

Abbildung 4. Schematische Darstellung der verschiedenen Aromatizitätstypen und der jeweils zugehörigen diamagnetischen Abschirmung entlang der senkrecht zur Molekülebene stehenden, durch den Ringpunkt der Elektronendichte verlaufenden Achse  $z$ .

Ringströme beschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit haben wir dagegen einen hochgradig aromatischen, disrotatorischen Ringschluss beobachtet, dessen diamagnetische Abschirmung nur ein Maximum aufweist, und zwar über der Molekülebene. Formal entspricht diese Übergangsstruktur einer  $\pi$ -Aromatizität mit nur einem Ringstrom, der sich auf der Seite des Moleküls befindet, auf der sich die terminalen  $p$ -Atomorbitale ( $p$ -AO) infolge der disrotatorischen Bewegung stark annähern. Wir schlagen daher zur Bezeichnung dieser beiden Typen aromatischer Übergangsstrukturen die Begriffe  $\pi^1$ - und  $\pi^2$ -Aromatizität vor.

Eingegangen am 4. Juli 2000 [Z15386]

- [1] a) T. M. Krygowski, M. K. Cyranski, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783; b) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209, zit. Lit.; c) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin, *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, **1994**, S. 63–74.
- [2] a) R. Herges, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1736; b) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 334; c) H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 655.
- [3] a) M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824; b) M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**, S. 316–339; c) H. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.
- [4] a) F. P. Cossío, I. Morao, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6737; b) F. P. Cossío, I. Morao, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1868.
- [5] B. Iglesias, A. Torrado, A. R. de Lera, S. López, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2696.
- [6] a) J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4325; b) D. M. Birney, P. E. Wagenseller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6262; c) D. M. Birney, S. Ham, G. R. Unruh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4509; d) D. M. Birney, X. L., S. Ham, X. M. J. Huang, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7114; e) D. M. Birney, X. Xu, S. Ham, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 189; f) W. M. F. Fabian, C. O. Kappe, V. A. Bakulev, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 47.
- [7] A. R. de Lera, A. Torrado, J. García, S. López, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7421.

- [8] Die experimentellen Einzelheiten und die Charakterisierung der in dieser Arbeit diskutierten cyclischen Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die Zuordnung der ( $Z$ )-Alkylden-Doppelbindungsgeometrie von ( $Z$ )-**5** basiert darauf, dass bei Sättigung des Signals der  $N-CH_2$ -Gruppe das Signal des exocyclischen  $H_1$ -Atoms nicht verstärkt wird, wohl aber, wenn bei der Frequenz des  $tBu$ -Signals eingestrahlt wurde. Die unlängst beschriebenen stabilen Bimerocyanine mit durch ein 1,8-Naphthylenskelett verbundenen Alkyldenpyridin-Ringen weisen für den Alkyldenpyridin-Ring Signale ähnlich denen von **5** auf und können zum Strukturvergleich herangezogen werden: T. Katoh, Y. Inagaki, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3623.
- [9] a) *Gaussian 98*, Revision A.5, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) B3LYP: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; c) SCIPCM: J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16098; d) *NBO*, Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold; e) GIAO: K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 408–410.
- [11] P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [12] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**, S. 12–52.

## Synthese von Kolloiden und redispergierbaren Pulvern stark lumineszierender $LaPO_4:Ce,Tb$ -Nanokristalle\*\*

Karsten Riwozki, Heike Meyssamy, Heimo Schnablegger, Andreas Kornowski und Markus Haase\*

Die Synthese nanokristalliner Materialien in hochsiedenden, koordinierenden Lösungsmitteln wird immer populärer, da so hochkristalline Nanopartikel in wohlseparierter, kolloidaler Form erhalten werden können.<sup>[1]</sup> Die entscheidende Rolle spielt dabei die Koordination von Lösungsmittelmolekülen an den Partikeloberflächen, die zu Kolloiden mit sehr engen Teilchengrößenverteilungen führen kann, vorausgesetzt, ein Lösungsmittel geeigneter Koordinationsstärke wurde gefunden und Verfahrensparameter wie Konzentration und Temperatur wurden richtig gewählt.<sup>[2]</sup> Beispiele für diese Methode sind die Synthese von hochkristallinen Cadmiumchalcogenid-<sup>[1a]</sup> und  $TiO_2$ -Nanoclustern<sup>[1b]</sup> in Trioctylphosphinoxid (TOPO) sowie von  $InP$ -<sup>[1c,d]</sup> und  $InAs$ -Nanoclustern<sup>[1e]</sup> in Trioctylphosphan (TOP). Auf ähnliche Weise können  $ZnSe$ -<sup>[1f]</sup>  $Fe_2O_3$ -,  $Mn_3O_4$ - und  $Cu_2O$ -Nanocluster<sup>[1g]</sup> in langkettigen Alkylaminen hergestellt werden. Unsere Synthese

[\*] Dr. M. Haase, K. Riwozki, H. Meyssamy, Dr. H. Schnablegger, A. Kornowski  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Hamburg  
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 40-42838-3452  
E-mail: haase@chemie.uni-hamburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frau S. Bartholdi-Nawrath danken wir für ihre Hilfe bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen und Frau J. Kolny für die Messung der Pulver-Röntgendiffraktogramme.

von  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$  und  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$  in Tris(ethylhexyl)phosphat<sup>[1b]</sup> zeigt, dass die Methode auch auf *dotierte* Nanopartikel anwendbar ist.

Oxidische Materialien wie die letztgenannten bilden in makrokristalliner Form das aktive Material der meisten Festkörperlaser und sind als Leuchtstoffe in Kathodenstrahlröhren, in Detektoren für Röntgenstrahlen und für Beleuchtungszwecke<sup>[3]</sup> von Bedeutung. So wird beispielsweise in Leuchtstoffröhren das Mischphosphat  $\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$  als hocheffizienter Emittor von grünem Licht<sup>[4]</sup> verwendet, da es selbst gegen die Quecksilberplasmaentladung in der Lampe stabil ist und unter UV-Anregung eine Lumineszenzquantenausbeute von insgesamt 93% aufweist.<sup>[5]</sup> Redispergierbare Nanoteilchen von  $\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$  könnten daher in verschiedenen Anwendungen eine effiziente und chemisch stabile Alternative zu organischen Laserfarbstoffen sein. In der Tat wurde bereits über den Einsatz von lumineszierenden Halbleiternanopartikeln wie CdSe zur Markierung von Biomolekülen<sup>[6]</sup> sowie als lichtemittierende Substanz in elektrolumineszierenden Schichten berichtet.<sup>[7]</sup>

Hier berichten wir über die Weiterentwicklung einer einfachen Eintopfreaktion, mit der mehr als 10 g des nanokristallinen ternären Phosphates  $\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.45}\text{Tb}_{0.15}\text{PO}_4$  in kolloidaler Form hergestellt werden können, ohne dass die Reaktanten schnell gemischt werden müssen. Letzteres wird bei Synthesen von Nanopartikeln häufig angewendet, um Keimbildung und Partikelwachstum zu trennen und dadurch eine enge Größenverteilung zu realisieren.<sup>[8]</sup> Bei Vergrößerung der Syntheseansätze wird dies wegen der großen Volumina jedoch immer schwieriger. Die hier angegebene Vorschrift liefert trotz des präparativen Maßstabes eine bemerkenswert enge Größenverteilung der Nanopartikel, wie die in Abbildung 1 wiedergegebenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM; Philips-CM-300-UT-Transmissionselektronenmikroskop) belegen. Die TEM-Aufnahmen zeigen ferner, dass die Nanopartikel einen durchschnittlichen Durchmesser von 5–6 nm haben und nahezu kugelförmig bis ellipsoid sind (Verhältnis der Hauptachsen 1:1 bis ca. 1:2). Die Partikel weisen mehr oder weniger stark ausgeprägte Kanten auf, was auf eine Facettierung und hohe Kristallinität der Nanokristallite hindeutet. Letzteres wird durch hochauflösende TEM-Aufnahmen (Abbildung 1b) bestätigt, auf denen für die meisten Partikel Netzebenen erkennbar sind, sowie durch das in Abbildung 2 dargestellte Röntgendiffraktogramm (XRD) von Pulvern des Materials. Abbildung 2 zeigt außer den Messwerten (der Übersichtlichkeit halber ist nur jeder zweite Messpunkt (+) wiedergegeben) auch eine Rietveld-Simulation<sup>[9]</sup> des Diffraktogramms (Linie durch die Messpunkte) sowie die Differenzkurve zwischen den Datenpunkten und der Rietveld-Anpassung. Den in der Rietveld-Simulation verwendeten numerischen Werten (Tabelle 1) zufolge entspricht das gemessene Profil dem für eine nanokristalline Monazitphase erwarteten. Die Anpassung ergibt einen über die Teilchenvolumina gemittelten Partikeldurchmesser von 5.7 nm, welcher mit den in den hochauflösenden TEM-Bildern beobachteten Größen recht gut übereinstimmt. Die Abmessungen der Elementarzelle sind nahezu identisch mit den bei makrokristallinem  $\text{LaPO}_4$  und  $\text{CePO}_4$  gefundenen Werten.

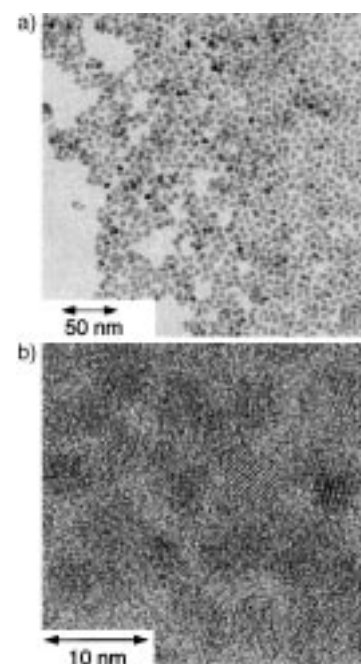


Abbildung 1. a) Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Nanopartikel. b) Hochauflöstes TEM-Bild derselben Partikel.

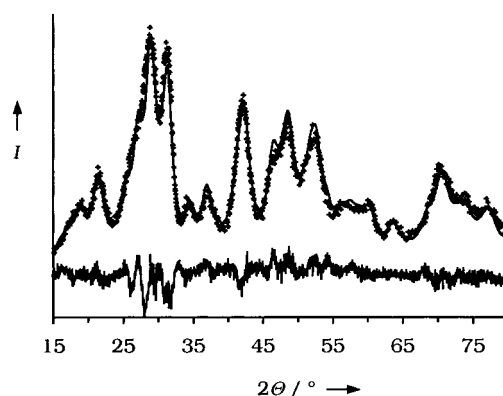


Abbildung 2. Pulver-Röntgendiffraktogramm (+) von  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Nanopartikeln, Rietveld-Anpassung (durchgehende Linie durch Datenpunkte) und Differenzkurve (durchgehende Linie unterhalb der Datenpunkte).

Tabelle 1. Ergebnisse der Rietveld-Anpassung aus Abbildung 2 und Elementarzellenparameter der  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Nanopartikel sowie von makrokristallinem  $\text{CePO}_4$  und  $\text{LaPO}_4$ .

	Nanopartikel	$\text{LaPO}_4$	$\text{CePO}_4$
Raumgruppe (Nr.)	$P12_1/n1$ (14)	$P12_1/n1$ (14)	$P12_1/n1$ (14)
$a$ [Å]	6.80	6.83	6.80
$b$ [Å]	7.03	7.07	7.02
$c$ [Å]	6.47	6.50	6.47
$\alpha$ [°]	90	90	90
$\beta$ [°]	103.9	103.3	103.5
$\gamma$ [°]	90	90	90
$\langle D_v \rangle$ [Å]	57	$\infty$	$\infty$

Pulver des nanokristallinen Materials können in polaren Lösungsmitteln leicht wieder zu klaren und streufreien kolloidalen Lösungen dispergiert werden. Die Agglomeration der Teilchen in diesen Lösungen wurde mittels Kleinwinkel-

Röntgenstreuung (SAXS; Kratky-Kompaktkamera) untersucht. Abbildung 3a zeigt die Streukurve einer Lösung der Nanopartikel (0.2 Gew.-%) in 2-Propanol, der eine kleine Menge Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid zugesetzt wurde. Unter der Annahme, dass die Streuzentren ideale Kugeln

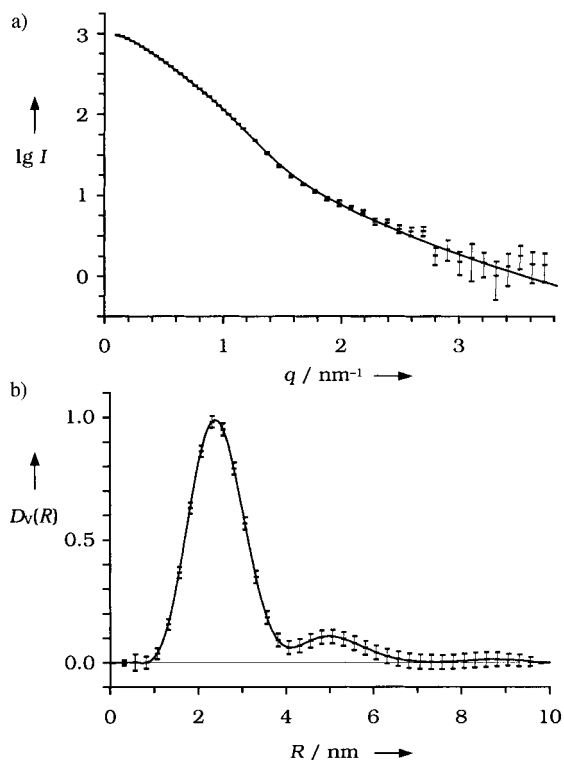


Abbildung 3. a) Kleinwinkel-Röntgenstreuungskurve (SAXS) einer Kolloidlösung von 0.2 Gew.-% LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb-Nanopartikeln in 2-Propanol. Zwischen dem Streuvektor  $q$  und dem Streuwinkel  $\theta$ , d.h. dem Winkel zwischen der Einfall- und der Nachweisrichtung, besteht die Beziehung  $q = (4\pi/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ , wobei  $\lambda_0$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ ; 0.154 nm) ist. b) Normierte Teilchengrößenverteilung  $D_V(R)$ , berechnet aus der Streukurve unter Annahme kugelförmiger Streuzentren mit dem Radius  $R$ .

sind, kann die Größenverteilung anhand der Streukurve mit Hilfe der indirekten Transformationsmethode<sup>[10]</sup> (ITP-Software, Universität Graz, Österreich) ermittelt werden. Die resultierende Verteilungskurve (Abbildung 3b) zeigt, dass der Durchmesser  $2R$  der meisten Streuzentren (90% des Gesamtstreuolumens oder ca. 98% der Streuzentren) kleiner als 8 nm ist, was auf wohlseparierte Primärpartikel schließen lässt. Mit dem zweiten, schwach ausgeprägten Maximum bei  $2R \approx 10$  nm wird insgesamt deutlich, dass die Agglomerate weniger als 15 nm groß sind. Der Lage und Halbwertsbreite des Hauptpeaks zufolge betragen die Teilchendurchmesser  $2R = 4.8 \pm 1.5$  nm, d.h. die Größenverteilung ist etwas breiter und die durchschnittliche Partikelgröße geringfügig kleiner als aus den TEM-Aufnahmen erwartet. Diese Abweichung ist sehr wahrscheinlich auf die nicht-sphärische Form vieler Teilchen zurückzuführen, die bei der Berechnung der Verteilungskurve nicht berücksichtigt wurde. Die geringe Agglomeration der Partikel lässt vermuten, dass die Teilchenoberfläche teilweise von Ethylhexanol- oder Ethylhexylphosphat-Molekülen bedeckt ist, ähnlich wie bei TOP/TOPO-bedeckten Halbleiternanoteilchen.<sup>[11a-c]</sup> Die Zu-

sammensetzung und die Eigenschaften der Oberfläche der Nanopartikel konnten wir allerdings noch nicht untersuchen.

Die optischen Eigenschaften unserer LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb-Partikel ähneln denen der CePO<sub>4</sub>:Tb-Nanoteilchen.<sup>[11b]</sup> Wie in Abbildung 4 schematisch dargestellt, bestimmen Übergänge

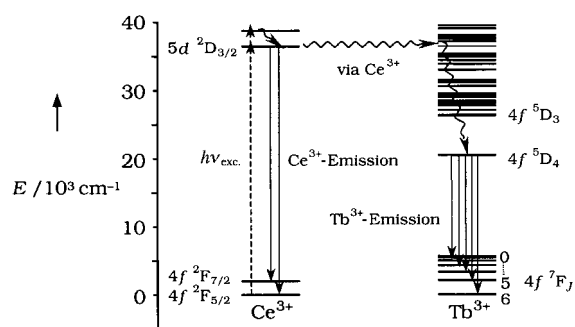


Abbildung 4. Energieniveauschema von LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb einschließlich optischer Übergänge und Energieübertragungsprozesse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Relaxation des angeregten Ce<sup>3+</sup>-Zustandes zum niedrigsten Schwingungsniveau nicht gezeigt.

zwischen 4f- und 5d-Elektronenzuständen des Cers sowie zwischen verschiedenen 4f-Elektronenzuständen des Terbiams die Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften. Bei UV-Anregung zeigen Kolloidlösungen wie auch Pulver von LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb-Nanoteilchen aufgrund von Übergängen zwischen dem angeregten <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-Zustand von Terbium und dessen <sup>7</sup>F<sub>*J*</sub>-Grundzuständen ( $J = 0-6$ ) eine starke gelblichgrüne Lumineszenz (Abbildung 5).<sup>[5]</sup> Das Lumineszenzspektrum un-

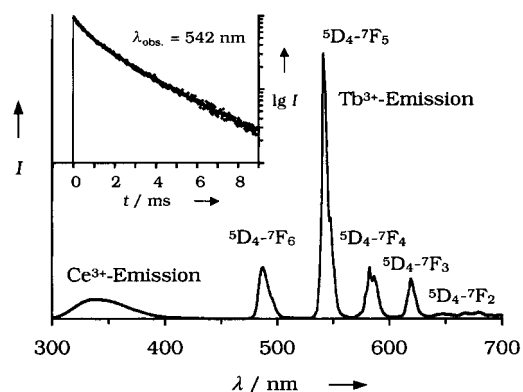


Abbildung 5. Lumineszenzspektrum (Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{exc}} = 275$  nm) einer verdünnten Kolloidlösung mit ca. 0.02 Gew.-% LaPO<sub>4</sub>:Ce,Tb-Nanopartikeln. Einschub: Lumineszenzabklingkurve desselben Kolloids ( $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm,  $\tau_{\text{exc}} = 15$  ns, Detektionswellenlänge  $\lambda_{\text{obs}} = 542$  nm).

terscheidet sich nicht wesentlich von dem des makrokristallinen Materials. In der Tat sollte sich die Teilchengröße auf die Lumineszenz nur wenig auswirken, da die Übergänge der wohl abgeschirmten f-Elektronen hauptsächlich durch die lokale Symmetrie des Gitterplatzes beeinflusst werden. Zusätzlich zu den Terbium-Linien zeigt das Lumineszenzspektrum eine breite Emissionsbande zwischen 300 und 400 nm, welche durch die 5d-4f-Emission von Cer verursacht wird. Diese Cer-Emission besteht aus zwei Übergängen vom niedrigsten <sup>2</sup>D-Zustand (<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub>) zu den Spin-Bahn-Komponen-

ten  $^2F_{7/2}$  und  $^2F_{5/2}$  des Grundzustandes. Im Unterschied zu den f-Elektronen von Terbium koppeln die d-Elektronenzustände des Cers stark mit den Phononen des Wirtgitters, was zu breiten, überlappenden Banden und einer beträchtlichen Stokes-Verschiebung führt. Letztere wird deutlich, wenn man das Fluoreszenzspektrum in Abbildung 5 mit dem Absorptionsspektrum des Kolloids (gestrichelte Linie in Abbildung 6) vergleicht. Da die Spin-Bahn-Komponenten  $^2D_{5/2}$  und

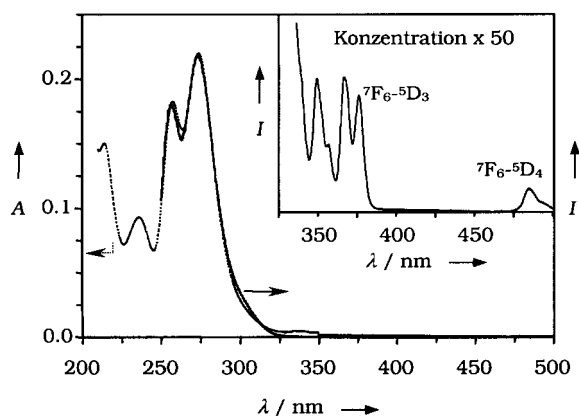


Abbildung 6. UV/Vis-Absorptionsspektrum (gestrichelte Linie) und Lumineszenzanregungsspektrum (durchgezogene Linie, Detektionswellenlänge  $\lambda_{\text{obs}} = 542$  nm) einer verdünnten Kolloidlösung mit ca. 0.02 Gew.-%  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$  in Methanol. Einschub: Lumineszenzanregungsspektrum ( $\lambda_{\text{obs}} = 542$  nm) einer 50-fach höher konzentrierten Lösung mit Übergängen vom Terbium- $^7F_6$ -Grundzustand in angeregte Terbium-Zustände.

$^2D_{3/2}$  des angeregten Cer-5d-Zustandes durch das Kristallfeld stark aufgespalten sind, zeigt das Absorptionsspektrum Maxima bei 214, 236, 258 und 274 nm. Das Intensitätsmuster und die Lage der Maxima sind identisch mit denen des Reflexions- und des Lumineszenzanregungsspektrums von makrokristallinem  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ .<sup>[11]</sup> Diese Charakteristika zeigen sich auch im Lumineszenzanregungsspektrum einer verdünnten Kolloidlösung der Nanoteilchen (Abbildung 6, durchgezogene Linie). Das Anregungsspektrum, aufgenommen bei der stärksten Terbium-Emissionslinie (542 nm), ist identisch mit dem durch die Cer-Banden dominierten Absorptionsspektrum, was den  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ -Energietransfer<sup>[11, 12]</sup> beweist. Bei UV-Anregung der Cer-Bande weist die Terbium-Emission von  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Nanoteilchen in *N,N*-Dimethylformamid/Methanol (1/50) eine Quantenausbeute von 42 % auf. Rechnet man die Cer-Fluoreszenz dazu, so beträgt die Gesamtquantenausbeute 61 %; sie gehört damit zu den höchsten Quantenausbeuten, die bislang bei unbeschichteten Nanokristallen festgestellt wurden. Höhere Quantenausbeuten wurden nur für Halbleiternanopartikel mit Kern-Schale-Struktur<sup>[13]</sup> beschrieben, d.h. für Partikel, auf die man eine ausreichend dicke Hülle aus einem Material mit ähnlichen Gitterkonstanten und großer Bandlücke heteroepitaktisch hat aufwachsen lassen. Diese Umhüllung verringert die Lumineszenzlöschung an der Teilchenoberfläche und erhöht die Stabilität gegen photochemische Korrosion, einem typischen Problem bei Halbleiterpartikeln. Ein Nachteil derartiger umhüllter Nanopartikel besteht allerdings darin, dass sie weniger leicht in größeren Mengen hergestellt werden können als nichtumhüllte.

Da eine Energieübertragung über die Teilchenoberfläche weiterhin möglich ist, hängt die Quantenausbeute von  $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$ -Nanopartikeln vom Lösungsmittel und von den Endgruppen an der Partikeloberfläche ab. Bedingt durch ihr großes Oberfläche:Volumen-Verhältnis werden nanokristalline Systeme durch die Eigenschaften der Teilchenoberfläche weitaus stärker beeinflusst, als dies bei makrokristallinem Material der Fall ist. So weisen z.B. Partikel, die mit Hilfe von etwas Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in Methanol redispersiert wurden, bei UV-Anregung des Cer-Bandes eine Quantenausbeute von nur 17 % für die Terbium-Emission sowie von 24 % für die Gesamtemission auf. Da die Cer-Emission und die Terbium-Emission um denselben Faktor (0.4) herabgesetzt wurden, müssen wir annehmen, dass der angeregte Zustand von Cer nicht nur durch Energieübertragung auf Terbium depopuliert wird, sondern darüber hinaus durch einen konkurrierenden Prozess, an dem das Lösungsmittel oder die verwendete Base beteiligt ist. In der Tat hängt die Lumineszenzquantenausbeute von metallorganischen Cerkomplexen<sup>[14]</sup> von den Liganden am Ceratom ab, der Lösmechanismus ist jedoch auch bei diesen Systemen noch nicht genau untersucht. Der Einfluss von Oberflächenmodifizierungen auf die Lumineszenzquantenausbeute der Teilchen wird deshalb von uns weiter untersucht werden.

Im Unterschied zu den optisch erlaubten d-f-Übergängen von Cer sind Übergänge vom Terbium- $^7F_6$ -Grundzustand in die höher angeregten Terbium-Zustände spin- und paritätsverboten und werden nur im Lumineszenzanregungsspektrum konzentrierter kolloidaler Lösungen (Einschub in Abbildung 6) beobachtet. Die geringen Übergangswahrscheinlichkeiten der f-f-Übergänge spiegeln sich auch in der langen Lebensdauer der Terbium-Lumineszenz wider. Die Lebensdauer wurde anhand der Lumineszenzabklingkurve der kolloidalen Lösung (Einschub in Abbildung 5) zu 3–4 ms abgeschätzt und ist damit ähnlich lang wie die des makrokristallinen Materials (3.2 ms).<sup>[11, 12]</sup>

Die Kinetik des Abklingens der Lumineszenz weicht leicht vom rein monoexponentiellen Verhalten ab. Wie kürzlich für  $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ -Nanopartikel<sup>[1b]</sup> diskutiert wurde, kann dies z.B. durch eine Energieübertragung vom angeregten Zustand des Terbioms zu Ionen, an denen eine Fluoreszenzlöschung auftritt, erklärt werden. Ursprung und genaue Beschaffenheit dieser Löscentren sind noch nicht bekannt. Gelänge es jedoch, diese Energieübertragung vom angeregten Terbium-Zustand zu unterdrücken, könnten sogar noch etwas höhere Quantenausbeuten der Terbium-Emission erzielt werden.

### Experimentelles

Synthese: 300 mL Tris(ethylhexyl)phosphat werden mit trockenem Stickstoff gespült und anschließend mit einer Lösung von 7.43 g  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (20 mmol), 8.38 g  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (22.5 mmol) und 2.80 g  $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (7.5 mmol) in 100 mL Methanol versetzt. Nachdem Wasser und Methanol bei 30–40 °C im Vakuum abdestilliert worden sind, wird eine frisch hergestellte Lösung von 4.90 g (50 mmol) kristalliner Phosphorsäure in einem Gemisch aus 150 mL Tris(ethylhexyl)phosphat und 65.5 mL (150 mmol) Trioctylamin zugegeben. Die klare Lösung wird wiederholt evakuiert und mit Stickstoff gespült, um die Oxidation von  $\text{Ce}^{3+}$  zu  $\text{Ce}^{4+}$  bei erhöhten Temperaturen zu verhindern, und danach auf 200 °C erhitzt. Während des Erhitzens wird ein Teil des Phosphorsäureesters gespalten, und der Siedepunkt des Kolloids nimmt langsam ab. Der Heizvorgang wird

beendet, sobald die Temperatur auf 170–175 °C (nach 30–40 h) gefallen ist. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das transparente Kolloid mit dem vierfachen Volumen an Methanol versetzt, woraufhin die Nanokristalle ausfallen. Diese werden abzentrifugiert, mit Methanol gewaschen und getrocknet (Ausbeute: 10.8 g, 89 %).

Um transparente und streufreie Kolloidlösungen zu erhalten, werden 50 mg des Pulvers entweder in 5 mL *N,N*-Dimethylformamid bei 100 °C oder in 5 mL Methanol, das einige Tropfen einer Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid (25 Gew.-%) in Methanol enthält, redispersiert. Vor den spektroskopischen Messungen wurden beide Lösungen mit Methanol oder 2-Propanol um den Faktor 50 verdünnt.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute bei Raumtemperatur wurde die Emission der Kolloidlösung mit derjenigen einer Lösung von Rhodamin 6G (Lambda Physics, laser grade; in spektroskopisch reinem Ethanol) verglichen, wobei die beiden Lösungen identische optische Dichten bei der Anregungswellenlänge aufwiesen.

Eingegangen am 2. Mai  
veränderter Fassung am 17. Oktober 2000 [Z 15056]

## Synthese funktionalisierter Cyclohexadien-*trans*-dirole durch rekombinante *Escherichia-coli*-Zellen\*\*

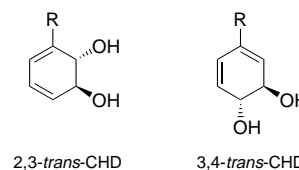
Dirk Franke, Georg A. Sprenger und Michael Müller\*

Durch Ganzzellbiotransformation produzierte funktionalisierte Cyclohexadien-*cis*-dirole (*cis*-CHD) haben sich in der organischen Synthese als äußerst wertvolle Ausgangssubstanzen zur Herstellung zahlreicher Natur- und Wirkstoffe erwiesen.<sup>[1]</sup> Ausgehend von *cis*-CHD sind z. B. Synthesen zu Conduritol,<sup>[2]</sup> Zeylena<sup>[3]</sup> und *ent*-Morphinan<sup>[4]</sup> erarbeitet worden.

Am Diensystem substituierte Cyclohexadiendirole mit *trans*-ständiger Glycoleinheit (*trans*-CHD) haben sich dagegen bislang nicht als chirale Synthesebausteine etablieren können. Grund hierfür ist die bislang schlechte Verfügbarkeit dieser Verbindungen. Zum einen können durch die Dioxygenase-katalysierte Dihydroxylierung von Arenen keine *trans*-Diol-Einheiten aufgebaut werden, während die Epoxidierung durch eine Monooxygenase und die nachfolgende nucleophile Öffnung in aller Regel racemische Produkte liefern. Zum anderen sind alle chemischen Routen zu *trans*-CHD durch geringe Enantioselektivität sowie aufwändige Synthesefolgen gekennzeichnet.<sup>[5, 6]</sup> Versuche verschiedener Arbeitsgruppen, *trans*-CHD direkt aus *cis*-CHD herzustellen, waren ebenfalls durch geringen Erfolg in Bezug auf die Gesamtausbeuten gekennzeichnet.<sup>[3, 7]</sup>

Gleichwohl konnte gezeigt werden, dass *trans*-CHD und insbesondere Derivate von *trans*-2,3-Dihydroxy-2,3-dihydrobenzoesäure ideale Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Aminocarbazuckern (z. B. Valienamin)<sup>[5b]</sup> und natürlichen Cyclohexanbisepoxiden (z. B. Crotepoxid)<sup>[8]</sup> sind.

*trans*-CHDs kommen aber auch als Folgemetabolite des Shikimatbiosyntheseweges in Bakterien, Pflanzen und Pilzen vor und sind damit prinzipiell durch Eingriffe in deren Metabolismus (metabolic engineering) zugänglich. So konnten Frost et al. beispielsweise Shikimisäure und Chinasäure



- [1] a) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706; b) T. J. Trentler, T. E. Denler, J. F. Bertone, A. Agrawal, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1613; c) O. I. Micic, C. J. Curtis, K. K. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4966; d) A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212; e) A. A. Guzelian, U. Banin, A. V. Kadavanich, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1432; f) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3655; g) J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11596; h) K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824.
- [2] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [3] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, **1994**.
- [4] N. Hashimoto, Y. Takada, K. Sato, S. Ibuki, *J. Lumin.* **1991**, *48–49*, 893.
- [5] B. M. J. Smets, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16*, 283.
- [6] a) M. Bruchez, Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* **1998**, *281*, 2013; b) W. C. W. Chan, S. Nie, *Science* **1998**, *281*, 2016.
- [7] a) V. L. Colvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, *Nature* **1994**, *370*, 354; b) B. O. Daboussi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1316; c) Y. Yang, J. Huang, S. Liu, J. Shen, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 131; d) M. C. Schlamp, X. Peng, A. P. Alivisatos, *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 5837.
- [8] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5343.
- [9] a) R. X. Fischer, C. Lengauer, E. Tillmanns, R. J. Ensink, C. A. Reiss, E. J. Fantner, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133–136*, 287; b) R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [10] a) O. Glatter, *J. Appl. Crystallogr.* **1980**, *13*, 7; b) O. Glatter, *Acta Phys. Austriaca* **1977**, *47*, 83; c) O. Glatter, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, *10*, 415.
- [11] J.-C. Bourcet, F. K. Fong, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 34.
- [12] W. van Schaik, S. Lizzo, W. Smit, G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 216.
- [13] a) A. R. Kontan, R. Hull, R. L. Opila, M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, P. J. Carroll, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1327; b) C. F. Hoener, K. A. Allan, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, T. E. Mallouk, S. E. Webber, J. M. White, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3812; c) M. Danek, K. F. Jensen, C. B. Murray, M. G. Bawendi, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 173; d) M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468; e) O. I. Micic, J. R. Sprague, Z. Lu, A. J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3150; f) X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019; g) B. O. Daboussi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mat-toussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463.
- [14] S. T. Frey, W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1073.

[\*] Dr. M. Müller, Dipl.-Chem. D. Franke  
Institut für Biotechnologie 2 (IBT-2)  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
52425 Jülich (Deutschland)  
Fax: (+49)2461-61-3870  
E-mail: mi.mueller@fz-juelich.de

Priv.-Doz. Dr. G. A. Sprenger  
Institut für Biotechnologie 1 (IBT-1)  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
52425 Jülich (Deutschland)

[\*\*] D.F. wurde von der Graduiertenförderung des Landes NRW und von der Studienstiftung des deutschen Volkes unterstützt. Professor Dr. Klaus Hantke, Universität Tübingen, danken wir für die freundliche Bereitstellung der *E.-coli*-Mutanten H1882 und AN193, Professor Dr. Eckhard Leistner, Universität Bonn, sowie Dr. Rolf Müller, GBF Braunschweig, für hilfreiche Diskussionen und Ursula Degner sowie Regine Halbach für die wertvolle Mithilfe bei den gentechnischen Arbeiten. Professor Dr. Christian Wandrey danken wir für die stets gewährte großzügige Unterstützung.