

3. Herstellung geordneter bimettallischer Nanopartikel

Die Herstellung magnetischer Speichermedien mit besonders hoher Speicherdichte, lässt sich mit hartmagnetischen Nanopartikeln realisieren. Hierzu kann die Richtung der Magnetisierung der einzelnen Nanopartikel für die Speicherung von Informationen herangezogen werden. Dazu muss die magnetische Polarisierung der einzelnen Partikel bzw. kleiner Partikel-Domänen thermisch stabil sein, so dass die magnetische Ausrichtung nicht durch thermisches Rauschen zufällig 'umgeschaltet' werden kann. FePt-Nanopartikel weisen in der geordneten $L1_0$ -Struktur eine sehr hohe magnetokristalline Anisotropiekonstante auf und gewährleisten damit eine thermisch stabile Magnetisierung.

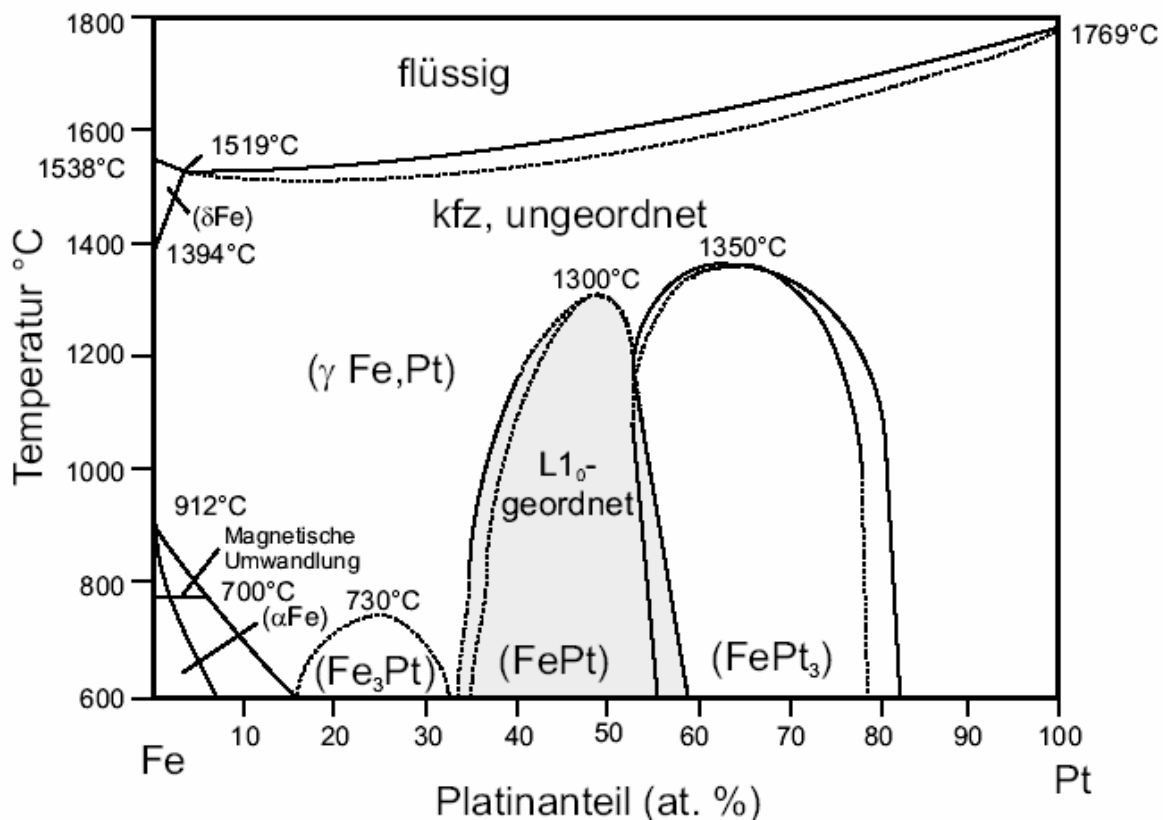
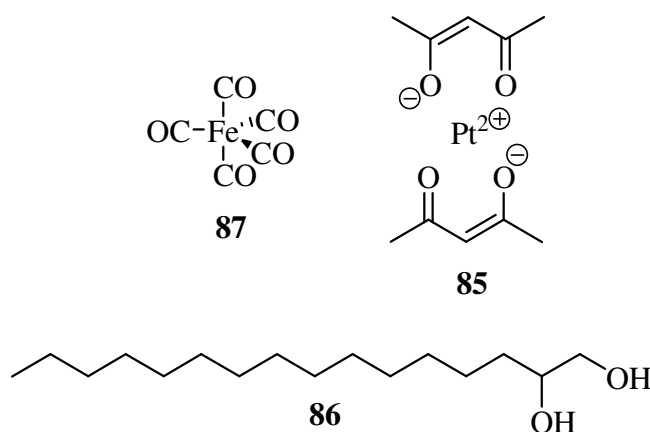


Abb. 34: Phasendiagramm binärer Fe-Pt-Legierungen ^[46a,b]

Die Abb. 34 zeigt das Phasendiagramm binärer Fe_xPt_{1-x} -Legierungen. Im thermodynamischen Gleichgewicht (bei $T_{Zi} = 293$ K) liegt $Fe_{50}Pt_{50}$ in der tetragonal verzerrten $L1_0$ -Struktur vor. Gleichwohl findet man oberhalb der Ordnungstemperatur von $Fe_{50}Pt_{50}$ [$T_{Ord} = 1573$ K (= 1300 °C)] die ungeordnete kubisch flächenzentrierte (kfz) Struktur vor. Beim schnellen Abkühlen (Abschrecken) von FePt aus der Schmelze kann jedoch die $L1_0$ -Ordnung kinetisch

unterdrückt werden. Auch “nasschemisch” hergestellte FePt-Nanopartikel liegen in der kubisch flächenzentrierten Struktur vor. Aus solchen FePt-Nanopartikeln hergestellte Schichten können durch nachträgliche thermische Behandlung (Anlassen) bei $T_{\text{Ord}} = 873 \text{ K}$ in die geordnete $L1_0$ -Struktur überführt werden.^[47] Grundsätzlich besteht jedoch beim nachträglichen Anlassen solcher Partikelschichten das Problem, dass durch die erhöhten Anlasstemperaturen nicht nur die Ordnungseinstellung sondern auch das Korn- bzw. Partikelwachstum begünstigt wird.^[48a,b] Diese Agglomeration der Partikel führt dazu, dass die FePt-Partikel durch Austausch-Wechselwirkung magnetisch gekoppelt werden^[49] und sich so ein größeres effektives Schaltvolumen ergibt.

Sun et al.^[17] synthetisierten monodisperse FePt-Nanopartikel durch Reduktion von Platinacetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) (**85**) mit 1,2-Hexadecandiol (**86**) und gleichzeitiger thermischer Zersetzung von Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) (**87**) in siedendem Dioctylether unter Zugabe von Ölsäure und Oleylamin als organische Hülle.



Die Herstellung von FePt-Nanopartikeln gelingt auch ohne die Verwendung von Eisenpentacarbonyl (s.u.).^[50a-f] Dadurch entfällt das Problem des relativ niedrigen Siedepunkts von Eisenpentacarbonyl (Sdp. $103 \text{ }^\circ\text{C}$), der dazu führt, dass bei der hohen Rückflusstemperatur von Dioctylether (Sdp. $287 \text{ }^\circ\text{C}$) immer eine gewisse Menge $\text{Fe}(\text{CO})_5$ verdampft und damit nicht an der Umsetzung beteiligt ist, wodurch die StöchiometrieEinstellung erschwert wird.^[51]

Nach dem Polyol-Prozess können FePt-Nanopartikel auch durch Reduktion von Platin(II)- und Eisen(III)-acetylacetonat in Tetraethylenglycol bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ oder Ethylenglycol bei $195 \text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden.^[50d-f]

Sun et al.^[52] synthetisierten FePt-Nanopartikel durch Reduktion von Platin(II)- und Eisen(III)-acetylacetonat mit 1,2-Hexadecandiol in Dioctylether unter Rückfluss und Zusatz des Surfactant-Paares Ölsäure/Oleylamin.

Bei einer Variation der Polyol-Methode erzeugten Okuyama et al.^[53] zunächst den Eisen- und Platin-Vorläufer getrennt von einander. Der Eisen-Vorläufer entsteht bei der Umsetzung von Eisen(III)-acetylacetonat mit Natriumhydroxid und Dimethylaminoethylenoxid in Ethylenglycol bei 160 °C. Der Platin-Vorläufer entsteht bei der Umsetzung von Platin(II)-acetylacetonat mit Natriumhydroxid und Dimethylaminoethylenoxid in Ethylenglycol bei 120 °C. Beide Vorläufer werden dann gemischt und auf 180 °C erhitzt.

FePt-Nanopartikel liegen nach der Deponierung auf einem TEM-Grid meistens in hexagonal geordneten Schichten vor (Abb. 35, rechts oben, 1-lagig). Zwei übereinander liegende Partikellagen ergeben bei der Draufsicht eine Sechsring-Struktur (Abb. 35, zur Mitte hin). Eine dritte Partikellage zeigt bei der Draufsicht eine hexagonal dichteste Packung mit entsprechend verkürzten Abständen im Vergleich zur Monolage (Abb. 35, 3-lagig, links unten).

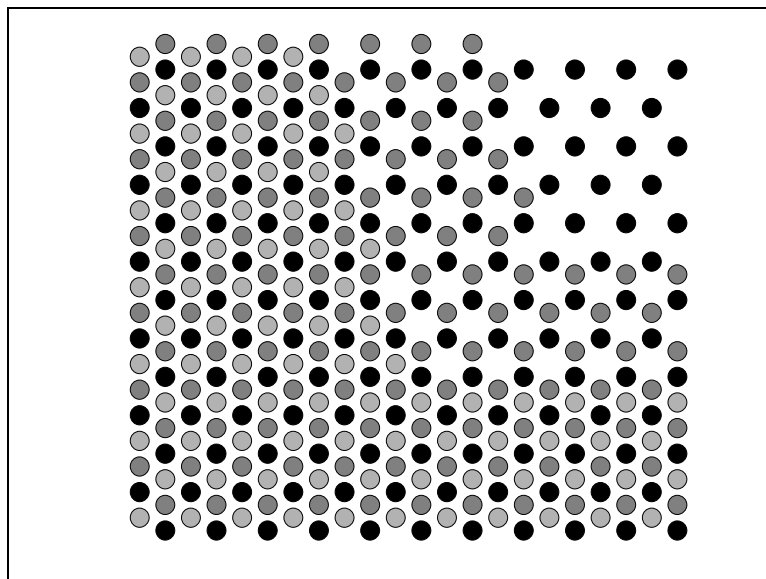


Abb. 35: Nanopartikelanordnungen: rechts oben 1-lagig, dann zur Mitte hin 2-lagig mit Übergang nach links unten zur 3-lagigen Anordnung

Im Vergleich zu Abb. 35 zeigt Abb. 36 typische TEM-Bilder von FePt-Nanopartikeln, die mit Ölsäure/Oleylamin als Surfactant-Paar erhalten werden. Die Auftragung der Partikellösung erfolgte hier nach AAV 2 mit einem Glasstab auf ein Kohlefilm-TEM-Grid.

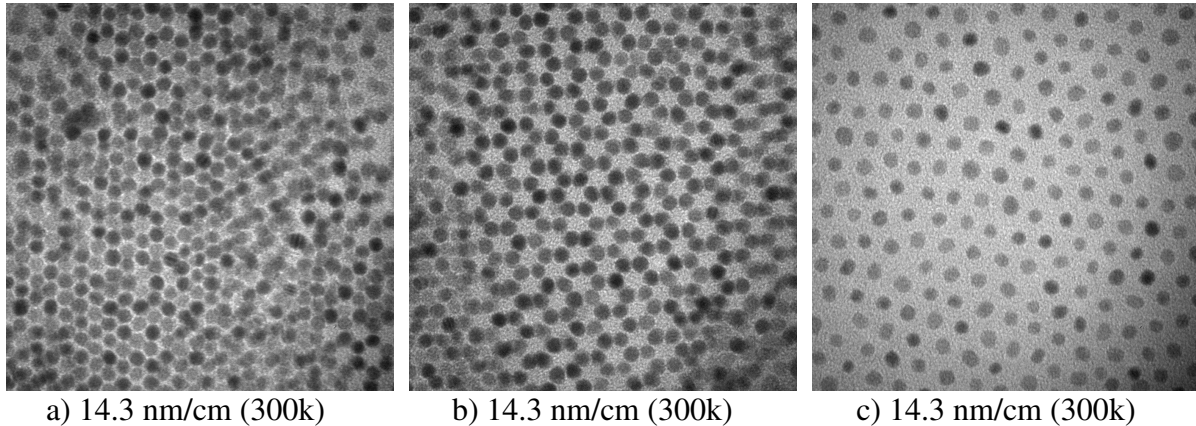


Abb. 36: Ölsäure/Oleylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1), EDX: $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.32 nm (± 0.61 nm): a) mindestens 3-lagige Partikelanordnung, b) 2-lagig, c) Monolage

Die Präparation von ausgedehnten geordneten FePt-Nanopartikellagen auf einem Silicium-Wafer mit 5 cm Durchmesser gelingt durch Spin-Coating.^[54] Zunächst wird eine Lösung des Surfactant-Paares (Ölsäure/Oleylamin, 1:1, $6.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) bei 5000 U/min zentral auf den Silicium-Wafer aufgetropft. Anschließend trägt man nach der gleichen Methode eine *n*-Hexan Lösung der FePt-Nanopartikel auf (Abb. 37).

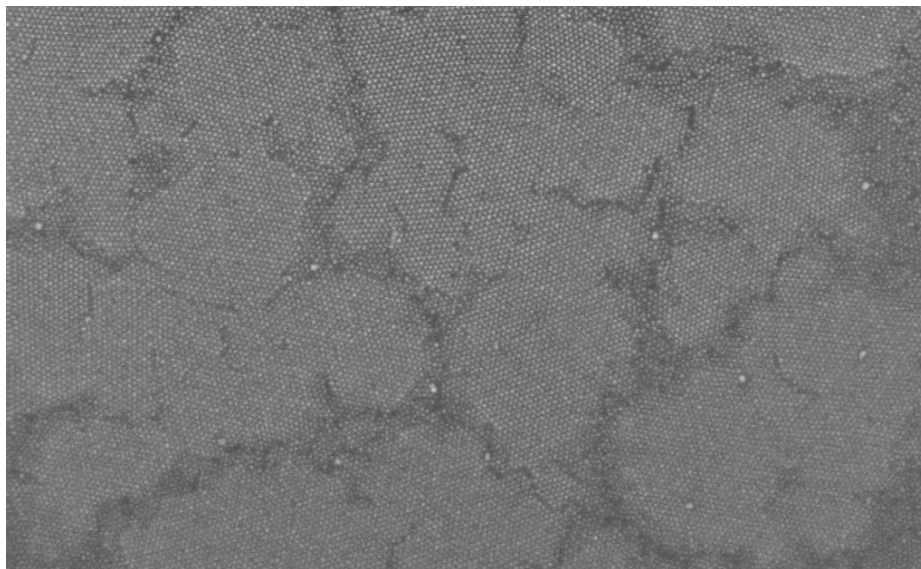


Abb. 37: REM-Bild (45.5 nm/cm) von großflächig geordneten monodispersen FePt-Nanopartikeln [Ölsäure/Oleylamin (1:1), $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1), EDX: $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm)]

3.1 verschiedene Einflussfaktoren

3.1.1 $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stöchiometrie

Zur Herstellung der FePt-Nanopartikel erhitzt man Platinacetylacetonat und 1,2-Hexadecandiol in Dioctylether unter Argon auf 160 °C. Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von Eisenpentacarbonyl und einem (1:1) Gemisch des Surfactant-Paares Ölsäure/Oleylamin in Dioctylether hinzugefügt und der Ansatz unter Rückfluss erhitzt. Bei einem $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stoffmengenverhältnis von 1.5:1 erhält man eine FePt-Zusammensetzung die im Mittel mit $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ deutlich eisenreich ist (Tab. 4). Verringert man das $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stoffmengenverhältnis auf 1.3:1, so hat die FePt-Zusammensetzung im Mittel mit $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ nur noch einen leichten Eisen-Überschuss. Eine $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stöchiometrie von 1.25:1 führt jedoch schon mit durchschnittlich $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ zu einer FePt-Zusammensetzung die deutlich platinreich ist.

Kapitel-Nr. im Experimentellen Teil	Mol-Verhältnis $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$	Zusammensetzung FePt in [Atom %]
3.1.3.1	1.5:1	$\text{Fe}_{64}\text{Pt}_{36}$
3.2.5	1.5:1	$\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$
3.1.3.2	1.3:1	$\text{Fe}_{56}\text{Pt}_{44}$
3.3 a)	1.3:1	$\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$
3.3 b)	1.3:1	$\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$
3.5	1.3:1	$\text{Fe}_{45}\text{Pt}_{55}$
3.2.2	1.25:1	$\text{Fe}_{46}\text{Pt}_{54}$
3.2.3	1.25:1	$\text{Fe}_{41}\text{Pt}_{59}$
3.2.1 a)	1.25:1	$\text{Fe}_{39}\text{Pt}_{61}$
3.2.1 b)	1.25:1	$\text{Fe}_{38}\text{Pt}_{62}$
3.1.3.3	1.25:1	$\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$

Tab. 4: Surfactant-Paar Ölsäure/Oleylamin

3.1.2 Art und Konzentration des Surfactants

Das bei der Synthese von FePt-Nanopartikeln zugesetzte Surfactant muss mehrere Aufgaben erfüllen: Die gebildeten Nanopartikel sollten so umhüllt werden, dass sie weitestgehend vor der Oxidation durch Luftsauerstoff geschützt sind. Gleichzeitig hält die organische Hülle die Partikel auf Abstand, so dass diese nicht agglomerieren können. Geeignete Surfactants besitzen eine polare Kopfgruppe, die in der Lage ist mit dem FePt-Nanopartikeln bindende Wechselwirkungen einzugehen. An die polare Kopfgruppe ist eine "lange" unpolare Alkylkette gebunden, die die Löslichkeit der daran gebundenen Partikel in unpolaren Lösungsmitteln (üblicherweise *n*-Hexan) ermöglicht. Ein dem Ansatz beigefügtes (1:1) Gemisch von Ölsäure (*cis*-9-Octadecensäure) (**88**) und Oleylamin (1-Amino-*cis*-9-octadecen) (**89**) stellt dabei ein übliches "Surfactant-Paar" dar (Abb. 38). FTIR-Untersuchung von Shukla et al.^[55] über die Art und Weise wie Ölsäure und Oleylamin an FePt-Nanopartikeln binden haben gezeigt, dass wie zu erwarten, ein Säure-Base-Komplex ($-\text{COO}^-/\text{NH}_3^+$) vorliegt. Dabei bindet das Carboxylatanion wahrscheinlich sowohl einzähnig über die Hydroxylgruppe als auch zweizähnig über beide Sauerstoffatome der Carboxylgruppe an die FePt-Nanopartikel-Oberfläche. Durch die Variation des Surfactants bzw. seiner Kettenlänge kann die Dicke der organischen Hülle vorgegeben und die Selbstorganisation zu hexagonal geordneten ausgedehnten Partikelschichten beeinflusst werden.

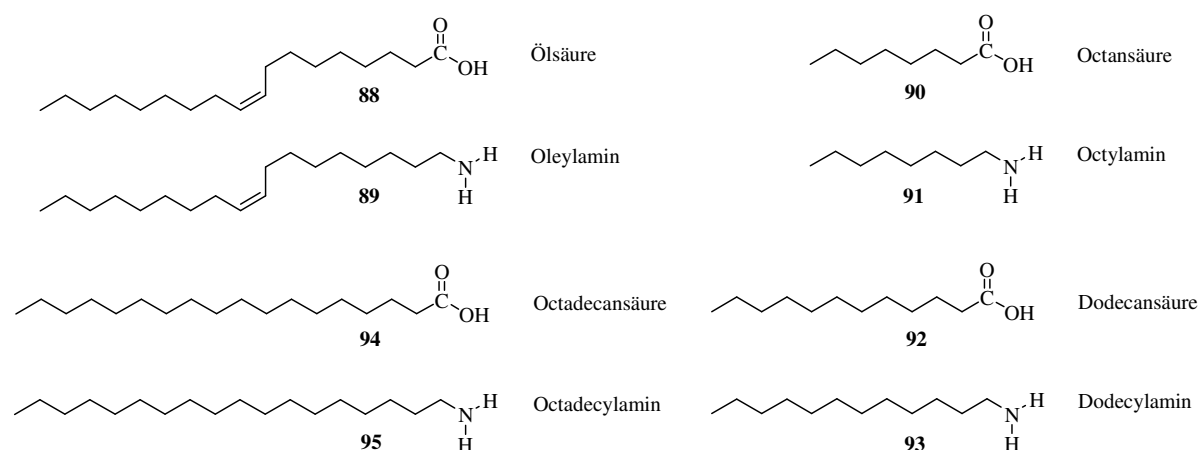


Abb. 38: ausgewählte Surfactant-Paare

Die Verwendung von Oleylamin (**89**) als Surfactant bei der Herstellung von FePt-Nanopartikeln führt zu agglomerierten Partikeln, die in *n*-Hexan komplett unlöslich sind und auch nicht durch den Zusatz von Ölsäure oder Ölsäure/Oleylamin wieder in Lösung gebracht werden können. Dagegen führt der Einsatz von Ölsäure (**88**) als alleiniges Surfactant zu einer braunen Partikellösung in *n*-Hexan, die nach der Deponierung auf ein Kohlefilm-TEM-Grid monodisperse hexagonal geordnete Partikellagen zeigt (Abb. 39 a). Offenbar ist die Wechselwirkung von Oleylamin mit der Partikeloberfläche deutlich geringer als bei Ölsäure, so dass keine ausreichend stabile Schutzhülle gebildet wird, die eine Agglomeration der entstehenden Nanopartikel verhindert. Beim Übergang von Ölsäure (**88**) zum Surfactant-Paar Ölsäure/Oleylamin (Abb. 39 b) findet man bei gleicher Stöchiometrie $[\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2]$ (1.3:1) ein ähnliches FePt-Verhältnis nahe 50:50 (Ölsäure: $\text{Fe}_{47}\text{Pt}_{53}$, Ölsäure/Oleylamin: $\text{Fe}_{56}/\text{Pt}_{44}$). Die FePt-Nanopartikel sind jedoch bei Ölsäure mit 3.87 nm (± 0.27 nm) im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin 3.11 nm (± 0.56 nm) mit 0.76 nm deutlich größer und weisen eine engere Größenverteilung auf. Beide Surfactants zeigen relativ monodisperse hexagonal geordnete Partikellagen mit nahezu gleichen Partikelabständen (Rand zu Rand) von 2.70 nm (± 0.54 nm) (Ölsäure) und 2.75 nm (± 0.55 nm) (Ölsäure/Oleylamin).

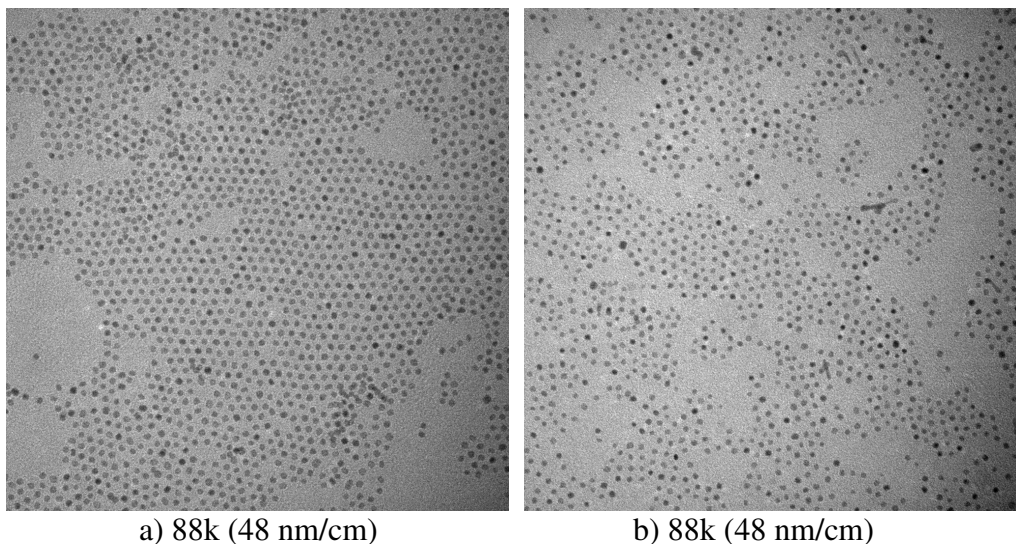


Abb. 39: a) Ölsäure (**88**) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.3:1), EDX: $\text{Fe}_{47}\text{Pt}_{53}$, Partikeldurchmesser: 3.87 nm (± 0.27 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 2.70 nm (± 0.54 nm); b) Ölsäure/Oleylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.3:1), EDX: $\text{Fe}_{56}/\text{Pt}_{44}$, Partikeldurchmesser: 3.11 nm (± 0.56 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 2.75 nm (± 0.55 nm)

Die Erhöhung der Konzentration des Surfactant-Paares Ölsäure/Oleylamin von 0.05 mol/l auf 0.16 mol/l und 0.20 mol/l, lässt keine klaren Tendenzen bezüglich Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Zusammensetzung oder Partikelabstand (Rand zu Rand) erkennen.

Wird das Surfactant-Paar Ölsäure/Oleylamin erst bei der Aufarbeitung der FePt-Nanopartikel zugegeben, so ist bereits ein großer Teil der Partikel zu größeren Einheiten agglomeriert (Abb. 40 a,b). Noch vereinzelt getrennt vorliegende Partikel weisen einen relativ kleinen Partikeldurchmesser von 2.51 nm (± 0.66 nm) auf. Die Zusammensetzung der Probe liegt mit Fe₅₄Pt₄₆ nahe 50:50. Hier zeigt sich, dass der Zusatz eines Surfactants während der Partikelbildung erforderlich ist, um die Agglomeration bereits gebildeter Partikel zu verhindern.

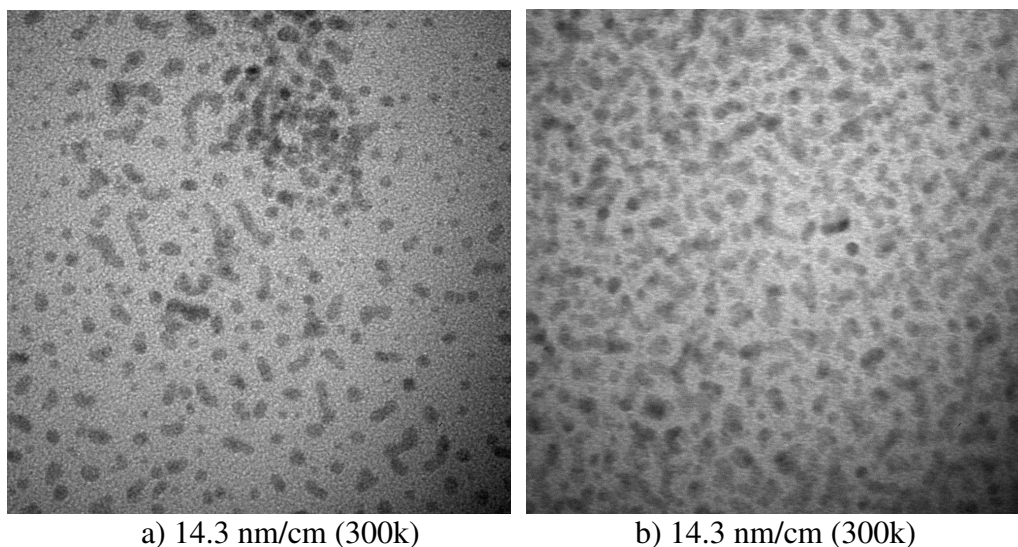


Abb. 40: Ölsäure/Oleylamin [(1:1), 0.20 mol/l] mit Fe(CO)₅/Pt(acac)₂ (1.3:1), EDX: Fe₅₄Pt₄₆, Partikeldurchmesser: 2.51 nm (± 0.66 nm)

Tauscht man im Surfactant-Paar (Ölsäure/Oleylamin) Oleylamin (**89**) durch das gesättigte Analogon Octadecylamin (**95**) aus, so findet man hauptsächlich ungeordnete Partikellagen (Abb. 41 a). Lediglich eine von vier Proben zeigt hexagonal geordnete zwei- und mehrlagige Partikelschichten (Abb. 41 b). Die Zusammensetzung liegt bei vier Versuchen zwischen 35-57 Atom %-Eisen bei einer Fe(CO)₅/Pt(acac)₂-Stöchiometrie von (1.25:1). Der Partikeldurchmesser variiert zwischen 3.05 nm (± 0.22 nm)-3.86 nm (± 0.41 nm).

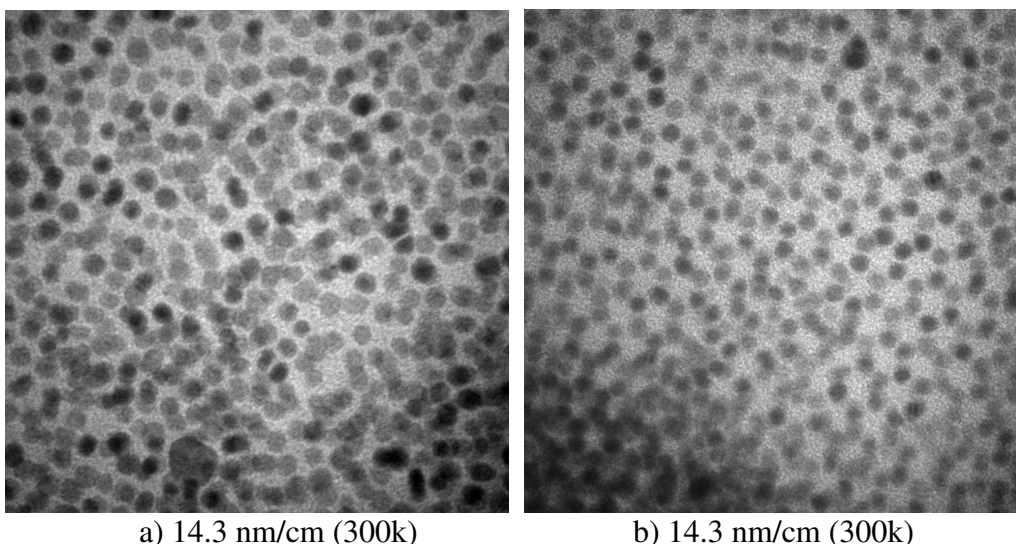


Abb. 41: Ölsäure/Octadecylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1): a) ungeordnete Partikellage, $\text{Fe}_{35}\text{Pt}_{65}$, Partikeldurchmesser: 3.86 nm (± 0.41 nm); b) hexagonal geordnete zweilagige Partikelanordnung, $\text{Fe}_{46}\text{Pt}_{54}$, Partikeldurchmesser: 3.44 nm (± 0.25 nm)

Tauscht man im Surfactant-Paar (Ölsäure/Oleylamin) Ölsäure (**88**) gegen das gesättigte Analogon Octadecansäure (**94**) aus, so zeigen sich bei gleicher Reaktionsführung stark voneinander abweichende Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen. Die Partikel von Versuch a) (Abb. 42 a) sind mit 4.20 nm (± 0.53 nm) um 1.11 nm größer als bei Versuch b) (Abb. 42 b) und zeigen eine erheblich breitere Größenverteilung von (± 0.53 nm) zu (± 0.24 nm), die als Ursache für die wenig geordnete Partikelanordnung angesehen werden kann. Die Partikelabstände von Rand zu Rand sind bei Versuch a) mit 3.03 nm (± 0.66 nm) um 1.26 nm kürzer als bei Versuch b) mit 4.29 nm (± 0.62 nm).

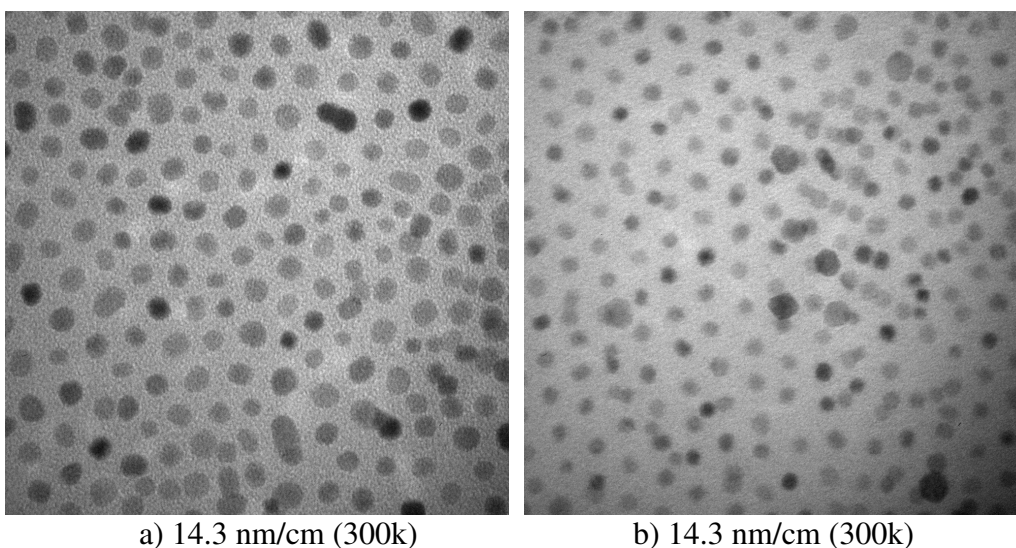


Abb. 42: Octadecansäure/Oleylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1): a) wenig geordnete Partikellage, Partikeldurchmesser: 4.20 nm (± 0.53 nm), Partikelabstände: 3.03 nm (± 0.66 nm); b) hexagonal geordnete Partikelmonolage, Partikeldurchmesser: 3.09 nm (± 0.24 nm), Partikelabstände: 4.29 nm (± 0.62 nm)

Der Einsatz des gesättigten Surfactant-Paares Octadecansäure (**94**)/Octadecylamin (**95**) führt im Vergleich mit Ölsäure/Oleylamin überraschenderweise zu Nanopartikeln mit etwa doppelt so großem Partikeldurchmesser von 7.34 nm (± 0.67 nm) und 8.32 nm (± 0.84 nm) (Abb. 43 a,b). Bei einer $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stöchiometrie von (1.25:1) wird eine Zusammensetzung mit 33 und 34 Atom-% Eisen gefunden. Neben der typisch sphärischen Partikelform werden hier auch bei der Draufsicht dreieckige und quadratische kristalline Formen gefunden. Die unregelmäßige Anordnung der Partikel kann auf die unterschiedlichen Partikelformen zurückgeführt werden. Verringert man die Surfactant-Konzentration von 0.25 mol/l auf 0.05 mol/l, so liegen die Partikel nun nahezu ohne Abstand nebeneinander (Abb. 43 a).

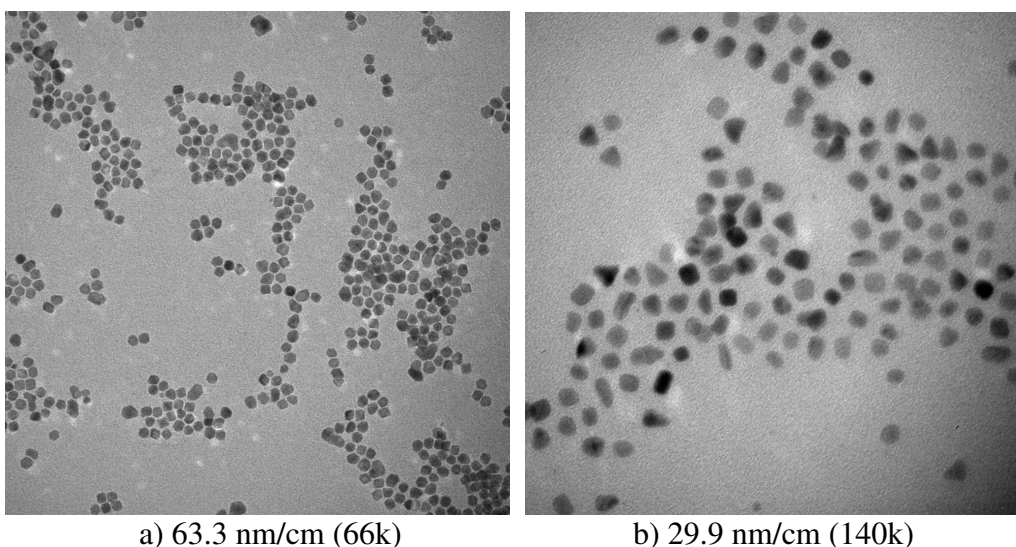


Abb. 43: a) Octadecansäure/Octadecylamin [(1:1), 0.05 mol/l] mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1), EDX: $\text{Fe}_{33}\text{Pt}_{67}$, Partikeldurchmesser: 8.32 nm (± 0.84 nm); b) Octadecansäure/Octadecylamin [(1:1), 0.25 mol/l] mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1), EDX: $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 7.34 nm (± 0.67 nm)

Das gesättigte Surfactant-Paar Dodecansäure (**92**)/Dodecylamin (**93**), bei dem die Kettenlänge im Vergleich zu Octadecansäure/Octadecylamin um eine Hexyl-Einheit verkürzt ist, führt wieder zu hexagonal geordneten Partikellagen mit einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_{56}\text{Pt}_{44}$. Der Partikeldurchmesser liegt mit 3.24 nm (± 0.50 nm) wieder in dem typischen Bereich von ca. 4 nm und der Partikelabstand (Rand zu Rand) von 2.43 nm (± 0.71 nm) ist erwartungsgemäß kürzer als bei Ölsäure/Oleylamin.

Setzt man als Surfactant-Paar Octansäure (**90**)/Octylamin (**91**) ein, das im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin (Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.32 nm (± 0.61 nm), (Abb. 44 b)) nur etwa die halbe Kettenlänge aufweist, so verkürzt sich der Abstand der Partikel (Rand zu

Rand) auf 2.59 nm (± 0.64 nm) (Abb. 44 a). Es wird jetzt ein Partikeldurchmesser von 3.77 nm (± 0.52 nm) mit einer Zusammensetzung von $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ gefunden. Die im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin breitere Partikelgrößenverteilung verschlechtert die Ausbildung von hexagonal geordneten Partikellagen.

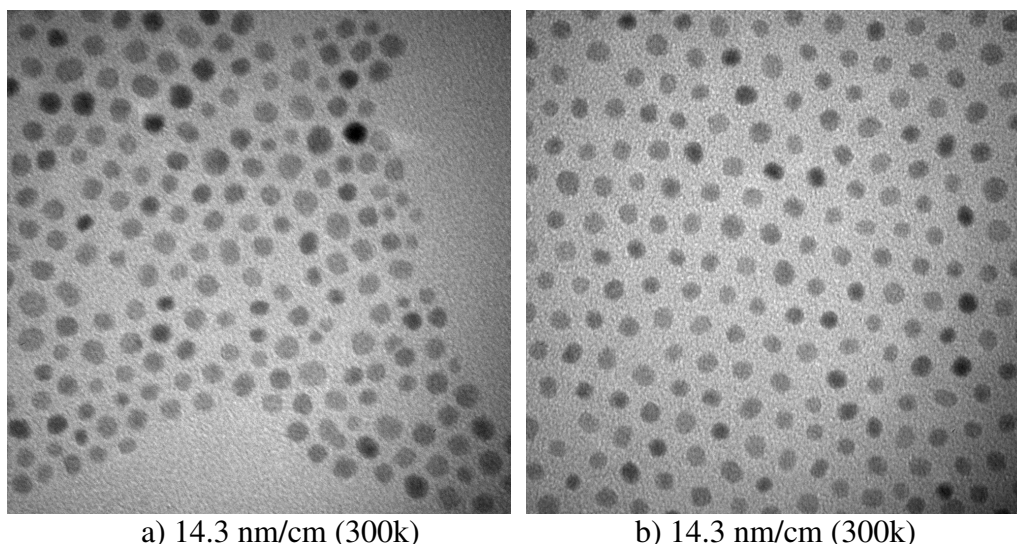


Abb. 44: a) Octansäure/Octylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1), EDX: $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$, Partikeldurchmesser: 3.77 nm (± 0.52 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 2.59 nm (± 0.64 nm); b) Ölsäure/Oleylamin (1:1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1), EDX: $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.32 nm (± 0.61 nm)

3.1.3 alternatives Reduktionsmittel

Typischerweise wird 1,2-Hexadecandiol (**86**) als Reduktionsmittel für Platinacetylacetonat eingesetzt. Die Reduktion des Platin(II)-salzes zu Platin läuft vermutlich über eine oxidative Spaltung des vicinalen Diols **86** (Glycolspaltung^[56a-c], Abb. 45). Die Reaktion wird durch die Addition von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ an eine der beiden Hydroxylgruppen eingeleitet. Die zweimalige Abspaltung von Acetylaceton führt zum fünfgliedrigen Intermediat **96**, das durch Ringöffnung die beiden Aldehyde Formaldehyd und Pentadecanal sowie Platin freisetzt.

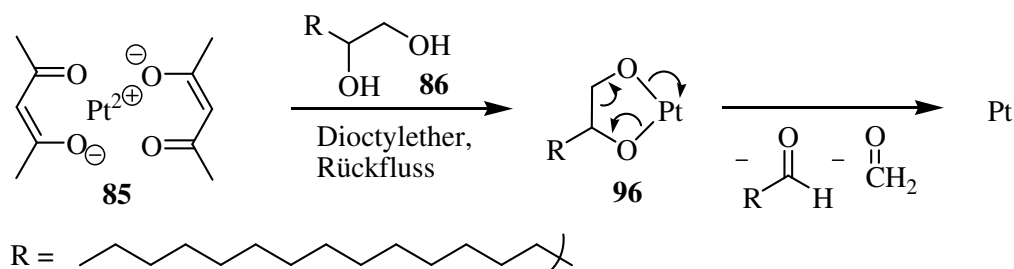


Abb. 45: vermutlicher Reduktionsweg von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ mit 1,2-Hexadecandiol (Glycolspaltung)

Alternativ kann auch elementares Eisen, das aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch thermische Abspaltung von Kohlenmonoxid gebildet wird, als Reduktionsmittel für Platinacetylacetonat dienen (Abb. 46).

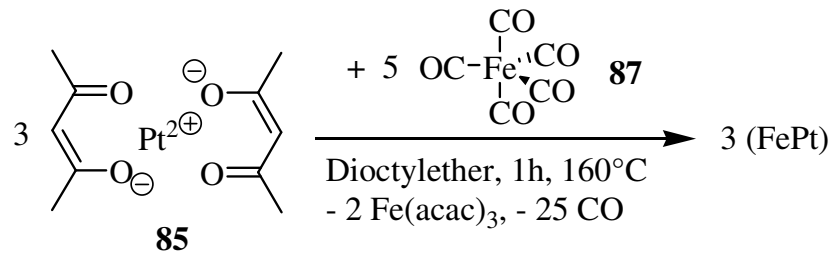


Abb. 46: Reduktion von $\text{Pt}(\text{acac})_2$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Eisenpentacarbonyl und Platinacetylacetonat werden im Verhältnis 2.6:1 umgesetzt, da immer ein gewisser Anteil $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Sdp. 103°C) bei 160°C verdampft, nicht vollständig kondensiert und daher nicht an der Umsetzung teilnimmt. Platinacetylacetonat wird in Diocylether unter Argon auf 160°C erhitzt. Dann gibt man eine Lösung von Eisenpentacarbonyl und Ölsäure/Oleylamin (1:1) in Diocylether hinzu und erhitzt den Ansatz 1 h bei 160°C . Die FePt-Nanopartikel werden mit Ethanol gefällt, zentrifugiert und in *n*-Hexan unter Zusatz von Ölsäure/Oleylamin [(1:1), $6.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l] aufgenommen. Diese Aufarbeitungsprozedur wird noch zweimal wiederholt. Die bei den beiden Versuchen a) und b) gebildeten FePt-Nanopartikel zeigen keine geordneten Partikellagen (Abb. 47 a,b). Die Zusammensetzung der FePt-Partikel ist mit $\text{Fe}_{64}\text{Pt}_{36}$ und $\text{Fe}_{56}\text{Pt}_{44}$ eisenreicher. Der Partikeldurchmesser variiert mit $4.81 \text{ nm} (\pm 0.53 \text{ nm})$ und $2.50 \text{ nm} (\pm 0.55 \text{ nm})$ sehr stark.

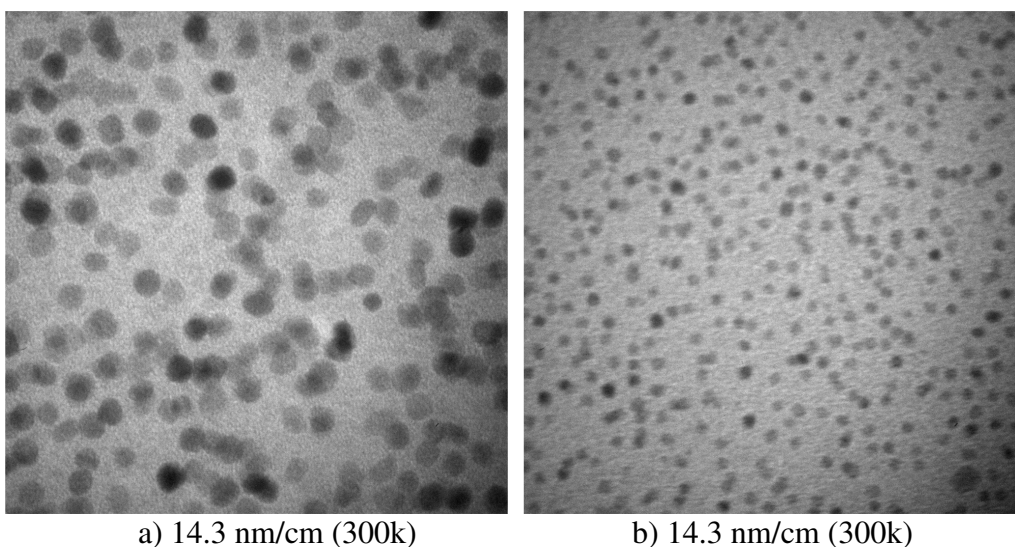


Abb. 47: $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (2.6:1), Ölsäure/Oleylamin (1:1): a) $\text{Fe}_{64}\text{Pt}_{36}$, Partikeldurchmesser: $4.81 \text{ nm} (\pm 0.53 \text{ nm})$; b) $\text{Fe}_{56}\text{Pt}_{44}$, Partikeldurchmesser: $2.50 \text{ nm} (\pm 0.55 \text{ nm})$

3.2 Surfactant-Austausch bei FePt-Nanopartikeln

Eine nach AAV 1 (siehe S. 84) unter Zusatz des Surfactant-Paares Ölsäure/Oleylamin hergestellte FePt-Nanopartikel-Lösung [$\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.32 nm (± 0.61 nm)] wird mit Ethanol gefällt, zentrifugiert und mit *n*-Hexan ohne den Zusatz des stabilisierenden Surfactant-Paares wieder aufgenommen. Mit jedem weiteren Waschzyklus nimmt die Löslichkeit der gefällten FePt-Nanopartikel in *n*-Hexan ab. Nach vier bis fünf dieser Waschzyklen lösen sich die ausgefällten FePt-Nanopartikel nicht mehr in *n*-Hexan (Abb. 48 a).

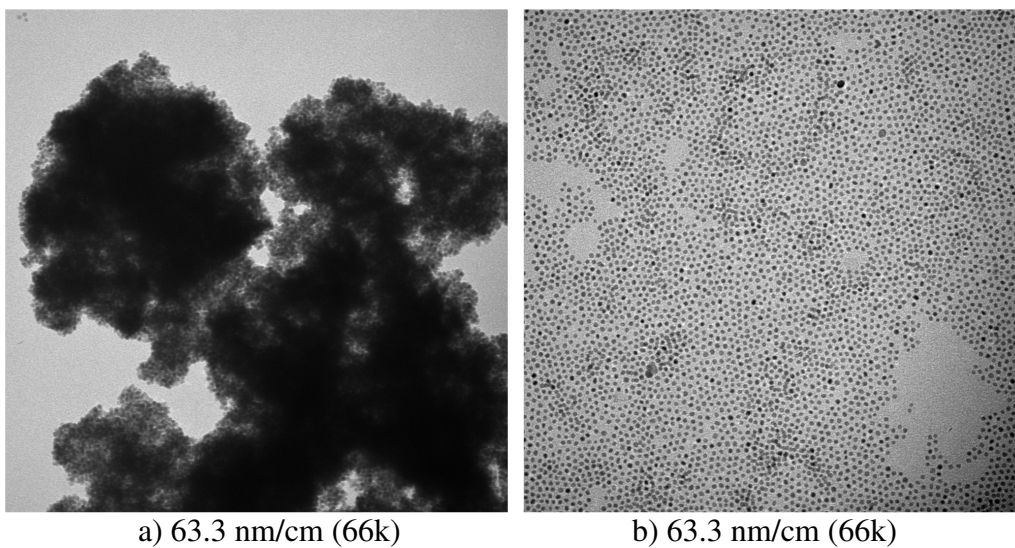


Abb. 48: a) durch fünf “Waschzyklen” in *n*-Hexan unlöslich gewordene $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$ -Nanopartikel, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm); b) mit Ölsäure/Oleylamin (1:1) wieder in Lösung gebrachte $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$ -Nanopartikel, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm)

Behandelt man diese Partikel mit Oleylamin in *n*-Hexan im Ultraschallbad, so geht der Niederschlag wieder in Lösung. Nach Entfernung des Überschusses an Oleylamin durch erneutes Ausfällen der Partikel mit Ethanol, lösen sich die Partikel nicht mehr in *n*-Hexan. Offenbar ist die Wechselwirkung von Oleylamin mit der Partikeloberfläche relativ schwach, so dass die vorhandene Oleylamin-Hülle leicht wieder von der Partikeloberfläche “abgewaschen” werden kann. Auch eine Behandlung der ausgefällten Partikel mit einer Lösung von Ölsäure in *n*-Hexan im Ultraschallbad führt zur Auflösung der Partikel. Anders als bei Oleylamin lösen sich die Partikel nach Entfernung des Überschusses an Ölsäure sofort wieder mit dunkelbrauner Farbe in *n*-Hexan. Ölsäure geht offenbar im Vergleich zu

Oleylamin deutlich stärker bindende Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche ein. Die Behandlung der ausgefällten Partikel mit einem (1:1)-Gemisch aus Ölsäure/Oleylamin vermag ebenfalls die Partikel wieder in Lösung zu bringen (Abb. 48 b) und auch hier sind wieder mehrere Waschzyklen erforderlich, bevor die Partikel erneut in *n*-Hexan unlöslich werden.

Die mit Octansäure/Octylamin hergestellten FePt-Nanopartikel (Kapitel 3.1.2) zeigen im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung und damit einhergehend weniger gleichmäßig hexagonal geordnete Partikellagen. Die Herstellung von monodispersen hexagonal geordneten FePt-Nanopartikellagen, die durch das Surfactant-Paar Octansäure/Octylamin eingehüllt sind, gelingt jedoch durch Surfactant-Austausch. Dazu werden die nach AAV 1 mit Ölsäure/Oleylamin hergestellten monodispersen FePt-Nanopartikel [$\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.32 nm (± 0.61 nm)] (Abb. 49 a) zunächst mit Ethanol ausgefällt und anschließend mit einer Lösung von Octansäure/Octylamin in *n*-Hexan im Ultraschallbad behandelt. Die nach einmaligem Surfactant-Austausch erhaltenen Partikel weisen mit 2.82 nm (± 0.55 nm) bereits einem um 0.50 nm verkürzten Partikelabstand von Rand zu Rand auf (Abb. 49 b).

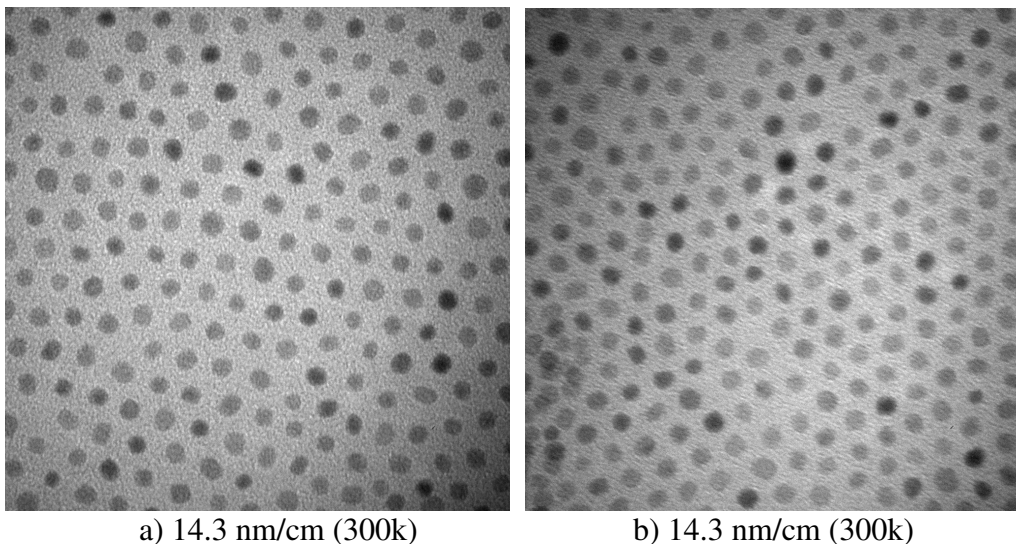


Abb. 49: a) $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ (1.25:1) mit Ölsäure/Oleylamin (1:1) als Surfactant, $\text{Fe}_{34}\text{Pt}_{66}$, Partikeldurchmesser: 3.59 nm (± 0.39 nm), Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.32 nm (± 0.61 nm); b) Austausch Ölsäure/Oleylamin gegen Octansäure/Octylamin: 1. Austausch-Waschzyklus, Partikelabstände (Rand zu Rand): 2.82 nm (± 0.55 nm)

Der Surfactant-Austausch ist aber noch nicht vollständig. Werden die Partikel erneut mit Ethanol ausgefällt und wieder mit einer Lösung von Octansäure/Octylamin in *n*-Hexan im Ultraschallbad behandelt, so verkürzt sich der Abstand zwischen den Partikeln weiter auf 2.78 nm (± 0.52 nm) (Abb. 50 a). Ein dritter Austauschzyklus führt bereits zu Partikelabständen (2.59 nm (± 0.67 nm) (Abb. 50 b), die auch bei der direkten Herstellung der Partikel mit Octansäure/Octylamin gefunden werden und kündigt damit schon die Vollständigkeit des Austausch-Prozesses an.

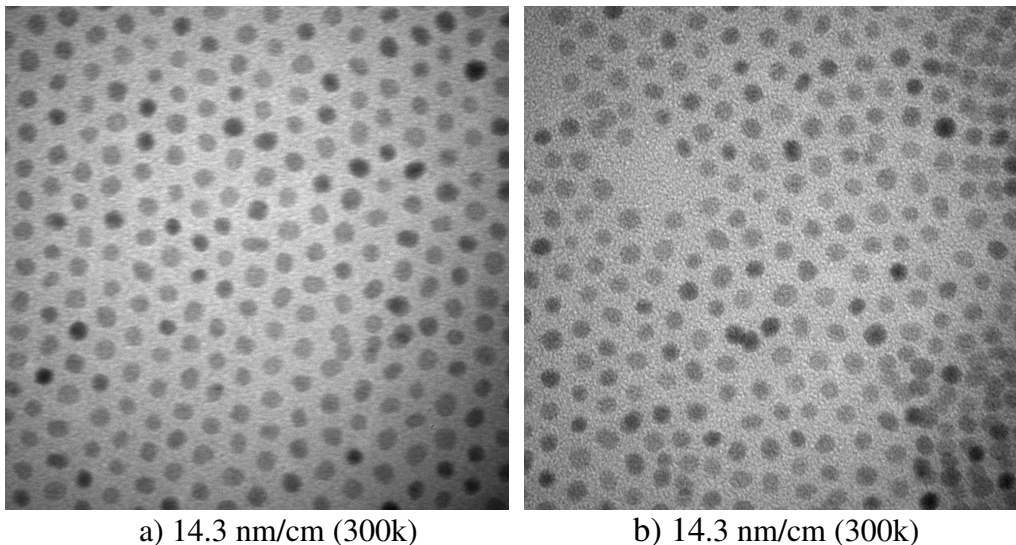


Abb. 50: Austausch Ölsäure/Oleylamin gegen Octansäure/Octylamin: a) zweiter Fällungs-Austauschzyklus, Partikelabstände (Rand zu Rand): 2.78 nm (± 0.52 nm); b) dritter Fällungs-Austauschzyklus, Partikelabstände (Rand zu Rand): 2.59 nm (± 0.67 nm)

Auch der Austausch von Octansäure/Octylamin zurück zu Ölsäure/Oleylamin ist leicht durchführbar. Dazu werden die Partikel zuerst wieder mit Ethanol ausgefällt und dann mit einer Lösung von Ölsäure/Oleylamin (1:1) in *n*-Hexan im Ultraschallbad behandelt. Nach dem ersten Austausch-Prozess zeigen die Partikel bereits wieder einen Abstand (Rand zu Rand) von 3.10 nm (± 0.52 nm) (Abb. 51 a). Fällt man die Partikel ein weiteres Mal mit Ethanol und behandelt die Partikel anschließend wieder mit einer Lösung von Ölsäure/Oleylamin (1:1) in *n*-Hexan im Ultraschallbad, so weisen die Partikel schon wieder die für Ölsäure/Oleylamin typischen Partikelabstände von 3.35 nm (± 0.61 nm) auf (Abb. 51 b).

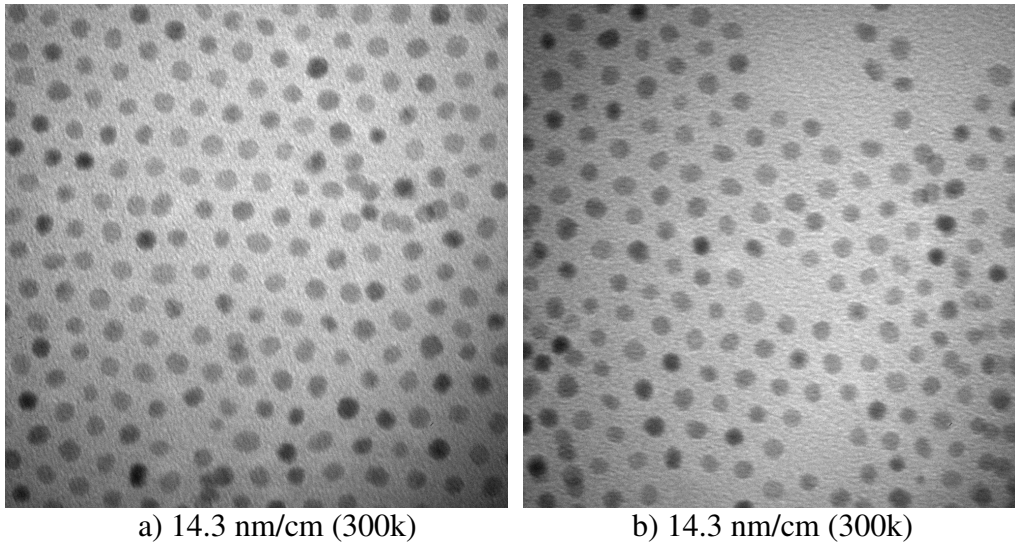
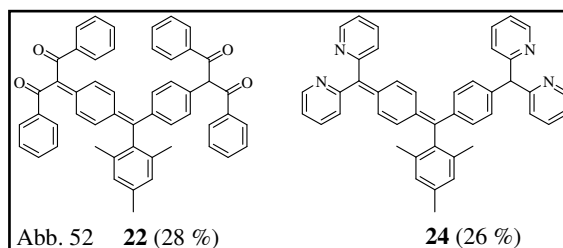


Abb. 51: Rückaustausch Octansäure/Octylamin gegen Ölsäure/Oleylamin: a) erster Austausch-Waschzyklus, Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.10 nm (\pm 0.52 nm); b) zweiter Austausch-Waschzyklus, Partikelabstände (Rand zu Rand): 3.35 nm (\pm 0.61 nm)

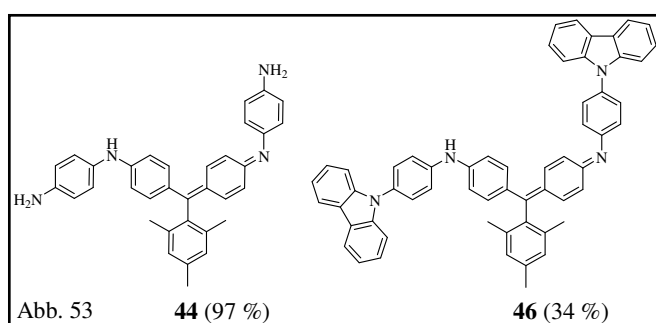
Durch die Variation der $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stöchiometrie unter Verwendung der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 1 konnte deutlich gezeigt werden, dass ein $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Überschuss zwischen (1.25-1.5):1 zu FePt-Nanopartikel mit einer etwa 50:50- Stöchiometrie führt. Die Variation des Surfactants hat ergeben, dass Oleylamin als Surfactant unbrauchbar ist (Agglomeration), während Ölsäure gleichermaßen wie Ölsäure/Oleylamin zur Herstellung von monodispersen geordneten FePt-Nanopartikeln verwendet werden kann. Bemerkenswert ist, dass das Surfactant-Paar Octadecansäure/Octadecylamin (gesättigtes Analogon zu Ölsäure/Oleylamin) im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin mit ca. 8 nm Nanopartikel von etwa doppeltem Durchmesser ergibt. Mit Octansäure/Octylamin erhält man im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin FePt-Nanopartikel mit einer deutlich breiteren Partikelgrößenverteilung und daraus resultierend weniger gleichmäßig angeordnete Partikellagen. Durch Behandlung von FePt-Nanopartikeln (hergestellt mit Ölsäure/Oleylamin) mit einer Lösung des Surfactant-Paares Octansäure/Octylamin gelingt der nachträgliche Surfactant-Austausch. Auf die gleiche Weise erreicht man auch den Rückaustausch zu Ölsäure/Oleylamin.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Als Ausgangsverbindung für die Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen mit komplexierungsfähigen Substituenten eignet sich Bis(4-fluorphenyl)-(2,4,6-trimethylphenyl)-methyl-tetrafluorborat (**1**), das einerseits eine sterisch abschirmende Mesitylgruppe zum Schutz des zentralen kationischen Kohlenstoffes aufweist, andererseits über zwei Arylsubstituenten mit Fluor als Abgangsgruppe verfügt. Die nukleophile aromatische Substitution der *para*-ständigen Fluorsubstituenten von **1** durch zweizählige Metallionen komplexierende Funktionalitäten wie 2-(2-Pyridylmethyl)pyridin (**8**) und Dibenzoylmethan (**11**) führt in moderaten Ausbeuten zu den Disubstitutionsprodukten **22** und **24** (Abb. 52). Bei der Umsetzung mit dem C-Nukleophil Bisoxazol-Derivat **10** erhält man hingegen nur das Monosubstitutionsprodukt, das auf eine



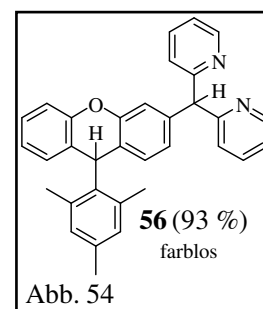
ungenügende Delokalisierung der negativen Ladung der dipolaren Grenzstruktur durch den Substituenten **10** hindeutet, so dass hier keine hinreichende Aktivierung der Kohlenstoff-Fluor-Bindung für die Zweitsubstitution erfolgt. Auch bei der Umsetzung des *N*-Nucleophils 3,5-Bis(2-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazol (**15**) mit **1** wird nur das Monosubstitutionsprodukt erhalten, da hier die negative Ladung der dipolaren Grenzstruktur nicht auf die Triazol-Einheit des Substituenten delokalisiert werden kann. Die *N*-Nucleophile 1,4-Phenylendiamin (**14**) und 9-(4-Aminophenyl)-carbazol (**13**) lassen sich erfolgreich mit dem Tritylkation **1** zu



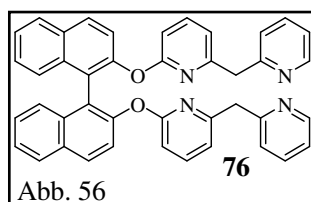
den Disubstitutionsprodukten **44** und **46** umsetzen (Abb. 53). Dabei zeigt sich, dass im Falle von 1,4-Phenylendiamin die Umsetzung in Methanol auch ohne vorherige Deprotonierung mit einer starken Base in sehr guter Ausbeute

zum Disubstitutionsprodukt **44** führt. Hier verläuft die Reaktion vermutlich nicht über eine nukleophile aromatische Substitution, vielmehr scheint ein Ein-Elektronentransfer-Mechanismus als neuer Reaktionspfad vorzuliegen. Bei der Umsetzung von **44** mit dem Bis-Elektrophil **1** kann das Substitutionsprodukt **47** als Vorstufe zum Makrocyclus **40** angesehen werden, so dass bei geeigneter Reaktionsführung (höhere Temperatur) die Cyclisierung von **47** gelingen sollte.

Bei der Umsetzung von Xanthyliumkation **55** mit 2-(2-Pyridylmethyl)-pyridin (**8**) erhält man anstelle des angestrebten *para*-chinoiden Substitutionsproduktes das farblose Substitutionsprodukt **56** mit einer exzellenten Ausbeute von 93 %, bei dem eine unerwartete formale Hydridübertragung auf das zentrale kationische Kohlenstoffatom stattgefunden hat (Abb. 54). Das Roh-¹H-NMR-Spektrum der Dehydrierung von **56** mit Iod und KO^tBu in *t*-Butanol bei 110 °C liefert charakteristische Hinweise dafür, dass sich das *para*-chinoide Substitutionsprodukt gebildet hat.

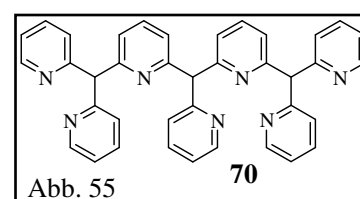


Ein Aufbau der Familie Methylen- und Methin-verbrückter mehrzähliger Oligopyridin-Liganden ist effizient durch schrittweise nukleophile aromatische Substitution mit 2-Fluorpyridin (**5**) und 2,6-Difluorpyridin (**6**) in sehr guten Ausbeuten von meistens 90 % und mehr erreichbar. Dabei ist der einfachste Vertreter Methylen-verbrückter Oligopyridine **8** durch die Umsetzung von **5** mit 2-Methylolithiumpyridin zugänglich. Generell werden durch die Deprotonierung, der bei den Umsetzungen gebildeten aciden Methylen- bzw. Methin-Einheiten des Produktes, entsprechende Äquivalente des eingesetzten Nukleophils verbraucht. Substituiert man im 2,6-Difluorpyridin (**6**) nur ein Fluoratom durch eine 2-Pyridylmethyl- bzw. 2,2'-Dipyridylmethyl-Einheit, so erhält man das Bis-Pyridin **64** und das Tris-Pyridin **65** mit jeweils einer verbleibenden Fluor-Einheit, die ihrerseits wieder als elektrophile Bausteine zum Aufbau komplexerer Oligopyridine eingesetzt werden können. So erhält man bereits bei der Umsetzung von Tris-Pyridin **65** mit dem vierzähligen Liganden **68** den über drei Methin-Einheiten verbrückten siebenzähligen Liganden **70** (Abb. 55). Gleichfalls zeigt die erfolgreiche Umsetzung von Bis-Pyridin **64** mit 1,1'-Bi(2-naphthol) (**75**) zum chiralen vierzähligen Pyridinliganden **76**

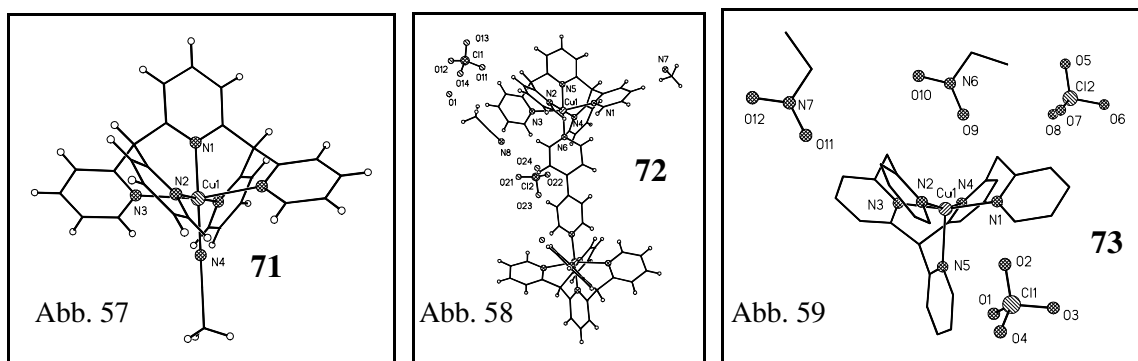


nukleophile aromatische Substitution

am Aufbau vielfältiger Komplexligenanden beteiligt sein können. Die aus den beiden fünfzähligen Liganden **66** und **67** leicht zugänglichen ein- und zweikernigen Kupfer(II)-Komplexe **71**, **72**



und **73** (s.u. Abb. 57, 58 und 59) demonstrieren zudem anschaulich die hervorragenden komplexierenden Eigenschaften dieser Art mehrzähliger Komplexligenanden.



Ausblick: Der Aufbau des siebenzähligen Liganden **78** stellt einen weiteren Schritt in die Richtung zu größeren Pyridin-Liganden dar (Abb. 60). Ausgehend von dem bereits synthetisierten fünfzähligen Liganden **67** sollte nach dreifacher Lithiierung die Umsetzung mit **64** zum siebenzähligen Liganden **78** möglich sein. Auf die gleiche Weise kann das gebildete Produkt **78** nach vierfacher Lithiierung wieder mit **64** zum neunzähligen Liganden **79** umgesetzt werden. Nachteilig für den weiteren Aufbau der nächst größeren Liganden ist jedoch die mit jedem Schritt um eins wachsende Anzahl an zu lithiierenden Positionen. Durch die Umsetzung des dreifach lithiierten fünfzähligen Liganden **67** mit dem elektrophilen Baustein **65** sollte ebenso der achtzählige Ligand **80** zugänglich sein. Die weitere Umsetzung des achtzähligen Liganden **80** mit **65** zum elfzähligen Liganden **81** dürfte jedoch aufgrund der Acidität der Methin-Einheit des elektrophilen Bausteins **65** nicht funktionieren.

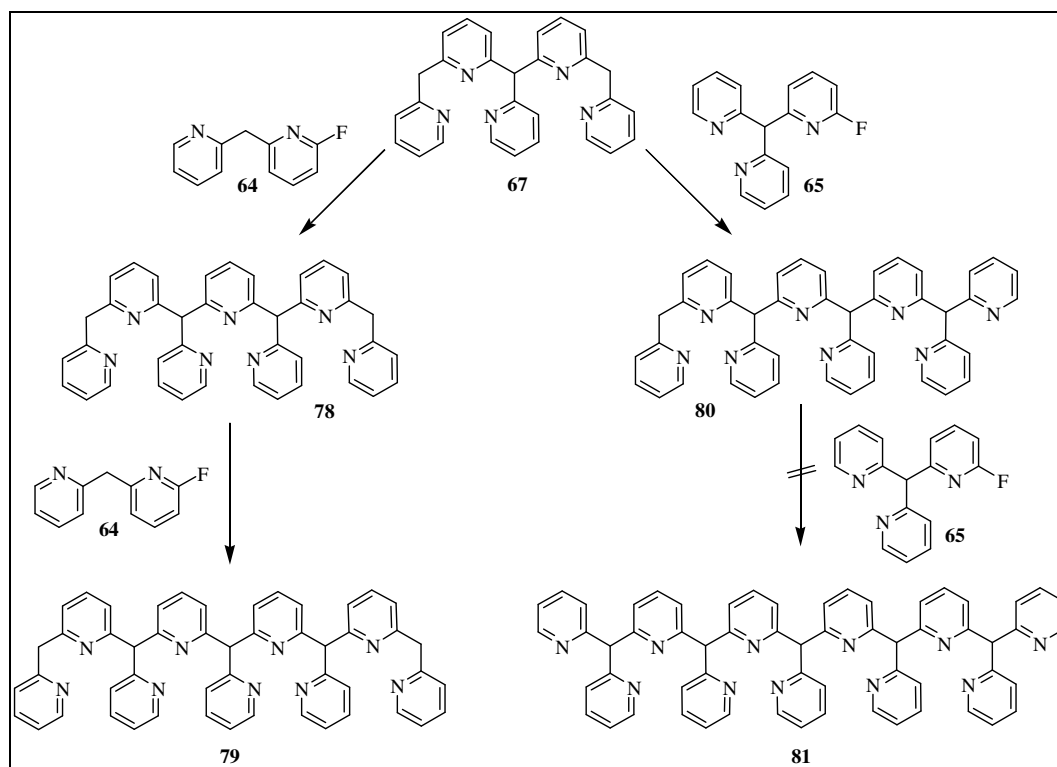


Abb. 60: Ausblick

Durch den zusätzlichen Einsatz des einfachen Bausteins 2,6-Dimethylpyridin (**82**) besteht die Möglichkeit, den linearen vierzähligen Liganden **74** aufzubauen (Abb. 61). Die Umsetzung von **83** mit **6** zum linear verknüpften Produkt **85** setzt jedoch voraus, dass die Chemo-selektivität zwischen dem Methylcarbanion und dem Methylen-carbanion ausreichend groß ist. Nur so wird gewährleistet, dass sich nicht das verzweigte Produkt über das Methylen-carbanion bildet.

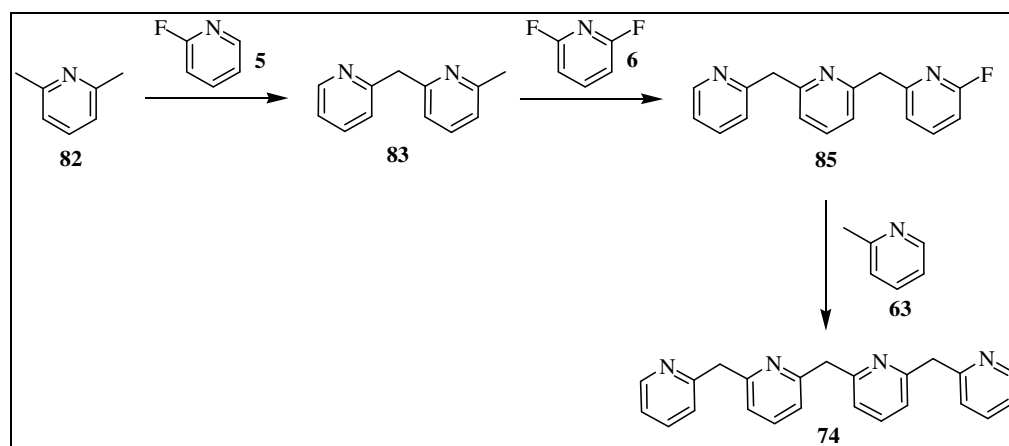


Abb. 61: Ausblick

Die Variation der $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Pt}(\text{acac})_2$ -Stöchiometrie nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift AAV 1 unter Verwendung des Surfactant-Paares Ölsäure/Oleylamin zeigt deutlich, dass bei einem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Überschuss von 1.5:1 eisenreiche $\text{Fe}_{60}\text{Pt}_{40}$ -Nanopartikel erhalten werden. Eine Verringerung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Überschusses auf 1.25:1 führt jedoch schon zum Wechsel auf platinreiche $\text{Fe}_{40}\text{Pt}_{60}$ -Nanopartikel. Die Herstellung von FePt-Nanopartikeln mit Oleylamin als Surfactant ergibt stark agglomerierte in *n*-Hexan vollständig unlösliche FePt-Nanopartikel. Dagegen führt die alleinige Verwendung von Ölsäure gleichermaßen wie das Surfactant-Paar Ölsäure/Oleylamin zu monodispersen hexagonal geordneten Partikel-lagen. Die Variation der Surfactant-Konzentration bei Ölsäure/Oleylamin von 0.05 mol/l bis 0.20 mol/l zeigt keine klaren Tendenzen bezüglich der standardmäßigen Partikelparameter. Das Surfactant-Paar Octadecansäure/Octadecylamin liefert im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin mit ca. 8 nm Nanopartikel von etwa doppeltem Durchmesser, die zudem bei der Draufsicht nicht nur aus den typisch sphärischen Partikel bestehen, sondern auch dreieckige und quadratische kristalline Formen aufweisen. Anstelle von 1,2-Hexadecandiol kann auch elementares Eisen, das aus im Überschuss eingesetztem Eisenpentacarbonyl durch thermische Abspaltung von Kohlenmonoxid gebildet wird, als Reduktionsmittel für Platinacetylacetonat dienen. Die dabei erhaltenen Nanopartikel weisen jedoch keine geordneten Partikellagen auf.

Mit Octansäure/Octylamin hergestellte FePt-Nanopartikel zeigen im Vergleich zu Ölsäure/Oleylamin eine deutlich breitere Partikelgrößenverteilung und daraus resultierend weniger gleichmäßig angeordnete Partikellagen. Durch die Behandlung von monodispersen unter Zusatz von Ölsäure/Oleylamin hergestellten FePt-Nanopartikeln mit einer Lösung von Octansäure/Octylamin gelingt der Austausch des Surfactant-Paares. Dabei genügen wenige Austausch-Waschzyklen um den Surfactant-Austausch zu vervollständigen. Die mit dem Surfactant-Austausch einhergehende Verkürzung der Partikelabstände, auf die für Octansäure/Octylamin typischen Werte, dient als Indikator für das Ende des Austausch-Prozesses. Auf die gleiche Weise ist auch der Rückaustausch zu Ölsäure/Oleylamin leicht durchführbar.

Mit der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, präparative Beiträge zu mehreren aktuellen Gebieten der modernen Synthesechemie zu liefern: zu *para*-chinoiden π -Systemen, zu ausgedehnten mehrzähligen Komplexliganden und zur Modifizierung metallischer Nanopartikel.