

**Synthese von Gold-Komplexen und
deren Reduktion zu Gold-Nanopartikeln mit Natriumborhydrid**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Xin Sun

aus Tianjin, China

Fakultät für Chemie
Universität Duisburg-Essen
Institut für Physikalische Chemie 2024

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/82656

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20241211-112931-8

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2018 bis November 2021 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen und von November 2021 bis August 2024 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Christian Mayer

2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Voskuhl

Vorsitzender: Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Tag der Disputation: 16.10.2024

Diese Arbeit widme ich meiner Jugend.

„Es gab keine, keine, keine Pflicht für erwachte Menschen als die eine: sich selbst zu suchen, in sich fest zu werden, den eigenen Weg vorwärts zu tasten, einerlei wohin er führte.“

Hermann Hesse^[1]

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Ziel dieser Arbeit	5
3. Theoretische Grundlagen	7
3.1. Phosphan-Liganden-koodinierte Metall-Komplexe	7
3.2. Gold-Komplexe	12
3.3. Kolloide, Nanopartikel und Nanocluster	14
3.4. Chirale Nanopartikel	20
4. Verwendete Methoden	27
4.1. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	27
4.1.1. Eindimensionale NMR-Spektroskopie (1D-NMR)	27
4.1.2. Zweidimensionale NMR-Spektroskopie (2D-NMR)	34
4.1.3. Quantitative NMR-Spektroskopie (qNMR)	35
4.1.4. Diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie (DOSY)	37
4.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	40
4.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	42
4.4. Massenspektrometrie (MS)	44
4.5. Flüssigkeitschromatographie (LC)	46
4.5.1. Dünnschichtchromatographie (TLC)	47
4.5.2. Größenausschluss-Chromatographie (SEC)	49
4.6. Differentielle Zentrifugalsedimentation (DCS)	51
4.7. UV/Vis-Spektroskopie	55
4.8. Zircular Dichroism Spektroskopie (CD)	57
4.9. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	59
4.10. Elementaranalyse (CHNS-Analyse)	60
5. Experimentelle Teile	61
5.1. Verwendete Materialien	61
5.2. Syntheseverfahren	62
5.2.1. Synthese von Tetrachlorogoldsäure Trihydrat	62

5.2.2.	Synthese von Organoschwefel-Gold(I)-Komplex	63
5.2.3.	Synthese von Phosphan-Gold(I)-Komplexen	64
5.2.3.1.	Synthese nach Assefa <i>et al.</i>	64
5.2.3.2.	Synthese von Na ₈ [Au(TPPTS) ₃]	64
5.2.3.3.	Synthese von Na ₅ [Au(TPPTS) ₂]	66
5.2.3.4.	Ligandenaustausch von Na ₅ [Au(TPPTS) ₂] und Na ₈ [Au(TPPTS) ₃]	67
5.2.4.	Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln	68
5.2.4.1.	Untersuchung der Reaktionszeit	69
5.2.4.2.	Untersuchung des Reduktionsmittels	69
5.2.4.3.	Untersuchung der Präkursoren	69
5.2.4.4.	Reinigung mit unterschiedlichen Methoden	70
5.2.5.	Synthese von chiralen Gold-Nanopartikeln	73
5.2.5.1.	Synthese von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln	73
5.2.5.2.	Synthese von Mercaptoessigsäure stabilisierten Gold-Nanopartikeln	74
5.2.5.3.	Ligandenaustausch mit Mercaptoessigsäure	74
6.	Ergebnisse und Diskussion	75
6.1.	Homoleptische Phosphan-Gold(I)-Komplexe	75
6.1.1.	Optimierung des Stoffmengenverhältnisses für die Synthese	75
6.1.2.	Na ₅ [Au(TPPTS) ₂]	78
6.1.2.1.	Zusammensetzung und Koordinationszahl	78
6.1.2.2.	Molare Masse	80
6.1.2.3.	Mikrostruktur	81
6.1.2.4.	Makrostruktur	85
6.1.3.	Na ₈ [Au(TPPTS) ₃]	87
6.1.3.1.	Zusammensetzung und Koordinationszahl	87
6.1.3.2.	Molare Masse	88
6.1.3.3.	Mikrostruktur	90
6.1.3.4.	Makrostruktur	93
6.1.4.	Hydrodynamische Größe von Na ₅ [Au(TPPTS) ₂] und Na ₈ [Au(TPPTS) ₃]	94

6.1.5.	Valenzzustände der Atome von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	97
6.1.6.	Optische Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	104
6.1.7.	Wechselwirkung von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	108
6.1.8.	Diskussion	111
6.2.	TPPTS stabilisierte Gold-Nanopartikel	115
6.2.1.	Untersuchung der Reaktionszeit	115
6.2.2.	Untersuchung der Einflüsse der Mengen des Reduktionsmittels auf die Synthese	119
6.2.3.	Untersuchung der Einflüsse der Präkursoren auf die Synthese	123
6.2.4.	Charakterisierung des Rohprodukts RP_{NP}	126
6.2.5.	Untersuchung der Einflüsse der Reinigungsmethoden auf die Synthese	135
6.2.5.1.	Untersuchung mit Kristallisation	135
6.2.5.2.	Untersuchung mit Spinfiltration	136
6.2.5.3.	Untersuchung mit Dünnschichtchromatographie	138
6.2.5.4.	Untersuchung mit Gelfiltration	140
6.2.6.	Charakterisierung des Endprodukts $\text{NP}_{75\text{-FA}}$	145
6.2.6.1.	Größe	145
6.2.6.2.	Quantifizierung	149
6.2.6.3.	Mikrostruktur	154
6.2.7.	Diskussion	160
6.3.	Ultrakleine Chirale Gold-Nanopartikel	162
6.3.1.	Cystein stabilisierte Gold-Nanopartikel	163
6.3.1.1.	Hydrodynamische Größe	163
6.3.1.2.	Struktur der Liganden	164
6.3.1.3.	Verhältnis von Liganden zu Gold	166
6.3.1.4.	Optische und Chiroptische Eigenschaften	166
6.3.2.	Untersuchung der thermischen Stabilität	170
6.3.2.1.	Hydrodynamische Größe	170
6.3.2.2.	Struktur der Liganden	170

6.3.2.3.	Optische und Chiroptische Eigenschaften	172
6.3.3.	Untersuchung des Ligandenaustauschs	175
6.3.3.1.	Hydrodynamische Größe	175
6.3.3.2.	Struktur der Liganden	176
6.3.3.3.	Optische und Chiroptische Eigenschaften	177
6.3.3.4.	Verhältnis von Liganden zu Gold	179
6.3.4.	Diskussion	180
7.	Zusammenfassung	181
8.	Literatur	183
9.	Anhang	193
9.1.	Titrationversuch	193
9.2.	Ergänzende Ergebnisse	195
9.2.1.	TPPTS	195
9.2.2.	TPPTS Oxid	198
9.2.3.	Gold(I)-Komplexe	202
9.2.3.1.	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	202
9.2.3.2.	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	208
9.2.4.	TPPTS stabilisierte Gold-Nanopartikel	210
9.2.4.1.	Rohprodukt RP_{NP}	210
9.2.4.2.	Endprodukt $\text{NP}_{75\text{-FA}}$	212
9.2.4.3.	Nebenprodukt Fraktion D	219
9.2.4.4.	Fraktionen A ~ D	221
9.2.5.	MES-AuNP	222
9.3.	Materialien als Stationäre Phase für Flüssigkeitschromatographie	224
9.4.	Eidesstattliche Erklärung	226
9.5.	Publikationsliste	227
9.5.1.	Publikationen in wissenschaftlich referierten Fachzeitschriften	227
9.5.2.	Wissenschaftliche Posterbeiträge auf Fachtagungen	227
9.6.	Danksagung	228

1 Einleitung

Nanopartikel sind Nanoobjekt mit einer Größe im Bereich von 1 ~ 100 nm.^[2, 3] Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen unterscheiden sich die Nanopartikel von dem entsprechenden Bulkmaterial bei vielen Eigenschaften, z.B. Schmelzpunkt, Farbe, Reaktivität usw..^[3] Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanopartikeln hängen sowohl mit der Größe, der Zusammensetzung, der Struktur der Nanopartikel, als auch mit dem Liganden und dem dispergierten Medium zusammen.^[4]

Die Forschung über Nanopartikel entwickelt sich stark in den vergangenen dreißig Jahren. Dabei wurden die Herstellungstechniken, die Analysemethoden und die Anwendungen optimiert und verbreitet. Besondere interessante Herausforderungen liegen bei den Untersuchungen der präzisen Strukturen und Eigenschaften, den Entwürfen und den Realisierungen der funktionalisierten Produkte, und den Untersuchungen der medizinischen Anwendungen. Für die Untersuchung der präzisen Strukturen und Eigenschaften von Nanopartikeln wurden vielfältige und unterschiedliche Analysemethoden verwendet und entwickelt, z.B. die Röntgendiffraktometrie (XRD), die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) usw..^[5-11] Es wurde berichtet, dass sowohl die flüssige NMR-Spektroskopie als auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung der Nanopartikel verwendet wurden.^[7-16]

In der Arbeit von Schütze *et al.* wurden ultrakleine Gold-Nanopartikel synthetisiert und charakterisiert.^[13, 14] Dabei wurde die flüssige NMR-Spektroskopie bei der Untersuchung der Liganden an der Oberfläche von Nanopartikeln verwendet. Bei der Synthese wurden fünf aliphatische Thiol-Verbindungen mit unterschiedlichen Kettenlängen und drei aromatische Thiol-Verbindungen als Ligand separat untersucht. Als aliphatische Thiol-Verbindungen wurden Mercaptoessigsäure (MES), 3-Mercaptopropansäure, 6-Mercaptohexansäure, ein Dipeptid Cys-Gly und ein Hexapeptid Cys-Gly-Gly-Arg-Gly-Asp verwendet, als aromatische Thiol-Verbindungen wurden *ortho*-, *meta*- und *para*-Mercaptobenzoensäuren verwendet. Die hydrodynamischen Größen der Gold-Nanopartikel hängen zwar mit den Analysemethoden zusammen, doch wurden sie von den Eigenschaften der Liganden beeinflusst, z.B. die Größe der Liganden, die Löslichkeit der Liganden usw..^[13, 14] Die Untersuchung dieser Liganden von den Gold-Nanopartikeln im Vergleich mit den freien Liganden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie weisen eine Tendenz auf, dass die Signale in den ¹H-NMR-Spektren sowohl von den

aliphatischen Thiol-Liganden stabilisierten Gold-Nanopartikeln, als auch von den aromatischen Thiol-Liganden stabilisierten Gold-Nanopartikeln, verbreitet und aufgespalten wurden.^[13, 14]

Ein besonders interessantes Ergebnis trat bei der Verwendung der MES als Ligand auf.

Obwohl die MES zwei magnetisch äquivalente Wasserstoff-Atome besitzt, zeigten die MES stabilisierten Gold-Nanopartikel viele verbreiteten und tieffeldverschobenen Signale mit unterschiedlichen Stärken.

Zur Untersuchung der Gründe für die Verbreitung und das Aufspalten der Signale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von MES stabilisierten Gold-Nanopartikeln wurde ein Titrationsversuch in meinem Vertiefungspraktikum vom Masterstudium durchgeführt (siehe Kapitel 9.1.). Bei dem Titrationsversuch wurden die Gold-Nanopartikel mit einem kleinen Maßstab in einem NMR-Röhrchen synthetisiert. Als Lösungsmittel wurde D_2O verwendet. Am Anfang wurde das Lösungsmittel mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, um die Reinheit des Lösungsmittels zu überprüfen. Dann wurde die Lösung von Präkursor bzw. Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) zugegeben und mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Bei der Synthese wurde der Ligand MES in vier Schritten mit steigenden Mengen in die Lösung von dem Präkursor zugegeben, dann wurde die frische Lösung des Reduktionsmittels von Natriumborhydrid (NaBH_4) auch in vier Schritten mit steigenden Mengen in das Reaktionsgemisch zugegeben. Für jeden Schritt wurde das Reaktionsgemisch mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Anschließend wurden die Gold-Nanopartikel nach der Synthese vor und nach der Reinigung mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nochmal untersucht. Der Vergleich der zwölf $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die ganzen Synthese wies die folgenden drei Punkte auf: (1) Viele tieffeldverschobenen und komplizierten Signale traten seit dem ersten Schritt der Zugabe von Liganden schon in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. (2) Die Veränderung der Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren während der Synthese war nicht stark. Die Menge von Liganden und die Menge von dem Reduktionsmittel beeinflussten die Form der Signale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren leicht, aber sie beeinflussten die Anzahl der Signale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht deutlich. (3) Die Signale von den Gold-Nanopartikeln vor der Reinigung und nach der Reinigung in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigten einen deutlichen Unterschied. Nur die Gold-Nanopartikel nach der Reinigung zeigten die verbreiteten Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Bei dem Titrationsversuch wurde der Gold(III)-Komplex HAuCl_4 als Präkursor verwendet. Für die erste Zugabe von Liganden MES entsprach das Stoffmengenverhältnis von Au zu Thiol 1 : 0.6. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von diesem Reaktionsgemisch wurde ein großes Singulett-Signal von Disulfid gezeigt. Die Oxidation von Thiol zu Disulfid wies die Reduktionsfähigkeit von MES auf. Auf der anderen Seite bedeutete es, dass die Au(III)-Kationen mit einer kleinen

Menge von MES reduziert werden konnten und die Au(III)-Kationen mit dem verwendeten Stoffmengenverhältnis von Au zu Thiol als 1 : 0.6 nicht komplett reduziert wurden. Es wurde vermutet, dass ein Teil der Au(III)-Kationen zu den Au(I)-Kationen reduziert wurde. Aufgrund der Stabilität von Au(III)Cl_4^- Anion wurde es weiter vermutet, dass die viele kleinen Signale in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dem Reaktionsgemisch aus den Liganden MES in den Au(I)-Komplexen verursacht wurden. Aber wie befanden sich die MES stabilisierten Au(I)-Komplexe waren unklar, weiterhin wurde die Zuordnung der kleinen Signale in $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unmöglich.

Außerdem, bei dem Titrationsversuch traten zwar neue Signale nach der Zugabe von Reduktionsmittel in dem $^1\text{H NMR}$ -Spektrum auf, verschwanden die Signale, die nach der Zugabe von MES schon in dem $^1\text{H NMR}$ -Spektrum auftraten, nicht komplett. Es wurde vermutet, dass die alten Signale, die nach der Zugabe von MES in HAuCl_4 entstanden, zu den MES-Au(I)-Komplexen mit den unterschiedlichen Koordinationszahlen gehören, und die neuen Signale, die nach der Zugabe von NaBH_4 im Reaktionsgemisch auftraten, als die MES-Au(0)-Komplexe und die MES stabilisierten Gold-Nanopartikel (MES-AuNP) zugeordnet werden. Das bedeutet, dass es möglich war, sowohl MES-Au(I)-Komplexe als auch MES-Au(0)-Komplexe und die MES-AuNP sich im Reaktionsgemisch bei der Synthese von MES stabilisierten Gold-Nanopartikeln befanden.

In der Arbeit von Ruks *et al.* wurden die *L*-Cystein stabilisierten ultrakleinen Gold-Nanopartikel synthetisiert und charakterisiert.^[15, 16] Die Untersuchung der Valenzzustände von den Gold-Atomen an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zeigte, dass sowohl Au(0) als auch Au(I) sich an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel befanden.^[15, 16]

Um die NMR-Spektren von Nanopartikeln zu erklären und um den Reaktionsmechanismus der Bildung der Nanopartikel zu verstehen wurde der Zusammenhang zwischen den Gold(I)-Komplexen und den Gold-Nanopartikeln in dieser Arbeit untersucht. Die Untersuchung der mit Thiol stabilisierten Gold(I)-Komplexe und der Gold-Nanopartikel mittels NMR-Spektroskopie wurden von den Eigenschaften von Schwefel und Gold begrenzt. Da besitzt das stabile Isotop von Gold ^{197}Au mit der 100 % natürlichen Häufigkeit den Quadrupolkern, und für die stabilen Isotope von Schwefel ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S , haben die Isotope ^{32}S , ^{34}S und ^{36}S mit den entsprechenden natürlichen Häufigkeiten von 95 %, 4.21 % und 0.014 % keinen Kernspin, das Isotop von Schwefel ^{33}S mit der 0.75 % natürlichen Häufigkeit besitzt auch den Quadrupolkern wie ^{197}Au .^[17, 18] Ohne Kernspin können die Isotope nicht mit der NMR-Spektroskopie untersucht werden. Bei den Quadrupolkernen verteilen sich die Kernladung nicht homogen,

folglich werden komplizierte Signale bei der Untersuchung solcher Kerne mit NMR-Spektroskopie erzeugt.^[19] Weiterhin, bei der Untersuchung des Isotops mit einer geringen natürlichen Häufigkeit mittels NMR-Spektroskopie wird die Probe mit einer hohen Konzentration angefordert. Aber mit einer hohen Konzentration können die Nanopartikel sich agglomerieren, sedimentieren und mit der NMR-Spektroskopie nicht analysiert werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Isotop von Phosphor ^{31}P mit der 100 % natürlichen Häufigkeit den Kernspin hat und mit NMR-Spektroskopie untersucht werden kann, und zur direkten und vollständigen Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den Gold(I)-Komplexen und den Gold-Nanopartikeln mit der flüssigen NMR-Spektroskopie, wurden die Phosphan stabilisierten Gold(I)-Komplexen und Gold-Nanopartikel in dieser Arbeit synthetisiert und analysiert.^[17] Anhand der Anforderung der Stabilität und der Löslichkeit von Gold(I)-Komplexen und Gold-Nanopartikeln wurde die wasserlösliche Phosphan-Verbindung Triphenylphosphin-3,3',3''-Trisulfonsäure-Trinatriumsalz (TPPTS) als Ligand in dieser Arbeit verwendet.

2. Ziel dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gold(I)-Komplexe und Gold-Nanopartikel synthetisiert und mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Zusammenhang zwischen den Gold(I)-Komplexen und den Gold-Nanopartikeln zu untersuchen und die Verbreitung und die Aufspaltung der Signale in NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln zu erklären.

Die Arbeit besteht aus drei Teilen. In dem ersten Teil wurden zwei homoleptische Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ synthetisiert und miteinander verglichen. Die Synthese von den zwei Gold(I)-Komplexen basiert auf der Methode von Assefa *et al.*^[20, 21] Als Ligand wurde die wasserlösliche Verbindung Triphenylphosphin-3,3',3"-Trisulfonsäure-Trinatriumsalz (TPPTS) verwendet. Zur Erhöhung der Reinheit der Komplexe wurde die Synthese zuerst nach der Methode von Garusinghe *et al.* optimiert, dann wurden zwei geeignete Methoden bzw. Gelfiltration und Kristallisation für die Reinigung verwendet.^[22-24] Anschließend wurden die zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexen mit verschiedenen Analysemethoden vollständig charakterisiert. Das Ziel von diesem Teil der Arbeit liegt für die Untersuchung des Unterschieds und des Zusammenhangs zwischen den zwei Gold(I)-Komplexen.

In dem zweiten Teil der Arbeit wurden die TPPTS stabilisierten ultrakleinen Gold-Nanopartikel synthetisiert, charakterisiert und mit den zwei Gold(I)-Komplexen verglichen. Zuerst wurden die Synthesebedingungen optimiert. Dabei wurden die Einflüsse von Präkursoren, den Mengen des Reduktionsmittels und den Reinigungsmethoden untersucht. Hier wurden die zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Präkursor separat verwendet, Natriumborhydrid NaBH_4 wurde als Reduktionsmittel verwendet, und die Kristallisation, die Spinfiltration und die Flüssigkeitschromatographie wurden als Reinigungsmethode untersucht. Zweite wurden die ultrakleinen Gold-Nanopartikel unter den optimalen Bedingungen synthetisiert und charakterisiert. Anschließend wurden die Analyseergebnisse von Gold-Nanopartikeln mit den Analyseergebnissen der zwei Gold(I)-Komplexe verglichen. Das Ziel von diesem Teil der Arbeit ist die Untersuchung des Unterschieds und des Zusammenhangs zwischen den Gold-Nanopartikeln und den Gold(I)-Komplexen.

In dem dritten Teil der Arbeit wurden die chiralen Gold-Nanopartikel synthetisiert, charakterisiert, gegen den achiralen Liganden ausgetauscht und verglichen. Für die Synthese

von chiralen Gold-Nanopartikeln wurden die *L*-Cystein, *D*-Cystein und *D/L*-Cystein als Ligand verwendet und Natriumborhydrid (NaBH_4) wurde als Reduktionsmittel eingesetzt. Für den Ligandenaustausch wurde Mercaptoessigsäure (MES) als achiraler Ligand verwendet. Die Chiralitäten von den Gold-Nanopartikeln vor und nach dem Ligandenaustausch wurden untersucht und verglichen. Das Ziel bei diesem Teil der Arbeit besteht in der Untersuchung des Einflusses von Liganden und Ligandenaustausch auf die Chiralität der ultrakleinen Gold-Nanopartikel.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Phosphan-Liganden-koordinierte Metall-Komplexe

Der Komplex ist eine Art der chemischen Verbindung, der aus einem Koordinationszentrum (oder mehreren Koordinationszentren) und den Liganden besteht.^[25-27] In der Koordinationschemie wird der Komplex auch als Koordinationsverbindung oder Koordinationseinheit bezeichnet.^[26] In dem Komplex werden das Koordinationszentrum als Lewis-Säure und der Ligand als Lewis-Base beschrieben.^[27] Die meisten Koordinationszentren sind Atome oder Ionen von Übergangsmetall und die Liganden können Atom- oder Ionengruppen sein.^[25, 27] Prinzipiell sind die Komplexe durch Säure-Base-Reaktion entstanden.^[25-27] In den Komplexen wird die Anzahl der σ -Bindung zwischen dem Zentrum und den koordinierten Liganden mit Hilfe von Koordinationszahl (KZ) beschrieben.^[26]

Im Allgemeinen können die Metallkomplexe als ML_n beschrieben werden, wobei das Koordinationszentrum bzw. Metall als M bezeichnet wird, die Liganden als L_n bezeichnet werden und die Anzahl der Liganden als x beschrieben wird. Weiterhin können die anionischen Liganden als X, und die neutralen Liganden als L bezeichnet werden.^[26] Die Komplexe, bei denen das Koordinationszentrum mit den identischen Liganden koordiniert, werden als homoleptische Komplexe genannt, z.B. $AuCl_4^-$, $Ni(CO)_4$ und $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.^[28, 29] Im Vergleich dazu werden die Komplexe, die unterschiedliche Liganden besitzen, wie $Pt(NH_3)_2Cl_2$ und $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ usw., als heteroleptische Komplexe beschrieben.^[30, 31]

Für die Komplexe können die Koordinationszentren mit den anorganischen Liganden oder den organischen Liganden koordinieren. Als anorganische Liganden können die Anionen F^- , Cl^- , OH^- und CN^- oder die neutralen Verbindungen H_2O , NH_3 , CO und NO verwendet werden.^[25]

Als organische Liganden können sowohl die organischen Gruppen/Verbindungen mit Heteroatom wie Carboxylgruppe ($RCOO^-$), Thiolatanionen (RS^-), Amine (RNH_2), Phosphan (PR_3), Pyridin (Py) usw., als auch die organischen Verbindungen ohne Heteroatom verwendet werden. Für die organischen Verbindungen ohne Heteroatom als Ligand können sowohl aliphatische als auch aromatische Gruppen/Verbindungen sein, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, *t*-Butyl-, Ethenyl-, Cyclopentadienyl-, Phenyl-Gruppen, Benzol, usw..^[25] Die Anzahl der Bindungen von einem Ligand, über die der Ligand mit dem Koordinationszentrum verbindet, wird als Zähigkeit beschrieben, z.B. beim Komplex $AuCl_4^-$ ist das Anion Cl^- ein einzähliger

Ligand, beim Komplex $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ wechselwirkt der Ethylendiamin (en) mit Cobalt als zweizähliger Ligand.^[32]

Anhand der Molekülorbitaltheorie können die Liganden als σ -Donor-Liganden, π -Donor-Liganden und π -Akzeptor-Liganden klassifiziert werden.^[26] Bei der Donation der Elektronen von Liganden zu Metall über Elektronenpaar von einem Atom der Liganden oder einer σ -Bindung von Liganden werden die Liganden als σ -Donor-Liganden beschrieben, z.B. Wasser (H_2O), Ammoniak (NH_3), Phosphan (PR_3) oder Diwasserstoff (H_2). Im Vergleich damit wechselwirken die π -Donor-Liganden mit Metall durch die Donation der Elektronen von π -Orbital der Liganden zu Metall, z.B. Ethen (C_2H_4). Bei π -Akzeptor-Liganden koordinieren die Liganden mit Metall durch die Wechselwirkung der Elektronen des d-Orbitals von Metall mit den leeren π^* -Orbitalen von Liganden, z.B. Cyclopentadienyl-Gruppe (C_5H_5^-). Bei der Verwendung der Liganden mit unterschiedlichen Arten der Orbitale oder Elektronen können die Liganden bei der Koordination mit Metall unterschiedlichen Eigenschaften zeigen, z.B. in $\text{W}(\text{CO})_6$ wechselwirkt die Kohlenstoffmonoxid als σ -Donor/ π -Akzeptor-Ligand mit Wolfram, in $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wechselwirkt die Cyclopentadienyl-Gruppe als σ -, π -Donor/ π -Akzeptor-Ligand mit Titan.^[27]

Die Phosphan-Liganden sind Verbindungen, in den das Phosphor-Atom mit drei Gruppen wechselwirkt, allgemein können sie als $\text{PRR}'\text{R}''$ bezeichnet werden, die drei Gruppen können dabei Wasserstoff, Alkyl- oder Aryl-Gruppen sein. Mit den identischen Gruppen werden die Phosphan-Liganden als PR_3 beschrieben. Eine bekannte Phosphan-Verbindung ist Triphenylphosphan (PPh_3 , abgekürzt als TPP), die zuerst von Sauvage, Pfeiffer und Pietsch in 1904 synthetisiert wurde.^[33] Ihre Anwendungen sowohl als Reagenz in organischer Chemie als auch als Liganden in anorganischer Chemie haben eine große Bedeutung. Im Vergleich dazu wurden die wasserlöslichen Liganden seit dem Jahr 1958 in Forschung und Industrie langsam entwickelt, in meisten Fällen wurden sie als Liganden verwendet.^[34] Die typischen wasserlöslich Phosphan-Liganden sind sulfonierte Triphenylphosphanderivate, wie das monosulfonierte Triphenylphosphan (TPPMS), das zweifach oder dreifach sulfonierte Triphenylphosphan (TPPDS oder TPPTS). Seit dem Jahr 1987 wurden die TPPTS-koordinierten Übergangsmetall-Komplexe und ihre katalytischen Anwendungen erforscht.^[34] Dabei wurden elf Elemente der Übergangsmetalle von den Gruppen 7 ~ 11 separat untersucht, bzw. Mangan (Mn); Eisen (Fe), Ruthenium (Ru); Cobalt (Co), Rhodium (Rh), Iridium (Ir); Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platin (Pt); Silber (Ag) und Gold (Au).^[23, 34]

Bei der Verwendung des Liganden von TPP waren viel vier-TPP-koordinierte Übergangsmetall-Komplexe herstellbar, z.B. $\text{RuH}_2(\text{TPP})_4$, $\text{RhH}(\text{TPP})_4$, $\text{Pd}(\text{TPP})_4$, $\text{Pt}(\text{TPP})_4$,

[Ag(TPP)₄]PF₆ und [Au(TPP)₄]BPh₄.^[35-41] Im Vergleich dazu konnte nur der vier-TPPTS-koordinierte Platin-Komplex Pt(TPPTS)₄ synthetisiert werden.^[23, 34] Die Gründe dafür lagen bei der sterischen Hinderung von TPPTS und der Stabilität der Komplexe.^[23, 34]

Bei Nickel konnte der vier-TPPTS-koordinierten Nickel-Komplex sowohl durch Ligandenaustausch von NiL₄ mit überschüssigen Liganden TPPTS als auch durch Reduktion von NiX₂ mittels Natriumborhydrid NaBH₄ unter der Bedingung von TPPTS in Überschuss nicht synthetisiert werden.^[34] Mit einem relativ kleinen Atomradius koordinierte das Nickel maximal mit drei TPPTS-Liganden.^[34] Außerdem war der Komplex Ni(TPPTS)₃ bei Raumtemperatur instabil und es zersetzte sich sogar bei 0 °C.^[23, 34]

Analog dazu konnte der vier-TPPTS-koordinierte Palladium-Komplex durch den Ligandenaustausch oder die Reduktion auch nicht synthetisiert werden, allerdings ist der Komplex Pd(TPPTS)₃ stabiler als der Komplex Ni(TPPTS)₃.^[34] Die Stabilität von dem Komplex Pd(TPPTS)₃ wurde bei der Untersuchung mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie durch Zugabe von TPPTS in Pd(TPPTS)₃ nachgewiesen, zwei scharfe Signale wurden in dem ³¹P-NMR-Spektrum gezeigt.^[34]

Im Vergleich dazu wurde der vier-TPPTS-koordinierte Platin-Komplex Pt(TPPTS)₄ durch Ligandenaustausch von Pt(TPP)₄ mit überschüssigen Liganden TPPTS synthetisiert.^[34] Die Analyse dieses Komplexes mit ³¹P-NMR-Spektroskopie zeigte zwei Signale mit unterschiedlichen Intensitäten im ³¹P-NMR-Spektrum, bzw. ein großes Dublett bei 22.2 ppm und ein kleines Multipllett bei 24.1 ppm, dazu traten zwei Satellit-Signale bei jedem Signal wegen der Platin-Phosphor-Kopplung auf.^[34] Anhand der Signale von Pt(TPPTS)₄ in ³¹P-NMR-Spektrum wurde eine Struktur als trigonale Pyramide vermutet.^[34]

Obwohl der vier-TPPTS-koordinierte Silber-Komplex nicht synthetisiert werden konnte, waren die drei- und zwei-TPPTS-koordinierten Komplexe Na₈[Ag(TPPTS)₃] und Na₅[Ag(TPPTS)₂] herstellbar. Der Komplex Na₈[Ag(TPPTS)₃] wurde erfolgreich isoliert und die Struktur konnte mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie bestimmt werden.^[34] Im ³¹P-NMR-Spektrum wurden zwei Dublett-Signale mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten dargestellt, anhand der natürlichen Häufigkeiten der zwei stabilen Isotope von Silber bzw. 51.839 % von ¹⁰⁷Ag und 48.161 % von ¹⁰⁹Ag wurde das Dublett-Signal mit der relativ höheren Intensität als ¹⁰⁷Ag zugeordnet, die Kopplungskonstante dieses Signals betrug etwa 314 Hz.^[17, 34] Bei Silber gibt es einen Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstante und dem Hybridisierungszustand, der in der Tab. 3-1 dargestellt wird, mit diesem Zusammenhang wurde das Silber in Na₈[Ag(TPPTS)₃] als *sp*²-Hybridisierung zugeordnet und der Komplex wurde mit der trigonal planaren Struktur bestimmt.^[34, 42] Für den zwei-TPPTS-koordinierten Silber-Komplex war die

Isolierung bzw. die Abtrennung von $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{TPPTS})_2]$ aus $\text{Na}_8[\text{Ag}(\text{TPPTS})_3]$ durch Gelfiltration unmöglich.^[34]

Tab. 3-1. Der Zusammenhang zwischen des Hybridisierungszustands und der Kopplungskonstante bei Silber-Komplexen.^[42]

Verbindung	Hybridisierung	Kopplungskonstante $J^{107_{\text{Ag-P}}}[\text{Hz}]$
$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_4\text{AgX}$	sp^3	224 ~ 230
$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_3\text{AgX}$	sp^2	266 ~ 321
$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{AgX}$	sp	378 ~ 503

X=F, Cl, B_3H_8 , S_2PF_2 , OOCF_3 , NO_3 , PF_6 .

Der drei-TPPTS-koodinierte Gold-Komplex wurde in den Literaturen durch Ligandenaustausch synthetisiert und das Produkt wurde früher als blaßgelber Feststoff beschrieben.^[23, 34] Obwohl dieser Komplex durch Gelfiltration gereinigt werden konnte und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht werden konnte, konnte die Struktur von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in den Jahren 1987 ~ 1989 nicht bestimmt werden. Ein Grund dafür war das Signal von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht wie beim Silber-Komplex, der andere Grund dafür lag bei der unergreichen Messung mit der Massenspektrometrie.^[34] Bei der Diplomarbeit von Riepl wurde es versucht, den zwei-TPPTS-koodinierten Gold-Komplex aus HAuCl_4 mit zwei äquivalent TPPTS herzustellen, aber der Komplex wurde nicht gereinigt, das ^{31}P -NMR-Signal war breit und die Struktur des Komplexes wurde als Monomer und Dimer vermutet.^[34, 43, 44] Für die Dimer-Struktur wechselwirken die zwei Brücken-Liganden als zweizählige Liganden, sie koordinieren mit zwei Gold-Zentren über die Phosphor und Sauerstoff-Atome.^[34, 44]

Im Jahr 1999 wurde die Kristallstruktur von dem drei-TPPTS-koodinierte Gold-Komplex $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ veröffentlicht, die trigonale planare Struktur von AuLn_3 , die Anzahl von Cäsium-Kationen und die Abwesenheit von Chlor-Anion wurden nachgewiesen.^[20, 45] Die Kristallisation von $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde im Wasser durchgeführt, der Erfolg der Kristallisation schreibt der Wirkung der Cäsium-Kationen zu, bzw. die Größe und die Polarisierbarkeit.^[45] Bei dem Versuch mit $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde der Komplex nicht erfolgreich kristallisiert.^[45]

In der Arbeit von Forward *et al.* wurden die drei-Phosphan-Liganden-koodinierten Gold(I)-Komplexe $[\text{Au}(\text{TPA})_3]\text{Cl}$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ synthetisiert, ihre Lumineszenz wurde bestimmt und interpretiert.^[46] Mit Hilfe dieser optischen Eigenschaft wurde es experimentell

bewiesen, dass der vier-TPPTS-koodinierte Gold-Komplex nicht existiert. Durch Titration des Liganden TPA (Tris-(1,3,5-Triaza-7-Phosphaadamantan)) in der Lösung von AuL_2X , die keine Lumineszenz emittierte, trat die Lumineszenz zuerst auf, dann wurde sie gequencht, das Quenching der Emission von dem drei-Liganden-koodinierten Komplex $[\text{Au}(\text{TPA})_3]^+$ wies die Bildung des vier-Liganden-koodinierten Komplexes $[\text{Au}(\text{TPA})_4]^+$ auf.^[46] Im Vergleich dazu konnte die Emission bei dem Versuch mit $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ durch Zugabe von Liganden TPPTS, die mehr als eine äquivalent war, nicht gelöscht werden. Das bedeutet, dass der vier-TPPTS-koodinierte Gold-Komplex nicht gebildet werden konnte.^[46]

3.2. Gold-Komplexe

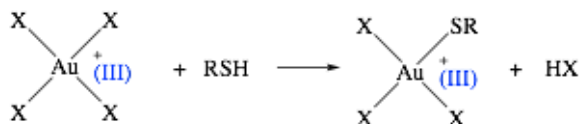
In den Gold-Komplexen befindet sich Gold als Zentralteilchen. In wässriger Lösung liegen die Gold-Komplexe meistens mit einer Oxidationszahl von +3 oder +1 vor, diese Komplexe werden entsprechend als Gold(III)- oder Gold(I)-Komplexe beschrieben.^[47] Bei den Gold(III)-Komplexen ist die Koordinationszahl meistens vier, diese sind oft quadratisch-planar gebaut, im Vergleich dazu ist die Koordinationszahl bei den Gold(I)-Komplexen meistens zwei und die Komplexe werden bevorzugt linear angeordnet.^[47, 48] Die Gold(I)-Komplexe besetzen in den meisten Fällen eine schlechte Stabilität und Löslichkeit, sie können über Auophilie, die ein schwacher Au-Au-Kontakt ist, polymerisieren, oder zu Gold(III)-Spezies und Gold(0) disproportionieren.^[47-49]

Anhand einer Lewis-Säure Eigenschaft von Zentralteilchen in Komplexen kann die Stabilisierung der Gold-Komplexe mit Hilfe des HSAB-Konzepts (engl.: *Hard and Soft Acids and Bases Concept*) erklärt werden. Nach HSAB-Konzept werden die Säuren und Basen mit „hart“ und „weich“ klassifiziert. Ein Teilchen mit einer hohen Elektronendichte und einem kleinen Radius wird als „hart“ definiert. Dagegen beschreibt die Bezeichnung „weich“ ein Teilchen mit einer niedrigen Elektronendichte und einem großen Radius. Die Polarität eines harten Teilchens ist hoch und die eines weichen Teilchens ist niedrig.^[48] Im Vergleich mit einer Reaktion aus einem harten Teilchen mit einem weichen Teilchen ist die Reaktion von zwei harten Teilchen (oder von zwei weichen Teilchen) bevorzugt und die entstehende Verbindung ist stabiler. Das Gold(III)-Zentrum ist eine harte Säure, es bildet sich mit den harten Donor-Atomen wie Chlor (Cl) oder Sauerstoff (O) einen stabileren Komplex, im Vergleich dazu ist das Gold(I)-Zentrum eine weiche Säure und es bildet sich mit den weichen Donor-Atomen wie Schwefel (S) oder Phosphor (P) einen stabileren Komplex.^[47, 48] Außerdem liegen die Gold(I)- und Gold(III)-Kationen in der Lösung nicht frei vor, sie können mit Wasser-Molekülen (H₂O) koordinieren, obwohl die entsprechende Komplexe instabil sind.^[47]

In Komplexen können verschiedene Reaktionen wie Ligandensubstitution, Ligandenumwandlung, Redoxreaktion und Photoreaktion stattfinden.^[26, 50, 51] Bei der Ligandensubstitution wird ein am Metall koordinierter Ligand gegen einen freien Liganden ausgetauscht. Dabei verändert sich die Oxidationszahl vom Koordinationszentrum nicht. Im Vergleich dazu verändern sich der Zustand und die Reaktivität von Liganden bei der Ligandenumwandlung. Während der Redoxreaktion wird die Oxidationszahl des Koordinationszentrums geändert, aber die Zentrum-Liganden-Konnektivität ist in vielen Fällen

nicht geändert. Verläuft die Reaktion von Komplexen durch eine Anregung mit Licht, wird die Reaktion als Photoreaktion bezeichnet.^[51] In der Abb. 3-1 werden die Ligandensubstitution und die Redoxreaktion von dem Gold(III)-Komplex als Beispiel dargestellt.^[52]

Ligandensubstitution:



Redoxreaktion:

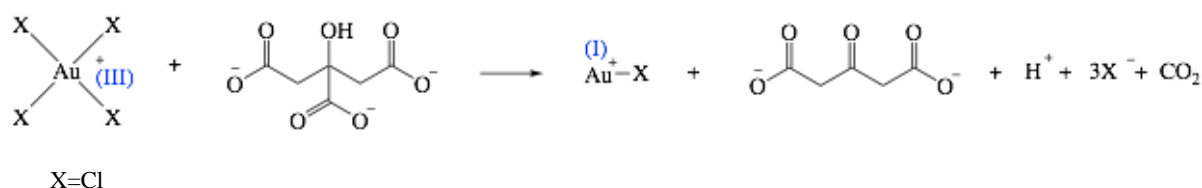


Abb. 3-1. Reaktionen der Gold-Komplexe.^[52]

Die Photochemie der Gold-Komplexe wurde in der Arbeit von Vogler *et al.* ausführlich vorgestellt, im Allgemeinen können verschiedene Elektronenübergängen bei der Anregung der Gold-Komplexe mit Licht stattfinden, z.B. der Metall-Zentrum-Elektronenübergang (MCT), der Metall zu Ligand Ladung-Transfer-Übergang (MLCT), der Ligand zu Metall Ladung-Transfer-Übergang (LMCT) oder der Ligand zu Ligand Ladung-Transfer-Übergang (LLCT) usw..^[53, 54] Für den Gold(III)-Komplex $[\text{AuCl}_4]^-$ wird das Licht mit der Wellenlänge von etwa 313-316 nm absorbiert, dabei findet der LMCT-Übergang statt.^[55-57] Im Vergleich damit wird das Licht mit der Wellenlänge von etwa 246 nm von dem Gold(I)-Komplex $[\text{AuCl}_2]^-$ absorbiert, die Energie dieser Absorption entspricht dem MC-Übergang.^[53] Für die Gold(I)-Komplexe $[\text{Au}(\text{TPA})_3]\text{Cl}$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, wird das Licht mit der Wellenlänge von etwa 280 ~ 320 nm absorbiert und das Licht mit der Wellenlänge von 490 ~ 550 nm wird emittiert, die Anregung dieser Komplexe wird aus dem σ -Bindung zu Ligand Ladung-Transfer-Übergang (SBLCT) und dem MC-Übergang verursacht.^[46, 55-57]

In dieser Arbeit wurden die zwei Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ synthetisiert und charakterisiert. Die Schwerpunkte der Untersuchungen dieser Komplexe lagen hier bei der Erhöhung der Reinheit, der Bestimmung der Koordinationszahl, der Untersuchung der Struktur und des Zustands mittels der flüssigen NMR-Spektroskopie, der Massenspektrometrie (MS) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), und der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den zwei Komplexen.

3.3. Kolloide, Nanopartikel und Nanocluster

Als Kolloid wird ein System aus Teilchen in einem Dispersionsmedium bezeichnet, die Größe dieser Teilchen liegt im Bereich von $0.5 \sim 5 \times 10^4$ nm.^[58] Sowohl die Teilchen als auch das Dispersionsmedium können gasförmig, flüssig oder fest sein.^[58] Wenn die festen Teilchen sich in einer Flüssigkeit verteilen, wird das System auch als Sol oder Dispersion genannt.

Im Vergleich mit Kolloid sind die Nanopartikel die Nanoobjekte mit einer Größe im Bereich von $1 \sim 100$ nm.^[2, 3] Mit einer Größe von $1 \sim 10$ nm werden die Nanopartikel als Nanocluster definiert, die Nanopartikel in der Größenordnung von $1 \sim 3$ nm werden als ultrakleine Nanopartikel beschrieben.^[59, 60] In der Abb. 3-2 werden die Nanocluster, die Nanopartikel und die Kolloide mit den Größen als Beispiel dargestellt. Mit unterschiedlichen Größen sind die Eigenschaften von Nanoclustern, Nanopartikeln und Kolloiden nicht identisch.^[61]

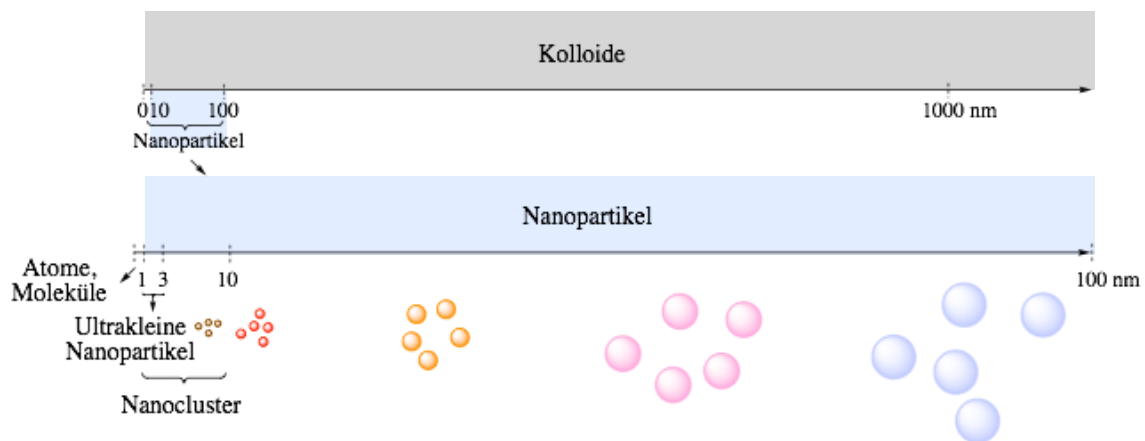


Abb. 3-2. Darstellung der Nanocluster, der Nanopartikel und der Kolloide mit den Größen.

Im Allgemeinen können die Nanopartikel durch Top-Down-Verfahren oder durch Bottom-Up-Verfahren hergestellt werden. Bei dem Top-Down-Verfahren werden die Nanopartikel aus Bulkmaterialien hergestellt, z.B. durch Laserablation oder Mahlen. Im Vergleich damit werden die Nanopartikel bei dem Bottom-Up-Verfahren aus den kleinen Bausteinen bzw. aus Molekülen oder Atomen synthetisiert.^[3, 4]

Die Geschichte der Herstellung von Kolloiden lässt sich bis zur Herstellung von Buntgläsern zurückverfolgen. Die Synthese der roten Gold-Kolloide wurde im Jahr von 1857 von M. Faraday vorgestellt, bei der die Gold-Nanopartikel in einem zwei Phasen System aus Wasser und Kohlenstoffdisulfid (CS_2) durch die Reduktion von dem Gold(III)-Komplex NaAuCl_4 synthetisiert wurden.^[62] Aber aufgrund der Grenzen der Analysemethoden konnte die Größe dieser Nanopartikel nicht bestimmt werden. Die Erfindung des Elektronenmikroskops von

Ernst Ruska im Jahr 1931 und die kommerzielle Produktion des Elektronenmikroskops seit dem Jahr 1939 ermöglichen die Bestimmung der Größe von Nanopartikeln.^[63] Folglich wurde die Größe von Gold-Nanopartikeln nach Faraday später mittels der Elektronenmikroskopie von Turkevich *et al.* als etwa 4 ~ 8 nm bestimmt.^[62]

Im Jahr 1951 wurde eine neue Methode für die Synthese der Gold-Nanopartikel von Turkevich veröffentlicht, dabei wurden die Gold-Nanopartikel mit der Größe von etwa 20 nm aus dem Gold(III)-Komplex HAuCl_4 mit Natriumzitat in Wasser synthetisiert.^[64] Hier diente das Natriumzitat sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisator in dem Versuch. Die Einflüsse des Verhältnisses von Natriumzitat zu Gold, der Konzentration von HAuCl_4 und Natriumzitat, der Temperatur und des pH-Werts usw. auf die Größe der Gold-Nanopartikel wurden seit dem Jahr 1973 langsam untersucht.^[64-66] Im Jahr 2020 wurde der Mechanismus der Turkevich-Synthese von Gao *et al.* berichtet.^[52] Mit Hilfe der Untersuchung der zwei Präkursoren, bzw. Gold(III)-Komplex HAuCl_4 und Gold(I)-Komplex AuCl , der Untersuchung der Reaktionszeit und der Analyse mittels XPS usw. wurde es bestimmt, dass die Reaktion von Au(III) über Au(I) zu Au(0) lief und die Reaktionsgeschwindigkeit von der Reduktion von Au(I) zu Au(0) bestimmt wurde.^[52]

Im Jahr 1981 wurde die Synthese von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ von G. Schmid veröffentlicht.^[67-69] Dabei wurden die Gold-Nanocluster aus dem Präkursor bzw. dem Gold(I)-Komplex $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ in der organischen Lösung wie Benzol oder Toluol durch die Reduktion mit Gas B_2H_6 synthetisiert.^[67-69] Bei der Verwendung von NaBH_4 als Reduktionsmittel ging die Synthese schief, ein möglicher Grund könnte bei der Funktion der Wechselwirkung mit den überschüssigen Liganden liegen.^[69] Mit anderen Worten kann die BH_3 -Gruppe von B_2H_6 mit dem Liganden PPh_3 wechselwirken. Anhand der schlechten Stabilität vom Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ in Lösung wurde die Molekülformel dieses Clusters nicht durch Kristallisation bestimmt, sondern durch die Elementare Analyse bestimmt.^[67] Weiterhin wurde die Größe und die Struktur von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt, bzw. die Größe des Au_{55} -Kerns von Cluster betrug etwa 1.4 nm, die Struktur wurde als zwei Schichten Kuboktaeder mit einem Kuboktaeder Au_{13} -Kern beschrieben.^[69] Im Vergleich dazu wurde die Bestimmung der Molekülformel dieses Clusters mittels Massenspektrometrie im Jahr 1989 von Fackler *et al.* berichtet, dabei wurde die Molekülformel als $\text{Au}_{67}(\text{PPh}_3)_{14}\text{Cl}_8$ (mit dem Molekulgewicht von 17000 amu) statt $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ (mit dem Molekulgewicht von 14165 amu) vorgeschlagen, und eine Struktur von Scheitelpunkt-verknüpfende Ikosaeder wurde vermutet.^[70]

Im Jahr 1994 wurde die Brust-Schiffrin-Synthesemethode für die Bildung von Gold-Nanopartikeln mit der Größe von 1 ~ 3 nm berichtet, bei der die Gold-Nanopartikel mit einer zwei-Phasen-Synthese aus Wasser und Toluol durch die Reduktion von AuCl_4^- mit NaBH_4 synthetisiert.^[64, 71, 72] Außerdem wurden der Dodecanthiol als Ligand und Tetraoctylammonium bromid (TOAB) als Phasen-Transfer-Mittel bei der Brust-Schiffrin-Synthese eingesetzt.^[64, 71, 72] Im Jahr von 2010 wurde die Untersuchung der Brust-Schiffrin-Synthese mittels der UV/Vis-Spektroskopie und der ^1H NMR-Spektroskopie von Goulet *et al.* vorgestellt, dabei wurde diskutiert, dass die Reaktion über den Übergangszustand vom Gold(I)-Thiolat $[\text{NR}_4][\text{AuX}_2]$ lief und der Thiol-Ligand während der Synthese zu Disulfid oxidiert wurde.^[72] Außerdem wurde es beschrieben, dass der weiße Niederschlag vom Gold(I)-Thiolat sich sowohl in der zwei Phasen Brust-Schiffrin-Synthese oder in der eine Phase Brust-Schiffrin-Synthese z.B. in Methanol gebildet werden konnte.^[72]

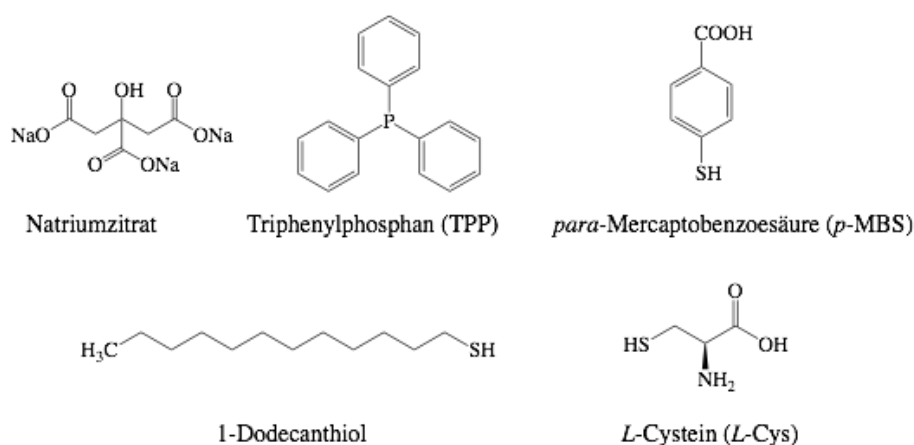
Im Jahr 2007 wurde die atomscharfe Gold-Clusters $\text{Au}_{102}(\text{p-MBS})_{44}$ mit der Struktur von Jadzinsky *et al.* vorgestellt.^[73] Dieser Cluster wurde aus dem Gold(III)-Komplex HAuCl_4 im Gemisch von Methanol und Wasser durch Reduktion in zwei Schritten bzw. zuerst mit *para*-Mercaptobenzoessäure (*p*-MBS) dann mit NaBH_4 synthetisiert.^[73-77] Die Struktur und die Molekülformel wurden nach der Kristallisation im Gemisch von Methanol, Natriumchlorid und Natriumacetat bei pH 2.5 mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[73] In diesem Cluster besteht der Gold-Kern aus 49 Gold-Atomen und wird in Form von Marks Decahedron (MD) aufgebaut, außerhalb des Gold-Kerns befinden sich 40 Gold-Atome an den zwei Polen, auf dem Äquator des Gold-Kerns liegen noch 13 Gold-Atome vor.^[73] An der Oberfläche des Gold-Clusters finden die Wechselwirkungen zwischen Gold und Schwefel statt, die mit Hilfe des Klammer-Motivs (engl.: *staple motif*) beschrieben werden.^[73] Außerdem wechselwirken die Liganden miteinander.^[73] Die Größe des Kerns von Cluster $\text{Au}_{102}(\text{p-MBS})_{44}$ wurde sowohl mittel Kristallographie (etwa 1.2 ~ 1.5 nm) als auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) (etwa 1.6 ± 0.3 nm) gemessen.^[73-75] Im Jahr 2016 wurde die vollständige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale von $\text{Au}_{102}(\text{p-MBS})_{44}$ durch Kombination der Dichtefunktionaltheorie (DFT), Molekular-dynamik-Simulation mit der Zweidimensionalen NMR-Spektroskopie von Salorinne *et al.* veröffentlicht.^[12]

Im Jahr 2019 wurde die Synthese von Gold-Cluster $\text{Au}_{174}(\text{Cys})_{67}$ und seine Untersuchung mittels der flüssigen NMR-Spektroskopie, der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von Ruks *et al.* berichtet.^[15] Dieser Cluster wurde aus dem Gold(III)-Komplex NaAuCl_4 mit *L*-Cystein (Cys) im Wasser durch Reduktion mit NaBH_4 synthetisiert.^[15] Zur vollständigen Analyse wurden isoto-penmarkierte

Liganden verwendet, die ^{13}C -NMR-Spektroskopie wies nach, dass die Liganden in drei unterschiedlichen Arten mit Gold an der Oberfläche der Cluster verknüpften.^[15, 16] Die Analyse mittels XPS zeigte, dass mehr als 95 % Gold sich als Au(0) an der Oberfläche der Cluster befanden, nur wenig Gold als Au(+1) an der Oberfläche lagen.^[15, 16] Die Kerngröße des Clusters $\text{Au}_{174}(\text{Cys})_{67}$ wurde mittels TEM als 1.78 nm ermittelt, mit Hilfe der Kerngröße und der quantitativen ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde die Molekülformel von $\text{Au}_{174}(\text{Cys})_{67}$ berechnet.^[15, 16]

In der Abb. 3-3 werden die oben genannten Liganden und das Phasen-Transfer-Mittel für die Synthese von Gold-Nanopartikeln dargestellt.

Liganden:



Phasen-Transfer-Mittel:

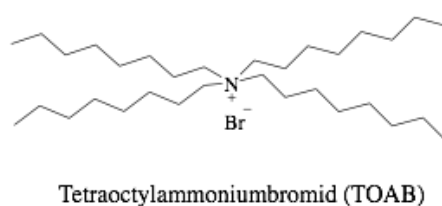


Abb. 3-3. Zusammenfassung der Liganden und des Phasen-Transfer-Mittels für die Synthese von Gold-Nanopartikeln als Beispiel.

Zusammenfassend können die Gold-Nanopartikel oder Gold-Cluster bei den chemischen Synthesemethoden sowohl aus Gold(III)-Komplexen als auch aus Gold(I)-Komplexen hergestellt werden. Die Verwendung der Technik von ein-Phasen-Synthese oder zwei-Phasen-Synthese, sowie die Verwendung des organischen Lösungsmittels oder des Wassers wurden von der Löslichkeit von dem Präkursor und dem Liganden bestimmt. Bei der Verwendung von

Gold(III)-Komplex als Präkursor läuft die Synthese von Gold-Nanopartikeln oder Gold-Clustern über Gold(I)-Komplex, bei der Verwendung der Liganden von Citrat oder Thiol dienen die Liganden in der Synthese sowohl als Liganden als auch als Reduktionsmittel. Außerdem beeinflussen die Synthesebedingung bzw. die Art des Reduktionsmittels, das Stoffmengenverhältnis der Edukte, der pH-Wert usw. auf die Bildung der Nanopartikel oder Cluster.

Außer durch chemische Synthesemethoden können die Gold-Nanopartikel auch durch die elektrochemische Methode, die biologische Methode oder die Laserablation hergestellt werden.^[4, 64] Obwohl die Nanopartikel aus verschiedenen Methoden hergestellt werden können, die Untersuchungen der Nanopartikel hängen mit den Eigenschaften der Nanopartikel und den verwendeten Analysemethoden zusammen.

Eine wichtige Eigenschaft von Gold-Nanopartikeln ist die Plasmonenresonanz, diese optische Eigenschaft bezieht sich auf die frei beweglichen Elektronen von Metallen. Wenn die Nanopartikel sehr viel kleiner als die einfallende Wellenlänge ist, werden die Nanopartikel bei Bestrahlung für einen quasi-statischen Zustand gehalten.^[78] Durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen werden die Nanopartikel polarisiert, dann werden die negativen Ladungen und die positiv geladenen Atomrümpfen aus Coulomb-Kraft voneinander angezogen. Unter Polarisation und der rückstellenden Kraft kommt es zur Schwingung der Leitungselektronen. Diese kollektive harmonische Oszillation der Leitungselektronen wird als Plasmaschwingung bezeichnet.^[78] Die Plasmonenresonanz der Metall-Nanopartikel kann durch Reflexion von der einfallenden elektromagnetischen Welle beobachtet werden, die Dispersion der Metall-Nanopartikel mit verschiedenen Größen der Nanopartikel können wegen Plasmonenresonanz unterschiedliche Farben darstellen.

Mittels UV/Vis-Spektroskopie kann die Absorption der Plasmonenresonanz ermittelt werden. Die sphärischen Gold-Nanopartikel zeigen das Absorptionsband der Plasmonenresonanz bei etwa 500 ~ 550 nm. Je größer die Nanopartikel sind, desto stärker ist die Rotverschiebung der Absorptionsbande der Plasmonenresonanz.^[78] Dagegen verschieben sich die Absorptionsbande der Plasmonenresonanz kleinere Gold-Nanopartikel zu kleineren Wellenlängen. Wenn die Nanopartikel kleiner als 2 nm sind, kann die Absorption der Plasmonenresonanz nicht beobachtet werden.^[14]

Außer der Plasmonenresonanz bzw. die Schwingung der Leitungselektronen kann der Übergang der Valenzelektronen im Leitungsband auch mittels der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Diese Übergangsenergie ist höher als die Schwingungsenergie der Plasmonenresonanz. Je größer die metallischen Nanopartikel sind, desto kleiner ist die

Bandlücke und desto größere Wellenlängen werden beim Übergang der Bandlücke absorbiert. Die Bandlücke ist eine Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband. Bei metallischen Bulkmaterialien überlappen das Leitungsband und das Valenzband, sodass keine Bandlücke mehr vorhanden ist. Hier spielt die Anzahl der Atome eine wichtige Rolle. Mit einer größeren Anzahl der Atome in Materialien verschmelzen die aufgespaltenen Energieniveaus in breitere Energiebänder, wodurch die Bandlücke verkleinert wird.^[14] Diese Tendenz wird in der Abb. 3-4 dargestellt.

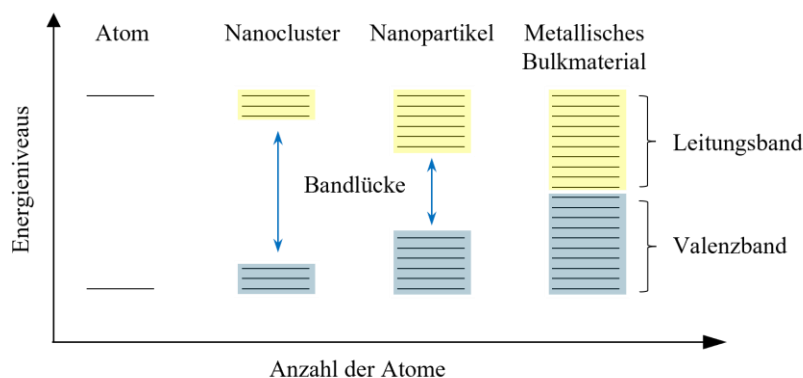


Abb. 3-4. Darstellung des Zusammenhangs zwischen der Größe der Bandlücke und der Anzahl der Atome (adaptiert nach B. Schütze^[14]).

Nach der Anregung der Elektronen auf höhere Energieniveaus können die Elektronen durch Relaxation oder Emission zurück in den Grundzustand überführt werden.^[79] Die Emission des Elektronenübergangs von Singulettzustand in den Grundzustand wird als Fluoreszenz beschrieben, im Vergleich dazu wird die Emission beim Elektronenübergang von Triplettzustand in den Grundzustand als Phosphoreszenz bezeichnet.^[79] Für die drei-Liganden-koodinierten Gold(I)-Komplexen $[\text{Au}(\text{TPA})_3]\text{Cl}$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden die Emissionen, anhand der Lebensdauer bzw. $3.2 \mu\text{s}$ und $8.0 \mu\text{s}$, die als Feststoff bei der Raumtemperatur gemessen wurden, als Phosphorszenz beschrieben.^[46]

Zusammenfassend können die Absorption der Plasmonenresonanz von großen Nanopartikeln und die Absorption der Elektronenübergang von kleinen Nanoclustern in einem gleichen Bereich bzw. von etwa $400 \sim 800 \text{ nm}$ vorliegen. Um die zwei Fälle zu unterscheiden sollen die Nanopartikel oder Nanocluster außer der Untersuchung der optischen Eigenschaften auch mittels anderer Analysemethoden charakterisiert werden.

Zu den optischen Eigenschaften von Nanopartikeln können die chiralen Nanopartikel chiroptischen Eigenschaften zeigen, diese werden in dem folgenden Kapitel vorgestellt.

3.4. Chirale Nanopartikel

Das Wort Chiralität stammt vom griechischen Wort Hand ab, in Stereochemie beschreibt die Chiralität als Eigenschaft die geometrische Struktur von einem Mikro- oder Makro-Objekt.^{[80,}

^{81]} Das Objekt besitzt eine räumliche Struktur, die mit seiner gespiegelten Struktur nicht identisch ist, wird das Objekt mit „chiral“ beschrieben. Im Gegensatz wird das Objekt, das mit seiner Spiegelung eine gleiche räumliche Anordnung besitzt, als „achiral“ genannt.

Die zwei gespiegelten Formen eines chiralen Objekts werden als Enantiomere definiert. Das Gemisch von zwei Enantiomeren eines Objekts mit der gleichen Menge wird als Racemat genannt. Das Gemisch von zwei Enantiomeren mit unterschiedlichen Mengen kann quantitativ mit dem Enantiomerenüberschuss (*ee*) beschrieben werden, der in der folgenden Gleichung dargestellt wird:^[80, 82]

$$ee = \frac{|m_1 - m_2|}{m_1 + m_2} \times 100\% \quad (3.4.1)$$

m_1 : Masse eines Enantiomers [mg] oder [g].

m_2 : Masse des anderen Enantiomers [mg] oder [g].

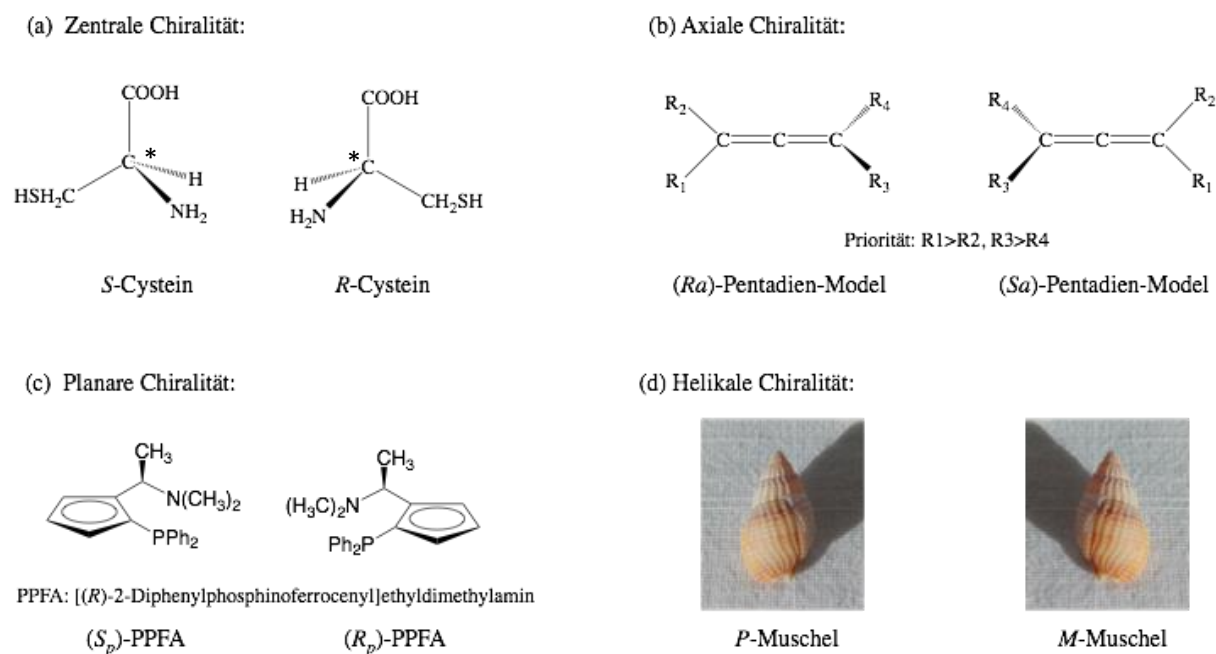


Abb. 3-5. Beispiele von chiralen Strukturen.^[82, 83]

Im Allgemeinen besitzen die chiralen Objekte sowohl keine symmetrische Ebene (σ) als auch kein symmetrisches Zentrum (i). Anhand der strukturellen Eigenschaft kann die Chiralität der Objekte in vier Arten klassifiziert werden, bzw. zentrale, axiale, planare und helikale Chiralität.^[81] In der Abb. 3-5 werden die unterschiedlichen chiralen Strukturen als Beispiele dargestellt.^[82, 83]

Mit der zentralen Chiralität besitzt das Molekül am mindesten ein chirales Atom, das als chirales Zentrum genannt wird. Bei der Zeichnung der Konfiguration von dem chiralen Molekül kann das chirale Zentrum mit dem Zeichen * markiert werden. Wenn ein chirales Molekül mehr chirale Zentren besitzt, können die Enantiomeren und die Diastereomeren gebildet werden.^[81] Im Vergleich mit den Enantiomeren handelt es sich bei den Diastereomeren nicht um Spiegelbilder. In der Abb. 3-6 wird ein Molekül mit Enantiomeren und Diastereomeren als Beispiel dargestellt. In der Abb. 3-6 sind die Konfigurationen (a) und (b) zwei Enantiomere, analog dazu sind (c) und (d) auch zwei Enantiomere; weiterhin sind die Konfigurationen (a) und (c) oder (d) Diastereomere, analog dazu sind die Konfiguration (b) und (c) oder (d) auch Diastereomere.

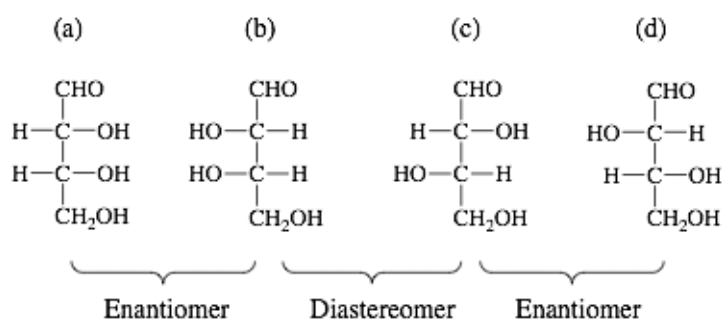


Abb. 3-6. Beispiel von Enantiomer und Diastereomer.

Zur genauen Beschreibung der geometrischen Anordnung können die Moleküle mit der zentralen Chiralität mit Hilfe der *R/S*- oder der *D/L*-Nomenklatur bezeichnet werden. Die *R/S*-Nomenklatur beschreibt die absolute Konfiguration von chiralen Molekülen oder chiralen Atomen in Molekülen. Dabei wird der kleinste Substituent am hinten angelegt und die anderen Substituenten werden nach einer Priorität verglichen, bzw. $\text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$. Wenn die anderen Substituenten mit der fallenden Priorität im Uhrzeigersinn stehen, wird die Konfiguration als *R* definiert. Im Vergleich dazu wird die Konfiguration mit *S* beschrieben, wenn die anderen Substituenten mit der fallenden Priorität gegen Uhrzeigersinn stehen.^[81] In der Abb. 3-5 (a) wird das Molekül Cystein als Beispiel dargestellt. Unter *R/S*-Nomenklatur wird das

Wasserstoff-Atom am hinten angelegt, und die Priorität von anderen Substituenten ist $\text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{CH}_2\text{SH}$.

Für Aminosäure oder Zucker können die Konfigurationen auch mit *D/L*-Nomenklatur beschrieben werden, diese wurde mit Glycerinaldehyd definiert (siehe Abb. 3-7 (a)).^[84] Das linear polarisierte Licht dreht sich durch *D*-Glycerinaldehyd nach rechts, im Vergleich damit dreht sich das linear polarisierte Licht beim *L*-Glycerinaldehyd nach der anderen Richtung. Mit Hilfe der Fischer Projektion wird zusammengefasst, dass die OH- oder NH_2 -Gruppe bei der *D*-Konfiguration nach rechts von dem chiralen Atom steht. In der Abb. 3-7 (b) wird das Molekül Cystein mit den Konfigurationen nach *D/L*-Nomenklatur dargestellt.

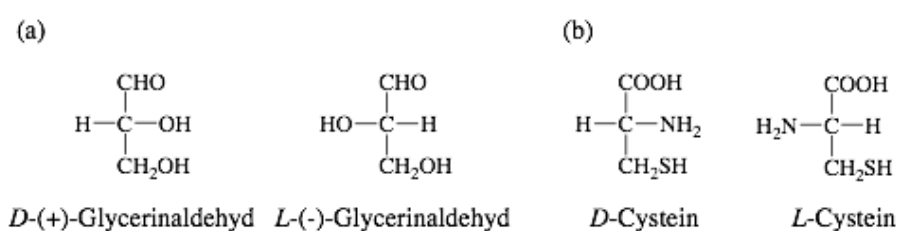


Abb. 3-7. Darstellung der Konfigurationen von Glycerinaldehyd und Cystein nach *D/L*-Nomenklatur.^[84]

Mit der axialen Chiralität liegen die Substituenten von Enantiomeren außer der Molekülebene, die aus der Molekülachse und den Substituenten gebildet wird, in unterschiedlichen Seiten (Abb. 3-5 (b)). Im Vergleich dazu besetzen die chiralen Moleküle mit der planaren Chiralität keine Molekülachse, und die Enantiomere zeigen die gespiegelten Strukturen um die Chiralitätsebene (Abb. 3-5 (c)). Mit der helikalen Chiralität besitzen die Moleküle oder Objekte eine spiralförmige Struktur, wie Desoxyribonukleinsäure (DNA) oder Muschel (Abb. 3-5 (d)).

Die chiralen Moleküle sind optisch aktiv, die die Änderung der Polarisationsrichtung von dem linear polarisierten Licht erzeugen können. Diese Eigenschaft wird als optische Drehung beschrieben. Die Drehung der Polarisationsrichtung im Uhrzeigersinn wird mit (+) definiert, im Gegensatz wird die Drehrichtung gegen Uhrzeigersinn mit (-) bezeichnet. Die optischen Drehungen werden nicht von den *R/S*- oder der *D/L*-Konfigurationen bestimmt, sie werden experimentell mit der Lösung des chiralen Moleküls mittels des Polarimeters gemessen und mit dem Drehwinkel (α) quantitativ beschrieben. Um die Einflüsse des einfallenden Lichts und der Probe auf die Messung zu vermeiden, wird die Messung der Drehwinkel unter der D-Linie des Natrium-Spektrums ($\lambda=589 \text{ nm}$) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.^[85] Weiterhin, um die Einflüsse der Konzentration und die Schichtdicke auf das Messergebnis zu vermeiden, wird das Messergebnis als die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ umgerechnet, der Zusammenhang zwischen der

gemessenen optischen Drehung (α) und der spezifischen Drehung wird in der folgenden Gleichung dargestellt:^[81]

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{c \times l} \times 100 \quad (3.4.2)$$

c : Konzentration der Probe [g/100 mL].

l : Schichtdicke der Probe [dm].

Bei der Bestimmung der Drehung von chiralen Molekülen wird das linear polarisierte Licht nicht absorbiert. Mit der Absorption des linear polarisierten Lichts können die chiralen Moleküle mittels der optischen Rotationsdispersion (ORD) analysiert werden, dabei wird der Drehung im Zusammenhang mit der Wellenlänge des linear polarisierten Lichts untersucht.^[86]

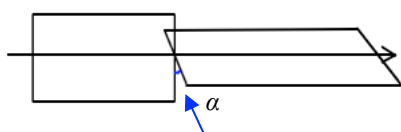
Analog zu der Absorption des linear polarisierten Lichts können die chiralen Moleküle das zirkular polarisierte Licht mit einer bestimmten Wellenlänge auch absorbieren. Die Differenz der Absorptionen der links- und rechts-zirkular polarisierten Lichtern von einem Enantiomer wird als Circular dichroismus (CD) beschrieben.

Bei der Absorption von Enantiomeren verändern sich die Werte von der optischen Drehung, der ORD und dem CD, dieses Phänomen wird als Cotton Effekt (CE) beschrieben.^[86, 87] Dabei unterscheiden sich der positive und der negative Cotton-Effekte. Bei dem positiven Cotton-Effekt wird es beobachtet, dass die optische Drehung mit den reduzierten Wellenlängen vergrößert wird. Im Gegensatz wird das Phänomen, bei dem sich der Wert der optischen Drehung mit den reduzierten Wellenlängen verringert, als negativer Cotton-Effekt beschrieben.^[86, 87]

Für die Analyse der optischen Drehung von chiralen Molekülen wird der Drehwinkel (α) der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts bestimmt. Im Vergleich damit wird die Elliptizität (ψ) bei der Analyse von Circular dichroismus ermittelt.^[86] Der Unterschied zwischen dem Drehwinkel und der Elliptizität wird in der Abb. 3-8 schematisch dargestellt. Die Projektion der Polarisationssebene des linear polarisierten Lichts ist eine Linie (Abb. 3-8, (a)). Bei der Messung der Drehung von chiralen Molekülen mittels Polarimeter sind sowohl das einfallende Licht als auch das ausfallende Licht das linear polarisierte Licht. Die Wellenlänge verändert sich nicht, nur die Polarisationssebene verändert sich um einen bestimmten Winkel. Der Drehwinkel der Polarisationssebenen von dem einfallenden und ausfallenden Lichtern ist der Winkel zwischen den zwei Projektionen der Polarisationssebenen. Im Vergleich damit werden die zirkular polarisierten Lichtern bei der Analyse von CD verwendet. Die Projektion der

Polarisationsrichtung eines zirkular polarisierten Lichts bzw. des einfallenden Lichts ist ein Rund. Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionen der links- und rechts-zirkular polarisierten Lichte von einem Enantiomer ist die Projektion der Polarisationsrichtung des ausfallenden Lichts eine Ellipse.^[86, 87] Das Verhältnis der zwei Achsen von der Ellipse wird als Elliptizität definiert, diese kann alternativ mit Hilfe eines Winkels bzw. ψ beschrieben werden (siehe Abb. 3-8 (b) und Gl. 3.4.3).^[86, 87]

(a) Drehung der Polarisations Ebenen



(b) Ellipse

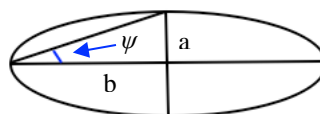


Abb. 3-8. Vergleich des Drehwinkels (α) und der Elliptizität (ψ).^[86]

$$\tan \psi = \frac{a}{b} \quad (3.4.3)$$

a : Die kleine Halbachse [mm].

b : Die große Halbachse [mm].

Anhand der Wellenlängen der zirkular polarisierten Lichten unterscheiden sich die Analysemethoden der Elektrische-Circulardichroismus-Spektroskopie (ECD) mit der Schwingungs-Circulardichroismus-Spektroskopie (VCD). Bei ECD werden die zirkular polarisierten Lichte mit der Wellenlänge im UV/Vis-Bereich verwendet, im Vergleich dazu werden die zirkular polarisierten Lichte mit der Wellenlänge im IR-Bereich bei VCD verwendet.^[86] Im Kapitel 4.8 werden die CD-Spektroskopie und der CD-Spektrometer weiter vorgestellt.

Wenn die Nanopartikel die Chiralität besetzen, werden sie als chirale Nanopartikel genannt. Der Ursprung der Chiralität dieser Nanopartikel können bei dem chiralen Kern, der chiralen Liganden oder dem chiralen Footprint vorliegen.^[88-90]

Ein Beispiel der chiralen Gold-Nanopartikel mit dem chiralen Kern ist der Gold-Cluster $\text{Au}_{28}(\text{SCH}_3)_{16}$.^[89-92] Die Chiralität dieses Gold-Clusters wurde mittels der Zirkular Dichroism Spektroskopie (CD-Spektroskopie) nachgewiesen.^[93]

Bei der Verwendung der chiralen Liganden wie *L*- oder *D*-Cystein (Cys), *L*- oder *D*-Glutathiol (GSH), *L*- oder *D*-Penicillamin (Pen), *N*-isobutyryl-*L*-Cystein (NILC) usw. (siehe Abb. 3-9) in der Synthese von Gold-Nanopartikeln wurde die Chiralität der Gold-Nanopartikel in verschiedenen Literaturen beschrieben.^[88, 94-97] Die Untersuchung der Chiralität der Gold-Nanopartikel (bzw. 0.57 nm, 1.18 nm und 1.75 nm) bei der Verwendung von *L*-Pen oder *D*-Pen als Liganden zeigte interessante Ergebnisse, dass die Chiralität der Nanopartikel von der Größe der Nanopartikel beeinflusst wird; und je kleiner die Nanopartikel sind, desto größer die Signale im CD-Spektrum sind und desto größer der Werte von Anisotropie Faktor (*g*) sind.^[88, 96] Der Mechanismus für die Bildung der chiralen Nanopartikel mit den chiralen Liganden wurde in der Arbeit von Morales-Vidal *et al.* untersucht.^[98] Der Vergleich der Adsorption von *L*-Cys an der achiralen Gold-Oberfläche mit der Adsorption an der chiralen Gold-Oberfläche wies auf, dass der chirale Ligand *L*-Cys an der chiralen Gold-Oberfläche Au(321) bevorzugt adsorbiert wurde und die chiralen Liganden an der Oberfläche mit einer geringen Bedeckung bevorzugt angereichert wurden.^[98]

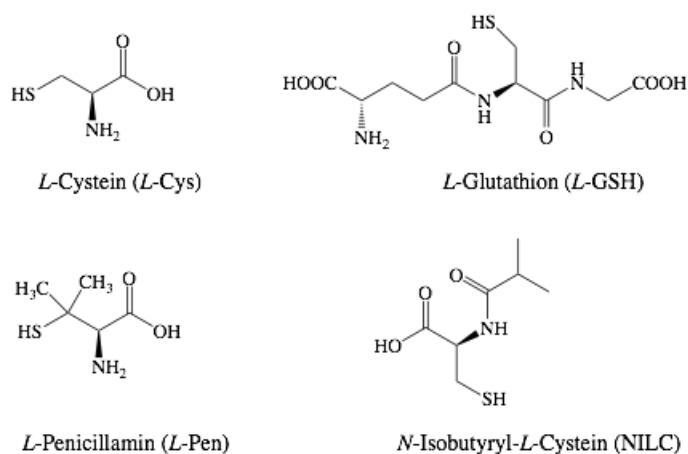


Abb. 3-9. Beispiel der chiralen Liganden.

Ein weiteres Beispiel der chiralen Gold-Nanopartikel ist der Gold-Cluster $\text{Au}_{102}(p\text{-MBS})_{44}$. In der Arbeit von Jadzinsky *et al.* wurde berichtet, dass im Kristall von $\text{Au}_{102}(p\text{-MBS})_{44}$ zwei Enantiomere bestanden.^[73] Bei diesem Gold-Cluster sind sowohl der Kern (bzw. mit der symmetrischen Struktur von MD) als auch die Liganden (*p*-MBS) achiral, die Chiralität dieses Clusters wird aus der Klammer-Motiv an der Oberfläche der Gold-Cluster verursacht.^[73, 89] In

der Arbeit von Dolamic *et al.* wurde vorgestellt, dass die Chiralität von Gold-Cluster $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$ aus dem ähnlichen Grund erzeugt wurde.^[99] Analoge dazu wird die Chiralität von den größeren Gold-Clustern $\text{Au}_{133}(\text{SPh-}i>p\text{-Bu}^f)_{52}$ und $\text{Au}_{246}(\text{SPhMe})_{80}$ gleich durch chirale Anordnung von achiralen Liganden induziert.^[89, 100, 101]

Außer den Thiol-Liganden stabilisierten chiralen Gold-Nanopartikeln wurden die Untersuchungen der Chiralität von den Phosphan-Liganden stabilisierten Gold-Nanopartikeln in den Literaturen auch vorgestellt, aber in den meisten Fällen wurden zweizählige Phosphane als Liganden verwendet.^[88]

4. Verwendete Methoden

4.1 Kernspinresonanzspektroskopie

4.1.1 Eindimensionale NMR-Spektroskopie (1D-NMR)

(1) Allgemeine Grundlagen

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) (engl.: *nuclear magnetic resonance spectroscopy*) ist eine Analysemethode, um die elektronische Umgebung des einzelnen Atoms und seine Wechselwirkungen mit den benachbarten Atomen festzustellen. Diese Methode dient am meisten zur Strukturaufklärung von Molekülen. Dabei kann die Probe ein-, zwei- oder dreidimensional analysiert werden.^[102]

Bei der hochauflösenden NMR-Spektroskopie werden flüssige Proben gemessen. Im Vergleich dazu ist mit der Magic-Angle-Spinning Kernspinresonanzspektroskopie (MAS NMR-Spektroskopie) die Messung von Festkörpern möglich.

In dieser Arbeit wurden die verwendeten Liganden, die Gold(I)-Komplexe und die stabilisierten Gold-Nanopartikel in Dispersion mit Hilfe der hochauflösenden NMR-Spektroskopie separat untersucht. Mit einem definierten Pulsprogramm können gleichartige Atomkerne in Molekülen einer Probe mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen gleichzeitig angeregt werden. Nach einer bestimmten Zeit fallen sie wieder ins Gleichgewichtszustand zurück. Dabei wird eine Spannung, die sich während der Zeit verändert, induziert. Diese wird detektiert und durch Fourier-Transformation computerbasiert behandelt und anschließend als Signale in einem NMR-Spektrum dargestellt. Diese Art der NMR-Spektroskopie wird als Puls-Fourier-Transform NMR-Spektroskopie (PFT-NMR-Spektroskopie) bezeichnet. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von PFT-NMR-Spektrometern sind Messungen von Atomkernen mit einer geringen natürlichen Häufigkeit (z.B. ^{13}C , ^{15}N) möglich.^[102]

Zum Verständnis des Prinzips der NMR-Spektroskopie werden die relevanten physikalischen Grundlagen in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

(2) Kernspin und Magnetisches Moment

Der Atomkern ist der positiv geladene Teil des Atoms, der aus Protonen und Neutronen besteht. Außerhalb des Atomkerns befinden sich die Elektronenhülle. Die Atome mit gleicher Anzahl der Protonen im Kern werden als ein gleichartiges Element definiert. Für ein Element

werden Atome mit unterschiedlicher Anzahl der Neutronen im Kern als Isotope bezeichnet.^[103]

Der Kernspin ist der Eigendrehimpuls eines Atomkerns.^[104] Die Größe dieser Eigenschaft ist quantisiert und nicht veränderlich. Mit Hilfe der Kernspinquantenzahl (I) kann der Kernspin beschrieben werden.

Mit $I = 0$ besitzen diese Atomkerne eine gerade Anzahl von Protonen und Neutronen. Sie werden als gg-Kerne bezeichnet, z.B. ^{12}C , ^{28}S , ^{40}Ca .^[14, 105] Solche Atomkerne können nicht mit der NMR-Spektroskopie detektiert werden. Die Atomkerne, die eine gerade Anzahl der Protonen und eine ungerade Anzahl der Neutronen (gu-Kerne) oder umgekehrt (ug-Kerne) besitzen, haben eine halbzahlige Kernspinquantenzahl, z.B. bei ^1H oder ^{13}C ist $I = 1/2$; bei ^{33}S , ^{23}Na oder ^{197}Au ist $I = 3/2$.^[14, 17] Bei einer ganzzahligen Kernspinquantenzahl besitzen die Atomkerne eine ungerade Anzahl von Protonen und eine ungerade Anzahl von Neutronen (uu-Kerne), z.B. bei ^2H oder ^{14}N ist $I = 1$; bei ^{10}B ist $I = 3$.^[14, 17] Mit der Kernspinquantenzahl $I = 1/2$ verteilen sich die Kernladungen homogen. Bei Untersuchung solcher Atomkerne liefert die NMR-Spektroskopie deutbare Signale. Wenn die Kernspinquantenzahl größer als $1/2$ ist, verteilen sich die Kernladungen nicht homogen. Diese Atomkerne können bei Untersuchung mit der NMR-Spektroskopie komplizierte Signale erzeugen.

Mit einer Kernspinquantenzahl $I \neq 0$, besitzen die Atomkerne magnetisches Moment (μ). Der mathematische Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment und der Kernspinquantenzahl wird in der Gleichung (4.1.1) dargestellt.^[14]

$$\mu = \gamma \times P = \gamma \times \sqrt{I \times (I + 1)} \times \hbar \quad (4.1.1)$$

μ : magnetisches Moment [$\text{A} \cdot \text{m}^2$]

γ : gyromagnetisches Verhältnis [$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$]

P : Eigendrehimpuls (Kernspin) [$\text{J} \cdot \text{s}$]

I : Kernspinquantenzahl [-]

\hbar : reduzierte Planck-Konstante (1.055×10^{-34} [$\text{J} \cdot \text{s}$])^[14]

Befindet sich ein Kern, bei dem $I \neq 0$ ist, in einem statischen homogenen Magnetfeld mit einer Feldstärke B_0 , orientieren sich seine Kernspins in unterschiedlichen Raumrichtungen. Die Komponente der Kernspins in Feldrichtung (P_z) ist quantisiert und wird mit der magnetischen Quantenzahl (m_s) beschrieben.

$$P_z = m_s \times \hbar \quad (4.1.2)$$

P_z : Komponente der Kernspins in Feldrichtung [J·s]

m_s : magnetische Quantenzahl [-]

Dabei gilt $m_s = I, I-1, \dots, -I$. Es gibt insgesamt $2 \cdot I + 1$ Orientierungsmöglichkeiten.^[14] Bei jeder Orientierung besitzt der Kern eine entsprechende Energie. Diese Energie wird mit der Gleichung (4.1.3) berechnet.^[14]

$$E = -m_s \times \gamma \times \hbar \times B_0 \quad (4.1.3)$$

B_0 : Feldstärke eines statischen homogenen Magnetfelds [MHz]

Die Aufspaltung des Energiezustands durch ein äußeres Magnetfeld wird als Zeeman-Effekt bezeichnet. Die entstehenden Energieniveaus werden als Zeeman-Niveaus bezeichnet. Die Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zeeman-Niveaus ergibt sich wie folgt:^[14, 102]

$$\Delta E = \gamma \times \hbar \times B_0 \quad (4.1.4)$$

ΔE : Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Zeeman-Niveaus [J]

In der Abb. 4-1 wird der Zeeman-Effekt eines Atomkerns mit $I = 1/2$ dargestellt.

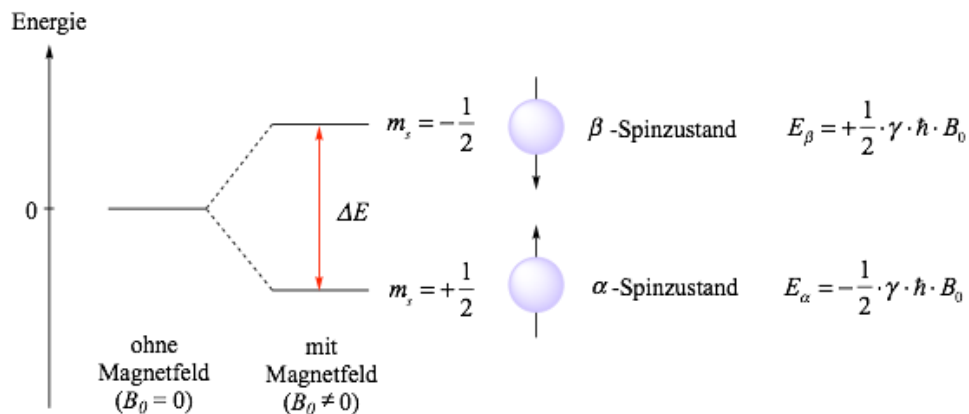


Abb. 4-1: Zeeman-Effekt eines Atomkerns mit $I = 1/2$.^[14]

Das thermodynamische Gleichgewicht der Verteilung der Kerne in verschiedenen Energiezuständen kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung beschrieben werden.^[14]

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_B \times T}\right)} \quad (4.1.5)$$

N_α : Besetzungszahl der Kerne in Energieniveau [-]

N_β : Besetzungszahl der Kerne in Energieniveau [-]

T : Absolute Temperatur [K]

k_B : Boltzmann-Konstante ($1.380 \times 10^{-23} \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1}]$)^[106]

Durch Absorption einer elektromagnetischen Welle mit einer Energie, die der Energiedifferenz zwischen zwei Zeeman-Niveaus entspricht, kann ein Atomkern in ein höheres Energieniveau angeregt werden. Die Übergänge zwischen zwei Energieniveaus finden nur statt, wenn es nach der Auswahlregel erlaubt ist.^[102] Bei den Einquantenübergängen gilt die folgende Auswahlregel:

$$\Delta m_S = \pm 1 \quad (4.1.6)$$

Δm_S : Änderung der magnetischen Quantenzahl [-]

Die Frequenz der absorbierten elektromagnetischen Welle (ν_1) kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$h \times \nu_1 = \Delta E \quad (4.1.7)$$

In einem äußeren Magnetfeld bewegt ein Atomkern mit einer Kernspinquantenzahl $I \neq 0$ sich nicht direkt in die äußere Magnetfeldrichtung. Dieser Atomkern rotiert um die äußere Magnetfeldrichtung während der Eigenrotation. Diese Bewegung des Atomkerns wird als Larmorpräzession bezeichnet.^[107] Die Frequenz dieser Bewegung wird als Larmor-Frequenz (ν_L) bezeichnet.^[107] Entspricht die Frequenz der absorbierten elektromagnetischen Welle (ν_1) der Larmor-Frequenz (ν_L) eines Atomkerns, findet Kernresonanz statt. Diese Resonanzbedingung kann mit der Gleichung (4.1.8) beschrieben werden.^[14, 107]

$$\nu_L = \nu_1 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma \times \hbar \times B_0}{h} = \frac{\gamma \times B_0}{2\pi} \quad (4.1.8)$$

(3) NMR-Spektrum

In NMR-Spektrum können die Signale in Form von Intensität gegen Resonanzfrequenz dargestellt werden. Um den Einfluss der Stärke vom äußeren Magnetfeld auf das Messergebnis zu vermeiden, wird die Resonanzfrequenz der Probe in die chemische Verschiebung (δ) umgerechnet. Zur Kalibrierung wird eine Referenzsubstanz verwendet.

$$\delta_X = \frac{\nu_X - \nu_R}{\nu_R} \quad (4.1.9)$$

δ_X : Chemische Verschiebung eines Atomkerns X [ppm]

ν_X : Resonanzfrequenz eines Atomkerns X [Hz]

ν_R : Resonanzfrequenz der Referenz [Hz]

Die Elektronen der Umgebung schirmt den Atomkern ab. In unterschiedlichen Umgebungen ist der Abschirmeffekt nicht gleich stark. Folglich zeigt ein Atomkern in unterschiedlichen Umgebungen unterschiedliche chemische Verschiebungen.

Der Atomkern mit einer Kernspinqantenzahl $I \neq 0$ kann mit Nachbaratomen, die eine Kernspinqantenzahl $I \neq 0$ besitzen, wechselwirken. Diese Wechselwirkung wird als Spin-Spin-Kopplung beschrieben. Mit Spin-Spin-Kopplung wird die Aufspaltung des Signals erzeugt. Die Anzahl des aufgespaltenen Signals entspricht der Multiplizität, die mit der Gleichung (4.1.10) beschrieben wird.^[107]

$$\text{Multiplizität} = 2 \times n \times I + 1 \quad (4.1.10)$$

n : Anzahl der gekoppelten Nachbaratomkerne [-]

I : Kernspinqantenzahl der gekoppelten Nachbaratomkerne [-]

Koppelt mit n Dipolkernen ($I = 1/2$) wird das Signal mit einer Multiplizität von $n+1$ aufgespalten. Die Spin-Spin-Kopplung mit n Quadrupolkernen mit $I = 3/2$ erzeugt die Aufspaltung des Signals mit einer Multiplizität von $3 \cdot n + 1$. Die des aufgespaltenen Signals dieser Beispiele wird in der Tab. 4-1 dargestellt.

Tab. 4-1. Intensitätsverteilung des aufgespaltenen Signals
nach Kopplung mit Dipolkernen und nach Kopplung mit Quadrupolkernen mit $I = 3/2$.^[107]

Anzahl der gekoppelten Nachbaratomkerne (n)	Intensitätsverteilung	
	$I = 1/2$	$I = 3/2$
0	1	1
1	1, 1	1, 1, 1, 1
2	1, 2, 1	1, 2, 3, 4, 3, 2, 1
3	1, 3, 3, 1	1, 3, 6, 10, 12, 12, 10, 6, 3, 1

Der Abstand zwischen zwei benachbarten aufgespaltenen Signalen der Multiplizität wird als Kopplungskonstante (J) bezeichnet. Die Einheit der Kopplungskonstante ist Hz.

Außerdem hängt die Intensität des Signals im NMR-Spektrum mit der natürlichen Häufigkeit und dem gyromagnetischen Verhältnis des Isotops zusammen. Mit einer sehr geringen natürlichen Häufigkeit oder mit einem sehr geringen gyromagnetischen Verhältnis verschwindet das Signal des zu beobachtenden Isotops.

(4) Relaxation

Nach der Anregung können die Atomkerne nach verschiedenen Mechanismen relaxieren. Bei Atomkernen mit $I = 1/2$ werden vier Relaxationsmechanismen unterschieden: dipolare Relaxation, zufällige Feldrelaxation (engl.: *random field relaxation*), Anisotropie der chemischen Verschiebung (engl.: *chemical shift anisotropy*) und Spin-Rotation-Relaxation. Bei den Atomkernen mit $I > 1/2$ dominiert die quadrupolare Relaxation.^[108]

Anhand der Energieübertragung kann die Relaxation in zwei Arten eingeteilt werden: Spin-Gitter-Relaxation und Spin-Spin-Relaxation.

Die Spin-Gitter-Relaxation wird auch als „longitudinale Relaxation“ bezeichnet. Bei der Spin-Gitter-Relaxation findet der Energieaustausch zwischen einem angeregten Atomkern und der Umgebung statt. Für Festkörper wird die Energie des angeregten Atomkerns auf das Gitter übertragen. Für eine flüssige Probe transferiert sich die Energie des angeregten Atomkerns auf die Nachbar-Moleküle oder Lösungsmittel. Die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation wird als T_1 bezeichnet.^[102, 109]

Bei der Spin-Spin-Relaxation, auch als „transversale Relaxation“ bekannt, findet keine Energieabgabe an die Umgebung statt. Nach der Spin-Spin-Relaxation wird die Energie der gleichartigen Atomkerne gegeneinander ausgetauscht. Die Zeitkonstante der Spin-Spin-Relaxation wird als T_2 definiert. In den NMR-Spektren bestimmt T_2 die Breite der Signale. Je kleiner der Wert T_2 ist, desto breiter zeigt sich das entsprechende Signal.^[102, 109]

Die Spin-Gitter-Relaxation und die Spin-Spin-Relaxation sind unabhängig voneinander und können gleichzeitig stattfinden.^[109]

(5) NMR-Spektrometer

Der NMR-Spektrometer besteht aus dem Probenlift, den Probenköpfen, den Shim-Spulen, dem supraleitenden Magnet, der flüssig Helium Tank, der flüssig Stickstoff Tank. Das hohe Magnetfeld wird aus dem supraleitenden Magnet erzeugt, der sich als supraleitenden Spule befindet. Bei einer sehr niedrigen Temperatur erreicht die Spule den supraleitenden Zustand,

dabei besitzt sie keinen Widerstand.^[14, 102] Zu dem hohen Magnetfeld werden zusätzliche Magnetfelder von den Shim-Spulen induziert, die zur Homogenisierung des Magnetfelds dienen. Die sehr niedrige Temperatur für den supraleitenden Magnet wird aus dem flüssigen Helium erzeugt. Weiter wird die niedrige Temperatur von Helium mit dem flüssigen Stickstoff geschützt. Mit Hilfe des Probenlifts wird die Probe nach Messposition transportiert. Die Sendung und Empfangen der elektrischen Signale werden mit den Probenköpfen realisiert.

In dieser Arbeit wurden alle NMR-Untersuchung bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Analyse der Proben mit der eindimensionalen NMR wurden ein Bruker-DMX 300 MHz-Spektrometer, ein Bruker-AV NEO 400 MHz-Spektrometer und ein Bruker-Avance III 600 MHz-Spektrometer verwendet. Die Signale in ^1H -NMR-Spektren wurden mithilfe der Lösungsmittelverschiebung kalibriert, und die Signale in ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch ein Pulsprogramm kalibriert. Alle ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden nach gesteuerter ^1H -Entkopplung aufgenommen.

4.1.2. Zweidimensionale NMR-Spektroskopie (2D-NMR)

Zweidimensionale NMR-Spektroskopie (2D-NMR) ist eine Klasse von Analysemethoden der NMR-Spektroskopie. Im Vergleich mit der eindimensionalen NMR-Spektroskopie (1D-NMR), bei der die Informationen der Nachbaratomen mit Hilfe der Multiplizität geliefert werden, bietet die 2D-NMR-Spektroskopie die Informationen der Wechselwirkung oder des Zusammenhangs von den untersuchten Atom-Kernen. Im 2D-NMR-Spektrum werden die Korrelationssignale mit zwei Achsen von F1 und F2 auf eine zweidimensionale Fläche dargestellt.

Anhand der unterschiedlichen Korrelationen der Kerne in Molekülen können unterschiedliche zweidimensionale Analysemethoden der NMR-Spektroskopie bei der Analyse verwendet werden, z.B. die homonukleare korrelierte Spektroskopie (COSY), die Heteronukleare korrelierte Spektroskopie (HSQC), die heteronukleare weitbereichskorrelierte Spektroskopie (HMBC), die totale korrelierte Spektroskopie (TOCSY) oder die Nuklear Overhauser Effekt Spektroskopie (NOESY) usw.. Mit der korrelierten NMR-Spektroskopie bzw. COSY oder HSQC werden die Kopplungen der untersuchten Atomkerne über eine Bindung analysiert. Mit HMBC werden die Kopplungen im weiteren Bereich bzw. über zwei oder drei Bindungen von heteronuklearen Kernen untersucht. Im Vergleich mit COSY werden die Korrelationen zwischen allen homonuklearen Kernen mittels TOCSY analysiert. Für die Untersuchung der räumlichen Kopplungen von Atomkernen wird NOESY verwendet.

Für die Untersuchung mittels HSQC oder HMBC sind die ^{13}C - und die ^{15}N -Kerne aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeiten unempfindlich. Solche unempfindlichen Kerne können durch ein inverses Verfahren mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gemessen werden. Durch die Übertragung der Magnetisierung vom ^{13}C - oder ^{15}N -Kern auf den ^1H -Kern, werden die Signale der empfindlichen Kerne (bzw. ^1H -Kerne) detektiert.^[102] Bei der modernen HSQC-Methode wird die Messung solch unempfindlicher Kerne durch Entkopplung des ^1H -Kerns erreicht. Folglich werden die Signale vereinfacht und die Auflösung wird erhöht. Bei dieser ^1H , ^{13}C -HSQC-Methode läuft die Magnetisierung nach der Reihenfolge von $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C} \rightarrow ^1\text{H}$ ab.^[110]

In dieser Arbeit wurden TPPTS, die TPPTS-koordinierten Gold(I)-Komplexe und die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel mit der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie von ^1H , ^1H -COSY und ^1H , ^{13}C -HSQC und ^1H , ^{13}C -HMBC untersucht, dabei wurde Bruker-Avance III 600 MHz-Spektrometer verwendet.

4.1.3. Quantitative NMR-Spektroskopie (qNMR)

Die quantitative NMR-Spektroskopie (qNMR) ist eine Analysemethode von der eindimensionalen NMR-Spektroskopie, mit der die Konzentration der untersuchten Atomkerne durch Vergleich mit der Konzentration des NMR-Standards ermittelt wird. Bei dieser Methode können sowohl interne Standards als auch externe Standards verwendet werden. Bei der Verwendung eines internalen Standards sollten der Standard mit dem untersuchten Molekül nicht reagieren, außerdem sollte die Signale des Standards für die Auswertung und die Signale des untersuchten Moleküls in unterschiedlichen Bereichen im NMR-Spektrum dargestellt werden.^[111] Bei der Verwendung eines externen Standards müssen der Standard und die Probe unter den gleichen Bedingungen gemessen werden.

Eine moderne quantitative NMR-Spektroskopie wird als **ERETIC** (engl: *Electronic Reference To access In vivo Concentrations*) beschrieben.^[111] Prinzipiell wurde ein pseudo-FID-Signal über Messkopf der ¹³C-Spule erzeugt, dann über den Messkopf der ¹H-Spule erhalten und mit Hilfe des FID-Signals von Standard kalibriert.^[111, 112] Der Zusammenhang der Integrale von ERETIC-Signal und Standard-Signal kann mit der Gleichung (4.1.11) beschrieben werden.

$$C_{ERETIC} = \frac{I_{ERETIC}}{I_{Standard}} \times C_{Standard} \times N_{Standard} \quad (4.1.11)$$

C_{ERETIC} : Simulierte Konzentration [mol/L]

$C_{Standard}$: Konzentration des Standards [mol/L]

$N_{Standard}$: Anzahl der untersuchten Atomkerne des Standards für die Auswertung [-]

I_{ERETIC} : Simuliertes Integral [-]

$I_{Standard}$: Integral des Standards [-]

Nach der Erzeugung des pseudo-FID-Signals von ERETIC wird das Signal und die entsprechenden Parameter computerbasiert gespeichert. Bei der Untersuchung der Probe werden das FID-Signal der Probe mit dem ERETIC-Signal überlagert. Die Konzentration der untersuchten Atomkerne in Probe wird mit Hilfe der Gleichung (4.1.12) berechnet.

$$C_{Probe} \times N_{Probe} = C_{ERETIC} \times \frac{I_{Probe}}{I_{ERETIC}} \quad (4.1.12)$$

C_{Probe} : Konzentration der Probe [mol/L]

N_{Probe} : Anzahl der untersuchten Atomkerne der Probe für die Auswertung [-]

I_{Probe} : Integral der Probe [-]

Zusammenfassend kann die Konzentration der Probe mit der folgenden Gleichung umgerechnet werden:

$$C_{Probe} = \frac{I_{Probe}}{I_{Standard}} \times \frac{N_{Standard}}{N_{Probe}} \times C_{Standard} \quad (4.1.13)$$

In der Arbeit von Akoka *et al.* wurden die Vorteile der ERETIC-Methode bzw. die gute Genauigkeit und die Stabilität vorgestellt. Mit dieser Methode kann das simulierte FID-Signal einmal pro Monat kalibriert werden und mit einem externen Standard kann die Probe ohne Verunreinigung mit Standard weiterverwendet werden.^[111]

Für die Untersuchung der unterschiedlichen Atomkerne mittels qNMR z.B. ¹H-, ¹³C-, ³¹P- oder ¹⁹F-qNMR usw. können die NMR-Standards unterschiedlicher Arten verwendet werden. In der Tab. 4-2 werden die unterschiedlichen Standards für qNMR als Beispiel dargestellt.^[15, 113, 114]

Tab. 4-2. Beispiel der Standards für qNMR.

Standard	qNMR	Lösungsmittel	Chemische Verschiebung [ppm]	Literatur
Benzoessäure	¹ H-NMR	CDCl ₃ , DMSO-d ₆ , CD ₃ OD, CD ₃ CN	8.3 ~ 7.3	[113]
Maleinsäure		D ₂ O	6.3	
Calciumformiat Ca(HCOO) ₂		D ₂ O	7.6	
¹³ C-Cystein	¹³ C-NMR	NaOD (0.2 M)	32	[15]
Triphenylphosphat (TPP)	³¹ P-NMR	CDCl ₃ , DMSO-d ₆ , CD ₃ OD, CD ₃ CN	-17.0 ~ -17.7	[114]
Kaliumdihydrogenphosphat (KH ₂ PO ₄)		D ₂ O	0.08	
4,4'-Difluorobenzophenone (DFBP)	¹⁹ F-NMR	CDCl ₃ , DMSO-d ₆ , CD ₃ OD, CD ₃ CN	-105.8 ~ -108.3	

In dieser Arbeit wurden zwei qNMR-Standards bei den ERETIC-Versuchen verwendet. Bei der Bestimmung der Koordinationszahl von TPPTS stabilisierten Gold(I)-Komplexen und Gold-Nanopartikeln wurde Benzoessäure (5 mM in DMSO-d₆) als externer Standard verwendet. Bei der Bestimmung des Verhältnisses von Liganden zu Gold von Thiol stabilisierten Gold-Nanopartikeln wurde 60 µL Maleinsäure (20 mM) als interner Standard verwendet, dabei wurde es in 540 µL NMR-Probe zugegeben.

4.1.4. Diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie (DOSY)

Die diffusionsgewichtete NMR-Spektroskopie, die auch als „*Diffusion-ordered spectroscopy*“ (DOSY)“ bekannt ist, ist eine zweidimensionale Kernspinresonanzspektroskopie. Durch Kombination des NMR-Spektrums mit dem Diffusionskoeffizienten (D) werden die Zusammensetzung von der Probe und die Größe der Komponenten bestimmt.

Bei der Charakterisierung von Gold(I)-Komplexen und TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln mittels DOSY-Spektroskopie wurden die flüssigen Proben untersucht. Die Diffusion der Moleküle bezieht sich auf ihre Größe, die Temperatur und die Viskosität des Lösemittels. Mit dem Diffusionskoeffizienten wird die Diffusion der Moleküle beschrieben. Je kleiner ein Molekül ist, desto schneller bewegt es sich und desto größer der Wert von seinem Diffusionskoeffizienten ist. Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Größe des Moleküls wird mit der Stokes-Einstein-Gleichung (Gleichung (4.1.14)) beschrieben.^[115]

$$D = \frac{k_B \times T}{6\pi \times \eta \times r_S} \quad (4.1.14)$$

k_B : Boltzmann-Konstante ($1.380 \times 10^{-23} \text{ [J} \cdot \text{K}^{-1}]$)^[106]

T : Absolute Temperatur [K]

η : Viskosität des Lösemittels [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

r_S : Hydrodynamischer Radius des Moleküls [m]

Bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der DOSY-Spektroskopie liegt die Probe in einen magnetischen Feldgradienten ($\Delta G(z)$) gestellt. Der magnetische Feldgradient wird durch die **PFG-STE**-Methode (engl.: *pulsed-field-gradient stimulated-echo*) erzeugt.^[107, 115] Dieser magnetische Feldgradient ist ein bipolarer Gradient in Richtung der z -Achse und bietet ein zusätzliches magnetischen Feld zu dem statischen homogenen Magnetfeld (B_0).^[107, 115]

Die Atomkerne der Moleküle innerhalb der Probe, die in unterschiedlichen Positionen vorliegen, werden mit unterschiedlichen magnetischen Feldstärken ($B_0 + \Delta G(z)$) angeregt. Nach einer Anregung relaxieren die Atomkerne in einer kurzen Zeit. Dabei verändert sich die Phase (bzw. der Winkel der Spinprojektion in xy -Ebene) der Atomkerne. Dieser Prozess wird als Dephasierung beschrieben. Mit dem bipolaren Gradienten wird die Phase der Atomkerne neu eingestellt. Dieser Prozess wird als Rephasierung bezeichnet. Ohne Diffusion könnten die

Zustände der Atomkerne durch Rephasierung in den alten Ausgangszustand wieder zurückkehren. Dabei verändert sich die Intensität des NMR-Signals nicht (Abb. 4-2, links). Im realen Fall findet die Diffusion der Moleküle statt. Damit bewegen die Moleküle sich in neue Positionen, in die das magnetische Feld nicht gleich stark wie das für Dephasierung ist. Folglich können die Zustände der Atomkerne der Moleküle durch Rephasierung nicht in dem Ausgangszustand zurückkehren. Dabei wird eine Änderung der Intensität vom NMR-Signal erzeugt (Abb. 4-2, rechts). Der Zeitraum zwischen bipolaren Gradienten wird als τ bezeichnet.^[115]

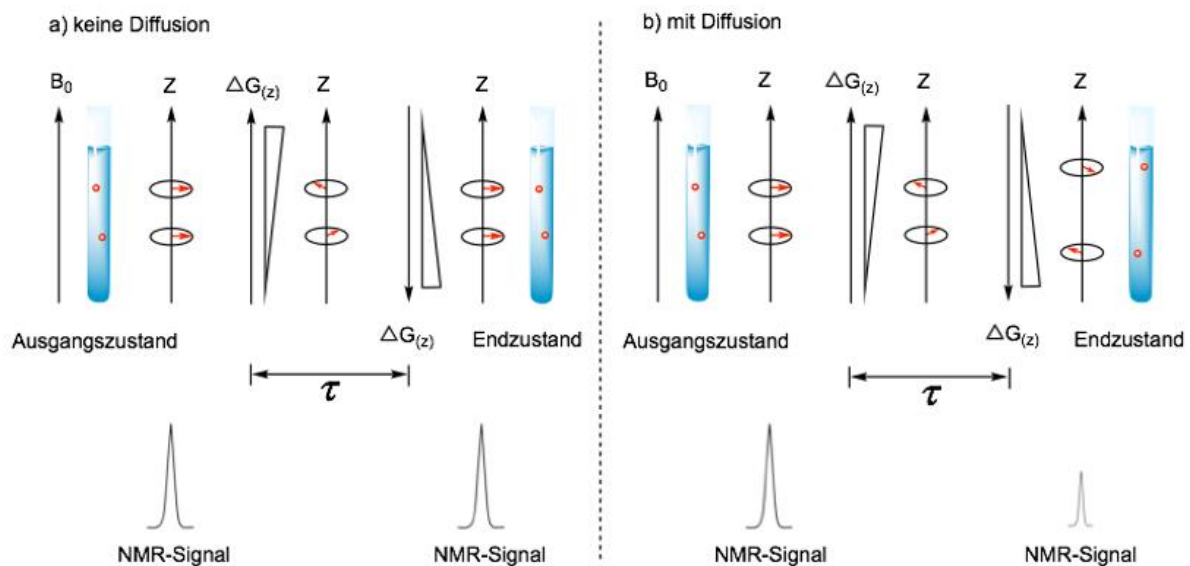


Abb. 4-2. Darstellung des Einflusses der Diffusion auf das NMR-Signal in einem bipolaren magnetischen Feldgradienten (links: keine Diffusion, rechts: mit Diffusion.) (adaptiert nach H. Günther^[107]).

Nach einer bestimmten Zeit werden die Atomkerne wieder angeregt und dann wiederholt sich der Dephasierungs-Rephasierungs-Prozess. Die Diffusion in diesem Zeitraum bewirkt die Intensität des NMR-Signals. Die Veränderung der Intensität von NMR-Signal in einem magnetischen Feldgradienten wird mit der Gleichung (4.1.15) beschrieben.^[115]

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -D \times \gamma^2 \times g^2 \times \delta^2 \times \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau}{2}\right) \quad (4.1.15)$$

I_0 : Intensität des NMR-Signals ohne magnetischen Feldgradienten [-]

I : Intensität des NMR-Signals mit dem magnetischen Feldgradienten [-]

g : Stärke des magnetischen Feld Gradienten [$T \cdot m^{-1}$]

δ : Dauer des magnetischen Feld Gradienten [s]

Um den Einfluss der Temperatur auf die Diffusion und weiter auf die Veränderung der Intensität von NMR-Signal zu unterdrücken, muss die Temperatur von der Probe bei der Messung mit DOSY-Spektroskopie stabil bleiben.

In dieser Arbeit wurden die Versuche der ^1H -Diffusionsgeordneten Spektroskopie (^1H -DOSY-NMR) mit einem Bruker-Avance Neo II 500 MHz-Spektrometer durchgeführt. Die Proben wurden mit D_2O hergestellt und bei 298 K unter linearen Magnetfeldgradienten analysiert. Es wurden 32 verschiedene Magnetfeldgradienten g ermittelt, die im Bereich von 2 ~ 199.85 Gauss/cm lagen. Die Länge des Gradienten δ wurde auf 1 ms eingestellt und die Diffusionszeit Δ betrug 30 ms. Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D wurde die Viskosität des Lösungsmittels η mit einem Wert von 1.0963 mPa·s aus der Literatur verwendet.^[13, 15, 116]

4.2. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) (engl: *X-ray photoelectron spectroscopy*) ist eine Analysemethode, mit der die Oberfläche von Feststoff mit Hilfe der Röntgenstrahlung untersucht wird.^[117]

Im Vergleich mit Elektronenmikroskopie wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), bei der die Elektronen als Energiequelle verwendet werden, werden die Photonen (bzw. die Röntgenstrahlung) als Energiequelle bei XPS verwendet. Die Röntgenstrahlungen mit einer Größe im Bereich von 250 eV ~ < 10 keV wird als weiche Röntgenstrahlung beschrieben, diese wird bei XPS verwendet, z.B. die K α -Strahlungen von Magnesium oder von Aluminium (1253.6 eV oder 1486.6 eV).^[118, 119] Im Vergleich dazu werden die Röntgenstrahlungen mit einer Größe von >10 keV als harte Röntgenstrahlung beschrieben, die bei der Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet wird.

Das Prinzip von XPS basiert sich auf den Photoelektrischen Effekt. Durch Bestrahlung der Probe mittels Photonen mit einer bestimmten Energie, die größer als die Austrittsarbeit des Materials der Probe ist, werden die Elektronen aus der Probe herausgelöst. Diese herausgelösten Elektronen wegen Photonen werden als Photoelektronen benannt, die kinetische Energie besitzen. Mit Hilfe der Gleichung (4.2.1) wird der Zusammenhang zwischen den Photonen und den Photoelektronen beschrieben.^[117]

$$h\nu = \phi_s + E_{kin} + E_{Bdg} \quad (4.2.1)$$

h : Planck-Konstante (6.625×10^{-34} [J·s])^[107]

ν : Frequenz des Photons [Hz]

ϕ_s : Austrittsarbeit des Spektrometers [eV]

E_{kin} : Kinetische Energie [eV]

E_{Bdg} : Bindungsenergie [eV]

Die Energie der verwendeten Röntgenstrahlung ist bekannt. Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist charakteristisch, sie wird durch Kalibrierung des Spektrometers mit Au 4f_{7/2} und Cu 2p_{3/2} erhalten.^[120] Die kinetische Energie der Photoelektronen wird bei der XPS detektiert. Anschließend wird die Bindungsenergie berechnet, diese Größe bietet die Informationen des Valenzzustands von Elementen. Die Größe der Bindungsenergie entspricht

dem Elektron eines Elements aus bestimmten Orbitalen, z.B. Die Bindungsenergie bei Gold von Au 4f_{7/2} ist etwa 83.8 eV und die Bindungsenergie von Au 4f_{5/2} ist etwa 87.5 eV.^[118] Im Gold(III)-Komplex von NaAuCl₄ wurde die Bindungsenergie von Au 4f_{7/2} als etwa 87.3 eV ermittelt, im Vergleich dazu wurde die Bindungsenergie von Au 4f_{7/2} im Gold(I)-Komplex von AuCl als etwa 86.1 eV bestimmt.^[118]

In der Tab. 4-3 werden die Bindungsenergie von Gold Au 4f_{7/2}, Phosphor P 2p, und Sauerstoff O 1s in manchen Verbindungen als Beispiel dargestellt.

Tab. 4-3. Beispiel der Bindungsenergie in manchen Verbindungen.^[118]

Verbindung	Bindungsenergie [eV]	Element und Orbital	Oxidationszahl
Gold	83.8	Au 4f _{7/2}	Au: 0
AuCl	86.1		Au: +1
AuCN	85.3		Au: +1
NaAuCl ₄	87.3		Au: +3
PPh ₃	130.2	P 2p	P: 0
OPPh ₃	132.3		P: +2
Pt(PPh ₃) ₄	131.0		P: 0, Pt: 0.
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	131.5		P: 0, Pt: +2.
PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	131.4		P: 0, Pd: +2
PdBr ₂ (PPh ₃) ₂	131.4		P: 0, Pd: +2
NaSO ₃	531.5	O 1s	O: -2
RSO ₃ Na	532.0		O: -2

In dieser Arbeit wurden die Gold(I)-Komplexe mit XPS untersucht. Das verwendete XPS-Spektrometer wurde aus der Firma SPECS GmbH hergestellt und mit PHOIBOS 150 Analyser und 1D-DLD Detektor ausgerüstet. Als Energiequelle wurde die K α -Strahlung von Aluminium (1486.71 eV) verwendet. Bei den XPS-Messungen wurde der Take-Off-Winkel als 90 ° eingestellt.

4.3. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zählt zur Elektronenmikroskopie, mit der die Morphologie, die Zusammensetzung und die Mikrostruktur eines Werkstoffes bestimmt wird.^[121, 122]

Bei der Lichtmikroskopie wird eine Probe mit Photonen bestrahlt. Der Beugungseffekte begrenzt die Auflösung. Im Vergleich hierzu werden bei der Elektronenmikroskopie Elektronen statt Photonen verwendet. Die Wellenlänge der Elektronen (bzw. die De-Broglie-Wellenlänge, die abhängig von einer Beschleunigungsspannung ist) ist kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Damit ist das Auflösungsvermögen, das von der Wellenlänge beeinflusst wird, der Elektronenmikroskopie höher als das der Lichtmikroskopie. Bei der TEM werden die freien Elektronen in einer Elektronenquelle durch die thermische Emission oder die Feldemission erzeugt.^[123] Bei der thermischen Emission wird eine Glühemissionskathode verwendet. Durch Aufheizen besitzen die frei beweglichen Elektronen von Stoffen der Glühemissionskathode ausreichende kinetische Energie und können die Austrittsarbeit des Stoffes überwinden.^[123] Diese Elektronen fließen dann aus der Glühemissionskathode heraus und bewegen sich durch das elektrische Feld zur Anode hin. Aufgrund der Forderung nach einem hohen Schmelzpunkt oder nach einer niedrigen Austrittsarbeit vom Stoff werden Wolframdrähte oder LaB₆-Kristalle als Glühemissionskathode verwendet.^[123, 124] Bei der Feldemission wird eine feine Spitze als Kathode verwendet.^[123] Durch Anlegen einer hohen Spannung zwischen der Kathode und der Anode wird das Potential der Oberfläche von der Kathode (bzw. Spitze) verändert.^[123] Unter dieser Bedingung können die Elektronen über die Potentialbarriere durchtunneln und bewegen sie sich in Richtung Anode.^[123, 124]

Die erzeugten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Die Energie und die Wellenlänge dieser Elektronen werden von der Spannung dieses elektrischen Felds bestimmt. Nach Fokussierung der Elektronen mittels Kondensor-Linsensystem bestrahlen sie eine Probe gleichmäßig und parallel. Durch die Bestrahlung der Probe mit Elektronen können differenzierte Signale entstehen. Bei der Untersuchung einer Probe in Form einer dünnen Schicht überwiegen die Signale der vorgestreuten Elektronen und der direkt durchgehenden Elektronen.

Zur Bildentstehung bei TEM tragen die Signale der elastisch gestreuten Elektronen und die Signale der direkt durchgehenden Elektronen bei.^[125] Mit Hilfe von Objektiv-Linsensystem

und Blenden wird das erste vergrößerte Bild der Probe in der Zwischenbildebene erzeugt und das Beugungsbild wird in einer Brennebene dargestellt. Diese werden durch ein Projektiv-Linsensystem weiter vergrößert und auf einem Fluoreszenzschirm direkt abgebildet oder auf einem photographischen Film oder einer CCD-Kamera dargestellt, computerbasiert bearbeitet und visualisiert.

Zum Vermeiden der Wechselwirkungen der Elektronen mit Molekülen von der Luft wird die Untersuchungen der Probe mittels TEM im Hochvakuum oder Ultrahochvakuum durchgeführt. In unterschiedlichen Bereichen eines Transmissionselektronenmikroskops werden die unterschiedlichen Vakua verwendet. Diese werden durch ein Vakuumsystem kontrolliert und reguliert.

Für TEM gibt es verschiedene Betriebsarten: Als Abbildungsmodus kann die Hellfeld- und Dunkelfeld-Abbildung, die hochauflösende Abbildung oder das Raster-Verfahren verwendet werden. Bei dem Beugungsmodi unterscheiden sich die Feinbereichsbeugung (engl.: *selected area diffraction*, **SAD**), die konvergente Elektronenbeugung (engl.: *convergent-beam electron diffraction*, **CBED**) und die Nanobeugung (engl.: *nanobeam diffraction*, **NBD**) voneinander.

[121, 124]

In dieser Arbeit wurde die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) bei der Charakterisierung von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln angewendet. Bei diesem Abbildungsmodus wurde die Auflösung von TEM mit Hilfe vom Cs-Korrektor durch Korrektur der sphärischen Aberration, die wegen des Linsenfehlers entstand, erhöht. Der konkrete Wert der Auflösung nach HRTEM lag bei 0.08 nm.^[126] Die HRTEM-Aufnahmen wurden durch Interferenz zwischen dem direkt durchgehenden und dem vorgestreuten Elektronenstrahlungen erzeugt.^[125] Aus diesem Grund wurden sie auch als Phasenkontrast-Abbildungen beschrieben. Die HRTEM-Aufnahmen enthielten die Informationen sowohl von Phasen als auch von Amplituden der Elektronenstrahlungen. Alle transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von Dr. Kateryna Loza am *Ernst-Ruska-Zentrum* in Jülich durchgeführt.

4.4. Massenspektrometrie (MS)

(1) Allgemeine Grundlagen

Massenspektrometrie (MS) ist ein analytisches Verfahren, das sowohl zur genauen Bestimmung der relativen Molekülmasse organischer und anorganischer Verbindungen als auch zur Strukturaufklärung dient.^[14, 127, 128]

Mittels Massenspektrometrie werden die untersuchten Verbindungen zunächst in eine Gasphase überführt und dann fragmentiert. Die Fragmente werden nach unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen (m/z) durch elektrische oder magnetische Felder getrennt und anschließend detektiert. Das Messergebnis wird als Massenspektrum in Form von Intensität gegen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis gezeigt.^[129]

(2) Massenspektrometer

Der Massenspektrometer ist ein Messgerät, das bei der Analyse einer Probe mittels Massenspektrometrie verwendet wird. Prinzipiell besteht ein Massenspektrometer aus Probenzuführungs- und Einlasssystem, Ionenquelle, Massenanalysator, Detektor, Vakuumsystem und Datensystem. Der Aufbau eines Massenspektrometers wird in der Abb. 4-3 schematisch dargestellt.

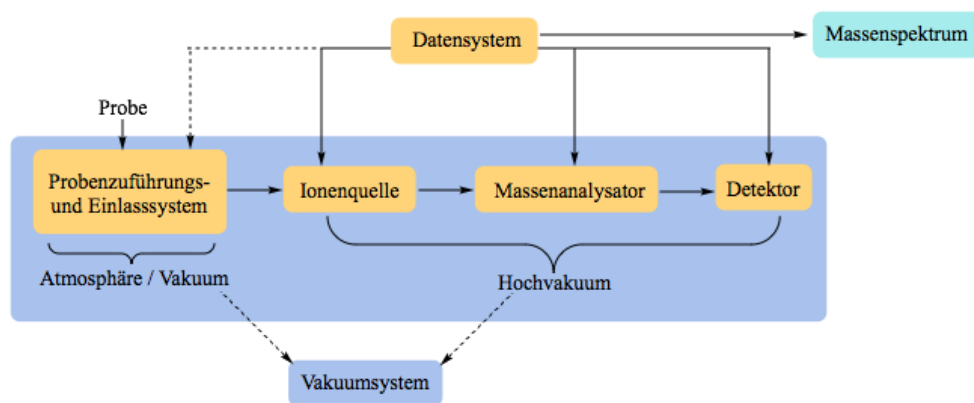


Abb. 4-3: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers.^[127, 129]

Zur Vorbehandlung der Probe, zur Trennung oder zur Anreicherung der Analysesubstanzen der Probe kann sie durch Probenzuführungssystem in das Massenspektrometer eingebracht werden. Beispielsweise können Pyrolyse- und Thermodesorptions-System, chromatographisches Trennsystem oder Extraktionssystem als Probenzuführungssystem verwendet werden.^[127] Die Probenzuführung wird unter Normaldruck durchgeführt.

Mittels eines Einlasssystems wird die Probe (oder werden die Komponenten der Probe) in die Ionenquelle transportiert. Dabei wird die Probe (oder werden die Komponenten der Probe) mit Hilfe von Vakuumsystem des Massenspektrometers eingeschleust.^[127]

Mit Hilfe der Ionenquelle werden Ionen (z.B. Kationen, Anionen oder Radikationen) unter Hochvakuum erzeugt.^[127, 129] Es gibt verschiedene Ionisationsmethoden, z.B. die Elektronenstoß-Ionisation (engl.: *electron impact ionization*, **EI**), die chemische Ionisation (engl.: *chemical ionization*, **CI**), die Elektrospray-Ionisation (engl.: *electrospray ionization*, **ESI**), die matrix-unterstützte Laserdesorption/Ionisation (engl.: *matrix assisted laser desorption ionization*, **MALDI**) usw., die sich nach dem Prinzip der Ionisierung unterscheiden. Das Fragmentierungsverhalten hängt von der verwendeten Ionisationsmethode ab.^[127] Außerdem spielt die Ionisationsenergie bei der Fragmentierung eine wichtige Rolle. Mit einer bestimmten Ionisationsmethode und einer bestimmten Ionisationsenergie sind die Fragmente einer untersuchten Verbindung charakteristisch.

Die erzeugten Ionen werden im Massenanalysator nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt. Es gibt verschiedene Typen von Massenanalysatoren, z.B: Flugzeit-Analysator (engl.: *time of flight analyser*, **TOF**), Ionenfalle-Analysator (engl.: *ion trap analyser*, **IT**) und Quadrupol-Analysator (engl.: *quadrupole analyser*, **Q**). Das Trennprinzip von ihnen ist unterschiedlich.^[130]

Die aufgetrennten Ionen werden mit Hilfe eines Detektors durch Transformierung des Ionenstroms in ein elektrisches Signal detektiert. Dieses Signal wird an das Datensystem weitergeleitet und softwarebasiert ausgewertet. Anschließend erhält man das Massenspektrum als Messergebnis.

Das Massenspektrometer wird vollständig vom digitalen Datensystem gesteuert. Außer der Datenerfassung, der Datenauswertung und der Datenspeicherung werden die Einstellung der Messparameter, das automatische Sampling und die Kontrolle des Messgeräts usw. durch Datensystem erreicht.

In dieser Arbeit wurden die zwei Gold(I)-Komplexe mit Hilfe der Massenspektrometrie untersucht, dabei wurde der Massenspektrometer von Bruker maXis 4G verwendet. Dieses war ein Q-TOF-Massenspektrometer und wurde mit ESI betrieben. Das Massenspektrometer ermöglichte positive oder negative Ionisation. Für die Analyse der Gold-Nanopartikel wurde diese Methode nicht verwendet.

4.5. Flüssigkeitschromatographie (LC)

Flüssigkeitschromatographie ist eine Trennungstechnik, die zu der Chromatographie klassifiziert wird. Im Vergleich mit der Gaschromatographie, bei der das Gas als mobile Phase verwendet wird, wird die Flüssigkeit als mobile Phase bei der Flüssigkeitschromatographie angewandt.

Nach der Trennungsmedien kann die Flüssigkeitschromatographie in zwei Kategorien eingeteilt werden, bzw. Papierchromatographie und Säulenchromatographie. Bei der Papierchromatographie werden die Komponenten der Probe mit Hilfe einer Platte getrennt, die Dünnschichtchromatographie (TLC) gehört zu dieser Klasse. Im Vergleich damit werden die Komponenten bei der Säulenchromatographie mit Hilfe der Säule getrennt.^[131]

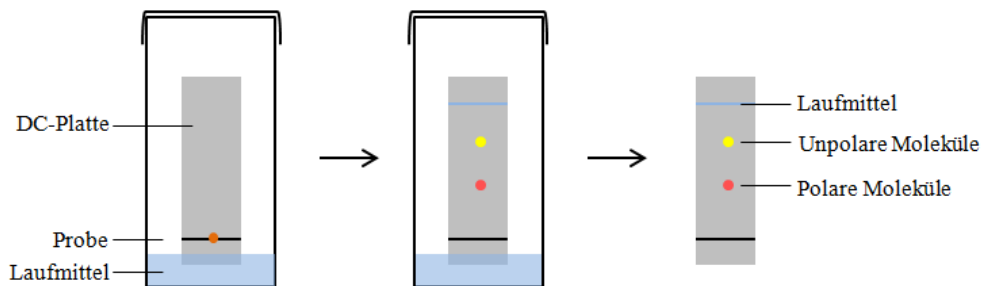
Anhand der Trennungsprinzipie kann die Flüssigkeitschromatographie in folgenden Kategorien eingeteilt werden, bzw. die Niederdruckflüssigkeitschromatographie, die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), die Ionenaustauschchromatographie (IC), die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) usw.. In der Tab. Tab. 4-4 werden die Chromatographie unterschiedlicher Arten dargestellt.^[132]

Tab. 4-4. Zusammenfassung der Chromatographie mit unterschiedlichen Arten.

Chromatographie	Gaschromatographie (GC)	Säulenchromatographie	-	
	Flüssigkeitschromatographie (LC)	Papierchromatographie	Dünnschichtchromatographie (TLC)	
		Säulenchromatographie		Niederdruckflüssigkeitschromatographie
				Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)
				Ionenaustauschchromatographie
	Gel-Permeations-Chromatographie (Größenausschluss-Chromatographie, SEC)			

4.5.1 Dünnschichtchromatographie (TLC)

Dünnschichtchromatographie (TLC) (engl.: *thin layer chromatography*), die auf Deutsch als DC bezeichnet werden kann, ist eine Trennungstechnik von der Flüssigkeitschromatographie. Bei dieser Methode wird eine DC-Platte als stationäre Phase verwendet. Die DC-Platte wird mit einem festen Material wie Kieselgel, Aluminiumoxid oder Cellulose beschichtet, die Dicke der Beschichtung beträgt etwa 0.1 ~ 2 mm.^[131] Das Prinzip für die Auftrennung der Komponenten einer Probe mit TLC basierte sich auf die unterschiedlichen Polaritäten der Komponenten von der Probe. In der Abb. 4-4 wird die Auftrennung der Komponenten einer Probe mittels TLC schematisch dargestellt.



(DC-Platte: Polyester-Fertigfolien mit einer Schicht von Kieselgel.)

Abb. 4.4. Schematische Darstellung des Prinzips von Dünnschichtchromatographie.

Für die Trennung der Komponenten einer Probe wird die flüssige Probe mit Hilfe einer Kapillare als ein kleiner Punkt schnell auf die DC-Platte eingebracht, die Position des Probenpunkts liegt etwa 1 ~ 2 cm vom Rand einer Seite der DC-Platte. Dann werden die mobile Phase (Laufmittel) bzw. ein untersuchendes Lösungsmittel und die DC-Platte in DC-Kammer überführt, die Höhe der mobilen Phase in DC-Kammer ist niedriger als die Höhe der Probenpunkt. Zum Vermeiden des Verdampfens von Lösungsmittel wird die DC-Kammer mit einem Deckel verschlossen. Nach Kapillar-Effekt läuft das Lösungsmittel auf der DC-Platte von unten nach oben. Dabei können die Komponenten der Probe aufgrund der Polarität mit dem festen Material der DC-Platte wechselwirken. Bei der Verwendung des Kieselgels als Beschichtungsmaterial, das polar ist, wechselwirkt es mit der polaren Komponente stark, folglich wird die polare Komponente entlang der DC-Platte langsam nach oben eluiert. Im Vergleich damit wechselwirkt die unpolare Komponente mit dem Kieselgel nicht stark, sie wird schnell nach oben von der DC-Platte eluiert. Anschließend wird die DC-Platte von der

DC-Kammer ausgenommen und getrocknet. Die Trennung von Komponenten kann entweder unter dem sichtbaren Licht oder unter UV-Lampe überprüft werden.

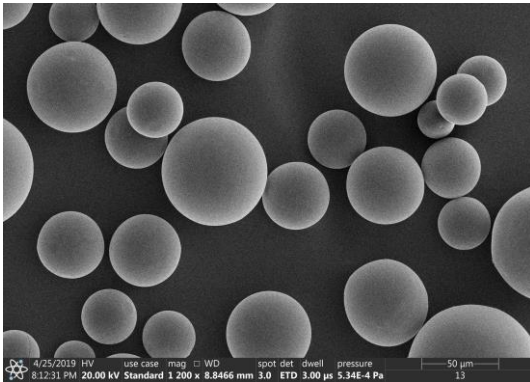
Die Dünnschichtchromatographie besitzt drei deutlichen Vorteile, zuerst ist nur eine sehr geringe Probenmenge für den Versuch erforderlich; zweitens ist der Versuch sehr schnell, der dritte Vorteil ist, dass ein Versuch mittels der Säulenchromatographie und des gleichen stationären Materials vergrößert werden kann, wenn die Komponenten einer Probe mit TLC deutlich voneinander aufgetrennt werden.

In dieser Arbeit wurde die Trennung der Komponenten von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln mit Dünnschichtchromatographie versucht. Dabei wurde die Polyester-DC-Platte mit einer 0.2 mm Schicht von Kieselgel verwendet.

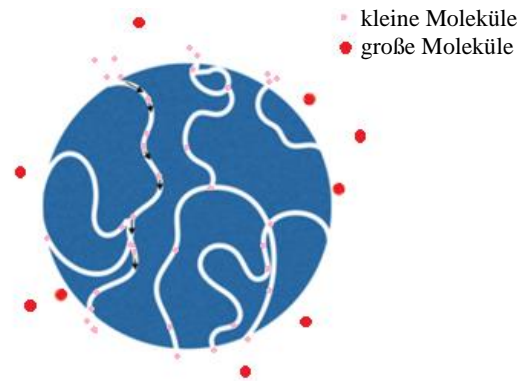
4.5.2 Größenausschluss-Chromatographie (SEC)

Die Größenausschluss-Chromatographie (SEC) (engl.: *size exclusion chromatographie*) ist eine Trennungstechnik von der Flüssigkeitschromatographie, die auch als Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) oder Gel-Filtration-Chromatographie (GFC) genannt werden kann. [133] Das Prinzip für die Auftrennung der Komponenten einer Probe mit SEC basiert auf den unterschiedlichen Größen der Komponenten von der Probe und der Größe der Poren von dem stationären Material bzw. der Cut-Off Größe. In der Abb. 4-5 wird die Auftrennung der Komponenten einer Probe mittels SEC schematisch dargestellt.

(a) REM-Aufnahme von Sephadex G-15



(b) Innere Struktur der stationären Phase



(c) Prinzip der SEC

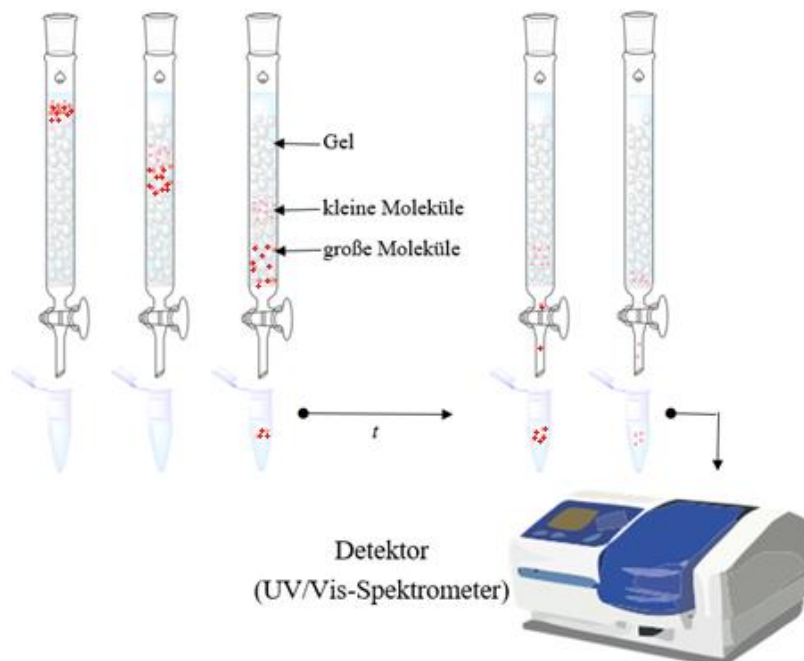


Abb. 4-5. Schematische Darstellung des Prinzips der Größenausschluss-Chromatographie (SEC).

Bei SEC wird das kugelförmige und poröse Material als stationäre Phase verwendet. In der Abb. 4-5 (a) wird eine REM-Aufnahme von Sephadex G-15 als Beispiel dargestellt, dieses kugelförmige Material wird als stationäre Phase bei der Reinigung von Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in dieser Arbeit verwendet, die Größe dieser Kugeln liegt bei etwa 40 ~ 120 μm . In der Abb. 4-5 (b) wird die innere Struktur der stationären Phase mit einer Seitenansicht schematisch dargestellt. Wenn die Moleküle kleiner als die Porengröße von der Kugel der stationären Phase sind, können sie sowohl durch Poren der Kugeln als auch durch den Raum zwischen den Kugeln in der Chromatographiesäule laufen. Im Vergleich dazu können die Moleküle, die größer als die Porengröße von der Kugel der stationären Phase sind, sich nur in dem Raum zwischen den Kugeln in der Chromatographiesäule bewegen. Anhand dieses Mechanismus laufen die großen Moleküle in der Chromatographiesäule bei der Trennung schneller als die kleinen Moleküle, folglich werden die großen Moleküle zuerst gesammelt, dann werden die kleinen Moleküle aus der Säule eluiert (Abb. 4-5 (c)). Die Trennung von Komponenten einer Probe kann mit Hilfe des Detektors überprüft werden. Als Detektor kann ein UV-Vis-Spektrometer oder ein Fluoreszenzspektrometer usw. verwendet werden, die Auswahl der Art von Detektor hängt mit den Eigenschaften der Komponenten zusammen.

Als stationäre Phase für die SEC können verschiedene Materialien verwendet werden, die Auswahl des verwendeten Materials ist abhängig von der Porengröße des Materials, der Größe der Komponenten in der Probe, dem Lösungsmittel und das Ziel der Trennung. In dem Anhang dieser Arbeit werden die unterschiedlichen stationären Phasen zusammengefasst (siehe Kapitel 9.3.).

In dieser Arbeit wurde die SEC bei der Reinigung von Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und die Reinigung von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln verwendet. Dabei wurden unterschiedliche stationäre Phasen angewandt, bzw. Sephadex G-15 Medium und Sephadex G-75 Superfine. Bei den Reinigungen wurde ein Varian Cary 300 UV/Vis-Bio-Spektrophotometer als Detektor eingesetzt. Alle Fraktionen wurden im Bereich von 200 ~ 800 nm mit Reinstwasser unter Verwendung einer 1 cm Quarzküvette gemessen.

4.6. Differentielle Zentrifugalsedimentation (DCS)

(1) Gesetz von Stokes

Das Sedimentationsprinzip kann mit dem Stokes'schen Gesetz erklärt werden. Bei der Sedimentation eines kugelförmigen Körpers im Fluid sinkt der Körper unter Gravitationskraft (F_G), Auftriebskraft (F_A) und Reibungskraft (F_R) ab (Abb. 4-6). Bei einer konstanten Sedimentationsgeschwindigkeit (v) gilt das Gleichgewicht der Kräfte:

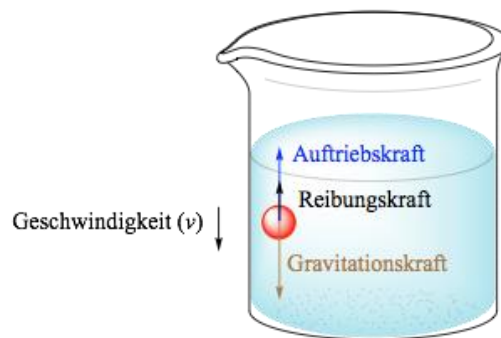


Abb. 4-6. Sedimentation eines kugelförmigen Körpers im Fluid.

$$F_G = F_A + F_R \quad (4.6.1)$$

In der Gleichung (4.6.1) gilt:

$$F_G = m \times g = \rho_K \times V_K \times g \quad (4.6.2)$$

$$F_A = \rho_F \times V_K \times g \quad (4.6.3)$$

m : Masse des kugelförmigen Körpers [kg]

g : örtliche Fallbeschleunigung [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

ρ_K : Dichte des kugelförmigen Körpers [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

ρ_F : Dichte des Fluids [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

V_K : Volumen des kugelförmigen Körpers [m^3]

Die Stokes'sche Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Reibungskraft, dem Partikelradius (r), der Viskosität des Fluids (η) und der Sedimentationsgeschwindigkeit (v):

$$F_R = 6\pi \times \eta \times r \times v \quad (4.6.4)$$

Nach Einsetzen in Gleichung (4.6.1) gilt:

$$v = \frac{d^2 \times g \times (\rho_K - \rho_F)}{18\eta} \quad (4.6.5)$$

d : Partikeldurchmesser [m]

Aus der konstanten Sedimentationsgeschwindigkeit (v) gilt die Fallzeit (t):

$$t = \frac{h}{v} = \frac{18\eta}{g \times (\rho_K - \rho_F)} \times \frac{h}{d^2} = K_s \times \frac{h}{d^2} \quad (4.6.6)$$

h : Streckenabschnitt der Sedimentation [m]

K_s : Sedimentationskoeffizient im Schwerfeld [m·s]

Körper, die eine gleiche Dichte besitzen, sedimentieren sich in einem Fluid nach ihrer Größe. Je kleiner ein Teilchen ist, desto größer ist die Fallzeit. Falls die Teilchen kleiner als 1 μm sind, wird die Sedimentation von der Brown'schen Molekularbewegung beeinflusst.^[134] Für Teilchen, die kleiner als 1 μm sind, eignet sich die Trennung über ein Zentrifugalfeld.

(2) Differentielle Zentrifugalsedimentation

Die Differentielle Zentrifugalsedimentation (engl.: *differential centrifugal sedimentation*, **DCS**) ist eine moderne Analysemethode mit hoher Auflösung, mit der kleine Partikel im Zentrifugalfeld nach ihrer Größe getrennt und mit einem optischen Detektor detektiert werden. Bei Differentieller Zentrifugalsedimentation wird eine Scheibenphotozentrifuge verwendet. Der Messbereich gilt für Partikel mit dem Durchmesser von 1 nm bis 40 μm .^[135] Die Analyse mit Hilfe der Scheibenphotozentrifuge wird in Abb. 4-7 schematisch dargestellt.

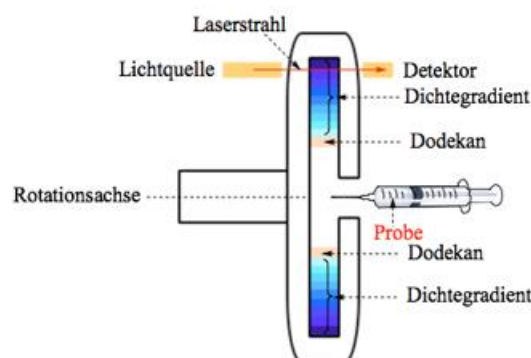


Abb. 4-7. Schematische Darstellung der Analyse mit Hilfe der Scheibenphotozentrifuge in der Seitenansicht.^[136]

Vor Beginn der Messungen muss ein Dichtegradient in der Scheibenzentrifuge vorgelegt werden. Dieser Dichtegradient wird durch Mischung zweier Saccharose-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen (bzw. 24 % und 8 %) in neun unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt. Um das Verdampfen der Saccharose-Lösung zu vermeiden und um den Dichtegradient über längere Zeit stabil zu halten, wird die Saccharose-Lösung in der Scheibenzentrifuge mit einer geringen Menge Dodekan überschichtet.^[135]

Nach der Kalibrierung mit einer Nanopartikeldispersion bekannter Größenverteilung (PVC-Standard) wird die Nanopartikeldispersion in die rotierende Scheibe eingespritzt. Im Vergleich mit der Anwendung eines homogenen Fluids als Spinnflüssigkeit, dessen Dichte kleiner als die der Nanopartikel ist und in dem die Partikel bei sehr hohen Rotationsgeschwindigkeiten fast gleichzeitig und schnell sedimentieren, bewirkt der Dichtegradient eine verbesserte Auftrennung von Partikeln unterschiedlicher Größen.^[135] Dadurch kann die Teilchengrößenverteilung gut aufgelöst erhalten werden.^[135]

Als Ergebnis einer Messung werden die Gewichtsverteilung, die Absorptionsverteilung, die Anzahlverteilung und die Oberflächenverteilung der Probe in Abhängigkeit der Zeit oder des Durchmessers erhalten.

Die Sedimentationszeit im Zentrifugalfeld kann nach Einsetzen der Zentrifugalbeschleunigung (z) in Gleichung (4.6.7) berechnet werden.^[134]

$$dt = \frac{18\eta}{z \times (\rho_P - \rho_F)} \times \frac{dh_Z}{d^2} \quad (4.6.7)$$

Hier ist ρ_P die Dichte der Partikel, h_Z ist der radiale Streckenabschnitt der Sedimentation der Partikel. Für die Zentrifugalbeschleunigung (z) gilt die folgende Gleichung:

$$z = 4\pi^2 \times \left(\frac{U}{60}\right)^2 \times r \quad (4.6.8)$$

U : Umdrehungszahl pro Minute (rpm) [min^{-1}]

r : Abstand der Partikel von der Drehachse [m]

Bei einer beschleunigten Sedimentation wird die Sedimentationsgeschwindigkeit (v) mit Hilfe des Differentials berechnet:

$$v = \frac{dh_Z}{dt} \quad (4.6.9)$$

Der Partikeldurchmesser (d) wird durch folgende Gleichung ausgedrückt.

$$d = \frac{30}{\pi \times U} \times \sqrt{\frac{18\eta}{(\rho_P - \rho_F) \times t}} \times \ln \frac{R_f}{R_0} \quad (4.6.10)$$

R_f : Scheibenradius am Detektor [m]

R_0 : Scheibenradius am Probeneinlass [m]

4.7. UV/Vis-Spektroskopie

(1) Prinzip der UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie ist eine Absorptionsspektroskopie. Durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen mit Elektronen der Moleküle oder der Partikel, gelangen diese vom Grundzustand in den angeregten Zustand.^[127] Die Energie des Elektronenübergangs auf ein höheres Niveau entspricht der absorbierten Energie des eingestrahlt Lichtes.

$$E_a = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (4.7.1)$$

E_a : Die absorbierte Energie [J]

ν : Frequenz [Hz]

h : Planck-Konstante (6.625×10^{-34} [J·s])^[107]

c : Lichtgeschwindigkeit (2.998×10^8 [m·s⁻¹])^[137]

λ : Wellenlänge [m]

Die Wellenlänge der UV-Strahlung liegt von 100 nm bis 400 nm, die Vis-Strahlung liegt im Bereich von 380 nm bis 780 nm.^[137] In dieser Arbeit wurde ein Varian Cary 300 UV/Vis-Bio-Spektrometer angewendet. Bei der Messung wurde die Probe mit der Wellenlänge im Bereich von 200 ~ 800 nm eingestrahlt. Die entsprechende Energie ist etwa 6.2 ~ 1.5 eV.

Durch Anregung der Elektronen der Gold-Nanopartikel finden die Plasmonenresonanz und der Elektronenübergang bei bestimmten Wellenlängen statt. Die Absorption der UV/Vis-Strahlungen von Gold-Nanopartikel ist abhängig von der Partikelgröße, der Partikelmorphologie und der Konzentration der Gold-Nanopartikeldispersion. Der Zusammenhang zwischen der Absorption und der Konzentration der Gold-Nanopartikeldispersion kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen-Gesetzes beschrieben werden.^[14]

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times c \times d \quad (4.7.2)$$

A : Absorbanz (Extinktion) des Materials [-]

I_0 : Intensität des einfallenden Lichtes [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

I : Intensität des transmittierten Lichtes [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]

ε : Absorptionskoeffizient (Extinktionskoeffizient), der substanzspezifisch ist [$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

c : Konzentration der flüssigen Probe [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

d : Dicke der Küvette [m]

(2) Aufbau des UV/Vis-Spektrometers

Der Aufbau eines Varian Cary 300 UV/Vis-Bio-Spektrometers wird in der folgenden Abbildung (Abb. 4-8) dargestellt. Dieser UV/Vis-Spektrometer ist ein Zweistrahl-UV/Vis-Spektrometer, der die Messungen unter einer Strahlung, unter zwei Strahlungen oder unter Dual-Strahlungen ermöglicht.^[138]

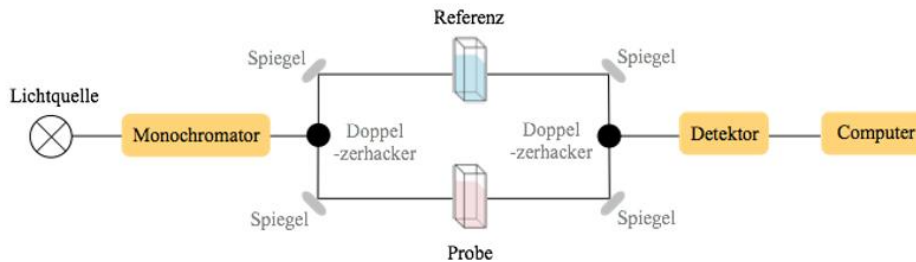


Abb. 4-8. Schematischer Aufbau eines Varian Cary 300 UV/Vis-Bio-Spektrometers.

Als Strahlungsquelle werden eine Deuteriumlampe (im UV-Bereich) und eine Halogenlampe (im Vis-Bereich) verwendet.^[139] Mit dem Monochromator wird die Strahlung in monochromatisches Licht zerlegt und in Strahlung einer bestimmten Wellenlänge separiert. Mit Hilfe eines Doppelzerhackers (engl.: *Double chopper*) kann die Strahlung einer bestimmten Wellenlänge in zwei Lichtwege verteilt werden. Bei der Messung unter zwei Strahlungen erfolgen die Messung einer Referenz und die Messung der Probe über zwei verteilte Lichtwege alternativ.^[140] Bei Bestimmung der optischen Eigenschaften von Gold(I)-Komplexen und Gold-Nanopartikeln mit dem Varian Cary 300 UV/Vis-Bio-Spektrometer wurden die Referenz und die Probe über einen bestimmten Lichtweg nacheinander gemessen. Als Referenz wurde das Lösungsmittel in der Küvette gemessen. Diese diente zur Vermeidung des Einflusses der Absorption der Küvette und des Lösungsmittels. Das Messergebnis der Referenz wurde als Grundlinie (engl.: *Baseline*) verwendet. Danach wurde die Probe gemessen. Die Differenz zwischen dem Messergebnis der Probe und dem Messergebnis der Referenz war die Absorption von Gold-Komplexen oder Gold-Nanopartikeln. Diese Absorption entsprach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz.

4.8. Zirkular Dichroism Spektroskopie (CD)

Die Zirkular Dichroism Spektroskopie (*engl.: circular dichroism spectroscopy*), die auch als CD-Spektroskopie genannt wird, ist eine Absorptionsspektroskopie für die Analyse der chiroptischen Eigenschaften der Verbindungen. Die Grundlagen für die Chiralität und die CD-Spektroskopie wurden in dem Kapitel 3.4. von dieser Arbeit vorgestellt. In diesem Kapitel wird die CD-Spektroskopie mit Hilfe des CD-Spektrometers weiter vorgestellt. In der Abb. 4-9 wird ein CD-Spektrometer schematisch dargestellt.

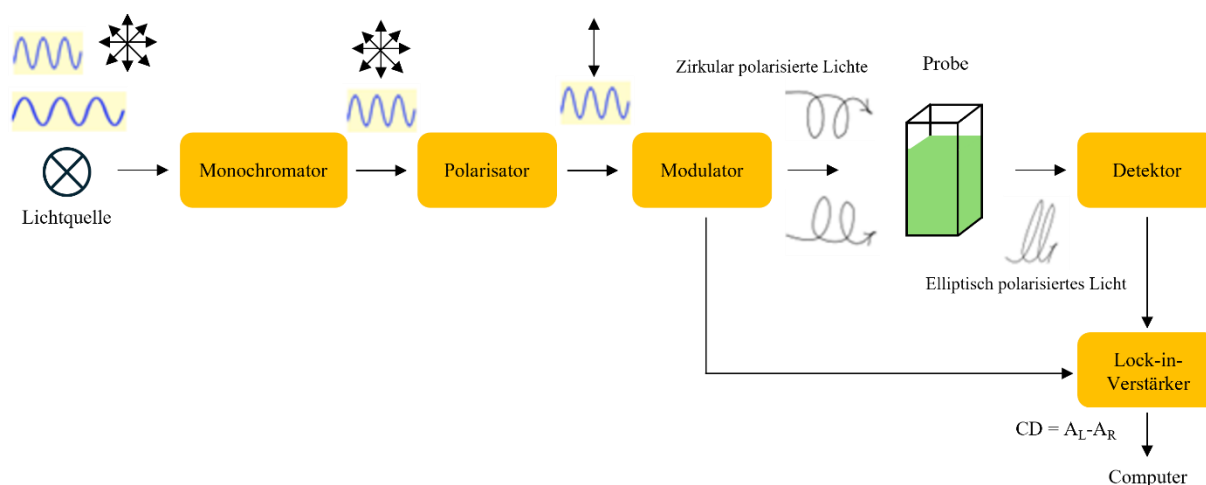


Abb. 4-9. Aufbau des CD-Spektrometers.

Von der Lichtquelle werden die Lichte mit unterschiedlichen Wellenlängen erzeugt. Mit Hilfe des Monochromators wird das Licht mit einer bestimmten Wellenlänge isoliert. Dann wird das Licht mittels des Polarisators nach einer bestimmten Richtung polarisiert. Dieses Licht ist nun linear polarisiertes Licht. Durch Modulator wird das zirkular polarisierte Licht gebildet.^[86] Bei der Messung der Probe eines Enantiomers werden die links und rechts zirkular polarisierten Lichte von der Probe unterschiedlich absorbiert. Die Differenz der Absorption der links und rechts zirkular polarisierten Lichten von der Probe wird als Zirkular Dichroism (CD) beschrieben, diese wird in der Gleichung (4.8.1) dargestellt.^[86]

$$CD = A_L - A_R \quad (4.8.1)$$

A_L : Absorption des linkszirkular polarisierten Lichts.

A_R : Absorption des rechtszirkular polarisierten Lichts.

Aufgrund der unterschiedlichen Absorption der links und rechts zirkular polarisierten Lichten wird das elliptisch polarisierte Licht bei der Transmission der Probe gebildet. Diese Transmission wird dann beim Detektor als elektrische Signale umgewandelt und detektiert. Anschließend werden die elektrischen Signale mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers isoliert und computerbasiert behandelt.^[86]

Im CD-Spektrum werden die Signale der Elliptizität (θ), die als y-Achse mit der Einheit von Milligrad (mdeg) (engl.: *millidegree*) eingestellt wird, gegen die Wellenlänge (λ) dargestellt. (In dem Kapitel 3.4. wurde die Elliptizität (θ) vorgestellt.)

Bei der Analyse mittels CD-Spektroskopie werden die links und rechts zirkular polarisierten Lichte von der chiralen Probe unterschiedlich absorbiert. Der Zusammenhang zwischen der Absorptionsdifferenz der zirkular polarisierten Lichten (ΔA) und der Absorption des linear polarisierten Lichts (A) wird mit Hilfe des Anisotropie-Faktors (g -Faktor) beschrieben.^[141]

$$g = \frac{\Delta A}{A} \quad (4.8.2)$$

In der folgenden Gleichung wird der mathematische Zusammenhang zwischen der Elliptizität (θ) und dem g -Faktor dargestellt.^[141]

$$g = \frac{\theta[\text{mdeg}]}{32980 \times A} \quad (4.8.3)$$

In dieser Arbeit wurde ein JASCO J-815 CD-Spektrometer bei der Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften von chiralen Gold-Nanopartikeln verwendet. Dabei wurden alle Proben mit einer Quarzküvette (10 mm) bei der Raumtemperatur gemessen. Diese Küvette war identisch von der Küvette für die Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie.

4.9. Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) ist ein spektralanalytisches Verfahren, mit dem die Elemente anhand der charakteristischen Absorption einer Strahlung durch freie Atome sowohl qualitativ, als auch quantitativ analysiert werden.^[142]

Die Probe liegt meistens in Lösungsform vor. Mit Hilfe eines Atomisators (z.B: Flamme, Graphitrohr oder Kieselglasrohr) wird die Probe in die Gasphase überführt.^[142] Dabei werden freie Atome der Analyten im Grundzustand erzeugt. Diese freien Atome werden mit dem polychromatischen Licht bestrahlt und angeregt. Dabei wird das Licht nur in bestimmten Wellenlängen absorbiert. Diese Absorptionswellenlängen sind elementspezifisch.^[143]

Das ausgetretene Licht wird dann mit Hilfe eines Monochromators in einer bestimmten Wellenlänge isoliert. Die Intensität des isolierten Lichts wird mit einem Detektor gemessen. Anschließend wird die Intensitätsdifferenz zwischen dem einfallenden Licht und dem ausgetretenen Licht bestimmt, die aus der Absorption der freien Atome erzeugt wird. Anhand des Lambert-Beer'schen Gesetzes ist die Absorption der Atome proportional zu der Konzentration der Atome in der Probe. Diese Konzentration der Probe wird durch Vergleich mit einer Standardlinie, die nach der Messung der Absorption von Standardlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen ermittelt wird, bestimmt.

In dieser Arbeit wurde das Element Gold mittels AAS quantitativ analysiert. Als Probe wurden die zwei Gold(I)-Komplexe und die Gold-Nanopartikel untersucht. Die Proben wurden als eine Lösung vorbereitet. Für die Vorbereitung einer Probe aus Gold(I)-Komplex wurde der Komplex im Reinstwasser gelöst. Für die Vorbereitung der Probe von Gold-Nanopartikeln wurde das Gold mit Königswasser aufgeschlossen.

Der verwendete AAS-Spektrometer war ein Gerät von Typ Thermo Elektron M-Series Spektrometer. Als Lichtquelle wurde eine Hohlkathodenlampe genommen. Mit diesem AAS-Spektrometer wurde das untersuchte Element durch Flamme bei einer Temperatur von etwa 3000 °C atomisiert. Vor der Analyse wurden die Gold-Standardlösungen fünf Konzentrationen (bzw. 0.35 mg/L, 1.10 mg/L, 1.90 mg/L, 2.70 mg/L und 3.50 mg/L) untersucht. Für das Gold-Element wurde das ausgetretene Licht mit einer charakteristischen Wellenlänge von 242.8 nm isoliert. Die Spaltbreite des Monochromators war 0.5 nm. Nach der Analyse der Probe wurde die Konzentration von Gold in der Probe in Form von mg/L angegeben. Die Messgrenze dieses AAS-Spektrometers lag bei 1.00 mg/L und die Messabweichung für Gold betrug 7 %.

4.10. Elementaranalyse (CHNS-Analyse)

Die Elementaranalyse ist eine Analysemethode, mit der die elementare Zusammensetzung (bzw. Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S)) einer Probe qualitativ und quantitativ bestimmt wird. Diese Methode wird auch als CHNS-Analyse bezeichnet.

In dieser Arbeit wurde ein EuroEA-Elementaranalysator verwendet, der von der Firma „EURO VECTOR“ hergestellt wurde.

Dieser CHNS-Analysator bestand aus fünf Teilen: ein Autosampler, ein Oxidationsrohr, ein Reduktionsrohr, eine gaschromatographische Säule und ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl.: *thermal conductivity detector*, TCD).

Für die Untersuchung der festen Probe mittels Elementaranalysators wurde die Probe zunächst in einer Zinn Kapsel vorgelegt und gewogen. In die Probe wurde ein Katalysator V_2O_5 zugegeben. Dann wurde die Probe durch das Trägergas bzw. Helium in das Oxidationsrohr, in dem anderen Katalysatoren bzw. Al_2O_3 und WO_3 dichtgepackt waren, überführt. Die Probe wurde im Oxidationsrohr unter den Katalysatoren (V_2O_5 , Al_2O_3 und WO_3) bei etwa 1000 °C verbrannt. Dabei setzten die untersuchten Elemente der Probe (bzw. C, H, N und S) in Kohlenstoffdioxid (CO_2), Wasser (H_2O), Stickstoffdioxid (NO_2) und Schwefeldioxid (SO_2) um. Nach der Oxidation wurden die Gasprodukte mit Hilfe des Trägergases in das Reduktionsrohr überführt, in dem sich Kupferoxid (CuO) befand. Kupferoxid diente sowohl zur Reduktion der Stickstoffdioxid (NO_2) zu dem molekularen Stickstoff (N_2) als auch zum Verbrauch des überschüssigen Sauerstoffes, der im Oxidationsrohr bei der Verbrennung der Probe nicht abreagiert wurde.^[144] Danach wurden die Gasprodukte mittels der gaschromatographischen Säule voneinander getrennt und mit Hilfe vom TCD-Detektor detektiert.

Die in der Probe untersuchten Elemente (C, H, N und S) wurden anschließend in Massenprozent angegeben. Die Messgrenze des verwendeten CHNS-Analysators war 0.10 % für die Probe. Die relativen Messabweichungen waren für unterschiedliche Elemente nicht gleich groß. Für Kohlenstoff (C) wurde eine Messabweichung von 1.29 %, für Schwefel (S) war 3.65 % und für Wasserstoff (H) war 4.63 % ermittelt. Die größte Messabweichung trat bei Stickstoff ein, diese war 5.67 %.

5. Experimentelle Teile

5.1. Verwendete Materialien

In der Tab. 5-1 werden die verwendeten Chemikalien und die speziellen Geräte für diese Arbeit zusammengefasst.

Tab. 5-1. Zusammenfassung der verwendeten Materialien.

Name des Materials	Firma	Parameter
Gold	Umicore	Feinheit: 999.9
Salzsäure (HCl)	VWR, Chemicals BDH	Konzentration: 37 %
Salpetersäure (HNO ₃)	Fisher Scientific	Konzentration: 65 %
Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Fisher Scientific	Reinheit: > 95.0 %
Tetrahydrothiophen (THT)	Aldrich	Reinheit: 99 %
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	VWR Chemicals BDH	Reinheit: ≥ 99.8 %
Dichlormethan (CH ₂ Cl ₂)	Fisher Scientific	Reinheit: 99.99 %
Triphenylphosphin-3,3',3''-Trisulfonsäure-Trinatriumsalz (TPPTS)	TCI	Reinheit: > 97.0 %
Natriumborhydrid (NaBH ₄)	Fluka	Reinheit: ≥ 96 %
L-Cystein	Thermo Scientific (Alfa Aesar)	Reinheit: ≥ 98 %
D-Cystein	Thermo Scientific	Reinheit: ≥ 98 %
D/L-Cystein	Carl Roth	Reinheit: ≥ 97 %
Mercaptoessigsäure	Sigma-Aldrich	Reinheit: > 99 %
Deuteriumoxid (D ₂ O)	DEUTERO	Reinheit: 99.9 %
Sephadex G-15 Medium	Sigma-Aldrich (GE Healthcare)	Trockenperlengröße 40 ~ 120 μm
Sephadex G-75 Superfine	Sigma-Aldrich (GE Healthcare)	Trockenperlengröße 10 ~ 40 μm
Blaudextran	Sigma-Aldrich	MW: ~2000 kDa
Reinstwasser (Millipore-Wasser)	ELGA -VEOLIA (PURELAB flex 2)	elektrischer Widerstand: 18.2 MΩ.cm, TOC < 5 ppb.
Chromatographiesäule	Glassäule: Glasbläserei von Uni, Glasfritte: ROBU.	D x L: 1 cm x 100 cm, 2 cm x 100 cm; Fritte: D2, Porengröße: 40 ~ 100 μm.
Amicon Ultra-15 Centrifugal Filter Units	Merck Millipore Ltd.	Regenerierte Cellulose Membran, MWCO: 3 kDa.
Pierce™ Protein Concentrator	Thermo Scientific	Polyethersulfone (PES) Membran, MWCO: 30 kDa.
DC-Platte, Polygram® SIL G/UV254	MACHEREY-NAGEL	Polyester-Fertigfolien mit 0.2 mm Schicht von Kieselgel

5.2. Syntheseverfahren

In diesem Kapitel werden die Synthesemethoden für die Gold-Komplexe und die Gold-Nanopartikel dieser Arbeit vorgestellt. Der jeweilige Versuchsaufbau wird im Kapitel gesondert erläutert, da er variiert. Für jeden Versuch wurden die verwendeten Reaktionskolben vor der Synthese mit Königswasser gereinigt.

5.2.1. Synthese von Tetrachlorgoldsäure Trihydrat

Die Tetrachlorgoldsäure (HAuCl_4) wurde nach dem Verfahren von D. Mahl synthetisiert.^[136] Das 5 g elementare Gold (99.99 %) wurde in 50 mL frisch hergestelltem Königswasser gelöst. Dabei wurde das Reaktionsgemisch bis zum Sieden erhitzt. Nach dem nahezu vollständigen Verdampfen der flüssigen Phase wurde der Rückstand mit 50 mL konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Dieser Vorgang, von dem vollständigen Verdampfen und Aufnehmen des Restes, wurde drei Mal wiederholt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die eingeeengte Lösung mit Reinstwasser in einen 500 mL Messkolben überführt. Die Konzentration des Gold-Elements in HAuCl_4 -Lösung wurde mittels der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt, sie betrug 9.23 g/L. Anhand dieses Werts wurde die Konzentration der hergestellten HAuCl_4 -Lösung berechnet, die 46.86 mM entsprach.

Dann wurde Tetrachlorgoldsäure-Trihydrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aus der HAuCl_4 nach der Methode in Literaturen hergestellt.^[145, 146] 60 mL HAuCl_4 -Lösung wurde in 250 mL Dreihalskolben überführt. Mit dem Rotationsdampfer wurden das Wasser und die HCl von der HAuCl_4 -Lösung bei 60 °C unter 95 mbar mit 80 rpm langsam entfernt. Nach dem Aufkonzentrieren der HAuCl_4 -Lösung auf etwa 15 mL wurde es mit dem 20 mL Reinstwasser verdünnt. Der Prozess von Aufkonzentrieren und Verdünnen wurde dreimal wiederholt. Anschließend wurde die HAuCl_4 -Lösung auf etwa 5 mL aufkonzentriert und im Trockenschrank 15 Stunden bei 60 °C getrocknet, dann im Exikkator mit Hilfe von 20 mL konzentrierter Schwefelsäure unter Vakuum und Lichtausschluss drei Tage lang getrocknet. Das Produkt von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ waren orangene Kristalle (Abb. 5-1).



Abb. 5-1. Kristalle von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

5.2.2. Synthese von Organoschwefel-Gold(I)-Komplex

Der Komplex von Chlor(tetrahydrothiophengold(I)) (Au(THT)Cl) wurde nach der Methode von Uson *et al.* bei Raumtemperatur synthetisiert.^[147] Die Reaktionsgleichung wird in der Abb. 5-2 dargestellt.

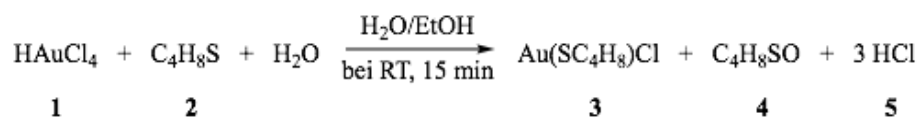


Abb. 5-2. Reaktionsgleichung der Synthese von Au(THT)Cl nach Uson *et al.*^[147]

In einen 50 mL Schlenkkolben wurden 5070 μL Ethanol und ein Magnetrührstab vorgelegt. Eine hoch konzentrierte H_{AuCl₄}-Lösung (**1**) (1.5 M) wurde aus H_{AuCl₄}·3H₂O (687.1 mg, 1744.7 μmol) und Reinstwasser (1163.1 μL) vorbereitet, dann wurde sie unter Rühren in den Schlenkkolben überführt. Zu dem Gemisch wurde 325.7 μL Tetrahydrothiophen (THT) (**2**) (3694.4 μmol) und 745.5 μL Ethanol hinzugefügt mit Hilfe von Spritze und Septum in den Schlenkkolben tropfenweise zugegeben. Zunächst bildete sich ein gelber Niederschlag (Au(THT)Cl₃), dann schlug er unter Zugabe von THT (**2**) in einen Farbton von weiß (**3**) um. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur (RT) 15 Minuten lang gerührt. Nach der Reaktion war die Farbe des Reaktionsgemisches vollständig weiß. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugation (3500 U/min, 2 Minuten) von der Lösung abgetrennt, dreimal mit 8 mL Ethanol gewaschen, dann wurde er im Vakuum getrocknet. Das Produkt von Au(THT)Cl war weißes Pulver (Abb. 5-3), es betrug etwa 495 mg (Ausbeute: 88 %). Vor der Verwendung wurde es unter Lichtausschluss im Gefrierschrank (bei -20 °C) aufbewahrt.

Anal. Berechnet. (%) für C₄H₈AuClS (320.59): C 14.98, H 2.52, S 10.00, Au 61.44; gefunden (%): C 15.55, H 2.37, S 9.85, Au 61.61.



Abb. 5-3. Pulver von Au(THT)Cl.

5.2.3. Synthese von Phosphan-Gold(I)-Komplexen

5.2.3.1. Synthese nach Assefa *et al.*

Bei der Methode von Assefa *et al.* wurde der Gold(I)-Komplex aus Au(THT)Cl und TPPTS mit dem Stoffmengenverhältnis von 1 : 3.03 synthetisiert.^[20] Mit Hilfe dieser Synthese wurde die Synthesemethode und Synthesetechnik in weiteren Kapiteln optimiert.

Die Apparatur bestand aus einem 100 mL Dreihalskolben, einem 50 mL Tropftrichter und einem Magnetrührstab. Vor der Synthese wurde die Apparatur unter Vakuum erhitzt und mit Argon befüllt. 55.7 mg Au(THT)Cl (173.7 μmol) wurde in 5.6 mL CH_2Cl_2 gelöst und unter Argon in den Dreihalskolben zugegeben. Dann wurde 299.4 mg TPPTS (526.7 μmol) mit 5.6 mL Reinstwasser gelöst. Diese frische TPPTS-Lösung wurde entgast, dann mit Hilfe eines Septums und einer Kanüle unter Argon in den Tropftrichter überführt. Dann wurde die TPPTS-Lösung unter kräftigem Rühren langsam in die Au(THT)Cl-Lösung zugegeben. Nach der Zugabe von TPPTS wurde die zweiphasige Lösung 5 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die Phasen unter Argon getrennt, und die wässrige Phase wurde unter Vakuum getrocknet. Dann wurde der Feststoff in 5.6 mL Reinstwasser gelöst, diese Lösung wurde mit Filterpapier filtriert. Anschließend wurde das Filtrat gefriergetrocknet. Das Produkt war ein Feststoff mit der Farbe von Sand.

^{31}P -NMR: 42.22 ppm (s, breit), 45.35 ppm (s, breit), 34.62 ppm (s, OTPTS, Integral \approx 16.4 %).

5.2.3.2. Synthese von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$

Bei dieser Synthese wurde der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ aus Au(THT)Cl und TPPTS mit dem Stoffmengenverhältnis von 1 : 3.59 synthetisiert. Die Apparatur bestand aus einem 250 mL Dreihalskolben, einem 250 mL Tropftrichter und einem Magnetrührstab. Die Vorbereitung der Apparatur für die Synthese war gleich als die im Kapitel 5.2.3.1..

TPPTS (2964.9 mg, 5216.1 μmol) wurde in 46.56 mL Reinstwasser gelöst, diese Lösung (112.0 mM) wurde unter Argon in den Tropftrichter überführt und unter Vakuum entgast. Anschließend wurden 465.6 mg Au(THT)Cl (1452.4 μmol) in 46.56 mL CH_2Cl_2 gelöst und unter Argon in den Dreihalskolben überführt. Die TPPTS-Lösung wurde unter Argon tropfenweise in den Reaktionskolben zugegeben, dabei wurde die Lösung stark gerührt. Nach der Zugabe von TPPTS wurde die zweiphasige Lösung 4 Stunden lang bei Raumtemperatur unter Argon gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann in einen Scheidetrichter (250 mL)

überführt und die organische Phase wurde entfernt. Die wässrige Phase wurde dann in einen 250 mL Schlenkkolben überführt. Das Wasser wurde zunächst mit einem Rotationsverdampfer (60 °C, 95 mbar) entfernt, dann mit einer Ölpumpe unter Vakuum weiter entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 35 mL Reinstwasser erneut gelöst und die Lösung wurde mit Filterpapier filtriert. Das Filtrat wurde dann am Rotationsverdampfer eingeeengt (60 °C, 95 mbar) und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt war ein sandfarbener Feststoff (Abb. 5-4, rechts).

^{31}P -NMR: 42.36 ppm (s, breit), 34.62 ppm (s, OTPPTS, Integral \approx 16 %).



Abb. 5-4. Vergleich des Komplexes von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ vor der Reinigung (rechts) und nach der Reinigung (links).

Die Reinigung von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ erfolgte nach der Methode von W. A. Herrmann.^[23, 34, 43, 44] Sephadex G-15 Medium (23.7 g) wurde in Reinstwasser (250 mL) bei Raumtemperatur über 24 Stunden gequollen und manuell in eine Chromatographiesäule (1 cm x 100 cm) eingepackt und ein 88 cm hohes Gelbett wurde gebildet. Das Reinstwasser wurde 30 Minuten lang mit einem Ultraschallbad entgast, dann wurde es als Eluent verwendet. Als Detektor wurde ein UV/Vis-Spektrophotometer verwendet. Das Totvolumen der Säule wurde mit Blandextran auf etwa 12 mL bestimmt. Vor der Reinigung von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde die Säule mit dem Eluent gespült, bis das UV/Vis-Spektrum des ausgespülten Eluent mit dem UV/Vis-Spektrum von Reinstwasser identisch war. 101.6 mg Rohprodukt von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden in 200 μL Reinstwasser gelöst und in die Säule geladen. Nach der Sammlung einer Fraktion mit Totvolumen wurden die Fraktionen nach jeweils 5 Minuten gesammelt. Die Trennung von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und Nebenprodukt (OTPPTS) in der Säule konnte anhand ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzfarben (bzw. $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$: grün; OTPPTS: blau, siehe Abb. 5-5) mit Hilfe einer UV-Lampe überprüft werden. Nach der Sammlung der Fraktionen wurden sie mit dem Detektor detektiert, die Fraktionen mit dem gleichen UV/Vis-Spektrum wurden zusammengemischt, dann unter Vakuum getrocknet. Das gereinigte Produkt von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ war ein weißer Feststoff (siehe Abb. 5-4, links) mit

einer Ausbeute von etwa 55 %. (Um den Reinigungsprozess zu vergrößern, wurde eine Säule mit einem größeren Durchmesser verwendet.^[23, 34, 43, 44])

³¹P-NMR: 42.31 ppm (s, breit), 34.62 ppm (s, OTPPTS, Integral ≤ 3 %).

Anal. Berechnet. (%) für C₅₄H₅₂AuNa₈O₃₅P₃S₉ (Na₈[Au(TPPTS)₃]·8H₂O, 2023.33): C 32.06, H 2.59, S 14.26, Au 9.73;^[23, 34, 43, 44] gefunden (%): C 31.30, H 2.56, S 14.55, Au 10.57.

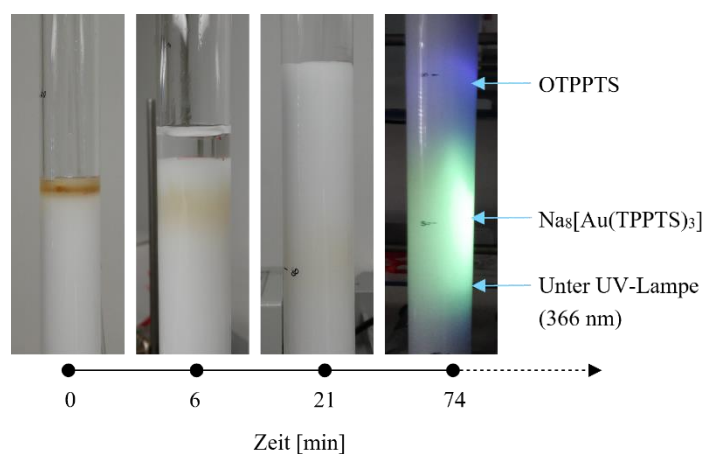


Abb. 5-5. Darstellung der Chromatographiesäule während der Reinigung von Na₈[Au(TPPTS)₃] unter UV-Lampe mit 366 nm.

5.2.3.3. Synthese von Na₅[Au(TPPTS)₂]

Der Gold(I)-Komplex Na₅[Au(TPPTS)₂] wurde ähnlich wie Na₈[Au(TPPTS)₃] im Kapitel 5.2.3.2. synthetisiert, die Apparaturen und die Vorbereitungen für die Synthese von beiden Komplexen waren identisch. Nun wurden Au(THT)Cl und TPPTS mit dem Stoffmengenverhältnis von 1 : 2.40 bei der Synthese von Na₅[Au(TPPTS)₂] verwendet.

TPPTS (852.8 mg, 1500.3 μmol) wurde in Reinstwasser (20.04 mL) gelöst, diese frische Lösung wurde in den Tropftrichter überführt und unter Vakuum entgast. Dann wurde Au(THT)Cl (200.4 mg, 625.1 μmol) in CH₂Cl₂ (20.04 mL) gelöst und unter Argon in den Reaktionskolben überführt. Die TPPTS-Lösung wurde langsam in die gerührte Lösung von Au(THT)Cl zugegeben. Nach der 4 Stunden lang Reaktion wurde die zwei phasige Lösung in einen Scheidetrichter überführt, dann wurde die organische Phase entfernt. Anschließend wurde die wässrige Phase in einen Rundkolben überführt und das Wasser wurde unter Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit 15 mL Reinstwasser erneut aufgelöst, dann wurde die Lösung filtriert. Das Filtrat wurde gefriergetrocknet. Das Rohprodukt von Na₅[Au(TPPTS)₂] war ein Feststoff mit der Farbe von Sand.

³¹P-NMR: 45.34 ppm (s, scharf), 34.62 ppm (s, OTPPTS, Integral ≈ 17 %).

Die Reinigung von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ erfolgte nach einer ähnlichen Methode wie die Reinigung von $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.^[24] Die Kristallisation von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde zweimal durch Dampfdiffusion von Reinstwasser und Ethanol bei Raumtemperatur über 3 ~ 5 Tage durchgeführt. Im ersten Schritt wurde 195.7 mg Rohprodukt $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in 2.7 mL Reinstwasser gelöst und in ein Gefäß mit Schnappdeckel überführt. Es wurde geöffnet und in ein 300 mL Becherglas mit 32.5 mL Ethanol gelegt, dann wurde das Becherglas mit Parafilm verschlossen. Nach der Kristallisation wurde der Feststoff auf ein Filterpapier gegeben. Der rosa Feststoff der Verunreinigung mit einer sehr kleinen Menge wurde mit Hilfe des Spatels mechanisch entfernt. Die weißen Kristalle wurden gesammelt, mit einer kleinen Menge von Ethanol gewaschen und gefriergetrocknet. Im zweiten Schritt wurden 29.2 mg Feststoff, 1 mL Reinstwasser und 10 mL Ethanol für die Kristallisation verwendet. Das gereinigte Produkt von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ war weiße Kristalle mit einer Ausbeute von etwa 30 ~ 40 %. In der Abb. 5-6 werden die Kristallisation von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ dargestellt.

^{31}P -NMR: 45.44 ppm (s, scharf), 34.62 ppm (s, OTPPTS, Integral < 1 %).

Anal. Berechnet. (%) für $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{AuNa}_5\text{O}_{23.5}\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1423.94): C 31.18, H 2.60, S 13.48, Au 13.83; gefunden (%): C 30.65, H 2.52, S 12.85, Au 14.01.



Abb. 5-6. Darstellung der Kristallisation (a), die Kristalle (b) und das Produkt (c) von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

5.2.3.4. Ligandenaustausch von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$

Für die Untersuchung des Ligandenaustausches von den Gold(I)-Komplexen wurden drei Gemische von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen in D_2O vorbereitet. In der Tab. 5-2 werden die verwendeten Mengen von den Gold(I)-Komplexen und dem Lösungsmittel für die Probenvorbereitung zusammengefasst. In dem Versuch wurden diese drei Proben mittels ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur separat untersucht und verglichen.

Tab. 5-2. Vorbereitung der Proben für den Versuch von Ligandenaustausch.

Probe	Na ₅ [Au(TPPTS) ₂]	Na ₈ [Au(TPPTS) ₃] ^a	D ₂ O
Probe 1	10.1 mg (7 μmol)	6.1 mg (3 μmol)	600 μL
Probe 2	7.2 mg (5 μmol)	10.1 mg (5 μmol)	600 μL
Probe 3	4.3 mg (3 μmol)	14.2 mg (7 μmol)	600 μL

^aDie Reinheit der verwendeten Komplex Na₈[Au(TPPTS)₃] betrug etwa 97 %.

5.2.4. Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln

Für die Synthesen von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln wurden die Reaktionszeit, das Präkursor und das Stoffmengenverhältnis von Präkursor zu Reduktionsmittel separat untersucht. Diese Synthesen basieren sich auf die folgende Methode.

120 mL Reinstwasser wurde in einen 250 mL Schlenkkolben überführt und dann unter Vakuum entgast. Der Schlenkkolben wurde mit Argon befüllt. Die frische Präkursor-Lösung von Na₈[Au(TPPTS)₃] (50 mM, 600 μL) wurde unter Argon in den Schlenkkolben zugegeben. Dann wurde eine frische NaBH₄-Lösung (200 mM) mit festem NaBH₄ und eiskaltem Reinstwasser schnell hergestellt. Davon wurde 150 μL NaBH₄-Lösung unter Rühren in den Schlenkkolben sofort zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch in acht Spinfilter (3 kDa) aufgeteilt und mit einer Zentrifuge bei 4000 U/min 30 Minuten lang aufkonzentriert. Der Rückstand in jedem Spinfilter wurde dreimal (4000 U/min, 30 Minuten) mit 10 mL Reinstwasser gewaschen. Anschließend wurden die Rückstände in einem Spinfilter (3 kDa) gesammelt, erneut aufkonzentriert (4000 U/min, 40 Minuten) und gefriergetrocknet. Dieses Rohprodukt war ein brauner Feststoff (Abb. 5-7), mit dem Produktnamen von **RP_{NP}** wird es bezeichnet.

Abb. 5-7. Rohprodukt von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln RP_{NP}.

5.2.4.1. Untersuchung der Reaktionszeit

Dieser Versuch wurde mit einem kleinen Maßstab (1/40) in zwei Küvetten parallel durchgeführt und mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde 3 mL Reinstwasser als Lösungsmittel in jede Küvette zugegeben. Nach der Zugabe von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ -Lösung (50 mM, 15 μL) wurden die Küvetten geschüttelt. Dann wurde die frisch hergestellte und eiskalte NaBH_4 -Lösung mit unterschiedlichen Mengen bzw. 3.8 μL und 15 μL nacheinander in zwei Küvetten zugegeben. Nach der Zugabe der NaBH_4 -Lösung wurden die Küvetten schnell geschüttelt. Dann wurden die Reaktionsgemische mit UV/Vis-Spektrometer nacheinander untersucht. Die Reaktionsgemische wurden nach den Stoffmengenverhältnissen von Au zu NaBH_4 als **A1B1** und **A1B4** beschrieben (siehe Kapitel 6.2.1.).

5.2.4.2. Untersuchung des Reduktionsmittels

In diesem Versuch wurde die frische $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ -Lösung (50 mM, 600 μL) als Präkursor verwendet. Dabei wurde eine frisch hergestellte und eiskalte NaBH_4 -Lösung (200 mM) bei der Synthese vorbereitet und in zwei parallelen Synthesen mit unterschiedlichen Volumen (bzw. 150 μL und 600 μL) separat eingesetzt. Die Stoffmengenverhältnisse von Präkursor (A) zu Reduktionsmittel (B) entsprachen 1 : 1 und 1 : 4, die zwei Produkte werden nach den Stoffmengenverhältnissen von A zu B entsprechend als **A1B1** und **A1B4** genannt. In der Abb. 5-8 werden die Produkte von A1B1 und A1B4 dargestellt, die für die NMR-Untersuchung in 600 μL D_2O redispergiert wurde.

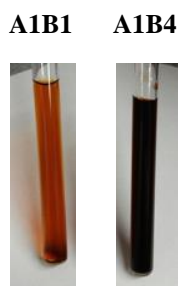


Abb. 5-8. Die NMR-Proben von A1B1 und A1B4.

5.2.4.3. Untersuchung der Präkursoren.

In diesem Versuch wurden zwei Präkursor-Lösungen vorbereitet und in zwei parallelen Synthesen separat eingesetzt. Bei den Synthesen wurde das Stoffmengenverhältnis von Präkursor zu Reduktionsmittel als 1 : 1 verwendet. Die Präkursor-Lösung A (50 mM) wurde aus $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und Reinstwasser vorbereitet, im Vergleich dazu wurde die Präkursor-Lösung B (50 mM) aus $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und Reinstwasser hergestellt. Die Produkte für die

Verwendung der Präkursor-Lösungen A und B werden entsprechend als **P3B1** und **P2B1** bezeichnet.

5.2.4.4. Reinigung mit unterschiedlichen Methoden

(A) Spinfiltration (SF)

10 mg Rohprodukt RP_{NP} wurden in 10 mL Reinstwasser redispersiert, dann in einen Spinfilter (30 kDa) überführt. Diese Dispersion wurde mit der Zentrifuge bei 3000 rpm für 5 Minuten lang aufkonzentriert. Der Rückstand wurde dreimal mit 7 mL Reinstwasser gewaschen (3000 rpm, 5 Minuten). Anschließend wurde der Rückstand gesammelt und gefriergetrocknet. Die Ausbeute dieses gereinigten Produkts betrug etwa 25 %. Das gereinigte Produkt wurde als NP_{SF30} beschrieben.

(B) Dünnschichtchromatographie (TLC)

In diesem Versuch wurde eine konzentrierte Probe der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel vorbereitet und auf die DC-Platte schnell angelegt. Dann wurden vier Lösungsmittel bzw. Reinstwasser, Ethanol, Aceton und ein Gemisch aus Aceton und Reinstwasser mit Volumenverhältnis von 3 : 1 separat untersucht.

(C) Gelfiltration (SEC)

Reinigung mit Sephadex G-15

16.8 mg Rohprodukt RP_{NP} wurde in 800 μ L Reinstwasser dispergiert. Diese Probe wurde dann in die Chromatographiesäule von Sephadex G-15 (Gelbett: 2 cm x 85 cm) überführt. Als Eluent wurde das entgaste Reinstwasser verwendet. Die Geschwindigkeit von Eluent aus der Säule betrug etwa 1.0 mL pro Minute. Nach der Probenladung wurde die Sammlung der Fraktionen gestartet. Nach der Sammlung der Fraktionen wurden sie mit Hilfe des UV/Vis-Spektrophotometers detektiert. Die zwei Fraktionen mit gleichem UV/Vis-Spektrum wurden kombiniert, mit Spinfilter aufkonzentriert dann gefriergetrocknet. Dieses Produkt wird als NP_{15} bezeichnet. In der Abb. 5-9 wird die Reinigung von RP_{NP} mittels Sephadex G-15 dargestellt, in der Abb. 5-10 wird das Produkt von Gold-Nanopartikeln nach der Reinigung mit Sephadex G-15 bzw. NP_{15} angezeigt.

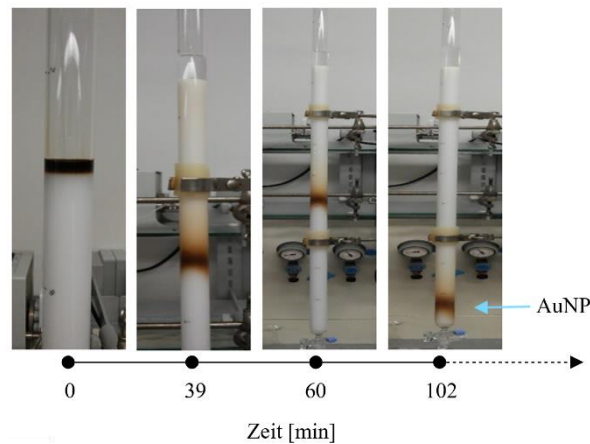


Abb. 5-9. Darstellung der Reinigung von RP_{NP} mittels Sephadex G-15.



Abb. 5-10. Das getrocknete Produkt von NP_{15} .

Reinigung mit Sephadex G-75

17 mg Rohprodukt RP_{NP} wurde in 800 μ L Reinstwasser dispergiert. Diese Probe wurde dann in die Chromatographiesäule von Sephadex G-75 (Gelbett: 2 cm x 86 cm) überführt. Als Eluent wurde das entgaste Reinstwasser verwendet. Die Geschwindigkeit von Eluent aus der Säule betrug etwa 8.5 mL pro Stunde. Nach der Probenladung wurde die Sammlung der Fraktionen gestartet. Nach der Sammlung des Eluents von 62 mL wurden die Fraktion jeweils mit einem Volumen von etwa 3.5 mL gesammelt. Nach der Sammlung der Fraktionen wurden sie mittels UV/Vis-Spektrophotometers detektiert. Die Fraktionen mit gleichem UV/Vis-Spektrum wurden kombiniert. Anhand der unterschiedlichen UV/Vis-Spektren wurden anschließend vier Fraktionen (Fraktion A ~ D) gesammelt. Diese Fraktionen wurden mit Spinfilter (3 kDa, 4000 U/min, 30 Minuten) aufkonzentriert und gefriergetrocknet. Nach der Trocknung betrug die Ausbeute der Fraktion A etwa 24 ~ 30 %, diese war höher als die der Fraktion C. Die Ausbeuten der Fraktionen B und D waren sehr niedrig. Das Produkt der Hauptfraktion A wird als NP_{75-FA} beschrieben. In der Abb. 5-11 wird die Reinigung von RP_{NP} mittels Sephadex G-75 dargestellt. Die getrockneten Produkte von Fraktionen A ~ D werden in der Abb. 5-12 dargestellt.

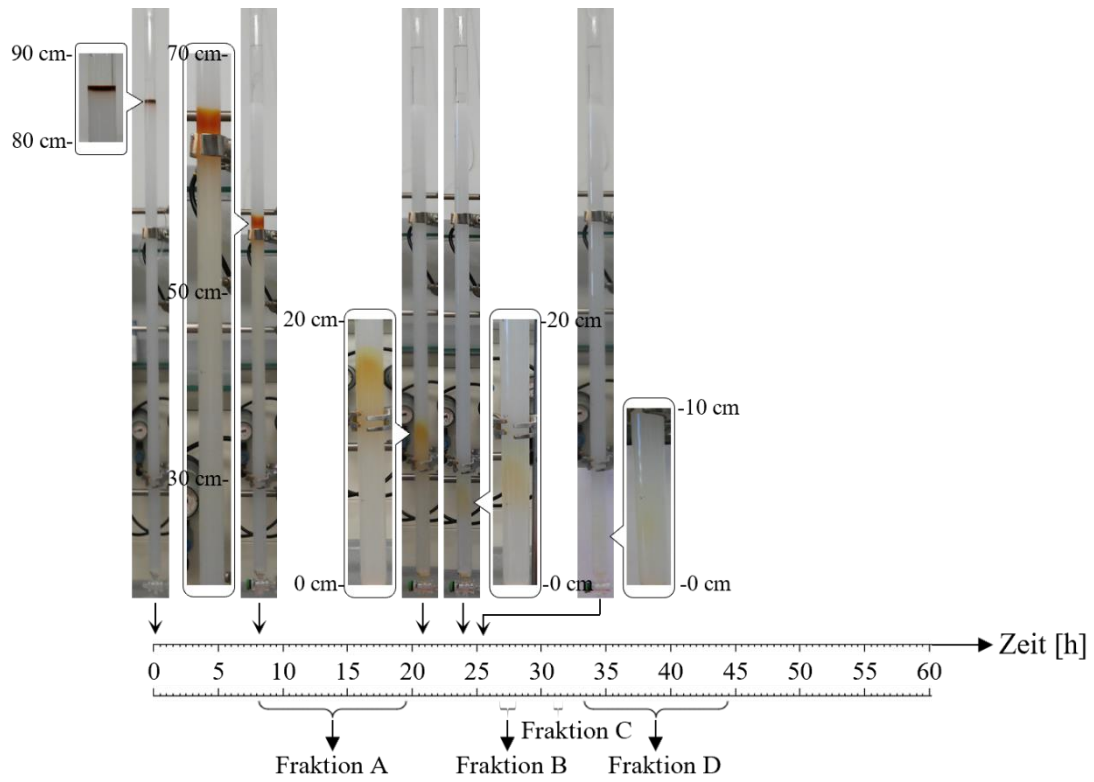


Abb. 5-11. Darstellung der Reinigung von RP_{NP} mittels Sephadex G-75.

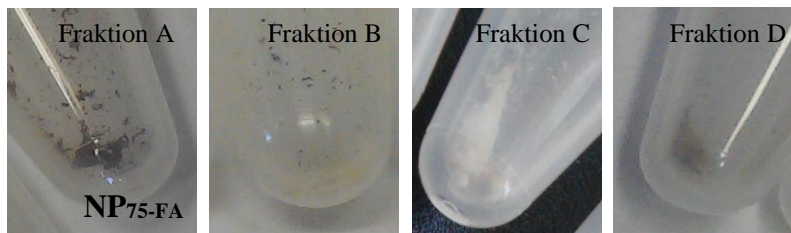


Abb. 5-12. Die getrockneten Feststoffe von Fraktionen A ~ D.

5.2.5. Synthese von chiralen Gold-Nanopartikeln

5.2.5.1. Synthese von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln

Die Synthesemethode war ähnlich wie die Methode von Ruks *et al.*^[16] Aufgrund der Verwendung von *D/L*-Cystein als Liganden wurde die Reaktionszeit geändert. Für die Verwendung der Liganden von *L*-, *D*- und *D/L*-Cystein wurden die Synthese parallel separat durchgeführt.

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde 20 mL Reinstwasser vorgelegt und unter Vakuum mit Argon entgast. Dann wurden 208.3 μL Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) (5 μmol , 24 mM, pH = 0.8 ~ 0.9) in den Reaktionskolben unter Argon zugegeben. Danach wurde 100 μL frische Cystein-Stammlösung (150 mM, 15 μmol , Reinstwasser als Lösungsmittel) zu dem Reaktionskolben zugegeben. Dann wurde eine frische NaBH_4 -Stammlösung (200 mM) mit dem eiskalten Reinstwasser vorbereitet. 100 μL NaBH_4 -Stammlösung (20 μmol) wurde sofort aufgenommen und zum Reaktionsgemisch gegeben. Nach der 10 Minuten Reaktion traten die Niederschläge bei der Synthese von *L*-Cystein oder *D*-Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln auf. Im Vergleich dazu war das Reaktionsgemisch bei der Synthese von *D/L*-Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln homogen. Die pH-Werte der drei Reaktionsgemischen lagen ähnlich bei etwa 2 ~ 3 vor. Um die drei Synthesen unter gleichen Reaktionsbedingungen durchzuführen, wurde das Reaktionsgemisch bei jeder Synthese 15 Stunden lang unter Argon gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in 50 mL Röhrchen überführt und bei 4000 rpm 15 Minuten lang zentrifugiert. Der Überstand wurde entfernt und das Sediment wurde zwei Mal mit 40 mL Reinstwasser gewaschen (4000 rpm, 15 Minuten). Das Sediment wurde in 600 μL NaOH -Lösung (0.2 M) redispergiert. Anschließend wurde die Dispersion in ein 1.5 mL Eppendorftube überführt und erneut bei 4000 rpm 15 Minuten lang zentrifugiert. Der Überstand wurde aufgenommen und als Produkt untersucht, dieses Produkt wurde als **Cys-AuNP** bezeichnet. Für die NMR-Untersuchung wurde die NaOD -Lösung (0.2 M) im letzten Schritt von Redispergieren eingesetzt. Die Konzentration von Cystein in der Dispersion von Produkt wurde mittels ERETIC als etwa 5.4 ~ 5.6 mM bestimmt.

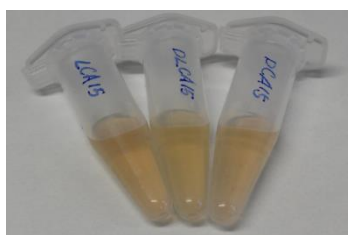


Abb. 5-13. Die NMR-Proben von *L*-Cys-AuNP (links), *DL*-Cys-AuNP (Mitte) und *D*-Cys-AuNP (rechts).

5.2.5.2. Synthese von Mercaptoessigsäure stabilisierten Gold-Nanopartikeln

Die Synthesemethode war identisch von der Methode im Kapitel 5.2.5.1.. Nun wurde 10 Minuten als Reaktionszeit verwendet. Als Liganden wurde 100 μL frische Mercaptoessigsäure-Lösung (150 mM) verwendet. Das Produkt bei dieser Synthese wird als **MES-AuNP** bezeichnet. Die Ergebnisse der Analyse von **MES-AuNP** wird im Kapitel 9.2.5. dargestellt.

5.2.5.3. Ligandenaustausch mit Mercaptoessigsäure

Die Dispersion von Cys-AuNP wurde gesammelt, dann mit 2.5 mL Dispersion wurde der Versuch des Ligandenaustausches durchgeführt. Die 5 mL Eppendorftube wurde als Reaktionsgefäß verwendet. Für die Verwendung von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP wurden drei Versuche parallel durchgeführt.

Eine Mercaptoessigsäure (MES)-Stammlösung (150 mM) wurde aus 41.7 μL MES und 3958.3 μL NaOH-Lösung (0.2 M) vorbereitet. Dann wurde 1.87 mL MES-Stammlösung in die Cys-AuNP-Lösung ($C_{\text{Cys}} = 5.4 \sim 5.6 \text{ mM}$) zugegeben. Nach 24 Stunden wurde 874 μL HCl-Lösung (1 M) in dem Reaktionsgemisch zugegeben. Das Sediment wurde zwei Mal mit 40 mL Reinstwasser gewaschen (4000 rpm, 15 Minuten). Anschließend wurde das Sediment in 600 μL NaOH-Lösung (0.2 M) redispergiert und erneut bei 4000 rpm 15 Minuten lang zentrifugiert. Der Überstand wurde aufgenommen und als Produkt untersucht, dieses Produkt wurde als **(Cys-)AuNP-MES** bezeichnet. Für die NMR-Untersuchung wurde die NaOD-Lösung (0.2 M) im letzten Schritt von Redispergieren eingesetzt.



Abb. 5-14. Die NMR-Proben von (*L*-Cys-)AuNP-MES (links), (*D*-Cys-)AuNP-MES (Mitte) und (*DL*-Cys-)AuNP-MES (rechts).

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Homoleptische Phosphan-Gold(I)-Komplexe

6.1.1. Optimierung des Stoffmengenverhältnisses für die Synthese

Bei der traditionellen Methode wurde der Komplex von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ aus $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ mit TPPTS durch Ligandenaustausch über 15 Stunden lang hergestellt und dann durch Gelfiltration gereinigt.^[23, 34, 43, 44] Eine neue Synthesemethode von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde von Assefa *et al.* im Jahr 2003 vorgestellt, bei der der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ aus $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$ und TPPTS mit einem Stoffmengenverhältnis von Gold zu Liganden als 1 : 3.03 über 5 Stunden synthetisiert wurde.^[20] Das Phänomen von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in D_2O bei der Raumtemperatur im ^{31}P -NMR-Spektrum wurde von Assefa *et al.* als zwei breite Signale beschrieben.^[20] Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in D_2O wurden erstmals von Marpu *et al.* im Jahr 2010 veröffentlicht, dafür wurde der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nach der Methode von Assefa *et al.* synthetisiert, und der Ligand TPPTS mit einer Reinheit von 95 % wurde von Sigma-Aldrich hergestellt und in der Synthese verwendet.^[20, 21]

Aufgrund der Bequemlichkeit der Synthese von $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$ und der Vorteile einer kurzen Reaktionszeit wurde der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in meiner Arbeit zuerst nach der Methode von Assefa *et al.* synthetisiert.^[20] Nach der Synthese wurde das Produkt mittels ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert und die erhaltenen Spektren stimmten mit den Spektren in der Literatur überein.^[21] Ein offensichtliches Problem des Produkts von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, das nach Assefa *et al.* synthetisiert wurde, bestand darin, dass das Signal von TPPTS Oxid (OTPPTS) in den NMR-Spektren deutlich dargestellt wurde, dieses Signal (bzw. OTPPTS) trat sowohl in der Arbeit von Marpu *et al.* als auch in meiner Arbeit.^[21]

Der Ligand von TPPTS, der in meiner Arbeit verwendet wurde, besaß eine hohe Reinheit. Das bedeutet, dass OTPPTS während der Synthese gebildet werden konnte. Folglich wurde es vermutet, dass $\text{Au}(\text{THT})\text{Cl}$ mit einem Stoffmengenverhältnis von Au zu TPPTS als 1 : 3.03 nicht vollständig in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ umgesetzt werden konnte. Aus diesem Grund wurde die Synthesemethode optimiert.

Nach einer Methode von Garsinghe *et al.* wurde der Gehalt von OTPPTS im Produkt mit Hilfe des Integrals im ^{31}P -NMR-Spektrum eingeschätzt.^[22] In der Abb. 6-1 (a) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von Produkt $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, das nach der Methode von Assefa *et al.*

synthetisiert wurde, dargestellt. In diesem ^{31}P -NMR-Spektrum liegt das Signal von OTPPTS bei etwa 34.6 ppm mit einem Integral von 16.4 % des gesamten Integrals. Für die Optimierung des Stoffmengenverhältnisses von den Edukten wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$\frac{n_{\text{TPPTS}}}{n_{\text{Au(THT)Cl}}} = \frac{\frac{y \times x}{100\% - 16.4\%}}{x} = \frac{y}{83.6\%} \quad (6.1.1)$$

x : Die Stoffmenge von Gold in Au(THT)Cl [mol].

y : Die Koordinationszahl von Gold im Zielprodukt [-] ($y = 2$ oder 3).

Die Gleichung (6.1.1) wies auf, dass der Ligand TPPTS für die Synthese von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ ($y = 3$) mit 3.59 Äquivalenten verwendet werden sollte. Im Vergleich dazu sollte der Ligand TPPTS für die Synthese von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ ($y = 2$) mit 2.40 Äquivalenten angewendet werden. Mit Hilfe dieser optimalen Stoffmengenverhältnisse von Edukten wurden die Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ synthetisiert. Die entsprechenden ^{31}P -NMR-Spektren werden in der Abb. 6-1 (b) und (c) dargestellt.

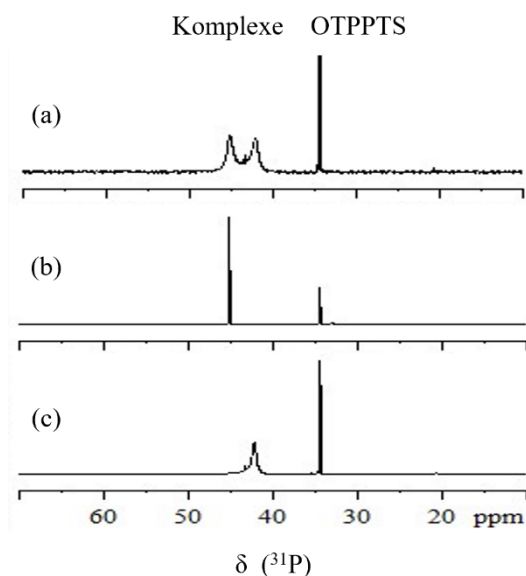


Abb. 6-1. ^{31}P -NMR-Spektren (243 MHz), (a) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, Synthese nach Assefa *et al.*,^[20]
 (b) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, Synthese nach Optimierung (c) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, Synthese nach Optimierung.

Die Abb. 6-1 (a) zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, das nach der Methode von Assefa *et al.* synthetisiert wurde.^[20] In diesem Spektrum werden zwei breite Signale bei

etwa 42.22 ppm und 45.35 ppm von zwei Komplexen angezeigt. Im Vergleich dazu zeigen die ^{31}P -NMR-Spektren von Abb. 6-1 (b) und (c) jeweils ein Signal von Komplex. Dieses Ergebnis wies den Erfolg der Optimierungsmethode auf. Außerdem wurde vermutet, dass die unterschiedlichen Breiten der Signale der Gold(I)-Komplexe in Abb. 6-1 (b) und (c) mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften zusammenhängen, weil die beiden Komplexe für die ^{31}P -NMR-Spektren in Abb. 6-1 (b) und (c) nach einer identischen Optimierungsmethode synthetisiert wurden.

Der Vergleich der drei ^{31}P -NMR-Spektren in Abb. 6-1 zeigt das Reinheitsproblem von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im Produkt von Abb. 6-1 (a). In diesem Produkt wurde das OTPPTS nicht entfernt, und der zwei-TPPTS-koordinierte Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit einer großen Menge aufgrund einer unvollständigen Umsetzung blieb im Produkt. Außerdem wurde das durch die Reaktion gebildete Natriumchlorid bei der Synthesemethode von Assefa *et al.* ignoriert.^[20] Dies führen dazu, dass die Reinheit des Komplexes $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im Produkt von Abb. 6-1 (a) weniger als 50 % betrug. Weiterhin kann der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ aus dem Produkt von Abb. 6-1 (a) wegen der Anwesenheit von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ nicht isoliert werden. Der Grund dafür kann mit Hilfe der hydrodynamischen Größen von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ erklärt werden (siehe Ergebnisse von ^1H -DOSY, Kapitel 6.1.4.). Dadurch wurde deutlich, dass die Optimierung des Stoffmengenverhältnisses für die Synthese in meiner Arbeit eine große Bedeutung hat.

Die ^{31}P -NMR-Spektren in der Abb. 6-1 sind ^1H -entkoppelte Spektren. Normalerweise sind die Integrale in den ^1H -entkoppelten Spektren bedeutungslos. Die Verwendung der Methode von Garusinghe *et al.* in meiner Arbeit basiert auf der Besonderheit der Verbindung TPPTS, die keine P-H-Bindung besitzt.^[22]

Die wichtigen Ergebnisse in diesem Teil meiner Arbeit liegen nicht nur bei den Stoffmengenverhältnissen von Edukten für die Synthese von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, sondern auch bei der Optimierungsmethode der Synthese und den ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Gold(I)-Komplexe, die unter geeigneten Stoffmengenverhältnissen synthetisiert wurden. Mit anderen Worten, die Stoffmengenverhältnisse bzw. 1 : 3.59 und 1 : 2.40 für die Synthese von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ sind keine goldenen Schnitte, die genauen Werte des Stoffmengenverhältnisses der Edukte hängen mit der Qualität der Edukte, der Analysetechnik, dem Produktionsdatum und der Menge des Nebenprodukts OTPPTS zusammen.

6.1.2. Na₅[Au(TPPTS)₂]

Nach der Optimierung der Stoffmengenverhältnisse von Edukten wurde der Gold(I)-Komplex Na₅[Au(TPPTS)₂] mit dem optimalen Stoffmengenverhältnis synthetisiert, dann durch Kristallisation gereinigt. Das Produkt wurde mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert, z.B. die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt, die Koordinationszahl wurde sowohl mittels Elementaranalyse als auch mittels quantitativer NMR-Spektroskopie ermittelt, die molare Masse des Komplexes wurde mittels der Massenspektrometrie analysiert, die Struktur wurde mit 1D und 2D NMR-Spektroskopie untersucht, die hydrodynamische Größe wurde mittels ¹H-DOSY-Spektroskopie analysiert, und die Valenzzustände der Elemente im Komplex wurden mittels XPS bestimmt. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

6.1.2.1. Zusammensetzung und Koordinationszahl

(1) Elementare Analyse

Die elementare Zusammensetzung von Na₅[Au(TPPTS)₂] wurde mittels AAS und CHNS-Analyse bestimmt. Die Ergebnisse werden in der Tab. 6-1 zusammengefasst und mit den theoretischen Werten von Na₅[Au(TPPTS)₂]·5H₂O und Na₅[Au(TPPTS)₂]·5H₂O·1/2C₂H₅OH verglichen.^[24, 43]

Tab. 6-1. Zusammenfassung der Ergebnisse von AAS und CHNS-Analyse von Na₅[Au(TPPTS)₂].

Untersuchte Elemente	Experimentelle Werte (W_E) [%]	Theoretische Werte ^[24, 43] (W_T) [%]		Abweichung zwischen W_E und W_T [%]	Messabweichung der Methode [%]
		Na ₅ [Au(TPPTS) ₂]·5H ₂ O (M=1400.85g/mol)	Na ₅ [Au(TPPTS) ₂]·5H ₂ O·1/2C ₂ H ₅ OH (M=1423.94 g/mol)		
C	30.65	30.87	31.18	0.22 ~ 0.53	1.29
H	2.52	2.45	2.60	0.07 ~ 0.08	4.63
N	0.00	0.00	0.00	0.00	5.67
S	12.85	13.73	13.48	0.63 ~ 0.88	3.65
Au	14.01	14.06	13.83	0.05 ~ 0.18	7

Das Element Gold wurde mittels AAS ermittelt. Das Ergebnis zeigt, dass 14.01 % Gold im Produkt Na₅[Au(TPPTS)₂] vorlagen. Der Vergleich dieses Werts mit dem theoretischen Wert

zeigt eine kleine Differenz von 0.05 ~ 0.18 %. Diese Differenz ist viel kleiner als die Messabweichung von AAS für das Element Gold, bzw. 7 % (siehe Kapitel 4.9.).

Die Ergebnisse der CHNS-Analyse zeigen, dass das Produkt $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ 30.65 % Kohlenstoff, 2.52 % Wasserstoff und 12.85 % Schwefel enthält. Die Analyse dieser Elemente zeigten die Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten von 0.22 ~ 0.53 %, 0.07 ~ 0.08 % und 0.63 ~ 0.88 %. Bei CHNS-Analyse betragen die Messabweichungen für Kohlenstoff 1.29 %, für Wasserstoff 4.63 % und für Schwefel 3.65 % (siehe Kapitel 4.10.). Die hier dargestellten Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten liegen innerhalb der Bereiche der Messabweichungen von der verwendeten Analyseverfahren.

Der Vergleich der elementaren Zusammensetzung von Produkt $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit den theoretischen Werten von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zeigt einen sehr kleinen Unterschied, die Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und den theoretischen Werten von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sind relativ kleiner. Vermutlich befand sich der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in einem ähnlichen Zustand von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, das entspricht der Arbeit von Herrmann *et al.*^[43]

Aufgrund der Kristallisation von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in Ethanol und Wasser könnte die Ethanol-Moleküle in dem Feststoff von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ verblieben sein. Diese Situation ist ähnlich wie beim Kupfer(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, der auch in Ethanol und Wasser durch Dampfdruck kristallisiert wurde.^[24] Die Anzahl der Moleküle von Lösungsmittel bei $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurde durch Kristallographie bestimmt. Es wurde versucht, einen Einkristall von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ zu erzeugen, aber der Versuch war nicht erfolgreich. Folglich konnte es nicht genau bestimmt werden, ob Ethanol-Moleküle sich im Feststoff des Komplexes befanden und wie viele Ethanol-Moleküle bei einem Komplex lagen. In Tab. 6-1 wird ein theoretischer Wert mit $1/2$ Ethanol-Molekül dargestellt, diese Menge ist nur ein Beispiel. Es ist möglich, dass das Ethanol-Molekül sich mit einer kleinen Menge im Feststoff von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ befand, aber der genaue Wert ist unbekannt. Aus diesem Grund könnte der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in dieser Arbeit auch als $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($n < 1.66$, im Bezug auf die Messabweichung von Kohlenstoff) beschrieben werden.

Zusammenfassend entsprechen die Ergebnisse der Elementaranalyse vom Produkt den Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ($n < 1.66$). Anhand einer kleinen Messabweichung bei Kohlenstoff bzw. 1.29 % wurde die Koordinationszahl des Komplexes mit Hilfe der Werte von Kohlenstoff und Gold berechnet,

bzw. die Koordinationszahl betrug etwa 1.99. Dieses Produkt wurde weiter mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

(2) ERETIC

Mit Hilfe der quantitativen NMR-Spektroskopie bzw. ERETIC und der AAS wurde die Koordinationszahl des Komplexes $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ von Produkt untersucht. Dabei wurde Benzoesäure (5 mM in DMSO-d_6) als externer Standard verwendet. Die Konzentration von TPPTS in der NMR-Probe wurde als 13.08 mM bestimmt.

Nach der ERETIC-Messung wurde 500 μL NMR-Probe aufgenommen und mit Reinstwasser auf 11 mL verdünnt, dann mittels AAS analysiert, der Verdünnungsfaktor (f) war 22. Das Ergebnis der AAS-Analyse zeigte, dass die Konzentration von Gold in der AAS-Probe 59.00 mg/L betrug. Mit Hilfe des Verdünnungsfaktors wurde die Konzentration von Gold in der NMR-Probe als 6.59 mM umgerechnet. Folglich wurde die Koordinationszahl des Komplexes $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ von Produkt als 1.98 berechnet. Dieses Ergebnis entspricht dem Ergebnis der Elementaranalyse, bzw. $\text{KZ} = 1.99$.

6.1.2.2. Molare Masse

Der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde in Reinstwasser gelöst, dazu wurde Ameisensäure (0.1 %, v/v) zugegeben. Mit dieser Dispersion wurde der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mittels Massenspektrometrie positiv ionisiert (+ESI-MS) und erfolgreich analysiert. Das Massenspektrum wird in der Abb. 6-2 dargestellt, die Signale in dem Massenspektrum wurden zugeordnet, die entsprechenden Informationen werden im Vergleich mit den exakten molaren Massen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und TPPTS in der Tab. 6-2 zusammengefasst.

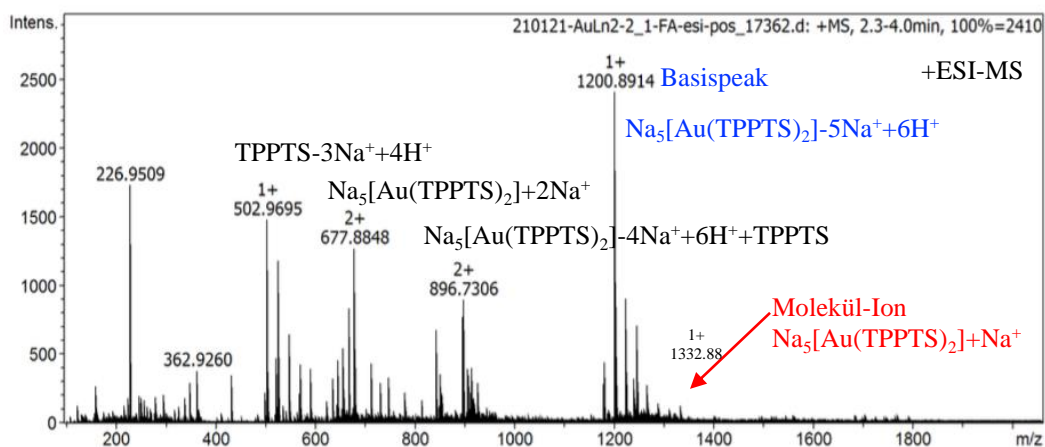


Abb. 6-2. Massenspektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

Tab. 6-2. Zusammenfassung der Signale im Massenspektrum im Vergleich mit $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und TPPTS.

Signale[m/z]	Ladung	Fragmente*	Anmerkung
1332.88	+1	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]+\text{Na}^+$	Experimentelle Daten
1200.89	+1	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]-5\text{Na}^++6\text{H}^+$	
896.73	+2	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]-4\text{Na}^++6\text{H}^++\text{TPPTS}$	
677.88	+2	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]+2\text{Na}^+$	
502.97	+1	$\text{TPPTS}-3\text{Na}^++4\text{H}^+$	
1310.82	0	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	Theoretische Daten
568.42	0	TPPTS	

*TPPTS: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_3$; (TPPTS): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^-)_3$.

In der Abb. 6-2 werden die Signale im Bereich von 500 ~ 1400 m/z als die primären Fragmente vom Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ zugeordnet. Im Vergleich damit werden die Signale im Bereich von 100 ~ 500 m/z als sekundäre Fragmente zugeordnet, die aus den aufgespaltenen Fragmenten von dem Komplex (wie TPPTS) oder der Verunreinigung erzeugt wurden.

Das schwache Signal bei etwa 1332.88 m/z ist das Signal von Molekül-Ion. Mit Hilfe dieses Signals bzw. von Fragment $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]+\text{Na}^+$ kann die molare Masse der Probe als 1309.89 g/mol bestimmt, dieser Wert entspricht der molaren Masse von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$. Außerdem tritt das Basispeak der Probe im Massenspektrum bei 1200.89 m/z auf, dieses Signal wurde von dem Fragment $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]-5\text{Na}^++6\text{H}^+$ erzeugt. Aufgrund der Analyse mit der flüssigen Probe wurde die Masse von Lösungsmittel beim Komplex wie Wasser- oder Ethanol-Moleküle nicht berücksichtigt.

6.1.2.3. Mikrostruktur

Der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde mittels verschiedener 1D und 2D NMR-Spektroskopie analysiert. In diesem Kapitel werden die Struktur von Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit Hilfe der ^{31}P -NMR-, der ^1H -NMR-, der entkoppelten ^1H -NMR-, der ^{13}C -NMR- und der ^1H , ^{13}C -HSQC-NMR-Spektren interpretiert. Diese NMR-Spektren werden in der Abb. 6-3 zusammen dargestellt.

In der Abb. 6-3 (a) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ dargestellt, in dem der Komplex ein scharfes Singulett bei etwa 45.44 ppm angezeigt. Dieses Signal weist nach,

dass die beiden Phosphorkerne in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ chemisch und magnetisch äquivalent sind. Obwohl der Atomkern von Gold ein Quadrupolkern mit einem Spin von $3/2$ ist, kann die Aufspaltung von Phosphor unter der Kopplung mit einem Quadrupolkern hier nicht gesehen werden.

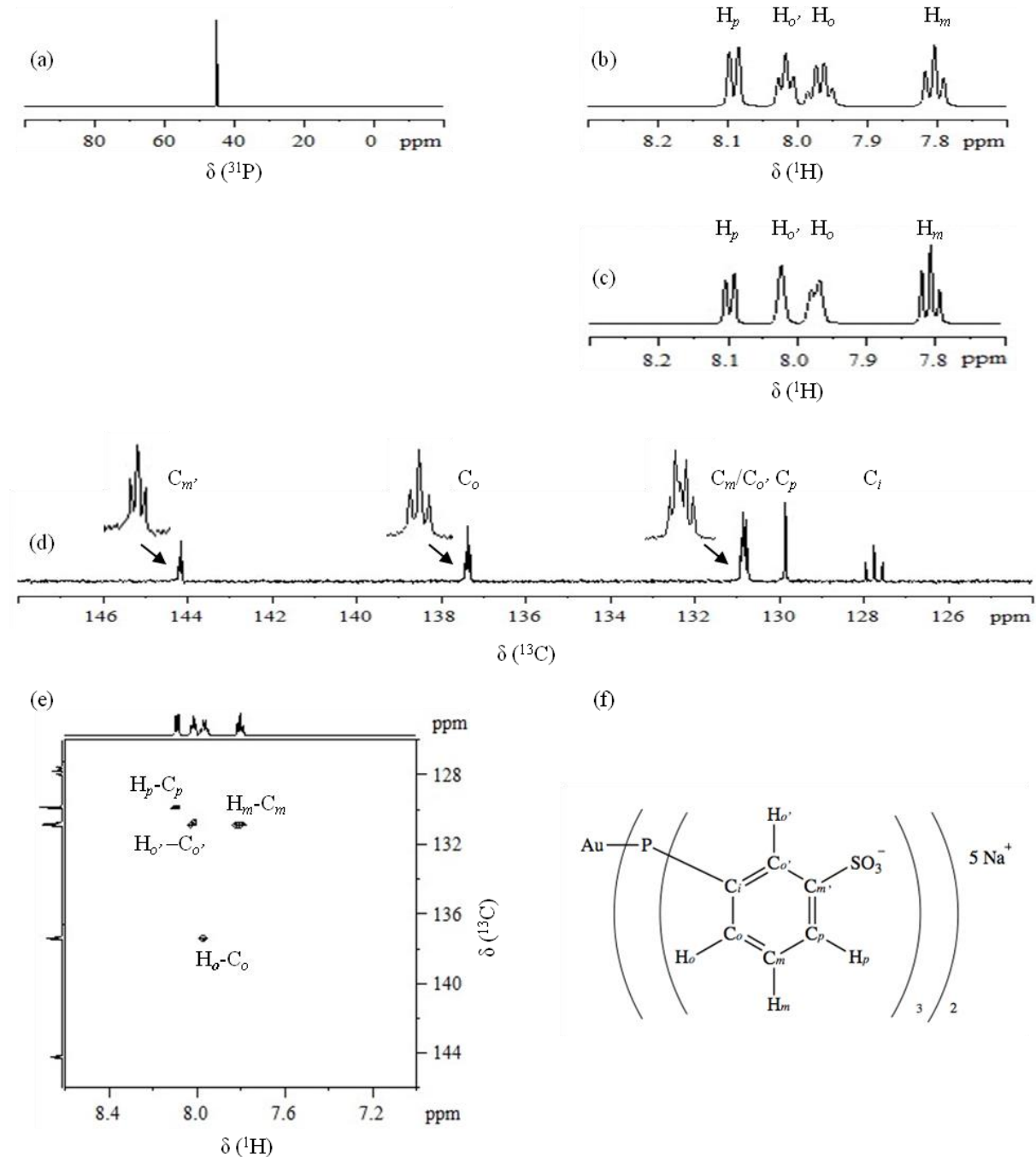


Abb. 6-3. NMR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$,

- (a) ^{31}P -NMR-Spektrum (243 MHz), (b) ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz),
 (c) ^{31}P -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz), (d) ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz),
 (e) ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum, (f) Zuordnung der Atome in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

Im Vergleich zur chemischen Verschiebung von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im ^{31}P -NMR-Spektrum bzw. 42.31 ppm (siehe Abb 6-7 (a)) zeigt das ^{31}P -NMR-Signal von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ eine Tieffeldverschiebung von etwa 3.13 ppm. Das deutet darauf hin, dass die Koordination von Gold mit Phosphor-Atomen in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ stärker als die in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ ist. Die Koordinationsstärke von Gold und Phosphor-Atomen kann die Bindungslängen von Au-P und die Stabilität der Komplexe beeinflussen. Je stärker die Koordination von Gold und Phosphor-Atomen ist, desto kürzer ist die Au-P-Bindung und desto stabiler ist der Komplex.

Aus diesem Grund wird es vermutet, dass die Au-P-Bindungslängen in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ kürzer als die in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sind, diese Vermutung entspricht dem Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl und der Au-P Bindungslänge in den Phosphan koordinierten Gold(I)-Komplexen in einigen früheren Arbeiten.^[54, 148] Leider wurde kein Einkristall von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ erhalten, damit konnte diese Spekulation nicht direkt bestimmt werden. Allerdings können die Kristallstrukturen einiger anderer Phosphan koordinierten Übergangsmetallkomplexe die zusätzlichen Informationen liefern, z.B. die Au-P-Bindungslänge in $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ betrug etwa 2.374 ~ 2.417 Å, die Au-P-Bindungslänge in $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{BF}_4]^-$ war etwa 2.321 ~ 2.322 Å und die Cu-P-Bindungslänge in $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{TPPTS})_2]$ war 2.269 Å.^[20, 24, 149]

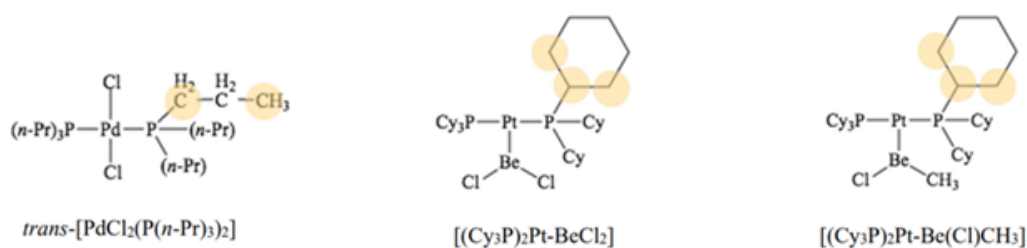
Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (Abb 6-3 (a) und Abb. 6-7 (a)) zeigt einen deutlichen Unterschied bei der Breite der Signale. Dieser Unterschied kann aus unterschiedlichen Stabilitäten der Komplexe verursacht werden. Das ^{31}P -NMR-Signal von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ ist breiter als das von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, das darauf hinweist, dass $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nicht so stabil wie $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ ist und beim Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ kann ein Koordinations- und Dekoordinationsgleichgewicht bei Raumtemperatur auftreten.^[20]

Es wurde versucht, den Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit Hilfe der Reinigungsmethode von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ zu reinigen, aber nach der zweimaligen Kristallisation zeigte das Produkt nicht die charakteristische Fluoreszenz von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unter UV-Lampe und seine NMR-Spektren stimmten mit den NMR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ überein. Dieses Phänomen bestätigte unsere Spekulationen über die Stabilität von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und implizierte auch, dass der Komplex von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ kein Chlor-Atom enthält. Da mit Hilfe der Kristallstruktur von $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde es nachgewiesen, dass der Komplex $[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]^+$ chlorfrei ist.

Die Abb. 6-3 (b) und (c) sind die ^1H -NMR- und ^{31}P -entkoppelte ^1H -NMR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, in den jeweils vier Signale dargestellt werden. Die Multiplizität der Signale im ^{31}P -entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6-3(c)) ist ausschließlich auf die Spin-Spin-Aufspaltung von Wasserstoffkernen zurückzuführen, diese bietet die wichtigen Informationen für die Zuordnung der Signale von H_m (7.80 ppm) und $\text{H}_{o'}$ (8.02 ppm). Im Vergleich dazu wird die Aufspaltung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6-3(b)) nicht nur durch die Kopplung zwischen Wasserstoffkernen, sondern auch durch die Kopplung von Wasserstoff mit Phosphorkernen verursacht.

In Abb. 6-3 (b) zeigt ein Dublett bei etwa 7.97 ppm, dieses Signal wurde als H_o klassifiziert. Das Dublett bei 8.09 ppm wurde als H_p zugeordnet, weil es entfernt von Phosphor stand und folglich weniger von Phosphor beeinflusst wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ tritt beim Signal von $\text{H}_{o'}$ ein interessantes Phänomen auf. Obwohl der Phosphorkern ein dipolarer Kern mit einem Spin von $1/2$ ist, erzeugte die Wasserstoff-Phosphor-Kopplung ein Tripletts-Signal bei $\text{H}_{o'}$ statt eines Dubletts. Dieses Tripletts ist ein virtuelles Tripletts und wird durch die Kopplung von $\text{H}_{o'}$ mit zwei Phosphorkernen in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ verursacht.

Die Abb 6-3 (d) ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, das sechs Signale im Bereich von 126 ~ 146 ppm aufweist. Mit Ausnahme eines Singulets bei 129.88 ppm sind alle anderen Signale Tripletts. Aufgrund der ^1H -Entkopplung und einer sehr geringen natürlichen Häufigkeit von ^{13}C werden die Tripletts in Abb. 6-3 (d) weder durch die Kopplung von Kohlenstoff mit Protonenkernen noch durch die Kopplung zwischen Kohlenstoffkernen verursacht. Diese allen Tripletts sind virtuelle Tripletts und werden durch die Kopplung von Kohlenstoffkernen mit zwei Phosphorkernen in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ erzeugt. Dieser Effekt zweiter Ordnung wurde zuvor in einigen anderen Übergangsmetallkomplexen, die zwei Phosphan Liganden besitzen, bereits berichtet.^[150-152] In der Abb. 6-4 werden ein paar Übergangsmetallkomplexe als Beispiel dargestellt, bei den Kohlenstoff-Atomen von diesen Komplexen, die mit der Farbe markiert werden, traten die virtuellen Tripletts in den ^{13}C -NMR-Spektren auf.

Abb. 6-4. Beispiel der Komplexe mit virtuellen Triplets in ^{13}C -NMR-Spektren.^[150-152]

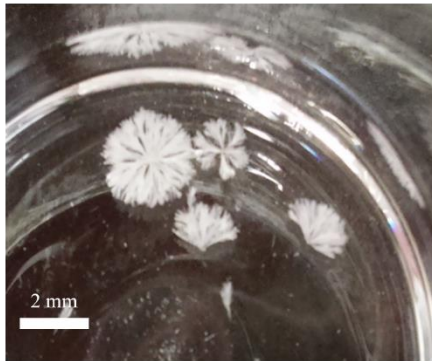
Die Signale in dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ (Abb. 6-3 (d)) wurde mit Hilfe des 1H -, ^{13}C -HSQC-Spektrums (Abb. 6-3 (e)) zugeordnet. In dem 1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum von $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ werden vier Signale der direkten Kopplungen von Wasserstoff und Kohlenstoffkernen im zweidimensionalen Bereich deutlich dargestellt. Da die vier Signale im 1H -NMR-Spektrum von $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ klassifiziert wurden, waren die entsprechenden vier Kohlenstoffkerne (C_p , C_o' , C_m und C_o) im ^{13}C -NMR-Spektrum auch klar, die sich bei 129.88 ppm, 130.82 ppm, 130.89 ppm und 137.39 ppm befanden.

Die anderen zwei Signale bei 127.77 ppm und 144.14 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum von $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ besitzen die virtuellen Kopplungskonstanten von 59.4 Hz und 12.1 Hz. Unter Berücksichtigung der Positionen von Phosphor wurde das Signal bei 127.77 ppm mit einer großen virtuellen Kopplungskonstante als C_i zugeordnet. Weiterhin sind die virtuellen Kopplungskonstanten bei $C_{m'}$ und C_m gleich als 12.1 Hz und die virtuellen Kopplungskonstanten bei $C_{o'}$ und C_o betragen etwa 15.4 Hz und 16.5 Hz.

6.1.2.4. Makrostruktur

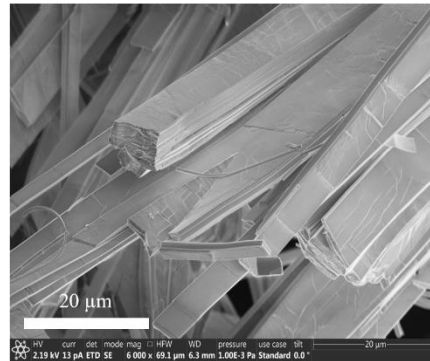
Der Gold(I)-Komplex $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ wurde nach der Synthese mit Hilfe der Kristallisation durch Dampfdruck gereinigt. In der Abb. 6-5 (a) werden die Kristalle von $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ mit einer Größe von etwa 2 ~ 4 mm dargestellt. Unter Lichtmikroskop wurde der Komplex während der Kristallisation beobachtet, dabei wurden nadelförmige Kristalle gesehen. Nach der Trocknung an der Luft wurden die Kristalle mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) beobachtet. Die REM-Aufnahme der Kristalle von $Na_5[Au(TPPTS)_2]$ wird in der Abb. 6-5 (b) gezeigt.

(a) Foto



Maßstabballen: 2 mm

(b) REM-Aufnahme



Maßstabballen: 20 μm

Abb. 6-5. Die Kristalle von Na₅[Au(TPPTS)₂], (a) unter sichtbaren Licht und (b) in REM-Aufnahme.

Mit Hilfe der REM-Aufnahme wird die räumliche Struktur von Na₅[Au(TPPTS)₂] gezeigt. Die Kristalle von Na₅[Au(TPPTS)₂] bilden sich als lange Streifen und sind übereinander gestapelt. Es wurde vermutet, dass die Wasser- und Ethanol-Moleküle sich zwischen den Schichten der Streifen von Na₅[Au(TPPTS)₂] befinden.^[24]

Es wurde versucht, einen Einkristall von Na₅[Au(TPPTS)₂] mit Hilfe des Dampfdrucks von Wasser und Ethanol zu erzeugen, aber das war nicht erfolgreich.

6.1.3. Na₈[Au(TPPTS)₃]

Nach der Optimierung der Stoffmengenverhältnisse von Edukten wurde der Gold(I)-Komplex Na₈[Au(TPPTS)₃] mit dem optimalen Stoffmengenverhältnis von Au zu TPPTS synthetisiert, dann wurde es durch Gelfiltration gereinigt.^[23, 34, 43, 44] Das Produkt wurde mit verschiedenen Methoden analysiert, z.B. die Zusammensetzung wurde mit Hilfe der Elementaranalyse bestimmt, die Koordinationszahl wurde sowohl mittels Elementaranalyse als auch mit der quantitativen NMR-Spektroskopie ermittelt, die molare Masse wurde mittels MS untersucht, die Struktur wurde mit 1D und 2D NMR-Spektroskopie untersucht, die hydrodynamische Größe wurde mittels ¹H-DOSY-Spektroskopie analysiert, und die Valenzzustände der Elemente in diesem Komplex wurden mittels XPS bestimmt. Die Ergebnisse werden in folgenden Kapiteln vorgestellt.

6.1.3.1. Zusammensetzung und Koordinationszahl

(1) Elementare Analyse

Die elementare Zusammensetzung von Na₈[Au(TPPTS)₃] wurde mittels AAS und CHNS-Analyse bestimmt. Die Ergebnisse werden in der Tab. 6-3 zusammengefasst und mit den theoretischen Werten von Na₈[Au(TPPTS)₃]·8H₂O verglichen.^[34, 43, 44]

Tab. 6-3. Zusammenfassung der Ergebnisse von AAS und CHNS-Analyse von Na₈[Au(TPPTS)₃].

Untersuchte Elemente	Experimentelle Werte (W_E) [%]	Theoretische Werte ^[34, 43, 44] (W_T) [%]	Abweichung zwischen W_E und W_T [%]	Messabweichung der Methode [%]
		Na ₈ [Au(TPPTS) ₃]·8H ₂ O (M=2023.33 g/mol)		
C	31.30	32.06	0.76	1.29
H	2.56	2.59	0.03	4.63
N	0.00	0.00	0.00	5.67
S	14.55	14.26	0.29	3.65
Au	10.57	9.73	0.84	7

Das Element Gold wurde mittels AAS analysiert. Das Ergebnis zeigt, dass 10.57 % Gold im Produkt Na₈[Au(TPPTS)₃] vorlagen. Der Vergleich dieses Werts mit dem theoretischen Wert zeigt eine kleine Differenz von 0.84 %. Diese Differenz ist viel kleiner als die Messabweichung bei der AAS für das Element Gold bzw. 7 % (siehe Kapitel 4.9.).

Die Ergebnisse der CHNS-Analyse zeigen, dass das Produkt $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ 31.30 % Kohlenstoff, 2.56 % Wasserstoff und 14.55 % Schwefel besaß. Für diese Elemente zeigte der Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte die Abweichungen von etwa 0.76 %, 0.03 % und 0.29 %. Bei CHNS-Analyse betragen die Messabweichungen für Kohlenstoff 1.29 %, für Wasserstoff 4.63 % und für Schwefel 3.65 % (siehe Kapitel 4.10.). Die hier dargestellten Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Werten liegen innerhalb der Bereiche der Messabweichungen von der verwendeten Analysemethode.

Analog zu dem Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde die Koordinationszahl von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ auch mit Hilfe der Werte von Kohlenstoff und Gold berechnet, bzw. die Koordinationszahl betrug etwa 2.70. Dieses Produkt wurde weiter mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

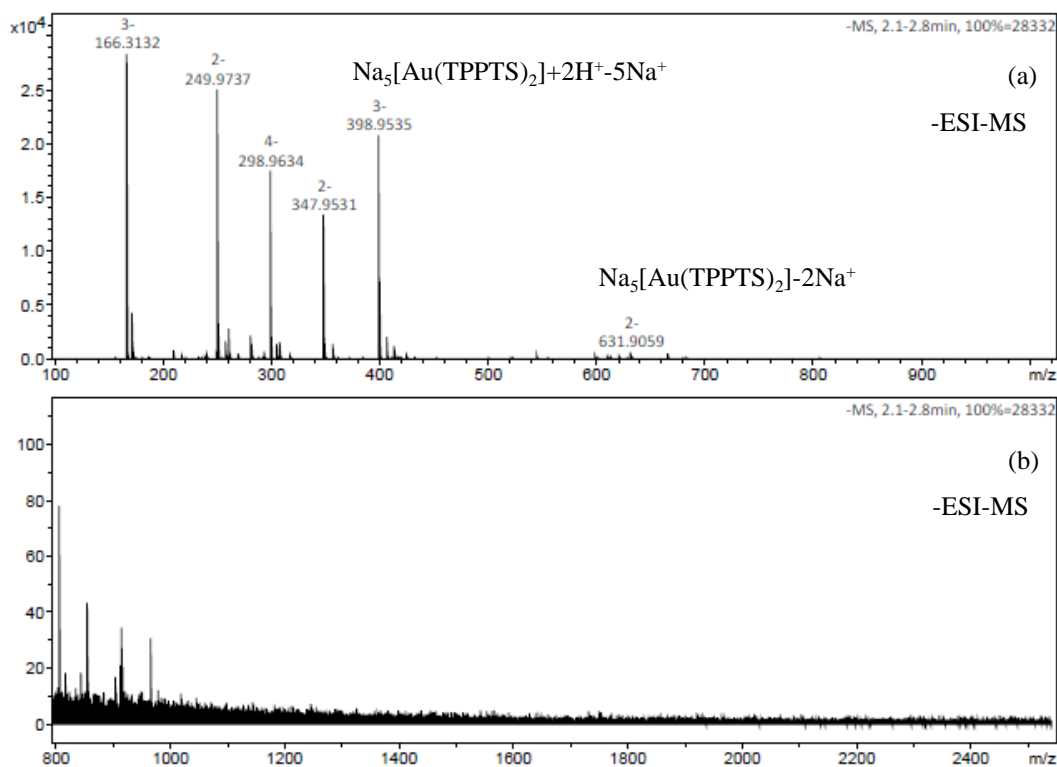
(2) ERETIC

Mit Hilfe der quantitativen NMR-Spektroskopie bzw. ERETIC und der AAS wurde die Koordinationszahl des Komplexes $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ von Produkt ermittelt. Dabei wurde Benzoesäure (5 mM in DMSO-d_6) als externer Standard verwendet. Die Konzentration von TPPTS in der NMR-Probe wurde als 20.00 mM bestimmt.

Nach der ERETIC-Messung wurde 500 μL NMR-Probe aufgenommen und mit Reinstwasser auf 10 mL verdünnt, dann mittels AAS analysiert, der Verdünnungsfaktor (f) entsprach 20. Das Ergebnis der AAS-Analyse zeigte, dass die Konzentration von Gold in der AAS-Probe 66.30 mg/L betrug. Mit Hilfe des Verdünnungsfaktors wurde die Konzentration von Gold in der NMR-Probe als 6.73 mM umgerechnet. Folglich wurde die Koordinationszahl des Komplexes $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ von Produkt als 2.97 berechnet. Dieses Ergebnis entspricht dem Ergebnis der Elementaranalyse, bzw. $\text{KZ} = 2.70$.

6.1.3.2. Molare Masse

Der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde in Reinstwasser gelöst, mit Hilfe der Ameisensäure (0.1 %) wurde die MS-Probe vorbereitet. Mittels Massenspektrometrie im negativen Modus (-ESI-MS) wurde der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ analysiert. Das Massenspektrum wird in der Abb. 6-6 dargestellt, die Signale von dem MS-Spektrum wurden zugeordnet, die entsprechenden Informationen werden in der Tab. 6-4 zusammengefasst und mit Hilfe der exakten molaren Massen von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und TPPTS verglichen.

Abb. 6-6. Massenspektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.Tab. 6-4. Zusammenfassung der Signale im Massenspektrum im Vergleich mit $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und TPPTS.

Signale[m/z]	Ladung	Fragmente*	Anmerkung
631.91	-2	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]-2\text{Na}^+$	Experimentelle Daten
398.95	-3	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]+2\text{H}^+-5\text{Na}^+$	
347.95	-2	$\text{Na}_2[\text{Au}(\text{TPPTS})]-2\text{Na}^+$	
298.96	-4	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]+\text{H}^+-5\text{Na}^+$	
249.97	-2	$\text{TPPTS}+\text{H}^+-3\text{Na}^+$	
166.31	-3	$\text{TPPTS}-3\text{Na}^+$	
1879.24	0	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	Theoretische Daten
1856.25	-1	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]-\text{Na}^+$	
916.63	-2	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]-2\text{Na}^+$	
603.42	-3	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]-3\text{Na}^+$	
568.42	0	TPPTS	

*TPPTS: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_3$; (TPPTS): $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^-)_3$.

In der Abb. 6-6 (a) werden die Signale im Bereich von 100 ~ 1000 m/z dargestellt. Außerhalb des dargestellten Messbereichs wurden keine Signale gefunden (siehe Abb. 6-6 (b)). Die detektierten Signale wurden nach den Umrechnungen mit den Masse-zu-Ladungsverhältnissen zugeordnet. Das Signal bei etwa 631.91 m/z wurde als das Fragment von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]-5\text{Na}^++6\text{H}^+$ zugeordnet. Die Signale bei 398.95 m/z, 298.96 m/z und 347.95 m/z wurden als zwei- und ein-TPPTS-koodinierten Gold(I)-Fragmente klassifiziert. Die Signale bei etwa 249.97 m/z und 166.31 m/z gehören zu TPPTS.

Alle Signale in der Abb. 6-6 (a) werden aus den primären Fragmenten erzeugt, kein Signal gehört zu Molekül-Ion. Obwohl alle Signale bei der Ionisierung des Gold(I)-Komplexes von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ erzeugt werden konnten, wird ein direkter Nachweis des Signals von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in dem Massenspektrum nicht gesehen. Das weist auf, dass der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unter der Ionisierungsbedingung instabiler war.

Es wurde versucht, den Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mittels +ESI-MS zu analysieren, aber der Versuch war nicht erfolgreich.

6.1.3.3. Mikrostruktur

Der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde mittels verschiedener 1D und 2D NMR-Spektroskopie analysiert. In diesem Kapitel werden die Struktur von Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit Hilfe der ^{31}P -NMR-, der ^1H -NMR-, der ^{13}C -NMR-, der $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-NMR- und der $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC-NMR-Spektren interpretiert. Diese NMR-Spektren werden in der Abb. 6-7 dargestellt.

Die Abb. 6-7 (a) zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, in dem der Komplex ein breites Singulett bei 42.31 ppm zeigt. Hier beträgt das Integral von OTPPTS bei 34.62 ppm etwa 3 % von den Gesamtintegralen.

Die ^1H -NMR- und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektren von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ werden in Abb. 6-7 (b) und (d) dargestellt. Für die ^1H -NMR- und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Untersuchungen wurde eine identische Probe verwendet. Der kleine Unterschied zwischen den ^1H -NMR-Signalen in den eindimensionalen Spektren wurde von den unterschiedlichen NMR-Spektrometern und den FID-Signalen verursacht. Unter Berücksichtigung des Integrals werden die Signale im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als vier Signale klassifiziert, bzw. ein Dublett bei 7.89 ppm, ein Singulett bei 7.65 ppm, und zwei Signale überlappen sich im Bereich von 7.3 ~ 7.5 ppm, diese Signale wurden mit Hilfe von $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (Abb. 6-6 (d)) zugeordnet. Das $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zeigt die Kopplungssignale zwischen den benachbarten Wasserstoffkernen, hier zeigt das Singulett bei 7.65 ppm kein Kopplungssignal.

Das bedeutet, dass der entsprechende Wasserstoff entfernt von anderen Wasserstoffkernen steht. Aus diesem Grund wird dieses Signal als *ortho*-Proton ($H_{o'}$) zugeordnet. Bei diesem Signal wird eine Aufspaltung durch die Kopplung zwischen Wasserstoff- und Phosphorkernen nicht beobachtet.

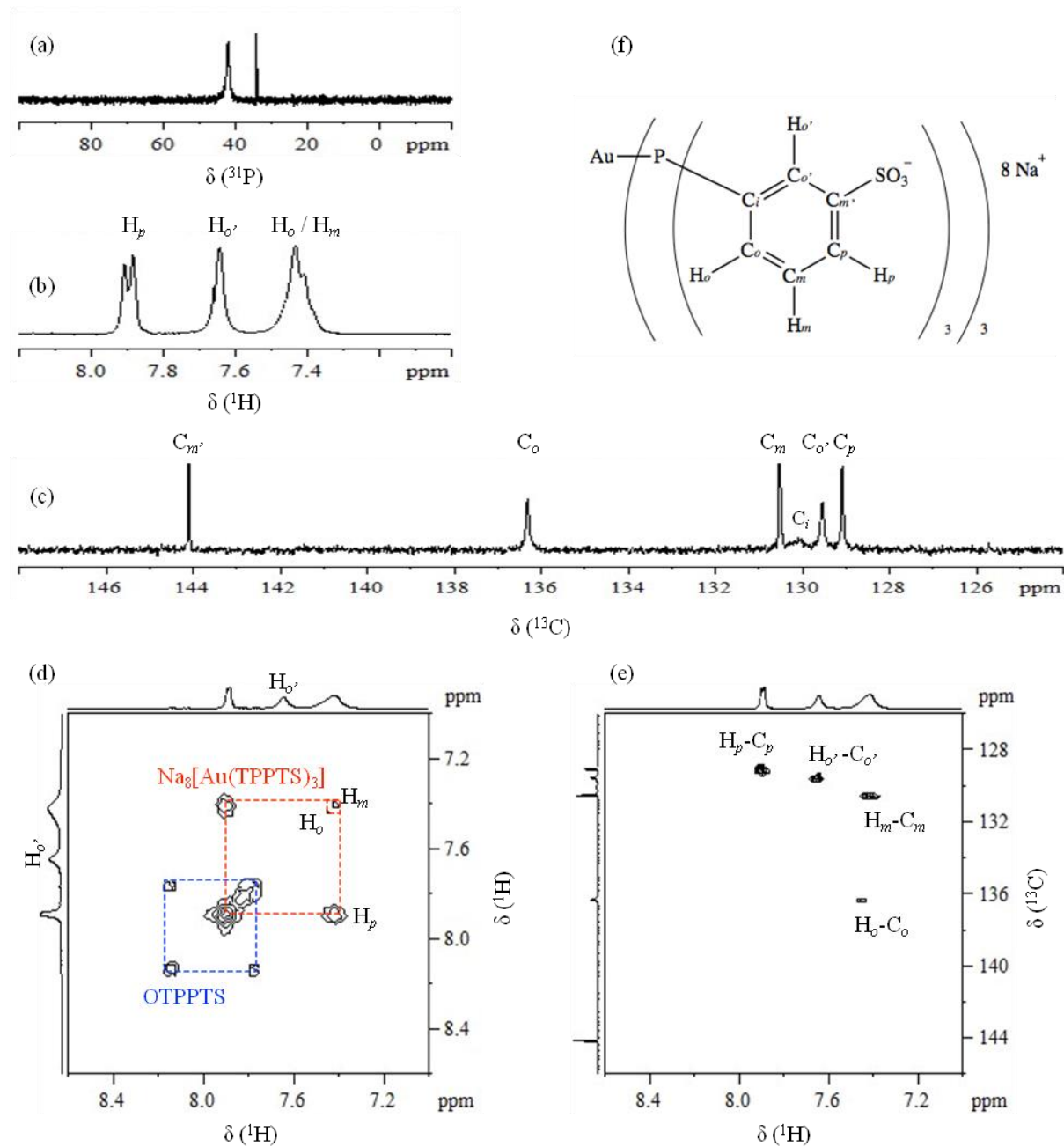


Abb. 6-7. NMR-Spektren von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$,

(a) ^{31}P -NMR-Spektrum (243 MHz), (b) ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz),

(c) ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz), (d) ^1H , ^1H -COSY-Spektrum,

(e) ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum, (f) Zuordnung der Atome in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Das Signal bei 7.89 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde aufgrund seiner Multiplizität als H_p zugeordnet. Die Signale bei 7.44 ppm und 7.41 ppm in Abb. 6-7 (b) beziehen sich auf H_o und H_m . Mit zwei benachbarten Dipolkernen wurde es erwartet, dass das Signal des H_m -Kerns in Triplets aufgespalten wird. Folglich wurde es vermutet, dass das Signal bei 7.41 ppm bzw. am ganz rechts von H_m erzeugt wurde.

Die ^{13}C -NMR- und ^1H -, ^{13}C -HSQC-Spektren von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sind in Abb. 6-7 (c) und (e) dargestellt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zeigt sechs Signale im Bereich von 128 ~ 145 ppm, vier dieser Signale wurden mithilfe des ^1H -, ^{13}C -HSQC-Spektrums zugeordnet. Das ^1H -, ^{13}C -HSQC-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ liefert Informationen über die direkte Kopplung von Kohlenstoff- und Wasserstoffkernen. Basierend auf der Zuordnung der vier Signale von Wasserstoffkernen in Abb. 6-7 (b) wurden die Signale von vier entsprechenden Kohlenstoffkernen C_p , C_o' , C_m und C_o klassifiziert, die direkt mit diesen Wasserstoffkernen verbunden sind. Das Singulett bei 129.10 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum wird als C_p zugeordnet, das Dublett bei 129.56 ppm ($J = 3.3$ Hz) wird von C_o' verursacht, und die Singuletts bei 130.54 ppm und 136.34 ppm werden entsprechend als C_m und C_o zugeordnet. Unter Berücksichtigung der starken Elektronegativität des Schwefel-Atoms wird das Singulett bei 144.07 ppm im Tieffeld als $\text{C}_{m'}$ zugeordnet. Im Vergleich zu TPPTS des freien Liganden zeigt das Signal von $\text{C}_{m'}$ nur eine Tieffeldverschiebung von etwa 1.05 ppm. Anschließend wird das schwache Signal bei 130.12 ppm in der Abb. 6-7 (c) als C_i zugeordnet. Im Vergleich mit dem Signal des freien Liganden TPPTS weist dieses Signal bzw. C_i eine deutliche Hochfeldverschiebung von etwa 6.50 ppm auf, die von der Koordination der Phosphor-Atome mit dem Gold-Atom beeinflusst wurde.

Für $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ gibt es bisher keinen Bericht über seine Kristallstruktur. Fackler *et al.* versuchten, diesen Komplex im Wasser zu kristallisieren, aber der Versuch war nicht erfolgreich.^[20, 45] In meiner Arbeit wurde es versucht, diesen Komplex im System aus Wasser und Ethanol zu kristallisieren, waren jedoch erfolglos. Der Komplex von $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde bei der Arbeit von Fackler *et al.* im Wasser erfolgreich kristallisiert, seine Kristallstruktur zeigte, dass $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ kein Chlor-Atom enthält.^[20, 45] Die Komplexe $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden mit identischen Methoden synthetisiert, und die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale von diesen Komplexen waren auch identisch, aus diesen Gründen sollte der Komplex von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ auch kein Chlor-Atom enthalten.^[20]

6.1.3.4. Makrostruktur

Der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde nach der Synthese mit Hilfe der Gelfiltration gereinigt. Es wurde versucht, den Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ durch Kristallisation mittels Dampfdrucks von Ethanol und Wasser zu reinigen, die gleiche Methode, die bei der Reinigung von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ verwendet wurde. Mit einer gleichen Kristallisationszeit als bei $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nach der ersten Kristallisation unter Lichtmikroskop beobachtet, dabei wurden viele kleine quadratische Kristalle in der Kristallisationslösung gesehen. Aber bei der Isolierung dieser Kristalle trat ein großes Problem auf. Als die Aufnahme der Kristalle aus der Lösung ein bisschen langsam durchgeführt wurde, verdampfte die Kristallisationslösung schnell und veränderte die Kristalle. Mit anderen Worten, als Ethanol relativ schnell verdampfte, stieg der Wassergehalt von der Kristallisationslösung und der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ löste sich schnell in der Kristallisationslösung. Außerdem: als die Aufnahme der Kristalle aus der Lösung schnell durchgeführt wurde, konnten die Kristalle bei der Trocknung auf dem Filterpapier an der Luft verändert werden. Vermutlich verdampften die Ethanol- und Wasser-Moleküle von der Oberfläche der Kristalle mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Weiterhin waren die Kristalle sehr klein, die Isolierung der Kristalle aus der Lösung war schwierig. Es wurde auch probiert, den Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ durch zweimalige Kristallisation zu reinigen, und erwartet, dadurch größere Kristalle zu erhalten. Aber nach der zweimaligen Kristallisation von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in Gemisch von Ethanol und Wasser verschwand die Fluoreszenz von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Kristallisationslösung und der getrocknete Feststoff wies die identischen NMR-Signale als die von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ auf. Das bedeutet, dass der $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nach der zweimaligen Kristallisation mit Ethanol und Wasser vollständig zu $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ umgesetzt wurde.

Da wurde der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mittels Gefriertrocknung getrocknet, sollte der Feststoff kein Kristall sein. Folglich wurde der gefriergetrocknete Feststoff von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nicht mit REM untersucht.

6.1.4. Hydrodynamische Größe von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$

Vor vielen Jahren wurden die Strukturen der zwei TPPTS-kordinierten Silber(I)-Komplexe $\text{Na}_8[\text{Ag}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{TPPTS})_2]$ in der Lösung von Ethanol bei einer niedrigen Temperatur (-30 °C) anhand des Zusammenhangs zwischen den Kopplungskonstanten der Signale in ^{31}P -NMR-Spektren und den Hybridisierungszuständen genau als Monomer bestimmt.^[24, 34, 43, 44] Die Strukturen der Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in einer Lösung konnten mithilfe ihrer ^{31}P -NMR-Signale oder Massenspektrometrie jedoch nicht ermittelt werden, daher wurde angenommen, dass beide Gold(I)-Komplexe zwei möglichen Strukturen wie Monomer und Dimer besitzen.^[34]

Mit den identischen Syntheseverfahren und den gleichen Analyseergebnissen wurde der Komplex von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in verschiedenen Publikationen in unterschiedlichen Formen beschrieben, bzw. als $\text{Au}(\text{TPPTS})_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Au}_2(\text{TPPTS})_4[\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3)]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$.^[23, 34, 43, 44] Der Komplex von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde in einigen früheren Arbeiten mit einem unreinen Produkt als Dimer $\text{Au}_2(\text{TPPTS})_2[\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3)]_2$ beschrieben.^[43, 44] Die Elementaranalyseergebnisse von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurden früher mit einem theoretischen Wert des Dimers Decahydrat verglichen, aber das Hydrat wurde jedoch als Octahydrat falsch beschrieben.^[43, 44] In meiner Arbeit hat das scharfe ^{31}P -NMR-Signal von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in Abb. 6-3 (a) die Unmöglichkeit einer Dimer-Struktur bei Raumtemperatur indirekt bewiesen, weil die Phosphorkerne mit der Dimer-Struktur in den verbrückenden Liganden und den nicht verbrückenden Liganden chemisch und magnetisch nicht äquivalent sind. Obwohl das ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ keine weiteren Informationen über seine Struktur in der Lösung liefert, habe ich versucht, die Strukturen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ anhand ihrer Größen direkt zu bestimmen. Dafür wurden die Diffusionskoeffizienten von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in D_2O -Lösung bei Raumtemperatur mittels ^1H -DOSY-Spektroskopie ermittelt. Anhand des Zusammenhangs zwischen dem Diffusionskoeffizienten (D) und dem hydrodynamischen Durchmesser (d) eines Moleküls in der Lösung wurden die Größen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ berechnet.

In der Abb. 6-8 werden die ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und ihre Stejskal-Tanner-Diagramme dargestellt. Unter den Messbedingungen betragen die Diffusionskoeffizienten von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und

$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ $2.70 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und $2.31 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, ihr hydrodynamische Durchmesser (d) betragen 1.47 nm und 1.72 nm. Diese Ergebnisse zeigen einen leichten Unterschied von 0.25 nm zwischen den hydrodynamischen Größen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in Lösung. Dieser Unterschied kann auf ihre unterschiedliche Anzahl der Anionen in der Außenschicht, ihre unterschiedliche Dicke der Solvathülle, ihre unterschiedliche Koordinationsstärke von Gold und Phosphor und ihre unterschiedlichen Au-P-Bindungslängen zurückzuführen sein. Die kleine Differenz der hydrodynamischen Größen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ bzw. 0.25 nm bietet wichtige Information, dass die zwei Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sich in der Lösung in eine ähnliche Struktur befinden. Mit anderen Worten, falls der $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in einer Lösung als Monomer besteht, befindet der $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sich in der Lösung auch als Monomer. Das DOSY-Ergebnis bestätigt die Spekulation über die Konsistenz der Strukturen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in den früheren Arbeiten.^[23, 34]

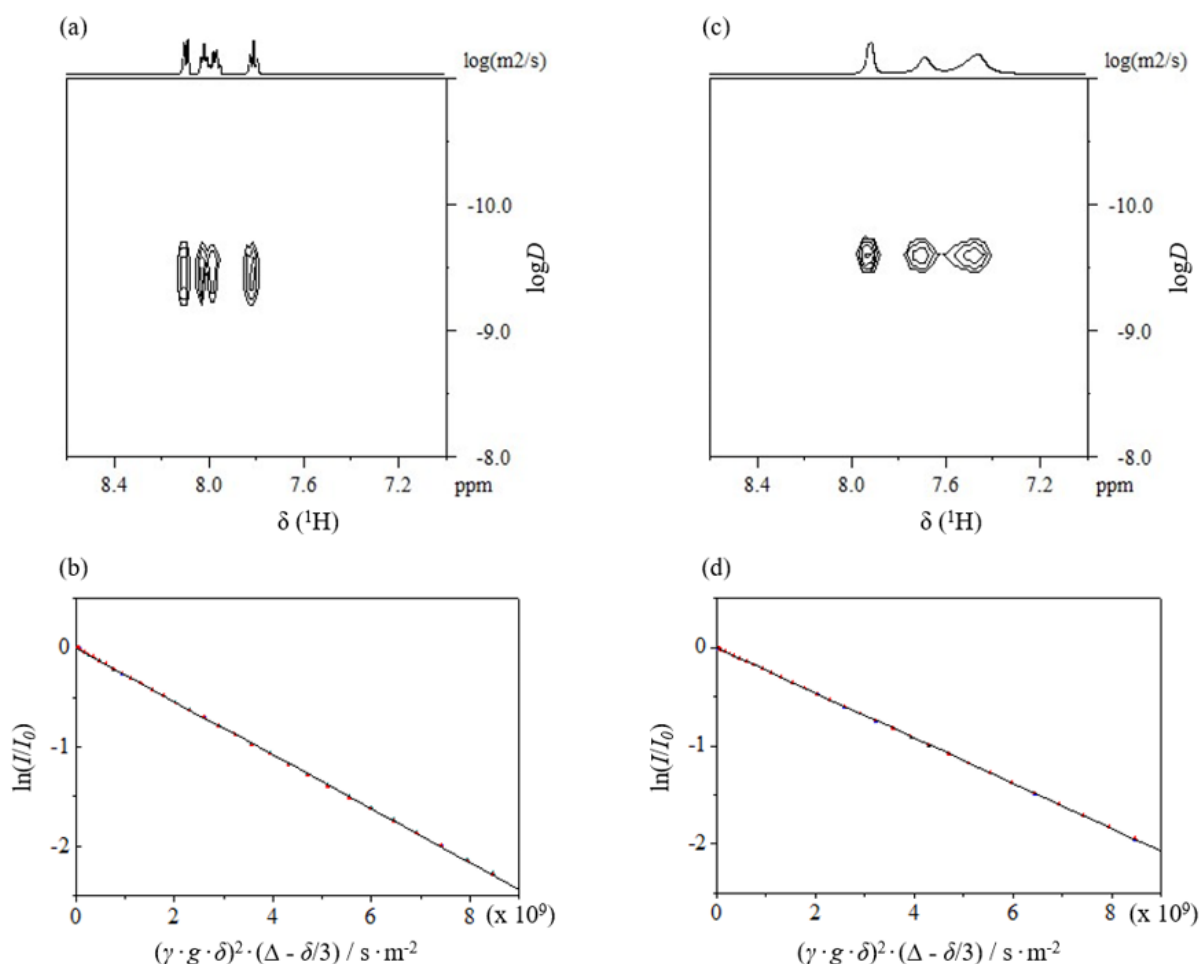


Abb. 6-8. ^1H -DOSY-NMR-Spektren, (a) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, (c) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und Stejskal-Tanner-Diagramme: (b) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, (d) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Die Kristallstruktur von $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ ergab die Größe von 15 Å für einen Komplex im Kristall (Das Kristallwasser wurde nicht mitgerechnet.).^[20, 45] Im Vergleich der hydrodynamischen Größe von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (1.47 nm) mit 15 Å kann bestimmt werden, dass $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ als Monomer in D_2O -Lösung bei Raumtemperatur vorlag. Das entspricht der Information des ^{31}P -NMR-Signals von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$. Anhand der Monomer-Struktur von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in der Lösung und der kleinen Differenz der hydrodynamischen Größen zwischen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ bzw. 0.25 nm wird es bestimmt, dass der $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Monomer in D_2O -Lösung bei Raumtemperatur bestand.

Mit Hilfe der Bestimmung der Struktur von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Monomer in der Lösung werden die Hybridisierungszustände von Gold in den zwei Komplexen ermittelt, bzw. der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ besitzt die sp -Hybridisierung und der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wird sp^2 -hybridisiert. Diese Hybridisierungszustände von Gold in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sind identisch als die Hybridisierungszustände von Silber bei den Silber(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Ag}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Ag}(\text{TPPTS})_3]$.^[34]

6.1.5. Valenzzustände der Atome von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$

Die zwei homoleptische Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden mittels XPS untersucht, dabei wurden sechs Elemente bzw. Gold, Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Natrium analysiert und die Ergebnisse wurden verglichen. In diesem Kapitel werden die XPS-Ergebnisse von den zwei Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ vorgestellt und diskutiert.

In der Tab. 6-5 werden die konkreten Messergebnisse der Bindungsenergie (E_{Bdg}) von allen untersuchten Elementen der zwei Gold(I)-Komplexe zusammengefasst. Zur deutlichen Erklärung der XPS-Ergebnisse wird die Strukturformel der zwei Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Abb. 6-9 angezeigt. Die Differenz der Bindungsenergie (ΔE_{Bdg}) wird mit der folgenden Gleichung berechnet. Die Zeichen von + und – dienen nur zur deutlichen Beschreibung.

$$\Delta E_{Bdg} = E_{Bdg}(\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]) - E_{Bdg}(\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]) \quad (6.1.1)$$

Tab. 6-5. Zusammenfassung der XPS-Ergebnisse von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Ordnungszahl	Element	Orbital	Bindungsenergie (E_{Bdg}) [eV]		Differenz (ΔE_{Bdg}) [eV]
			$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	
79	Au	$4f_{7/2}$	85.6 85.8 (+III) / 85.0 (+I)	85.4 85.4 (+I)	+0.2
15	P	2p	131.5	131.3	+0.2
6	C	1s	284.4	284.4	0
16	S	$2p_{3/2}$	167.6	167.7	-0.1
8	O	1s	531.0	531.2	-0.2
11	Na	1s	1071.2	1071.4	-0.2

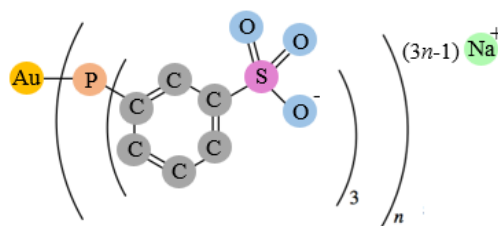


Abb. 6-9. Strukturformel von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Die Ergebnisse in der Tab. 6-5 weisen eine Bindungsenergie­differenz von ≤ 0.2 eV für die untersuchten Elemente in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ auf. Für Elemente Gold und Phosphor zeigen eine gleiche Tendenz, dass die Bindungsenergien dieser Elemente in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ leicht höher als die in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sind.

(1) Gold

Für die Untersuchung des Gold-Elements von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mittels XPS werden die Ergebnisse in der Abb. 6-10 dargestellt.

In der Abb. 6-10 (a) wird das experimentelle XPS-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in einer blauen Kurve dargestellt. Hier werden zwei unsymmetrische Signale bei etwa 89.2 eV und 85.6 eV gezeigt. Diese Signale werden aus den Photoelektronen von Au 4f $5/2$ und Au 4f $7/2$ Orbitalen erzeugt. Für die Auswertung wurde die blaue Kurve geglättet und mit der schwarzen Farbe dargestellt. Die Asymmetrie dieser zwei Signale wurden computerbasiert analysiert. Das Ergebnis weist auf, dass die Signale aus Au(III)- und Au(I)-Anteilen mit einem Flächenintegralverhältnis von etwa 3 : 2 bestehen. Die Zusammensetzung der Signale wird in unterschiedlichen Farben (rot und gelb) in dem XPS-Spektrum dargestellt.

Diese unterschiedlichen Valenzzustände von Gold in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurden nicht aus einer chemischen Reinheit erzeugt. Die hohe chemische Reinheit dieses Komplexes wurde mit Hilfe der Elementaranalyse und der NMR-Spektroskopie schon nachgewiesen. Es wurde vermutet, dass diese unterschiedlichen Valenzzustände mit der Struktur oder der Stabilisierung der Elektronen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ im Kristall zusammenhängen.

In der Abb. 6-10 (b) wird ein XPS-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ dargestellt, davon werden die Messdaten in blauer Kurve gezeigt und die ausgewerteten Daten werden als eine rote und geglättete Kurve angezeigt. Zum Vergleich mit dem Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wird das XPS-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ entsprechen in Bereich von 75 ~ 100 eV vergrößert. Hier traten die Signale aus Au 4f $5/2$ und Au 4f $7/2$ auch auf, aber die Signale sind symmetrisch und ein Au(III)-Beitrag wurde nicht gesehen. Die Gold-Atome befanden sich im einem einzigen Zustand bzw. Au(+I) im $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ Feststoff. Der Phosphan-Ligand TPPTS besitzt eine Reduktionsfähigkeit. Mit mehreren Liganden wird das Gold-Atom in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im Vergleich mit $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ relativ stärker reduziert. Aus diesem Grund könnte der weniger Au(III)-Beitrag im Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ erklärt werden.

In der Abb. 6-10 (c) werden die XPS-Spektren von beiden Komplexen zusammengestellt, die Kurve mit der grünen Farbe steht für $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, und die Kurve mit der roten

Farbe präsentiert die Ergebnisse von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. Der Vergleich dieser Signale zeigt zwei Unterschiede. (1) Im Vergleich mit $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ sind die Signale von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ relativ schmaler. (2) Die Bindungsenergien von Gold im $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ sind relativ höher als die beim $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. Die Differenz der Bindungsenergien von Gold in beiden Komplexen betrug etwa 0.2 eV (Tab. 6-5).

Die schmalere Breite der Signale von Gold im XPS-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (Abb. 6-10, rote Kurve) hängt mit dem reinen Oxidationszustand von Au(I) zusammen.

Die höhere Bindungsenergie von Gold im $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (Abb. 6-10, grüne Kurve) weist auf, dass der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ stabiler als der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ ist. Dieses kann mit Hilfe der Gleichung (4.2.1) erklärt werden.^[117]

$$h\nu = \phi_s + E_{kin} + E_{Bdg} \quad (4.2.1)$$

h : Planck-Konstante (6.625×10^{-34} [J·s])^[107]

ν : Frequenz des Photons [Hz]

ϕ_s : Austrittsarbeit des Spektrometers [eV]

E_{kin} : Kinetische Energie [eV]

E_{Bdg} : Bindungsenergie [eV]

Bei der Verwendung einer bestimmten Lichtquelle ist die Anregungsenergie ($h\nu$) eine Konstante. Je höher die Bindungsenergie (E_{Bdg}) eines Elements ist, desto niedrigere kinetische Energie (E_{kin}) besitzen die Photoelektronen. Mit anderen Worten, um die Photoelektronen mit einer gleichen kinetischen Energie zu erzeugen, für die Anregung des Elements mit einer höheren Bindungsenergie muss die Photonen mit einer höheren Energie verwendet werden. Deswegen ist der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ stabiler als der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

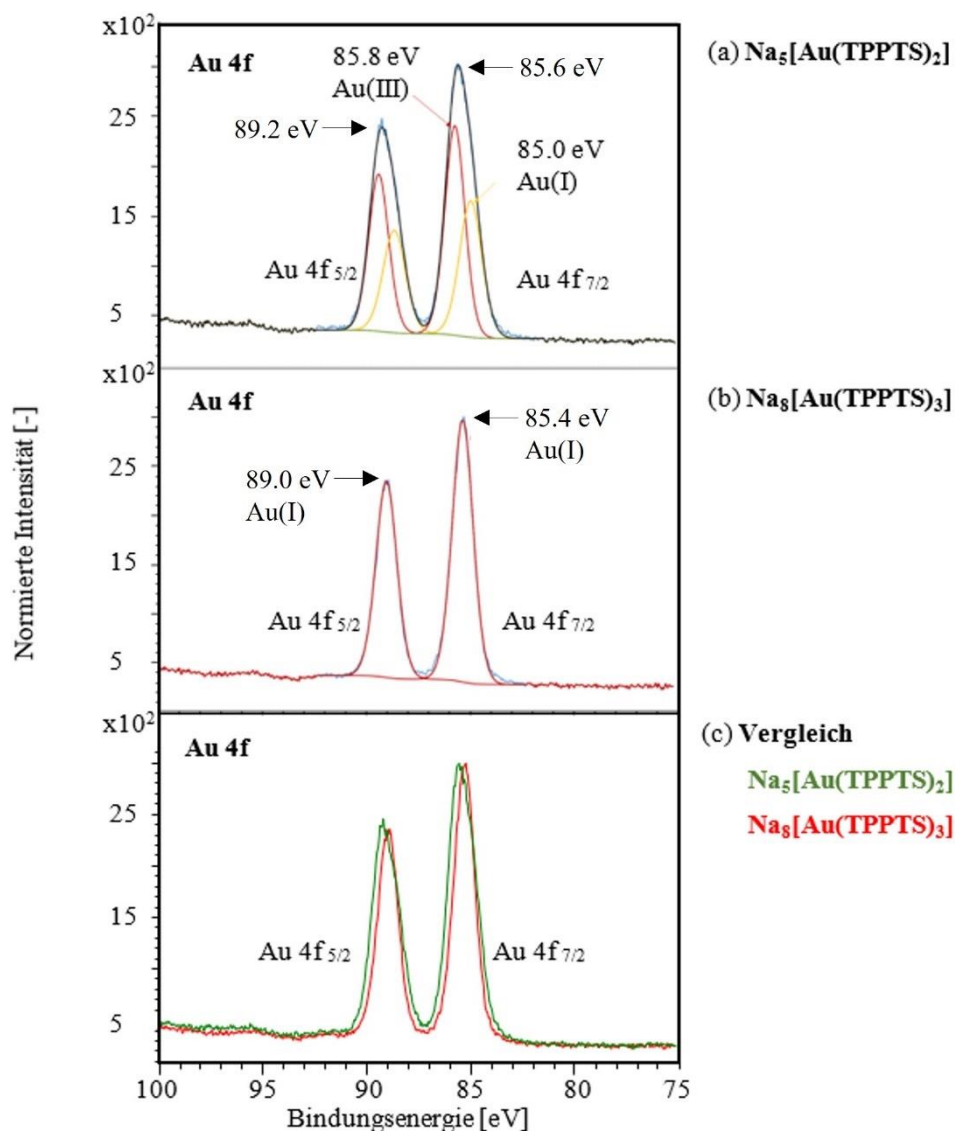


Abb. 6-10. XPS-Spektren für (a) die Analyse von Gold in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, (b) die Analyse von Gold in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und (c) Vergleich der Analysen von Gold in zwei Komplexen.

(2) Phosphor

In der Abb. 6-11 werden die XPS-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im Bereich von 120 ~ 145 eV dargestellt, in dem die Signale von Phosphor (P 2p) auftreten können. In der Abb. 6-11 (a) werden die Daten von Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ angezeigt, und die Ergebnisse von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ stehen in der Abb. 6-11 (b). Der Vergleich der Ergebnisse von den zwei Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wird in der Abb. 6-11 (c) dargestellt.

In dem XPS-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (Abb. 6-11 (a)) zeigen die Messergebnisse von Phosphor (P 2p) als ein unsymmetrischer Peak bei 131.5 eV mit der schwarzen Farbe. Die

Größe dieser Bindungsenergie entspricht der von Phosphan-Liganden in Übergangsmetallkomplexen z.B. $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{PdBr}_2(\text{PPh}_3)_2$.^[118]

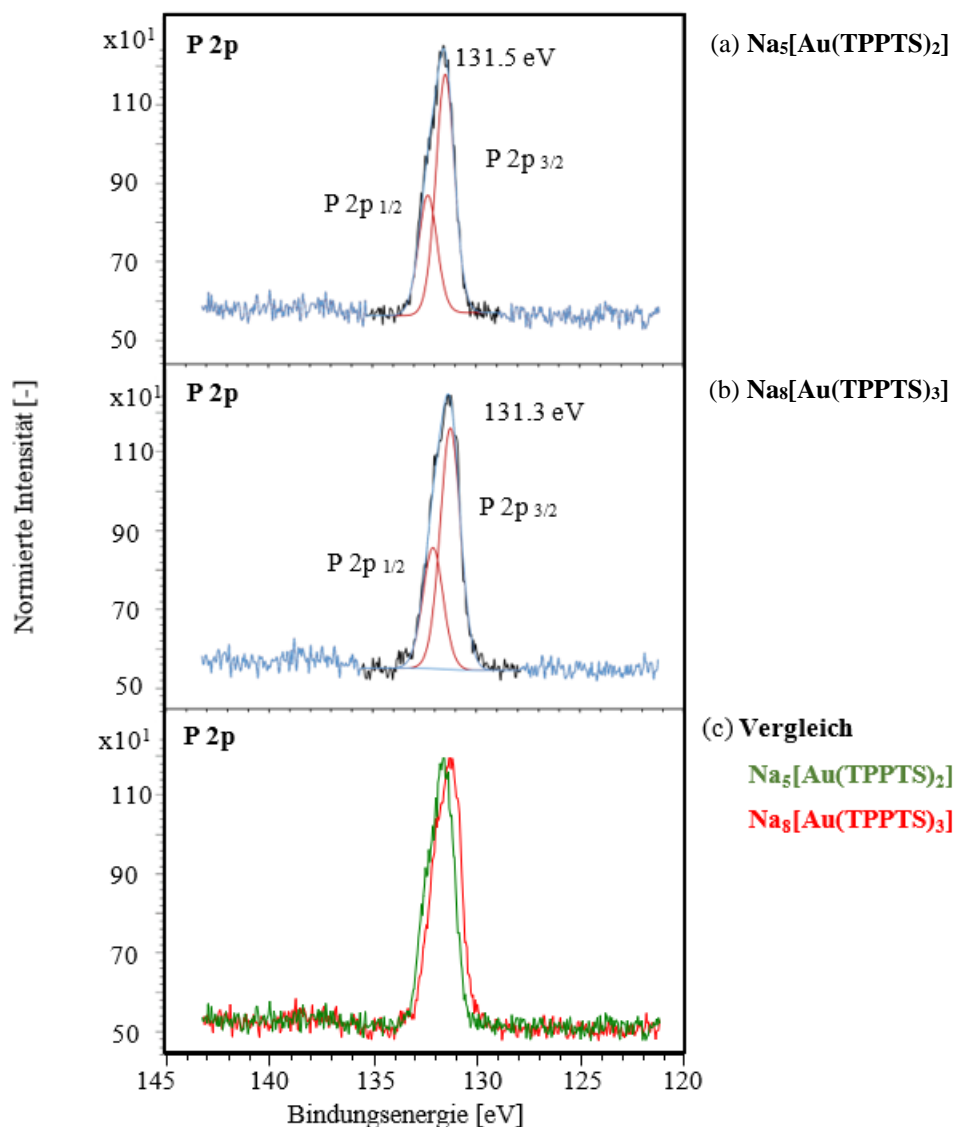


Abb. 6-11. XPS-Spektren für (a) die Analyse von Phosphor in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$,
(b) die Analyse von Gold in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und
(c) Vergleich der Analysen von Phosphor in zwei Komplexen.

In der Abb. 6-11 (b) werden die XPS-Signale von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ dargestellt. Analog zu der Darstellung der Daten von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ bzw. Abb. 6-11 (a) wird das Messergebnis von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ auch mit der schwarzen Farbe präsentiert. Die blaue geglättete Kurve diente zur Auswertung und die roten Kurven beziehen sich auf die Analyse der Daten.

Das Ergebnis von Phosphor im $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ weist auf, dass die Bindungsenergie von P 2p in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ etwa 131,3 eV beträgt. Die Asymmetrie des Signals in diesem XPS-

Spektrum wird von den Photoelektronen aus den zwei P 2p Orbitalen bzw. P 2p_{1/2} und P 2p_{3/2} mit einer Energiedifferenz von etwa 0.9 eV verursacht, dieses Phänomen ist gleich als bei Na₅[Au(TPPTS)₂].

In der Abb. 6-11 (c) zeigt der Vergleich der Ergebnisse von Phosphor in Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] eine kleine Differenz der Bindungsenergie, diese Differenz beträgt etwa 0.2 eV. Im allgemeinen besitzen die Phosphor-Atome in beiden Komplexen eine identische Oxidationszahl von null (0). Die Differenz der Bindungsenergie von Phosphor in Komplexen Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] wird nicht aus den unterschiedlichen Oxidationszuständen erzeugt, sondern von den unterschiedlichen Koordinationsstärken verursacht. Die Au-P-Koordination beim Komplex Na₅[Au(TPPTS)₂] ist stärker als beim Na₈[Au(TPPTS)₃]. Je stärker die Koordination ist, desto stabiler ist die Bindung. Aus diesem Grund besitzt das Phosphor-Atom im Na₅[Au(TPPTS)₂] einen relativ höheren Wert von Bindungsenergie.

(3) Kohlenstoff, Schwefel, Sauerstoff und Natrium

In der Abb. 6-12 werden die XPS-Ergebnisse für die Untersuchungen der anderen Elemente in den Gold(I)-Komplexen Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] dargestellt. Die Abb. 6-12 (a) zeigt der Vergleich der XPS-Spektren von Kohlenstoff im Bereich von 276 ~ 302 eV. Hier sind die Signale von beiden Komplexen ganz identisch, keine Differenz der Bindungsenergie von Kohlenstoff in Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] gesehen werden kann. Das weist nach, dass das Gold nicht mit den Benzolringen von Liganden koordiniert. Außerdem, die Veränderung der Elektronendichte an Benzolringen wegen der Au-P-Koordination kann mit dem konjugierten System delocalisiert werden.

In den Abb. 6-12 (b), (c) und (d) werden die Vergleiche der XPS-Ergebnisse von Schwefel, Sauerstoff und Natrium in Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] dargestellt. Hier wird eine Tendenz gezeigt, dass die Bindungsenergie für jeweils untersuchte Element von Na₈[Au(TPPTS)₃] höher als die beim Na₅[Au(TPPTS)₂] ist. Die Differenz wird in der Tab. 6-5 als 0.1 ~ 0.2 eV dargestellt. Obwohl die Größe der Bindungsenergiedifferenz von Schwefel, Sauerstoff und Natrium entspricht der Größe der Bindungsenergiedifferenz von Gold und Phosphor, zeigt der Vergleich der Bindungsenergie dieser Elemente in Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] eine andere Tendenz.

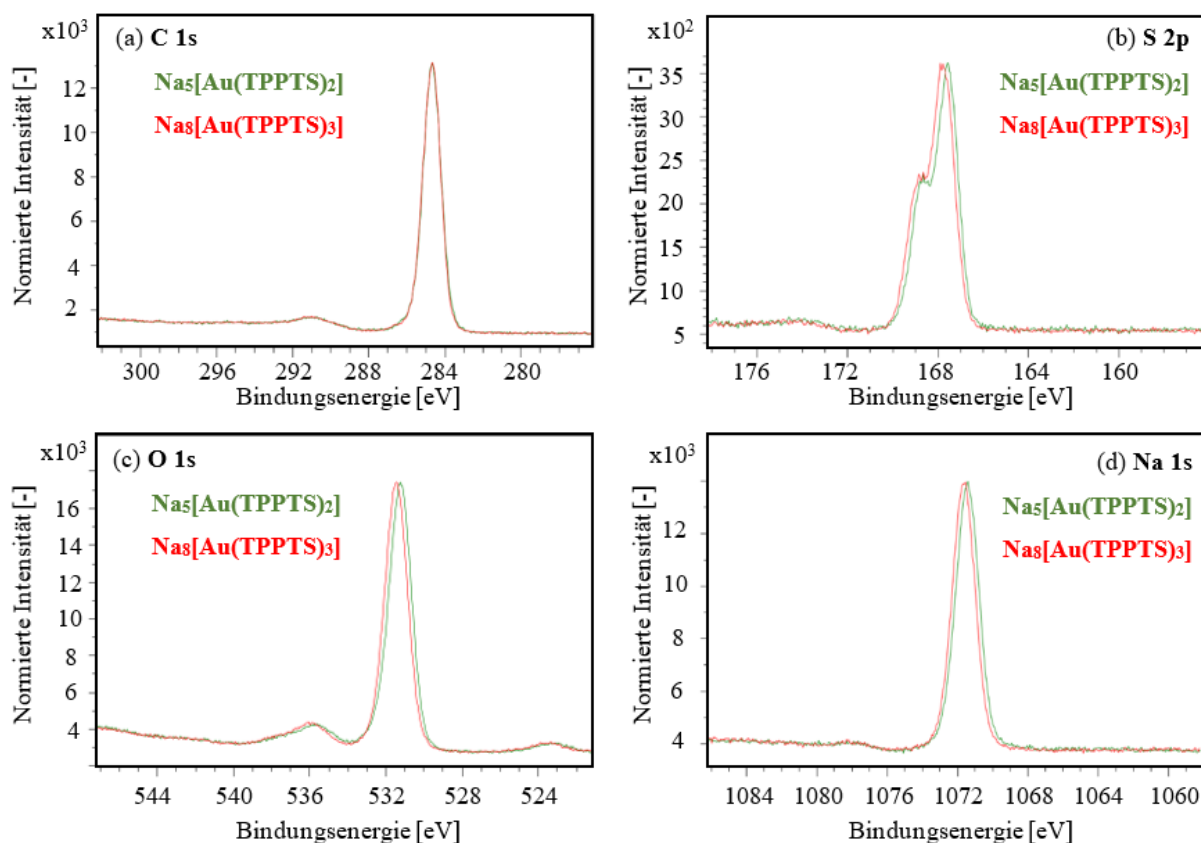


Abb. 6-12. Der Vergleich der XPS-Spektren von (a) Kohlenstoff, (b) Schwefel, (c) Sauerstoff und (d) Natrium in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Die höheren Bindungsenergien von Schwefel, Sauerstoff und Natrium beim $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ können mit der Delokalisierung der Elektronendichte im konjugierten System von Liganden oder mit der Kristallstruktur der Komplexe zusammenhängen. Obwohl die Kristalle von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in meiner Arbeit nicht der Einkristall waren und die genaue Kristallstruktur nicht bestimmt werden konnte, wurde die Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ von Tisato *et. al.* berichtet.^[24] Bei der Kristallstruktur von $\text{Na}_5[\text{Cu}(\text{TPPTS})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 1/2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurde es bestimmt, dass das Kupfer im Kristall sowohl mit zwei Phosphor-Atomen von den eigenen Liganden als auch mit zwei Sauerstoff der Sulfonatgruppe von den Liganden der zwei Nachbarkomplexe koordinierten.^[24] Im Vergleich dazu wurde diese Wechselwirkung im Kristall von $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3] \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}$ nicht nachgewiesen, im Kristall von $\text{Cs}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3] \cdot 5.25\text{H}_2\text{O}$ wurde die Netzwerk über die Wechselwirkung zwischen den Sulfonatgruppen und den Cs^+ Kationen von Nachbarkomplexen realisiert.^[20, 45]

6.1.6. Optische Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden diese Gold(I)-Komplexe im Reinstwasser gelöst und bei Raumtemperatur mit Hilfe des UV/Vis-Spektrometers und des Fluoreszenzspektrometers analysiert. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

(1) Absorption

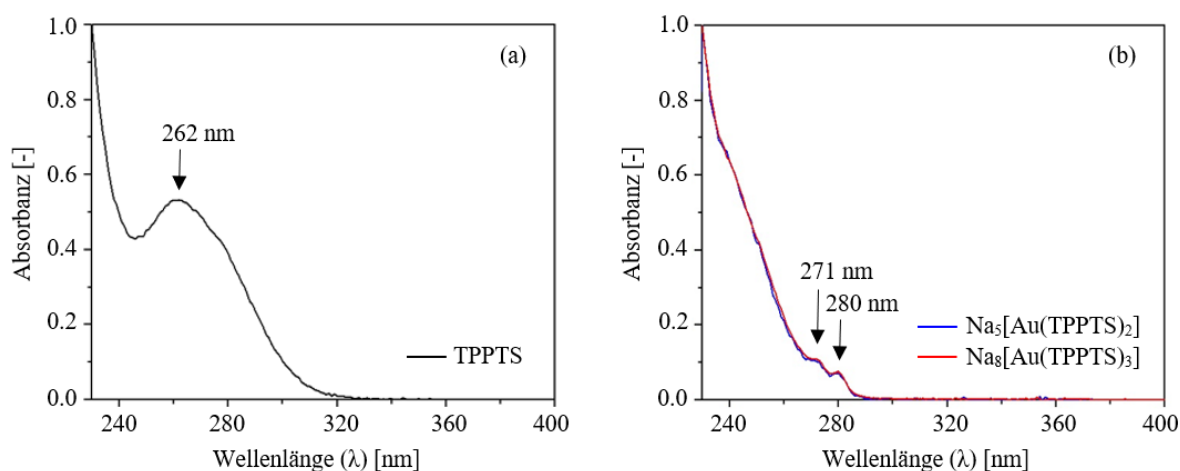


Abb. 6-13. Der Vergleich der UV/Vis-Spektren von (a) TPPTS, (b) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Die Absorptionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Zum Vergleich wurde die Absorption von der TPPTS-Lösung auch untersucht. In der Abb. 6-13 werden die UV/Vis-Spektren von TPPTS, $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im Bereich von 230 ~ 400 nm dargestellt. Bei der Anregung mit der Wellenlänge von 400 ~ 800 nm zeigten sowohl der freie Ligand TPPTS als auch die Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ keine Absorption.

In der Abb. 6-13 (a) wird das UV/Vis-Spektrum von TPPTS als Vergleich dargestellt. Hier werden zwei breiten Absorptionsbänder im Bereich von etwa 230 ~ 325 nm dargestellt. Das primäre Absorptionsband liegt bei etwa < 230 nm vor, das sekundäre Absorptionsband tritt bei etwa 262 nm auf. Diese Absorptionsbänder hängen mit der Benzol-Struktur von TPPTS zusammen.

In der Abb. 6-13 (b) werden die UV/Vis-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zusammen dargestellt. Die Absorptionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und

$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ treten im Bereich von 230 ~ 300 nm auf, diese Absorptionen sind ganz identisch. Davon liegen zwei kleine Absorptionssignale bei etwa 271 nm und 280 nm vor.

Bei der Arbeit von Marpu *et al.* wurde vorgestellt, dass die Signale bei 271 nm und 280 nm die charakteristischen Signale für $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sind.^[21] Diese Absorptionen werden von der σ -Bindung zu Ligand Ladung-Transfer-Übergang (SBLCT) und dem Metall-Zentrum-Elektronenübergang (MCT) verursacht.^[46, 55-57]

Die zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ besitzen unterschiedliche Mengen an Liganden und unterschiedliche Struktur (siehe Kapitel 6.1.2. und Kapitel 6.1.3.). Es wurde erwartet, dass die Absorptionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unterschiedlich wären. Die Ergebnisse bzw. die ganz identischen Absorptionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Abb. 6-13 (b) sind nicht wie erwartet. Der Grund für die identischen Absorptionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ kann folgender sein: Die Absorptionen in den UV/Vis-Spektren hängen mit den Energiedifferenzen für den Elektronenübergang zusammen, z.B. die Energiedifferenz zwischen den HOMO- und LUMO-Orbitalen. Es ist möglich, dass die Energiedifferenzen für den Elektronenübergang bei $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ gleich groß sind, aber die absoluten Werte der Energie von Orbitalen für den Elektronenübergang bei $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unterschiedlich sind.

(2) Emission

Die Emissionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden mittels Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Dabei wurde ein „Cary Eclipse“-Fluoreszenzspektrometer von „Agilent Technologies“ verwendet. Hier dient eine Gasentladungslampe (bzw. *Xenon flash lamp*) als Lichtquelle. Die flüssigen Proben wurden unter der Wellenlänge von 310 nm angeregt. Die Emission der Proben wurde in einem Wellenlängenbereich von etwa 380 nm bis 1100 nm detektiert. Die Spaltbreite der zwei Monochromatoren wurde gleich als 5 nm eingestellt. Als Probenhalter wurde eine Quarzküvette (10 mm x 10 mm) verwendet. In der Abb. 6-14 werden die Fluoreszenzspektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ dargestellt.

In der Abb. 6-14 wird das Fluoreszenzspektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit roter Farbe dargestellt. Hier wird ein starkes und breites Emissionsband im Bereich von etwa 400 ~ 720 nm deutlich dargestellt. Das Maximum der Emission liegt bei etwa 510 nm vor. Dieses Ergebnis entspricht der Literatur.^[21, 46] In der Arbeit von Forward *et al.* wurden die Emission und die Lebensdauer sowohl von der Lösung von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als auch von dem

Feststoff von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ bestimmt.^[46] Anhand der Lebensdauer von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde die Emission als Phosphoreszenz beschrieben.^[46] Das bedeutet, dass die Emission aus dem Übergang von einem angeregten Triplett-Zustand in den Grundzustand erzeugt wurde.^[14]

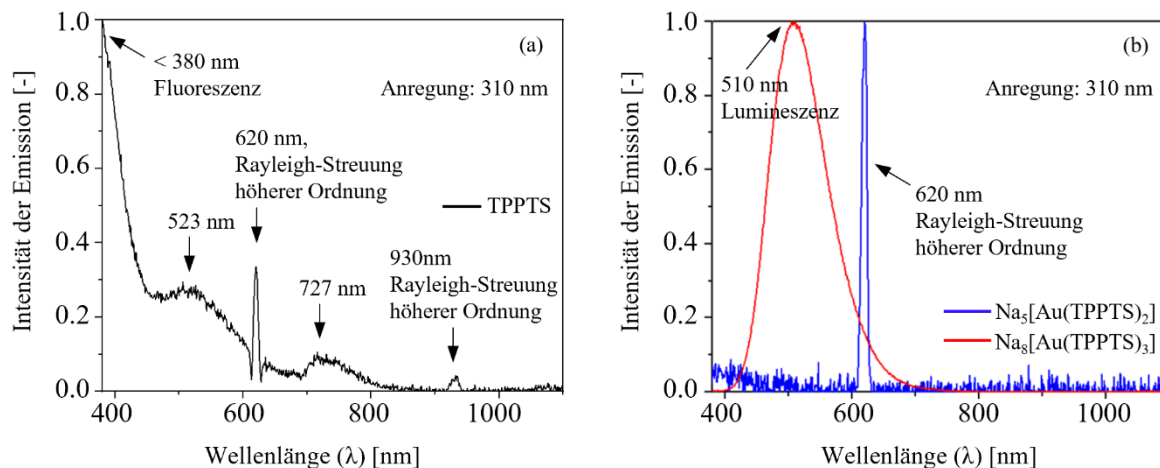


Abb. 6-14. Der Vergleich der Fluoreszenzspektren von (a) TPPTS, (b) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

In der Abb. 6-14 wird das Fluoreszenzspektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit blauer Farbe dargestellt. Hier wird nur ein enges und scharfes Signal bei etwa 620 nm dargestellt. Anhand des Zusammenhangs mit der Anregungswellenlänge wird das Signal bei etwa 620 nm als Rayleigh-Streuung höherer Ordnung zugeordnet. Dieses Signal wird aus der Eigenschaft des Gitter-Monochromators erzeugt. Der Monochromator dient zur Isolierung der Strahlung mit einer bestimmten Wellenlänge. Mit Hilfe eines Gitter-Monochromators lässt nicht nur die Strahlung mit der eingestellten Wellenlänge durch, sondern auch die Strahlung mit den ganzzahligen Bruchteilen der eingestellten Wellenlänge.^[153] Dieses Phänomen bei dem Gitter-Monochromator wird als Beugung höherer Ordnung des Monochromators beschrieben.^[153]

Das Signal bei etwa 620 nm war tatsächlich nicht so stark wie die Emission von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. In dem Fluoreszenzspektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ kann dieses Signal nicht gesehen werden. Das weist auf, dass das Signal der Rayleigh-Streuung höherer Ordnung relativ schwache Intensitäten besitzt. Das Signal bei etwa 620 nm in dem Fluoreszenzspektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wird wegen der Normierung der Messdaten groß dargestellt. Das Rauschen in der Grundlinie weist auch darauf hin, dass das Signal um ein Vielfaches verstärkt wurde.

Das wichtige Ergebnis von dem Fluoreszenzspektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in der Abb. 6-14 ist, dass der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ keine Emission zeigt. Obwohl die Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ identische Eigenschaften für Absorption besitzen

(siehe UV/Vis-Spektren), sind die Eigenschaften für Emission von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unterschiedlich. Dieses weist nach, dass die Elektronenkonfigurationen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unterschiedlich sind.

6.1.7. Wechselwirkung von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$

Die Wechselwirkung zwischen den zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Lösung wurde mittels 1D NMR-Spektroskopie untersucht. Dafür wurden die zwei reinen Komplexe und drei Gemische aus den zwei Gold(I)-Komplexen mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen bzw. 7 : 3, 5 : 5 und 3 : 7 vorbereitet (siehe Kapitel 5.2.3.4.). Die Ergebnisse der Untersuchung der Wechselwirkung von Komplexen in der Lösung werden in diesem Kapitel beschrieben.

In der Abb. 6-15 (a) werden die ^{31}P -NMR-Spektren von den zwei Gold(I)-Komplexen und drei Gemischen dargestellt. Die ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ werden in (i) und (v) von der Abb. 6-15 (a) gezeigt, und die ^{31}P -NMR-Spektren von den drei Gemischen werden in (ii), (iii) und (iv) von Abb. 6-15 (a) dargestellt. Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren in der Abb. 6-15 zeigt eine deutliche Veränderung der Signalbreiten der zwei Komplexe bei den drei Gemischen. Die Veränderung der chemischen Verschiebung der Signale von den zwei Gold(I)-Komplexen in den ^{31}P -NMR-Spektren von Gemischen ist nicht deutlich. Das wichtige Ergebnis von dem Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren ist, dass die Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in ^{31}P -NMR-Spektren von Gemischen nicht scharf sind, sondern stark verbreitert werden. Das weist nach, dass es einen schnellen Ligandenaustausch zwischen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Lösung gab.^[154] Darüber hinaus impliziert dieser schnelle Ligandenaustausch auch die Instabilität von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. Bei dem Ligandenaustausch dekoordinierte der Ligand TPPTS von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und dieser Ligand rekoordinierte mit einem anderen Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in den Gemischen.

In der Abb. 6-15 (b) werden die ^1H -NMR-Spektren von drei Gemischen und zwei Komplexen dargestellt und verglichen, folgend sind die wichtigen Ergebnisse: (1) Die Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in den ^1H -NMR-Spektren von drei Gemischen können nicht mehr identifiziert werden. (2) Alle Signale in den ^1H -NMR-Spektren von drei Gemischen werden deutlich und stark verbreitert. (3) Sowohl die Formen als auch die chemischen Verschiebungen der Signale in den ^1H -NMR-Spektren von drei Gemischen sind nicht identisch. Die chemischen Verschiebungen der Signale von Gemischen liegen im Bereich der Signale der reinen Gold(I)-Komplexe und ihre Formen hängen mit der Zusammensetzung der Gemische zusammen. Der große Unterschied zwischen den ^1H -NMR-Spektren von drei Gemischen und den zwei reinen Gold(I)-Komplexen weist die

Wechselwirkung zwischen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, bzw. den Ligandenaustausch auf.

Abb. 6-15 (c) ist der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von drei Gemischen mit $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. Hier können einige Unterschiede auch gesehen werden, z.B. die Anzahl der Signale in den Gemischen (ii, iii und iv) entspricht der Summe der Anzahl der Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nicht (i und v). Außerdem liegen die chemischen Verschiebungen der Signale von Gemischen im Bereich der Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$, und alle Signale von Gemischen werden verbreitert. Dazu verschwinden die charakteristischen virtuellen Triplets von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ vollständig in den ^{13}C -NMR-Spektren von drei Gemischen.

Die Ergebnisse dieses Versuchs zeigen nicht nur die Wechselwirkung zwischen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ bei Raumtemperatur, sondern auch deren Einfluss auf die NMR-Spektren. Außerdem weisen die Ergebnisse meiner Arbeit einige Probleme bei den Komplexen in den früheren Literaturen auf, bzw. die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Arbeit von Marpu *et al.* oder in der Arbeit von Omary *et al.*, stimmen die NMR-Spektren des reinen Komplexes $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nicht überein, sondern entsprechen den Spektren eines Gemischs aus $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.^[21, 155, 156]

Weiterhin, obwohl bei dem Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ ein Gleichgewicht zwischen der Koordination und der Dekoordination in der Lösung bei Raumtemperatur stattfand, und der Ligandenaustausch mit einem anderen stabilen Komplex wie $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ induzieren könnte, ist der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit hoher Reinheit immer noch ein stabiler Komplex im Wasser bei Raumtemperatur, weil die Oxidation der freien Liganden TPPTS in wässriger Lösung extrem langsam ist.^[157] Eine vollständige Umwandlung des reinen Komplexes $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in Wasser bei Raumtemperatur ist sehr langsam.

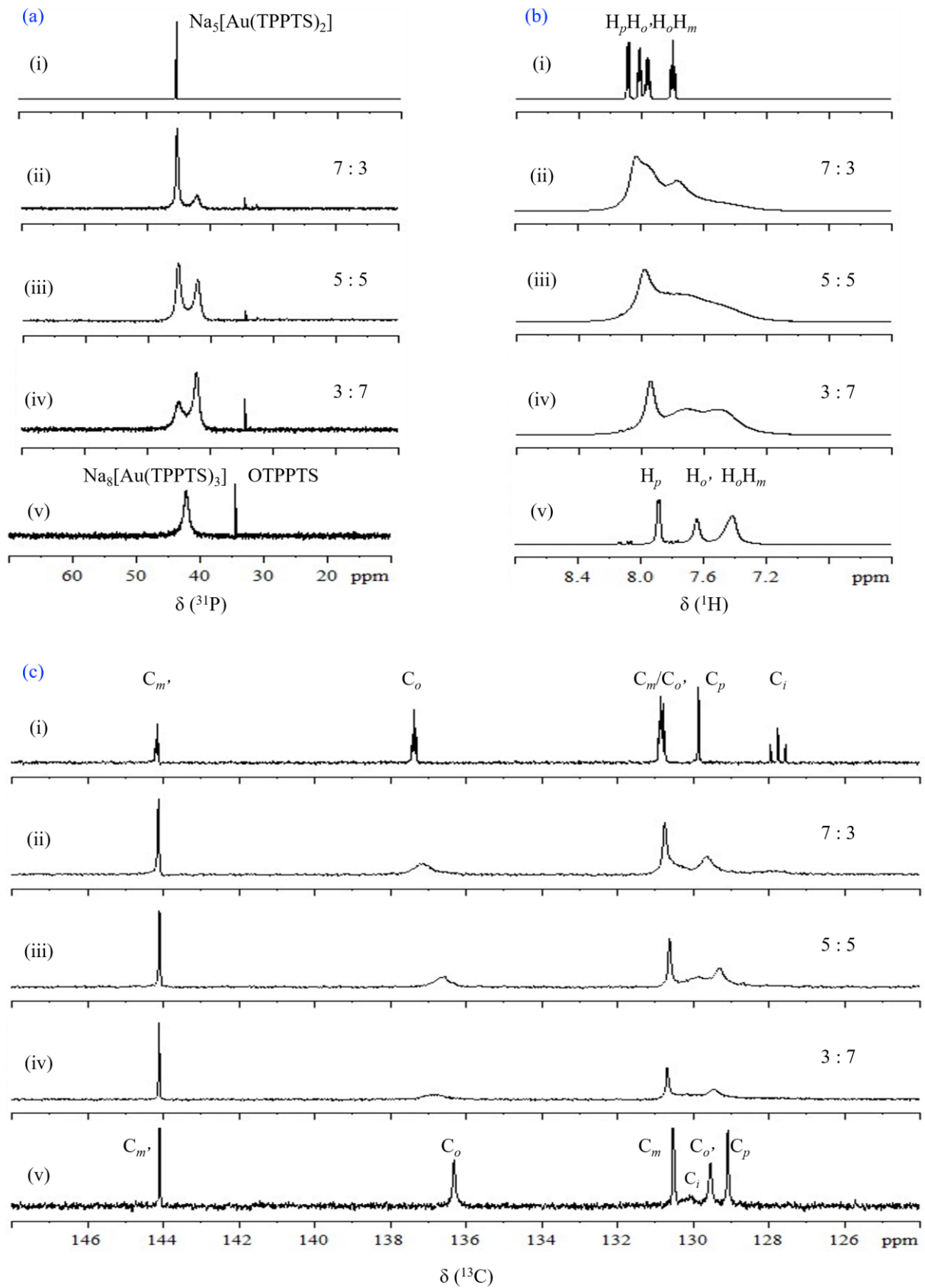


Abb. 6-15. NMR-Spektren des Ligandenaustauschs,

(a) ^{31}P -NMR-Spektren (243 MHz), (b) ^1H -NMR-Spektren (600 MHz), (c) ^{13}C -NMR-Spektren (151 MHz);(i) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, (ii) **Probe 1**, (iii) **Probe 2**, (iv) **Probe 3**, (v) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

6.1.8. Diskussion

In diesem Teil meiner Arbeit wurden die folgenden sechs Hauptaufgaben erledigt:

- (1) Die Synthesemethode für die Gold(I)-Komplexe wurde erfolgreich optimiert.
- (2) Die zwei homoleptischen und chlorfreien Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden erfolgreich synthetisiert und mit einer hohen Reinheit isoliert.
- (3) Diese Komplexe wurden mit verschiedenen Analysemethoden untersucht. In der Tab. 6-6 werden die Analyseergebnisse dieser zwei Gold(I)-Komplexe zusammengefasst.
- (4) Die Analyseergebnisse von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden verglichen und erklärt.
- (5) Die Wechselwirkung zwischen den zwei Gold(I)-Komplexen wurde untersucht.
- (6) Die falschen Informationen über $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Literatur wurden korrigiert.

Tab. 6-6. Zusammenfassen der Analyse von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$.

Analyse	Ergebnisse		Anmerkung
	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	
Elementaranalyse	KZ = 1.99	KZ = 2.70	$\text{KZ} = n_{(\text{C})} : n_{(\text{Au})}$
qNMR (ERETIC)	KZ = 1.98	KZ = 2.97	$\text{KZ} = c_{(\text{TPPTS})} : c_{(\text{Au})}$
ESI-MS	m/z: (+1) 1332.88 mit Molekül-Ion	m/z: (-2) 631.91 kein Molekül-Ion	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$: keinen direkten Nachweis
NMR	^{31}P -, ^1H -, ^{13}C -, HSQC-NMR- Spektren; Virtuelle Triplets	^{31}P -, ^1H -, ^{13}C -, COSY- und HSQC-NMR-Spektren; Breite Signale.	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$: Monomer
Kristall	Nadelförmig	Quadratisch	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$: problematisch
DOSY	$d = 1.47 \text{ nm}$	$d = 1.72 \text{ nm}$	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$: Monomer
XPS	Au(+III) / Au(+I)	Au(+I)	$\Delta E_{\text{Bdg}} = 0.2 \text{ eV}$
UV/Vis- Spektroskopie	271 nm, 280 nm	271 nm, 280 nm	Spektren: ganz identisch
Fluoreszenz- spektroskopie	Keine Emission	Anregung: 310 nm, Emission: 510 nm.	Lösung (in Wasser)

Bei der Optimierung der Synthesemethode wurde das Stoffmengenverhältnis von Edukten optimiert. Bei diesem Schritt wurde die Reinheit der Komplexe von weniger als 50 % auf etwa 97 % erhöht. Dieser Schritt hat eine große Bedeutung für die nachfolgenden Versuche und Analyse. Außerdem wiesen die unterschiedlichen Signalbreiten in ^{31}P -NMR-Spektren die unterschiedlichen Eigenschaften von den Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ auf.

Die zwei homoleptischen und chlorfreien Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden erfolgreich synthetisiert und mit einer hohen Reinheit isoliert. Die große Bedeutung dieses Schritts liegt bei der ersten Darstellung der 1D und 2D NMR-Spektren von den zwei Gold(I)-Komplexen.

Für die Analyse der Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden verschiedenen Methoden verwendet. Die vollständige Charakterisierung der zwei Gold(I)-Komplexe zeigten interessante Ergebnisse, z.B. in NMR-Spektren von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ traten virtuelle Triplets auf; die Kristalle von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ unter Lichtmikroskop zeigten unterschiedlichen Formen; die REM-Aufnahme von den $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ Kristallen zeigte die Schichtstruktur, usw.. Die großen Bedeutungen dieses Schritts liegen bei der Bestimmung der Monomer-Struktur von beiden Komplexen in der Lösung mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektren und ^1H -DOSY-Spektren und der Bestimmung der unterschiedlichen Valenzzustände von Gold in beiden Komplexen, bzw. bei dem Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ zeigte Gold sowohl Au(III) als auch Au(I) Beiträge und im Vergleich damit zeigte Gold im $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nur Au(I) Beitrag.

Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zeigten die zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexe ganz identische UV/Vis-Spektren. Obwohl die Absorptionen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ gleich sind, die unterschiedlichen Eigenschaften von Emission wiesen den unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nach.

Mit den unterschiedlichen Koordinationszahlen bei $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden die unterschiedlichen Analyseergebnisse dieser zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexe mit denselben Liganden mittels fast jeder verwendeten Methode nachgewiesen. Die Gründe dafür hängen mit den unterschiedlichen Koordinationsstärken, den unterschiedlichen Stabilitäten, den unterschiedlichen Strukturen und den unterschiedlichen Zuständen der Elektronen von den Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zusammen.

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den zwei Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mittels NMR-Spektroskopie wurden interessante Ergebnisse gefunden. Die großen Bedeutungen dieses Schritts bestanden in dem Nachweis des schnellen Ligandenaustauschs zwischen den zwei Gold(I)-Komplexen bei Raumtemperatur, den unterschiedlichen Stabilitäten der zwei Gold(I)-Komplexe und dem Fehler von NMR-Spektren in Literaturen.

Zusammenfassend waren die Optimierung der Synthese, die Synthese, die Reinigung und die Analyse von den zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in diesem Teil meiner Arbeit erfolgreich. Obwohl kein Einkristall von den zwei Gold(I)-Komplexen erhalten wurde, wiesen die vollständigen Analysen die Unterschiede zwischen den zwei Gold(I)-Komplexen deutlich auf. Außerdem zeigte dieser Teil meiner Arbeit die großen Bedeutungen in vielen Bereichen, z.B. die Reinheit der zwei Komplexe wurde deutlich erhöht; viele interessante Ergebnisse wurden bei der Charakterisierung der zwei Komplexe dargestellt, die Monomer-Struktur von beiden Komplexen in der Lösung wurde bestimmt, und die Fehler in der Literatur wurden korrigiert und erklärt.

6.2. TPPTS stabilisierte Gold-Nanopartikel

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse bei der Untersuchung der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel vorgestellt und diskutiert.

In diesem Teil wurden die Synthesebedingungen bzw. die Reaktionszeit, das Stoffmengenverhältnis von Präkursor zu Reduktionsmittel, und der verwendete Präkursor zuerst untersucht. Nach der Bestimmung der optimalen Synthesebedingungen wurden die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel synthetisiert und analysiert. Dann wurde die Reinigung von Gold-Nanopartikeln mit verschiedenen Methoden versucht. Nach der Bestimmung einer geeigneten Methode wurden die Gold-Nanopartikel isoliert und analysiert. Anschließend werden die gereinigten Gold-Nanopartikel mit den zwei Gold(I)-Komplexen verglichen.

6.2.1. Untersuchung der Reaktionszeit

Bei der Synthese von Thiol stabilisierten Gold-Nanopartikeln von Schütz *et al.* wurde die Synthese in etwa 10 Minuten durchgeführt, und das Quenchen der Reaktion wurde durch Ansäuern des Reaktionsgemischs erreicht.^[13, 14] Dabei wurde das überschüssige Reduktionsmittel NaBH_4 mit der Salzsäure HCl abreagiert und die Nanopartikel agglomerierten und sedimentierten sich unter einer sauren Bedingung.

Bei der Verwendung von TPPTS als Ligand zwar konnte das überschüssige Reduktionsmittel NaBH_4 mit Säure abreagiert werden, agglomerierten und sedimentierten die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel sich unter einer sauren Bedingung nicht. Aufgrund der Sulfonat-Gruppe besitzen der Ligand TPPTS und die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel sehr gute Löslichkeit. Falls die Gold-Nanopartikel nach Ansäuern nicht durch Sedimentation gesammelt werden können, werden neue Ionen z.B. Chlor-Anion beim Ansäuern im System der Gold-Nanopartikel einbringen und werden die Reinigungsmethoden für die Reinigung der Nanopartikel aus einer sauren Lösung begrenzt.

Es wurde probiert, dass die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel nach der Methode von Schütz *et al.* synthetisiert wurden, dann die Synthese durch Ansäuern mit HCl gequencht wurde, danach das Reaktionsgemisch mit Hilfe der Ultrazentrifuge bei 17000 rpm über Nacht (12h30min) zentrifugiert wurde. Aber nach der Zentrifugation zeigte die Lösung des Reaktionsgemischs mit einer homogenen Farbe von orangebraun, das bedeutet, dass die TPPTS stabilisierten ultrakleinen Gold-Nanopartikel nicht durch Sedimentation gesammelt

werden konnten. Aus diesem Grund war die Bedeutung von Ansäuern bei der Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln nicht so groß als bei der Synthese von Thiol stabilisierten Gold-Nanopartikeln. Bei der Verwendung der Spinfiltration für die Reinigung von Gold-Nanopartikeln ist eine neutrale Dispersion besser als eine saure Lösung. Anhand dieser Situationen wurde das Quenchen der Reaktion für die Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln durch vollständige Reaktion mit der ausreichenden Reaktionszeit erreicht.

Da war das Stoffmengenverhältnis von Präkursor zu Reduktionsmittel für die Synthese auch unklar und das Stoffmengenverhältnis der Edukte konnte auf die Reaktionszeit beeinflussen, wurden die Synthesen mit zwei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von Edukten bzw. 1 : 1 und 1 : 4 bei der Bestimmung der Reaktionszeit separat untersucht. Bei diesen Untersuchungen wurde der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Präkursor verwendet. Die Synthesen wurden mit einem kleinen Maßstab in Küvette durchgeführt und die Reaktionsgemische wurden je nach einer bestimmten Zeit bzw. von 2 Minuten nach dem Beginn der Reaktion bis 1240 Minuten einmal mit UV/Vis-Spektrometer analysiert. Bei jeder Untersuchung wurden insgesamt elf UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in der Abb. 6-16 dargestellt. Aufgrund der starken Absorption im UV-Bereich werden die Ergebnisse im Bereich von 370 ~ 800 nm gezeigt.

Tab. 6-7. Zusammenfassung der Produktnamen für die Untersuchung der Reaktionszeit.

Versuchsnummer	Präkursor	Stoffmengenverhältnis von Au zu NaBH_4	Produktname
1	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	1 : 1	A1B1
2	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	1 : 4	A1B4

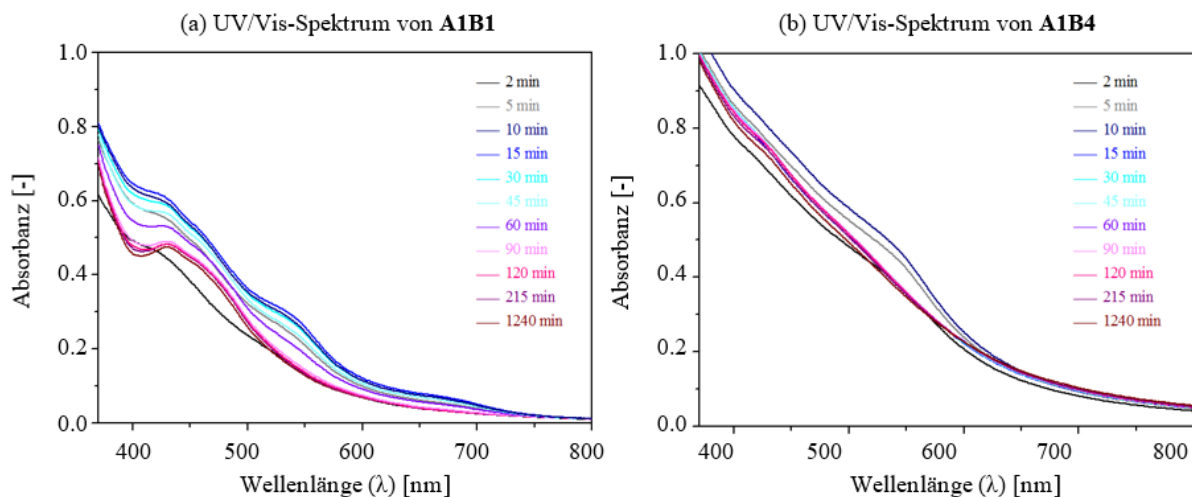


Abb. 6-16. UV/Vis-Spektren der Untersuchungen der Reaktionszeit bei (a) **A1B1** und (b) **A1B4**.

In der Abb. 6-16 (a) werden die UV/Vis -Spektren von der Untersuchung der Reaktionszeit mit einem Stoffmengenverhältnis von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zu NaBH_4 als 1 : 1 dargestellt. Mit einer Reaktionszeit von 2 min wird das UV/Vis-Spektrum in schwarzer Farbe angezeigt. Während der Reaktion wurden die UV/Vis-Spektren aufgenommen und mit verschiedenen Farben bezeichnet. Hier wird deutlich dargestellt, dass die Absorption des Reaktionsgemisch sich in ersten 10 ~ 15 Minuten stark verändert. Dann verändert sich die Absorptionskurve nach der Reaktion von etwa 90 ~ 120 Minuten nicht deutlich. Das bedeutet, dass die Edukte in der Küvette fertig reagiert wurden, und das Reaktionsgemisch in einem Gleichgewicht stand.

Im Vergleich dazu werden die UV/Vis-Spektren von der Untersuchung der Reaktionszeit mit einem Stoffmengenverhältnis von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zu NaBH_4 als 1 : 4 in der Abb 6-16 (b) dargestellt. Analog zu Abb. 6-16 (a) wird die erste Kurve bzw. mit einer Reaktionszeit von 2 Minuten in schwarz gezeigt. Die Veränderung der Absorption während der Reaktion in der Abb. 6-16 (b) ist nicht so stark wie die in Abb. 6-16 (a). Mit einer Reaktionszeit von etwa 15 ~ 30 Minuten verändert sich die Absorptionskurve von Reaktionsgemisch nicht deutlich.

Der Vergleich der UV/Vis-Spektren von Abb. 6-16 (a) und (b) wies zwei deutliche Unterschiede. Zuerst zeigt die Reaktion aus $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und NaBH_4 mit einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 4 eine kürzere Reaktionszeit. Das wies auf, dass die Menge des Reduktionsmittels die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst. Je mehr das Reduktionsmittel eingesetzt wurde, desto schneller lief die Reaktion. Zweite sind die Absorptionskurve von Abb. 6-16 (a) und (b) am Ende der Reaktionen nicht identisch. Das

bedeutet, dass die Produkte bei der Verwendung eines gleichen Reduktionsmittels mit unterschiedlichen Mengen unterschiedlich sein konnten. Allerdings zeigen die UV/Vis-Spektren von beiden Untersuchungen eine gleiche Tendenz, dass die Edukte in Küvetten innerhalb 2 Stunden fertig reagierten.

Bei der Untersuchung mit Küvette lief die Reaktion an der Luft. Im Vergleich damit wird die normale Synthese im Reaktionskolben unter Argon durchgeführt. Es wurde vermutet, dass die reale Reaktionszeit bei einer normalen Synthese unter Schutzgas länger als 2 Stunden sein könnte. Aus diesem Grund wurden 3 Stunden als Reaktionszeit für die Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln in meiner Arbeit verwendet.

6.2.2. Untersuchung der Einflüsse der Mengen des Reduktionsmittels auf die Synthese

In dem letzten Kapitel wurde der Einfluss der Mengen des Reduktionsmittels auf die Reaktionszeit nachgewiesen. In diesem Kapitel werden die Einflüsse der Mengen des Reduktionsmittels auf die Syntheseprodukte untersucht.

Für diese Untersuchungen wurde die Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln in dem normalen Maßstab in Schlenkcolben unter Schutzgas durchgeführt (siehe Kapitel 5.2.4.2.). Analog zu dem Kapitel 6.2.1. wurden die Synthesen in diesem Teil auch mit den Stoffmengenverhältnissen von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zu NaBH_4 als 1:1 und 1:4 durchgeführt und die entsprechenden Produkte wurden als **A1B1** und **A1B4** bezeichnet (siehe Tab. 6-8). Die Produkte wurden mittels DCS und ^{31}P -NMR-Spektroskopie analysiert. Die Ergebnisse und der Vergleich werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Tab. 6-8. Zusammenfassung der Produktnamen für die Untersuchung der Mengen des Reduktionsmittels.

Versuchsnummer	Präkursor	Stoffmengenverhältnis von Au zu NaBH_4	Produktname
1	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	1 : 1	A1B1
2	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	1 : 4	A1B4

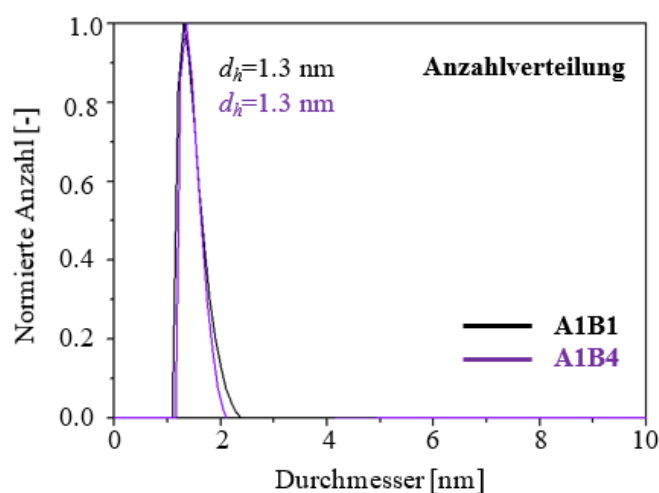


Abb. 6-17. Vergleich der Anzahlverteilungen der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel **A1B1** (in schwarz) und **A1B4** (in violett).

Die hydrodynamischen Größen der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel in den Produkten **A1B1** und **A1B4** wurden mit Hilfe der differentiellen Zentrifugalsedimentation ermittelt. Die Ergebnisse werden als Anzahlverteilung in der Abb. 6-17 dargestellt.

Das Produkt **A1B1** wurde mit dem Stoffmengenverhältnis von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zu NaBH_4 als 1 : 1 synthetisiert und die Anzahlverteilung dieses Produkts wird in der Abb. 6-17 in schwarzer Farbe dargestellt. Im Vergleich damit wird die Anzahlverteilung vom Produkt **A1B4**, das mit dem Stoffmengenverhältnis von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zu NaBH_4 als 1 : 4 synthetisiert wurde, in der Abb. 6-17 in violetter Farbe gezeigt. In der Abb. 6-17 werden die Anzahlverteilungen im Bereich von 0 ~ 10 nm dargestellt, außer diesem Bereich bzw. in 10 ~ 100 nm trat kein Signal bei der Auswertung auf. Die monomodalen Anzahlverteilungen von beiden Produkten stehen im Bereich von etwa 1.0 ~ 2.2 nm, entsprechend sind die Nanopartikel von beiden Produkten ultrakleine Gold-Nanopartikel. Obwohl bei der Synthese unterschiedliche Stoffmengenverhältnisse der Edukte verwendet wurden, zeigen die Produkte eine ähnliche Größenverteilung, und die häufigsten Durchmesser von beiden Produkten sind ganz identisch, bzw. 1.3 nm. Das bedeutet, dass die Menge des Reduktionsmittels in der Synthese auf die Größe der Nanopartikel nicht deutlich beeinflusst.

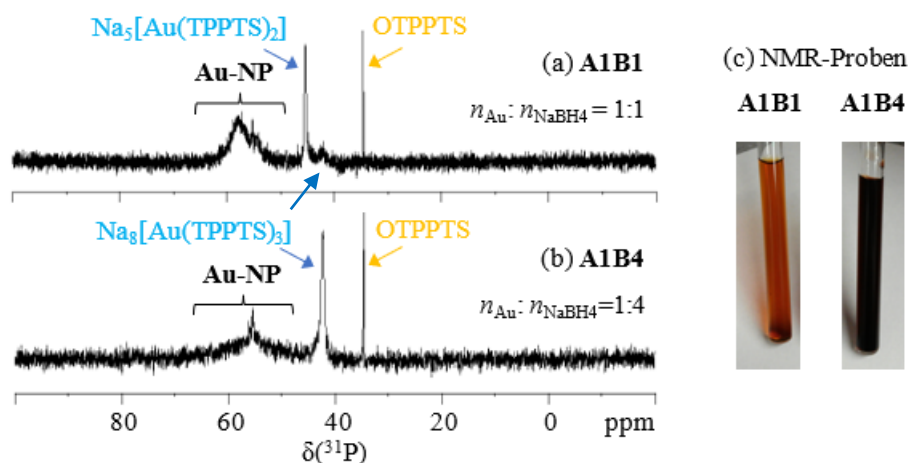


Abb. 6-18. ^{31}P -NMR-Spektren von (a) **A1B1** und (b) **A1B4**. (c) Die NMR-Proben von **A1B1** und **A1B4**.

Die Ergebnisse der Analyse von Produkten **A1B1** und **A1B4** mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie werden in der Abb. 6-18 dargestellt. In der Abb. 6-18 (a) und (b) werden die ^{31}P -NMR-Spektren von beiden Produkten gezeigt und verglichen. Die verwendeten NMR-Proben für diese Untersuchungen werden in der Abb. 6-18 (c) dargestellt. Die NMR-Proben von **A1B1** und **A1B4** besaßen eine gleiche Massenkonzentration, die unterschiedlichen Farben der

NMR-Proben von den zwei Produkten wiesen auf, dass die Gold-Nanopartikel von den Produkten **A1B1** und **A1B4** unterschiedliche optische Eigenschaften zeigten. Dieses Phänomen entspricht dem Vergleich der UV/Vis-Spektren am Ende der Reaktionen in der Abb. 6-16, bzw. das Licht von 600 ~ 800 nm wurde vom Produkt **A1B1** wenig absorbiert, damit wurde das orange und rote Lichte reflektiert, im Vergleich damit absorbierte das Produkt **A1B4** das Licht im ganzen UV/Vis-Bereich, folglich zeigte das Produkt **A1B4** eine dunkle Farbe.

In der Abb. 6-18 (a) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von **A1B1** dargestellt. Hier zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum drei große Signale bei etwa 57.0 ~ 58.0 ppm, 45.4 ppm und 34.6 ppm und ein sehr kleines Signal bei etwa 42.3 ppm. Das Signal bei 34.6 ppm gehört zu TPPTS Oxid (OTPPTS). Obwohl die Synthes von Gold-Nanopartikeln aus $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und NaBH_4 im Schutzgas durchgeführt wurde, mit dem Lösungsmittel von Wasser konnte der aufgespaltene Ligand TPPTS bei der Synthese zu OTPPTS oxidiert werden. Das Signal bei etwa 45.4 ppm wurde aus dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ erzeugt. Obwohl der Gold(I)-Komplex als Präkursor in dieser Synthese von Gold-Nanopartikeln verwendet wurde, war der Gold(I)-Komplex ein Nebenprodukt von der Synthese. Neben diesem Signal wird ein kleines Signal bei etwa 42.3 ppm in Abb. 6-18 (a) dargestellt, dieses Signal gehört zu $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. Der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurde als Präkursor in der Synthese verwendet, mit diesem Komplex im Produkt **A1B1** wurde die Frage gestellt, ob das Reduktionsmittel von NaBH_4 mit dem Stoffmengenverhältnis von 1 : 1 ausreichend für eine vollständige Umsetzung des Präkursors war. Neben diesen Signalen werden ein sehr breites Signal in dem ^{31}P -NMR-Spektrum bei etwa 57.0 ~ 58.0 ppm dargestellt, dieses breite Signal wurde aus den TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln von **A1B1** verursacht.

In dem Abb. 6-18 (b) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum mit drei Signalen bei etwa 55.0 ~ 57.0 ppm, 42.3 ppm und 34.6 ppm von Produkt **A1B4** dargestellt. Das scharfe Signal bei etwa 34.6 ppm wird als OTPPTS zugeordnet. Das große und breite Signal bei 42.3 gehört zu dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$. Im Vergleich mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **A1B1** in der Abb. 6-18 (a) zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum von **A1B4** in Abb. 6-18 (b) das Signal von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit einem größeren Integral, obwohl mehr Reduktionsmittel bei der Synthese von **A1B4** verwendet wurde. Das bedeutet nicht, je mehr das Reduktionsmittel in der Synthese eingesetzt wurde, desto mehr Präkursor nicht umgesetzt wurde. Dieses interessante Phänomen zeigt die Tendenz, je mehr das Reduktionsmittel in der Synthese eingesetzt wurde, desto mehr frei Liganden bei der Synthese aufgespalten wurden. Unter der

Anwesenheit von den aufgespaltenen und freien Liganden mit einer großen Menge befand Gold im System des Reaktionsgemischs in diesem Gleichgewicht.

Das breiteste Signal bei etwa 55.0 ~ 57.0 ppm in der Abb. 6-18 (b) wurde als Gold-Nanopartikel von **A1B4** zugeordnet. Im Vergleich mit dem Signal von Gold-Nanopartikeln im Produkt **A1B1** zeigt das Produkt **A1B4** das ^{31}P -NMR-Signal mit einem weniger Integral. Dafür können zwei Gründe möglich sein. Zuerst, wenn die aufgespaltenen Liganden von TPPTS im Reaktionsgemisch mit Gold wechselwirken und sich in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ befanden, besaßen die Gold-Nanopartikel im Produkt **A1B4** weniger Liganden an der Oberfläche im Vergleich mit den Gold-Nanopartikeln im Produkt von **A1B1**. Zweite, im Vergleich mit $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, der ein Nebenprodukt beim **A1B1** war, ist der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ relativ instabil. Unter Anwesenheit von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im **A1B4** könnte der Ligandenaustausch zwischen dem Komplex und den Nanopartikeln stattfinden, mit diesem das Signal von Gold-Nanopartikeln im **A1B4** verbreitet werden konnte.

Zusammenfassend beeinflusst die Menge des Reduktionsmittels in den Untersuchungen meiner Arbeit auf die Größenverteilung der Gold-Nanopartikel nicht deutlich, aber die Menge des Reduktionsmittels beeinflusst die Reaktionszeit, die optische Eigenschaft der Produkte und die Zusammensetzung der Produkte der Nanopartikel deutlich. Außerdem enthielten die Produkte der synthetisierten Gold-Nanopartikel immer Gold(I)-Komplexe als Nebenprodukt, obwohl der Gold(I)-Komplex als Präkursor bei der Synthese verwendet wurde. Der Auftritt dieser Gold(I)-Komplexe im Produkten bzw. **A1B1** und **A1B4** wurde nicht aus einer unvollständigen Umsetzung verursacht. Da je mehr das Reduktionsmittel verwendet wurde, desto mehr Liganden mit Gold koordinierten und desto größere Koordinationszahl zeigte der Komplex im Produkt. Der Vergleich der Zusammensetzungen in beiden Produkten wies auf, dass das Produkt **A1B4** eine relativ kompliziertes System war und die Reinigung und die Isolierung der Nanopartikel von diesem System relativ schwierig sein sollten, weil das Nebenprodukt $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ einen größeren hydrodynamischen Durchmesser als der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, der das Nebenprodukt bei **A1B1** war, besaß (siehe Kapitel 6.1.4., DOSY-Ergebnisse von Gold(I)-Komplexen). Außerdem war das Nebenprodukt $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ thermisch instabiler als der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, der das Nebenprodukt bei **A1B1** war. Aus diesen Gründen wurde es bestimmt, dass 1 Äquivalent Reduktionsmittel bei der Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln aus Gold(I)-Komplex verwendet werden sollte, bzw. $n(\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]): n(\text{NaBH}_4) = 1 : 1$.

6.2.3. Untersuchung der Einflüsse der Präkursoren auf die Synthese

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für die Untersuchung der verwendeten Präkursoren vorgestellt. In den Versuchen wurden zwei Gold(I)-Komplexe bzw. $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ als Präkursor bei der Synthese separat untersucht. Mit einem Stoffmengenverhältnis von Gold zu Reduktionsmittel als 1:1 wurden die Synthesen durchgeführt. Die Produkte der Synthese werden mit **P2B1** und **P3B1** beschrieben (Tab. 6-9). Das Produkt **P3B1** war identisch mit dem Produkt **A1B1** im Kapitel 6.2.2..

Tab. 6-9. Zusammenfassung der Produktnamen für die Untersuchung der Präkursoren.

Versuchsnummer	Präkursor	Stoffmengenverhältnis von Au zu NaBH_4	Produktname
1	$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	1 : 1	P2B1
2	$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	1 : 1	P3B1

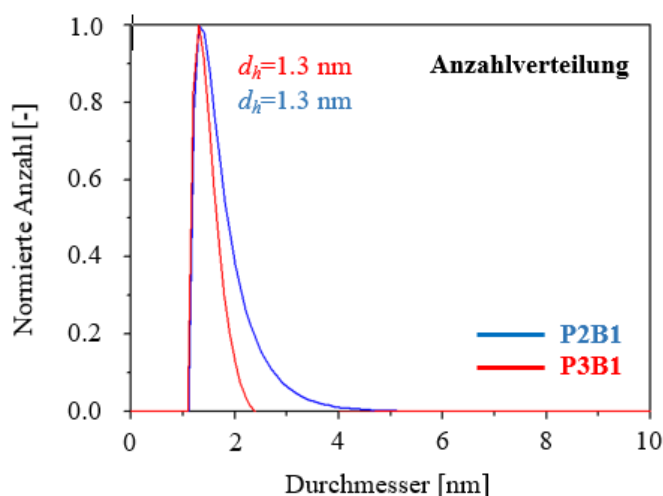


Abb. 6-19. Vergleich der Anzahlverteilungen der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel unter Synthese aus $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (**P2B1**, in blau) und aus $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (**P3B1**, in rot).

Die hydrodynamischen Größen der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel in den Produkten **P2B1** und **P3B1** wurden mit Hilfe der differentiellen Zentrifugalsedimentation ermittelt. Die Ergebnisse werden als Anzahlverteilung in der Abb. 6-19 dargestellt.

Das Produkt **P2B1** wurde aus $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ synthetisiert und die Anzahlverteilung dieses Produkts wird in der Abb. 6-19 in blauer Farbe dargestellt. Im Vergleich damit wird die

Anzahlverteilung vom Produkt **P3B1**, das aus $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ synthetisiert wurde, in der Abb. 6-19 in roter Farbe gezeigt. In der Abb. 6-19 werden die Anzahlverteilungen im Bereich von 0 ~ 10 nm dargestellt, außer diesem Bereich bzw. von 10 nm bis 100 nm trat kein Signal bei der Auswertung auf. In der Abb. 6-19 zeigten die Nanopartikel von beiden Produkten jeweils eine monomodale Anzahlverteilung. Die Anzahlverteilung von Produkt **P2B1** steht im Bereich von etwa 1.0 ~ 5.0 nm. Im Vergleich dazu besaßen die Nanopartikel von Produkt **P3B1** die Größenverteilung von etwa 1 ~ 2.2 nm. Der Vergleich wies auf, dass das Produkt **P3B1** bei der Verwendung von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Präkursor eine enge Größenverteilung besaß. Aufgrund des gleichen Stoffmengenverhältnisses von Au zu NaBH_4 bzw. 1 : 1 bei der Synthese von beiden Produkten wurde der Unterschied der Größenverteilungen von **P2B1** und **P3B1** von den unterschiedlichen Konzentrationen der Liganden bei der Synthese verursacht. Bei den Synthesen von **P2B1** und **P3B1** war die Konzentration von TPPTS im Reaktionsgemisch von **P3B1** 1.5fach höher als die bei **P2B1**. Das bedeutet, dass der Präkursor und die Menge der Liganden in der Synthese auf die Größe der Nanopartikel stark beeinflussen.

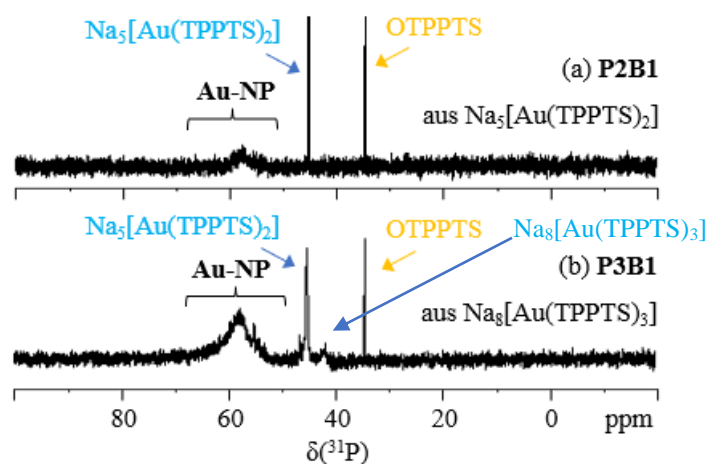


Abb. 6-20. ^{31}P -NMR-Spektren von (a) **P2B1** und (b) **P3B1**.

Die Ergebnisse der Analyse von Produkten **P2B1** und **P3B1** mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie werden in der Abb. 6-20 dargestellt. In der Abb. 6-20 (a) und (b) werden die ^{31}P -NMR-Spektren von beiden Produkten gezeigt und verglichen. Die NMR-Proben von **P2B1** und **P3B1** besaßen eine gleiche Massenkonzentration.

In der Abb. 6-20 (a) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von **P2B1** dargestellt. Hier zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum drei Signale bei etwa 57.0 ~ 58.0 ppm, 45.4 ppm und 34.6 ppm, das Signal bei etwa 57.0 ~ 58.0 ppm ist sehr breit und schwach. Das Signal bei 34.6 ppm gehört zu

TPPTS Oxid (OTPPTS). Das Signal bei etwa 45.4 ppm wurde aus dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ erzeugt. Obwohl dieser Gold(I)-Komplex als Präkursor in dieser Synthese von **P2B1** verwendet wurde, war er ein Nebenprodukt von der Synthese. In der Abb. 6-20 (b) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von **P3B1** dargestellt. Hier werden drei Signale bei etwa 57.0 ~ 58.0 ppm von Gold-Nanopartikeln, 45.4 ppm von Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und 34.6 ppm von OTPPTS dargestellt.

Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von Produkten **P2B1** und **P3B1** zeigt eine Tendenz, dass der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ ein wichtiges Nebenprodukt bei der Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln war, obwohl unterschiedliche Gold(I)-Komplexe bzw. $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Präkursor bei der Synthese verwendet wurden. Außerdem weist der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von Produkten **P2B1** und **P3B1** auf, dass die Nebenprodukte von OTPPTS und Gold(I)-Komplexen durch die Reinigung der Produkte von **P2B1** und **P3B1** nach der Synthese mit Hilfe des Spinfilters mit 3kDa Cut-Off nicht komplett entfernt werden konnten. Weiterhin zeigt der Vergleich der Signale von Nanopartikeln in den Produkten von **P2B1** und **P3B1** ein wichtiges Ergebnis, dass das Signal von Gold-Nanopartikeln im Produkt **P2B1**, im Vergleich mit dem Signal der Gold-Nanopartikel im **P3B1**, mehr stark verbreitet wurde. Es wurde vermutet, dass dieses Phänomen mit den Größenverteilungen von Produkten **P2B1** und **P3B1** zusammenhing. Mit anderen Worten, je breiter Größenverteilung die Nanopartikel besaßen, desto stärker wurde das NMR-Signal verbreitet.

In Berücksichtigung der NMR-Signale von Gold-Nanopartikeln und der Größenverteilung der Gold-Nanopartikel wurde es bestimmt, dass der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Präkursor bei der Synthese von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln für die weiteren Untersuchungen in meiner Arbeit verwendet werden sollte.

6.2.4. Charakterisierung des Rohprodukts RP_{NP}

Nach der Optimierung der Synthesebedingungen wurden die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel aus $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit dem Stoffmengenverhältnis von Gold zu NaBH_4 als 1:1 und der Reaktionszeit von 3 Stunden synthetisiert und analysiert. Das Produkt wurde als **Rohprodukt** der Nanopartikel (verkürzt als RP_{NP}) beschrieben. Die Ergebnisse dieses Produkt RP_{NP} werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Das Produkt RP_{NP} war identisch als die Produkte **A1B1** im Kapitel 6.2.2. und **P3B1** im Kapitel 6.2.3.. Die unterschiedlichen Produktnamen dienen zur deutlichen Beschreibung und Vergleich der Ergebnisse in den entsprechenden Kapiteln. Da wurde ein Teil der Ergebnisse von RP_{NP} bzw. der hydrodynamische Durchmesser und die Größenverteilung, die mittels Scheibenzentrifuge bestimmt wurden (siehe Abb. 6-17 und Abb. 6-19), und das ^{31}P -NMR-Spektrum (siehe Abb. 6-18 (a) und Abb. 6-20 (b)) in den Kapiteln 6.2.2. und 6.2.3. schon vorgestellt, werden sie in diesem Kapitel nicht wiederholt. Die Ergebnisse der Analyse mittels TEM, ^1H -NMR-Spektroskopie, ^1H , ^1H -COSY-Spektroskopie und ^1H -DOSY-Spektroskopie werden in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert.

(1) Größe

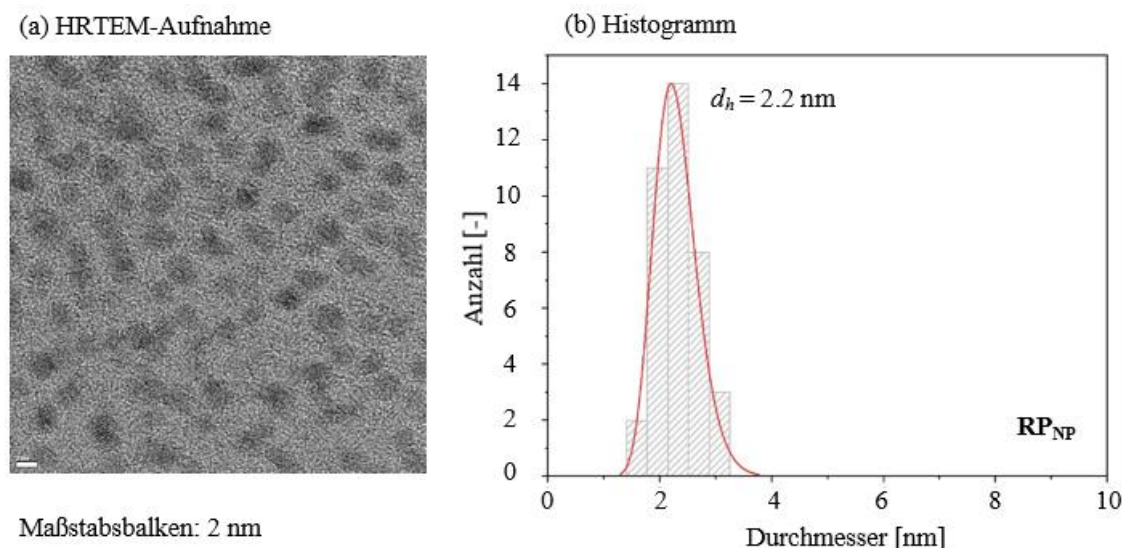


Abb. 6-21. Darstellung der HRTEM-Aufnahme und des Histogramms von RP_{NP} .

In der Abb. 6-21 wird die hochauflösende TEM-Aufnahme (HRTEM-Aufnahme) und das entsprechende Histogramm von dem Produkt RP_{NP} dargestellt. In der Abb. 6-21 (a) werden die Kerne der Gold-Nanopartikel in RP_{NP} im Vergleich mit einem Maßstabbalken von 2 nm

gezeigt, hier wird die homogene Verteilung der Nanopartikel mit einer ähnlichen Größe präsentiert. Die genaue Größenverteilung der Gold-Kerne von Nanopartikeln in der HETEM-Aufnahme wird in dem Histogramm (Abb. 6-21 (b)) deutlich dargestellt. Das Histogramm weist eine monomodale und enge

Größenverteilung der Nanopartikel von **RP_{NP}** auf. Hier liegt die Größenverteilung bei etwa 1.6 ~ 3.9 nm, und der häufigste Durchmesser beträgt etwa 2.2 nm. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Gold-Nanopartikel von **RP_{NP}** ultrakleine Gold-Nanopartikel entsprechen.

Im Vergleich mit dem hydrodynamischen Durchmesser der Nanopartikel in **RP_{NP}** bzw. 1.3 nm (siehe **A1B1** in Abb. 6-17, oder **P3B1** in Abb. 6-19) zeigt das Histogramm einen größeren Wert des Durchmessers von den Gold-Kernen bzw. 2.2 nm. Theoretisch sollte der hydrodynamische Durchmesser größer als der Durchmesser der Kerne von Nanopartikeln sein, weil die Schicht der Liganden und die Solvathülle bzw. die Schicht der Ladung sich außerhalb der Kerne der Nanopartikel befinden. Die Abweichung der Ergebnisse von dem hydrodynamischen Durchmesser von 1.3 nm und dem Durchmesser der Kerne von 2.2 nm in dieser Arbeit wurde aus der Analysemethoden verursacht. Die hydrodynamische Größe der Gold-Nanopartikel von **RP_{NP}** wurde mittels der Scheibenzentrifuge bestimmt, mit der die Größe der Gold-Nanopartikel im Zusammenhang mit der Sedimentationszeit ausgewertet wurde. Theoretisch je kleiner die Nanopartikel sind, desto länger dauert die Sedimentation der Nanopartikel. Im realen Fall wurden die Gold-Nanopartikel mit TPPTS stabilisiert, je besser die Stabilisierung war, desto länger dauerte die Sedimentation der Nanopartikel, folglich desto kleiner wurde der hydrodynamische Durchmesser von der Scheibenzentrifuge ausgewertet.

(2) Zusammensetzung und Struktur

Das Produkt **RP_{NP}** war identisch als die Produkte **A1B1** im Kapitel 6.2.2. und **P3B1** im Kapitel 6.2.3.. Das ³¹P-NMR-Spektrum von diesem Produkt wurde in den Abb. 6-18 (a) und Abb. 6-20 (b) dargestellt. Die Zusammensetzung dieses Produkt aus Gold-Nanopartikeln mit den Nebenprodukten von Na₅[Au(TPPTS)₂], Na₈[Au(TPPTS)₃] und OTPPTS wurde in Kapiteln 6.2.2. und 6.2.3. schon vorgestellt. Dazu wurde es gezeigt, dass der Gold(I)-Komplex Na₅[Au(TPPTS)₂] das Hauptnebenprodukt im **RP_{NP}** war. Das Gehalt von Na₈[Au(TPPTS)₃] und OTPPTS im **RP_{NP}** war niedrig. Mit Hilfe der Integrale wurde bestimmt, dass die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel etwa 78.1 % vom Rohprodukt der

Nanopartikel betrogen, und die Nebenprodukte insgesamt etwa 21.9 % betrogen (siehe Kapitel 9.2.4.1.).

In den folgenden Abschnitten wird die Analyse des Produkts \mathbf{RP}_{NP} mittels ^1H -NMR-Spektroskopie diskutiert, das ^1H -NMR-Spektrum wird in der Abb. 6-22 dargestellt. Das ^1H -NMR-Spektrum von \mathbf{RP}_{NP} zeigt 13 Signale im Bereich von 6.4 ~ 8.4 ppm. Zur Erklärung dieser Signale werden sie mit Hilfe der Nummer von 0 bis 12 bezeichnet.

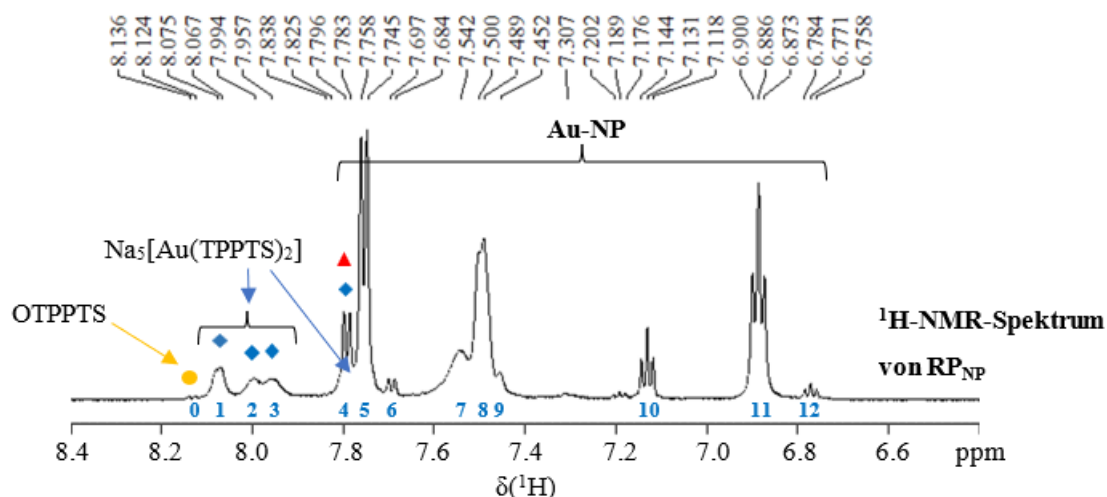


Abb. 6-22. ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von \mathbf{RP}_{NP} .

Mit Signalnummer 0 wird ein schwaches Signal bei etwa 8.136 ppm und 8.124 ppm dargestellt. Anhand der chemischen Verschiebung wird dieses Signal als OTPPTS zugeordnet. Theoretisch sollten zwei Dublett von zwei Protonen bzw. ein *ortho*-Proton neben der Sulfonate Gruppe und ein *para*-Proton von OTPPTS bei diesen chemischen Verschiebungen auftreten (siehe Anhang). Die andere zwei Protonen von OTPPTS bzw. *ortho*- und *meta*-Protonen sollten zwei Multiplette bei etwa 7.85 und 7.75 ppm im ^1H -NMR-Spektrum erzeugen. Aufgrund des geringen Gehalts von OTPPTS im Produkt \mathbf{RP}_{NP} wurde vermutet, dass die zwei Multiplette der zwei Protonen mit anderen Signalen überlappen und in Abb. 6-22 nicht gezeigt werden.

Die Signale mit den Nummern von 1 bis 4 sind ein breites Dublett bei etwa 8.075 ppm und 8.067 ppm, zwei breite Signale bei etwa 7.994 und 7.957 ppm und ein scharfes Signal bei etwa 7.800 ppm. Diese Signale werden anhand der chemischen Verschiebungen als $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ zugeordnet. Aufgrund der drei breiten Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ im Bereich von etwa 7.9 ~ 8.1 ppm, wurde es vermutet, dass das scharfe Signal bei etwa 7.838 und 7.825 ppm aus einer Überlappung des Signals von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit dem Signal von

Nanopartikeln erzeugt wird. Das *meta*-Proton von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ im Produkt RP_{NP} sollte bei etwa 7.83 ppm auch als ein breites Signal dargestellt werden.

Die Breite der Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in Abb. 6-22 weist nach, dass der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ unter Ligandenaustausch mit $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der NMR-Probe von RP_{NP} stand. Aus diesem Grund werden die Signale von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in Bezug auf einer geringen Menge im RP_{NP} in der Abb. 6-22 nicht direkt dargestellt.

Nach der Zuordnung der Signale von den Nebenprodukten werden die Signale mit den Nummern von 4 bis 12 im ^1H -NMR-Spektrum von RP_{NP} als Liganden an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln zugeordnet (Au-NP in Abb. 6-22).

Zur weiteren Analyse wurde das Produkt RP_{NP} mittels ^1H -DOSY-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden in folgenden Abschnitten vorgestellt.

In der Abb. 6-23 wird das ^1H -DOSY-Spektrum von RP_{NP} dargestellt. Die Informationen der Signale im ^1H -DOSY-Spektrum werden in der Tab. 6-10 zusammengefasst. Um die Ergebnisse im ^1H -DOSY-Spektrum vom Produkt RP_{NP} deutlich zu interpretieren, wird das ^1H -NMR-Spektrum am oben dargestellt und die Signale werden mit Nummern und Zeichen markiert. Die Signalnummer im ^1H -DOSY-Spektrum entsprechen den Signalnummern in der Abb. 6-22.

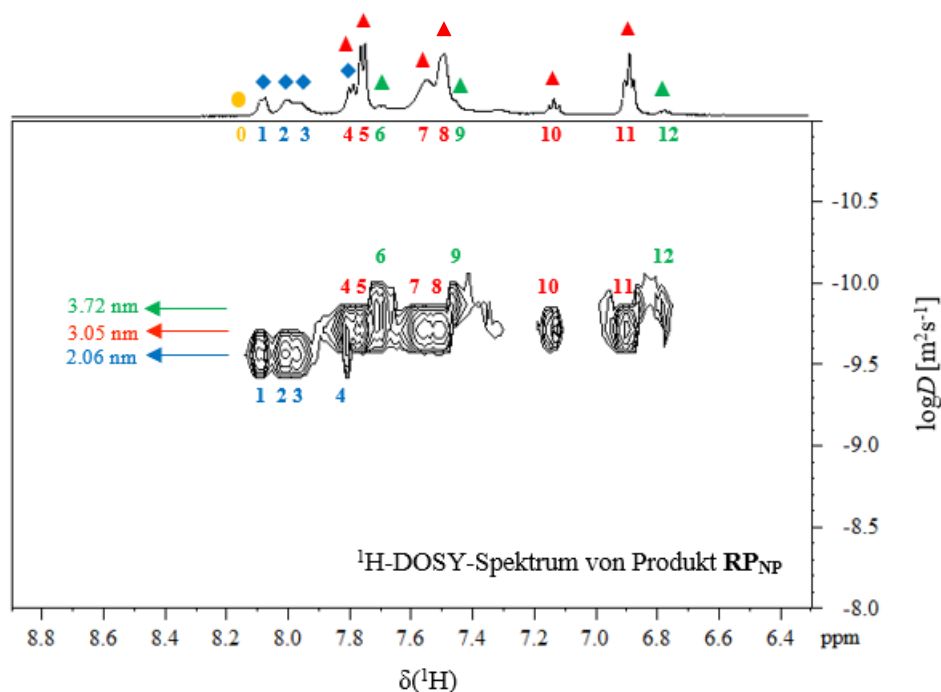


Abb. 6-23. ^1H -DOSY-Spektrum (600 MHz) von RP_{NP} .

Tab. 6-10. Zusammenfassung der ^1H -DOSY-Ergebnisse von RP_{NP} .

Komponente in RP_{NP}	Signalnummer einer Gruppe	Chemische Verschiebung (δ) [ppm]	Diffusionskoeffizient (D) [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	Hydrodynamischer Durchmesser [nm]
OTPPTS	0	8.14, 8.12	-	-
$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	1 ~ 4	8.07, 7.99, 7.96, 7.83	2.38×10^{-10}	2.06
$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	-	-	-	-
Au-NP	4, 5, 7, 8, 10, 11	7.80 ~ 6.77	1.61×10^{-10}	3.05
	6, 9, 12		1.32×10^{-10}	3.72

Das ^1H -DOSY-Spektrum von RP_{NP} liefert wichtige Informationen über die Diffusionskoeffizienten (D), die in dem zweidimensionalen Bereich dargestellt werden. Mit Hilfe einer gleichen Diffusionskoeffizient werden die Signale zu einer Verbindung klassifiziert.

Aufgrund einer geringen Menge von OTPPTS in RP_{NP} wurde das Signal der Diffusionskoeffizient von OTPPTS in der Abb. 6-23 nicht angezeigt. Anhand der Diffusionskoeffizient werden die anderen Signale bzw. 1 ~ 12 im ^1H -DOSY-Spektrum von RP_{NP} in drei Verbindungen zugeordnet.

Die Signale mit Nummern 1 ~ 4 zeigen eine identische Diffusionskoeffizient von $2.38 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (siehe Abb. 6-23 und Tab. 6-10). Diese Signale gehören zu einer Verbindung, bzw. $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$. Mit Hilfe des Ergebnisses von DOSY wird die Zuordnung dieser Signale in Abb. 6-23 nachgewiesen. Der hydrodynamische Durchmesser von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wird hier als 2.06 nm ermittelt. Im Vergleich mit dem Ergebnis von 1.47 nm im Kapitel 6.1.4, zeigt der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ hier einen größeren Wert des hydrodynamischen Durchmessers. Der Grund dafür liegt bei dem Ligandenaustausch von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in RP_{NP} .

Weiterhin werden die Signale mit Nummern von 4, 5, 7, 8, 10 und 11 als eine Verbindung zugeordnet. Die Diffusionskoeffizient dieser Signale beträgt etwa $1.61 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, entsprechend besitzt diese Verbindung einen hydrodynamischen Durchmesser von 3.05 nm.

Anschließend werden die Signale mit den Nummern von 6, 9 und 12 als eine Verbindung zugeordnet. Mit Hilfe der Diffusionskoeffizient dieser Signale bzw. $1.32 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ wird der hydrodynamische Durchmesser der entsprechenden Verbindung als 3.72 nm berechnet. Der Phosphan Ligand TPPTS besitzt vier magnetisch äquivalente Protonen. Aus diesem Grund

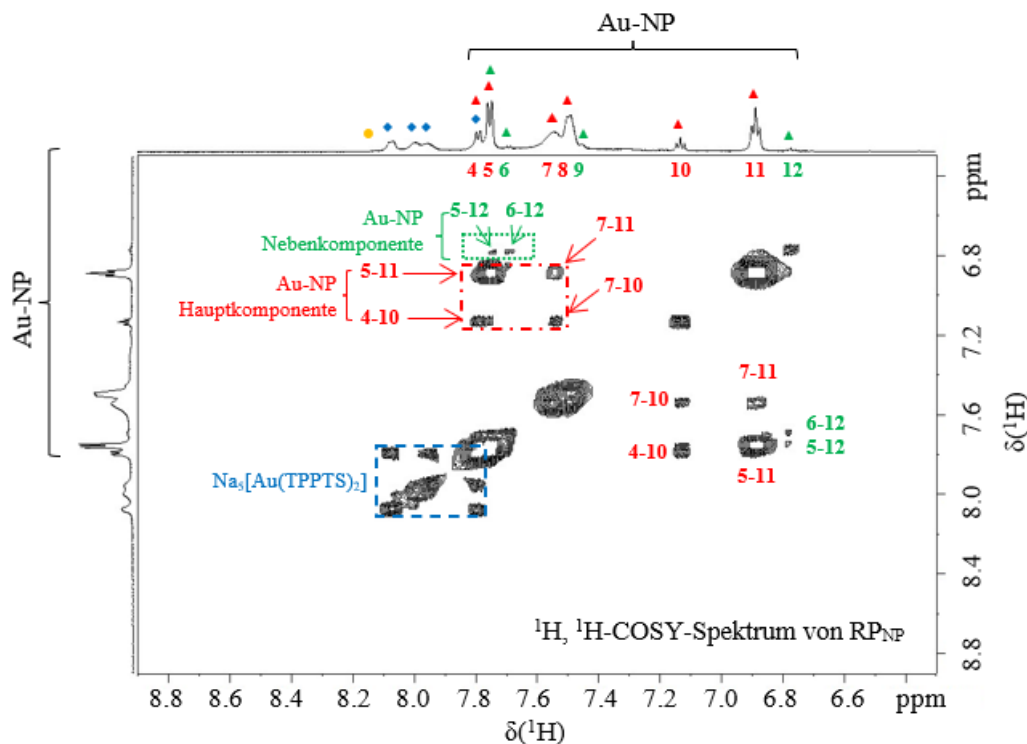
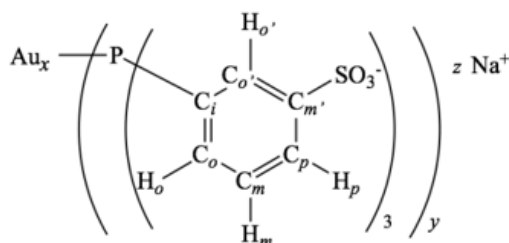
wird es vermutet, dass ein Signal dieser Verbindung mit einem anderen Signal im ^1H -DOSY-Spektrum von RP_{NP} überlappt.

Der Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser der drei Verbindungen im ^1H -DOSY-Spektrum von RP_{NP} zeigt, dass die zwei Verbindungen im Bereich von 7.83 ~ 6.77 ppm deutlich größer als der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ sind. Diese Verbindungen werden als Gold-Nanopartikel von RP_{NP} zugeordnet. Dieses DOSY-Ergebnis entspricht der Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6-22).

Außerdem bieten die DOSY-Ergebnisse wichtige Informationen, dass die Gold-Nanopartikel von RP_{NP} aus zwei Komponenten bestanden, eine Komponente besitzt eine hydrodynamische Größe von etwa 3.05 nm und die andere Komponente besitzt die hydrodynamische Größe von etwa 3.72 nm. Mit Hilfe der Integrale der Signale von 4 ~ 12 in dem ^1H -NMR-Spektrum wird es bestimmt, dass die Verbindung mit den Signalnummern von **4, 5, 7, 8, 10 und 11** die Hauptkomponente von Gold-Nanopartikeln in RP_{NP} ist. Die Verbindung mit den Signalen **6, 9 und 12** ist eine Nebenkomponekte von Gold-Nanopartikeln.

Die DOSY-Ergebnisse haben eine große Bedeutung für die weitere Arbeit, bzw. für die Reinigung der Gold-Nanopartikel von RP_{NP} . Dabei sollte die Nebenprodukte von OTPPTS , $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und die Nebenkomponekte der Gold-Nanopartikel entfernt werden. Außerdem könnte TPPTS sich als ein Nebenprodukt mit einer geringen Menge in RP_{NP} befinden, obwohl es nicht in NMR-Spektren beobachtet werden konnte. Der Grund dafür ist die Anwesenheit von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ im ^{31}P -NMR-Spektrum von RP_{NP} und Ligandenaustausch. Bei der Reinigung der Nanopartikel sollten die freien Liganden TPPTS auch entfernt werden. Weiterhin, bei der Synthese von RP_{NP} wurde der chlorfreie Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ als Präkursor verwendet. Das bedeutet, dass das Rohprodukt RP_{NP} das Salz NaCl nicht enthielt. Aber ob das Rohprodukt RP_{NP} andere kleinen Moleküle enthielt, die nicht im ^1H -NMR-Spektrum dargestellt werden konnten, ist unklar. Bei der Reinigung der Gold-Nanopartikel sollten solche kleinen Moleküle auch berücksichtigt werden.

Vor der Reinigung des Rohprodukts RP_{NP} wurden die Kopplungen der Protonen zwischen den Signalen im ^1H -NMR-Spektrum mittels COSY-Spektroskopie untersucht. In der Abb. 6-24 wird das ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von RP_{NP} dargestellt, die Informationen der Nanopartikel von dem COSY-Spektrum werden in der Tab. 6-11 zusammengefasst. Zur deutlichen Erklärung wird die Strukturformel der Liganden von Gold-Nanopartikeln in der Abb. 6-25 gezeigt.

Abb. 6-24. ^1H , ^1H -COSY-Spektrum (600 MHz) von RP_{NP} .Abb. 6-25. Strukturformel der Liganden von Au-NP in RP_{NP} .Tab. 6-11. Zusammenfassung der Informationen der COSY-Ergebnisse von RP_{NP} .

Signalnummer	Kopplungssignal	Zuordnung der Signale	Anmerkung
5, 6, 9, 12	5-12, 6-12	9 (s): H_o , 12 (t): H_m , 5 und 6 (d): H_p und H_o .	Nebenkompente
5, 7, 8, 11	5-11, 7-11	8 (s): H_o , 11 (t): H_m , 5(d): H_p , 7 (br.): H_o .	Hauptkomponente, unterschiedliche Koordinationsstellen
4, 5, 7, 10	4-10, 7-10	10 (t): H_m , 4 (d): H_p , 7 (s, br.): H_o .	

In der Abb. 6-24 werden die Signale der Kopplungen von Protonen mit Hilfe der Signalnummer und unterschiedlichen Farben markiert.

Die Signale **6, 9 und 12** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und DOSY-Spektrum als Nebenkompente der Nanopartikel ermittelt. Im COSY-Spektrum von RP_{NP} werden die Kopplungen zwischen den Signalen **5 und 12**, und den Signalen **6 und 12** dargestellt. Das bedeutet, dass das Signal eines Protons der Nebenkompente und das Signal der Hauptkomponente bei Signal **5** miteinander überlappen. Außerdem weist die Abwesenheit der Kopplung beim Signal **9** auf, dass dieses Signal zu *ortho*-Proton neben der Sulfonat-Gruppe von Liganden an Nanopartikeln gehört. Anhand der Kopplung des Signals **12** mit zwei Protonen und der Multiplizität des Signals **12** bzw. Triplett wird das Signal **12** als *meta*-Proton zugeordnet.

Die Signale mit Nummern **4, 5, 7, 8, 10 und 11** wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und DOSY-Spektrum als Hauptkomponente der Nanopartikel bestimmt. Die Verbindung TPPTS besitzt nur vier magnetisch unäquivalente Protonen. Die Anzahl der Signale der Hauptkomponente von RP_{NP} im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die mehr als vier ist, könnte aus Liganden an den unterschiedlichen Koordinationsstellen der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln verursacht werden. Es wurde vermutet, dass acht Signale von der Hauptkomponente von RP_{NP} erzeugt wurden und davon zwei Signale mit anderen Signalen überlappten. Aufgrund dieser Vermutung werden die Signale von **4, 5, 7, 8, 10 und 11** anhand der Integrale in zwei Gruppen eingeteilt, die Signale **5, 7, 8 und 11** mit den großen Integralen werden als eine Gruppe eingeteilt, und die Signale **4 und 10** mit den kleinen Integralen werden als eine Gruppe zugeordnet.

Bei der Gruppe mit den Signalen **5, 7, 8 und 11** zeigt das Signal **11** ein scharfes Triplett, das Signal **5** ein scharfes Dublett. Im Vergleich dazu wird das Signal **8** als ein Singulett dargestellt und das Signal **7** wird als ein sehr breites Signal gezeigt. Die Kopplung der Protonen treten bei Signalen **5-11** und **7-11** auf. Anhand der Abwesenheit der Kopplung beim Signal **8** wird das Signal **8** als *ortho*-Proton neben der Sulfonat-Gruppe zugeordnet. Mit den Kopplungen mit zwei Protonen wird das Signal **11** mit Triplett als *meta*-Proton zugeordnet. Das Signal **5** in Dublett sollte das *para*-Proton sein, das entfernt von Phosphor stand. Das sehr breite Signal **7** wird als *ortho*-Proton zugeordnet, das in der Nähe von Phosphor lag.

Bei der Gruppe mit den Signalen **4 und 10** zeigt das COSY-Spektrum die Kopplung zwischen den Signalen von **4-10** und **7-10**. Das bedeutet, dass zwei Signale bei der chemischen Verschiebung von **7** miteinander überlappen. Anhand der Multiplizität wird das Signal **10** mit Triplett als *meta*-Proton zugeordnet und das Signal **4** als *para*-Proton klassifiziert. Aufgrund der Kopplung der Signale von **7-10** wird ein Teil des Signals **7** als *ortho*-Proton zugeordnet.

Das andere *ortho*-Proton in dieser Gruppe, das neben der Sulfonat-Gruppe stand, wegen der Überlappung mit anderen Signalen und keiner Kopplung mit anderen Protonen konnte nicht zugeordnet werden.

Nach der Analyse der Kopplungen im COSY-Spektrum von **RP_{NP}** wird vermutet, dass im allgemeinen die Liganden an der Oberfläche von der Hauptkomponente der Gold-Nanopartikel zwei unterschiedlichen Koordinationsstelle besaßen. Und die meisten Liganden standen an einer ähnlichen Koordinationsstelle wie Signale **5, 7, 8, 11** von der Oberfläche der Gold-Nanopartikel.

Um die Hauptkomponente der Gold-Nanopartikel von **RP_{NP}** besser zu verstehen wurde das Rohprodukt **RP_{NP}** gereinigt und analysiert. Die Reinigung von **RP_{NP}** wird in dem folgenden Kapiteln vorgestellt.

6.2.5. Untersuchung der Einflüsse der Reinigungsmethoden auf die Synthese

In dem letzten Kapitel wurden die Ergebnisse der Analyse der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel \mathbf{RP}_{NP} mittels 1D und 2D NMR-Spektroskopie vorgestellt. Dabei wurden die Zusammensetzung des Rohprodukts \mathbf{RP}_{NP} und das Zielprodukt bzw. die Hauptkomponente von \mathbf{RP}_{NP} bestimmt. Diese Ergebnisse werden in der Abb. 6-26 schematisch dargestellt.

Zur Isolierung der Hauptkomponente von \mathbf{RP}_{NP} wurden verschiedenen Reinigungsmethoden untersucht, die Ergebnisse für die Reinigung der Nanopartikel von \mathbf{RP}_{NP} werden in diesem Kapitel beschrieben.

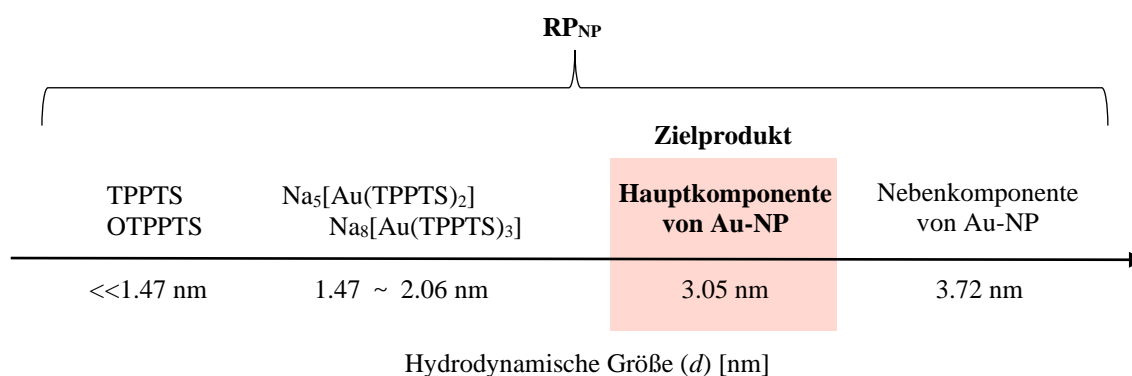


Abb. 6-26. Schematische Darstellung des Ziels der Reinigung von Gold-Nanopartikeln.

6.2.5.1. Untersuchung mit Kristallisation

Die Kristallisation ist eine klassische Methode für die Reinigung der chemischen Verbindungen, die kristallisieren können. Der Vorteil dieser Methode liegt bei der hohen Reinheit des Produkts und die Möglichkeit zur Bestimmung der genauen Struktur des Kristalls vom Produkt. Es wurde berichtet, dass diese Methode bei der Reinigung von manchen Nanoclustern verwendet wurde, z.B. $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$ und $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2\text{Cl}$.^[158] Aus diesen Gründen wurde die Reinigung von \mathbf{RP}_{NP} mit Kristallisation probiert. Das Rohprodukt \mathbf{RP}_{NP} wurde mit wenigen Reinstwasser gelöst und das Wasser wurde an der Luft getrocknet. Dabei wurde beobachtet, ob Kristalle ausfielen. Aber es wurde nicht gesehen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Probe von \mathbf{RP}_{NP} mit Hilfe des Lichtmikroskops untersucht. Die Aufnahmen des Lichtmikroskops werden in der Abb. 6-27 gezeigt.

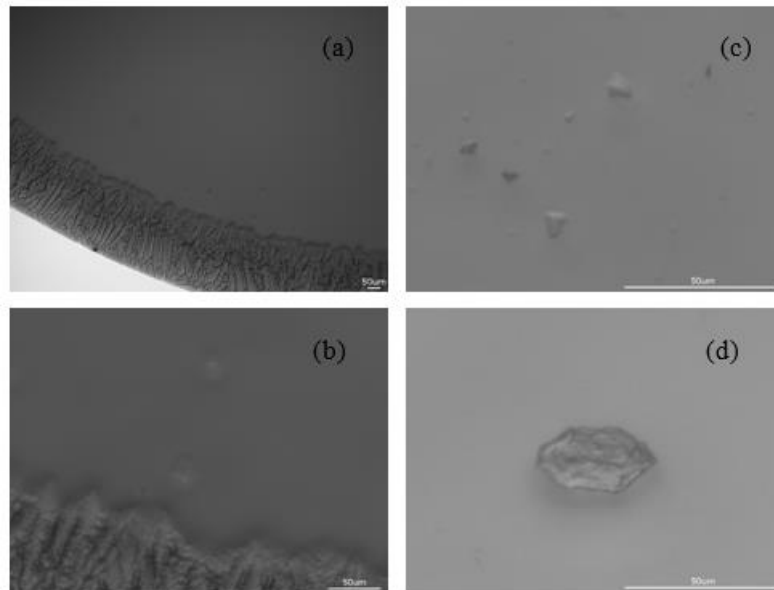


Abb. 6-27. Lichtmikroskop-Aufnahmen der festen Probe von **RP_{NP}** nach Kristallisation.

In der Abb. 6-27 werden die Aufnahmen des Feststoff von **RP_{NP}** nach der Kristallisation mit unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Maßstabsbalken in allen Aufnahmen entsprechen 50 µm. In den Abb. 6-27 (a) und (b) werden die Ränder des Feststoffs von **RP_{NP}** dargestellt. Hier wurde nur der Trocknungseffekt dargestellt, kein Kristall wurde gefunden. Im Vergleich dazu wurde das Mittel des Feststoffs von **RP_{NP}** vergrößert und in den Abb. 6-27 (c) und (d) dargestellt. Obwohl ein paar Teilchen hier gesehen werden, zeigen diese Teilchen keine einheitliche Form und ob diese Teilchen zu Staub oder Verunreinigung gehören, war unklar. Folgend wurde es bestimmt, dass die Kristallisation für die Reinigung von **RP_{NP}** nicht geeignet.

6.2.5.2. Untersuchung mit Spinfiltration

Die Spinfiltration ist eine moderne Trenntechnik, mit der die Moleküle mit Hilfe der Membran aufgetrennt werden. Obwohl die Membran bei der Spinfiltration verwendet wird, unterscheidet sich die Spinfiltration mit Dialyse im Prinzip. Bei der Dialyse werden die Moleküle unterschiedlicher Größen wegen des Osmotischen Drucks mittels Membran durch Diffusion getrennt. Im Vergleich damit werden die Moleküle unterschiedlicher Größen bei der Spinfiltration mittels Membran durch Zentrifugalkraft getrennt. Das Prinzip der Spinfiltration ist ähnlich als die Gelfiltration (SEC), nun werden die Moleküle bei SEC nach der Größe unter Gravitationsfeld voneinander getrennt, und die Moleküle bei der

Spinfiltration werden nach der Größe unter Zentrifugalfeld aufgetrennt. Wenn die Auftrennung der Moleküle unter dem elektrischen Feld durchgeführt wird, gehört die Methode zu Elektrophorese, z.B. Polyacrylamid-Gelelektrophorese (PAGE).

Theoretisch kann die Fraktionierung einer Probe auch mittels Spinfiltration erreicht werden, dabei werden die Spinfilter mit unterschiedlichen Cut-Off verwendet. Die deutlichen Vorteile bei der Verwendung der Spinfiltration für die Reinigung von \mathbf{RP}_{NP} lag bei drei Punkten: (1) Der Trennprozess dauert nicht lang. (2) Die Durchführung ist einfach. (3) Das geeignete Lösungsmittel für die Reinigung braucht nicht untersucht zu werden, das Reinstwasser kann verwendet werden.

Bei der Synthese von \mathbf{RP}_{NP} wurde das Rohprodukt anschließend mittels Spinfilter mit dem Cut-Off von 3 kDa gereinigt. Aber die Analyse der ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigte, dass OTPPTS , $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ oder TPPTS, nicht komplett entfernt wurden (siehe Abb. 6-18 (a) oder Abb. 6-20 (b)). Aus diesem Grund wurde die Reinigung von \mathbf{RP}_{NP} weiter mittels Spinfiltern mit dem Cut-Off von 30 kDa untersucht. Das entsprechende Produkt nach der Reinigung wird als $\mathbf{NP}_{\text{SF30}}$ bezeichnet. Dieses Produkt wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert und mit dem Produkt \mathbf{RP}_{NP} verglichen. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

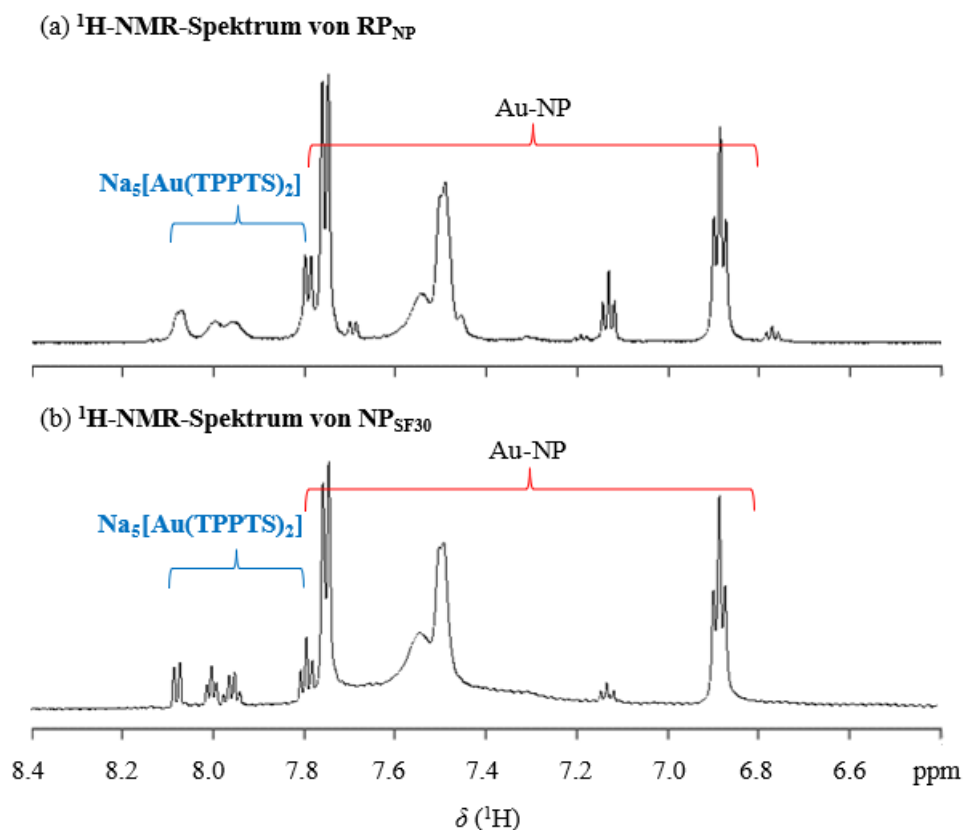


Abb. 6-28. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (a) \mathbf{RP}_{NP} und (b) $\mathbf{NP}_{\text{SF30}}$.

In der Abb. 6-28. werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{NP}_{\text{SF}30}$ im Vergleich mit dem Rohprodukt RP_{NP} zusammen dargestellt. In der Abb. 6-28 (a) wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von RP_{NP} gezeigt. Und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{NP}_{\text{SF}30}$ wird in Abb. 6-28 (b) dargestellt. Im Vergleich mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von RP_{NP} zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{NP}_{\text{SF}30}$ zwei kleine Unterschiede: (1) Das Signal von OTPPTS in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{NP}_{\text{SF}30}$ verschwindet; (2) Die Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ im Produkt nach der Spinfiltration mit Spinfilter von 30 kDa Cut-Off sind schärfer geworden.

Die Abwesenheit von OTPPTS in der Abb. 6-28 (b) weist auf, dass die hydrodynamische Größe von OTPPTS kleiner als der Cut-Off von 30 kDa ist. Das bedeutet, dass der verwendete Spinfilter mit dem Cut-Off von 30 kDa für die Entfernung der sehr kleinen Moleküle wie OTPPTS effektiv war.

Die Veränderung der Form der Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in der Abb. 6-28 (b) weist auf, dass kein Ligandenaustausch bei $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in der NMR-Probe von $\text{NP}_{\text{SF}30}$ stattfand. Anhand der Anwesenheit von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in $\text{NP}_{\text{SF}30}$ wird es bestimmt, dass der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ nicht mit den verwendeten Spinfiltern entfernt werden konnten. Das bedeutet, dass die Veränderung der Form der Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in der Abb. 6-28 (b) wurde durch Entfernung der freien Liganden TPPTS im RP_{NP} erreicht.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von $\text{NP}_{\text{SF}30}$, dass der verwendete Spinfilter mit dem Cut-Off von 30 kDa für die Isolierung der Hauptkomponente von RP_{NP} nicht geeignet. Außerdem war die Ausbeute von $\text{NP}_{\text{SF}30}$ schon sehr gering, bzw. 25 %. Anhand dieser Tatsache wurde es bestimmt, dass die Spinfiltration für die weitere Reinigung von RP_{NP} nicht passt. Folglich wurde die Reinigung mit Spinfilter mit einem größeren Cut-Off nicht weiter probiert.

6.2.5.3. Untersuchung mit Dünnschichtchromatographie

Aufgrund der unerfolgreichen Reinigung von RP_{NP} mittels Kristallisation und Spinfiltration wurde das Rohprodukt weiter mit anderen Methoden gereinigt. In diesem Kapitel wird die Trennung der Komponente im RP_{NP} mittels Dünnschichtchromatographie vorgestellt. Die Vorteile dieser Methode sind sehr deutlich: (1) Die Anforderung der Probemenge ist niedrig, (2) Der Versuch läuft schnell, (3) Der Versuch kann mit der Säulenchromatographie vergrößert werden. (4) Die Kosten der verwendeten Materialien sind nicht hoch.

Bei diesem Versuch wurden vier verschiedene Lösungen als Laufmittel untersucht, bzw. Reinstwasser, Ethanol, Aceton und ein Gemisch aus Aceton und Reinstwasser (3:1, v/v). Nach dem Versuch wurden die getrockneten DC-Platten unter UV-Lampe (366 nm) überprüft. Eine Aufnahme dieser Überprüfung wird in der Abb. 6-29 dargestellt.

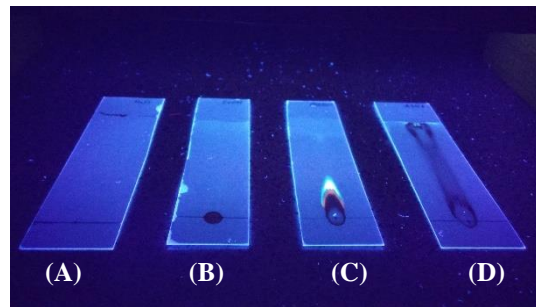


Abb. 6-29. Darstellung der DC-Platten unter UV-Lampe bei der Untersuchung des Lösungsmittels
(A) Wasser, (B) EtOH, (C) Aceton und (D) Gemisch von Aceton und Wasser.

In der Abb. 6-29 werden vier DC-Platten dargestellt. Die DC-Platte (A) zeigt das Ergebnis der Untersuchung des Lösungsmittels von Wasser. Hier wird dargestellt, dass die Probe als eine Linie in der Position gleich als Lösungsmittel am oben von der DC-Platte liegt. Das wies nach, dass die Probe vollständig im Wasser gelöst wurde und sich mit Wasser entlang der DC-Platte gleich bewegte.

Bei der DC-Platte (B) wird gezeigt, dass die Probe sich im Ethanol nicht löste und die Probe in der Position der Probeladung geblieben war.

Bei der DC-Platte (C) wird die Untersuchung mit Aceton dargestellt. Hier zeigen die Komponenten von **RP_{NP}** mit drei unterschiedlichen Farben, bzw. braune Farbe, orange Fluoreszenz und starke grüne Fluoreszenz. Obwohl die Komponenten aufgetrennt wurden, war die Trennung nicht ausreichend. Außerdem stand eine Frage, ob eine chemische Veränderung von den Komponenten bei der Verwendung von Aceton stattfand, war unklar.

Bei der DC-Platte (D) wird das Ergebnis der Untersuchung des Lösungsmittels von einem Gemisch aus Aceton und Wasser dargestellt. Hier wird ein Probenband von Anfang der Probe bis Ende des Lösungsmittels dargestellt. Am Ende bei der Linie des Lösungsmittels wird eine Linie mit der schwach grünen Fluoreszenz gezeigt. Obwohl die Probe hier aufgetrennt werden konnte, war die Leistung der Trennung auch nicht gut.

Mit dem Vergleich der DC-Platten (A) ~ (D) wurde es bestimmt, dass die untersuchten Lösungsmittel für die Reinigung von **RP_{NP}** nicht geeignet. Aufgrund keines passenden

Lösungsmittels wurde die Reinigung von **RP_{NP}** mittels Säulenchromatographie über Kieselgel nicht verwendet.

6.2.5.4. Untersuchung mit Gelfiltration

Für die Isolierung der Hauptkomponente von **RP_{NP}** wurde die Reinigung von Rohprodukt weiter mit Gelfiltration (SEC) untersucht. Im Vergleich mit anderen Trennungstechniken besitzt die Gelfiltration die folgenden Vorteile, (1) Es braucht nicht, das Lösungsmittel zu untersuchen. Das Wasser kann als Eluent verwendet werden. Bei der Verwendung des Wassers als Eluent findet keine Reaktion zwischen den Komponenten und dem Lösungsmittel statt. (2) Die Gelfiltration kann sowohl zur Entsalzung als auch zur Fraktionierung dienen. Nun sollte die geeignete Stationäre Phase verwendet werden. Aus diesen Gründen wurde die Reinigung von **RP_{NP}** mittels Sephadex G-15 und Sephadex G-75 Superfine separat untersucht. Das Produkt nach der Reinigung werden entsprechend als **NP₁₅** und **NP₇₅** bezeichnet. Die Ergebnisse werden in folgenden Abschnitten diskutiert.

(1) Reinigung von **RP_{NP}** mittels Sephadex G-15

Nach der Reinigung von **RP_{NP}** mittels Sephadex G-15 wurde das Produkt **NP₁₅** gefriergetrocknet, dann in D₂O gelöst und mit NMR-Spektroskopie analysiert. Das ¹H-NMR-Spektrum von diesem Produkt (Abb. 6-30 (b)) wird im Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum von dem Rohprodukt **RP_{NP}** (Abb. 6-30 (a)) in der folgenden Abbildung zusammen dargestellt.

Der Vergleich der zwei ¹H-NMR-Spektren in Abb. 6-30 zeigt zwei Unterschiede, der erste Unterschied liegt im Bereich von 7.8 ~ 8.2 ppm und der zweite Unterschied tritt bei 7.8 ~ 6.6 ppm auf.

Im Bereich von 7.8 ~ 8.2 ppm werden die Signale von Na₅[Au(TPPTS)₂] im Produkt **NP₁₅** schärfer. Das bedeutet, dass die freien Liganden TPPTS mittels Sephadex G-15 entfernt wurden. Die Größe von TPPTS sollte ähnlich wie OTPPTS sein. Diese kleinen Moleküle sind kleiner als Porengröße von Sephadex G-15. Und die anderen Komponenten im **RP_{NP}** sind größer als die Porengröße von Sephadex G-15. Mit dem gleichen Prinzip wurde der Komplex Na₈[Au(TPPTS)₃] früher gereinigt (siehe Kapitel 5.2.3.2.).

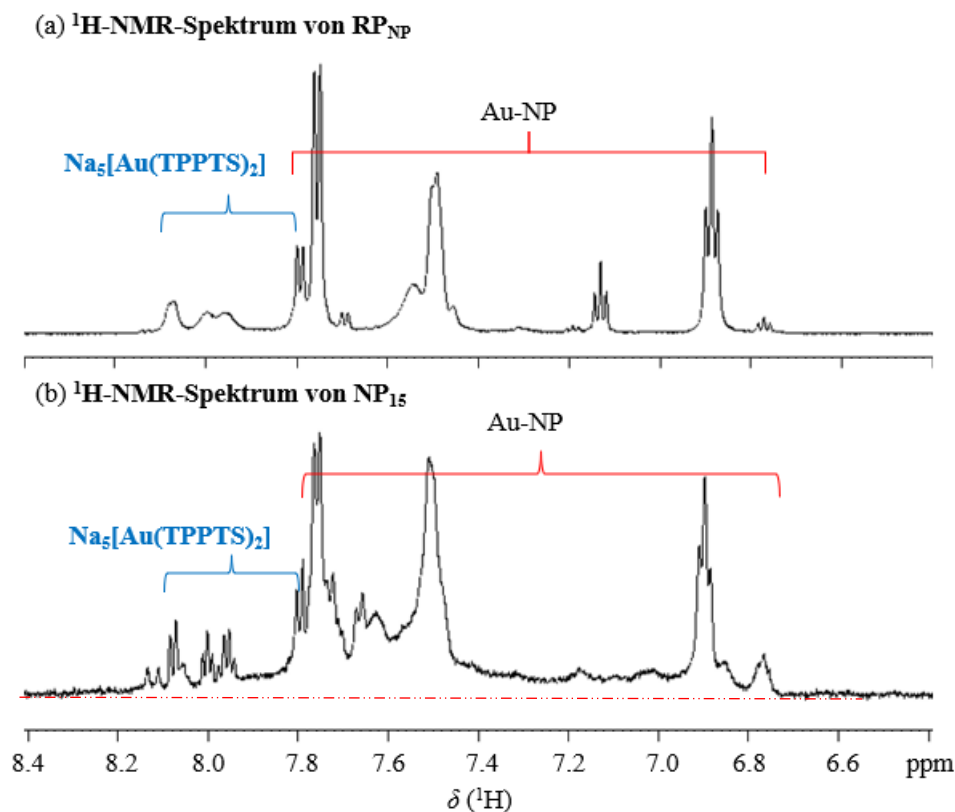


Abb. 6-30. Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (a) RP_{NP} und (b) NP_{15} .

Im Bereich von 7.8 ~ 6.6 ppm zeigt ein neues Phänomen, das nicht erwartet wurde. Nach der Reinigung von RP_{NP} mit Sephadex G-15 trat ein neues und sehr breites Signal im ganzen aromatischen Bereich auf, obwohl die Signale der Hauptkomponente von RP_{NP} in dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von NP_{15} geblieben waren. Die Anwesenheit des neuen breiten Signals bedeutet nicht, dass die Komponenten mit dem Sephadex G-15 reagierten. Es wurde vermutet, dass die Zusammensetzung vom Produkt NP_{15} und die Gehalte der Komponenten nach der Reinigung von RP_{NP} mittels Gelfiltration geändert wurden. Mit anderen Worten, die Anwesenheit des neuen breiten Signals wurde aus der Veränderung des Gleichgewichts eines Systems bzw. Nanopartikel verursacht.

Hier kommt die Frage, warum trat dieses breite Signal in der Abb. 6-28 (b) bzw. bei der Verwendung von Spinfiltration in der Reinigung der Nanopartikel RP_{NP} nicht auf? Die Gründe dafür könnten folgend sein: (1) Die Prinzipien von Gelfiltration und Spinfiltration sind nicht identisch. Es ist möglich, ein Teil der anderen Komponenten von RP_{NP} bei der Entfernung der kleinen Moleküle mit Spinfilter unter Zentrifugalfeld auch verloren wurden und das Gleichgewicht des Systems war nicht stark geändert. (2) In der Abb. 6-28 (b) konnte eine leichte Erhöhung der Baseline im aromatischen Bereich beobachtet werden. Diese konnte mit dem breiten Signal zusammenhängen.

Die Ergebnisse von **NP₁₅** decken auf, dass die NMR-Spektren von Nanopartikeln kompliziert sind. Ob eine Komponente, die den Signalen von **RP_{NP}** entsprechen, isoliert werden könnte, war unklar.

Anhand der Situationen wurde die Fraktionierung von **RP_{NP}** mittels Sephadex G-75 Superfine versucht. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

(2) Reinigung von RP_{NP} mittels Sephadex G-75

In den Abb. 6-31 und Abb. 6-32 werden die Ergebnisse der Analyse von vier Fraktionen nach der Reinigung von **RP_{NP}** mittels Sephadex G-75 Superfine dargestellt. Anhand des Prinzips der Gelfiltration besaßen die Verbindungen von Fraktionen A-D die hydrodynamischen Größen in folgenden Reihenfolgen:

$$\text{Fraktion A} > \text{Fraktion B} > \text{Fraktion C} > \text{Fraktion D}$$

In der Abb. 6-31 werden die UV/Vis-Spektren der Fraktionen von A-D dargestellt. Anhand der Unterschiede der Absorptionen wurden die Fraktionen gesammelt. Bei der Sammlung der Fraktionen traten viele Schwierigkeiten auf. Die Auftrennung der Komponenten in der langen Säule konnte sowohl unter dem Sichtbarlicht als auch unter der UV-Lampe nicht deutlich beobachtet werden, weil die Konzentration der Komponenten in der Säule niedrig war, manche Komponenten farblos waren, z.B. $\text{Na}_5[(\text{TPPTS})_2]$, und keine Fluoreszenz gesehen werden konnte. Außerdem lief der Eluent extrem langsam, so dass weniger als 200 μL pro Minute gesammelt werden konnte. Aufgrund des Prinzips der Gelfiltration wurde der Eluent nicht unter einem hohen Druck durchgeführt, der bei der Chromatographie mit Kieselgel verwendet werden kann.

Außerdem wurde die Fraktion A mit sehr langer Zeit gesammelt. Diese Fraktion enthielt die großen Nanopartikel. Eine weitere Auftrennung dieser Nanopartikel ist unmöglich, da wurde diese Fraktion mit vielen kleinen Volumen gesammelt und die UV/Vis-Spektren von ihnen waren identisch.

Obwohl die UV/Vis-Spektren von Fraktion A ~ D unterschiedlich sind, konnten sie nicht viele Informationen für die Bestimmung des Hauptprodukts bieten. Die Ausbeute der Fraktionen zeigte einen Hinweis, die Ausbeuten von Fraktionen B und D waren sehr niedrig. Außerdem war das UV/Vis-Spektrum von Fraktion C gleich als das UV/Vis-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$. Folglich wurde es vermutet, dass die Fraktion A das Endprodukt sein könnte.

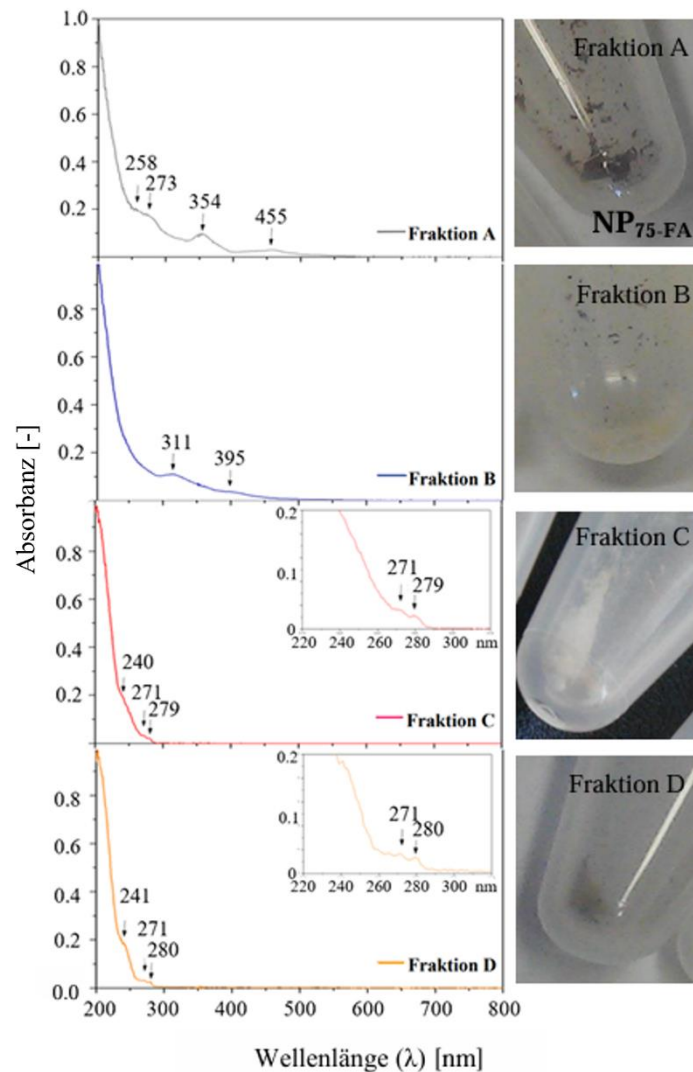


Abb. 6-31. UV/Vis-Spektren der Fraktionen A ~ D bei der Reinigung von RP_{NP} mit Sephadex G-75.

Nach der Gefriertrocknung der Fraktionen A ~ D wurden sie mit Hilfe der TEM und NMR-Spektroskopie untersucht. In TEM-Aufnahmen aller Fraktionen wurden kleine Gold-Nanopartikel dargestellt. Die Größen der Gold-Kerne in Nanopartikeln von den Fraktionen A ~ D waren ähnlich, keine Tendenz konnte nachgewiesen werden. Es wurde vermutet, falls eine Fraktion aus Komplex mit geringer Verunreinigung von Gold-Nanopartikeln bestand,

konnten nur die Nanopartikel in TEM-Aufnahme gezeigt werden. Aus diesem Grund wurde es bestimmt, dass die Methode von TEM für die Bestimmung des Endprodukts nicht geeignet. Bei dieser Situation hatten die ^{31}P -NMR-Spektren bei der Bestimmung des Endprodukts geholfen. In der Abb. 6-32 werden die ^{31}P -NMR-Spektren von den vier Fraktionen im Vergleich mit RP_{NP} dargestellt. Hier hat die chemische Verschiebung des Signals von Fraktion C bzw. etwa 45.4 ppm eine große Bedeutung. Diese weist nach, dass die Fraktion C zu dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ gehört. Folgend wurde es bestimmt, dass die Fraktion D ein kleines Molekül entsprach. Im Vergleich der ^{31}P -NMR-Signale von Fraktion A und B mit RP_{NP} und in Berücksichtigung der Ausbeute wurde es bestimmt, dass die Fraktion A das Endprodukt der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel war. Dieses Endprodukt wird als $\text{NP}_{75\text{-FA}}$ bezeichnet.

Mit Hilfe der Integrale wurde die Reinheit von dem Endprodukt $\text{NP}_{75\text{-FA}}$ nachgewiesen, das 95.6 % Nanopartikel besaß und 4.4 % Nebenprodukte enthielt (siehe Kapitel 9.2.4.2.). In diesen Nebenprodukten betrug $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ etwa 1.7 % von $\text{NP}_{75\text{-FA}}$. Das wichtige Ergebnis bei der Reinigung von RP_{NP} mittels Sephadex G-75 lag bei der erfolgreichen Isolierung der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel und die deutliche Erhöhung der Reinheit von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln vor.

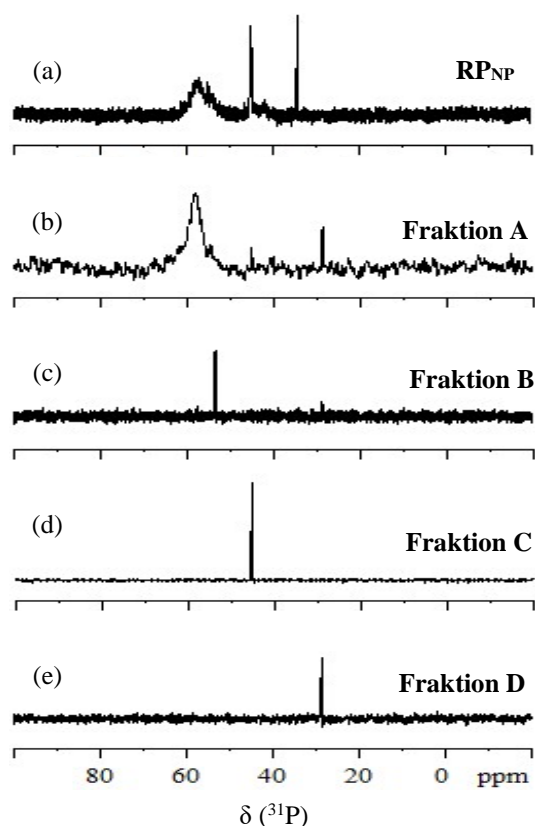


Abb. 6-32. Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von (a) RP_{NP} und (b) ~ (e) Fraktionen A ~ D.

6.2.6. Charakterisierung des Endprodukts NP_{75-FA}

Nach der Reinigung der Nanopartikel und der Bestimmung des Endprodukts wurde das isolierte Endprodukt NP_{75-FA} mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt, anschließend werden die Ergebnisse von NP_{75-FA} mit den Ergebnissen der Analyse von zwei Gold(I)-Komplexen und freien Liganden verglichen und diskutiert.

6.2.6.1. Größe

Die Größe der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel von NP_{75-FA} wurde mit Hilfe der TEM, DCS und ¹H-DOSY-Spektroskopie ermittelt. Mittels TEM wurde die Größe der Kerne von Gold-Nanopartikeln analysiert. Mit DCS und ¹H-DOSY-Spektroskopie wurde die hydrodynamische Größe bestimmt.

(1) TEM

In der Abb. 6-33 werden die HRTEM-Aufnahme und das Histogramm von NP_{75-FA} dargestellt. In Abb. 6-33 (a) werden 199 Stücke TPPTS stabilisierte Gold-Nanopartikel in der HRTEM-Aufnahme deutlich gezeigt. Diese Nanopartikel verteilten sich homogen in dem Feststoff der TEM-Probe. Die Abstände zwischen den Gold-Kernen betragen etwa 1.8 ~ 2.3 nm, diese entsprechen der Größenordnung der Schicht von Liganden und der Van der Waals Kraft. Die Größenverteilung der 199 Gold-Nanopartikel in der HRTEM-Aufnahme wurde ausgewertet und in dem Histogramm in Abb. 6-33 (b) dargestellt.

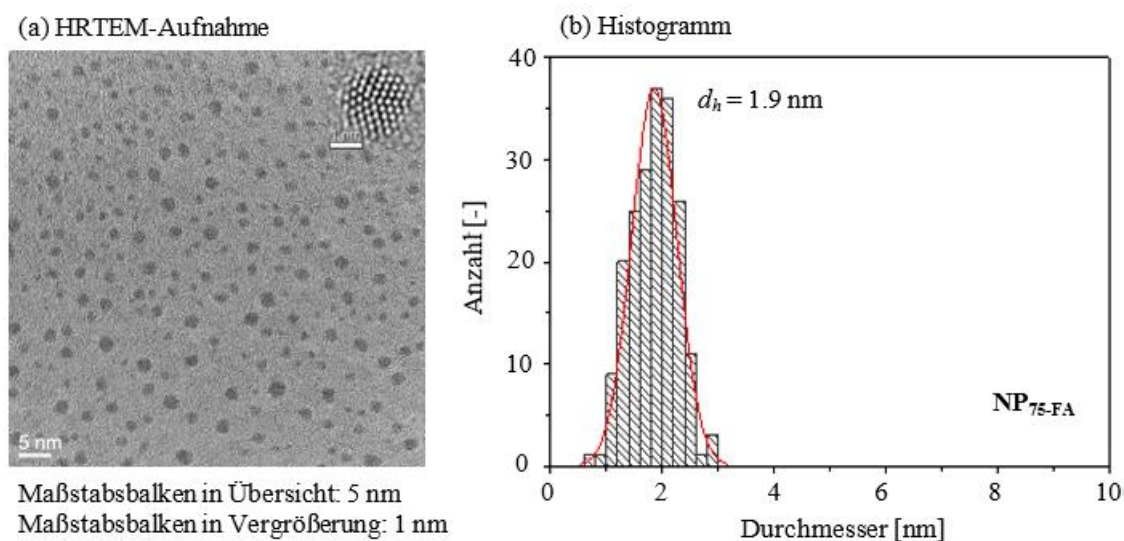


Abb. 6-33. Darstellung der HRTEM-Aufnahme und des Histogramms von NP_{75-FA}.

Im Histogramm wird die enge und monomodale Größenverteilung der Gold-Nanopartikel dargestellt. Diese Größenverteilung liegt im Bereich von etwa 0.5 ~ 3.2 nm. Das weist auf, dass die TPPTS stabilisierte Gold-Nanopartikel von **NP75-FA** ultrakleine Gold-Nanopartikel sind. Der häufigste Durchmesser der Gold-Nanopartikel von **NP75-FA** beträgt etwa 1.9 nm.

(2) DCS

In diesem Teil wird das Ergebnis für die Analyse der hydrodynamischen Größe von Gold-Nanopartikeln in **NP75-FA** mittels der differentiellen Zentrifugalsedimentation vorgestellt. In der Abb. 6-34 wird die Anzahlverteilung der Gold-Nanopartikel von **NP75-FA** dargestellt.

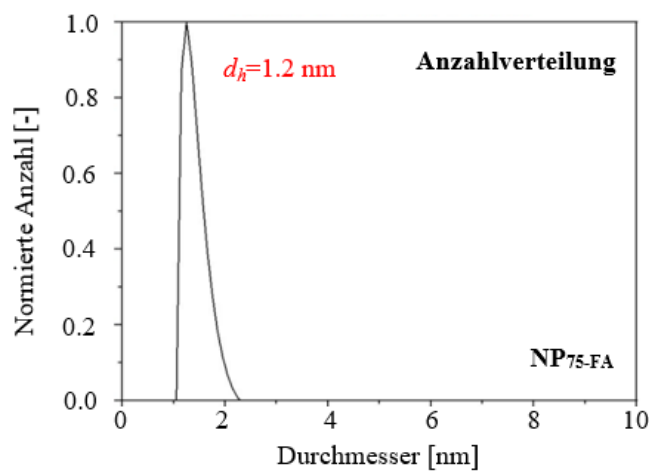


Abb. 6-34. Anzahlverteilung von **NP75-FA**.

Die Abb. 6-34 zeigt, dass die Gold-Nanopartikel von **NP75-FA** eine enge und monomodale Größenverteilung im Bereich von etwa 1.0 ~ 2.2 nm besitzen. Diese Größenordnung entspricht den ultrakleinen Gold-Nanopartikeln. Der häufigste Durchmesser dieser Gold-Nanopartikel von **NP75-FA** liegt bei etwa 1.2 nm.

Im Vergleich dem Ergebnis von TEM, bzw. die Größe der Gold-Kerne der Nanopartikel von etwa 1.9 nm zeigt das DCS-Ergebnis einen relativ kleineren Wert von der hydrodynamischen Größe. Das wird von der Analysemethode und dem Analysegerät verursacht. Mit anderen Worten, bei der Analyse mit der Scheibenzentrifuge wird die hydrodynamische Größe unterschätzt.

Im Vergleich mit der hydrodynamischen Größe von Rohprodukt **RP_{NP}** ($d_h = 1.3$ nm, bzw. **A1B1** in der Abb. 6-17, in schwarz; oder **P3B1** in der Abb. 6-19, in rot), das vor der Reinigung mit Sephadex G-75 Superfine war, zeigen die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel nach der Reinigung mit Sephadex G-75 Superfine **NP75-FA** fast eine identische

Größenverteilung. Dieses Ergebnis ist in Konsistenz mit dem Ergebnis bei der Analyse mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Bei der Reinigung mit Sephadex G-75 wurde das Rohrprodukt fraktioniert und das Endprodukt **NP_{75-FA}** wurde isoliert. Die Entfernung der kleinen Komponenten bzw. Komplexe, Ligand, TPPTS Oxid beeinflusst die Größenverteilung der Nanopartikel nicht. Anhand des Messprinzips von der Scheibenzentrifuge konnte die Größe von solchen kleinen Molekülen nicht gemessen werden.

(3) DOSY

Mit Hilfe der ^1H -DOSY-Spektroskopie wurde die hydrodynamische Größe der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel von **NP_{75-FA}** ermittelt. In der Abb. 6-35 werden das DOSY-Spektrum und das Stejskal-Tanner-Diagramm von **NP_{75-FA}** dargestellt.

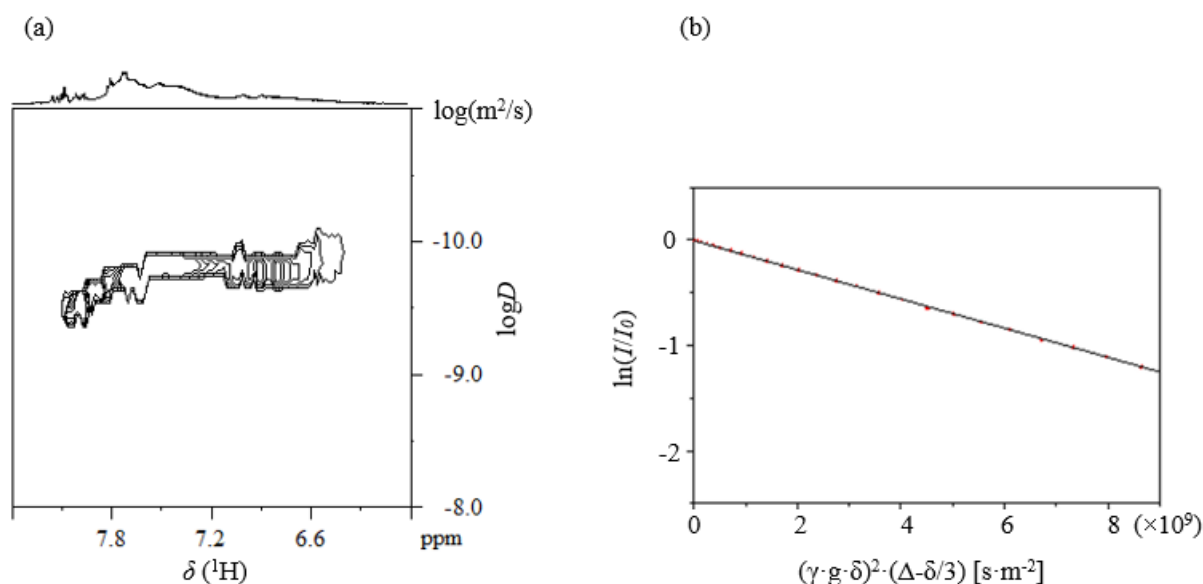


Abb. 6-35. ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (a) und Stejskal-Tanner-Diagramm (b) von **NP_{75-FA}**.

Das ^1H -DOSY-Spektrum (Abb. 6-35 (a)) zeigt, dass das breite Signal im Bereich von 6.6 ~ 7.8 ppm eine identische Diffusionskoeffizient besitzt. Die Größe dieser Diffusionskoeffizient wurde mit Hilfe des Stejskal-Tanner-Diagramms als $1.40 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt.

Anhand des Zusammenhangs zwischen dem hydrodynamischen Durchmesser (d) und der Diffusionskoeffizient (D) wurde die Größe der Nanopartikel mit der folgenden Gleichung berechnet.

$$d = 2 \times r = \frac{k_B \times T}{3\pi \times \eta \times D} = \frac{1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K} \times 298 \text{ K}}{3 \times 3.1416 \times 1.0963 \times 10^{-3} \text{ kg/m}\cdot\text{s} \times 1.401 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} \quad (6.2.1)$$
$$= \frac{411.4188 \times 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^2}{144.7570 \times 10^{-14} \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2} = 2.84 \text{ nm}$$

6.2.6.2. Quantifizierung

Das Produkt **NP_{75-FA}** wurde mit Hilfe der quantitativen NMR-Spektroskopie und der AAS untersucht. Mit Hilfe dieser Ergebnisse und des TEM-Ergebnisses wurden die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel von **NP_{75-FA}** nach der Methode von Ruks *et al.* quantifiziert.^[15] Dabei wurden das Verhältnis von Liganden zu Gold, die Molekülformel der Gold-Nanopartikel und der Platzbedarf der Liganden an der Oberfläche der Nanopartikel bestimmt. Die Ergebnisse für die Quantifizierung der Gold-Nanopartikel in **NP_{75-FA}** werden in der Tab. 6-12 zusammengefasst.

Tab. 6-12. Zusammenfassung der Ergebnisse für die Quantifizierung von **NP_{75-FA}**.

Parameter	Symbol und Einheit	Versuchsnummer		Anmerkung
		1	2	
Durchmesser der Kerne	d [nm]	1.90		gemessen (TEM)
Radius der Kerne	r [nm]	0.95		
Volumen einer Nanopartikel	V_{AuNP} [m ³]	3.59×10^{-27}		berechnet
Masse einer Nanopartikel	m_{AuNP} [g]	6.94×10^{-20}		
Konzentration der Liganden in der NMR-Probe	$C_{\text{Ln-NMR}}$ [mM]	5.34	1.05	gemessen (ERETIC, ¹ H-NMR)
Konzentration von Gold in der AAS-Probe	$C_{\text{Au-AAS}}$ [mM]	13.80	5.55	gemessen (AAS)
Verdünnungsfaktor	f [-]	100	50	
Konzentration von Gold in der NMR-Probe	$C_{\text{Au-NMR}}$ [mM]	1380.00	277.50	berechnet
Konzentration der Nanopartikel in der NMR-Probe	C_{NP} [mM]	1.99×10^{19}	3.99×10^{18}	
Anzahl der Liganden pro Nanopartikel	N_{Ln} [-]	161	158	
Masse des Gold-Atoms	$m_{\text{Au-Atom}}$ [g]	3.27×10^{-22}		
Anzahl der Gold-Atome pro Nanopartikel	$N_{\text{Au-Atom}}$ [-]	212		
Molekülformel der Nanopartikel	$\text{Au}_m(\text{TPPTS})_n$	Au₂₁₂(TPPTS)₁₆₁	Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈	
Verhältnis von Liganden zu Gold	$n_{\text{Ln}} : n_{\text{Au}}$ [-]	0.76	0.75	
Platzbedarf	P [nm ²]	0.07	0.07	

Für die Quantifizierung der Gold-Nanopartikel wurden die Analysen von ERETIC und AAS mit zwei Versuchen durchgeführt. Als Beispiel wird die Berechnung für die Quantifizierung mit den Ergebnissen von Versuch 1 vorgestellt.

Mit Hilfe der Gleichungen (6.2.2) und (6.2.3) wurden das Volumen und die Masse einer Nanopartikel berechnet.

$$V_{AuNP} = \frac{4}{3} \times \pi \times r^3 = \frac{4}{3} \times 3.14 \times (0.95 \times 10^{-9} m)^3 = 3.59 \times 10^{-27} m^3 \quad (6.2.2)$$

$$m_{AuNP} = \rho \times V_{AuNP} = 19320 kg/m^3 \times 3.59 \times 10^{-27} m^3 = 6.94 \times 10^{-20} g \quad (6.2.3)$$

Nach der qNMR-Untersuchung wurde die AAS-Probe aus der NMR-Probe, dem Königswasser und dem Reinstwasser vorbereitet, dabei wurde der Verdünnungsfaktor (f) bestimmt. Mittels des AAS-Ergebnisses, bzw. die Konzentration von Gold in der AAS-Probe, und des Verdünnungsfaktors wurde die Konzentration von Gold in der NMR-Probe umgerechnet.

$$C_{Au-NMR} = C_{Au-AAS} \times f = 5.55 mg/L \times 50 = 277.50 mg/L \quad (6.2.4)$$

Danach konnte die Konzentration der Nanopartikel in der NMR-Probe berechnet werden:

$$C_{NP} = \frac{C_{Au-NMR}}{m_{AuNP}} = 277.50 mg/L \div (6.94 \times 10^{-20} g) = 3.99 \times 10^{18} L^{-1} \quad (6.2.5)$$

Folgend wurde die Anzahl der Liganden pro Nanopartikel mit Hilfe des ERETIC-Ergebnisses ermittelt:

$$N_{Ln} = \frac{C_{Ln-NMR} \times N_A}{C_{NP}} = 1.05 mmol/L \times 6.02 \times 10^{23} mol^{-1} \div (3.99 \times 10^{18} L^{-1}) = 158 \quad (6.2.6)$$

Da die molare Masse von Gold ein bekannter Parameter ist, konnte die Masse von einem Gold-Atom berechnet werden.

$$m_{Au-Atom} = \frac{M_{Au}}{N_A} = 196.97 g/mol \div (6.02 \times 10^{23} mol^{-1}) = 3.27 \times 10^{-22} g \quad (6.2.7)$$

Folglich wurde die Anzahl der Gold-Atome pro Nanopartikel berechnet:

$$N_{Au-Atom} = \frac{m_{AuNP}}{m_{Au-Atom}} = 6.94 \times 10^{-20} g \div (3.27 \times 10^{-22} g) = 212 \quad (6.2.8)$$

Mit diesem Ergebnis konnte die Gold-Nanopartikel in **NP75-FA** als $\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158}$ beschrieben werden.

Der Platzbedarf der Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel wurde mit Hilfe von der Anzahl der Liganden pro Nanopartikel (N_{Ln}) berechnet:

$$\text{Platzbedarf} = \frac{\text{Oberfläche}}{\text{Liganden pro NP}} = \frac{4\pi r^2}{N_{Ln}} = 4 \times 3.14 \times (0.95 \text{ nm})^2 \div 158 = 0.07 \text{ nm}^2 \quad (6.2.9)$$

Der Vergleich der Ergebnisse von zwei Versuchen zeigte die Konsistenz. Zusammenfassend wurden die TPPTS stabilisierten Gold als $\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$ bestimmt. Das Verhältnis von Liganden zu Gold betrug etwa 0.76, und die Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel besaßen einen Platzbedarf von 0.07 nm^2 .

In der Arbeit von Mori *et al.* wurden die Größen, die Formen und die Zusammensetzung von Thiol stabilisierten Gold-Nanopartikeln geforscht.^[159] Dabei wurden die Gold-Nanopartikel mit verschiedenen Modellen erklärt, bzw. das sphärische Modell, das pentagonale Dekaeder Modell, das Archimedische Ikosaeder Modell, das Archimedische Kubik Modell und das Klammer-Motiv Modell.^[159] Die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel $\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$ wurden mit den Modellen von der Literatur verglichen, in der Tab. 6-13 werden die Ergebnisse der Vergleich zusammengefasst.

Tab. 6-13. Vergleich der Gold-Nanopartikel $\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$ mit anderen Gold-Clustern.^[159]

Modell	Gold-Nanopartikel	Anzahl der Gold Atome im Cluster ($N_{\text{Au-NP}}$) [St.]	Anzahl der Gold-Atome an der Oberfläche ($N_{\text{Au-Ober}}$) [St.]	Größe [nm]	Verhältnis von Gold-Atomen $N_{\text{Au-Ober}} : N_{\text{Au-NP}}$
Pentagonales Dekaeder ^[159]	Au_{176} -Cluster	176	122	1.73 ~ 2.64	69 %
	Au_{192} -Cluster	192	117	2.02 ~ 2.12	60 %
Archimedisches Ikosaeder ^[159]	Au_{195} -Cluster	195	120	1.78 ~ 2.12	62 %
	Au_{207} -Cluster	207	72	1.96 ~ 2.12	35 %
	Au_{237} -Cluster	237	102	1.93 ~ 2.27	43 %
	Au_{267} -Cluster	267	120	2.02 ~ 2.18	45 %
Archimedisches Kubik ^[159]	Au_{201} -Cluster	201	122	1.66 ~ 2.14	61 %
-	$\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$	212	-	1.90	-

In der Tab. 6-13 zeigen die theoretischen Werte von Literatur deutlich, dass das Verhältnis von den Gold-Atomen an der Oberfläche zu den Gold-Atomen im Cluster ($N_{\text{Au-Obf}} : N_{\text{Au-NP}}$) stark mit der geometrischen Form des Gold-Clusters zusammenhängen. Mit einer ähnlichen Größe (Durchschnittswert) von der Gold-Cluster variiert das Verhältnis von den Gold-Atomen an der Oberfläche zu den Gold-Atomen im Cluster von 35 % bis 69 %.

Für die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel **Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈₋₁₆₁**, obwohl das Verhältnis von den Gold-Atomen an der Oberfläche zu den Gold-Atomen im Cluster unklar war, wurde das Verhältnis von Liganden zu Gold-Atomen im Cluster berechnet, bzw. es betrug etwa 75 %. Dieser Versuchswert ist höher als der theoretische Wert von dem Verhältnis von den Gold-Atomen an der Oberfläche zu den Gold-Atomen im Cluster in Literatur, bzw. 35 ~ 69 %.

Das hohe Verhältnis von Liganden zu Gold-Atomen bei den TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln **Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈₋₁₆₁**, bzw. 75 %, kann aus den folgenden Gründen verursacht werden:

- (1) Die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel **Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈₋₁₆₁** besaßen eine spezielle geometrische Form, bei der das Verhältnis von den Gold-Atomen an der Oberfläche zu den Gold-Atomen im Cluster relativ groß war.
- (2) Alle (oder die meisten) Gold-Atome an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln koordinierten mit TPPTS.
- (3) Die Koordinationszahl der Gold-Atomen mit TPPTS an der Oberfläche von **Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈₋₁₆₁** konnte größer als 1 sein.
- (4) Messabweichung wegen der Reinheit. Das Endprodukt von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln **NP_{75-FA}**, das als **Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈₋₁₆₁** quantifiziert wurde, besaß etwa 4.5 % Nebenprodukte, z.B. $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$. In den Nebenprodukten war das Verhältnis von TPPTS zu Gold-Atom größer als 1.
- (5) Messabweichung wegen der qNMR mit ¹H-NMR-Spektroskopie für Nanopartikel. Die Wasser-Moleküle lagerten sich an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel an, oder die Wasser-Moleküle wechselwirkten mit TPPTS an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel. Mit diesen konnte das Integral von TPPTS im ¹H-NMR-Spektrum für die ERETIC-Untersuchung überschätzt werden (siehe Kapitel 9.2.4.2.).
- (6) Messabweichung wegen der TEM-Aufnahme. In der TEM-Aufnahme wurde die Größe der dichtgepackten Gold-Kerne der Gold-Nanopartikel bestimmt. Die locker gebundenen

Gold-Atome an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel konnten nicht ausgewertet werden. Damit konnte die Anzahl der Gold-Atome in **Au₂₁₂(TPPTS)₁₅₈₋₁₆₁** unterschätzt werden.

(7) Messabweichung wegen der AAS. Die Messabweichung von AAS für das Element Gold betrug etwa 7 %.

6.2.6.3. Mikrostruktur

(1) ^1H -NMR-Spektren

Das Endprodukt $\text{NP}_{75}\text{-FA}$ wurde mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie separat untersucht. Diese NMR-Spektren wurden entsprechend mit den NMR-Spektren von freien Liganden TPPTS und den zwei homoleptischen Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ verglichen. Diese Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert.

In der Abb. 6-36 wird das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{NP}_{75}\text{-FA}$ im Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren von TPPTS, $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ dargestellt. Zur Beschreibung der Signale in den NMR-Spektren wird die allgemeine Strukturformel in der Abb. 6-36 zusammen dargestellt.

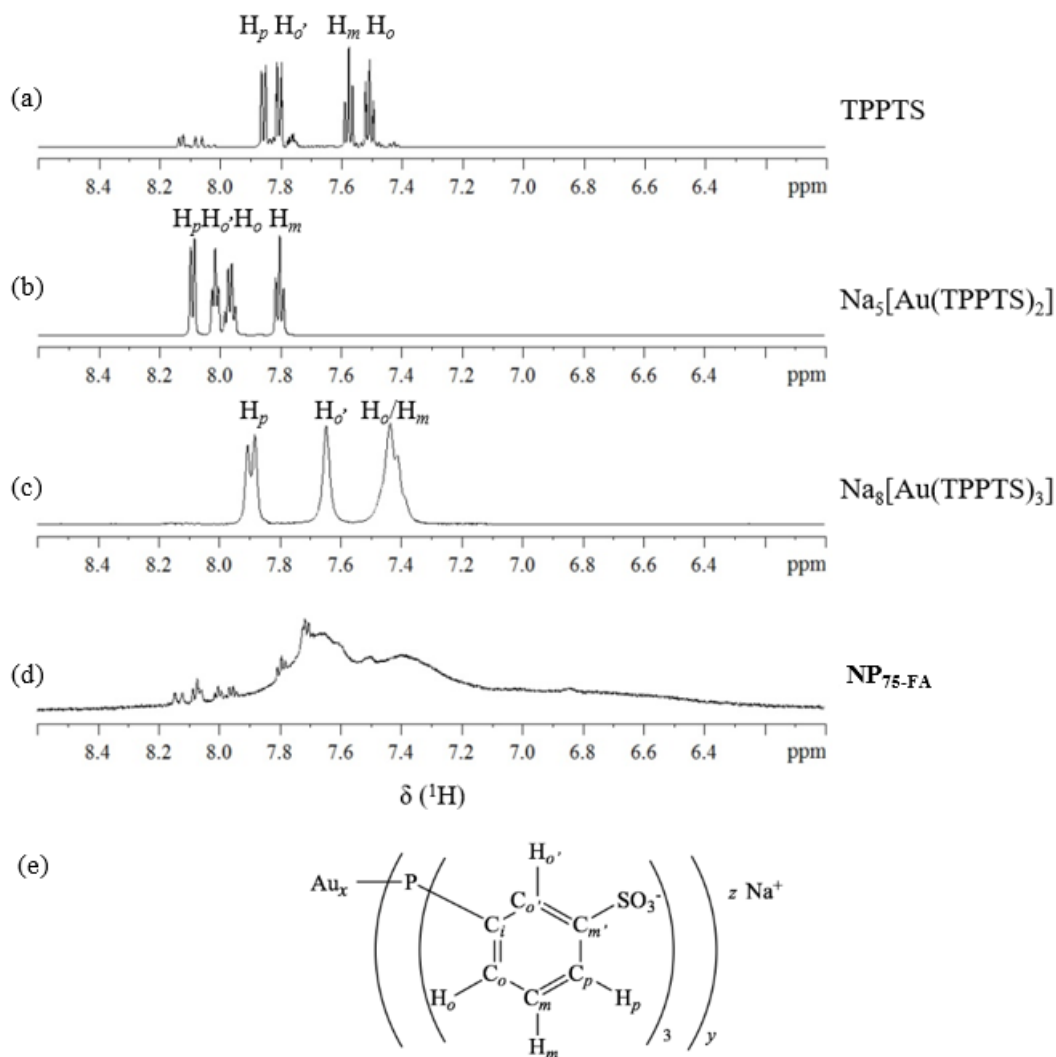


Abb. 6-36. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (a) TPPTS, (b) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, (c) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und (d) $\text{NP}_{75}\text{-FA}$, und (e) Darstellung der allgemeinen Strukturformel.

In der Abb. 6-36 (a) wird das ^1H -NMR-Spektrum von TPPTS dargestellt. Hier zeigt vier Signale von den vier chemisch und magnetisch unäquivalenten Protonen von TPPTS. Die Zuordnung dieser Single wird in dem Anhang konkret vorgestellt. Die Signale mit sehr kleinen Intensitäten, die am unten von den Signalen von TPPTS vorliegen, werden von der Verunreinigung OTPPTS mit einer geringen Menge erzeugt.

In der Abb. 6-36 (b) wird das ^1H -NMR-Spektrum von dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ dargestellt. Hier werden die scharfen Signale in vier Gruppen gezeigt. Die Zuordnung dieser Signale wurde in dem Kapitel 6.1.2.3. schon vorgestellt. Bei den zwei Signalen von den zwei *ortho*-Protonen bzw. H_o und $\text{H}_{o'}$ traten die virtuellen Kopplungen auf. Dieser NMR-Effekt höherer Ordnung wurde aus der Kopplung jeweils *ortho*-Proton mit zwei Phosphor-Atomen verursacht. Im Vergleich mit den Signalen von TPPTS (Abb. 6-36 (a)) zeigen die Signale aller Protonen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ eine Tieffeldverschiebung.

In der Abb. 6-36 (c) wird das ^1H -NMR-Spektrum von dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ gezeigt. Hier werden die breiten Signale der vier Protonen dargestellt, davon die Signale von zwei Protonen miteinander überlappen. Die Zuordnung dieser Signale wurde im Kapitel 6.1.3.3. vorgestellt. Im Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (Abb. 6-36 (b)) trat die virtuelle Kopplung bei den Signalen in Abb. 6-36 (c) nicht auf. Außerdem sind die Signale in der Abb. 6-36 (c) deutlich verbreitet. Die Gründe dafür liegen bei der Stabilität von Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Lösung und die relativ schwache Koordination von Gold mit Phosphor in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ vor. Im Vergleich mit den Signalen in der Abb. 6-36 (b) zeigen die Signale aller Protonen von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ eine Hochfeldverschiebung. Aber der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit den Signalen von TPPTS zeigt keine deutliche Tendenz.

In der Abb. 6-36 (d) wird das ^1H -NMR-Spektrum von dem TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln bzw. dem Endprodukt **NP75-FA** gezeigt. Hier werden die sehr breiten Signale im ganzen aromatischen Bereich dargestellt und die Signale überlappen miteinander. Außer den kleinen scharfen Signalen von Verunreinigung können die Signale von Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel in der Abb. 6-36 (d) gar nicht zugeordnet werden. Aber die Anwesenheit der kleinen scharfen Signale von der Verunreinigung von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in **NP75-FA** liefert eine wichtige Information, dass die breiten Signale im Bereich von 6.0 ~ 8.6 ppm nicht aus dem schnellen Ligandenaustausch verursacht werden. Es wurde vermutet, dass die breiten Signale von **NP75-FA** mit der Größenverteilung der Gold-Nanopartikel und die unterschiedlichen Koordinationsstelle an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel zusammen-

hängen. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale von **NP**_{75-FA} (Abb. 6-36 (d)) mit den Signalen von TPPTS und den zwei Gold(I)-Komplexen Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] (Abb. 6-36 (a), (b) und (c)) zeigt keine Tendenz.

(2) ¹³C-NMR-Spektren

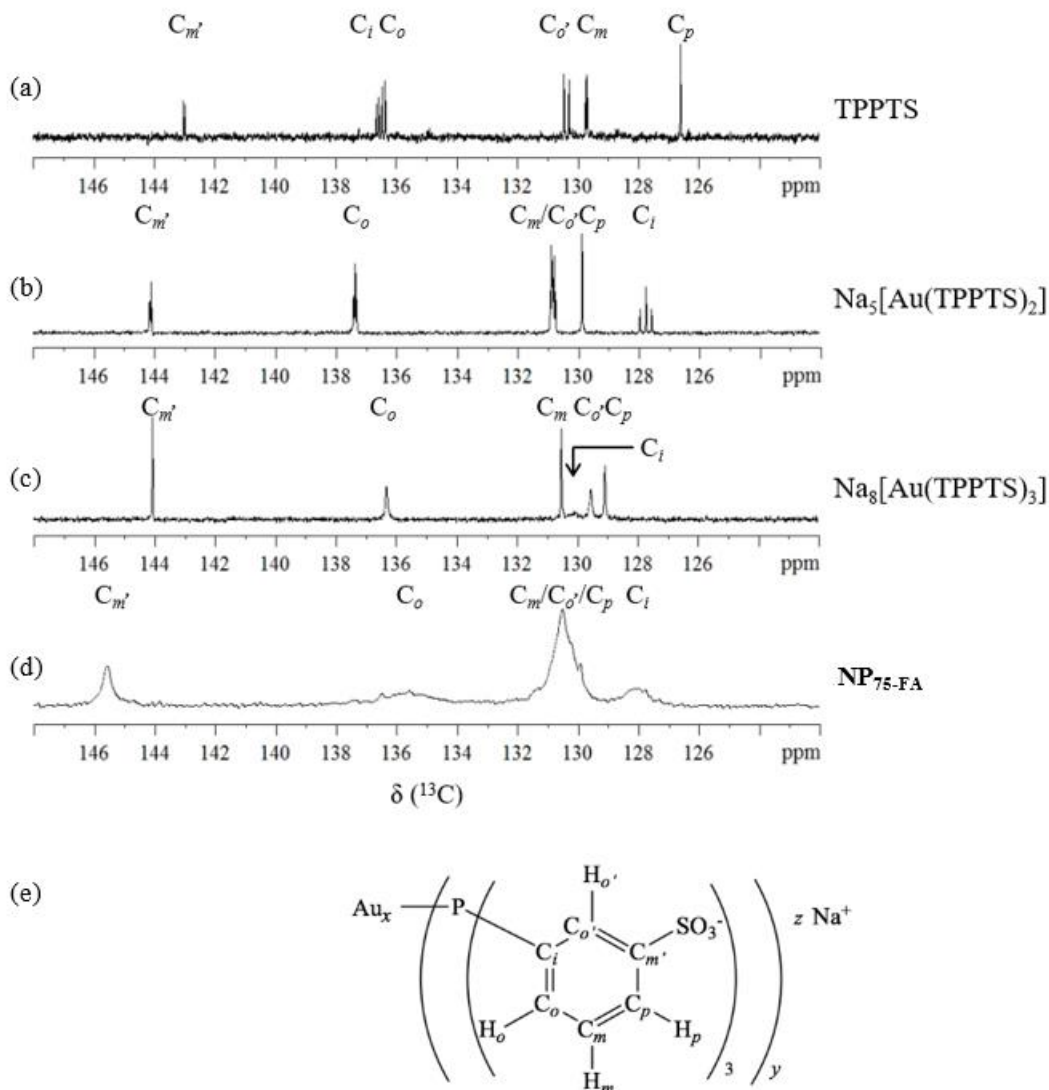


Abb. 6-37. Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von (a) TPPTS, (b) Na₅[Au(TPPTS)₂], (c) Na₈[Au(TPPTS)₃] und (d) **NP**_{75-FA}, und (e) Darstellung der allgemeinen Strukturformel.

In diesem Teil wird der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **NP**_{75-FA}, TPPTS, Na₅[Au(TPPTS)₂] und Na₈[Au(TPPTS)₃] beschrieben. Zur Erklärung der Signale in den NMR-Spektren wird die allgemeine Strukturformel in der Abb. 6-37 zusammengestellt.

In der Abb. 6-37 (a) wird das ^{13}C -NMR-Spektrum von TPPTS dargestellt. Hier zeigt sechs Signale im Bereich von 126.0 ~ 144.0 ppm. Die Zuordnung dieser Single wird in dem Anhang konkret vorgestellt.

In der Abb. 6-37 (b) wird das ^{13}C -NMR-Spektrum von dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ dargestellt. Hier werden die scharfen Signale in sechs Gruppen gezeigt. Die Zuordnung dieser Signale wurde in dem Kapitel 6.1.2.3. schon vorgestellt. Bei den fünf Signalen von Kohlenstoff (bzw. außer C_p) traten die virtuellen Kopplungen auf. Dieser NMR-Effekt höherer Ordnung wurde aus der Kopplung von Kohlenstoff mit zwei Phosphor-Atomen verursacht. Im Vergleich mit den Signalen von TPPTS (Abb. 6-37 (a)) zeigt das Signal des *ipso*-Kohlenstoffs von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ eine starke Hochfeldverschiebung von etwa 8.0 ~ 9.0 ppm. Im Vergleich dazu zeigen die anderen fünf Signale von Kohlenstoff in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ die Tieffeldverschiebung in Bezug auf TPPTS.

In der Abb. 6-37 (c) wird das ^{13}C -NMR-Spektrum von dem Gold(I)-Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ gezeigt. Hier werden die breiten Signale der sechs Kohlenstoff-Atome dargestellt, davon wurde ein Signal sehr stark verbreitet. Dieses Signal wurde als *ipso*-Kohlenstoff von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zugeordnet. Die Zuordnung aller Signale wurde im Kapitel 6.1.3.3. vorgestellt. Im Vergleich mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (Abb. 6-37 (b)) trat die virtuelle Kopplung bei den Signalen in Abb. 6-37 (c) nicht auf. Außerdem sind die Signale in der Abb. 6-37 (c) deutlich verbreitet. Die Gründe für die Verbreitung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ sind identisch als die für die Verbreitung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 6-36 (c)), bzw. die Stabilität von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ in der Lösung und die relativ schwache Koordination von Gold mit Phosphor in $\text{Na}_8[(\text{TPPTS})_3]$. Im Vergleich mit den sechs Signalen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in Abb. 6-37 (b)) zeigen die fünf Kohlenstoff-Signale von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ eine leichte Hochfeldverschiebung, nur das Signal von *ipso*-Kohlenstoff im $\text{Na}_8[(\text{TPPTS})_3]$ wird deutlich nach Tieffeld verschoben. Analog zum Signal von *ipso*-Kohlenstoff in $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, zeigt das Signal von *ipso*-Kohlenstoff in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ auch eine starke Hochfeldverschiebung im Vergleich mit dem Signal von TPPTS.

In der Abb. 6-37 (d) wird das ^1H -NMR-Spektrum von den TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln bzw. dem Endprodukt **NP75-FA** gezeigt. Hier werden die vier breiten Signale dargestellt. Es wird vermutet, dass drei Signale miteinander überlappen. Im Vergleich mit den Signalen von Kohlenstoff in $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (Abb. 6-37 (c)) sind alle Signale von Kohlenstoff bei den Gold-Nanopartikeln **NP75-FA** (Abb. 6-37 (d)) noch breiter. Allerdings

zeigen die ^{13}C -NMR-Signale bei $\text{NP}_{75\text{-FA}}$ eine deutlich höhere Auflösung als die ^1H -NMR-Signale von $\text{NP}_{75\text{-FA}}$. Die Verbreiterung der Signale in dem ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\text{NP}_{75\text{-FA}}$ (Abb. 6-37 (d)) hängen auch mit der Größenverteilung der Gold-Nanopartikel und den unterschiedlichen Koordinationsstellen an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel zusammen. Der Vergleich der chemischen Verschiebungen der Signale von $\text{NP}_{75\text{-FA}}$ (Abb. 6-37 (d)) mit den Signalen von TPPTS, $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (Abb. 6-37 (a), (b) und (c)) zeigt nur eine deutliche Veränderung bei dem *ipso*-Kohlenstoff, weil der *ipso*-Kohlenstoff in der Nähe von Phosphor steht, und der Ligand über Phosphor mit Gold koordiniert.

(3) ^{31}P -NMR-Spektren

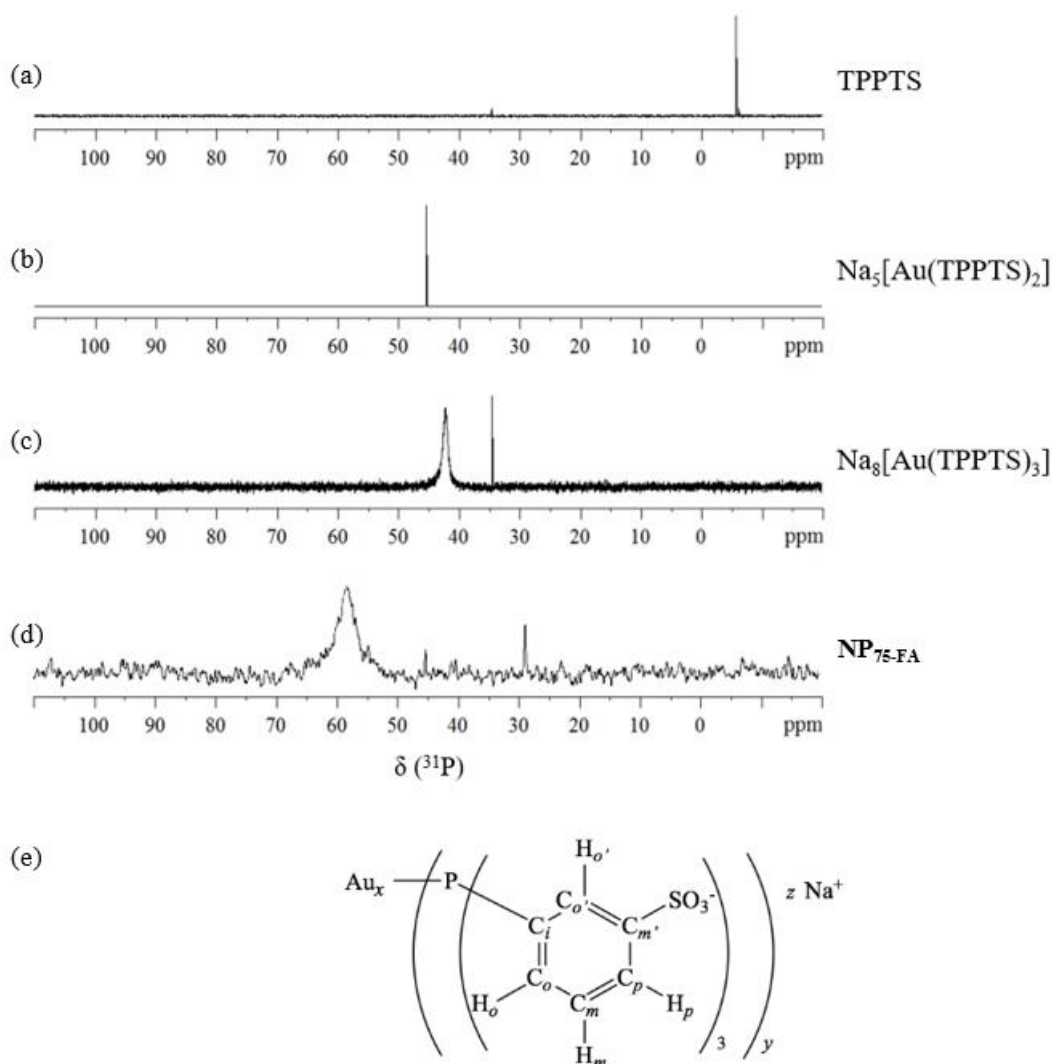


Abb. 6-38. Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von (a) TPPTS, (b) $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, (c) $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ und (d) $\text{NP}_{75\text{-FA}}$, und (e) Darstellung der allgemeinen Strukturformel.

In der Abb. 6-38 werden die ^{31}P -NMR-Spektren von **NP**_{75-FA} mit TPPTS, $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ verglichen. Die Informationen der chemischen Verschiebungen werden in der Tab. 6-14 zusammengefasst. Hier wird das Produkt **NP**_{75-FA} mit Hilfe seiner Molekülformel von $\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$ beschrieben.

In der Abb. 6-38 (a) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von TPPTS dargestellt, in den Abb. 6-38 (b) und (c) werden die ^{31}P -NMR-Spektren von zwei Gold(I)-Komplexen gezeigt. Im Vergleich mit den freien Liganden TPPTS zeigen die Signale von Gold(I)-Komplexen eine Tieffeldverschiebung von etwa 48.0 ~ 51.1 ppm. Diese Veränderung der chemischen Verschiebungen wird von der Koordination von Phosphor mit Gold erzeugt, diese wird als Koordinationsverschiebung (engl: *coordination chemical shift*) beschrieben (Tab. 6-14).^[160, 161]

Tab. 6-14. Zusammenfassung der Informationen der ^{31}P -NMR-Signale.^[162]

Verbindungen	Chemische Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektren (δ) [ppm]	Koordinationsverschiebung ($\Delta\delta$) [ppm]
TPPTS	-5.7	-
$\text{Na}_3[\text{Au}(\text{TPPTS})\text{Cl}]$	33.4 *	39.1
$\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$	45.4	51.1
$\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$	42.3	48.0
$\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$	58.0	63.7

* Dieser Wert stammt aus der Literatur, in der der Komplex $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{TPPTS})\text{Cl}]$ in D_2O bei 25 °C analysiert wurde.^[162]

In der Abb. 6-38 (d) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln **NP**_{75-FA} dargestellt. Hier wird ein breites Signal bei 58.0 ppm gezeigt. Im Vergleich mit dem freien Liganden zeigt die **NP**_{75-FA} eine Koordinationsverschiebung von etwa 63.7 ppm. Diese ist größer als die Koordinationsverschiebungen von den Gold(I)-Komplexen. Das ist in Konsistenz mit dem Ergebnis in der Literatur für die Untersuchung von den heteroleptischen Gold-Komplexen und den kleinen Gold-Clustern.^[163] Der Vergleich der chemischen Verschiebung der Signale in den ^{31}P -NMR-Spektren von **NP**_{75-FA} mit TPPTS, $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zeigt eine Tendenz für die homoleptischen Verbindungen, je kleiner das Verhältnis von Liganden zu Gold ist, desto stärker wird der Ligand von Gold beeinflusst, folglich desto größer ist die Koordinationsverschiebung. Diese Tendenz und die Größe der Koordinationsverschiebungen von den Gold(I)-Komplexen und Gold-Nanopartikeln können bei der Klassifizierung der Phosphan-Liganden-koodinierten Verbindungen helfen.

6.2.7. Diskussion

In diesem Teil meiner Arbeit wurden die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel synthetisiert und analysiert. Dabei wurden vier Synthesebedingungen untersucht, bzw. die Reaktionszeit, die Menge des Reduktionsmittels, das Präkursor mit unterschiedlichen Mengen der Liganden und die Reinigungsmethode.

Bei der Untersuchung der Reaktionszeit wurden drei Sachen bestimmt. Zuerst wurde die Reaktionszeit für die Synthese bestimmt; zweite zeigten die Ergebnisse eine Tendenz, dass bei der Verwendung von mehr Reduktionsmittel die Reaktion schneller lief. Dritte, die Menge des Reduktionsmittels beeinflusste auf die Zusammensetzung des Produkts, weil die UV/Vis-Spektren von Produkten, die mit NaBH_4 unterschiedlicher Menge synthetisiert wurden, unterschiedlich waren.

Bei der Untersuchung der Einflüsse der Mengen des Reduktionsmittels auf die Synthese wurden folgende Ergebnisse gezeigt: Zuerst beeinflusst die Menge des Reduktionsmittels auf die Größe der Nanopartikel nicht deutlich. Aber es wirkte sich auf die Zusammensetzung der Nanopartikel aus. Zweite, mit den untersuchten Mengen von Reduktionsmittel waren die Gold(I)-Komplexe immer die Nebenprodukte. Dritte, je mehr Reduktionsmittel verwendet wurde, desto mehr frei Liganden wurden während der Synthese aufgespalten, desto größer war die Koordinationszahl von Gold-Komplexen als Nebenprodukt.

Bei der Untersuchung der Präkursoren zeigten die Ergebnisse, dass die Präkursoren mit unterschiedlichen Mengen der Liganden auf die Größenverteilung und die Zusammensetzung von Nanopartikeln beeinflussten. Außerdem befanden die Gold(I)-Komplexe sich immer als Nebenprodukt bei der Synthese.

Die Untersuchung der Reinigungsmethode lieferte wichtige Ergebnisse. Die ^{31}P -NMR-Spektren boten die große Hilfe bei der Bestimmung der Reinheit des Produkts an. Die ^1H -NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln zeigten die komplizierten Phänomene. Die Signale von Produkten in den ^1H -NMR-Spektren waren aus den Komponenten nicht einfach überlagert. Eine Veränderung der Zusammensetzung konnte die Veränderung der Darstellung aller Signale im ^1H -NMR-Spektrum verursachen. Falls die Signale von Gold(I)-Komplexen nicht bekannt waren, konnte die Reinheit der Gold-Nanopartikel mit ^1H -NMR-Spektrum nicht bestimmt werden.

Nach der Untersuchung der Reinigungsmethode wurde die Gelfiltration mit Sephadex G-75 als die optimale Methode bestimmt. Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln vor und nach der Reinigung mit Sephadex G-75 wies auf, dass das Zielprodukt

erfolgreich isoliert wurde. Aber der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln vor und nach der Reinigung zeigte ganz unterschiedlichen Signale.

Im Vergleich mit den NMR-Signalen von TPPTS, den Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ zeigten die Signale von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln sowohl in ^1H -NMR-Spektrum, als auch in den ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren breite Signale, obwohl die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel eine enge und monomodale Größenverteilung besaßen. Der Vergleich der chemischen Verschiebung der ^1H -NMR-Signale von TPPTS, den Gold(I)-Komplexen und den Gold-Nanopartikeln zeigte keine deutliche Tendenz. Aber der Unterschied zwischen dem freien Liganden TPPTS, den Gold(I)-Komplexen und den Gold-Nanopartikeln konnte mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektren beobachtet werden, die Koordinationsverschiebung bot wichtige Informationen. Je stärker die Au-P-Koordination war, desto größere Tieffeldverschiebung zeigte der Phosphor-Kern. Mit Hilfe der Koordinationsverschiebung ist es möglich, die Gold(I)-Komplexe und die Gold-Nanopartikel zu unterscheiden.

Mit der optimalen Synthesemethode und der optimalen Reinigungsmethode wurden die TPPTS stabilisierten ultrakleinen Gold-Nanopartikel $\text{Au}_{212}(\text{TPPTS})_{158-161}$ in dieser Arbeit hergestellt. Dieses Produkt besaß eine hohe Reinheit, die gute Löslichkeit und die gute Stabilität, es konnte als gutes Material für die Forschung verwendet werden, aber die niedrige Ausbeute und die sehr langsam Reinigungsmethode erschwerten die Massenproduktion und die Anwendung.

6.3. Ultrakleine Chirale Gold-Nanopartikel

In diesem Teil meiner Arbeit werden die Ergebnisse von ultrakleinen chiralen Gold-Nanopartikeln beschrieben und diskutiert.

Bei der Synthese wurden *L*-Cystein, *D*-Cystein, *D/L*-Cystein als Liganden separat verwendet. Die Synthesen wurden nach der Methode von Ruks *et al.* durchgeführt.^[15, 16] Um die *DL*-Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel zu sammeln und um die Synthesen für die Verwendung der unterschiedlichen Liganden konsistent zu sein, wurden 15 Stunden als die Reaktionszeit verwendet. Bei der Charakterisierung wurden die hydrodynamischen Größen von diesen Gold-Nanopartikeln mittels der Differentiellen Zentrifugalsedimentation (DCS) ermittelt. Die Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Die optischen und chiroptischen Eigenschaften der Gold-Nanopartikel wurden mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie und CD-Spektroskopie untersucht. Mittels der AAS und der quantitativen NMR-Spektroskopie wurden die Gold-Nanopartikel quantifiziert. Die Produkte der Gold-Nanopartikel werden entsprechend mit den verwendeten Liganden als ***L*-Cys-AuNP**, ***D*-Cys-AuNP** und ***DL*-Cys-AuNP** bezeichnet.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität dieser Gold-Nanopartikel und zur Untersuchung des Einflusses von der thermischen Stabilität auf die chiroptischen Eigenschaften, wurden die Gold-Nanopartikel nach der Synthese und der Reinigung bei 80 °C 30 Minuten lang erhitzt, dann analysiert. Die Produkte der Gold-Nanopartikel in diesem Teil werden entsprechend mit ***L*-Cys-AuNP₈₀**, ***D*-Cys-AuNP₈₀** und ***DL*-Cys-AuNP₈₀** beschrieben.

Zur Untersuchung des Einflusses von dem Ligandenaustausch auf die chiroptischen Eigenschaften, wurden die Gold-Nanopartikel mit dem achiralen Liganden Mercaptoessigsäure (MES) 24 Stunden lang zusammengemischt, dann gereinigt und analysiert. Die Produkte der Gold-Nanopartikel in diesem Teil werden entsprechend mit **(*L*-Cys-)AuNP-MES**, **(*D*-Cys-)AuNP-MES** und **(*DL*-Cys-)AuNP-MES** beschrieben. Zum Vergleich wurden die ultrakleinen Gold-Nanopartikel auch direkt mit der Mercaptoessigsäure (MES) synthetisiert, dieses Produkt wurde als **MES-AuNP** genannt.

6.3.1. Cystein stabilisierte Gold-Nanopartikel

6.3.1.1. Hydrodynamische Größe

Die hydrodynamischen Größen der Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel wurden mit Hilfe der Differentiellen Zentrifugalsedimentation (DCS) bestimmt. In der Abb. 6-39 werden die Anzahlverteilungen dieser Gold-Nanopartikel mit drei unterschiedlichen Farben dargestellt und verglichen.

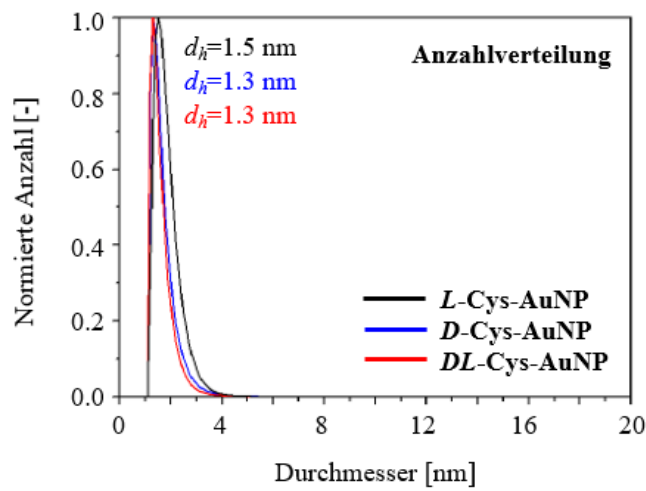


Abb.6-39. Anzahlverteilungen von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln.

In der Abb. 6-39 werden die Anzahlverteilungen von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP im Bereich von 0 ~ 20 nm gezeigt. Im Bereich von 20 ~ 100 nm wurde kein Signal gefunden. Alle Anzahlverteilungen sind monomodal und eng, sie liegen im Bereich von etwa 1 ~ 4 nm vor. Der häufigste Durchmesser von *L*-Cys-AuNP beträgt etwa 1.5 nm, und die *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP besitzen einen identischen häufigsten Durchmesser von etwa 1.3 nm. Die kleine Abweichung zwischen 1.5 nm und 1.3 nm entspricht der systematischen Abweichung.

Die Ergebnisse der hydrodynamischen Größen von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP weisen folgende drei Punkte auf: (1) die *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP besitzen eine konsistente Größenverteilung; (2) die Größen von den *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP entsprechen der Größe von ultrakleinen Nanopartikeln; (3) Die Konfiguration der verwendeten Liganden beeinflusst auf die Größenverteilung der Gold-Nanopartikel nicht. Diese Ergebnisse stimmen mit der Erwartung überein.

6.3.1.2. Struktur der Liganden

Die Liganden an der Oberfläche von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (400 MHz) analysiert. In der Abb. 6-40 werden die ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP im Vergleich mit dem freien Liganden Cystein (Cys) zusammen dargestellt.

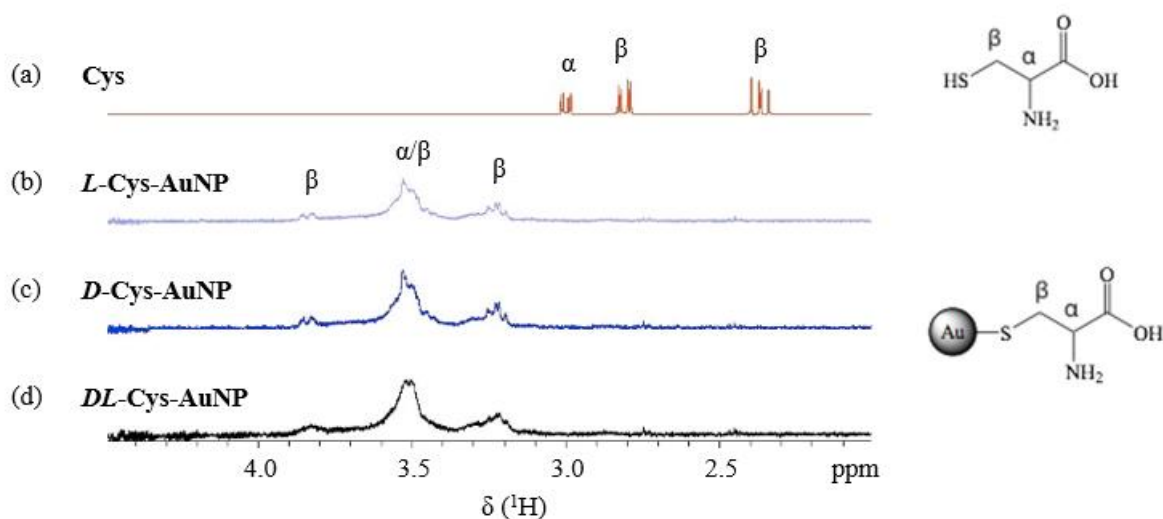


Abb. 6-40. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von (a) Cys, (b) *L*-Cys-AuNP, (c) *D*-Cys-AuNP und (d) *DL*-Cys-AuNP.^[15, 16]

In der Abb. 6-40 (a) wird das ^1H -NMR-Spektrum von Cystein dargestellt. Die Signale wurden nach der Arbeit von Ruks *et al.* zugeordnet.^[15, 16] Die zwei Protonen an der β -Stelle sind magnetisch unäquivalent, folglich besitzt das Cystein ein ABX-Spinsystem und das ^1H -NMR-Spektrum zeigt drei Gruppen der Signale.^[107]

In der Abb. 6-40 (b), (c) und (d) werden die ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP dargestellt. Hier werden drei breiten Signale jeweils Spektrum gezeigt. Im Vergleich mit den Signalen von Cystein im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln verbreitert und ins Tieffeld verschoben. Sowohl diese Tendenz als auch das ^1H -NMR-Spektrum von *L*-Cys-AuNP entsprechen der Literatur.^[15, 16] Diese Signale in den ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP wurden auch nach der Arbeit von Ruks *et al.* zugeordnet.^[15, 16]

Der Vergleich der drei ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP präsentiert, dass die ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP ganz identisch sind. Das bedeutet, dass die Konfiguration der Liganden auf die Signale der Gold-Nanopartikel nicht beeinflusst. Im Vergleich dazu weist das ^1H -NMR-Spektrum von *DL*-Cys-

AuNP einen kleinen Unterschied auf. Obwohl die Signale von *DL*-Cys-AuNP in dem gleichen Bereich der Signale von *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP auftreten, ist die Form der Signale von *DL*-Cys-AuNP leicht anders. Dieser Unterschied wurde mit der Wiederholung der Synthese nachgewiesen. Es wurde vermutet, dass dieser Unterschied der Form der Signale mit der Mikrostruktur der Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel zusammenhängen könnte. Ein besonders interessantes Ergebnis der Analyse von den Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln war, als die NMR-Proben von *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP mit einem Volumenverhältnis von 1 : 1 gemischt wurden und das Gemisch mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht wurde, zeigte das ^1H -NMR-Spektrum von Gemisch ein ganz identisches ^1H -NMR-Spektrum mit dem von *DL*-Cys-AuNP (Abb. 6-41). Ob das bedeutet, dass die Zusammensetzung von *DL*-Cys-AuNP ähnlich wie *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP ist, und die Liganden *D/L*-Cystein bevorzugt mit einer gleichen Konfiguration an der Oberfläche einer Gold-Nanopartikel gelagert wurden, waren unklar.

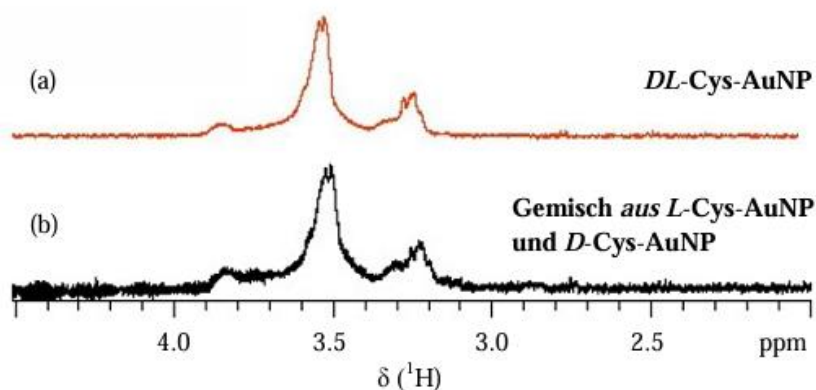


Abb. 6-41. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (a) *DL*-Cys-AuNP und (b) Gemisch aus *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP.

6.3.1.3. Verhältnis von Liganden zu Gold

Die Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel wurden mittels der quantitativen NMR-Spektroskopie und AAS analysiert. Für die ERETIC-Untersuchungen wurde Maleinsäure (20 mM) als der interne Standard verwendet. Aus 60 μL Maleinsäure und 540 μL Cys-AuNP in NaOD-Lösung (0.2 M) wurden die NMR-Proben vorbereitet. Nach den ERETIC-Untersuchungen wurde jeweils 100 μL NMR-Probe aufgenommen und mit 1 mL Königswasser gelöst, dann mit 3.9 mL Reinstwasser verdünnt. Diese 5 mL Lösungen wurden als AAS-Proben verwendet. Die Ergebnisse dieser Analyse werden in der Tab. 6-15 zusammengefasst.

Die Verhältnisse von Liganden zu Gold für *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP wurden als etwa 1 : 1 berechnet. Dieses Verhältnis weist auf, dass die Gold-Nanopartikel sehr klein sind. In der Arbeit von Ruks *et al.* wurden die *L*-Cystein stabilisierten ultrakleinen Gold-Nanopartikel synthetisiert und analysiert, die eine 1.8 nm Kerngröße besaßen und mit der molekularen Formel von $\text{Au}_{174}(\text{Cys})_{67}$ quantifiziert wurden.^[15, 16] Im Vergleich mit dem Produkt von Ruks *et al.* wird es vermutet, dass die Produkte in meiner Arbeit bzw. die *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP kleiner als $\text{Au}_{174}(\text{Cys})_{67}$ sind.^[15, 16]

Tab. 6-15. Zusammenfassung der Ergebnisse für die Quantifizierung von Cys-AuNP.

Parameter	Symbol und Einheit	Produktnamen		
		<i>L</i> -Cys-AuNP	<i>D</i> -Cys-AuNP	<i>DL</i> -Cys-AuNP
Konzentration der Liganden in der NMR-Probe	$C_{\text{Ln-NMR}}$ [mM]	4.43	4.50	5.42
Konzentration von Gold in der AAS-Probe	$C_{\text{Au-AAS}}$ [mg/L]	17.50	17.50	22.20
Verdünnungsfaktor	f [-]	50	50	50
Konzentration von Gold in der NMR-Probe	$C_{\text{Au-NMR}}$ [mM]	4.44	4.44	5.64
Verhältnis von Liganden zu Gold	$n_{\text{Ln}} : n_{\text{Au}}$ [-]	1.00	1.01	0.96

6.3.1.4. Optische und Chiroptische Eigenschaften

In diesem Teil werden die Untersuchungen der optischen und chiroptischen Eigenschaften von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP beschrieben und diskutiert. Die optische Eigenschaft dieser Gold-Nanopartikel wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt, und die chiroptische Eigenschaft wurde mit Hilfe der CD-Spektroskopie untersucht. Zum Vergleich

wurde der freie Ligand Cystein unter der gleichen Bedingung analysiert. Bei der Analyse wurde die NaOH-Lösung (0.2 M) als Lösungsmittel verwendet. Die Konzentration von Cystein in der Probe betrug etwa 33.3 $\mu\text{g/mL}$. Für die Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel wurden die Proben jeweils aus 40 μL AuNP und 2960 μL NaOH-Lösung (0.2 M) vorbereitet. Die Ergebnisse werden in der Abb. 6-42 zusammen dargestellt.

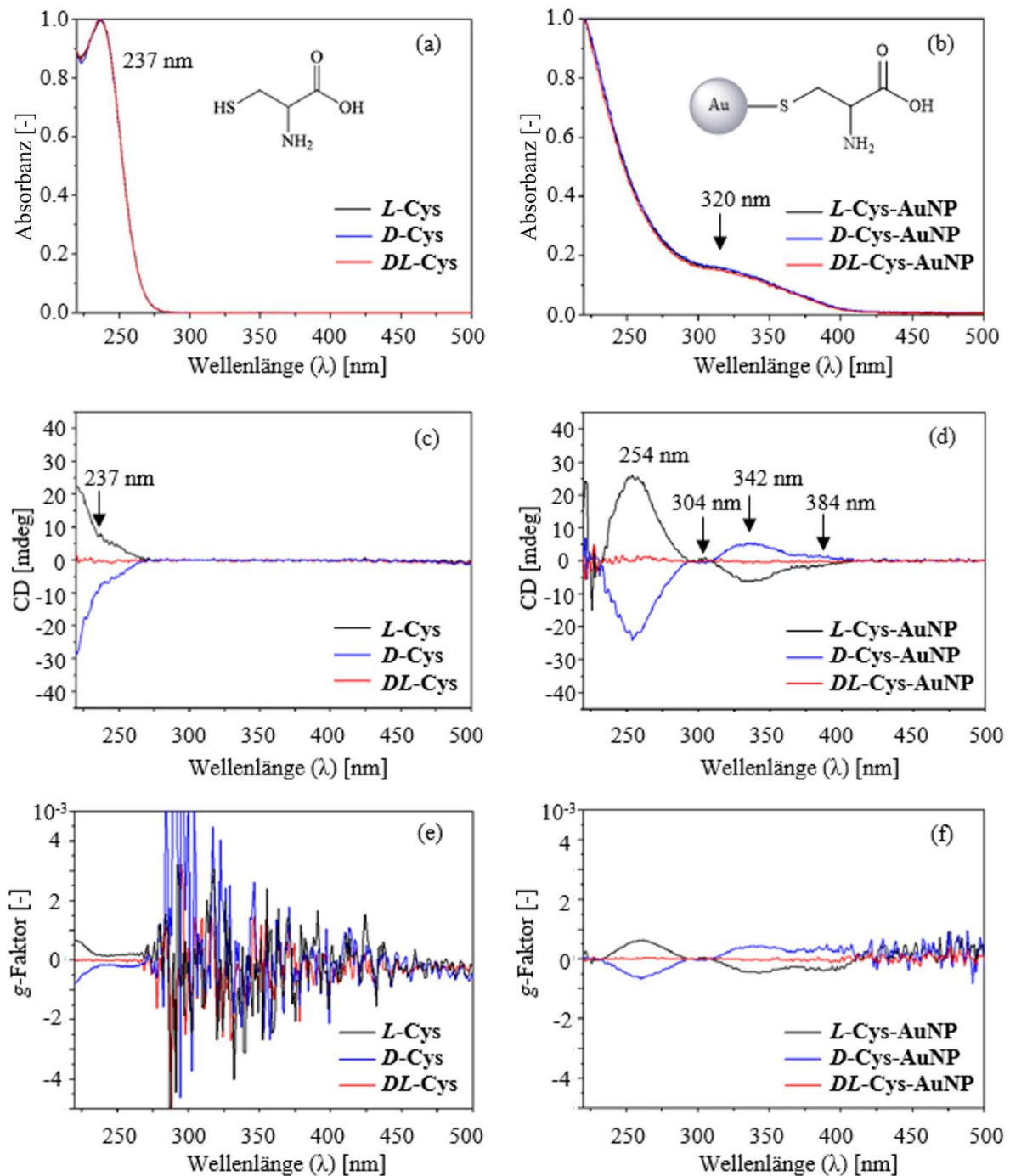


Abb. 6-42. Darstellung der UV/Vis-Spektren, CD-Spektren und g-Faktoren von Cystein (a, c und e) und Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln (b, d, f).

In der Abb. 6-42 (a) werden die UV/Vis-Spektren von Cystein im Bereich von 220 ~ 500 nm dargestellt. Hier zeigen die *L*-, *D*- und *DL*-Cystein eine identische Absorptionskurve wie erwartet. Die maximale Absorption tritt bei etwa 237 nm auf. Diese Absorption wird vermutlich aus den funktionellen Gruppen von -COOH und -NH₂ zusammen verursacht. Die Absorption von Thiol-Gruppe -SH liegt im UV-Bereich mit einer Wellenlänge von kleiner als 200 nm vor.

In der Abb. 6-42 (b) werden die UV/Vis-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP dargestellt. In diesen Spektren zeigen die Nanopartikel die identische Absorption im Bereich von etwa 220 ~ 425 nm. Die breiten Absorptionsbänder und die Abwesenheit des Signals bei 237 nm weisen auf, dass die Liganden Cystein an der Gold-Nanopartikel verknüpfen. Anhand der Größe der Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel wird bestimmt, dass die Absorption von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP nicht zur Plasmonenresonanz gehört.

In der Abb. 6-42 (c) werden die CD-Spektren von Cystein im Bereich von 220 ~ 500 nm dargestellt. Hier zeigt die erwarteten Ergebnisse, bzw. die CD-Spektren von *L*-Cys und *D*-Cys antisymmetrische Signale aufweisen, und das Racemat *DL*-Cys kein CD-Signal erzeugte.

Die Abb. 6-42 (d) zeigt die CD-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP. Hier werden einige CD-Signale dargestellt. Die *L*-Cys-AuNP zeigen einen positiven Cotton-Effekt im Bereich von etwa 225 ~ 300 nm, und einen negativen Cotton-Effekt bei etwa 300 ~ 410 nm. Im Vergleich damit zeigen die *D*-Cys-AuNP eine andere Tendenz. Für *DL*-Cys-AuNP zeigt das CD-Spektrum kein Signal. Aufgrund der Absorption von Cystein im Bereich von etwa 220 ~ 300 nm (Abb. 6-42 (a)) wird es bestimmt, dass die CD-Signale im Bereich von 300 ~ 410 nm (Abb. 6-42 (d)) aus der Chiralität von Gold-Nanopartikeln verursacht werden. Diese Ergebnisse weisen auf, dass die chiralen Gold-Nanopartikel durch Verwendung der chiralen Liganden erfolgreich synthetisiert werden konnten. Außerdem zeigen die Gold-Nanopartikel bei der Verwendung des Racemats als Liganden keine Chiralität.

Mit Hilfe der Gleichung (4.8.3) wurden *g*-Faktor von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln berechnet und die Ergebnisse werden in Tab. 6-16 zusammengefasst und in den Abb. 6-42 (e) und (f) dargestellt.

$$g = \frac{\theta[\text{mdeg}]}{32980 \times A} \quad (4.8.3)$$

Tab. 6-16. Zusammenfassung der CD-Signale und der *g*-Faktoren von Cys-AuNP.

Wellenlänge [nm]	CD [mdeg]		Wellenlänge [nm]	<i>g</i> -Faktor [-]	
	<i>L</i> -Cys-AuNP	<i>D</i> -Cys-AuNP		<i>L</i> -Cys-AuNP	<i>D</i> -Cys-AuNP
254	+26.0	-24.2	261	$+6.3 \times 10^{-4}$	-6.0×10^{-4}
304	+0.8	-0.5	304	$+4.8 \times 10^{-5}$	-3.2×10^{-5}
342	-6.3	+5.2	342	-4.4×10^{-4}	$+3.9 \times 10^{-4}$
384	-1.5	+1.4	389	-3.3×10^{-4}	$+3.6 \times 10^{-4}$

Im Vergleich mit den *g*-Faktoren anderer chiralen ultrakleinen Gold-Nanopartikeln, z.B. Au₁₅(NILC)₁₃, Au₁₈(NILC)₁₄, Au₃₈(SCH₂CH₂Ph)₂₄, Pen-AuNP (0.57 ~ 1.75 nm) usw., liegt die Größe des *g*-Faktors von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln von meiner Arbeit in der gleichen Größenordnung.^[88, 96, 97, 99]

6.3.2. Untersuchung der thermischen Stabilität

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen der thermischen Stabilität von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP vorgestellt und diskutiert. Dafür wurden die Gold-Nanopartikel nach der Synthese bei 80 °C 30 Minuten lang im Trockenschrank erhitzt. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden die Proben mittels der Differentiellen Zentrifugalsedimentation, der ¹H-NMR-Spektroskopie, der UV/Vis-Spektroskopie und der CD-Spektroskopie analysiert.

6.3.2.1. Hydrodynamische Größe

In der Abb. 6-43 werden die Größenverteilungen der Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel bzw. nach dem Erhitzen im Vergleich mit den Größenverteilungen von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP bzw. vor dem Erhitzen zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP nach dem Erhitzen auch eine enge und monomodale Anzahlverteilungen besitzen, der häufigste Durchmesser von ihnen beträgt etwa 1.3 nm. Im Vergleich mit den Anzahlverteilungen von den Gold-Nanopartikeln vor dem Erhitzen zeigen die Ergebnisse keine deutliche Veränderung. Das bedeutet, dass die Durchführung von Erhitzen bei 80 °C in 30 Minuten auf die Größenverteilung nicht beeinflusst.

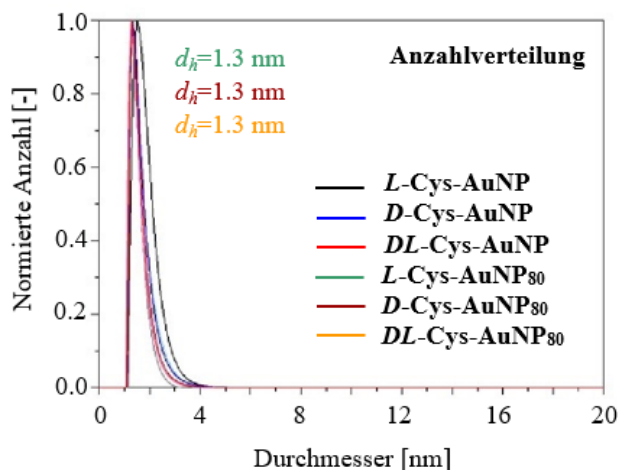


Abb.6-43. Vergleich der Größenverteilungen von Cys-AuNP vor und nach dem Erhitzen.

6.3.2.2. Struktur der Liganden

Für die Untersuchung der Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel wurden die *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP nach dem Erhitzen mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Die ¹H-NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-

Cys-AuNP vor dem Erhitzen und nach dem Erhitzen werden in der Abb. 6-44 zusammen dargestellt. Zum Vergleich wird das ^1H -NMR-Spektrum von Cystein in der Abb. 6-44 (a) gezeigt.

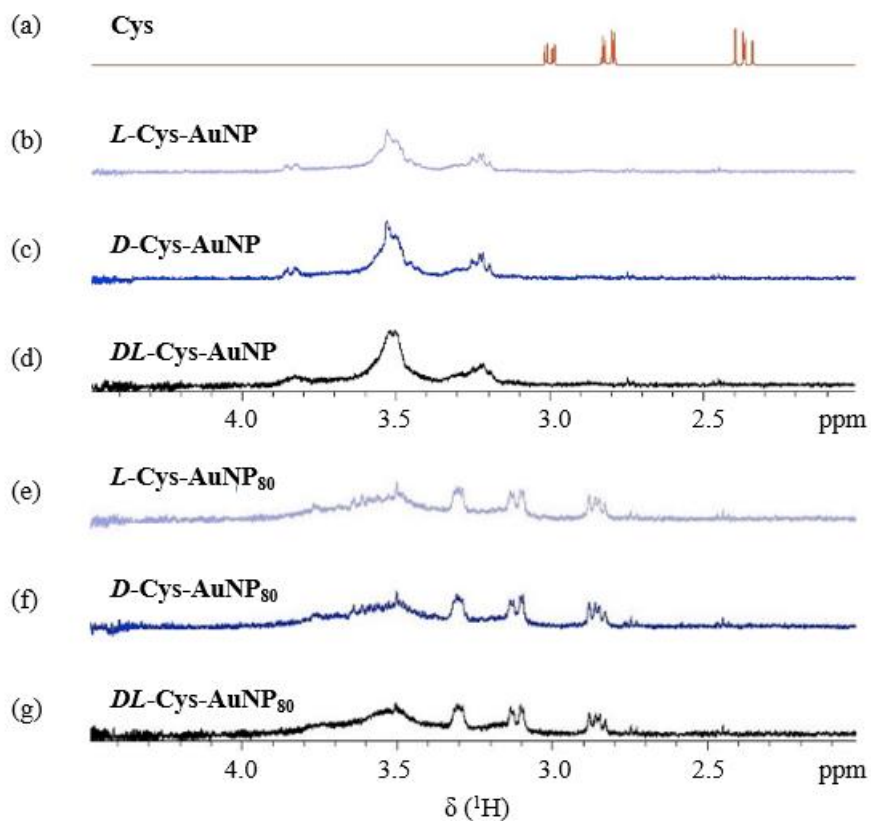


Abb. 6-44. Vergleich der ^1H NMR-Spektren von Cys-AuNP vor und nach dem Erhitzen.

Die Abb. 6-44 (b) ~ (d) zeigen die ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP vor dem Erhitzen, und die Abb. 6-44 (e) ~ (g) stellen die ^1H -NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln nach dem Erhitzen dar. Der Vergleich der Abbildungen von (e) ~ (g) mit (b) ~ (d) zeigt drei deutliche Unterschiede, dass die Signale der Gold-Nanopartikel nach dem Erhitzen stark verbreitert werden, neue Signale treten in den ^1H -NMR-Spektren auf und die Signale eine Hochfeldverschiebung zeigen. Die Veränderung der Signale von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP in den ^1H -NMR-Spektren weist auf, dass die *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP thermisch instabil sind.

Anhand der neuen scharfen Signale und die Hochfeldverschiebung der Signale in den ^1H -NMR-Spektren von *L*-Cys-AuNP₈₀, *D*-Cys-AuNP₈₀ und *DL*-Cys-AuNP₈₀ wurde es vermutet, dass ein Teil der Liganden Cystein durch Erhitzen von der Oberfläche der Gold-Nanopartikel aufgespalten wurde und diese freien Liganden den Ligandenaustausch in den NMR-Proben beteiligt. Aus diesen Gründen sind die chemischen Verschiebungen der drei scharfen Signale

von *L*-Cys-AuNP₈₀, *D*-Cys-AuNP₈₀ und *DL*-Cys-AuNP₈₀ im Mittel von den chemischen Verschiebungen der Signale von Cystein und den Gold-Nanopartikeln und die Signale von Gold-Nanopartikeln werden stark verbreitert, obwohl die Größenverteilungen nicht geändert wurden.

6.3.2.3. Optische und Chiroptische Eigenschaften

In diesem Teil wird die Untersuchung der optischen und chiroptischen Eigenschaften von *L*-Cys-AuNP₈₀, *D*-Cys-AuNP₈₀ und *DL*-Cys-AuNP₈₀ vorgestellt.

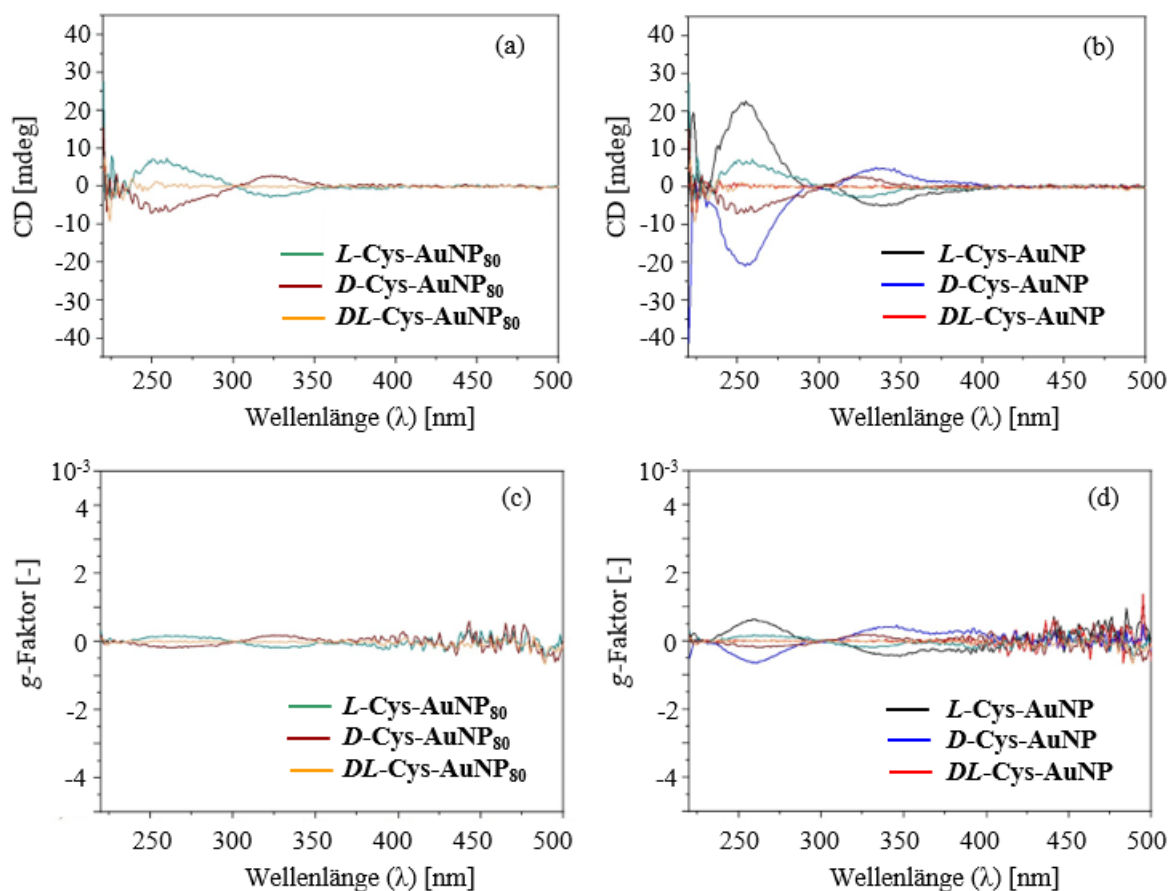


Abb. 6-45. CD-Spektren und *g*-Faktoren von Cys-AuNP nach dem Erhitzen (a und c), und im Vergleich mit Cys-AuNP vor dem Erhitzen (b und d).

Nach der Bestimmung der CD-Spektren von *L*-Cys-AuNP, *D*-Cys-AuNP und *DL*-Cys-AuNP wurden die CD-Proben (für Kapitel 6.3.1.4.) in Schnappdeckelglas überführt und im Trockenschrank gelegt. Zum Vermeiden der Veränderung der Konzentration wurden die Proben mit Deckeln und Parafilm verschlossen. Nach dem Erhitzen bei 80 °C in 30 Minuten, wurden die Proben auf Raumtemperatur gekühlt und mit Ultraschallbad redispergiert und

erneut mit CD-Spektroskopie untersucht. Die neuen CD-Spektren und die entsprechenden g -Faktoren werden in Abb. 6-45 (a) und (c) dargestellt. Zum Vergleich werden die CD-Spektren und die g -Faktoren vor dem Erhitzen und nach dem Erhitzen in Abb. 6-45 (b) und (d) zusammen gezeigt. Die konkreten Werte von CD-Signalen und g -Faktoren werden in der Tab. 6-17 zusammengefasst.

Tab. 6-17. Zusammenfassung der CD-Signale und der g -Faktoren von Cys-AuNP vor und nach dem Erhitzen.

Wellenlänge [nm]	CD [mdeg]		Wellenlänge [nm]	CD [mdeg]	
	vor dem Erhitzen			nach dem Erhitzen	
	<i>L</i> -Cys-AuNP	<i>D</i> -Cys-AuNP		<i>L</i> -Cys-AuNP ₈₀	<i>D</i> -Cys-AuNP ₈₀
254	+26.0	-24.2	251	+7.1	-6.5
304	+0.8	-0.5	-	-	-
342	-6.3	+5.2	324	-2.5	+2.8
384	-1.5	+1.4	-	-	-
Wellenlänge [nm]	g -Faktor [-]		Wellenlänge [nm]	g -Faktor [-]	
	vor dem Erhitzen			nach dem Erhitzen	
	<i>L</i> -Cys-AuNP	<i>D</i> -Cys-AuNP		<i>L</i> -Cys-AuNP ₈₀	<i>D</i> -Cys-AuNP ₈₀
261	$+6.3 \times 10^{-4}$	-6.0×10^{-4}	260	$+1.6 \times 10^{-4}$	-1.7×10^{-4}
304	$+4.8 \times 10^{-5}$	-3.2×10^{-5}	-	-	-
342	-4.4×10^{-4}	$+3.9 \times 10^{-4}$	326	-1.9×10^{-4}	$+1.7 \times 10^{-4}$
389	-3.3×10^{-4}	$+3.6 \times 10^{-4}$	-	-	-

In der Abb. 6-45 (a) werden die CD-Spektren von *L*-Cys-AuNP₈₀, *D*-Cys-AuNP₈₀ und *DL*-Cys-AuNP₈₀ dargestellt. Die CD-Spektren von *L*-Cys-AuNP₈₀, *D*-Cys-AuNP₈₀ zeigen auch die antisymmetrischen Signale, und das CD-Spektrum von *DL*-Cys-AuNP₈₀ weist auf, dass die *DL*-Cys-AuNP₈₀ keine Chiralität besitzen.

Der Vergleich der CD-Spektren von *L*-Cys-AuNP₈₀, *D*-Cys-AuNP₈₀ und *DL*-Cys-AuNP₈₀ mit den CD-Spektren von Nanopartikeln vor dem Erhitzen wird in der Abb. 6-45 (b) dargestellt. Hier wird eine Veränderung der Chiralität nachgewiesen. Nach dem Erhitzen werden die Elliptizität der Gold-Nanopartikel von *L*-Cys-AuNP₈₀ und *D*-Cys-AuNP₈₀ reduziert. Außerdem wird die Anzahl der CD-Signale nach dem Erhitzen weniger als früher. Und der Vergleich der g -Faktoren von Gold-Nanopartikeln vor und nach dem Erhitzen 6-45 (c) und (d) zeigt eine gleiche Tendenz.

Diese Ergebnisse weisen auf, dass die Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikel thermisch instabil waren und die Chiralität dieser Gold-Nanopartikel nach dem Erhitzen schwächer wurde.

Im Kapitel 6.3.2.2. wurde es mit den ^1H -NMR-Spektren vermutet, dass ein Teil der Liganden während des Erhitzens aufgespalten wurde. Dieses könnte der Grund für die verringerte Chiralität von den Gold-Nanopartikeln nach dem Erhitzen sein. Anhand des möglichen Ursprungs für die Chiralität der Gold-Nanopartikel wird es vermutet, die Verringerung der Chiralität bei diesem Versuch von dem Verlust der Liganden an der Oberfläche verursacht werden.

6.3.3. Untersuchung des Ligandenaustauschs

Im Kapitel 6.3.1. wurde die Chiralität der mit chiralen Liganden (Cys) synthetisierten Gold-Nanopartikel nachgewiesen. In diesem Kapitel werden die weiteren Untersuchungen über Ligandenaustausch vorgestellt. Durch Ligandenaustausch von chiralen Gold-Nanopartikeln mit dem achiralen Liganden Mercaptoessigsäure (MES) wurde der Ursprung der Chiralität der Gold-Nanopartikel untersucht. Die Ergebnisse und die Diskussion werden in folgenden Abschnitten beschrieben.

Um die Liganden an der Oberfläche von chiralen Gold-Nanopartikeln vollständig auszutauschen, wurden die Reaktionszeit und das Stoffmengenverhältnis von Cys zu MES optimiert. Die Ergebnisse von Gold-Nanopartikeln, die unter den optimalen Bedingungen hergestellt wurden, werden in diesem Teil gezeigt. Die Gold-Nanopartikel, die nicht unter den optimalen Bedingungen hergestellt wurden, werden nicht erklärt.

6.3.3.1. Hydrodynamische Größe

Nach dem Ligandenaustausch mit MES wurden die Größen der Gold-Nanopartikel mittels der Differentiellen Zentrifugalsedimentation analysiert. In der Abb. 6-46 werden die Anzahlverteilungen dieser Gold-Nanopartikel im Bereich von 0 ~ 20 nm dargestellt.

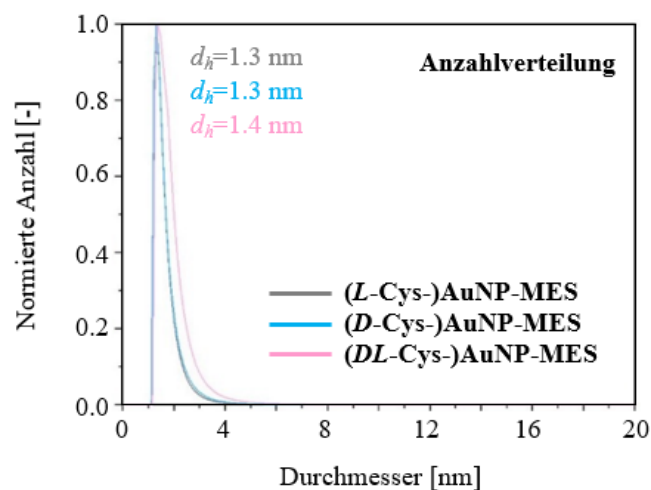


Abb. 6-46. Anzahlverteilungen von (Cys-)AuNP-MES nach dem Ligandenaustausch.

Die Anzahlverteilungen von (Cys-)AuNP-MES in der Abb. 6-46 zeigen ein ähnliches Ergebnis. Alle Größenverteilungen sind eng und monomodal, der häufigste Durchmesser jeder Größenverteilung liegt bei etwa 1.3 ~ 1.4 nm vor. Im Vergleich mit den Anzahlverteilungen von Cys-AuNP vor dem Ligandenaustausch (Abb. 6-39) zeigen die

Anzahlverteilungen von Gold-Nanopartikeln nach dem Ligandenaustausch ein gleiches Ergebnis. Das bedeutet, dass die hydrodynamische Größe der Gold-Nanopartikel während des Ligandenaustauschs nicht geändert wurde.

6.3.3.2. Struktur der Liganden

Die Liganden von Gold-Nanopartikeln nach dem Ligandenaustausch (Cys-)AuNP-MES wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren werden in der Abb. 6-47 dargestellt. Zum Vergleich wurden die MES stabilisierten Gold-Nanopartikel MES-AuNP synthetisiert und analysiert, ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird dabei auch angezeigt.

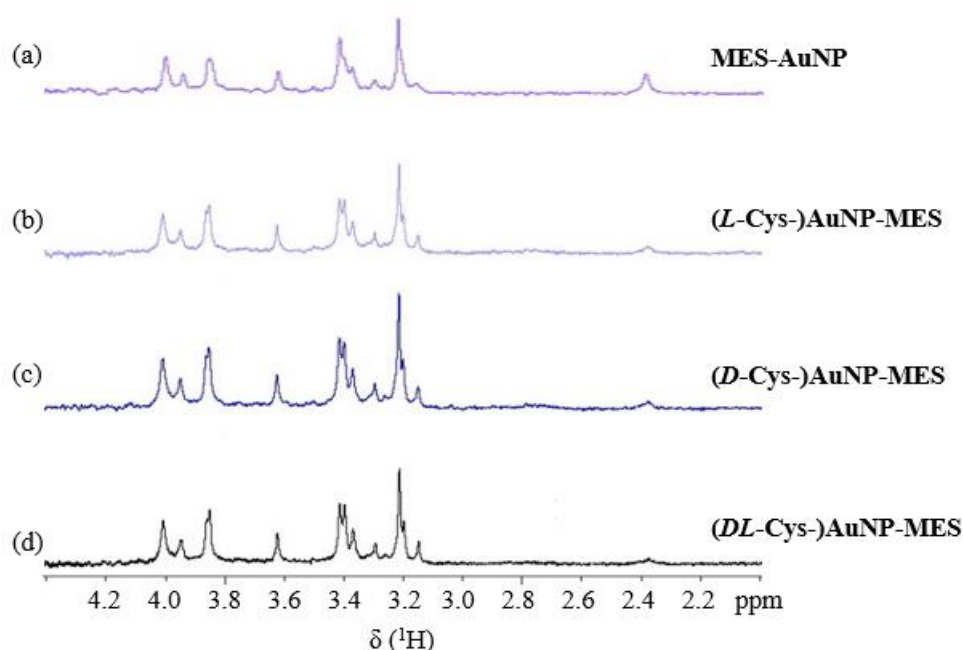


Abb. 6-47. Vergleich der $^1\text{H NMR}$ -Spektren von (Cys-)AuNP-MES (b, c und d) und MES-AuNP (a).

In der Abb. 6-47 (b) ~ (d) werden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (*L*-Cys-)AuNP-MES, (*D*-Cys-)AuNP-MES und (*DL*-Cys-)AuNP-MES dargestellt. Der Vergleich dieser drei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von MES-AuNP zeigt identische Signale. Die Abwesenheit der Signale von Cys-AuNP und der Auftritt der identischen Signale von MES-AuNP in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (*L*-Cys-)AuNP-MES, (*D*-Cys-)AuNP-MES und (*DL*-Cys-)AuNP-MES weisen auf, dass die meisten Liganden an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel Cys-AuNP mit MES getauscht wurden. Der Ligandenaustausch wurde mit einem Stoffmengenverhältnis von Cys zu MES als 1 : 20 durchgeführt. Beim idealen Fall könnte < 5 % Cys an der Oberfläche der Gold-Nanopartikel geblieben sein. Aber mit solchen geringen Mengen von Cys an der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln können sie mit ^1H -

NMR-Spektroskopie nicht detektiert werden, weil die Signale von Liganden bei Nanopartikeln stark verbreitet werden. Aus diesem Grund wird es angenommen, dass die Liganden von Cys vollständig gegen MES ausgetauscht wurden. Der Einfluss der Verunreinigung mit geringer Menge wurde nicht berücksichtigt. Außerdem weisen die Ergebnisse nach, dass die Ligandenaustausch von Cys gegen MES bei Raumtemperatur stattfinden konnte, obwohl die MES keinen besseren Stabilisierungseffekt als Cys besitzt.

6.3.3.3. Optische und Chiroptische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln nach dem Ligandenaustausch wurden mittels der UV/Vis-Spektroskopie untersucht. In der Abb. 6-48 (a) werden die UV/Vis-Spektren von (Cys-)AuNP-MES dargestellt. Weiterhin wurden die chiroptischen Eigenschaften dieser Nanopartikel mit Hilfe des CD-Spektrometers analysiert. In der Abb. 6-48 (c) und (e) werden die CD-Spektren und die g -Faktoren dargestellt. Zum Vergleich der Veränderung der optischen und chiroptischen Eigenschaften wurden die Analyseergebnisse von Cys-AuNP vor dem Ligandenaustausch in der Abb. 6-48 zusammen gezeigt.

Der Vergleich der UV/Vis-Spektren von (Cys-)AuNP-MES (Abb. 6-48 (a)) mit Cys-AuNP (Abb. 6-48 (b)) zeigt eine kleine Veränderung der Absorption. Anhand der gleichen Größenverteilungen von Gold-Nanopartikeln vor und nach dem Ligandenaustausch in der Größenordnung von ultrakleinen Gold-Nanopartikeln wird es bestimmt, dass die Absorption von (Cys-)AuNP-MES nicht die Plasmonenresonanz ist. Die Absorption wird aus der Carbonyl-Gruppe verursacht.

In der Abb. 6-48 (c) werden die CD-Spektren von (*L*-Cys-)AuNP-MES, (*D*-Cys-)AuNP-MES und (*DL*-Cys-)AuNP-MES dargestellt. Hier werden die CD-Signale von (*L*-Cys-)AuNP-MES und (*D*-Cys-)AuNP-MES deutlich gezeigt. Die Ergebnisse weisen auf, dass die chiralen Gold-Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch mit achiralen Liganden noch die Chiralität besitzen. Im Vergleich dazu zeigen die Gold-Nanopartikel (*DL*-Cys-)AuNP-MES kein Signal im CD-Spektrum wie erwartet. Das bedeutet, dass die achiralen Gold-Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch mit achiralen Liganden auch achiral sind.

Der Vergleich der CD-Spektren von (*L*-Cys-)AuNP-MES und (*D*-Cys-)AuNP-MES (Abb. 6-48 (c)) mit den CD-Spektren von *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP (Abb. 6-48 (d)) zeigt zwei sehr interessante Ergebnisse. Zuerst, die CD-Spektren von Gold-Nanopartikeln nach dem Ligandenaustausch weisen eine chirale Inversion im ganzen Bereich von etwa 220 ~ 450 nm auf. Zweite, die Elliptizität bei 350 ~ 420 nm wird stark vergrößert, insbesondere bei 384 nm.

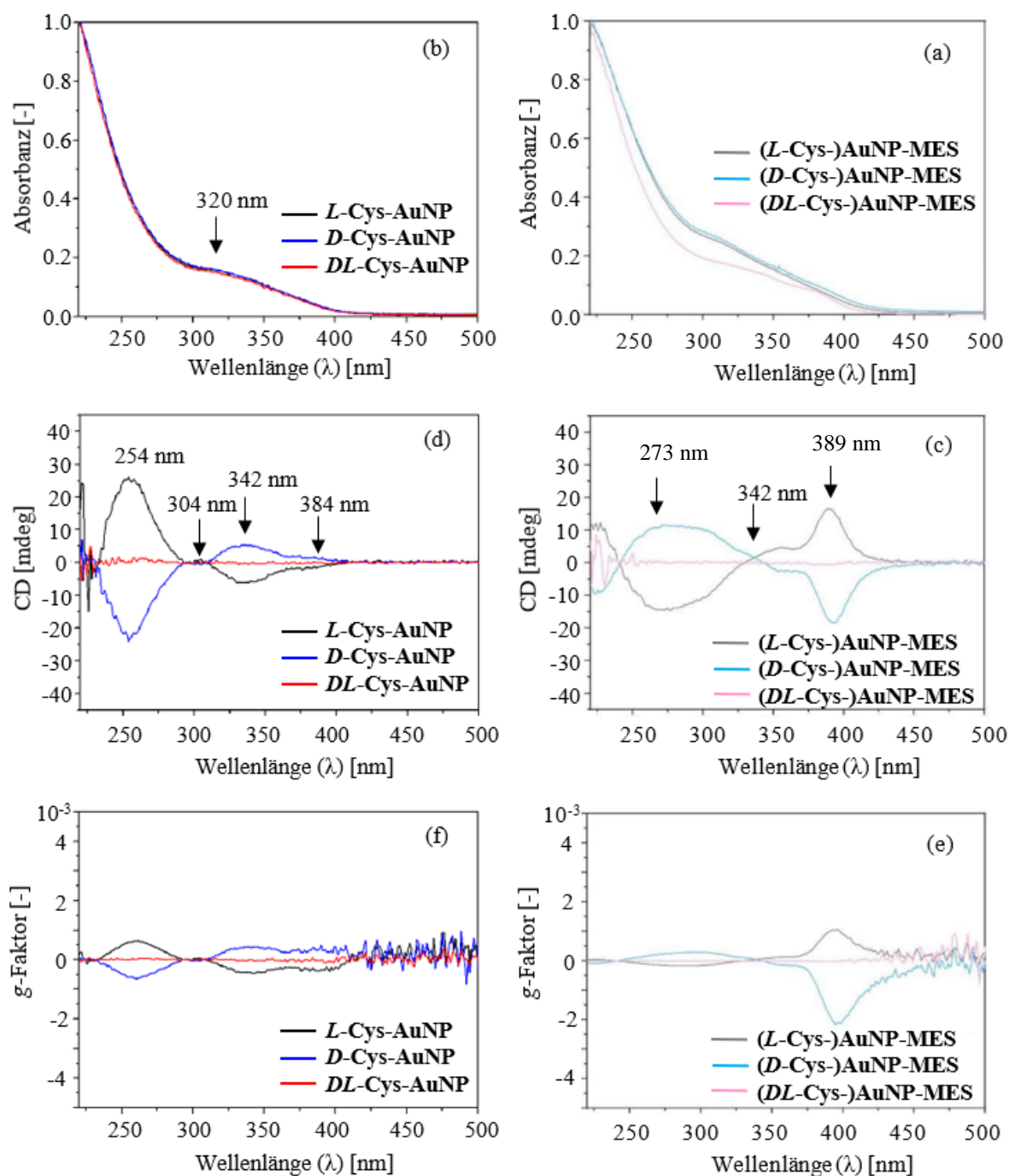


Abb. 6-48. Vergleich der UV/Vis-Spektren, CD-Spektren und g -Faktoren von Cys-AuNP (b, d, f) und (Cys-)AuNP-MES (a, c, e).

Diese Veränderung bedeutet, dass die Chiralität der Gold-Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch von Cys gegen MES maximal um das 11 ~ 12-fach vergrößert wird (bzw. bei etwa 304 nm und 384 nm, siehe Tab. 6-16 und Tab. 6-18). Diese Tendenz kann mit dem Vergleich der g -Faktoren (Abb. 6-48 (e) und (f)) auch nachgewiesen werden. Bei etwa 384 nm sind die g -Faktoren von (L-Cys-)AuNP-MES und (D-Cys-)AuNP-MES deutlich größer als die g -Faktoren von L-Cys-AuNP und D-Cys-AuNP. In der Arbeit von Yao *et al.* wurde

vorgestellt, dass je kleiner die Nanopartikel sind, desto stärker sind die CD-Signale und die *g*-Faktoren.^[88, 96] Im Vergleich damit verändert sich die hydrodynamische Größe der Gold-Nanopartikel in meiner Arbeit durch den Ligandenaustausch von Cys gegen MES nicht. Nun die chirale Inversion und die Chiralitätsverstärkung werden nachgewiesen.

Tab. 6-18. Zusammenfassung der CD-Signale und der *g*-Faktoren von (Cys-)AuNP-MES.

Wellenlänge [nm]	CD [mdeg]		Wellenlänge [nm]	<i>g</i> -Faktor [-]	
	(<i>L</i> -Cys-) AuNP-MES	(<i>D</i> -Cys-) AuNP-MES		(<i>L</i> -Cys-) AuNP-MES	(<i>D</i> -Cys-) AuNP-MES
273	-14.4	+11.5	273	-0.7×10^{-3}	$+1.2 \times 10^{-3}$
300	-10.6	+10.2	300	-0.8×10^{-3}	$+1.5 \times 10^{-3}$
356	+4.7	-2.3	356	$+0.7 \times 10^{-3}$	-0.6×10^{-3}
389	+16.6	-17.4	389	$+4.8 \times 10^{-3}$	-8.6×10^{-3}

Der Ligand MES ist ein achiraler Ligand. Die Chiralität von (*L*-Cys-)AuNP-MES und (*D*-Cys-)AuNP-MES weist auf, dass der Ursprung der Chiralität von Cystein stabilisierten Gold-Nanopartikeln nicht bei den Liganden vorlag, sondern mit der chiralen Oberfläche oder dem chiralen Kern von Gold-Nanopartikeln zusammenhängt.

Die chirale Inversion wurde vermutlich von dem Ligandenaustausch erzeugt. In der Arbeit von Malola *et al.* wurden die zwei möglichen Mechanismen des Ligandenaustauschs von Gold-Nanopartikeln vorgestellt: (1) Rotation der Gold-Atome an der Oberfläche des Kerns; (2) Gleiten der Liganden an der Oberfläche der Nanopartikel.^[164] Die Chiralitätsverstärkung ist vermutlich abhängig von der Kerngröße. Je kleiner der Kern ist, desto größer ist der Einfluss der Rotation der Gold-Atome an der Oberfläche des Kerns auf die Asymmetrie des Kerns. Obwohl die hydrodynamischen Größen der Nanopartikel vor und nach dem Ligandenaustausch sich nicht verändern, kann der Ligandenaustausch jedoch zu Veränderungen in der Form des Goldkerns führen. Vermutlich sind die Auswirkungen des Ligandenaustauschs auf die Chiralitätsverstärkung und die Formänderungen bei den großen Nanopartikeln nicht leicht zu beobachten.

6.3.3.4. Verhältnis von Liganden zu Gold

Die Nanopartikel nach dem Ligandenaustausch (Cys-)AuNP-MES wurden quantifiziert. Im Vergleich mit den Nanopartikeln Cys-AuNP reduziert das durchschnittliche Verhältnis von Liganden zu Gold um etwa 4 %.

Tab. 6-19. Zusammenfassung der Ergebnisse für die Quantifizierung von (Cys-)AuNP-MES.

Parameter	Symbol und Einheit	Produktnamen		
		<i>L</i> -Cys-AuNP	<i>D</i> -Cys-AuNP	<i>DL</i> -Cys-AuNP
Konzentration der Liganden in der NMR-Probe	$C_{\text{Ln-NMR}}$ [mM]	5.99	7.08	5.48
Konzentration von Gold in der AAS-Probe	$C_{\text{Au-AAS}}$ [mg/L]	25.10	28.80	23.00
Verdünnungsfaktor	f [-]	50	50	50
Konzentration von Gold in der NMR-Probe	$C_{\text{Au-NMR}}$ [mM]	6.37	7.31	5.84
Verhältnis von Liganden zu Gold	$n_{\text{Ln}} : n_{\text{Au}}$ [-]	0.94	0.97	0.94

6.3.4. Diskussion

In diesem Teil der Arbeit wurden Cystein stabilisierten ultrakleinen chiralen Gold-Nanopartikel erfolgreich synthetisiert und analysiert. Die Chiralität, die thermische Stabilität und der Ligandenaustausch von diesen Gold-Nanopartikeln wurden untersucht.

Bei der Verwendung der chiralen Liganden von *L*-Cystein und *D*-Cystein zeigten die Gold-Nanopartikel antisymmetrisch chiroptische Eigenschaften. Im Vergleich mit der chiroptischen Eigenschaft von Liganden Cystein wiesen die Ergebnisse aus, dass die Chiralität dieser Gold-Nanopartikel bei den Nanopartikeln vorlag.

Bei der Untersuchung der thermischen Stabilität zeigten die Ergebnisse, dass die Cystein stabilisierten ultrakleinen chiralen Gold-Nanopartikel thermisch instabil waren. Durch Erhitzen verringert die Chiralität der Gold-Nanopartikel. Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektren wurde vermutet, dass ein Teil der Liganden durch Erhitzen aufgespalten wurde, obwohl die hydrodynamische Größe der Gold-Nanopartikel sich nicht veränderte.

Bei der Untersuchung des Ligandenaustauschs zeigte interessante Ergebnisse. Nach dem Austausch der Liganden von *L*-Cys-AuNP und *D*-Cys-AuNP gegen den achiralen Liganden MES zeigten die Gold-Nanopartikel die Chiralität auch. Dieses wies auf, dass der Ursprung der Chiralität von den synthetisierten Gold-Nanopartikeln von der chiralen Oberfläche oder dem chiralen Kern zusammenhängt. Obwohl der chirale Ligand Cys gegen achiralen Liganden MES getauscht wurde und die hydrodynamische Größe der Nanopartikel nicht geändert wurde, wiesen die Analyseergebnisse eine chirale Inversion und eine Verstärkung der Chiralität der Gold-Nanopartikel von Produkten nach dem Ligandenaustausch aus. Diese Phänomene wurden aus dem Ligandenaustausch verursacht. Außerdem wurde es vermutet, dass die Chiralitätsverstärkung der Nanopartikel mit der Kerngröße zusammenhängt.

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Gold(I)-Komplexe und die Gold-Nanopartikel synthetisiert und analysiert. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Zusammenhang zwischen den Gold(I)-Komplexen und den Gold-Nanopartikeln zu untersuchen und die Verbreitung und die Aufspaltung der Signale in den NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln zu erklären.

Die Arbeit besteht aus drei Teilen. In dem ersten Teil wurden zwei homoleptische Gold(I)-Komplexe $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ mit einer hohen Reinheit erfolgreich synthetisiert, mit verschiedenen Analysemethoden charakterisiert und verglichen. Durch Optimierung des Stoffmengenverhältnisses wurde die Reinheit von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ verdoppelt. Die DOSY-Untersuchungen und die ^{31}P -NMR-Messung wiesen auf, dass diese beiden Gold(I)-Komplexe sich in Lösung bei Raumtemperatur als Monomer befanden. Die 1D NMR-Untersuchungen wiesen den schnellen Ligandenaustausch von beiden Komplexen bei Raumtemperatur auf. Folgend wurde es nachgewiesen, dass der Komplex $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ instabil war. Außerdem zeigten die XPS-Messungen interessante Ergebnisse, bzw. das Gold-Atom bei $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ den Zustand von Au(I) besaß, im Vergleich damit zeigte das Gold-Atom bei $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ die Zustände von Au(I) und Au(III). In diesem Teil zeigten die Ergebnisse zwei Gründe für die Verbreitung der NMR-Signale, bzw. Dekoordinierung und schnelle Ligandenaustausch.

In dem zweiten Teil der Arbeit wurden die TPPTS stabilisierten ultrakleinen Gold-Nanopartikel synthetisiert, charakterisiert und mit den zwei Gold(I)-Komplexen verglichen. Die Einflüsse von Präkursoren, den Mengen des Reduktionsmittels und den Reinigungsmethoden wurden untersucht. Bei der Untersuchung zeigten die Ergebnisse deutlich, dass die Gold(I)-Komplexe immer als Nebenprodukt bei der Synthese von Gold-Nanopartikeln bestanden, obwohl die Gold(I)-Komplexe als Präkursor verwendet wurden und das Reduktionsmittel ausreichend eingesetzt wurde. Der Vergleich der NMR-Spektren von Gold-Nanopartikeln mit Liganden und Gold(I)-Komplexen zeigte, dass sowohl die ^1H -NMR-Signale von Gold-Nanopartikeln, als auch ^{13}C und ^{31}P -NMR-Signale von Gold-Nanopartikeln verbreitet wurden. Der Grund für die Verbreitung der NMR-Signale von Gold-Nanopartikeln lag bei der Größenverteilung von Nanopartikeln vor. Für die nicht reinen Gold-Nanopartikel konnten die breiten Signale aus den Verunreinigungen von Gold(I)-Komplexen in Nanopartikeln verursacht werden. Um die

Signale von Gold-Nanopartikeln und Gold-Komplexen zu unterscheiden, können die Koordinationsverschiebungen in ^{31}P -NMR-Spektren dabei helfen.

In dem dritten Teil dieser Arbeit wurden die chiralen Gold-Nanopartikel synthetisiert und charakterisiert. Bei der Verwendung von chiralen Liganden als Stabilisator für die Synthese von Gold-Nanopartikeln wiesen die synthetisierten Gold-Nanopartikel die Chiralität auf. Diese beeinflusste die Verbreitung der NMR-Signale nicht. Die Chiralität der Gold-Nanopartikel konnte durch Erhöhung der Temperatur verringert werden. Es wurde vermutet, dass diese Chiralität mit der Oberfläche oder dem Kern der Gold-Nanopartikel zusammenhing. Nach dem Ligandenaustausch mit achiralen Liganden MES zeigten die Gold-Nanopartikel noch die Chiralität. Besonders interessant war die chirale Inversion und die Chiralitätsverstärkung von Gold-Nanopartikeln nach dem Ligandenaustausch. Die Gründe dafür konnten mit dem Mechanismus des Ligandenaustauschs der Nanopartikel und der Kerngröße der Nanopartikel zusammenhängen.

8. Literatur

- [1] H. Hesse, „*Demian-Die Geschichte von Emil Sinclairs Jugend*“, Suhrkamp, Berlin, **2011**.
- [2] S. C. B. Gopinath, F. Gang, „*Nanoparticles in Analytical and Medical Devices*“, Elsevier, Amsterdam · Oxford · Cambridge, **2021**.
- [3] J. K. Patel, Y. V. Pathak, „*Emerging Technologies for Nanoparticle Manufacturing*“, Springer Nature, Switzerland, **2021**.
- [4] A. Barchanski, „*Laser-Generated Functional Nanoparticle Bioconjugates*“, Springer, Wiesbaden, **2016**.
- [5] I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, *Green Chem. Lett. Rev.* **2020**, *13*(3), 223-245.
- [6] D. N. G. Krishna, J. Philip, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **2022**, *12*, 100332-100352.
- [7] Y. S. Avadhut, J. Weber, E. Hammarberg, C. Feldmann, J. S. auf der Günne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*(33), 11610-11625.
- [8] N. Rothermel, H. H. Limbach, I. del Rosal, R. Poteau, G. Mencia, B. Chaudret, G. Buntkowsky, T. Gutmann, *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*(13), 4509-4520.
- [9] M. Karg, G. Scholz, R. König, E. Kemnitz, *Dalton Trans.* **2012**, *41*(8), 2360-2366.
- [10] L. E. Marbella, J. E. Millstone, *Chem. Mater.* **2015**, *27*(8), 2721-2739.
- [11] L. E. Maebella, S. E. Crawford, M. J. Hartmann, J. E. Millstone, *Chem. Commun.* **2016**, *52*(58), 9020-9023.
- [12] K. Salorinne, S. Malola, O. A. Wong, C. D. Rithner, X. Chen, C. J. Ackerson, H. Häkkinen, *Nat. Commun.* **2016**, *7*(1), 10401-10408.
- [13] B. Schuetze, C. Mayer, K. Loza, M. Gocyla, M. Heggen, M. Epple, *J. Mater. Chem. B*, **2016**, *4*, 2179-2189.
- [14] B. Schütze, „*NMR-spektroskopische Untersuchungen von ultrakleinen Gold-Nanoclustern und Gold-Thiol-Gemischen*“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2016**.
- [15] T. Ruks, C. Beuke, T. Schaller, F. Niemeyer, M. Zähres, K. Loza, M. Heggen, U. Hagemann, C. Mayer, P. Bayer, M. Epple, *Langmuir* **2019**, *35*, 767-778.
- [16] T. Ruks, „*Die Anbindung von Epitop-spezifischen Peptiden an ultrakleine Goldnanopartikel*“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2020**.
- [17] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 489-505.
- [18] R. Michener, K. Lajtha, „*Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*“, Blackwell Publishing, Oxford, **2007**.

- [19] B. K. Sharma, „*Spectroscopy*“, Krishna Prakashan Media (P) Ltd., India, **2007**, 20 Auflage.
- [20] Z. Assefa, M. J. Forward, A. T. Grant, J. R. Staples, E. B. Hanson, J. P. Fackler, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 352, 31.
- [21] S. Marpu, Z. B. Hu, M. A. Omary, *Langmuir* **2010**, 26(19), 15523-15531.
- [22] G. S. P. Garusinghe, S. M. Bessey, M. Aghamoosa, M. McKinnon, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorganics* **2015**, 3(1), 40-54.
- [23] W. A. Herrmann, J. Kellner, H. Riepl, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 389, 103-128.
- [24] F. Tisato, F. Refosco, G. Bandoli, G. Pilloni, B. Corain, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1394-1396.
- [25] B. Weber, „*Coordination Chemistry-Basic and Current Trends*“, Springer Nature, Berlin, **2023**.
- [26] (a) R. H. Crabtree, „*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*“, John Wiley & Sons, Hoboken, **2009**, 5 Auflage. (b) L. H. Gade, „*Koordinationschemie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 3 Auflage.
- [27] C. Elschenbroich, „*Organometallchemie*“, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**, 4 Auflage.
- [28] D. Braga, F. Grepioni, A. Guy Orpen, *Organometallics* **1993**, 12(4), 1481-1483.
- [29] L. D'Souza, J. R. Regalbuto, J. T. Miller, *J. Catal.* **2008**, 254(2), 157-169.
- [30] S. J. Lippard, *Science* **1982**, 218(4577), 1075-1082.
- [31] H. E. LeMay, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89(22), 5577-5584.
- [32] J. M. Harrowfield, M. I. Ogden, B. W. Skelton, A. H. White, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 121-128.
- [33] F. Challenger, F. Pritchard, *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, 125, 864-875.
- [34] J. Kellner, „*Synthese wasserlöslicher Phosphan-Komplexe und ihre katalytische Anwendung im Zweiphasensystem*“, Dissertation, Technische Universität München, **1989**.
- [35] H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, 32, 6461-6465.
- [36] R. W. Baker, P. Pauling, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 24, 1495-1496.
- [37] M. S. G. Ahlquist, P. O. Norrby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11794-11797.
- [38] J. Szyling, A. Szymanska, A. Franczyk, J. Walkowiak, *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 10651-10663.
- [39] J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *Organometallics* **1997**, 16, 1897-1905.

- [40] F. A. Cotton, R. L. Luck, *Acta Cryst.* **1989**, C45, 1222-1224.
- [41] P. G. Jones, *J.C.S. Chem. Comm.* **1980**, 1031-1033.
- [42] E. L. Muetterties, C. W. Alegranti, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94(18), 6386-6391.
- [43] W. Herrmann, J. Kulpe, J. Kellner, H. Riepl, „*Sulfonierte Phenylphosphane enthaltende Komplexverbindungen*“, European Patent, EP0668287B1, **1989**.
- [44] W. A. Herrmann, „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry - Volume 9, Transition Metals Part 3*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2000**.
- [45] J. P. Fackler, T. A. Grant, *Gold Bull.* **1999**, 32(1), 20-23.
- [46] J. M. Forward, Z. Assefa, J. P. Fackler, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9103-9104.
- [47] G. G. Stanley, „*The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, Volume 2*“, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, **1987**.
- [48] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, 102. Auflage.
- [49] G. Jander, E. Blasius, J. Strähle, „*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*“, Hirzel, Stuttgart, **2006**, 16. Auflage.
- [50] D. Banerjea, M. K. Bharty, „*Mechanisms of Reactions of Metal Complexes*“, Royal Society of Chemistry, UK, **2023**.
- [51] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, „*Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*“, Walter de Gruyter, Berlin, **2014**, 5. Auflage.
- [52] Y. H. Gao, L. Torrente-Murciano, *Nanoscale* **2020**, 12(4), 2740-2751.
- [53] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 489-507.
- [54] A. Laguna, „*Modern Supramolecular Gold Chemistry*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [55] F. Kettemann, A. Birnbaum, S. Witte, M. Wuthschick, N. Pinna, R. Kraehnert, K. Rademann, J. Polte, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 4072-4081.
- [56] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, 267, 191-201.
- [57] J. A. Peck, C. D. Tait, B. I. Swanson, G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, 55, 671.
- [58] R. M. Pashley, M. E. Karaman, „*Applied Colloid and Surface Chemistry*“, John Wiley & Sons, West Sussex, **2004**.
- [59] D. L. Feldheim, C. A. Foss, „*Metall Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*“, Marcel Dekker, New York, **2002**, 10. Auflage.
- [60] B. H. Kim, M. J. Hackett, J. Park, T. Hyeon, *Chem. Mater.* **2014**, 26(1), 59-71.
- [61] L. Suber, P. Imperatori, D. Caschera, N. Angelini, A. Iadecola, B. Joseph, L. Pilloni, A. Mezzi, S. Kaciulis, G. Campi, *Nanoscale* **2018**, 10, 7472-7483.

- [62] D. Thompson, *Gold Bull.* **2007**, *40*(4), 267-269.
- [63] M. A. Shampo, R. A. Kyle, *Stamp Vignettes on Medical Science*, **1997**, *72*(2), 148.
- [64] R. Herizchi, E. Abbasi, M. Milani, A. Akbarzadeh, *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* **2016**, *44*, 596-602.
- [65] J. Polte, T. T. Ahner, F. Delissen, S. Sokolov, F. Emmerling, A. F. Thünemann, R. Kraehnert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(4), 1296-1301.
- [66] S. Yazdani, A. Daneshkhah, A. Diwate, H. Patel, J. Smith, O. Reul, R. H. Cheng, A. Izadian, A. R. Hajrasouliha, *ACS Omega* **2021**, *6*, 16847-16853.
- [67] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, *Polyhedron* **1988**, *7*(8), 605-608.
- [68] V. Torma, G. Schmid, U. Simon, *ChemPhysChem.* **2001**, *2*(5), 321-325.
- [69] G. Schmid, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*(9), 1909-1930.
- [70] J. P. Fackler, C. J. McNeal, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6434-6435.
- [71] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *7*, 801-802.
- [72] P. J. G. Goulet, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*(28), 9582-9584.
- [73] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, *318*, 430-433.
- [74] Y. Levi-Kalishman, P. D. Jadzinsky, N. Kalishman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9, 2976-2982.
- [75] T. Lahtinen, E. Hulkko, K. Sokolowska, T. R. Tero, V. Saarnio, J. Lindgren, M. Pettersson, H. Häkkinen, L. Lehtovaara, *Nanoscale* **2016**, *8*, 18665-18674.
- [76] Nonappa, T. Lahtinen, J. S. Haataja, T. R. Tero, H. Häkkinen, O. Ikkala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16035-16038.
- [77] K. Salorinne, T. Lahtinen, S. Maloba, J. Koivisto, H. Häkkinen, *Nanoscale* **2014**, *6*(14), 7823-7826.
- [78] M. Noyong, „*Synthese und Organisation von Gold-Nanopartikeln mittels DNA*“, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, **2005**.
- [79] J. R. Albani, „*Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*“, Blackwell Publishing, Oxford, **2007**.
- [80] H. Amouri, M. Gruselle, „*Chirality in Transition Metal Chemistry: Molecules, Supramolecular Assemblies and Materials*“, John Wiley & Sons, West Sussex, **2008**.
- [81] E. Breitmaier, G. Jung, „*Organische Chemie-Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, 5. Auflage.
- [82] K. Yoshida, R. Yasue, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 18575-18586.

- [83] Z. T. Nguyen, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 252-272.
- [84] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. A. Klein, „*Organische Chemie, Chemie-Basiswissen II*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2008**, 6. Auflage.
- [85] D. Meschede, „*Optik, Licht und Laser*“, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**, 3. Auflage.
- [86] W. Schmidt, „*Optische Spektroskopie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, 2 Auflage.
- [87] N. Berova, K. Nakanishi, R. W. Woody, „*Circular Dichroism-Principles and Applications*“, Wiley-VCH, New York, **2000**, 2 Auflage.
- [88] C. Gautier, T. Bürgi, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 483-492.
- [89] N. V. Karimova, C. M. Aikens, *Part. Part. Syst. Charact.* **2019**, *36*, 1900043.
- [90] C. Noguez, I. L. Garzon, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 757-771.
- [91] I. L. Garzón, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, I. Sigal, M. R. Beltrán, K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 073403.
- [92] C. E. Román-Velázquez, C. Noguez, I. L. Garzón, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(44), 12035–12038.
- [93] I. L. Garzón, M. R. Beltrán, G. González, I. Gutierrez-González, K. Michaelian, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, *Eur. Phys. J. D*, **2003**, *24*, 105-109.
- [94] S. Zhang, H. Zhou, N. Kong, Z. Z. Wang, H. M. Fu, Y. H. Zhang, Y. Xiao, W. R. Yang, F. H. Yan, *Bioact. Mater.* **2021**, *6*, 3288-3299.
- [95] K. Hou, J. Zhao, H. Wang, B. Li, K. X. Li, X. H. Shi, K. W. Wan, J. Ai, J. W. Lv, D. W. Wang, Q. X. Huang, H. Y. Wang, Q. Cao, S. Q. Liu, Z. Y. Tang, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4790-4801.
- [96] H. Yao, K. Miki, N. Nishida, A. Sasaki, K. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15536-15543.
- [97] C. Gautier, T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7077-7084.
- [98] J. Morales-Vidal, N. López, M. A. Ortuño, *J. Phys. Chem. C*. **2019**, *123*(22), 13758-13764.
- [99] I. Dolamic, S. Knoppe, A. Dass, T. Bürgi, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 798-804.
- [100] C. Zeng, Y. Chen, K. Kirschbaum, K. Appavoo, M. Y. Sfeir, R. Jin, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500045.
- [101] C. Zeng, Y. Chen, K. Kirschbaum, K. J. Lambright, R. Jin, *Science* **2016**, *354*, 1580.
- [102] H. Friebolin, „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 5. Auflage.
- [103] H. J. Arnikaar, „*Essentials of Nuclear Chemistry*“, New Age, India, **1995**, 4. Auflage.

- [104] W. J. Moore, „*Grundlagen der Physikalischen Chemie*“, Walter de Gruyter, Berlin · New York, **1990**.
- [105] J. E. Sansonetti, W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, *34*(4), 1559-2259.
- [106] B. N. Roy, „*Fundamentals of Classical and Statistical Thermodynamics*“, John Wiley & Sons, West Sussex, **2002**.
- [107] H. Günther, „*NMR Spectroscopy*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 3. Auflage.
- [108] N. Chandrakumar, „*NMR 34: Spin-1 NMR*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **1996**.
- [109] D. Weishaupt, V. D. Köchli, B. Marincek, „*Wie funktioniert MRI?*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2014**.
- [110] S. M. Pascal, „*NMR Primer: An HSQC-based Approach with Vector Animations*“, IM Publications, West Sussex, **2008**, 35.
- [111] S. Akoka, L. Barantin, M. Trierweiler, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 2554-2557.
- [112] T. Beyer, „*Quantitative NMR-Spektroskopie in der pharmazeutischen Analytik- Identität, Reinheit und Gehalt von Arzneistoffen*“, Dissertation, Julius-Maximilians- Universität Würzburg, **2011**.
- [113] M. Weber, C. Hellriegel, A. Rueck, J. Wuethrich, P. Jenks, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2014**, *93*, 102-110.
- [114] R. Rigger, A. Rück, C. Hellriegel, R. Sauer Moser, F. Morf, K. Breittruck, M. Obkircher, *J. AOAC Int.* **2017**, *100*(5), 1365-1375.
- [115] R. Kerssebaum, G. Salnikov, „*DOSY and Diffusion by NMR: A Tutorial for TopSpin 2.0*“, Bruker BioSpin, Rheinstetten, **2002-2006**, 4-6.
- [116] F. J. Millero, R. Dexter, E. Hoff, *J. Chem. Eng. Data*, **1971**, *16*(1), 85–87.
- [117] J. F. Watts, J. Wolstenholme, „*An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*“, John Wiley & Sons, Hoboken, **2020**, 2. Auflage.
- [118] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, „*Handbook of X-Ray Photoelectronspectroscopy*“, Perkin-Elmer, Minnesota, **1979**.
- [119] D. Attwood, A. Sakdinawat, „*X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation-Principles and Applications*“, Cambridge University Press, Cambridge, **2016**, 1. Auflage.
- [120] ASTM International, „*Standard Practice for Calibration of the Electron Binding- Energy Scale of an X-Ray Photoelectron Spectrometer*“, E2108-00, West Conshohocken, **2000**.
- [121] M. Sardela, „*Practical Materials Characterization*“, Springer, New York, **2014**.
- [122] B. Fultz, J. M. Howe, „*Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2002**, 2. Auflage.

- [123] W. Demtröder, „*Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2016**, 5. Auflage.
- [124] D. B. Williams, C. B. Carter, „*Transmission Electron Microscopy, Part 1: Basics*“, Springer, New York, **2009**, 2. Auflage.
- [125] M. G. J. Müller, „*Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von undotierten und Si-dotierten Al₂O₃-Beschichtungen und von Al₂O₃-Faser-Matrix-Verbundwerkstoffen*“, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, **2015**.
- [126] W. Kulisch, „*Nanotechnologie für Einsteiger: Herstellung und Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanostrukturen*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2016**.
- [127] K. Cammann, „*Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren Anwendungen Qualitätssicherung*“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg · Berlin, **2001**.
- [128] W. Bechmann, I. Bald, „*Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*“, Springer, Berlin, **2018**, 6. Auflage.
- [129] J. H. Grass, „*Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2013**.
- [130] E. de Hoffmann, V. Stroobant, „*Mass Spectrometry: Principles and Applications*“, John Wiley & Sons, West Sussex, **2007**, 3. Auflage.
- [131] R. J. Gritter, J. M. Bobbitt, A. E. Schwarting, „*Einführung in die Chromatographie*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **1987**.
- [132] G. Schwedt, „*Taschenatlas der Analytik*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2023**, 4. Auflage.
- [133] S. Mori, H. G. Barth, „*Size Exclusion Chromatography*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **1999**.
- [134] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, „*Dispersionen und Emulsionen*“, Steinkopff, Darmstadt, **1997**.
- [135] CPS Instruments Inc., „*CPS Disc Centrifuge Operating Manual*“, Florida, **2005**.
- [136] D. Mahl, „*Synthese, Löslichkeit und Stabilität von Gold-Nanopartikeln in biologischen Medien*“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2011**.
- [137] M. Brose, H. Brüggemeyer, M. Graf, W. Horak, H. Jossen, G. Ott, H. D. Reidenbach, H. Siekmann, M. Steinmetz, E. Sutter, D. Weiskopf, „*Leitfaden „Sichtbare und infrarote Strahlung“*“, FS-2011-158-AKNIR, Fachverband für Strahlenschutz-IRPA, Deutschland · Schweiz, **2011**.
- [138] Varian Instruments Inc., „*Cary Spectrophotometer: User Guide*“, **2013**.
- [139] K. Topp, „*Kolloidale Goldnanopartikel-Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/Fulleren-Solarzellen*“, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, **2011**.

- [140] F. M. Sanda, M. E. Victor, T. A. Monica, C. Alina, „*Spectrophotometric Measurements Techniques for Fermentation Process (Part one)*“ Internal Report, University of Oradea, Romania, **2012**.
- [141] I. Dolamic, S. Knoppe, A. Dass, T. Bürgi, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 798.
- [142] B. Welz, M. Sperling, „*Atomabsorptionsspektrometrie*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, 4. Auflage.
- [143] S. Jaeger, „*Beiträge zur Herstellung, Charakterisierung und Testung von synthetischen Kalibriersubstanzen für die direkte Feststoffatomabsorptionsspektrometrie*“, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
- [144] M. Thompson, „*AMC Technical Briefs*“, The Royal Society of Chemistry, **2008**.
- [145] U. Schubert, N. Hüsing, R. M. Laine, „*Materials Syntheses, A Practical Guide*“, Springer, Wien · New York, **2008**.
- [146] A. M. Kulik, „*Goldkatalysierte Synthese biobasierter Mono- und Dicarbonsäuren, Untersuchungen zum Mechanismus und zur Katalysatordeaktivierung*“, Dissertation, Universität Rostock, **2014**.
- [147] H. D. Kaesz, „*Inorganic Syntheses, Volume 26*“, John Wiley & Sons, Canada, **1989**.
- [148] G. A. Bowmaker, J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, A. H. White, *Dalton Trans.* **1987**, 5, 1089-1097.
- [149] J. C. Wang, *Acta Crystallogr. C.* **1996**, 52, 611-613.
- [150] P. S. Pregosin, „*NMR in Organometallic Chemistry*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [151] P. S. Pregosin, R. Kunz, *Helv. Chim. Acta*, **1975**, 58, 423-431.
- [152] H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4303-4305.
- [153] D. C. Harris, „*Lehrbuch der Quantitativen Analyse*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2014**, 8. Auflage.
- [154] S. J. Berners-Price, R. J. Bowen, T. W. Hambley, P. C. Healy, *Dalton Trans.* **1999**, 8, 1337-1346.
- [155] M. A. Omary, Z. B. Hu, S. Marpu, „*Polyionic Transitional Metal Phosphorescent Complex / Polymer Hybrid Systems for Bioimaging and Sensing Applications*“, United States Patent, **2011**, US20120065614A1.
- [156] M. A. Omary, S. Marpu, „*Phosphorescent Nanoparticles and their Uses in Biosensing and Bioimaging*“, United States Patent, **2016**, US20170151350A1.
- [157] M. Y. Darensbourg, „*Inorganic Syntheses, Volume 32*“, John Wiley & Sons, Canada, **1998**.

- [158] L. C. McKenzie, T. O. Zaikova, J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13426-13435.
- [159] T. Mori, T. Hegmann, *J. Nanopart. Res.* **2016**, *18*, 295.
- [160] O. Kühl, „*Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2008**.
- [161] W.W. du Mont, H. J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, **1980**, *35(6)*, 700-702.
- [162] B. T. Elie, C. Levine, I. Ubarretxena-Belandia, A. Varela-Ramírez, R. J. Aguilera, R. Ovalle, M. Contel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *23*, 3421-3430.
- [163] F. A. Vollenbroek, J. P. van den Berg, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2685-2688.
- [164] S. Malola, H. Häkkinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141(14)*, 6006–6012.
- [165] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [166] R. Meusinger, „*NMR-Spektren richtig ausgewertet, 100 Übungen für Studium und Beruf*“, Springer, Berlin · Heidelberg, **2010**.
- [167] J. A. Bearden, *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 45-124.
- [168] F. Schiefer, „*Synthesis and Bioactivity of Water-Soluble Phosphine-Stabilized Ultrasmall Gold Nanoparticles*“, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, **2014**.
- [169] Amersham Pharmacia Biotech, „*Gel Filtration: Principles and Methods*“, Sweden, **1991**, 8. Auflage.
- [170] JNC America, Inc., „*Catalog of CellufineTM*“, Japan, **2023**.

9. Anhang

9.1. Titrationsversuch

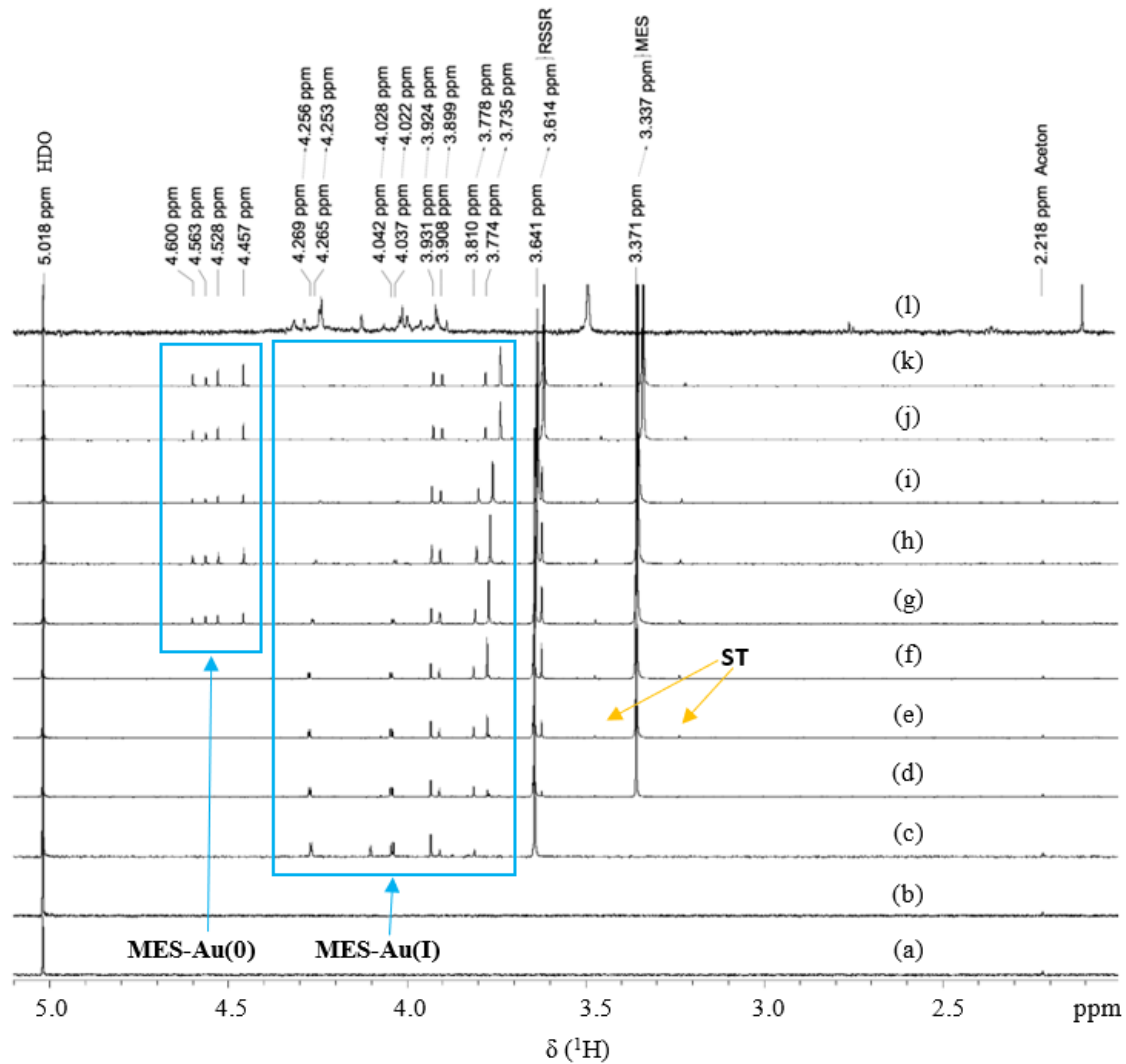


Abb. 9-1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beim Titrationsversuch (600 MHz, 4 °C).

In der Abb. 9-1 steht die Abkürzung **ST** für die Satelliten-Signale. Das Disulfid von MES wird als **RSSR** bezeichnet. Die Proben wurden bei 4 °C analysiert. Aus diesem Grund trat das Signal von HDO bei 5.018 ppm auf (siehe Spektrum (a)).^[165] Zum Vergleich wurden die anderen Spektren in der Abb. 9-1 mit Hilfe des Signals von HDO kalibriert. Die pH-Werte der Proben für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in der Abb. 9-1 waren nicht identisch.

Tab. 9-1. Zusammenfassung der Probe für den Titrationsversuch.

Spektrum	Zusammensetzung der Probe [μL]				Stoffmengenverhältnis der Edukte [-]
	D_2O	HAuCl_4 in H_2O $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	MES in D_2O $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	NaBH_4 in D_2O $200 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$n(\text{HAuCl}_4) : n(\text{MES}) : n(\text{NaBH}_4)$
(a)	1000	/	/	/	/
(b)	1000	5	/	/	/
(c)	1000	5	1	/	1 : 0.6 : 0
(d)	1000	5	2	/	1 : 1.2 : 0
(e)	1000	5	3	/	1 : 1.8 : 0
(f)	1000	5	5	/	1 : 3 : 0
(g)	1000	5	5	1	1 : 3 : 0.8
(h)	1000	5	5	2	1 : 3 : 1.6
(i)	1000	5	5	3	1 : 3 : 2.4
(j)	1000	5	5	5	1 : 3 : 4

Die Probe für das Spektrum (j) wurde nach einer Stunde mittels ^1H -NMR Spektroskopie erneut untersucht. Das Ergebnis dieser Messung wurde im Spektrum (k) dargestellt. Der pH-Wert der Probe für Spektrum (k) lag bei etwa 4 ~ 5 vor.

Nach der Reinigung der Nanopartikel in der Probe für Spektrum (k) wurden die Nanopartikel in NaOD (0.2 M) redispergiert und mit ^1H -NMR Spektroskopie analysiert. Das Ergebnis dieser Analyse wurde im Spektrum (l) dargestellt.

9.2. Ergänzende Ergebnisse

9.2.1. TPPTS

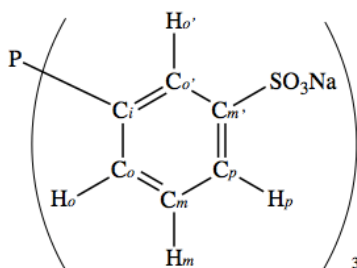


Abb. 9-2. Strukturformel von TPPTS.

Tab. 9-2. Zusammenfassung der Informationen der NMR-Signale von TPPTS.*

³¹ P-NMR	Chemische Verschiebung [ppm]	-5.74					
	Multiplizität [§]	s					
¹ H-NMR	Signal	H _{o'}	H _o	H _m	H _p	/	
	Chemische Verschiebung [ppm]	7.80 7.81	7.50 7.51 7.52	7.57 7.58 7.59	7.85 7.87		
	Multiplizität [§]	dt	tt	td	d		
¹³ C-NMR	Signal	C _p	C _m	C _{o'}	C _o	C _i	C _{m'}
	Chemische Verschiebung [ppm]	126.61	129.70 129.74	130.30 130.49	136.37 136.48	136.59 136.66	143.00 143.05
	Multiplizität [§]	s	d	d	d	d	d

* Die Probe von TPPTS wurde in D₂O gelöst und bei Raumtemperatur untersucht.

§ Die Abkürzungen bei der Multiplizität werden wie folgt zusammengefasst:

s: Singulett;

d: Dublett;

dt: Dublett Triplet;^[166]

td: Triplet Dublett;

tt: Triplet Triplet.

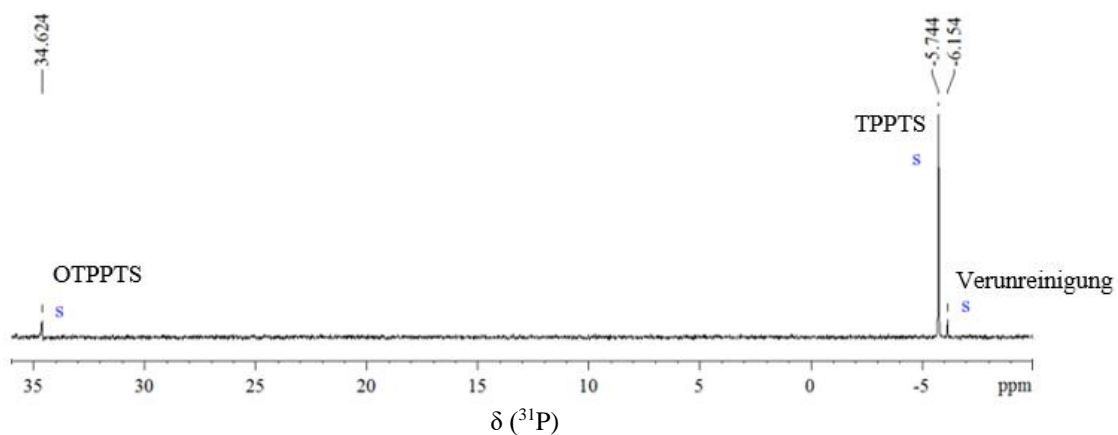


Abb. 9-3. ³¹P-NMR-Spektrum (243 MHz) von TPPTS.

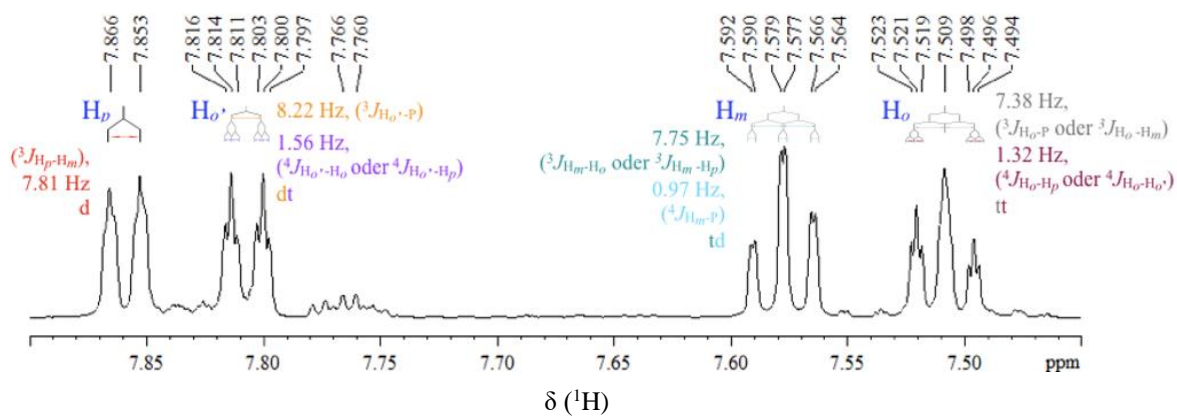
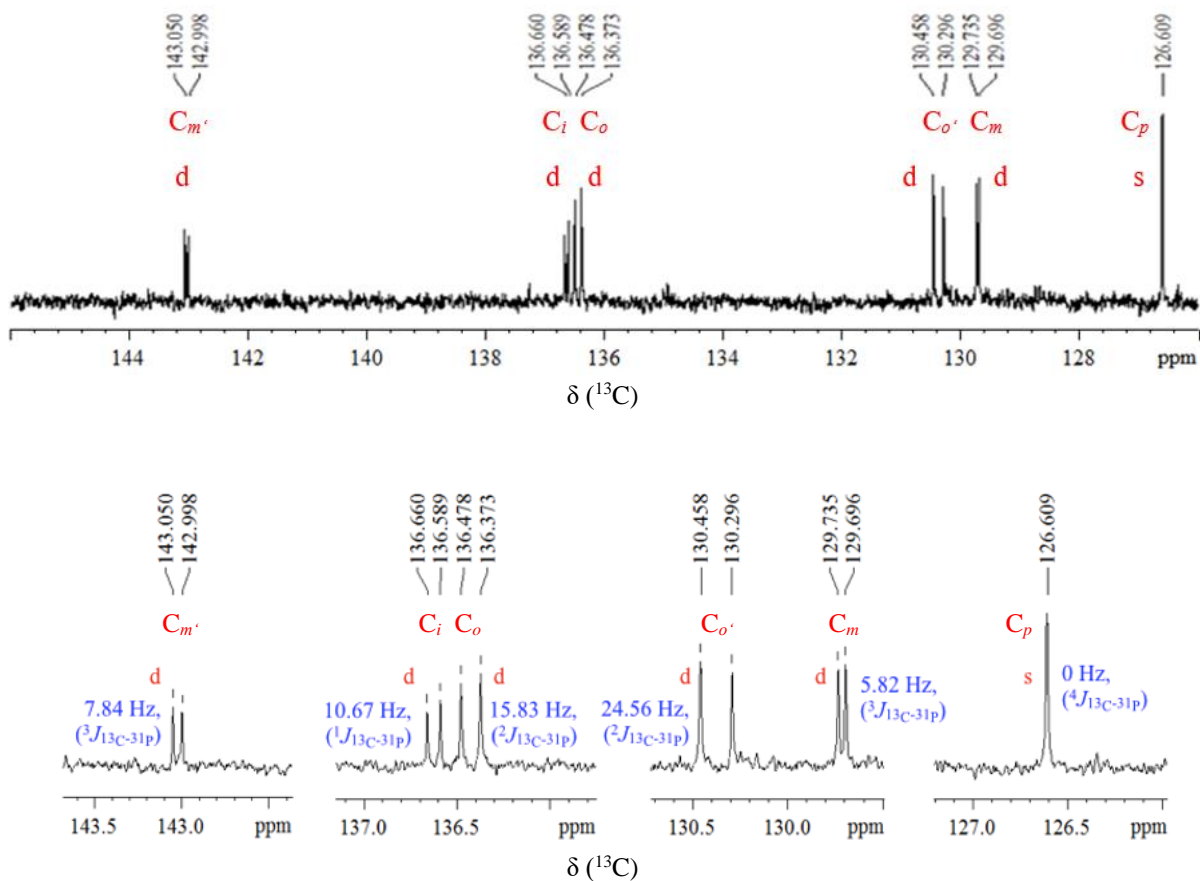
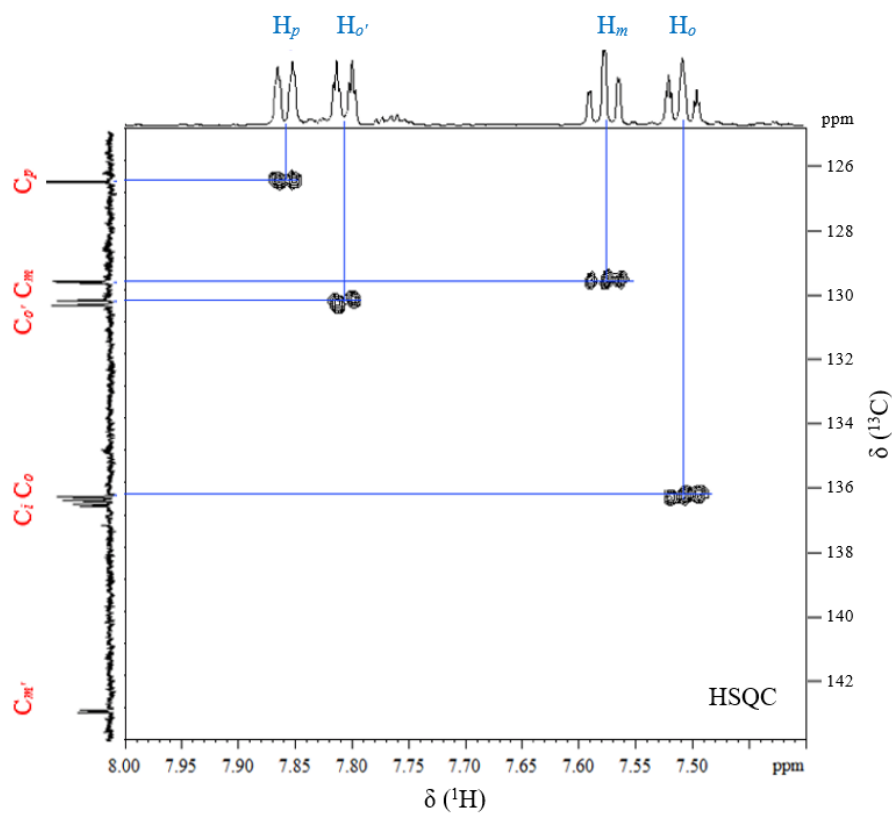


Abb. 9-4. ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz) von TPPTS.

Abb. 9-5. ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz) von TPPTS mit der Vergrößerung der Signale.Abb. 9-6. ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum von TPPTS.

9.2.2. TPPTS Oxid

(1) NMR

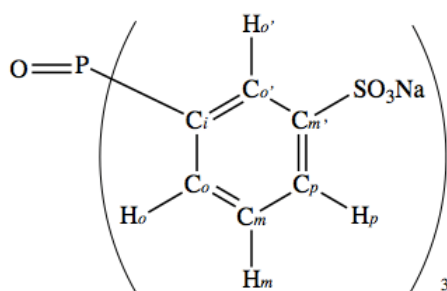


Abb. 9-7. Strukturformel von OTPPTS.

Tab.9-3. Zusammenfassung der Informationen der NMR-Signale von OTPPTS.*

³¹P-NMR	Chemische Verschiebung [ppm]	34.62					
	Multiplizität [§]	s					
¹H-NMR	Signal	H _{o'}	H _o	H _m	H _p	/	
	Chemische Verschiebung [ppm]	8.07 8.09	7.82 7.83	7.76 7.77 7.78	8.13 8.14		
	Multiplizität [§]	d	dd	td	dd		
(³¹P-entkoppelte) ¹H-NMR	Signal	H _{o'}	H _o	H _m	H _p	/	
	Chemische Verschiebung [ppm]	8.09	7.83 7.84	7.78	8.14 8.15		
	Multiplizität [§]	s	d	t	d		
¹³C-NMR	Signal	C _p	C _m	C _{o'}	C _o	C _i	C _{m'}
	Chemische Verschiebung [ppm]	130.46 130.48	130.18 130.26	128.68 128.76	134.92 134.99	129.59 130.29	143.60 143.68
	Multiplizität [§]	d	d	d	d	d	d

* Die Probe von OTPPTS wurde in D₂O (600 µL) gelöst und über viele Monate bei Raumtemperatur gelegt. Danach wurde sie bei Raumtemperatur analysiert.

[§] Die Abkürzungen bei der Multiplizität werden wie folgt zusammengefasst:

- s: Singulett;
- d: Dublett;
- t: Triplett;
- dd: Dublett Dublett;^[166]
- td: Triplett Dublett.

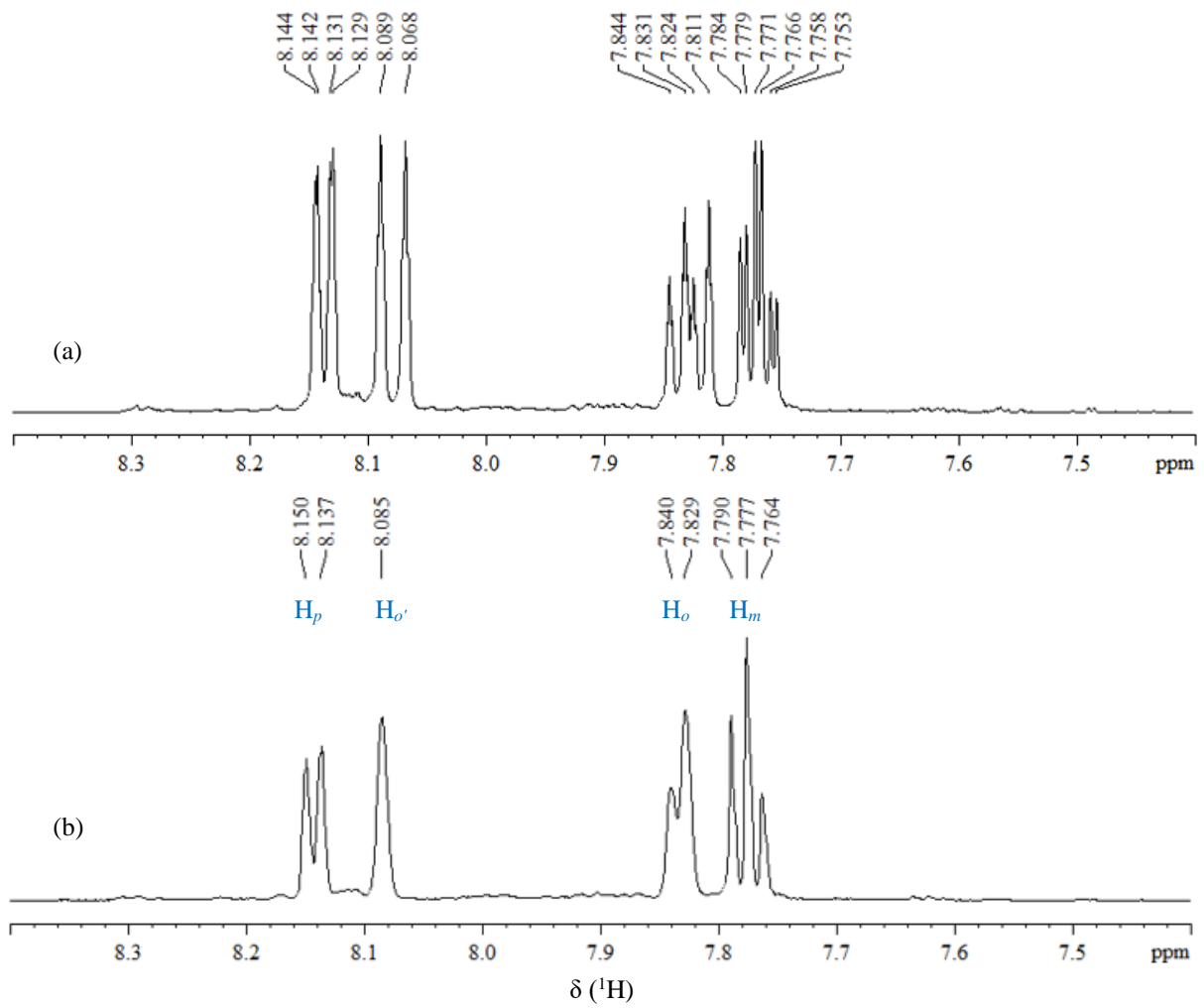


Abb. 9-8. Vergleich der (a) 1H -NMR- und (b) ^{31}P -entkoppelten 1H -NMR-Spektren (600 MHz) von OTPPTS.

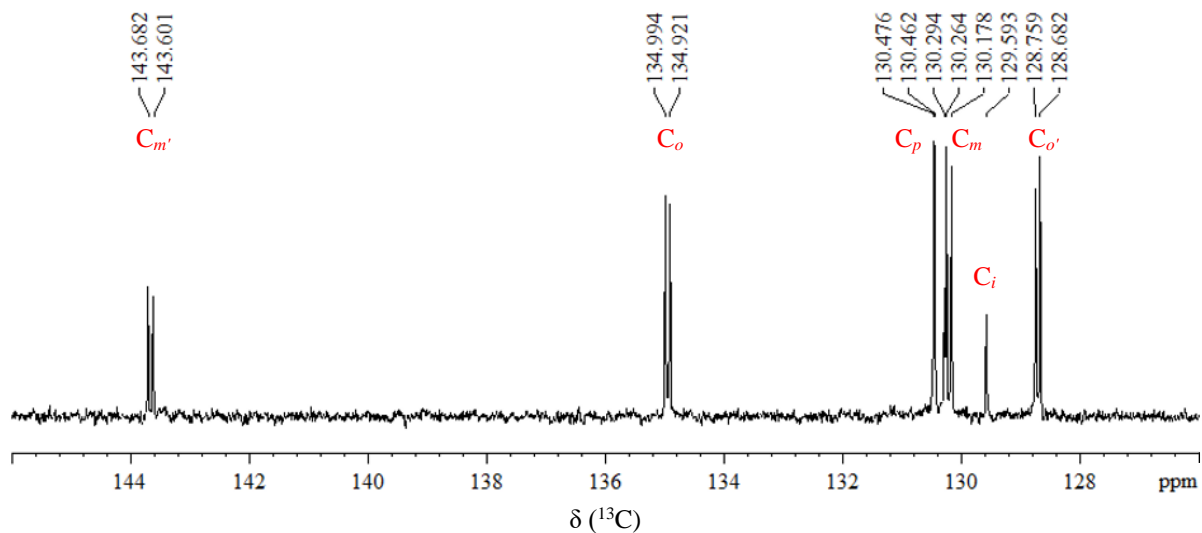


Abb. 9-9. ^{13}C -NMR-Spektrum (151 MHz) von OTPPTS.

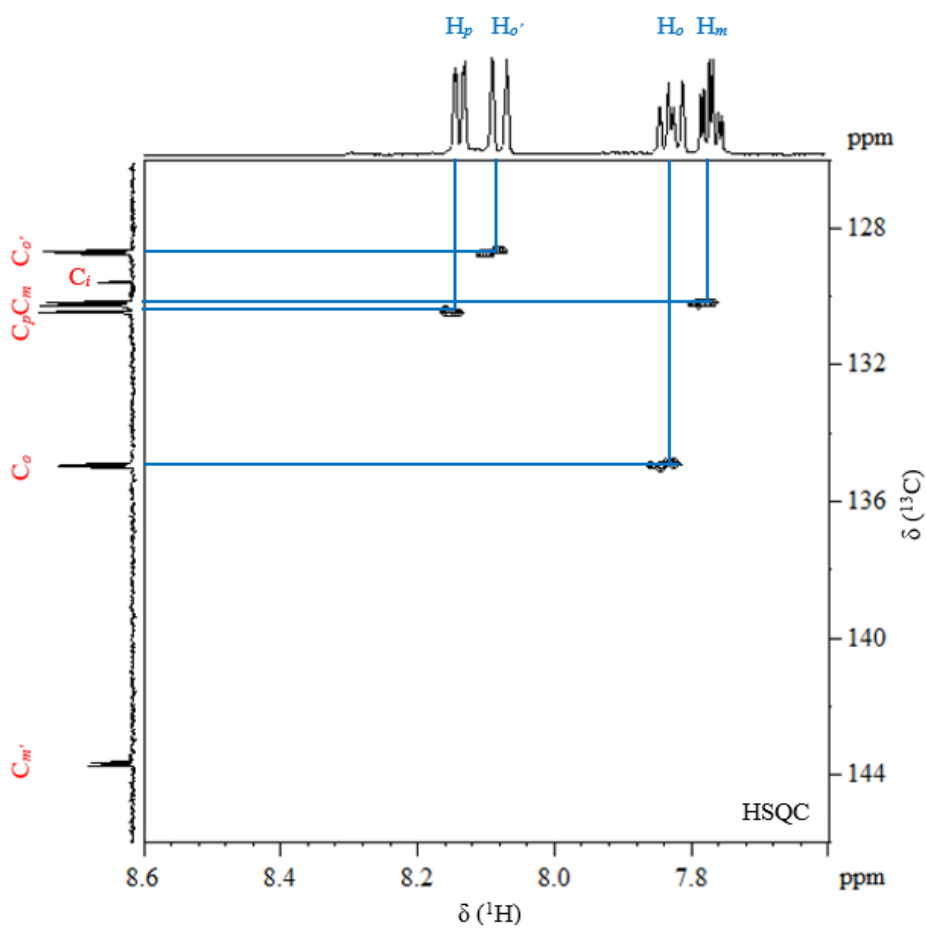


Abb. 9-10. ^1H , ^{13}C -HSQC-Spektrum von OTPPTS.

(2) Absorption

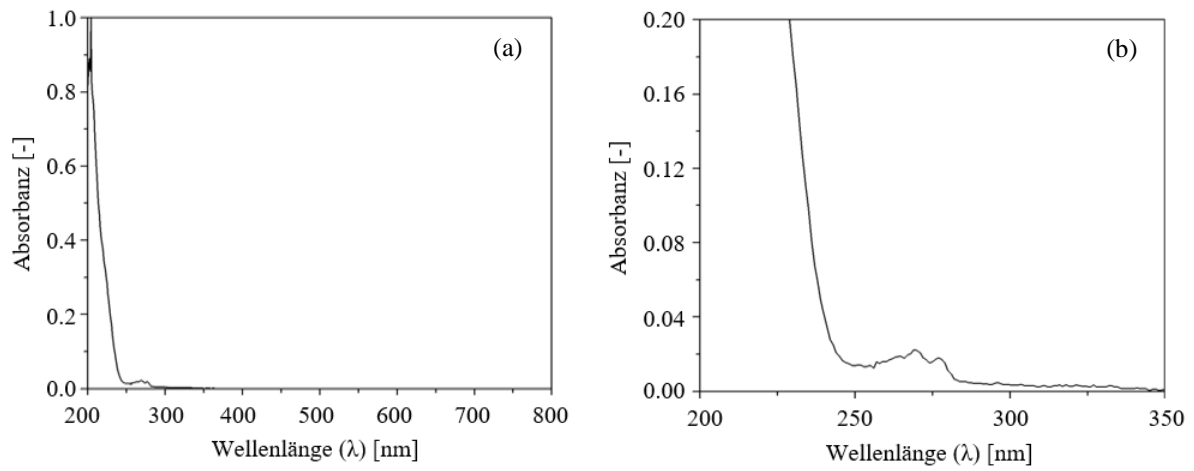


Abb. 9-11. UV/Vis-Spektren von OTPPTS.

(3) Emission

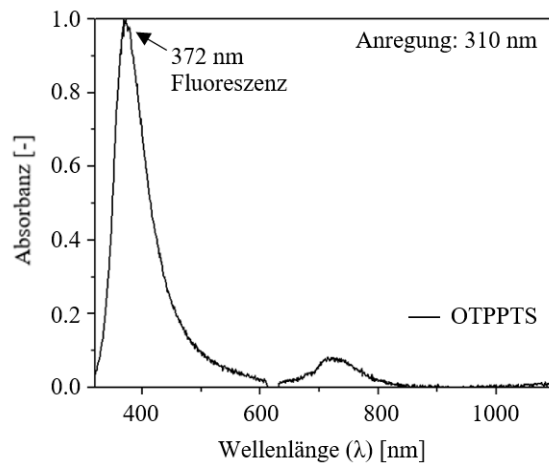


Abb. 9-12. Fluoreszenz-Spektrum von OTPPTS.

9.2.3. Gold(I)-Komplexe

9.2.3.1. $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$

(1) NMR

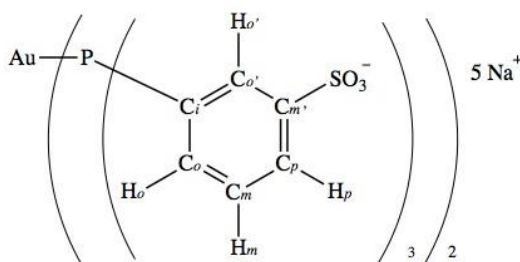


Abb. 9-13. Strukturformel von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

Tab.9-4. Zusammenfassung der Informationen der NMR-Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.*

^{31}P-NMR	Chemische Verschiebung [ppm]	45.44					
	Multiplizität [§]	s					
(^{31}P-entkoppelte) ^1H-NMR	Signal	$\text{H}_{o'}$	H_o	H_m	H_p		
	Chemische Verschiebung [ppm]	8.02	7.97	7.80	8.09	/	
	Multiplizität [§]	s	d	t	d		
^{13}C-NMR	Signal	C_p	C_m	$\text{C}_{o'}$	C_o	C_i	$\text{C}_{m'}$
	Chemische Verschiebung [ppm]	129.88	130.89	130.82	137.39	127.77	144.14
	Multiplizität [§]	s	vt	vt	vt	vt	vt

* Die Probe von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ wurde in D_2O gelöst und bei Raumtemperatur untersucht.

§ Die Abkürzungen bei der Multiplizität werden wie folgt zusammengefasst:

s: Singulett;

d: Dublett;

t: Triplet;

vt: Virtuelles Triplet.^[152]

Bei der Analyse von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mittels der NMR-Spektroskopie wurde die Probe vollständig charakterisiert. Dabei wurden die ^1H , ^{13}C -HMBC-Untersuchung und die ^1H , ^1H -COSY-Untersuchung auch durchgeführt. Das ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum wird in der Abb. 9-14 dargestellt. Alle Signale in der Abb. 9-14 werden aus der ^1H - ^{13}C -Kopplung über drei Bindungen (3J) erzeugt. In der Abb. 9-15 wird das ^1H , ^1H -COSY-Spektrum gezeigt, hier werden die Signale aus der ^1H - ^1H -Kopplung über drei oder vier Bindungen (3J oder 4J) erzeugt.

Die Signale von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden nicht mit Hilfe des ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrums oder des ^1H , ^1H -COSY-Spektrums zugeordnet. Aus diesem Grund wurden sie im Kapitel 6.1.2.3. nicht beschrieben.

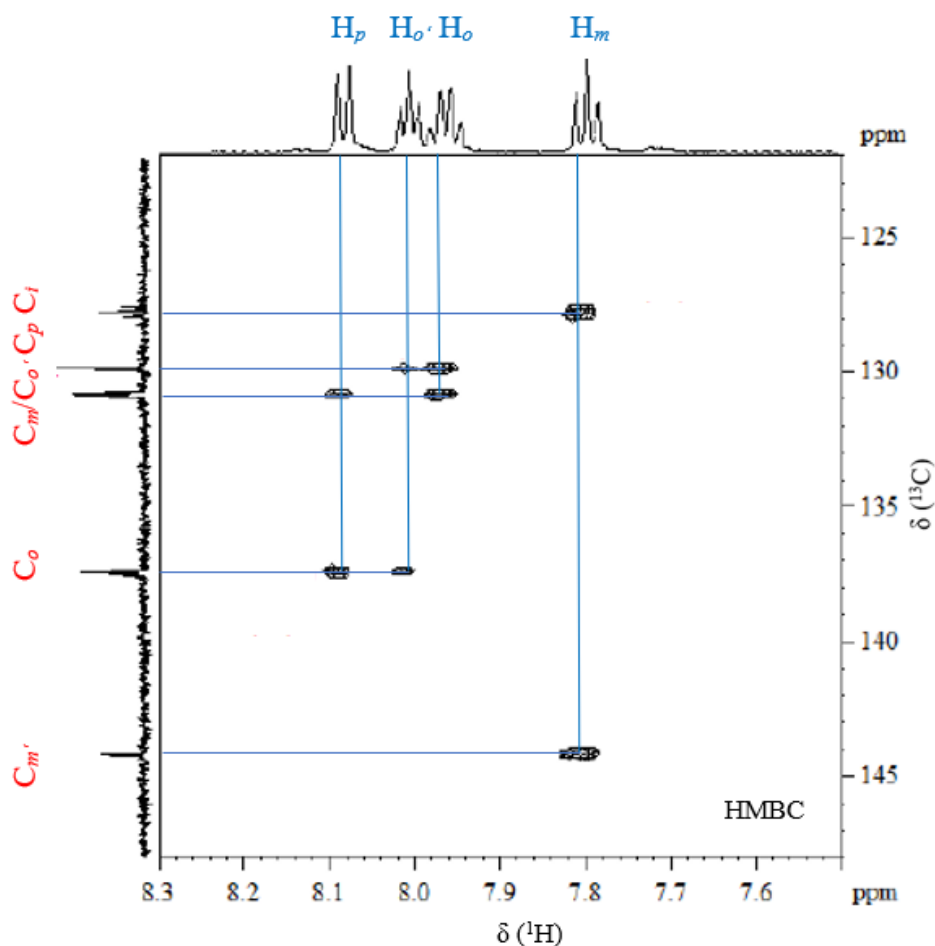
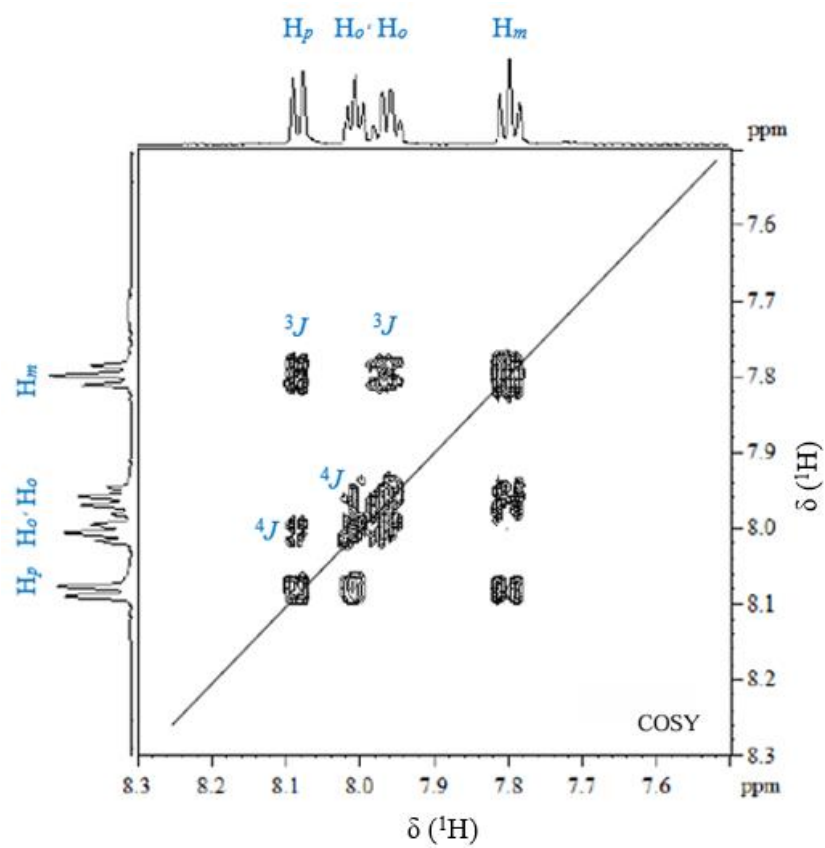


Abb. 9-14. ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

Abb. 9-15. ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

(2) REM-Aufnahme

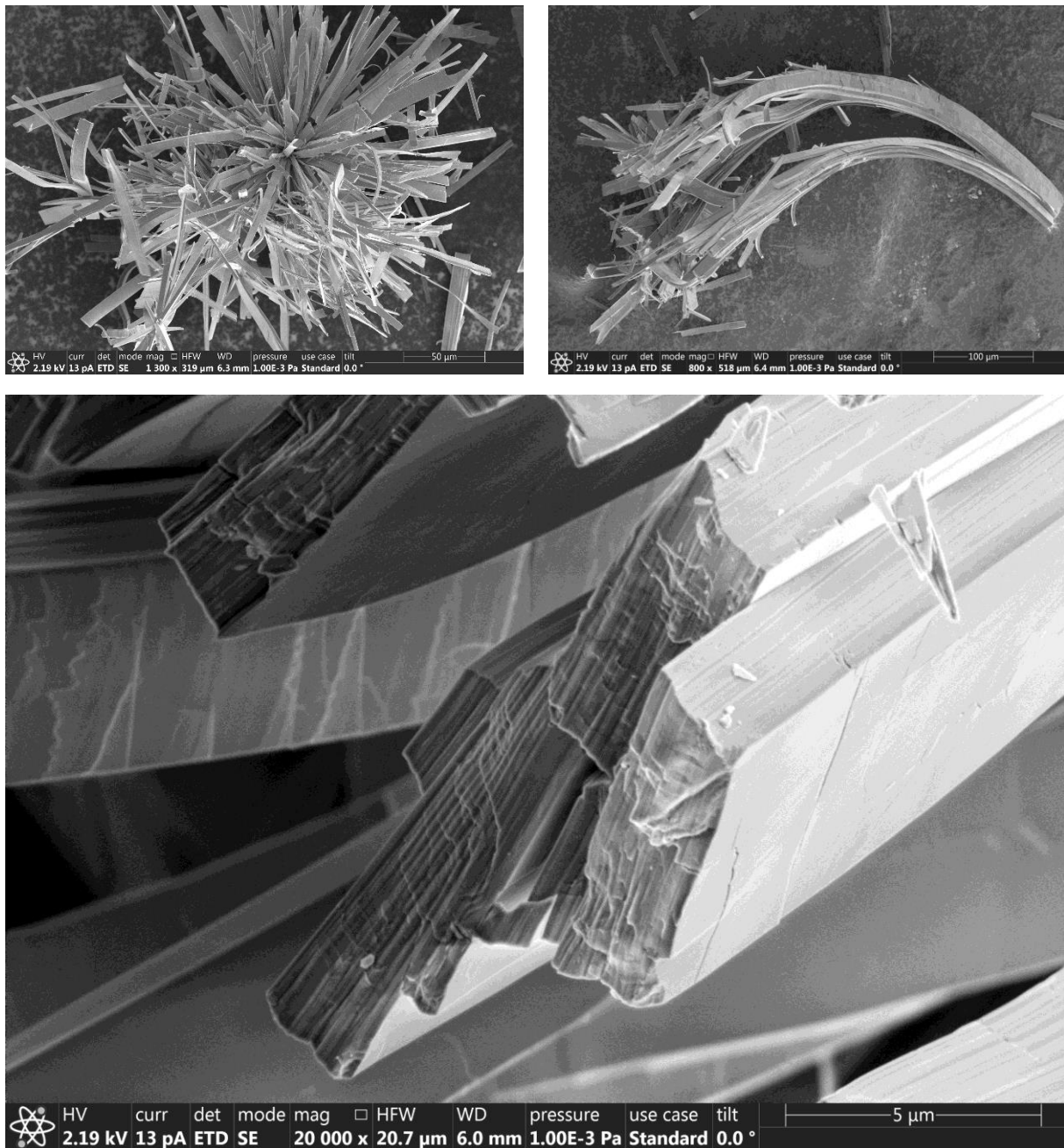


Abb. 9-16. REM-Aufnahmen von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ nach unterschiedlichen Vergrößerungen

(A) Maßstabbalken: 50 µm, (B) Maßstabbalken: 100 µm, (C) Maßstabbalken: 5 µm.

(3) EDX

Nach der REM-Untersuchung wurde der Kristall des Komplexes $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ mit EDX analysiert. In der Abb. 9-17 werden die Aufnahmen von EDX-Mapping von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ dargestellt. Diese Ergebnisse weisen nach, dass die untersuchten Elemente bzw. Gold (Au), Phosphor (P), Schwefel (S) und Natrium (Na) sich im Kristall befanden und sich jeweils im Kristall homogen verteilten.

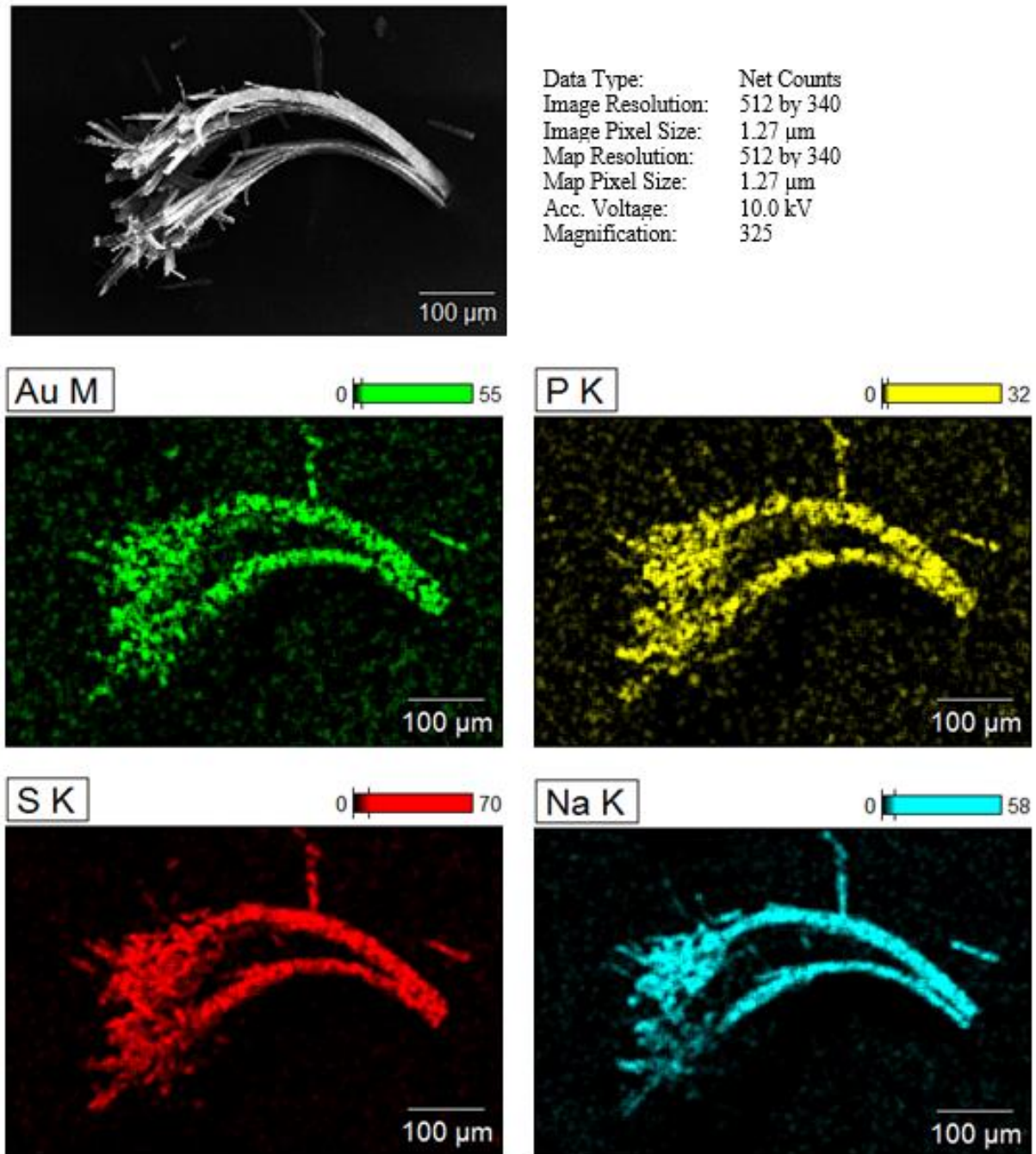


Abb. 9-17. EXD-Mapping von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

In der Abb. 9-18 wird das EDX-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ dargestellt. Im Vergleich mit der Literatur wurden die Signale im EDX-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ zugeordnet und in der Tab. 9-5 zusammengefasst. Das wichtige Ergebnis der EDX-Untersuchung von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ ist die Abwesenheit der Signale von Chlor im EDX-Spektrum.^[167, 168] Das weist nach, dass der untersuchte Gold(I)-Komplex chlorfrei ist.

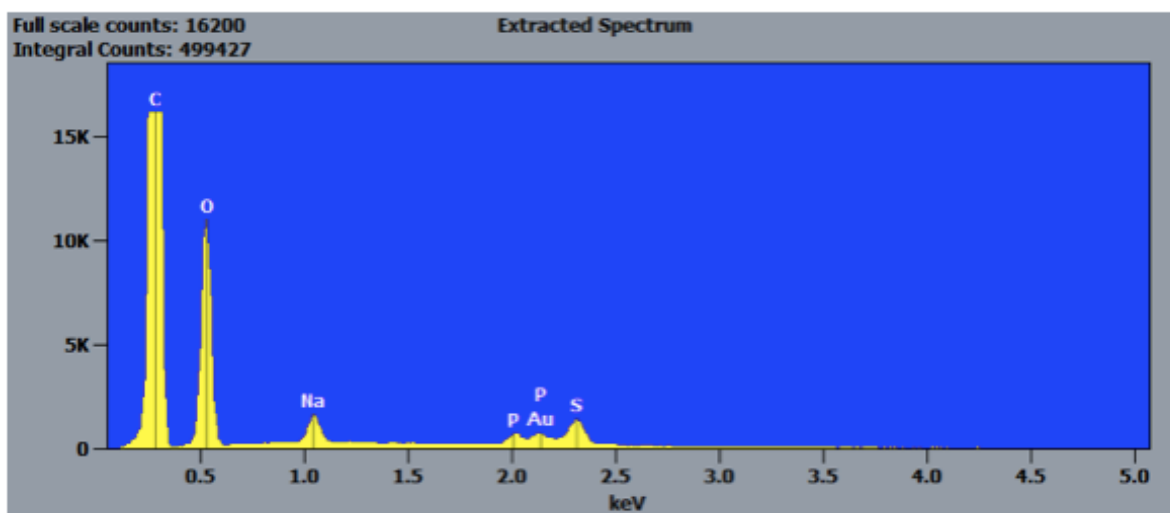


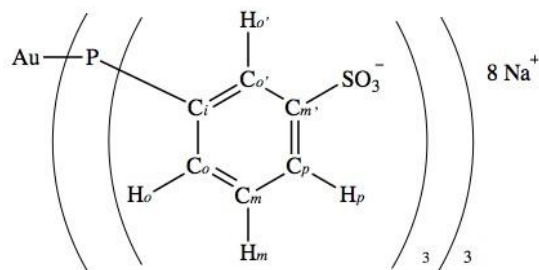
Abb. 9-18. EDX-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.

Tab. 9-5. Zuordnung der Signale im EDX-Spektrum von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$.^[167, 168]

Theoretische Werte ^[167, 168]			Experimentelle Werte
Element	Strahlung	Signal [keV]	Signal [keV]
Na	$\text{K}_{\alpha 1}$	1.04 ~ 1.05	1.06
P	$\text{K}_{\alpha 2}$	2.00 ~ 2.01	2.01
Au	$\text{M}_{\alpha 1}$	2.14 ~ 2.15	2.15
S	$\text{K}_{\alpha 2}$	2.29 ~ 2.31	2.32
Cl	K_{α}	2.61 ~ 2.62	/
	K_{β}	2.80 ~ 2.82	

9.2.3.2. Na₈[Au(TPPTS)₃]

(1)NMR

Abb. 9-19. Strukturformel von Na₈[Au(TPPTS)₃].Tab.9-6. Zusammenfassung der Informationen der NMR-Signale von Na₈[Au(TPPTS)₃].*

³¹P-NMR	Chemische Verschiebung [ppm]	42.31					
	Multiplizität [§]	s, br					
¹H-NMR	Signal	H _{o'}	H _o	H _m	H _p	/	
	Chemische Verschiebung [ppm]	7.65	7.44	7.41	7.89		
	Multiplizität [§]	s, br	s, br	t, br	d		
¹³C-NMR	Signal	C _p	C _m	C _{o'}	C _o	C _i	C _{m'}
	Chemische Verschiebung [ppm]	129.10	130.54	129.56	136.34	130.12	144.07
	Multiplizität [§]	s	s	d	s	s, br	s

* Die Probe von Na₈[Au(TPPTS)₃] wurde in D₂O gelöst und bei Raumtemperatur untersucht.

§ Die Abkürzungen bei der Multiplizität werden wie folgt zusammengefasst:

s: Singulett;

d: Dublett;

t: Triplet;

br: breit.

(2) Emission

Die Feststoffe von den Gold(I)-Komplexen $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ wurden unter UV-Lampe gelegt und mit der UV-Strahlung der Wellenlänge von 366 nm bestrahlt. Das Foto wird in der Abb. 9-20 dargestellt. Hier wird die starke Emission von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ deutlich dargestellt (Abb. 9-20, rechts). Im Vergleich damit zeigt der Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ keine Emission (Abb. 9-20, links). Bei dem Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ in der Abb. 9-20 wird nur die schwache Reflexion der Emission von $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ gezeigt.



Abb. 9-20. Vergleich der Komplexe von $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ (links) und $\text{Na}_8[\text{Au}(\text{TPPTS})_3]$ (rechts) unter UV-Lampe (366 nm).

9.2.4. TPPTS stabilisierte Gold-Nanopartikel

9.2.4.1. Rohprodukt RP_{NP}

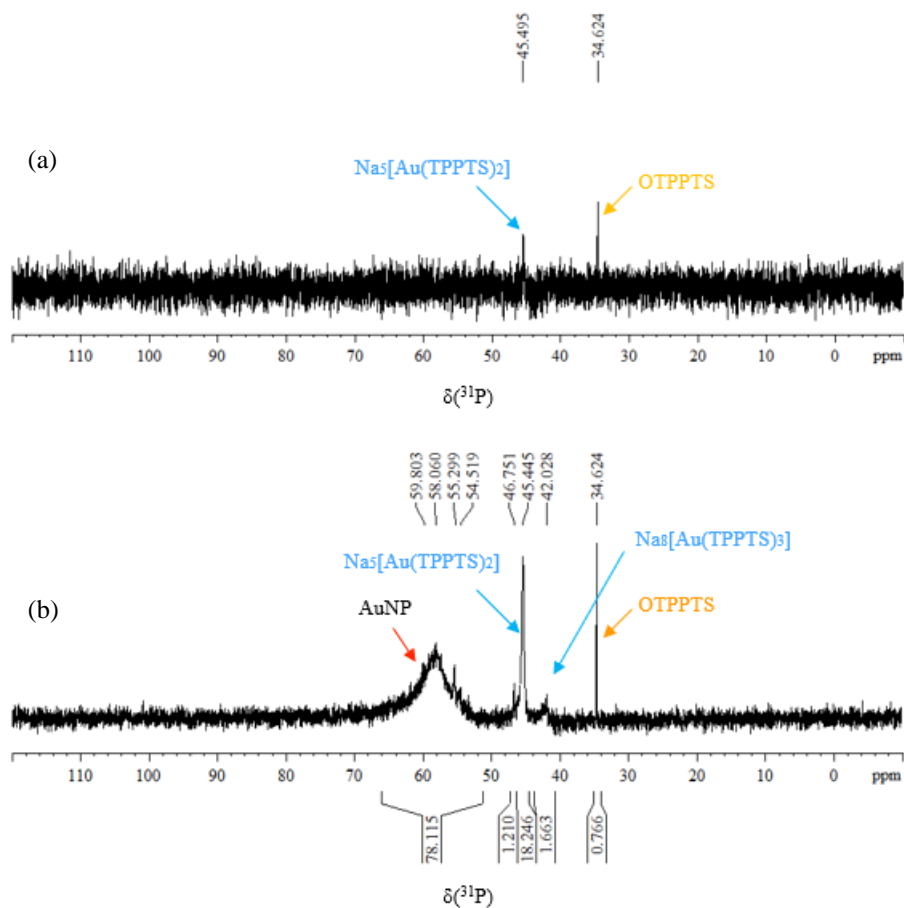


Abb. 9-21. ^{31}P -NMR-Spektren (243 MHz) von RP_{NP} mit den gleichen Proben unterschiedlicher Konzentrationen, (a) 3.6 mg/600 μL , (b) 16.2 mg/600 μL .

Für die Analyse von RP_{NP} mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden die Signale von der Konzentration der Probe stark beeinflusst. Mit einer niedrigen Konzentration konnte das Signal der Nanopartikel im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht beobachtet werden (siehe Abb. 9-21 (a)). Falls das Signal des Gold(I)-Komplexes nicht bekannt war, war es möglich, dass das Signal vom Komplex als ein Signal von Nanopartikeln zugeordnet wurde.

In der Abb. 9-21 (b) wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von RP_{NP} dargestellt, für diese Untersuchung wurde die Probe mit einer hohen Konzentration vorbereitet. Mit Hilfe der Integrale wurde bestimmt, dass die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel etwa 78.1 % vom Rohprodukt der Nanopartikel betragen, und die Nebenprodukte insgesamt etwa 21.9 % betragen.

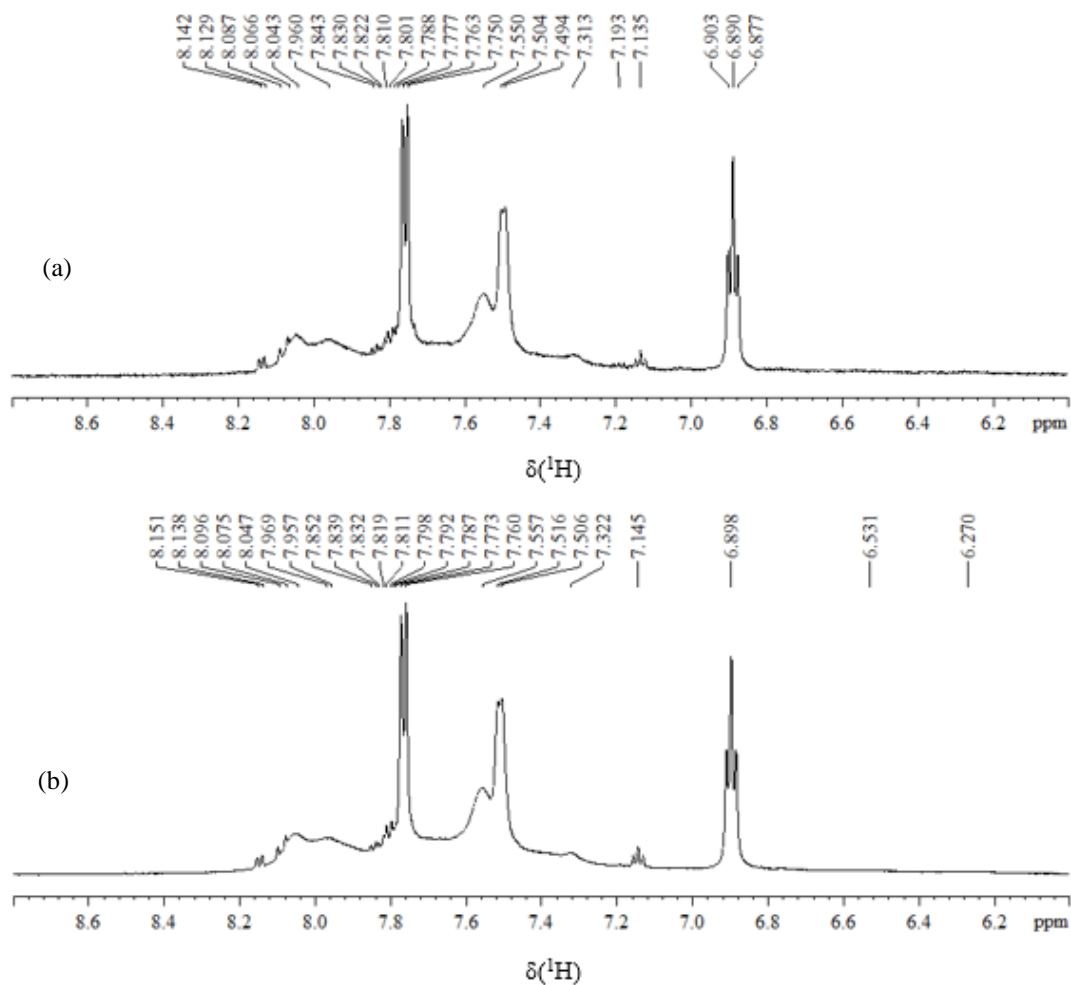
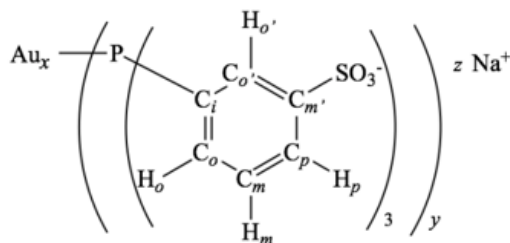


Abb. 9-22. ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von RP_{NP} mit den gleichen Proben unterschiedlicher Konzentrationen, (a) 3.6 mg/600 μL , (b) 16.2 mg/600 μL .

In der Abb. 9-22 werden zwei ^1H -NMR-Spektren von RP_{NP} dargestellt, bei diesen Untersuchungen wurden die Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen vorbereitet. Hier werden die zwei ^1H -NMR-Spektren identisch gezeigt. Das weist auf, dass die Signale im ^1H -NMR-Spektrum von RP_{NP} nicht von der Konzentration der NMR-Probe beeinflusst wurden.

9.2.4.2. Endprodukt NP_{75-FA}

(1) NMR

Abb. 9-23. Strukturformel von NP_{75-FA}.Tab.9-7. Zusammenfassung der Informationen der NMR-Signale von NP_{75-FA}.*

³¹ P-NMR	Chemische Verschiebung [ppm]	58.03					
	Multiplizität [§]	s, br					
¹ H-NMR	Signal	H _{o'}	H _o	H _m	H _p	/	
	Chemische Verschiebung [ppm]	6.0 ~ 8.4					
	Multiplizität [§]	br					
¹³ C-NMR	Signal	C _p	C _m	C _{o'}	C _o	C _i	C _{m'}
	Chemische Verschiebung [ppm]	129.0 ~ 132.0			135.61	128.12	145.57
	Multiplizität [§]	s, br			s, br	s, br	s, br

* Die Probe von NP_{75-FA} wurde in D₂O gelöst und bei Raumtemperatur untersucht.

§ Die Abkürzungen bei der Multiplizität werden wie folgt zusammengefasst:

s: Singulett;

br: breit.

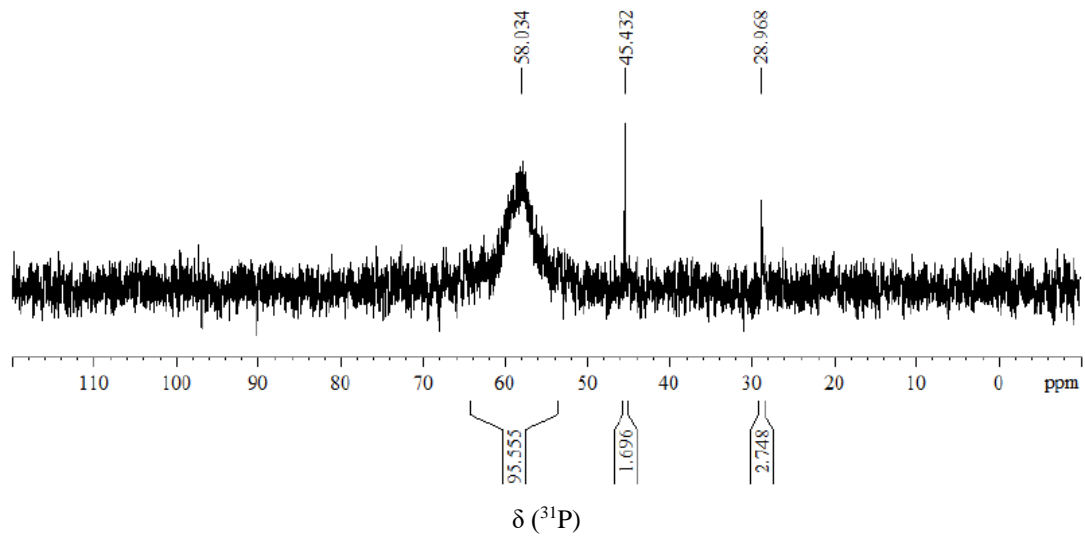


Abb. 9-24. ^{31}P -NMR-Spektrum (243 MHz) von **NP75-FA** mit Integralen.

In der Abb. 9-24 wird das ^{31}P -NMR-Spektrum von **NP75-FA** dargestellt. Mit Hilfe der Integrale wurde bestimmt, dass die TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel etwa 95.6 % vom Endprodukt der Nanopartikel betragen, und die Nebenprodukte insgesamt etwa 4.4 % betragen.

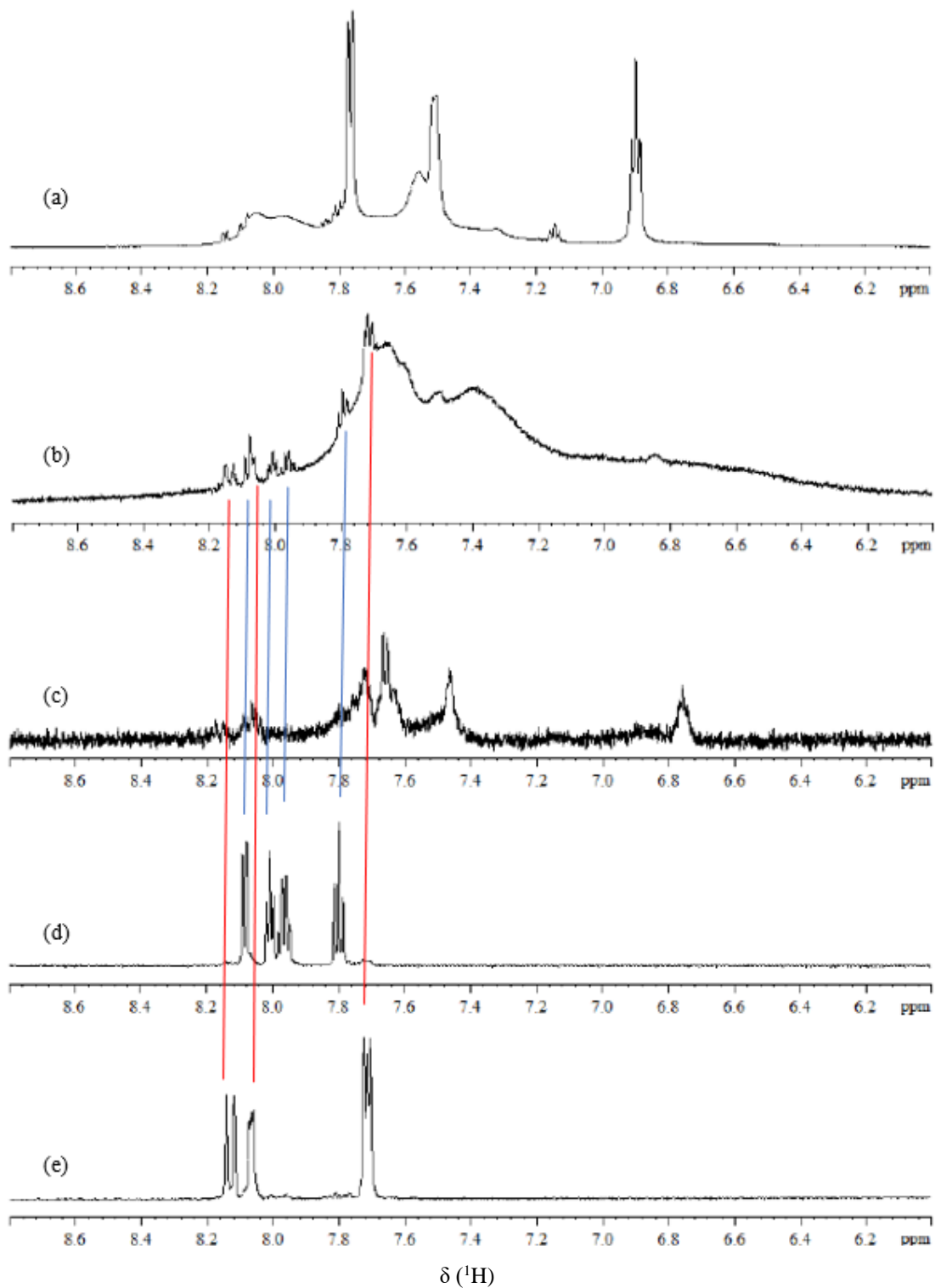


Abb. 9-25. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren (600 MHz) von (a) RP_{NP} , (b) Fraktion A ($\text{NP}_{75\text{-FA}}$), (c) Fraktion B, (d) Fraktion C ($\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$) und (e) Fraktion D.

In der Abb. 9-25 werden die ^1H -NMR-Spektren von RP_{NP} und den Fraktionen A ~ D zusammen dargestellt. Der Vergleich dieser ^1H -NMR-Spektren zeigt zwei wichtige Ergebnisse: (1) Die scharfen Signale mit hohen Intensitäten in dem ^1H -NMR-Spektrum von

RP_{NP} (siehe Abb. 9-25 (a)) sind nicht die Signale von dem Hauptprodukt der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel (siehe Abb. 9-25 (b)). (2) Die Komponente entsprechend den scharfen Signalen mit hohen Intensitäten in dem ¹H-NMR-Spektrum von **RP_{NP}** (siehe Abb. 9-25 (a)) konnte bei der Fraktionierung nicht isoliert werden (siehe Abb. 9-25 (b) ~ (e)).

Außerdem zeigt der Vergleich der Fraktionen A ~ D deutlich, dass die kleinen scharfen Signale im Bereich von 7.7 ~ 8.2 ppm in dem ¹H-NMR-Spektrum von der Fraktion A bzw. **NP_{75-FA}** (siehe Abb. 9-25 (b)) aus den Resten von Fraktionen C und D erzeugt wurden.

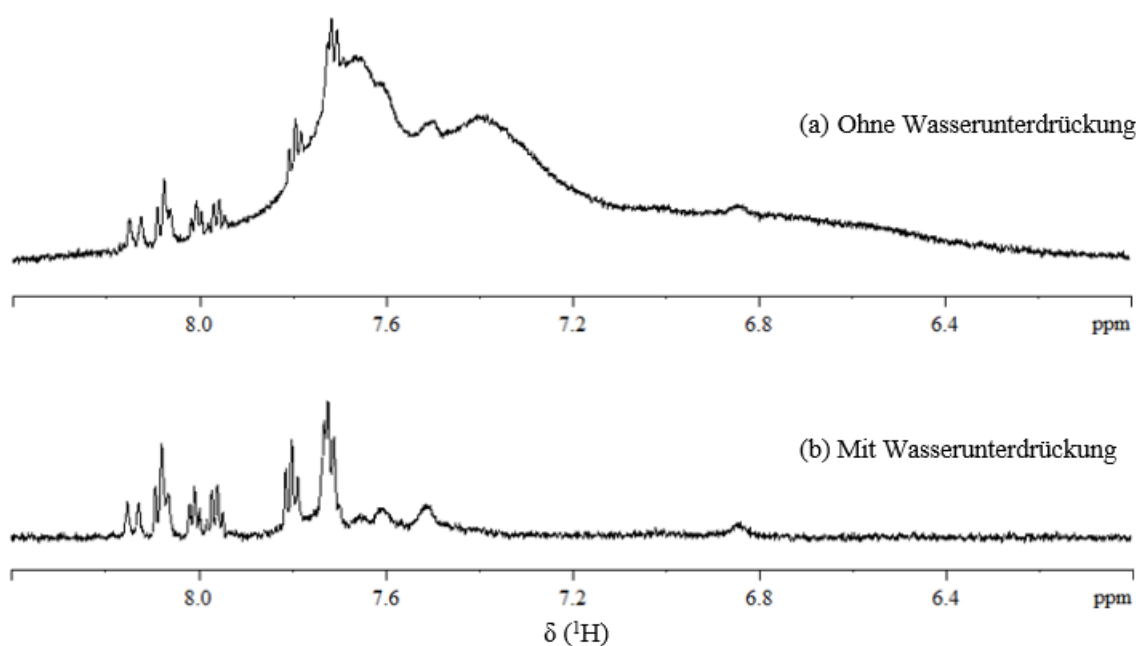


Abb. 9-26. Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **NP_{75-FA}** für die Untersuchung des Einflusses von Pulse-Programm auf die ¹H-NMR-Signale von Nanopartikeln.

In meiner Arbeit wurden alle Proben für die Analyse mittels ¹H-NMR-Spektroskopie sowohl mit Pulse-Programm mit Wasserunterdrückung als auch mit Pulse-Programm ohne Wasserunterdrückung untersucht. Um den Einfluss von Wasser-Molekül auf die NMR-Signale zu vermeiden sollte theoretisch das Pulse-Programm mit Wasserunterdrückung verwendet werden. Aus diesem Grund wurden die ¹H-NMR-Spektren, die mit Pulse-Programm mit Wasserunterdrückung aufgenommen wurden, in dieser Arbeit angezeigt. Nur ein ¹H-NMR-Spektrum, das in meiner Arbeit gezeigt wurde, wurde mit Pulse-Programm ohne Wasserunterdrückung aufgenommen. Dieses ¹H-NMR-Spektrum ist von dem Endprodukt **NP_{75-FA}**.

In der Abb. 9-26 werden zwei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **NP_{75-FA}** dargestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (a) wurde unter der Messbedingung von ohne Wasserunterdrückung erhalten. Im Vergleich dazu wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (b) mit Pulse-Programm von Wasserunterdrückung erhalten. Der Vergleich dieser zwei $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in der Abb. 9-26 stellt den Unterschied deutlich dar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (b) werden nur die Signale von den Verunreinigungen bzw. die Reste von Fraktionen C und D gezeigt, das Signal von Gold-Nanopartikeln kann nicht beobachtet werden. Der Grund dafür wurde vermutet, dass viele Wasser-Moleküle sich an der Oberfläche von Nanopartikeln lagerten oder mit Liganden an der Oberfläche von Nanopartikeln wechselwirkten. Vermutlich hingen das mit der Sulfonate-Gruppe (SO_3^-) und den vielen Liganden, die in der Nähe von einander an der Oberfläche der Nanopartikel lagen, zusammen.

Dieser Einfluss von Pulse-Programm mit Wasserunterdrückung auf die $^1\text{H-NMR}$ -Signale wurde nur bei dem Endprodukt von den Gold-Nanopartikeln **NP_{75-FA}** beobachtet. Sowohl bei dem Rohprodukt von den Gold-Nanopartikeln **RP_{NP}** als auch bei den gereinigten Gold-Nanopartikeln mit Spinfilter (Cut-Off: 30 kDa) oder mit Sephadex G-15 bzw, **NP_{SF30}** und **NP₁₅** konnte der Einfluss von Pulse-Programm mit Wasserunterdrückung auf die $^1\text{H-NMR}$ -Signale nicht beobachtet werden. Vermutlich war die Reinheit von Gold-Nanopartikeln in **RP_{NP}**, **NP_{SF30}** und **NP₁₅** nicht ausreichend hoch. Weiterhin wurde der Einfluss von Pulse-Programm mit Wasserunterdrückung auf die $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei den Gold(I)-Komplexen auch nicht beobachtet.

(2) AAS und CHNS-Analyse

Das Endprodukt von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln **NP75-FA** wurde mit AAS und CHNS-Analyse untersucht. Das Ergebnis von AAS zeigte, dass das Element Gold etwa 26.0 % (Gewichtsprozent) von **NP75-FA** betrug. Das Ergebnis der CHNS-Analyse wies aus, dass das Element Schwefel etwa 11.0 % (Gewichtsprozent) von **NP75-FA** betrug. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurde das Verhältnis von Liganden zu Gold berechnet.

$$\begin{aligned} \frac{n_{TPPTS}}{n_{Au}} &= \frac{\frac{1}{3} \times n_S}{n_{Au}} = \frac{1}{3} \times \frac{m_S}{M_S} \times \frac{M_{Au}}{m_{Au}} = \frac{1}{3} \times \frac{m_S}{m_{Au}} \times \frac{M_{Au}}{M_S} \\ &= \frac{1}{3} \times \frac{11.0 \%}{26.0 \%} \times \frac{196.97}{32.06} = 87 \% \end{aligned} \quad (9.2.1)$$

Die Ergebnisse von AAS und CHNS-Analyse zeigten, dass das Verhältnis von Liganden zu Gold etwa 87 % betrug. Aufgrund der Messabweichung von Gold mit 7 % und von Schwefel mit 3.65 % wurde die gesamte Abweichung bei dieser Auswertungsmethode vergrößert. Der Einfluss der Messabweichung von dieser Auswertungsmethode auf das Ergebnis von Verhältnis von Liganden zu Gold wird mit Beispielen in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 9-8. Beispiele für den Einfluss der Messabweichung auf das Ergebnis.

Element	Annahme des Gehalts	Element	Experimenteller Wert	Verhältnis von Liganden zu Gold
S	10 %	Au	26 %	79 %
	9 %			71 %
	8 %			63 %
Au	27 %	S	11 %	83 %
	28 %			80 %
	29 %			78 %

Die Beispiele in der Tab. 9-8 zeigt deutlich, dass die Messabweisung von CHNS-Analyse auf das Verhältnis von Liganden zu Gold stark beeinflusst. Mit 8 % Schwefel wird das Verhältnis von Liganden zu Gold als 63 % berechnet. Der Einfluss der Messabweichung von Schwefel auf das Verhältnis von Liganden zu Gold ist deutlich stärker als der Einfluss der Messabweichung von Gold. Der Grund liegt bei dem großen Wert von der molaren Masse von Gold und dem großen Unterschied zwischen den molaren Massen von Gold und

Schwefel vor. Aufgrund der systematischen Fehler der CHNS-Analyse, der Anforderung der Probenmenge und des Probenverlusts nach der Messung wurde die CHNS-Analyse bei der Quantifizierung der TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikel nicht verwendet.

(3) TEM

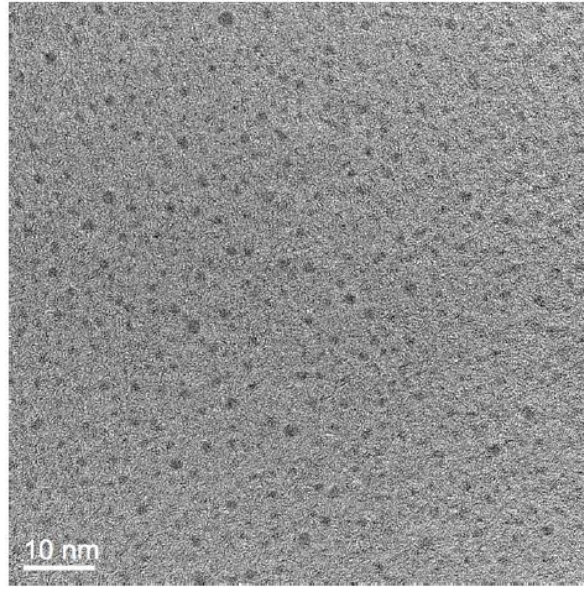


Abb. 9-27. TEM-Aufnahme von Endprodukt NP_{75-FA}

9.2.4.3. Nebenprodukt Fraktion D

Bei der Reinigung von TPPTS stabilisierten Gold-Nanopartikeln bzw. **RP_{NP}** mittels Sephadex G-75 Superfine wurde eine Verbindung (bzw. **Fraktion D**) isoliert. Die hydrodynamische Größe dieser Verbindung ist kleiner als der Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$, weil die Fraktion D wurde später als die Fraktion C bzw. $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ gesammelt. Die NMR-Spektren von Fraktion D wiesen auf, dass die Verbindung von Fraktion D sowohl nicht TPPTS als auch nicht TPPTS Oxid bzw. OTPPTS war. Obwohl diese Verbindung mit NMR-Spektroskopie vollständig untersucht wurde, aber welche Verbindung war die Fraktion D, war unklar.

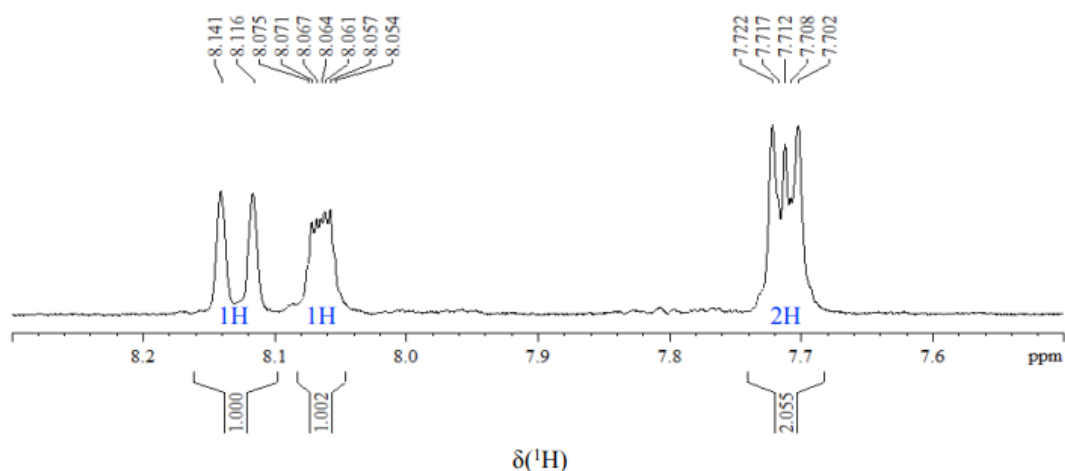


Abb. 9-28. ^1H -NMR-Spektrum von Fraktion D (600 MHz).

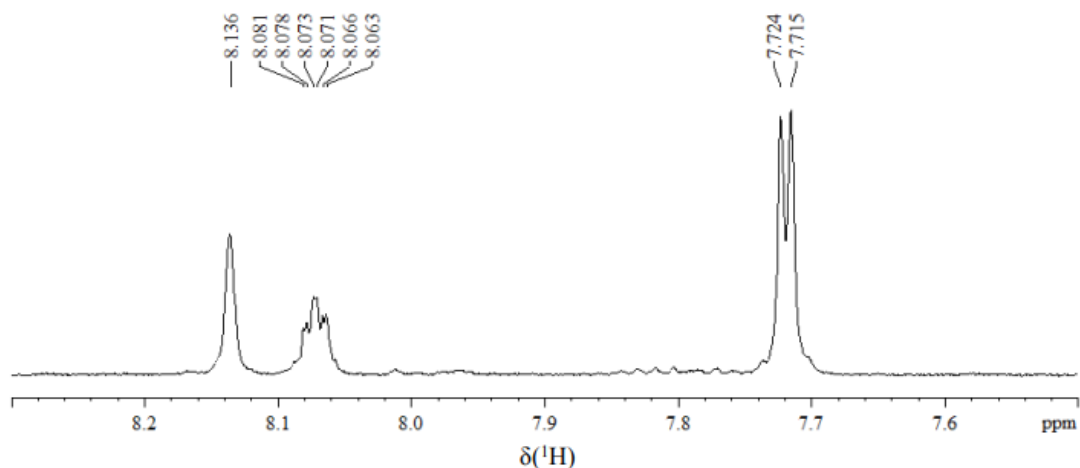


Abb. 9-29. ^{31}P -entkoppeltes- ^1H -NMR-Spektrum von Fraktion D (600 MHz).

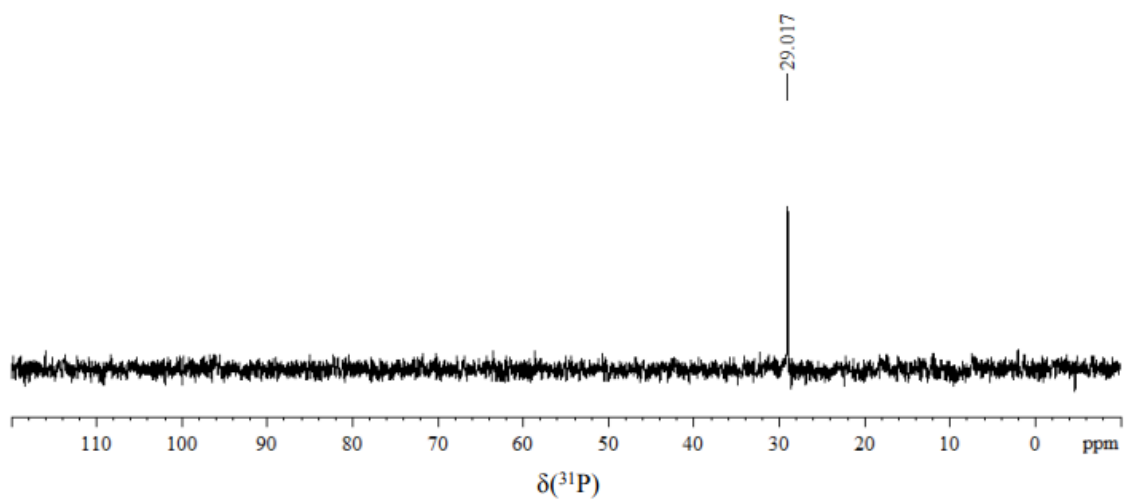


Abb. 9-30. ^{31}P -NMR-Spektrum von Fraktion D (243 MHz).

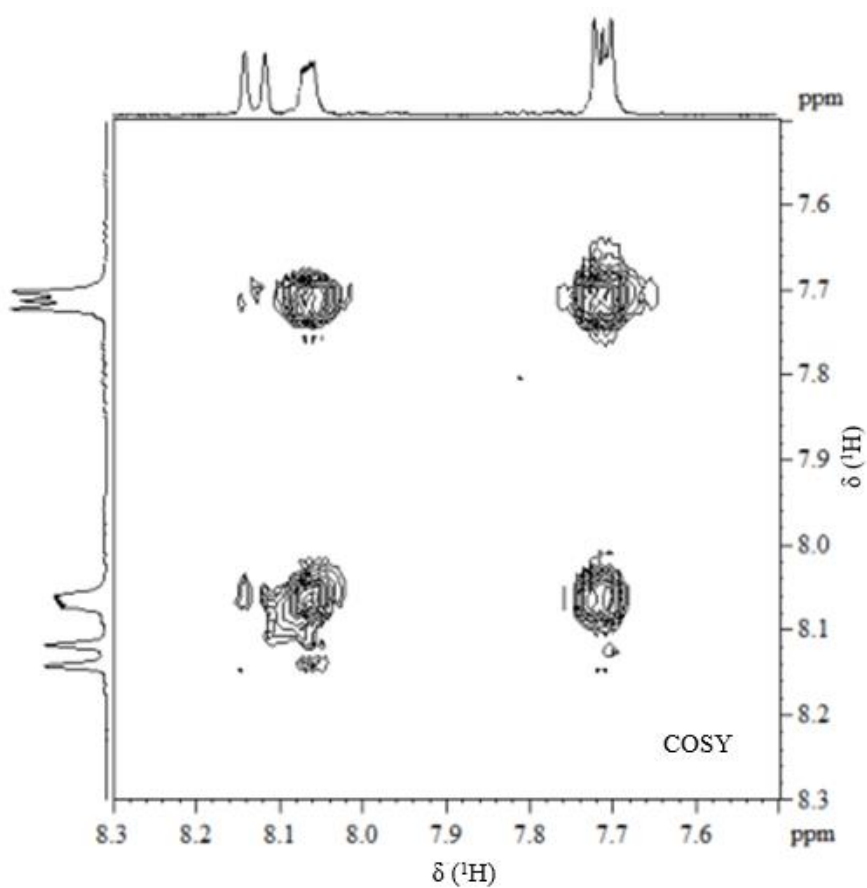


Abb. 9-31. ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von Fraktion D.

9.2.4.4. Fraktionen A ~ D

Nach der Fraktionierung von **RP_{NP}** mit Sephadex G-75 Superfine wurden die Fraktionen A ~ D mit TEM untersucht. Die TEM-Aufnahmen werden in der Abb. 9-32 dargestellt. Hier wird gezeigt, dass die Gold-Nanopartikel in allen TEM-Aufnahmen auftreten. Die Größe der Gold-Kerne in diesen TEM-Aufnahmen zeigt keine Tendenz, obwohl die Reihenfolge der hydrodynamischen Größen der Verbindungen in Fraktionen A ~ D klar war. Die Methode von TEM konnte bei der Zuordnung der Fraktionen A ~ D nicht helfen. Ohne ausreichend Informationen von Gold(I)-Komplex $\text{Na}_5[\text{Au}(\text{TPPTS})_2]$ und ^{31}P -NMR-Spektren aller Fraktionen konnte das Endprodukt sehr schwierig bestimmt werden.

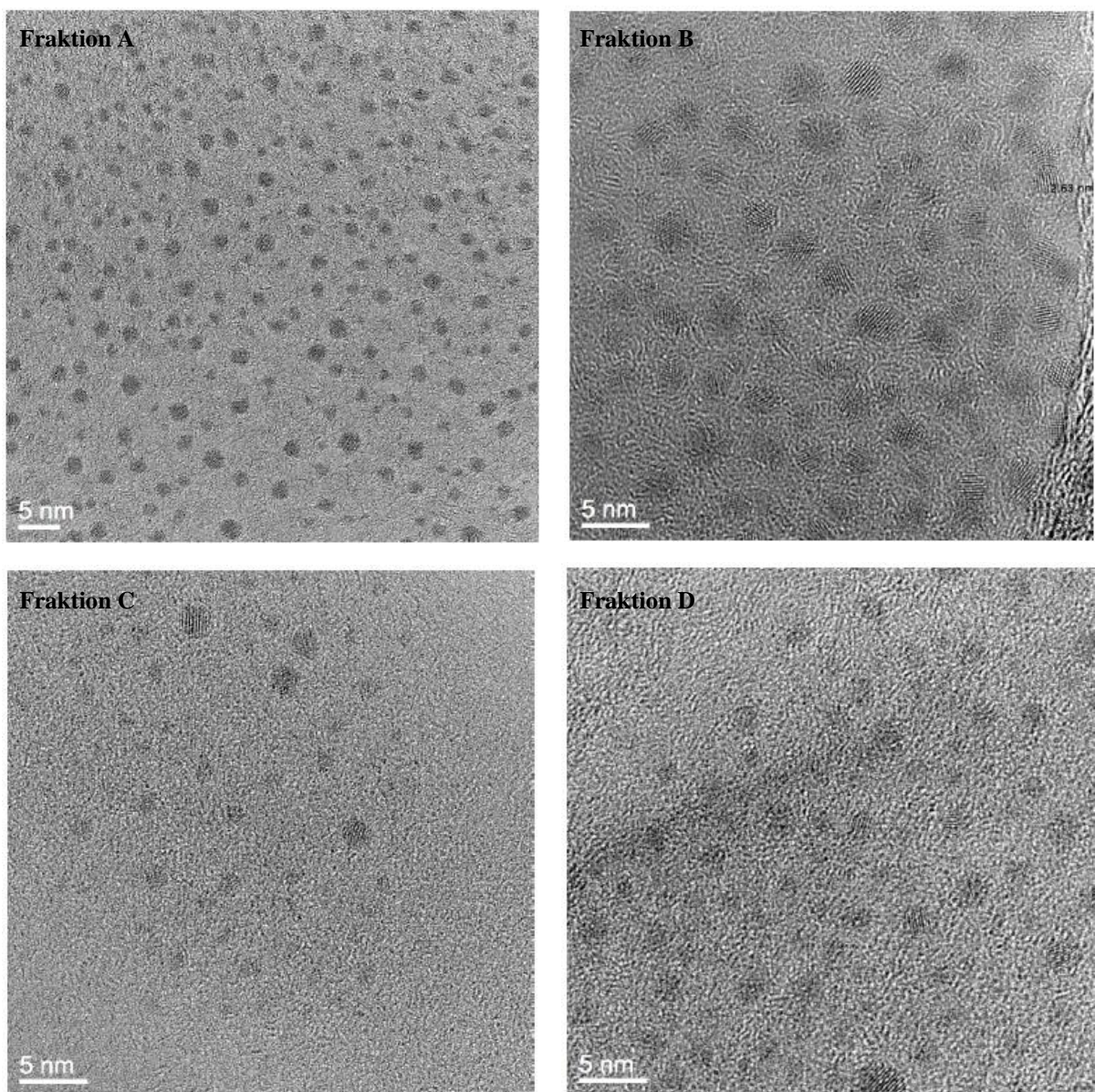


Abb. 9-32. TEM-Aufnahmen von Fraktionen A ~ D.

9.2.5. MES-AuNP

(1) Hydrodynamische Größe

Zum Vergleich mit (Cys-)AuNP-MES (siehe Kapitel 6.3.3) wurden die MES stabilisierten Gold-Nanopartikel nach der Methode von Schütze *et al.* synthetisiert und analysiert.^[13,14] Das Produkt wird als MES-AuNP beschrieben.

Das Ergebnis der Analyse von DCS wiesen auf, dass die MES-AuNP eine enge und monomodale Größenverteilung besaßen, und der häufigste hydrodynamische Durchmesser etwa 1.8 nm betrug (siehe Abb. 9-33).

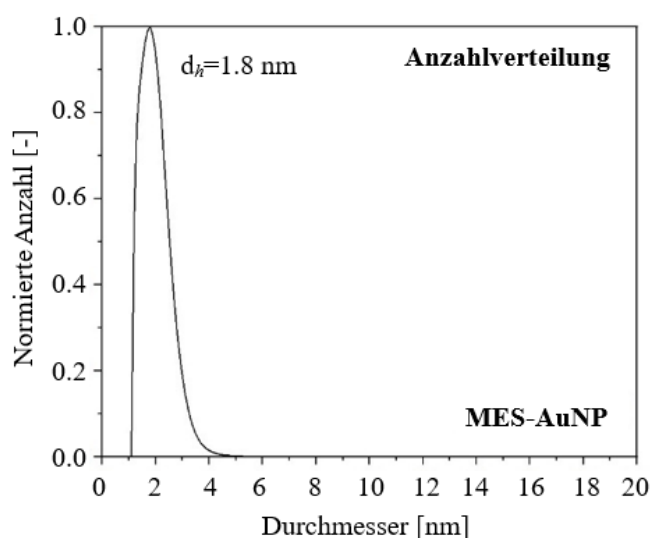


Abb. 9-33. Anzahlverteilung von MES-AuNP.

(2) NMR

In der Abb. 9-34 wird das ^1H -NMR-Spektrum von MES-AuNP dargestellt. Hier werden die kompliziert aufgespaltenen und breiten Signale gezeigt. Diese Signale entsprechen den Signalen von MES stabilisierten Gold-Nanopartikeln von Schütze *et al.*^[13,14] Das Stoffmengenverhältnis von Liganden zu Gold wurde mit Hilfe der quantitativen NMR-Spektroskopie und AAS bestimmt, es betrug etwa 0.83 : 1.00.

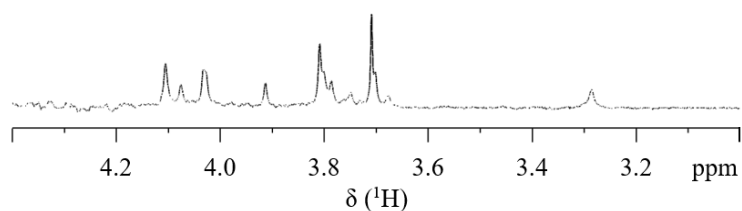


Abb. 9-34. ^1H -NMR-Spektrum von MES-AuNP (400 MHz, NaOD (0.2 M) als Lösungsmittel).

(3) Optische und Chiroptische Eigenschaften

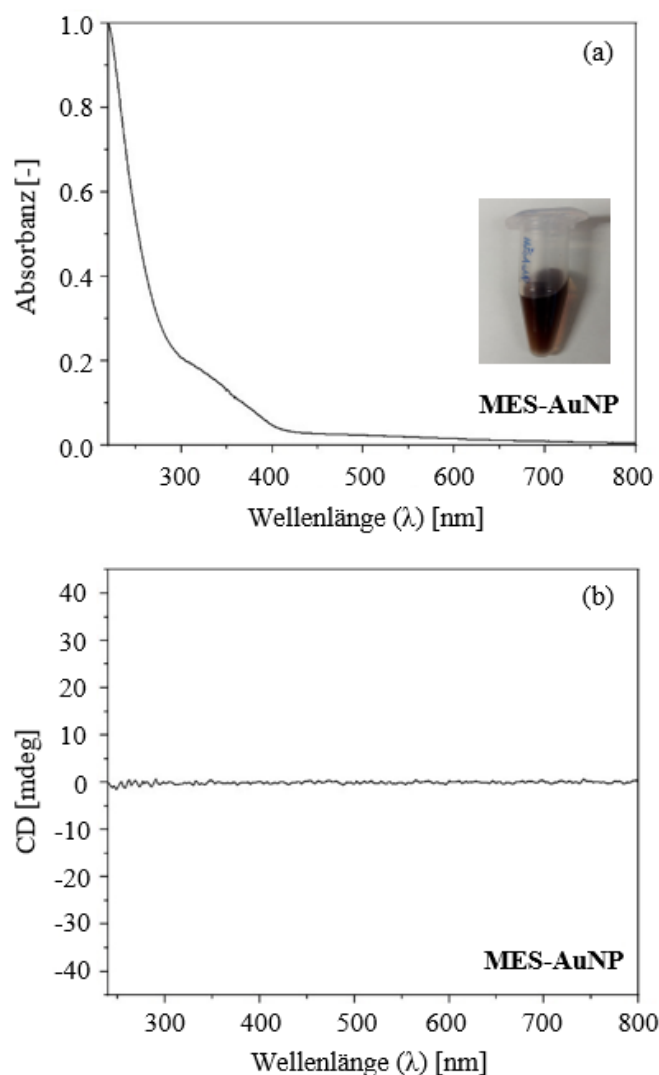


Abb. 9-35. UV/Vis-Spektrum (a) und CD-Spektrum (b) von MES-AuNP.

In der Abb. 9-35 (a) wird das UV/Vis-Spektrum von MES-AuNP dargestellt. Die Dispersion von MES-AuNP war eine braune Lösung. Im Vergleich mit MES-AuNP, zeigten die (Cys-)AuNP-MES, die das Produkt nach dem Ligandenaustausch von chiralen Nanopartikeln von Cys-AuNP mit MES sind, eine blassgelbe Farbe (siehe Abb. 5-14). Obwohl die NMR-Spektren von MES-AuNP und (Cys-)AuNP-MES identisch waren, waren die optischen Eigenschaften von MES-AuNP und (Cys-)AuNP-MES nicht gleich. Der Grund dafür war unklar.

In der Abb. 9-35 (b) wird das CD-Spektrum von MES-AuNP gezeigt. Hier weist auf, dass die MES-AuNP keine Chiralität besaßen. Es wurde vermutet, dass die MES-AuNP ähnlich wie $\text{Au}_{102}(p\text{-MBS})_{44}$ sein konnten. Obwohl der Ligand und die Nanopartikel achiral waren, konnten die Nanopartikel von MES-AuNP ein Gemisch von Enantiomeren sein.

9.3. Materialien als Stationäre Phase für Flüssigkeitschromatographie

Tab. 9-9. Zusammenfassung der verschiedenen stationären Phasen für die Flüssigkeitschromatographie.^[169, 170]

Gel Typ		Korngröße [μm]	Fraktionierungsbereich [Da]		Naßvolumen in Wasser [mL/g]	
			Für globuläre Proteine	Für Dextran		
Sephadex G	G-10		40 ~ 120	~ 700	~ 700	2 ~ 3
	G-15			~ 1500	~ 1500	2.5 ~ 3.5
	G-25	Coarse	100 ~ 300	1000 ~ 5000	100 ~ 5000	4 ~ 6
		Medium	50 ~ 150			
		Fine	20 ~ 80			
		Superfine	10 ~ 40			
	G-50	Coarse	100 ~ 300	1500 ~ 3×10^4	500 ~ 1×10^4	9 ~ 11
		Medium	50 ~ 150			
		Fine	20 ~ 80			
		Superfine	10 ~ 40			
	G-75	Medium	40 ~ 120	$3000 \sim 8 \times 10^4$	$1000 \sim 5 \times 10^4$	12 ~ 15
		Superfine	10 ~ 40	$3000 \sim 7 \times 10^4$		
	G-100	Medium	40 ~ 120	$4000 \sim 1.5 \times 10^5$	$1000 \sim 1 \times 10^5$	15 ~ 20
		Superfine	10 ~ 40	$4000 \sim 1 \times 10^5$		
	G-150	Medium	40 ~ 120	$5000 \sim 3 \times 10^5$	$1000 \sim 1.5 \times 10^5$	20 ~ 30
Superfine		10 ~ 40	$5000 \sim 1.5 \times 10^5$	18 ~ 22		
G-200	Medium	40 ~ 120	$5000 \sim 6 \times 10^5$	$1000 \sim 2 \times 10^5$	30 ~ 40	
	Superfine	10 ~ 40	$5000 \sim 2.5 \times 10^5$	$1000 \sim 1.5 \times 10^5$	20 ~ 25	
Superdex	peptide		11 ~ 15	$100 \sim 7000$	/	
	30	prep grade	24 ~ 44	~10000	/	
	75	prep grade	24 ~ 44	$3000 \sim 7 \times 10^4$	$500 \sim 3 \times 10^4$	/
		/	11 ~ 15			
	200	prep grade	24 ~ 44	$1 \times 10^4 \sim 6 \times 10^5$	$1000 \sim 1 \times 10^5$	/
/		11 ~ 15				
Superose	12	prep grade	20 ~ 40	$1000 \sim 3 \times 10^5$	/	
		/	8 ~ 12			
	6	prep grade	20 ~ 40	$5000 \sim 5 \times 10^6$	/	/
		/	11 ~ 15			
Sephadex LH	LH-20		25 ~ 100	~ 5000	/	4
	LH-60		18 ~ 111	/	/	/
Sepharose	6B		45 ~ 165	$1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^6$	$1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	/
	4B		45 ~ 165	$6 \times 10^4 \sim 4 \times 10^7$	$3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$	
	2B		60 ~ 200	$7 \times 10^4 \sim 4 \times 10^7$	$1 \times 10^5 \sim 2 \times 10^7$	
Sepharose CL	6B		/	/	/	/
	4B					
	2B					

(Die Tabelle in dieser Seite verknüpft mit der nächsten Seite.)

(Die Tabelle in dieser Seite verknüpft mit der letzten Seite.)

Tab. 9-9. Zusammenfassung der verschiedenen stationären Phasen für die Flüssigkeitschromatographie.^[169, 170]

Gel Typ		Korngröße [μm]	Fraktionierungsbereich [Da]		Naßvolumen in Wasser [mL/g]
			Für globuläre Proteine	Für Dextran	
Sephacryl HR	S-100 HR	25 ~ 75	1000 ~ 1×10^5	/	85 ~ 115
	S-200 HR		5000 ~ 2.5×10^5	1000 ~ 8×10^4	
	S-300 HR		1×10^4 ~ 1.5×10^6	2000 ~ 4×10^5	
	S-400 HR		2×10^4 ~ 8×10^6	1×10^4 ~ 2×10^6	
	S-500 HR		/	4×10^4 ~ 2×10^7	
	S-1000 HR	/	/	/	
Cellufine	GCL-2000	/	5×10^4 ~ 3×10^6	/	/
	GCL-2000 HF	40 ~ 130		/	/
	GH-25	40 ~ 130	~ 3000	/	/
Cellulose	(microcystalline)	51	/	/	/
Kieselgel	/	40 ~ 63	/	/	/

In der Tab. 9-9 werden die Informationen der verschiedene stationäre Phasen und Ihre Cut-Off-Werte zusammengefasst, z.B. Sephacryl HR, Superdex, Superose, Sephadex, Sephadex LH, Sepharose CL und Cellulose. Diese Informationen wurden anhand der Produkte von Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, GE HealthCare, Bio-Rad und JNC America im Jahr 2019 und der Literaturen zusammengefasst.^[169, 170] Aufgrund der Produktentwicklung können die Informationen in der Tabelle in der Zukunft leicht anderes sein.

In der Tab. 9-9 werden Sephacryl HR, Sephadex LH und Sepharose CL bei der Reinigung von Molekülen mit organischen Lösungsmitteln verwendet.

Für Cellulose-Produkte als stationäre Phase für Flüssigkeitschromatographie werden nur die Produkte für Gelfiltration in der Tab. 9-9 zusammengefasst. Es gab noch viele andere Cellulose-Produkte, die für die Trennung der Moleküle nach dem Ionenaustausch, der Affinität, dem Hydrophoben Effekt oder einem Mischmodus verwendet werden, diese werden in der Tab. 9-9 nicht zusammengefasst.^[170]

9.4. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „*Synthese von Gold-Komplexen und deren Reduktion zu Gold-Nanopartikeln mit Natriumborhydrid*“ selbst geschrieben habe und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet wurden.

Essen, im August 2024

Xin Sun

9.5. Publikationsliste

9.5.1. Publikationen in wissenschaftlich referierten Fachzeitschriften

Xin Sun, Torsten Schaller, Felix Niemeyer, Jürgen Linders, Christian Mayer, Claudia Weidenthaler, Matthias Epple, „*Solution NMR and XPS Studies of Two Homoleptic Gold(I) Complexes*“, in Vorbereitung.

Xin Sun, Kateryna Loza, Florian Uteschil, Oleg Prymak, Torsten Schaller, Felix Niemeyer, Christian Mayer, Matthias Epple, „*Synthesis and Characterization of Gold(I) Complex $Na_5[Au(TPPTS)_2]$* “, in Vorbereitung.

Xin Sun, Gebhard Haberhauer, Christian Mayer, Matthias Epple, „*Chiral Ultrasmall Gold Nanoparticles*“, geplant.

Xin Sun, Torsten Schaller, Felix Niemeyer, Kateryna Loza, Jürgen Linders, Christian Mayer, Marc Heggen, Matthias Epple, „*Solution NMR Study of Ultrasmall Gold Nanoparticles (1.9 nm)*“, geplant.

9.5.2. Wissenschaftliche Posterbeiträge auf Fachtagungen

CRC 1093 International Symposium, 2019, Essen, Xin Sun, Torsten Schaller, Felix Niemeyer, Matthias Epple, „*Synthesis of a gold(I) phosphine complex and its reduction to ultrasmall gold nanoparticles as potential ligands for protein targeting*“.

9.6. Danksagung

Zum Abschluss meiner Arbeit möchte ich mich allen bedanken, die mich unterstützen und helfen. Insbesondere möchte ich mich beim Prof. Dr. Christian Mayer und Dr. Torsten Schaller bedanken für die große Unterstützung bei der schwierigen Zeit.

Ich bedanke mich bei:

Prof. Dr. Christian Mayer und Prof. Dr. Matthias Epple für die Betreuung von meiner Arbeit.
Prof. Dr. Christian Mayer, Prof. Dr. Mathias Ulbricht und Prof. Dr. Jens Voskuhl für die Korrektur von meiner Arbeit.

Prof. Dr. Gebhard Haberhauer für die CD-Messungen.

Prof. Dr. Claudia Weidenthaler für die XPS-Messungen.

Dr. Torsten Schaller und Dr. Felix Niemeyer für die zahlreichen NMR-Messungen.

Dr. Jürgen Linders und Herrn Manfred Zähres für die DOSY-Messungen.

Dr. Kateryna Loza für die REM, EDX und TEM-Messungen.

Dr. Florian Uteschil für die MS-Messungen.

Dr. Christoph Wölper für die XRD-Messung.

Dr. Oleg Prymak für die PXRD-Messung.

Frau Ursula Giebel und Dr. Nataniel Bialas für die Säulenchromatographie.

Herrn Robin Meya, Frau Beate Römer und Frau Kerstin Brauner für die AAS und die Elementaranalyse.

Frau Katrin Steiger und Frau Petra Schneider für die CD-Messungen.

Herrn Sebastian Leiting für die XPS-Messungen.

Frau Carola Fischer, Frau Sabine Kiefer, Frau Sabine Bollmann für die zahlreichen Hilfen.

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr für die XPS-Messung.

Ernst-Ruska-Zentrum in Jülich für die TEM-Messung.

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 1093: Supramolekulare Chemie an Proteinen.

Meiner Firma und meinen Chefs für die große finanzielle Unterstützung.

Meinen Freunden für die Begleitung und die seelische Unterstützung.

Zum Schluss danke ich mir selbst für das Durchhalten und das Überwinden die zahlreichen Schwierigkeiten.