Über neue Synthesewege für ultrakleine, fluoreszente "Gold-Nanopartikel" und deren Einbau in Materialien

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Andre Schäfer

aus Duisburg

Düsseldorf, Dezember 2008

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Frank

Koreferent: Prof. Dr. W. Kläui

Tag der mündlichen Prüfung: 19.01.2009

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juni 2006 bis November 2008 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. Frank durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Frank für die interessante Aufgabenstellung und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit.



"Die tiefsten Gründe auf die Berge zu steigen liegen darin, dass ich die stärksten Erfahrungen nur haben kann, wenn ich bis an den Rand der Möglichkeiten gehe." Reinhold Messner

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	4
2 GRUNDLAGEN	5
2.1 Die Historie des kolloidalen Goldes	5
2.1.1 Eigenschaften und Synthese	5
2.1.2 Stabilität kolloidaler Systeme	
2.2 Eigenschaften von Goldnanopartikeln	10
2.2.1 Definition "Nanopartikel"	
2.2.2 Elektronische Eigenschaften und Oberflächeneigenschaften	11
2.3 Optische Eigenschaften von Metallnanopartikeln	
2.3.1 Die Plasmonenresonanz und die Mie-Theorie	14
2.3.1.1 Ursache für die Entstehung der Plasmonenbande	15
2.3.1.2 Abhängigkeit der SPR von Partikelbeschaffenheit, Ligand	len und
Umgebungsmedium	19
2.3.2 Fluoreszente Goldnanopartikel	
2.3.2.1 Die Drude-Theorie	
2.3.2.2 Die Fermi-Energie	
2.3.2.3 Ursache für die Fluoreszenz	
2.3.2.4 Das Jellium-Modell	
2.3.2.5 Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Partikelgröße	
2.4 Mikrowellensynthese	
2.4.1 Einzug der Mikrowelle in den Laboralltag	
2.4.2 Einsatzgebiete für Mikrowellen in Synthesen	
3 PROBLEMSTELLUNG	33
4 ERGEBNISSE	34
4.1 Herstellung der Vorstufe	
4.1.1 Vorstellung der Liganden	

4	.1.2	Funk	tionalisierung von Au-NPs	. 40
4.2	K	Conve	rsion der Gold-Nanopartikel in ultrakleine Spezies und neue,	
alte	ernati	ive Sy	nthesewege	. 42
4	.2.1	Herk	ömmliche Syntheseroute über thermische Zersetzung	. 42
4	.2.2	Konv	version mittels fokussierter Mikrowellensynthese	. 43
4	.2.3	Mikr	owellensynthese mit unterschiedlichen Lösemitteln	. 44
4	.2.4	Mass	senspektrometrie an den fluoreszenten Gold-Spezies	. 46
4.3	E	linbau	ı der ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Spezies in unterschiedliche	
Ma	teria	lien		. 48
4	.3.1	Synt	hesen mit mercaptoundecanolstabilisierten Gold-Nanopartikeln	. 48
	4.3.	1.1	Einbau in Polycaprolacton	. 48
	4.3.	1.2	Diskussion des Fluoreszenzspektrums des mit ultrakleinen Gold-	
	Nan	oparti	keln hergestellten Polycaprolactons	. 52
4	.3.2	Gold	einlagerung in Siliciumdioxid-Matrizen	. 57
4	.3.3	Einb	au mercaptoundecansäurestabilisierter Gold-Spezies in Polyamid 6	. 63
4	.3.4	Einb	au aminohexansäurestabilisierter-Gold-Nanopartikel in Polyamid 6	. 66
4	.3.5	Dotie	erung von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat	. 69
	4.3.	5.1	Kristallstruktur von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-monohydra	at
	Na(HSC ₃	$H_6SO_3) \cdot H_2O$. 69
	4.3.	5.2	Dotierung von Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)·H ₂ O mit fluoreszenten	
	Gol	dnano	partikeln	. 76
4	.3.6	Einb	au weiterer fluoreszenter Au-Spezies in Materialien	. 81
4	.3.7	Verg	leichende Betrachtung der fluoreszenten Materialien	. 83
5	EXI	PERII	MENTELLE METHODEN	85
5.1	V	verwei	ndete Chemikalien	. 85
				06
5.2		nalys	evertanren und Gerate	.80
5	5.2.1	Anal		. 86
	5.2.	1.1	Kontgen-Spektroskopie	. 86
	5.2.	1.2	UV/VIS-Spektrometrie	. 86
	5.2.	1.3	Elementaranalyse	. 87
	5.2.	1.4	Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie	. 87

	5.2.1	1.5	Infrarot-Spektroskopie	87
	5.2.1	1.6	Raman-Spektroskopie	88
	5.2.1	1.7	Röntgenstrukturanalyse	88
	5.2.1	1.8	Pulverdiffraktometrie	88
	5.2.1	1.9	Fluoreszenz-Spektrofluorometrie	88
5	.2.2	Eing	gesetzte Geräte	89
5.3	S	ynth	esen der Edukte	90
5.4	S	ynth	esen der Produkte	91
5	.4.1	Her	stellung der Vorstufe mit ca. 1,2 - 6 nm großen Goldkolloiden	91
5	.4.2	Her	stellung der fluoreszenten Partikel/Cracken als zweite Stufe	
5	.4.3	Ein	oaureaktionen der ultrakleinen Gold-Nanopartikel	94
	5.4.3	3.1	Einbau der fluoreszenten Spezies in Polycaprolacton durch	
	enzy	/mka	talysierte, ringöffnende Polymerisation	94
	5.4.3	3.2	Einbau in eine SiO ₂ -Matrix	94
	5.4.3	3.3	Einbau der Au-NPs in Polycaprolactam	95
	5.4.3	3.4	Einbau der fluoreszenten Spezies in Polyamid 6	96
	5.4.3	3.5	Teilweise Einlagerung der Au-Spezies in das Natriumsalz von	
	Mer	capto	ppropansulfonsäure	96
5	.4.4	Syn	these von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-monohydrat	
N	Va(HS	C ₃ H	$_{6}$ SO ₃)·H ₂ O	97
6	ZUS	SAM	MENFASSUNG UND AUSBLICK	99
7	SUN	MMA	\RY	101
8	LITI	ERA	TURVERZEICHNIS	103
9	ABE	BILC	UNGS- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	111
10	Α	NHA	ANG	114

1 Einleitung

Die Chemie des Goldes ist schon lange ein sehr beliebtes Forschungsfeld der Wissenschaft im Allgemeinen und der Chemie im Speziellen. Waren es früher insbesondere Alchemisten wie Johann Friedrich Böttger,^[1] die auf der Suche nach dem Stein der Weisen am Gold interessiert waren, erlebt die Chemie des Goldes in der heutigen Zeit eine regelrechte Renaissance, wie sich anhand stetig steigender Zahlen wissenschaftlicher Publikationen in diesem Sektor belegen lässt.

Dafür sind vorwiegend das Aufkommen der Nanowissenschaften und die damit zusammenhängenden neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse verantwortlich. Unter Nanowissenschaften bzw. Nanotechnik sind sämtliche wissenschaftlichen Forschungsgebiete zu verstehen, in denen Teilchen von der Größe eines einzelnen Atoms bis hin zu 100 nm untersucht werden. Die Nanoforschung (altgriech. Nanos = der Zwerg) bedient mit ihren innovativen Produktentwicklungen nahezu alle relevanten Wirtschaftsbranchen, wie zum Beispiel die Automobilindustrie, Chemie, Pharma, Medizintechnik, Informations- und Kommunikationstechnologien oder die Optik, aber auch konventionelle Industriezweige wie Maschinenbau, Textil oder Bauwesen. Das ständig wachsende Interesse der Wirtschaft an Nanoprodukten lässt sich mit den zahlreichen Eigenschaften begründen, die Nanoteilchen aufgrund ihrer speziellen Größe in die Wertschöpfungskette von Produkten einfließen lassen. Zu diesen Eigenschaften zählen unter anderem Oberflächeneigenschaften, die gut für katalytische Zwecke einsetzbar sind oder aber auch bestimmte optische und magnetische Eigenschaften von Nanopartikeln.

Das Element Gold spielt im Bereich der chemischen Nanopartikelforschung eine zentrale Rolle, da Gold-Nanopartikel zu den stabilsten Metallnanopartikeln überhaupt zählen. Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese bestimmter ultrakleiner Goldnanopartikel und deren Einbau in verschiedenste makromolekulare Netzwerke. Zur Eingrenzung der in dieser Arbeit synthetisierten Goldnanopartikel und den angewandten Synthesemöglichkeiten sollen im Vorfeld kurz die Historie der Goldnanopartikel, die Eigenschaften der Partikel und der Einfluss der Teilchengröße auf die Eigenschaften der Partikel diskutiert werden. Dabei wird insbesondere Wert auf die optischen Eigenschaften der Nanopartikel gelegt, da diese für die im Anschluss folgende Ergebnisdiskussion die größte Relevanz haben.

2 Grundlagen

2.1 Die Historie des kolloidalen Goldes

2.1.1 Eigenschaften und Synthese

Der Terminus Kolloid (griech. *Kolla* = Leim) wird bereits im Jahre 1861 von Thomas Graham¹ geprägt, der bei einer Reihe leimartiger Substanzen ähnliche Eigenschaften feststellt. Die für Graham erstaunlichste Eigenschaft dieser kolloidalen Systeme ist die Tatsache, dass die verteilten Substanzen kleinere Diffusionsgeschwindigkeiten aufweisen als anorganische Salze, aber im Gegensatz zu makroskopischen Dispersionen die Fähigkeit besitzen, durch Filterpapier laufen zu können.^[2] Auch der deutschbaltische Chemiker Wilhelm Ostwald² beschäftigt sich mit kolloidalen (goldhaltigen) Lösungen, die nach seinen Erkenntnissen eine Mischform zwischen echten Lösungen und Suspensionen darstellen.^[3]

Kolloidale Lösungen zeigen keine kolligativen Eigenschaften wie osmotischen Druck, Siedepunkterhöhung oder Gefrierpunkterniedrigung. Sie werden oft auch als kolloiddisperse Systeme oder Sole bezeichnet. Unter einem dispersen System versteht man im Allgemeinen ein aus zwei Phasen bestehendes System, bei dem die sogenannte disperse Phase fein in der anderen Phase - dem Dispersionsmittel - verteilt ist.^[4]

Systemeigenschaft	Teilchendurchmesser der dispersen Phase
Molekulardispers	< 10 Å
Kolloiddispers	100 – 1.000 Å
Grobdispers	> 10.000 Å

	••		
Tabelle 1:	Ubersicht	disperser	Systeme

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht verschiedener disperser Systeme, die nach dem Dispersitätsgrad der dispersen Phase unterschieden werden. Teilchengrößen zwischen 10 Å und 100 Å sowie zwischen 1.000 Å und 10.000 Å stellen nicht genau abgegrenzte Übergangsphasen zwischen molekular- und kolloiddispersen bzw. kolloid- und

¹ Thomas Graham, geboren am 21.12.1805 in Glasgow und verstorben am 11.08.1868 in London, veröffentlicht 1833 das nach ihm benannte Grahamsche Gesetz, das die Wechselwirkung bei der Diffusion von Gasen behandelt. 1862 erhält er die Copley Medal, die dem heutigen Nobelpreis entspricht.
² Wilhelm Ostwald, geboren am 02.09.1853 in Riga und verstorben am 04.04.1932 in Leipzig, erhält 1909 den Nobelpreis für Chemie "als Anerkennung für seine Arbeiten über die Katalyse sowie für seine grundlegenden Untersuchungen über chemische Gleichgewichtsverhältnisse und Reaktionsgeschwindigkeiten".

grobdispersen Phasen dar. Die Unterscheidung solcher disperser Systeme gelingt in der Regel schon mit dem bloßen Auge:

Die Teilchen molekulardisperser Systeme sind so klein, dass sie weder mit dem Auge noch mit dem Mikroskop erkennbar sind und augenscheinlich eine vollkommen klare Flüssigkeit vorliegt. Im Gegensatz dazu erscheinen kolloiddisperse Systeme zwar auch als homogene Lösung, wegen ihrer Teilchengröße in der dispersen Phase können sie allerdings mit einfachen Methoden, z. B. dem Tyndall-Effekt³ nachgewiesen werden. Grobdisperse Lösungen erscheinen dem Auge nicht mehr als klare, sondern eher als trübe Lösungen und werden auch als Suspensionen bezeichnet.

Goldsole sind in der chemischen Forschung schon lange bekannt und werden bereits von den Alchemisten des ausgehenden Mittelalters hergestellt, also in einer Zeit, bevor die Kolloidchemie, die erst im Zuge der Entdeckung der ersten Goldsole entsteht, überhaupt existiert.^[5] In dieser Zeit wird den Goldsolen eine heilende Wirkung für verschiedene Krankheiten (z. B. Geschlechtskrankheiten, Epilepsie oder auch Herzproblemen) nachgesagt. Eine erste Zusammenfassung über die heilende Wirkung von Goldsolen geht auf den Philosophen Francisci Antonii im Jahr 1618 zurück,^[6] dem in den folgenden 200 Jahren weitere Werke anderer Autoren über "trinkbares Gold mit exzellenten Heilkräften" folgen.^[7-9] Neben der Heilwirkung werden kolloidale Goldlösungen zu jener Zeit auch zur Rotfärbung von Gläsern, dem sogenannten Goldrubinglas ("Ruby Glass"), verwendet. Das vermutlich berühmteste Beispiel dafür ist der in Abbildung 1 dargestellte lykurgische Pokal aus dem Jahre 400. Auf der Abbildung ist er links im reflektierten Licht und rechts im durchstrahlenden Licht aufgenommen.



Abbildung 1:Der lykurgische Pokal

³ John Tyndall, geboren am 02.08.1820 in Leighlin Bridge (Irland) und verstorben am 04.12.1893 in Hindhead, erhält 1853 die Royal Medal verliehen von der Royal Society.

Die erste wissenschaftliche Abhandlung über kolloidale Goldlösungen geht auf Michael Faraday⁴ zurück, der 1857 von der Bildung tiefroter Goldsole und deren Farbänderungen berichtet, die er über die Reduktion von AuCl₄⁻ mit Phosphor in CS₂ erhält.^[10] Eine weitere bekannte Reduktion von Goldsalzen führt Andreas Cassius bereits 1685 zu dem Farbpigment des "Cassiusschen Goldpurpurs", das er durch die Reaktion einer Gold(III)-chlorid-Lösung mit Zinn(II)-chlorid herstellt:

$$2 \operatorname{AuCl}_3 + 3 \operatorname{SnCl}_2 + 6 \operatorname{H}_2 O \rightarrow 2 \operatorname{Au} + 3 \operatorname{SnO}_2 + 12 \operatorname{HClO}$$

Diese beiden Synthesevarianten zur Herstellung von Goldsolen über die Reduktion von Goldchlorid oder Tetrachlorogoldsäure werden auch heute noch verwendet, allerdings variieren sie im Vergleich zu damals in der Wahl der Reduktionsmittel. Geeignete Reduktionsmittel wären zum Beispiel Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Phosphor, Schwefelwasserstoff, Acetylen, Formaldehyd, Wasserstoffperoxid oder auch Hydrazin. Die jedoch am häufigsten verwendeten Reduktionsmittel bzw. –methoden sind zum Einen das Verfahren nach Turkevich (Reduktion von HAuCl₄·x H₂O mit Citronensäure^[11], dargestellt in Abbildung 2) und zum Anderen die Reduktion von HAuCl₄·x H₂O oder AuCl₃ mit Natriumborhydrid, das noch stärker reduzierend wirkt als die Citronensäure.^[12]



Abbildung 2: Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Citronensäure nach Turkevich

Die entstehenden Goldsole haben in der Regel charakteristische Farben und zeigen ein Farbspektrum von gelb über ockerbraun bis hin zu einem tiefen rubinrot oder rotviolett. Das Zustandekommen dieser charakteristischen, optischen Eigenschaften soll im weiteren Verlauf näher erläutert werden, da diese Eigenschaften einen wesentlichen Aspekt der vorliegenden Arbeit ausmachen werden.

⁴ Michael Faraday, geboren am 22.09.1791 in London und verstorben am 25.08.1967 ebenfalls in London, erhält 1832 die Copley Medal. Nach ihm wird die SI-Einheit Farad als Kapazität eines Kondensators benannt.

2.1.2 Stabilität kolloidaler Systeme



Abbildung 3: Bildung und Zerstörung von kolloiden Systemen

Kolloidale Lösungen im Allgemeinen und Goldsole im Speziellen sind sehr instabil und zeigen eine starke Tendenz zur Koagulation. Abbildung 3 stellt schematisch die Bildung und Zerstörung von kolloidalen Systemen dar.^[13] Die Ausflockung wird dadurch begünstigt, dass kolloide Materie mit typischerweise großer Oberfläche aufgrund ihrer vielen freien Oberflächenvalenzen dazu neigt, an sich selbst zu adsorbieren, um unter Energieabgabe in einen oberflächenärmeren Zustand zu gelangen. Für den speziellen Fall eines Goldsols lässt sich die Koagulation mit dem bloßen Auge verfolgen und wird zuerst von dem österreichischen Chemiker Richard Zsigmondy⁵ beschrieben. Die zunächst roten Goldsole erfahren einen charakteristischen Farbumschlag über Violett nach Blau, der von einer zunehmenden Trübung begleitet wird. Lässt man die Sole einige Zeit stehen, setzt sich das Gold meist als mehr oder weniger feiner, schwarzblauer Niederschlag ab.^[14, 15]

Die Koagulation wird von verschiedenen Stabilitätsfaktoren beeinflusst. Zum Einen sei an dieser Stelle das Lösemittel genannt: So ist es beispielsweise möglich, dass wässrige Au-Kolloide in organischen Systemen in einer 200-300fach höherer Konzentration stabil bleiben, ohne dass es zu einer Koagulation kommt.^[16] Des Weiteren wird die Koagulation durch das Beifügen von Metallen begünstigt (zum Beispiel verfärbt sich ein stabiles, rotes Goldsol in Anwesenheit von Goldfolie bläulich). Außerdem sind kolloidale Lösungen temperaturempfindlich: Ein rubinrotes Goldsol verfärbt sich beim

⁵ Richard Zsigmondy, geboren am 01.04.1865 in Wien und verstorben am 24.09.1929 in Göttingen, erhält 1925 den Nobelpreis für seine wissenschaftlichen Erkenntnisse, die grundlegend für die moderne Kolloidchemie sind.

Erhitzen bläulich und wenn es zu einer weiteren Einengung durch Verdampfen des Dispersionsmittels kommt, scheidet sich elementares Gold als schwarzes Pulver am Boden ab.

Eingangs dieser Arbeit wird erwähnt, dass Goldnanopartikel zu den stabilsten Metallnanopartikeln überhaupt zählen, dies würde allerdings in einem direkten Widerspruch zu den hier beschriebenen instabilen Goldsolen stehen. Die Koagulation von Kolloiden lässt sich jedoch durch den Einsatz von Stabilisatoren vermeiden bzw. stark eingrenzen. Wegen ihrer hohen Affinität zu einer Vielzahl geeigneter Stabilisatoren und ihrer daraus resultierenden leichteren Handhabbarkeit gelten Auhaltige Sole deshalb gemeinhin als sehr stabil. Mögliche Stabilisatoren zur



Verhinderung der Ausflockung von Goldsolen sind Citrate. Tenside, 18] Mikroemulsionen^{[17,} Carboxylate^[19], Aceton^[20], Polymere, Phosphane^[21-23], Amine^[24-27]. Xanthate^[28], Thioether^[29] oder Thiole.^{[30-} ^{35]} Die Stabilisatoren wirken als "Schutzhüllenmoleküle", die den Kontakt der Kolloide untereinander verhindern. Abbildung 4 zeigt schematisch zwei wesentliche Methoden zur Stabilisierung von

Kolloiden. Bei der sterischen

Abbildung 4: Sterische und elektrostatische Stabilisierung von Kolloiden

Stabilisierung wird die Annäherung durch zwei thermodynamische Effekte verhindert: Eine Durchdringung der Schutzhülle würde mit einer Einschränkung der Beweglichkeit des adsorbierten Schutzhüllenmoleküls einhergehen und somit zu einem Entropieverlust führen, der nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verboten ist. Außerdem bewirkt ein Durchdringen der Schutzhülle einen lokalen Konzentrationsanstieg des Moleküls, dem allerdings die osmotische Kraft des Lösemittels entgegenwirkt, indem die Lösemittelmoleküle versuchen sich zwischen die Ketten zu schieben und somit ebenfalls dazu beitragen, dass eine Annäherung verhindert wird. Neben der sterischen Stabilisierung besteht noch die Möglichkeit Kolloide elektrostatisch zu stabilisieren. Hier werden Ionen auf der Kolloidoberfläche adsorbiert, die daraufhin elektrische Doppelschichten ausbilden. Die aus den Doppelschichten resultierende Coulomb-Abstoßung verhindert ein Annähern der dispersen Partikel. Elektrostatisch stabilisierte Sole reagieren sehr empfindlich auf Elektrolytzusatz, da beispielsweise der Zusatz besonders gut adsorbierbarer und entgegengesetzt geladener Ionen zu einer sofortigen Ausflockung führt.

2.2 Eigenschaften von Goldnanopartikeln

2.2.1 Definition "Nanopartikel"

In der Literatur werden die Begriffe "Nanopartikel" und "Cluster" häufig synonym zueinander verwendet. Eine erste Definition für Metallcluster gibt F. A. Cotton im Jahr 1961: Ein Cluster besteht aus drei oder mehr Metallatomen, wobei mindestens zwei untereinander verknüpft sind.^[36] Häufig sind aber bei der Verwendung des Wortes Cluster nur eben jene Nanopartikel gemeint, die aufgrund ihrer abgeschlossenen Schalenstruktur (Full-Shell-Cluster) eine besonders hohe Stabilität aufweisen. Zu diesen Clustern gehören alle Nanopartikel deren Atomzahlen zu den sogenannten *magischen Zahlen* gehören und die sich nach Gleichung (2.1) bestimmen lassen:

$$M = 1 + \sum_{s} \left(10s^2 + 2 \right) \tag{2.1}$$

- M: Atome im Cluster
- s: Anzahl der Schalen

Da größere Cluster von einigen Autoren als Kolloide bezeichnet werden und die Übergänge fließend sind, soll in dieser Arbeit in weiten Teilen nur der Sammelbegriff Nanopartikel verwendet werden (auch wenn stellenweise die Bezeichnung molekulare Spezies sicherlich treffender wäre). Da die meisten durchgeführten Untersuchungen ausschließlich auf die Größeneffekte und nicht auf die Stabilität der untersuchten Nanopartikel abzielen, ist eine genaue Unterscheidung der beiden oft parallel verwendeten Begriffe "Cluster" und "Nanopartikel" häufig nicht notwendig.

2.2.2 Elektronische Eigenschaften und Oberflächeneigenschaften

Der Großteil der chemischen und vor allem der physikalischen Eigenschaften von Metallnanopartikeln wird von den oben genannten Größeneffekten bestimmt. Richard Feynman⁶, der auch als "Gründer der Nanowissenschaften" bezeichnet wird, erwähnt bereits 1959 in seiner Rede "There's plenty of room at the bottom", dass sich Metallnanopartikel vollkommen anders verhalten als man es von ihren Metallverbünden erwarten würde.^[37] Abbildung 5 zeigt schematisch die Änderung der Valenz- und Leitungsbänder vom *bulk*-Material über Kolloide und Cluster bis hin zum Metallatom.



Abbildung 5: Änderung von Valenz- und Leitungsbändern auf dem Weg vom *bulk*-Material zum Metallatom

Es ist zu offensichtlich, dass typische Metalleigenschaften wie z. B. elektrische Leitfähigkeit immer weiter verloren gehen, je feindisperser das betrachtete System wird. So sind im Gegensatz zum makroskopischen Goldkristall die elektronischen Effekte bei Goldnanopartikeln quantisiert. Aus diesem Grund entsprechen die physikalischen Eigenschaften von Goldnanopartikeln auch weder denen des makroskopischen Goldmetalls noch denen von molekularen Verbindungen, sondern sie sind stets in einen Grenzbereich zwischen beiden Zuständen einzuordnen (beispielsweise liegt der

⁶ Richard Feynman, geboren am 11.05.1918 und verstorben am 05.02.1988 in Los Angeles, erhält 1965 den Nobelpreis für Physik.

Schmelzpunkt von metallischem Gold bei 1.064 °C, während der Schmelzpunkt von circa 1,5 nm großen Goldnanopartikeln zwischen 500 und 600 °C liegt^[38]). Die physikalischen Eigenschaften sind dabei primär von der Partikelgröße, sekundär aber auch von der Wahl der Ligandenschutzhülle und den damit verbundenen Partikelabständen oder auch von der Form der Nanopartikel abhängig. Der stetige Übergang von einer elektronischen Bandstruktur zu diskreten Energieniveaus im atomaren Bereich wird als SIMIT (Size Induced Metal Insulator Transition) bezeichnet. Schon bei einer Partikelgröße von etwa 20 nm kommt es zu einem Isolator-Metall-Übergang und unterhalb der 20 nm-Grenze bilden die Elektronen stehende Elektronenwellen diskreter Energieniveaus aus.^[39] Während *bulk*-Gold ein kapazitives Ladeverhalten besitzt, verhalten sich Goldnanopartikel eher wie delokalisierte Redoxsysteme. Diese Eigenschaft macht man sich heutzutage z. B. in der molekularen Elektronik bei der Entwicklung von Sensoren, Transistoren und Schaltern oder sogenannten QCAs (Quantum Cell Automata) zu Nutze.^[40-43]

Die besondere "Kleinheit" der Nanopartikel eröffnet viele Möglichkeiten für andere Bereiche der Chemie. So lassen sich Nanopartikel z. B. in vielen Bereichen der einsetzen^[44-46]. Katalyse da sie - je kleiner sie sind sehr gute Oberflächeneigenschaften besitzen: mit sinkender Partikelgröße vergrößert sich die Oberfläche und es steigt sowohl die Oberflächenenergie als auch die Anzahl der Oberflächenatome, jedoch nimmt die Tendenz zur Agglomeration zu. Tabelle 2 zeigt exemplarisch den Anstieg des Anteils der Oberflächenatome für die ersten fünf magischen Full-Shell-Cluster:^[47]

Anzahl der Schalen	1	2	3	4	5
Anzahl Atome im Cluster	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Prozentualer Anteil Oberflächenatome	92 %	76 %	63 %	52 %	45 %

Tabelle 2:	Oberflächenatome bei Full-Shell-Clustern
------------	--

Neben der großen Oberfläche und den beschriebenen elektronischen Eigenschaften gehören die besonderen optischen Eigenschaften wohl zu den bekanntesten Eigenschaften von Goldnanopartikeln. Hier sei allen voran die Plasmonenresonanz genannt. Allerdings existieren auch einige andere elektronische Effekte, die bestimmte optische Fluoreszenzeigenschaften verursachen und in der Literatur bisher wesentlich seltener diskutiert werden als die Plasmoneneffekte. Da die optischen Eigenschaften einen zentralen Teil dieser Arbeit ausmachen, sollen ihre Herkunft und ihre Ursachen an dieser Stelle eingehender erläutert werden.

2.3 Optische Eigenschaften von Metallnanopartikeln

Wie im vorhergehenden Kapitel 2.2 schon erwähnt, bewegen sich die physikalischen Eigenschaften von Nanopartikeln zwischen molekularen Eigenschaften und denen des *bulk*-Materials. Dabei sind sie stark von der Größe der Nanopartikel abhängig. Um die optischen Eigenschaften verstehen zu können, teilt man die Nanopartikel zunächst unterstützend in unterschiedliche Größenkategorien ein (siehe Tabelle 3):^[48, 49]

Klassifizierung	Anzahl Atome	Durchmesser	Verhältnis N _S /N _v
Große	$500 \le N \le 10^7$	$3,3 \text{ nm} \le 2R_{\text{Atom}} \le 100 \text{ nm}$	$0,5 \ge N_{\rm S}/N_{\rm V}$
Metallnanopartikel			
Kleine	$20 \le N \le 500$	$1,1 \text{ nm} \le 2R_{\text{Atom}} \le 3,3 \text{ nm}$	$0.9 \ge N_{\rm S}/N_{\rm V} \ge 0.5$
Metallnanopartikel			
Sehr kleine	$2 < N \le 20$	$2R_{\text{Atom}} \le 1,1 \text{ nm}$	nicht
Metallnanopartikel			differenzierbar

 Tabelle 3: Klassifizierung von Nanopartikelgrößen

Legende 1: N = Anzahl Atome; N_S = Anzahl Oberflächenatome; N_V = Anzahl Nichtoberflächenatome; R_{Atom} = Atomradius des jeweiligen Elements, aus dem der NP besteht

Zur Erläuterung der optischen Eigenschaften helfen an dieser Stelle folgende Theorien und Denkweisen weiter:

- Für große und kleine Metallnanopartikel liefert die "Mie-Theorie" eine detaillierte Beschreibung der beobachtbaren optischen Eigenschaften, insbesondere für die charakteristische Farbe diverser kolloidaler Lösungen.
- Im Falle sehr kleiner Metallnanopartikel ändern sich die optischen Eigenschaften der NP im Vergleich zu den größeren Nanopartikeln völlig und es sind diskrete Zustände mit besonders starker Fluoreszenz zu beobachten.^[50-54]

Die Effekte, die auf der einen Seite zur Ausbildung von sogenannten Plasmonenresonanzen und zu den daraus resultierenden Beobachtungen von Mie führen und auf der anderen Seite die elektronischen Änderungen, die in sehr kleinen Metallnanopartikeln zu ausgeprägten Fluoreszenzerscheinungen führen, sollen im Folgenden diskutiert werden.

2.3.1 Die Plasmonenresonanz und die Mie-Theorie

Eine grundlegende Beschreibung des Phänomens der Plasmonenresonanz geht auf die Pionierarbeit von Gustav Mie zurück, der 1908 ein bedeutendes Werk zur Lichtstreuung auf Basis der klassischen Maxwell'schen Elektrodynamik veröffentlicht und darin auch eine erste Beschreibung der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (Surface Plasmon



Abbildung 6: Lage der Plasmonenbande in Abhängigkeit von der Partikelgröße für

citratstabilisierte Au-NPs

Resonance SPR) für sphärische Partikel liefert.^[55] Mie legt sein Hauptaugenmerk auf die Parameter Partikelgröße und die dielektrischen Funktionen des Partikelmaterials und des Umgebungsmediums. Auf Grundlage seiner Berechnungen gelingt es Mie die Lage der Plasmonenbande bei kolloidalen Goldlösungen zu bestimmen. Das Absorptionsmaximum liegt bei ca. 525 nm (Partikelgröße von 20 nm). Für größere Partikel (ca. 100 nm) berechnet Mie eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen, woraus bei entsprechender Agglomeration eine Verfärbung der rubinroten Goldlösungen ins Bläuliche resultiert. Abbildung 6 zeigt zum Vergleich experimentell ermittelte Absorptionsspektren verschieden großer Goldnanopartikel, die nach der Turkevich synthetisiert und dementsprechend über Citratliganden stabilisiert sind.^[56] Das Spektrum belegt eindeutig die Befunde von Mie, da mit steigender Nanopartikelgröße eine Verschiebung der Plasmonenbande zu höheren Wellenlängen erkennbar ist.

Mit Hilfe der Mie-Theorie lassen sich sowohl die Bandenlagen von kleinen als auch von großen Metallnanopartikeln berechnen. Mie stellt in seinen Berechnungen einen direkten Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Wellenlänge in dem von ihm

betrachteten Spektralbereich her. Aus diesem Grund kann die Größenklassifizierung aus Tabelle 3 in der Mie-Theorie auch nicht angewendet werden, denn Mie unterscheidet nur zwischen extrinsischen und intrinsischen Eigenschaften der Metallnanopartikel. Die folgende Betrachtung bezieht sich trotzdem fast ausschließlich auf kleine Metallpartikel, deren Durchmesser wesentlich kleiner ist als die Wellenlänge des einstrahlenden Lichts $(2 R \ll \lambda)$.^[57] Eine der Wellenlänge vergleichbare Partikelgröße würde zu Phasenverschiebungen innerhalb des partikelinternen, elektronischen Feldes Anregung von höheren Multipolschwingungen und somit zur und zu Lichtstreuungseffekten führen.^[58] In diesem Fall spricht man von extrinsischen optischen Eigenschaften sphärischer Partikel. Die entstehende Plasmonenbande im Absorptionsspektrum ist bei größeren Partikeln - als direkte Ursache von Retadierungseffekten - aufgeweitet und zu höheren Wellenlängen verschoben. Die Bandenlage lässt sich zwar mit Hilfe der Mie-Theorie bestimmen, allerdings spielen die erwähnten Multipolschwingungen hier eine übergeordnete Rolle. Da extrinsische Eigenschaften für die in dieser Arbeit untersuchten Goldpartikel nicht relevant sind, sei auf ihre Existenz an dieser Stelle nur kurz hingewiesen.

Bei kleinen Metallnanopartikeln überwiegen die *intrinsischen* Eigenschaften und es kann von einem sogenannten "quasi-statischen" Zustand ausgegangen werden, in welchem die Metallteilchen mit dem elektromagnetischen Feld wechselwirken. Experimente zu *intrinsischen* Effekten von Partikeln befassen sich hauptsächlich mit elektronischen und strukturellen Clustereigenschaften wie Ionisierungspotentialen, Bindungsenergien, chemischer Reaktivität oder den optischen Eigenschaften. Werden diese im Zusammenhang mit den Energiezuständen der Elektronen diskutiert, wird auch von dem sogenannten "Quantum-Size Effect" gesprochen.^[59, 60] Die "maximale" Partikelgröße, für die die Bedingung 2 $R \ll \lambda$ noch erfüllt ist, schwankt in der Literatur zwischen 10 nm und 20 nm^[49, 61] bzw. lässt sich näherungsweise als $R / \lambda \le 0,01$ ausdrücken.

2.3.1.1 Ursache für die Entstehung der Plasmonenbande

Was ist nun die Ursache für die Plasmonenbande? Bestrahlt man Metallpartikel geeigneter Größe mit sichtbarem Licht, so wird das Elektronengas (siehe Kapitel 2.3.2.1) zu einer Schwingung relativ zum Kristallgitter angeregt. Dabei wird das Elektronengas - im Fall von Goldnanopartikeln die 6s-Elektronen im Leitungsband - als

Gesamtheit um eine bestimmte Strecke d gegenüber den fixen, positiv geladenen Atomrümpfen verschoben (siehe Abbildung 7).^[62]



Abbildung 7: Anregung des Elektronengases von Metallpartikeln

Die hier vorliegende Schwingung des Elektronengases wird auch als Plasmonen-Resonanz oder Plasmonenschwingung bezeichnet. Als Plasma werden ganz allgemein solche Materialien bezeichnet, die getrennte, elektrische Ladungsträger enthalten. In dem hier beschriebenen Fall sind das also "freie", negativ geladene Elektronen, die von den positiv geladenen Atomrümpfen getrennt sind. Es sind jedoch auch Plasmen bekannt, die aus voneinander getrennten Kationen und Anionen bestehen.^[63] An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Einführung des Begriffs Plasmon zur Beschreibung von oszillierendem Elektronengas auf den Physiker Lewi Tonks zurückgeht und nicht auf Gustav Mie, der sich in seinen Berechnungen primär mit den Materialeigenschaften auseinandersetzt und weniger mit den physikalischen Ursachen.^[64]

Die in Abbildung 7 beschriebene Anregung bewirkt eine Ladungstrennung zwischen der positiven und negativen Ladung und als direkte Folge der Ladungstrennung eine Polarisierung der Partikel (siehe Abbildung 8).



Abbildung 8: Polarisierung eines Metallpartikels

Für die Energie eines partikelinternen Feldes gilt:

$$E_i = E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \tag{2.2}$$

 E_i : Internes Feld

 E_0 : Externes Feld

 ε_m : dielektrische Konstante des umgebenden Mediums

 ε : siehe Gleichung (2.6)

Die statische Polarisierbarkeit einer Sphäre, die als $p = \varepsilon_m \alpha E_0$ definiert ist, lässt sich nach folgender Gleichung beschreiben:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$
(2.3)

 α : Polarisierbarkeit *R*: Partikelradius

Für Metalle entspricht der Wert $\varepsilon(0) = -\infty$, so dass sich die Polarisierbarkeit α aus Gleichung (2.3) zu folgender Beziehung reduzieren lässt:

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \tag{2.4}$$

Diese für die Elektrostatik gültigen Lösungen gelten ebenfalls für Nanopartikel in oszillierenden, elektromagnetischen Feldern im quasi-statischen Regime. Dabei trifft man die Annahme, dass die Partikel mit einem in der räumlichen Ausdehnung konstanten und in der Zeit veränderlichen elektrostatischen Feld wechselwirken. Aufgrund dieser Näherung erfolgen keine Anregungen durch das magnetische Feld und die Werte ε und ε_m können durch ihre frequenzabhängigen Werte $\varepsilon(\omega)$ und $\varepsilon_m(\omega)$ ersetzt werden. Zur Vereinfachung ist in der Regel davon auszugehen, dass die dielektrische Funktion des umgebenden Mediums ε_m einen reellen und konstanten Wert hat. Es wird also angenommen, dass sich das Teilchen in einem nicht absorbierenden Medium befindet. Sowohl für das partikelinterne Feld (2.2) als auch für die Polarisierbarkeit (2.3) gilt: Die Gleichung wird genau dann maximal, wenn der Ausdruck $\varepsilon + 2\varepsilon_m$ minimal ist. Eine Resonanz ist zu erhalten, wenn:

$$\left| \mathcal{E} + 2\mathcal{E}_m \right| = \min., \tag{2.5}$$

bzw.
$$[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2 = \text{min. mit } \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$
 (2.6)

Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ setzt sich aus einem Realteil $\varepsilon_1(\omega)$ und einem Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$ zusammen. Dementsprechend kann die Resonanz-Frequenz für ein System mit einem kleinen Imaginärteil ($\varepsilon_2(\omega)$ «1) oder mit einer sehr geringen Frequenzabhängigkeit $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \varepsilon}$ bestimmt werden durch die Beziehung:

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m \tag{2.7}$$

Im quasi-statischen Zustand, in dem sämtliche Retadierungseffekte vernachlässigt werden und nur die Dipolabsorption für die Extinktion verantwortlich ist, lässt sich die Mie-Theorie für sphärische Nanopartikel wie folgt zusammenfassen und vereinfachen:^[65]

$$\sigma_{abs}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\left[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m\right]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$
(2.8)

dielektrischen Funktion des Partikelmaterials nach $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$

Der Ausdruck V_0 steht für das sphärische Partikelvolumen $(\frac{4}{3}\pi R^3)$ und legt die Vermutung nahe, dass der Partikelradius einen direkten Einfluss auf die Absorption hat. Diese Absorption wird aber - wie in den vorangehenden Gleichungen gezeigt vorrangig von der dielektrischen Funktion über den Ausdruck $\left[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m\right]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2$ bestimmt. Trotzdem spielt der Partikelradius eine indirekte Rolle, da die dielektrischen Funktionen $\varepsilon_{1,2}(\omega)$ größenabhängig sind. So ändert sich beispielsweise der Atomabstand von 0,253 nm in Au₂ im Vergleich zu 0,325 nm beim *bulk*-Gold um ca. 30 % und die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega, R)$ nähert sich mit steigendem Radius der Funktion des *bulk* $\varepsilon(\omega, \infty)$ an.^[66, 67]

Bei bekannten dielektrischen Funktionen und bekannter Partikelgröße lassen sich nun anhand von Gleichung (2.8) die Spektren verschiedener Metallnanopartikel berechnen. Die Funktionsverläufe weisen je nach Material für alle Metallpartikel große Unterschiede auf, so dass es nicht möglich ist ein exemplarisches, allgemeingültiges Absorptionsspektrum zu bestimmen. Chrom und Indium zeigen beispielweise sehr

 V_0 : sphärisches Partikelvolumen

c: Lichtgeschwindigkeit

 $[\]boldsymbol{\mathcal{E}}_{m}$: dielektrische Konsante des umgebenden Mediums

 $[\]omega$: Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle

 $[\]varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ stehen für den den realen und imaginären Anteil der

flache optische Spektren, wohingegen die Alkalimetalle, Aluminium und Silber ausgeprägte Resonanzen zeigen. Bei kolloidalen Goldlösungen wird durch die Energie der Gelb- und Grünanteile des weißen Lichts eine starke Resonanz erzeugt, die eine tiefe Rot- bis Rotviolettfärbung der Goldsole zur Folge hat. Die sehr ausgeprägten Resonanzen insbesondere bei Edelmetallen kommen unter anderem auch dadurch zustande, dass bei Edelmetallen neben der Anregung der Valenzelektronen auch Interbandübergänge aus niederenergetischen Zuständen in das Valenzband erfolgen können, die zur Suszeptibilität und damit zur dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ beitragen.^[49] Aus diesem Grund ist die Resonanz der Plasmonenbande auch in einem geringen Maß temperaturabhängig, da es bei erhöhter Temperatur vermehrt zu Interband-Übergängen kommt.^[56] Solche Interband-Übergänge sind auch der Grund für die gelbliche Farbe des Goldes im *bulk*-Material.^[68]

2.3.1.2 Abhängigkeit der SPR von Partikelbeschaffenheit, Liganden und Umgebungsmedium

Aufgrund der Elektronengastheorie lässt sich die Energie eines Plasmaschwingungsquants (Plasmons) wie folgt beschreiben:^[69]

$$E_{p} \approx \hbar \sqrt{\frac{ne^{2}}{m\varepsilon_{0}}} = \hbar \cdot \omega_{p} = \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot \omega_{p}$$
(2.9)

Die Energie kann in Form von Interband- und Intraband-Anregungen gedämpft oder in Form von Photonen freigesetzt werden.^[70]

Die vorangehende theoretische Diskussion zur Entstehung der SPR lässt einige Rückschlüsse auf Zusammenhänge und Abhängigkeiten zwischen Plasmonenresonanz, Partikelbeschaffenheit und Umgebungsmedium zu: Laut Gleichung (2.8) ist die spektrale Lage der Absorption direkt von der Partikelstruktur, dem Partikelmaterial und den dielektrischen Funktionen des Partikels und des Umgebungsmediums abhängig. Geht man zunächst davon aus, dass sich das Umgebungsmedium nicht verändert (ε_m = konstant), so besteht im Wesentlichen eine direkte Abhängigkeit der Resonanz

n = Valenzelektronendichte

e = Elementarladung

m = Elektronenmasse

 $[\]mathcal{E}_0$ = absolute Dielektrizitätskonstante des Vakuums

 $[\]omega_{\rm p} = {\rm Plasmafrequenz}$

von der dielektrischen Funktion des Partikelmaterials $\varepsilon(\omega)$. Es bestehen folgende Zusammenhänge zwischen dielektrischer Funktion und der Lage der Absorptionsbande:

- Im Elektronengas nach Drude (siehe Kapitel 2.3.2.1) sind die Valenzelektronen in Metallen frei beweglich und dementsprechend ist $\varepsilon(\omega)$ direkt von den freien Elektronen im Leitungsband abhängig und damit wiederum von der elektronischen Struktur des Partikelmaterials.
- Auch die Form der Nanopartikel kann einen Einfluss auf die spektrale Lage der Resonanz haben. Die bisher getroffenen Annahmen beziehen sich alle auf den Fall eines vollkommen sphärischen Metallpartikels (siehe an dieser Stelle auch noch einmal Abbildung 8: Polarisierung eines Metallpartikels). Sollten die Partikel allerdings keine Kugelform, sondern beispielsweise eine ellipsoide Form mit drei verschiedenen Achsen haben, ändert sich damit auch der Tensor der Polarisierbarkeit und somit die Absorption.^[49, 71]
- Die meisten Metallnanopartikel werden mit Hilfe von Liganden in ihren kolloidalen Lösungen stabilisiert. Die Liganden bewirken allerdings auch eine veränderte Polarisierbarkeit der Partikel und somit eine Verschiebung der Plasmonenresonanz.
- In den bisherigen Annahmen wird davon ausgegangen, dass einzelne Partikel untersucht werden, die jeweils einen großen Abstand zu den sie umgebenden Nachbarpartikeln haben. Bei steigender Konzentration kommt es jedoch zu einer Annäherung der Partikel und daraus resultierend zu einer Kopplung der Dipole. Diese Kopplung bewirkt eine Herabsetzung der Anregungsenergie der Oberflächen-Plasmonenresonanz. Auch die Partikelkonzentration hat somit einen Einfluss auf die Lage der Absorptionsbande.

Neben der elektronischen Struktur, der Form, der Art der Stabilisierung und der Konzentration der Metallpartikel, die alle einen Einfluss auf die dielektrische Funktion des Partikelmaterials haben, ist die dielektrische Funktion des Umgebungsmediums ε_m die zweite entscheidende Einflussgröße für die Lage der SPR. Wenn also von konstant großen und gleich geformten Nanopartikeln ausgegangen wird, ist die spektrale Lage nur noch von der Umgebung abhängig. Handelt es sich bei dem Umgebungsmedium (beispielsweise dem Lösemittel) um ein transparentes Medium, kann die dielektrische Funktion ε_m durch den Brechungsindex des Mediums ersetzt werden:

$$\mathcal{E}_m = n_m^2 \tag{2.10}$$

 $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\boldsymbol{m}}$: dielektrische Konstante des umgebenden Mediums

 $n_{\rm m}$: Brechungsindex des umgebenden Mediums

Ein hoher Brechungsindex bewirkt eine niederenergetische Verschiebung der spektralen Lage und somit eine Verfärbung rötlicher Lösungen ins Bläuliche.^[72-74]

Diese vielen Einflussparameter für die Lage der Absorptionsbande der Metallnanopartikel verdeutlichen, dass es schwierig ist, die Ergebnisse verschiedener Messreihen miteinander zu vergleichen und dementsprechend häufig nur qualitative Aussagen gemacht und Trends bestimmt werden können. Quantitative Aussagen sind begrenzt möglich, diese sollten aber einzelnen Versuchsreihen vorbehalten sein, in denen versucht wird möglichst viele Parameter konstant zu halten.

2.3.2 Fluoreszente Goldnanopartikel

Ist die Mie-Theorie noch sehr gut auf kleine Metallnanopartikel anwendbar, so ändern sich die Zustände in ultrakleinen Metallnanopartikeln dramatisch und es sind völlig andere chemische, elektronische und optische Eigenschaften zu beobachten. Diese Nanopartikel verhalten sich wie molekulare Spezies.^[75, 76] Die kritische Größe, bei der diese extremen Zustandsänderungen eintreten, liegt für Goldnanopartikel etwa bei 0,5 nm. Hier entspricht die Partikelgröße in etwa der de-Broglie-Wellenlänge eines Elektrons an der Fermi-Energie.^[77, 78] Zur Erklärung der starken Fluoreszenz-Eigenschaften ultrakleiner Metallnanopartikel ist es wichtig, die elektronischen Zustände in kleinen und großen NPs zu kennen, um die Änderungen bei ultrakleinen Partikeln deuten zu können. Die Grundlage dazu bilden die Drude-Theorie des Elektronengases und die Theorie zu den Fermizuständen von Metallen, die in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden.

2.3.2.1 Die Drude-Theorie

Die Basis der Drude-Theorie bildet die Entdeckung des Elektrons von J. J. Thomson⁷ im Jahre 1897 und die damit einhergehenden Theorien zum Mechanismus der

⁷ Sir Joseph John Thomson, geboren am 18.12.1856 in Manchester und verstorben am 30.08.1940 in Cambridge, erhielt 1906 den Nobelpreis für Physik "als Anerkennung des großen Verdienstes, den er sich durch seine theoretischen und experimentellen Untersuchungen über den Durchgang der Elektrizität durch Gase erworben hat". Außerdem wurden ihm 1894 die Royal Medal, 1902 die Hughes-Medaille und 1914 die Copley-Medal durch die Royal Society verliehen. Er war der Vater von George Paget Thomson, der 1937 ebenfalls den Nobelpreis der Physik "für die experimentelle Entdeckung der Beugung von Elektronen durch Kristalle" erhält.

elektrischen Leitung in Metallen.^[79] Die von Thomson entwickelten Thesen werden von Drude in den Folgejahren um die im nächsten Absatz besprochene Modellvorstellung erweitert.^[80, 81] Dazu überträgt er die klassische, kinetische Gastheorie auf Metalle und betrachtet die Elektronen im Metall als Elektronengas. Im Gegensatz zur Gastheorie jedoch, in der die Moleküle als eine Teilchensorte angesehen werden, muss im neutralen Metall neben den negativ geladenen Elektronen noch mindestens eine weitere, positiv geladene Teilchensorte berücksichtigt werden:

In seinem Modell geht Drude davon aus, dass die Atome in einem Metall ihre Valenzelektronen abspalten - in der Regel ein bis zwei Elektronen pro Atom - und diese als Elektronengas im Metall frei beweglich sind, während die zweite Teilchensorte aus schweren, unbeweglichen Metallionen in Form von Atomrümpfen inklusive ihrer Rumpfelektronen besteht. Bei Anwendung der kinetischen Gastheorie auf das Elektronengas beachtet er nicht, dass im Vergleich zu normalen Gasen die absolute Teilchendichte in einem Metall etwa tausendmal höher ist. Abbildung 9 zeigt schematisch eine Darstellung des Drude-Modells zum Aufbau eines Metalls mit seinen festen Atomrümpfen (graue Kreise) sowie die Bahn eines Leitungselektrons, das von den Atomrümpfen gestreut wird (Pfeile). Sie soll vornehmlich die Situation fixer und frei beweglicher Teilchen in Metallen verdeutlichen, wobei die dargestellten Stöße der Elektronen mit den Atomrümpfen in Wirklichkeit nicht so gradlinig verlaufen wie es im Schema dargestellt wird. Bei genauer Betrachtung finden gar keine direkten Stöße der Elektronen mit den Atomkernen statt, sondern die Elektronen werden von den Atomrümpfen nur gestreut. Für das modellhafte Verständnis ist Abbildung 9 dennoch ausreichend.



Abbildung 9: Das Drude-Modell

Trotz der stark erhöhten Teilchendichte und den elektromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen untereinander bzw. zwischen den Elektronen und Metallionen berücksichtigt das Drude-Modell nur geringfügige Modifikationen im Vergleich zur kinetischen Gastheorie. Die Grundannahmen sind in den folgenden Punkten zusammengefasst:^[48]

- Abgesehen von Stößen werden Wechselwirkungen der Elektronen mit der Umgebung vernachlässigt. Man spricht an dieser Stelle auch von der Näherung unabhängiger Elektronen (Vernachlässigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung) und der Näherung freier Elektronen (Vernachlässigung der Elektron-Atomrumpf-Wechselwirkung).
- Streueffekte durch Elektron-Elektron-Stöße werden ebenfalls vernachlässigt (nicht jedoch Elektron-Atomrumpf-Stöße).
- Stöße zwischen Elektronen und Atomrümpfen bewirken eine abrupte Geschwindigkeitsänderung. Die Wahrscheinlichkeit mit der ein Elektron pro Zeiteinheit τ an einem solchen Stoß teilnimmt kann als 1/τ angegeben werden. Die Zeit τ zwischen zwei Stößen wird auch als Relaxationszeit oder mittlere freie Zeit bezeichnet.

Dieses klassische Elektronengas-Modell erklärt viele experimentell beobachtete Metalleigenschaften und ist besonders exakt bei Experimenten, die auf die kinetischen Eigenschaften der Leitungselektronen abzielen. Die magnetische Suszeptibilität der Valenzelektronen und auch die Wärmekapazität lassen sich jedoch mit diesem Modell nicht erklären.^[82] Ein Verständnis dieser Annahmen hilft sowohl bei der Erklärung der bisher beschriebenen Plasmonenschwingung in Metallnanopartikeln als auch zur Erklärung der noch zu erläuternden Fluoreszenzeigenschaften.

2.3.2.2 Die Fermi-Energie

Per Definition ist die Fermi-Energie ε_F - benannt nach dem italienischen Kernphysiker Enrico Fermi⁸ - die Energie, die äquivalent zu der Energie des höchst besetzten



Abbildung 10: Der Fermi-Topf

Elektrons in einem Metall am absoluten Nullpunkt der Temperatur ist (siehe Abbildung 10). Dem Drude-Modell entsprechend sind die Valenzelektronen in einem Metall vollkommen delokalisiert, das heißt unter Berücksichtigung der und des Pauli-Prinzips Quantentheorie kann angenommen werden, dass die Elektronen sich im eindimensionalen Fall wie ein Teilchen im Kasten frei bewegen. Dabei ist ein Elektron der Masse m_{a} durch unendlich hohe Potentialschwellen in seiner Bewegung auf eine Strecke der Länge L beschränkt. Das Elektron besitzt eine Wellenfunktion $\Psi_n(x)$, die eine Lösung der Schrödingergleichung Ĥ $\psi = \varepsilon \psi$ ist, wobei \hat{H} bei Vernachlässigung der potentiellen Energie $p^2/2m_{\rm e}$ entspricht. Da in der

Quantentheorie der Impuls p durch $-i\hbar d/dx$ ersetzt werden kann, ergibt sich für die Energie ε_n eines Elektrons im Orbital n:

$$\hat{H}\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \varepsilon_n \psi_n$$
(2.11)

Der Begriff Orbital steht hier für eine Lösung der Wellengleichung in einem System, das nur aus *einem* Elektron besteht. Der Begriff wurde gewählt um den genauen Quantenzustand der Wellengleichung in einem System von N Elektronen so zu definieren, dass die N Elektronen exakt N verschiedenen Orbitalen zugeordnet werden können. Nach einigen mathematischen Umformungen des Hamilton-Operators aus (2.11) ergibt sich für die Energie eines Elektrons n:^[83]

⁸ Enrico Fermi, geboren am 29.09.1901 in Rom und verstorben am 28.11.1954 in Chicago, erhält 1938 den Nobelpreis der Physik "für die Bestimmung von neuen, durch Neutronenbeschuss erzeugten radioaktiven Elementen und die in Verbindung mit diesen Arbeiten durchgeführte Entdeckung der durch langsame Neutronen ausgelösten Kernreaktionen".

$$\varepsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \tag{2.12}$$

Auf Grundlage des Ausschließungsprinzips nach Pauli kann jedes Orbital maximal *ein* Elektron unterschiedlicher Quantenzahl aufnehmen, wobei jedoch mehrere Orbitale entartet sein können. Im eindimensionalen Fall lässt sich so die Fermi-Energie $\varepsilon_{\rm F}$ bestimmen als:^[82]

$$\varepsilon_{\rm F} = \frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}} \left(\frac{n_{\rm F}\pi}{L}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m_{\rm e}} \left(\frac{N\pi}{2L}\right)^2 = \frac{N^2 h^2}{8m_{\rm e} L^2}$$
(2.13)

N: Anzahl Elektronen

h: Planksches Wirkungsquantum

L: Größe des Metalls

 m_{e} : Masse eines Elektrons

 $n_{\rm F}$: höchst besetztes Niveau definiert als $2n_{\rm F} = N$

Die Fermi-Energie ist unabhängig von der Partikelgröße. Anhand von Formel (2.13) ist die Fermi-Energie von Gold wie folgt bestimmbar:

$$\mathcal{E}_{\rm F}({\rm Au}) = \frac{1,05459 \cdot 10^{-34} \cdot 79^2 \cdot \pi^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-28} \cdot 3,25 \cdot 10^{-10}} \cdot \left[\frac{{\rm J}^2 {\rm s}^2}{{\rm kg} \cdot {\rm m}^2}\right]$$

$$\varepsilon_{\rm F}$$
 (Au) = 8,8922 · 10⁻¹⁹ J = 5,55eV

Der Wert von 5,55 eV für die Fermi-Energie von Gold dient als Richtwert in der Ergebnisdiskussion.

2.3.2.3 Ursache für die Fluoreszenz

Was haben das Drude-Modell und die Fermi-Energie mit den Fluoreszenz-Eigenschaften von Goldnanopartikeln zu tun? Das Drude-Modell ist uneingeschränkt für Metalle und Metallnanopartikel aller Größendimensionen gültig. Während bei kleinen und großen Nanopartikeln die Schwingung des Elektronengases zur Ausbildung einer Absorption des Lichtes bei einer bestimmten Wellenlänge führt (abhängig von der Partikelgröße und anderen Faktoren), spielen bei ultrakleinen Nanopartikeln ganz andere Effekte eine Rolle. Sobald die Metallpartikel in etwa die Größe der Fermiwellenlänge erreichen, trennen sich die kontinuierlichen Bandstrukturen und es bilden sich diskrete Energieniveaus der Elektronen aus. Der Energieunterschied zwischen zwei aneinander grenzenden Energieniveaus eines Partikels bestehend aus N_P Atomen ist abhängig von der Fermi-Energie und lässt sich mit dem Ausdruck ε_F / N_P bestimmen. Sind die Energiedifferenzen kleiner als k_BT ist thermische Energie noch in der Lage, Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband zu überführen. Dies ermöglicht einen Stromfluss bzw. eine Elektronenleitung über "positive" Elektronenlöcher im Valenzband und zugleich über "negative" Elektronenlöcher im Leitungsband. Die Metalleigenschaften sind also zumindest in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit teilweise noch vorhanden.^[84] Sollte $\mathcal{E}_{\rm F}/N_{\rm P}$ allerdings größer werden (bei kleiner werdenden – ultrakleinen - Metallnanopartikeln) ist auch kein Elektronenfluss über thermische Energie mehr möglich und die Elektronen sind auf ihre diskreten Energieniveaus beschränkt.^[77]

Mit Erreichen eben jener kritischen Größe bei der alle im Nanopartikel frei beweglichen Elektronen auf konkrete und diskrete Energiezustände beschränkt sind, zeigen die Partikel erste zu beobachtende Fluoreszenzeigenschaften. Eine Anregung der Elektronen auf höhere Energieniveaus ist nur über Lichtwellen bestimmter Energie möglich und die Energie, die beim Zurückfallen der Elektronen in ihre ursprünglichen Energiezustände frei wird, kann als Fluoreszenz wahrgenommen werden. Die Ursache der Fluoreszenz steht also im direkten Zusammenhang mit der Partikelgröße, weil bei einer zu hohen Atomzahl pro Partikel die Unterschiede der Energieniveauabstände kontinuierlich kleiner werden und in einem solchen Fall Fluoreszenzerscheinungen nicht mehr realisiert werden können.



Abbildung 11: Größenabhängige Änderung der Energieniveaus in Goldnanopartikeln

Abbildung 11 zeigt die Entwicklung der Abfolge der Energieniveaus von Goldnanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe. Partikel, die aus bis zu 13 Atomen bestehen, zeigen besonders ausgeprägte Fluoreszenzeigenschaften, die Spannweite potentieller fluoreszenter Au-NPs reicht allerdings bis hin zu etwa 38 Atomen pro Partikel.^[85-87] Eine Grenzzone zwischen Fluoreszenz (Anregung einzelner, diskreter Energiezustände) und Plasmonenresonanz (Anregung von kollektiven

Elektronenschwingungen) sind die *magischen* Au₅₅-Cluster. Sie zeigen keinerlei optische Effekte, weil sie zu groß für die Fluoreszenz und zu klein für SPR sind.^[88, 89]

2.3.2.4 Das Jellium-Modell

Obwohl einige elektronische Eigenschaften ultrakleiner Metallnanopartikel bereits 1962 von Kubo theoretisch abgeleitet werden^[77], sind Knight et al. erst knapp 20 Jahre später die ersten, die anhand von Natriumclustern Zusammenhänge der elektronischen Strukturen in Abhängigkeit von der Anzahl der Atome pro Nanopartikel quantenphysikalisch untersuchen.^[90] In ihren Untersuchungen stellen sie fest, dass Natriumpartikel bestehend aus N=2, 8, 18, 20, 40 oder 58 Atomen im Vergleich zu Natriumpartikeln anderer Atomzahlen besonders stabil sind. Diese Tatsache erklären sie sich mit Hilfe des sogenannten "Jellium-Modells".

Dabei gehen sie in ihrem Jellium-Modell (*jelly*, englisch: Gelee) davon aus, dass die delokalisierten, freien Elektronen des Elektronengases in ultrakleinen



Abbildung 12: Energieniveaus im Jellium eines Na₂₀-Clusters

Metallnanopartikeln die Metallatome schalenförmig umgeben und den Regeln von Pauli unterliegen. Allerdings erfolgt die Besetzung der Schalen nicht wie z. B. bei einem Elektron im Wasserstoffatom in der Atomphysik in der Reihenfolge 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, usw., sondern in der Reihenfolge 1s, 1p, 1d, 2s, 1f, 2p, usw. (siehe Abbildung 12, wo die Besetzung der Clusterschalen im

Jellium eines Natriumnanopartikels dargestellt wird).^[65, 91, 92] Diese auf den ersten Blick ungewöhnliche Besetzung der Schalen in ultrakleinen Nanopartikeln ist darin begründet, dass das Potential eines solchen Partikels in einfacher Näherung in etwa dem eines sphärischen, dreidimensionalen Oszillators entspricht. Das Potential ist also kugelsymmetrisch. Eine direkte Konsequenz dieser Tatsache ist, dass sich der Drehimpuls der Drehimpulsquantenzahl (s, p, d, f) nicht ändert, sowie, dass die radiale Quantenzahl (1, 2, 3) nicht mit der Hauptquantenzahl im Atommodell vergleichbar ist, sondern den Nullstellen der Schrödingergleichung eines sphärischen, harmonischen Oszillators entspricht.^[93] Im Vergleich zur Atomphysik (in der sich die Elektronen in einem Coulomb-Potential befinden), wo die magischen Zahlen der Atomorbitale nach $N_0 = \frac{2}{3}n\left(n + \frac{1}{2}\right)(n+1)$ bestimmt werden können, sind die magischen Zahlen der

Clusterschalen nach dem Jellium-Modell durch den Ausdruck (2.14) bestimmt:

$$N_0 = \frac{1}{3}(n+1)(n+2)(n+3)$$
(2.14)

Eine Kombination dieser Erkenntnisse mit den Theorien zur Fermi-Energie und der Elektronengastheorien hilft nun den Zusammenhang zwischen beobachteter Fluoreszenz und Partikelgröße abzuleiten.

2.3.2.5 Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Partikelgröße

Wie bereits erläutert lässt sich die potentielle Energie eines ultrakleinen Metallnanopartikels mit einem dreidimensionalen, harmonischen Oszillator beschreiben. Die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus eines harmonischen Oszillators ist direkt abhängig vom sogenannten "Wigner-Seitz-Radius" r_s und der Anzahl der freien Elektronen N im Partikel. Der Wigner-Seitz-Radius r_s ist definiert als der Radius einer Sphäre, der dasselbe Kugelvolumen einnimmt wie das Teilchen (in diesem Fall das Elektron) des betrachteten Systems selbst. Bei Goldatomen beträgt dieser Radius 3,01 Atomeinheiten (≈1,6 Å) und die Anzahl der freien Elektronen kann bei Goldnanopartikeln mit der Anzahl der Goldatome im Partikel gleichgesetzt werden.^[94] Formel (2.15) zeigt die auftretenden Energiedifferenzen ω_0 in einem sphärischen, harmonischen Oszillator, die sich für die getroffenen Annahmen wie folgt bestimmen lassen:

$$\hbar\omega_0 = 3.61 \cdot \frac{\hbar}{2\mu r_c^2} (N)^{-\frac{1}{3}}$$
(2.15)

 r_s : Wigner-Seitz-Radius

Auch im Drude-Modell wird von freien Elektronen ausgegangen und die Fermi-Energie der freien Elektronen ist abhängig von der Elektronendichte im Metall oder auch vom Wigner-Seitz-Radius des Metalls (2.16):

 $[\]omega_0$: Energiedifferenz im harmonischen Oszillator

 $[\]mu$: Bohrsches Magneton

$$\varepsilon_{\rm F} = \frac{\rho_{\rm F}^2}{2\mu} = \frac{\left(3\pi^2 \rho_0\right)^{\frac{2}{3}} \hbar^2}{2\mu} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{\hbar^2}{2\mu r_s^2}$$
(2.16)

Die Formeln (2.15) und (2.16) lassen sich zu Formel (2.17) zusammenfassen, die eine einfache Relation zwischen Frequenz, Partikelradius und Fermi-Energie liefert:

$$\hbar\omega_0 \cong \varepsilon_{\rm F} \left(N \right)^{-\frac{1}{3}} = \varepsilon_{\rm F} r_s / R \tag{2.17}$$

 ω_0 : Differenz der Eneregielevel beim sphärischen Oszillator

 $\varepsilon_{\rm F}$: Fermi-Energie

N: Anzahl freier Elektronen im Partikel

rs: Wigner-Seitz-Radius

Diese Erkenntnisse werden in diversen Gasphasenexperimenten bestätigt und erläutern den direkten Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Fluoreszenzeigenschaften von ultrakleinen (Gold-)Nanopartikeln sowie den Unterschied zur kollektiven Elektronenschwingung in größeren Partikeln.^[51, 52, 54, 95]

Diese Zusammenhänge sollen im weiteren Fortgang dieser Arbeit unter anderem dazu dienen, fluoreszente Goldnanopartikel möglichst genau zu charakterisieren, um Rückschlüsse auf die Partikelgröße machen zu können.

2.4 Mikrowellensynthese

Ein Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen bedient sich der modernen Methoden der fokussierten Mikrowellensynthese und daher soll hier kurz auf die möglichen Einsatzgebiete und besonderen Vorteile der Mikrowelle eingegangen werden.

2.4.1 Einzug der Mikrowelle in den Laboralltag

Die Grundlagen der Mikrowellentechnik gehen bis in die Zeit des 2. Weltkrieges zurück. Im Jahre 1939 wird von den beiden englischen Wissenschaftlern John Randall und Harry Boot das sogenannte "Magnetron" entwickelt. Bei dem Magnetron handelt es sich um einen starken Mikrowellengenerator, der die Kernkomponente der Mikrowellenerzeugung von Radargeräten bildet. Kurze Zeit später werden die Radargeräte der englischen Militärflugzeuge damit ausgerüstet und diese Erfindung wird zu einem der wichtigsten Kriegsgeheimnisse der englischen Streitkräfte im 2. Weltkrieg.^[96, 97]

In den Folgejahren entdeckt Percy Lebaron Spencer während seiner Forschungsarbeit an aktiven Magnetrons aus Zufall, dass Mikrowellenstrahlung neben dem Einsatz in Radargeräten ebenso auch zum Erhitzen von Lebensmitteln geeignet ist. Wegen seiner Entdeckung gilt Spencer als Erfinder des Mikrowellenofens, der 1954 als Haushaltsmikrowelle erstmalig auf dem amerikanischen und später dann auch auf dem europäischen Markt verkauft wird.

Nach Einführung der Haushaltsmikrowelle vergeht weiterhin knapp ein Vierteljahrhundert bis die Mikrowelle auch Einzug in chemische Labore findet, wo sie zu Beginn insbesondere bei organischen Synthesen Anwendung findet. Die ersten Publikationen, die über den erfolgreichen Einsatz von Mikrowellen bei organischen Synthesen berichten, werden 1986 veröffentlicht.^[98, 99] Mittlerweile wird die Mikrowellentechnik bei einer Vielzahl chemischer Umsetzungen genutzt und es werden ständig neue Mikrowellengeräte entwickelt, die speziell auf den Laborbedarf abgestimmt sind.

2.4.2 Einsatzgebiete für Mikrowellen in Synthesen

Mikrowellen-Synthesen verfügen über ein breites Anwendungsfeld und es findet sich eine Reihe chemischer Reaktionen, bei denen die Mikrowelle konventionelle Heizmethoden ersetzen kann. Diese Reaktionen umfassen Hydrolysen, Ester- und Etherbildung, Isomerisierungen, Umlagerungen, Oxidationen, metallorganische Reaktionen und Polymerisationen.^[100] Gerade in der Polymerchemie ist die Mikrowellentechnik sehr gefragt, da insbesondere Edukte mit polaren Gruppen davon profitieren und die Mikrowelle zu schnellen und kontrollierten Polymerisationen verhilft, die teilweise sogar wegen der Anregung mit Mikrowellenstrahlung völlig ohne Initiator auskommen.^[101, 102]



Abbildung 13: Vergleich zwischen konvektiver Erhitzung und Mikrowellen-Heizung

Im Gegensatz zu konventionellen Heizmethoden beispielweise mittels Heizpilz oder Heizplatte bietet die Mikrowelle eine Reihe von Vorteilen: Dadurch, dass die Wärme nicht von außen zugeführt wird, sondern in der Probe selbst entsteht, sind zum Einen wesentlich exaktere Temperaturmessungen möglich (keine Temperaturschwankungen zwischen Heizquelle und Probe). Zum Anderen kann je nach Einstellung des Reaktionssystems die Wärmeenergie direkt auf die Reaktanten übertragen werden (siehe Abbildung 13).



Abbildung 14: Eine Mikrowelle

Mikrowellenenergie besteht aus einem magnetischen und einem elektrischen Feld, wobei ausschließlich das elektrische Feld zur Erwärmung der Proben beiträgt (siehe Abbildung 14). Die Mikrowellen bilden ein oszillierendes, elektrisches Feld in dem polare Moleküle oder auch Ionen sich so zu orientieren versuchen, dass ein geordneter Zustand erreicht wird. Diese ständigen Neuorientierungen am elektrischen Feld bewirken Rotations-Schwingungsbewegungen der Moleküle. Die und Molekularbewegungen gepaart mit der zusätzlich auftretenden intermolekularen Reibung führt zu einer raschen Erhitzung der Proben.^[103] Werden gezielt sehr unpolare Lösemittel eingesetzt, kann man die Energie sehr gut auf die Edukte übertragen und es sind Zeitverkürzungen der Reaktionszeit um den Faktor 100 bis 1.000 realisierbar.^[104] Heutige Mikrowellensysteme verfügen zudem noch über Druckkontrolleinrichtungen,

die es erlauben, problemlos auch in überhitzten Lösungen zu arbeiten. Da die meisten Mikrowellensysteme zudem über eine externe Kühlung verfügen, sind Synthesen bei Reaktionstemperaturen, die den Siedepunkt der Lösemittel um 10-20 °C überschreiten, durchaus möglich.
3 Problemstellung

Die Idee zur Erstellung dieser Arbeit basiert im Wesentlichen auf einer im Jahre 2004 veröffentlichten Publikation von Jin/Egusa/Scherer mit dem Titel "Thermally-Induced Formation of Atomic Au Clusters and Conversion into Nanocubes".^[105] Die Arbeitsgruppe berichtet dort von der Herstellung dodecanthiolstabilisierter Gold-Nanopartikel und deren thermischer Zersetzung bei 300 °C in hochsiedenden Lösemitteln zu ultrakleinen, molekularen Gold-Spezies. Zudem berichten sie von stark ausgeprägten Fluoreszenzeigenschaften der von ihnen entwickelten "Nanocubes".

Ziel dieser Arbeit soll es sein, die von Jin/Egusa/Scherer gewonnen Erkenntnisse weiter zu entwickeln. Zum Einen soll versucht werden, neue bzw. alternative Synthesewege zur Herstellung der fluoreszenten Gold-Spezies zu entwickeln. Der Fokus liegt hier insbesondere darauf, eine Herstellung unter milderen Reaktionsbedingungen zu ermöglichen, um so unter anderem das Spektrum möglicher Lösemittel zu erweitern. Zum Anderen soll versucht werden, die von Jin/Egusa/Scherer beschriebenen Gold-Spezies neben der Stabilisierung mit Dodecanthiol mit weiteren, vornehmlich *bifunktionellen* Liganden auszustatten.

In einem letzten Schritt soll versucht werden, die so ausgestatteten Gold-Nanopartikel in Materialien einzubauen. Der erfolgreiche Einbau soll anhand von Fluoreszenzanalysen der hergestellten Materialien überprüft und die Gold-Spezies sollen über ihre Fluoreszenzeigenschaften charakterisiert werden.

Trotz der derzeit boomenden Nanopartikelforschung beschränkt sich ein großer Teil der Arbeiten im Bereich der Goldnanopartikel auf Partikel, die aufgrund ihrer Größe nicht über Fluoreszenzeigenschaften verfügen. In dieser Arbeit jedoch sollen wesentlich kleinere Nanopartikel synthetisiert und in verschiedene Materialien eingebaut werden. Jene ultrakleinen Nanopartikel könnten ein breites Anwendungsspektrum finden, falls ihr Einbau in Materialien sowie die Vernetzung mit anderen Molekülen ohne Verlust ihrer speziellen Eigenschaften gelingt.

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die durchgeführten Experimente und die erhaltenen Ergebnisse anschaulich erläutert und diskutiert werden. Die Herstellung von Materialien mit inkorporierten, fluoreszenten Gold-Nanopartikeln verläuft in der Regel über einen 3-Stufen-Prozeß:

- 1. Herstellung kolloidaler Goldlösungen und anschließende Trennung der ligandenstabilisierten Gold-Nanopartikel vom Lösemittel (Vorstufen-Synthese)
- 2. Dispersion der ligandenstabilisierten Au-NPs in neuen Lösemitteln und Cracken der Partikel zu ultrakleinen, fluoreszierenden Gold-Nanopartikeln
- 3. Einbau der fluoreszierenden Nanopartikel in verschiedene Materialien mit unterschiedlichen Methoden

Die Präsentation der Ergebnisse folgt diesem dreistufigen Ablauf. Zunächst werden also die Herstellung der kolloidalen Gold-Lösungen inklusive Isolierung der ligandenstabilisierten Nanopartikel beschrieben sowie die in dieser Arbeit zum Schutz der Goldsuspensionen verwendeten Liganden vorgestellt.

Im Anschluss daran wird die Synthese der fluoreszierenden, ultrakleinen Gold-Nanopartikel beschrieben. Der Fokus der Betrachtung liegt hier auf alternativen Synthesemethoden, die eine Synthese unter milderen Bedingungen als bereits bekannt erlaubt.

Der größte Teil der Ergebnisdiskussion umfasst schließlich den Einbau der fluoreszierenden Partikel in ausgewählte Materialien. Die Idee dahinter ist die Ausstattung der ultrakleinen Gold-Nanopartikel mit *bifunktionellen* Liganden, um diese dann mit Hilfe der funktionellen Gruppen in verschiedene Netzwerke zu integrieren. Nach erfolgreichem Einbau werden die so hergestellten Materialien dann auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

Bei der Synthese der Verbindungen gelingt es, einen der Liganden erstmalig zu kristallisieren und dessen Kristallstruktur zu bestimmen. Die zugehörige Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt an entsprechender Stelle in der Ergebnisdiskussion.

4.1 Herstellung der Vorstufe

Die Herstellung der Vorstufe erfolgt über eine leicht modifizierte Variante der weit verbreiteten Brust-Schiffrin-Synthese zur Herstellung von 1 nm bis 3 nm großen Gold-Nanopartikeln.^[106] Dabei wird zunächst Gold(III)-chlorid in destilliertem Wasser gelöst. gelbliche Goldsalzlösung wird mit einem Gemisch Die aus Toluol und Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB) versetzt. Der wesentliche Unterschied zur Synthesevorschrift von Brust/Schiffrin besteht in der Wahl der Edukte. Brust und Schiffrin gehen bei ihrer Methode von Tetrachlorogoldsäure HAuCl₄·x H₂O aus während in dieser Arbeit ausschließlich frisch hergestelltes AuCl₃ verwendet wird. Das DDAB übernimmt bei der Synthese zwei Funktionen, die von der eigentlich ablaufenden Reaktion vollkommen unabhängig sind.^[107] Die erste Aufgabe besteht in der Rolle des Phasentransferkatalysators. Bei Zugabe des Toluol/DDAB-Gemisches zur der AuCl₃-Lösung entfärbt sich die wässrige, gelbe Goldsalzlösung vollständig und das zuvor farblose Toluol/DDAB-Gemisch färbt sich tief rot. Nach erfolgtem Übergang des Goldes von der wässrigen Phase in die organische Phase wird die wässrige Phase abdekantiert und die organische Phase besteht nun formal aus Toluol, Didodecyldimethylammoniumbromid und Goldtrichlorid. Dieses Gemisch wird anschließend mit einer frisch angesetzten Natriumborhydrid-Lösung versetzt, um die Au³⁺-Spezies zu Au⁰ zu reduzieren. Weder die Speziation der Eduktlösung, noch der Verlauf der Reduktion sind endgültig geklärt, allerdings wird für die Reduktion des Goldes ein Reaktionsverlauf ähnlich der von Glavee et. al beschrieben Reduktion von Hexaquaeisen(III)-Ionen zu Eisen(0) mit Natriumborhydrid vermutet. [108, 109]

Die erfolgreiche Reduktion lässt sich an einem spontanen Farbumschlag des Organosols von tief rot über farblos nach dunkelbraun/schwarz erkennen. Die Schwarzfärbung ist hierbei auf die in den Reaktionen für diese Arbeit verwendeten hohen Goldkonzentrationen in der Vorstufe zurückzuführen. Werden deutlich geringere Goldkonzentrationen eingesetzt, erhält man schon bei der Synthese des Toluol/DDAB/Gemisches statt des tiefroten Organosols eine dunkelgelbe bis orange kolloidale Lösung und die Reduktion der Au³⁺-Spezies liefert ein für Gold typisches rubinrotes Organosol. Da die entstehenden Gold-Nanopartikel allerdings im nächsten Schritt zu ultrakleinen Partikeln gecrackt werden sollen, ist die Größe der als Vorstufe dienenden Kolloide nicht relevant, solange eine vollständige Koagulation vermieden wird.

Die entstehenden Au⁰-Kolloide werden von dem Ammoniumsalz DDAB, das neben seiner Funktion als Phasentransferkatalysators auch als Schutzhülle dient, stabilisiert um möglichst frühzeitig eine Koagulation zu unterbinden. Abbildung 15 zeigt beispielhaft die Anlagerung von Tetraalkylammoniumbromid an ein vorliegendes Kolloidteilchen.^[110-112] Die starke Deformation der tetraedrischen Koordination am N⁺ resultiert aus der schematischen Darstellung und wird in Wirklichkeit so nicht vorzufinden sein.



Abbildung 15: Tetraalkylammoniumbromid-stabilisiertes Kolloidteilchen

Die auf diese Weise geschützten Nanopartikel sind in Lösung langzeitig stabil. Zur zusätzlichen Stabilisierung werden an dieser Stelle verschiedene Liganden zugegeben, die wegen der größeren Affinität ihrer Kopfgruppen zum Gold das DDAB als Schutzgruppe verdrängen und seinen Platz bei der Stabilisierung der Au-Kolloide einnehmen. Die in der ersten Vorstufe hergestellten Gold-Nanopartikel haben je nach verwendetem Liganden und molarem Verhältnis von Gold zu Ligand einen Durchmesser von etwa 1-3 nm bis hin zu maximal 5,2 nm. Ein 5,2 nm großes Gold-Nanopartikel enthält in etwa 3.000 Goldatome und wird von knapp 400 Liganden umgeben.^[113, 114] Auf diese Weise hergestellte und von einer Oberflächenmonoschicht umgebene Nanopartikel werden auch als monolayer-protected-cluster (MPC) bezeichnet. Die MPCs können nun durch Zentrifugieren von ihrem Lösemittel getrennt und aufgereinigt werden um überschüssiges DDAB und Reaktionsnebenprodukte zu entfernen. Sie sind (abhängig vom Liganden) an der Luft meist stabil.

Der Prozess der Phasentransferkatalyse von der wässrigen in die organische Phase ist reversibel und kann durch Zugabe von 4-Dimethylamino-pyridin rückgängig gemacht werden. Organische Lösemittel können häufig sogar wesentlich größere Mengen Gold-Nanopartikel koagulationsfrei aufnehmen. Weiterhin kann mit organischen Lösemitteln häufig eine höhere Monodispersität der Partikel bei der Synthese erreicht werden. Aus diesem Grund wird die Synthese in organischen Lösemitteln gerne gegenüber solchen in wässrigen Lösemitteln vorgezogen. Durch spätere Zugabe von 4-(Dimethylamino)pyridin besteht allerdings die Möglichkeit, die Kolloide erst in organischen Lösungen mit den beschriebenen Vorteilen herzustellen und sie anschließend wieder zurück in eine wässrige Phase zu überführen.^[115] Je nach Beschaffenheit der Liganden (vor allem in Bezug auf ihre Löslichkeit) ist diese Vorgehensweise besonders für solche Synthesen geeignet, die nach hohen Konzentrationen wasserlöslicher aber trotzdem monodisperser Nanopartikel verlangen.

4.1.1 Vorstellung der Liganden

Abgesehen von einem anorganisch-organischen Hybridmaterial werden ausschließlich organische Liganden zur Stabilisierung der Gold-Nanopartikel verwendet. Die Liganden sind mit mindestens einem aurophilen Ende versehen, das an die Goldpartikel koordinieren und die Partikel wie folgt stabilisieren soll:



Abbildung 16: Thiolstabilisiertes Gold-Nanopartikel

Abbildung 16 zeigt schematisch den Aufbau eines Gold-Nanopartikels, das von einem Mercaptan geschützt wird.

Die eingesetzten Liganden lassen sich grob in zwei Klassen einteilen. Diese lassen sich wiederum innerhalb der Klassen in zwei Unterklassen/Ligandentypen differenzieren. Bei den verwendeten Ligandenklassen handelt es sich um monofunktionelle und bifunktionelle Liganden. Die Unterscheidung der Ligandentypen innerhalb ihrer Ligandenklasse erfolgt über die Art der funktionellen Kopfgruppe. Es werden z. B. Thiol-, Amino- und Phosphanylreste als aurophile Kopfgruppen verwendet.

Monofunktionelle Liganden:

Thiol-Ligand



1-Dodecanthiol

Besonders das monofunktionelle 1-Dodecanthiol eignet sich hervorragend zur Synthese der Vorstufe, da es auf der einen Seite sehr stabile Organosole liefert und auf der anderen Seite sich die auf diese Weise stabilisierten Gold-Nanopartikel sehr leicht mittels Fällung aus dem Organosol isolieren lassen.

Phosphor-Ligand



Triphenylphosphan

Auch Phosphane sind als solide, monofunktionelle Schutzhüllenmoleküle bekannt. Neben dem wohl bekanntesten Goldcluster Au₅₅, das mit Triphenylphosphan stabilisiert wird^[21], ist - wie in dieser Arbeit gezeigt wird - mit diesem Liganden auch eine Synthese fluoreszierender Gold-Nanopartikel möglich. Weiterhin ist es denkbar, das Triphenylphosphan mit einer weiteren funktionellen Gruppe auszustatten, um es für weitere Anwendungen zugänglich zu machen.

Bifunktionelle Liganden



Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat

Cysteamin

Cysteamin verfügt neben der Mercaptokopfgruppe zusätzlich auch über eine Amino-Gruppe, die theoretisch ebenfalls in der Lage ist, an das Gold zu koordinieren. Da der Schwefel der Thiolfunktion jedoch verglichen mit dem Stickstoff des Amins wesentlich aurophiler ist und in Folge dessen auch die treibende Kraft bei der Stabilisierung einnimmt, soll das Cysteamin hier dem Ligandentyp "Thiol-Ligand" zugeordnet werden.

Amino-Liganden



Aminohexansäure



Aminopropionsäure (β-Alanin)

Die beiden verwendeten Amin-Liganden zeichnen sich ebenfalls als sehr gute Au-NP-Stabilisatoren aus. Die Stabilisierung mit Aminen ist allerdings nur in Abwesenheit von Thiolen möglich, da die Thiole andernfalls in Konkurrenz zu den Aminen treten bzw. die Amine vollständig von den Thiolen verdrängt werden würden.^[116]

Die Stabilisierung der Gold-Partikel mit den hier vorgestellten Liganden gelingt im Idealfall im ersten Schritt durch einfache Zugabe des Liganden zum Toluol/DDAB/Au-NP-Gemisch unter Verdrängung des DDABs als Schutzhüllenmolekül. Dies ist allerdings nicht in jedem Fall möglich. Daher werden unterschiedliche Techniken zur Funktionalisierung der Nanopartikel eingesetzt.

4.1.2 Funktionalisierung von Au-NPs

Die mit Abstand einfachste Methode zur Herstellung funktionalisierter Gold-Nanopartikel ist deren Stabilisierung mit bifunktionellen Liganden, von denen idealerweise eine der funktionellen Gruppe aurophiler ist als die andere, um möglichst homogene Oberflächenfunktionalisierung zu erhalten.

Da die Einführung bifunktioneller Liganden der zentrale Schlüsselfaktor zur erfolgreichen Anbindung der Gold-Nanopartikel an Fremdmoleküle ist und somit auch den Kernbereich der anwendungsbezogenen Forschung darstellt, werden im Folgenden drei grundsätzliche Methoden zur Einführung kurz vorgestellt.

Die einfachste Lösung ist es, dem Gold direkt bei der Reduktion nur einen einzigen Liganden zur Stabilisierung anzubieten und diesen von Beginn an mit den gewünschten Funktionalitäten auszustatten. Diese Methode wird auch in dieser Arbeit bei dem Großteil der Synthesen eingesetzt. Allerdings sind nicht alle bifunktionellen Liganden dafür geeignet, da viele Schutzhüllenmoleküle entweder die Reduktionsbedingungen nicht vertragen oder weil sie selbst in Wechselwirkung mit den Goldnanopartikeln treten würden oder aber weil sie in dem bei der Reduktion verwendeten Lösemittel nicht löslich sind.

Treten solche Schwierigkeiten auf, behilft man sich (wie auch in dieser Arbeit im Falle des Natrium-3-mercapto-1-propansulfonats) in der Regel mit Substitutionsreaktionen, in

denen nur schwach an die Nanopartikeloberfläche gebundene Schutzhüllenmoleküle durch andere, mit den gewünschten Funktionalitäten ausgestattete Liganden substituiert werden (siehe Abbildung 17).



Abbildung 17: Ligandensubstitution an Gold-Nanopartikeln

So ist es beispielweise möglich, kurzkettige Thiole gegen die wesentlich besser stabilisierende Mercaptoundecansäure zu ersetzen.^[117] Hostetler et. al haben sehr umfassend die Prinzipien geklärt, nach denen die Substitutionsreaktionen ablaufen.^[118] Grundsätzlich ist festzuhalten, dass für Nanopartikel in einer Größenregion von 2 bis 5 nm eine Ligandensubstitution stark von der Größe des einzuführenden Liganden abhängig ist.^[119] Kurzkettige Thiole können beispielsweise sehr leicht gegen sterisch anspruchsvollere Liganden substituiert werden, da so ein höherer Stabilisierungsgrad erreicht wird.^[120] Gleichzeitig gilt aber auch, dass besonders für solche NP, die bereits im Vorfeld mit langkettigen Liganden stabilisiert sind, eine Austauschreaktion nur sehr schwer vollständig durchführbar ist. Die Herstellung der Partikel über eine intermediäre Stabilisierung mit DDAB stellt also im weitesten Sinne auch eine Substitutionsreaktion dar.

Die dritte Methode zur Einführung funktioneller Gruppen ist eine Erweiterung der eben beschrieben Variante mit Platzaustauschreaktionen: man rüstet die Nanopartikel per Substitution mit bestimmten Funktionalitäten aus und benutzt diese Funktionalitäten dann dazu weitere Funktionalitäten zu integrieren.

4.2 Konversion der Gold-Nanopartikel in ultrakleine Spezies und neue, alternative Synthesewege

4.2.1 Herkömmliche Syntheseroute über thermische Zersetzung

Um möglichst gute Vergleichsbedingungen zu schaffen, wird zunächst auf Grundlage der von Jin/Egusa/Scherer mitgeteilten Methode eine Konversion der Gold-Nanopartikel in ultrakleine Gold-Spezies durchgeführt.^[105]

Dazu werden die in der Vorstufe hergestellten Gold-Nanopartikel, die mit Dodecanthiol als Ligand ausgestattet sind, in einem Gemisch aus hochsiedendem Octylether und Dodecanthiol "gelöst". Das resultierende, aufgrund der auftretenden Plasmonenresonanz leicht rötliche Organosol wird eine Stunde lang auf 300 °C erhitzt und es werden in regelmäßigen Intervallen Proben für die spätere UV/VISspektroskopische Analyse entnommen. Es fällt auf, dass mit fortschreitender Dauer der Erwärmung die rötliche Farbe des Organosols langsam verschwindet, bis schließlich nach einer Stunde Sieden unter Rückfluss nur noch eine klare, farblose Flüssigkeit übrig bleibt.



Abbildung 18: UV/VIS-Spektren beim Cracken von Vorstufen-Au-NPs zu ultrakleinen dodecanthiolstabilisierten Au-NPs

Abbildung 18 zeigt die übereinandergelegten UV/VIS-Spektren der Proben, die vor der Erwärmung, nach 5 Minuten und schließlich in Zeitintervallen von 10 Minuten entnommen werden. Bei Betrachtung des Spektrums ist im Zeitverlauf der kontinuierliche Rückgang der Plasmonenbande bei etwa 525 nm zu erkennen. Zwar kommt es nach 5 Minuten zunächst zu einer etwas stärkeren Ausprägung der Plasmonenschwingung, allerdings lässt sich diese Tatsache dadurch erklären, dass die Gold-Nanopartikel nur schwer in Dioctylether löslich sind und die erhöhte Temperatur vermutlich eine bessere Verteilung des kolloiden Materials mit sich bringt. Die kurzzeitige Intensitätszunahme der Bande deckt sich auch mit der Tatsache, dass das Organosol nach 5 Minuten eine deutlich intensivere rote Farbe aufweist als noch zu Beginn. Das UV/VIS-Spektrum zeigt außerdem, dass sich neben der zurückgehenden Plasmonenbande eine neue, stark ausgeprägte Bande bei etwa 305 nm ausbildet. Der Rückgang der Plasmonenbande ist auch mit dem Auge an der schlussendlich völligen Entfärbung der Lösung zu erkennen. Bestrahlt man die resultierende Lösung mit einer UV-Lampe, so ist eine stark ausgeprägte Fluoreszenz zu beobachten.

4.2.2 Konversion mittels fokussierter Mikrowellensynthese

In einem ersten Versuch wird nun die klassische Heizquelle durch eine Mikrowelle ersetzt. Alle anderen Parameter der Reaktion werden nicht verändert, es werden also ebenfalls dodecanthiolstabilisierte und in Dioctylether gelöste Gold-Nanopartikel eine Stunde lang erhitzt (diesmal allerdings mit Mikrowellenstrahlung anstatt der konventionellen Heizquelle), wobei eine maximale Temperatur von 300 °C gewählt wird. Die erhaltenen Spektren sind identisch mit eben jenen Spektren, die man bei Verwendung einer konventionellen Heizquelle erhält.

Da der Mikrowelleneinsatz allerdings auf eine Konversion der Gold-Nanopartikel unter deutlich milderen Bedingungen als bei der von Jin/Egusa/Scherer gewählten Methode abzielt, wird nun in einer Reihe von Folgeversuchen die gleiche Synthese mit wesentlich geringeren Temperatureinstellungen durchgeführt. Selbst bei nun drastisch geänderten Temperaturverhältnissen auf eine Konversionstemperatur von 150 °C ändern sich die erhaltenen UV/VIS-Spektren kaum, d.h. es ist weiter ein Rückgang der Plasmonenbande und eine neu entstehende Bande bei 305 nm zu beobachten. Bei zum Vergleich durchgeführten Konversionen mit klassischer Heizquelle und einer Temperatur von 150 °C sieht dies ganz anders aus: Es sind kaum Änderungen in den UV/VIS-Spektren erkennbar, die Plasmonenbande bleibt also erhalten und es kommt auch nicht zur Entfärbung des Sols. Die Experimente liefern also einen ersten Hinweis darauf, dass der Einsatz einer Mikrowelle die Umwandlungsreaktion der Gold-Nanopartikel erheblich beschleunigen kann. Weiterhin bietet die Mikrowelle wesentliche Vorteile in der Handhabung.

4.2.3 Mikrowellensynthese mit unterschiedlichen Lösemitteln

Die Erkenntnisse aus den Vorversuchen eröffnen völlig neue Möglichkeiten für die Konversion der Gold-Nanopartikel, da es offensichtlich möglich ist, hochsiedende Lösemittel wie beispielsweise Octylether durch andere Lösemittel zu ersetzen. Eine kostengünstige Alternative für Synthesen, die nach einem organischen Lösemittel verlangen, stellt der Diethylenglykoldimethylether, kurz Diglyme, dar. Der Ether besitzt einen Siedepunkt von 150 °C und ist dementsprechend für Konversionen in einem ähnlichen Temperaturbereich geeignet. Zudem ist er sehr gut in Wasser und in Alkoholen löslich. Diese Eigenschaften gepaart mit der Tatsache, dass die Umwandlung der Gold-Nanopartikel mit Hilfe der Mikrowelle auch bei milderen Temperaturverhältnissen gelingt, sind der Grund dafür, dass dieser Ether bei nahezu allen folgenden Synthesen für die Konversion in die ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Spezies verwendet wird.

Da die bisher durchgeführten Versuche bei Temperaturen im Bereich von 150 °C mit Diglyme zeigen, dass so fluoreszente Gold-Spezies sehr effizient synthetisiert werden können, soll nun versucht werden eine Konversion auch mit überhitztem Wasser als Lösemittel zu erreichen. Zu diesem Zweck werden die Goldnanopartikel wie in den vorhergehen Versuchsreihen auch über Reduktion in Toluol/DDAB und anschließende Stabilisierung mit Thiol-Liganden hergestellt und isoliert. Die isolierten Partikel werden anschließend in Wasser gelöst und der Mikrowellenstrahlung ausgesetzt. Die Mikrowellenleistung wird dabei so eingestellt, dass die Maximaltemperatur des Konversionsgemisches 135 °C nicht überschreitet. Da es in der Mikrowelle problemlos möglich ist in einem geschlossenen System bei hohem Druck zu arbeiten, ist der Einsatz von Wasser hier vollkommen unbedenklich.



Abbildung 19: Konversion MUDA-stabilisierter Gold-Nanopartikel in Wasser

Abbildung 19 zeigt die Änderung des UV/VIS-Spektrums, die sich im Laufe der Konversion mercaptoundecansäurestabilisierter Gold-Nanopartikel in Wasser ergibt. Es ist zu erkennen, dass sich im Verlauf der Umwandlung eine neue Bande im Bereich von 310-330 nm ausbildet. Im Vergleich zu Synthesen in Dioctylether oder auch in Diglyme ist diese Bande zwar leicht zu höheren Wellenlängen verschoben, eine spätere Analyse der wässrigen Lösung zeigt jedoch die gleichen Fluoreszenzeigenschaften wie sie auch bei Verwendung der organischen Lösemittel zu beobachten sind. Die Fluoreszenzuntersuchungen zeigen jedoch auch, dass die Intensität der Fluoreszenz im wässrigen Milieu gegenüber dem organischen Milieu deutlich reduziert ist. Als Hauptursache dafür sei die sehr geringe Konzentration der Gold-Spezies in der wässrigen Lösung zeigt sich, dass die Intensität der Fluoreszenz wie erwartet stark von der Goldkonzentration der Lösungen abhängt.

Relative Goldkonzentration der Lösung	Relative Intensität der Fluoreszenz	
1	1	
3	2	
5	2,6	

Tabelle 4: Abhängigkeit der Intensität der Fluoreszenz von der Goldkonzentration

Tabelle 4 zeigt diesen Zusammenhang am Beispiel von Goldnanopartikeln (stabilisiert mit Dodecanthiol), die in Octylether mit Mikrowellenstrahlung in ultrakleine Spezies konvertiert werden. Die relative Goldkonzentration der Organosole beträgt ausgehend von einem Basiswert von 1 bei der ersten Messung für die weiteren Messungen 3 bzw. 5. Die relativen Intensitäten (bestimmt durch Fluoreszenz-Spektrofluorometrie) der Peaks zeigen, dass ein steigender Goldgehalt direkt mit einer steigenden Intensität der Fluoreszenz zusammenhängt. Dies gilt, bis eine Sättigung der Sole mit den Gold-Spezies oder eine Sättigung der Sole mit den jeweiligen Liganden erreicht ist, da diese hier den beschränkenden Faktor herstellen.

Für den Fall der Konversion in Wasser heißt dies, dass bei den meisten Umsetzungen zu fluoreszenten Spezies nur eine relativ schwache Fluoreszenz zu erkennen ist, da die meisten eingesetzten Schutzhüllenmoleküle nur schlecht in Wasser löslich sind. Dass es in Wasser überhaupt zu Konvertierungen kommen kann, lässt sich nur durch den Einsatz der Mikrowelle erklären: Auch wenn sich die ausgewählten Gold-Nanopartikel wegen ihres hydrophoben Charakters nur sehr schlecht in Wasser lösen, so verhält sich

Wasser bei den gewählten Bedingungen (überhitzte Lösung und stark erhöhter Druck) ähnlich wie ein organisches Lösemittel, so dass zumindest für die Konversion mit eher unpolaren Liganden gute Voraussetzungen geschaffen sind.^[121]

Zusammenfassend kann man also festhalten, dass die Mikrowellensynthese eine neue und interessante Methode zur Umwandlung von Goldnanopartikeln in ultrakleine, fluoreszente Spezies herstellt. So ist es durch Verwendung einer Mikrowelle zum Einen möglich, die thermische Umwandlung bei deutlich milderen Reaktionsbedingungen durchzuführen, und zum Anderen erlauben die milderen Reaktionsbedingungen auch den Einsatz alternativer Lösemittel.

4.2.4 Massenspektrometrie an den fluoreszenten Gold-Spezies

Die Arbeitsgruppe Jin/Egusa/Scherer bestimmte für ihre oben genannte Publikation mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie die Masse der von Ihnen synthetisierten Gold-Teilchen auf 178,4 gmol⁻¹, 197,2 gmol⁻¹, 394,2 gmol⁻¹ und 591,1 gmol⁻¹. Dabei ordnen sie die Masse von 178,4 gmol⁻¹ dem von ihnen zur Stabilisierung eingesetzten Liganden Dodecanthiol zu und charakterisieren die von ihnen hergestellten Gold-Spezies als Au₃-Trimere. Die anderen beiden Atommassen werden als Nebenprodukte der Gold-Trimere, die bei der Untersuchungsmethode entstehen können, eingestuft. Sie berichten, dass die MALDI-TOF-Untersuchungen durch ein Auftragen der Goldlösung auf eine Matrix und anschließendes Entfernen des Lösemittels gelingt.

Genau diese Vorgehensweise führt allerdings in den für diese Arbeit durchgeführten Experimenten regelmäßig zu Problemen, da das Verdrängen des Lösemittels häufig zu einer Koagulation der Gold-Teilchen führt und eine aussagekräftige MALDI-TOF-Massenspektrometrie daher nur sehr schwer durchführbar ist.

Die neu gewonnenen Erkenntnisse zur Herstellung der fluoreszenten Gold-Spezies über alternative Syntheserouten eröffnen nun jedoch weitere Möglichkeiten für massenspektrometrische Untersuchungen an den hergestellten Partikeln. So schafft beispielsweise die Möglichkeit eine Konversion in Wasser durchzuführen ideale Bedingungen die Gold-Spezies auch in Lösung auf ihre Masse zu analysieren. Eine geeignete Methode dafür stellen Elektronenspray-massenspektrometrische Untersuchungen her, die bevorzugt in wässrigen Medien, Acetonitril oder einer Mischung der beiden Substanzen möglich sind. Das ESI-Massenspektrum einer Lösung fluoreszenter, MUDA-stabilisierter Gold-Spezies in Wasser zeigt deutlich ausgeprägte Peaks bei 217,7 gmol⁻¹ und 434,8 gmol⁻¹. Beide Peaks lassen sich anhand des Isotopenmusters direkt der im Überschuss vorliegenden Mercaptoundecansäure zuordnen, die in einem Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form vorliegt. Zudem fällt auf, dass die Ergebnisse von Jin/Egusa/Scherer in den während dieser Arbeit aufgenommenen Massenspektren nicht bestätigt werden können, da sich kein Peak eindeutig einem Gold-Trimer zuordnen lässt. Bei sehr genauer Betrachtung sind jedoch schwache Peaks bei 1182,8 gmol⁻¹ und 1574,1 gmol⁻¹ zu erkennen. Da Gold nur aus einem einzigen stabilen Isotop mit einer Atommasse von 196,97 gmol⁻¹ besteht, lassen sich diese beiden Peaks mit Au₆-Spezies bzw. Au₈-Spezies in Verbindung bringen.

Die ESI-Massenspektren legen also die Vermutung nahe, dass es sich bei der fluoreszenten Spezies um Gold-Hexamere bzw. Gold-Oktamere handelt. Diese Vermutung soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit anhand der Auswertung von Fluoreszenzspektren weiter verfolgt und diskutiert werden.

4.3 Einbau der ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Spezies in unterschiedliche Materialien

In diesem Teil der Arbeit werden die durchgeführten Synthesen zum Einbau der fluoreszenten Spezies in ausgewählte Materialien vorgestellt. Hierbei wird besonderer Wert auf die verschiedenen Einbauoptionen gelegt. Im Anschluss an die Beschreibung der Synthesen folgt jeweils die Präsentation der entsprechenden Fluoreszenzanalysen. Die Vorstellung der synthetisierten Materialen orientiert sich an den eingesetzten bifunktionellen Liganden. Die Diskussion der "Dotierung" des Natrium-Mercaptopropansulfonats umfasst außerdem die Ergebnisse einer Kristallstrukturanalyse der Substanz, deren Kristallisation im Zuge dieser Arbeit erstmals gelingt.

4.3.1 Synthesen mit mercaptoundecanolstabilisierten Gold-Nanopartikeln

4.3.1.1 Einbau in Polycaprolacton

Die Synthese von Polyestern ist sowohl durch Polykondensation mindestens bifunktioneller Monomere zu Polyestern des Typs AB oder AABB als auch durch ringöffnende Polymerisation zu Polymeren des Typs AB möglich. In dieser Arbeit wird die ringöffnende Polymerisation bevorzugt. Der Grund dafür ist, dass Polykondensationen im Gegensatz zu ringöffnenden Polymerisationen (ROP) zwar für industrielle Maßstäbe die kostengünstigste Syntheseform sind, sie allerdings hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten benötigen und zur Erzielung hoher Molekulargewichte außerdem eine exakte Stöchiometrie nötig ist.

Bei der ROP mit Caprolacton stehen mehrere Synthesemöglichkeiten zur Wahl: Es ist möglich, die Polymerisation über einen anionischen Mechanismus z. B. mit Alkalisalzen organischer Säuren durchzuführen^[122] oder auch über einen kationischen Mechanismus mit Lewis-Säuren. Als kationischer Initiator wird häufig die Lewis-Säure Zinnoctoat (Zinn(II)-2-ethylhexanoat) bei ROPs von Lactonen eingesetzt.

Auch in dieser Arbeit werden mit Zinnoctoat sehr gute Ergebnisse vor allem im Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation erzielt. Später folgende Fluoreszenzanalysen zeigen allerdings, dass der Einsatz dieses Initiators die Analyseergebnisse wegen überlagernder Fluoreszenzerscheinungen erheblich stört. Da bei der Polymerisation mit Alkalisalzen zum Einen ebenfalls Fremdatome eingeführt werden und zum Anderen eine Reihe unerwünschter Nebenreaktionen bekannt sind^[123] wird in dieser Arbeit die ROP mittels enzymatischer Katalyse bevorzugt.

Der Einsatz von Enzymen bringt hier eine Vielzahl von Vorteilen mit sich: Enzyme besitzen eine hohe katalytische Aktivität und sind bezogen auf ihr Wirkungsgebiet sehr selektiv. Da es sich bei Enzymen um hochmolekulare Proteine handelt, ist es außerdem möglich, die Synthese im Vergleich zu den anionischen und kationischen Mechanismen unter wesentlich milderen Bedingungen durchzuführen. Zudem finden auf diese Weise kaum nennenswerte Nebenreaktionen statt. Der größte Vorteil liegt aber darin, dass es im Anschluss an die Reaktion sehr leicht möglich ist, die Enzyme vom Endprodukt zu trennen, da sie hier im Gegensatz zu den anderen Methoden nicht als Initiator wirken sondern ausschließlich katalytische Zwecke erfüllen.



Abbildung 20: Katalytische Triade von Esterasen und Struktur von Novozyme 435

Im Fall von Polycaprolacton hat sich das Enzym Novozyme 435 als äußerst nützlich erwiesen (siehe Abbildung 20b).^[124-127] Novozyme 435 wird allgemein zur Klasse der Esterasen gezählt. Esterasen sind in der Lage, Ester in einen Alkohol und eine Säure aufzuspalten. In diesem Fall spricht man auch von einer Lipase, da Novozyme 435 in der Regel zur Spaltung von Estern der Fettsäuren eingesetzt wird.^[128]

Das aktive Zentrum der Lipase wird von den drei Aminosäuren Asparaginsäure, Histidin und Serin gebildet, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft sind und eine sogenannte "katalytische Triade" ausbilden (siehe Abbildung 20a). In dieser Triade entzieht die Asparaginsäure dem Histidin ein Proton und aktiviert es auf diese Weise. Das Histidin wiederum entzieht dem Serin ein Proton und steigert somit die Nucleophilie des Serinrestes, der nun zugänglich für einen Angriff auf den Carbonylkohlenstoff eines Esters ist, der bereits im aktiven Zentrum der Lipase lokalisiert ist. Laut Literatur sind Lipasen zur Spaltung einer Vielzahl cyclischer Ester geeignet, wobei das Spektrum der spaltbaren, cyclischen Ester von Ringen mit zwei bis fünfzehn Methyleneinheiten reicht. Für die Spaltungsreaktion (und bezogen auf die Polymerisation damit einhergehend für die Monomeraktivierung) wird von Kobayashi/Uyama folgende vereinfacht dargestellte Reaktion vorgeschlagen:^[129]

Monomeraktivierung:



enzymaktiviertes Monomer (EM)

Der Lipase-Lacton-Komplex in der Reaktionsgleichung für die Monomeraktivierung entspricht den eben beschriebenen Vorgängen, die mit der katalytischen Triade einhergehen. Das hier entstandene enzymaktivierte Monomer EM kann nun in einigen Folgereaktionen zu Polycaprolacton PCL polymerisiert werden.

Zum Einbau der fluoreszenten Gold-Spezies in das makromolekulare Netzwerk des Kunststoffes werden bei dieser Reaktion mercaptoundecanolstabilisierte enzymkatalysierte Goldnanopartikel eingesetzt. Kerep/Ritter berichten über Mikrowellensynthese 2-Mercaptoethanol cyclischen Estern mit als von Reaktionsinitiator.^[130] Dabei berichten sie unter anderem, dass durch die Mikrowellenstrahlung insbesondere in Ethern bessere Polymerisationsergebnisse erzielt werden als mit konventionellen Methoden. Da die in dieser Synthese verwendeten Reaktanten ebenfalls in Ether gelöst sind, wird auch hier die Mikrowelle gegenüber konventionellen Methoden bevorzugt. Betrachtet man die im Vergleich zu Kerep/Ritter durchaus ähnlichen Reaktionsbedingungen, stellt sich die Frage, warum bei der Stabilisierung der Gold-Spezies nicht auch der von Kerep/Ritter eingesetzte Initiator 2-Mercaptoethanol als Reaktionsstarter verwendet wird, da er außerdem über die aurophile Thiolfunktion sehr gut als Schutzhüllenmolekül geeignet zu sein scheint. In dieser Arbeit mit 2-Mercaptoethanol durchgeführte Versuche führen jedoch zu dem Ergebnis, dass die hergestellten Gold-Spezies sehr instabil sind und stark zur Agglomeration neigen, da eine ausreichende sterische Stabilisierung mit dem kurzkettigen Thioalkohol nicht möglich ist. Ähnliche Probleme treten an anderer Stelle auch mit dem sterisch nur geringfügig anspruchsvolleren Cysteamin auf.

Aus diesem Grund wird hier das Mercaptoethanol gegen Mercaptoundecanol ausgetauscht. Für die Initiierung der Polymerisation wird folgende modifizierte Reaktionsgleichung vorgeschlagen:

Initiierung:

$$Au_{m} * \left[S \xrightarrow{0} OH \right]_{x} + EM \xrightarrow{0} Au_{m} * \left[S \xrightarrow{0} O \xrightarrow{0} OH \right]_{x} + \underbrace{OH}_{x} + \underbrace{OH}_{x}$$

Die hier dargestellte Initiierung ist nur exemplarisch zu verstehen, da ein Kettenstart auch mit einer Alkoholfunktion der enzymaktivierten Monomere denkbar und sogar wahrscheinlicher ist, da diese Monomere im großen Überschuss in dem Reaktionsgemisch vorliegen. Grundsätzlich besteht aber während der Polymerisationen immer wieder die Möglichkeit, dass die stabilisierten Gold-Spezies als Kettenstarter fungieren. Die Bezeichnung Au_m wird gewählt, weil die ESI-Untersuchungen zwar vermuten lassen, dass es sich um Au₆- bzw. Au₈-Spezies handelt, diese allerdings nur die dominante und für die Fluoreszenz verantwortliche Spezies sind, wobei das Vorliegen vereinzelter weiterer Au-Spezies nicht gänzlich ausgeschlossen wird.

Wachstum:



Das Kettenwachstum erfolgt analog zu der oben gezeigten Reaktionsgleichung. Bei der ROP cyclischer Ester handelt sich um eine lebende Polymerisation, das heißt, dass es zu keinem Kettenabbruch kommt, solange nicht alle Monomere verbraucht sind.

Nach Reaktionsende wird zunächst das Novozyme 435 abfiltriert und das Polymer ausgefällt. Der entstandene weiße Kunststoff hat einen leichten Gelbstich und wird anschließend auf seine Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

4.3.1.2 Diskussion des Fluoreszenzspektrums des mit ultrakleinen Gold-Nanopartikeln hergestellten Polycaprolactons

Zur Bestimmung der Fluoreszenz des mit Gold-Nanopartikeln modifizierten PCLs werden jeweils eine Probe des golddotierten Kunststoffes und eine undotierte Referenzprobe mit einem Fluoreszenz-Spektrofluorometer untersucht. Zunächst wird ein Anregungsspektrum aufgenommen, um die optimale Anregungsenergie für das im Anschluss zu messende Emissionsspektrum zu evaluieren.



Abbildung 21: Emissionsspektrum Polycaprolacton

Abbildung 21 zeigt das Emissionsspektrum von Au-dotiertem und undotiertem Polycaprolacton bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm. Das Spektrum des golddotierten PCLs zeigt ein deutliches Maximum bei 450 nm, während die undotierte Referenzprobe nicht auf die Anregung im Fluoreszenz-Spektrofluorometer reagiert.

Wie bereits die Herleitung von Gleichung (2.17) in Kapitel 2.3.2.5 zeigt, besteht im Bereich von ultrakleinen Gold-Nanopartikeln, häufig auch als "Nanodots" bezeichnet, folgender Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Emission:

$$\hbar \omega_0 \cong \varepsilon_{\rm F} \left(N \right)^{-\frac{1}{3}} = \varepsilon_{\rm F} r_s / R$$

 ω_0 : Differenz der Eneregielevel beim sphärischen Oszillator

 $\varepsilon_{\rm F}$:Fermi-Energie

N: Anzahl freier Elektronen im Partikel

r_s:Wigner-Seitz-Radius

Diese Gleichung besagt, dass die Emissionsenergie in direkter Korrelation zur Anzahl der freien Valenzelektronen und zur Fermi-Energie des Goldes steht:

$$Emissions energie = \frac{Fermi - Energie_{Au}}{Valenzelektronen^{\frac{1}{3}}}$$

Die Fermi-Energie des Goldes ist mit einem Wert von etwa 5,55 eV bekannt und ebenso das Maximum des Fluoreszenzspektrums bei 450 nm. Somit lässt sich nun die Valenzelektronenzahl und damit die Partikelgröße der vorliegenden Gold-Spezies bestimmen. Die Wellenlänge in [nm] und die Fermi-Energie in [eV] sind über die Beziehung

$$E = mc^2 = \frac{hc}{\lambda} = hv = kT$$

miteinander verknüpft, so dass sich die Wellenlänge von 450 nm (Emissionsmaximum) zu einem Wert von 2,76 eV umrechnen lässt. Daraus ergibt sich für die Anzahl der Valenzelektronen in den Au-Spezies und damit für die Größe der Nanodots:

$$Valenzelektronen = \left(\frac{Fermi - Energie_{Au}}{Emissionsenergie}\right)^3 = \left(\frac{5,55eV}{2,76eV}\right)^3 = 8,13$$

Anhand der Berechnungen lässt sich die Anzahl der frei beweglichen Elektronen in den ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Nanopartikeln auf acht bestimmen. Da Gold selbst nur über ein Valenzelektron verfügt, lässt sich dementsprechend die Anzahl der Goldatome pro fluoreszentem Nanopartikel ebenfalls auf acht bestimmen. Diese Ergebnisse decken sich mit den in Vorversuchen durchgeführten ESI-Massenuntersuchungen, die ebenfalls für Au₈-Spezies sprechen. Untersuchungen der Fluoreszenzspektren der in den Vorversuchen synthetisierten fluoreszenten Gold-Lösungen führen zu den gleichen Ergebnissen. Dies legt zweierlei nahe: Erstens wird die These, dass es sich auch schon vor dem Einbau der Partikel in das PCL-Netzwerk um Au₈-Spezies handelt, bekräftigt und zweitens zeigt es, dass der Einbau der Gold-Nanopartikel in das Polycaprolacton gelungen ist.

Bei kritischer Betrachtung muss allerdings einschränkend festgestellt werden, dass die Behauptung, es handele sich im vorliegenden Fall primär um Au₈-Spezies, nur gilt, wenn es sich bei den Partikeln um ungeladene Teilchen handelt, weil die Beweisführung ja ausschließlich auf die Anzahl der Valenzelektronen pro Partikel abzielt.

Um diesen Einwand zu entkräften wird eine thiolstabilisierte fluoreszierende Lösung mit einem stöchiometrisch großen Überschuss an NaBH₄-Lösung versetzt. Die Zugabe des Reduktionsmittels sollte sofort zu einer Reduktion der Gold-Teilchen führen, sofern diese geladen sind. Tatsächlich bleiben die Fluoreszenzerscheinungen jedoch trotz Zugabe des starken Reduktionsmittels vollkommen unverändert, so dass davon auszugehen ist, dass es sich bei den Au₈-Nanopartikeln tatsächlich um ungeladene Teilchen handelt.

Das Fluoreszenzspektrum schließt zwar die Anwesenheit anderer Spezies nicht grundlegend aus, allerdings legt es nahe, dass Au₈-Nanodots hier die dominierenden Spezies sind. Die Anregung des PCLs mit einer Wellenlänge von 370 nm führt dazu, dass im Emissionsspektrum ein Gitterpeak erster Ordnung bei der Überlagerung von Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge entstehen würde, von daher beginnt das abgebildete Fluoreszenzspektrum erst bei einer Wellenlänge von 400 nm. Regt man das Polycaprolacton mit einer geringeren Wellenlänge von z. B. 300 nm an, so zeigt sich im Emissionsspektrum ein erster leichter Anstieg der Emissionskurve bei etwa 375 nm, der sich ebenfalls zu einem Maximum bei 450 nm entwickelt und dann bei ca. 550 nm abflacht.

Eine Berechnung der Nanopartikelgröße in den Randbereichen des Emissionsspektrums ergibt für die Wellenlänge von 375 nm (erster Anstieg der Emissionskurve) eine Au-Atomzahl von Au₅ und für eine Wellenlänge von 550 nm (Abflachen der Emissionskurve) eine Atomzahl von Au₁₅. Diese Ergebnisse liegen im Toleranzbereich von Gleichung (2.17), die für bis zu 23 Valenzelektronen sehr genau erfüllt ist.

Für eine Valenzelektronenzahl, die 23 überschreitet, muss die Beziehung $\mathcal{E}_{\rm F}(N)^{-\frac{1}{3}}$ um

den Faktor $\left[1-U(l_e^2-l_g^2)-\frac{n+2}{3}\right]$ erweitert werden, da im Bereich zwischen 23 und 38

Valenzelektronen das sphärische, harmonische Potential der kleineren Spezies nach und nach in ein Wood-Saxon-Potential übergeht und somit die Berechnungen leicht verzerrt sind. $l_e^2 - l_g^2$ steht für den Drehimpuls der Elektronen im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand und n für die Schale. Die entstehende Verzerrung über den Faktor U entspricht bei Au₂₃ bis Au₃₈ in etwa einem Wert von 0,33, was einer Verzerrung von etwa 30 % entspricht.^[131]

Die Dominanz der Au₈-Spezies im Polycaprolacton lässt sich zudem durch das Jellium-Modell bekräftigen, das unabhängig von den *magischen* Clustergrößen Au₁₃, Au₅₅, ... auch für Au₈ einen stabilen Zustand postuliert.

Die hier ermittelten Werte decken sich insbesondere bei Au₈ zudem gut mit Vergleichswerten aus der Literatur. Die Arbeitsgruppe Zheng/Zhang/Dickson stellt 2004 eine Reihe fluoreszenter, wässriger Gold-Nanopartikel-Lösungen her, die mit Polyamidoamin-Dendrimeren stabilisiert sind. Abhängig vom Au/Polyamidoamin-Verhältnis ermitteln sie hier unterschiedliche Werte für die Masse der Au-Spezies, die sie Au₅-, Au₈-, Au₁₃-, Au₂₃- und Au₃₁-Nanopartikeln zuordnen. Alle Lösungen zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht unterschiedliche Fluoreszenz bzw. variierende Emissionsspektren.^[87]

Tabelle 5: Emissionswerte für verschiedene ultrak	leine Gold-Nanopartikel und deren Vergleich mit
Literaturwerten bzw. mit eigenen Ergebnissen	

Anzahl Atome	Theoretisches	Experimentell nach	Experimentell für
im Partikel	Emissionsmaximum	Zheng/Zhang/Dickson	Au-dotiertes PCL
	nach (2.17)		
Au ₃	3,848 eV		
Au ₅	3,246 eV	3,22 eV	-
Au_8	2,775 eV	2,72 eV	2,76 eV
Au ₁₃	2,36 eV	2,43 eV	-
Au ₂₃	1,95 eV	1,65 eV	-
Au ₃₁	1,76 eV	1,41 eV	-

Der Vergleich der in Tabelle 5 theoretisch berechneten Emissionswerte zum Einen mit Literaturwerten und zum Anderen mit dem hier vorliegenden Emissionsspektrum für Au-dotiertes Polycaprolacton verdeutlichen erneut, dass es sich um Au₈-Spezies handelt. Zudem zeigt die Tabelle, dass Gleichung 2.17 für Nanopartikel bis zu einer Größe von 13 Atomen sehr realistische Werte liefert. Für größere Atomzahlen müsste die Gleichung wie bereits erwähnt modifiziert werden, was für die Werte dieser Tabelle bewusst unterlassen worden ist.

Neben dem Literaturvergleich zur Bestätigung der Ergebnisse dokumentiert die Tabelle noch das theoretisch bestimmte Emissionsmaximum für die von Jin/Egusa/Scherer gefundenen Au₃-Spezies. Der Energiewert von 3,848 eV entspricht einer Wellenlänge von ca. 322 nm. Selbst Messungen mit einer weitaus tieferen Anregungswellenlänge von 250 nm oder sogar 200 nm zeigen, dass das Emissionsspektrum im Bereich der zu erwartenden Au₃-Fluoreszenz keinen Peak hat, von daher lässt sich die Existenz dieser Spezies zumindest für das dotierte Polycaprolacton ausschließen.



Abbildung 22: Anregungs- und Emissionsspektren verschiedener ultrakleiner Gold-Nanopartikel mit unterschiedlicher Atomzahl

Abbildung 22 zeigt in Anlehnung an Zheng/Zhang/Dickson eine Übersicht der Emissions- und Anregungsspektren von Au₅-, Au₈-, Au₁₃-, Au₂₃- und Au₃₁-Spezies (von links nach rechts). Die durchgezogenen Linien stehen dabei für die Emission und die gestrichelten für die zugehörige Exitation.^[85]

Das Spektrum zeigt, dass in einem Bereich von Au₅-Au₁₃ in jedem Fall eine bläuliche oder auch grünliche Fluoreszenz bei Bestrahlung mit UV-Licht zu beobachten ist. Diese wird auch bei den in dieser Arbeit synthetisierten Materialien beobachtet. Eine Visualisierung dieser Beobachtung erfolgt bei der Diskussion des Einbaus in die SiO₂-Matrix, der nun präsentiert wird.

4.3.2 Goldeinlagerung in Siliciumdioxid-Matrizen

An dieser Stelle wird versucht, mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses die ultrakleinen Au_m-Goldnanopartikel in eine SiO₂-Matrix einzulagern, um fluoreszierendes, golddotiertes Glas zu erhalten.

Bei der Synthese geht man von mercaptoundecanolstabilisierten Goldnanopartikeln aus, die mit bereits beschriebenen Methoden in einem Diglyme-Organosol gewonnen werden. Das Organosol wird mit einem Überschuss Tetraethylorthosilikat und anschließend tropfenweise mit Ammoniaklösung versetzt.



Beim Versetzen des Organosols mit wässriger Ammoniaklösung erfolgt eine basenkatalysierte Hydrolyse des Tetraethylorthosilikats zur Orthokieselsäure unter Freisetzung von Ethanol. Es wird angenommen, dass die in der ammoniakalischen Lösung vorliegenden Hydroxid-Ionen am Siliciumatom angreifen und die Ethanolat-Ionen einem S_N 2-Mechanismus unter Inversion der Konfiguration am Si-Atom durch Hydroxid-Ionen substituiert werden.^[132, 133]



In einem nächsten Reaktionsschritt wird die Orthokieselsäure im hier vorliegenden basischen Milieu zunächst einfach deprotoniert. Ein kontinuierliches Zutropfen von Ammoniaklösung bewirkt theoretisch schrittweise eine zweifache, dreifache und letztlich vierfache Deprotonierung der Orthokieselsäure zum $[SiO_4]^4$ -Ion (siehe Reaktionsgleichung, wo eine dreifache Deprotonierung dargestellt wird). In Konkurrenz zur Deprotonierung laufen allerdings gleichzeitig Kondensationsund Umesterungsreaktionen der entstandenen Silanole ab. Da jedoch die Hydrolyse zum einfachen Orthosilikat-Ion wesentlich schneller verläuft als ebenfalls mögliche Kondensationen/Umesterungen, ist besonders bei der mit steigender Reaktionsdauer immer basischeren Umgebung das Vorliegen mehrfach deprotonierter Silikat-Ionen durchaus anzunehmen. Untersuchungen haben gezeigt, dass Umesterungen unter den gewählten basischen Bedingungen über die Deprotonierung des im ersten Reaktionsschritt abgespaltenen Alkohols zum Nukleophil OR⁻ verlaufen – in dem hier vorliegenden Fall also vom freigewordenen Ethanol zum Ethanolat bzw. vom Au_m-mercaptoundecanol zum Au_m-mercaptoundecanolat. Diese Reaktion unterliegt allerdings in der basischen Katalyse sterischen Beschränkungen und findet im Vergleich zur Kondensation dementsprechend selten statt.^[134]



Die dargestellte Reaktion zeigt beispielhaft die stattfindende oben Kondensationsreaktion zwischen einem partiell deprotoniertem Silanol und einer nicht deprotonierten Spezies, die zur Ausbildung einer Siloxanbindung führt. Für den basisch katalysierten Kondensationsmechanismus werden, wie auch bei der Hydrolyse, Übergangszustände angenommen.^[135] Vergleichbar pentakoordinierte mit der Kondensationsreaktion verläuft auch die anschließende Polymerisation in alkalischem Milieu nach einem nukleophilen Mechanismus ab. Obwohl eine Kondensation grundsätzlich mit allen vorliegenden Kieselsäuren möglich ist, erfolgt sie zunächst primär an höher kondensierten Molekülen. Das hängt mit der Tatsache zusammen, dass höher kondensierte Moleküle saurer sind als weniger stark kondensierte Moleküle und demzufolge leichter deprotoniert werden können. Dies führt wiederum dazu, dass in der Lösung wenig Dimere vorliegen, da diese bevorzugt mit anderen Monomeren zu Trimeren und diese dann bevorzugt zu Tetrameren reagieren. Das zeitgleiche Zutropfen von NH₃ bewirkt, dass der pH-Wert kontinuierlich steigt und die kondensierten Spezies immer leichter deprotoniert werden können. Bei einem pH-Wert über 7 sind die Moleküle schon soweit ionisiert, dass sie sich gegenseitig über ihre negativen Ladungen abstoßen.^[136] Es bildet sich ein Stern-Potential⁹ in dem eine "Doppelladungswolke", die durch Adsorption geladener Atome oder Gruppen an die Oberfläche der wachsenden SiO₂-Partikel entsteht, die Partikel elektrostatisch stabilisiert.^[137] In diesem Zustand verläuft das Wachstum der Silicium-Spezies dementsprechend weniger über

⁹ Otto Stern, geboren am 17.02.1888 in Sohrau in Oberschlesien und verstorben am 17.08.1969 in Berkeley, erhält 1943 den Nobelpreis für Physik "als Anerkennung seines Beitrags zur Entwicklung der Molekularstrahl-Methode und für seine Entdeckung des magnetischen Moments des Protons".

Partikelaggregation, sondern vielmehr über die Addition weiterer Monomere an höher kondensierte Partikel.

Es liegen nun also gleichzeitig wenige sterisch stabilisierte Au_m-Nanopartikel und eine Vielzahl elektrostatisch stabilisierte Siliciumoxidpartikel in der Lösung vor. Neben der Kondensation weiterer Silikat-Monomere an die durch das Sternsche Potential geschützten SiO₂-Kolloide ist jedoch auch ein Einbau der Gold-Nanopartikel möglich. Dieser Einbau kann über eine Kondensationsreaktion zwischen der Alkoholgruppe der mercatoundecanolstabilisierten Au-NPs und Silikatmonomeren oder höher kondensierten Spezies verlaufen:

$$Au_{m} * \left[\begin{array}{c} S \\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}{c} X \\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\[\end{array}]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\[\\ 0 \end{array} \right]_{X} + \left[\begin{array}[\\[\\[\end{array}]_{X} + \left[\left[\begin{array}[\\[\\[\end{array}]_{X} + \left[\left[\begin{array}[\\[\\[\\] \end{array}]_{X} + \left[\left[\begin{array}[\\[$$

Die hier abgebildete Reaktionsgleichung beschreibt beispielhaft die Kondensation eines Gold-Nanopartikels, das über eine Mercaptoundecanol-Schutzhülle stabilisiert wird, mit einem dreifach deprotonierten Silikat. Als beispielhaft ist diese Reaktion insbesondere deshalb zu verstehen, weil eine solche Kondensation ebenso an weniger stark deprotonierter Kieselsäure oder aber auch an viel höher kondensierten Si-Spezies denkbar ist. In welchem Schritt der Synthese der Einbau genau erfolgt und an welcher Stelle er bevorzugt stattfindet ist für die spätere Produkteigenschaft nicht relevant und soll aus diesem Grund auch nicht untersucht werden. Das primäre Ziel dieser Synthese ist es vielmehr, die mit bifunktionellen Liganden ausgestatteten Goldnanopartikel stochastisch in die sich nach und nach entwickelnde SiO₂-Matrix einzubauen. Die statistische Dotierung des Siliciumdioxidnetzwerkes mit Gold-NP gelingt also auf vielfältige Weise.

Wie bereits beschrieben sind die vorliegenden (teilweise golddotierten) Siliciumdioxid-Kolloide aufgrund ihrer Oberflächenladung elektrostatisch vor Agglomeration geschützt. Dieser elektrostatische Schutz ist allerdings nur bis zu einem bestimmten "Füllgrad" gewährleistet und wird in der Literatur mit etwa 10 Volumenprozent Feststoffgehalt in der kolloidalen Lösung angegeben.^[138] Eine Verdampfung des Lösemittels oder eine sehr hohe TEOS-Konzentration im Verhältnis zum Lösemittel führt aufgrund der schnell und stark steigenden Siliciumdioxid-Partikelkonzentration zu immer kleiner werdenden Abständen unter den Partikeln. Dies hat zur Folge, dass die Abstoßung der Partikel - bei fortschreitender Annäherung durch die in Folge des Konzentrationsanstiegs steigende Partikelzahl - ab einem gewissen Teilchenabstand nach dem Sternschen Modell zur Annäherung wird. Sobald dieser Punkt erreicht ist, bricht die elektrostatische Stabilisierung ein und die hohe Oberflächenenergie führt zu spontaner Gelbildung. Diese Erkenntnisse decken sich gut mit den bei den Versuchen gemachten Beobachtungen: die kolloidalen Lösungen verfestigen sich nach Zugabe einer kritischen Menge an Ammoniaklösung.

Aufgrund der plötzlichen Gelbildung besteht das Gel (im Gegensatz zu Methoden in saurem Milieu, wo die Gelbildung sehr langsam verläuft), aus einem unregelmäßigen Netzwerk. Dies wird insbesondere dadurch deutlich, dass das bei der Ausbildung feste Gel innerhalb eines Tages seine feste Konsistenz verliert. Die spontane Gelbildung bewirkt zusätzlich, dass auch große Teile des Lösemittels in das Netzwerk integriert sind. Um eben Lösemittelanteile zu verdrängen, wird das Gel bei leichtem Unterdruck erwärmt und bis zur Ausbildung eines Xerogels altern gelassen. Dabei entsteht über Nacht pulverförmiges Siliciumdioxid, das auf Fluoreszenz untersucht wird. Parallel zur angestrebten Dotierung des SiO₂ mit Goldnanopartikeln wird auf gleichem Syntheseweg eine Referenzprobe ohne die fluoreszenten Goldpartikel hergestellt. Die Ergebnisse der Fluoreszenzanalyse werden im Folgenden diskutiert.

Da das Ziel des Versuchs ursprünglich in der Herstellung eines fluoreszenten, golddotierten Glases bestand, wird das pulverförmige Siliciumdioxid in einem Folgeschritt im Ofen bei Temperaturen um 1.000°C geschmolzen. Dabei zersetzen sich die organischen Liganden der Gold-Nanopartikel und die nun "nackten" Goldpartikel müssen über das Netzwerk des aus SiO₂-Tetraedern aufgebauten Glases stabilisiert werden.

Nach Abkühlen erhält man ein hochtransparentes, leicht gelblich/bräunlich verfärbtes Glas, das ebenfalls auf seine Fluoreszenzeigenschaften hin untersucht und mit einer entsprechenden Referenzprobe verglichen wird.



Abbildung 23: Au-dotiertes Siliciumdioxid

Abbildung 23 zeigt zwei Bilder des synthetisierten Materials. Das linke Bild wird bei sichtbarem Licht aufgenommen und die rechte Aufnahme zeigt die gleichen Proben bei Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 354 nm.

Die Substanz auf dem jeweils linken Objektträger ist eine Probe des pulverförmigen, Au-dotierten Xerogels. Der jeweils rechte Objektträger zeigt im unteren Bereich ebenfalls eine Probe des Xerogels, dabei handelt es sich jedoch um die Referenzprobe ohne Goldanteile. Die Probe rechts oben zeigt das Endprodukt der Reaktion: das golddotierte Glas (auf der Aufnahme bestehend aus vielen kleinen Splittern).

Beim Betrachten der Bilder wird der Einfluss der Golddotierung auf das Glas deutlich: Obwohl die Gläser nur mit Spuren der fluoreszenten Gold-Spezies dotiert werden, weisen sie eine ausgeprägte Fluoreszenz auf. Die Aufnahmen dieser Proben werden mit einer handelsüblichen Digitalkamera aufgenommen.



Das Emissionsspektrum (Abbildung 24) bestätigt die optischen Eindrücke, die man aus Abbildung 23 gewinnen kann. Die Fluoreszenz wird bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm gemessen und zeigt zum Einen das Spektrum des Au-dotierten Siliciumdioxids (blaue Kurve) und zum Anderen das Emissionsspektrum der Referenzprobe, die ohne Gold-Nanopartikel synthetisiert wird. Während bei der Referenz im Grunde keine Emission zu erkennen ist, zeigt das golddotierte Siliciumdioxid eine ausgeprägte Fluoreszenz mit einem Maximum bei 456 nm.

Eine Auswertung des Spektrums gemäß den bereits beschriebenen Methoden ergibt für die Valenzelektronenzahl und damit einhergehend für die Atomzahl der dominierenden Gold-Spezies in der SiO₂-Matrix einen Wert von 8,5. Grundsätzlich ähnelt der Verlauf des Spektrums dem des PCLs, so dass auch beim Siliciumdioxid davon auszugehen ist, dass es sich bei den fluoreszenten Au-NPs wieder vorwiegend um Au₈-Spezies handelt, zumal auch die Voruntersuchungen an den mercaptoundecanolstabilisierten Partikeln nahezu deckungsgleiche Spektren erbringen.

Dotierungen von Glas werden in der Literatur bisher nur mit größeren Gold-Nanopartikeln beschrieben.^[139, 140] Eine Dotierung von Gläsern mit ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Nanopartikeln ist zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit nicht bekannt.

4.3.3 Einbau mercaptoundecansäurestabilisierter Gold-Spezies in

Polyamid 6

In der folgenden Versuchsreihe sollen nun die fluoreszenten Gold-Spezies in einen weiteren handelsüblichen Kunststoff (neben Polycaprolacton) eingebaut werden. Bei diesem Kunststoff handelt es sich um das leicht zu synthetisierende Polycaprolactam bzw. Polyamid 6. Die Synthese soll zunächst erneut mit thiolstabilisierten Partikeln durchgeführt werden. Hierbei erweist sich insbesondere die Mercaptoundecansäure als geeigneter Ligand, da sie zum Einen mit einer Thiol-Funktion zur Stabilisierung der Gold-Nanopartikel ausgestattet ist und zum Anderen über eine Carboxylgruppe verfügt, die eine Anbindung an die sich bildenden Polymere ermöglicht.

Für die angestrebte Reaktion werden demnach in Diglyme gelöste, ultrakleine und MUDA-stabilisierte Gold-Nanopartikel mit einem Überschuss Caprolactam-Monomer versetzt. Diese Mischung wird bis auf 120°C erwärmt und dann mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Die Säure wird vor allem wegen ihrer katalytischen Wirkung auf die Reaktion eingesetzt.^[141]

Ringöffnung:



Die Reaktion startet mit der Ringöffnung des Caprolactams. Dabei bindet sich der elektronenreiche Carbonylsauerstoff des Caprolactams an ein Wassermolekül (aus der Säure) und setzt im Anschluss unter Entstehung eines Oxonium-Ions ein Hydroxid-Ion frei. Da das Oxonium-Ion nicht sehr stabil ist, kommt es innerhalb des protonierten Caprolactams zur Ausbildung des stabileren Carbenium-Ions. Dieses wiederum wird in einem Folgeschritt nukleophil von dem zuvor freigesetzten Hydroxid-Ion angegriffen und intermediär entsteht ein instabiler, ringförmiger Dialkohol, der sich durch Umlagerungen zur Aminocapronsäure öffnet.

Initiierung:



Die Initiierung der Polykondensation erfolgt über die Kondensation einer Säuregruppe mit einer Aminogruppe unter Ausbildung einer Amidbindung und gleichzeitiger Freisetzung eines Wassermoleküls. Mit diesem Schritt hat das Wasser seinen katalytischen Zweck erfüllt und steht wieder für weitere Ringöffnungsreaktionen zur Verfügung. Die Initiierung ist auf zwei Wegen denkbar: Erstens kann eine Aminocapronsäure eine Kondensation mit einer weiteren Aminocapronsäure unter Amidbildung eingehen und zweitens ist es auch möglich, dass die Aminogruppe einer Aminocapronsäure mit einer Carboxylgruppe der Mercaptoundecansäure reagiert. Diese Reaktion (oben dargestellt) ist die eine Möglichkeit zum Einbau der MUDAstabilisierten Gold-Spezies in das entstehende Polyamid 6.

Wachstum:



Das Kettenwachstum verläuft prinzipiell analog zur Initiierung, indem immer neue, aus dem Caprolactam über die Ringöffnung gebildete Aminocapronsäure-Monomere an das Polymer kondensieren.^[142] Auch an dieser Stelle bestehen in Bezug auf den Einbau der fluoreszenten NP zwei Möglichkeiten: Es ist zum Einen denkbar, dass die Aminocapronsäure an Carboxylgruppen von Ketten kondensieren, die an einem Ende bereits über einen MUDA/Au-Rest verfügen (siehe oben dargestellte Wachstumsreaktion). Zum Anderen ist es aber auch möglich, dass bereits vorliegende Oligomere oder Polymere mit der Carboxylgruppe der Mercaptoundecansäure reagieren und die fluoreszente Spezies auf diese Weise in die Polymere integriert wird. Eine solche Reaktion bewirkt zwar an dem MUDA-Kettenende einen Kettenabbruch bezogen auf weitere amingetriebene Kondensationen, jedoch sind die Au-Spezies mit mehreren Liganden stabilisiert, die ebenfalls in weitere Polymerketten eingebaut werden können, so dass sich die Gold-Spezies nicht zwingend an Kettenenden befinden muss.

Nach Abschluss der Reaktion wird das Polymer isoliert und getrocknet. Im Vergleich zu der gleichermaßen hergestellten goldfreien Referenzprobe wirkt das Au-dotierte Polymer leicht gelblich. Eine Betrachtung beider Proben unter UV-Licht zeigt in beiden Fällen Fluoreszenz, die der golddotierten Probe ist jedoch wesentlich intensiver. Sowohl von dem Au-dotierten Polymer, als auch von der Referenzprobe wird ein Emissionsspektrum gemessen.



Abbildung 25: Emissionsspektrum von Polyamid 6 aus Caprolactam

Das Emissionsspektrum beider Proben in Abbildung 25 bestätigt den gewonnenen optischen Eindruck der Betrachtung unter UV-Licht. Das Au-dotierte Polycaprolactam *und* die Referenzprobe ohne Gold sind fluoreszent. Ungünstigerweise überlagert das Emissionsmaximum des goldfreien Polyamids das des golddotierten Materials, es ist aber zu erkennen, dass die Intensität des golddotierten Materials etwa um den Faktor 4 höher ist. Die Au-Spezies erhöhen also die von Natur aus schwach vorhandene Fluoreszenz des PA 6. Das Emissionsmaximum des Au-dotierten Materials liegt bei 451 nm und ist analog zu den vorherigen Diskussionen der Fluoreszenzspektren der Dominanz von Au₈-Spezies zuzuordnen.

4.3.4 Einbau aminohexansäurestabilisierter-Gold-Nanopartikel in

Polyamid 6

Auch in dieser Synthese sollen die fluoreszenten Gold-Nanopartikel in Polyamid PA 6 (Perlon) eingebaut werden. Im Gegensatz zu der Synthese im vorhergehenden Kapitel wird hier allerdings von anderen Edukten und einem anderen Syntheseweg ausgegangen.

Zum Einbau der Au-Spezies werden die Gold-Nanopartikel bereits im Vorfeld mit der als Monomer dienenden Aminohexansäure (Aminocapronsäure) stabilisiert und gefällt. In einem Folgeschritt werden die aminohexansäurestabilisierten Goldnanopartikel in einem Gemisch aus weiterem Monomer und Diglyme aufgenommen und mittels fokussierter Mikrowellenbestrahlung in die fluoreszierenden Gold-Spezies konvertiert. Schon bei der Konversion scheint es aufgrund der vorherrschenden Temperaturen zu der Bildung erster Oligomere zu kommen, da sich ein fluoreszenter Feststoff an den Wänden des Reaktionsgefäßes absetzt. Nach erfolgter Konversion der Gold-Nanopartikel in die ultrakleine, fluoreszente Spezies wird das Lösemittel entfernt und die zurückbleibende Aminohexansäure bzw. deren Oligomere inklusive der durch sie stabilisierten Goldnanopartikel getrocknet und anschließend mit weiterem Monomer versetzt. Das golddotierte Monomer wird nun in Substanz zum Polyamid 6 polymerisiert. Die Polykondensation verläuft über einen Carbonyladditions-Eliminations-Mechanismus, der nicht weiter katalysiert werden muss.

Initiierung:



Die Initiierung der Polykondensation erfolgt als Reaktion zweier Monomere oder eines Monomers und einer Carboxylgruppe eines funktionalisierten, stabilisierten Gold-Nanopartikels. Die Ausbildung der Amidbindung verläuft über eine Protonierung der Carboxylgruppe (das dafür erforderliche Proton kommt aus einer der vorliegenden Säuremoleküle oder kann über einen sauren Katalysator zugefügt werden). Die Protonierung bewirkt die Entstehung eines Carbenium-Ions, welches wiederum empfänglich für einen nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaars der Aminogruppe des Monomers ist. Unter anschließender Abspaltung des Protons und eines Wassermoleküls kommt es zur Ausbildung der Amidbindung.

Wachstum:



Die Kettenwachstumsreaktion verläuft analog zu der Kondensation bei der Initiierung. Wichtig zu erwähnen ist, dass der Einbau der fluoreszenten Gold-Spezies sowohl über eine Kettenfortpflanzung an Oligomeren, die bereits mit der Gold-Spezies verknüpft sind, als auch durch Kondensation eines Oligomers mit einer noch nicht in das Polymer eingebunden stabilisierten Gold-Spezies möglich ist. Es sind also auch bei dieser Polymerisation verschiedene Möglichkeiten für eine Einlagerung der Gold-Nanopartikel denkbar.

Das entstehende Produkt ist im Vergleich zur undotierten Referenz leicht rötlich verfärbt. Wie auch bei der PA 6-Synthese ausgehend von Polycaprolactam ist sowohl beim Au-dotierten Material, als auch bei der Referenz unter der UV-Lampe Fluoreszenz zu beobachten.



Abbildung 26: Emissionsspektrum von Perlon aus Aminocapronsäure

Das Emissionsspektrum des aus aminocapronsäurestabilisierten Gold-Nanopartikeln hergestellten Perlons (PA 6) zeigt wie erwartet ähnliche Befunde wie auch das des aus Caprolactam synthetisierten Polyamids 6 (siehe Abbildung 26). Auch hier zeigt sich das ein Emissionsmaximum bei 451 nm (Anregungswellenlänge 370 nm), welches vermutlich durch die Amidbindung verursacht wird. Die Eigenfluoreszenz des Polyamids wird erneut von der Fluoreszenz des Au-dotierten Perlons mit einer fast fünfmal so starken Intensität überlagert. Wie bei den vorangehenden Untersuchungen lässt sich auch hier das Emissionsspektrum den Au₈-Spezies zuordnen und die deutlich stärkere Intensität des dotierten Perlons im Vergleich zur undotierten Referenz zeigt, dass der Einbau der Gold-Spezies in das Polyamid gelungen ist.



Abbildung 27: Nylonsynthese mit Gold-Nanopartikeln

Der erfolgreiche Einbau der Au₈-dotierten Spezies in Perlon (ausgehend von Caprolactam oder Aminocapronsäure) lässt vermuten, dass auch ein Einbau in Nylon (PA 6.6) möglich ist. Ein Einbau in Nylon birgt den Vorteil, dass über die zwei eingesetzten AA- und BB-Monomere kein Kettenabbruch auf der Au-haltigen Kettenseite erzwungen wird und die Gold-Spezies so noch stärker in das makromolekulare Netzwerk eingebunden werden kann. Abbildung 27 zeigt eine solche Polymerisation, die mit größeren Gold-Nanopartikeln bereits durchgeführt wurde.^[143]
4.3.5 Dotierung von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat

Nach den erfolgreichen Versuchen fluoreszierende Au-NPs in verschiedene Kunststoffe und in eine Siliciumdioxidmatrix einzulagern, soll nun versucht werden fluoreszierende Goldpartikel unter Zuhilfenahme geeigneter "Ligandensysteme" aus dem Lösemittel auszufällen. Dazu eignet sich das Natriumsalz der Mercaptopropansulfonsäure, da es zum Einen über eine Thiolfunktion als "Andockstelle" zu den Au-Partikeln verfügt und zum Anderen als Salz leicht aus einer Vielzahl von Lösemitteln gefällt werden kann. Im Zuge der Untersuchungen gelingt es den "nackten" Liganden ohne Nanopartikeldotierung erstmalig als Monohydrat zu kristallisieren und dessen Kristallstruktur eindeutig zu bestimmen. Aus diesem Grund folgt an dieser Stelle zunächst eine ausführliche Kristallstrukturbeschreibung des Salzes, bevor näher über die erzielten Ergebnisse bei der Einlagerung der ultrakleinen Goldpartikel berichtet wird.

4.3.5.1 Kristallstruktur von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonatmonohydrat Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O



Eigenschaften und Festkörperstruktur von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonatmonohydrat Na($HSC_3H_6SO_3$)· H_2O

Die Züchtung von farblosen Kristallen der Verbindung Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O erfolgt durch Lösen von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat in wenig Wasser und anschließendem langsamen Verdampfen des Lösemittels in einer mit Parafilm abgedeckten Kristallisierschale.

Schwingungsspektroskopie

Das Infrarotspektrum der auskristallisierten Verbindung zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden von Alkansulfonaten. Zunächst sind die C-H-Valenzschwingungen der Alkylenketten bei 2.981 cm⁻¹, 2.947 cm⁻¹, 2.926 cm⁻¹, 2.865 cm⁻¹ und die

Deformationsschwingungen bei 1.448 cm⁻¹, 1.418 cm⁻¹, 1.319 cm⁻¹ zu erkennen. Die Streck- und Deformationsschwingungen der Sulfonatgruppe liegen bei 1.260 cm⁻¹, 1.192 cm⁻¹, 1.043 cm⁻¹, 854 cm⁻¹, 799 cm⁻¹, 755 cm⁻¹, 718 cm⁻¹ und 586 cm⁻¹.^[144, 145] Außerdem zeigt das Spektrum Banden von O-H-Streck- und H-O-H-Deformationsschwingungen bei 3.540 cm⁻¹, 3.474 cm⁻¹ und 1.614 cm⁻¹, die ein Indiz für den Einbau eines Wassermoleküls in die Festkörperstruktur der Verbindung geben und eine schwache Bande bei 2.562 cm⁻¹, die einen Hinweis auf die S-H-Valenzschwingungen der Thiolfunktion liefert.^[146]

Das Ramanspektrum weist auf ähnliche Befunde hin. Man erkennt die Banden der Streck- bzw. Deformationsschwingungen der Alkylengruppen bei 2.974 cm^{-1} , 2.924 cm^{-1} , 2.879 cm^{-1} bzw. 1.417 cm^{-1} , 1.349 cm^{-1} , 1.304 cm^{-1} und die Streck- und Deformationsschwingungen der Sulfonatgruppe bei 1.272 cm^{-1} , 1.193 cm^{-1} , 1.164 cm^{-1} , 1.142 cm^{-1} , 1.117 cm^{-1} , 1.053 cm^{-1} , 958 cm^{-1} , 886 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 799 cm^{-1} , 754 cm^{-1} , 708 cm^{-1} , 589 cm^{-1} , 529 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 346 cm^{-1} , 271 cm^{-1} . Die Thiolfunktion liefert eine deutliche Linie der S-H-Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 2.560 cm^{-1} .

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstruktur der Verbindung Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O wird im monoklinen Raumgruppentyp $P2_1/c$ mit Direkten Methoden gelöst und im Anschluss daran verfeinert. Die Koordinaten aller Nichtwasserstoffatome ergeben sich durch sukzessive Differenzfouriersynthesen und ihre Verfeinerung erfolgt unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter. Die Verfeinerung der an Sauerstoff- und Schwefelatomen mit gebundenen Wasserstoffatome erfolgt individuellen. isotropen Auslenkungsparametern und für die an Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome unter Verwendung von O-H-Bindungslängenrestraints von 0,84(1) Å. Die U_{iso}-Werte der an den Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome werden auf das 1,2-fache des äquivalenten, isotropen Auslenkungsfaktors des zugehörigen Kohlenstoffatoms gesetzt und bei auf 0,97 Å festgelegten C-H-Bindungslängen gruppenweise verfeinert. Eine Absorptionskorrektur erfolgt über den Vergleich der symmetrieäquivalenten Reflexe. Weitere Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung sind in Tabelle 6 aufgeführt:

Empirische Formel	$C_3H_9NaO_4S_2$
Molare Masse	196,21 g⋅mol ⁻¹
Kristallform, Kristallfarbe	Plättchen, farblos
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ /c
Gitterparameter	a = 12,7713(12) Å
	b = 10,6505(6) Å
	c = 5,8746(5) Å
	$\beta = 95,562(11)^{\circ}$
Volumen der Elementarzelle	795,31(11) Å
Zahl der Formeleinheiten	4
Berechnete Dichte	$1,639 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Messtemperatur	173 K
Messgerät	STOE IPDS
Strahlung und Wellenlänge	Mo-K _α , $\lambda = 0,71073$ Å
Absorptionskoeffizient	0,679 mm ⁻¹
F(000)	408
Messbereich	$2,49^\circ \le \theta \le 24,99^\circ$
Indexgrenzen	$-15 \le h \le 15$
	$-12 \le k \le 12$
	$-6 \le l \le 6$
Gemessene Reflexe	5836
Unabhängige Reflexe	1397 [R(int) = 0,0590]
Beobachtete Reflexe	1183
Reflexe/Parameter/Restraints	1397 / 2 / 103
GOOF (GOOF _{restrain})	1,154
Endgültige R-Werte ¹⁾	$R_1 = 0,0397, wR_2 = 0,0968$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0,0446, wR_2 = 0,0981$
Restelektronendichte	0,597 / -0,465 e ⁻ / Å ³
Vollständigkeit	99,7 %

Tabelle 6: Datensammlung und Strukturbestimmung von Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O

¹⁾ $R_1 = \Sigma ||F_0| - |F_c|| / \Sigma ||F_0|; wR_2 = [\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \Sigma [(wF_0^2)^2]]^{1/2}; w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$ mit P = $(F_0^2 + 2F_c^2) / 3;$ GOOF = Goodness-of-fit = $(\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / (n-p))^{1/2}$



Abbildung 28: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von Natrium-3-mercapto-1propansulfonat-monohydrat

Abbildung 28 zeigt die gewählte asymmetrische Einheit. Diese enthält ein Natriumatom in allgemeiner Lage, das über je ein Sauerstoffatom an die Sulfonatgruppe des Mercaptopropansulfonat-Anions und das Wassermolekül koordiniert. Das Anion befindet sich ebenfalls in allgemeiner Lage. Durch Drehung um die Bindungsachse C1-C2 ist die Sulfonatgruppe aus der all-antiperiplanaren Konformation herausgedreht, die in verwandten Strukturen ohne S-H-Gruppe zu finden ist. Die Bindungslängen und Bindungswinkel liegen im erwarteten Bereich. Tabelle 7 zeigt eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und –winkel der Verbindung. Die Elementarzelle enthält vier von diesen eben beschriebenen Formeleinheiten.



Abbildung 29: Darstellung der Koordinationssphäre des Natriumatoms in Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O [Symmetrie-Codierungen: (i): x, 1,5-y, 0,5+z; (ii): x, 1,5-y, -0,5+z; (iii): 1-x, 0,5+y, 0,5-z.]

Zwei von drei Oxofunktionen der Sulfonatgruppe koordinieren dabei an zwei Natriumatome und die dritte Oxofunktion ist ebenso wie das Wassermolekül einfach an das Natriumatom gebunden (siehe Abbildung 29). Die Natriumatome sind in dieser Verbindung verzerrt oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Natrium-Sauerstoff-Abstände liegen zwischen 2,354(2) Å und 2,526(2) Å (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7: Übersicht ausgewählter Bindungslängen und –winkel der Verbindung Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O

Bindungslängen [Å]

Na1-O4	2,354(2)	S1-O1	1,4698(19)
Na1-O3i	2,387(2)	S1-C1	1,790(3)
Na1-O4ii	2,421(2)	S2-C3	1,834(3)
Na1-O1ii	2,414(2)	S2-H1	1,29(4)
Na1-O3iii	2,431(2)	C1-C2	1,524(4)
Na1-O1	2,526(2)	C2-C3	1,505(4)
S1-O3	1,4620(19)	O4-H11	0,824(10)
S1-O2	1,4701(18)	O4-H12	0,829(10)
Bindungswinkel [°]			
O4-Na1-O1	81,95(7)	O2-S1-O1	112,25(11)
O3i-Na1-O1	89,97(7)	O3-S1-C1	106,71(11)
O1ii-Na1-O1	92,53(7)	O2-S1-C1	106,85(12)
O4ii-Na1-O1	91,53(7)	01-S1-C1	105,69(12)
O3iii-Na1-O1	168,92(7)	C2-C1-S1	116,62(19)
O3-S1-O2	112,16(11)	C3-C2-C1	114,6(3)
03-S1-O2	112,63(11)	H11-O4-H12	113(4)
Torsionswinkel [°]			
O3-S1-C1-C2	43,4(2)	S1-C1-C2-C3	62,6(3)
O2-S1-C1-C2	-76,7(2)	C1-C2-C3-S2	171,3(2)
O1-S1-C1-C2	163,5(2)		

[Symmetriecodierungen (i): x,-y+1,5,z-0,5; (ii): x,-y+1,5,z+0,5; (iii): -x+1,y+0,5,-z+0,5.]

Die Festkörperstruktur des kristallisierten Natrium-3-mercapto-1-propansulfonatmonohydrat kann als zweidimensionales Netz beschrieben werden, in dem die Natriumkationen durch die Sauerstoffatome der $(HSC_3H_6SO_3)^-$ -Anionen zu Schichten parallel zur kristallographischen bc-Ebene verknüpft sind. Diese Schichten sind entlang der a-Achse gestapelt.

Die Symmetrieelemente, die für die schichtartige Anordnung eine Rolle spielen sind die zweizählige Schraubenachse in Richtung der kristallographischen b-Achse und die Gleitspiegelebene mit der Gleitkomponenente senkrecht dazu entlang [001].



Abbildung 30: Packungsdiagramm von Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O in Blickrichtung [001] mit Elementarzelle

Das Packungsdiagramm mit Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Richtung zeigt (Abbildung 30), dass die Verbindung charakteristische Merkmale eines anorganisch-organisches Hybridmaterials aufweist. Die Natriumatome bilden zusammen mit den (SO₃)⁻-Fragmenten den anorganischen, hydrophilen Kern und die organischen, hydrophoben Alkylgruppen sind terminal angeordnet. Zwischen den Alkylresten wirken van-der-Waals-Kräfte, die für den Zusammenhalt des zweidimensionalen Verbandes in die dritte Raumrichtung sorgen. Die "nichtbindenden" Natrium-Natriumabstände liegen bei 3,5649(14) Å und 3,6067(15) Å.

Das eingelagerte Wassermolekül bildet schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu den Oxofunktionen der Sulfonatgruppen aus, was eine Konnektivität der anorganischen Domänen parallel zur bc-Ebene bewirkt. Tabelle 8 zeigt eine Übersicht über Abstände und Winkel dieser Wasserstoffbrückenbindungen.

D-HA	d(D-H)	D(HA)	D(DA)	<(DHA)
O4-H11O2i	0,824(10) Å	2,101(16) Å	2,863(3) Å	174(4)°
O4-H12O2ii	0,829(10) Å	1,989(12) Å	2,815(3) Å	154(3)°
S2-H1O2iii	1,29(4) Å	2,49(4) Å	3,705(2) Å	156(2)°

Tabelle 8: Wasserstoffbrückenbindungen in Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-monohydrat

[Symmetrie-Codierung: (i) : -x+1,-y+1,-z; (ii): -x+1,y+0,5,-z-0,5; (iii): x,y,z+1.]

Ein vergleichbares funktionelles Sulfonat wie dieses mit der endständigen Thiolfunktion konnte bisher nicht kristallisiert werden. Vergleicht man die gefundene Struktur allerdings mit ähnlichen Sulfonaten bekannter Struktur, jedoch ohne endständige Mercaptogruppe, so liefert die hier beschriebene Verbindung auch Hinweise auf eine schwache Wasserstoffbrückenbindung der Thiolfunktion zu einer Oxofunktion der Sulfonatgruppe.



Abbildung 20: Packungsdiagramm von Natriumpropansulfonat in Blickrichtung [100]

Abbildung 32: Packungsdiagramm von Natriumbutansulfonat in Blickrichtung [010]

Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen die Packungsdiagramme ausgewählter, kurzkettiger Natriumalkylsulfonate, die bisher in diesem Arbeitskreis kristallisiert und charakterisiert sind.^[147, 148] Im Gegensatz zu dem Sulfonat mit der Mercaptofunktion kann man bei dem Schichtenaufbau der hier dargestellten monofunktionellen Sulfonate im Grunde von einer Verzahnung der Schichten über die hydrophoben Enden der Alkylkette sprechen. Dieser Trend der Verzahnung bzw. der frontal zueinander

ausgerichteten Alkylketten ist auch bei längerkettigen Sulfonaten zu beobachten. Betrachtet man hingegen die Schichtstruktur des Mecaptosulfonats, so ist zu erkennen, dass in dieser Verbindung die Alkylgruppe mit der terminalen Thiolfunktion leicht abgeknickt ist und sich die S-H-Gruppe ein wenig zu der freien Oxofunktion des Sulfonats orientiert. Der Donor-Akzeptor-Schweratom-Abstand der Wasserstoffbrückenbindung S2-H1...O2iii beträgt 3,705(2) Å. Laut einer Studie von Haynes et al. wurden bis zum Jahr 2004 1.069 Sulfonate kristallographisch charakterisiert, jedoch enthielten nur 4 Sulfonate eine S-H-Funktion, die für Vergleichszwecke nutzbar sein könnte.^[149] Vergleicht man allerdings den hier gefundenen S-H-O-Abstand mit Werten aus der Literatur, findet man S-H-O-Donor-Akzeptor-Abstände die zwischen 3,216 Å und 3,573 Å schwanken.^[150-153] Man muss also in dem hier vorliegenden Fall des Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-monohydrats von einer sehr schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Thiolfunktion und angrenzendem Sauerstoff sprechen. Trotz der Schwäche ist die Wasserstoffbrückenbindung jedoch offenbar der Grund dafür, dass in dem untersuchten funktionellen Sulfonat keine Verzahnung der Schichten - wie bei den nicht funktionalisierten Sulfonaten - vorliegt, da die Wasserstoffbrücke ein leichtes Abknicken der organischen Schwänze bewirkt.

4.3.5.2 Dotierung von Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O mit fluoreszenten Goldnanopartikeln

Im Gegensatz zu den vorhergehenden Synthesen, bei denen der Einbau bzw. die Dotierung der Materialien über 3 Stufen erfolgt, werden hier grundsätzlich nur zwei Stufen für die Dotierung benötigt. Die Synthese erfolgt gemäß Kapitel 4.1.2 über eine Ligandensubstitution, da eine direkte Konversion der 2 nm bis 5,2 nm großen Goldnanopartikel in die ultrakleinen, fluoreszenten Au₈-Nanodots mit dem Mercaptopropansulfonsäure-Natriumsalz nicht gelingt. Alternativ wird die Konversion mit geringen Mengen MUDA durchgeführt. Im Anschluss an die Umwandlungsreaktion wird die entstehende, fluoreszente Lösung mit einem großen Überschuss von in Wasser gelöstem Natriumsalz der Mercaptopropansulfonsäure versetzt und mehrere Stunden gerührt, um eine möglichst vollständige Substitution zu erreichen. Das Lösemittel wird verdampft und die weitestgehend substituierten Gold-Nanopartikel werden mehrfach wieder in wässriger Na(HSC₃H₆SO₃)-Lösung gelöst, heftig gerührt und dann wieder umkristallisiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren erhält man ein im Vergleich zum Edukt Na(HSC₃H₆SO₃) leicht gelblich gefärbtes, kristallines Pulver.



Abbildung 21: Fluoreszenz von Au-dotiertem Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat

Abbildung 33 zeigt eine Aufnahme des Edukts Na(HSC₃H₆SO₃) (links) auf dem Weg zum golddotierten Produkt (rechts). Das Bild wird bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 354 nm aufgenommen. Die Viole in der Mitte des Bildes enthält eine wässrige Lösung der Na(HSC₃H₆SO₃)-stabilisierten Au-NPs.

Wie auch bei den Aufnahmen des Polycaprolactons ist der Unterschied zwischen



dotiertem Na(HSC₃H₆SO₃)

unbehandeltem Edukt und golddotiertem Produkt anhand der Fluoreszenz sofort zu erkennen.

Das REM-EDX-Spektrum des golddotierten Produktes in Abbildung 34 soll verdeutlichen, welche geringen Mengen Gold für eine Fluoreszenz verursachende Dotierung der Materialien ausreicht, da trotz der hohen Empfindlichkeit des REM-EDX-Detektors von weniger als 0,1 Atomprozent das Spektrum dem des Salzes entspricht, es allerdings keinerlei Gold-Peaks zeigt. Der Goldanteil liegt also unterhalb der Nachweisgrenze des EDX. Dieser Tatbestand ist aufgrund der geringen Mengen eingesetzten Goldes und der mehrfachen Umkristallisation mit einem immer größer werdenden Überschuss an Natrium-Mercaptopropansulfonat-Natriumsalz zwar nicht anders zu erwarten, soll aber an dieser Stelle die intensiven Fluoreszenzeigenschaften der Au-Spezies noch einmal besonders hervorheben.



Abbildung 23: Anregungs- und Emissionsspektrum von Au-dotiertem Na(HSC₃H₆SO₃)

Sowohl das in Abbildung 35 dargestellte Anregungsspektrum, als auch das ebenfalls abgebildete Emissionsspektrum zeigen auf der einen Seite die aufgrund der Aufnahmen in Abbildung 33 zu erwartenden Ergebnisse und auf der anderen Seite bekräftigen sie die Erkenntnisse aus den vorangehenden Synthesen: Das Anregungsspektrum ergibt zum wiederholten Mal eine optimale Anregungswellenlänge von etwa 374 nm und das Emissionsspektrum hat ein Maximum bei 460 nm und erlaubt es somit die Fluoreszenz den schon zuvor charakterisierten Au₈-Spezies zuzuordnen (siehe Kapitel 4.3.1.2).



Abbildung 24: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Au-dotiertem Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O und Au-freiem Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O

Abbildung 36 zeigt eine Gegenüberstellung des simulierten Pulverdiffraktogramms von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-monohydrat (Simulation erfolgt mit der Software

Diamond 3.0) und dem gemessenen Pulverdiffraktogramm der Au-dotierten Substanz. Es ist zu erkennen, dass es sich bei dem Au-dotierten Produkt um ein kristallines Pulver handelt. Beide Diffraktogramme weisen wie erwartet eine große Ähnlichkeit auf, da es sich nahezu um die gleiche Substanz handelt. Bei genauer Betrachtung sind jedoch Unterschiede zu erkennen. Einzelne Peaks im Diffraktogramm des golddotierten Produkts haben im Vergleich zur Referenz leicht differierende Abstände und sind dementsprechend geringfügig verschoben. Eine genauere Gegenüberstellung ausgewählter Netzebenenabstände erfolgt im Anhang.

Eine zugegebenermaßen recht hypothetische Erklärung für diese leichte Verschiebung der Peaks soll im Folgenden geliefert werden: Die Dotierung des Mercaptopropansulfonats mit den Au₈-Nanopartikeln kann eine Aufweitung der Schichtstruktur des Salzes bewirken. Da die Gold-Nanopartikel in den Thiolfunktionen einen guten Partner zur Stabilisierung finden, ist eine solche Stabilisierung sowohl schichtenintern über zwei Mercaptogruppen als auch schichtenübergreifend über ebenfalls 2 Thiolfunktionen denkbar. Unabhängig davon welche Variante oder eventuell auch alternative Möglichkeit für die Stabilisierung bevorzugt wird, verursachen die spurenweise vorkommenden und statistisch verteilten Au₈-Spezies Störungen in der Kristallstruktur. Diese Störungen wiederum führen wahrscheinlich stellenweise zu einer Vergrößerung des Schichtenabstandes und liefern so auch eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Pulverdiffraktogramme der beiden Proben.

Eine wesentlich elegantere Methode um zu bestimmen wie der Einbau der Gold-Spezies tatsächlich funktioniert, wäre es, ein vollständig geordnetes, fluoreszierendes Sulfonat zu kristallisieren und im Anschluss seine Kristallstruktur zu bestimmen. Das würde allerdings voraussetzen, dass die Goldkonzentration in dem kristallinen Pulver deutlich erhöht wird. Die bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Kristallisationsansätze liefern allerdings leider bis zum jetzigen Zeitpunkt nur kristalline Pulverproben und keine Kristalle, so dass eine solche Analyse bisher nicht möglich ist.

4.3.6 Einbau weiterer fluoreszenter Au-Spezies in Materialien

Die bisher vorgestellten Synthesen, die einen Einbau der ultrakleinen, fluoreszierenden Au₈-Nanopartikel ermöglichen, gehen im Wesentlichen von Mercaptoundecansäure, Mercaptoundecanol und Aminocapronsäure oder Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat als Liganden der Nanopartikel aus. Die Einführung der Liganden erfolgt dabei sowohl auf direktem Weg als auch über Substitutionsreaktionen.

Wie bei der Vorstellung der in dieser Arbeit eingesetzten Liganden erwähnt, werden neben den zuvor genannten Liganden auch Aminopropionsäure (β -Alanin), Cysteamin und Triphenylphosphan zur Stabilisierung der Gold-Spezies verwendet. Unerwähnt blieb bis jetzt Mercaptoethanol, das zwar auch zur Stabilisierung eingesetzt worden ist, bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen allerdings nicht zur Stabilisierung genügte, so dass es immer wieder zu Agglomerationen kam. Mit den anderen drei Liganden gelingt die Konversion "großer" Nanopartikel in die Au₈-Spezies problemlos. Cysteamin erweist sich bei der Konversion aufgrund seiner Polarität und der damit einhergehenden Wasserlöslichkeit als sehr geeignet zur Herstellung fluoreszierender Au₈-Spezies in wässrigen Medien.

Diese Vielzahl an stabilisierenden Liganden eröffnet Raum für weitere Fragestellungen: Erstens liegt es nahe mit den bisher eingeführten Liganden weitere Einbaureaktionen oder (im Gegensatz zum Einbau) die Anbindung der Cluster an weitere Moleküle zu untersuchen. Zweitens kann die Einführung weiterer potentieller Liganden und deren Verhalten bei der Konversion untersucht werden.

In Bezug auf den ersten Punkt kann bereits auf erfolgversprechende Versuche verwiesen werden. So gelingt die Konversion von cysteamin- und β -alanin-stabilisierten Au₈-Spezies in Wasser, auf die in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen wird, mit dem Ziel die stabilisierten Au8-Spezies mit Zuckern (Gluconlactone) zur Reaktion bringen. Diese Untersuchungen sollen dazu dienen. die zur Fluoreszenzeigenschaften der Nanopartikel für Bio-Labeling-Zwecke nutzbar zu machen. Dabei bietet sich die Konversion in Wasser an, da es gesundheitlich unbedenklich ist. Cysteamin selbst ist - wie das ebenfalls als Ligand fungierende β -Alanin - Teil des Coenzym A, so dass auch über ein Labeling des mit für den menschlichen Energiestoffwechsel verantwortlichen Enzyms nachgedacht werden kann.

Experimente mit Triphenylphosphan - hier handelt es sich zwar um einen monofunktionellen Liganden – zeigen, dass auch der sterisch anspruchsvolle Ligand sowohl für die Konversion geeignet ist, als auch in der Lage ist die ultrakleinen Spezies zu stabilisieren. Da dies problemlos funktioniert sind an dieser Stelle auch weitere Variationen denkbar. So könnte beispielsweise über funktionalisierte Phenylringe ebenfalls die Vernetzung oder Anbindung der fluoreszenten Spezies an andere Moleküle oder Materialien gelingen.

Wie eingangs der Arbeit erwähnt, werden in der Nanopartikelforschung hauptsächlich Eigenschaften und Reaktionsverhalten "größerer" Gold-Nanopartikel untersucht. Da die in dieser Arbeit hergestellten Au-Nanopartikel mit ihrer Fluoreszenz über eine andere Eigenschaft verfügen als ihre größeren Vertreter, sie allerdings mit den gleichen Liganden stabilisierbar sind, lassen sich die Erkenntnisse über größere Nanopartikel vermutlich auch für weiterführende Synthesen der hier hergestellten kleinen Au₈-Spezies verwenden. Eine gute Übersicht über weitere Synthesemöglichkeiten mit fluoreszenten Partikeln liefern z. B. Astruc/Daniel,^[154] oder Templeton et al.^[155] und Lipka/Hainfeld/Wall.^[156]

4.3.7 Vergleichende Betrachtung der fluoreszenten Materialien

Wie bereits mehrfach in dieser Arbeit und vor allem bei der Diskussion der Fluoreszenzspektren der synthetisierten Materialien erwähnt, sind sich die Spektren der Verbindungen alle sehr ähnlich. Ein wesentlicher Unterschied unter den bisher gezeigten Spektren sind die unterschiedlichen Intensitäten bei der Fluoreszenzanalyse. Diese lassen sich dadurch erklären, dass bei den jeweils vorgenommen Messungen andere Geräteeinstellungen an dem Fluoreszenz-Spektrofluorometer vorgenommen werden, um bessere Spektren zu generieren. Innerhalb der Messreihen an den verschiedenen Au-dotierten Materialien sind die gewählten Messbedingungen jedoch immer gleich, um einen realistischen Vergleich zwischen Probe und Referenz zu gewährleisten. Um eine Übersicht und einen direkten Vergleich der unterschiedlichen emissionsspektroskopischen Analysen dieser Arbeit zu erhalten, werden die Fluoreszenzspektren normiert und gegenübergestellt.



Abbildung 37: Normierte Emissionsspektren der hergestellten Au-dotierten Materialien

Abbildung 37 zeigt eine Übersicht der normierten Emissionsspektren aller in dieser Arbeit hergestellten Produkte. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung auch das Spektrum von noch nicht weiter umgesetzten MUDA-stabilisierten Au-Spezies in Diglyme abgebildet. Wie nicht anders zu erwarten sind die normierten Spektren nahezu gleich. Alle Materialien zeigen eine Dominanz von Au₈-Spezies. Auch wenn die Maxima der Spektren um ± 5 nm um das durchschnittliche Maximum bei 455 nm streuen, so liegen diese Werte immer noch in einem Bereich der ausschließlich den Au₈- Goldnanopartikeln zuzuordnen ist. Auch die Randbereiche der Spektren sind identisch und erlauben eine Einordnung der Spezies in einen Toleranzbereich von Au₅ bis Au₁₃, allerdings ist der Anteil dieser möglichen Nebenprodukte des Konversionsvorgangs eher zu vernachlässigen.

Neben der Tatsache, dass diese Abbildung zeigt, dass beim Einbau der Partikel die Fluoreszenzeigenschaften grundsätzlich nicht verloren gehen, ist zudem zu erkennen, dass der Einbau der Gold-Spezies in alle Materialien gelungen ist und dass bei allen Materialien die Fluoreszenz hauptsächlich auf die Existenz der Au₈-Goldnanopartikel zurückzuführen ist.

5 Experimentelle Methoden

5.1 Verwendete Chemikalien

Alle zur Synthese verwendeten Chemikalien wurden in der angegebenen Reinheit bezogen und - wenn nicht weiter angegeben - ohne weitere Aufbereitung verwendet:

1-Mercaptoundecansäure	95 %	Aldrich
1-Dodecanthiol	≥98%	Merck
1-Mercaptoethanol	99 %	Roth
1-Mercaptoundecanol	99 %	Aldrich
6-Aminohexansäure	99 %	Sigma
Acetonitril	p.a.	Acros Organics
3-Amino-propionsäure	≥99 %	Fluka
ε-Caprolacton	≥99 %	Fluka
ε-Caprolactam	≥98 %	Fluka
Chlor	≥99,8 %	Messa Griesheim
Cysteamin	≥98 %	Fluka
Didodecyldimethylammoniumbromid	≥98 %	Fluka
Diethylenglykoldimethylether	≥99 %	Fluka
Dioctylether	≥97 %	Fluka
Ethanol	absolut	VWR Prolabo
Gold, elementar	reinst	Degussa
Methanol	absolut	Fluka
n-Hexan (über CaH ₂)	dest., reinst	Aldrich
Natriumborhydrid	≥99,99 %	Aldrich
Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat	techn. 90 %	Aldrich
Novozyme 435		Fluka
Toluol	dest., reinst	Aldrich
Triphenylphosphan	≥98,5 %	Fluka
Zinn(II)-2-ethylhexanoat	95 %	Sigma

5.2 Analyseverfahren und Geräte

5.2.1 Analytische Methoden

5.2.1.1 Röntgen-Spektroskopie

Mikro-Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie

Alle röntgenfluoreszenzanalytischen Messungen wurden mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer des Typs EAGLE II μ -Probe der Firma Röntgenanalytik Messtechnik GmbH (Taunusstein) und einem stickstoffgekühlten EDAX-Si-Li-Detektor der Firma EDAX (Mahwah/USA) durchgeführt. Bei diesem Gerät wird die anregende Strahlung der Rhodium-Röntgenröhre durch eine Monokapillare auf die Probe gelenkt und durch die punktuelle Bestrahlung ist eine de facto zerstörungsfreie Analyse möglich. Zusätzlich wird die Probe unter dem fixen, anregenden Strahl bewegt, so dass auch eine Verteilungsanalyse möglich ist.

Folgende Grundeinstellung wird bei allen Messungen vorgenommen:

Anregungsspannung der Röntgenröhre	40 kV
Anregungsstrom	720 µA
Anregungsdauer	200 Lsec
Spotdurchmesser	300 µm
Atmosphäre:	Vakuum

REM-EDX

Zur Aufnahme der EDX-Spektren wird ein Rasterelektronenmikroskop des Typs Philips XL30 ESEM verwendet. Dieses Rasterelektronenmikroskop ist an ein EDX des Typs EDAX Phoenix der Firma EDAX (Mahwah/USA) gekoppelt. Mit dem EDX sind während dem ESEM-Betrieb alle Einstellungen möglich und alle Elemente bis hinunter zu Bor können detektiert werden (inklusive Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff).

5.2.1.2 UV/VIS-Spektrometrie

Alle UV/VIS-Spektren werden mit einem Spektralphotometer des Typs SPECORD[®] S 100 der Firma Analytik Jena AG (Jena) aufgenommen. Der eingestellte Messbereich beträgt bei allen Messungen 200-900 nm, um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

5.2.1.3 Elementaranalyse

Die Verbrennungsanalysen zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes werden vom Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer durchgeführt.

5.2.1.4 Elektronenspray-Ionisation-Massenspektrometrie

Die Elektronenspray-Ionisations-Massenspektrometrie wird auf einem Agilent 1100 (Firma Agilent, Waldbronn, Deutschland) mit einer 5 µm Eurospher-100 C18 Säule (2 mm ID x 150 mm, Firma Knauer, Berlin, Deutschland) durchgeführt. ACN (Lösemittel A) und Wasser mit 0,1 % Ameisensäure (Lösemittel B) werden als mobile Phase genutzt und linear mit einer Geschwindigkeit von 0,4 ml/min eingespritzt. Das Massenspektrometer ist ein Finnigan LCQ Deca der Firma ThermoFinnigan (Dreieich, Deutschland). Folgende Geräteeinstellungen werden vorgenommen:

Source Voltage	408 V
Source Current	79,78 μA
Capillary Voltage	46,62 V
Capillary Temp	299,7 °C

5.2.1.5 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-Spektren werden bei Raumtemperatur mit einem IR-Spektrometer des Typs Excalibur FTS 3500 der Firma Digilab (jetzt Varian Inc./Palo Alto/USA) aufgenommen. Das Gerät verfügt über einen gekühlten DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycinsulfat) und der Messbereich der IR-Spektren liegt im Wellenzahlenbereich von 4.000 cm^{-1} bis 50 cm⁻¹. Die Messungen erfolgen unter Anwendung der ATR-Technik (abgeschwächte Totalreflexion) und die Auflösung beträgt 4 cm⁻¹. Zur Beschreibung der Banden der IR-Spektren werden folgende Abkürzungen genutzt: vw = sehr schwach, w = schwach, m = mittelstark, s = stark, vs = sehr stark, sh = Schulter, br = breit.

5.2.1.6 Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Ramanspektren wird das IR-Spektrometer aus Kapitel 5.2.1.5 mit einem zusätzlichen FT-Raman-Accessory ausgerüstet. Die Ramanspektren werden in einem Wellenzahlenbereich von 4000 cm-1 bis 100 cm-1 bei einer Auflösung von 8 cm⁻¹ gemessen. Die Bandenbeschreibung erfolgt analog zu den IR-Spektren.

5.2.1.7 Röntgenstrukturanalyse

Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden nach Betrachtung unter einem Polarisationsmikroskop ausgewählt und auf einem einkreisigen STOE IPDS Diffraktometer (Firma Stoe & Cie GmbH) vermessen, das mit einer Kühlanlage (Firma Oxford Cryosystems) ausgestattet war. Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programmpaket SHELX-97.^[157] Dabei wurden für die Strukturlösung in allen Fällen Direkte Methoden verwendet. Die Verfeinerung verlief über Minimierung der Fehlerquadratsummen über mehrere Zyklen. In einigen Fällen erwies es sich als notwendig unter Verwendung starrer Gruppen ("constraints") oder geometrischer Einschränkungen ("restraints") zu verfeinern. Für die Wasserstoffatome in allen Strukturen wurden idealisierte C-H bzw. O-H Bindungslängen und idealisierte Bindungswinkel vorgegeben. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen wurden in allen Fällen ideal-geometrisch generiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Abbildungen von Kristallstrukturen wurden unter Verwendung eines Graphikhilfsprogramms erstellt.^[158]

5.2.1.8 Pulverdiffraktometrie

Zur Durchführung der Röntgenbeugungsexperimente der Pulverproben wird ein Pulverdiffraktometer des Typs StadiP der Firma STOE verwendet. Das Gerät arbeitet im Transmissionsmodus mit Debye-Scherrer-Geometrie. Bei der verwendeten Strahlung handelt es sich um mittels eines Ge(111)-Monochromators erhaltene Cu-K_{α 1}-Strahlung. Die Diffraktogramme werden mit einem positionsempfindlichen Szintilationszähler aufgezeichnet und können mit dem zugehörigen Softwarepaket WinX^{POW} der Firma STOE ausgewertet werden.

5.2.1.9 Fluoreszenz-Spektrofluorometrie

Die Fluoreszenz-Spektren werden mit dem Steady State Fluoreszenz-Spektrofluorometer FluoroLog®-3 der Firma HORIBA aufgenommen. Es verfügt über eine Empfindlichkeit und Flexibilität, die Messungen vom ultravioletten Ende über den sichtbaren bis weit in den infraroten Bereich des Fluoreszenzspektrums erlauben.

Die Auswertung der Spektren erfolgt mit der Software DataMax Version 2.20 für WindowsTM ebenfalls von der Firma HORIBA.

Zur Bestimmung der Emissionsspektren werden zunächst Extinktionsspektren der Proben aufgenommen, um so die Anregungswellenlänge für die Emission zu ermitteln. Die Einstellungen/Slits des Spektrofluorometers werden jeweils so gewählt, dass sich das Spektrum immer in etwa bei 200.000 Counts einpendelt.

5.2.2 Eingesetzte Geräte

Fokussierte Mikrowellen-Synthese

Sämtliche Mikrowellen-Synthesen werden mit einem CEM Fokussierte Mikrowellen[™] Synthese System des Typs Discover der Firma CEM GmbH (Kamp-Lintfort) durchgeführt. Mit diesem Gerät sollen sowohl die homogene als auch die heterogene Flüssigphasenchemie erleichtert werden. Das Gerät bietet zum Einen die Möglichkeit Reaktionen zu beschleunigen und zum Anderen aber auch die Möglichkeit spezielle, mit einem Septum verschlossene Reaktionsgefäße zu benutzen, so dass auch Reaktionen bei erhöhten Temperaturen und Drücken möglich sind. Der kontinuierliche Mikrowellenerzeuger hat eine maximale Ausgangsleistung von 300 Watt, das Temperaturkontrollsystem ist von 25-250°C regelbar und der Maximaldruck der Reaktionsgefäße liegt bei 20 bar.

Die verwendeten Einstellungen sind bei allen Versuchen unterschiedlich und sind - falls in der entsprechenden Versuchsreihe die Mikrowellensynthese eingesetzt wurde jeweils explizit angegeben.

5.3 Synthesen der Edukte

Herstellung von Gold(III)-chlorid

Zur Herstellung des Goldtrichlorids wurde ein Porzellanschiffchen mit Goldspänen in einem Verbrennungsrohr vorgelegt, das zuvor mit Stickstoff gespült wurde. Im Anschluss wurde das Gold bei ca. 200 °C einem Chlorgasstrom ausgesetzt. Bereits nach einer Einwirkungszeit von wenigen Minuten bilden sich rote, kristalline Nadeln an den Glaswänden des Verbrennungsrohres.^[159, 160] Die Bildung des Trichlorids wird nach einiger Zeit durch eine Passivierung des Goldes gehemmt und verläuft langsamer, da die passivierende AuCl₃-Schicht nur langsam sublimiert und sich dann ebenfalls in Form von roten Kristallnadeln an den Glaswänden abscheidet.^[161] Das Gold(III)-chlorid liegt sowohl im Kristall, als auch im Dampf als Dimer vor, wobei - im Gegensatz zum dimeren Aluminiumtrichlorid - die über eine gemeinsame Kante verknüpften AuCl₄⁻-Fragmente nicht tetraedrisch, sondern quadratisch-planar sind.^[162]



AuCl₃ ist äußerst hygroskopisch und zerfließt bei Luftkontakt sehr leicht.^[163]

Sonstige Edukte

Alle weiteren Edukte werden von den oben genannten Fachhändlern in der angegebenen Reinheit bezogen und - sofern nicht speziell erwähnt - nicht weiter aufgereinigt.

5.4 Synthesen der Produkte

Alle durchgeführten Synthesen dieser Arbeit verlaufen in der Regel über 3 Stufen, wobei die Synthese der ersten Stufe, also der Goldkolloide vor dem Cracken, abgesehen vom Einsatz unterschiedlicher Liganden sehr ähnlich verläuft. Der zweite Schritt - die Synthese der ligandenstabilisierten Goldnanocubes - verläuft auch immer nach einem ähnlichen Schema und variiert lediglich im Einsatz des Liganden, des Lösemittels und den gewählten Crackbedingungen. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle die Synthesevorschrift bis hin zu den fluoreszierenden Goldnanocubes möglichst allgemeingültig beschrieben und im Anschluss näher auf die weiterführenden Synthesen bzw. den Einbau der ligandenstabilisierten Gold-Nanopartikel in die ausgewählten Materialien eingegangen.

5.4.1 Herstellung der Vorstufe mit ca. 1,2 - 6 nm großen Goldkolloiden

Zunächst werden 142 mg (0,2 mmol) AuCl₃ in einer Mischung aus 25 ml Toluol und dem Phasentransferkatalysator Didodecyldimethylammoniumbromid (38 mM) gelöst. Da das Gold(III)-chlorid äußerst hygroskopisch ist, gestaltet sich dieser Schritt in der Praxis schwierig und wird wie folgt umgangen. Die entsprechende Menge AuCl₃ wird in destilliertem Wasser gelöst und die dabei entstehende gelbliche Goldchloridlösung wird zu 25 ml eines Gemisches aus Toluol und DDAB (38 mM) gegeben.

Nach einiger Zeit entfärbt sich die wässrige Phase von gelb nach farblos und die organische Phase wird (je nach Goldgehalt) tief rot. Mit Hilfe eines Scheidetrichters wird nun die wässrige Phase abgetrennt. Übrig bleibt in Toluol gelöstes Gold(III)chlorid, das durch den Einsatz von DDAB in die Phase gebracht wird. Das vorliegende AuCl₃ wird nun reduziert. Dazu werden unter heftigem Rühren 650 µl einer frisch (2,64 M, hergestellten, wässrigen von NaBH₄ entspricht Lösung 0,1 g Natriumborhydrid pro Milliliter Wasser) zu dem Gemisch getropft. Nach erfolgter Reduktion - erkennbar am Farbumschlag von orange/rot über farblos nach rubinrot wird die kolloidale Lösung noch eine halbe Stunde gerührt um eine vollständige Reduktion des Goldes sicherzustellen. Die entstehenden Goldnanopartikel werden mit dem Didodecyldimethylammoniumbromid in dem nun vorliegenden Organosol stabilisiert.

Anschließend wird eine molare Menge eines Liganden zur Stabilisierung des Gold-Nanopartikels zugefügt. Die Menge an zugegebenem Ligand variiert an dieser Stelle stark, da die eingesetzten Liganden unterschiedlich gut in Toluol löslich sind. Grundsätzlich wird aber versucht, die Liganden im großen Überschuss zuzugeben um zum Einen eine vollständige Stabilisierung der Nanopartikel und zum Anderen eine vollständige Verdrängung des Phasentransferkatalysators zu gewährleisten. Die folgende Übersicht soll als Richtwert für die zugegebenen Ligandenmengen gelten:

6-Aminohexansäure	:	0,7 mmol
Dodecanthiol	:	4,5 mmol
Mercaptoundecanol	:	1 mmol
Mercaptoundecansäu	re:	1,5 mmol
Triphenylphosphan	:	0,7 mmol

Die stabilisierten Goldkolloide werden mit Ethanol gefällt und für 45 Minuten bei 3.500 Umdrehungen/Minute zentrifugiert. Das Sediment bestehend aus den stabilisierten Gold-Nanopartikeln wird nun zweimal mit Hexan und Methanol gewaschen, um überschüssiges DDAB und mögliche Reaktionsnebenprodukte zu entfernen. Als Produkt erhält man pulverförmige, schwarze Goldnanopartikel, die zur weiteren Synthese verwendet werden. Die Größe der hier gewonnenen Partikel schwankt abhängig von Ligand und molaren Verhältnissen zwischen 1,2 nm und 6 nm. Sie ist aber für die Folgereaktionen nicht weiter von Bedeutung.

5.4.2 Herstellung der fluoreszenten Partikel/Cracken als zweite Stufe

Der eigentlich "Crackvorgang" bzw. die thermische Zersetzung wird bei den Versuchen dieser Arbeit grundsätzlich über zwei Methoden erreicht. Zu Beginn der Versuchsreihen werden die Konversionen der "großen" Goldnanopartikel aus Stufe 1 nach Vorschrift von Jin/Egusa/Scherer durch Kochen in dem hochsiedenden Lösemittel Dioctylether unter Rückfluss und Zugabe von weiteren Liganden für eine Stunde bei etwa 290 °C erreicht. Diese Methode dient hier allerdings vornehmlich zu Vergleichszwecken auf der Suche nach alternativen Syntheserouten.

Der Großteil der Umwandlungen in die ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Spezies wird mit Hilfe der fokussierten Mikrowellensynthese erreicht. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erzielen, beschränken sich die durchgeführten Versuchsreihen auf drei Lösemittel, in welche die in Stufe 1 hergestellten Gold-Nanopartikel aufgenommen werden. Bei den Lösemitteln handelt es sich um Dioctylether, Diglyme und Wasser. Diese Lösemittel werden jeweils mit den für die weitere Synthese benötigten Liganden gemischt. Die Mischungsverhältnisse werden je nach Löslichkeit der Liganden so eingestellt, dass im Verhältnis zur molaren Menge der Goldnanopartikel ein großer Ligandenüberschuss vorgelegt wird. So werden beispielsweise für die Synthese von dodecanthiolstabilisierten Gold-Spezies die Gold-Nanopartikel aus Stufe 1 in 20 ml eines Dodecanthiol/Dioctylether-Gemisches gelöst und das Ligand:Lösemittel-Verhältnis auf 1:10 eingestellt. Ein Ligandenüberschuss garantiert die bestmögliche Stabilisierung der gebildeten, ultrakleinen Gold-Spezies und stört nicht bei ihrer Synthese.

Die Einstellungen der Mikrowelle richten sich bei dem Prozess stark nach dem gewählten Lösemittel. Grundsätzlich wird die Mikrowellenstrahlung zunächst auf ihre Maximalleistung von 300 Watt eingestellt und es wird in einem geschlossenen System gearbeitet, wobei hier für den Maximaldruck 16 bar eingestellt werden. Diese hohe Einstellung des Maximaldruckes ermöglicht beispielsweise bei Crackvorgängen in Wasser das Arbeiten in überhitzten Lösungen.

Wenn es bei der Ergebnispräsentation nicht gesondert erwähnt wird, werden für den Konversationsprozess für die Lösemittelgemische folgende Temperatureinstellungen gewählt:

Dioctylether	290 °C
Diglyme	160 °C
Wasser	125 °C

5.4.3 Einbaureaktionen der ultrakleinen Gold-Nanopartikel

Als Edukte für den Einbau in die ausgewählten Materialien werden in allen Reaktionen, die über die ersten beiden beschriebenen Prozesse hergestellten ultrakleinen, fluoreszenten Gold-Spezies verwendet, die je nach herzustellendem Material mit bestimmten Liganden ausgestattet sind.

5.4.3.1 Einbau der fluoreszenten Spezies in Polycaprolacton durch enzymkatalysierte, ringöffnende Polymerisation

Beim Einbau der fluoreszenten Gold-Spezies - die aus dem Prozess in Stufe 2 hervorgeht - in den Kunststoff Polycaprolacton PCL werden als Edukte zum Einen das Monomer Caprolacton und zum Anderen in Diglyme gelöste mercaptoundecanolstabilisierte Gold-Nanopartikel verwendet. In dem Gemisch werden 2 g des Monomers Caprolacton gelöst und heftig gerührt. Dem Gemisch werden zusätzlich noch 60 mg der Lipase Novozyme 435 beigefügt und dann wird es in der Mikrowelle zwei Stunden lang bei 80 °C in einem geschlossenen System zur Reaktion gebracht.

Nach der Reaktion wird das Enzym abfiltriert. Das Polymer wird anschließend bei 0 °C durch Zugabe von kaltem Methanol isoliert und ebenfalls abfiltriert. Nach dem Trocknen wird es auf seine Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

Die entsprechende Referenzprobe wird auf dem gleichen Syntheseweg hergestellt, allerdings wird hierbei nur der Ligand ohne Gold verwendet.

IR-Daten des golddotierten Polycaprolactons

v[cm⁻¹]: 3.207 (m), 2.930 (m), 2.863 (w), 1.944 (vw), 1.859 (vw), 1.735 (vs), 1.605 (w), 1.495 (m), 1.457 (w), 1.389 (w), 1.348 (w), 1.327 (w), 1.290 (m), 1.251 (m), 1.225 (w), 1.165 (m), 1.100 (vw), 1.084 (m), 1.057 (m), 1.030 (w), 1.015 (w), 987 (w), 961 (w), 895 (vw), 862 (w), 848 (w), 727 (vs) 694 (vs), 569 (w)

5.4.3.2 Einbau in eine SiO₂-Matrix

Zum Einbau der ultrakleinen Au-NPs in SiO₂ bzw. zur Dotierung von Glas mit den fluoreszenten Gold-Spezies wird von einer in Stufe 2 hergestellten Lösung der Gold-Nanopartikel, gelöst in Diglyme und stabilisiert mit Hilfe von Mercaptoundecanol ausgegangen. 3 ml der Diglyme/Au_m-Mercaptoundecanol-Lösung werden mit 5 ml Tetraethylorthosilikat versetzt. Dieses Gemisch wird bei Raumtemperatur gerührt und

tropfenweise mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Es wird solange Ammoniaklösung zugetropft bis das sich bildende Gel plötzlich erstarrt. Das Gel wird über Nacht stehen gelassen. Am Folgetag wird das nun vorliegende weiße Pulver für eine weitere Nacht bei leichtem Unterdruck im Vakuumofen erwärmt, um alle noch vorhandenen Lösemittelrückstände zu entfernen.

Es werden Pulverproben für die Fluoreszenzanalyse entnommen und der Rest des Pulvers wird 60 Stunden im Ofen bei 1.000 °C geschmolzen. Der Ofen wird über ein Intervall von weiteren 12 Stunden langsam heruntergekühlt und das erhaltene transparente Glas wird ebenfalls auf seine Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

Die entsprechende Referenzprobe wird auf dem gleichen Syntheseweg hergestellt, allerdings wird hierbei nur der Ligand ohne Gold verwendet.

5.4.3.3 Einbau der Au-NPs in Polycaprolactam

Der Einbau der fluoreszenten Au-Spezies verläuft ähnlich wie der Ablauf bei Synthese des Polycaprolactons. Wesentliche Unterschiede bestehen an dieser Stelle hauptsächlich in der Wahl des Liganden und in der Katalyse. Bei der Synthese wird von mercaptoundecansäurestabilisierten-Au-NPs ausgegangen, die in Diglyme gelöst sind. 3 ml Diglyme werden zusätzlich mit 5 g Caprolactam versetzt. Die Tatsache, das sich Caprolactam sehr schlecht in Diglyme löst wird ignoriert, da bei der gewählten Reaktionstemperatur von 160 °C, also oberhalb des Schmelzpunktes von Caprolactam, ein homogenes Gemisch vorliegt, in dem die stabilisierten Nanopartikel ausreichend Optionen für eine Anknüpfung an das sich bildende Polymer finden. Dem Reaktionsgemisch wird noch eine katalytische Menge konzentrierte Salzsäure zugefügt und dann wird es in einem offenen Einhalskolben erhitzt. Nach der Reaktion (das Lösemittel verdampft während der Reaktion) erhält man einen leicht gelblichen, festen Kunststoff. Das Polycaprolactam wird anschließend auf seine Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

Die entsprechende Referenzprobe wird auf dem gleichen Syntheseweg hergestellt, allerdings wird hierbei nur der Ligand ohne Gold verwendet.

5.4.3.4 Einbau der fluoreszenten Spezies in Polyamid 6

Der Einbau der Goldnanopartikel in Polyamid 6 geht von in Stufe 2 synthetisierten Gold-Spezies aus, die in einem Gemisch aus Aminohexansäure und Diglyme hergestellt werden. Wegen der schlechten Löslichkeit der polaren Aminohexansäure in dem Ether wird die Konvertierung von Stufe 1 zu Stufe 2 in einem leicht übersättigten Gemisch durchgeführt. Nach der erfolgreichen Zersetzung zu ultrakleinen AHS-stabilisierten Au-Spezies wird das Lösemittel Diglyme vorsichtig im Vakuumofen entfernt und es bleibt ein heller Feststoff (AHS und AHS-stabilisierte Gold-Nanopartikel) in der Reaktionsviole zurück. Der Feststoff wird mit weiterer Aminohexansäure versetzt und dann in Substanz bei 210 °C polymerisiert. Der entstehende Feststoff wird mittels IR auf seine Polymerisation untersucht und anschließend einer Fluoreszenzbestimmung unterzogen.

Die entsprechende Referenzprobe wird auf dem gleichen Syntheseweg hergestellt, allerdings wird hierbei nur der Ligand ohne Gold verwendet.

IR-Daten vom Feststoff nach Entfernen des Lösemittels

v[cm⁻¹]: 3.519 (m, br), 2.981 (m), 2.926 (s), 2.910 (sh), 2.874 (vs), 2.821 (s), 2.654 (m), 2.564 (m), 2.498 (m), 2.213 (m), 1.683 (vw), 1.649 (m), 1.626 (m), 1.561 (s), 1.536 (vs), 1.469 (m), 1.453 (s), 1.387 (vs), 1.354 (w), 1.330 (m), 1.291 (vw), 1.269 (w), 1.242 (w), 1.200 (m), 1.103 (vs), 1.043 (w), 1.026 (w), 963 (vw), 943 (w), 931 (w), 853 (w), 774 (w), 737 (vw), 668 (m)

IR-Daten des Polymers

v[cm⁻¹]: 3295 (s), 3085 (m), 2929 (s), 2857 (s), 2659 (vw), 2565 (w), 2502 (vw), 2210 (w), 1636 (vs), 1556 (vs), 1542 (vs), 1453 (m), 1437 (m), 1387 (m), 1367 (m), 1261 (m), 1236 (w), 1214 (vw), 1170 (w), 1103 (w), 1021 (w), 978 (vw), 798 (w), 669 (w)

5.4.3.5 Teilweise Einlagerung der Au-Spezies in das Natriumsalz von Mercaptopropansulfonsäure

Die Einlagerung in Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat ist grundsätzlich über zwei verschiedene Syntheserouten möglich. Bei dem in dieser Arbeit favorisierten Weg der Herstellung wird eine Lösung mit ultrakleinen, fluoreszenten Au-Spezies, die über 1-Dodecanthiol in Diglyme stabilisiert sind, mit einem sehr großen Überschuss an

wässriger, gesättigter Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-Lösung versetzt. Diese Lösung wird in eine Kristallisierschale gegeben, die mit Parafilm abgedeckt wird. Innerhalb von 72 Stunden verdampft das Lösemittel sehr langsam und am Boden setzt sich ein leichter gelblicher Feststoff ab. Dieser wird nun mehrfach in destilliertem Wasser aufgereinigt und wieder ausgefällt. Nachdem dieser Vorgang ausreichend oft wiederholt wird, erhält man einen hellen, teilkristallinen Feststoff, der auf seine Fluoreszenz untersucht wird.

Für die Referenzprobe wird der Ligand ebenfalls mehrfach nach dem hier beschriebenen Procedere umkristallisiert und anschließend auf eventuell auftretende Fluoreszenz überprüft.

Alternativ ist die Synthese auch ohne den Umweg über das organische Lösemittel Diglyme möglich, indem man die Konversion mittels Mikrowelle direkt in Wasser durchführt, allerdings werden auf diese Weise wesentlich geringere Gold-Konzentrationen erreicht werden.

5.4.4 Synthese von Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat-

monohydrat Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O

Pulverförmiges Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat wird bei Raumtemperatur in destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in eine Kristallisierschale gegeben. Zur langsameren Verdampfung wird die Kristallisierschale mit Parafilm abgedeckt. Nach 72 Stunden werden farblose, dünne Plättchen gewonnen werden.

Summenformel:	$C_3H_9NaO_4S_2$
Strukturformel:	[(H ₂ O)Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)]
Molmasse:	196,21 g/mol

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)	S (%)
Berechnet	18,35	4,59	32,69
Gefunden	19,05	4,53	33,54

Die Werte der durchgeführten Elementaranalyse enthalten trotz Mehrfachmessung Abweichungen von den Sollwerten, die weder systematisch noch in den Methoden begründet sind. Ebenfalls ist kein substanzspezifisches Abweichungsmuster zu erkennen.

- *IR*: v[cm⁻¹]: 3.540 (s), 3.474 (s), 2.981 (vw), 2.947 (w), 2.926 (w), 2.865 (vw), 2.562 (m), 1.614 (m), 1.448 (w), 1.418 (w), 1.319 (vw), 1.260 (m), 1.192 (vs), 1.167 (vs), 1.043 (vs), 854 (w), 799 (w), 755 (w), 718 (m), 586 (m)
- Raman: v[cm⁻¹]: 3.462 (vw), 2.974 (s), 2.924 (vs), 2.879 (m), 2.560 (s), 1.417 (m), 1.349 (vw), 1.304 (w), 1.272 (w), 1.193 (w), 1.164 (w), 1.142 (w), 1.117 (vw), 1.053 (s), 958 (w), 886 (w), 850 (w), 799 (m), 754 (m), 708 (s), 589 (m), 529 (m), 447 (m), 418 (w), 346 (w), 271 (m), 233 (w), 135 (w)

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mit den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sollten im Wesentlichen zwei Ziele verfolgt werden: Zum Einen sollte eine alternative Möglichkeit zu der von Jin/Egusa/Scherer beschriebenen Konversion von 2-5 nm großen Gold-Nanopartikeln in ultrakleine, fluoreszierende Au-NPs gefunden werden. Zum Anderen sollten Methoden zum Einbau der fluoreszierenden Gold-Spezies in unterschiedliche Materialien untersucht werden.

Ersteres wird mittels fokussierter Mikrowellensynthese erreicht. Der Einsatz von Mikrowellenstrahlung ermöglicht eine Konversion der größeren Nanopartikel in die fluoreszente Spezies unter deutlich milderen Bedingungen als bei der von Jin/Egusa/Scherer beschriebenen Syntheseroute über thermisches Cracken bei 300 °C. Durch die Mikrowellenstrahlung gelingt die Konversion bei ca. 150 °C, wodurch der Einsatz weiterer Lösemittel möglich wird, so kann z. B. auch in überhitzten wässrigen Lösungen gearbeitet werden. Außerdem gelingt es, neben dem von Jin/Egusa/Scherer beschriebenen Liganden 1-Dodecanthiol auch eine Vielzahl weiterer Liganden bei der Konversion einzuführen. In dieser Arbeit werden Konversionen mit verschiedenen mono- und bifunktionellen Liganden beschrieben, wobei die Stabilisierung der fluoreszenten Spezies über Thiole, Amine und Phosphane erfolgt.

Ausgehend von den Erkenntnissen, die bei der Entwicklung von alternativen Konversionsmethoden gewonnen werden, gelingt es, das zweite gesteckte Ziel, den Einbau der fluoreszierenden Spezies in Materialien, zu realisieren. Die Ausstattung der Gold-Nanopartikel mit bifunktionellen Liganden erlaubt die Anbindung der Au-Spezies an andere Moleküle sowie den Einbau in Polymere. Die Anbindung erfolgt über die nicht für die Stabilisierung der Nanopartikel verantwortliche funktionelle Gruppe der bifunktionellen Liganden. Zur Überprüfung, ob der Einbau der ultrakleinen Au-NPs in die Materialien erfolgreich war, werden von allen Proben Emissionsspektren mit einem Fluoreszenz-Spektrofluorometer gemessen. Diese Spektren dienen erstens als Hinweis dafür, dass die eingeführten Einbaureaktionen positiv verlaufen sind. Zweitens gelingt mit Hilfe der Emissionsspektren eine Charakterisierung der dominant vorliegenden Gold-Spezies: es handelt sich um Au₈-Nanopartikel. Die Beweisführung bezüglich des Einbaus der Spezies wird über den Vergleich mit undotierten Referenzproben geführt, die im Gegensatz zu den Au-dotierten Proben geringe Fluoreszenz zeigen. Die Audotierten Materialien zeigen unabhängig vom Material-Typ (es werden Au-dotierte Kunststoffe, ein anorganisch-organisches Hybridmaterial und Glas synthetisiert) nahezu deckungsgleiche Emissionsspektren. Die Charakterisierung der fluoreszenten Goldnanopartikel als Au₈-Spezies erfolgt über Berechnungen, die auf quantenphysikalischen Eigenschaften der Partikel basieren und werden über ESImassenspektrometrische Analysen bestätigt.

Außerdem gelingt es in dieser Arbeit, das Natriumsalz des grundsätzlich als Ligand eingesetzten Mercaptopropansulfonats im Zuge der Untersuchungen erstmalig zu kristallisieren. Der Kristall wird durch die in dieser Arbeit beschriebene Kristallstrukturbestimmung eindeutig charakterisiert.

Am Ende der Ergebnisdiskussion werden weitere Liganden vorgestellt, die sich bei der Konversion zu ultrakleinen, fluoreszenten Au-Nanopartikeln als geeignet erwiesen haben. Zudem werden Ideen zur weitergehenden Vernetzung ligandenstabilisierter Au₈-Spezies diskutiert.

Die in dieser Arbeit angegebenen Vorschriften für die Synthese fluoreszenter Gold-Nanopartikel und deren erfolgreicher Einbau in Materialien können Grundlage für vielfältige Forschungsprojekte sein. So werden aktuell ständig neue Wege zur Herstellung von Bio-*Labels* gesucht und erste Versuche mit Biomolekülen als stabilisierenden Liganden führten schon zu vielversprechenden Ergebnissen. Zwar werden in dieser Arbeit viele Synthesen in dem giftigen Lösemittel Diglyme durchgeführt und sind dementsprechend für Bio-*Labels* nicht geeignet, aber die Einführung der Mikrowellenkonversion zeigt, dass die Herstellung von Au₈-Spezies in Wasser grundsätzlich möglich ist und somit Bio-*Labeling* unter anderem über eine Vielzahl wasserlöslicher, stabilisierender Liganden (z. B. Cysteamin und β -Alanin) denkbar ist.

7 Summary

The syntheses carried out in this dissertation were basically focused on two intentions: On the one hand there is an assay in the investigation of alternative possibilities for the conversion of 2-5 nm sized gold nanoparticles to ultra small, fluorescent gold species described by Jin/Egusa/Scherer. On the other hand this dissertation deals with the research of methods to corporate the fluorescent gold species in different materials.

The first aim is achieved by the use of microwave synthesis. Microwave radiation affords a conversion of bigger nanoparticles into the fluorescent species under considerable milder conditions than those described in the synthesis route of Jin/Egusa/Scherer, who made the conversion with thermal cracking at 300 °C. Using microwaves allows a conversion at 150 °C. Because of this now it is possible to convert the nanoparticles in a great variety of solvents, so for example even overheated water fits in the synthesis. In addition to the conversion of dodecanethiol-stabilized nanoparticles according to Jin/Egusa/Scherer a conversion with a multitude of other ligands was successful. This work describes the conversion of gold nanoparticles with different mono- and bifunctional ligands, whereas the stabilisation of the fluorescent species is driven by thiols, amines and phosphanes.

Based on the acquired knowledge while searching for alternative conversion methods the second aim, the integration of the fluorescent species into materials, can be realised. The use of bifunctional ligands for the steric stabilisation permits a connection between the fluorescent species and other molecules or even polymers. The connection is driven by those functional groups that are not responsible for the stabilisation of the nanoparticles. In order to proof whether the assembly was successful or not all, material-assays were analysed with a steady-state spectrofluorometer. By comparison of the emission spectra with spectra of reference assays without gold assembly a strong fluorescence can be observed. On the other hand the spectra made it possible to characterise the dominant existing gold species as Au₈. This characterisation is a result of calculations based on quantum physical properties of the particles and confirmed by ESI mass spectrometry.

During the investigations of this work it was also possible to crystallize sodium mercaptopropanesulfonate for the first time and characterise its solid state by single crystal diffraction methods (this substance was basically used as a ligand for the gold nanoparticles).

The instructions for the synthesis of ultra small, fluorescent gold nanoparticles given in this work and the assembly of the fluorescent species into different materials without losing their special fluorescence properties can be the base for many R&D projects in the future. So in this dissertation there were made first promising experiments for the synthesis of fluorescent Au-species stabilised by biomolecules to get an entrance to the possibility of bio-labelling. Although most conversions presented in this work were done in the solvent Diglyme which is not applicable for bio labels because of its toxicity, the implementation of conversions driven by microwave shows that the preparation of Au₈-species is also possible in water. Ligands used for the stabilisation were the water soluble cysteamine and β -alanine.

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. List, *Der Goldmacher*, Aufbau Tb, **2003**.
- [2] T. Graham, *Philos. Trans. R. Soc.* **1861**, *151*, 183.
- [3] W. Ostwald, *Colloid. Polym. Sci.* **1909**, *4*, 5.
- [4] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4 ed., Butterworth Heinemann, Oxford, **1992**.
- [5] H. Lösner, *Colloid Polym. Sci.* **1910**, *6*, 1.
- [6] F. Antonii, *Panacea Aurea-Auro Potabile*, Bibliopolio Frobeniano, Hamburg, **1618**.
- J. Kunckels, Nuetliche Observationes oder Anmerkungen von Auro und Argento Potabili, Schutzens, Hamburg, 1676.
- [8] H. H. Helcher, *Aurum Potabile oder Gold Tinstur*, J. Herbord Klossen, Breslau und Leipzig, **1718**.
- [9] Fulhame, An Essay on Combustion with a View to a New Art of Dying and Painting, J. Cooper, London, **1794**.
- [10] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 1857, 147, 145.
- [11] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 1951, 55.
- [12] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1655.
- [13] J. Stauff, *Kolloidchemie*, Springer, Berlin, **1960**.
- [14] F. Kirchner, R. Zsigmondy, Ann. Phys. **1904**, 320, 573.
- [15] R. Zsigmondy, Z. Elektrochem. 1916, 22, 102.
- [16] A. Janek, A. Schmidt, *Colloid. Polym. Sci.* **1930**, *52*, 263.
- [17] F. Chen, G.-Q. Xu, T. S. A. Hor, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 3282.
- [18] A. Manna, T. Imae, T. Yogo, K. Aoi, M. Okazaki, J. Colloid Interface Sci. 2002, 256, 297.
- [19] S. H. Chen, K. Kimura, *Langmuir* **1999**, *15*, 1075.
- [20] G. T. Li, M. Lauer, A. Schulz, C. Boettcher, F. T. Li, J. H. Fuhrhop, *Langmuir* 2003, 19, 6483.
- [21] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. M. Calis, J. W.
 A. v. d. Velden, *Chem. Ber.* 1981, *114*, 3634.

- [22] W. W. Weare, S. M. Reed, M. G. Warner, J. E. Hutchison, J. Am. Chem. Soc.
 2000, 122, 12890.
- [23] M. Yamamoto, M. Nakamoto, Chem. Lett. 2003, 32, 452.
- [24] M. Bardaji, P. Uznanski, C. Aniens, B. Chaudret, A. Laguna, *Chem. Commun.* 2002, 598.
- [25] S. Gomez, K. Philippot, V. Colliere, B. Chaudret, F. Senocq, P. Lecante, *Chem. Commun.* 2000, 1945.
- [26] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff, J. Phys. Chem. B 1997, 101, 189.
- [27] D. V. Leff, L. Brandt, J. R. Heath, *Langmuir* **1996**, *12*, 4723.
- [28] O. Tzhayik, P. Sawant, S. Efrima, E. Kovalev, J. T. Klug, *Langmuir* 2002, 18, 3364.
- [29] X. M. Li, M. R. de Jong, K. Inoue, S. Shinkai, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, J. Mater. Chem. 2001, 11, 1919.
- [30] K. Aslan, V. H. Pêrez-Luna, *Langmuir* **2002**, *18*, 6059.
- [31] R. S. Ingram, M. J. Hostetler, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 9175.
- [32] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Soerensen, K. J. Klabunde, *Chem. Mater.* 2003, 18, 7515.
- [33] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, C. T. Kraft, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc.
 1998, 120, 1906.
- [34] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, Acc. Chem. Res. 2000, 33, 27.
- [35] C. A. Waters, A. J. Mills, K. A. Johnson, D. J. Schiffrin, *Chem. Commun.* 2003, 540.
- [36] F. A. Cotton, Q. Rev. Chem. Soc. 1966, 20, 389.
- [37] R. P. Feynman, *Engineering and Science* **1960**, 20.
- [38] G. Schmid, *Clusters and Colloids From Theory to Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**.
- [39] M. Antonietti, Spektrum der Wissenschaft 1994, 8, 92.
- [40] G. H. Bernstein, I. Amlani, A. O. Orlov, C. S. Len, G. L. Snider, Nanotechnology 1999, 10, 166.
- [41] A. O. Orlov, I. Amlani, G. Toth, C. S. Lent, G. H. Bernstein, G. L. Snider, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2875.
- [42] B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen, K. Kontturi, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6644.
- [43] G. L. Snider, A. O. Orlov, I. Amlani, X. Zuo, G. H. Bernstein, C. S. Lent, J. L. Merz, W. Porod, J. Appl. Phys. 1999, 85, 4283.
- [44] R. J. Davis, *Science* **2003**, *301*, 926.
- [45] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- [46] M. Valden, X. Lai, D. Goodman, Science 1998, 281, 1647.
- [47] G. Schmid, *Endeavour* **1990**, *14*, 172.
- [48] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, 3 ed., Oldenbourg, München, 2007.
- [49] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- [50] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin, L. Lin, K. Fang, Y. Xu, M. Su, J. Lin, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 3811.
- [51] C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 2992.
- [52] W. Harbich, S. Fedrigo, J. Buttet, D. M. Lindsay, Z. Phys. D. 1991, 19, 157.
- [53] S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M. A. El-Sayed, T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B.* 2002, *106*, 3410.
- [54] I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl, C. Felix, C. Sieber, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 320, 59.
- [55] G. Mie, Ann. Phys. **1908**, 330, 377.
- [56] S. Link, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4212.
- [57] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, 4 ed., deGruyter, Berlin.
- [58] J. A. Creighton, D. G. Eadont, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991, 87, 3881.
- [59] R. Denton, B. Mühlschlegel, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* 1973, 7, 3589.
- [60] H. Fröhlich, *Physica* **1937**, *4*, 406.
- [61] B. J. Messinger, K. U. v. Raben, R. K. Chang, P. W. Barber, *Phys. Rev. B* 1981, 24, 649.
- [62] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 668.
- [63] S. Link, M. A. El-Sayed, Int. Rev. Phys. Chem. 2000, 19, 409.
- [64] L. Tonks, *Phys. Rev.* **1931**, *38*, 1219.
- [65] W. A. d. Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 3.
- [66] M. C. Fairbanks, R. E. Benfield, R. J. Newport, G. Schmid, Solid State Commun. 1990, 73, 431.

- [67] X. Wang, X. Wan, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, J. Mol. Struct. (*Theochem*) 2002, 579, 221.
- [68] D. Meschede, C. Gerthsen, *Physik*, 16 ed., Springer, Berlin, 2006.
- [69] H. Raether, *Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1980**.
- [70] C. Sönnichsen, T. W. T. Franzl, G. v. Plessen, J. Feldmann, *New J. Phys.* 2002, 4, 93.
- [71] W. Kaspar, U. Kreibig, *Surf. Sci.* **1977**, *69*, 619.
- [72] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Möhwald, C. A. Helm, *Langmuir* 1999, 15, 3256.
- [73] A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney, J. Phys. Chem. B 2000, 104, 564.
- [74] S. Underwood, P. Mulvaney, *Langmuir* **1994**, *10*, 3427.
- [75] C. T. Campbell, S. C. Parker, D. E. Starr, *Science* **2002**, *124*, 811.
- [76] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, J. Phys. Chem. A 1999, 103, 9573.
- [77] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 1962, 17, 975.
- [78] T. G. Schaaff, G. Knight, M. N. Shafigullin, R. F. Borkman, R. L. Whetten, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 10643.
- [79] J. J. Thomson, *Elektrizitätsdurchgang in Gasen (dt. Ausgabe)*, Teubner, Leipzig, 1906.
- [80] P. Drude, Ann. Phys. 1900, 306, 566.
- [81] P. Drude, Ann. Phys. **1900**, 308.
- [82] C. Kittel, S. Hunklinger, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14 ed., Oldenbourg, München, **2006**.
- [83] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, 5 ed., Springer, Berlin Heidelberg, 1999.
- [84] D. A. Fraser, *The physics of semi-conductor devices*, 4 ed., Clarendon Pr, Oxford, **1986**.
- [85] J. Zheng, P. R. Nicovich, R. M. Dickson, Annu. Rev. Phys. Chem. 2007, 58, 409.
- [86] J. Zheng, J. T. Petty, R. M. Dickson, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 7780.
- [87] J. Zheng, C. Zhang, R. M. Dickson, Phys. Rev. Lett. 2004, 93:077402.
- [88] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Science* 2002, 297, 1533.

- [89] G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, 179.
- [90] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. Deheer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2141.
- [91] L. Bergmann, C. Schäfer, H. Gobrecht, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, de Gruyter Berlin, **1992**.
- [92] C. Yannouleas, R. A. Broglia, M. Brack, P. F. Botignon, *Phys. Rev. Lett.* 1989, 63, 255.
- [93] R. L. Johnston, Atomic and Molecular Clusters, Taylor & Francis, London, 2002.
- [94] P. G. Reinhard, E. Suraud, *Introduction to cluster Dynamics* 1ed., Wiley VCH, Berlin, 2003.
- [95] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet, J. Chem. Phys. 1993, 99, 5712.
- [96] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, in: *Microwave Enhanced Chemistry* (Eds.: H. M. Kingston, S. J. Haswell), American Chemical Society, Washington (DC) 1997, 3.
- [97] E. D. Neas, M. J. Collins, in: Introduction to Microwave Sample Preparation Theory and Practice (Eds.: H. M. Kingston, L. B. Jassie), American Chemical Society, Washington (DC) 1988, 7.
- [98] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 279.
- [99] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4945.
- [100] A. Fini, A. Breccia, *IUPAC* **1999**, *71*, 573.
- [101] H. Ritter, Nachrichten aus der Chemie 2005, 53, 518.
- [102] M. Teffal, A. Gourdenne, Eur. Polym. J. 1983, 19, 543.
- [103] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, 2002.
- [104] U. Sengutta, H.-P. Meier, *GIT Labor-Fachzeitschrift* 2002, 1038.
- [105] R. C. Jin, S. Egusa, N. F. Scherer, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9900.
- [106] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 801.
- [107] M. Chidambaram, S. U. Sonavane, J. de la Zerda, Y. Sasson, *Tetrahedron* 2007, 63, 7696.

- [108] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Langmuir* 1994, 10, 4726.
- [109] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 28.
- [110] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, Angew. Chem. 1991, 103, 1344; Int. Ed. Engl. 1991, 30, 1312.
- [111] K. G. Thomas, J. Zajicek, P. V. Kamat, Langmuir 2002, 18, 3722.
- [112] L. Zhang, X. Sun, Y. Song, X. Jiang, S. Dong, E. Wang, *Langmuir* 2006, 22, 2838.
- [113] M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 4212.
- [114] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C. J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* 1998, 14, 17.
- [115] D. I. Gittins, F. Caruso, Angew. Chem. 2001, 113, 3089; Int. Ed. Engl. 2001, 40, 3001.
- [116] W. Shi, Y. Sahoo, M. T. Swihart, Colloids Surf. A 2004, 246, 109.
- [117] A. W. Shaffer, J. G. Worden, Q. Huo, *Langmuir* **2004**, *20*, 8342.
- [118] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- [119] C. Gutiérrez-Wing, J. A. Ascenio, M. Pérez-Alvarez, M. Marin-Almazo, M. José-Yacamán, J. Cluster Sci. 1998, 9, 529.
- [120] A. Labande, J. Ruiz, D. Astruc, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 1782.
- [121] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, 2002.
- [122] H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chem.* 1962, 56, 179.
- [123] H. G. Elias, *Makromoleküle 1. Chemische Struktur und Synthesen*, 6 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [124] T. F. Al-Azemi, L. Kondaveti, K. S. Bisht, *Macromolecules* 2002, 35, 3380.
- [125] A. Kumar, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 133.
- [126] G. Sivalingam, G. Madras, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 603.
- [127] J. Uppenberg, M. T. Hansen, S. Patkar, T. A. Jones, *Structure* **1994**, *2*, 293.
- [128] J. J. Lalonde, C. Govardhan, N. Khalaf, A. G. Martinez, K. Visuri, A. L. Margolin, J. Am. Chem. Soc. 1995, 6845.

- [129] S. Kobayashi, H. Uyama, Advances in Biochemical Engineering Biotechnology 2001, 71, 241.
- [130] P. Kerep, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 27, 707.
- [131] K. Clemenger, Phys. Rev. B 1985, 32, 1359.
- [132] R. K. Iler, The chemistry of silica Wiley, New York, 1979.
- [133] K. J. McNeil, J. A. DiCaprio, D. A. Walsh, R. F. Pratt, J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 1859.
- [134] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [135] I. Artaki, T. W. Zerda, J. Jonas, J. Non-Cryst. Solids 1986, 81, 381.
- [136] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2000, 19, 39.
- [137] O. Stern, Z. Elektrochem. 1924, 30, 508.
- [138] H. K. Schmidt, Chem. unserer Zeit 2001, 35, 176.
- [139] S. Bharathi, O. Lev, Chem. Commun. 1997, 2303.
- [140] G. Suyal, M. Mennig, H. Schmidt, J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004, 29, 11.
- [141] G. M. V. D. Want, C. A. Kruissink, Journal of Polymer Science 1959, 35, 119.
- [142] M. Rothe, H. Boenisch, D. Essig, *Die Makromolekulare Chemie* **1966**, *91*, 24.
- [143] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, F. Stellacci, *Science* 2007, *315*, 358.
- [144] A. Simon, H. Kriegsmann, H. Dutz, Chem. Ber. 1956, 89, 1990.
- [145] W. K. Thompson, Spectrochim. Acta 1972, A28, 1479.
- [146] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der Chemie, 5 ed., Thieme Stuttgart - New York, 1995.
- [147] W. Frank, A. Jablonka, Z. Anorg. Allg. Chemie 2008, 634, 2037.
- [148] W. Frank, S. Wallus, Z. Anorg. Allg. Chemie 2006, 632, 2154.
- [149] D. A. Haynes, J. A. Chisholm, W. Jones, W. D. S. Motherwell, *CrystEngComm* 2004, 6, 584.
- [150] D. J. Evans, D. L. Hughes, G. J. Leigh, G. Garcia, M. D. Santana, *Acta Crys.* 1993, *C49*, 905.
- [151] M. Kakeya, T. Fujihara, A. Nagasawa, Acta Crystallogr. 2006, E62, o1384.
- [152] G. Asensio, P. Gavina, A. Cuenca, M. C. R. d. Arellano, L. R. Domingo, M. Medio-Simon, *Tetrahedron:Asymm.* 2000, 11, 3481.

- [153] B. A. Blight, R. F. Langler, D. B. Thompson, C. R. Ross, J. Sulfur Chem. 2006, 27, 571.
- [154] M.-C. Daniel, D. Astruc, Chem. Rev. 2004, 104, 293.
- [155] A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4845.
- [156] J. J. Lipka, J. F. Hainfeld, J. S. Wall, J. Ultrastruct. Res. 1983, 84, 20.
- [157] G. M. Sheldrick, SHELX-97, A Program for the Solution and the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [158] K. Brandenburg, Diamond Version 3.0a, Crystal Impact GbR, 1997-2004.
- [159] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3 ed., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.
- [160] Debray, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1869, 2, 658.
- [161] T. K. Rose, J. Chem. Soc., Trans. 1895, 67, 881.
- [162] E. S. Clark, D. H. Templeton, C. H. Macgillavry, Acta Crystallogr. 1958, 11, 284.
- [163] G. Krüss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1887, 211.

9 Abbildungs- und Abkürzungsverzeichnis

Abbildungen

Abbildung 1:Der lykurgische Pokal
Abbildung 2: Reduktion von Tetrachlorogoldsäure mit Citronensäure nach Turkevich7
Abbildung 3: Bildung und Zerstörung von kolloiden Systemen
Abbildung 4: Sterische und elektrostatische Stabilisierung von Kolloiden
Abbildung 5: Änderung von Valenz- und Leitungsbändern auf dem Weg vom bulk-
Material zum Metallatom11
Abbildung 6: Lage der Plasmonenbande in Abhängigkeit von der Partikelgröße für
citratstabilisierte Au-NPs14
Abbildung 7: Anregung des Elektronengases von Metallpartikeln
Abbildung 8: Polarisierung eines Metallpartikels
Abbildung 9: Das Drude-Modell
Abbildung 10: Der Fermi-Topf
Abbildung 11: Größenabhängige Änderung der Energieniveaus in Goldnanopartikeln 26
Abbildung 12: Energieniveaus im Jellium eines Na ₂₀ -Clusters
Abbildung 13: Vergleich zwischen konvektiver Erhitzung und Mikrowellen-Heizung 31
Abbildung 14: Eine Mikrowelle
Abbildung 15: Tetraalkylammoniumbromid-stabilisiertes Kolloidteilchen
Abbildung 16: Thiolstabilisierter Gold-Nanopartikel
Abbildung 17: Ligandensubstitution an Gold-Nanopartikeln
Abbildung 18: UV/VIS-Spektren beim Cracken von Vorstufen-Au-NPs zu ultrakleinen
dodecanthiolstabilisierten Au-NPs
Abbildung 19: Konversion MUDA-stabilisierter Gold-Nanopartikel in Wasser
Abbildung 20: Katalytische Triade von Esterasen und Struktur von Novozyme 43549
Abbildung 21: Emissionsspektrum Polycaprolacton
Abbildung 22: Anregungs- und Emissionsspektren verschiedener ultrakleiner Gold-
Nanopartikel mit unterschiedlicher Atomzahl
Abbildung 23: Au-dotiertes Siliciumdioxid
Abbildung 24: Emissionsspektrum SiO ₂ 61
Abbildung 25: Emissionsspektrum von Polyamid 6 aus Caprolactam
Abbildung 26: Emissionsspektrum von Perlon aus Aminocapronsäure

Abbildung 27: Nylonsynthese mit Gold-Nanopartikeln
Abbildung 28: Darstellung der gewählten asymmetrischen Einheit von Natrium-3-
mercapto-1-propansulfonat-monohydrat72
Abbildung 29: Darstellung der Koordinationssphäre des Natriumatoms in
Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)·H ₂ O [Symmetrie-Codierungen: (i): x, 1,5-y, 0,5+z; (ii): x, 1,5-y, -
0,5+z; (iii): 1-x, 0,5+y, 0,5-z.]
Abbildung 30: Packungsdiagramm von Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)·H ₂ O in Blickrichtung [001]
mit Elementarzelle
Abbildung 31: Packungsdiagramm von Natriumpropansulfonat in Blickrichtung [100]
Abbildung 32: Packungsdiagramm von Natriumbutansulfonat in Blickrichtung [010]. 75
Abbildung 33: Fluoreszenz von Au-dotiertem Natrium-3-mercapto-1-propansulfonat. 77
Abbildung 34: REM-EDX-Spektrum von Au-dotiertem Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)77
Abbildung 35: Anregungs- und Emissionsspektrum von Au-dotiertem Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)
Abbildung 36: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von Au-dotiertem
Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)·H ₂ O und Au-freiem Na(HSC ₃ H ₆ SO ₃)·H ₂ O79
Abbildung 37: Normierte Emissionsspektren der hergestellten Au-dotierten Materialien

Abkürzung	Beschreibung
DDAB	Didodecyldimethylammoniumbromid
ESI	Elektrospray Ionisation
IR	Infrarot
Lsec	Life-Sekunden (effiziente Anregungsdauer)
MPC	Monolayer-protected cluster
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization
MUDA	Mercaptoundecansäure
MW	Mikrowelle
NP	Nanopartikel
QCA	Quantum Cell Automata
PA 6	Polyamid 6, Polycaprolactam
PCL	Polycaprolacton
SPR	Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (Surface
	Plasmone Resonance)
TOF	Time-of-Flight-Massenspektrometer
UV	Ultraviolettstrahlung
VIS	sichtbares Licht

Abkürzungen

10 Anhang

Atomkoordinaten und isotrope und anisotrope Auslenkungsparameter von $Na(HSC_3H_6SO_3)$ · H_2O

Ortskoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der "Nichtwasserstoffatome" von Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O

	X	У	Z	U _{eq}
Na1	0,5166(1)	0,8449(1)	0,1209(2)	0,021(1)
S1	0,6580(1)	0,5593(1)	0,1571(1)	0,017(1)
S2	0,9272(1)	0,3676(1)	0,7532(2)	0,044(1)
01	0,6139(2)	0,6547(2)	-,00057(3)	0,024(1)
02	0,6900(2)	0,4450(2)	0,0418(3)	0,024(1)
03	0,5889(1)	0,5317(2)	0,3351(3)	0,023(1)
C1	0,7752(2)	0,6272(2)	0,2974(4)	0,025(1)
C2	0,8205(2)	0,5649(3)	0,5190(5)	0,031(1)
C3	0,8554(3)	0,4311(3)	0,4929(6)	0,036(1)
04	0,3964(2)	0,7858(2)	-0,1899(3)	0,024(1)

Anisotrope Auslenkungsparameter von Na(HSC₃H₆SO₃)·H₂O

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na1	0,028(1)	0,020(1)	0,015(1)	0,001(1)	0,001(1)	0,000(1)
S1	0,023(1)	0,015(1)	0,014(1)	0,000(1)	0,002(1)	0,000(1)
S2	0,042(1)	0,047(1)	0,042(1)	0,015(1)	-0,003(1)	0,008(1)
01	0,029(1)	0,023(1)	0,019(1)	0,005(1)	-0,001(1)	0,000(1)
02	0,032(1)	0,019(1)	0,022(1)	-0,005(1)	0,004(1)	0,000(1)
03	0,030(1)	0,022(1)	0,019(1)	0,000(1)	0,007(1)	-0,001(1)
C1!	0,026(1)	0,021(1)	0,025(1)	-0,003(1)	-0,002(1)	0,000(1)
C2	0,028(2)	0,036(2)	0,029(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,003(1)
C3	0,041(2)	0,033(2)	0,033(2)	0,002((1)	-0,002(1)	0,000(1)
O4	0,031(1)	0,023(1)	0,016(1)	0,003(1)	-0,001(1)	-0,002(1)

	Х	У	Z	U _{eq}
H1A	0,8289	0,6263	0,1914	0,029
H1B	0,7607	0,7144	0,3303	0,029
H2A	0,8801	0,6138	0,5837	0,037
H2B	0,7676	0,5669	0,6270	0,037
НЗА	0,9002	0,4267	0,3689	0,044
НЗВ	0,7941	0,3793	0,4515	0,044
H11	0,3536(18)	0,731(2)	-0,165(5)	0,020(7)
H12	0,373(3)	0,837(3)	-0,2880(5)	0,053(12)
H1	0,862(3)	0,387(4)	0,9030(6)	0,050(11)

 $\label{eq:Wasserstoffatomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter von Na(HSC_3H_6SO_3)\cdot H_2O$

Die folgende Tabelle zeigt eine Gegenüberstellung der Pulverdiffraktogramme eines mit simulierten Pulverdiffraktogramms aus der Kristallstruktur $[(H_2O)Na(HSC_3H_6SO_3)]$ und ein gemessenes Pulverdiffraktogramm einer golddotierten Probe des Salzes

simuliertes Diffraktogramm		Au-dotiertes Pulver		
d-spacing [Å]	l(rel)	d-spacing [Å]	l(rel)	
		14,217438	21,73	
12,7109	100	12,898365	100	
8,1638	1,42	8,217176	11,22	
		6,559129	11,43	
5,4577	14,02	5,511612	29,52	
5,3255	11,17	5,317261	25,67	
4,9001	30,43	4,953233	30,45	
		4,785867	18,77	
4,6194	1,18	4,637826	14,62	
		4,555679	14,38	
4,2370	1,67	4,257184	27,48	
4,1664	10,28			
4,0819	10,86	4,101382	20,73	
3,9372	28,66	3,925598	41,45	
3,8338	34,81	3,854558	16,77	
3,6934	3,32	3,659571	14,63	
3,4492	3,1	3,499935	44,47	
3,4110	41,09	3,423239	16,68	
3,3156	1,99	3,341321	15,66	
		3,221412	15,09	
3,1777	7,87			
3,1374	10,48			
3,0995	17,36	3,106843	24,69	
3,0451	5,04	3,039602	17,73	
2,9828	12,69	2,998896	17,07	
2,9235	1,01	2,921184	13,47	
2,9114	3,3			
		2,821895	12,09	
2,7937	1,73			
2,7288	1,32			
2,6995	1,17			
2,6628	3,83	2,666585	10,61	

Danksagung

Zum Gelingen eines solchen "Projekts Promotion" gehört nicht nur die eigene Leistung, sondern es ist von entscheidender Bedeutung, dass sowohl im beruflichen als auch im privaten Umfeld alles zusammenpasst. Dementsprechend gehe ich an dieser Stelle sozusagen von "innen nach außen" vor:

Allen voran gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Walter Frank: Für die interessante Themenstellung und den mir gewährten Freiraum bei der Erstellung dieser Arbeit, sowie für die Betreuung und die hilfreichen Diskussionen während meiner wissenschaftlichen Forschung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Kläui für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Außerdem danke ich den vielen festangestellten Mitarbeitern der HHU für das stets freundliche Arbeitsklima und den ein oder anderen netten Rat bezüglich meiner Forschung.

Ein besonderer Dank gilt meinen direkten Labor- und Arbeitskollegen zum Einen für die vielen fachlichen Diskussionen, zum Anderen aber auch für die vielen frohen Stunden in den vergangen 2,5 Jahren. Dazu gehören namentlich Andy, WoW-Ein Supertyp, Christos, der griechische Uhrenhändler mit Herz, Cora, meine "Laborsklavin", Lasse, der Radprofi, Nne, der liebenswerte Papa in unserem Kinderzimmer, Sara und Sarah, die perfekte Symbiose aus Ordnungs- und Unordnungstheorie, und Thomas, der wegen seiner vielen Hilfe bei meiner Kristallstruktur eine Sonderseite verdient hätte.

Ich danke meinem guten Freund Matthias für das Korrekturlesen der Arbeit, vor allem aber für die gemeinsame Studienzeit, die mit ihm wie im Flug verging.

Last but not least danke ich natürlich auch meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben und meiner Freundin Saskia, die mich auf dem kompletten Weg des Studiums und der Promotion mit viel Verständnis und Geduld begleitet hat.