

Effiziente Oberflächen-Funktionalisierung von
Nanodiamant durch die Click-Reaktion
von Alkinen und Aziden



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

vorgelegt von
Thomas Meinhardt

aus Schleswig

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

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2008 bis September 2008
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
und von Oktober 2008 bis September 2011
am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht in:

T. Meinhardt, D. Lang, H. Dill, A. Krüger, „Pushing the functionality of diamond nanoparticles to new horizons: orthogonally functionalized nanodiamond using click chemistry“, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 494-500.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Anke Krüger bedanken; insbesondere für die Möglichkeit, diese Arbeit anfertigen zu können und die Beratung hierbei, aber auch für die generelle Unterstützung in den nunmehr vier Jahren, die ich als Diplomand und Doktorand Mitglied des AK Krügers sein durfte.

Dem gesamten Arbeitskreis möchte ich für die tolle Atmosphäre innerhalb und außerhalb des Labors danken. Yvonne Kirchwehm als Anlaufstelle für Probleme und Fragen jeder Art (du hast es echt „darauf“), Daniel Lang als Trainingspartner und perfekten Sitz- / Abzugsnachbar, Patrick Betz als ewigen Quell guter Laune, Peter Buschmann für die Kicker-Partien (ich hab Dich immer gewinnen lassen), Thilo Waag für die Fitness-Tipps, Johannes Auerswald als wandelndes Nachschlagewerk und Steffen Heyer für seine entspannte Art.

Den altgedienten und inzwischen ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Dr. Gerald Jarre und Dr. Yuejiang („Oscar“) Liang, die mir schon zu Kieler Zeiten mit ihrem Humor und ihrer Freundschaft zur Seite gestanden haben, danke ich natürlich ebenso herzlich.

Vielen Dank an die Angestellten und Mitarbeiter des Instituts für Organische Chemie und der gesamten Fakultät, die durch Messungen meiner Proben und Hilfe in technischen und organisatorischen Angelegenheiten so viel zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Gleiches gilt für die Mitarbeiter des Otto-Diels-Instituts der Christian-Albrechts-Universität, die mich in den Kieler Zeiten hervorragend unterstützt haben.

Meiner Freundin Eva-Maria Tanzer danke ich für die Liebe und Unterstützung, die sie mir in den letzten Jahren zuteilwerden ließ, für ihre Geduld in den letzten Wochen und Monaten sowie für gelegentliche Erinnerungen, was wirklich wichtig ist.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern Angela und Fritz Meinhardt, die mir dieses Leben ermöglicht und mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Nanodiamant.....	1
1.1.1	Methoden zur Herstellung von Nanodiamant	2
1.1.2	Struktur und Eigenschaften von Nanodiamantpartikeln	5
1.1.3	Funktionalisierung der Diamantoberfläche	9
1.1.4	Das Potential von Nanodiamant: mögliche Anwendungen.....	13
1.2	„Click“-Chemie	16
1.2.1	Reaktionen der Click-Chemie	16
1.2.2	Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen.....	18
1.2.3	Anwendungen der Click-Chemie: Ausgewählte Beispiele	21
2	Aufgabenstellung	24
3	Hauptteil	25
3.1	Wahl der Reaktion für die Linker-Immobilisierung.....	25
3.2	Alkin-terminierte Nanodiamantpartikel als Substrat für Click-Reaktionen	28
3.2.1	Herstellung Alkin-funktionalisierter Nanodiamantpartikel und Reaktion mit einem Test-Azid	28
3.2.2	Weitergehende Funktionalisierungen durch Click-Chemie	40
3.2.3	Erweiterungen des Systems Alkin-funktionalisierter Nanodiamantpartikel	52
3.3	Click-Chemie ausgehend von einer Azid-funktionalisierter Partikeloberfläche	63
3.3.1	Herstellung Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel und Reaktion mit einem Test-Alkin.....	63
3.3.2	Immobilisierung funktionaler Substanzen	68
3.3.3	Varianten und Erweiterungen des Systems Azid-terminierter Diamantpartikel	75
3.4	Funktionalisierung deagglomerierter Nanodiamant-Primärpartikel.....	83
3.4.1	Erste Versuche zur Arylierung.....	84
3.4.2	Funktionalisierung mit Benzoesäureeinheiten	85
3.4.3	Funktionalisierung mit Alkineinheiten und anschließende Click-Reaktion	93
4	Zusammenfassung und Ausblick	99
5	Summary and Outlook	105

6	Experimenteller Teil	111
6.1	Allgemeine Methoden und Chemikalien	111
6.1.1	Analysemethoden und Geräte	111
6.1.2	Chemikalien	114
6.1.3	Chromatographie	115
6.1.4	Aufarbeitung von Nanodiamantproben	115
6.2	Synthese organischer Verbindungen	117
6.2.1	Verbindungen und Referenzsubstanzen für die Herstellung und Funktionalisierung Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel.....	117
6.2.2	Verbindungen für die Herstellung Azid-terminierter Nanodiamantpartikel	127
6.2.3	Verbindungen für die Funktionalisierung mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel	129
6.3	Herstellung arylierter Nanodiamantpartikel	132
6.3.1	Thermische Behandlung von Nanodiamant	132
6.3.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Arylierung von Nanodiamant mit <i>in situ</i> generierten Diazoniumsalzen	133
6.3.3	Herstellung Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel	133
6.3.4	Herstellung Azid-terminierter Nanodiamantpartikel	137
6.3.5	Arylierung mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel	140
6.4	Immobilisierung organischer Substanzen durch Click-Chemie	146
6.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Funktionalisierung von Nanodiamant durch Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen.....	146
6.4.2	Reaktionen Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel.....	146
6.4.3	Reaktionen Azid-terminierter Nanodiamantpartikel	154
6.4.4	Click-Reaktion mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel	159
7	Abkürzungsverzeichnis	161
8	Literaturverzeichnis	164

1 Einleitung

1.1 Nanodiamant

Diamant in seiner klassischen Erscheinung ist durch die Verwendung als Schmuckstein nahezu jedem Menschen bekannt. Doch Diamant existiert auch in einer Form, die außerhalb der wissenschaftlichen Gemeinschaft bislang wenig Aufmerksamkeit erfahren hat: dies ist der sogenannte *Nanodiamant*. Hierbei handelt es sich um nichts anderes als Diamantpartikel, deren Größe in der Regel deutlich unterhalb von 100 nm liegt. Durch die Kombination der typischen Diamanteigenschaften mit denen, die aus einer Partikelgröße im Nanometerbereich resultieren, wird ein außergewöhnliches und faszinierendes Material erhalten. Dementsprechend groß ist das Interesse von Wissenschaftlern verschiedenster Fachgebiete und eine stetig steigende Anzahl von Publikationen befasst sich mit der Untersuchung, Charakterisierung und Anwendung nanokristalliner Diamantmaterialien.^[1]



Abb. 1: Der Hope-Diamant (mit freundlicher Genehmigung des *Smithsonian National Museum of Natural History* (Foto von Chip Clark))^[2] und Nanodiamant in Pulverform.

Die anschließenden Unterkapitel sollen nun ausgehend von der Nanodiamantherstellung die Eigenschaften und Reaktionen sowie Anwendungsmöglichkeiten dieser speziellen Kohlenstoffmodifikation darlegen.

1.1.1 Methoden zur Herstellung von Nanodiamant

Nanodiamantpartikel können auf vielfältigen Wegen gewonnen werden. Allen Methoden gemein sind jedoch die extremen Bedingungen, die in ihrem Verlauf geschaffen werden. Denn erst bei großem Druck und hohen Temperaturen wird die Bildung von Diamant ermöglicht.^[3]

Die Ansätze zur Erzeugung dieser Bedingungen differieren je nach Herstellungsmethode stark. Ein klassischer Weg ist die Verwendung von großen Pressen, in denen graphitisches Material in Diamant umgewandelt werden kann. Sogenannte Belt-Apparaturen erzeugen den benötigten Druck durch Wolframcarbidstempel und erhitzen die Kohlenstoffquelle über eine Widerstandsheizung.^[4] Durch Zusatz von Metallpulvern (Eisen, Nickel, Cobalt) kann die Umwandlung zu Diamant dann schon bei etwa 1500 °C und 6 GPa erfolgen.^[5] Diese Methode, bei der bis zu millimetergroße Diamantpartikel gewonnen werden können, wird auch als HPHT-Verfahren bezeichnet, wobei HPHT für *high pressure - high temperature* steht. So erhaltene Mikrodiamantpartikel können durch verschiedene Vermahlungsmethoden bis auf Größen im Nanometerbereich verkleinert werden.^[6]

Neben diesem *top-down*-Ansatz, bei dem zunächst größere Partikel erzeugt und anschließend auf die gewünschte Größe verkleinert werden, existiert eine Reihe von Verfahren, die Diamantpartikel direkt in Nanometergröße liefern. Zu diesen Methoden zählt z. B. das substratfreie CVD-Verfahren (*chemical vapour deposition*), eine Variante des klassischen CVD-Verfahrens, das die Ablagerung von Kohlenstoff aus der Gasphase zur Herstellung von Diamantfilmen nutzt.^[7] Durch Verzicht auf ein Substrat können aus dem Gasstrom Nanodiamantpartikel mit einer breiten Größenverteilung (50 - 200 nm) isoliert werden.^[8]

Ein weiteres Beispiel ist die Schockwellensynthese, bei dem ein Kohlenstoffmaterial (z. B. Graphit) in einer Metallkapsel eingeschlossen und anschließend durch die Schockwelle einer externen Detonation extrem komprimiert wird ($p > 30$ GPa).^[9] In der Regel werden auch hier Metallpartikel (z. B. Kupfer) zugesetzt, die vermutlich aufgrund einer verbesserten Wärmeleitung die Ausbeute an Diamantmaterial erhöhen.^[10] Die so erhaltenen Diamantpartikel besitzen typischerweise Durchmesser von 10 - 20 nm.

Eng verwandt mit der Schockwellensynthese ist die aus kommerzieller Hinsicht wohl wichtigste Methode zur Herstellung von Nanodiamantpartikeln: die Detonationssynthese. Diese stellt zugleich eine der am längsten bekannten Techniken zur Gewinnung größerer

Diamantmengen dar und wurde bereits in den 1960er Jahre von sowjetischen Wissenschaftlern durchgeführt.^[11] Der schematische Ablauf der Detonationssynthese ist in Abbildung 2 gezeigt.

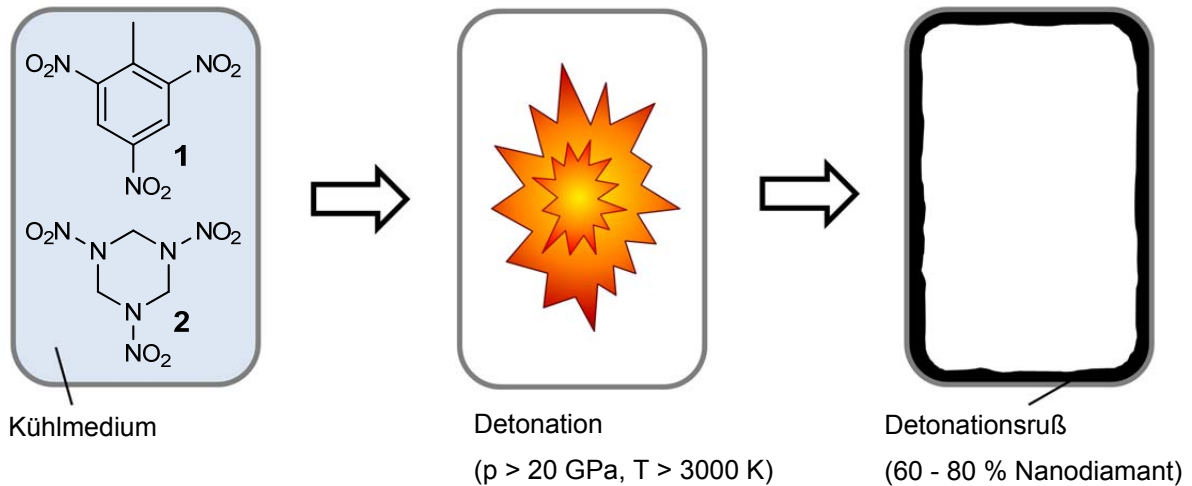


Abb. 2: Die Detonationssynthese: Herstellung von Nanodiamantpartikeln durch Detonation von Explosivstoffen wie TNT (**1**) und Hexogen (**2**) in einem abgeschlossenen Reaktor.

Wie aus dem Namen dieser Herstellungsmethode hervorgeht, werden die für die Bildung von Diamantpartikeln nötigen Bedingungen durch eine gezielte Detonation hervorgerufen, wobei kurzzeitig Temperaturen von mehr als 3000 K und Drücke von 20 - 30 GPa erreicht werden.^[12] Im Unterschied zur Schockwellensynthese erfolgt diese Detonation allerdings innerhalb des Reaktors, in dem die Diamantpartikel erzeugt werden. Zudem dient in der Regel der Sprengstoff selbst als Kohlenstoffquelle und es müssen keine weiteren Kohlenstoffmaterialien oder Katalysatoren zugesetzt werden.

Jedoch ist die Verwendung eines Kühlmediums von großer Bedeutung, um die Ausbeute an Diamantpartikeln zu erhöhen. Denn ohne Kühlmittel sinkt die Temperatur nach der Detonation im Vergleich zum Druck nur langsam ab und gebildete Diamantphasen können zu sp^2 -hybridisierten Strukturen umgewandelt werden.^[13] Bei der Verwendung von Inertgasen wie Kohlenstoffdioxid, Stickstoff oder Argon spricht man von *dry synthesis*, wohingegen bei der *wet synthesis* Eis bzw. Wasser als Kühlmedium dient.^[14] Dieses hat den Vorteil einer höheren Wärmekapazität, wodurch ein geringerer Gehalt an sp^2 -Kohlenstoff erreicht wird. Gleichzeitig führt es aber auch zu einer stärkeren Funktionalisierung der Partikeloberfläche mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (siehe Kapitel 1.1.2).

Bei der Wahl des Explosivstoffes muss beachtet werden, dass dieser eine negative Sauerstoffbilanz aufweisen sollte, um überhaupt elementaren Kohlenstoff bilden zu können. Oft kommt ein als Hexolit bekanntes Gemisch aus 40 % 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) (**1**) und 60 % Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (Hexogen) (**2**) zum Einsatz, da es aufgrund eines günstigen Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff und eines hohen Energiegehalts gute Diamantausbeuten ermöglicht.^[15] Bei Verwendung dieses Gemischs können bis zu 10 % des Kohlenstoffs als Detonationsruß isoliert werden, der sich an den Reaktorwänden niederschlägt. Der Detonationsruß wiederum enthält 60 - 80 % nanoskalige Diamantpartikel, 15 - 35 % graphitischen und amorphen Kohlenstoff sowie ca. 5 % nichtverbrennbare Anteile (z. B. Metalle, Metalloxide).^[16] Die Verwendung der zumeist stickstoffreichen Sprengstoffe führt weiterhin zu einem vergleichsweise hohen Stickstoffgehalt der gebildeten Diamantpartikel (ca. 2 %).^[17] Der Großteil dieser Fremdatome findet sich in den Partikelkernen wieder und ist vermutlich in Form interstitieller, also zwischen regulären Gitterplätzen liegender, oder substitutioneller Defekte mit zwei bis vier Stickstoffatomen enthalten.^[18,19]

Die Aufreinigung des gewonnenen Rohmaterials umfasst mehrere Schritte, zu denen einfaches Sieben, magnetische Separation und die Behandlung mit konzentrierten oxidierenden Säuren bei erhöhter Temperatur zählen.^[20] Die zum Teil drastischen Bedingungen der Reinigung führen ebenfalls zu einer starken Funktionalisierung mit sauerstoffhaltigen Gruppen.^[21]

Die Durchmesser der mittels Detonationssynthese erhaltenen Diamantpartikel betragen in der Regel nur wenige Nanometer. Die obere Grenze der Partikelgröße liegt dabei in der kurzen Dauer der Druckwelle begründet, die die nötigen Bedingungen für die Diamantbildung generiert und das Zeitfenster für das Partikelwachstum vorgibt. Der genaue Wachstumsmechanismus ist jedoch noch ungeklärt; neben dem Modell, in dem bei der Detonation freigesetzte Kohlenstoffatome zu sp^3 -hybridisierten Clustern koagulieren und durch Diffusion weiter wachsen,^[22] wird die Bildung von Diamantpartikeln durch Reaktionen von Kohlenwasserstoffradikalen diskutiert.^[23]

Die untere Grenze der Partikelgröße wird durch die Stabilität von Kohlenstoffmodifikationen im Nanometerbereich vorgegeben. Denn unterhalb von 2 nm ist die Bildung von Fullerenen und Kohlenstoffzwiebeln gegenüber der von Nanodiamant bevorzugt.^[24] Die Folge ist eine enge Größenverteilung der Primärpartikel von nur 3 - 5 nm.^[25]

Insbesondere die Detonationssynthese ermöglicht eine großtechnische Herstellung von Nanodiamantpartikeln. Tatsächlich produzieren einzelne Anlagen mehr als zehn Millionen Karat pro Jahr, woraus der im Vergleich zu makroskopischem Diamant drastisch niedrigere Preis von zwei bis fünf Euro pro Gramm resultiert.^[26]



Abb. 3: Detonationsreaktor mit einem Volumen von 100 m^3 für die großtechnische Herstellung von Nanodiamant (mit freundlicher Genehmigung der Fa. ALIT (Zhitomir, Ukraine)).^[27]

Synthetische Nanodiamantpartikel verfügen über einzigartige und hochattraktive Eigenschaften; wie sich diese im Einzelnen darstellen, soll im anschließenden Kapitel vermittelt werden.

1.1.2 Struktur und Eigenschaften von Nanodiamantpartikeln

Während die Eigenschaften von makroskopischem Diamant fast ausschließlich durch seine Gitterstruktur bestimmt werden, gewinnt der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit bei nanoskaligen Diamantpartikeln stark an Bedeutung. Für eine umfassende Beschreibung der Eigenschaften von Nanodiamant muss neben Kern und Partikeloberfläche darüber hinaus auch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln betrachtet werden.

Die Gitterstruktur von Nanodiamant ist im Kern identisch mit der von *bulk*-Diamant. Sowohl kubischer als auch hexagonaler Diamant (Lonsdaleit) wird beobachtet; Letzterer tritt insbesondere im Falle der Detonationssynthese jedoch nur selten auf.^[12]

Die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome sind auch im Nanodiamantgitter tetraedrisch von jeweils vier weiteren Kohlenstoffatomen im Abstand von 154 pm umgeben. Dementsprechend verfügt Nanodiamant ebenfalls über eine außergewöhnliche Stabilität und einen hohen Härtegrad, wobei dieser aufgrund von Anteilen ungeordneten Materials etwas geringer als bei *bulk*-Diamant ausfällt.^[28] Nanodiamant besitzt desgleichen eine gute Wärme-

leitfähigkeit, wohingegen sich die elektrische Leitfähigkeit zum Teil deutlich von makroskopischem Diamant unterscheidet. Es werden für Nanodiamantproben je nach Beschaffenheit Bandlücken von nur 3.5 eV gemessen (*bulk*-Diamant: 5.5 eV), was auf zusätzliche Oberflächenzustände zurückzuführen ist, die sich energetisch auch zwischen den eigentlichen Diamantbändern befinden.^[29] Die elektronischen Eigenschaften von Nanodiamant sind zudem von eventuellen Verunreinigungen und in großem Maß von dem Gehalt an sp^2 -Kohlenstoff abhängig.^[30]

Gitterdefekte spielen aufgrund ihres Einflusses auf die optischen und elektronischen Eigenschaften eine wichtige Rolle für Diamantmaterialien. Beispielsweise erlaubt die gezielte Dotierung von Diamantfilmen mit Boratomen eine drastische Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit bis in den metallähnlichen Bereich.^[31] Für viele Anwendungen sind zudem die Lumineszenz-Eigenschaften bestimmter Defekte von großem Interesse (s. Kapitel 1.1.4).

Das wohl bedeutendste und am besten charakterisierte Defektzentrum in Nanodiamant ist das sogenannte NV-Zentrum (*nitrogen - vacancy center*). Dieses setzt sich aus einem Stickstoffatom, das den Platz eines Kohlenstoffatoms im Diamantgitter eingenommen hat, und einer benachbarten Fehlstelle zusammen (Abb. 4a).^[32]

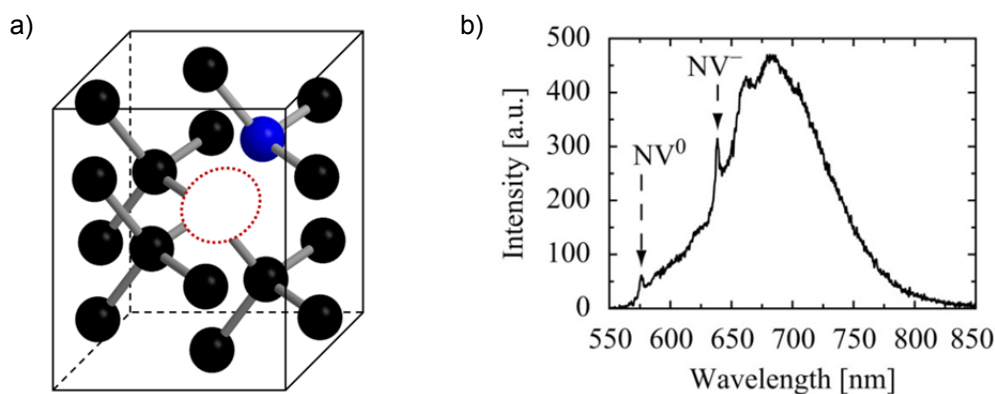


Abb. 4: a) Ausschnitt eines Diamantgitters mit NV-Defektzentrum bestehend aus einem substitutionellen Stickstoffatom (blau) und benachbarter Fehlstelle (rot gepunktete Linie). b) Fluoreszenzspektrum des NV-Defekts (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [33] entnommen, Copyright 2010 Elsevier).

Das NV-Zentrum weist bei Anregung mit grünem Licht eine charakteristische rote bis infrarote Fluoreszenz auf, die gegenüber organischen Fluoreszenzfarbstoffen den Vorteil hat, dass sie weder ausbleicht noch blinkt.^[34] Die ZPL (*zero phonon line*) des optischen Übergangs ohne Beteiligung der Diamantgitter-Phononen liegt bei 637 nm bzw. 575 nm,

wobei erstgenannte Linie aus dem negativ geladenen NV⁻-Zustand des Zentrums und letztgenannte aus dem neutralen NV⁰-Zustand resultiert (Abb. 4b).^[33]

NV-Zentren lassen sich erzeugen, indem Diamantproben z. B. mit hochenergetischen Elektronen, Protonen oder Ionen bestrahlt und anschließend auf Temperaturen oberhalb von 700 °C erhitzt werden.^[35,36] Durch die Bestrahlung werden dabei Fehlstellen im Diamantgitter erzeugt, die während der thermischen Behandlung zu den enthaltenen Stickstoffatomen wandern, um schließlich NV-Zentren zu bilden.

Die Oberfläche der Nanodiamantpartikel ist durch eine komplexe Struktur gekennzeichnet. Aufgrund ihrer geringen Größe besitzen die Partikel einen hohen Anteil an Oberflächenatomen, deren freie Bindungsstellen durch funktionelle Gruppen und die Ausbildung von π -Bindungen abgesättigt sein können.^[37] Die Art der funktionellen Gruppen ist durch die Methoden der Herstellung und Reinigung stark beeinflusst, in der Regel überwiegen aber sauerstoffhaltige Gruppen. Spektroskopische Untersuchungen (IR, XPS, NMR etc.) lassen auf eine uneinheitliche Belegung der Oberfläche mit u. a. Carboxyl-, Lacton-, Hydroxyl- und Ketogruppen schließen (Abb. 5).^[21,38] Auch der Terminierung durch Wasserstoffatome kann mitunter eine große Bedeutung zukommen.^[19]

Aufgrund ihrer vorwiegend hydrophilen Oberfläche weisen Nanodiamantpartikel meist einen gewissen Teil adsorbierten Wassers auf, der nur durch intensives Erhitzen im Vakuum weitestgehend zu entfernen ist.^[39]

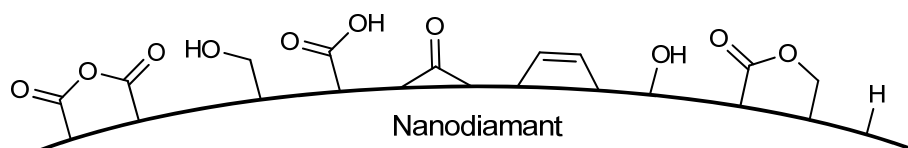


Abb. 5: Schematische Darstellung der Nanodiamantoberfläche. Aus Herstellung und Reinigungsprozess resultiert meist eine inhomogene Belegung mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen.

Wie alle Nanopartikel zeigt auch Nanodiamant eine starke Tendenz zur Agglomeration. Diese hat zur Folge, dass sich die bei der Herstellung erhaltenen Primärteilchen zu Agglomeraten zusammenlagern, die leicht Größen von einigen Hundert Nanometern annehmen können.^[40] Die Bildung der Agglomerate beruht dabei auf verschiedenen Phänomenen, zu denen Adsorption, also nichtkovalente Wechselwirkungen, aber auch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den Oberflächenfunktionalitäten verschiedener Partikel gehören.

Graphitisches Material trägt aufgrund starker Kohäsionskräfte ebenfalls zur Zusammenlagerung der Partikel bei.^[41]

Da die Agglomeration von Nanodiamantpartikeln in der Regel stark ausgeprägt ist, erweist sich eine Freisetzung der Primärteilchen oft als außerordentlich schwierig. Im Falle von Detonations-Nanodiamant gelingt sie effektiv nur durch Vermahlung in Rührwerkskugelmühlen^[41] oder durch das von Ozawa *et al.* entwickelte BASD-Verfahren (*bead-assisted sonic disintegration*), bei dem intensive Ultraschallbehandlung und der Einsatz von Mahlkörpern aus Zirkoniumdioxid kombiniert werden.^[42] Eine partielle Deagglomeration, also eine Verringerung der Agglomeratgröße, lässt sich z. B. durch einfache Ultraschallbehandlung erreichen, aber auch die chemische Modifizierung der Diamantoberfläche hat oft einen positiven Einfluss auf die Partikelgröße, wie in verschiedenen Arbeiten belegt werden konnte.^[43-45]

Nanodiamant verfügt im Vergleich mit anderen Nanomaterialien über eine gute Biokompatibilität und geringe Toxizität.^[46] Allerdings kann zu der Toxizität von Nanodiamantpartikeln keine generelle Aussage getroffen werden, da entsprechende Studien eine große Abhängigkeit von Reinheitsgrad, Herstellungsmethode, Partikelgröße, Oberflächenterminierung und weiteren Faktoren belegen. So beobachteten Marcon *et al.* für Carboxylgruppen tragende Diamantpartikel eine signifikante Toxizität bei *in vivo*-Tests mit Krallenfrosch (*Xenopus*)-Embryos, wohingegen hydroxylierte Partikel diese nicht zeigten und in Zelltests mit menschlichen embryonalen Nierenzellen für keine der untersuchten Diamantproben eine ausgeprägte Cytotoxizität festgestellt wurde.^[47] Die unterschiedliche Beobachtung der pulmonalen Toxizität bei Mäusen ist ein weiteres Beispiel für die uneinheitliche Bewertung von Nanodiamantpartikeln. Während Yuan *et al.* keinen derartigen Effekt registrierten,^[48] wurde von Zhu und Mitarbeitern eine akute Toxizität nach intratrachealer Verabreichung beobachtet.^[49]

Ein Weg zu einer anwendungsorientierten Modifikation der Nanodiamanteigenschaften eröffnet sich über die Reaktivität der Partikeloberfläche, denn diese erlaubt eine gezielte Funktionalisierung durch Anbindung der benötigten funktionellen Gruppen und Moleküle. Im folgenden Kapitel werden nun die hierfür genutzten Methoden und Strategien erläutert.

1.1.3 Funktionalisierung der Diamantoberfläche

Grundsätzlich muss bei der Nanodiamant-Funktionalisierung zwischen kovalenter und nicht-kovalenter Anbindung der gewünschten Strukturen unterschieden werden. Letztere erfolgt über die einfache Adsorption der Substanzen und macht sich die hohe spezifische Oberfläche von Nanodiamantpartikeln zu Nutze. Auf diese Weise lassen sich insbesondere größere Moleküle immobilisieren, die über mehrere Bindungsstellen mit der Partikeloberfläche wechselwirken können. Biomoleküle wie Proteine aber auch Wirkstoffe wurden bereits durch Adsorption immobilisiert, wobei sich eine polare Oberflächenterminierung der Partikel als vorteilhaft erwiesen hat.^[50,51] Die unspezifische und vergleichsweise instabile Art der Anbindung ist jedoch für viele Anwendungen ungeeignet. In der Regel wird daher eine kovalente Verknüpfung mit der Partikeloberfläche angestrebt.

Die kovalente Funktionalisierung von Nanodiamantmaterialien lässt sich prinzipiell in drei Stufen unterteilen. Der erste Schritt besteht in der Regel aus einer Vorbehandlung, die durch die Einführung einer speziellen funktionellen Gruppe auf der Partikeloberfläche die Voraussetzungen für anschließende Funktionalisierungsreaktionen schafft. Hierdurch wird zudem eine gewisse Homogenisierung der Diamantoberfläche erreicht, die zuvor meist eine Vielzahl unterschiedlicher Gruppen trägt. Vorbehandlungen dieser Art können z. B. Oxidationen, Reduktionen, Halogenierungen, Hydrierungen oder auch eine thermische Behandlung im Vakuum sein (Abb. 6).

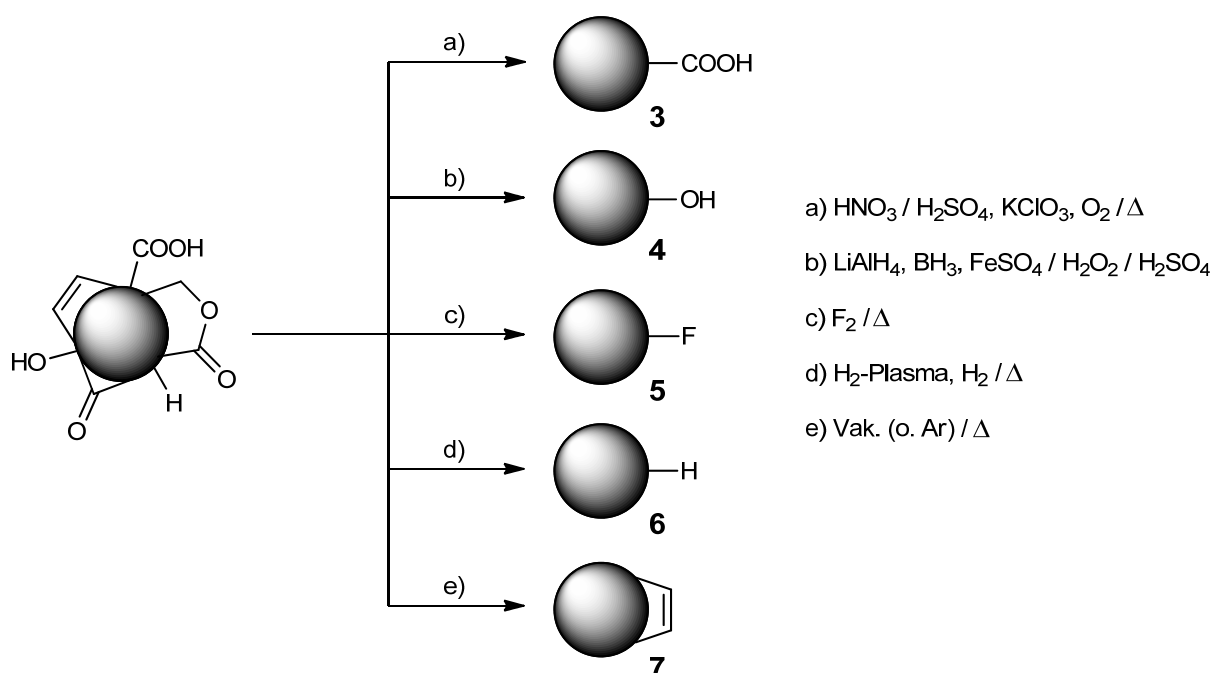


Abb. 6: Möglichkeiten zur gezielten Generierung von funktionellen Gruppen auf der Diamantoberfläche.

Die Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen können nasschemisch mit klassischen Reagenzien durchgeführt werden. So werden Carboxylgruppen meist durch die Reaktion mit oxidierenden Säuren auf der Diamantoberfläche generiert,^[52] während hydroxylierter Nanodiamant **4** durch Reduktion der Oberflächengruppen mit Hydridreagenzien wie Boran oder Lithiumaluminiumhydrid erhalten werden kann.^[53] Garcia und Mitarbeiter stellten zudem mit dem Fentons-Reagenz (Eisen(II)sulfat und Wasserstoffperoxid in schwefelsaurer Lösung) ein Mittel zur Erzeugung von Hydroxylgruppen über einen oxidativen Weg vor.^[54]

Halogenierungen werden in der Regel durch Erhitzen in den entsprechenden Gasen bzw. durch Plasmabehandlung erreicht und führen oft zu einer sehr homogen terminierten Oberfläche.^[55,56] Dies gilt ebenfalls für die Hydrierung der Diamantoberfläche. Beispielsweise konnten Girard *et al.* Diamantpulver aus verschiedenen Herstellungsmethoden durch die Behandlung mit Wasserstoff-Mikrowellenplasma nahezu vollständig oberflächenhydrieren.^[57]

Wie von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt, führt die thermische Behandlung von Nanodiamant im Vakuum oder unter Inertgas zu einer Desorption der funktionellen Gruppen der Diamantoberfläche. So beobachteten Butenko *et al.* bei Detonations-Nanodiamant eine Entfernung der sauerstoffhaltigen Gruppen bereits zwischen 600 und 800 °C.^[58] Im Verlauf der Rekonstruktion der Partikeloberfläche kommt es dann zu einer Ausbildung sp²-hybridisierter Bereiche.^[59] Eine genaue Kontrolle der Prozessbedingungen ist hierbei sehr wichtig, denn wird die thermische Behandlung zu lange bei zu hohen Temperaturen durchgeführt, bleibt die Transformation nicht auf die Partikeloberfläche beschränkt. Bereits einstündiges Erhitzen auf Temperaturen oberhalb von 1400 °C führt zu einer vollständigen Graphitisierung und der Bildung von Kohlenstoffnanoröhren.^[60]

Im Anschluss an die Vorbehandlung erfolgt die eigentliche Immobilisierung größerer Moleküle. Die zuvor etablierten Gruppen ermöglichen dabei die Anwendung einer Vielzahl von Reaktionen. So kann carboxylierter Diamant **3** in klassischen Veresterungsreaktionen umgesetzt werden;^[61] zusätzlich erlaubt er eine Immobilisierung durch Knüpfung von Amidbindungen.^[62] Hydroxylierter Nanodiamant **4** lässt sich für Kondensationsreaktionen mit Alkoxysilanen einsetzen^[63] (siehe auch Abb. 8) oder durch Reaktion mit Säurehalogeniden verestern.^[45]

Khabashesku und Mitarbeiter zeigten, dass die Fluorsubstituenten des Nanodiamanten **5** nucleophil durch Amine und Organolithiumverbindungen substituiert werden können.^[64] Der hydrierte Diamant **6** eignet sich hingegen insbesondere für radikalische Reaktionen. Hierfür

können aus Diazoniumsalzen generierte Arylradikale genutzt werden;^[65] Tsubota *et al.* beschrieben zudem die Modifizierung von Diamantpartikeln durch Benzoylperoxid.^[66] Bereiche sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs auf der Diamantoberfläche ähneln in ihrem Reaktionsverhalten Kohlenstoffnanoröhren bzw. Fullerenen und können dementsprechend für analoge Funktionalisierungsreaktionen eingesetzt werden, wie von Krüger und Mitarbeitern in verschiedenen Arbeiten demonstriert wurde.^[43,67,68] Cycloadditionen und Arylierungsreaktionen, die den Aufbau stabiler C–C-Bindungen erlauben, sind hierbei von besonderer Bedeutung (Abb. 7). Die für die Funktionalisierungen benötigten hochreaktiven Verbindungen werden meist *in situ* erzeugt.

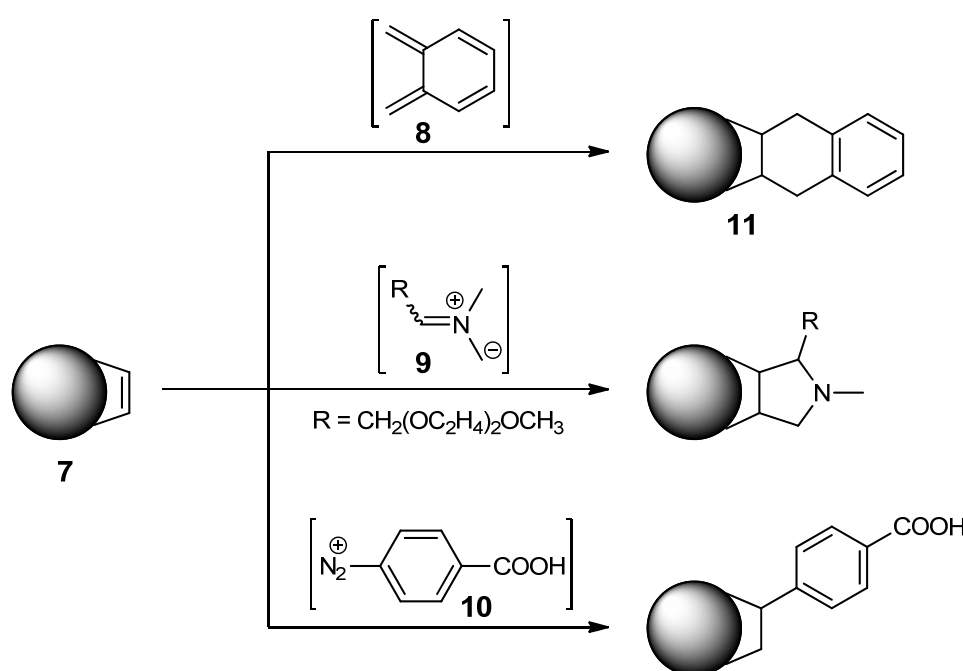


Abb. 7: Beispiele für die Funktionalisierung von thermisch behandeltem Nanodiamant **7** unter Knüpfung von C–C-Bindungen: Diels-Alder-Reaktion mit *o*-Chinodimethan (**8**),^[67] Prato-Reaktion mit dem Azomethinylid **9**^[68] und Arylierung mit dem Diazoniumsalz **10**.^[43]

Oft handelt es sich bei den immobilisierten Molekülen um Linkerverbindungen, die einerseits mit der Diamantoberfläche reagieren können und andererseits funktionelle Gruppen für weitere Funktionalisierungsreaktionen bereitstellen. Die Verwendung von Linkermolekülen ist insbesondere dann notwendig, wenn die Reaktion mit der Diamantoberfläche nur unter harschen Bedingungen abläuft (hohe Temperaturen, radikalische Reaktionen etc.), die für die direkte Immobilisierung empfindlicher Substanzen nicht geeignet sind. Zudem erlauben Linkermoleküle die Herstellung höchst variabler Plattformen für weiterführende Reaktionen, da sich durch die Linker auch funktionelle Gruppen einführen lassen, die sonst auf der

Nanodiamantoberfläche nicht direkt zugänglich sind. Beispielsweise gestaltet sich die direkte Einführung von primären Aminogruppen auf der Partikeloberfläche sehr schwierig; eine effiziente Alternative ist die Immobilisierung eines Amin-terminierten Alkoxysilans (Abb. 8).^[53] Starre bzw. längere Linkersysteme schaffen darüber hinaus einen Abstand zur Diamantoberfläche, der eine Anbindung sterisch anspruchsvoller Moleküle erleichtern und eine ungewollte Interaktion mit der Partikeloberfläche verhindern kann.^[69]

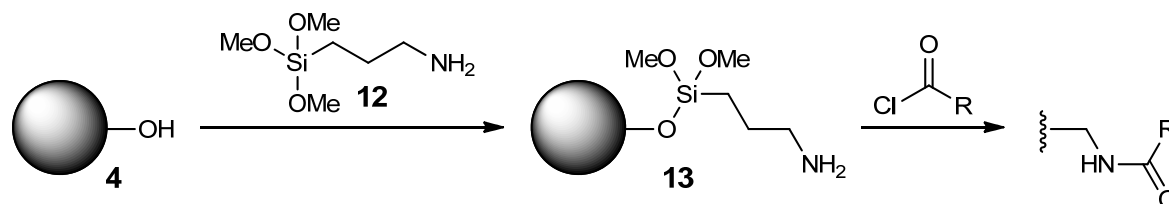


Abb. 8: Durch Immobilisierung des Linkers **12** auf hydroxyliertem Nanodiamant **4** werden primäre Aminogruppen auf der Partikeloberfläche eingeführt, die z. B. für den Aufbau von Amidbindungen genutzt werden können.^[53]

Die dritte Stufe der Diamantfunktionalisierung wird somit an den zuvor immobilisierten Molekülen durchgeführt und besteht aus deren weitergehender Modifizierung und der zielgerichteten Anbindung funktionaler Substanzen. Beispielsweise können an aryliertem Nanodiamant **11** elektrophile Aromatensubstitutionen durchgeführt werden^[67] und Amin-terminierte Diamantpartikel wie **13** können über die Bildung von Amiden oder Iminen für Peptidsynthesen oder die Immobilisierung von Biomolekülen eingesetzt werden (s. Kapitel 1.1.4). Auch klassische Kreuzkupplungen wurden bereits an Nanodiamant ausgeführt; Loh und Mitarbeiter stellten Brombenzol- bzw. Arylboronsäure-funktionalisierte Diamantpartikel her und konnten diese über Suzuki-Kupplungen weitergehend modifizieren.^[65]

Die vielfältigen Möglichkeiten zur zielgerichteten Funktionalisierung verleihen Nanodiamant eine außerordentliche Variabilität. Dies zeigt sich auch in den vielseitigen Anwendungen, die sich für nanoskalige Diamantmaterialien ergeben.

1.1.4 Das Potential von Nanodiamant: mögliche Anwendungen

Ausgehend von den einzigartigen Eigenschaften, über die Nanodiamantpartikel verfügen, finden sich Anwendungsmöglichkeiten in zahlreichen Gebieten, von denen an dieser Stelle nur eine Auswahl vorgestellt werden kann.

Die typischen mechanischen Diamanteigenschaften wie außergewöhnliche Härte und hohe Abriebfestigkeit legen eine Verwendung in Polierpasten, Beschichtungen und Kompositmaterialien nahe. Ein biokompatibles Nanokomposit, das z. B. in Knochenimplantaten einsetzbar ist, wurde von Zhao *et al.* durch die Einbringung von Nanodiamant in ein Polylactid hergestellt.^[70] Die mechanischen Eigenschaften und die thermische Stabilität des so erhaltenen Materials wurden durch die Diamantpartikel deutlich verbessert.

Die Möglichkeit, Monomere oder Initiatoren für Polymerisationsreaktionen anbinden zu können, ist für materialwissenschaftliche Anwendungen von großer Bedeutung, da sich so eine kovalente und homogene Einbindung in die Polymere erreichen lässt. Dahoumane *et al.* zeigten beispielsweise, dass Diamantpartikel nach der Funktionalisierung mit Initiator-molekülen kontrollierbar durch ATRP (*atom transfer radical polymerization*) mit Polymersträngen variabler Länge zu belegen sind.^[71]

Als hochvariable Trägersubstanz kann Nanodiamant einer Vielzahl von Zwecken dienen. So konnten bereits Peptidsynthesen auf der Oberfläche von Nanodiamantpartikeln durchgeführt werden^[53] und es wurden funktionale Biokonjugate durch die Anbindung von Biomolekülen wie *N,O*-Carboxymethylchitosan und Biotin hergestellt (Abb. 9).^[72,73] Auch Enzyme lassen sich kovalent mit Nanodiamantpartikeln verknüpfen; Liese und Mitarbeiter konnten die Immobilisierung der Alkoholdehydrogenase ADH-‘A‘ auf Amin-funktionalisiertem Nanodiamant im Vergleich zu anderen Trägermaterialien mit der höchsten Effizienz ($\geq 99.9\%$) durchführen.^[74] Das so erhaltene System konnte anschließend für die asymmetrische Reduktion von Ketonen eingesetzt werden.

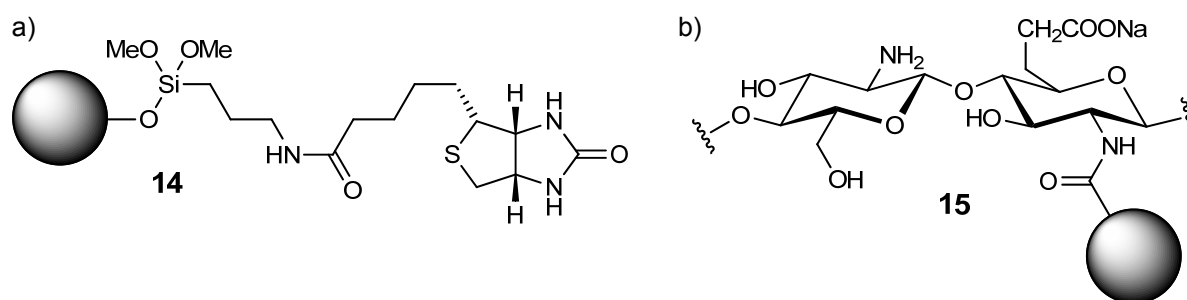


Abb. 9: Beispiele für immobilisierte Biomoleküle. a) Das Nanodiamant-Biotin-Konjugat **14** zeigt eine hohe Affinität zu Streptavidin.^[73] b) Der Carboxymethylchitosan-modifizierte Diamant **15** lässt sich potentiell für die pH-gesteuerte Freisetzung von Wirkstoffen nutzen.^[72]

Die Funktionalisierung mit Organokatalysatoren ermöglicht die Herstellung heterogener Katalysatorsysteme, wie von Zheng *et al.* an dem Beispiel eines L-Prolin-funktionalisierten Nanodiamanten demonstriert wurde.^[75] Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Effizienz des vorgestellten Systems insbesondere in Bezug auf die Ausbeuten (< 10 %) noch vergleichsweise gering ausfiel. Nanodiamant als Träger besitzt jedoch neben den diversen Anbindungsmöglichkeiten den Vorteil einer geringen Partikelgröße und einer großen Toleranz gegenüber sämtlichen Reaktionsbedingungen. Die Abtrennbarkeit durch Zentrifugation ermöglicht zudem ein einfaches Katalysatorrecycling.

Durch die Immobilisierung von pharmazeutisch aktiven Substanzen kann Nanodiamant für den gezielten Wirkstofftransport (*drug delivery*) eingesetzt werden, wobei die Partikel mit weiteren Verbindungen versehen werden können, die die Wirksamkeit des Systems noch zusätzlich erhöhen. Ye und Mitarbeiter funktionalisierten Diamantpartikel mit dem Cytostatikum Doxorubicin und einem Peptid, das den Transport durch die Zellmembran erleichtert.^[76] Im Vergleich mit dem freiem Wirkstoff oder Diamantpartikeln, die nur Doxorubicin trugen, ließ sich so eine erhöhte Cytotoxizität bei Gliomzellen erreichen.

Für die Anwendung als Wirkstoffträger und Biolabel sind speziell Diamantpartikel mit NV-Zentren außerordentlich interessant, da sie aufgrund ihrer roten Fluoreszenz in Zellen oder auch ganzen Organismen leicht *in vivo* beobachtet werden können (Abb. 10).^[77]

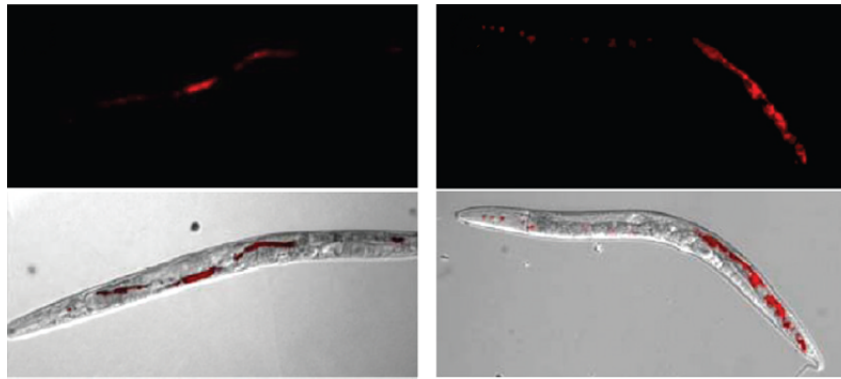


Abb. 10: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von *C. elegans* -Würmern nach der Verabreichung von Nanodiamantpartikeln mit NV-Zentren. Die obere Bildreihe zeigt die rote Fluoreszenz der Partikel, die untere Reihe die Überlagerung mit dem entsprechenden Kontrastbild. (Mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [77] entnommen, Copyright 2010 *American Chemical Society*.)

Die NV-Defektzentren sind ebenfalls für Anwendungen physikalischer Natur von großem Interesse. Als stabiler Einzelphotonenemitter kommt der NV-Defekt beispielsweise für die Herstellung von Quantenbits in Betracht.^[78] Durch Kopplung mit metallischen Nanostrukturen lässt sich das NV-Zentrum zudem für den Aufbau plasmonischer Systeme einsetzen, die wiederum für zahlreiche Anwendungen z. B. im Bereich der optischen Sensorik oder der Verarbeitung von Quanteninformationen relevant sind. Huck *et al.* gelang die Anregung einzelner Oberflächenplasmonen entlang eines Silbrenanodrahtes, indem ein einzelnes NV-Zentrum in einem Diamantpartikel mit Hilfe einer AFM-Spitze in unmittelbarer Nähe des Drahtes positioniert und angeregt wurde.^[79]

Der Einfluss eines externen Magnetfelds auf die elektronischen und optischen Eigenschaften des NV-Zentrums lässt sich u. a. für den Einsatz in Magnetometern nutzen, wie von Wrachtrup und Mitarbeitern demonstriert wurde.^[80] Die auf Nanodiamantpartikeln basierenden Magnetometer verfügen über eine hohe Sensitivität und können räumliche Auflösungen im Nanometerbereich erzielen.^[81]

Für eine erfolgreiche Anwendung von Nanodiamantmaterialien sind effiziente Funktionalisierungsreaktionen unabdingbar. Im zweiten Teil dieser Einleitung wird nun ein hierfür überaus geeigneter Ansatz vorgestellt.

1.2 „Click“-Chemie

Im Jahr 2001 veröffentlichten Kolb, Finn und Sharpless einen Artikel, der in der wissenschaftlichen Welt großes Interesse geweckt und bis heute eine Vielzahl von Arbeiten und Publikationen inspiriert hat. Dieser Artikel beschreibt eine Synthesestrategie, die von den Autoren mit der Bezeichnung „Click-Chemie“ versehen wurde.^[82] Die Wahl dieses Namens entspringt dem grundlegenden Gedanken des beschriebenen Ansatzes: eine kleine Auswahl einfacher, aber gleichzeitig hocheffizienter und variabler Reaktionen zur Grundlage auch komplexer Synthesechemie zu machen. Dabei dient die Natur als Vorbild, denn sie erschafft eine eindrucksvolle biomolekulare Vielfalt auf der Basis einer vergleichsweise begrenzten Zahl von Reaktionstypen und molekularen Bausteinen.

In den folgenden Unterkapiteln soll das Konzept der Click-Chemie sowie seine Entwicklung und Anwendung im Einzelnen beleuchtet werden, beginnend mit der Fragestellung, wodurch eine Reaktion zu einer Click-Reaktion wird.

1.2.1 Reaktionen der Click-Chemie

Nach Kolb *et al.* demonstriert die Natur den effektivsten Zugang zu neuartigen Verbindungen mit spezifischen Eigenschaften in der Art, wie sie Makromoleküle (Polypeptide, Polysaccharide, Polynucleotide) aus kleineren Einheiten aufbaut.^[82] Es fällt auf, dass die dabei genutzten Reaktionen hocheffizient unter Knüpfung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen ablaufen.

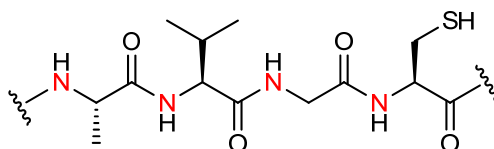


Abb. 11: Ausschnitt eines Polypeptids als Beispiel für ein Biopolymer, das durch Knüpfung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen aufgebaut wird (relevante Heteroatome rot markiert).

Die hohe Syntheseeffizienz der Natur bei dem Aufbau komplexer Systeme ist im Labor jedoch nur schwer zu erreichen, schon allein weil in der Regel nicht die gleichen leistungsfähigen Katalysatoren (Enzyme) zur Verfügung stehen. Die Reaktionen, derer sich die

Synthesestrategie der Click-Chemie bedient, müssen deshalb äußerst strenge Kriterien erfüllen und sollten sich durch folgende festgelegte Eigenschaften auszeichnen:^[82]

- Modularität, also die Eignung, auch komplexe Systeme einem Baukasten gleich aufzubauen
- breite Anwendbarkeit auf verschiedenste Substrate
- sehr hohe Ausbeuten
- einfache Reaktionsbedingungen (Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Wasser)
- keine Bildung störender Nebenprodukte
- einfache Produktisolierung und Aufreinigung ohne chromatographische Methoden
- leicht erhältliche bzw. zugängliche Edukte und Reagenzien
- Stereospezifität (Enantioselektivität hingegen ist nicht zwingend notwendig.)

Trotz dieser hohen Anforderungen gibt es eine Reihe von Reaktionen, die die gestellten Bedingungen erfüllen können, wobei anzumerken ist, dass es je nach konkreter Umsetzung zu einer gewissen Abweichung von den geforderten Eigenschaften kommen kann. Die für die Click-Chemie vorgeschlagenen Reaktionen gehören insbesondere folgenden Typen an:^[82]

- nucleophile Ringöffnungen (insbesondere von gespannten Heterocyclen wie Epoxiden und Aziridinen)
- nichtaldolartige Carbonylreaktionen (Bildung von Amidin, (Thio-) Harnstoffen, Hydrazonen, aromatischen Heterocyclen etc.)
- oxidative Additionen an C-C-Mehrfachbindungen (z. B. Epoxidierungen und Dihydroxylierungen)
- Cycloadditionen (insbesondere 1,3-dipolare Cycloadditionen)

Diesen Reaktionen ist gemein, dass sie in der Regel über eine große thermodynamische Triebkraft verfügen, in der ihre potentiell hohe Effizienz begründet liegt. Zudem steht, wie von der Natur demonstriert, die Knüpfung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen klar im Vordergrund.

Abbildung 12 zeigt die Kombination zweier Reaktionen, die in einer Click-Chemie-Sequenz aufeinanderfolgen.

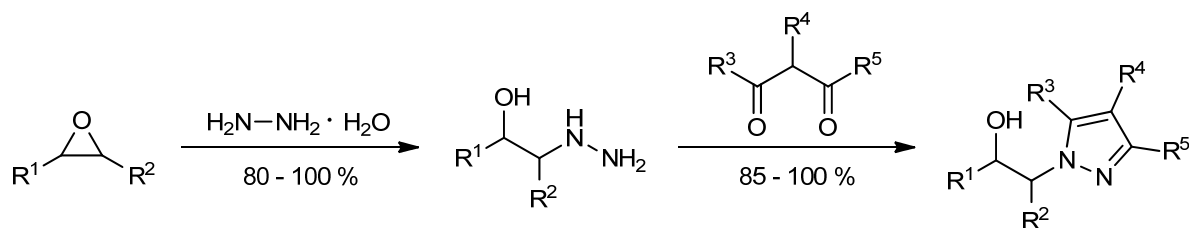


Abb. 12: Beispiel einer Click-Chemie-Sequenz mit nucleophiler Ringöffnung und anschließender Heterocyclen-Bildung.^[82]

Auch wenn es diverse Reaktionen gibt, die prinzipiell für die Click-Chemie geeignet sind, soll das nachfolgende Kapitel zeigen, wie eine bestimmte Reaktion in den letzten Jahren zum Inbegriff dieser Synthesestrategie geworden ist.

1.2.2 Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen

Unter den von Sharpless und Mitarbeitern für die Click-Chemie empfohlenen Reaktionen vermochte eine die angelegten strengen Kriterien aufgrund ihrer hohen Effizienz und Variabilität besonders gut zu erfüllen: die 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden und Alkinen nach Huisgen.^[83]

Schon damals von den Autoren als „Crème de la crème“ der Click-Reaktionen bezeichnet, wurde die wahre Leistungsfähigkeit dieser Reaktion jedoch erst nach Einführung der Kupfer(I)-katalysierten Variante deutlich.^[84,85] Diese Variation führt nicht nur zu einer drastischen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und der damit verbundenen Möglichkeit, die Umsetzung bei Raumtemperatur auszuführen, sondern liefert darüber hinaus ausschließlich 1,4-substituierte Triazole. Bei der unkatalysierten, bei höheren Temperaturen ausgeführten Variante werden zumeist Gemische der 1,4- und 1,5-Regioisomere erhalten.^[86] Die selektive Synthese von 1,5-substituierten Triazolen ist hingegen durch die Verwendung von Rutheniumkatalysatoren möglich.^[87,88] Diese Variante liefert zwar den Vorteil, dass wie bei der thermisch aktivierten Variante auch interne Alkine zur Reaktion gebracht werden können, in Bezug auf die Variabilität der Edukte und Katalysatoren sowie die Einfachheit der Reaktionsführung bleibt sie jedoch hinter der Kupfer(I)-Katalyse zurück.

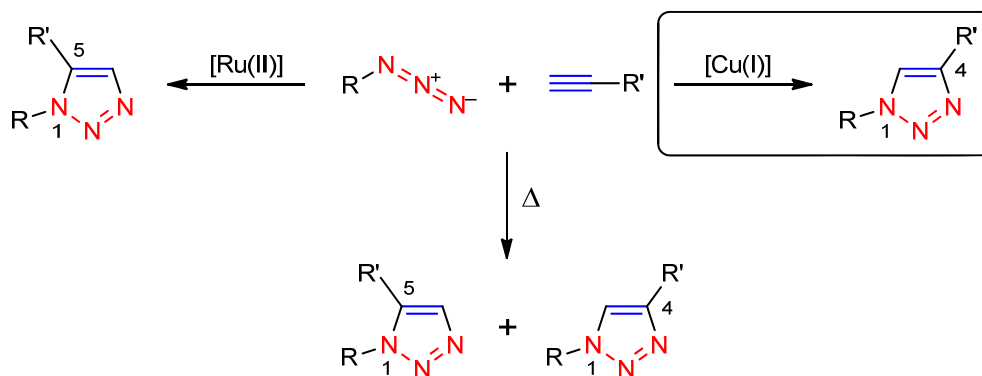


Abb. 13: Cycloaddition von Aziden und terminalen Alkinen und der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Regiochemie.

Die Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen ist inzwischen zum Synonym für die Click-Chemie geworden, denn in der Regel ist bei Verwendung des Begriffs „Click-Chemie“ eben diese Reaktion gemeint. Und es verwundert aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften nicht, dass sie Gegenstand einer immensen Zahl von Publikationen ist. Doch was genau sind die Vorteile und Charakteristika dieser speziellen Cycloaddition?

Dies sind zum einen natürlich die guten bis sehr guten Ausbeuten, die häufig bei über 90 % liegen.^[89] Die Reaktionsdauern betragen zudem selbst bei Raumtemperatur oft nur wenige Stunden. Gleichzeitig ist die Reaktion unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser (insbesondere wenn die Kupfer(I)-Spezies *in situ* durch Reduktion von Kupfer(II)-Salzen generiert wird) und kann sogar in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt werden.^[85] Die breite Anwendbarkeit resultiert aus der hohen Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen, der großen Auswahl an verwendbaren Lösungsmitteln und Kupferkatalysatoren und der Unkompliziertheit, mit der Azid- und Alkingruppen eingeführt werden können.^[90] Letztendlich ist diese Click-Reaktion auch ein Beispiel für perfekte Atomökonomie, denn sämtliche Atome der Edukte finden sich in dem Produkt wieder und es werden somit keine potentiell störenden Nebenprodukte gebildet.

Dennoch müssen auch bei der Kupfer(I)-katalysierten Reaktion von Aziden und Alkinen einzelne Punkte kritisch betrachtet werden. Hierzu gehört die Gefährlichkeit vieler Azidverbindungen, die als toxisch und, insbesondere im Falle niedermolekularer Azide, als explosiv gelten.^[91] Direkte *in vivo*-Anwendungen der Reaktion werden zudem durch die potentielle Toxizität von Kupferionen erschwert.^[92] Weiterhin muss angemerkt werden, dass der Erfolg der Cycloaddition in bestimmten Fällen merklich von den gewählten Bedingungen und der Art des Kupferkatalysators abhängen kann.^[90]

Der mechanistische Verlauf der Kupfer(I)-katalysierten Cycloaddition ist bislang nicht in allen Einzelheiten geklärt; insbesondere die genauen Strukturen der Intermediate geben noch Anlass zur Diskussion.^[90,93-95] Es gilt jedoch als gesichert, dass die Reaktion im Gegensatz zur unkatalysierten Variante nicht konzertiert abläuft und es sich somit um keine pericyclische Reaktion handelt.^[94] Zudem stimmen die postulierten Mechanismen in ihrem grundlegenden Ablauf weitgehend überein. Abbildung 14 zeigt vorgeschlagene Strukturen wichtiger Zwischenstufen des Katalysezyklus, der im Anschluss kurz erläutert wird.

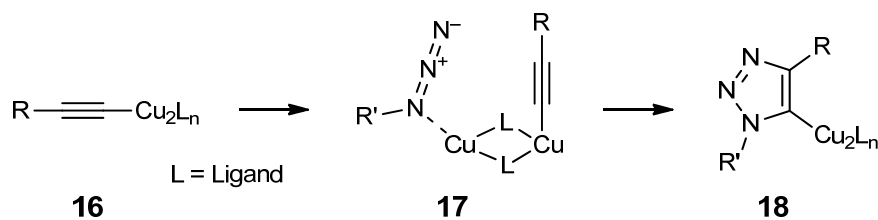


Abb. 14: Zentrale Organokupferspezies des Kupfer(I)-Katalysezyklus.^[94]

Durch Koordination des Kupferkatalysators an die Dreifachbindung wird deren Acidität stark erhöht und nach Deprotonierung bilden sich Acetylide in der Form von **16**. Da diese nur von terminalen Alkinen gebildet werden können, reagieren interne Alkine unter den normalen Bedingungen der Kupfer(I)-Katalyse nicht. Das eingesetzte Azid kann nun an ein weiteres Kupferzentrum koordinieren und aus der aktivierten Spezies **17** wird in einer zweistufigen Addition das Triazol-Kupfer-Derivat **18** gebildet. Aus diesem wird durch Protonierung schließlich das freie Triazol erhalten und der Kupferkatalysator zurückgewonnen.

Wie bereits angedeutet, führten und führen die äußerst attraktiven Eigenschaften der Click-Chemie zu ihrer breiten Anwendung in einer Vielzahl von Gebieten und Disziplinen. Dies ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

1.2.3 Anwendungen der Click-Chemie: Ausgewählte Beispiele

Die immense Zahl von interessanten Arbeiten, die sich des Konzepts der Click-Chemie bedienen, gestattet an dieser Stelle nur einen kleinen Einblick in die möglichen Anwendungen. Für eine breitere Aufstellung von Anwendungsbeispielen sei an die zahlreichen Übersichtsartikel verwiesen.^[89,90,96-99]

Neben der Möglichkeit der gezielten Triazolsynthese bietet die Click-Chemie einen effizienten Weg, um Substanzen schnell und unter milden Bedingungen zu modifizieren. Für Biokonjugationen verschiedenster Art ist sie deshalb ein gern genutztes Mittel.^[98] Oft werden Eigenschaften von Biomolekülen und Wirkstoffen mit Hilfe der Click-Chemie gezielt beeinflusst, indem funktionelle Einheiten angebunden werden, die z. B. als Fluoreszenzlabel wirken, die Aufnahme in Zellen erleichtern oder zur Verbesserung der Löslichkeit führen (Abb. 15a).^[100,101]

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeit, Click-Chemie an fester Phase durchzuführen. Meldal und Mitarbeiter zeigten bereits 2001, dass sich die Kupfer(I)-katalysierte Triazolsynthese für den zielgerichteten Aufbau bzw. die Modifikation von Peptiden an Polymerharzen nutzen lässt (Abb. 15b).^[102] Der Triazolring gilt dabei als ein der Peptidbindung recht ähnliches Strukturelement, ohne jedoch anfällig für hydrolytische Spaltung zu sein.^[96]

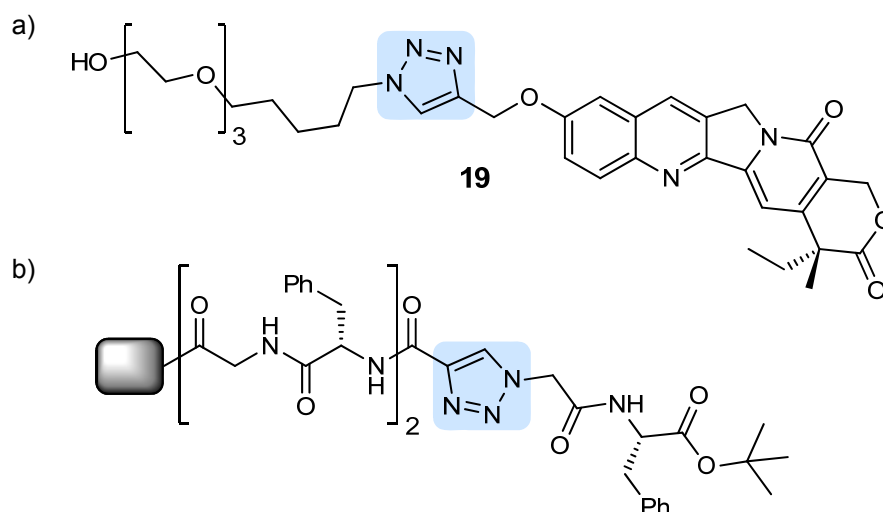


Abb. 15: a) Das Triethylenglycol-modifizierte Camptothecin-Derivat **19** (ein Cytostatikum) zeigt eine stark verbesserte Löslichkeit.^[100] b) Ein mittels Click-Chemie an fester Phase (Polymerharz) modifiziertes Peptid.^[84,102]

Ein weiteres Gebiet, in dem die Click-Chemie verstärkt zur Anwendung kommt, sind die Materialwissenschaften. Neuartige Makromoleküle können hergestellt werden, indem die Cycloaddition selbst als Polymerisationsreaktion genutzt wird und zur Verknüpfung der Monomere dient.^[103] Je nach Struktur und Kombination der Monomere werden so lineare oder verzweigte Polymere erhalten. Auch dendritische Strukturen sind auf diesem Weg zugänglich.^[104]

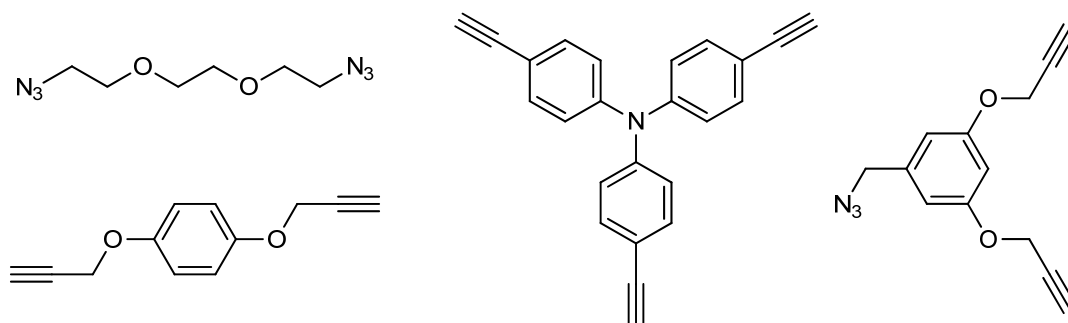


Abb. 16: Beispiele für Click-Monomere.^[103]

Ein anderer, der Biokonjugation verwandter Ansatz ist die gezielte Beeinflussung der Eigenschaften bereits bestehender Polymere. Wie Biopolymere können auch synthetische Makromoleküle, die über Azid- oder Alkylgruppen verfügen, mit Hilfe der Click-Chemie modifiziert werden, wobei z. B. funktionelle Gruppen, weitere Monomere oder auch ganze Polymere angebunden werden.^[105] Laurent und Grayson gelang die Herstellung makrocyclischer Polymere, indem sie zunächst Polystyrolstränge herstellten, deren eines Kettenende eine Alkylgruppe trug, während das andere Azid-terminiert war.^[106] Durch anschließende Click-Reaktion unter hoher Verdünnung konnten die Enden zu Makrocyclen zusammengefügt werden.

Oberflächen und Nanopartikel sind ebenfalls mittels Click-Chemie sehr effizient funktionalisierbar. So wurden beispielsweise durch die Anbindung von hydrophoben Resten an Siliciumdioxidpartikel neue leistungsfähige stationäre Phasen für die Chromatographie hergestellt (Abb. 17a).^[107] Weitere funktionale Materialien wurden durch die Verknüpfung von Goldpartikeln mit DNA-Strängen^[108] oder die Immobilisierung von Organokatalysatoren auf Magnetit- und Cobaltpartikeln erhalten.^[109,110] Sun *et al.* konnten zeigen, dass die Dispergierbarkeit von Graphenoxid in verschiedenen organischen Lösungsmitteln durch die Click-Funktionalisierung mit Polystyrol signifikant verbessert werden kann (Abb. 17b).^[111]

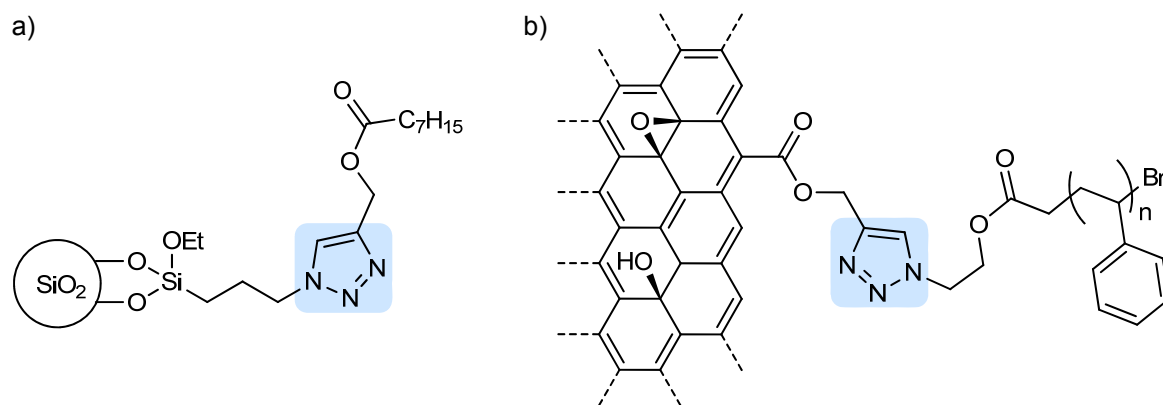


Abb. 17: a) Neuartige Umkehrphasen-Silicapartikel für HPLC-Anwendungen.^[107] b) Ausschnitt einer mit Polystyrol modifizierten Graphenoxidlage.^[111]

Diese nur kleine Auswahl an Beispielen für die Anwendung der Click-Chemie in der Nanotechnologie lässt bereits das große Potential dieser Kombination erahnen. Neue Trägermaterialien, die durch Click-Chemie funktionalisierbar sind und über herausragende Eigenschaften verfügen, sind deshalb von großem Interesse.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen als effiziente und variable Methode für die kovalente Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln zu etablieren.

Hierzu sollen verschiedene Nanodiamantmaterialien über geeignete Linker mit Alkin- bzw. Azidgruppen funktionalisiert werden, wobei eine stabile Anbindung und hohe Oberflächenbelegungen im Fokus stehen. Die so erhaltenen Partikel sollen auf ihre Verwendbarkeit in Click-Reaktionen untersucht werden, indem sie zunächst mit Azid- bzw. Alkin-terminierten Testmolekülen zur Reaktion gebracht werden, um anschließend auch die Möglichkeit zur Anbindung funktionaler und komplexer Substanzen zu demonstrieren. Zusätzlich sollen verschiedene Wege zur Erweiterung des Konzepts der Click-Chemie auf Nanodiamantpartikeln aufgezeigt werden.

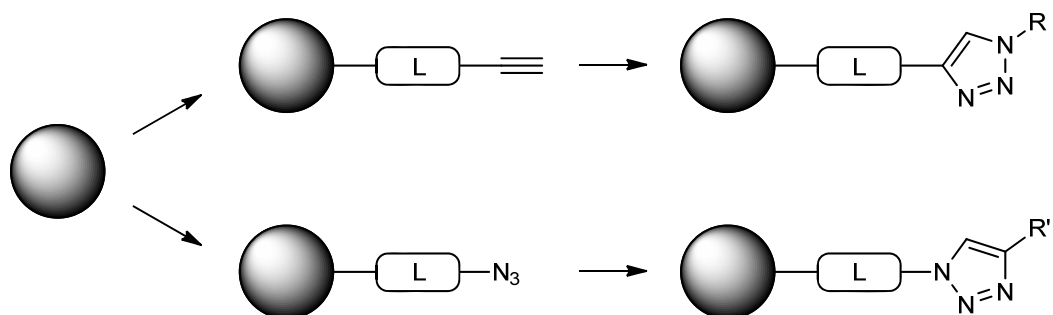


Abb. 18: Schematische Darstellung der Aufgabenstellung: Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln mit Alkin- bzw. Azid-terminierten Linkermolekülen (L) sowie weitergehende Funktionalisierung durch Click-Chemie.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Methode zur Funktionalisierung von Diamantpartikeln, die mittels Rührwerkskugelmahlung deagglomeriert wurden. Auf diese Weise sollen funktionalisierte, vollständig deagglomerierte Primärpartikel erhalten werden. Darüber hinaus soll demonstriert werden, dass dieser Weg für eine Funktionalisierung mittels Click-Chemie unter Erhalt der Partikelgröße geeignet ist.

3 Hauptteil

3.1 Wahl der Reaktion für die Linker-Immobilisierung

Eine direkte Einführung von Alkin- oder Azidgruppen auf der Diamantoberfläche gestaltet sich sehr schwierig. Für die Anbindung von Azidgruppen wäre zwar der Weg über nucleophile Substitutionen an halogenierten Partikeln denkbar, letztere sind aber nur vergleichsweise aufwendig zu erhaltenen.^[55,56] Ein Ansatz, der sich als deutlich vielversprechender, variabler und günstiger für die Immobilisierung sterisch anspruchsvoller Substanzen darstellt, ist die Verwendung von Azid- bzw. Alkin-terminierten Linkermolekülen. Somit stellte sich zunächst die Frage, durch welche Reaktion besagte Linker angebonden werden sollen.

Boukherroub und Mitarbeiter beschrieben einen Weg für die Funktionalisierung von Bor-dotierten Diamantfilmen mit einem Azid-Linker, der anschließend mit einem Alkin-modifizierten Ferrocen zur Reaktion gebracht werden konnte.^[112] Die Immobilisierung des Linkers erfolgte allerdings über eine Veresterung mit den Hydroxylgruppen des Diamantfilms – eine Anbindung, die sich insbesondere auf der Oberfläche von Diamantpartikeln als sehr hydrolyseempfindlich erwiesen hat.^[45] Da hier aber eine möglichst stabile Verknüpfung erreicht werden sollte, wurde für diese Arbeit eine Reaktion gewählt, die den Aufbau von C–C-Bindungen ermöglicht: die Arylierung von thermisch behandeltem Nanodiamant mit aromatischen Diazoniumsalzen (Abb. 19).

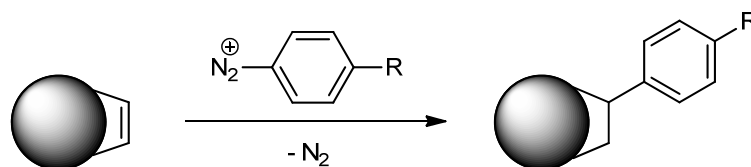


Abb. 19: Funktionalisierung von thermisch behandeltem Nanodiamant durch Reaktion mit Diazoniumsalzen.

Dieser Ansatz besitzt neben dem Vorteil der stabilen C–C-Verknüpfung eine hohe Variabilität in Bezug auf die Wahl des Restes R und erlaubt zudem eine einfache Reaktionsführung, da sich die benötigten Diazoniumsalze *in situ* erzeugen lassen. Die Reaktion mit *in situ* generierten Diazoniumsalzen ist eine oft genutzte Methode zur Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren^[113-115] und wurde auch schon in ersten Ansätzen erfolgreich für die Funktionalisierung von thermisch behandeltem Nanodiamant eingesetzt.^[43]

Die Arylierung von hydrierten Diamantmaterialien mit Diazoniumsalzen ist zwar ebenfalls möglich und wird insbesondere an Diamantfilmen häufig durchgeführt,^[116] für diese Arbeit wurde jedoch die thermische Behandlung im Vakuum als Vorbehandlungsmethode gewählt. Diese kann zur Erzeugung von sp^2 -hybridisierten Oberflächenbereichen genutzt werden und hat die Vorteile, dass sie einfach und sicher durchzuführen ist (es wird keine Plasma-behandlung oder Erhitzen in reaktiven Gasen benötigt), zur Herstellung größerer Mengen geeignet ist und kontrollierbar und effizient zu einer vergleichsweise homogenen Oberfläche führt.^[117] Bei entsprechender Wahl der Bedingungen (insbesondere der Prozesstemperatur und -dauer) werden so graphenartige Bereiche auf der Diamantoberfläche erzeugt, ohne den Diamantkern zu beeinflussen.

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Diazoniumsalzen bzw. deren hochreaktiven Zersetzungsprodukten und sp^2 -hybridisierten Oberflächen von Nanomaterialien ist nur schwer aufzuklären; für die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren werden jedoch insbesondere radikalische Mechanismen diskutiert.^[118,119]

Abbildung 20 zeigt die Herstellung von aromatischen Diazoniumsalzen und deren ionischen bzw. radikalischen Zerfall unter Stickstoffabspaltung. Für die *in situ*-Generierung werden oft organische Nitrite eingesetzt, die mit Anilinderivaten **20** zu Diazoethern in der Form von **21** reagieren. Diese können bereits durch homolytischen Zerfall Arylradikale **22** generieren oder in einer heterolytischen Spaltung Diazoniumsalze **23** bilden.^[120] Die Zersetzung der Diazoniumsalze erfolgt meist thermisch, kann jedoch auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder intensive Ultraschallbehandlung induziert werden.^[121] Als Zerfallsprodukte werden Arylkationen **24** und Arylradikale **22** erhalten. Der radikalische Zerfall kann dabei durch eine Redoxreaktion mit dem Gegenion oder z. B. durch Spuren von Metallionen initiiert werden.^[121,122]

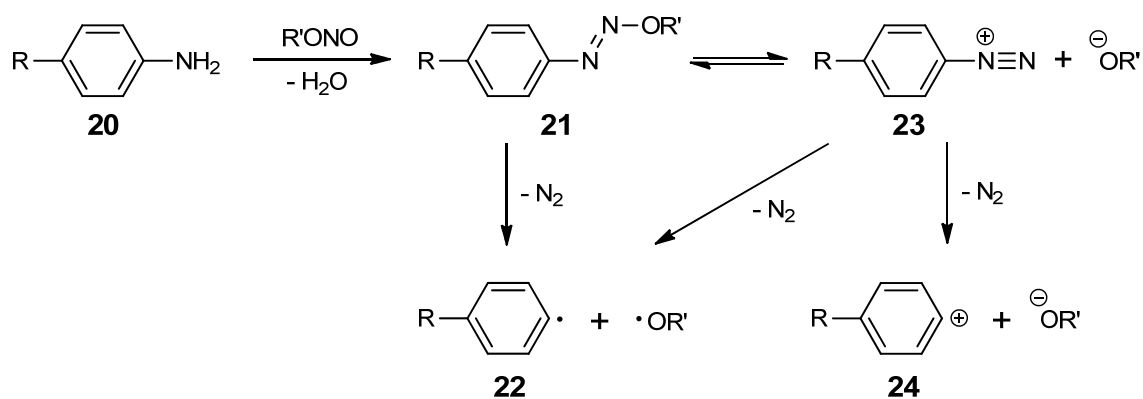


Abb. 20: Generierung von Diazoniumsalzen **23** über Diazoether **21** und die radikalischen bzw. ionischen Zerfallsprodukte **22** bzw. **24**.

Sowohl die Arylkationen also auch die Arylradikale sind in der Lage, mit den graphenartigen Bereichen von thermisch behandeltem Nanodiamant zu reagieren. Unter der Annahme, dass auch im Falle der Diamantfunktionalisierung die radikalische Funktionalisierung vorherrschend ist, könnte diese wie in Abbildung 21 gezeigt ablaufen.

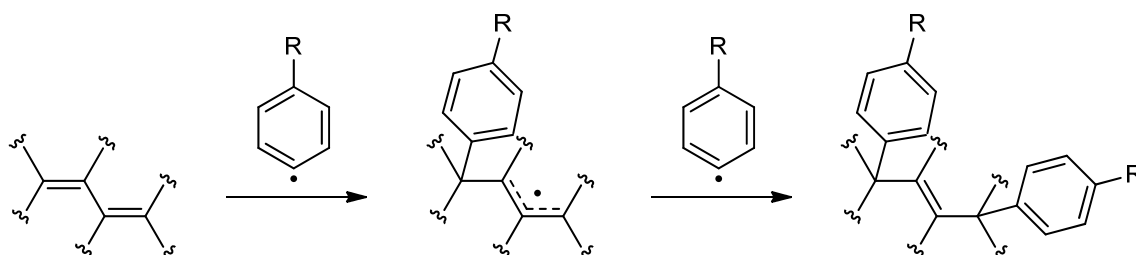


Abb. 21: Möglicher Verlauf der Reaktion von Arylradikalen mit sp^2 -hybridisierten Bereichen auf der Diamantoberfläche (in Analogie zur Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren).^[118,119]

Die Anbindung eines Arylradikals erzeugt ein Radikalzentrum auf der Diamantoberfläche, das über konjugierte Doppelbindungen delokalisiert werden kann. Die Absättigung mit einem weiteren Arylradikal führt schließlich zu der Ausbildung einer neuen Doppelbindung. Eine Anbindung der Arylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen ist auch denkbar, spielt aber aus sterischen Gründen wohl eher eine untergeordnete Rolle.

Die auf der Diamantoberfläche gebildeten Radikalzentren können natürlich auch durch H-Abstraktion oder durch andere Radikale als die Arylspezies abgesättigt werden. Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren sprechen jedoch dafür, dass nur Arylgruppen durch die Funktionalisierung mit Diazoniumsalzen eingeführt werden^[118] – eine Beobachtung, die zudem gegen einen ionischen Mechanismus spricht, da die Reaktion mit einem Arylkation die Anbindung eines nachweisbaren Nucleophils nach sich ziehen würde.

In den folgenden Kapiteln soll nun dargestellt werden, wie verschiedene Alkin- und Azid-terminierte Nanodiamantpartikel durch Arylierung hergestellt und in anschließenden Click-Reaktionen weitergehend funktionalisiert wurden. Zunächst wird die Herstellung und Verwendung Alkin-basierter Nanodiamantsysteme beschrieben, um nachfolgend auf Azid-funktionalisierte Diamantpartikel und die Funktionalisierung von deagglomerierten Primärpartikeln einzugehen.

3.2 Alkin-terminierte Nanodiamantpartikel als Substrat für Click-Reaktionen

3.2.1 Herstellung Alkin-funktionalisierter Nanodiamantpartikel und Reaktion mit einem Test-Azid

Als Ausgangsmaterial für die Arylierungsreaktionen diente Nanodiamant, der durch zweistündiges Erhitzen auf 750 °C im Vakuum vorbehandelt worden war. Jarre *et al.* konnten zeigen, dass diese Bedingungen bereits zur Desorption eines Großteils der vorhandenen sauerstoffhaltigen Gruppen führen und ein Material ergeben, das sich erfolgreich für Diels-Alder-Reaktionen einsetzen lässt^[67,117] – eine Reaktion, die ebenfalls sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff auf der Oberfläche voraussetzt. In Untersuchungen mit Hilfe von Pulverdiffraktometrie und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie wurde zudem belegt, dass der Diamantkern unter den genannten Bedingungen unbeeinflusst bleibt und nur Teile der Partikeloberfläche transformiert werden.^[67,68]

Ein weiterer Vorteil der gewählten Temperatur ist, dass mögliche Wasserstoffterminierungen der Diamantoberfläche noch weitgehend erhalten bleiben.^[58] Wie bereits erwähnt, können diese radikalisch substituiert werden und führen in der Reaktion mit Arylradikalen ebenfalls zu der angestrebten C–C-Verknüpfung.^[65,116]

Für die Funktionalisierung der vorbehandelten Nanodiamantpartikel wurde nun ein Alkin-terminiertes Linkermolekül synthetisiert, das eine *in situ*-Generierung des entsprechenden Diazoniumsalzes ermöglicht. Die Darstellung des Linkers **27**, der von Adronov und Mitarbeitern bereits erfolgreich für die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt werden konnte,^[123] erfolgte in einer zweistufigen literaturbekannten Synthese (Abb. 22).^[124]

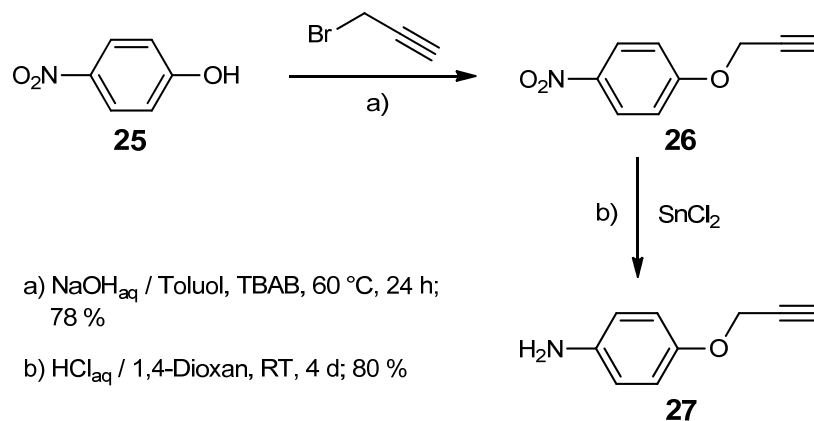


Abb. 22: Synthese des Alkin-Linkers **27** durch Umsetzung von 4-Nitrophenol (**25**) mit Propargylbromid und anschließende Reduktion der aromatischen Nitrogruppe.

Der erhaltene Linker **27** wurde anschließend für die Funktionalisierung von thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant **28** eingesetzt (Abb. 23). Hierbei wurde Isopentyl-nitrit (**29**) als Reagenz für die *in situ*-Generierung der reaktiven Spezies eingesetzt, da es sich in Arbeiten von Tour und Mitarbeitern zur Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Diazoniumsalzen als sehr effektiv erwiesen hat.^[113-115]

Im Folgenden wird aus Gründen der Vereinfachung auf die Abbildung der aus der Vorbehandlung resultierenden Gruppen verzichtet und es werden nur die durch Arylierung bzw. Weiterfunktionalisierung eingeführten Strukturen auf den Diamantpartikeln dargestellt.

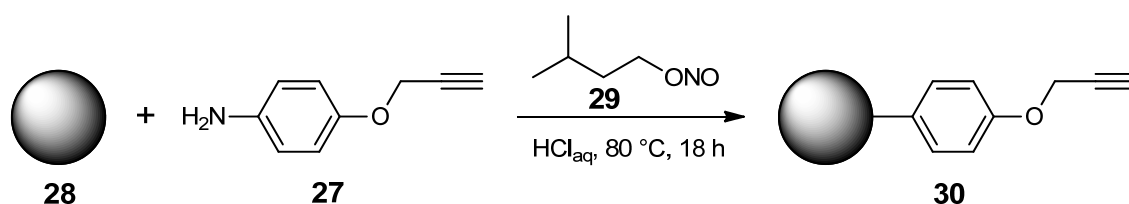


Abb. 23: Funktionalisierung von thermisch behandeltem DND **28** mit Alkyneinheiten.

Die IR-Spektroskopie ist mit Abstand die wichtigste Methode zur Charakterisierung von Nanodiamantproben und an dieser Stelle sollen einige generelle Hinweise zu den IR-Spektren von Nanodiamant gegeben werden. Aufgrund des geringen Anteils der eingeführten Oberflächengruppen am Gesamtmaterial fällt die Intensität der entsprechenden Banden in der Regel gering aus, wodurch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis abnimmt. Zudem zeigen die Spektren immer auch die Banden adsorbierten Wassers bei ca. 3400 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} , das sowohl aus dem Diamantmaterial als auch dem für die Presslinge verwendeten Kaliumbromid stammt. Um die Intensität dieser Banden zu reduzieren, wurden die auf KBr-Presslingen

präparierten Diamantproben meist in einer speziellen Zelle im Vakuum erhitzt, wodurch zumindest ein Teil des adsorbierten Wassers entfernt werden konnte.

Bei Messungen unter Verwendung einer ATR-Einheit entfällt zwar der aus dem Kaliumbromid stammende Wasseranteil, Banden oberhalb von ca. 2000 cm^{-1} werden aber generell mit einer etwas geringeren Intensität detektiert als bei Messung in Transmission. Dies führt dazu, dass intensitätsschwache Signale, wie die der Dreifachbindung, mitunter im Rauschen untergehen. Entsprechende Proben wurden daher in der Vakuumzelle gemessen.

Nach der Umsetzung zeigt das IR-Spektrum des Produktdiamanten **30** deutliche Belege für eine erfolgreiche Funktionalisierung mit den Alkinseinheiten (Abb. 24). Die Bande der terminalen Dreifachbindung wird bei 2121 cm^{-1} beobachtet und fällt typischerweise schwach aus.^[125] Die C–H-Valenzschwingung der Alkingruppe (3291 cm^{-1}) tritt hingegen deutlicher hervor. Es werden weiterhin aromatenartige Signale detektiert; die Banden bei 1604 cm^{-1} und 1508 cm^{-1} lassen sich den C=C-Schwingungen des Arylrings zuordnen. Die Bande bei 834 cm^{-1} könnte zudem aus der für einen 1,4-substituierten Aromaten typischen C–H-Deformationsschwingung resultieren, eine genaue Zuordnung im Fingerprintbereich ist jedoch schwierig.

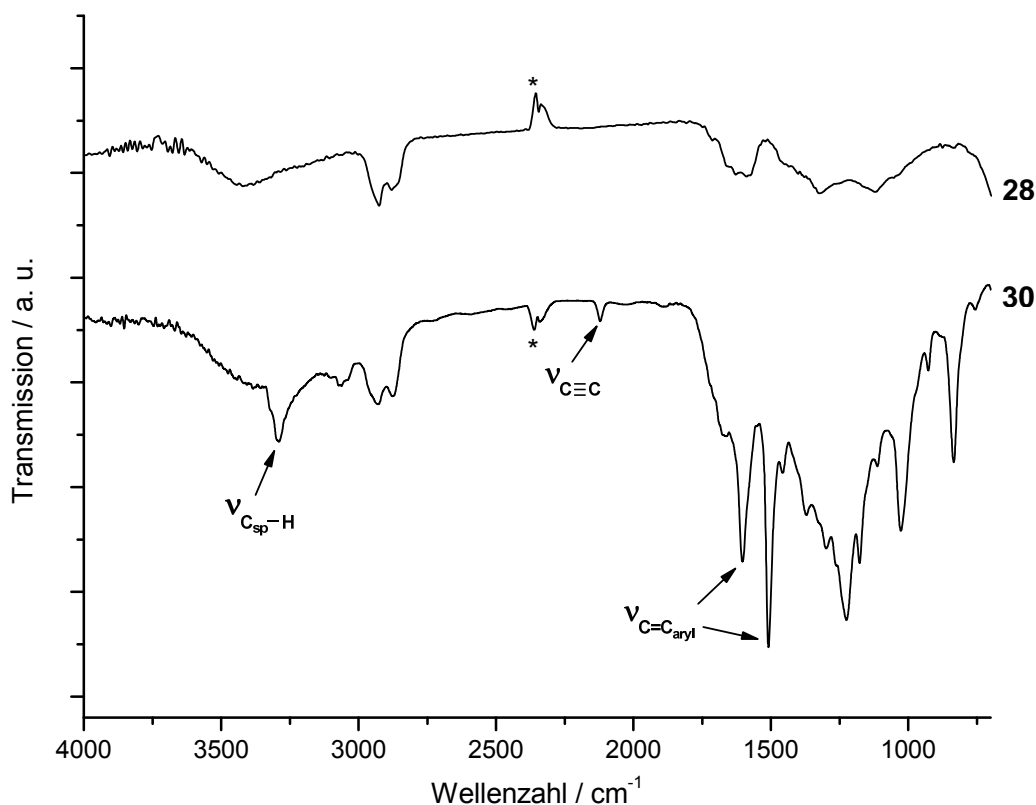


Abb. 24: IR-Spektren (Vakuumzelle) von thermisch behandeltem DND **28** und Alkin-funktionalisiertem DND **30**. Die markierten (*) Signalen resultieren aus dem CO_2 der Luft.

Die von Tour und Mitarbeitern für die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren beschriebenen Bedingungen sehen Wasser mit neutralem pH-Wert als Lösungsmittel vor.^[115] Wurde die Nanodiamant-Funktionalisierung mit dem Linker **27** jedoch in Wasser bei pH 7 durchgeführt, zeigte sich in der Elementaranalyse des Produktdiamanten ein deutlich erhöhter Stickstoffgehalt (von 2.35 auf 3.53 %), der sich auch durch intensivstes Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht verringern ließ. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist die Bildung von Azobenzolen, die in einer Azokupplung zwischen generiertem Diazoniumsalz **31** und noch nicht umgesetztem Anilin **27** erfolgen kann (Abb. 25).

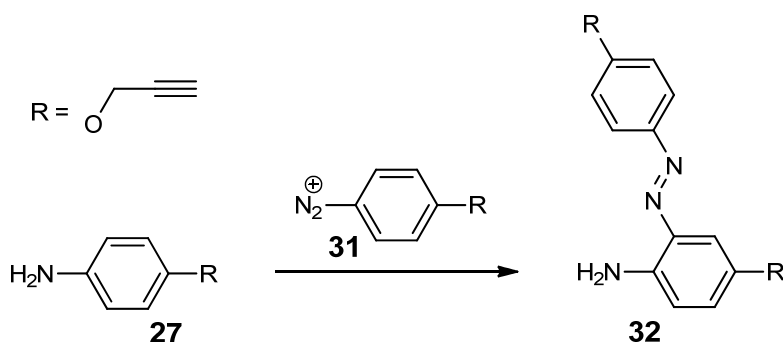


Abb. 25: Bildung von Azobenzolen durch elektrophile Aromatensubstitution.

Das Azobenzol **32** verfügt weiterhin über eine Aminogruppe, die nach Reaktion mit Iso-pentylnitrit (**29**) eine Anbindung an die Diamantoberfläche ermöglicht. Dies führt zu kovalent angebondenen stickstoffhaltigen Gruppen auf den Diamantpartikeln.

Die Azokupplung sollte insbesondere an aktivierten Aromaten ablaufen und tatsächlich wird bei Anilinen, die in *para*-Position stark elektronenziehende Gruppen tragen, keine ausgeprägte Erhöhung des Stickstoffgehalts in den funktionalisierten Diamantproben gefunden.^[43]

Um die mögliche Bildung von Azobenzolen zurückzudrängen, wurde die Reaktion, wie in Abbildung 23 angegeben, in verdünnter Salzsäure (1 N) durchgeführt. Im sauren Milieu liegt das eingesetzte Anilin **27** größtenteils in protonierter Form vor, die gegenüber einem elektrophilen Angriff am Arylring desaktiviert ist. Diese Variation der Reaktionsbedingungen führte wie erhofft zu einer Funktionalisierung ohne eine signifikante Erhöhung des Stickstoffgehalts und somit zu einem homogeneren Produkt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des thermisch behandelten DND **28** und des Alkin-funktionalisierten DND **30**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g ⁻¹
28	93.42	0.92	2.35	-	-
30	90.29	1.29	2.54	- 4.3	0.33

Die Oberflächenbelegung an Arylgruppen des Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **30** konnte mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) bestimmt werden. Bei dieser Analysemethode wird die Probe einem definierten Temperaturprogramm unterworfen und die auftretende Massenänderung bestimmt. Aus Untersuchungen an funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren ist bekannt, dass die Arylgruppen im Temperaturbereich zwischen ca. 200 und 550 °C desorbiert werden^[118,126] und entsprechende Nanodiamantproben zeigen ein ähnliches Verhalten.

In Tabelle 1 ist der aus den Arylgruppen resultierende Massenverlust und die hieraus berechenbare Oberflächenbelegung angegeben. Diese wurde für den Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **30** auf 0.33 mmol Arylgruppen pro Gramm des Materials bestimmt.

Um den Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf die Oberflächenbelegung zu untersuchen, wurden unbehandelte Detonations-Nanodiamantpartikel unter den gleichen Bedingungen wie der thermisch behandelte Diamant **28** mit dem Alkin-Linker **27** umgesetzt. Es wurde ebenfalls eine erfolgreiche Funktionalisierung erreicht, die Oberflächenbelegung betrug allerdings nur 0.17 mmol g⁻¹. Dies ist nicht verwunderlich, da die unbehandelten Diamantpartikel über einen wesentlich geringeren Anteil an sp²-Kohlenstoff auf der Oberfläche verfügen. Eine Anbindung an die sauerstoffhaltigen Gruppen ist zwar ebenfalls möglich, die entstehenden Strukturen (z. B. Ester, Ether) sind jedoch oft hydrolyseempfindlich bzw. säurelabil^[45,127] und unter den Reaktionsbedingungen wahrscheinlich nur zum Teil stabil.

Es zeigte sich somit, dass durch die thermische Vorbehandlung die Anzahl an reaktiven Stellen für eine stabile Anbindung nahezu verdoppelt werden kann.

Der Alkin-funktionalisierte Nanodiamant **30** sollte nun auf seine Verwendbarkeit in der Kupfer(I)-katalysierten Cycloaddition von Aziden und Alkinen untersucht werden. Hierfür

wurde ein Azid synthetisiert,^[128] das über die gegebene Analytik (insbesondere IR-Spektroskopie) auf der Diamantoberfläche leicht nachweisbar war. Der in der Click-Reaktion gebildete Triazolring selbst besitzt keine intensiven charakteristischen Banden, die nach der Immobilisierung eindeutig zuzuordnen wären.^[129] Aus diesem Grund wurde das Azid **34** gewählt, das aufgrund seiner ausgeprägten Carbonylbande leicht zu identifizieren ist.

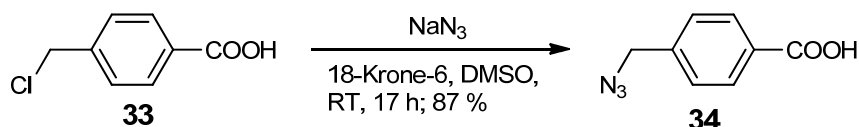


Abb. 26: Darstellung des Test-Azids **34** aus dem Chlorid **33** durch nucleophile Substitution.

Als Kupferkatalysator für die Click-Reaktion wurde Kupfer(II)sulfat in Kombination mit Natriumascorbat gewählt (Abb. 27). Letzteres dient als Reduktionsmittel, um die benötigten Kupfer(I)-Ionen *in situ* zu erzeugen. Dieses System hat sich in vielen Arbeiten als sehr effizient, unempfindlich gegenüber Wasser und Sauerstoff und breit anwendbar erwiesen.^[85,90] Als Lösungsmittel wurde ein Gemisch aus DMF und Wasser verwendet, da sich die Nanodiamantpartikel in beiden Lösungsmitteln gut dispergieren ließen. Wasser wird aufgrund seines positiven Einflusses u. a. auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Click-Reaktionen oft dem eigentlichen Lösungsmittel beigemischt.^[94]

Es wurde ebenfalls Kupfer(I)iodid als Katalysator getestet, wobei noch zusätzlich Hünig-Base eingesetzt wurde, da Amin-Basen die Reaktivität der Kupfer(I)-Halogenide in Click-Reaktionen deutlich steigern.^[90] Die Variation des Katalysators hatte jedoch keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis der Click-Reaktion von Alkin-funktionalisiertem Nanodiamant **30** mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**).

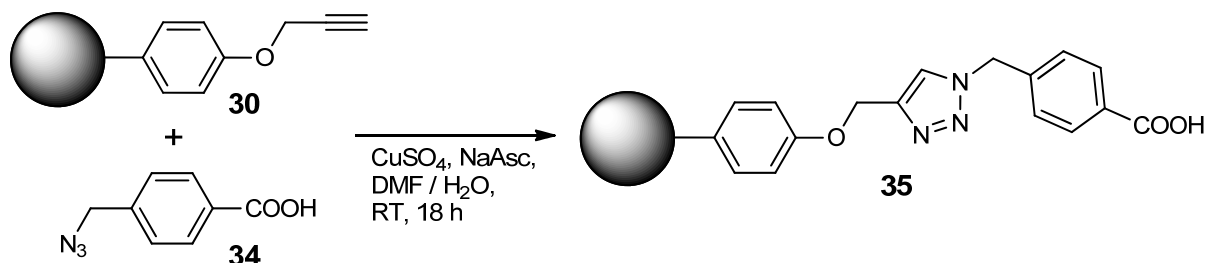


Abb. 27: Anbindung des Azids **34** auf Alkin-funktionalisiertem DND **30** durch Triazolsynthese.

Das IR-Spektrum des funktionalisierten Nanodiamanten **35** zeigt, dass die Click-Reaktion erfolgreich und effizient durchgeführt werden konnte (Abb. 28). Die Banden der Alkingruppen werden wie zu erwarten nicht mehr beobachtet, dafür zeigen sich deutliche Signale

der angebondenen Carbonsäure, wobei insbesondere die Carbonylbande bei 1702 cm^{-1} charakteristisch ist.

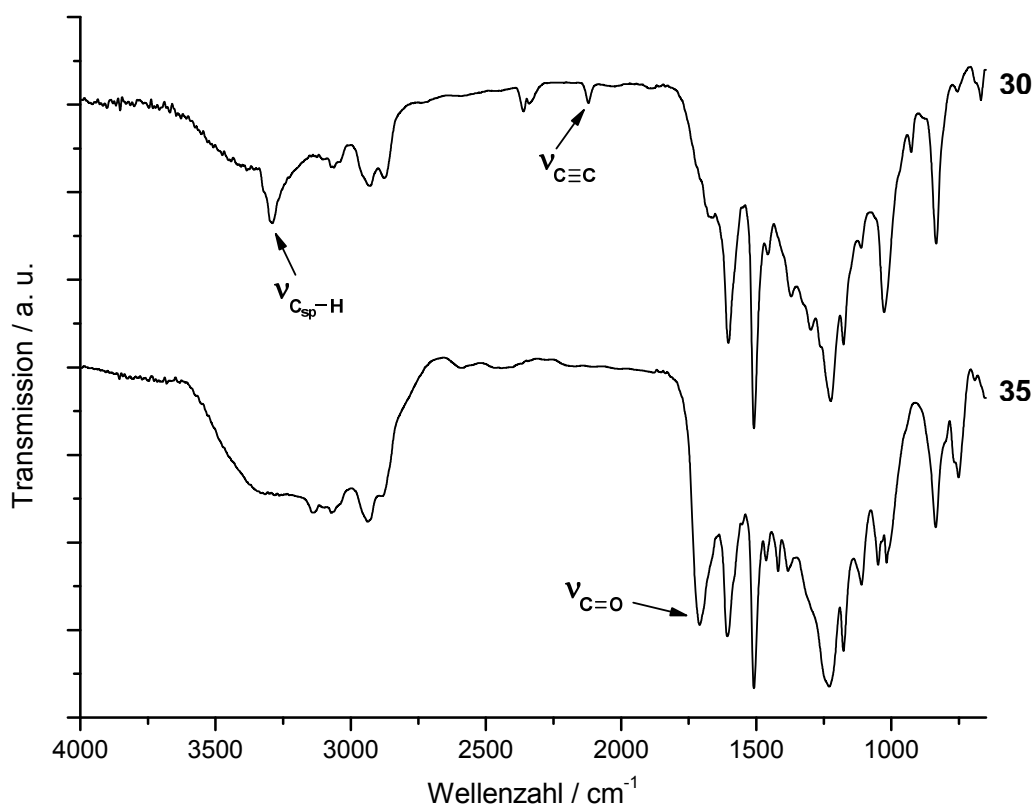


Abb. 28: IR-Spektren (Vakuumzelle) des Alkin-funktionalisierten DND **30** und des nach Click-Reaktion erhaltenen DND **35**.

Die Elementaranalyse belegt die Bildung von Triazolringen (Tabelle 2): Der Stickstoffgehalt des Produktdiamanten **35** steigt im Vergleich zu der Alkin-Vorstufe **30** deutlich an – ein Effekt, der nicht aus der einfachen Adsorption des Azids **34** stammen kann, da ein entsprechendes Signal im IR-Spektrum fehlt.

Auch über die TGA lässt sich die Effizienz der Reaktion zeigen: Der detektierte Massenverlust nimmt stark zu und die daraus berechnete Oberflächenbelegung entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit der des Alkin-Diamanten **30**. Dies spricht dafür, dass die Alkingruppen praktisch vollständig umgesetzt wurden.

Tabelle 2: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des durch Click-Reaktion modifizierten DND **35** im Vergleich mit denen der Alkin-Vorstufe **30**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
30	90.29	1.29	2.54	- 4.3	0.33
35	87.84	1.48	3.35	- 10.6	0.34

Die Funktionalisierung mit Alkin-Einheiten und die anschließende Click-Reaktion mit 4-Azidomethylbenzoesäure (**34**) ließ sich mit gleicher Effizienz auch an thermisch behandelten Diamantpartikeln durchführen, die mittels HPHT-Verfahren hergestellt wurden. Dies demonstriert die Übertragbarkeit auf andere synthetische Diamantmaterialien, wenngleich die Oberflächenbelegung mit 0.20 mmol g^{-1} geringer ausfiel.

Zudem wurden keine kolloidalen Lösungen mit ausgeprägter Sedimentationsstabilität erhalten, wohingegen im Falle der entsprechenden Detonations-Diamantpartikel stabile Dispersionen in Wasser und DMSO mit Agglomeratgrößen zwischen 50 und 100 nm gewonnen werden konnten.

Generell ergaben die in dieser Arbeit hergestellten funktionalisierten Nanodiamantpartikel stabile Dispersionen ausschließlich in polaren Lösungsmitteln mit ausreichender Viskosität (Wasser, DMSO, DMF etc.). Der Einfluss der jeweiligen Oberflächengruppen wurde zwar über die Partikelgrößen und die Konzentrationen der kolloidalen Lösungen wahrgenommen, eine ausgeprägt stabile Dispersion in einem unpolaren Lösungsmittel konnte jedoch auch bei Funktionalisierung mit hydrophoben Gruppen nicht beobachtet werden – ein Beleg, dass die kolloidale Stabilität von Nanopartikeln von vielen Faktoren abhängt.

3.2.1.1 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen der Nanodiamanten **30** und **35**

Die Charakterisierung von Nanodiamant mit Hilfe der NMR-Spektroskopie erfolgte bislang meist durch Festkörper-NMR-Messungen und diente der grundlegenden Strukturaufklärung unfunktionalisierter Nanodiamanten.^[19,130,131]

Es finden sich jedoch auch vereinzelte Beispiele für die Messung kolloidaler Lösungen funktionalisierter Diamantpartikel.^[132,133] Diese Form der Nanodiamant-Analytik für die

Charakterisierung der angebundenen Oberflächengruppen steht jedoch noch ganz am Anfang und ist in ihrer Anwendbarkeit beschränkt. Wie auch in eigenen Versuchen zur ^1H -NMR-Spektroskopie von dispergierten Nanodiamantpartikeln belegt werden konnte, fallen die Signale der Oberflächengruppen, wenn überhaupt detektiert, äußerst schwach und stark verbreitert aus. Eine sinnvolle Interpretation der Spektren ist dann meist nicht möglich. Die Gründe für die starke Verbreiterung der Signale sind einerseits in der verminderten Mobilität der auf der Partikeloberfläche gebundenen Moleküle und andererseits in der Wechselwirkung mit paramagnetischen Zentren (ungepaarten Elektronen) zu suchen, die bei Nanodiamantpartikeln auftreten.^[19,133]

Die ^1H -NMR-Spektren des Alkin-funktionalisierten Detonations-Nanodiamanten **30** und des durch Click-Chemie funktionalisierten Nanodiamanten **35** sollen an dieser Stellen dennoch gezeigt und diskutiert werden, da diese vergleichsweise gut auswertbare Signale lieferten und die Spektren wichtige Rückschlüsse auf Anbindung und Struktur erlauben.

Aus welchem Grund diese Proben auswertbare Spektren ergaben, lässt sich nur schwer mit Sicherheit beurteilen, denn eine Vielzahl von Faktoren scheint Einfluss auf den Erfolg NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Nanodiamant-Dispersionen zu haben. Dazu gehört sicherlich die Anzahl und Art bzw. Struktur der zu charakterisierenden funktionellen Gruppen auf der Diamantoberfläche. Ebenso entscheidend sind wohl die Partikelgröße und eine ausreichend hohe Konzentration der kolloidalen Nanodiamant-Lösung. Nicht zuletzt sollte auch die Beschaffenheit der Diamantoberfläche und deren Interaktion mit den immobilisierten Verbindungen einen großen Einfluss auf die Messungen haben.

Für eine leichtere Auswertung der ^1H -NMR-Spektren der funktionalisierten Nanodiamanten **30** und **35** wurden Referenzsubstanzen synthetisiert, in denen die Position des Nanodiamantpartikels durch eine Methylgruppe eingenommen wird (Abb. 29).

Die Click-Reaktion in der zweistufigen Synthese belegt erneut die hohe Effizienz der gewählten Bedingungen: die Umsetzung erfolgte quantitativ und mit 91 % isolierter Ausbeute nach Umkristallisation.

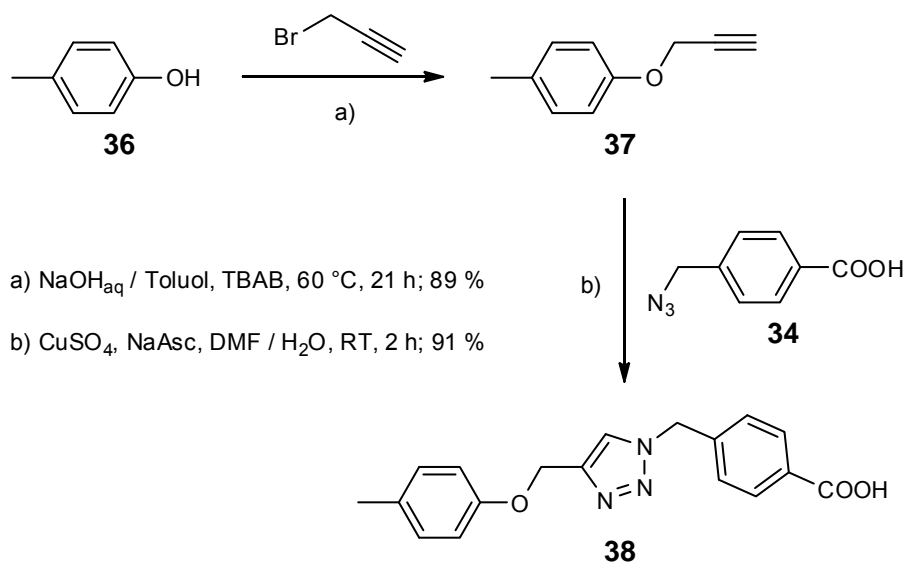


Abb. 29: Synthese der Verbindungen **37** und **38** als Referenzsysteme für NMR-spektroskopische Untersuchungen an Nanodiamant-Dispersionen.

In Abbildung 30 sind die ^1H -NMR-Spektren des Alkin-funktionalisierten Detonations-Nanodiamanten **30** und des Referenz-Alkins **37** in DMSO-d_6 gegenübergestellt. Zusätzlich ist das Spektrum des reinen Lösungsmittels gezeigt.

Die äußerst geringe Intensität der Signale der Funktionalisierungsgruppen ist daran zu erkennen, wie deutlich die Verunreinigungen des kommerziell erhältlichen DMSO-d_6 bei der benötigten Vergrößerung hervortreten. Sämtliche Peaks, die nicht aus den Arylgruppen auf der Diamantoberfläche resultieren, lassen sich auf diese Verunreinigungen des Lösungsmittels bzw. auf DMSO (2.50 ppm) und Wasser (3.33 ppm) zurückführen.

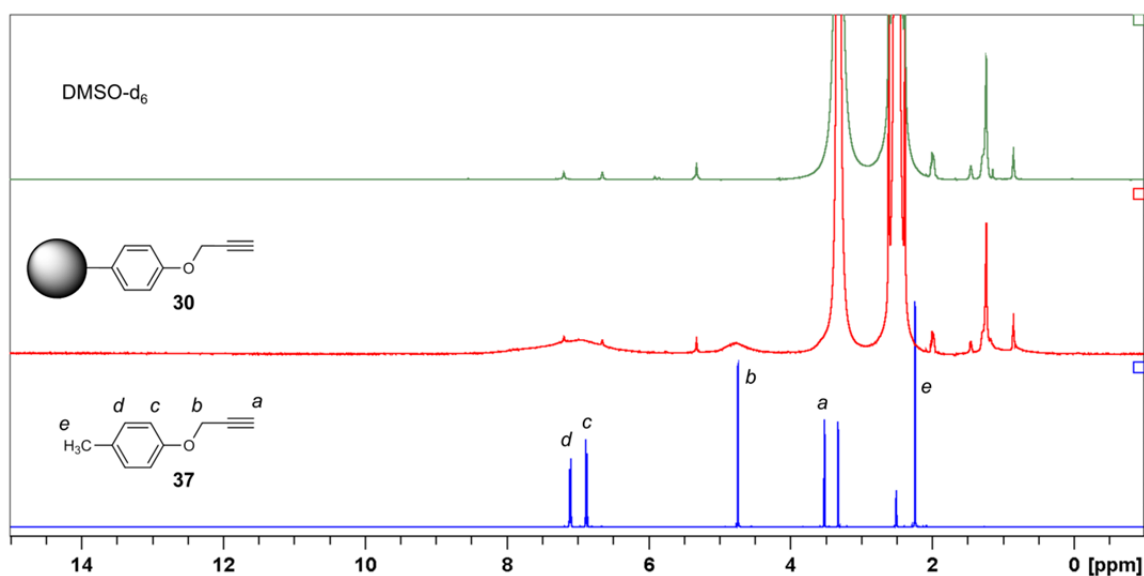


Abb. 30: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, DMSO-d_6) des Alkin-funktionalisierten DND **30**, des Alkins **37** und des deuterierten Lösungsmittels ohne Probenzugabe.

Die Signale der immobilisierten Arylgruppen fallen sehr breit aus, der Vergleich mit dem Alkin **37** zeigt jedoch, dass die beobachteten Signale der angenommenen Struktur entsprechen. Das Signal des Protons *a* der Alkingruppe fällt allerdings mit dem breiten DMSO-Peak zusammen und ist nicht eindeutig zu identifizieren. Messungen in anderen deuterierten Lösungsmitteln lieferten, wohl aufgrund der geringeren Dispergierbarkeit, keine auswertbaren Spektren.

Es fällt weiterhin auf, dass die beobachteten chemischen Verschiebungen gut mit der Referenz **37** übereinstimmen. Somit eignet sich die Methylgruppe als einfachster Rest mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff offenbar bereits sehr gut, um den Einfluss des Nanodiamantpartikels auf die chemische Verschiebung zu imitieren.

Das ^1H -NMR-Spektrum des durch Click-Chemie modifizierten Nanodiamanten **35** zeigt wiederum die für die angenommene Struktur zu erwartenden Signale, wie der Vergleich mit dem Referenz-Triazol **38** belegt (Abb. 31).

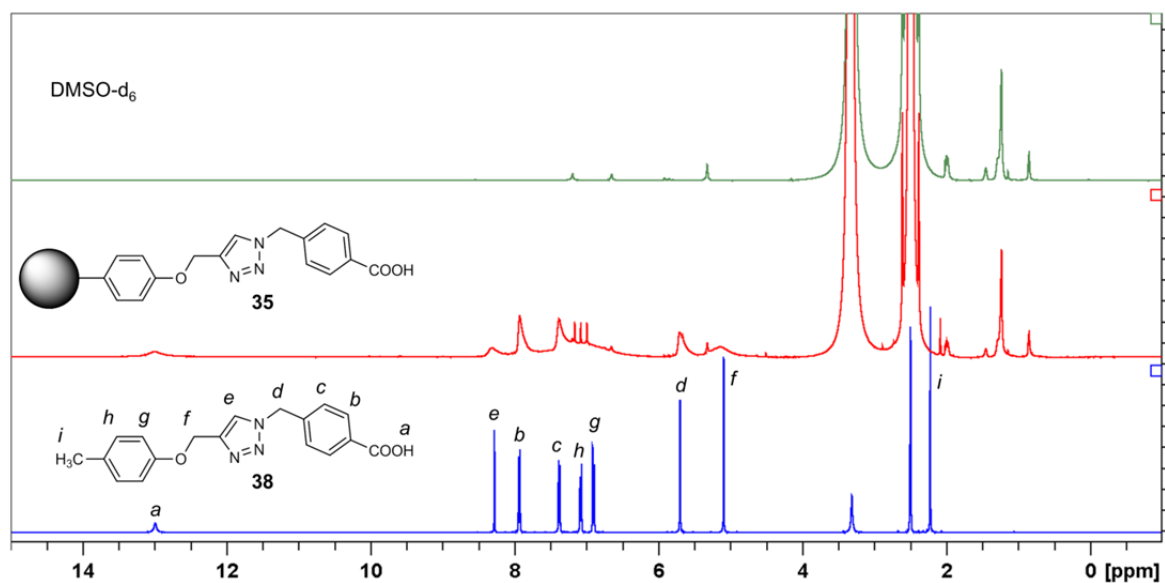


Abb. 31: ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, DMSO- d_6) des funktionalisierten DND **35**, der Referenzsubstanz **38** und des deuterierten Lösungsmittels.

Der Ursprung der drei äquidistanten Signale bei 7.1 ppm ist unklar. Diese traten unabhängig von der untersuchten Probe und mit schwankender Intensität auf; zum Teil wurden sie auch nicht detektiert. Aufgrund der Schärfe der Signale ist nicht davon auszugehen, dass sie aus Strukturen auf der Diamantoberfläche resultieren.

Der Vergleich mit dem Spektrum der Referenzsubstanz **38** erlaubt eine Zuordnung der beobachteten Signale (siehe auch Abb. 32).

Es zeigt sich hierbei ein deutlicher Trend in der Peakverbreiterung: je näher sich die entsprechenden Protonen an der Partikeloberfläche befinden, desto breiter werden ihre Signale. So nimmt die Verbreiterung in der Reihe von *a* bis *h* erkennbar zu, wobei anzumerken ist, dass das Signal des Protons *a* der Säuregruppe schon naturgemäß breiter detektiert wird. Die Signale der Protonen *h* und *g* sind schließlich so stark verbreitert, dass sie, wie im Falle des Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **30**, nur noch als ausgedehnte Erhöhung der Basislinie zwischen 6 und 8 ppm auftreten. Diese beobachtete Tendenz wurde auch für andere kovalent auf Nanodiamant immobilisierte Substanzen beschrieben^[132,133] und belegt durch den Verlauf der Signalverbreiterung anschaulich die angestrebte Struktur und die Anbindung über den Arylring.

Die schärferen und nicht durch andere Signale überlagerten Peaks ließen sich sinnvoll integrieren und demonstrieren die Effizienz der durchgeführten Click-Reaktion. Die Signale der CH₂-Protonen *d* und *f* liegen in gleichem Verhältnis vor, ebenso deutet sich die vollständige Umsetzung der Alkingruppen z. B. durch das gleiche Verhältnis des Triazol-Protons *e* und des Säureprotons *a* an. Die Integrale der Protonen *b* und *c* fallen aufgrund der Überlagerung mit den Signalen von *h* und *g* zu hoch aus.

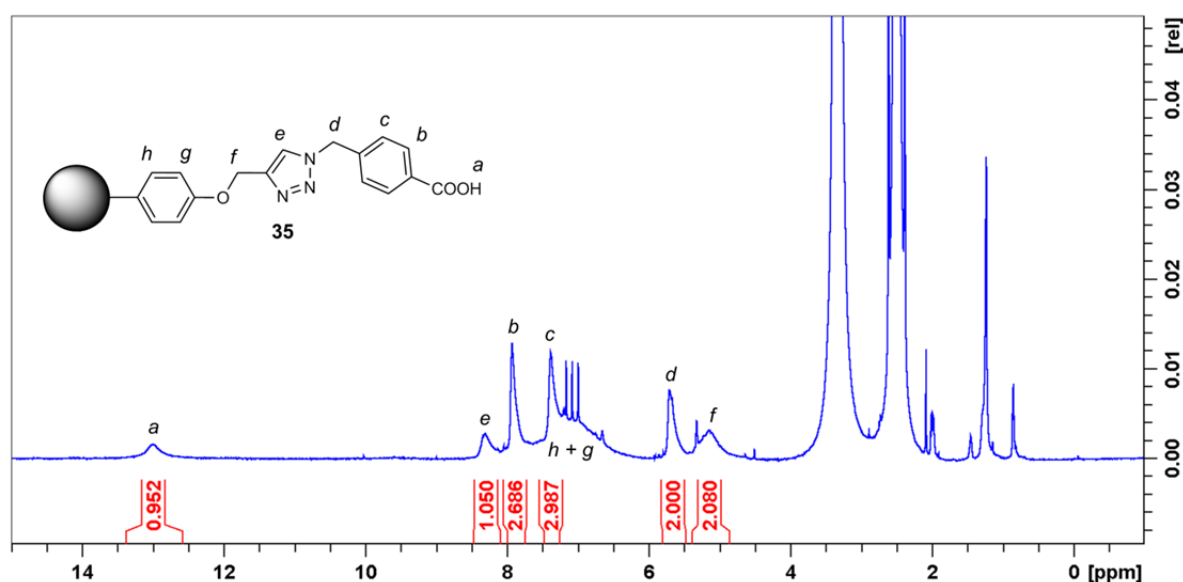


Abb. 32: Zuordnung und Integration der ¹H-NMR-Signale des funktionalisierten DND **35**.

Nachdem sich somit gezeigt hatte, dass Alkin-terminierte Nanodiamantpartikel effizient durch Click-Chemie funktionalisierbar sind, sollte nun untersucht werden, ob auch komplexere Azide durch Triazolsynthese auf der Nanodiamantoberfläche angebunden werden könnten.

3.2.2 Weitergehende Funktionalisierungen durch Click-Chemie

3.2.2.1 Immobilisierung eines Mannose-Derivats

Die Anbindung von Kohlenhydraten auf Nanopartikeln ist aufgrund ihrer spezifischen Wechselwirkungen mit bestimmten Biomolekülen von großem Interesse. Beispielsweise zeigt α -Mannose eine hohe Affinität zu *E. coli*-Bakterien, die sich für deren selektive Immobilisierung und *labeling*-Anwendungen nutzen lässt.^[134]

Die Funktionalisierbarkeit von Alkin-terminierten Nanodiamantpartikeln mit Kohlenhydraten wurde anhand des Acetyl-geschützten Mannose-Derivats **39** getestet, das von Dr. Alexander Schierholt zur Verfügung gestellt wurde. Die Click-Reaktion mit Alkin-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant **30** wurde unter den als effizient gefundenen Bedingungen ausgeführt (Abb. 33).

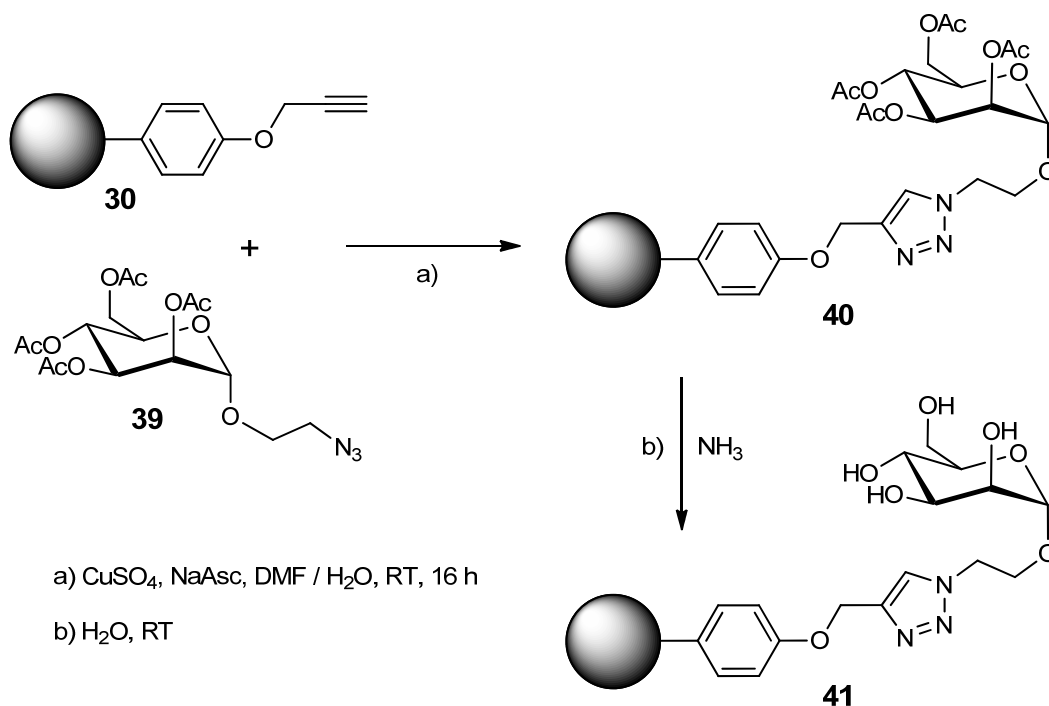


Abb. 33: Click-Reaktion des Alkin-funktionalisierten DND **30** mit dem Azid-terminierten Mannose-Derivat **39** und anschließende Entschützung des Mannose-DND-Konjugats **40**.

Es wurde ebenfalls getestet, ob sich eine Entschützung des immobilisierten Kohlenhydrats erreichen lässt. Hierfür wurde im Zuge der Aufarbeitung nach der Click-Reaktion ein Teil des Produktdiamanten **40** mit Ammoniaklösung behandelt, die die nötigen basischen Bedingungen liefert und gleichzeitig eine effektive Entfernung von Kupferionen ermöglicht. Der Großteil des Nanodiamanten **40** wurde hingegen mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, die zwar ebenfalls zu einer Entfernung von Resten des Kupferkatalysators führt, jedoch nicht das Risiko einer Abspaltung der Acetylschutzgruppen birgt.

Der Erfolg der Click-Reaktion zeigt sich in der Elementaranalyse an einem gestiegenen Stickstoffgehalt und in der TGA an dem starken Massenverlust, der durch die eingeführten Gruppen hervorgerufen wird und eine Oberflächenbelegung ergibt, die nahe an der der Vorstufe **30** liegt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des Mannose-funktionalisierten DND **40** im Vergleich mit denen der Alkin-Vorstufe **30**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
30	90.29	1.29	2.54	- 4.3	0.33
40	85.01	1.80	3.46	- 15.6	0.28

Auch die Charakterisierung mit Hilfe der IR-Spektroskopie belegt, dass das Mannose-Derivat **39** über die Bildung von Triazolringen immobilisiert werden konnte (Abb. 34). Die Banden der terminalen Alkingruppen werden nach der Click-Reaktion nicht mehr beobachtet, dafür zeigt sich als deutlichstes Merkmal des Kohlenhydrats die intensive Carbonylbande der Acetylschutzgruppen bei 1745 cm^{-1} .

Über die IR-Spektroskopie ließ sich außerdem belegen, dass eine Entschützung im Zuge der Aufarbeitung möglich ist, denn durch die Behandlung mit Ammoniaklösung verschwindet die Bande der Acetylschutzgruppen nahezu vollständig.

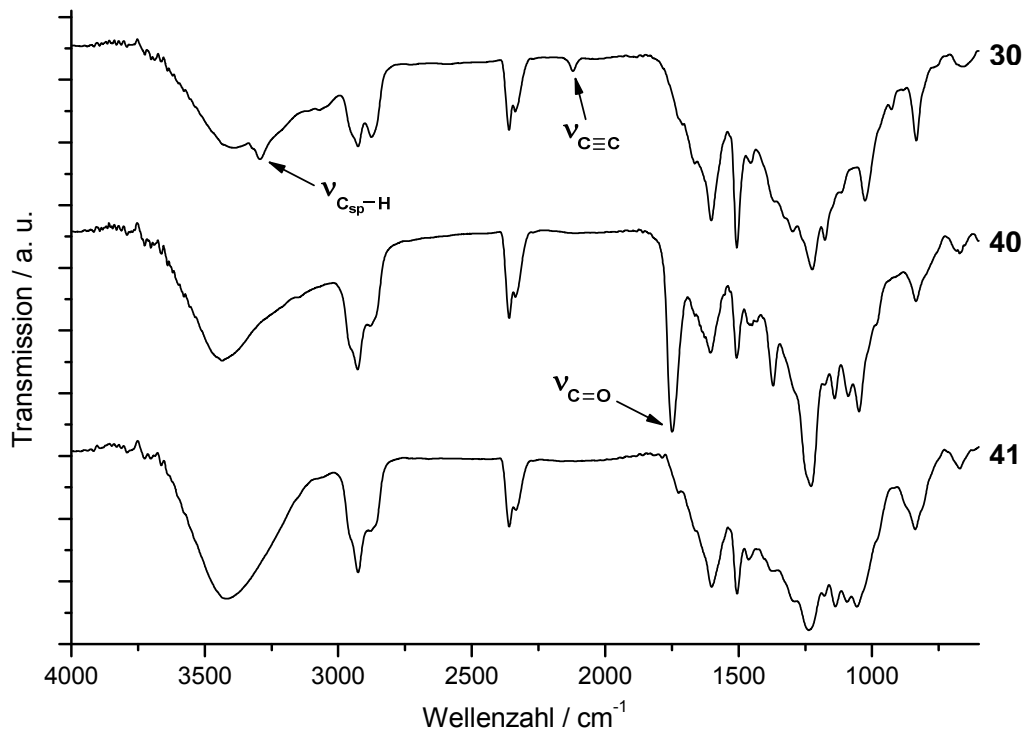


Abb. 34: Vergleich der IR-Spektren (Vakuumzelle) des Alkin-funktionalisierten DND **30**, des geschützten Mannose-DND-Konjugats **40** und des Produkts **41** nach Entschützung.

Ein interessanter Effekt der Entschützung zeigt sich auch in dem Agglomerationsverhalten der Nanodiamanten **40** und **41**. Beide Proben ergaben stabile Kolloide in DMSO und Wasser, wobei die Partikel im Falle des geschützten Mannose-Diamant-Konjugats **40** relativ groß ausfielen und eine breite Verteilung zeigten. Die Entschützung führte hingegen zu einer Verkleinerung der Partikel, die insbesondere in Wasser ausgeprägt war (Abb. 35). Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte die bessere Wechselwirkung der freien Hydroxylgruppen von **41** mit dem Lösungsmittel sein.

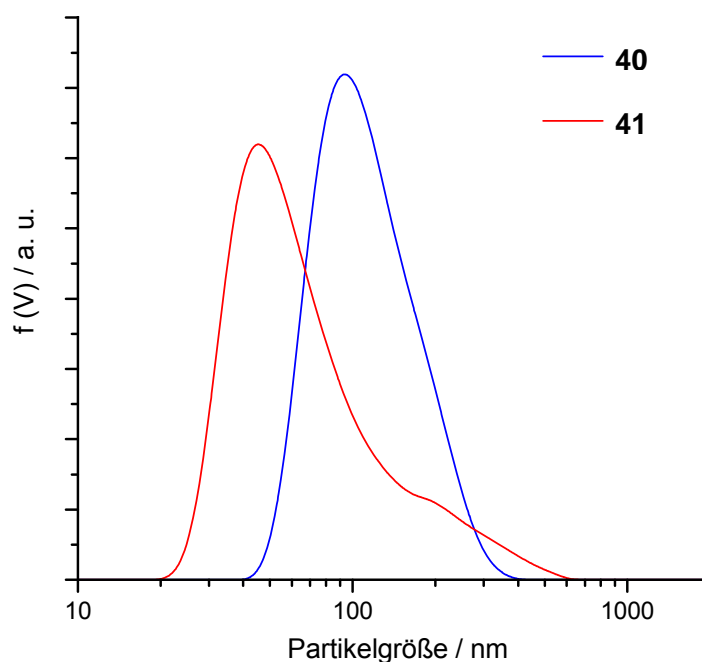


Abb. 35: Partikelgrößenverteilungen des mit geschützter Mannose funktionalisierten DND **40** und des entschützten Konjugats **41** in Wasser.

3.2.2.2 Click-Polymerisation mit Nanodiamantpartikeln

Wie bereits in der Einleitung erläutert, lässt sich die Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen auch für den Aufbau und die Modifikation polymerer Systeme einsetzen.^[103] Diese Möglichkeit sollte nun dafür genutzt werden, Komposite aus Nanodiamant und Click-Polymeren herzustellen. Im Zuge der Untersuchungen sollte geklärt werden, inwieweit sich eine kovalente Bindung zwischen Polymer und Partikel erreichen und nachweisen lässt.

Zunächst wurde das AB-Typ-Monomer **44** synthetisiert (Abb. 36), das sowohl eine Alkin- als auch eine Azidgruppe trägt und somit kein zusätzliches Monomer für eine Polymerisation benötigt. Das entsprechende Click-Polymer ist literaturbekannt und lässt sich z. B. über seine thermischen Eigenschaften charakterisieren.^[135]

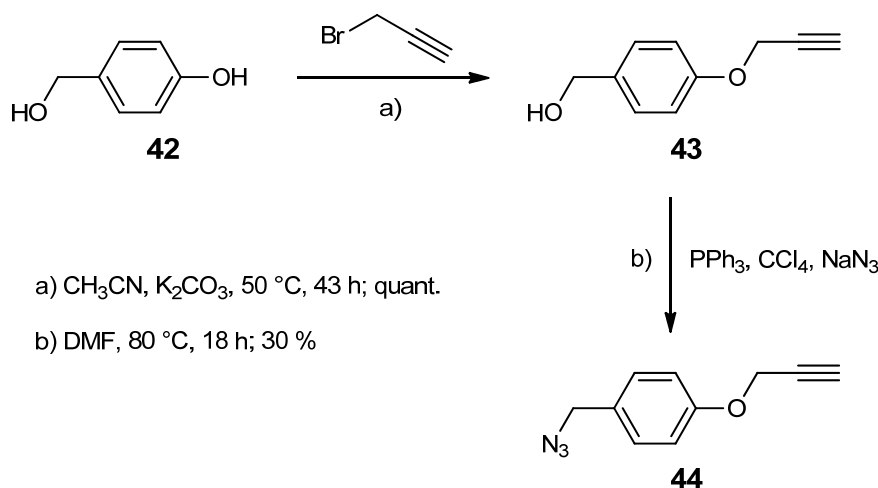


Abb. 36: Synthese des Click-Monomers **44** durch Propargylierung von 4-Hydroxybenzylalkohol (**42**) und anschließende direkte Umwandlung des Alkohols **43** in das Azid **44** nach einer von Reddy *et al.* beschriebenen Methode.^[136]

Das Monomer **44** wurde anschließend unter den typischen Bedingungen der Click-Chemie polymerisiert (Abb. 37), wobei in konzentrierter Lösung gearbeitet wurde, um die Bildung niedermolekularer Cyclen zurückzudrängen und lineare Strukturen zu begünstigen. Wie in Literatur [135] beschrieben, zeigte sich das Polytriazol **45** praktisch unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Die Analyse erfolgte daher über IR-Spektroskopie sowie dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und TGA. DSC-Messungen erlauben Aussagen über endo- und exotherme Prozesse, die beim Aufheizen der untersuchten Probe auftreten.

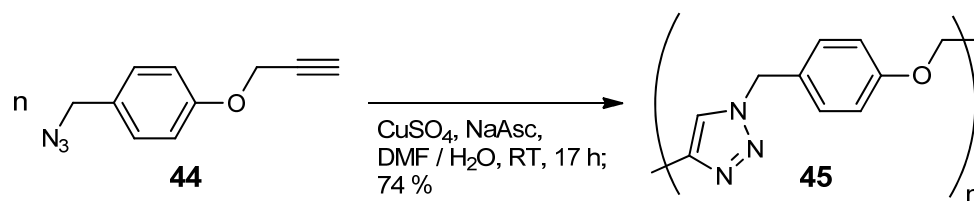


Abb. 37: Click-Polymerisation des Monomers **44** zu dem Polytriazol **45**.

Die Herstellung von Nanodiamant-Polymer-Kompositen wurde durchgeführt, indem die Diamantpartikel in einer Lösung des Monomers dispergiert wurden und die Polymerisationsreaktion anschließend durch die Zugabe des Kupferkatalysators gestartet wurde. Um einen Vergleich zwischen kovalenter und nicht-kovalenter Verknüpfung zu ermöglichen, wurde in einem Versuch thermisch behandelter Detonations-Nanodiamant **28**, der über keine zur Click-Reaktion befähigten Gruppen verfügt, und in einem weiteren der Alkin-

funktionalisierte Detonations-Nanodiamant **30** in das Polymer eingebracht (jeweils 12 Gew.-%).

Im Falle des thermisch behandelten Diamanten **28** sollte keine kovalente Verknüpfung mit dem Polymer auftreten (Abb. 38, Komposit **46**). Die Alkin-Funktionalisierung des Diamanten **30** hingegen ermöglicht eine chemische Anbindung und sollte dazu führen, dass ein Teil der Polymere mit den Partikeln kovalent verknüpft wird (Komposit **47**).

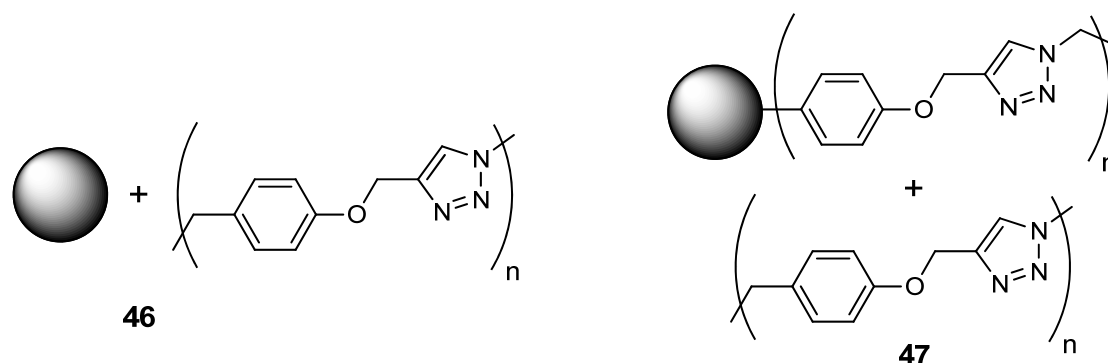


Abb. 38: Darstellung der Bindungsverhältnisse in den Kompositen **46** und **47**.

Die Einbindung der Nanodiamantpartikel in das Polymer lässt sich demnach wie in Abbildung 39 gezeigt schematisch darstellen.

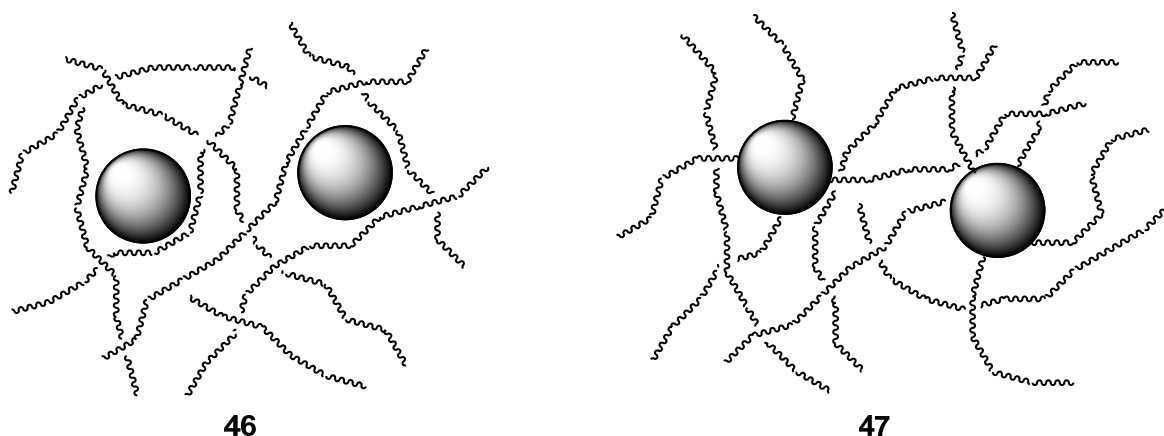


Abb. 39: Schematischer Aufbau der Komposite bei nicht-kovalenter Einbindung (Verbindung **46**) und teilweiser kovalenter Verknüpfung der Polymere mit den Partikeln (Verbindung **47**).

Das IR-Spektrum des Polytriazols **45** zeigt die Effizienz der Click-Polymerisation, denn Signale der Alkin- bzw. Azidgruppen um 2100 cm^{-1} sind kaum zu beobachten (Abb. 40). Die Spektren der Nanokomposite **46** und **47** sind nahezu identisch mit dem des reinen

Polymers **45** und zeigen praktisch keine Veränderung durch den Nanodiamant-Anteil. Somit verliefen auch diese Polymerisationen erfolgreich und ergaben die gleichen Strukturelemente.

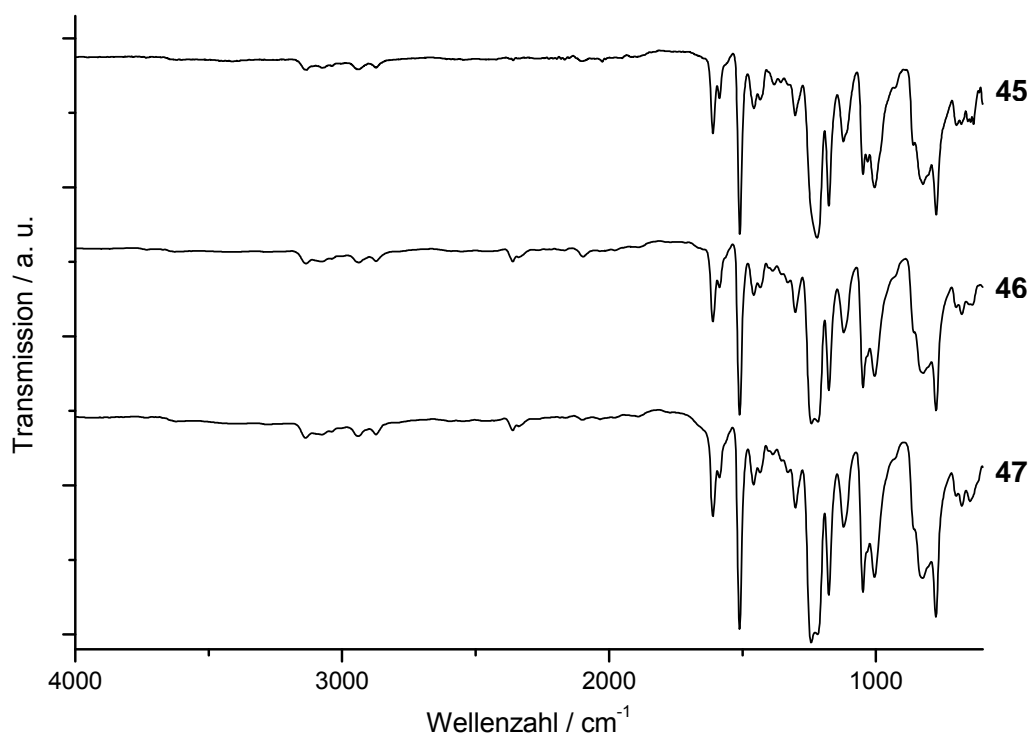


Abb. 40: IR-Spektren (ATR) des Polytriazols **45** und der Nanokomposite **46** und **47**.

Das reine Polymer **45** wies neben der schlechten Löslichkeit auch nur eine geringe Dispergierbarkeit in gängigen Lösungsmitteln auf. Durch den Nanodiamantanteil ergab sich für die Komposite **46** und **47** hingegen eine deutliche Verbesserung der Dispergierbarkeit. Möglicherweise fungieren die Partikel in Dispersion als eine Art Träger, der die Wechselwirkung der Polymereinheiten untereinander verringert und so ihre Zusammenlagerung zurückdrängt.

Die Analyse der thermischen Eigenschaften der Verbindungen **45** - **47** erfolgte über Thermogravimetrie und DSC-Messungen (Abb. 41). Die TGA zeigt für die Komposite **46** und **47** einen geringeren Massenverlust bei der thermischen Zersetzung als für das reine Polymer **45**. Dieser Unterschied ist ein indirekter Nachweis für den Diamantanteil in den Materialien, da dieser den relativen Anteil an Polytriazol in den Kompositen verringert. Ein aussagekräftiger Unterschied in den TGA-Thermogrammen von **46** und **47** wird nicht beobachtet; die Art der Einbindung der Nanodiamantpartikel scheint demnach keinen

ausgeprägten Einfluss auf das gravimetrisch detektierbare Zersetzungsverhalten der Komposite zu haben.

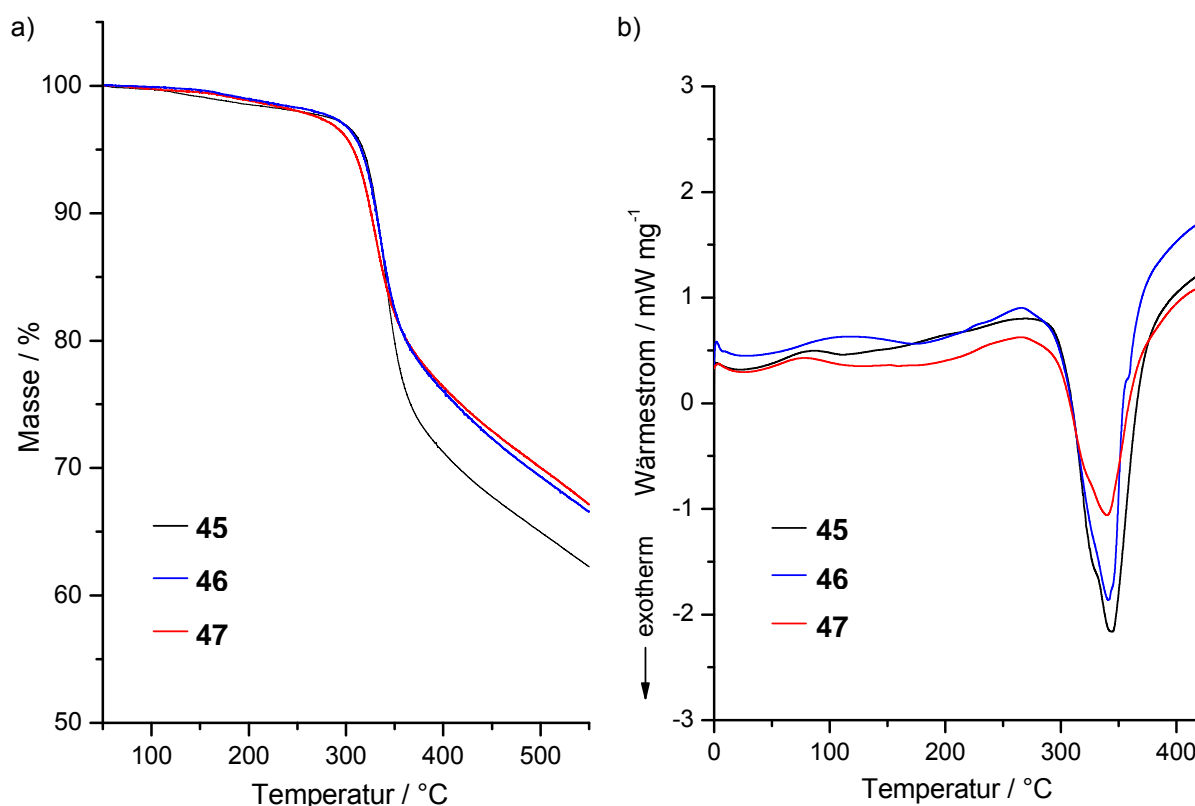


Abb. 41: a) TGA-Kurven der DND-Komposite **46** und **47** sowie des reinen Polymers **45**. b) DSC-Thermogramme der Verbindungen.

Die DSC-Kurven zeigen jeweils ein markantes exothermes Signal in dem Temperaturbereich des Zersetzungsprozesses, der in der TGA einen starken Massenverlust hervorruft. Im Falle des Komposits **47** mit kovalenter Einbindung der Diamantpartikel fällt das exotherme Ereignis deutlich geringer aus als bei dem reinen Polymer **45** oder dem Komposit **46** mit nicht-kovalenter Einbindung. Auch wenn eine genaue Interpretation dieses Verhaltens schwierig ist, zeigt sich hier offenbar ein Einfluss der Anbindungsart auf die Wärmetönung des Zersetzungsprozesses.

MALDI-Experimente zur Bestimmung der mittleren Molmasse der polymeren Verbindungen **45** - **47** blieben vermutlich aufgrund einer zu großen Kettenlänge erfolglos. Es wurden lediglich vergleichsweise schwache Signale von Fragmenten im Bereich bis $m/z = 2000$ detektiert, die nicht eindeutig zuzuordnen waren. Die erschwerte Probenpräparation könnte

hier ebenfalls einen Einfluss haben, denn die schlechte Löslichkeit der Substanzen führte wohl zu einer inhomogenen Co-Kristallisation mit der MALDI-Matrix.

Nachdem bisher der Ansatz verfolgt worden war, ein *bulk*-Polymer durch Einbringung von Nanodiamantpartikeln zu modifizieren, sollte nun eine andere Strategie zum Einsatz kommen. Die Verwendung eines löslichen Polytriazols sollte die Entfernung eines Großteils der Polymermoleküle ermöglichen, die nicht kovalent mit der Diamantoberfläche verknüpft sind, und auf diese Weise Polymer-modifizierte Nanodiamantpartikel ergeben, die einen deutlichen Unterschied zu der nicht-kovalenten Anbindung zeigen.

Für diesen Ansatz wurde das Triethylenglycol-Derivat **50** als Click-Monomer gewählt, da für dessen Polymerisationsprodukt eine gute Löslichkeit zu erwarten war. Die Synthese von **50** ist in Abbildung 42 dargestellt.^[137]

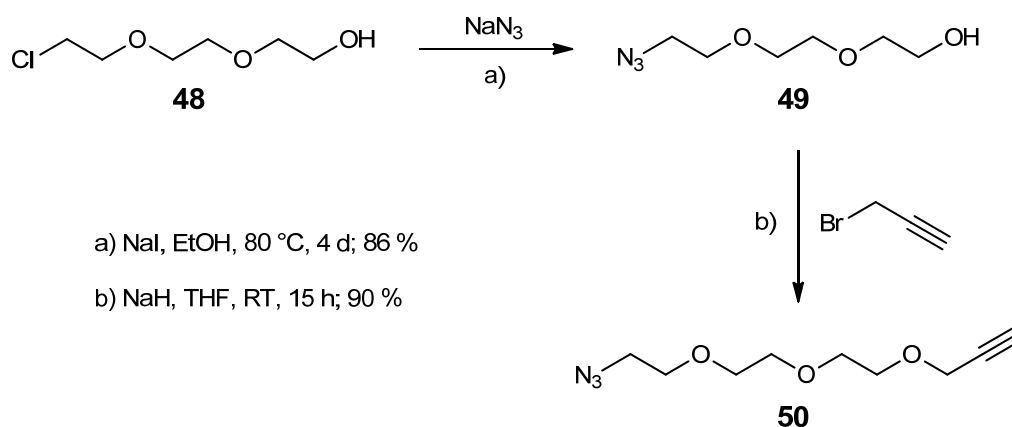


Abb. 42: Synthese des Click-Monomers **50** ausgehend von dem Chlor-terminierten Triethylenglycol-Derivat **48**.

Das Monomer **50** wurde zunächst ohne Zusatz von Nanodiamantpartikeln polymerisiert (Abb. 43). Es wurde wiederum in konzentrierter Lösung gearbeitet, um die Bildung niedermolekularer cyclischer Strukturen zurückzudrängen. Das erhaltene Polytriazol **51** zeigte wie erhofft eine gute Löslichkeit in Lösungsmitteln wie DMSO, DMF und Wasser.



Abb. 43: Click-Polymerisation des Azid- und Alkin-terminierten Monomers **50**.

Im Anschluss wurde die Polymerisation erneut unter Zusatz von thermisch behandeltem Nanodiamant **28** bzw. Alkin-funktionalisiertem Nanodiamant **30** durchgeführt. Wie in Abbildung 44 dargestellt, sollte sich im Falle des thermisch behandelten Diamanten **28** keine kovalente Verknüpfung ergeben (Produkt **52**), während durch die Alkin-Funktionalisierung eine kovalente Anbindung von Polymersträngen ermöglicht wird (Produkt **53**).

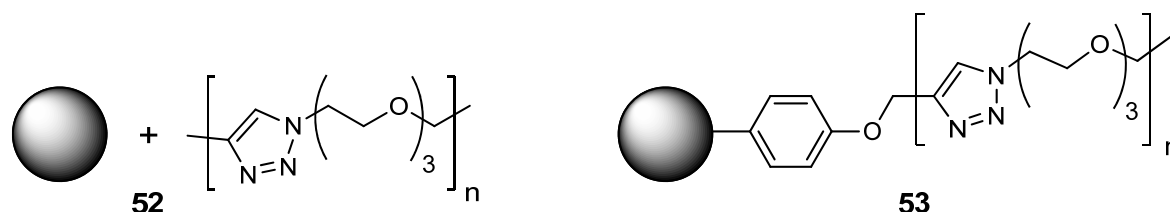


Abb. 44: Bindungsverhältnisse in den nach Click-Polymerisation des Monomers **50** mit verschiedenen Diamantpartikeln erhaltenen Verbindungen **52** und **53**.

Die IR-spektroskopische Analyse der verschiedenen Polymerisationsprodukte nach Auswaschen der löslichen Anteile belegt bereits anschaulich den Einfluss der kovalenten Verknüpfung (Abb. 45). Bei kovalenter Anbindung der Polymermoleküle werden sehr intensive Banden beobachtet, die denen des reinen Polymers **51** entsprechen. Im Vergleich fallen die Banden bei nicht-kovalenter Anbindung hingegen nur schwach aus – ein deutlicher Hinweis, dass bei Verwendung des thermisch behandelten Diamanten **28** der Großteil des entstandenen Polytriazols bei der Aufarbeitung entfernt wurde.

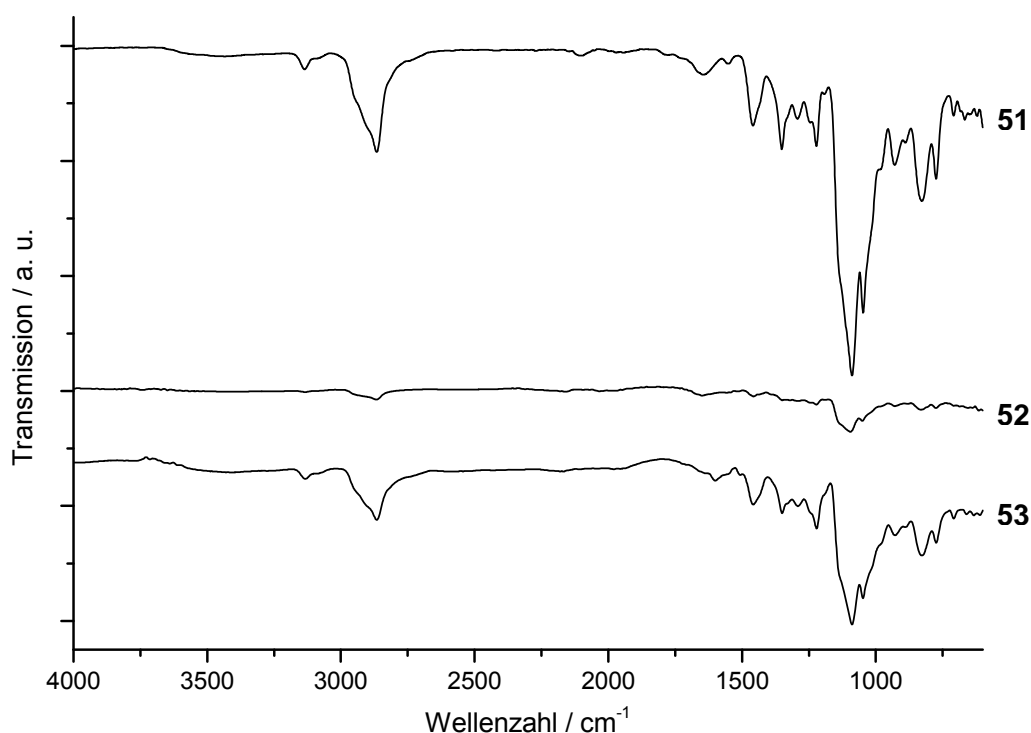


Abb. 45: IR-Spektren (ATR) des reinen Polytriazols **51**, sowie der Nanodiamantproben **52** und **53**.

Der in den IR-Spektren von **52** und **53** beobachtete Trend wird ebenso prägnant durch deren thermogravimetrische Analyse belegt (Abb. 46). Der Massenverlust zwischen ca. 250 °C und 400 °C ist auf immobilisiertes Polymer zurückzuführen und fällt bei kovalenter Verknüpfung mit der Diamantoberfläche wesentlich höher aus als bei nicht-kovalenter Anbindung. Ab ca. 550 °C beginnt langsam die Desorption von Anteilen der Nanodiamantoberfläche selbst.

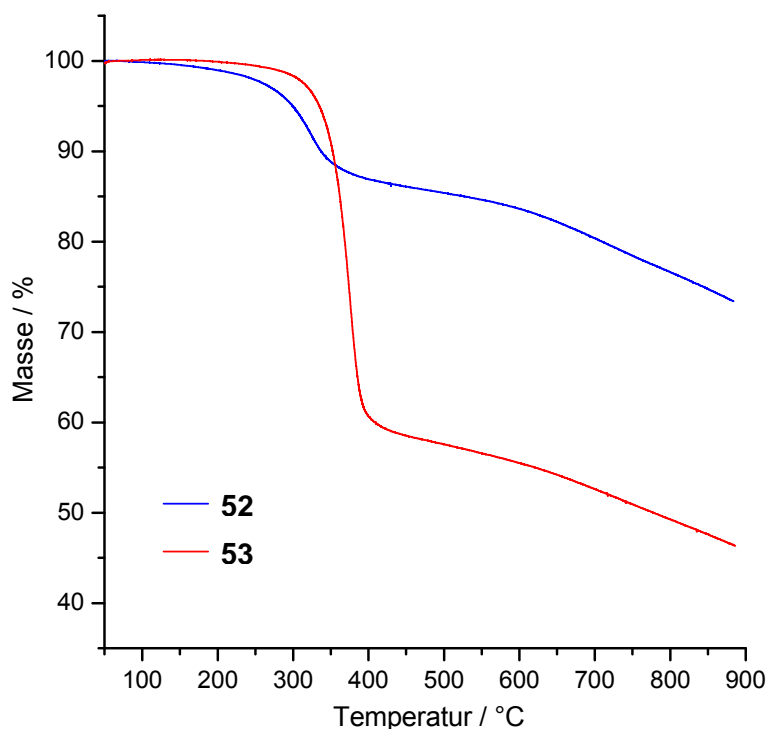


Abb. 46: TGA-Kurven der nach Click-Polymerisation erhaltenen Nanodiamanten **52** (nicht-kovalente Anbindung) und **53** (kovalente Anbindung).

Somit wurde eindeutig demonstriert, dass sich durch die vorherige Funktionalisierung mit Alkylgruppen eine signifikant höhere Polymerbelegung auf den Nanodiamantpartikeln erreichen lässt.

Der nach Click-Polymerisation erhaltene Diamant **53** zeigte im Vergleich mit seiner Vorstufe, dem Alkin-funktionalisierten Nanodiamant **30**, eine deutlich verminderte Dispergierbarkeit selbst in DMSO und Wasser. In DMSO konnte der Diamant allerdings noch ausreichend dispergiert werden, um ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 47) in dem deuterierten Lösungsmittel aufnehmen und mögliche Rückschlüsse auf die Polymerstruktur ziehen zu können.

Aufgrund des hohen Anteils an immobilisierten Gruppen fallen die beobachteten Signale trotz der niedrigen Konzentration der Dispersion (ca. 0.1 mg ml^{-1}) relativ deutlich aus. Der Vergleich mit dem Spektrum des reinen Polymers **51** zeigt, dass die entsprechenden Signale

bei **53** mit einer sehr ähnlichen chemischen Verschiebung detektiert werden, jedoch erneut stark verbreitert sind.

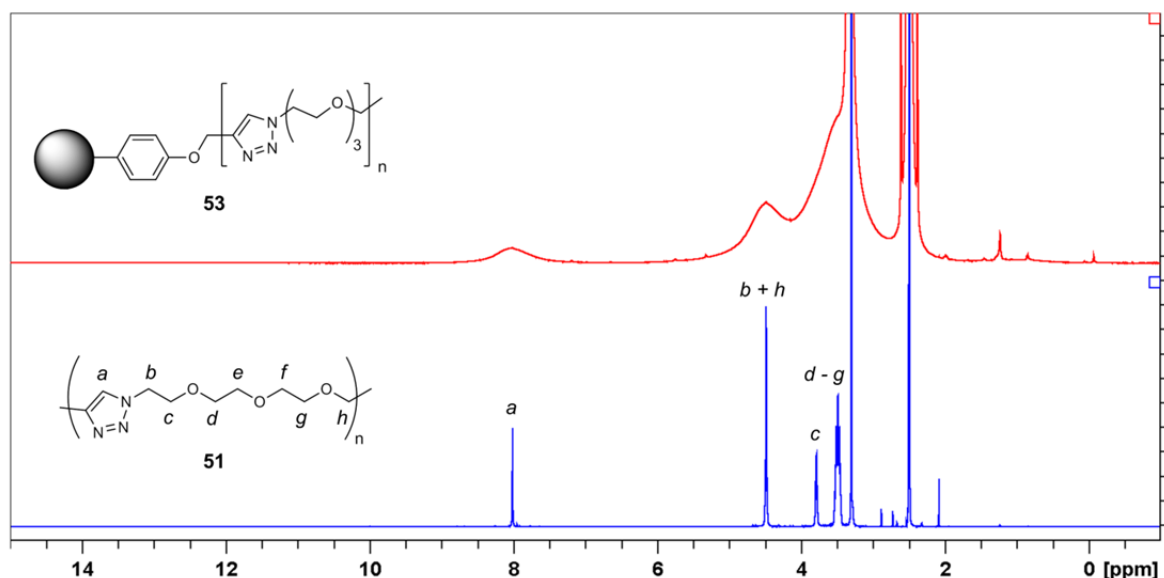


Abb. 47: ¹H-NMR-Spektren (600 MHz, DMSO-d₆) des Polymer-funktionalisierten DND **53** und des Polytriazols **51**.

Es wurde zwar schon zuvor beobachtet, dass durch die Immobilisierung auf den Diamantpartikeln eine gewisse Verbreiterung der Signale auftritt, jedoch wurden für die von der Partikeloberfläche weiter entfernten Anteile der Polymermoleküle schärfere Peaks erwartet. Eine mögliche Erklärung für die starke Verbreiterung sämtlicher Signale könnte die Bildung von *core-shell*-Partikeln sein, bei denen sich die Polymerstränge zu einem großen Teil auf die Nanodiamantoberfläche legen und diese umhüllen (Abb. 48). Durch die Nähe zu der Diamantoberfläche könnte sich dann eine entsprechende Verbreiterung der Signale ergeben, wie sie bereits in Kapitel 3.2.1.1 beobachtet wurde.

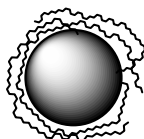


Abb. 48: Schematische Darstellung eines Nanodiamantpartikels, der von einer Hülle aus Polymersträngen umgeben ist (*core-shell*-Partikel).

Die Bildung von *core-shell*-Partikeln könnte zudem der Grund für das unerwartete Dispersionsverhalten von **53** sein. Legen sich die Polymerstränge um die Partikel herum, ist

die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel wesentlich geringer als bei einem Ausstrecken der Moleküle in das umgebende Medium. Die genaue Konformation der Polymere auf der Partikeloberfläche dürfte dabei ebenfalls von Bedeutung sein, da sie bestimmt, welche Gruppen dem Partikel zugewandt sind und welche mit dem Lösungsmittel interagieren.

Dass die verstärkte Agglomeration des Polymer-funktionalisierten Nanodiamanten **53** aus einer kovalenten Quervernetzung resultiert, lässt sich dagegen weitgehend ausschließen, da die Funktionalisierung mit Alkingruppen dazu führt, dass die kovalent mit den Partikeln verknüpften Polytriazolstränge immer Alkin-terminiert sind und somit nicht mit denen eines weiteren Partikels in einer Cycloaddition reagieren können.

Die Leistungsfähigkeit des Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **30** hatte sich somit auch bei der Anbindung komplexer Azide bestätigt. Nun sollten mögliche Erweiterungen des Alkin-Systems erforscht werden.

3.2.3 Erweiterungen des Systems Alkin-funktionalisierter Nanodiamantpartikel

3.2.3.1 Verwendung eines Dialkin-Linkers

Die Oberflächenbelegung des Alkin-funktionalisierten Detonations-Nanodiamanten **30** liegt mit 0.3 mmol g^{-1} in einem zufriedenstellenden Bereich; Methoden zur Erhöhung der Belegung sind dennoch von generellem Interesse.

Eine effektive und gut kontrollierbare Möglichkeit, um die Anzahl an Alkingruppen auf der Partikeloberfläche zu steigern, eröffnet sich über eine entsprechende Anpassung des Linkersystems. Aus diesem Grund wurde der neuartige Linker **56** synthetisiert, der über eine weitere terminale Dreifachbindung verfügt (Abb. 49).

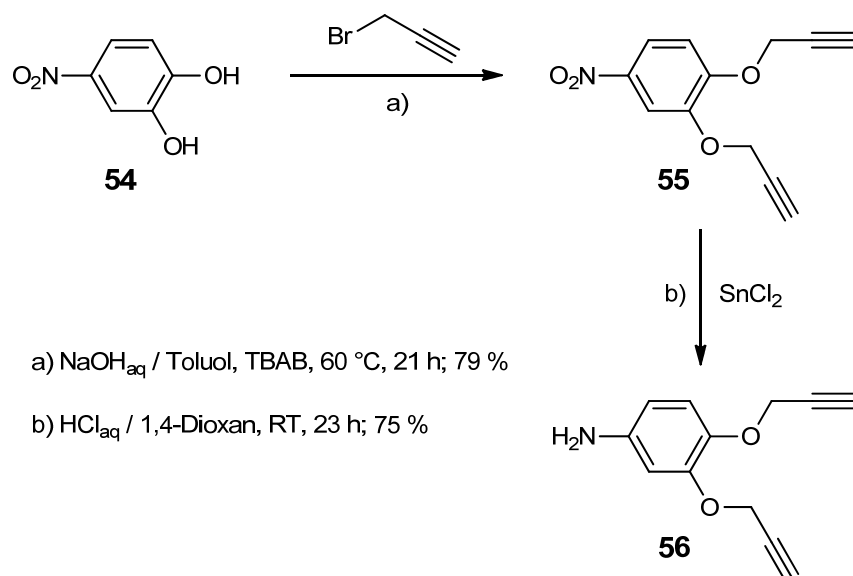


Abb. 49: Synthese des Dialkin-Linkers **56** durch Umsetzung des Diols **54** mit Propargylbromid und anschließende Reduktion der Nitrogruppe mit Zinn(II)chlorid.

Im Vergleich zu dem einfachen Alkin-Linker **27** sollte die Immobilisierung des Dialkin-Linkers **56** zu einer deutlich höheren Belegung an Alkingruppen führen. Um dies zu überprüfen, wurde das Dialkin **56** unter Zusatz von Isopentylnitrit (**29**) mit thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant **28** zur Reaktion gebracht und der resultierende Diamant **57** anschließend mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**) in einer Click-Reaktion umgesetzt (Abb. 50).

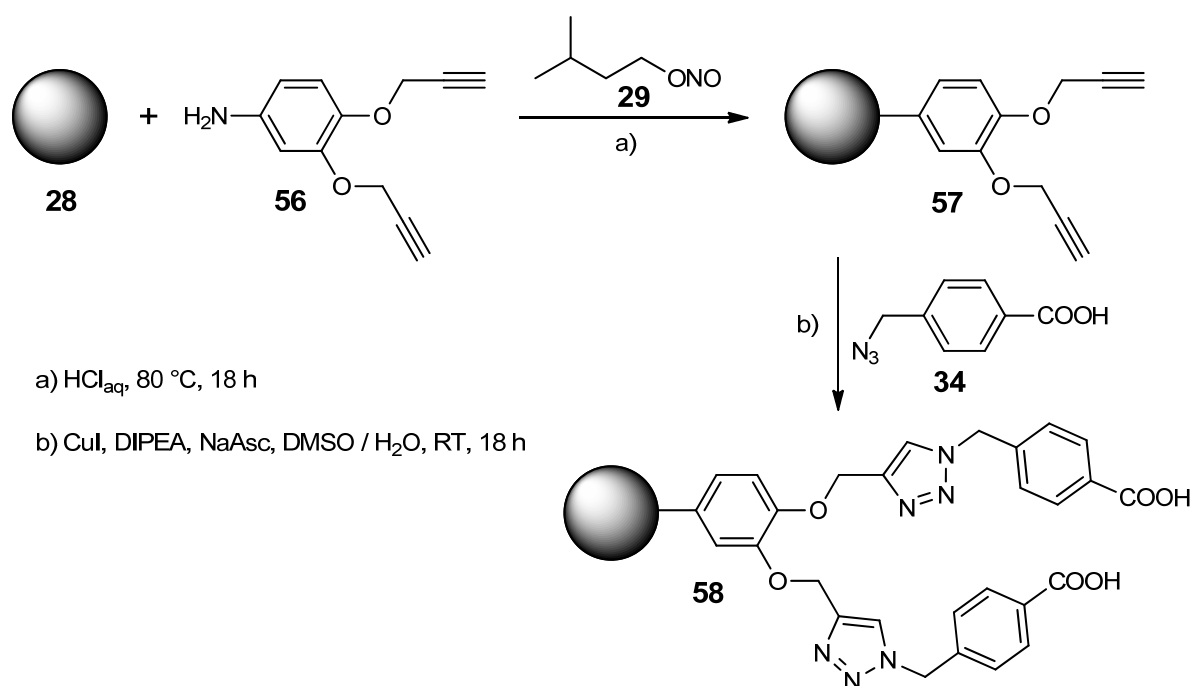


Abb. 50: Funktionalisierung von thermisch behandeltem DND **28** mit dem Dialkin **56** und anschließende Click-Reaktion mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**).

Ein möglicher Einfluss des Kupferkatalysators auf das Ergebnis der Click-Reaktion wurde untersucht, indem sowohl Kupfer(I)iodid (in Kombination mit Hünig-Base und Natriumascorbat) also auch das System aus Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat eingesetzt wurden. Hierbei wurde erneut kein signifikanter Unterschied zwischen den Katalysatoren festgestellt.

Der Erfolg der Arylierung und der Cycloaddition zeigt sich in den IR-Spektren an den typischen Banden der eingeführten Gruppen (Abb. 51). Im Falle des Dialkinfunktionalisierten Diamanten **57** werden Banden des aromatischen Rings und der Dreifachbindungen beobachtet. Letztere treten nach der Click-Reaktion nicht mehr auf und es werden stattdessen die charakteristischen Banden der angebondenen Carbonsäure detektiert.

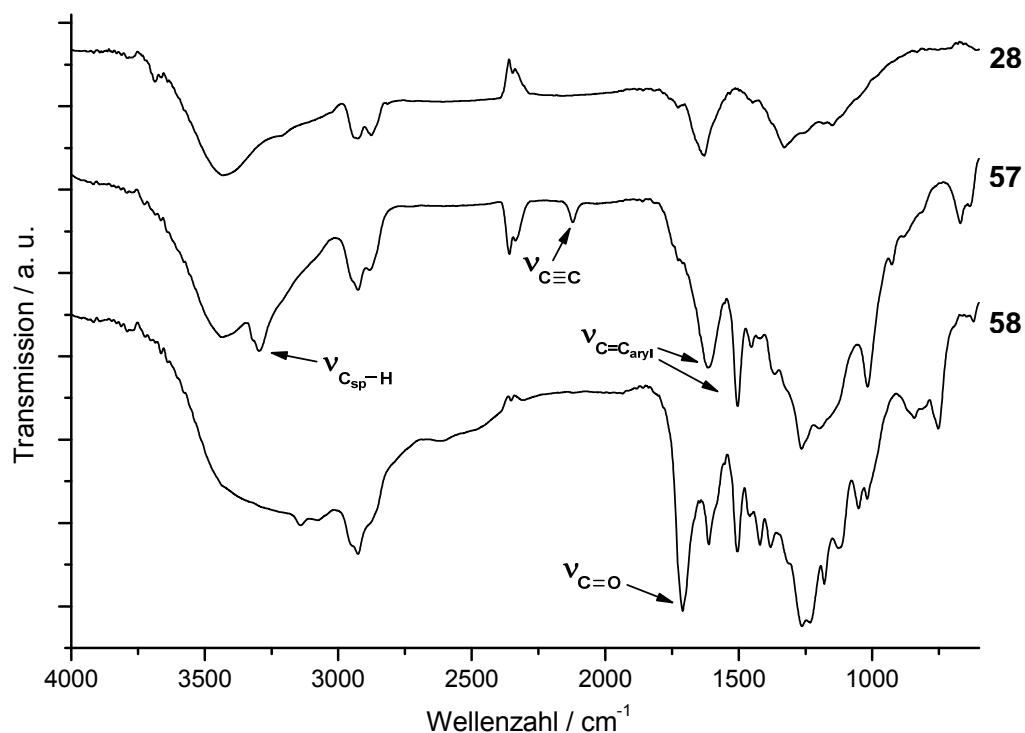


Abb. 51: IR-Spektren (Vakuumzelle) des thermisch behandelten DND **28**, des Dialkinfunktionalisierten DND **57** und des durch Click-Chemie modifizierten DND **58**.

Elementaranalyse und TGA bestätigen ebenfalls die Anbindung des Linkers **56** und anschließend des Azids **34** (Tabelle 4).

Die TGA von **58** zeigt einen etwas niedrigeren Massenverlust als erwartet; berechnet man hieraus die Oberflächenbelegung, erhält man eine um 0.07 mmol g⁻¹ niedrigere Belegung als bei der Alkin-Vorstufe **57**. Es ist denkbar, dass die Umsetzung der Dreifachbindungen in der Click-Reaktion nicht vollständig quantitativ erfolgte, ebenso möglich ist aber auch, dass die Desorption der Oberflächengruppen nicht vollständig in der TGA zu verfolgen war. Denn

eventuelle Massenverluste der organischen Gruppen oberhalb von ca. 550 °C können aufgrund der beginnenden Desorption der Diamantoberfläche nicht ausgewertet werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des thermisch behandelten DND **28**, des Dialkin-funktionalisierten DND **57** und des Triazol-modifizierten DND **58**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g ⁻¹
28	93.42	0.92	2.35	-	-
57	89.76	1.24	2.37	- 5.9	0.32
58	85.63	1.49	4.00	- 13.3	0.25

Die mit Hilfe der TGA für den Nanodiamanten **58** berechenbare Oberflächenbelegung liegt bei 0.25 mmol g⁻¹. Unter der Annahme, dass die Umsetzung nahezu vollständig erfolgte, konnten somit mindestens 0.50 mmol Azide **34** pro Gramm funktionalisierter Nanodiamant in der Click-Reaktion angebunden werden – ein deutlich höherer Wert als bei Verwendung des einfachen Alkin-Linkers **27** (0.34 mmol g⁻¹).

Eine Erhöhung der Belegung an Alkingruppen kann demnach bei Bedarf über eine entsprechende Modifikation des Linkersystems erreicht werden und führt zu einer vermehrten Anbindung von Aziden in der Click-Reaktion.

3.2.3.2 Herstellung eines bifunktionellen Nanodiamanten und dessen orthogonale Funktionalisierung

Eine weitere attraktive Erweiterung Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel ist die Kombination der „clickbaren“ Einheit auf der Diamantoberfläche mit einer weiteren reaktiven Gruppe.

Besitzen die beiden funktionellen Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität, wird eine orthogonale Funktionalisierung ermöglicht, d. h. es können in zwei aufeinanderfolgenden oder auch simultan ausgeführten Reaktionen verschiedene Substanzen auf demselben Partikel immobilisiert werden. Diese Möglichkeit ist u. a. für *drug delivery*-Anwendungen interessant,

da die Partikel gleichzeitig mit dem Wirkstoff und einer Verbindung, die z. B. bestimmte Zelltypen adressiert, funktionalisiert werden könnten.

Um die Strategie der orthogonalen Funktionalisierung zu erforschen, sollten arylierte Nanodiamantpartikel hergestellt werden, die eine Kombination aus Alkin- und Carbonsäuregruppen tragen. Letztere erlauben die Funktionalisierung durch Veresterung oder die Knüpfung von Amidbindungen.

Eine einfache und sehr variable Methode zur Einführung mehrerer funktioneller Gruppen in nur einem Schritt ergibt sich durch die gleichzeitige Verwendung verschiedener Aniline für die *in situ*-Generierung der Diazoniumsalze. Dies wurde realisiert, indem ein 1 : 1-Gemisch des Alkin-Linkers **27** und 4-Aminobenzoesäure (**59**) für die Reaktion mit thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant **28** eingesetzt wurde (Abb. 52).

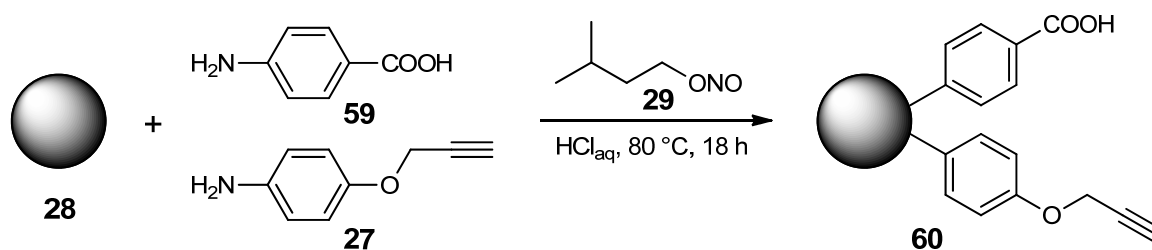


Abb. 52: Funktionalisierung von thermisch behandeltem DND **28** mit Benzoesäure- und Alkin-einheiten.

Die gleichzeitige Funktionalisierung mit Alkin- und Carboxylgruppen zeigt sich in den IR-Spektren des Nanodiamanten **60** (Abb. 53). Es werden neben den Banden des Arylrings sowohl charakteristische Signale der terminalen Dreifachbindung als auch der Säuregruppe beobachtet. Die Banden der Alkingruppe fallen dabei wie erwartet schwächer aus als z. B. im Falle des rein Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **30**, da nur noch ungefähr die Hälfte der Arylgruppen Dreifachbindungen trägt.

Nimmt man eine solche 1 : 1-Verteilung der unterschiedlichen Funktionalitäten auf den Diamantpartikeln an, lässt sich aus der TGA eine im typischen Bereich liegende Oberflächenbelegung an Arylgruppen von 0.33 mmol g⁻¹ errechnen.

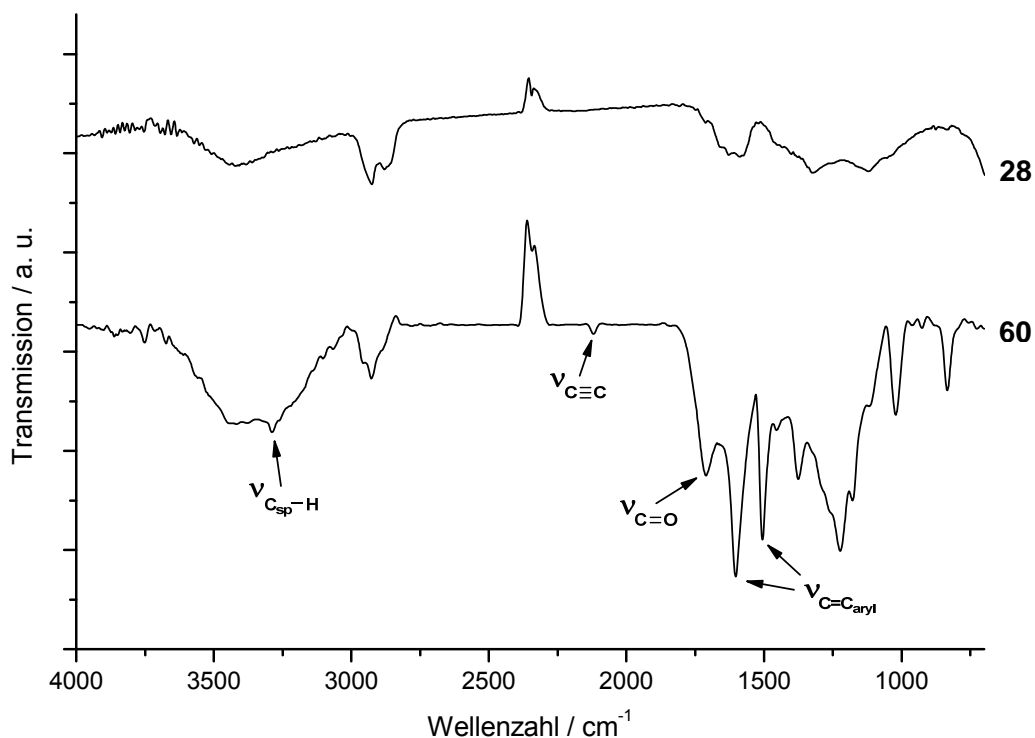


Abb. 53: IR-Spektrum (Vakuumzelle) des Benzoessäure- und Alkin-funktionalisierten DND **60** im Vergleich mit dem des Ausgangs-Nanodiamanten (thermisch behandelter DND **28**).

Die unterschiedliche Adressierbarkeit der eingeführten funktionellen Gruppen sollte nun demonstriert werden, indem diese mit zwei verschieden terminierten Fluoreszenzfarbstoffen umgesetzt wurden, die sich leicht getrennt voneinander nachweisen lassen. Zunächst erfolgte die Immobilisierung des Amin-terminierten OregonGreen-Derivats **61** durch die EEDQ-vermittelte Knüpfung von Amidbindungen mit den aromatischen Carbonsäuregruppen von **60** (Abb. 54). Im Anschluss wurde der Azid-terminierte TAMRA-Farbstoff **63** in einer Click-Reaktion angebunden.

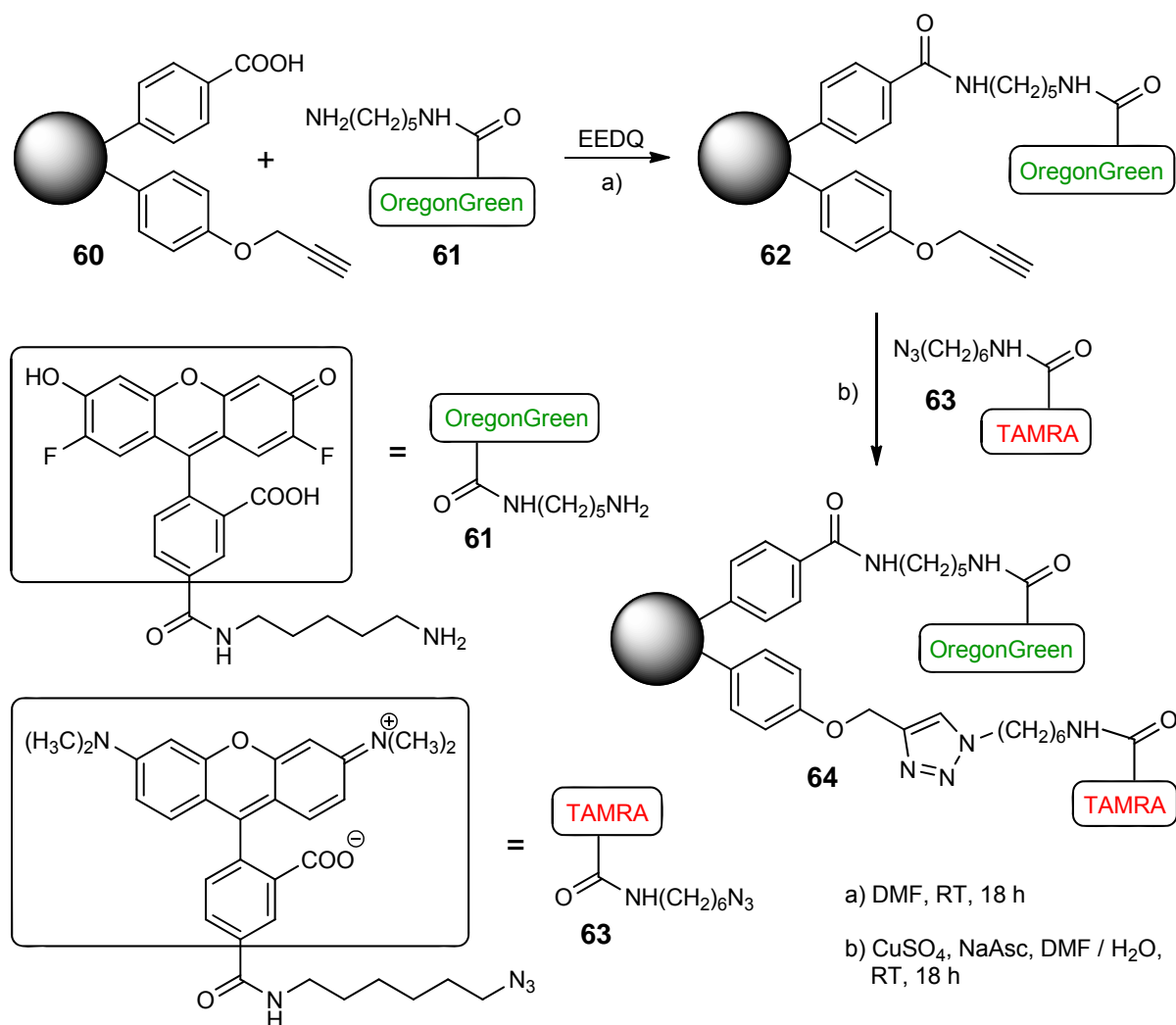


Abb. 54: Orthogonale Funktionalisierung des DND **60** in einer aufeinanderfolgenden Anbindung der Fluoreszenzfarbstoffe **61** und **63**.

Die IR-Spektren der Farbstoff-funktionalisierten Nanodiamanten **62** und **64** sind in Abbildung 55 gezeigt und dem Spektrum des Benzoesäure- und Alkin-funktionalisierten Diamanten **60** gegenübergestellt.

Die orthogonale Funktionalisierung, also die unterschiedliche Adressierbarkeit der eingeführten Linkerspezies, wird dadurch deutlich, dass die Alkingruppe im Falle des OregonGreen-modifizierten Diamanten **62** noch vorhanden ist und erst nach der Click-Reaktion nicht mehr detektiert wird.

Es ist anzumerken, dass die Spektren der Nanodiamanten **62** und **64** durch die Banden adsorbierten Wassers bei 3450 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} dominiert werden, da die entsprechenden Proben in der Vakuumzelle aufgrund der Empfindlichkeit der Fluoreszenzfarbstoffe nicht erhitzt wurden. Die eingefügten Kästchen in Abbildung 55 stellen jeweils eine Vergrößerung des Bereichs von 2200 bis 2050 cm^{-1} dar, um die Beobachtung der Alkinbande zu erleichtern.

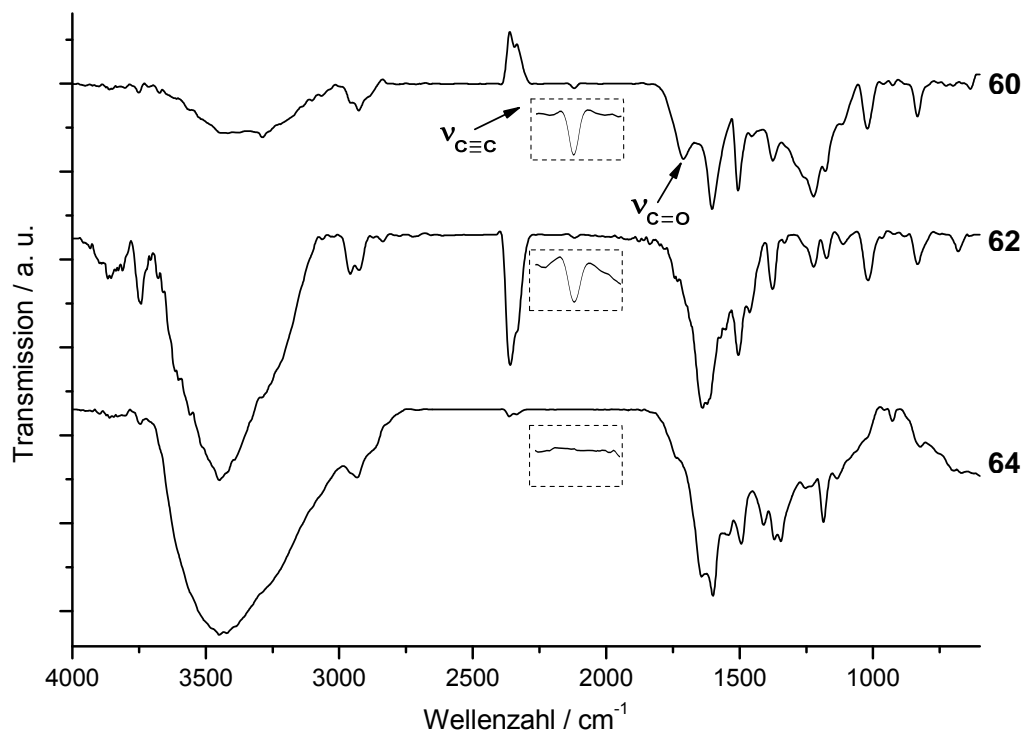


Abb. 55: IR-Spektren (Vakuumzelle) des Benzoessäure- und Alkin-funktionalisierten DND **60** und der nach orthogonaler Funktionalisierung erhaltenen DND **62** und **64**.

Ein eindeutiger Nachweis für die Immobilisierung zunächst des OregonGreen- und anschließend des TAMRA-Farbstoffes konnte über die UV/Vis-Spektroskopie erbracht werden (Abb. 56).

Der Vergleich mit den Spektren der freien Fluoreszenzfarbstoffe **61** und **63** zeigt, dass die entsprechenden Banden auch bei den funktionalisierten Diamanten auftreten, wobei **62** die typische Absorption des OregonGreen-Farbstoffes **61** und Nanodiamant **64** die beider Farbstoffe aufweist. Es wird zudem eine leichte Verschiebung der Bandenmaxima zu höheren Wellenlängen beobachtet, die offenbar durch die Anbindung auf der Partikeloberfläche hervorgerufen wird. Der starke Basisliniendrift, der in den Spektren der Diamantproben insbesondere bei niedrigeren Wellenlängen auftritt, lässt sich auf Streuung durch die Partikel zurückführen.^[138]

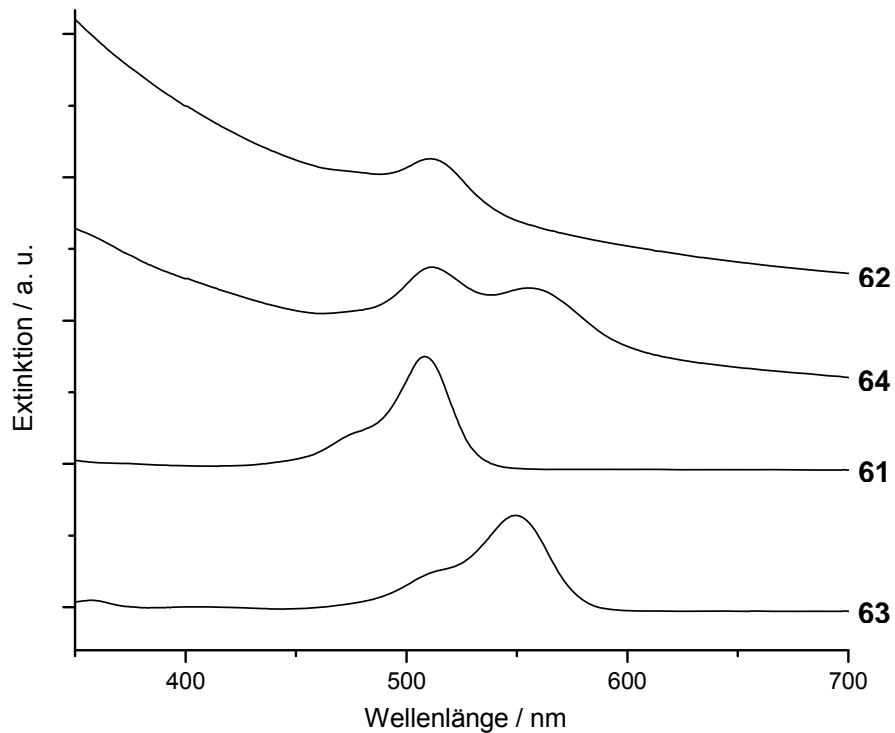


Abb. 56: UV / Vis-Spektren (DMF / H₂O (3 : 1)) der Farbstoff-funktionalisierten DND **62** und **64** im Vergleich mit denen der freien Fluoreszenzfarbstoffe **61** und **63**.

Die immobilisierten Farbstoffe auf der Oberfläche des Nanodiamanten **64** lassen sich getrennt oder auch gemeinsam anregen, wie durch die Aufnahme von Fluoreszenzspektren belegt wurde (Abb. 57). Bei geeigneter Wahl der Anregungswellenlänge wird entweder die typische OregonGreen-Emission (Anregung durch Licht der Wellenlänge 480 nm), die des TAMRA-Farbstoffes **63** (Anregung bei 540 nm) oder die beider Verbindungen (Anregung bei 520 nm) beobachtet.

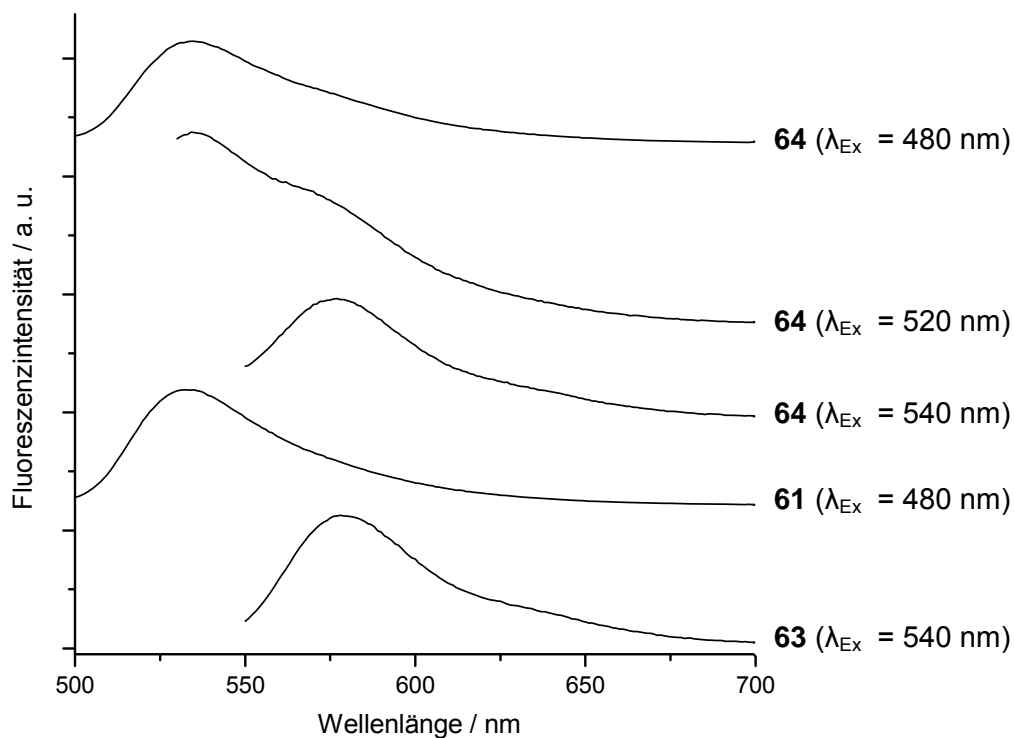


Abb. 57: Fluoreszenzspektren (DMF / H₂O (3 : 1)) der reinen Farbstoffe **61** und **63** sowie des DND **64** bei verschiedenen Anregungswellenlängen.

Die fluoreszenzmikroskopische Untersuchung von **64** bestätigt dieses Ergebnis (Abb. 58). Es wird sowohl die grüne Fluoreszenz der OregonGreen-Gruppen als auch die rote der TAMRA-Gruppen beobachtet. Deutlich wird außerdem, dass die Farbstoffe nur auf den Partikeln lokalisiert sind und diese immer beide Fluoreszenzen zeigen. Somit wurde eine simultane Funktionalisierung mit beiden Fluoreszenzfarbstoffen erreicht.

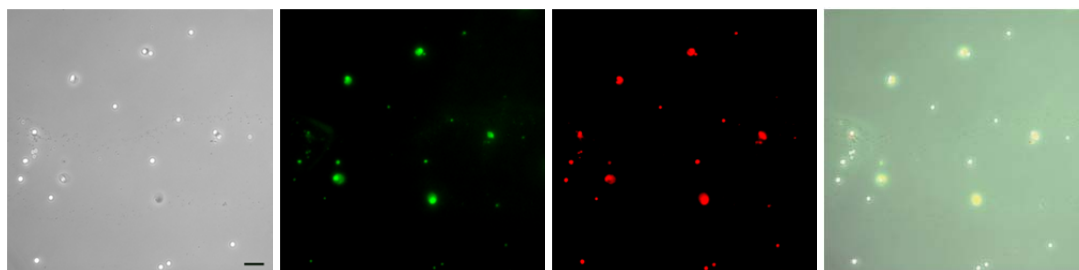


Abb. 58: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von **64** (von links nach rechts): Phasenkontrast-Bild (Maßstabsbalken entspricht 10 μm), grüne Fluoreszenz (Anregungswellenlänge 488 nm), rote Fluoreszenz (Anregungswellenlänge 532 nm) und Überlagerung der ersten drei Bilder (mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [139] reproduziert, Copyright 2011 *John Wiley and Sons*).

Die orthogonale Funktionalisierung mit einem Fluoreszenzfarbstoff und einer weiteren funktionalen Verbindung ist z. B. für solche Anwendungen interessant, die eine *in vivo*-Beobachtung von Nanopartikeln benötigen. Werden jedoch Diamantpartikel eingesetzt, die aufgrund von NV-Defektzentren bereits über eine inhärente Fluoreszenz verfügen, können die funktionellen Gruppen der angebundenen Linker vollständig für die Immobilisierung von anderen funktionalen Substanzen genutzt werden.

Aus diesem Grund wurden ebenfalls NV-Zentren enthaltende HPHT-Nanodiamantpartikel mit Benzoesäure- und Alkineinheiten funktionalisiert. Unter Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten Protokolls für die orthogonale Funktionalisierung sollen die gewonnenen Partikel in der Arbeitsgruppe von Dr. Ledvina (Institut für Organische Chemie und Biochemie AWTR, Prag) mit biologisch aktiven Substanzen modifiziert werden.

Um Nanodiamantpartikel in Click-Reaktionen einsetzen zu können, eröffnet sich neben der Alkin-Funktionalisierung auch der umgekehrte Weg: Die Funktionalisierung der Diamantoberfläche mit Azidgruppen und die anschließende Cycloaddition mit organischen Alkinen. Dieser Ansatz wurde im zweiten Teil dieser Arbeit verfolgt.

3.3 Click-Chemie ausgehend von einer Azid-funktionalisierten Partikeloberfläche

3.3.1 Herstellung Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel und Reaktion mit einem Test-Alkin

Für die Funktionalisierung von Diamantpartikeln mit Azideinheiten sollte die gleiche Strategie angewandt werden, die sich bereits bei der Funktionalisierung mit Alkylgruppen als erfolgreich erwiesen hatte. So sollte über die Reaktion mit *in situ* generierten Diazoniumsalzen ein Azid-terminiertes Linkermolekül auf thermisch behandelten Nanodiamantpartikeln immobilisiert werden.

Zu diesem Zweck wurde das Anilinderivat **66** synthetisiert, das über eine aliphatische Azidgruppe verfügt (Abb. 59). Durch die Verwendung einer von Reddy *et al.* vorgestellten Methode für die direkte Umwandlung von Alkoholen in Azide^[136] konnte die Synthese im Gegensatz zu literaturbekannten Vorschriften^[140] in nur einer Stufe durchgeführt werden, wenngleich die Ausbeute vergleichsweise moderat ausfiel.

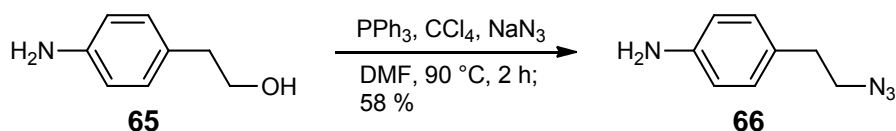


Abb. 59: Synthese des Azid-terminierten Linkers **66** aus dem Alkohol **65**.

Der erhaltene Linker **66** wurde im Anschluss mit thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant **28** umgesetzt (Abb. 60). Dabei diente Isopentylnitrit (**29**) erneut zur Generierung der eigentlichen reaktiven Spezies. Die Reaktion wurde in wässrigem Medium bei pH 7 durchgeführt, da sich bei der Umsetzung in 1 N Salzsäure nur eine geringe Belegung an Azidgruppen ergeben hatte. Der Grund hierfür ist vermutlich eine Empfindlichkeit des Azids gegenüber den sauren Bedingungen in Kombination mit der erhöhten Temperatur.

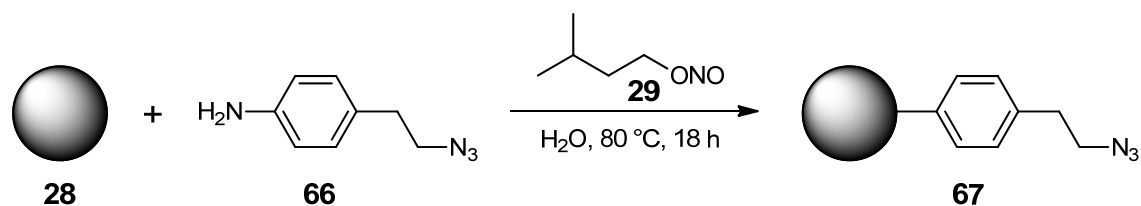


Abb. 60: Funktionalisierung von thermisch behandeltem DND **28** mit Azideinheiten durch Reaktion mit dem Linker **66**.

Der Erfolg der Funktionalisierung lässt sich deutlich im IR-Spektrum des Diamanten **67** erkennen (Abb. 61). Es werden charakteristische Banden des Arylrings detektiert (insbesondere bei 1605 cm^{-1} und 1512 cm^{-1}) sowie eine intensive Bande der Azidgruppe (2100 cm^{-1}).

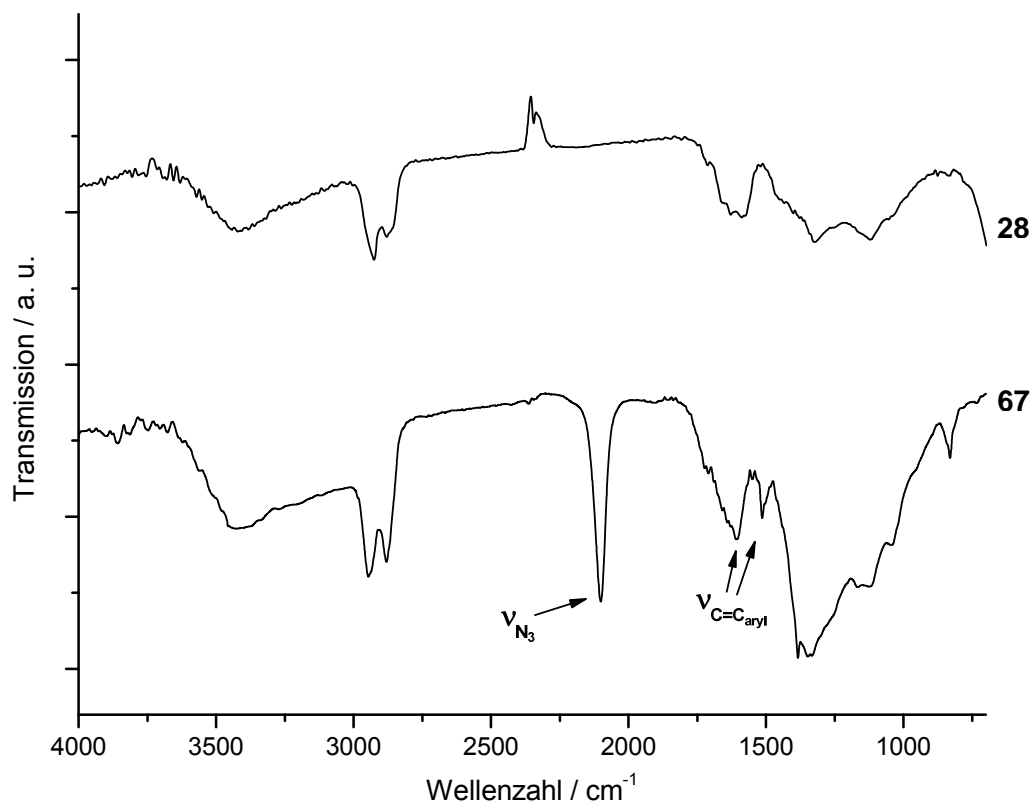


Abb. 61: IR-Spektrum (Vakuumzelle) des Azid-funktionalisierten DND **67** im Vergleich mit dem des thermisch behandelten DND **28**.

Die Elementaranalyse des Produktdiamanten **67** zeigt, wie für eine Azid-Funktionalisierung zu erwarten, einen signifikant erhöhten Stickstoffgehalt (Tabelle 5). Gleichzeitig ist der Stickstoffanteil nicht in dem Maße erhöht, dass von einer ausgeprägten Nebenreaktion (Bildung von Azobenzolen) ausgegangen werden müsste. Denn diese allein hatte im Falle der Funktionalisierung mit dem Alkin-Linker **27** bereits einen Stickstoffgehalt von ca. 3.5 % zur

Folge (s. Kapitel 3.2.1). Würde diese Nebenreaktion bei Verwendung des Azid-Linkers **66** nun eine ebenso große Rolle spielen, müsste sich für den Diamanten **67** ein deutlich höherer Stickstoffanteil als der gefundene ergeben.

Tabelle 5: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des thermisch behandelten DND **28** und des Azid-funktionalisierten DND **67**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
28	93.42	0.92	2.35	-	-
67	90.83	1.10	3.64	- 3.6	0.25

Mit Hilfe der TGA ließ sich für den Azid-funktionalisierten Nanodiamanten **67** eine Oberflächenbelegung von 0.25 mmol g^{-1} ermitteln. Diese fällt geringer aus als im Falle der Alkin-Funktionalisierung (0.33 mmol g^{-1}), liegt aber immer noch in einem gut geeigneten Bereich.

Nachdem somit die Etablierung von Azidgruppen auf der Oberfläche von Diamantpartikeln gelungen war, wurde getestet, ob sich diese in einer Click-Reaktion umsetzen lassen. Hierfür wurde der Azid-funktionalisierte Nanodiamant **67** mit dem Alkin **26** unter Kupfer(I)-Katalyse zur Reaktion gebracht (Abb. 62).

Das Alkin **26** wurde als Zwischenprodukt in der Synthese des Alkin-Linkers **27** erhalten und aufgrund seiner Nitrogruppe als Testverbindung gewählt, da diese über zwei charakteristische IR-Banden verfügt, die eine erfolgreiche Anbindung leicht nachweisen lassen.

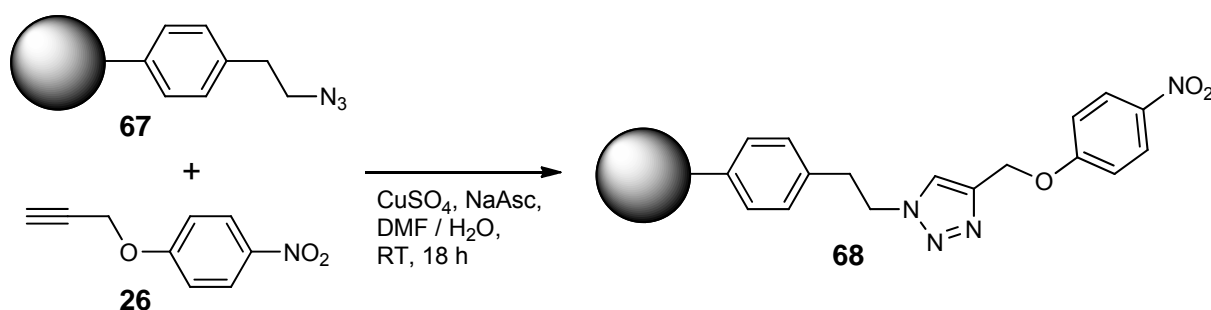


Abb. 62: Anbindung des Alkins **26** auf dem Azid-funktionalisierten DND **67** durch Kupfer(I)-katalysierte Triazolsynthese.

Dementsprechend werden nach der Click-Reaktion im IR-Spektrum des Produktdiamanten **68** die Banden der aromatischen Nitrogruppe bei 1338 cm^{-1} und ca. 1500 cm^{-1} (letztere als Doppelbande mit der des Arylrings) beobachtet (Abb. 63). Zusätzlich wird die hohe Effizienz der Cycloaddition durch die drastische Intensitätsabnahme der Azidbande demonstriert; diese ist im Spektrum des Nanodiamanten **68** praktisch nicht mehr nachzuweisen.

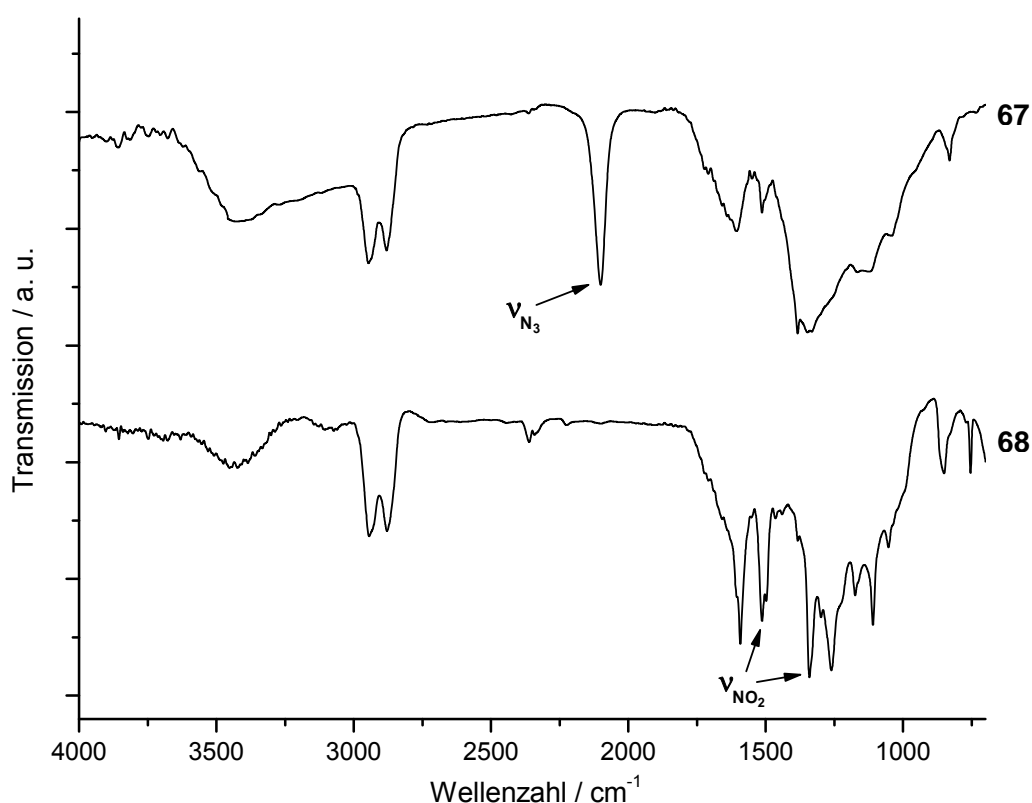


Abb. 63: IR-Spektren (Vakuumzelle) des Azid-funktionalisierten DND **67** und des nach Click-Reaktion erhaltenen DND **68**.

In Tabelle 6 sind die Elementaranalysen und TGA-Auswertungen des modifizierten Nanodiamanten **68** und der Azid-funktionalisierten Vorstufe **67** gegenübergestellt. Es fällt auf, dass für die ermittelte Oberflächenbelegung nach der Click-Reaktion ein merklicher Rückgang verzeichnet wird.

Tabelle 6: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des Azid-funktionalisierten DND **67** und des durch Click-Chemie modifizierten DND **68** im Vergleich.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
67	90.83	1.10	3.64	- 3.6	0.25
68	90.46	1.19	3.58	- 5.4	0.17

Da das IR-Spektrum eine nahezu quantitative Umsetzung der Azidgruppen anzeigt, könnte diese Beobachtung auf eine unvollständige Desorption der Oberflächengruppen bei der TGA oder auf eine partielle Zersetzung / Abspaltung des immobilisierten Azids während der Reaktion zurückzuführen sein.

Um dies zu untersuchen, wurde der Azid-funktionalisierte Nanodiamant **67** erneut unter den gleichen Bedingungen der Click-Reaktion eingesetzt und aufgearbeitet, ohne jedoch ein Alkin als Reaktionspartner zuzusetzen. Tatsächlich wurde hierbei eine leichte Abnahme der Oberflächenbelegung um 0.04 mmol g^{-1} beobachtet. Der Alkin-terminierte Nanodiamant **30** zeigte in einem analogen Versuch ohne zugesetztes Azid hingegen keinerlei Änderung. Somit bestätigt sich die Annahme, dass die Azid-Funktionalisierung auf der Diamantoberfläche eine besondere Empfindlichkeit besitzt. Möglicherweise spielt hier auch der Umstand eine Rolle, dass die Arylierungsreaktion nicht in saurer Lösung durchgeführt werden konnte und so auch empfindlichere Arten der Anbindung (z. B. über Ether- / Esterbindungen) bei dem Azid-funktionalisierten Diamanten **67** vorliegen können.

Nichtsdestoweniger wird aber auch durch die Azid-Funktionalisierung eine effektive Immobilisierung mit Hilfe der Click-Chemie ermöglicht.

Die Anbindung des Azid-Linkers **66** und die anschließende Click-Reaktion mit dem Test-Alkin **26** wurden ebenfalls erfolgreich mit thermisch behandeltem Nanodiamant aus HTHP-Synthese durchgeführt. Hierbei zeigte sich die gleiche Tendenz der Belegungsabnahme nach der Click-Reaktion (von 0.15 mmol g^{-1} auf 0.10 mmol g^{-1}) und die Oberflächenbelegungen fielen, wie schon in Kapitel 3.2.1 beobachtet, generell geringer aus als bei Verwendung von Detonations-Nanodiamant.

Zudem ergaben sich für die HPHT-Diamantpartikel erneut keine stabilen Dispersionen, wohingegen im Falle der funktionalisierten Detonations-Nanodiamanten **67** und **68** Kolloide in DMSO und Wasser mit Partikelgrößen zwischen 50 und 180 nm erhalten wurden.

Im Anschluss an die grundlegenden Untersuchungen zur Azid-Funktionalisierung und deren Verwendung für die Immobilisierung von Alkinen, sollte nun gezeigt werden, dass sich Azid-terminierte Diamantpartikel auch für die Anbindung komplexer, funktionaler Alkine eignen.

3.3.2 Immobilisierung funktionaler Substanzen

3.3.2.1 Anbindung eines Thiazolium-basierten Organokatalysators

Nanodiamant als Trägermaterial für Organokatalysatoren ermöglicht nicht nur ein einfaches Katalysatorrecycling durch Zentrifugation, sondern stellt auch eine äußerst robuste feste Phase dar, die darüber hinaus verschiedene Möglichkeiten zur kovalenten Immobilisierung bietet.

Um die Verwendbarkeit von Azid-terminierten Nanodiamantpartikeln für die Anbindung eines Katalysators zu testen, wurde das von Dr. Ina Mager zur Verfügung gestellte Alkin-terminierte Thiazoliumsalz **69** eingesetzt. Dieses konnte von Zeitler *et al.* bereits erfolgreich auf einem Azid-funktionalisierten Polyethylenglycol-Harz immobilisiert werden, wobei das erhaltene heterogene Katalysatorsystem eine gute Aktivität z. B. in intramolekularen Stetter-Reaktionen zeigte.^[141] Die katalytische Aktivität solcher Heterazoliumderivate beruht dabei auf der bei Basenzusatz erfolgenden Bildung von N-heterocyclischen Carbenen (NHC), die wiederum für ihre breite Anwendbarkeit als Organokatalysatoren bekannt sind, z. B. in Benzoin-Kondensationen, Umesterungen und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen^[142]

Die Click-Reaktion des Thiazoliumsalzes **69** mit dem Azid-funktionalisierten Detonations-Nanodiamanten **67** (Abb. 64) wurde unter den Bedingungen durchgeführt, die für die Immobilisierung auf Polyethylenglycol-Harzen als optimal beschrieben wurden.^[141] Diese sehen Kupfer(I)bromid als Katalysator vor; eventuell durch Oxidation gebildete Kupfer(II)-Spezies sollten durch die zugegebene Ascorbinsäure erneut reduziert werden.

Das Katalysatorsystem aus Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat wurde zwar ebenfalls getestet, führte jedoch zu analogen Ergebnissen, auf deren Darstellung daher im Folgenden verzichtet wird.

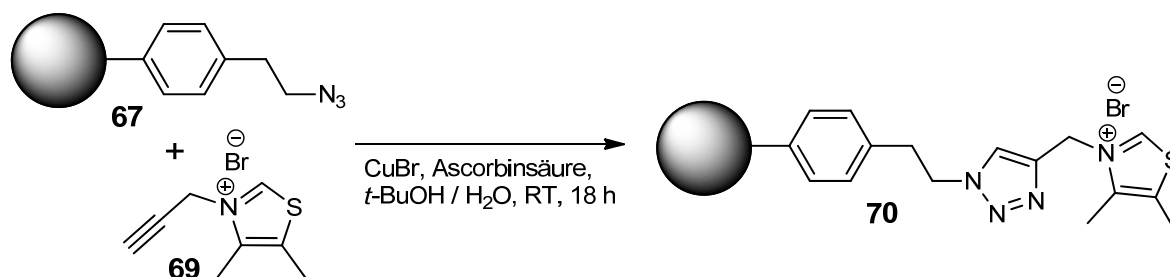


Abb. 64: Immobilisierung der NHC-Vorläuferverbindung **69** auf Azid-funktionalisiertem DND **67** in einer Click-Reaktion.

Die in Abbildung 64 genannten Bedingungen der Triazolsynthese erwiesen sich als gleichermaßen geeignet für die Diamant-Funktionalisierung, wie durch den markanten Intensitätsverlust der Azidbande im IR-Spektrum des erhaltenen Nanodiamanten **70** demonstriert wird (Abb. 65).

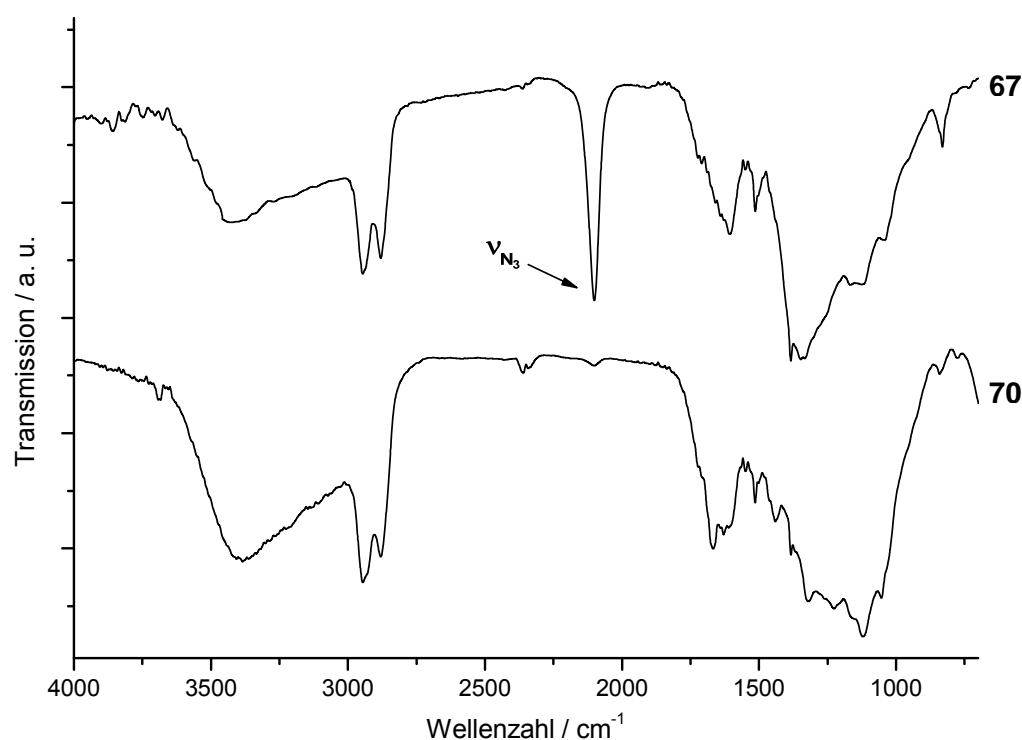


Abb. 65: IR-Spektren (Vakuumzelle) des Azid-funktionalisierten DND **67** und des Thiazolium-modifizierten DND **70**.

Das Thiazoliumsalz selbst zeigt keine eindeutig zuzuordnenden IR-Banden; die erfolgreiche Immobilisierung lässt sich jedoch eindeutig anhand der Elementaranalyse des Diamanten **70** nachweisen (Tabelle 7). Diese weist einen deutlichen Schwefelanteil auf, der auf den angebondenen Heterocyclus zurückzuführen ist.

Tabelle 7: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA des Azid-funktionalisierten DND **67** und des Thiazolium-modifizierten DND **70**.

ND	C / %	H / %	N / %	S / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
67	90.83	1.10	3.64	-	- 3.6	0.25
70	89.75	1.15	3.19	0.83	- 3.1	0.08

Die thermogravimetrische Analyse von **70** zeigt einen unerwartet geringen Massenverlust und die hieraus berechnete Oberflächenbelegung liegt nur bei 0.08 mmol g^{-1} . Es ist denkbar, dass das immobilisierte Thiazoliumsalz z. B. aufgrund seiner ionischen Struktur nur schwer in dem auswertbaren Temperaturbereich zu desorbieren ist.

Diese ionische Struktur führte andererseits zu einer guten kolloidalen Stabilisierung des Nanodiamanten **70** in Wasser und DMSO. So ließen sich Dispersionen in Wasser mit Agglomeratgrößen von nur 20 bis 50 nm erhalten.

Das erhaltene Nanodiamant-Katalysator-System **70** wird in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Zeitler (Universität Regensburg) dort zurzeit auf seine katalytische Aktivität in verschiedenen Reaktionen untersucht.

Hierbei könnte sich eine Eigenschaft des Nanodiamanten als besonderer Vorteil erweisen, denn im Gegensatz zu vielen Polymerharz-Trägermaterialien zeigt er kein Aufquellen und verklumpt in Dispersion auch bei tiefen Temperaturen nicht, so dass er weiterhin gleichmäßig gerührt werden kann. Dies wurde in entsprechenden Versuchen bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol für den Triazol-modifizierten Nanodiamanten **70** beobachtet.

3.3.2.2 Anbindung eines H-Brücken-Donor-Akzeptor-Systems

In einem weiteren Beispiel für die flexible Funktionalisierbarkeit mittels Click-Chemie auf entsprechend terminierten Nanodiamantpartikeln, wurde ein H-Brücken-Donor-Akzeptor-System angebunden (Abb. 66).

Die Guanidingruppe des von Dr. Thomas Rehm zur Verfügung gestellten Pyrrolderivats **71** war dabei zunächst Boc-geschützt; ebenso war die Säurefunktion durch eine *tert*-Butylgruppe

geschützt. Nach der Immobilisierung auf dem Azid-funktionalisierten Detonations-Nanodiamant **67** wurden diese Schutzgruppen in einem Schritt durch Behandlung mit Trifluoressigsäure abgespalten.

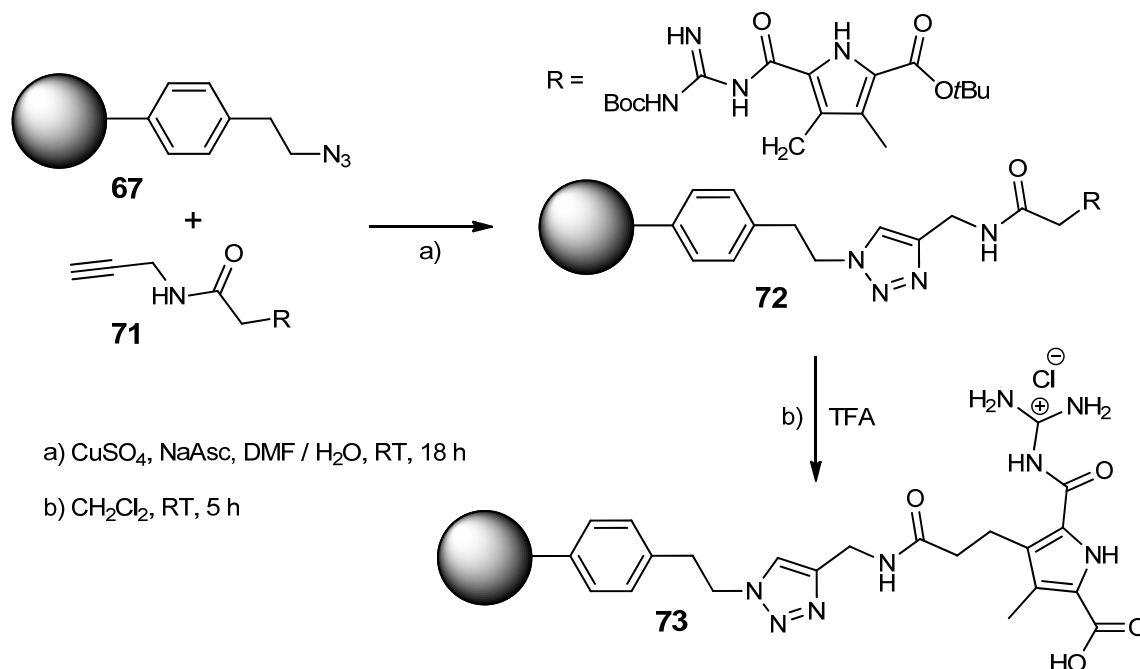


Abb. 66: Immobilisierung des H-Brücken-Donor-Akzeptor-Systems **71** durch Click-Chemie und anschließende Entschützung des erhaltenen Konjugats **72**. Das Chlorid-Gegenion von **73** entstammt der Aufarbeitung.

Das IR-Spektrum zeigt für den modifizierten Nanodiamanten **72** aufgrund der erfolgten Triazolbildung keine Azidbande mehr, dafür wird eine Vielzahl von Banden des immobilisierten H-Brücken-Donor-Akzeptor-Systems beobachtet (Abb. 67). Die verschiedenen Carbonylspezies ergeben Banden bei 1730 cm^{-1} und 1641 cm^{-1} , wobei erstgenannte vermutlich der Estergruppe und letztgenannte den Amidstrukturen zuzuordnen ist. Zusätzlich könnte die charakteristische Doppelbande bei ca. 1350 cm^{-1} der C–H-Deformationsschwingung der *tert*-Butylgruppe entstammen – eine genaue Zuordnung ist hier jedoch schwierig.

Der Einfluss der Entschützung zeigt sich im Spektrum von **73** u. a. an der Verschiebung der höhergelegenen Carbonylbande, die nun als Schulter bei 1708 cm^{-1} auftritt und der Säurefunktion zugeordnet werden kann.

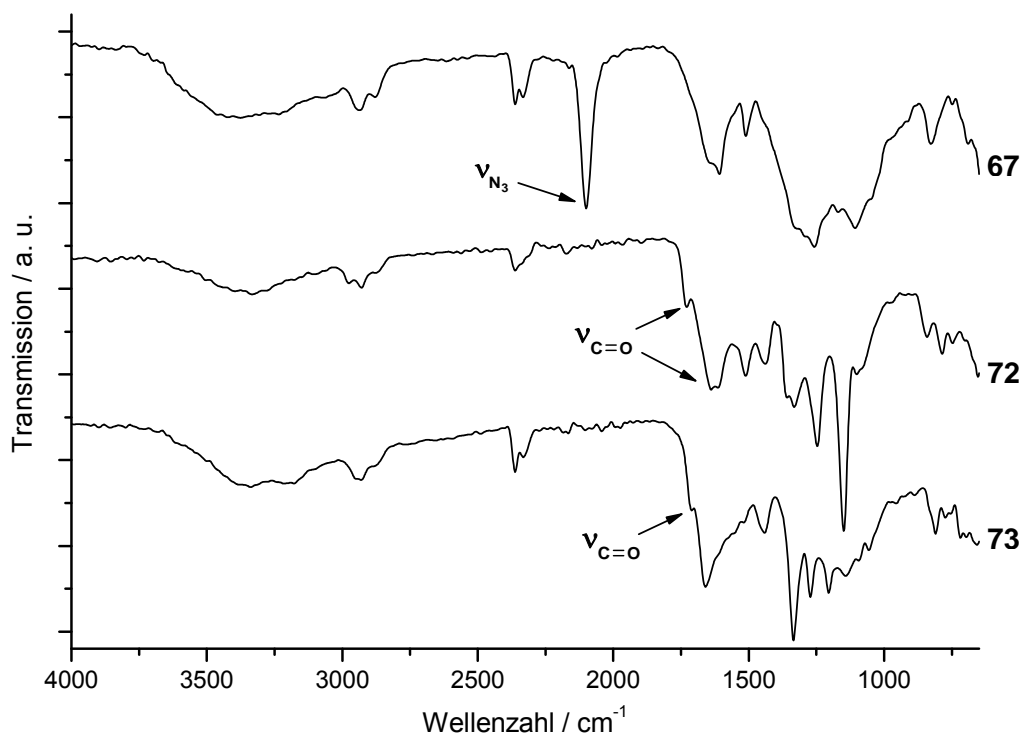


Abb. 67: IR-Spektren (ATR) des Azid-funktionalisierten DND **67**, des nach Click-Reaktion erhaltenen DND **72** sowie des entschützten DND **73**.

Elementaranalyse und TGA belegen weiterhin die erfolgreiche Anbindung des Alkin-terminierten Pyrrolderivats **71** (Tabelle 8). Der für **72** gefundene Stickstoffgehalt nimmt im Vergleich mit dem des Ausgangsdiamanten **67** deutlich zu. Ebenso steigt der in der TGA detektierte Massenverlust, auch wenn die hieraus berechnete Oberflächenbelegung wiederum etwas geringer als bei **67** ausfällt. Nach der Entschützung wird eine weitere leichte Abnahme der Belegung beobachtet. Eventuell führten hier die sauren Bedingungen zu einer partiellen Abspaltung der immobilisierten Gruppen.

Tabelle 8: Elementaranalysen und TGA-Auswertungen des Azid-funktionalisierten DND **67**, des durch Click-Chemie modifizierten DND **72** und des nach Entschützung erhaltenen DND **73**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g ⁻¹
67	90.83	1.10	3.64	- 3.6	0.25
72	83.97	1.98	5.15	- 10.8	0.17
73	87.32	1.27	4.38	- 6.8	0.14

Für das entschützte System ist bekannt, dass es in einem bestimmten pH-Bereich (5 - 8) eine zwitterionische Struktur einnimmt, bei der die Carboxylgruppe deprotoniert und die Guanidingruppe protoniert vorliegt.^[143] Die selbstkomplementären Einheiten zeigen dann aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen und ionischen Wechselwirkungen eine starke Affinität zueinander.

Um zu untersuchen, inwieweit sich dieses Verhalten auch bei dem funktionalisierten Nanodiamanten **73** bemerkbar macht, wurde der Einfluss des pH-Werts auf die kolloidalen Eigenschaften der Diamantpartikel analysiert. Hierfür wurden nach der Entschützungsreaktion wässrige kolloidale Lösungen von **73** generiert, die einen leicht sauren pH-Wert aufwiesen (pH 4.5). In diesem Bereich sollte die Säuregruppe noch protoniert vorliegen und die Wechselwirkung der immobilisierten Einheiten vergleichsweise schwach sein. Die Partikelgrößen lagen hier zwischen 40 und 90 nm.

Ein Teil dieser Dispersion wurde nun auf einen pH-Wert von 5.6 eingestellt, bei dem das immobilisierte H-Brücken-Donor-Akzeptor-System bereits als Zwitterion vorliegen sollte und funktionalisierte Nanodiamantpartikel in der Regel noch kolloidal stabilisiert sind. Nach Stehen über Nacht führte diese pH-Wert-Änderung zu einer starken Agglomeration der Partikel (Abb. 68a), die bis hin zu einer Ausflockung reichte. Der Teil der Dispersion mit unverändertem pH-Wert zeigte hingegen keine signifikante Agglomeration nach Stehen über Nacht.

Zudem wurde im Falle der geschützten Vorstufe **72** nach einer pH-Wert-Änderung von 4.6 auf 5.6 und 18 h Stehen kein derart ausgeprägter Einfluss auf die Partikelgröße beobachtet (Abb. 68b). Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die spezielle Agglomeration von **73** auf die Modifizierung der Partikeloberfläche durch die selbstkomplementären zwitterionischen Strukturen zurückzuführen ist. Allerdings ist diese Agglomeration auch bei einer erneuten Absenkung des pH-Werts nicht reversibel. Offensichtlich treten hier also noch andere anziehende Kräfte zu Tage, sobald sich die Partikel zusammengelagert haben.

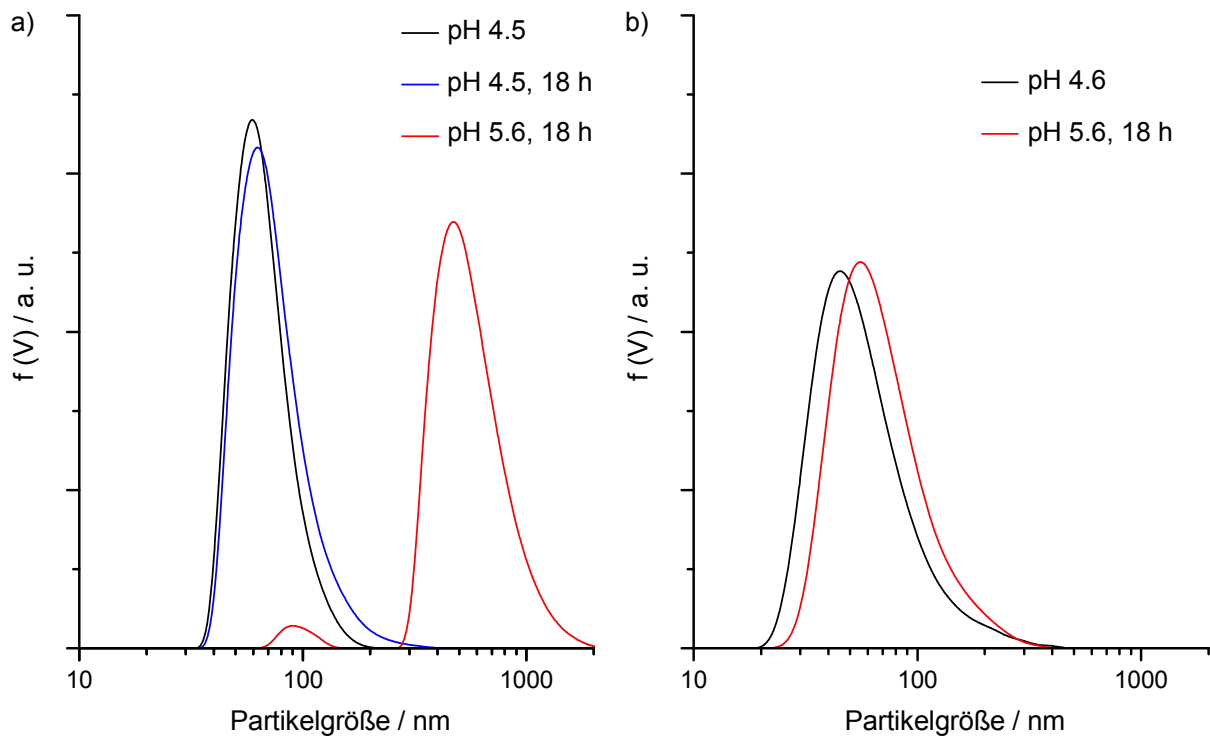


Abb. 68: a) Partikelgrößenverteilungen des funktionalisierten DND **73** bei pH 4.5, nach 18 h Stehen sowie bei pH 5.6 nach 18 h. b) Partikelgrößenverteilungen der geschützten Vorstufe **72** vor und nach Änderung des pH-Werts und Stehen über Nacht.

Nachdem somit an verschiedenen Beispielen demonstriert worden war, dass sich Azidgruppen auf der Oberfläche von Diamantpartikeln für die Anbindung unterschiedlichster Alkine eignen, sollte nun ein weiterer Weg für die Herstellung Azid-funktionalisierter Nanodiamanten aufgezeigt werden. Zudem sollte eine Methode entwickelt werden, die die Kombination der Azideinheit mit einer weiteren funktionellen Gruppe ermöglicht.

3.3.3 Varianten und Erweiterungen des Systems Azid-terminierter Diamantpartikel

3.3.3.1 Alternative Darstellung Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel

Für die Herstellung Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel eröffnet sich neben der direkten Immobilisierung eines Azid-terminierten Linkers die Möglichkeit eines zweistufigen Prozesses über eine Halogen-terminierte Zwischenstufe (Abb. 69).

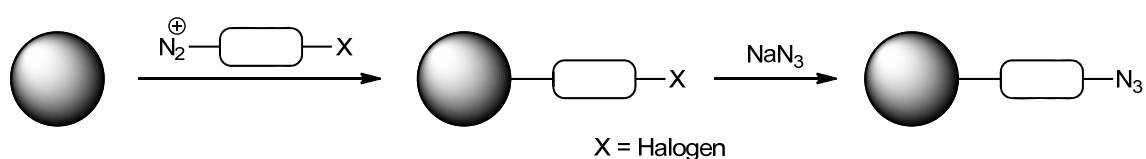


Abb. 69: Herstellung Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel durch Einführung eines Halogen-terminierten Linkers und anschließende Umsetzung mit Natriumazid.

Die zweistufige Strategie besitzt den Vorteil, dass die Reaktion der Diamantpartikel mit den Diazoniumsalzen in Abwesenheit der Azidgruppe durchgeführt werden kann. Dies erlaubt eine primäre Funktionalisierung auch unter harschen Bedingungen, wie z. B. unter Zusatz von Säuren, die im Falle der *in situ*-Generierung der Diazoniumsalze mögliche Nebenreaktionen zurückdrängen können.

Insbesondere wird durch die Halogen-terminierte Zwischenstufe aber eine *one-pot-Click-Reaktion* ohne Isolierung der Azid-funktionalisierten Partikel ermöglicht. Dies gelingt, indem die Azid-Spezies *in situ* aus ihrer entsprechenden Vorläuferverbindung durch Reaktion mit Natriumazid erzeugt und ohne Aufarbeitung mit dem organischen Alkin und dem Kupferkatalysator umgesetzt wird.^[144] Neben der Zeitersparnis ergibt sich hierdurch der Vorteil, auf eine Isolierung der potentiell empfindlichen Azid-Zwischenstufe verzichten zu können.

Für die Funktionalisierung mit organischen Halogeniden boten sich sowohl Brom- als auch Chlor-terminierte Linkermoleküle an, da sich beide Gruppen sehr effizient durch Azidionen substituieren lassen.^[145] Aus diesem Grund wurden zunächst die für eine Umwandlung in Diazoniumsalze geeigneten Linker **74** und **75** synthetisiert (Abb. 70).^[146]

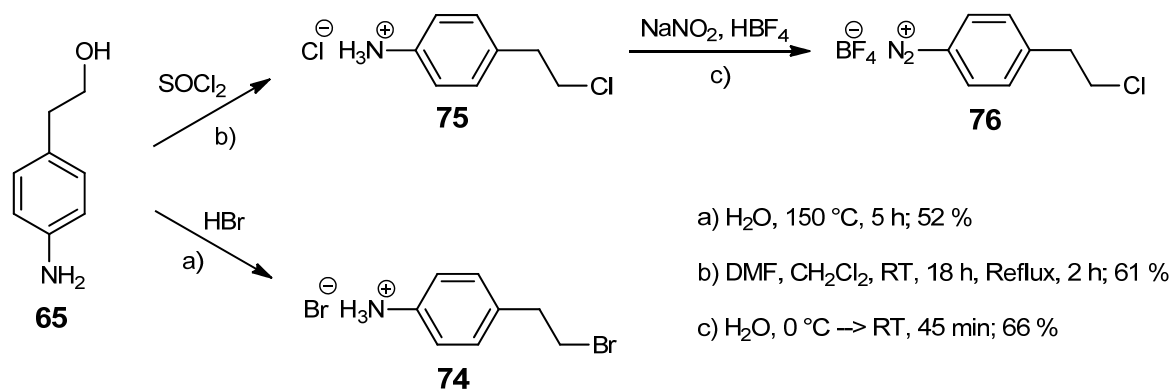


Abb. 70: Synthese der Halogen-terminierten Linker **74** und **75** sowie **76**.

Der Bromsubstituent des Linkermoleküls **74** erwies sich jedoch unter den typischen Bedingungen der Diamant-Funktionalisierung als zu labil. In entsprechenden Versuchen an **74** wurde beobachtet, dass nach 18 h Erhitzen auf 80 °C in 1 N Salzsäure der größte Teil der Bromatome durch Chloridionen substituiert worden war; zudem wurde zu ca. 10 % der entsprechende Alkohol als Hydrolyseprodukt gebildet. Insbesondere der letzte Befund würde die Bildung eines homogenen Produkts bei der anschließenden Azid-Funktionalisierung der Diamantpartikel behindern.

Der Chlor-terminierte Linker **75** zeigte hingegen keine Beeinflussung durch die genannten Reaktionsbedingungen und wurde somit für die Funktionalisierung des thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamanten **28** eingesetzt.

Hierbei zeigte sich im Falle der *in situ*-Generierung der Diazoniumsalze allerdings nur eine vergleichsweise niedrige Oberflächenbelegung (0.15 mmol g⁻¹). Verschiedene Variationen der Reaktionsbedingungen wie eine Erhöhung der Reagenzüberschüsse bzw. mehrfache Zugabe der Reagenzien oder eine Funktionalisierung unter Ultraschallbehandlung blieben ohne nennenswerten Einfluss auf dieses Ergebnis.

Es wurde daher eine Variante der Funktionalisierung mit Diazoniumsalzen angewandt, die sich an anderer Stelle als sehr erfolgreich erwiesen hatte (s. Kapitel 3.4). Hierfür wurde das Chlor-terminierte Diazoniumsalz **76** als Tetrafluoroborat isoliert und unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn mit dem thermisch behandeltem Nanodiamanten **28** zur Reaktion gebracht (Abb. 71).

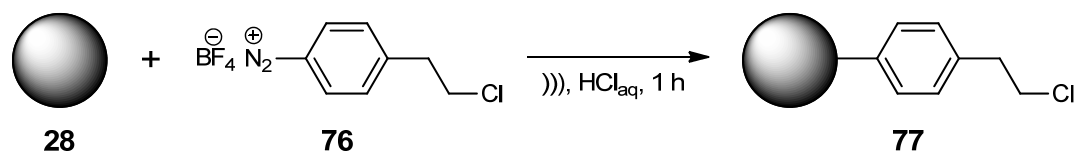


Abb. 71: Reaktion des thermisch behandelten DND **28** mit dem Chlor-terminierten Diazoniumsalz **76** unter Ultraschallbehandlung.

Durch Anwendung dieser Methode ließ sich schon nach kurzer Reaktionsdauer eine hohe Oberflächenbelegung erreichen (0.40 mmol g^{-1}).

Der erhaltene Chlor-terminierte Nanodiamant **77** wurde nun zunächst mit Natriumazid und anschließend mit dem Alkin **26** in einer Click-Reaktion umgesetzt (Abb. 72). Der Azid-funktionalisierte Diamant **78** wurde dabei in einer Reaktionsfolge aufgereinigt und isoliert und in einem Parallelversuch nach dem *one-pot*-Prinzip ohne Isolierung direkt weiterfunktionalisiert.

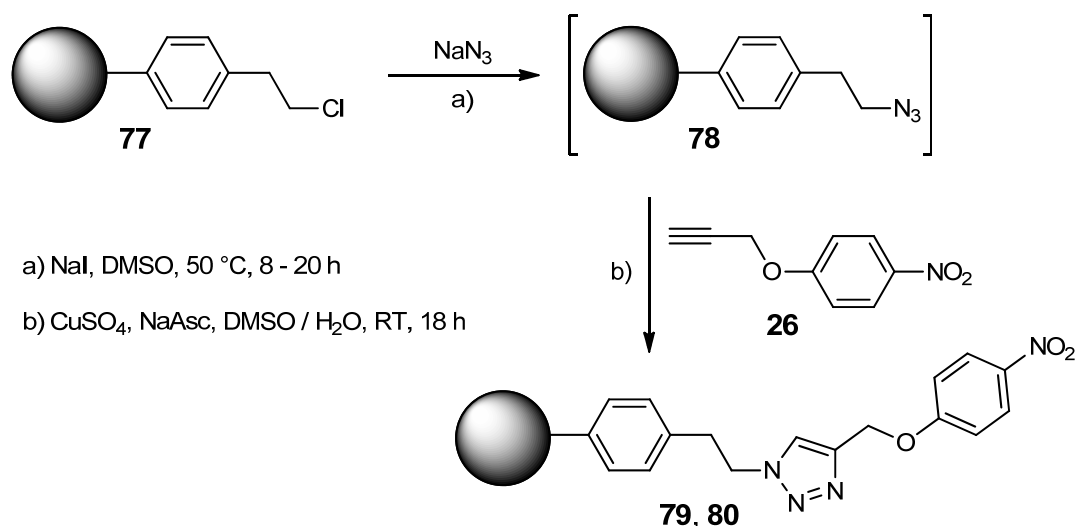


Abb. 72: Substitution der Chloratome des arylierten DND **77** durch Umsetzung mit Natriumazid und anschließende Click-Reaktion des resultierenden Azid-terminierten DND **78**, die auch ohne dessen vorherige Isolierung ausgeführt werden kann.

Auch im Falle des letztgenannten Ansatzes wurde die Reaktion mit Natriumazid noch 8 h ausgeführt, bevor dem Reaktionsgemisch das Alkin **26** und der Kupferkatalysator zugesetzt wurden. Auf diese Weise sollte gewährleistet werden, dass bei Einleitung der Cycloaddition die Substitutionsreaktion schon weitestgehend abgeschlossen war.

Die IR-Spektren der verschiedenen funktionalisierten Diamanten weisen deutliche Banden der jeweiligen immobilisierten Gruppen auf (Abb. 73). Zudem wird nach erfolgter Click-Reaktion die Azidbande aufgrund der effizienten Triazolsynthese nicht mehr detektiert, wie anhand des Spektrums von **79** gezeigt (das Spektrum von **80** (*one-pot*-Ansatz) fiel identisch aus).

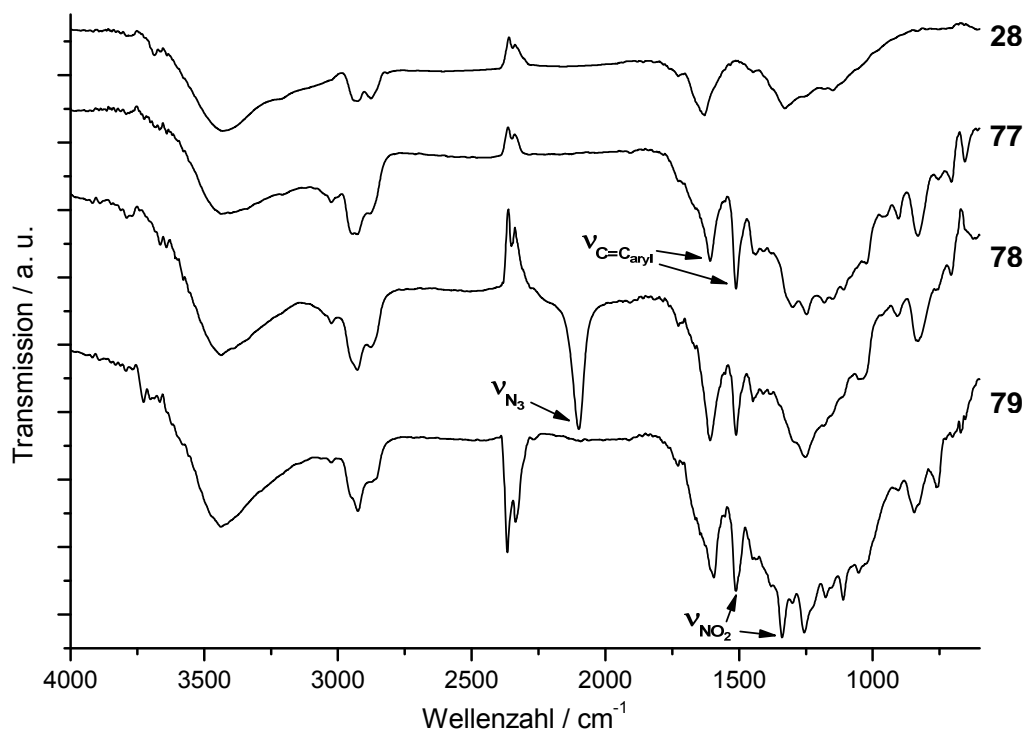


Abb. 73: IR-Spektren (Vakuumzelle) des thermisch behandelten DND **28**, des Chlor-terminierten DND **77**, des Azid-funktionalisierten DND **78** und des durch Click-Chemie modifizierten DND **79**.

Elementaranalyse und TGA belegen ebenfalls die erfolgreichen Funktionalisierungsreaktionen (Tabelle 9). Die hohe Oberflächenbelegung des Chlor-terminierten Nanodiamanten **77** wird ebenso für den Azid-funktionalisierten Diamanten **78** beobachtet, der zudem einen erhöhten Stickstoffgehalt aufweist. Nach erfolgter Click-Reaktion nimmt die ermittelte Oberflächenbelegung wieder etwas ab; die Abnahme fällt aber im Verhältnis zur Ausgangsbelegung geringer aus als im Falle der Click-Reaktion des Azid-funktionalisierten Diamanten **67** (s. Kapitel 3.3.1).

Die *one-pot*-Variante liefert eine leicht höhere Oberflächenbelegung als die klassische Reaktionsführung mit vorheriger Isolierung der Azid-Stufe. Hier könnte sich ein positiver Effekt der direkten Umsetzung der erzeugten Azid-terminierten Diamantpartikel zeigen, deren potentielle Empfindlichkeit im Falle der *one-pot*-Reaktion weniger zum Tragen kommt.

Tabelle 9: Elementaranalysen und TGA-Ergebnisse des thermisch behandelten DND **28**, des Chlor-terminierten DND **77**, des Azid-funktionalisierten DND **78** und der nach Click-Reaktion erhaltenen DND **79** und **80** (*one-pot*-Reaktion).

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
28	93.42	0.92	2.35	-	-
77	90.89	1.11	2.43	- 5.6	0.40
78	86.75	1.61	3.46	- 5.8	0.40
79	85.95	2.14	3.32	- 9.6	0.30
80 (<i>one-pot</i>)	85.31	1.96	3.68	- 10.6	0.33

Die beschriebene alternative Darstellung von Azid-terminierten Nanodiamantpartikeln führt somit zu Produkten mit hohen Oberflächenbelegungen und erlaubt darüber hinaus eine effiziente *one-pot*-Click-Reaktion unter Verwendung der Halogen-terminierten Zwischenstufe.

3.3.3.2 Kombination der Azideinheit mit einer weiteren funktionellen Gruppe

Für die Einführung einer zweiten funktionellen Gruppe auf der Oberfläche Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel ergibt sich durch die Reaktivität der Azidgruppe eine einfache Möglichkeit: Azide lassen sich leicht zu primären Aminen reduzieren – eine nur partielle Reduktion bereits angebundener Azidgruppen würde somit zu einem bifunktionellen Material führen, das für eine orthogonale Funktionalisierung geeignet ist.

Eine weit verbreitete und sehr milde Methode für die Reduktion von Aziden zu Aminen ist die Staudinger-Reaktion, die Triphenylphosphin als Reduktionsmittel vorsieht.^[147] Diese Reaktion wurde aufgrund ihrer Effizienz und Kontrollierbarkeit für die Anwendung an Nanodiamantpartikeln gewählt.

Über eine entsprechende Anpassung der eingesetzten Menge an Triphenylphosphin sollte bei der Reaktion mit Azid-terminierten Diamantpartikeln eine unvollständige Reduktion der Oberflächengruppen erreicht werden. Das Ziel war somit eine gleichzeitige Funktionalisierung mit Amino- und Azidgruppen (Abb. 74). Die Aminogruppe ist für viele potentielle Anwendungen interessant, da sie eine Weiterfunktionalisierung beispielsweise durch Knüpfung von Amidbindungen oder reduktive Aminierung ermöglicht.

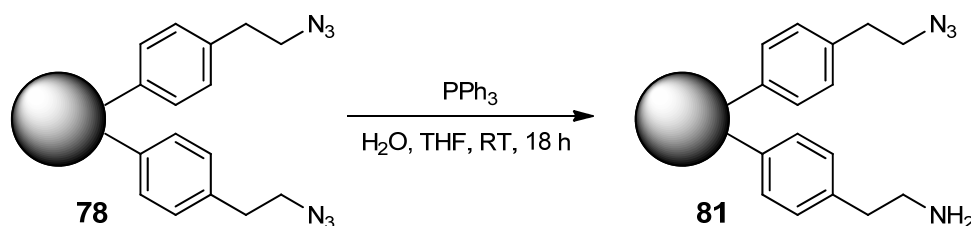


Abb. 74: Herstellung des Amin- und Azid-funktionalisierten DND **81** durch partielle Reduktion der Azidgruppen von **78**.

Die optimale Menge Reagenz für einen partiellen Umsatz der Oberflächengruppen ist für Nanomaterialien nicht leicht zu bestimmen, da im Zuge der heterogenen Reaktion aufgrund von Adsorptionsprozessen die eingesetzten Reagenzien nicht in vollem Umfang zur Verfügung stehen.

So zeigte sich bei der Reduktion des Nanodiamanten **78** auch erst bei der Verwendung von zwei Äquivalenten Triphenylphosphin pro Azidgruppe ein deutlicher Einfluss auf die analytischen Daten des Produktdiamanten **81**.

Im dem IR-Spektrum von **81** wird eine signifikante Intensitätsabnahme der Azidbande beobachtet (Abb. 75). Dies wird insbesondere deutlich, wenn man das Verhältnis zu der Bande bei 1510 cm^{-1} betrachtet, die dem aromatischen Ring zuzuordnen ist. Der Rückgang der Azidbande, die aber weiterhin detektiert wird, spricht für eine teilweise Umsetzung der entsprechenden Gruppen.

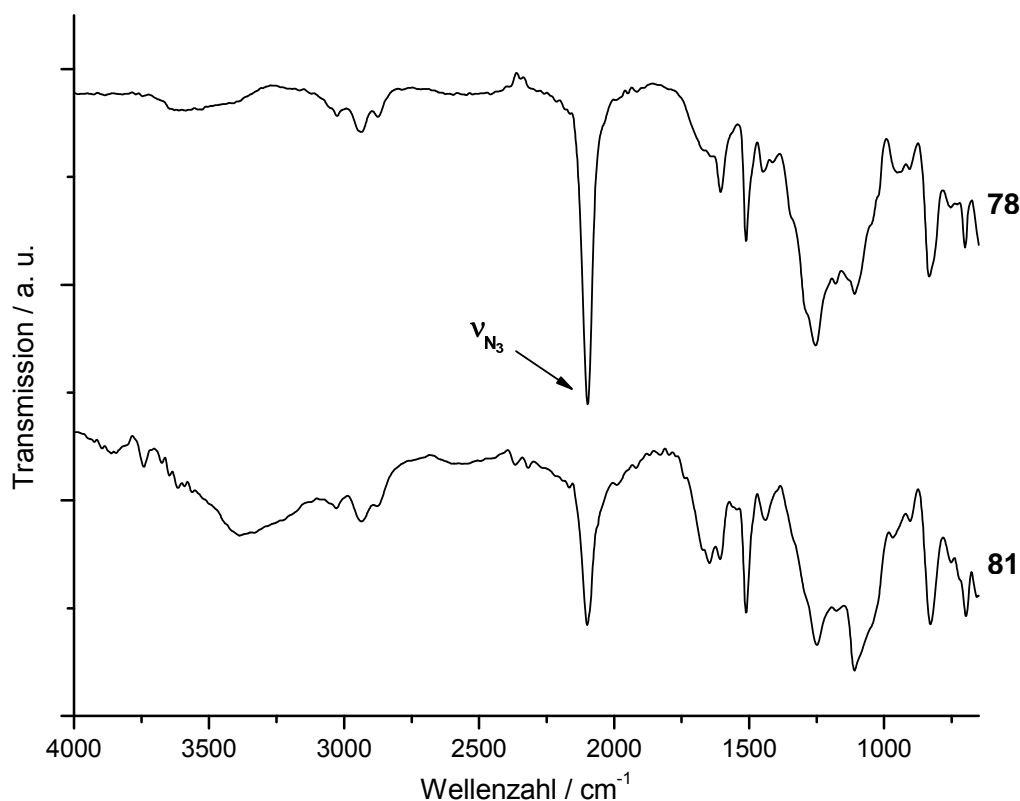


Abb. 75: Vergleich der IR-Spektren (ATR) des Azid-funktionalisierten DND **78** und des nach Reduktion erhaltenen DND **81**.

Die Elementaranalyse untermauert dieses Ergebnis (Tabelle 10). Wie für eine partielle Reduktion zu erwarten, nimmt der Stickstoffgehalt bei **81** im Vergleich zu dem Azid-funktionalisierten Nanodiamanten **78** ab.

Die durch TGA ermittelte Oberflächenbelegung an Arylgruppen (1 : 1-Verhältnis von Azid- und Aminogruppen angenommen) entspricht zudem in etwa der der Vorstufe.

Tabelle 10: Elementaranalysen und TGA-Auswertungen des Azid-funktionalisierten DND **78** und des Amin- und Azid-funktionalisierten DND **81**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g ⁻¹
78	86.75	1.61	3.46	- 5.8	0.40
81	87.51	1.70	2.93	- 5.0	0.38

Mit Hilfe der von Dr. Gerald Jarre im Rahmen seiner Promotion entwickelten Modifikation des Kaiser-Tests zur Quantifizierung von primären Aminen auf Nanodiamantpartikeln^[117] ließ sich schließlich eine Belegung an Aminogruppen von ca. 0.15 mmol g⁻¹ nachweisen.

Der erhaltene bifunktionelle Nanodiamant **81** wird zurzeit in einer Kooperationsarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Schatzschneider (Universität Würzburg) auf seine Verwendbarkeit für die orthogonale Immobilisierung funktionaler Substanzen untersucht.

Die in den bisherigen Kapiteln vorgestellten funktionalisierten Nanodiamantpartikel ergaben in der Regel Kolloide mit relativ niedrigen Konzentrationen (< 0.4 mg ml⁻¹) und Partikelgrößen im mittleren bis oberen zweistelligen Nanometerbereich. Obwohl diese Größe bereits für viele Anwendungen ausreichend ist, bringt die Verwendung noch kleinerer Partikel oft wesentliche Vorteile mit sich. Dies gilt z. B. für Anwendungen der Diamantpartikel in elektronischen bzw. optischen Bauteilen, Kompositmaterialien oder als Biolabel.

Im folgenden dritten Teil dieser Arbeit wurde deshalb ein Weg zur Funktionalisierung von vollständig deagglomerierten Detonations-Nanodiamantpartikeln erforscht. Auf diese Weise sollten funktionalisierte Primärpartikel mit Größen im einstelligen Nanometerbereich und hoher kolloidaler Löslichkeit gewonnen werden.

3.4 Funktionalisierung deagglomerierter Nanodiamant-Primärpartikel

Aufgrund der starken Agglomeration von Detonations-Nanodiamantpartikeln gestaltet sich die vollständige Freisetzung der 4 - 5 nm großen Primärpartikel aus den Agglomeraten sehr schwierig. Erstmals gelang sie 2005 Ōsawa und Mitarbeitern durch die Vermahlung von Detonations-Nanodiamant in einer Rührwerkskugelmühle.^[41] Die starken Scherkräfte bei der Verwendung von Mahlkörpern aus Siliciumdioxid oder Zirkoniumdioxid führen hierbei zu einer vollständigen Deagglomeration der Partikel und ergeben stabile wässrige Kolloide mit Partikelgrößen im einstelligen Nanometerbereich.

Eine Herstellung funktionalisierter Primärpartikel aus solch deagglomerierten Nanodiamantproben wurde bislang nicht beschrieben. Dies mag in der starken Tendenz der Primärpartikel zur Reagglomeration begründet liegen, denn die Empfindlichkeit ihrer kolloidalen Systeme gegenüber unpolaren Lösungsmitteln und höheren Konzentrationen an gelösten Fremdstoffen erschwert eine Funktionalisierung unter Erhalt der Partikelgröße erheblich.

Liang *et al.* gelang die Umgehung dieses Problem, indem sie Deagglomeration und Funktionalisierung simultan ausführten.^[148] Die Primärpartikel wurden dabei mit Hilfe des *BASD (bead-assisted sonic disintegration)*-Verfahrens aus agglomeriertem Nanodiamant freigesetzt und durch den gleichzeitigen Zusatz von reaktiven Verbindungen *in situ* funktionalisiert sowie in der Folge stabilisiert.

Hier sollte hingegen eine geeignete Methode zur Funktionalisierung bereits deagglomerierter Primärpartikel entwickelt werden. Als Ausgangsmaterial diene Detonations-Nanodiamant, der durch Vermahlung in der Rührwerkskugelmühle deagglomeriert worden war (im Folgenden als mechanisch deagglomerierter Detonations-Nanodiamant **82** bezeichnet), da dieses Verfahren die Bereitstellung großer Mengen homogener und hochkonzentrierter Primärpartikel-Dispersionen erlaubt.

3.4.1 Erste Versuche zur Arylierung

Zunächst wurde getestet, ob sich die Reaktion mit *in situ* generierten Diazoniumsalzen für die Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem Detonations-Nanodiamant **82** mit Alkineinheiten einsetzen lässt. Zu diesem Zweck wurden die deagglomerierten Diamantpartikel in 1 N Salzsäure mit Isopentylnitrit (**29**) und dem Alkin-terminierten Linker **27** umgesetzt (Abb. 76).

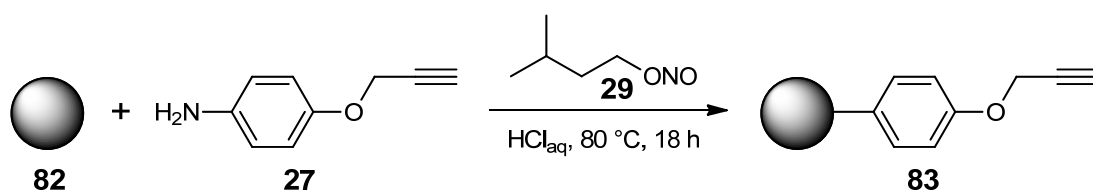


Abb. 76: Alkin-Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **82** unter *in situ*-Generierung der Diazoniumsalze.

Die Reaktion verlief erfolgreich und ergab eine Oberflächenbelegung an immobilisierten Linkermolekülen von 0.28 mmol g^{-1} . Dies zeigt, dass eine Arylierung des mechanisch deagglomerierten Nanodiamanten **82** möglich ist und die Partikel über eine ausreichende Anzahl reaktiver Stellen für eine hydrolysestabile Anbindung von Arylgruppen verfügen. Begründet liegt diese Beobachtung in dem Umstand, dass durch den Vermahlungsprozess neben sauerstoffhaltigen Gruppen insbesondere Bereiche sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs auf der Diamantoberfläche erzeugt werden.^[149]

Die Funktionalisierung mit Alkingruppen konnte zwar erfolgreich unter den genannten Bedingungen durchgeführt werden, die erhaltenen Partikel waren jedoch deutlich agglomeriert. Sie besaßen in den gewonnenen Kolloiden eine Größe zwischen 50 und 100 nm, die sich auch durch intensive Ultraschallbehandlung nicht signifikant verringern ließ.

Da die starke Agglomeration offensichtlich im Verlauf der Reaktion stattgefunden hatte, wurde versucht, dieser durch eine Behandlung mit dem Ultraschallhorn während der Funktionalisierung entgegenzuwirken. Die Variation der Reaktionsbedingungen blieb jedoch in Hinblick auf eine Verringerung der Partikelgrößen ohne Erfolg.

Die Oberflächenbelegung an Arylgruppen wurde hingegen durch die Ultraschallbehandlung während der Reaktion merklich gesteigert (0.46 mmol g^{-1}). Denkbar ist, dass es aufgrund des Ultraschalls zumindest zu kurzzeitigen Aufbrüchen der Agglomerate kommt, wodurch sich

eine größere Angriffsfläche für die Funktionalisierungsreaktion ergibt. Ebenso ist es möglich, dass die Ultraschallbehandlung einen günstigeren Zerfallsweg des Diazoniumsalzes induziert^[121] oder gar neue reaktive Zentren auf der Diamantoberfläche generiert.^[150]

In diesen ersten Versuchen zur Arylierung von mechanisch deagglomeriertem Nanodiamant **82** wurde deutlich, dass es einer detaillierten Untersuchung und Optimierung anhand einer vereinfachten Testreaktion bedurfte. Auf diese Weise sollten grundlegende Erkenntnisse zur Funktionalisierung von Primärpartikeln gewonnen und die wichtigsten Reaktionsparameter ermittelt werden, die eine Herstellung arylierter Diamantpartikel mit Größen kleiner 10 nm erlauben.

3.4.2 Funktionalisierung mit Benzoessäureeinheiten

Um das zu untersuchende System zu vereinfachen, wurde die für die Funktionalisierung benötigte reaktive Spezies nicht mehr *in situ* erzeugt, sondern das eingesetzte Diazoniumsalz zuvor synthetisiert und isoliert. Somit wurden in der Reaktion nur noch die Diamantpartikel, das Diazoniumsalz und ein Lösungsmittel benötigt und die Umsetzung von Isopentyl-nitrit (**29**) mit einem Anilinderivat als zu berücksichtigender Faktor eliminiert.

Es wurde weiterhin ein Diazoniumsalz für die Testreaktionen gewählt, dessen Anilin-Vorstufe kommerziell erhältlich ist und das über eine auf der Diamantoberfläche leicht nachweisbare funktionelle Gruppe verfügt. Das Diazoniumsalz **84** besitzt aufgrund seiner Carboxylgruppe eine intensive Carbonylbande und konnte durch Diazotierung von 4-Aminobenzoesäure (**59**) hergestellt werden (Abb. 77).^[151]

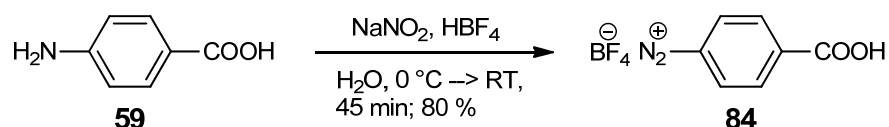


Abb. 77: Synthese des Diazoniumsalzes **84** als Tetrafluoroborat.

Das erhaltene Diazoniumsalz **84** wurde anschließend unter verschiedenen Bedingungen mit mechanisch deagglomeriertem Detonations-Nanodiamant **82** zur Reaktion gebracht (Abb. 78). Dabei wurden neben dem einfachen Rühren des Reaktionsgemisches unterschiedliche

Methoden der Ultraschallbehandlung eingesetzt und Reaktionsdauern, Temperatur und Lösungsmittel variiert.

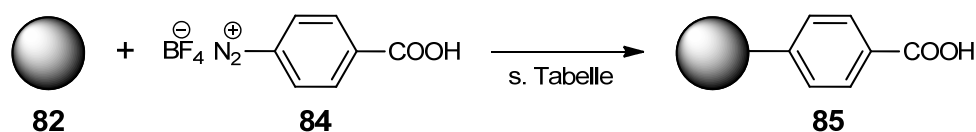


Abb. 78: Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **82** mit Benzoesäureeinheiten.

In Tabelle 11 ist eine exemplarische Auswahl der getesteten Reaktionsbedingungen für die Umsetzung des Diazoniumsalzes **84** mit dem deagglomerierten Nanodiamanten **82** gegeben. Ebenso sind für die jeweils erhaltenen Produkte die durch TGA ermittelte Oberflächenbelegung und die Partikelgröße der gewonnenen stabilen Dispersionen in DMSO aufgeführt.

Tabelle 11: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Oberflächenbelegung und Partikelgröße des Benzoesäure-funktionalisierten md-DND **85**.

Eintrag	Bedingungen	Lösungs- mittel	Temperatur	Dauer / h	Belegung / mmol g ⁻¹	Partikel- größe ^{a)} / nm
1	Rühren	H ₂ O	RT	3	0.19	< 10
2	Rühren	H ₂ O	RT	17	0.24	< 10
3	Rühren	H ₂ O	65 °C	2	0.24	< 10
4	Rühren	H ₂ O	80 °C	20	0.25	< 10
5	Rühren	DMSO	RT	19	0.14	< 10
6	Rühren	DMSO	RT	44	0.12	< 10
7	Rühren	DMSO	80 °C	18	0.18	< 10
8	Ultraschall- bad	H ₂ O	30 °C	3	0.19	< 10
9	Ultraschall- bad	H ₂ O	50 °C	4	0.21	< 10
10	Ultraschall- horn	H ₂ O	Wasserbad- kühlung	1	0.16	< 10

11 (85a)	Ultraschall- horn	H ₂ O	Wasserbad- kühlung	2	0.48	< 10
12	Ultraschall- horn	H ₂ O	Wasserbad- kühlung	3	0.50	< 10
13	Ultraschall- horn	H ₂ O	Wasserbad- kühlung	6	0.51	40 - 90
14	Ultraschall- horn	H ₂ O	ohne Kühlung	0.5	0.37	10 - 50
15	Ultraschall- horn	DMSO	Wasserbad- kühlung	4	0.17	< 10
16	Ultraschall- horn	DMF	Wasserbad- kühlung	4	0.20	< 10

a) Dispersion in DMSO; volumengewichtete Verteilung. Die Angabe der Grenzen bezieht sich auf den 10 %- bzw. 90 %-Wert der Verteilung.

Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass die Reaktion mit einem zuvor isolierten Diazoniumsalz offenbar gut geeignet ist, um funktionalisierte Diamantpartikel mit Teilchengrößen im einstelligen Nanometerbereich zu erhalten. Gleichzeitig wird ein deutlicher Einfluss der Reaktionsführung auf die Eigenschaften der jeweiligen Produktdiamanten beobachtet.

So liefert die Funktionalisierung in Wasser unter Rühren zwar kleine Partikel, die Oberflächenbelegungen fallen aber vergleichsweise moderat aus (Einträge 1 - 4). Gleiches gilt für die Reaktion unter milder Ultraschallbehandlung (Ultraschallbad; Einträge 8, 9).

Durch die Behandlung mit dem Ultraschallhorn können hingegen hochfunktionalisierte Partikel erhalten werden, die weiterhin über eine Partikelgröße kleiner 10 nm verfügen (Einträge 11, 12). Der Zeitpunkt zum Abbruch der Reaktion muss bei dieser Art der Reaktionsführung sorgsam gewählt werden, denn es wird eine starke Abhängigkeit der Oberflächenbelegung und Partikelgröße von Reaktionsdauer und Temperatur beobachtet. Bei zu geringer Reaktionsdauer besitzen die erhaltenen Partikel nur einen niedrigen Funktionalisierungsgrad (Eintrag 10). Läuft die Reaktion hingegen zu lange oder wird ohne Kühlung mit Ultraschall behandelt, agglomeriert der Nanodiamant (Einträge 13, 14).

Der richtige Zeitpunkt, an dem eine hohe Oberflächenbelegung kombiniert mit einer niedrigen Partikelgröße erhalten wird, war nicht immer einfach zu bestimmen, da er sich auch in Abhängigkeit z. B. von dem verwendeten Ultraschallhorn oder der Ansatzgröße leicht veränderte. Es wurde jedoch allgemein die Tendenz beobachtet, dass bei Verringerung des Reagenzüberschusses eine bessere Kontrollierbarkeit der Agglomeration erreicht wird.

Obwohl die Nanodiamantpartikel in DMSO sehr gut zu dispergieren und stabilisieren waren, ist DMSO als Reaktionsmedium offensichtlich schlechter geeignet als Wasser (ebenso DMF). Es werden zwar kleine Partikel erhalten, die Oberflächenbelegungen fallen aber durchweg niedrig aus (Einträge 5 - 7, 15, 16). Zudem ist bekannt, dass DMSO sich unter intensiver Ultraschallbehandlung langsam zersetzt.^[152]

Wenngleich nicht als Lösungsmittel für die Reaktion geeignet, ließen sich die deagglomerierten Benzoesäure-funktionalisierten Diamantpartikel nur in DMSO mit Primärteilchen-Größe dispergieren. In Wasser fiel die Partikelgröße ungleich höher aus, wie in Abbildung 79 für den Nanodiamanten **85a** (Tabelleneintrag 11) gezeigt. Da im Zuge der Funktionalisierung offensichtlich keine Agglomeration stattgefunden hatte (demonstriert durch die Partikelgröße in DMSO), ist das Agglomerationsverhalten in Wasser direkt auf eine Änderung der Oberflächeneigenschaften durch die Arylierung zurückzuführen.

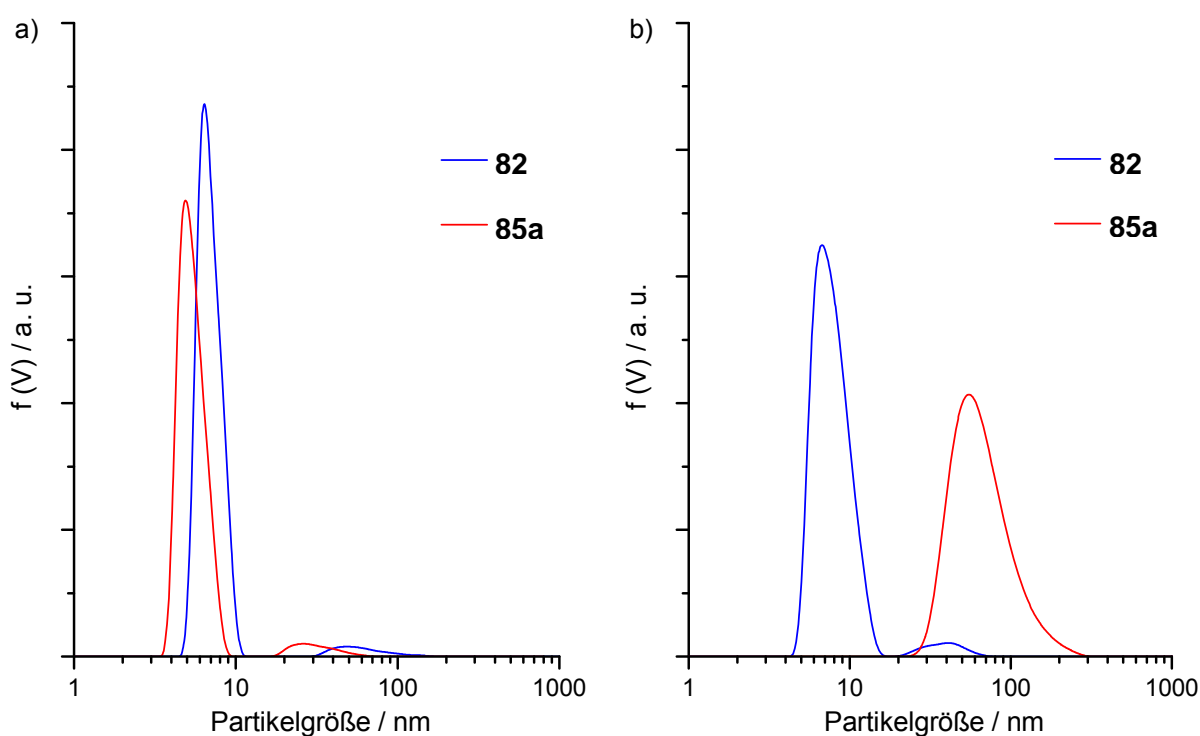


Abb. 79: a) Partikelgrößenverteilungen des mechanisch deagglomerierten DND **82** und des Benzoesäure-funktionalisierten md-DND **85a** in DMSO. b) Partikelgrößenverteilungen in Wasser.

In DMSO konnten die funktionalisierten Primärpartikel vollständig zu klaren kolloidalen Lösungen mit hohen Konzentrationen (ca. 3 mg ml^{-1}) dispergiert werden. Die erhaltenen Dispersionen zeigten eine ausgesprochen hohe Sedimentationsstabilität selbst gegen Zentrifugation (Abb. 80). Dies erschwerte allerdings auch die Aufarbeitung, denn in den

Waschcyclen mit DMSO ließen sich die Partikel erst durch mindestens einstündige Ultrazentrifugation bei 275000 g zum Großteil sedimentieren.



Abb. 80: Herstellung einer vollständig klaren Dispersion des funktionalisierten md-DND **85a** in DMSO durch kurze Behandlung im Ultraschallbad. Auch nach Zentrifugation setzt sich nur ein geringer Teil der Partikel ab.

Neben der Charakterisierung durch Partikelgrößenmessung und TGA wurden die erhaltenen Proben auch mit Hilfe der IR-Spektroskopie und Elementaranalyse untersucht.

Abbildung 81 zeigt das IR-Spektrum des Benzoesäure-funktionalisierten Nanodiamanten **85a**, das deutliche Banden der Carbonylgruppe (1695 cm^{-1}) und des aromatischen Rings aufweist (1604 cm^{-1}).

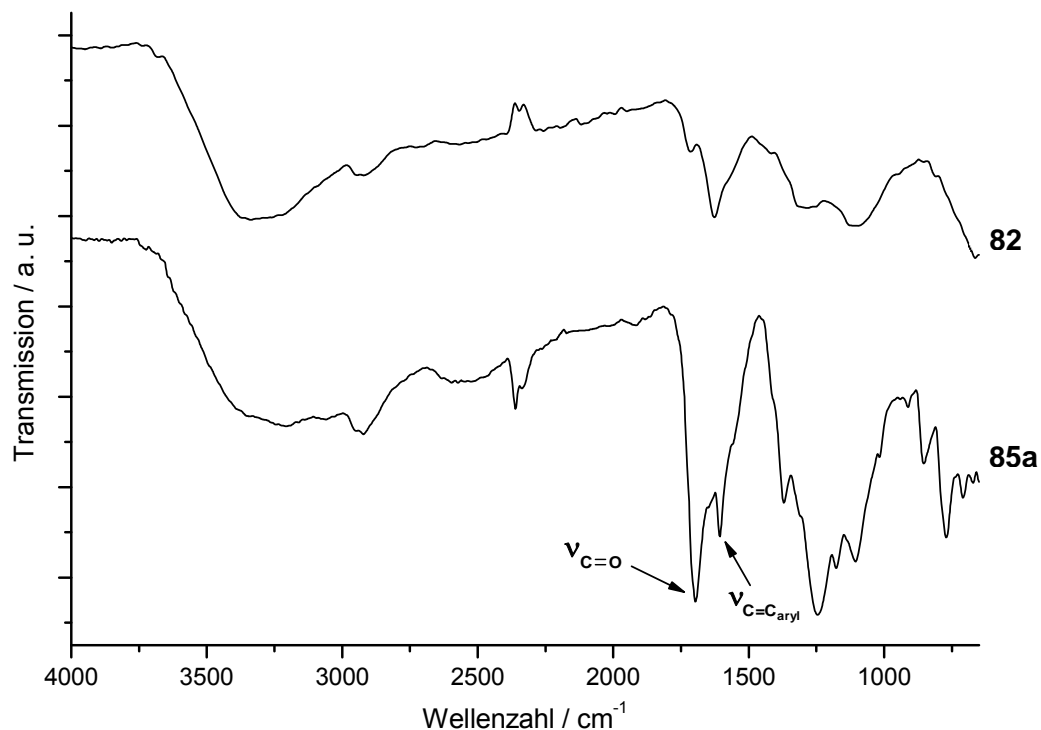


Abb. 81: IR-Spektren (ATR) des mechanisch deagglomerierten DND **82** und des Benzoesäure-funktionalisierten md-DND **85a**.

Werden die Diazoniumsalze für die Diamant-Funktionalisierung wie hier nicht *in situ* erzeugt, ist die Gefahr der Azobenzol-Bildung weniger ausgeprägt, da keine Anilinderivate in der Reaktionsmischung vorliegen. Die Diazoniumsalze selbst sind aufgrund ihrer elektronenziehenden Gruppe gegenüber einem elektrophilen Angriff am Arylring desaktiviert, wobei dies im Falle von **84** durch die Carbonsäure-Funktion noch verstärkt wird. Dementsprechend wurde bei der beschriebenen Funktionalisierung mit Benzoesäureeinheiten auch keine Erhöhung des Stickstoffgehalts in der Elementaranalyse beobachtet (Tabelle 12), obwohl die Reaktion ohne Zusatz von Salzsäure durchgeführt wurde.

Tabelle 12: Ergebnisse der Elementaranalyse und der TGA von **85a** im Vergleich mit denen des mechanisch deagglomerierten DND **82**.

ND	C / %	H / %	N / %	TGA ($\Delta m / \%$)	Belegung / mmol g^{-1}
82	85.83	1.23	2.19	-	-
85a	87.84	1.57	2.04	- 5.8	0.48

Untersuchungen mit Hilfe der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie belegten, dass weder die vorherige mechanische Behandlung noch die Bedingungen der Funktionalisierung zu einer Schädigung des Diamantkerns führen. In der TEM-Aufnahme von **85a** werden die typischen Strukturen des Diamantgitters beobachtet und auch das Elektronenbeugungsbild beweist, dass es sich um Diamantpartikel handelt (Abb. 82). Aus dem Diffraktogramm ergibt sich ein Abstand der (111)-Ebenen von 0.2 nm, der charakteristisch für das Diamantgitter ist.^[6]

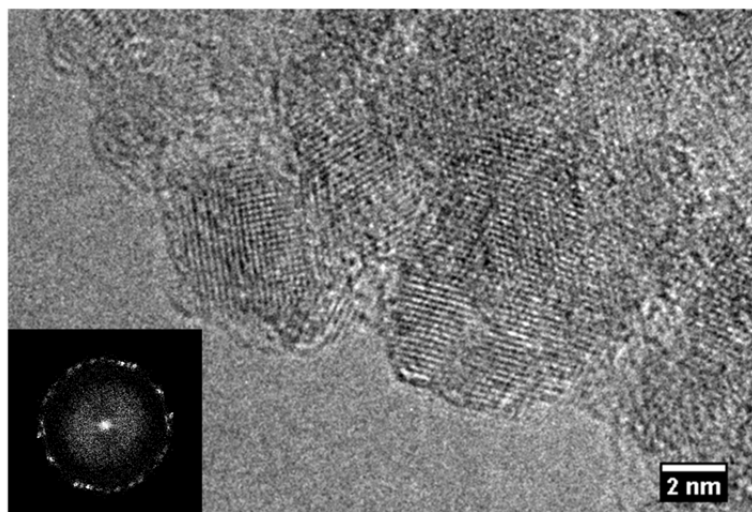


Abb. 82: TEM-Aufnahme und Elektronenbeugungsbild des funktionalisierten md-DND **85a**. Im trockenen Zustand liegen hier die Primärpartikel wieder in Agglomeraten vor.

Nanodiamantpartikel in Dispersion lassen sich nicht nur über ihre Partikelgröße charakterisieren, auch die Messung des Zetapotentials kann relevante Erkenntnisse über das kolloidale System liefern. Das Zetapotential ist das elektrische Potential an der Abscherschicht der Ionenhülle, die einen Partikel in wässriger Lösung umgibt. Es gibt Aufschluss über die elektrostatische Stabilisierung einer Dispersion, denn je höher der Absolutwert des Zetapotentials ausfällt, desto ausgeprägter ist die Abstoßung zwischen den Ionenhüllen der Partikel. Allgemein wird bei Werten kleiner als -30 mV oder größer als 30 mV von einer guten elektrostatischen Stabilisierung des Systems ausgegangen.^[153]

Das Zetapotential ist naturgemäß vom Ionenhintergrund des wässrigen Mediums abhängig und es zeigt dementsprechend auch eine starke pH-Abhängigkeit. Diese wird zudem durch funktionelle Gruppen auf der Partikeloberfläche beeinflusst, insbesondere wenn es sich protonierbare bzw. deprotonierbare Gruppen handelt.^[43] Eine pH-abhängige Messung des Zetapotentials gibt daher nicht nur einen Überblick über die elektrostatische Stabilisierung der dispergierten Partikel, sondern erlaubt auch Rückschlüsse auf die Funktionalisierung der Partikeloberfläche.

In Abbildung 83 sind die im Zuge einer pH-Titration erhaltenen Zetapotentiale des mechanisch deagglomerierten Nanodiamanten **82** und des Benzoesäure-funktionalisierten Diamanten **85a** dargestellt.

Es zeigen sich grundlegend verschiedene pH-abhängige Verläufe des Zetapotentials für die beiden untersuchten Diamantproben. Der mechanisch deagglomerierte Nanodiamant **82** zeigt

über einen weiten pH-Bereich Werte oberhalb von 30 mV und im gesamten untersuchten Bereich bleibt das Zetapotential positiv. Im Falle des funktionalisierten Nanodiamanten **85a** hingegen werden bereits oberhalb von pH 4 negative Zetapotentialwerte erhalten, die ab einem pH-Wert von 7 konstant bei ca. -40 mV bleiben. Dieser Verlauf ist auf die eingeführten aciden Gruppen zurückzuführen, die offenbar schon bei vergleichsweise niedrigen pH-Werten teilweise deprotoniert werden und zu einer zunehmend negativen Oberflächenladung der Partikel führen.

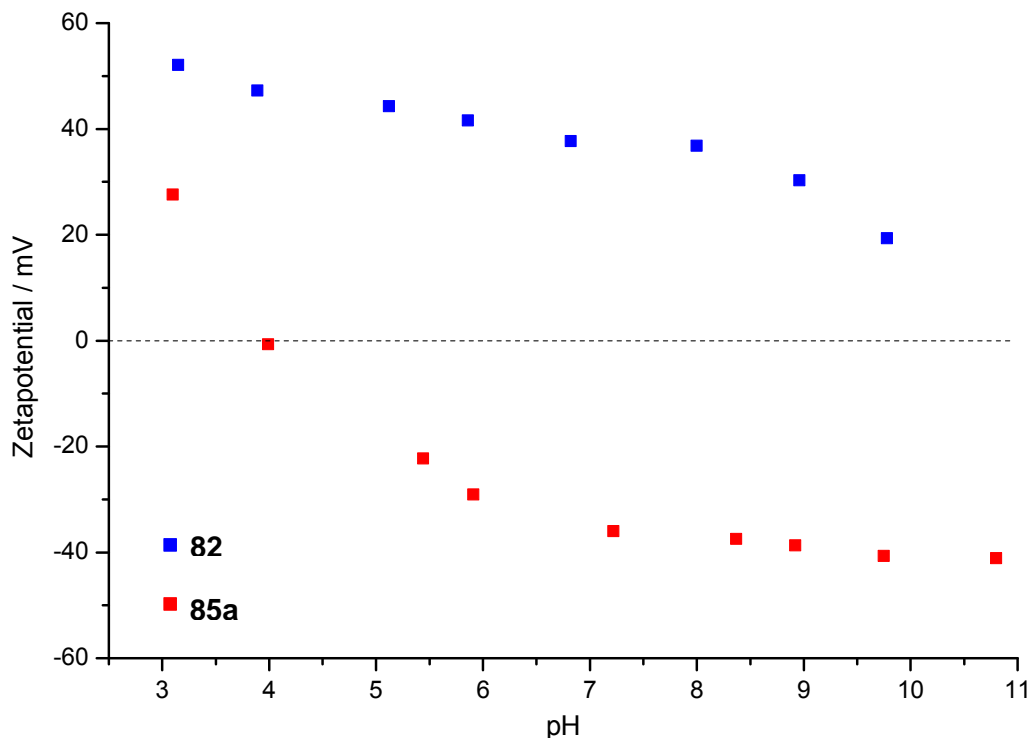


Abb. 83: Zetapotentiale des mechanisch deagglomerierten DND **82** und des Benzoesäure-funktionalisierten md-DND **85a** in Abhängigkeit des pH-Werts.

Aus dem pH-abhängigen Verlauf des Zetapotentials des Diamanten **85a** lässt sich darüber hinaus erkennen, dass die Partikel im basischen Bereich aus elektrostatischer Hinsicht gut stabilisiert sind. In Versuchen, ob sich dieses Verhalten für eine Verringerung der Partikelgröße der Benzoesäure-funktionalisierten Diamantpartikel in wässrigen Dispersionen nutzen lässt, wurde jedoch keine ausgeprägte Deagglomeration beobachtet – ein deutlicher Hinweis, dass neben elektrostatischen Phänomenen auch andere Faktoren für die Agglomeration des Nanodiamanten **85** in Wasser eine Rolle spielen.

An dieser Stelle sollen noch einige zentrale Punkte genannt werden, die es bei der Handhabung kolloidaler Lösungen von funktionalisierten deagglomerierten Primärpartikeln

zu beachten gilt. So sollten Dispersionen in Lösungsmitteln, die die Diamantpartikel nur schlecht stabilisieren (z. B. Aceton oder im Falle von **85** auch Wasser), niemals bei zu hohen Beschleunigungen (RCF-Werten) oder zu lange zentrifugiert werden, da andernfalls schon eine deutliche Agglomeration einsetzen kann. Schwächere Formen der Agglomeration können durch kurze Behandlung mit dem Ultraschallhorn wieder überwunden werden; getrocknete Diamantpulver lassen sich jedoch in der Regel nicht mehr zu Primärpartikeln deagglomerieren. Es ist ebenfalls anzumerken, dass das Agglomerationsverhalten merklich von Verunreinigungen der Probe abhängen kann, dementsprechend sind Primärpartikel in der Regel erst nach deren weitestgehender Entfernung zu erhalten.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der grundlegende Beweis erbracht wurde, dass funktionalisierte deagglomerierte Primärpartikel zu erhalten sind. Mit Hilfe der in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse zur Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem Nanodiamant **82**, sollten nun Alkin-funktionalisierte deagglomerierte Primärpartikel hergestellt und auf ihre Verwendbarkeit in einer Click-Reaktion untersucht werden.

3.4.3 Funktionalisierung mit Alkineinheiten und anschließende Click-Reaktion

Für die Funktionalisierung des mechanisch deagglomerierten Detonations-Nanodiamanten **82** mit Alkineinheiten wurde ein entsprechend terminiertes Diazoniumsalz synthetisiert und als Tetrafluoroborat isoliert (Abb. 84).

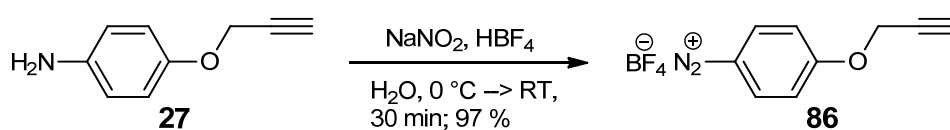


Abb. 84: Synthese des Alkin-terminierten Diazoniumsalzes **86** durch Diazotierung.

Das erhaltene Diazoniumsalz **86** wurde daraufhin mit dem deagglomerierten Nanodiamanten **82** zur Reaktion gebracht. Da sich auch für dieses Diazoniumsalz bei der Funktionalisierung unter Rühren nur eine geringe Oberflächenbelegung ergeben hatte, wurde die Reaktion unter den in Kapitel 3.4.2 gefundenen optimalen Bedingungen der Ultraschallbehandlung (Ultraschallhorn) durchgeführt (Abb. 85).

Die terminalen Dreifachbindungen des funktionalisierten Nanodiamanten **87** wurden anschließend in einer Click-Reaktion mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**) umgesetzt. Dabei wurde zunächst auf das bewährte System aus Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat zurückgegriffen; anstatt DMF wurde jedoch DMSO eingesetzt, da sich die funktionalisierten Primärpartikel in diesem Lösungsmittel noch besser dispergieren ließen. Die in der Click-Reaktion eingesetzten Alkin-funktionalisierten Diamantpartikel waren zudem ausschließlich mit DMSO gewaschen und nicht getrocknet worden, um jegliche Agglomeration vor der Reaktion zu vermeiden.

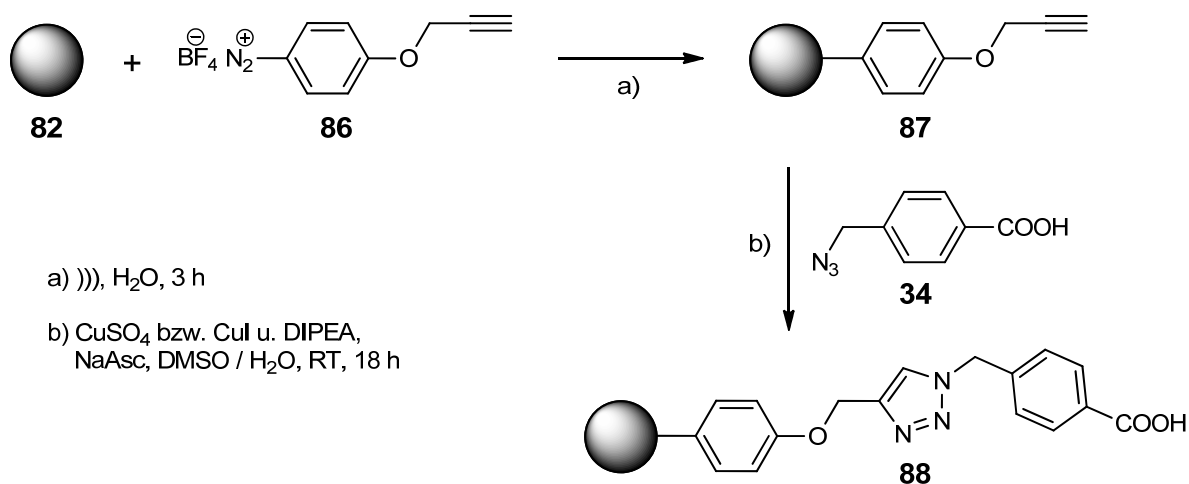


Abb. 85: Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **82** mit Alkyneinheiten und anschließende Click-Reaktion mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**).

Sowohl die Arylierungsreaktion als auch die Click-Reaktion verliefen erfolgreich und es konnten funktionalisierte Nanodiamanten mit ausgesprochen niedrigen Partikelgrößen erhalten werden (Tabelle 13, **87a** und **88a**).

Da sich bereits bei der Funktionalisierung mit Benzoesäureeinheiten ein positiver Einfluss eines geringeren Reagenzüberschusses auf die Agglomeration angedeutet hatte, wurde die bei der Arylierung eingesetzte Menge an Diazoniumsalz **86** reduziert. Es zeigte sich, dass der Überschuss bis auf 5 μmol pro mg Diamant reduziert werden kann, ohne eine zu starke Einbuße bei der Oberflächenbelegung hinnehmen zu müssen (**87b**). Gleichzeitig wurde durch den geringeren Anteil an Diazoniumsalz in dem Reaktionsgemisch eine deutlich Verringerung der Agglomeration erreicht, die typischerweise bei verlängerter Reaktionsdauer einsetzte. Die Wahl des Zeitpunkts zum Abbruch der Umsetzung hatte somit einen wesentlich geringeren Einfluss auf die erhaltenen Partikelgrößen. Zudem wurden die kolloidalen Lösungen der funktionalisierten Diamantpartikel mit merklich höheren Konzentrationen erhalten.

Eine Verringerung der Reagenzüberschüsse bei der Click-Reaktion führte anfänglich zu einer nur noch unvollständigen Umsetzung der Alkingruppen. Wurde jedoch Kupfer(I)iodid als Katalysator für die Cycloaddition eingesetzt, erfolgte die Umsetzung wieder praktisch quantitativ und es zeigte sich erneut ein positiver Einfluss der geringeren Reagenzmengen auf das Agglomerationsverhalten der Partikel (**88b**).

Tabelle 13: Zusammenfassung der analytischen Daten des mechanisch deagglomerierten DND **82** sowie der funktionalisierten md-DND **87** und **88**. Die jeweiligen Buchstaben kennzeichnen zusammengehörige Reaktionsfolgen; **87b** und das entsprechende Folgeprodukt **88b** wurden unter Einsatz verringerter Reagenzüberschüsse hergestellt.

ND	C / %	H / %	N / %	Belegung / mmol g ⁻¹	Partikel- größe ^{a)} / nm	Konz. ^{a)} / mg ml ⁻¹
82	85.83	1.23	2.19	-	5 - 8	10
87a	85.71	1.81	2.03	0.37	5 - 6	2.5
88a	84.51	1.75	3.66	0.37	8 - 32	1.9
87b	87.16	1.51	2.23	0.31	4 - 9	3.8
88b	85.23	1.79	3.35	0.32	6 - 22	2.7

a) Dispersion in DMSO; volumengewichtete Verteilung. Die Angabe der Grenzen bezieht sich auf den 10 %- bzw. 90 %-Wert der Verteilung.

Es zeigte sich somit, dass Kupfer(I)iodid in bestimmten Fällen die Click-Reaktion auf der Nanodiamantoberfläche effektiver katalysieren kann als das System aus Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat. Interessanterweise ergab sich jedoch in entsprechenden Versuchen zur Click-Reaktion an Alkin-funktionalisiertem thermisch behandelten Nanodiamant **30** auch bei niedrigen Reagenzüberschüssen eine vollständige Umsetzung mit Kupfer(II)sulfat. Möglicherweise ist die Erklärung für diese abweichenden Beobachtungen in den unterschiedlichen Partikelgrößen der eingesetzten Materialien zu suchen: Bei Verwendung des weitgehend deagglomerierten Diamanten **87** ergibt sich eine deutlich größere Oberfläche, an der zweifellos immer ein Teil des eingesetzten Azids und des Kupferkatalysators adsorbiert ist und somit der Reaktion nur vermindert zur Verfügung steht. Eventuelle Unterschiede in der Reaktivität des eingesetzten Katalysators treten dann eher zu Tage, da

seine effektive Konzentration verringert wird. Auch Unterschiede in den Strukturen der Oberfläche könnten in diesem Zusammenhang eine Rolle spielen.

Die funktionalisierten Nanodiamanten **87** und **88** wurden ebenfalls über IR-Spektroskopie charakterisiert. In den entsprechenden Spektren lassen sich die typischen Banden der eingeführten funktionellen Gruppen beobachten (Abb. 86). Zudem wird die effiziente Bildung der Triazolringe wieder indirekt über das Verschwinden der Banden der Dreifachbindung nach der Click-Reaktion angezeigt.

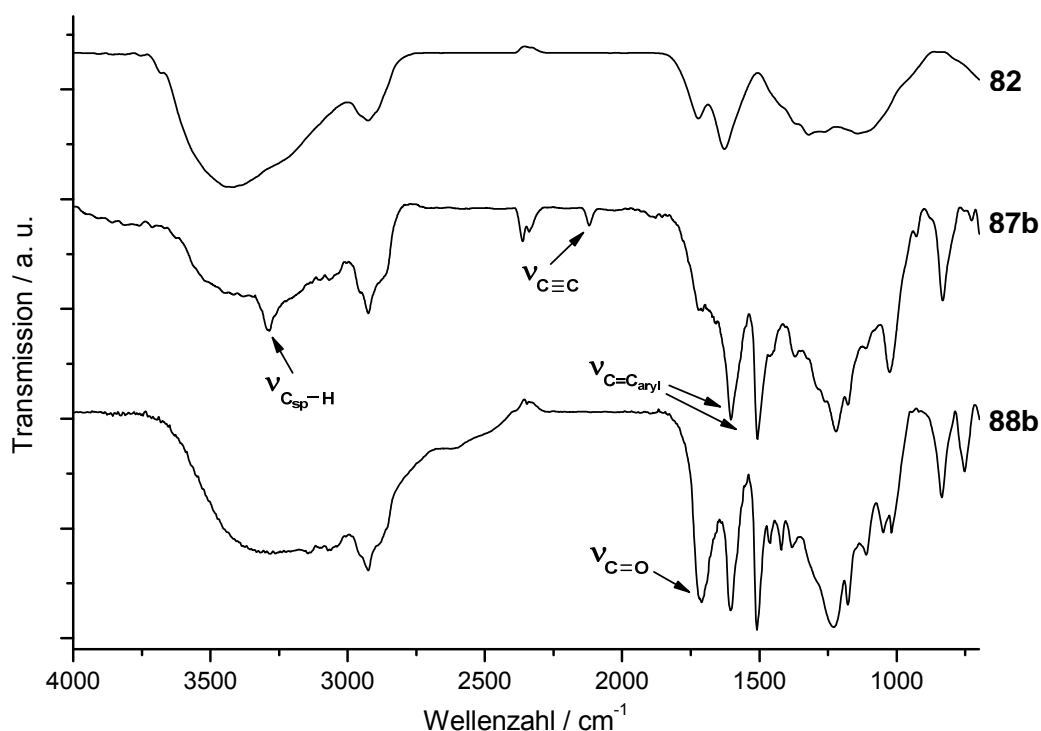


Abb. 86: IR-Spektren (Vakuumzelle) des mechanisch deagglomerierten DND **82**, des Alkin-funktionalisierten md-DND **87b** und des nach Click-Reaktion erhaltenen md-DND **88b** (Spektren von **87a** und **88a** identisch).

Wie bereits in Tabelle 13 dargelegt, wurden nach Arylierung und Click-Reaktion kolloidale Lösungen in DMSO mit Größen im Bereich von Primärpartikeln erhalten. Auch in Wasser ergaben sich stabile Dispersionen der funktionalisierten Partikel. Abbildung 87 zeigt die Partikelgrößenverteilungen wässriger Dispersionen der Nanodiamanten **87b** und **88b**, die gegenüber **87a** bzw. **88a** wiederum leicht niedrigere Partikelgrößen und höhere Konzentrationen ergaben.

Während die Verteilungskurve der wässrigen Dispersion des Alkin-funktionalisierten Nanodiamanten **87b** ihr Maximum bei 20 - 30 nm aufweist, liegt das Verteilungsmaximum des

nach Click-Reaktion erhaltenen Nanodiamanten **88b** sogar unterhalb von 10 nm. Berücksichtigt man den Umstand, dass bei Partikelgrößenbestimmungen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung auch immer die Solvathülle miterfasst wird, lässt sich feststellen, dass Triazol-modifizierte deagglomerierte Primärpartikel in wässriger Lösung erhalten werden konnten.

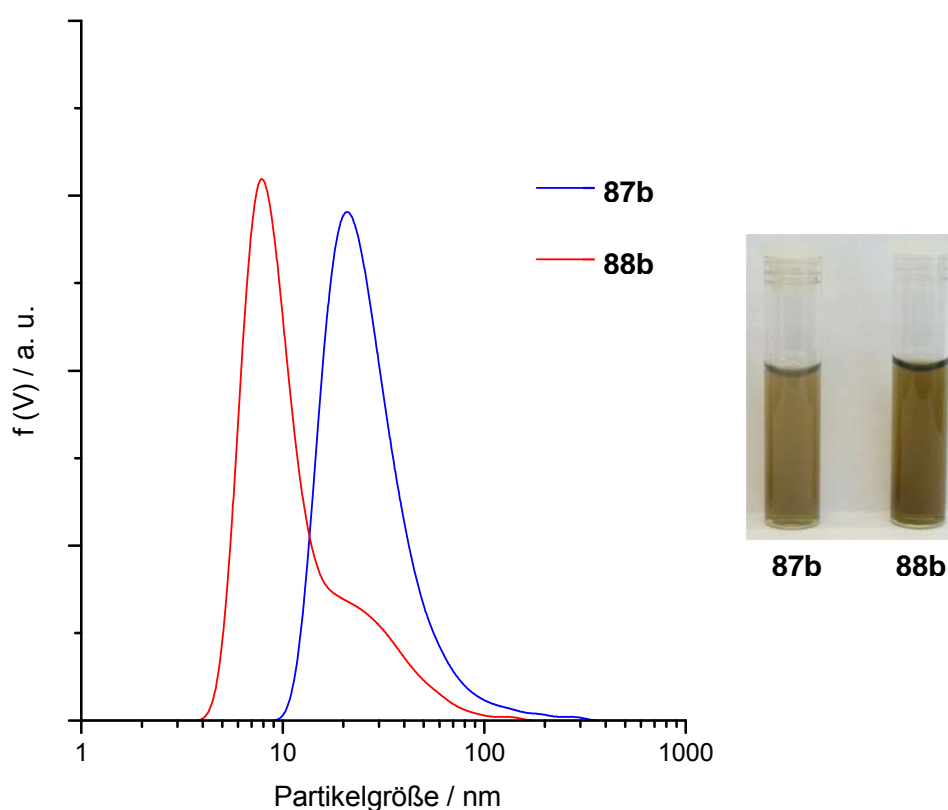


Abb. 87: Partikelgrößenverteilungen des Alkin-funktionalisierten md-DND **87b** und des durch Click-Chemie modifizierten md-DND **88b** in Wasser. Das Foto zeigt die entsprechenden kolloidalen Lösungen der Partikel.

Die pH-abhängigen Zetapotentialmessungen der wässrigen Dispersionen von **87b** und **88b** zeigen im Falle der Alkin-Funktionalisierung eine gute Stabilisierung der Partikel im sauren pH-Bereich (Abb. 88). Zudem wird trotz kontinuierlicher Abnahme des Zetapotentials mit steigendem pH-Wert in dem untersuchten Bereich kein negatives Potential für **87b** gemessen. Durch die Einführung der Carboxylfunktion in der Click-Reaktion wird ein deutlicher steilerer Abfall des Zetapotentials beobachtet und ab einem pH-Wert von ca. 7.5 nimmt das Potential für **88b** negative Werte an. Im Vergleich mit dem Benzoesäure-funktionalisierten Nanodiamanten **85a** erfolgt der Wechsel des Vorzeichens für **88b** erst bei einem relativ hohen pH-Wert. Hierbei spielt zweifelsohne die verglichen mit **85a** niedrigere Oberflächenbelegung

an deprotonierbaren Gruppen eine Rolle; ebenso könnte der größere Abstand der Säuregruppen zur Partikeloberfläche einen Einfluss haben, da dieser zu einer niedrigeren Ladungsdichte führt.

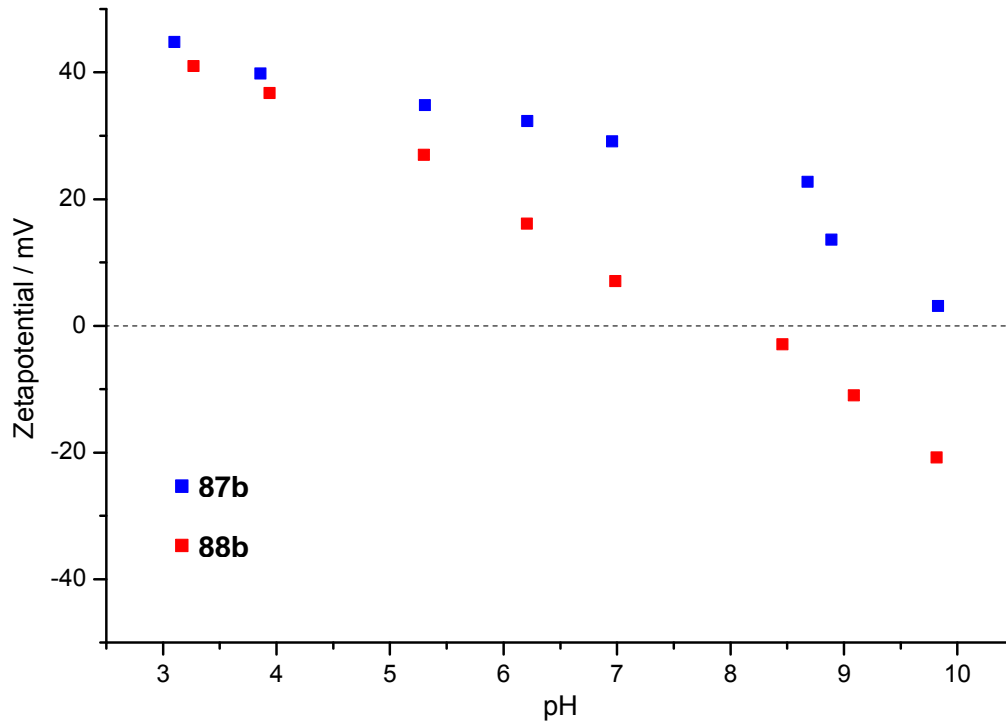


Abb. 88: Zetapotentiale des Alkin-funktionalisierten md-DND **87b** und des nach Click-Reaktion erhaltenen md-DND **88b** in Abhängigkeit des pH-Werts.

Es lässt sich das Fazit ziehen, dass eine effiziente Möglichkeit zur Herstellung Alkin-funktionalisierter Nanodiamant-Primärpartikel entwickelt wurde. Zudem wurde demonstriert, dass die erhaltenen Partikel bei geeigneten Reaktionsbedingungen ohne ausgeprägte Agglomeration in einer Click-Reaktion eingesetzt werden können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Nanodiamantpartikel stellen aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften ein vielversprechendes Material für eine Vielzahl von Anwendungen dar. Sie verbinden die typischen Diamantmerkmale wie Härte, Stabilität und Biokompatibilität mit den Vorteilen einer geringen Partikelgröße. Darüber hinaus ergeben sich durch implantierbare Gitterdefekte außergewöhnliche optische und elektronische Eigenschaften.

Die Variabilität und Reaktivität der Nanodiamantoberfläche ermöglicht eine für viele Anwendungen benötigte Immobilisierung spezifischer Substanzen (Wirkstoffe, Monomere, Katalysatoren etc.). Die Entwicklung geeigneter Funktionalisierungsmethoden ist demzufolge von großem Interesse.

In dieser Arbeit wurde die Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen als effiziente, vielseitige und milde Reaktion für die Funktionalisierung von Nanodiamant etabliert. Diese spezielle Cycloaddition ist das prominenteste Beispiel der von Sharpless und Mitarbeitern vorgestellten Synthesestrategie der „Click“-Chemie und für ihre breite Anwendbarkeit auf verschiedensten Gebieten bekannt.

Um Nanodiamantpartikel in einer solchen Click-Reaktion einsetzen zu können, müssen Alkin- oder Azidgruppen auf der Diamantoberfläche eingeführt werden. Dies wurde über eine Arylierung mit Diazoniumsalzen erreicht. Die eingesetzten Diamantpartikel wurden dabei zunächst einer thermischen Behandlung im Vakuum unterzogen, um ausreichend sp^2 -hybridisierte Oberflächenbereiche für eine C–C-Verknüpfung mit den Arylgruppen zu erzeugen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Alkin-terminierte Nanodiamantpartikel hergestellt und in Click-Reaktionen weitergehend funktionalisiert (Abb. 89).

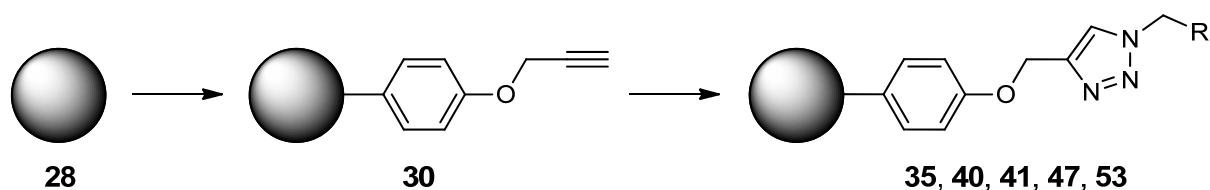


Abb. 89: Funktionalisierung von thermisch behandeltem DND **28** mit Alkineinheiten und deren anschließende Modifizierung durch Triazolsynthese.

Eine bei der Arylierung anfangs auftretende Nebenreaktion konnte durch Ansäuern des wässrigen Reaktionsmediums effektiv unterdrückt werden. Zusätzlich konnte der positive Effekt der vorherigen thermischen Behandlung auf die Oberflächenbelegung an Arylgruppen nachgewiesen werden – diese ließ sich durch die Vorbehandlung nahezu verdoppeln.

Im Zuge der weitergehenden Funktionalisierung durch Click-Chemie wurde zunächst ein einfaches Test-Azid eingesetzt, um die grundlegende Anwendbarkeit der Cycloaddition zur Modifizierung Alkin-terminierter Diamantpartikel zu demonstrieren. Durch die Kombination verschiedener analytischer Methoden (IR, TGA, Elementaranalyse, NMR) wurde die hohe Effizienz der Reaktion an der Partikeloberfläche nachgewiesen. Neben dem vornehmlich verwendeten Detonations-Nanodiamant ließ sich auch Nanodiamant aus HPHT-Synthese erfolgreich arylieren und in der Click-Reaktion einsetzen.

Es wurde weiterhin gezeigt, dass sich komplexe Azide gleichermaßen durch Click-Chemie auf Alkin-funktionalisierten Nanodiamantpartikeln anbinden lassen. Hierfür wurde ein Acetyl-geschütztes Mannosederivat immobilisiert und durch eine einfache Variation der Aufarbeitung nach der Click-Reaktion entschützt. Zudem wurden durch Click-Polymerisation verschiedene Nanodiamant-Polymer-Komposite hergestellt, in denen neben einer nicht-kovalenten Einbindung auch eine kovalente Verknüpfung der Partikel mit den Polymermolekülen erreicht werden konnte.

Nach den erfolgreichen Funktionalisierungsreaktionen an Alkin-funktionalisierten Diamantpartikeln in der Form von **30**, wurden zusätzlich erweiterte Alkin-basierte Nanodiamantsysteme für Click-Reaktionen entwickelt (Abb. 90).

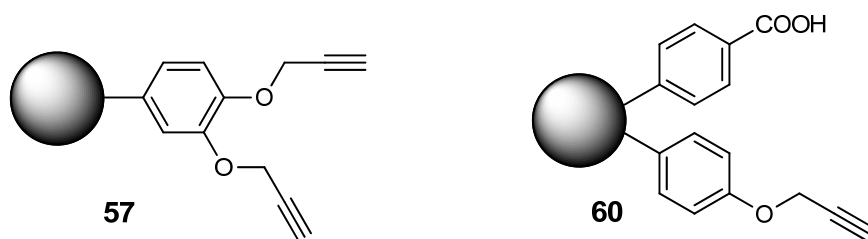


Abb. 90: Erweiterungen des Systems Alkin-funktionalisierter Nanodiamantpartikel durch Verwendung eines Dialkin-Linkers (DND **57**) und Kombination der Alkingruppe mit einer Säurefunktion (DND **60**).

Der mit einem zweifach propargylierten Linker versehene Nanodiamant **57** verfügt über eine hohe Anzahl terminaler Dreifachbindungen, wodurch in einer Click-Reaktion eine deutlich vermehrte Anbindung von Aziden erreicht werden konnte. Der bifunktionelle Nano-

diamant **60** ließ sich hingegen für eine orthogonale Funktionalisierungsabfolge einsetzen, in der zunächst die Carboxylgruppen und anschließend die Alkinfunktionen umgesetzt wurden. Durch den Einsatz zweier unterschiedlich emittierender Fluoreszenzfarbstoffe konnte belegt werden, dass die schrittweise Anbindung der Farbstoffe auf denselben Partikeln erfolgt.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Azid-Funktionalisierung von Nanodiamantpartikeln und deren Verwendung für die Click-Reaktion mit Alkinen.

Hierfür wurden Azid-funktionalisierte Diamantpartikel durch Arylierung von thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant **28** hergestellt und im Anschluss verschiedene Alkine mittels Triazolsynthese angebunden (Abb. 91).

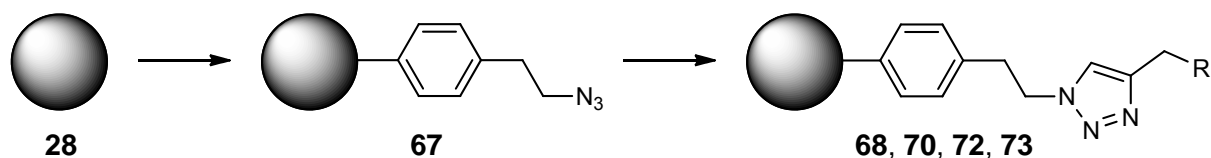


Abb. 91: Reaktionsfolge zur Herstellung des Azid-terminierten DND **67** und dessen weitergehenden Funktionalisierung durch Click-Chemie.

In der Click-Reaktion wurde zunächst ein einfaches Test-Alkin eingesetzt, um eine grundlegende Untersuchung des Systems zu ermöglichen. Hierbei wurde eine gewisse Empfindlichkeit der Azid-Funktionalisierung beobachtet, aber dennoch eine effiziente Anbindung des Alkins erreicht. Dies wurde wiederum zusätzlich für HPHT-Diamantpartikel demonstriert.

In weiteren Click-Reaktionen wurde gezeigt, dass auch komplexe Alkine auf Azid-funktionalisierten Nanodiamantpartikeln immobilisiert werden können. So wurde eine NHC-Vorläuferverbindung angebunden, die potentiell als Organokatalysator wirken kann. Ebenso gelang die Immobilisierung eines zunächst geschützten selbstkomplementären H-Brücken-Donor-Akzeptor-Systems, das nach Entschützung zu deutlich veränderten Dispersions-eigenschaften der Diamantpartikel führte.

Ähnlich den Alkin-terminierten Diamantpartikeln sollten auch für Azid-funktionalisierte Nanodiamanten mögliche Varianten und Erweiterungen aufgezeigt werden.

Eine alternative Methode zur Darstellung Azid-funktionalisierter Diamantpartikel wurde durch nucleophile Substitution an dem Chlor-terminierten Nanodiamanten **77** demonstriert (Abb. 92a). Nach Optimierung der Herstellung von **77** wurde auf diesem Weg eine deutlich

höhere Oberflächenbelegung an Azidgruppen erreicht. Die Trennung von Arylierungsreaktion und Einführung der Azidfunktion ermöglichte zudem die Anwendung auch drastischer Bedingungen bei der Arylierung und darüber hinaus eine *one-pot*-Click-Reaktion, bei der die Azidspezies *in situ* erzeugt und ohne Isolierung in der Cycloaddition umgesetzt wird.

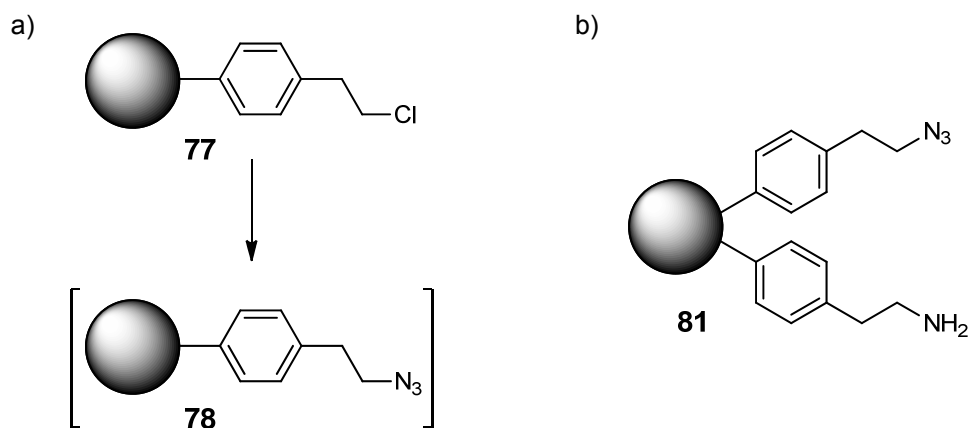


Abb. 92: a) Alternative Darstellung Azid-terminierter Diamantpartikel. b) Der durch partielle Reduktion erhaltene Amin- und Azid-funktionalisierte DND **81**.

Die Kombination der Azideinheit mit einer weiteren funktionellen Gruppe auf der Diamantoberfläche gelang über eine partielle Reduktion der zuvor eingeführten Azidgruppen. Auf diese Weise wurde der Nanodiamant **81** erhalten (Abb. 92b), der sowohl über Azid- als auch Aminogruppen verfügt und somit für eine orthogonale Funktionalisierung geeignet ist.

Im abschließenden Teil der vorgestellten Arbeit wurde eine Methode entwickelt, die die Herstellung funktionalisierter und vollständig dispergierter Nanodiamant-Primärteilchen ermöglicht. Anstatt thermisch behandelte Diamantpartikel diente hierbei als Ausgangsmaterial Detonations-Nanodiamant, der zuvor durch Vermahlung in der Rührwerkskugelmühle deagglomert worden war.

Die optimalen Reaktionsbedingungen, die zu einem hohen Funktionalisierungsgrad und einer möglichst geringen Reagglomeration während der Umsetzung führen, wurden anhand der Arylierung mit Benzoesäuregruppen ermittelt (Abb. 93). Hierbei zeigte sich, dass die Reaktion mit zuvor isolierten Diazoniumsalzen unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn die gestellten Anforderungen am besten zu erfüllen vermag. Diese Bedingungen ergaben kolloidale Lösungen hochfunktionalisierter Partikel mit Größen im einstelligen Nanometerbereich.

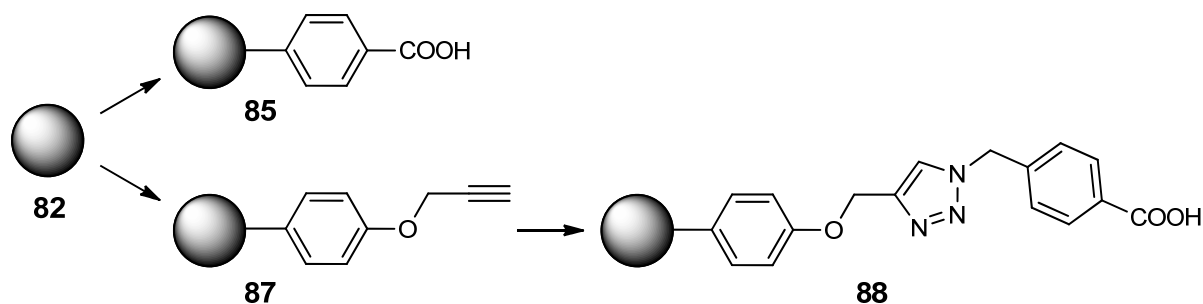


Abb. 93: Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem DND **82** mit Benzoesäure- oder Alkineinheiten und Click-Reaktion der eingeführten Dreifachbindungen.

Unter Verwendung der gewonnenen Erkenntnisse wurden ebenfalls Alkin-funktionalisierte Nanodiamant-Primärpartikel hergestellt, wobei weitere Optimierungen der Arylierungsreaktion in Hinsicht auf die Kontrollierbarkeit der Agglomeration vorgenommen wurden. Insbesondere eine Verringerung des Reagenzüberschusses erwies sich hier als vorteilhaft.

Der Alkin-funktionalisierte deagglomerierte Nanodiamant **87** konnte anschließend erfolgreich in einer Click-Reaktion eingesetzt werden. Im Gegensatz zu vorherigen Click-Reaktionen wurde bei dieser eine gewisse Abhängigkeit des Umsatzes von dem eingesetzten Kupferkatalysator beobachtet. Kupfer(I)iodid führte jedoch auch bei niedrigen Reagenzüberschüssen zu einer quantitativen Umsetzung der Alkingruppen. Die so erhaltenen Kolloide von **88** besaßen selbst in Wasser Partikelgrößen von nur wenigen Nanometern.

In Zukunft können die in dieser Arbeit entwickelten Funktionalisierungsmethoden vielfältigen Anwendungen als Grundlage dienen. Die Vielseitigkeit und Toleranz der vorgestellten Click-Reaktion erlaubt die Herstellung verschiedenster funktionaler Nanodiamant-Konjugate, wobei auch empfindliche Substanzen unter den milden Reaktionsbedingungen effizient angebunden werden können. Dies ist insbesondere für Anwendungen im Bereich des Wirkstofftransports und des *bio-labeling* interessant.

Die erarbeitete Methode zur Herstellung funktionalisierter und deagglomerierter Primärteilchen stellt einen weiteren wichtigen Schritt hin zu einer erfolgreichen Anwendung von Nanodiamantpartikeln dar. Eine geringe Agglomeratgröße ist für zahlreiche Einsatzgebiete von Vorteil, darunter die Verwendung in nanoskaligen elektronischen bzw. optischen Bauteilen oder in Kompositmaterialien. Zukünftige Arbeiten könnten weiterhin klären, inwieweit sich auch andere Reaktionstypen für die Funktionalisierung mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel eignen.

In den letzten Jahren wurde zudem eine Variante der Cycloaddition von Aziden und Alkinen beschrieben, die auch ohne Katalysator bei Raumtemperatur hinreichend schnell und effizient

abläuft.^[154,155] Hierbei werden Azide mit Cyclooctinderivaten umgesetzt, deren interne Dreifachbindung aufgrund der gespannten Geometrie über eine hohe Reaktivität verfügt (Abb. 94). Auf die Zugabe eines für Organismen potentiell schädlichen Kupferkatalysators kann somit verzichtet werden.

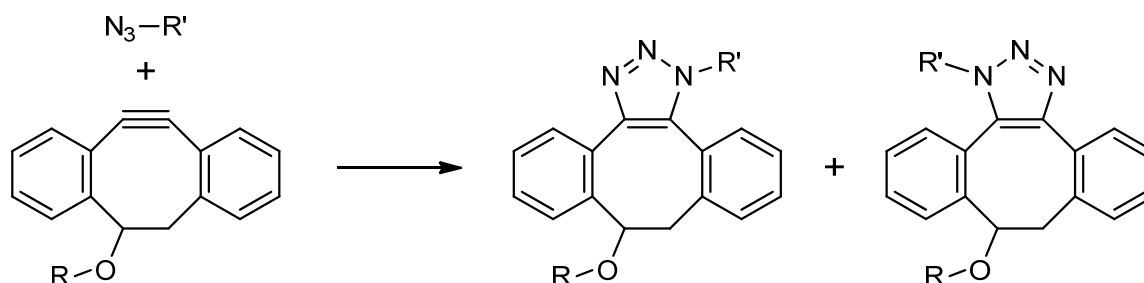


Abb. 94: Mögliche Erweiterung der vorgestellten Methoden: Kupfer-freie Click-Reaktion von Cyclooctinderivaten mit Aziden.^[156]

Allerdings erfolgt die Reaktion ohne ausgeprägte Regioselektivität und die Synthese von geeignet substituierten Cyclooctinen ist vergleichsweise aufwendig.^[157] Dennoch könnte sich diese Kupfer-freie Click-Reaktion als nützliche Ergänzung der hier vorgestellten Funktionalisierungsmethoden erweisen.

5 Summary and Outlook

Nanodiamond particles constitute a promising material for numerous applications due to their unique properties. They combine typical diamond characteristics like hardness, stability and biocompatibility with the advantages of a small particle size. Moreover, remarkable optical and electronic properties arise through implantable lattice defects.

The variability and reactivity of the nanodiamond surface allows for an immobilization of specific substances (active agents, monomers, catalysts etc.) needed for many applications. The development of suitable functionalization methods is therefore of great interest.

In this work, the copper(I)-catalyzed cycloaddition of azides and alkynes was established as an efficient, versatile and mild reaction for the functionalization of nanodiamond. This special cycloaddition is the premier example of the “click” chemistry strategy coined by Sharpless and co-workers, which is known for its broad applicability in miscellaneous fields.

In order to use nanodiamond particles in such a click reaction, alkyne or azido groups must be introduced on the diamond surface. This was achieved by arylation with diazonium salts. Prior to the arylation, the nanoparticles underwent a thermal annealing step *in vacuo*, thus generating a sufficient amount of sp^2 -hybridized surface areas for the grafting of the organic moieties *via* C–C-coupling.

In the first part of this work, alkyne-terminated nanodiamond particles were prepared and further functionalized in click reactions (Fig. 89).

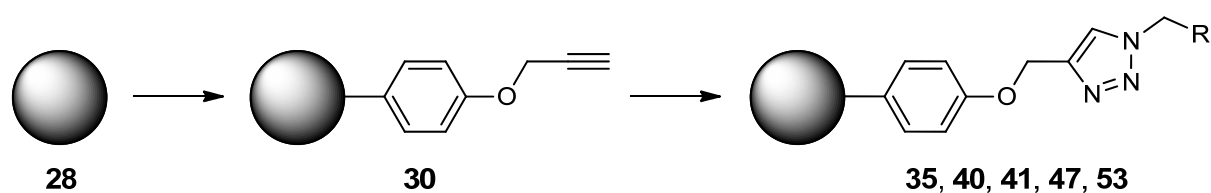


Fig. 89: Functionalization of thermally annealed DND **28** with alkyne moieties followed by their modification *via* triazole synthesis.

A side reaction that initially occurred in the arylation step was successfully suppressed by acidification of the aqueous reaction medium. Furthermore, the positive effect of the previously conducted thermal annealing on the functionalization degree was proven: the obtained surface loading of aryl groups was almost doubled by this pretreatment process.

In the course of further functionalization by click chemistry, at first a simple azide was employed in order to demonstrate the basic applicability of the cycloaddition for the modification of alkyne-terminated diamond particles. The high efficiency of the reaction on the particle surface was verified through the combination of different analytical methods (IR, TGA, elemental analysis, NMR). Apart from the primarily used detonation nanodiamond, diamond particles originating from HPHT synthesis were also successfully employed in the arylation and click reaction.

It was further demonstrated that complex azides can be similarly grafted by click chemistry on alkyne-functionalized nanodiamond particles. For this purpose, an acetyl protected mannose derivative was attached to the diamond surface and deprotected by a simple variation of the work-up after the click reaction. Moreover, different nanodiamond-polymer composites were assembled using click polymerization. Next to a non-covalent incorporation of the nanodiamond, it was also possible to achieve a covalent linkage between the particles and the polymer molecules.

After the successful functionalization of alkyne-terminated particles of the type **30**, additional advanced alkyne-based nanodiamond systems for click reactions were developed (Fig. 90).

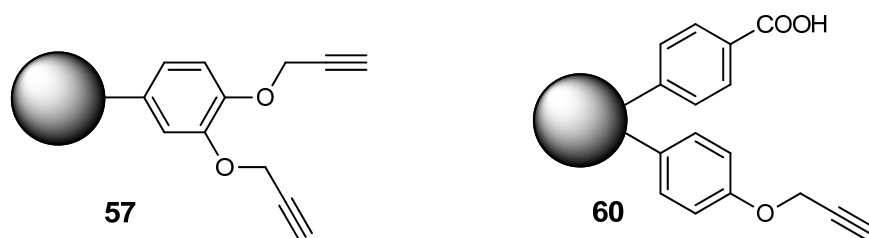


Fig. 90: Advanced alkyne-based nanodiamond systems obtained by the grafting of a linker bearing two alkyne moieties (DND **57**) or the combination of the alkyne group with a carboxylic acid moiety (DND **60**).

The nanodiamond **57** functionalized with a double propargylated linker possesses a high number of terminal triple bonds, thus achieving a significantly increased attachment of azides in a click reaction. The bifunctional nanodiamond **60** was employed in an orthogonal functionalization sequence in which the carboxyl groups and the alkyne functions were consecutively reacted. Through the use of two distinct fluorescent dyes it was shown that the stepwise grafting of the dyes occurs on the same particles.

The second part of this work addressed the functionalization of nanodiamond particles with azide moieties and their application in click reactions with alkynes.

For this purpose, azide-functionalized diamond particles were prepared by the arylation of thermally annealed detonation nanodiamond **28** followed by the grafting of different alkynes using triazole synthesis (Fig. 91).

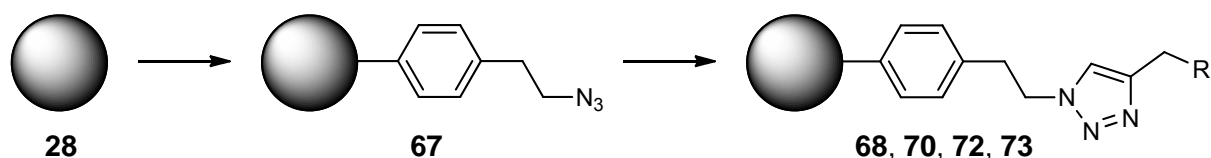


Fig. 91: Reaction sequence for the preparation of azide-terminated DND **67** and its further modification *via* click chemistry.

At first, a simple test alkyne was used in the click reaction to allow for a basic analysis of the system. The azide functionality displayed a certain sensitivity, but still an efficient grafting of the alkyne was realized. This again was also demonstrated for HPHT diamond particles.

In other click reactions it was shown that complex alkynes can also be immobilized on azide-functionalized nanodiamond particles. A NHC-precursor was attached, which could potentially function as an organocatalyst. In the same way, the immobilization of a protected self-complementary H-donor-acceptor system was successful. The subsequent deprotection of the conjugate led to a significantly changed dispersion behavior of the diamond particles.

As for the alkyne-terminated diamond particles, advancements and variations for azide-functionalized nanodiamonds were developed.

An alternative method for the preparation of azide-functionalized diamond particles was demonstrated by the nucleophilic substitution on chlorine-terminated nanodiamond **77** (Fig. 92a). After optimizing the preparation of **77**, a significantly higher surface loading of azide groups was achieved by this approach. The separation of the arylation step and the introduction of the azide functionality allows for harsher conditions in the arylation reaction. On top of that, it enables the application of a one-pot click reaction in which the azide species is generated *in situ* and used in the subsequent cycloaddition without prior isolation.

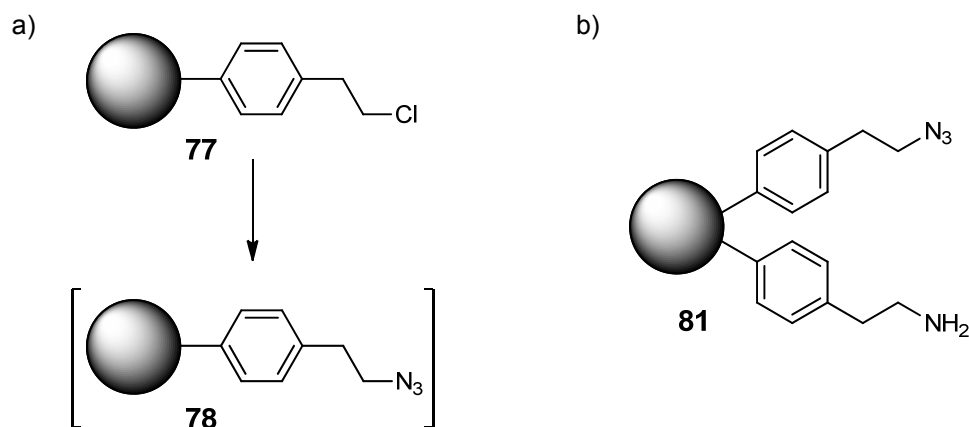


Fig. 92: a) Alternative preparation of azide-terminated diamond particles. b) Amine- and azide-functionalized DND **81** obtained by partial reduction.

The combination of the azide moiety with another functional group on the diamond surface was achieved employing a partial reduction of the grafted azido groups. In this way, nanodiamond **81** was obtained (Fig. 92b) which possesses azido as well as amino groups and is therefore suited for an orthogonal functionalization.

In the concluding part of this work, a method was developed that allows for the preparation of functionalized and completely dispersed nanodiamond primary particles. Instead of thermally annealed diamond particles, detonation diamond that was deagglomerated by beads milling in an attrition mill served as the starting material for the functionalization steps.

The optimal reaction conditions, which lead to a high degree of functionalization and only minor reagglomeration during the conversion, were determined using the arylation with benzoic acid moieties as a model reaction (Fig. 93). It was found that the reaction with previously isolated diazonium salts under ultrasonic treatment with the horn-type sonifier fulfills the imposed requirements best. These conditions yielded colloidal solutions of highly functionalized particles with sizes in the single-digit nanometer range.

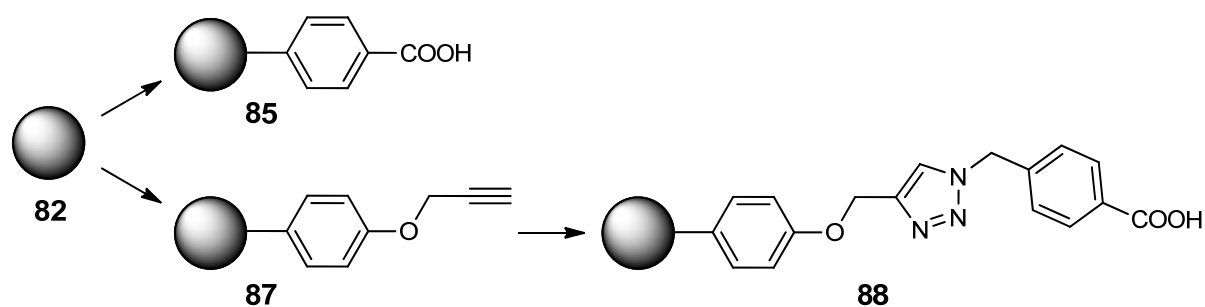


Fig. 93: Functionalization of mechanically deagglomerated DND **82** with benzoic acid moieties or alkyne groups and click reaction of the introduced triple bonds.

Using the obtained findings, alkyne-functionalized nanodiamond primary particles were prepared and further optimizations of the arylation in terms of controllability of the agglomeration were conducted. Notably, a decrease of the reagent excess proved to be advantageous.

Alkyne-functionalized deagglomerated nanodiamond **87** was also successfully employed in a click reaction. In contrast to the previous click reactions, a certain dependence of conversion on the used copper catalyst was observed. However, copper(I)iodide led even with a rather low reagent excess to a full conversion of the alkyne groups. The colloids of **88** obtained in this manner showed particle sizes of only a few nanometers even in water.

In the future, the functionalization methods developed in this work could serve as the basis for versatile applications. The variability and the tolerance of the presented click reaction allows for the production of a multitude of functionalized nanodiamond conjugates. Even sensitive substances can be efficiently grafted under the mild reaction conditions. This is especially interesting for applications in the field of drug delivery and biolabeling.

The developed method for the preparation of functionalized and deagglomerated primary particles is another important step towards the successful application of nanodiamond particles. A low agglomerate size is beneficial to numerous applications, among them the use in nanosized electronic and optical devices or in composite materials. Future works could further explore to what extent other types of reactions are suitable for the functionalization of mechanically deagglomerated nanodiamond particles.

Furthermore, a variant of the cycloaddition of azides and alkynes was described in the last couple of years that runs sufficiently fast and efficient without the addition of a catalyst even at room temperature.^[154,155] In this case, azides are reacted with cyclooctyne derivatives whose internal triple bond shows a high reactivity due to the strained geometry (Fig. 94). The addition of a potentially harmful copper catalyst can therefore be avoided.

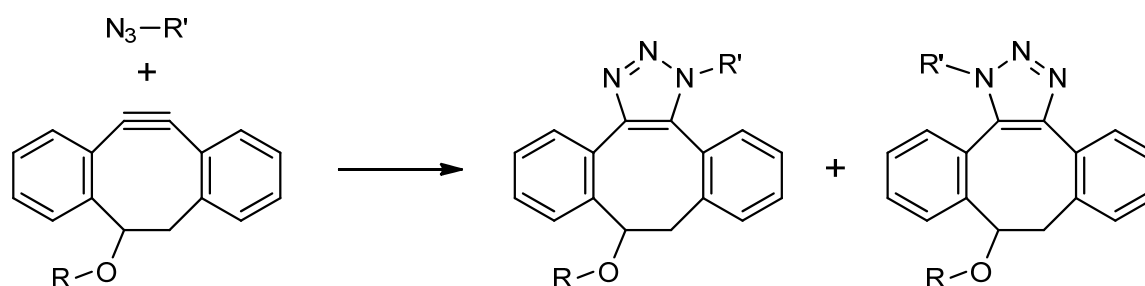


Fig. 94: Possible extension of the presented methods: copper-free click reaction of cyclooctyne derivatives with azides.^[156]

Although the reaction occurs without distinct regioselectivity and the synthesis of adequately substituted cyclooctynes is rather complex,^[157] this copper free click reaction could be a useful addition to the functionalization methods presented in this work.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Methoden und Chemikalien

6.1.1 Analysemethoden und Geräte

FT-IR-Spektroskopie:

- *Jasco* FT/IR-410 mit ATR-Aufsatz
- *Bruker* Vector 22 mit Vakuumzelle (KBr-Pressling)
- *Jasco* FT/IR-430 mit ATR-Aufsatz oder Vakuumzelle (KBr-Pressling)

Für die Messung von Nanodiamantproben in der Vakuumzelle^[148] wurden diese auf KBr-Presslinge aufgebracht und in der Zelle 2 h auf 80 - 110 °C i. Vak. (10^{-2} mbar) erhitzt, um einen Teil des adsorbierten Wassers zu entfernen. Das Abkühlen und die Messung erfolgten unter Aufrechterhaltung des Vakuums.

Thermogravimetrische Analyse:

- *Perkin Elmer* STA 6000

Die Messungen wurden in hochreinem Stickstoff (> 99.999 %) bei einer Heizrate von 10 °C min^{-1} durchgeführt.

Elementaranalyse:

- *Elementar* Vario Micro Cube

Eine auf der Elementaranalyse basierende Berechnung von Oberflächenbelegungen für funktionalisierte Nanodiamantpartikel wurde nicht durchgeführt, da sich bei der Messung von Diamantproben eine leichte Schwankung der Analysenergebnisse zeigte. Vermutlich führte hier der sehr hohe Kohlenstoffgehalt der Proben zu Problemen bei der Verbrennung. Für eine qualitative Auswertung waren die erhaltenen Ergebnisse dennoch gut geeignet.

Partikelgrößenbestimmung:

- *Photal* FPAR-1000 (DLS)
- *Malvern* Zetasizer Nano ZS (DLS, 173° backscatter -Detektion)

Die Werte der Partikelgrößen basieren auf der volumengewichteten Verteilung, die nach der Marquardt-Methode ermittelt wurde.

Stabile Kolloide für die Messungen wurden erhalten, indem die Nanodiamantprobe in dem angegebenen Lösungsmittel im Ultraschallbad dispergiert und anschließend zentrifugiert wurde (3 - 5 min bei 16000 - 21000 g). In der Regel wurden diese Kolloide vor der Trocknung des Nanodiamanten bei der Aufarbeitung gewonnen, da die getrockneten Diamantpulver teilweise zu starker Agglomeration neigen (insbesondere im Falle mechanisch deagglomerierter Nanodiamantproben).

Die Konzentrationen der erhaltenen gesättigten kolloidalen Lösungen wurden bestimmt, indem ein exakter Volumenanteil ultrazentrifugiert und die Masse des sedimentierten Diamanten nach Waschen mit Aceton und sorgfältigem Trocknen bestimmt wurde. Die Konzentrationen sind im Folgenden der Angabe der Partikelgrößen beigelegt.

Zetapotentialbestimmung:

- *Malvern Zetasizer Nano ZS mit MPT-2 Autotitrator*

Für die Messung des Zetapotentials wurde die entsprechenden Nanodiamantproben in vollentsalztem oder, sofern angegeben, bidestilliertem Wasser im Ultraschallbad dispergiert. Die pH-Wert-Bestimmung der erhaltenen kolloidalen Lösungen erfolgte mit Hilfe der pH-Elektrode der Autotitratoreinheit.

Dynamische Differenzkalorimetrie:

- *TA Instruments DSC Q1000*

Die Messungen erfolgten in hermetisch abgeschlossenen Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre (> 99.999 %). Die Heizrate betrug 10 °C min^{-1} .

Die Aufnahme der Thermogramme wurde von Ana-Maria Krause (AK Prof. F. Würthner) durchgeführt.

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie:

- *FEI Titan 80-300 (300 kV)*

Die Proben wurden mittels *drop casting* entsprechender Nanodiamantdispersionen auf einem mit amorphem Kohlenstoff beschichteten Kupfernetz präpariert.

Die TEM-Abbildungen wurden von Daniel Lang aufgenommen.

Fluoreszenzmikroskopie:

- *Zeiss Axiovert 200M*

Die Proben wurden mittels *spin coating* oder *drop casting* entsprechender Nanodiamant-dispersionen auf Glasobjektträgern präpariert.

Die Fluoreszenzmikroskop-Abbildungen wurden von Holger Dill (AK Prof. U. Fischer) aufgenommen.

Fluoreszenzspektroskopie:

- *Photon Technology International QuantaMaster Model QM-2000-4*

Die Probenpräparation für die Fluoreszenzspektroskopie erfolgte analog zu der für die UV / Vis -Spektroskopie.

Die Fluoreszenzspektren wurden von Markus Steeger (AK Prof. C. Lambert) aufgenommen.

UV / Vis -Spektroskopie:

- *Kontron Instruments UVIKON 943*

Für die Messung von Nanodiamantproben wurde der Diamant in dem angegebenen Lösungsmittel im Ultraschallbad dispergiert und kurz impulszentrifugiert, um größere Partikel zu sedimentieren, die für eine starke Streuung sorgen.

NMR-Spektroskopie:

- *Bruker AC 250* (^1H : 250 MHz)
- *Bruker AV 400* (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz)
- *Bruker DMX 600* (^1H : 600 MHz)

Als interner Standard dienen die Resonanzsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel (^{13}C -NMR-Spektren) bzw. die Resonanzsignale ihrer Restprotonen (^1H -NMR-Spektren).

Die Zuordnung der Signale wurde im Falle von literaturunbekannten Substanzen durch COSY-, DEPT-, HSQC- und HMBC-Spektren belegt.

Stabile Kolloide für die Messung von Nanodiamantproben wurden wie bei der Probenpräparation für die Partikelgrößenbestimmung beschrieben erhalten (Zentrifugation 1 - 2 min bei 10000 g).

Hochauflösende Massenspektrometrie:

- *Bruker Daltonik* micrOTOF Focus (ESI)

Schmelzpunktbestimmung:

- *Reichert* Kofler-Heiztisch

Die Werte der gemessenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Ultraschallgeräte:

- Ultraschallhorn: *Branson* Sonifier II W-450 (max. 400 W, 19850 - 20050 Hz) mit Titan-Mikrospitze (5 mm, konisch)
- Ultraschallbad: *Bandelin* Sonorex Digitec Typ DT52 (max. 80 W, 35 kHz)

Zentrifugen:

- Tischzentrifuge: *Hettich* EBA 21 mit Festwinkelrotor (max. 21382 g)
- Ultrazentrifuge: *Thermo Scientific* Sorvall MTX 150 mit Ausschwingrotor (max. 275458 g)

Röhrenofen:

- *Carbolite* STF 16/450
- *Thermolyne* Typ 21100

Rührwerkskugelmühle:

- *NETZSCH* MiniCer

6.1.2 Chemikalien

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

2-Azidoethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosid (**39**) wurde von Dr. Alexander Schierholt im Rahmen seiner Promotion (AK Prof. Th. K. Lindhorst, Universität Kiel) synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Gleiches gilt für 4,5-Dimethyl-3-(prop-2-in-1-yl)thiazoliumbromid (**69**) (Dr. Ina Mager, AK Dr. K. Zeitler, Universität

Regensburg) und das H-Brücken-Donor-Akzeptor-System **71** (Dr. Thomas Rehm, AK Prof. C. Schmuck, Universität Duisburg-Essen).

Organische Lösungsmittel wurden durch Destillation i. Vak. gereinigt oder, sofern im Text vermerkt, nach Standardmethoden getrocknet und frisch unter Schutzgas destilliert.

Sofern nicht anders angegeben, handelte es sich bei dem verwendeten Wasser um vollentsalztes Wasser.

Kommerzieller Detonations-Nanodiamant (*wet synthesis*, Batch-Nummer: ND-0048) wurde von der *Gansu Lingyun Corp.* (China), HPHT-Nanodiamant (SYP, $d < 50$ nm) von *Van Moppes & Sons* (Schweiz) erworben.

Thermisch behandelte DND **28** und mechanisch deagglomerierter DND **82** wurden zum Teil von Daniel Lang, Patrick Betz und Yuejiang Liang im Rahmen ihrer Promotionen hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

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

6.1.3 Chromatographie

Dünnschichtchromatographien wurden auf DC-Aluminium-Fertigfolien der Firma *Macherey-Nagel* (Schicht: 0.20 mm Kieselgel 60 mit Fluoreszenzindikator UV₂₅₄) durchgeführt. Die Angaben der Verhältnisse von Laufmittelgemischen sind stets auf das Volumen bezogen. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder mit Hilfe von Standardanfärbereagenzien (Ninhydrin, Kaliumpermanganat, Iod).

Säulenchromatographien wurden an Kieselgel der Firma *Merck* (Korngröße: 0.040 - 0.063 mm) und stets als *Flash*-Chromatographien durchgeführt. Die angegebenen Mischungsverhältnisse der Laufmittel sind auf das Volumen bezogen.

6.1.4 Aufarbeitung von Nanodiamantproben

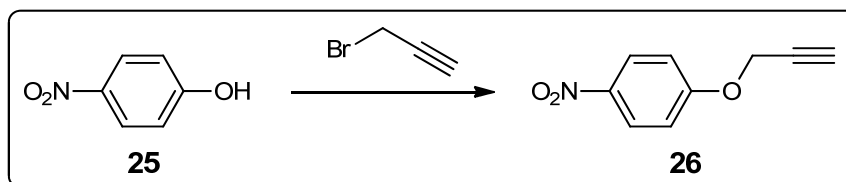
Die Aufreinigung des Nanodiamanten nach erfolgter Umsetzung wurde nach folgendem Schema durchgeführt: Die Diamantdispersion wurde in Zentrifugengefäße überführt (für Tischzentrifuge: 1.5 ml Fassungsvermögen, ca. 10 mg ND pro Gefäß; für Ultrazentrifuge:

4 ml Fassungsvermögen, ca. 20 mg ND pro Röhrchen) und mit bis zu 21000 g zentrifugiert. Reichte dies nicht aus, um die Diamantpartikel vollständig zu sedimentieren, wurde die Dispersion ultrazentrifugiert (bis zu 1 h bei 275000 g). Die überstehende Lösung wurde verworfen und der Nanodiamant mit Hilfe des Ultraschallbades in dem angegebenen Lösungsmittel dispergiert. Anschließend wurde erneut zentrifugiert und die beschriebene Prozedur wiederholt. Im Folgenden sind bei Anwendung dieses Schemas die Anzahl der Waschcyclen und die jeweils verwendeten Lösungsmittel angegeben.

6.2 Synthese organischer Verbindungen

6.2.1 Verbindungen und Referenzsubstanzen für die Herstellung und Funktionalisierung Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel

6.2.1.1 Synthese von 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**26**)^[124]



5.56 g (40.0 mmol) 4-Nitrophenol (**25**) wurden in 50 ml 0.8 N Natronlauge vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Nachdem sich eine klare Lösung gebildet hatte, wurden 1.29 g (4.00 mmol) Tetrabutylammoniumbromid zugegeben. Im Anschluss wurden 4.5 ml (42 mmol) einer Propargylbromidlösung (80 Gew.-% in Toluol) mit weiteren 16 ml Toluol verdünnt und portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der gebildete gelbe Feststoff abfiltriert. Zudem wurde die org. Phase des Filtrats abgetrennt und dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der verbliebene gelbliche Feststoff mit dem zuvor erhaltenen vereint. Das Rohprodukt wurde in 50 ml 1,4-Dioxan gelöst und in 80 ml Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 400 ml Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Nach Trocknen i. Vak. wurde das Produkt in Form blassgelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 5.51 g (31.1 mmol, 78 %) (Lit.^[124]: 92 %).

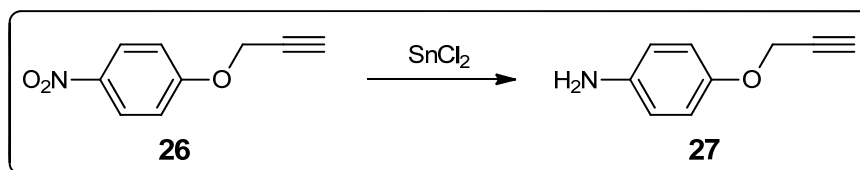
Smp.: 114 °C (Lit.^[124]: 114 - 115 °C).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.04 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 4.79 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H; CH₂), 2.58 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1 H; C≡CH) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3257 (s), 3114 (w), 3084 (w), 2125 (w), 1591 (s), 1493 (s), 1448 (s), 1381 (m), 1325 (s), 1245 (s), 1178 (s), 1101 (s), 1020 (s), 974 (s), 839, 748, 717 (s), 663 (s) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[124]

6.2.1.2 Synthese von 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**)^[124]



4.07 g (23.0 mmol) 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**26**) wurden in 90 ml 1,4-Dioxan gelöst und mit einer gekühlten Lösung von 20.1 g (89.1 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat in 45 ml konz. Salzsäure portionsweise versetzt, wobei die Temperatur mit Hilfe eines Eisbades bei ca. 10 °C gehalten wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Neutralisation mit Natriumhydroxid wurde zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das verbliebene braune Öl i. Vak. destilliert. Es wurde ein farbloses, hochviskoses Öl erhalten, das nach Kühlung auskristallisierte.

Ausbeute: 2.73 g (18.5 mmol, 80 %) (Lit.^[124]: 87 %).

Smp.: 48 - 49 °C (Lit.^[124]: 49 - 50 °C).

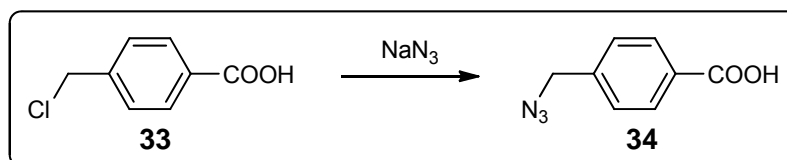
Sdp.: 65 °C / 0.1 mbar (Lit.^[124]: 95 °C / 13 mbar).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.83 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 6.65 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 4.61 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H; CH₂), 3.49 (br. s, 2 H; NH₂), 2.50 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1 H; C≡CH) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3431 (s), 3352 (s), 3262 (s), 3040 (w), 2959 (w), 2116 (w), 1622 (m), 1501 (s), 1455 (s), 1376 (w), 1300 (m), 1262 (s), 1201 (s), 1130 (s), 1015 (s), 919 (s), 827 (s), 795 (s), 726 (s), 686 (s), 649 (s) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[124]

6.2.1.3 Synthese von 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**)^[128]



1.30 g (20.0 mmol) Natriumazid und 264 mg (1.00 mmol) 18-Krone-6 wurden in 10 ml DMSO suspendiert und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 1.71 g (10.0 mmol) 4-(Chlormethyl)benzoesäure (**33**) zugegeben und das Reaktionsgemisch 17 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 20 ml Ethylacetat wurde zweimal mit je 15 ml 0.1 N Salzsäure

und 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.54 g (8.69 mmol, 87 %) (Lit.^[128]: quant.).

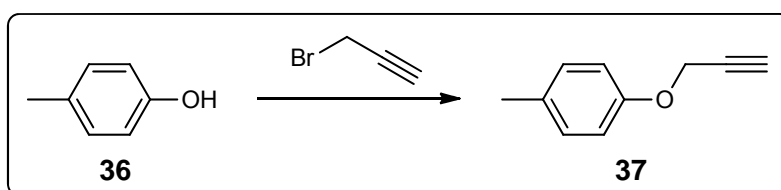
Smp.: 132 - 133 °C (Lit.^[158]: 129-131 °C).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.44 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 4.45 (s, 2 H; CH₂) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2905 (m), 2825 (m), 2545 (m), 2102 (s), 1680 (s), 1607 (s), 1574 (m), 1513 (w), 1418 (s), 1284 (s), 1178 (s), 1115 (s), 1017 (s), 926 (s), 837 (s), 783 (s), 748 (s), 706 (m), 662 (m) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[128,158]

6.2.1.4 Synthese von 1-Methyl-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**37**)



Eine Lösung von 4.33 g (40.0 mmol) *p*-Kresol (**36**) in 50 ml 1 N Natronlauge wurde auf 60 °C erhitzt und mit 1.29 g (4.00 mmol) Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Anschließend wurden 4.5 ml (42 mmol) einer Propargylbromidlösung (80 Gew.-% in Toluol) mit weiteren 16 ml Toluol verdünnt und portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 21 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 15 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und die verbliebene gelbliche Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 5.20 g (35.6 mmol, 89 %).

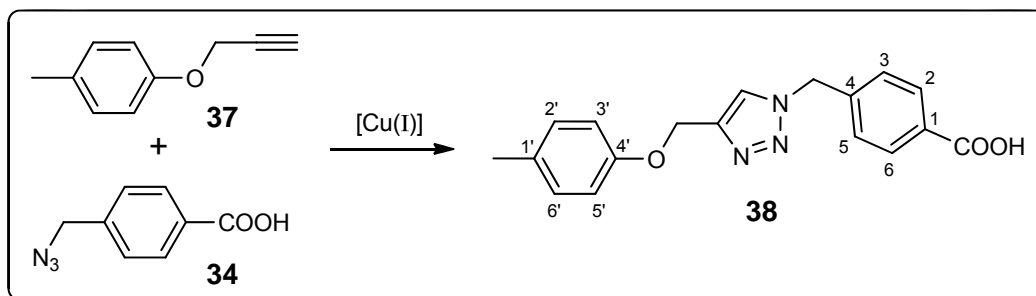
Sdp.: 93 °C / 12 mbar (Lit.^[159]: 84 °C / 4 mbar).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.10 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 6.87 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 4.73 (d, ³*J* = 2.4 Hz, 2 H; CH₂), 3.51 (t, ³*J* = 2.4 Hz, 1 H; C≡CH), 2.23 (s, 3 H; CH₃) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3290 (m), 3033 (w), 2920 (w), 2865 (w), 2121 (w), 1608 (w), 1586 (w), 1506 (s), 1449 (m), 1376 (m), 1291 (m), 1214 (s), 1173 (s), 1111 (m), 1026 (s), 924 (m), 810 (s), 755 (w), 715 (m), 639 (s) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[159]

6.2.1.5 Synthese von 4-((4-(*p*-Tolyloxy)methyl)-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)benzoesäure (**38**)



190 mg (1.30 mmol) 1-Methyl-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**37**) und 230 mg (1.30 mmol) 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**) wurden in 3.2 ml DMF und 0.8 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 206 mg (1.04 mmol) Natriumascorbat und 83 mg (0.52 mmol) Kupfer(II)-sulfat gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und im Anschluss mit 10 ml ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Nach weiteren 10 min Rühren bei Raumtemp. wurde dreimal mit je 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 20 ml ges. Ammoniumchloridlösung sowie 20 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der verbliebene Feststoff aus Wasser / Ethanol (2 : 1) umkristallisiert. Nach Trocknen i. Vak. wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 382 mg (1.18 mmol, 91 %).

Smp.: 211 - 212 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 12.99 (br. s, 1 H; COOH), 8.28 (s, 1 H; Triazol-*H*), 7.94 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.38 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 7.08 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H; Aryl-2',6'-*H*), 6.90 (m, 2 H; Aryl-3',5'-*H*), 5.70 (s, 2 H; NCH₂), 5.09 (s, 2 H; OCH₂), 2.23 (s, 3 H; CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 166.9 (COOH), 155.9 (Aryl-C-4'), 143.2 (Triazol-C-4), 140.7 (Aryl-C-4), 130.5 (Aryl-C-1), 129.8 (Aryl-C-2',6'), 129.7 (Aryl-C-2,6), 129.5 (Aryl-C-1'), 127.9 (Aryl-C-3,5), 124.8 (Triazol-C-5), 114.6 (Aryl-C-3',5'), 61.1 (OCH₂), 52.4 (NCH₂), 20.0 (CH₃) ppm.

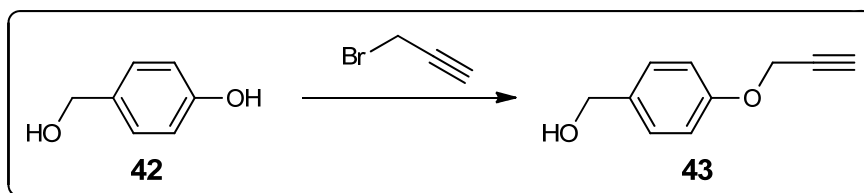
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3155 (w), 3037 (w), 2913 (w), 2859 (w), 2677 (w), 2556 (w), 1685 (s), 1611 (m), 1579 (w), 1513 (s), 1429 (s), 1320 (s), 1295 (s), 1245 (s), 1210 (s), 1173 (s), 1110 (s), 1049 (s), 939 (s), 853 (m), 798 (s), 743 (s), 711 (s), 671 (m) cm⁻¹.

UV / Vis (Acetonitril): λ_{max} = 196, 228, 276 nm.

HR-MS (ESI): ber. für C₁₈H₁₇N₃NaO₃ [M + Na⁺]: 346.1162; gef.: 346.1162.

EA: ber.: C 66.86 %, H 5.30 %, N 13.00 %; gef.: C 66.77 %, H 5.37 %, N 12.97 %.

6.2.1.6 Synthese von (4-(Prop-2-in-1-yloxy)phenyl)methanol (**43**)^[160]



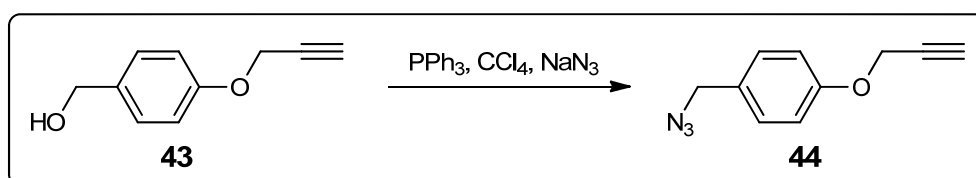
Es wurden 5.00 g (40.3 mmol) 4-Hydroxybenzylalkohol (**42**) in 100 ml Acetonitril gelöst und mit 11.0 g (79.6 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurden 4.9 ml (46 mmol) einer Propargylbromid-Lösung (80 Gew.-% in Toluol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss 43 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 6.52 g (40.2 mmol, quant.) (Lit.^[160]: 96 %).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 6.97 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 4.69 (d, ³*J* = 2.4 Hz, 2 H; CH₂C≡CH), 4.61 (s, 2 H; HOCH₂), 2.52 (t, ³*J* = 2.4 Hz, 1 H; C≡CH), 1.76 (s, 1 H; OH) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[160]

6.2.1.7 Synthese von 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**44**)^[161]



1.62 g (10.0 mmol) (4-(Prop-2-in-1-yloxy)phenyl)methanol (**43**), 2.62 g (10.0 mmol) Triphenylphosphin und 780 mg (12.0 mmol) Natriumazid wurden in 40 ml DMF und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h auf 80 °C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 25 ml Wasser versetzt. Es wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das verbliebene gelbe Öl säulenchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (2 : 1)) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten, das nach Kühlung auskristallisierte.

Ausbeute: 562 mg (3.00 mmol, 30 %).

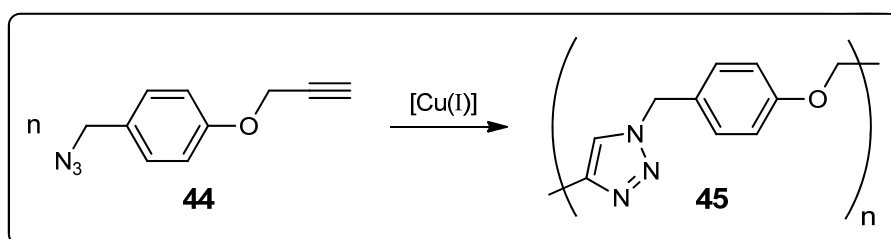
DC (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (2 : 1)): $R_f = 0.57$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27$ (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 6.99 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 4.71 (d, $^3J = 2.4$ Hz, 2 H; $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4.28 (s, 2 H; N_3CH_2), 2.53 (t, $^3J = 2.4$ Hz, 1 H; $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3288$ (m), 2922 (w), 2870 (w), 2090 (s), 1608 (m), 1586 (m), 1509 (s), 1451 (m), 1372 (w), 1346 (m), 1300 (m), 1216 (s), 1175 (s), 1113 (m), 1024 (s), 924 (m), 874 (w), 778 (m), 758 (w), 811 (s), 642 (s) cm^{-1} .

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[135]

6.2.1.8 Polymerisation von 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**44**)

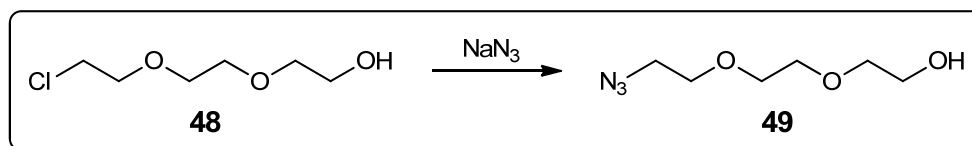


155 mg (828 μmol) 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**44**) wurden in 1.6 ml DMF und 0.4 ml Wasser vorgelegt und unter Rühren mit 13 mg (81 μmol) Kupfer(II)sulfat sowie 32 mg (0.16 mmol) Natriumascorbat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und in 4 ml DMSO gelöst bzw. suspendiert. Es wurden 10 ml halbkonz. Ammoniaklösung zugegeben und der ausgeflockte Feststoff abzentrifugiert, da sich eine Filtration als nicht ausreichend erwies. Die überstehende Lösung wurde verworfen und der Reinigungsschritt ein weiteres Mal wiederholt. Zudem wurde der Feststoff zweimal in je 5 ml Wasser suspendiert und abzentrifugiert. In gleicher Weise wurde der Feststoff mit 5 ml Aceton gereinigt. Nach erneutem Lösen / Suspendieren in 3 ml DMSO und Ausfällen mit 10 ml Diethylether wurde noch dreimal mit je 4 ml Methanol gewaschen. Abschließend wurde i. Vak. getrocknet und ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 115 mg (74 %).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3139$ (w), 3072 (w), 2940 (w), 2873 (w), 1610 (m), 1586 (m), 1509 (s), 1457 (m), 1435 (m), 1381 (w), 1304 (m), 1222 (s), 1177 (s), 1121 (m), 1048 (s), 1031 (s), 1005 (s), 860 (m), 822 (s), 773 (s), 686 (m), 646 (m) cm^{-1} .

6.2.1.9 Synthese von 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethanol (**49**)^[137]



4.00 g (23.7 mmol) 2-(2-(2-Chlorethoxy)ethoxy)ethanol (**48**) und 3.08 g (47.4 mmol) Natriumazid wurden in 30 ml abs. Ethanol vorgelegt und mit 7.10 g (47.4 mmol) Natriumiodid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Feuchtigkeitsausschluss auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 75 ml Wasser versetzt. Es wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Da das ¹H-NMR-Spektrum des erhaltenen gelblichen Öls neben dem gewünschten Produkt noch ca. 8 % des entsprechenden Iodids zeigte, wurde das Öl erneut umgesetzt. Hierzu wurde es in 15 ml abs. Ethanol unter Zugabe von 1.30 g (20.0 mmol) Natriumazid 3 d unter Feuchtigkeitsausschluss auf 80 °C erhitzt und analog zur ersten Umsetzung aufgearbeitet. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

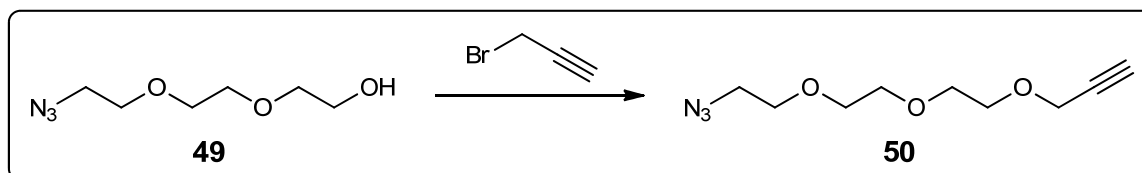
Ausbeute: 3.56 g (20.3 mmol, 86 %) (Lit.^[137]: 97 %).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 - 3.60 (m, 10 H; OCH₂CH₂O, N₃CH₂CH₂), 3.40 (t, ³J = 5.2 Hz, 2 H; N₃CH₂), 2.13 (br. s, 1 H; OH) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3437 (m), 2925 (m), 2868 (m), 2096 (s), 1447 (w), 1346 (m), 1284 (s), 1117 (s), 1065 (s), 993 (m), 930 (m), 885 (m), 850 (m), 825 (m), 644 (m) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[137]

6.2.1.10 Synthese von 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**50**)



Es wurden 3.42 g (19.5 mmol) 2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethanol (**49**) unter Stickstoffatmosphäre in 25 ml abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. 1.17 g (29.3 mmol) Natriumhydrid (60 Gew.-% in Paraffinöl) wurden portionsweise zugegeben und das Gemisch wurde 20 min bei 0 °C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Im Anschluss wurden 3.2 ml (30 mmol) einer Propargylbromidlösung (80 Gew.-% in Toluol) zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das

Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand unter Eiskühlung mit 20 ml Wasser versetzt. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 15 ml Dichlormethan wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das verbliebene braune Öl wurde einer Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (2 : 1)) unterzogen, nach der das Produkt als gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

Ausbeute: 3.74 g (17.5 mmol, 90 %).

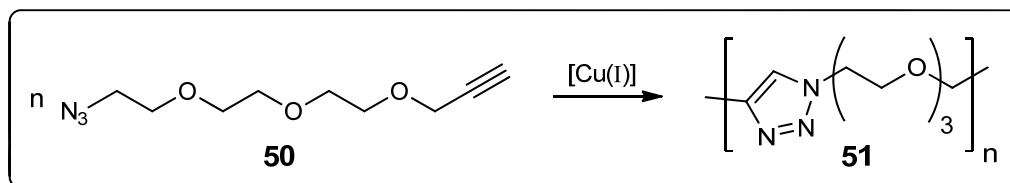
DC (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (2 : 1)): $R_f = 0.36$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.21$ (d, $^3J = 2.5$ Hz, 2 H; $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 3.73 - 3.65 (m, 10 H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.39 (t, $^3J = 5.2$ Hz, 2 H; N_3CH_2), 2.43 (t, $^3J = 2.5$ Hz, 1 H; $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3272$ (w), 2868 (m), 2097 (s), 1444 (w), 1349 (m), 1284 (m), 1250 (m), 1094 (s), 1033 (s), 920 (m), 872 (w), 840 (m), 644 (m) cm^{-1} .

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[162]

6.2.1.11 Polymerisation von 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**50**)



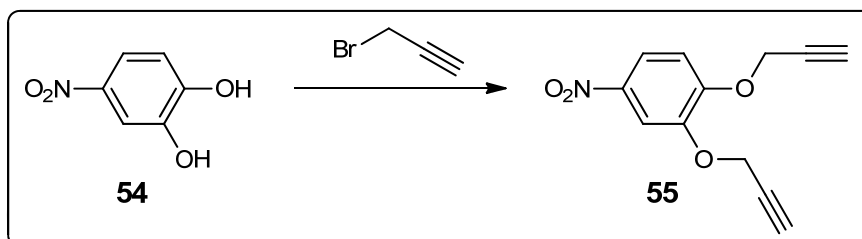
16 mg (0.10 mmol) Kupfer(II)sulfat und 40 mg (0.20 mmol) Natriumascorbat wurden unter Rühren zu einer Lösung von 213 mg (1.00 mmol) 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**50**) in 1.6 ml DMF und 0.4 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemp. gerührt und im Anschluss zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Es wurden 5 ml Aceton zugegeben und der gebildete Feststoff abzentrifugiert. Dieser wurde in 3 ml DMF gelöst, mit 0.1 ml konz. Ammoniaklösung versetzt und über Kieselgel filtriert. Durch Zugabe von Diethylether wurde ein Öl abgeschieden, das abgetrennt und mit 3 ml Diethylether sowie 3 ml Aceton gewaschen wurde. Nach Trocknen i. Vak. wurde ein bräunliches, hochviskoses Öl erhalten.

Ausbeute: 147 mg (69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 8.02$ (s, 1 H; Triazol-H) 4.53 - 4.44 (m, 4 H; NCH_2 , OCH_2 -Triazol), 3.79 (t, $^3J = 5.2$ Hz, 2 H; NCH_2CH_2), 3.56 - 3.43 (m, 8 H; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3137 (w), 2868 (m), 1642 (w), 1550 (w), 1459 (m), 1352 (m), 1295 (m), 1222 (m), 1190 (w), 1089 (s), 1048 (s), 981 (m), 931 (m), 886 (m), 827 (s), 773 (s), 709 (m), 668 (m) cm^{-1} .

6.2.1.12 Synthese von 4-Nitro-1,2-bis(prop-2-yn-1-yloxy)benzol (**55**)



1.86 g (12.0 mmol) 4-Nitrocatechol (**54**) wurden in 20 ml 1.5 N Natronlauge gelöst, auf 60 °C erhitzt und mit 967 mg (3.00 mmol) Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Anschließend wurden 3.2 ml (30 mmol) einer Propargylbromid-Lösung (80 Gew.-% in Toluol) mit weiteren 10 ml Toluol verdünnt und portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 21 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 10 ml Toluol zugegeben, die Phasen getrennt und die wässr. Phase zweimal mit je 10 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden viermal mit je 10 ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbliebene Feststoff wurde in 30 ml 1,4-Dioxan gelöst und in 100 ml Wasser gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit 100 ml Wasser gewaschen und aus Ethanol / Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Nach Trocknen i. Vak. wurde das Produkt in Form blassgelber Nadeln erhalten.

Ausbeute: 2.20 g (9.52 mmol, 79 %).

Smp.: 105 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 - 7.93 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 7.12 (m, 1 H; Aryl-6-*H*), 4.87 (d, 4J = 2.4 Hz, 2 H; *p*- CH_2), 4.84 (d, 4J = 2.4 Hz, 2 H; *m*- CH_2), 2.59 (t, 4J = 2.4 Hz, 1 H; *p*- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.58 (t, 4J = 2.4 Hz, 1 H; *m*- $\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 152.9 (Aryl-*C*-1), 147.2 (Aryl-*C*-2), 142.2 (Aryl-*C*-4), 118.5 (Aryl-*C*-5), 112.8 (Aryl-*C*-6), 109.8 (Aryl-*C*-3), 77.3 (*m*- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.2 (*p*- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.2 (*p*- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 77.1 (*m*- $\text{C}\equiv\text{CH}$), 57.2 (*m*- CH_2), 57.1 (*p*- CH_2) ppm.

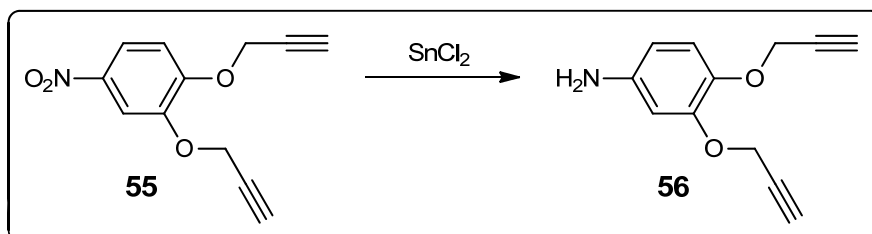
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3282 (m), 3095 (w), 2985 (w), 2121 (w), 1588 (m), 1501 (s), 1449 (m), 1384 (m), 1329 (s), 1259 (s), 1213 (s), 1147 (s), 1092 (s), 1011 (s), 925 (m), 867 (s), 819 (m), 790 (s), 743 (s), 683 (s), 648 (s) cm^{-1} .

UV / Vis (Acetonitril): λ_{max} = 194, 210, 234, 298, 328 nm.

HR-MS (ESI): ber. für $C_{12}H_9NNaO_4$ [$M + Na^+$]: 254.0424; gef.: 254.0425.

EA: ber.: C 62.34 %, H 3.92 %, N 6.06 %; gef.: C 62.40 %, H 3.86 %, N 5.97 %.

6.2.1.13 Synthese von 4-Amino-1,2-bis(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**56**)



2.00 g (8.65 mmol) 4-Nitro-1,2-bis(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**55**) wurden in 30 ml 1,4-Dioxan vorgelegt und eine gekühlte Lösung von 10.0 g (44.3 mmol) Zinn(II)chlorid-Dihydrat in 25 ml konz. Salzsäure wurde portionsweise zugegeben, wobei die Temperatur mit Hilfe eines Eisbades bei ca. 10 °C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 23 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und in 50 ml verd. Natronlauge gelöst. Es wurde dreimal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der verbliebene Feststoff aus Cyclohexan umkristallisiert. Nach Trocknen i. Vak. wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.31 g (6.51 mmol, 75 %).

Smp.: 89 - 90 °C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.89 (d, 3J = 8.5 Hz, 1 H; Aryl-6-*H*), 6.44 (d, 4J = 2.6 Hz, 1 H; Aryl-3-*H*), 6.27 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1 H; Aryl-5-*H*), 4.71 (d, 4J = 2.4 Hz, 2 H; *m-CH*₂), 4.64 (d, 4J = 2.4 Hz, 2 H; *p-CH*₂), 3.52 (br. s, 2 H; NH_2), 2.51 (t, 4J = 2.4 Hz, 1 H; *m-C* \equiv CH), 2.47 (t, 4J = 2.4 Hz, 1 H; *p-C* \equiv CH) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 149.2 (Aryl-*C*-2), 142.4 (Aryl-*C*-4), 140.4 (Aryl-*C*-1), 118.8 (Aryl-*C*-6), 108.1 (Aryl-*C*-5), 103.5 (Aryl-*C*-3), 79.4 (*p-C* \equiv CH), 78.8 (*m-C* \equiv CH), 75.9 (*m-C* \equiv CH), 75.4 (*p-C* \equiv CH), 58.5 (*p-CH*₂), 57.0 (*m-CH*₂) ppm.

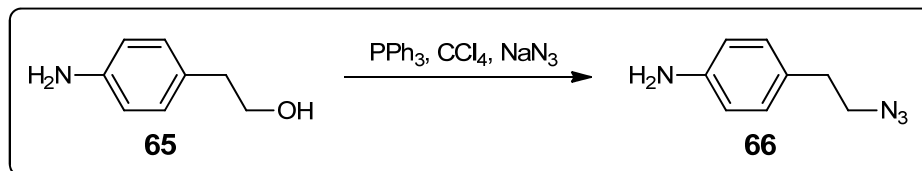
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3423 (m), 3346 (m), 3256 (s), 3184 (m), 2968 (w), 2112 (m), 1620 (m), 1594 (m), 1507 (s), 1455 (s), 1357 (w), 1277 (s), 1251 (s), 1213 (s), 1173 (s), 1130 (s), 1009 (s), 948 (m), 921 (s), 833 (s), 795 (s), 743 (s), 697 (s), 652 (s) cm^{-1} .

UV / Vis (Acetonitril): λ_{max} = 205, 244, 300 nm.

HR-MS (ESI): ber. für $C_{12}H_{12}NO_2$ [$M + H^+$]: 202.0863; gef.: 202.0863.

EA: ber.: C 71.63 %, H 5.51 %, N 6.96 %; gef.: C 71.66 %, H 5.52 %, N 6.74 %.

6.2.2 Verbindungen für die Herstellung Azid-terminierter Nanodiamantpartikel

6.2.2.1 Synthese von 1-Amino-4-(2-azidoethyl)benzol (**66**)^[163]

1.50 g (10.9 mmol) 2-(4-Aminophenyl)ethanol (**65**), 840 mg (12.9 mmol) Natriumazid und 2.86 g (10.9 mmol) Triphenylphosphin wurden in 8 ml Tetrachlorkohlenstoff und 32 ml DMF gelöst und 2 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 30 ml Wasser zugegeben und das Gemisch wurde 10 min bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zweimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die verbliebene gelbe Flüssigkeit mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (1 : 2)) gereinigt. Das Produkt wurde als blassgelbes Öl erhalten.

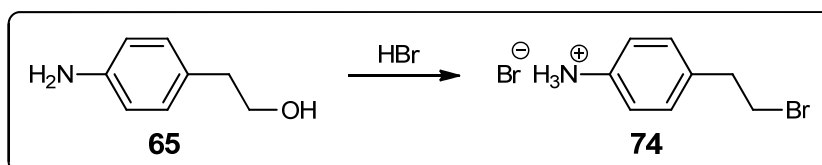
Ausbeute: 1.03 g (6.35 mmol, 58 %).

DC (Kieselgel, Cyclohexan / Ethylacetat (1 : 2)): R_f = 0.50.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.01 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 6.65 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 3.62 (br. s, 2 H; NH₂), 3.44 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 H; CH₂N₃), 2.79 (t, ³J = 7.2 Hz, 2 H; Aryl-CH₂) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3440 (w), 3359 (w), 3219 (w), 2927 (w), 2866 (w), 2089 (s), 1620 (s), 1514 (s), 1439 (m), 1346 (m), 1257 (s), 1180 (m), 1126 (m), 1087 (w), 1038 (w), 922 (w), 901 (w), 820 (s), 723 (m), 640 (m) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[140]

6.2.2.2 Synthese von 1-Amino-4-(2-bromethyl)benzol-Hydrobromid (**74**)^[146]

2.00 g (14.6 mmol) 2-(4-Aminophenyl)ethanol (**65**) wurden in 40 ml Bromwasserstoffsäure (48 %) gelöst und 5 h auf 150 °C erhitzt. Im Anschluss wurde das Gemisch auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Waschen mit 10 ml kalter Brom-

wasserstoffsäure sowie 30 ml kaltem Aceton wurde i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.15 g (7.65 mmol, 52 %) (Lit.^[146]: 59 %).

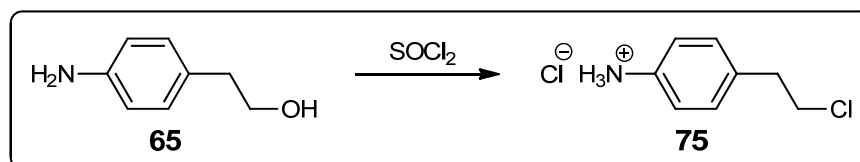
Smp.: 203 - 205 °C (Lit.^[Tanaka]: 204 - 206 °C).

¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ = 7.42 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.33 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 3.69 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 2 H; Aryl-CH₂), 3.20 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 2 H; CH₂Br) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2827 (s), 2589 (s), 2563 (s), 1918 (w), 1612 (w), 1570 (m), 1555 (m), 1503 (s), 1437 (m), 1324 (w), 1264 (s), 1192 (m), 1133 (w), 1107 (w), 1024 (w), 930 (w), 890 (m), 809 (s), 701 (w) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[146]

6.2.2.3 Synthese von 1-Amino-4-(2-chlorethyl)benzol-Hydrochlorid (**75**)



1.00 g (7.29 mmol) 2-(4-Aminophenyl)ethanol (**65**) wurden in 15 ml trockenem Dichlormethan und 0.2 ml DMF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Nach Zutropfen von 1.0 ml (14 mmol) Thionylchlorid wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Im Anschluss wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurden 5 ml konz. Salzsäure unter Kühlung zugetropft, der gebildete Feststoff abfiltriert und mit 20 ml konz. Salzsäure und 20 ml Aceton gewaschen. Das Rohprodukt wurde zusätzlich in 3 ml Aceton 5 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Feststoff abfiltriert, mit 10 ml Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als blassgelber Feststoff erhalten.

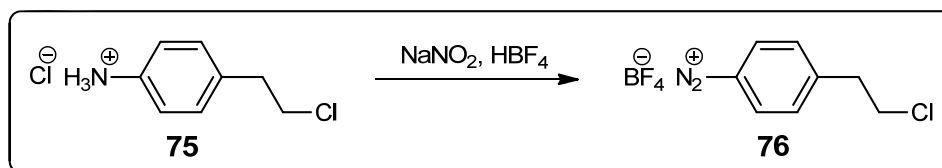
Ausbeute: 852 mg (4.44 mmol, 61 %).

Smp.: 205 - 206 °C (Lit.^[164]: 205 °C).

¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ = 7.40 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.30 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 3.79 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H; Aryl-CH₂), 3.07 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H; CH₂Cl) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2818 (s), 2582 (s), 1969 (w), 1620 (m), 1568 (m), 1507 (s), 1438 (m), 1358 (w), 1329 (w), 1288 (m), 1204 (m), 1150 (w), 1116 (w), 1026 (w), 951 (w), 908 (m), 810 (s), 703 (w), 650 (s) cm⁻¹.

6.2.2.4 Synthese von 4-(2-Chlorethyl)benzoldiazoniumtetrafluorborat (**76**)



340 mg (1.77 mmol) 1-Amino-4-(2-chlorethyl)benzol-Hydrochlorid (**75**) wurden in 3 ml Wasser und 2.5 ml 50 %iger wässriger Tetrafluorborsäure vorgelegt. Die Lösung wurde im Eisbad gekühlt und eine Lösung von 138 mg (2.00 mmol) Natriumnitrit in 0.4 ml Wasser zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde erneut auf 0 °C gekühlt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit 3 ml einer gekühlten Mischung von Tetrafluorborsäure und Wasser (1 : 1) sowie 20 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 295 mg (1.16 mmol, 66 %).

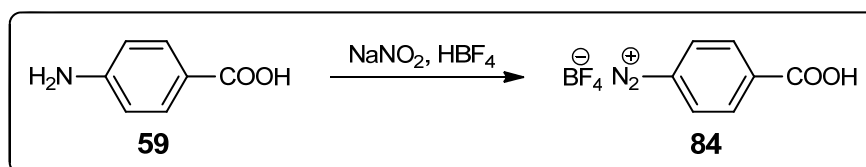
Smp.: 80 - 83 °C (Zers.) (Lit.^[165]: 80 - 85 °C (Zers.)).

¹H-NMR (250 MHz, D₂O): δ = 8.45 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.83 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 3.89 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H; Aryl-CH₂), 3.32 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H; CH₂Cl) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3104 (w), 2288 (m), 1586 (s), 1439 (w), 1356 (w), 1320 (w), 1290 (w), 1191 (w), 1029 (s), 945 (m), 912 (m), 827 (s), 665 (w), 642 (s) cm⁻¹.

6.2.3 Verbindungen für die Funktionalisierung mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel

6.2.3.1 Synthese von 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluorborat (**84**)^[151]



Eine Lösung von 3.43 g (25.0 mmol) 4-Aminobenzoesäure (**59**) in 18 ml Wasser und 15 ml 50 %iger wässriger Tetrafluorborsäure wurde auf 0 °C gekühlt. 1.93 g (28.0 mmol) Natriumnitrit wurden in 5 ml Wasser gelöst und unter Eisbadkühlung langsam zugetropft. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach erneutem Kühlen wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit 7 ml einer gekühlten Mischung von

Tetrafluorborsäure und Wasser (1 : 1) sowie 30 ml Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4.69 g (19.9 mmol, 80 %) (Lit.^[151]: 89 %).

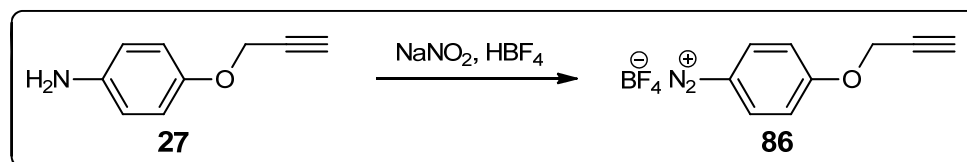
Smp.: 101 - 103 °C (Zers.) (Lit.^[166]: 103 - 104 °C (Zers.)).

¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.77 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 8.41 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3273 (w), 3113 (w), 2305 (m), 1718 (s), 1621 (w), 1581 (w), 1479 (w), 1417 (m), 1389 (m), 1308 (s), 1223 (m), 1039 (s), 864 (s), 766 (s), 727 (m), 700 (s) cm⁻¹.

Die spektroskopischen Daten stimmen gut mit denen der Literatur überein.^[166]

6.2.3.2 Synthese von 4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzoldiazoniumtetrafluorborat (86)



500 mg (3.40 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**) wurden in 3 ml Wasser und 2.5 ml 50 %iger wässriger Tetrafluorborsäure suspendiert. Die Suspension wurde mit Hilfe eines Eisbades gekühlt und eine Lösung von 262 mg (3.80 mmol) Natriumnitrit in 0.7 ml Wasser wurde tropfenweise zugegeben. Das Eisbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch 20 min bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde erneut auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Nach Waschen mit 3 ml einer gekühlten Mischung von Tetrafluorborsäure und Wasser (1 : 1) sowie 20 ml Diethylether wurde das Produkt i. Vak. getrocknet. Es wurde ein leicht beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 811 mg (3.30 mmol, 97 %).

Smp.: 129 - 130 °C (Zers.).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 8.64 (m, 2 H; Aryl-2,6-*H*), 7.52 (m, 2 H; Aryl-3,5-*H*), 5.16 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H; CH₂), 3.78 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1 H; C≡CH) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.5 (Aryl-C-4), 136.0 (Aryl-C-2,6), 117.9 (Aryl-C-3,5), 104.6 (Aryl-C-1), 80.1 (C≡CH), 77.2 (C≡CH), 57.6 (CH₂) ppm.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3253 (m) 3111 (w), 2264 (m), 2129 (w), 1579 (s), 1481 (m), 1442 (w), 1381 (w), 1338 (m), 1313 (m), 1277 (s), 1188 (w), 1038 (s), 999 (s), 966 (s), 841 (s), 744 (s), 683 (s) cm⁻¹.

UV / Vis (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 196, 227, 308 \text{ nm}$.

HR-MS (ESI): ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{O} [\text{M} - \text{BF}_4^-]$: 159.0553; gef.: 159.0553.

Aufgrund des hohen Fluorgehalts der Verbindung konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

6.3 Herstellung arylierter Nanodiamantpartikel

6.3.1 Thermische Behandlung von Nanodiamant

6.3.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV1)^[67,117]

Der Diamant wurde auf Keramikscheffchen im Röhrenofen platziert, der anschließend evakuiert (10^{-3} mbar) und mit einer Aufheizrate von 70 °C/min auf die angegebene Temperatur erhitzt wurde. Diese Temperatur wurde 2 h konstant gehalten. Das Abkühlen erfolgte im Anschluss unter Aufrechterhaltung des Vakuums innerhalb von 2 h.

6.3.1.2 Thermisch behandelte Detonations-Nanodiamant 28

1.0 g unbehandelter DND **89** wurde gemäß allgemeiner Vorschrift AAV1 bei 750 °C thermisch behandelt. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3423$ (s), 2926 (m), 2873 (m), 1727 (w), 1631 (s), 1448 (w), 1328 (s), 1256 (m), 1146 (m) cm^{-1} .

EA: C: 93.42 %, H: 0.92 %, N: 2.35 %.

Oberflächenbelegung: keine funktionellen Gruppen durch TGA im relevanten Temperaturbereich ($150 - 540\text{ °C}$) nachweisbar.

Partikelgröße: keine stabile Dispersion erhalten.

6.3.1.3 Thermisch behandelte HPHT-Nanodiamant 90

1.0 g unbehandelter HPHT-ND wurde gemäß allgemeiner Vorschrift AAV1 bei 900 °C thermisch behandelt. Es wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3208$ (w), 2923 (w), 2847 (w), 1625 (m), 1482 (w), 1434 (w), 1376 (w), 1085 (s) cm^{-1} .

EA: C: 91.27 %, H: 0.59 %, N: 0.29 %.

Oberflächenbelegung: keine funktionellen Gruppen durch TGA im relevanten Temperaturbereich ($150 - 540\text{ °C}$) nachweisbar.

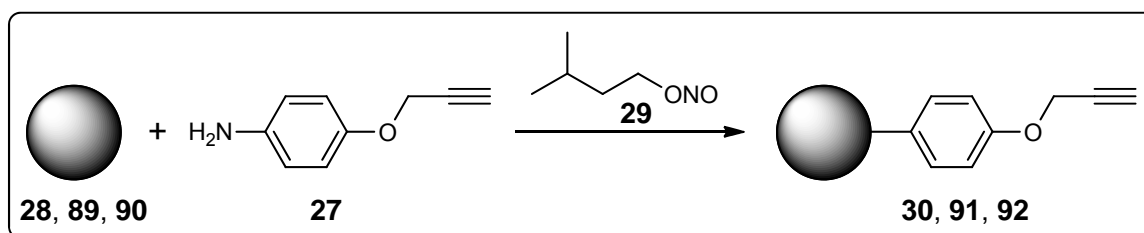
Partikelgröße: keine stabile Dispersion erhalten.

6.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Arylierung von Nanodiamant mit *in situ* generierten Diazoniumsalzen (AAV2)

Der Nanodiamant wurde in dem angegebenen Lösungsmittel 15 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Dispersion wurde zunächst das entsprechende Anilinderivat, dann Isopentylnitrit (**29**) gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Diamantpartikel durch Zentrifugation isoliert und zweimal mit DMSO, dreimal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde bei 50 - 60 °C i. Vak. getrocknet.

6.3.3 Herstellung Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel

6.3.3.1 Funktionalisierung von Nanodiamant mit Alkineinheiten



6.3.3.1.1 Alkin-funktionalisierter Detonations-Nanodiamant 30

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 300 mg thermisch behandelte DND **28**, 0.59 g (4.0 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-yn-1-yloxy)benzol (**27**), 0.54 ml (4.0 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 60 ml 1 N Salzsäure. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 285 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3291 (m), 3063 (w), 2932 (m), 2869 (m), 2121 (w), 1604 (s), 1508 (s), 1456 (s), 1371 (s), 1301 (s), 1228 (s), 1177 (s), 1112 (s), 1025 (s), 926 (m), 834 (s), 755 (w), 670 (w) cm^{-1} .

EA: C: 90.29 %, H: 1.29 %, N: 2.54 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.33 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 4.3 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (131 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 41 \text{ nm}$, 50 % $\leq 57 \text{ nm}$, 90 % $\leq 101 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 41 \text{ nm}$, $50 \% \leq 66 \text{ nm}$, $90 \% \leq 88 \text{ nm}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.2 - 6.0$ (Aryl- H), 4.8 (CH_2) ppm.

(Aufgrund der starken Verbreiterung wurden keine Signalmultiplizitäten aufgelöst. Das Signal des Alkin-Protons wurde vom H_2O -Signal überlagert.)

6.3.3.1.2 Alkin-funktionalisierter unbehandelter Detonations-Nanodiamant 91

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 100 mg unbehandelter DND **89**, 0.29 g (2.0 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**), 0.27 ml (2.0 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 30 ml 1 N Salzsäure. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 78 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3363$ (m), 1604 (s), 1506 (s), 1441 (w), 1325 (s), 1230 (s), 1115 (w), 1022 (s), 923 (w), 835 (s), 756 (w), 698 (w), 661 (w) cm^{-1} .

EA: C: 90.16 %, H: 1.13 %, N: 2.54 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.17 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 2.2 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (131 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 35 \text{ nm}$, $50 \% \leq 57 \text{ nm}$, $90 \% \leq 125 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 34 \text{ nm}$, $50 \% \leq 55 \text{ nm}$, $90 \% \leq 114 \text{ nm}$.

6.3.3.1.3 Alkin-funktionalisierter HPHT-Nanodiamant 92

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 60 mg thermisch behandelte HPHT-ND **90**, 0.15 g (1.0 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**), 0.14 ml (1.0 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 20 ml 1 N Salzsäure. Es wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 58 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3327$ (m), 3277 (m), 2922 (m), 2849 (w), 2116 (w), 1599 (s), 1498 (s), 1439 (s), 1383 (s), 1217 (s), 1175 (s), 1094 (s), 1026 (s), 829 (m) cm^{-1} .

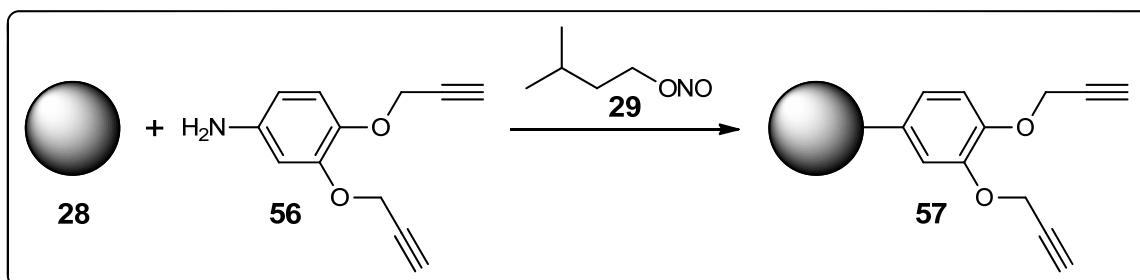
EA: C: 89.29 %, H: 0.97 %, N: 0.26 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.21 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 480 °C) = - 2.8 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (131 g mol^{-1}))

Partikelgröße: keine stabile Dispersion erhalten.

6.3.3.2 Funktionalisierung mit einem Dialkin



Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 60 mg thermisch behandelter DND **28**, 0.10 g (0.50 mmol) 4-Amino-1,2-bis(prop-2-in-1-yloxy)-benzol (**56**), 0.07 ml (0.5 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 10 ml 1 N Salzsäure. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 55 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3435 (s), 3297 (s), 2925 (m), 2881 (m), 2121 (w), 1611 (s), 1504 (s), 1452 (s), 1363 (s), 1265 (s), 1196 (s), 1017 (s), 928 (m), 876 (w), 671 (w) cm^{-1} .

EA: C: 89.76 %, H: 1.24 %, N: 2.37 %.

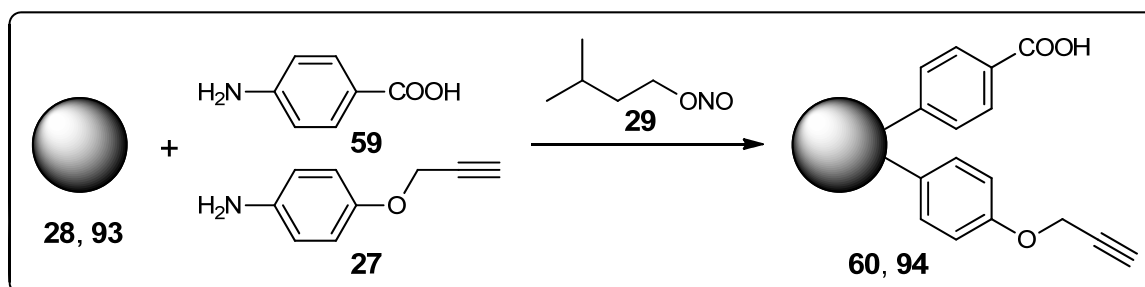
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.32 mmol g^{-1} .

(Δm (170 - 510 $^{\circ}\text{C}$) = - 5.9 %; Fragment: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2$ (185 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 24 \text{ nm}$, 50 % $\leq 36 \text{ nm}$, 90 % $\leq 75 \text{ nm}$.

(DMSO ; $c = 0.4 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 26 \text{ nm}$, 50 % $\leq 39 \text{ nm}$, 90 % $\leq 68 \text{ nm}$.

6.3.3.3 Funktionalisierung mit Benzoesäure- und Alkineinheiten



6.3.3.3.1 Benzoesäure- und Alkin-funktionalisierter Detonations-Nanodiamant 60

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 100 mg thermisch behandelter DND **28**, 0.10 g (0.73 mmol) 4-Aminobenzoesäure (**59**), 0.11 g (0.75 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**), 0.20 ml (1.5 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 20 ml 1 N Salzsäure. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 93 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3445$ (m), 3287 (m), 2926 (m), 2120 (w), 1707 (s), 1604 (s), 1504 (s), 1454 (m), 1377 (s), 1221 (s), 1178 (s), 1020 (m), 833 (m), 636 (w) cm^{-1} .

EA: C: 89.09 %, H: 1.29 %, N: 2.27 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.33 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 4.2 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (1 : 1) (126 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 42 \text{ nm}$, 50 % $\leq 60 \text{ nm}$, 90 % $\leq 102 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 48 \text{ nm}$, 50 % $\leq 62 \text{ nm}$, 90 % $\leq 90 \text{ nm}$.

6.3.3.3.2 Benzoessäure- und Alkin-funktionalisierter fluoreszierender HPHT-Nano-diamant 94

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 55 mg fluoreszierender HPHT-ND **93**, 69 mg (0.50 mmol) 4-Aminobenzoessäure (**59**), 73 mg (0.50 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**), 0.14 ml (1.0 mmol) Isopentyl-nitrit (**29**), 15 ml 1 N Salzsäure. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 54 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1697$ (m), 1599 (m), 1504 (m), 1354 (m), 1221 (s), 1178 (s), 1107 (m), 1014 (m), 845 (s), 679 (m) cm^{-1} .

EA: C: 94.77 %, H: 0.59 %, N: 0.28 %.

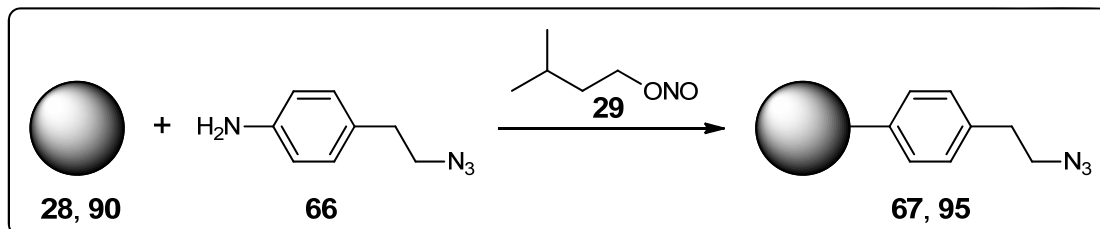
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.23 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 2.9 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (1 : 1) (126 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 108 \text{ nm}$, 50 % $\leq 180 \text{ nm}$, 90 % $\leq 331 \text{ nm}$.

6.3.4 Herstellung Azid-terminierter Nanodiamantpartikel

6.3.4.1 Funktionalisierung von Nanodiamant mit Azideinheiten



6.3.4.1.1 Azid-funktionalisierter Detonations-Nanodiamant 67

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 250 mg thermisch behandelter DND **28**, 0.49 g (3.0 mmol) 1-Amino-4-(2-azidoethyl)benzol (**66**), 0.40 ml (3.0 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 40 ml Wasser. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 205 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3405 (m), 2942 (s), 2872 (s), 2100 (s), 1605 (s), 1512 (m), 1384 (s), 1332 (s), 1164 (s), 1114 (s), 1040 (s), 830 (m), 662 (w) cm⁻¹.

EA: C: 90.83 %, H: 1.10 %, N: 3.64 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.25 mmol g⁻¹.

(Δm (180 - 500 °C) = - 3.6 %; Fragment: C₈H₈N₃ (146 g mol⁻¹))

Partikelgröße (H₂O; c = 0.1 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 59 nm, 50 % ≤ 80 nm, 90 % ≤ 126 nm.

(DMSO; c = 0.2 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 54 nm, 50 % ≤ 72 nm, 90 % ≤ 111 nm.

6.3.4.1.2 Azid-funktionalisierter HPHT-Nanodiamant 95

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 40 mg thermisch behandelte HPHT-ND **90**, 80 mg (0.49 mmol) 1-Amino-4-(2-azidoethyl)benzol (**66**), 0.07 ml (0.5 mmol) Isopentylnitrit (**29**), 15 ml Wasser. Es wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 35 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3194 (w), 2928 (s), 2855 (m), 2100 (s), 1609 (s), 1503 (w), 1433 (s), 1381 (s), 1258 (s), 1099 (s), 835 (w) cm⁻¹.

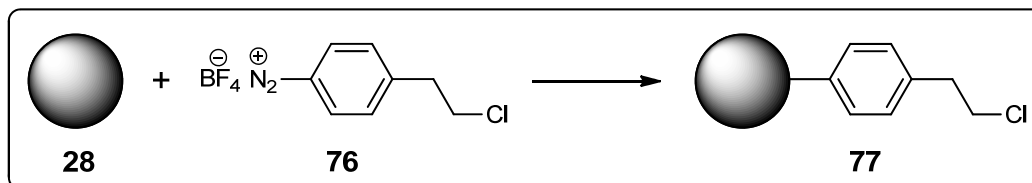
EA: C: 89.86 %, H: 0.97 %, N: 2.09 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.15 mmol g^{-1} .

($\Delta m (180 - 500 \text{ }^\circ\text{C}) = -2.2 \%$; Fragment: $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3 (147 \text{ g mol}^{-1})$)

Partikelgröße: keine stabile Dispersion erhalten.

6.3.4.2 Funktionalisierung mit einem Chlor-terminierten Linker



60 mg thermisch behandelter DND **28** und 76 mg (0.30 mmol) 4-(2-Chlorethyl)-benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**76**) wurden in 5 ml 1 N Salzsäure vorgelegt und 1 h mit Ultraschall behandelt (Ultraschallhorn, output = 1), wobei mit einem Wasserbad gekühlt wurde. Die Diamantpartikel wurden durch Zentrifugation isoliert und dreimal mit DMSO, dreimal mit Wasser, fünfmal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i. Vak. wurde ein graues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 59 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3434 \text{ (m)}, 3024 \text{ (m)}, 2928 \text{ (s)}, 2879 \text{ (m)}, 1606 \text{ (s)}, 1511 \text{ (s)}, 1440 \text{ (s)}, 1302 \text{ (s)}, 1246 \text{ (s)}, 1178 \text{ (s)}, 1108 \text{ (s)}, 1024 \text{ (s)}, 954 \text{ (m)}, 901 \text{ (m)}, 830 \text{ (s)}, 753 \text{ (w)}, 704 \text{ (w)}, 652 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

EA: C: 90.89 %, H: 1.11 %, N: 2.43 %.

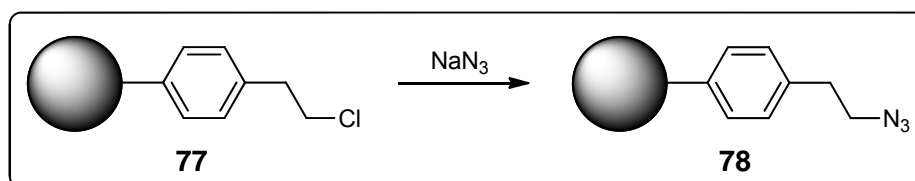
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.40 mmol g^{-1} .

($\Delta m (180 - 500 \text{ }^\circ\text{C}) = -5.6 \%$; Fragment: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl} (140 \text{ g mol}^{-1})$)

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 22 \text{ nm}$, $50 \% \leq 38 \text{ nm}$, $90 \% \leq 112 \text{ nm}$.

(DMSO ; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 17 \text{ nm}$, $50 \% \leq 32 \text{ nm}$, $90 \% \leq 73 \text{ nm}$.

6.3.4.3 Umsetzung von Chlor-terminiertem Detonations-Nanodiamant **77** mit Natriumazid



30 mg Chlor-terminierter DND **77** wurden in 5 ml DMSO 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Dispersion wurde zu 9.0 mg (0.14 mmol) Natriumazid und 0.9 mg ($6 \mu\text{mol}$)

Natriumiodid gegeben und das Reaktionsgemisch 20 h auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Diamantpartikel durch Zentrifugation isoliert und zweimal mit DMSO, fünfmal mit Wasser, dreimal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde bei 50 °C i. Vak. getrocknet. Es wurde ein graues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 28 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m), 3022 (w), 2929 (m), 2877 (m), 2099 (s), 1605 (s), 1513 (s), 1444 (s), 1408 (s), 1254 (s), 1179 (s), 1043 (s), 908 (w), 834 (m), 707 (w) cm^{-1} .

EA: C: 86.75 %, H: 1.61 %, N: 3.46 %.

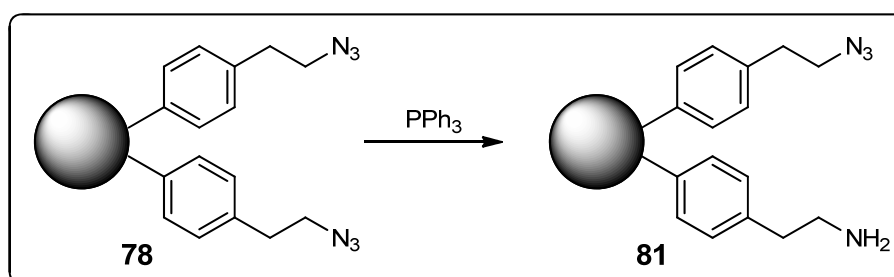
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.40 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 5.8 %; Fragment: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3$ (146 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 34 \text{ nm}$, 50 % $\leq 55 \text{ nm}$, 90 % $\leq 109 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 32 \text{ nm}$, 50 % $\leq 50 \text{ nm}$, 90 % $\leq 95 \text{ nm}$.

6.3.4.4 Funktionalisierung mit Amin- und Azideinheiten



Es wurden 30 mg Azid-funktionalisierter DND **78** in 2 ml THF und 0.1 ml Wasser 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Dispersion wurde zu 6.3 mg (24 μmol) Triphenylphosphin gegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemp. gerührt. Der Diamant wurde im Anschluss durch Zentrifugation isoliert und einmal mit Wasser, zweimal mit DMSO, viermal mit THF, dreimal mit Aceton sowie zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen bei 50 °C i. Vak. wurde ein graues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 29 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3379 (m), 3030 (w), 2937 (w), 2875 (w), 2096 (s), 1649 (m), 1606 (m), 1510 (s), 1437 (m), 1250 (s), 1176 (s), 1111 (s), 968 (m), 903 (m), 827 (s), 698 (m) cm^{-1} .

EA: C: 87.51 %, H: 1.70 %, N: 2.93 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.38 mmol g^{-1} .

(Δm (170 - 510 °C) = - 5.0 %; Fragment: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3 + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$ (1 : 1) (133 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 39 \text{ nm}$, 50 % $\leq 62 \text{ nm}$, 90 % $\leq 163 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 38 \text{ nm}$, 50 % $\leq 60 \text{ nm}$, 90 % $\leq 111 \text{ nm}$.

6.3.5 Arylierung mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel

6.3.5.1 Herstellung von mechanisch deagglomeriertem Detonations-Nanodiamant **82** durch Vermahlung in der Rührwerkskugelmühle^[41,42]

12.0 g unbehandelter DND **89** wurden in 250 ml Wasser 15 min im Ultraschallbad dispergiert und anschließend in der Rührwerkskugelmühle mit 140 ml Zirkoniumdioxid-Beads ($d = 50 \mu\text{m}$) und weiteren 250 ml Wasser 2 h vermahlen. Nach Abtrennen der Mahlkörper wurde eine Dispersion mit einer Konzentration von 20 mg ml^{-1} erhalten. 2.0 ml dieser Dispersion wurden zentrifugiert und der Diamant nach zweimaligem Waschen mit Aceton und Dichlormethan bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet, um geeignetes Material für FT-IR-Spektroskopie, TGA und Elementaranalyse zu erhalten.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3433 \text{ (s)}, 2922 \text{ (m)}, 1722 \text{ (m)}, 1630 \text{ (s)}, 1323 \text{ (m)}, 1261 \text{ (m)}, 1119 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$.

EA: C: 85.83 %, H: 1.23 %, N: 2.19 %.

Oberflächenbelegung: keine funktionellen Gruppen durch TGA im relevanten Temperaturbereich ($150 - 540 \text{ }^\circ\text{C}$) nachweisbar.

Partikelgröße (H_2O ; $c = 20 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 5 \text{ nm}$, $50 \% \leq 7 \text{ nm}$, $90 \% \leq 10 \text{ nm}$.

(DMSO ; $c = 10 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 5 \text{ nm}$, $50 \% \leq 6 \text{ nm}$, $90 \% \leq 8 \text{ nm}$.

Zetapotential ($\text{pH} = 5.0$): $\zeta = 56 \text{ mV}$.

(bidest. H_2O , $\text{pH} = 6.0$): $\zeta = 57 \text{ mV}$.

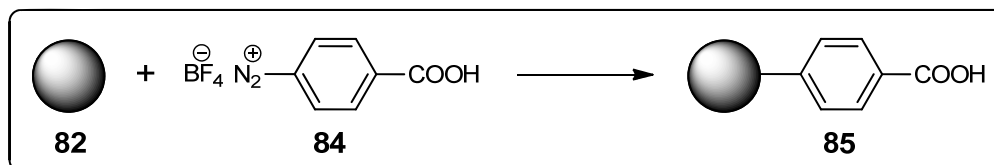
6.3.5.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Arylierung von mechanisch deagglomeriertem Detonations-Nanodiamant **82** mit Diazoniumsalzen unter Ultraschallbehandlung (AAV3)

Eine Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82** wurde mit Wasser verdünnt und mit dem entsprechenden Diazoniumsalz (als Tetrafluoroborat) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Wasserbadkühlung für die angegebene Dauer mit Ultraschall behandelt (Ultraschallhorn, output = 1.5). Nach beendeter Reaktion wurden die Diamantpartikel durch Zentrifugation isoliert und fünfmal mit DMSO, dreimal mit Wasser, dreimal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ i. Vak. getrocknet.

Sollte der Nanodiamant in einer nachfolgenden Reaktion weiterverwendet werden, wurde 1/3 des Produktdiamanten wie oben beschrieben aufgearbeitet und getrocknet, um geeignetes

Material für FT-IR-Spektroskopie, TGA und Elementaranalyse zu erhalten. Der restliche Diamant wurde nach dem Waschen mit DMSO direkt weiter eingesetzt.

6.3.5.3 Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem Detonations-Nanodiamant **82** mit Benzoessäureeinheiten



Variante a: Funktionalisierung unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn (**85a**)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV3. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 3.0 ml (60 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82**, 0.23 g (0.97 mmol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**84**), 4 ml Wasser. Dauer der Ultraschallbehandlung: 2 h. Es wurde ein dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 46 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3382 (m), 3051 (m), 2918 (m), 1695 (s), 1604 (s), 1369 (s), 1236 (s), 1178 (s), 1103 (s), 1016 (m), 910 (w), 858 (m), 775 (m), 704 (m) cm^{-1} .

EA: C: 87.84 %, H: 1.57 %, N: 2.04 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.48 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 5.8 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (121 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 40 \text{ nm}$, 50 % $\leq 61 \text{ nm}$, 90 % $\leq 112 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 3.1 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 4 \text{ nm}$, 50 % $\leq 5 \text{ nm}$, 90 % $\leq 7 \text{ nm}$.

Zetapotential (pH = 4.3): $\zeta = - 6 \text{ mV}$.

(bidest. H_2O , pH = 4.4): $\zeta = - 12 \text{ mV}$.

Variante b: Funktionalisierung unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn bei verlängerter Reaktionsdauer (**85b**)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV3. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 3.0 ml (60 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82**, 0.47 g (2.0 mmol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**84**), 4 ml Wasser. Dauer der Ultraschallbehandlung: 6 h. Es wurde ein dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 50 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3211 (m), 3062 (m), 2920 (m), 1697 (s), 1606 (s), 1369 (s), 1244 (s), 1178 (s), 1107 (s), 1016 (s), 914 (m), 856 (m), 771 (m), 706 (m) cm^{-1} .

EA: C: 86.77 %, H: 1.51 %, N: 2.30 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.51 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 6.2 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (121 g mol^{-1}))

Partikelgröße (DMSO; $c = 0.4 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 42 \text{ nm}$, $50 \% \leq 56 \text{ nm}$, $90 \% \leq 85 \text{ nm}$.

Variante c: Funktionalisierung unter Behandlung mit dem Ultraschallbad (85c)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV3. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 2.0 ml (40 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82**, 0.31 g (1.3 mmol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**84**), 2.5 ml Wasser. Statt des Ultraschallhorns wurde das Ultraschallbad für die Behandlung des Reaktionsgemischs eingesetzt, wobei die Temperatur bei 50 °C gehalten wurde. Dauer der Ultraschallbehandlung: 4 h. Es wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 28 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3176 (w), 1700 (s), 1639 (m), 1590 (m), 1358 (s), 1327 (m), 1228 (s), 1186 (m), 1092 (s), 1045 (s), 933 (w), 837 (w), 768 (w), 696 (m) cm^{-1} .

EA: C: 88.28 %, H: 1.27 %, N: 2.33 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.21 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 2.6 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (121 g mol^{-1}))

Partikelgröße (DMSO; $c = 3.3 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 4 \text{ nm}$, $50 \% \leq 5 \text{ nm}$, $90 \% \leq 7 \text{ nm}$.

Variante d: Funktionalisierung unter Rühren (85d)

3.0 ml (60 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82** wurden mit 4 ml Wasser verdünnt und mit 0.47 g (2.0 mmol) 4-Carboxybenzoldiazoniumtetrafluoroborat (**84**) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Nanodiamant durch Zentrifugation isoliert und fünfmal mit DMSO, viermal mit Wasser, viermal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Abschließend wurde bei 60 °C i. Vak getrocknet und ein dunkelgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 48 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3296 (s), 2918 (m), 1697 (s), 1633 (s), 1608 (s), 1369 (s), 1317 (s), 1255 (s), 1175 (s), 1101 (s), 1016 (m), 852 (m), 764 (m), 694 (s) cm^{-1} .

EA: C: 88.55 %, H: 1.23 %, N: 2.36 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.25 mmol g^{-1} .

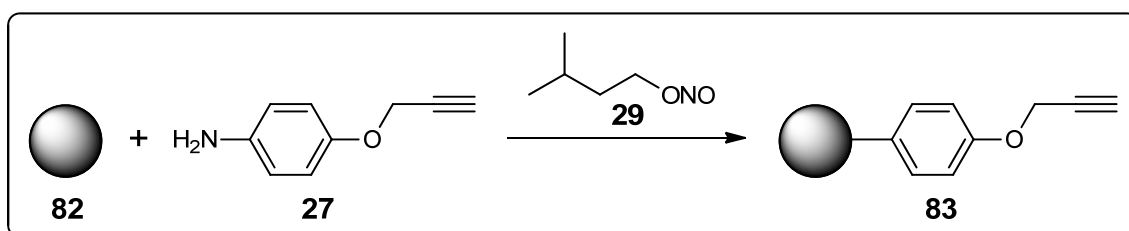
(Δm (180 - 500 °C) = - 3.0 %; Fragment: $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ (121 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 33 \text{ nm}$, 50 % $\leq 55 \text{ nm}$, 90 % $\leq 139 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 3.0 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 3 \text{ nm}$, 50 % $\leq 4 \text{ nm}$, 90 % $\leq 6 \text{ nm}$.

6.3.5.4 Funktionalisierung von mechanisch deagglomeriertem Detonations-Nanodiamant **82** mit Alkineinheiten

6.3.5.4.1 Reaktion mit *in situ* generierten Diazoniumsalzen



Variante a: Funktionalisierung unter Rühren (83a)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV2. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 4.0 ml (80 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82**, 0.29 g (2.0 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**), 0.27 ml (2.0 mmol) Isopentyl-nitrit (**29**), 26 ml 1.3 N Salzsäure. Es wurde ein dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 65 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3150$ (w), 1712 (w), 1603 (s), 1506 (s), 1454 (m), 1325 (s), 1221 (s), 1173 (s), 1084 (s), 1018 (s), 930 (m), 833 (m), 754 (m), 670 (m) cm^{-1} .

EA: C: 88.03 %, H: 1.33 %, N: 2.44 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.28 mmol g^{-1} .

(Δm (170 - 500 °C) = - 3.7 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (131 g mol^{-1}))

Partikelgröße (DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 50 \text{ nm}$, 50 % $\leq 66 \text{ nm}$, 90 % $\leq 100 \text{ nm}$.

Variante b: Funktionalisierung unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn (83b)

6.0 ml (120 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82** wurden in 19 ml 1.3 N Salzsäure 5 min mit dem Ultraschallhorn (output = 1) dispergiert und im Anschluss mit 0.44 g (3.0 mmol) 1-Amino-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**27**) sowie

0.40 ml (3.0 mmol) Isopentylnitrit (**29**) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 14 h mit Ultraschall behandelt (Ultraschallhorn, output = 1). Im Anschluss wurde der Diamant durch Zentrifugation isoliert und fünfmal mit DMSO, dreimal mit Wasser, dreimal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen bei 60 °C i. Vak. wurde das Produkt als dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 98 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3141 (w), 1711 (w), 1599 (s), 1504 (s), 1454 (m), 1356 (m), 1265 (m), 1219 (s), 1176 (m), 1012 (s), 924 (m), 831 (m), 733 (m), 675 (m) cm^{-1} .

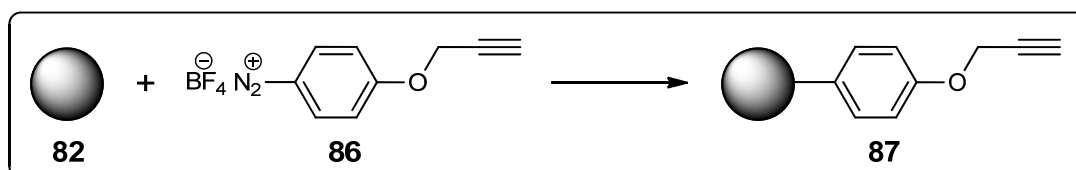
EA: C: 85.37 %, H: 1.75 %, N: 2.63 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.46 mmol g^{-1} .

(Δm (170 - 500 °C) = - 6.0 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (131 g mol^{-1}))

Partikelgröße (DMSO; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 46 \text{ nm}$, 50 % $\leq 64 \text{ nm}$, 90 % $\leq 105 \text{ nm}$.

6.3.5.4.2 Reaktion mit einem Diazoniumsalz-Tetrafluoroborat



Variante a: Funktionalisierung unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn (**87a**)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV3. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 4.0 ml (80 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82**, 0.37 g (1.5 mmol) 4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**86**), 4 ml Wasser. Dauer der Ultraschallbehandlung: 3 h. 2/3 des Produktdiamanten wurden nach dem Waschen mit DMSO ohne Trocknen in der nachfolgenden Click-Reaktion (s. 6.4.4.1) eingesetzt. Der restliche Diamant wurde nach vollständiger Aufarbeitung als dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: aufgrund der Probenaufteilung nicht bestimmt.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3438 (s), 3287 (s), 2921 (s), 2121 (w), 1720 (m), 1601 (s), 1502 (s), 1455 (m), 1376 (s), 1221 (s), 1175 (s), 1110 (s), 1023 (s), 832 (m), 671 (w) cm^{-1} .

EA: C: 85.71 %, H: 1.81 %, N: 2.03 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.37 mmol g^{-1} .

(Δm (170 - 500 °C) = - 4.8 %; Fragment: $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}$ (131 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H₂O; c = 1.1 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 22 nm, 50 % ≤ 30 nm, 90 % ≤ 55 nm.

(DMSO; c = 2.5 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 5 nm, 50 % ≤ 5 nm, 90 % ≤ 6 nm.

Variante b: Funktionalisierung unter Behandlung mit dem Ultraschallhorn bei verringertem Reagenzüberschuss (87b)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV3. Mengen der Edukte und des Lösungsmittels: 3.0 ml (60 mg ND) einer wässrigen Dispersion des mechanisch deagglomerierten DND **82**, 74 mg (0.30 mmol) 4-(Prop-2-in-1-yloxy)benzoldiazoniumtetrafluoroborat (**86**), 5 ml Wasser. Dauer der Ultraschallbehandlung: 2.5 h. 2/3 des Produktdiamanten wurden nach dem Waschen mit DMSO ohne Trocknen in der nachfolgenden Click-Reaktion (s. 6.4.4.1) eingesetzt. Der restliche Diamant wurde nach vollständiger Aufarbeitung als dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: aufgrund der Probenaufteilung nicht bestimmt.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3438 (s), 3291 (s), 2925 (s), 2121 (w), 1720 (m), 1603 (s), 1504 (s), 1455 (m), 1376 (s), 1222 (s), 1175 (s), 1110 (s), 1026 (s), 836 (m), 757 (w) cm⁻¹.

EA: C: 87.16 %, H: 1.51 %, N: 2.23 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.31 mmol g⁻¹.

(Δm (170 - 510 °C) = - 4.0 %; Fragment: C₉H₇O (131 g mol⁻¹))

Partikelgröße (H₂O; c = 1.8 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 15 nm, 50 % ≤ 24 nm, 90 % ≤ 49 nm.

(DMSO; c = 3.8 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 4 nm, 50 % ≤ 6 nm, 90 % ≤ 9 nm.

Zetapotential (pH = 6.0): ζ = 31 mV.

(bidest. H₂O, pH = 5.9): ζ = 49 mV.

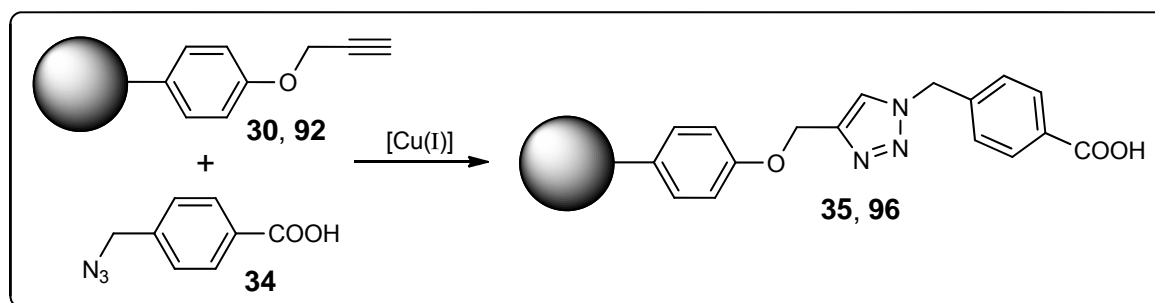
6.4 Immobilisierung organischer Substanzen durch Click-Chemie

6.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Funktionalisierung von Nanodiamant durch Kupfer(I)-katalysierte Cycloaddition von Aziden und Alkinen (AAV4)

Alkin- bzw. Azid-funktionalisierter Nanodiamant wurde in dem angegebenen Lösungsmittelgemisch 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Das entsprechende Azid bzw. Alkin, der Kupferkatalysator, Natriumascorbat sowie, im Falle der Verwendung von Kupfer(I)iodid, DIPEA wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden die Diamantpartikel durch Zentrifugation isoliert und zweimal mit verd. Ammoniaklösung, zweimal mit Wasser, einmal mit verd. Salzsäure, einmal mit DMSO, zweimal erneut mit Wasser, fünfmal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Das Produkt wurde bei 50 - 60 °C i. Vak. getrocknet.

6.4.2 Reaktionen Alkin-terminierter Nanodiamantpartikel

6.4.2.1 Click-Reaktion Alkin-funktionalisierter Nanodiamantpartikel mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**)



6.4.2.1.1 Umsetzung von Alkin-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant **30** zu Nanodiamant **35**

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 20 mg Alkin-funktionalisierter DND **30**, 71 mg (0.40 mmol) 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**), 26 mg (0.16 mmol) Kupfer(II)sulfat, 63 mg (0.32 mmol) Natriumascorbat, 2 ml DMF und 0.5 ml Wasser. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 18 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3141 (m), 3068 (m), 2941 (m), 2875 (m), 1702 (s), 1604 (s), 1506 (s), 1461 (s), 1422 (m), 1381 (s), 1231 (s), 1178 (s), 1110 (s), 1049 (s), 1017 (s), 839 (s), 748 (m) cm^{-1} .

EA: C: 87.84 %, H: 1.48 %, N: 3.35 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.34 mmol g^{-1} .

(Δm (170 - 490 °C) = - 10.6 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$ (308 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 48 \text{ nm}$, $50 \% \leq 65 \text{ nm}$, $90 \% \leq 110 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 56 \text{ nm}$, $50 \% \leq 75 \text{ nm}$, $90 \% \leq 115 \text{ nm}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 13.0$ (COOH), 8.3 (Triazol-H), 8.1 - 6.2 (ND-Aryl-H), 7.9 (Carboxy-Aryl-2,6-H), 7.4 (Carboxy-Aryl-3,5-H), 5.7 (NCH₂), 5.2 (OCH₂) ppm.

(Aufgrund der starken Verbreiterung wurden keine Signalmultiplizitäten aufgelöst.)

6.4.2.1.2 Umsetzung von Alkin-funktionalisiertem HPHT-Nanodiamant 92 zu Nanodiamant 96

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 35 mg Alkin-funktionalisierter HPHT-ND 92, 89 mg (0.50 mmol) 4-(Azidomethyl)benzoesäure (34), 32 mg (0.20 mmol) Kupfer(II)sulfat, 79 mg (0.40 mmol) Natriumascorbat, 3.2 ml DMF und 0.8 ml Wasser. Es wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 33 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3181 (w), 2926 (m), 2855 (w), 1706 (m), 1601 (s), 1504 (s), 1435 (s), 1377 (s), 1236 (s), 1177 (s), 1099 (s), 841 (w) cm^{-1} .

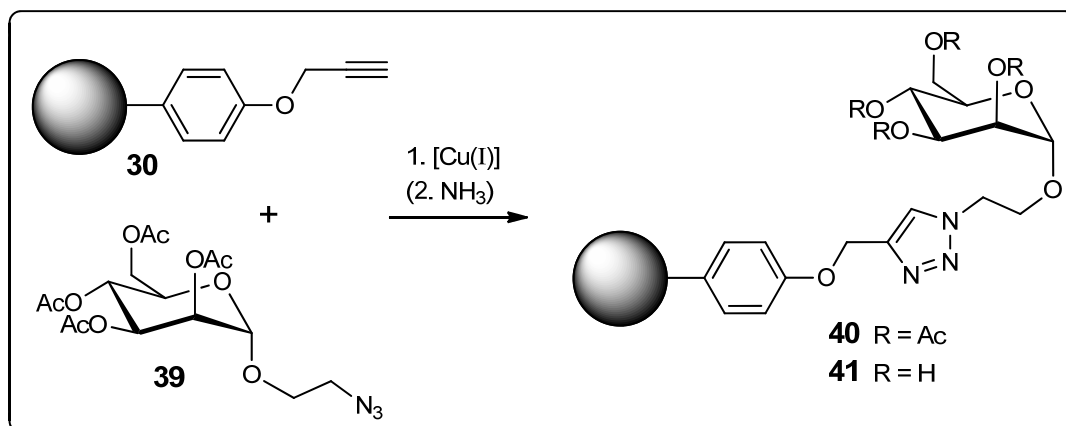
EA: C: 82.29 %, H: 1.10 %, N: 1.51 %.

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

(Δm (180 - 490 °C) = - 6.1 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$ (308 g mol^{-1}))

Partikelgröße: keine stabile Dispersion erhalten.

6.4.2.2 Immobilisierung eines Mannose-Derivats



25 mg Alkin-funktionalisierter DND **30** wurden in 2 ml DMF und 0.5 ml Wasser 10 min im Ultraschallbad dispergiert. 0.15 g (0.36 mmol) 2-Azidoethyl-2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-mannopyranosid (**39**), 23 mg (0.14 mmol) Kupfer(II)sulfat und 57 mg (0.29 mmol) Natriumascorbat wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde zentrifugiert und 3/4 des Nanodiamanten wurden dreimal mit ges. Ammoniumchloridlösung, viermal mit Wasser, einmal mit DMSO, fünfmal mit Aceton sowie zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Für die Entschüttung wurden bei der Aufarbeitung des restlichen Nanodiamanten die Waschcyclen mit Ammoniumchloridlösung durch dreimaliges Waschen mit 25-prozentiger Ammoniaklösung ersetzt, wobei der Diamant nach dem Dispergieren jeweils 10 min stehen gelassen wurde. Nach Trocknen bei 50 °C i. Vak. wurden graue Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 16 mg **40** und 6 mg **41**.

DND **40**:

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3436 (m), 2928 (s), 2877 (m), 1745 (s), 1604 (m), 1507 (m), 1449 (m), 1370 (s), 1229 (s), 1177 (s), 1141 (s), 1089 (s), 1046 (s), 982 (m), 836 (m), 668 (w) cm^{-1} .

EA: C: 85.01 %, H: 1.80 %, N: 3.46 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.28 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 500 °C) = - 15.6 %; Fragment: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_{11}$ (549 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 68 \text{ nm}$, 50 % $\leq 106 \text{ nm}$, 90 % $\leq 192 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 55 \text{ nm}$, 50 % $\leq 99 \text{ nm}$, 90 % $\leq 222 \text{ nm}$.

DND **41**:

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3413 (s), 2925 (s), 2876 (m), 1599 (s), 1504 (s), 1462 (m), 1377 (s), 1295 (s), 1234 (s), 1176 (s), 1137 (s), 1094 (s), 1055 (s), 837 (m), 670 (w) cm^{-1} .

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 34 \text{ nm}$, 50 % $\leq 58 \text{ nm}$, 90 % $\leq 171 \text{ nm}$.

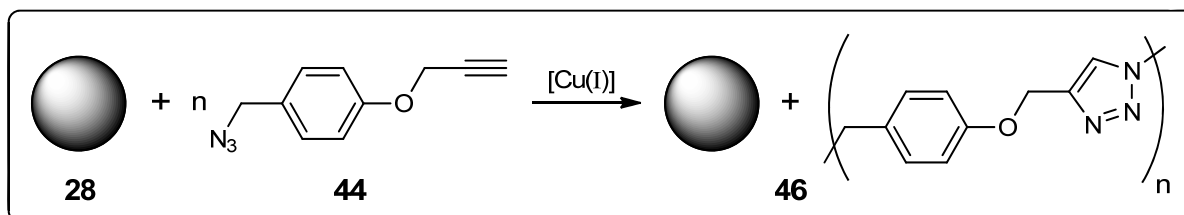
(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 45 \text{ nm}$, 50 % $\leq 71 \text{ nm}$, 90 % $\leq 130 \text{ nm}$.

6.4.2.3 Click-Polymerisationen mit Nanodiamant

6.4.2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV5)

Der Nanodiamant wurde in dem angegebenen Lösungsmittelgemisch 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurden Monomer, Kupfer(II)sulfat und Natriumascorbat zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurde zentrifugiert und der Diamant bzw. das Polymer / Diamant -Gemisch dreimal mit DMSO, zweimal mit verd. Ammoniaklösung, viermal mit Wasser, dreimal mit Aceton, einmal mit Dichlormethan sowie einmal mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde i. Vak. getrocknet.

6.4.2.3.2 Polymerisation von 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-yn-1-yloxy)benzol (**44**) mit thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant **28**

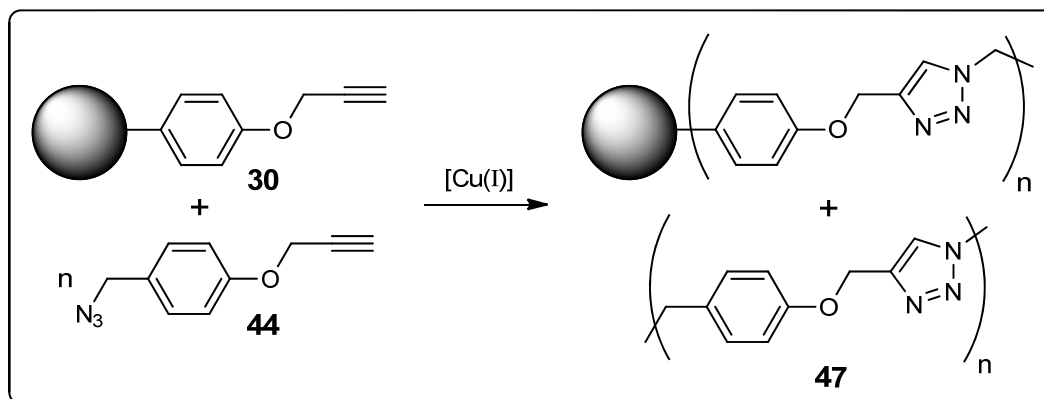


Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV5. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 20 mg thermisch behandelte DND **28**, 0.15 g (0.80 mmol) 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-yn-1-yloxy)benzol (**44**), 13 mg (81 μmol) Kupfer(II)sulfat, 32 mg (0.16 mmol) Natriumascorbat, 1.6 ml DMF und 0.4 ml Wasser. Es wurde ein beiges, teilweise graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 124 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3138 (w), 3076 (w), 2939 (w), 2873 (w), 2096 (w), 1612 (m), 1585 (m), 1512 (s), 1456 (m), 1433 (m), 1385 (w), 1302 (m), 1241 (s), 1215 (s), 1174 (s), 1120 (m), 1051 (s), 1007 (s), 858 (s), 825 (s), 773 (s), 677 (m), 642 (m) cm^{-1} .

6.4.2.3.3 Polymerisation von 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-yn-1-yloxy)benzol (44) mit Alkin-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant 30

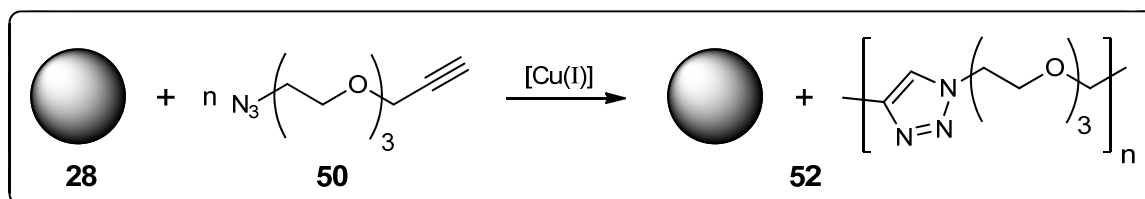


Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV5. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 20 mg Alkin-funktionalisierter DND **30**, 0.15 g (0.80 mmol) 1-(Azidomethyl)-4-(prop-2-yn-1-yloxy)-benzol (**44**), 13 mg (81 μ mol) Kupfer(II)sulfat, 32 mg (0.16 mmol) Natriumascorbat, 1.6 ml DMF und 0.4 ml Wasser. Es wurde ein hellgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 120 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3140 (w), 3074 (w), 2941 (w), 2871 (w), 1610 (m), 1587 (m), 1512 (s), 1460 (m), 1435 (m), 1387 (w), 1302 (m), 1244 (s), 1219 (s), 1180 (s), 1119 (m), 1049 (s), 1005 (s), 858 (s), 827 (s), 775 (s), 677 (m), 646 (m) cm^{-1} .

6.4.2.3.4 Polymerisation von 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (50) mit thermisch behandeltem Detonations-Nanodiamant 28



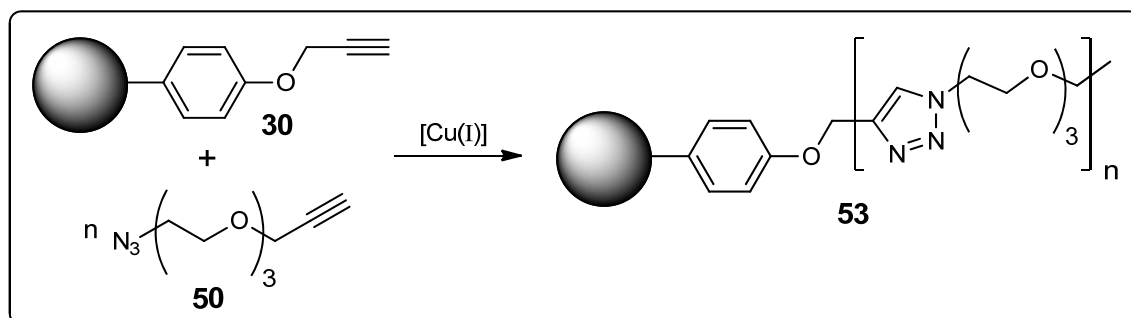
Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV5. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 20 mg thermisch behandeltes DND **28**, 0.21 g (1.0 mmol) 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**50**), 16 mg (0.10 mmol) Kupfer(II)sulfat, 40 mg (0.20 mmol) Natriumascorbat, 1.6 ml DMF und 0.4 ml Wasser. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 19 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3134$ (w), 2868 (m), 1650 (m), 1556 (w), 1460 (m), 1348 (m), 1295 (m), 1246 (m), 1227 (m), 1095 (s), 1049 (s), 928 (m), 881 (m), 833 (s), 775 (m), 708 (m), 687 (m), 658 (m) cm^{-1} .

TGA: Δm (200 - 500 °C) = - 13.5 %.

6.4.2.3.5 Polymerisation von 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**50**) mit Alkin-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant **30**



Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV5. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 20 mg Alkin-funktionalisierter DND **30**, 0.21 g (1.0 mmol) 3-(2-(2-(2-Azidoethoxy)ethoxy)ethoxy)prop-1-in (**50**), 16 mg (0.10 mmol) Kupfer(II)sulfat, 40 mg (0.20 mmol) Natriumascorbat, 1.6 ml DMF und 0.4 ml Wasser. Es wurde ein graues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 29 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3134$ (w), 2866 (m), 1649 (w), 1599 (w), 1552 (w), 1508 (w), 1462 (m), 1349 (m), 1292 (m), 1223 (m), 1090 (s), 1047 (s), 924 (m), 885 (m), 829 (s), 775 (s), 708 (m), 658 (m) cm^{-1} .

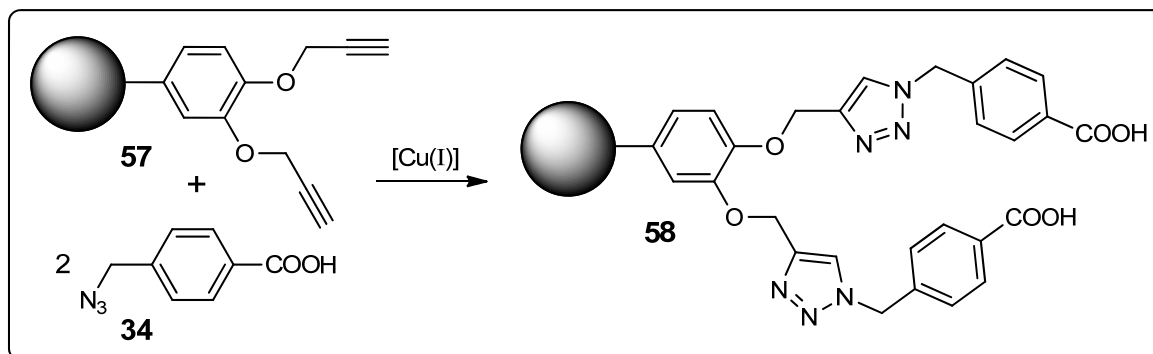
TGA: Δm (200 - 500 °C) = - 42.3 %.

Partikelgröße (DMSO; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 74 \text{ nm}$, 50 % $\leq 136 \text{ nm}$, 90 % $\leq 260 \text{ nm}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8.1$ (Triazol-*H*) 5.2 - 3.8 (NCH₂, OCH₂-Triazol), 4.4 - 2.8 (NCH₂CH₂, OCH₂CH₂O) ppm.

(Aufgrund der starken Verbreiterung wurden keine Signalmultiplizitäten aufgelöst.)

6.4.2.4 Click-Reaktion von Dialkin-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant **57** mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**)



Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 25 mg Dialkin-funktionalisierter DND **57**, 70 mg (0.40 mmol) 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**), 8 mg (0.04 mmol) Kupfer(I)iodid, 0.15 ml (0.86 mmol) DIPEA, 16 mg (81 μ mol) Natriumascorbat, 2 ml DMSO und 0.5 ml Wasser. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 23 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3370 (s), 3142 (s), 3073 (s), 2925 (s), 2605 (m), 1699 (s), 1610 (s), 1504 (s), 1458 (s), 1418 (s), 1379 (s), 1263 (s), 1229 (s), 1177 (s), 1122 (s) 1049 (s), 1019 (m), 841 (w), 750 (m), 620 (w) cm^{-1} .

EA: C: 85.63 %, H: 1.49 %, N: 4.00 %.

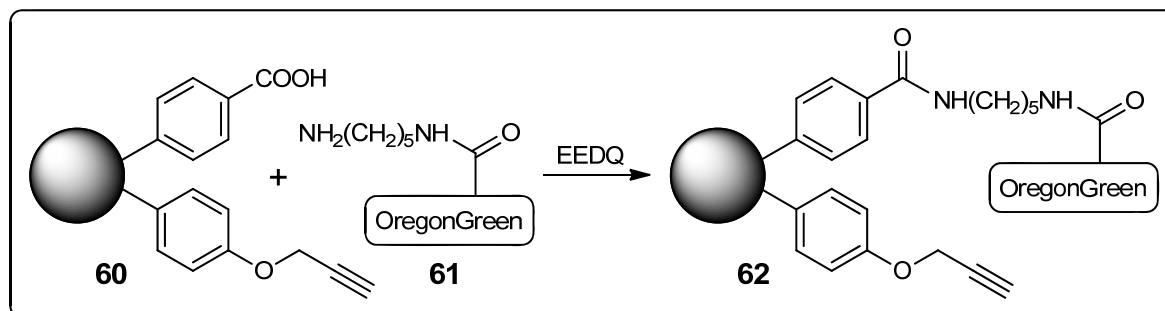
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.25 mmol g^{-1} .

(Δm (150 - 520 $^{\circ}\text{C}$) = - 13.3 %; Fragment: $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_6$ (540 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.2 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 27 \text{ nm}$, 50 % $\leq 39 \text{ nm}$, 90 % $\leq 66 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 15 \text{ nm}$, 50 % $\leq 26 \text{ nm}$, 90 % $\leq 77 \text{ nm}$.

6.4.2.5 Immobilisierung eines OregonGreen-Fluoreszenzfarbstoffes



15 mg Benzoesäure- und Alkin-funktionalisierter DND **60** wurden in 4 ml abs. DMF 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Dispersion wurde zu 1.3 mg (5.3 μ mol) EEDQ und 2.5 mg

(5.0 μmol) OregonGreen488-Cadaverin **61** gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss gerührt. Der Nanodiamant wurde durch Zentrifugation abgetrennt und achtmal mit DMF gewaschen, bis mittels UV / Vis - Spektroskopie kein Farbstoff in der nach Abzentrifugieren des Diamanten überstehenden Lösung nachweisbar war. 1/3 des Produkts wurde zudem viermal mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet, um für die FT-IR-Spektroskopie geeignetes Material zu erhalten. Hierbei wurde ein rötliches Pulver erhalten. Der restliche Diamant wurde nach dem Waschen mit DMF ohne Trocknen in der nachfolgenden Click-Reaktion (s. 6.4.2.6) eingesetzt.

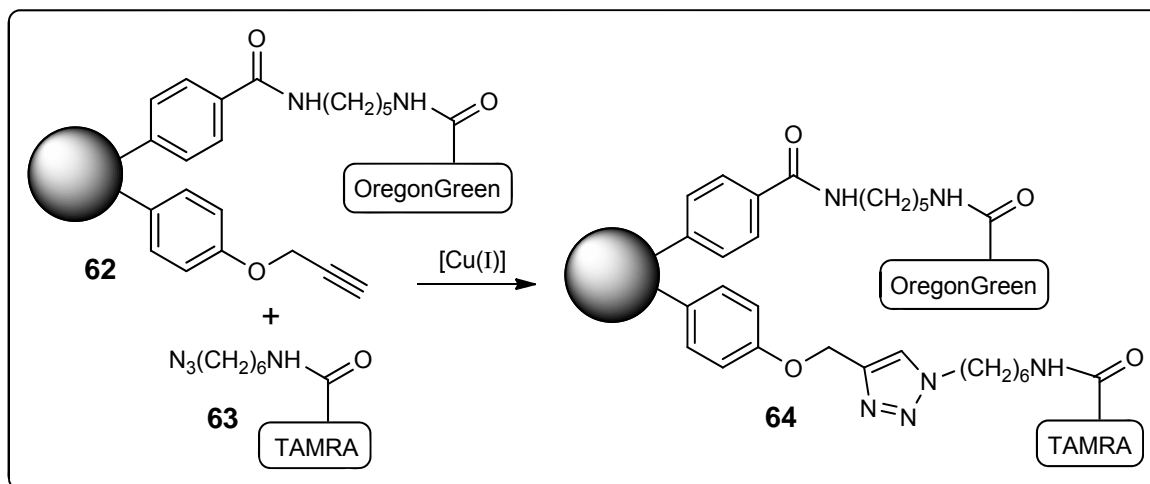
Rückgewinnung: aufgrund der Probenaufteilung nicht bestimmt.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3451 (s), 2961 (m), 2922 (m), 2121 (w), 1643 (s), 1620 (s), 1504 (s), 1462 (s), 1377 (m), 1225 (m), 1173 (m), 1111 (w), 1017 (s), 831 (m), 681 (w) cm^{-1} .

UV / Vis (DMF / H_2O (3 : 1)) : λ_{max} = 511 nm.

Fluoreszenz (DMF / H_2O (3 : 1), λ_{Ex} = 480 nm) : λ_{max} = 535 nm.

6.4.2.6 Immobilisierung eines TAMRA-Fluoreszenzfarbstoffes



2/3 des unter 6.4.2.5 erhaltenen OregonGreen-funktionalisierten DND **62** (ca. 10 mg) wurden in 2 ml DMF und 0.5 ml Wasser 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Die Dispersion wurde zu 2.0 mg (3.6 μmol) TAMRA-Azid **63**, 0.2 mg (1 μmol) Kupfer(II)sulfat sowie 0.6 mg (3 μmol) Natriumascorbat gegeben und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluss gerührt. Die Nanodiamantpartikel wurden abzentrifugiert und zweimal mit verd. Ammoniaklösung, dreimal mit Wasser und anschließend siebenmal mit DMF / Wasser (3 : 1) gewaschen, bis mittels UV / Vis - Spektroskopie kein Farbstoff in der

nach Abzentrifugieren des Diamanten überstehenden Lösung nachweisbar war. Nach abschließendem viermaligen Waschen mit Diethylether und Trocknen i. Vak. wurde das Produkt als rosa Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 9 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3441 (s), 2936 (m), 1643 (s), 1598 (s), 1547 (s), 1493 (s), 1412 (s), 1371 (s), 1348 (s), 1254 (s), 1186 (s), 1134 (m), 922 (w), 827 (m), 667 (m) cm^{-1} .

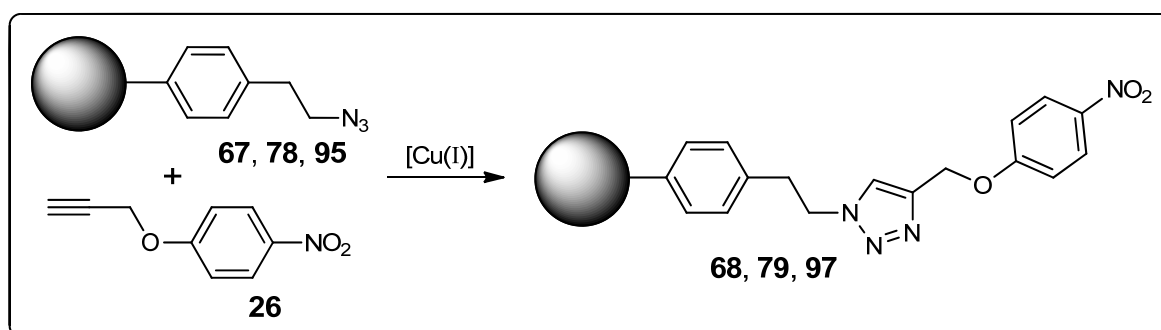
UV / Vis (DMF / H_2O (3 : 1)) : λ_{max} = 511, 556 nm.

Fluoreszenz (DMF / H_2O (3 : 1), λ_{Ex} = 480 nm) : λ_{max} = 535 nm.

(DMF / H_2O (3 : 1), λ_{Ex} = 540 nm) : λ_{max} = 578 nm.

6.4.3 Reaktionen Azid-terminierter Nanodiamantpartikel

6.4.3.1 Click-Reaktion Azid-funktionalisierter Nanodiamantpartikel mit 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**26**)



6.4.3.1.1 Umsetzung von Azid-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant **67** zu Nanodiamant **68**

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 100 mg Azid-funktionalisierter DND **67**, 0.36 g (2.0 mmol) 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**26**), 0.13 g (0.80 mmol) Kupfer(II)sulfat, 0.32 g (1.6 mmol) Natriumascorbat, 8 ml DMF und 2 ml Wasser. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 92 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3423 (w), 2937 (s), 2875 (s), 1592 (s), 1511 (s), 1496 (s), 1439 (m), 1338 (s), 1259 (s), 1172 (s), 1108 (s), 1054 (s), 848 (m), 752 (m) cm^{-1} .

EA: C: 90.46 %, H: 1.19 %, N: 3.58 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.17 mmol g^{-1} .

(Δm (160 - 500 °C) = - 5.4 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3$ (323 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 89 \text{ nm}$, $50 \% \leq 122 \text{ nm}$, $90 \% \leq 188 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 82 \text{ nm}$, $50 \% \leq 107 \text{ nm}$, $90 \% \leq 160 \text{ nm}$.

6.4.3.1.2 Umsetzung von Azid-funktionalisiertem HPHT-Nanodiamant 95 zu Nanodiamant 97

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 14 mg Azid-funktionalisierter HPHT-ND **95**, 70 mg (0.40 mmol) 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)-benzol (**26**), 26 mg (0.16 mmol) Kupfer(II)sulfat, 63 mg (0.32 mmol) Natriumascorbat, 2 ml DMF und 0.5 ml Wasser. Es wurde ein dunkelgraues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 12 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3165$ (w), 2924 (s), 2853 (s), 1658 (s), 1608 (s), 1514 (w), 1501 (w), 1445 (s), 1381 (m), 1342 (m), 1261 (m), 1180 (w), 1109 (s) cm^{-1} .

EA: C: 83.60 %, H: 0.94 %, N: 1.96 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.10 mmol g^{-1} .

(Δm (180 - 460 °C) = - 3.1 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3$ (323 g mol^{-1}))

Partikelgröße: keine stabile Dispersion erhalten.

6.4.3.1.3 Umsetzung von Azid-funktionalisiertem Detonations-Nanodiamant 78 zu Nanodiamant 79

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 15 mg Azid-funktionalisierter DND **78**, 35 mg (0.20 mmol) 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)-benzol (**26**), 13 mg (81 μmol) Kupfer(II)sulfat, 32 mg (0.16 mmol) Natriumascorbat, 2 ml DMF und 0.5 ml Wasser. Es wurde ein graues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 13 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu} = 3434$ (m), 3027 (w), 2925 (m), 2870 (w), 1597 (s), 1508 (s), 1440 (s), 1382 (s), 1328 (s), 1298 (s), 1255 (s), 1175 (s), 1111 (s), 1052 (s), 903 (m), 843 (m), 759 (w), 670 (w) cm^{-1} .

EA: C: 85.95 %, H: 2.14 %, N: 3.32 %.

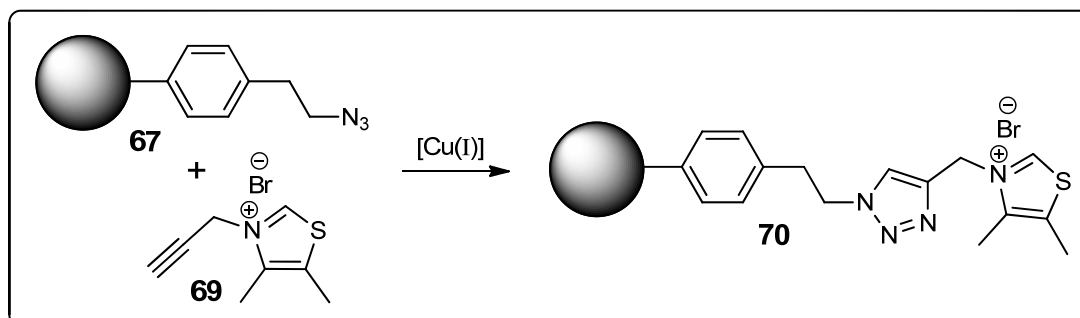
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.30 mmol g^{-1} .

(Δm (150 - 510 °C) = - 9.6 %; Fragment: C₁₇H₁₅N₄O₃ (323 g mol⁻¹))

Partikelgröße (H₂O; c = 0.2 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 39 nm, 50 % ≤ 60 nm, 90 % ≤ 108 nm.

(DMSO; c = 0.3 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 29 nm, 50 % ≤ 47 nm, 90 % ≤ 89 nm.

6.4.3.2 Immobilisierung eines Thiazoliums Salzes



Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 50 mg Azid-funktionalisierter DND **67**, 0.15 g (0.65 mmol) 4,5-Dimethyl-3-(prop-2-in-1-yl)-thiazoliumbromid (**69**), 6 mg (0.04 mmol) Kupfer(I)bromid, 23 mg (0.13 mmol) Ascorbinsäure, 3 ml *tert*-Butanol und 3 ml Wasser. Anstatt mit Ammoniaklösung wurde zweimal mit Ammoniumbromidlösung gewaschen, zudem wurde nicht mit Salzsäure gewaschen. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 37 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3389 (s), 2947 (s), 2878 (s), 1665 (s), 1630 (s), 1610 (s), 1550 (m), 1513 (m), 1441 (m), 1383 (s), 1316 (s), 1227 (s), 1160 (s), 1121 (s), 1052 (s), 840 (w), 774 (w) cm⁻¹.

EA: C: 89.75 %, H: 1.15 %, N: 3.19 %, S: 0.83 %.

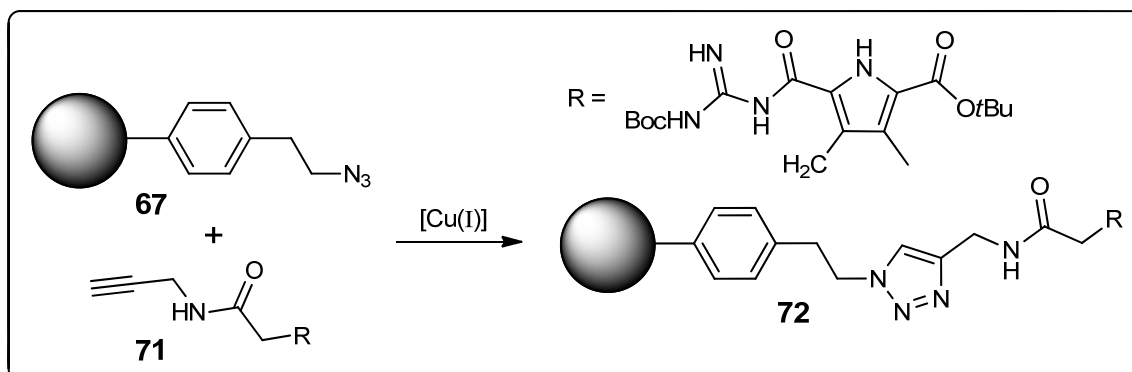
Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.08 mmol g⁻¹.

(Δm (170 - 500 °C) = - 3.1 %; Fragment: C₁₆H₁₈BrN₄S (378 g mol⁻¹))

Partikelgröße (H₂O; c = 0.2 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 21 nm, 50 % ≤ 28 nm, 90 % ≤ 47 nm.

(DMSO; c = 0.2 mg ml⁻¹): 10 % ≤ 27 nm, 50 % ≤ 41 nm, 90 % ≤ 72 nm.

6.4.3.3 Immobilisierung eines H-Brücken-Donor-Akzeptor-Systems



Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 80 mg Azid-funktionalisierter DND **67**, 0.31 g (0.65 mmol) **71**, 41 mg (0.26 mmol) Kupfer(II)sulfat, 0.10 g (0.50 mmol) Natriumascorbat, 6 ml DMF und 1.5 ml Wasser. Der Nanodiamant wurde bei der Aufarbeitung nicht mit Salzsäure gewaschen. Es wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 71 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3334 (w), 2976 (w), 2929 (w), 2871 (w), 1730 (m), 1641 (s), 1612 (s), 1512 (s), 1441 (s), 1358 (s), 1333 (s), 1248 (s), 1147 (s), 1101 (s), 970 (m), 841 (m), 789 (m), 744 (m), 656 (s) cm^{-1} .

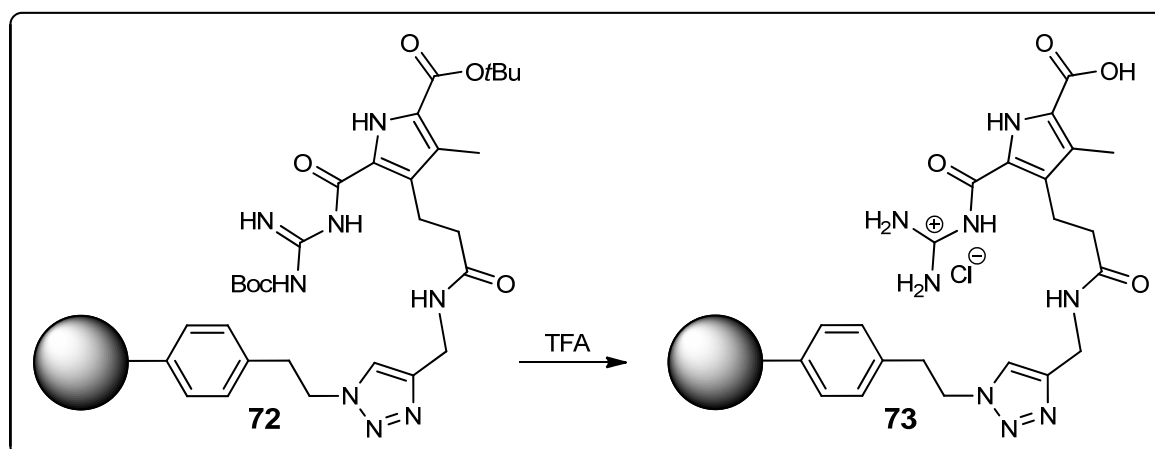
EA: C: 83.97 %, H: 1.98 %, N: 5.15 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.17 mmol g^{-1} .

(Δm (160 - 500 $^{\circ}\text{C}$) = - 10.8 %; Fragment: $\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{N}_8\text{O}_6$ (622 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 33 \text{ nm}$, 50 % $\leq 53 \text{ nm}$, 90 % $\leq 115 \text{ nm}$.

6.4.3.4 Entschützung des immobilisierten H-Brücken-Donor-Akzeptor-Systems



Es wurden 20 mg DND **72** in 2.5 ml Dichlormethan 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Zu dieser Dispersion wurden 0.50 ml (6.7 mmol) Trifluoressigsäure tropfenweise zugegeben. Das

Reaktionsgemisch wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt und der Nanodiamant im Anschluss durch Zentrifugation isoliert. Es wurde fünfmal mit Dichlormethan, einmal mit Aceton, zweimal mit verd. Salzsäure, fünfmal mit Wasser, erneut einmal mit Aceton sowie einmal mit Dichlormethan gewaschen. Nach Trocknen bei 50 °C i. Vak. wurde ein graues Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 17 mg.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3336 (m), 3180 (m), 2927 (m), 2877 (m), 1708 (m), 1658 (s), 1518 (s), 1441 (s), 1335 (s), 1271 (s), 1203 (s), 1142 (s), 1095 (s), 1057 (s), 958 (m), 885 (m), 810 (m), 773 (m), 750 (m), 710 (s) cm^{-1} .

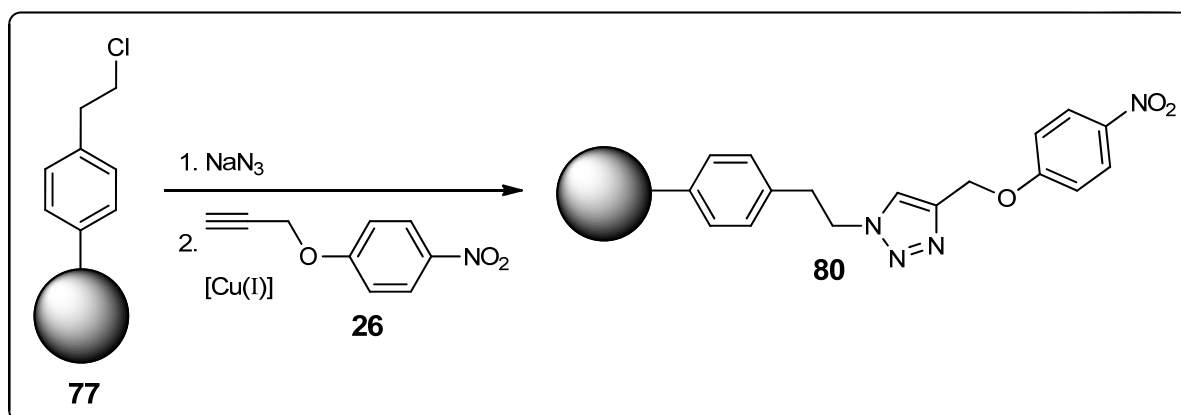
EA: C: 87.32 %, H: 1.27 %, N: 4.38 %.

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

(Δm (160 - 510 °C) = - 6.8 %; Fragment: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClN}_8\text{O}_4$ (502 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 41 \text{ nm}$, 50 % $\leq 55 \text{ nm}$, 90 % $\leq 87 \text{ nm}$.

6.4.3.5 One-pot-Click-Reaktion



20 mg Chlor-terminierter DND **77** wurden in 4 ml DMSO 10 min im Ultraschallbad dispergiert. 10 mg (0.15 mmol) Natriumazid und 1 mg (7 μmol) Natriumiodid wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch wurde 8 h auf 50 °C erhitzt. Anschließend wurden 53 mg (0.30 mmol) 1-Nitro-4-(prop-2-in-1-yloxy)benzol (**26**), 19 mg (0.12 mmol) Kupfer(II)-sulfat, 48 mg (0.24 mmol) Natriumascorbat und 1 ml Wasser zugegeben. Nach 17 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Nanodiamant durch Zentrifugation abgetrennt und zweimal mit verd. Salzsäure, zweimal mit DMSO, zweimal mit Wasser, zweimal mit verd. Ammoniaklösung, fünfmal erneut mit Wasser, fünfmal mit Aceton und zweimal mit Dichlormethan

gewaschen. Es wurde bei 60 °C i. Vak. getrocknet und ein graues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 17 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3430 (m), 2928 (m), 2874 (w), 1593 (s), 1512 (s), 1431 (s), 1381 (s), 1330 (s), 1296 (s), 1255 (s), 1173 (s), 1109 (s), 1049 (s), 903 (m), 845 (m), 754 (w), 651 (w) cm^{-1} .

EA: C: 85.31 %, H: 1.96 %, N: 3.68 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.33 mmol g^{-1} .

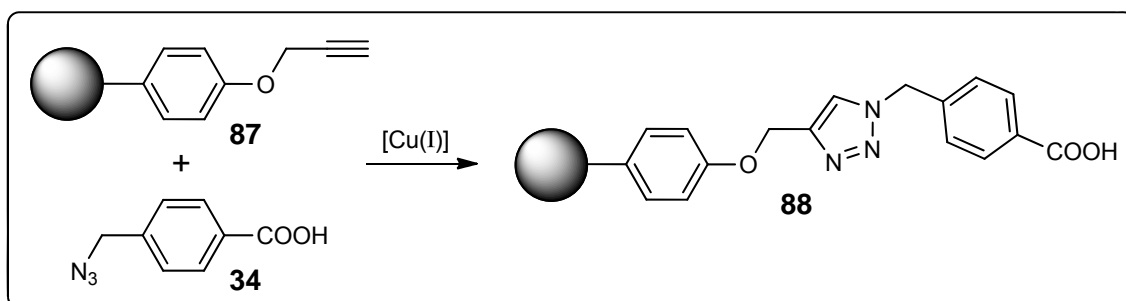
(Δm (150 - 510 °C) = - 10.6 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_3$ (323 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 0.1 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 33 \text{ nm}$, 50 % $\leq 53 \text{ nm}$, 90 % $\leq 103 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 0.3 \text{ mg ml}^{-1}$): 10 % $\leq 28 \text{ nm}$, 50 % $\leq 45 \text{ nm}$, 90 % $\leq 91 \text{ nm}$.

6.4.4 Click-Reaktion mechanisch deagglomerierter Nanodiamantpartikel

6.4.4.1 Reaktion von Alkin-funktionalisiertem mechanisch deagglomerierten Detonations-Nanodiamant **87** mit 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**)



Variante a: Kupfer(II)sulfat / Natriumascorbat als Kupfer(I)-Quelle (**88a**)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 2/3 des unter 6.3.5.4.2 erhaltenen Alkin-funktionalisierten md-DND **87a** (ca. 50 mg), 0.18 g (1.0 mmol) 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**), 64 mg (0.40 mmol) Kupfer(II)sulfat, 0.16 g (0.81 mmol) Natriumascorbat, 6 ml DMSO und 1.5 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min mit dem Ultraschallhorn (output = 1) unter Wasserbadkühlung dispergiert. Zudem wurden bei der Aufarbeitung zwei Waschcyclen mit Aceton durch zweimaliges Waschen mit DMSO ersetzt. Es wurde ein dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 40 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3329 (s), 3146 (s), 3059 (s), 2926 (s), 2608 (w), 1706 (s), 1603 (s), 1503 (s), 1420 (s), 1379 (s), 1231 (s), 1178 (s), 1113 (m), 1047 (m), 1015 (m), 837 (m), 756 (m), 692 (w), 625 (w) cm^{-1} .

EA: C: 84.51 %, H: 1.75 %, N: 3.66 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.37 mmol g^{-1} .

(Δm (160 - 500 °C) = - 11.3 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$ (308 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 1.0 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 14 \text{ nm}$, $50 \% \leq 17 \text{ nm}$, $90 \% \leq 25 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 1.9 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 8 \text{ nm}$, $50 \% \leq 9 \text{ nm}$, $90 \% \leq 32 \text{ nm}$.

Variante b: Verwendung von Kupferiodid bei geringerem Reagenzüberschuss (88b)

Gemäß allgemeiner Vorschrift AAV4. Mengen der Edukte und der Lösungsmittel: 2/3 des unter 6.3.5.4.2 erhaltenen Alkin-funktionalisierten md-DND **87b** (ca. 40 mg), 50 mg (0.28 mmol) 4-(Azidomethyl)benzoesäure (**34**), 5 mg (0.03 mmol) Kupfer(I)iodid, 0.10 ml (0.59 mmol) DIPEA, 11 mg (56 μmol) Natriumascorbat, 4 ml DMSO und 1 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wurde 5 min mit dem Ultraschallhorn (output = 1) unter Wasserbadkühlung dispergiert. Zudem wurden bei der Aufarbeitung zwei Waschcyclen mit Aceton durch zweimaliges Waschen mit DMSO ersetzt. Es wurde ein dunkelgraues, leicht bräunliches Pulver erhalten.

Rückgewinnung: 34 mg.

FT-IR (KBr, Vakuumzelle): $\tilde{\nu}$ = 3365 (s), 2951 (s), 2922 (s), 2597 (m), 1700 (s), 1603 (s), 1504 (s), 1455 (m), 1415 (s), 1372 (s), 1310 (s), 1227 (s), 1178 (s), 1110 (s), 1049 (s), 1017 (s), 839 (m), 758 (w), 694 (w) cm^{-1} .

EA: C: 85.23 %, H: 1.79 %, N: 3.35 %.

Oberflächenbelegung (ermittelt durch TGA): 0.32 mmol g^{-1} .

(Δm (160 - 500 °C) = - 9.7 %; Fragment: $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$ (308 g mol^{-1}))

Partikelgröße (H_2O ; $c = 2.0 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 6 \text{ nm}$, $50 \% \leq 10 \text{ nm}$, $90 \% \leq 29 \text{ nm}$.

(DMSO; $c = 2.7 \text{ mg ml}^{-1}$): $10 \% \leq 6 \text{ nm}$, $50 \% \leq 8 \text{ nm}$, $90 \% \leq 22 \text{ nm}$.

Zetapotential (pH = 4.7): $\zeta = 31 \text{ mV}$.

(bidest. H_2O , pH = 5.3): $\zeta = 45 \text{ mV}$.

7 Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
aq	<i>aqua</i> (Wasser) (in wässriger Lösung)
Asc	Ascorbat
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflektion)
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i> (radikalische Polymerisation unter Atomtransfer)
a. u.	<i>arbitrary units</i> (willkürliche Einheiten)
AWTR	Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik
BASD	<i>bead-assisted sonic disintegration</i> (Mahlkörper-unterstützte Deagglomeration durch Schallwellen)
ber.	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
COSY	<i>correlation spectroscopy</i> (Korrelationsspektroskopie)
CVD	<i>chemical vapour deposition</i> (Chemische Gasphasenabscheidung)
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i> (verzerrungsfreie Verstärkung durch Polarisationstransfer)
DIPEA	Diisopropylethylamin
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i> (Desoxyribonucleinsäure)
DND	Detonations-Nanodiamant
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EA	Elementaranalyse
EEDQ	<i>N</i> -Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydrochinolin
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
FT	Fourier-Transformation
gef.	gefunden

ges.	gesättigt
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i> (heteronucleare Kohärenz über multiple Bindungen)
HPHT	<i>high pressure - high temperature</i> (Hochdruck - Hochtemperatur)
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HR	<i>high resolution</i> (hochauflösend)
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i> (heteronucleare Einzelquanten-Kohärenz)
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
konz.	konzentriert
MALDI	<i>matrix-assisted laser desorption / ionization</i> (Matrix-unterstützte Laser-Desorption / Ionisation)
md	mechanisch deagglomert
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
ND	Nanodiamant
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
NV	<i>nitrogen - vacancy</i> (Stickstoff - Fehlstelle)
quant.	quantitativ
org.	organisch
RCF	<i>relative centrifugal force</i> (relative Zentrifugalbeschleunigung)
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TAMRA	Carboxytetramethylrhodamin
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	<i>trifluoroacetic acid</i> (Trifluoressigsäure)
TGA	Thermogravimetrische Analyse

THF	Tetrahydrofuran
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
UV	Ultraviolett
verd.	verdünnt
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie)
Zers.	Zersetzung
ZPL	<i>zero phonon line</i> (Null-Phononen-Linie)

Abkürzungen der Signalmultiplizitäten für die NMR-Spektroskopie:

s	Singulett
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
br.	breit

Abkürzungen der Signalintensitäten für die IR-Spektroskopie:

w	<i>weak</i> (schwach)
m	<i>medium</i> (mittel)
s	<i>strong</i> (stark)

8 Literaturverzeichnis

- [1] O. A. Williams, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 621-640.
- [2] <http://geogallery.si.edu/profile.php?id=1> (abgerufen am 05.08.2011).
- [3] F. P. Bundy, *Physica A* **1989**, *156*, 169-178.
- [4] H. P. Bovenkerk,, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, *Nature* **1959**, *184*, 1094-1098.
- [5] U. Schwarz, *Chem. unserer Zeit* **2000**, *34*, 212-222.
- [6] J.-P. Boudou, P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel, E. Gaffet, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 235602.
- [7] D. M. Gruen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 211-259.
- [8] M. Frenklach, R. Kematich, D. Huang, W. Howard, K. E. Spear, A. W. Phelps, R. Koba, *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 395-399.
- [9] P. DeCarli, J. Jamieson, *Science* **1961**, *133*, 1821-1822.
- [10] G. Burkard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 3131-3133.
- [11] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamanod: Synthesis, Properties and Applications*, 1. Aufl., William Andrew Publishing, New York, **2006**, S. 9.
- [12] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *27*, 227-356.
- [13] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamanod: Synthesis, Properties and Applications*, 1. Aufl., William Andrew Publishing, New York, **2006**, S. 350.
- [14] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 344.
- [15] V. M. Titov, V. F. Anisichkin, I. Y. Mal'kov, *Combust., Explos., Shock Waves* **1989**, *25*, 372-379.
- [16] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 343, 350.
- [17] V. Y. Dolmatov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 607-626.
- [18] S. Turner, O. I. Lebedev, O. Shenderova, I. I. Vlasov, J. Verbeeck, G. van Tendeloo, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2116-2124.

- [19] X.-W. Fang, J.-D. Mao, E. M. Levin, K. Schmidt-Rohr, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1426-1435.
- [20] O. A. Shenderova, D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamanod: Synthesis, Properties and Applications*, 1. Aufl., William Andrew Publishing, New York, **2006**, S. 368-371.
- [21] T. Jiang, K. Xu, *Carbon* **1995**, *33*, 1663-1671.
- [22] J. A. Viecellie, F. H. Ree, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 683-690.
- [23] B. P. Tolochko, V. M. Titov, A. P. Chernyshev, K. A. Ten, E. R. Prueel, I. L. Zhogin, P. I. Zubkov, N. Z. Lyakhov, L. A. Lukyanchikov, M. A. Sheromov, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2014-2017.
- [24] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5094-5097.
- [25] A. M. Schrand, S. A. C. Hens, O. A. Shenderova, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2009**, *34*, 18-74.
- [26] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 344, 387.
- [27] Zur Verfügung gestellt von Dr. Vlad Padalko (*ALIT & Nanogroup Co.*).
- [28] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, 1. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**, S. 367.
- [29] H. Hirai, M. Terauchi, M. Tanaka, K. Kondo, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, *8*, 1703-1706.
- [30] A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, V. L. Kuznetsov, D. V. Vyalikh, M. V. Poyguin, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 157-160.
- [31] W. Gajewski, P. Achatz, O. A. Williams, K. Haenen, E. Bustarret, M. Stutzmann, J. A. Garrido, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 45206.
- [32] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, *Science* **1997**, *276*, 2012-2014.
- [33] M. Barth, S. Schietinger, T. Schröder, T. Aichele, O. Benson, *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1628-1634.
- [34] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, Y.-C. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17604-17605.
- [35] J. Tisler, G. Balasubramanian, B. Naydenov, R. Kolesov, B. Grotz, R. Reuter, J.-P. Boudou, P. A. Cumi, M. Sennour, A. Thorel, M. Börsch, K. Aulenbacher, R. Erdmann, P. R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1959-1965.

- [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] A. Krüger, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1485-1492.
- [38] A. Krüger, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1382-1390.
- [39] S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *133*, 231-238.
- [40] K. Xu, Q. Xue, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 277-282.
- [41] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Y. Vul, E. Ōsawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722-1730.
- [42] M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Krüger, E. Ōsawa, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1201-1206.
- [43] Y. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Schöll, F. Reinert, A. Krüger, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 23-30.
- [44] O. A. Williams, J. Hees, C. Dieker, W. Jäger, L. Kirste, C. E. Nebel, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4824-4830.
- [45] A. Krüger, T. Bödeker, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1367-1370.
- [46] V. Vijayanthimala, H.-C. Chang, *Nanomedicine* **2009**, *4*, 47-55.
- [47] L. Marcon, F. Riquet, D. Vicogne, S. Szunerits, J.-F. Bodart, R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8064-8069.
- [48] Y. Yuan, X. Wang, G. Jia, J.-H. Liu, T. Wang, Y. Gu, S.-T. Yang, S. Zhen, H. Wang, Y. Liu, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 291-299.
- [49] X. Zhang, J. Yin, C. Kang, J. Li, Y. Zhu, W. Li, Q. Huang, Z. Zhu, *Toxicol. Lett.* **2010**, *198*, 237-243.
- [50] D. Steinmüller-Nethl, F. R. Kloss, M. Najam-Ul-Haq, M. Rainer, K. Larsson, C. Linsmeier, G. Köhler, C. Fehrer, G. Lepperdinger, X. Liu, N. Memmel, E. Bertel, C. W. Huck, R. Gassner, G. Bonn, *Biomaterials* **2006**, *27*, 4547-4556.
- [51] H. Huang, E. Pierstorff, E. Ōsawa, D. Ho, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3305-3314.
- [52] V. F. Loktev, V. I. Makal'skii, I. V. Stoyanova, A. V. Kalinkin, V. A. Likhoboy, *Carbon* **1991**, *29*, 817-819.
- [53] A. Krüger, Y. Liang, G. Jarre, J. Stegk, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2322-2328.
- [54] R. Martin, P. C. Heydorn, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4505-4514.
- [55] Y. Liu, Z. Gu, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3924-3930.

- [56] M. A. Ray, O. Shenderova, W. Hook, A. Martin, V. Grishko, T. Tyler, G. B. Cunningham, G. McGuire, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 1809-1812.
- [57] H. A. Girard, J. C. Arnault, S. Perruchas, S. Saada, T. Gacoin, J.-P. Boilot, P. Bergonzo, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 1117-1123.
- [58] 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 Nanostruct.* **2006**, *14*, 557-564.
- [59] J. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, Z. X. Yu, N. S. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3651-3653.
- [60] Z. Qiao, J. Li, N. Zhao, C. Shi, P. Nash, *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 225-229.
- [61] P. Zhang, J. Yang, W. Li, W. Wang, C. Liu, M. Griffith, W. Liu, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7755-7764.
- [62] V. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4594-4595.
- [63] A. Krüger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu, *Phys. Stat. Sol. A* **2007**, *204*, 2881-2887.
- [64] V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, E. V. Barrera, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 859-866.
- [65] W. S. Yeap, S. Chen, K. P. Loh, *Langmuir* **2009**, *25*, 185-191.
- [66] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 1374-1378.
- [67] G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang, A. Krüger, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 544-546.
- [68] D. Lang, A. Krüger, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 101-104.
- [69] W. S. Yeap, Y. Y. Tan, K. P. Loh, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4659-4665.
- [70] Y.-Q. Zhao, K.-T. Lau, J.-K. Kim, C.-L. Xu, D.-D. Zhao, H.-L. Li, *Composites: Part B* **2010**, *41*, 646-653.
- [71] S. A. Dahoumane, M. N. Nguyen, A. Thorel, J.-P. Boudou, M. M. Chehimi, C. Mangeney, *Langmuir* **2009**, *25*, 9633-9638.
- [72] H.-D. Wang, Q. Yang, C. H. Niu, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 441-444.
- [73] A. Krüger, J. Stegk, Y. Liang, Li Lu, G. Jarre, *Langmuir* **2008**, *24*, 4200-4204.
- [74] K. Goldberg, A. Krüger, T. Meinhardt, W. Kroutil, B. Mautner, A. Liese, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1171-1173.
- [75] W.-W. Zheng, Y.-H. Hsieh, Y.-C. Chiu, S.-J. Cai, C.-L. Cheng, C. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8432-8441.

- [76] X. Li, J. Shao, Y. Qin, C. Shao, T. Zheng, L. Ye, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7966-7973.
- [77] N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, H.-C. Chang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3692-3699.
- [78] A. S. Barnard, M. Sternberg, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17107-17112.
- [79] A. Huck, S. Kumar, A. Shakoor, U. L. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 096801.
- [80] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krüger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Nature* **2008**, *455*, 648-651.
- [81] R. S. Schönfeld, W. Harneit, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 030802.
- [82] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [83] R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2494-2507.
- [84] C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064.
- [85] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708-2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [86] Q. Wang, S. Chittaboina, H. N. Barnhill, *Lett. Org. Chem.* **2005**, *2*, 293-301.
- [87] L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999.
- [88] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923-8930.
- [89] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15-54.
- [90] M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952-3015.
- [91] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320-5374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188-5240.
- [92] L. M. Gaetke, C. K. Chow, *Toxicology* **2003**, *189*, 147-163.
- [93] D. Cantillo, M. Ávalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 2952-2958.
- [94] V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *1*, 51-68.
- [95] S. Sun, P. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8331-8336.
- [96] H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discov. Today* **2003**, *8*, 1128-1137.
- [97] M. V. Gil, M. J. Arévalo, Ó. López, *Synthesis* **2007**, *11*, 1589-1620.
- [98] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249-1262.
- [99] M. G. Finn, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1231-1232.

- [100] C. Y. Xu, M. Z. Huang, *Chin. Chem. Lett.* **2006**, *17*, 883-886.
- [101] A. H. El-Sagheer, T. Brown, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1388-1405.
- [102] C. W. Tornøe, M. Meldal, *Peptides 2001, Proc. Am. Pept. Symp.*, American Peptide Society and Kluwer Academic Publishers, San Diego, **2001**, 263-264.
- [103] A. Qin, J. W. Y. Lamb, B. Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2522-2544.
- [104] D. Fournier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1369-1380.
- [105] J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1036-1043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018-1025.
- [106] B. A. Laurent, S. M. Grayson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4238-4239.
- [107] Z. Guo, A. Lei, X. Liang, Q. Xub, *Chem. Commun.* **2006**, *43*, 4512-4514.
- [108] M. Fischler, A. Sologubenko, J. Mayer, G. Clever, G. Burley, J. Gierlich, T. Carell, U. Simon, *Chem. Commun.* **2008**, *2*, 169-171.
- [109] G. Chouhan, D. Wang, H. Alper, *Chem. Commun.* **2007**, *45*, 4809-4811.
- [110] A. Schätz, R. N. Grass, Q. Kainz, W. J. Stark, O. Reiser, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 305-310.
- [111] S. Sun, Y. Cao, J. Feng, P. Wu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5605-5607.
- [112] M. R. Das, M. Wang, S. Szunerits, L. Gengembre, R. Boukherroub, *Chem. Commun.* **2009**, *19*, 2753-2755.
- [113] J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823-3824.
- [114] C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156-1157.
- [115] B. K. Price, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12899-12904.
- [116] Y. L. Zhong, K. P. Loh, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1532-1540.
- [117] G. Jarre, *Dissertation*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [118] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, *1*, 155-160.
- [119] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J.-P. Bourgoïn, P. Chenevier, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2101-2110.
- [120] A. Fernández-Alonso, C. Bravo-Díaz, *Helv. Chim. Acta* **2010**, *93*, 877-887.
- [121] D. Rehorek, E. Janzen, *J. prakt. Chem.* **1984**, *326*, 935-940.
- [122] H. G. O. Becker, B. Beckert, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewald, R. Gluch, R. Mayer, W. D. Metz, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 637.
- [123] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14518-14524.
- [124] T. Agag, T. Takeichi, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7257-7263.

- [125] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, S. 45.
- [126] J. Lejosne, G. Mercier, V. Mamane, Y. Fort, J.-F. Marêché, E. McRae, F. Valsaque, B. Vigolo, *Carbon* **2011**, *49*, 3010-3018.
- [127] E. Memmel, *Diplomarbeit*, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2009**.
- [128] K. Sakurai, T. M. Snyder, D. R. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1660-1661.
- [129] F. Billes, H. Endrédi, G. Keresztury, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **2000**, *530*, 183-200.
- [130] M. Dubois, K. Guérin, E. Petit, N. Batisse, A. Hamwi, N. Komatsu, J. Giraudet, P. Pirotte, F. Masin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10371-10378.
- [131] N. Komatsu, N. Kadota, T. Kimura, E. Ōsawa, *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 398-399.
- [132] V. V. Korol'kov, B. N. Tarasevich, G. V. Lisichkin, *Dokl. Chem.* **2007**, *417*, 289-291.
- [133] T. Takimoto, T. Chano, S. Shimizu, H. Okabe, M. Ito, M. Morita, T. Kimura, T. Inubushi, N. Komatsu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3462-3471.
- [134] C.-C. Lin, Y.-C. Yeh, C.-Y. Yang, C.-L. Chen, G.-F. Chen, C.-C. Chen, Y.-C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3508-3509.
- [135] S. Binauld, D. Damiron, T. Hamaide, J.-P. Pascault, E. Fleurya, E. Drockenmuller, *Chem. Commun.* **2008**, *35*, 4138-4140.
- [136] G. V. S. Reddy, G. V. Rao, R. V. K. Subramanyam, D.S. Iyengar, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2233-2237.
- [137] J. C. Legeay, J. J. V. Eynde, J. P. Bazureau, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12081-12086.
- [138] A. Y. Vul, E. D. Eydelman, L. V. Sharonova, A. E. Aleksenskiy, S. V. Konyakhin, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 279-284.
- [139] T. Meinhardt, D. Lang, H. Dill, A. Krüger, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 494-500.
- [140] C. Yu, B. Liu, L. Hu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 919-924.
- [141] K. Zeitler, I. Mager, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1851-1857.
- [142] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046-3058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988-3000.
- [143] M. Merschky, M. Wyszogrodzka, R. Haag, C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14242-14246.
- [144] K. Kacprzak, *Synlett* **2005**, *6*, 943-946.
- [145] E. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297-368.
- [146] N. Tanaka, T. Tamai, H. Mukaiyama, A. Hirabayashi, H. Muranaka, S. Akahane, H. Miyata, M. Akahane, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 1436-1445.
- [147] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353-1406.

- [148] Y. Liang, M. Ozawa, A. Krüger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288-2296.
- [149] E. Ōsawa, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 2018-2022.
- [150] C. H. Goeting, F. Marken, A. R. Osborn, R. G. Compton, J. S. Foord, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, E29-E31.
- [151] H. McNab, L. C. Monahan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, *3*, 419-424.
- [152] H. Murakami, T. Nomura, N. Nakashima, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 481-485.
- [153] O. Shenderova, S. Hens, G. McGuire, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 260-267.
- [154] N. J. Agard, J. A. Prescher, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15046-15047.
- [155] J. C. Jewetta, C. R. Bertozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1272-1279.
- [156] X. Ning, J. Guo, M. A. Wolfert, G.-J. Boons, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2285-2287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2253-2255.
- [157] J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2212-2214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2182-2184.
- [158] Z. Zhou, C. J. Fahrni, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8862-8863.
- [159] A. Shafiee, S. Toghraie, F. Aria, G. Mortezaei-Zandjani, *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 1305-1308.
- [160] J. Luo, C. Pardin, W. D. Lubell, X. X. Zhu, *Chem. Commun.* **2007**, *21*, 2136-2138.
- [161] basierend auf der in Lit. [136] vorgestellten Methode.
- [162] A. Natarajan, W. Du, C.-Y. Xiong, G. L. DeNardo, S. J. DeNardo, J. Gervay-Hague, *Chem. Commun.* **2007**, *7*, 695-697.
- [163] basierend auf der in Lit. [136] vorgestellten Methode.
- [164] G. M. Bennett, M. M. Hafez, *J. Chem. Soc.* **1941**, 287-288.
- [165] R. H. Wiley, W. A. Trinler, *J. Polym. Sci.* **1960**, *42*, 113-117.
- [166] M. Kizil, E. I. Yilmaz, N. Pirinccioglu, C. Aytekin, *Turk. J. Chem.* **2003**, *27*, 539-544.