

---

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>I. THEORETISCHER TEIL</b> .....                                                                                                            | 1  |
| <b>1. Einleitung und Problemstellung</b> .....                                                                                                | 2  |
| <b>2. Nukleophile aromatische Substitution zur Synthese mehrzähliger<br/>Komplexliganden</b>                                                  |    |
| 2.1 Synthese kationischer Triarylmethylverbindungen als elektrophile<br>Substrate .....                                                       | 6  |
| 2.2 Synthese funktionalisierter C- und N-Nukleophile .....                                                                                    | 7  |
| 2.3 <i>Para</i> -chinoide Verbindungen durch nukleophile aromatische Substitution .....                                                       | 10 |
| 2.3.1 Reaktionen von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-<br>methyl-tetrafluorborat ( <b>1</b> ) mit C-Nukleophilen .....              | 13 |
| 2.3.2 Reaktionen von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-<br>methyl-tetrafluorborat ( <b>1</b> ) mit N-Nukleophilen .....              | 22 |
| 2.3.3 Reaktionen von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthylium-<br>tetrafluorborat ( <b>55</b> ) mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin ( <b>8</b> ) ..... | 35 |
| 2.4 Nukleophile aromatische Substitution an Fluorpyridinen zur Synthese<br>mehrzähliger Komplexliganden .....                                 | 39 |
| <b>3. Herstellung geordneter bimetallischer Nanopartikel</b> .....                                                                            | 54 |
| 3.1 verschiedene Einflussfaktoren .....                                                                                                       | 58 |
| 3.1.1 Fe(CO) <sub>5</sub> /Pt(acac) <sub>2</sub> -Stöchiometrie .....                                                                         | 58 |
| 3.1.2 Art und Konzentration des Surfactants .....                                                                                             | 59 |
| 3.1.3 alternatives Reduktionsmittel Fe(CO) <sub>5</sub> .....                                                                                 | 64 |
| 3.2 Surfactant-Austausch bei FePt-Nanopartikeln .....                                                                                         | 66 |
| <b>4. Zusammenfassung und Ausblick</b> .....                                                                                                  | 70 |

---

|            |                                                                                                                                 |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>II.</b> | <b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....                                                                                               | 75 |
| <b>1.</b>  | <b>Allgemeine Anmerkungen</b> .....                                                                                             | 76 |
| 1.1        | Reaktionskontrolle und Trennmethoden.....                                                                                       | 76 |
| 1.2        | Analytik: Geräte, Aufnahmetechniken und Anmerkungen zu den analytischen<br>Daten .....                                          | 76 |
| 1.3        | Arbeitstechniken .....                                                                                                          | 79 |
| 1.4        | Lösungsmittel und Reagenzien.....                                                                                               | 80 |
| 1.5        | AAV- <u>A</u> llgemeine <u>A</u> rbeits <u>v</u> orschriften.....                                                               | 84 |
| <b>2.</b>  | <b>Nukleophile aromatische Substitution zur Synthese mehrzähliger<br/>Komplexliganden</b>                                       |    |
| 2.1        | Synthese kationischer Triarylmethylverbindungen.....                                                                            | 85 |
| 2.1.1      | Herstellung von Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-<br>methyl-tetrafluorborat ( <b>1</b> ).....                         | 85 |
| 2.1.2      | Herstellung von 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-<br>methylen-2,5-cyclohexadien-1-on ( <b>31</b> ).....              | 87 |
| 2.1.3      | Herstellung von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthenylium-<br>tetrafluorborat ( <b>55</b> ).....                                   | 88 |
| 2.2        | Synthese der nukleophilen Reaktionspartner .....                                                                                | 90 |
| 2.2.1      | Synthese der C-Nukleophile.....                                                                                                 | 90 |
| 2.2.1.1    | Herstellung von 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin ( <b>8</b> ).....                                                                    | 90 |
| 2.2.1.2    | Herstellung von Diazafluoren ( <b>9</b> ).....                                                                                  | 91 |
| 2.2.1.3    | Herstellung von 4,4',5,5'-Tetrahydro-5,5'-dimethyl-2,2'-<br>methylen-bis(oxazol) ( <b>10</b> ).....                             | 93 |
| 2.2.2      | Synthese der N-Nukleophile.....                                                                                                 | 94 |
| 2.2.2.1    | Herstellung von 3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-<br>triazol ( <b>15</b> ).....                                                 | 94 |
| 2.2.2.2    | Herstellung von 9-(4-Aminophenyl)carbazol ( <b>13</b> ).....                                                                    | 95 |
| 2.2.2.3    | Herstellung von 4,4'-Bis(4-methylamino-phenoxy)-<br>diphenyl-sulfon ( <b>51</b> ).....                                          | 97 |
| 2.3        | Nukleophile aromatische Substitution an Bis(4-fluorphenyl)-<br>(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat ( <b>1</b> )..... | 98 |
| 2.3.1      | Reaktionen mit C-Nukleophilen.....                                                                                              | 98 |

|         |                                                                                                                                                          |     |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.1.1 | Reaktion mit Dibenzoylmethan ( <b>11</b> ).....                                                                                                          | 98  |
| 2.3.1.2 | Reaktion mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin ( <b>8</b> ) .....                                                                                               | 101 |
| 2.3.1.3 | Reaktion mit 4-[(4-Fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)]-<br>methylen-2,5-cyclohexadien-1-on ( <b>31</b> ).....                                          | 103 |
| 2.3.1.4 | Reaktion mit 4,4',5,5'-Tetrahydro-5,5'-dimethyl-2,2'-<br>methylen-bis(oxazol) ( <b>10</b> ).....                                                         | 105 |
| 2.3.2   | Reaktionen mit <i>N</i> -Nukleophilen.....                                                                                                               | 107 |
| 2.3.2.1 | Reaktion mit 1,4-Phenylendiamin ( <b>14</b> ) in Methanol .....                                                                                          | 107 |
| 2.3.2.2 | Reaktion mit 1-[4-(1,4-Phenylendiamin)-phenyl-(2,4,6-<br>trimethylphenyl)]-methylen-4-(1-amino-4-iminophenyl)-<br>cyclohexa-2,5-dien ( <b>44</b> ) ..... | 108 |
| 2.3.2.3 | Reaktion mit 9-(4-Aminophenyl)carbazol ( <b>13</b> )<br>in Methanol .....                                                                                | 110 |
| 2.3.2.4 | Reaktion mit 9-(4-Aminophenyl)carbazol ( <b>13</b> ) in THF.....                                                                                         | 113 |
| 2.3.2.5 | Reaktion mit 3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-<br>triazol ( <b>15</b> ).....                                                                             | 116 |
| 2.3.2.6 | Reaktion mit 2,2'-Dipyridylamin ( <b>12</b> ).....                                                                                                       | 118 |
| 2.3.3   | Reaktionen von 9-(2,4,6-Trimethylphenyl)-xanthenylium-<br>tetrafluorborat ( <b>55</b> ) mit 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin ( <b>8</b> ).....                 | 119 |
| 2.4     | Mehrzählige Komplexligenanden durch nukleophile aromatische<br>Substitution an Fluorpyridinen.....                                                       | 121 |
| 2.4.1   | Reaktion von 2-Fluorpyridin ( <b>5</b> ) mit 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)-<br>pyridin ( <b>61</b> ) .....                                                    | 121 |
| 2.4.2   | Reaktionen von 2,6-Difluorpyridin ( <b>6</b> ) mit 2-Methylpyridin ( <b>63</b> ) .....                                                                   | 123 |
| 2.4.2.1 | im Verhältnis (1:2).....                                                                                                                                 | 123 |
| 2.4.2.2 | im Verhältnis (1:8).....                                                                                                                                 | 124 |
| 2.4.3   | Reaktionen von 2,6-Difluorpyridin ( <b>6</b> ) mit 2-(2-Pyridylmethyl)-<br>pyridin ( <b>8</b> ) .....                                                    | 126 |
| 2.4.3.1 | im Verhältnis (1:2).....                                                                                                                                 | 126 |
| 2.4.3.2 | im Verhältnis (1:6).....                                                                                                                                 | 128 |
| 2.4.4   | Reaktion von 2,6-Difluorpyridin ( <b>6</b> ) mit 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)-<br>pyridin ( <b>61</b> ) .....                                                | 130 |
| 2.4.5   | Reaktion von 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin ( <b>64</b> ) mit<br>2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin ( <b>61</b> ).....                                  | 132 |

|           |                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.4.6     | Reaktion von 2-Fluor-6-(2-pyridylmethyl)pyridin ( <b>64</b> ) mit<br>1,1'-Bi(2-naphthol) ( <b>75</b> ).....                                                                                                   | 134 |
| 2.4.7     | Reaktion von 2-Fluor-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin ( <b>65</b> )<br>mit 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin ( <b>68</b> ).....                                                              | 136 |
| 2.5       | Synthese von Kupfer(II)-perchlorat-Komplexen mit 2,6-Bis[bis(2-<br>pyridyl)methyl]pyridin ( <b>66</b> ) und 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-<br>(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)]pyridin ( <b>67</b> ) ..... | 138 |
| 2.5.1     | Kupfer(II)-Komplex mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin ( <b>66</b> )..                                                                                                                                   | 138 |
| 2.5.2     | Kupfer(II)-Komplex mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin ( <b>66</b> )<br>und 4,4'-Bipyridin.....                                                                                                          | 139 |
| 2.5.3     | Kupfer(II)-Komplex mit 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-<br>(2-(6-(2-pyridylmethyl)methyl)]pyridin ( <b>67</b> ).....                                                                                       | 140 |
| <b>3.</b> | <b>Herstellung geordneter bimetallischer FePt-Nanopartikel</b>                                                                                                                                                |     |
| 3.1       | Variation des Surfactants.....                                                                                                                                                                                | 141 |
| 3.1.1     | Oleylamin mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.3:1) .....                                                                                                                                 | 141 |
| 3.1.2     | Ölsäure mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.3:1).....                                                                                                                                    | 142 |
| 3.1.3     | Ölsäure/Oleylamin (1:1) mit Variation der $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -<br>Stöchiometrie.....                                                                                           | 144 |
| 3.1.3.1   | $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.5:1) .....                                                                                                                                               | 144 |
| 3.1.3.2   | $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.3:1) .....                                                                                                                                               | 145 |
| 3.1.3.3   | $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1) .....                                                                                                                                              | 146 |
| 3.1.4     | Ölsäure/Octadecylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1) .....                                                                                                              | 149 |
| 3.1.5     | Octadecansäure/Oleylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1).....                                                                                                            | 153 |
| 3.1.6     | Octadecansäure/Octadecylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1)<br>und Variation der Surfactant-Konzentration .....                                                         | 156 |
| 3.1.6.1   | Octadecansäure/Octadecylamin [(1:1), 0.05 mol/l] .....                                                                                                                                                        | 156 |
| 3.1.6.2   | Octadecansäure/Octadecylamin [(1:1), 0.25 mol/l] .....                                                                                                                                                        | 158 |
| 3.1.7     | Dodecansäure/Dodecylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1).....                                                                                                            | 160 |
| 3.1.8     | Octansäure/Octylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1) .....                                                                                                               | 161 |
| 3.2       | Variation der Ölsäure/Oleylamin (1:1)-Konzentration .....                                                                                                                                                     | 163 |
| 3.2.1     | Ölsäure/Oleylamin (0.05 mol/l) bei $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1).....                                                                                                            | 163 |
| 3.2.2     | Ölsäure/Oleylamin (0.16 mol/l) bei $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1).....                                                                                                            | 165 |
| 3.2.3     | Ölsäure/Oleylamin (0.20 mol/l) bei $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1).....                                                                                                            | 167 |

|                                             |                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.4                                       | Ölsäure/Oleylamin (0.06 mol/l) bei Fe(CO) <sub>5</sub> /Pt(acac) <sub>2</sub> (1.5:1).....                                                                                            | 169 |
| 3.2.5                                       | Ölsäure/Oleylamin (0.12 mol/l) bei Fe(CO) <sub>5</sub> /Pt(acac) <sub>2</sub> (1.5:1).....                                                                                            | 170 |
| 3.3                                         | Zugabe des Surfactant-Paares Ölsäure/Oleylamin [(1:1), 0.20 mol/l]<br>erst bei der Aufarbeitung der FePt-Nanopartikel mit<br>Fe(CO) <sub>5</sub> /Pt(acac) <sub>2</sub> (1.3:1) ..... | 172 |
| 3.4                                         | Herstellung von FePt-Nanopartikeln mit Ölsäure/Oleylamin und Fe(CO) <sub>5</sub><br>als Reduktionsmittel anstelle von 1,2-Hexadecandiol .....                                         | 175 |
| 3.5                                         | Versuch zum Größenwachstum von FePt-Nanopartikeln mit<br>Fe(CO) <sub>5</sub> /Pt(acac) <sub>2</sub> (1.3:1) und Ölsäure/Oleylamin als Surfactant.....                                 | 177 |
| 3.6                                         | Lösungsversuche mit ausgefällten FePt-Nanopartikeln .....                                                                                                                             | 179 |
| 3.6.1                                       | In <i>n</i> -Hexan ohne den Zusatz eines stabilisierenden Surfactants<br>nicht mehr lösliche FePt-Nanopartikel .....                                                                  | 179 |
| 3.6.1.1                                     | Behandlung mit Oleylamin .....                                                                                                                                                        | 180 |
| 3.6.1.2                                     | Behandlung mit Ölsäure .....                                                                                                                                                          | 180 |
| 3.6.1.3                                     | Behandlung mit Ölsäure/Oleylamin (1:1).....                                                                                                                                           | 181 |
| 3.7                                         | Surfactant-Austauschversuche .....                                                                                                                                                    | 182 |
| 3.7.1                                       | Austausch Ölsäure/Oleylamin gegen Octansäure/Octylamin.....                                                                                                                           | 182 |
| 3.7.1.1                                     | 1. Austausch-Waschzyklus .....                                                                                                                                                        | 182 |
| 3.7.1.2                                     | 2. Austausch-Waschzyklus .....                                                                                                                                                        | 183 |
| 3.7.1.3                                     | 3. Austausch-Waschzyklus .....                                                                                                                                                        | 184 |
| 3.7.1.4                                     | 4.-6. Austausch-Waschzyklus .....                                                                                                                                                     | 185 |
| 3.7.2                                       | Rückaustausch Octansäure/Octylamin gegen Ölsäure/Oleylamin .....                                                                                                                      | 186 |
| 3.7.2.1                                     | 1. Austausch-Waschzyklus .....                                                                                                                                                        | 186 |
| 3.7.2.2                                     | 2. Austausch-Waschzyklus .....                                                                                                                                                        | 187 |
| <b>III. Anhang</b>                          | .....                                                                                                                                                                                 | 189 |
| <b>1. Daten zur Kristallstrukturanalyse</b> | .....                                                                                                                                                                                 | 190 |
| 1.1                                         | Kupfer(II)-Komplex mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin ( <b>66</b> ).....                                                                                                        | 190 |
| 1.2                                         | Kupfer(II)-Komplex mit 2,6-Bis[bis(2-pyridyl)methyl]pyridin ( <b>66</b> )<br>und 4,4'-Bipyridin.....                                                                                  | 196 |
| 1.3                                         | Kupfer(II)-Komplex mit 2-(2-Pyridylmethyl)-6-[(2-pyridyl)-(2-(6-(2-<br>pyridylmethyl)methyl)]pyridin ( <b>67</b> ) .....                                                              | 204 |
| <b>2. Abkürzungsverzeichnis</b>             | .....                                                                                                                                                                                 | 213 |
| <b>3. Literaturverzeichnis</b>              | .....                                                                                                                                                                                 | 215 |