. Jensen, W. E. Coleman, A. J. Berlin, *Tetrahedron Letters* **1962**, *1*, 15-18.
- [127] K. C. Nicolaou, W. E. Barnette, P. Ma, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1463-1470.
- [128] G. Porter, M. F. Tchir, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3772-3777.
- [129] W. A. Bubb, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 1685-1697.
- [130] D. R. Fitzgerald, D. J. Doran, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12334-12339.
- [131] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, J. Shan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1489-1492.

- [132] R. Konecny, D. J. Doren, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11100-11101.
- [133] A. V. Teplyakov, P. Lal, Y. A. Noah, S. F. Bent, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7377-7378.
- [134] J. S. Hovis, S. K. Coulter, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 732-733.
- [135] G. T. Wang, S. F. Bent, J. N. Russel, J. Butler, M. P. D'Evelyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 744-745.
- [136] H. Cerfontain, A. Koeberg-Telder, H. C. A. van Lindert, B. H. Bakker, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2227-2233.
- [137] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6., überarb. Aufl., Thieme Stuttgart **2002**, 15.
- [138] S. Oae, H. Togo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 3802-3812.
- [139] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krueger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.
- [140] C. Dardonville, C. Fernandez-Fernandez, S.-L. Gibbons, G. J. Ryan, N. Jagerovic, A. M. Gabilondo, J. J. Meana, L. F. Callado, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 6570-6580.
- [141] H. Zhao, W. Hua, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2933-2938.
- [142] I. Villanueva, B. Hernandez, V. Chang, M. D. Heagy, *Synthesis* **2000**, *10*, 1435-1438.
- [143] U. M. Fernandez-Paniagua, B. Illescas, N. Martn, C. Seoane, P. de la Cruz, A. de la Hoz, F. Langa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3705-3712.
- [144] A. G. Martínez, A. H. Fernández, F. Moreno-Jiménez, M. J. L. Fraile, L. R. Subramanian, *Synlett* **1994**, *4*, 599-561.
- [145] S. Ruthemann, *J. Chem. Soc.* **1910**, *97*, 2025-2031.
- [146] W. Troll, R. K. Cannan, *J. Biol. Chem.* **1953**, *200*, 803-811.
- [147] E. Kaiser, R. L. Colescott, C. D. Bossinger, P. I. Cook, *Anal. Biochem.* **1974**, *34*, 595-598.
- [148] V. K. Sarin, S. B. H. Kent, J. P. Tam, R. B. Merriifield, *Anal. Biochem.* **1981**, *117*, 147-157.
- [149] D. J. McCaldin, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 39-51.
- [150] S. Moore, W. H. Stein, *J. Biol. Chem.* **1948**, *176*, 367-388.

- [151] M. Friedman, C. W. Sigel, *Biochemistry* **1966**, *5*, 478-485.
- [152] P. J. Lamothe, P. G. McCormick, *Anal. Chem.* **1972**, *44*, 821-825.
- [153] D. A. MacFadyen, N. Fowler, *J. Biol. Chem.* **1950**, *186*, 13-22.
- [154] H. Wittmann, A. K. Müller, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **1969**, *100*, 497-502.
- [155] M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9798-9799.
- [156] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760-761.
- [157] C. Bingel, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1957-1959.
- [158] G. E. Ball, G. A. Burley, L. Chaker, B. C. Hawkins, J. R. Williams, P. A. Keller, S. G. Pyne, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8572-8574.
- [159] J.-Y. Jaung, M. Matsuoka, K. Fukunishi, *Dyes and Pigments* **1997**, *34*, 255-266.
- [160] A. Herrera, R. Martínez-Álvarez, N. Martín, M. Chioua, R. Chioua, Á. Sánchez-Vázquez, D. Molero, J. Almy, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1697-1703.