

**Synthese und Charakterisierung von Perylen-  
diimid- und Xanthen-funktionalisierten  
Silica-Nanopartikeln sowie Untersuchungen zu der  
Farbstoff-Partikel-Wechselwirkung**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät

der Universität des Saarlandes

von

Nadja Denise Klippel, M. Sc.

Saarbrücken

2021

**Tag des Kolloquiums:** 30. Juni 2021

**Dekan:** Prof. Dr. Jörn Eric Walter

**Berichtersteller/in:** Prof. Dr. Guido Kickelbick

Prof. Dr. Gregor Jung

**Vorsitzende/r:** Prof. Dr. Andreas Speicher

**Akad. Mitarbeiter/in:** Dr. Andreas Rammo

Die vorliegende Arbeit wurde von August 2015 bis Februar 2019 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Guido Kickelbick am Lehrstuhl für anorganische Festkörperchemie der Universität des Saarlandes angefertigt.



## DANKSAGUNGEN

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Guido Kickelbick bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Arbeitskreis meine Dissertation zu diesem interessanten Thema anzufertigen. Er hat mir die Freiheit gelassen, mein Themengebiet eigenständig zu erkunden und zu entwickeln. Durch seine Lösungsansätze und Ideen habe ich mein Ziel nicht aus den Augen verloren und wurde auf wichtige Aspekte aufmerksam gemacht.

Weiterhin gilt mein Dank meinem wissenschaftlichen Begleiter Prof. Dr. Gregor Jung. Insbesondere bei spektroskopischen Fragen war er mir eine große Hilfe und konnte mir bei einigen Fragestellungen weiterhelfen. Auch sein großes Interesse an meiner Arbeit, was sich unter anderem in regelmäßigen Besuchen meiner Seminarvorträge äußerte, hat mich sehr gefreut und motiviert.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kollegen der Arbeitsgruppe Kickelbick sowie der Arbeitsgruppe WASTe für das sehr angenehme Arbeitsklima bedanken. Viele von euch sind mir auch auf freundschaftlicher Ebene sehr ans Herz gewachsen.

Besonderer Dank geht an meinen Laborpartner in Dudweiler und später auch auf dem Saarbrücker Campus Achim Koch.

Außerdem danke ich Jessica Bauer, Dennis Becker, Max Briesenick, Kristina Brix, Robert Haberkorn, Christina Hein, Ralf Kautenburger, Thomas Klein, Dennis Meier, Mana Mohamed, Bastian Oberhausen, Christina Odenwald, Sandra Schäfer, Nils Steinbrück und Patrick Wenderoth. Mit euch hat das Arbeiten im Labor sehr viel Spaß gemacht!

Achim Koch und Kristina Brix danke ich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Bei Anne Clasen vom Arbeitskreis Gregor Jung möchte ich mich für Ihre Hilfe bei den Anisotropie-Messungen und auch für sonstige Ratschläge und wertvolle Informationen zum Thema fluoreszente Nanopartikel bedanken.

Meiner Bachelor-Studentin Anahita Emminghaus und meiner Vertieferin Mirjam Jakob möchte ich ebenfalls für ihre hilfreichen Beiträge zu meiner Forschung danken.

Susanne Limbach danke ich für ihre immer sehr freundliche und kompetente Hilfe in organisatorischen Belangen aller Art.

Susanne Harling danke ich für die CHN-Analysen, Jörg Schmauch für die Einführung und Hilfe bei TEM-Messungen, Michael Zimmer für die CP/MAS-Spektren, Sarah Schumacher für die

Zeta-Potential-Titrationen und BET-Messungen und Traudel Allgayer und Christel Hassler für ihre unentbehrliche Unterstützung im Labor und bei Praktika.

Ein besonders großer Dank gilt meinem Freund Philipp und meinen Eltern Joachim, Thea und meinem Bruder Jan dafür, dass sie immer für mich da waren und mich unterstützt und motiviert haben.

## **KURZZUSAMMENFASSUNG**

Obwohl mit organischen Fluoreszenzfarbstoffen modifizierte Partikel häufig verwendete Materialien sind, existieren nur wenige Studien zur Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikel sowie dem Farbstoffrückhalt in Abhängigkeit der Art der Farbstoffanbindung.

In dieser Arbeit wurden fluoreszierende Silica-Nanopartikel mit verschiedenen organischen Fluoreszenzfarbstoffen hergestellt und Wechselwirkungen der Farbstoffe mit den Partikeln sowie der Farbstoffrückhalt untersucht.

Als Fluoreszenzfarbstoffe wurden verschiedene Xanthen- und Perylen-Derivate verwendet und diese über kovalente oder nicht-kovalente Wechselwirkungen im Partikel-Inneren oder auf der Partikel-Oberfläche angebunden. Die Position der Farbstoffe wurde mittels einer Lösemittel-Studie nachgewiesen. Die Stärke der Partikel-Farbstoff-Wechselwirkung wurde neben Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen in verschiedenen Lösemitteln auch durch Adsorptions-Experimente an verschiedenen Partikel-Größen sowie mit Auswasch-Experimenten („Leaching“) überprüft.

Es konnte gezeigt werden, dass eine kovalente Bindung bei 50 nm Partikeln ohne weitere Funktionalisierung im Falle der verwendeten Farbstoffe unerlässlich für eine stabile Farbstoff-Bindung ist. Die physisorbierten Farbstoffe Rhodamin B und Uranin lassen sich in wenigen Waschsritten fast vollständig entfernen. Eine Verbesserung des Farbstoff-Rückhaltes von Farbstoffen ohne Ankergruppe wurde durch Veresterung von Rhodamin B und anschließende Oberflächenfunktionalisierung mit Alkylketten verschiedener Länge erreicht. Der Effekt dieser lipophilen Funktionalisierung lässt sich ebenfalls mit einer hydrophilen Polyethylenglycol-Funktionalisierung erreichen, wodurch die Partikel auch in biologischen Medien gut dispergiert werden können.

## **ABSTRACT**

Although particles modified with organic fluorescent dyes are frequently used materials, there are only a few studies on the interaction between dye and particle and the retention of dye depending on the type of dye attachment.

In this work, fluorescent silica nanoparticles with various organic fluorescent dyes were produced and interactions between dye-particle binding and dye retention were investigated.

Various fluorescent xanthene and perylene derivatives have been used as fluorescent dyes and these have been functionalized via covalent or noncovalent interactions in the particle interior or on the particle surface. The position of the dyes was detected by means of a solvent study. In addition to fluorescence anisotropy measurements in various solvents, the particle-dye interaction strengths were also investigated by leaching and adsorption experiments.

It was shown that a covalent bond at 50 nm particles without further functionalization in the case of the dyes used is essential for stable dye binding. The physisorbed dyes rhodamine B and uranine can be almost completely removed in a few washing steps. An improvement in the retention of dyes without anchor group was achieved by esterification of rhodamine B and subsequent surface functionalization with alkyl chains of different lengths. The effect of this lipophilic functionalization can also be achieved with a hydrophilic polyethylene glycol functionalization, whereby the particles are also well dispersible in biological media.

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

2-EHA	2-Ethylhexylamin
abs.	absolutiert
APTES	3-(Aminopropyl)triethoxysilan
Äq.	Äquivalente
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CHN	Elementaranalyse
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
em	Emission
ex	Extinction (engl. Anregung)
FITC	Fluoresceinisothiocyanat
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
Hex	<i>n</i> -Hexan
LED	Leuchtdiode
MAS	magic-angle-spinning
MSNPs	Mesoporöse Silica-Nanopartikel
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NP	Nanopartikel
OLED	organische Leuchtdiode
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid

PDI	Perylendiimid
PEG	Polyethylenglycol
QD	quantum dot (engl. Quantenpunkt)
QY	quantum yield (engl. Quantenausbeute)
R6G	Rhodamin 6G
RB	Rhodamin B
RBITC	Rhodamin B isothiocyanat
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethoxysilan
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMS	Trimethylsilyl
ü. N.	Über Nacht
UV	Ultraviolett
$\delta$	Chemische Verschiebung

# INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung .....	1
1.1	Fluoreszierende Nanopartikel .....	1
1.1.1	Anwendungen.....	1
1.1.2	Fluoreszenzfarbstoffe und deren Modifizierung .....	3
1.1.3	Herstellung von fluoreszierenden Silica-Nanopartikeln .....	11
1.2	Stabilität der Partikel-Farbstoff-Bindung .....	18
1.2.1	Allgemeines.....	19
1.2.2	Charakterisierung der Partikel-Farbstoff-Wechselwirkung mittels stationärer Fluoreszenz-Anisotropie .....	19
1.2.3	Adsorptionswechselwirkungen nicht kovalent gebundener Farbstoffe mit Partikeln .....	22
1.2.4	Auswaschen von organischen Fluoreszenzfarbstoffen .....	25
2	Zielsetzung und Motivation .....	29
3	Ergebnisse und Diskussion.....	32
3.1	Farbstoffvorstufen .....	32
3.1.1	Überblick.....	32
3.1.2	Xanthen-Derivate .....	35
3.1.3	Perylen-Derivate.....	40
3.2	Nanopartikel-Synthese.....	60
3.2.1	Modifizierte Stöber-Synthese.....	60
3.2.2	Farbstoff markierte Partikel .....	62
3.2.3	Bestimmung der Farbstoff-Verteilung im Partikel.....	81
3.2.4	Charakterisierung der Partikel-Farbstoff-Wechselwirkung durch stationäre Fluoreszenz-Anisotropie .....	86
3.2.5	Einfluss der Aufarbeitung .....	89
3.3	Verbesserung des Farbstoff-Rückhaltes nicht-kovalent gebundener Farbstoffe .....	97
3.3.1	Veresterung von Xanthen-Farbstoffen .....	97

3.3.2	Oberflächenfunktionalisierung der Partikel .....	98
3.4	Auswasch-Experimente .....	102
3.4.1	Auswaschen der Kern-Partikel .....	102
3.4.2	Auswaschen der oberflächenfunktionalisierten Partikel .....	105
3.4.3	Adsorptionsexperimente.....	106
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	118
5	Experimenteller Teil.....	122
5.1	Chemikalien.....	122
5.2	Methoden .....	122
5.3	Synthese der Farbstoffvorstufen .....	125
5.3.1	Xanthene.....	125
5.3.2	Perylene .....	126
5.4	Synthese der Nanopartikel.....	138
5.4.1	Fluoreszente Kernpartikel mit homogener Farbstoffverteilung .....	138
5.4.2	Fluoreszente Kernpartikel mit Farbstoff auf der Oberfläche .....	140
5.4.3	Immobilisierung von Rhodamin B .....	140
5.4.4	Alkylierung der Partikeloberfläche .....	141
5.5	Auswasch-Experimente .....	141
5.6	Adsorptions-Experimente .....	142
5.7	Ninhydrin-Test.....	143
6	Quellen .....	144
7	Anhang .....	156
7.1	Fluoreszenz-Anisotropie-Spektren .....	156
7.1.1	Anisotropien der freien Farbstoffe im Vergleich zu Partikel .....	156
7.1.2	Anisotropien in Abhängigkeit von Lösemittel und Farbstoff-Konzentration ..	157
7.2	NMR-Spektren.....	158
7.2.1	Xanthene.....	158
7.2.2	Perylene .....	159

7.3	IR-Spektren.....	172
7.3.1	Perylene.....	172
7.3.2	Wichtige Edukte.....	176
7.4	UV/Vis- und Fluoreszenzspektren.....	177
7.4.1	Xanthene.....	177
7.4.2	Perylene.....	179
7.5	Einfluss der Partikelauflösung .....	185
7.6	Auswertung Größenverteilungen TEM .....	187
7.7	Abbildungsverzeichnis .....	189
7.8	Schemata Verzeichnis.....	195
7.9	Tabellenverzeichnis .....	196



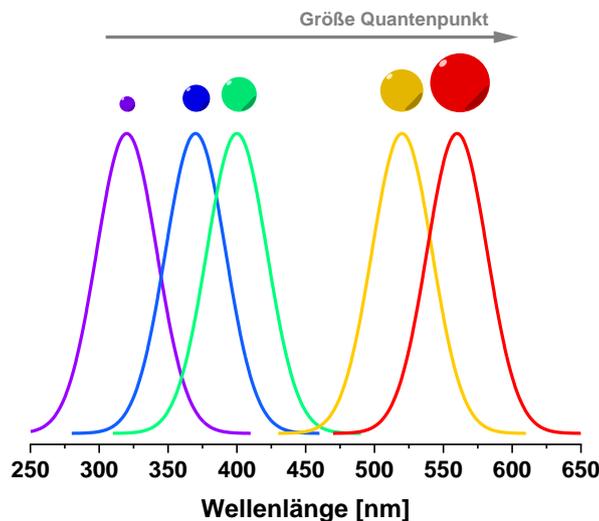
# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Fluoreszierende Nanopartikel

Aufgrund der hohen Sensitivität der Fluoreszenz kann diese als effizientes Werkzeug in verschiedensten Materialien verwendet werden.<sup>[1]</sup> Fluoreszente Nanopartikel werden vor allem als Marker und als Sensoren in medizinischen und biologischen Anwendungen wie dem Bioimaging und Biosensing eingesetzt.<sup>[2-5]</sup> Wichtig für den Einsatz in biologischem Material ist die chemische Stabilität der Farbstoffe sowie deren sichere Bindung an die Partikel, um eine gleichbleibende Helligkeit der Fluoreszenz zu gewährleisten und mögliche toxische Effekte der Farbstoffe auf die umgebende Biomatrix zu vermeiden.<sup>[6,7]</sup>

### 1.1.1 Anwendungen

Fluoreszierende Partikel werden vor allem als Marker und Sensoren verwendet,<sup>[8-12]</sup> finden aber auch Einsatz in LED-Anwendungen,<sup>[13-15]</sup> oder Solarzellen.<sup>[16-18]</sup> Hierzu können, je nach Anwendungsfeld, Partikel verschiedener Größe und Zusammensetzung verwendet werden. Um eine Zell-Gängigkeit zu erreichen, werden zumeist Partikel im nanoskaligen Bereich eingesetzt. Ein häufig verwendetes nanopartikuläres Material sind Halbleiter-Quantenpunkte (engl. *quantum dots*, QDs).<sup>[19]</sup>



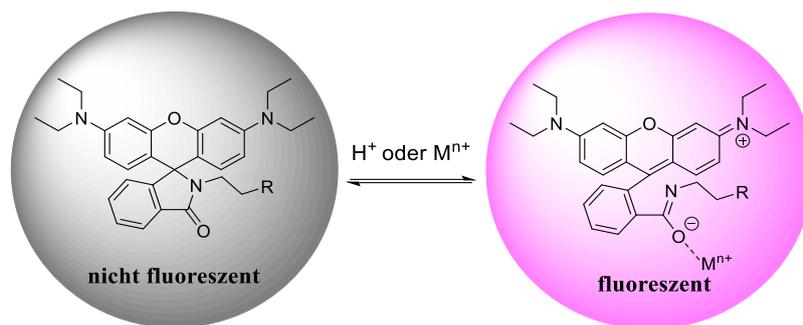
**Abbildung 1:** Rotverschiebung des Emissionsspektrums durch Vergrößerung des Durchmessers von Quantenpunkten, Zeichnung in Anlehnung an Quelle <sup>[20]</sup>

Hierbei handelt es sich zumeist um Partikel aus mehreren Halbleitern der Gruppe II-VI oder III-V wie z. B. PbS, CdTe, InP, InGaP oder CdSe<sup>[21]</sup> aus  $10^3$  bis  $10^4$  Atomen. Die spektralen Eigenschaften der Partikel wie die Absorption und Emission lassen sich über die Größe der Partikel steuern („Quantum-Size-Effekt“, vgl. **Abbildung 1**).

Andere Eigenschaften der Halbleiter-QDs unterscheiden sie grundlegend von denen der organischen Farbstoffe, da sie breitere Absorptionsquerschnitte, größere Stokes-Verschiebungen und nur eine sehr geringe Tendenz zum Ausbleichen bei Bestrahlung zeigen. Bei vielen Anwendungen sind dies gewünschte Eigenschaften, jedoch zeigen Halbleiter-QDs gerade bei dem Einsatz in biologischen Medien auch einige nachteilige Attribute wie eine hydrophobe Oberfläche, schwierige Oberflächenmodifizierung und eine hohe Toxizität der benötigten Vorstufen wie  $Pb^{+2}$  und  $Cd^{2+}$ . Außerdem neigen Halbleiter-QDs wie alle Einzelemitter-Systeme in einem gewissen Maße zu Blink-Phänomenen und zu Dunkelzuständen, was die Effizienz der Emission senkt und höhere Konzentrationen der Partikel notwendig macht.<sup>[21]</sup>

Eine Alternative zu Halbleiter-QDs sind fluoreszente Silica-Nanopartikel, bei denen es sich um hybride organisch-anorganische Partikel handelt. Die Silica-Matrix nimmt bei diesen Partikeln zumeist eine Funktion als Schutzhülle ein, die zum einen eine relativ hohe chemische Stabilität aufweist, zum anderen aber auch die Photostabilität und sogar die Leuchtkraft der enthaltenen Farbstoffe erhöhen kann. Die verbesserte Photostabilität und erhöhte Leuchtkraft wird mit dem Schutz der im Partikelinneren eingeschlossenen Farbstoffe vor eindringenden Lösemittelmolekülen erklärt.<sup>[22]</sup> Weiterhin geht die Verwendung von Silica als Matrix-Material mit anderen Vorteilen wie Transparenz, einer polaren Oberfläche und damit guter Dispergierbarkeit in wässrigen Medien, einfache chemische Modifizierung und einer guten Biokompatibilität einher.<sup>[23,24]</sup>

Neben der Verwendung als Marker gewinnt der Einsatz fluoreszenter Partikel als Sensormaterialien zunehmend an Bedeutung.<sup>[9,11,25,26]</sup> Durch geschickte Wahl spezieller Farbstoffe können zum Beispiel pH- oder Temperaturabhängigkeit der Farbstoffe genutzt werden, um bestimmte Vorgänge in dem die Partikel umgebenden Medium zu visualisieren. Weiterhin können markierte Partikel zur spezifischen Detektion von Metallionen verwendet werden. Ein bekanntes Beispiel ist ein Rhodamin B Derivat, welches in seiner Spirolactam-Form farblos vorliegt und erst im sauren Medium oder in Gegenwart bestimmter Metallionen wie zum Beispiel  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  oder  $Pb^{2+}$  den Spirolactam-Ring öffnet und dann durch Ausbildung eines mesomeren  $\pi$ -Elektronensystems eine starke Fluoreszenz zeigt (**Abbildung 2**).



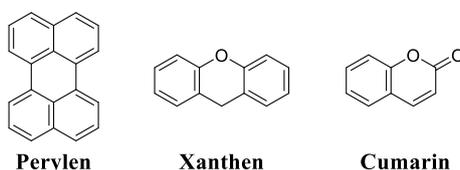
**Abbildung 2:** On/Off-Fluoreszenz-Sensor durch Öffnung des Spirolactam-Ringes, Darstellung in Anlehnung an Kim *et al.*<sup>[27]</sup>

Durch welches Kation die Ringöffnung erfolgt, kann durch Wahl des Substituenten R am Spirolactam gesteuert werden.

## 1.1.2 Fluoreszenzfarbstoffe und deren Modifizierung

### 1.1.2.1 Allgemeines

Ein bedeutender Vorteil von organischen Fluoreszenzfarbstoffen im Vergleich zu Halbleiter-QDs besteht in der enormen Vielfalt an prinzipiell zur Verfügung stehenden fluoreszierenden Molekülen. Häufig verwendete Chromophore sind zum Beispiel Xantheme, Cumarine und Perylene (**Abbildung 3**).



**Abbildung 3:** Grundgerüste von häufig verwendeten Fluoreszenzfarbstoffen.

Die Charakterisierung von Fluorophoren erfolgt häufig mittels Bestimmung der Quantenausbeute (QY) oder der Fluoreszenzlebensdauer.

Als Fluoreszenz-Quantenausbeute wird das Verhältnis zwischen der Zahl der emittierten und der Zahl der absorbierten Photonen bezeichnet. Die Abgabe der aufgenommenen Energie des Fluorophors kann durch Emission von Strahlung oder strahlungslos erfolgen, was als Verhältnis zwischen den Ratenkonstanten  $k_r$  bei Abgabe von Strahlung und die Ratenkonstante  $k_{nr}$  für die strahlungslose Energieabgabe dargestellt werden kann (**Gleichung 1**).<sup>[28]</sup> Da Emissionsspektren unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge sind („Kasha’s Regel“),<sup>[29]</sup> ist auch die Quantenausbeute unabhängig von der Anregungswellenlänge.

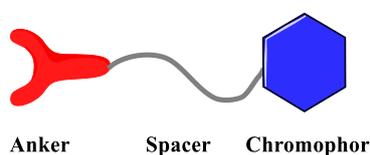
$$QY = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1)$$

Moleküle, welche eine sehr starke Emission aufweisen, besitzen nach **Gleichung (1)** eine Quantenausbeute im Bereich von 1, da  $k_{nr} \approx 0$ .

Eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit von Fluorophoren neben der Quantenausbeute ist die Fluoreszenz-Lebensdauer. Die Fluoreszenz-Lebensdauer  $\tau$  ist die durchschnittliche Zeit, welche ein Molekül im angeregten Zustand vor seiner Rückkehr in den Grundzustand verbringt. Die Relaxation in den Grundzustand kann ebenfalls durch strahlende- und nichtstrahlende Prozesse verursacht werden (**Gleichung (2)**).<sup>[28]</sup>

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (2)$$

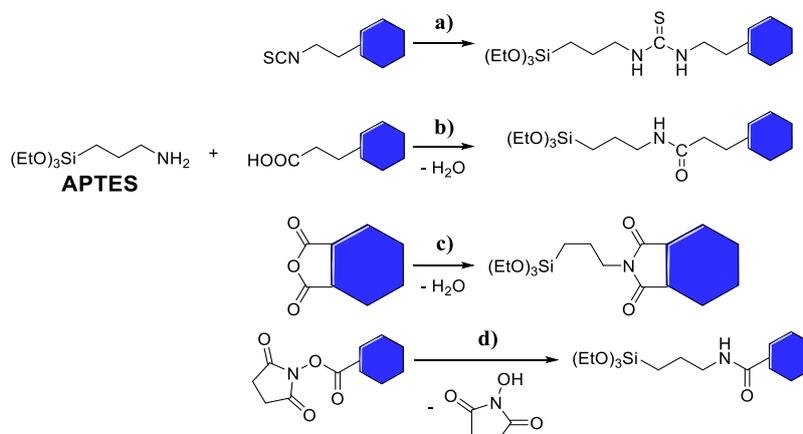
Durch Modifizierung mit entsprechenden Gruppen am  $\pi$ -Elektronensystem können die spektralen Eigenschaften der Chromophore beeinflusst werden<sup>[30]</sup> oder aber die Immobilisierung des Farbstoffes an einer Oberfläche erreicht werden. Zum Immobilisieren des Farbstoffes werden sogenannte Ankergruppen an einem Abstandshalter (engl. „*spacer*“) verwendet (**Abbildung 4**), die im Falle der Immobilisierung auf einer Silica-Oberfläche meist aus Trialkoxysilan- oder Trichlorsilan-Gruppen bestehen.<sup>[31]</sup>



**Abbildung 4:** Allgemeiner Aufbau eines Kupplungsreagenzes.

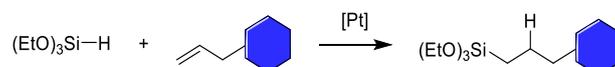
Weitere Feinabstimmung bezüglich der Beweglichkeit der Farbstoffmoleküle ist durch Wahl des Abstandshalters möglich, der zum Beispiel aus unterschiedlich langen Alkyl- oder auch Polyethylenglycol-Gruppen bestehen kann. Die Verbindung zwischen Chromophor und der Ankergruppe hängt vom verwendeten Ausgangsmolekül ab. Sehr häufig wird 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) als Ankergruppe und Abstandshalter verwendet, da mit primären Aminen viele Verknüpfungsreaktionen denkbar sind. Eine beliebte Möglichkeit ist die Additionsreaktion von APTES mit Isothiocyanaten unter Ausbildung eines Thioharnstoffes (**Schema 1 a**),<sup>[32,33]</sup> aber auch Verknüpfungen mit Carbonsäuren zu Carbonsäureamiden<sup>[34]</sup> und mit cyclischen Carbonsäureanhydriden zu Imiden sind möglich (**Schema 1 b** und **c**).<sup>[35,36]</sup> Auch Succinimidylester (NHS-Ester) mit Chromophor, welche häufig für Kupplungsreaktionen mit

Proteinen genutzt werden,<sup>[37,38]</sup> können mit APTES unter Abspaltung von *N*-Hydroxysuccinimid (NHS) zu einem Amid reagieren (**Schema 1 d**).<sup>[39]</sup>



**Schema 1:** Mögliche Kupplungsreaktionen von APTES mit reaktiven Gruppen an Chromophoren. a) Addition mit Isothiocyanat, b) Kondensationsreaktion mit Carbonsäuren, c) Kondensationsreaktion mit cyclischen Carbonsäureanhydriden, d) Reaktion mit Succinimidylestern.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Hydrosilylierung der terminalen Doppelbindung des Chromophormoleküls mit einem Silan, die in der Regel mit Hilfe eines Platin-Katalysators durchgeführt wird. Klassisch wird seit 1957 der Speier-Katalysator verwendet, welcher aus Hexachloridoplatinsäure  $H_2[PtCl_6]$  in *iso*-Propanol besteht.<sup>[40]</sup> Modernere Katalysatoren mit erhöhter Aktivität und Selektivität sowie einer besseren Löslichkeit in organischen Medien sind der 1973 entwickelte Karstedt-Katalysator (Pt(0)-Komplex mit Vinyl-Siloxan-Liganden)<sup>[41]</sup> oder der Ossko-Katalysator (Platin-Carbonyl-Cyclovinylmethylsiloxan-Komplex) von 1974.<sup>[42]</sup> Bei der Hydrosilylierungsreaktion wird das Silan in anti-Markovnikov-Position an die Doppelbindung addiert (**Schema 2**), wodurch die Triethoxysilan-Funktion eingeführt wird.

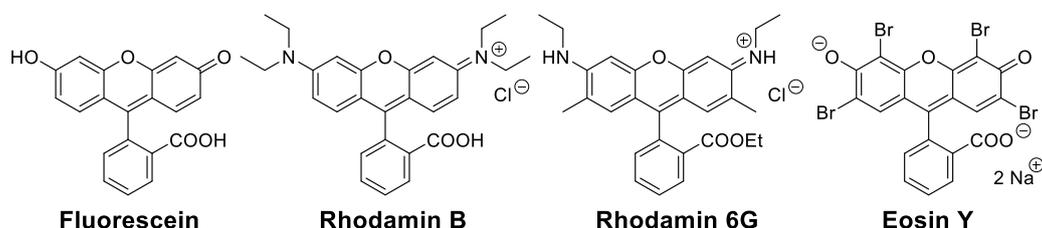


**Schema 2:** Hydrosilylierungsreaktion zwischen einem Silan mit Trialkoxyankergruppe und einem Chromophor mit terminaler Doppelbindung.

Verwendet zur Modifizierung organischer Fluoreszenzfarbstoffe wurde die Hydrosilylierung mit dem Karstedt-Katalysator zum Beispiel 2009 von Langhals *et al.*, die durch diesen Reaktionstyp verschiedene Perylendiimide mit Trimethoxysilan-Ankergruppen ausstatteten.<sup>[43,44]</sup> Weiterhin wurden durch Hydrosilylierung in Naphthalimid-Farbstoffe<sup>[45]</sup> sowie in Fluorescein-, Rhodamin B- und Cumarin-Farbstoffe Trialkoxysilangruppen bereits erfolgreich eingeführt.<sup>[46,47]</sup>

### 1.1.2.2 Xanthere

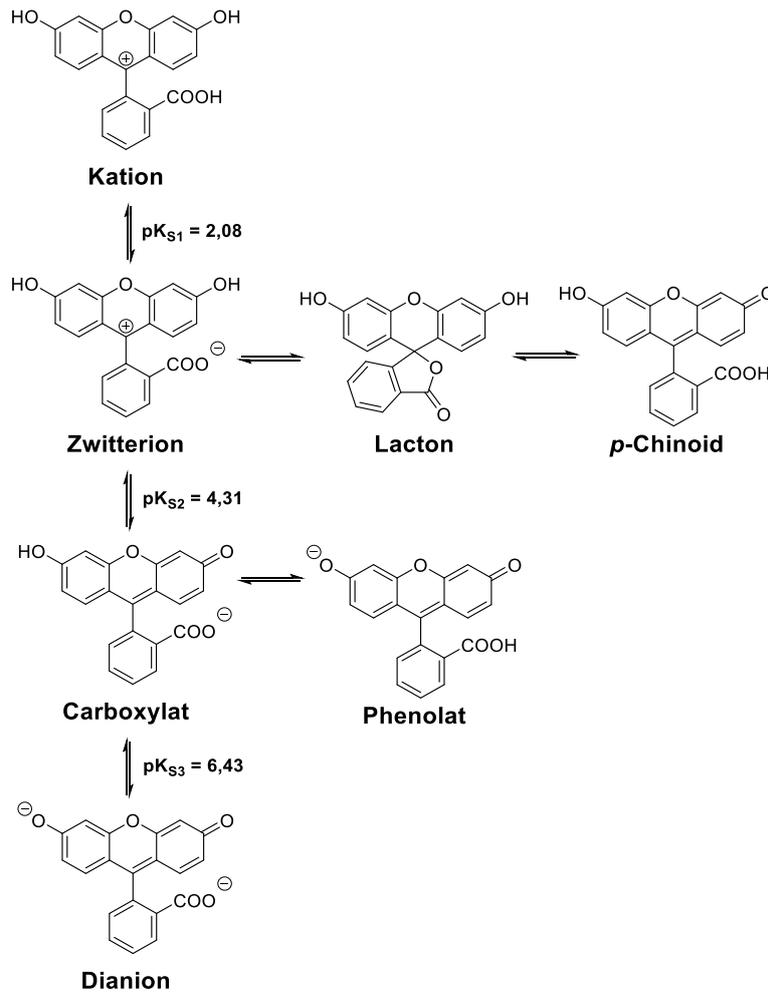
In dieser Arbeit wurden verschiedene Xanthen- und Perylen-Farbstoffe verwendet, weshalb im Weiteren vor allem auf diese eingegangen wird. Bekannte Vertreter der Xanthere sind Fluorescein-, Rhodamin- und Eosin-Farbstoffe, die in zahlreichen Varianten kommerziell erhältlich sind (**Abbildung 5**).



**Abbildung 5:** Beispiele für bekannte Vertreter der Xanthen-Stoffklasse.

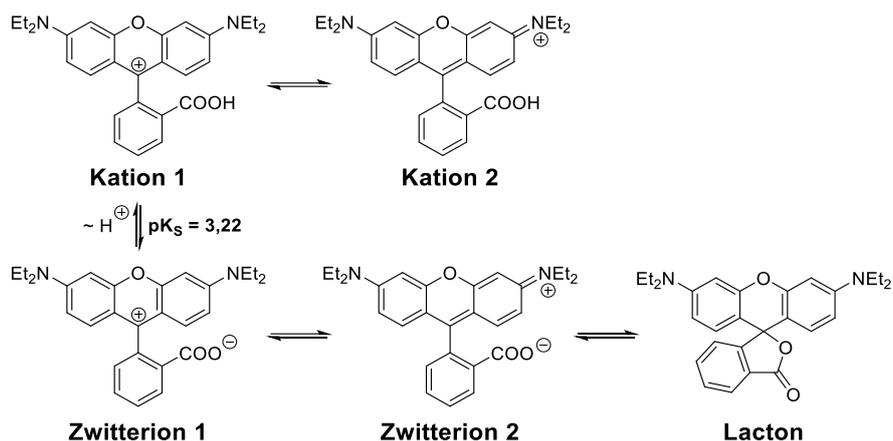
Charakteristisch für Fluorescein- und Rhodamin-Farbstoffe ist, dass sie zumeist gut löslich in polaren Lösemitteln sind, aber auch eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der chemischen Umgebung besitzen. Dies kann entweder im positiven Sinne zum Beispiel durch die pH-Sensitivität der Moleküle für Sensor-Anwendungen genutzt werden kann,<sup>[9,10,48]</sup> aber auch im negativen Sinne zu einer ungewünschten erhöhten Sensibilität gegenüber Photobleichung und Oxidation führen.<sup>[49–51]</sup>

Durch die freie Carbonsäuregruppe einiger Xanthen-Farbstoffe besteht eine pH-Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften.<sup>[52–54]</sup> Im Falle von Fluorescein lassen sich auch die am Xanthen-Kerngerüst befindlichen Hydroxylgruppen deprotonieren und können mit freien Elektronenpaaren das  $\pi$ -Elektronensystem beeinflussen. Im Säuren, unter pH = 1,5 liegt eine kationische Spezies vor. Zwischen pH 1,5 und pH 3 ist Fluorescein je nach Protizität des Lösemittels entweder ein gelbes Zwitterion, farbloses Lacton oder ein rotes *p*-Chinoid (**Abbildung 6**).<sup>[52]</sup> Die Lacton Form wird bei aprotischen Lösemitteln bevorzugt und weist keine Emission auf, während in wässrigen Lösungen vermutlich hauptsächlich das *p*-Chinoid vorliegt. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes wird eine schwach emittierende Anion-Spezies mit einer Quantenausbeute von 0,37 erzeugt, welche entweder als Carboxylat oder Phenolat vorliegt, wobei das Carboxylat aufgrund der höheren Acidität bevorzugt wird. Ab pH = 8 liegt Fluorescein als Dianion vor, welches eine intensive Emission erzeugen kann und eine Quantenausbeute von 0,93 besitzt.



**Abbildung 6:** Verschiedene Formen von Fluorescein in Abhängigkeit des pH-Wertes, pK<sub>S</sub>-Werte übernommen von Sjöback *et al.*<sup>[52]</sup>

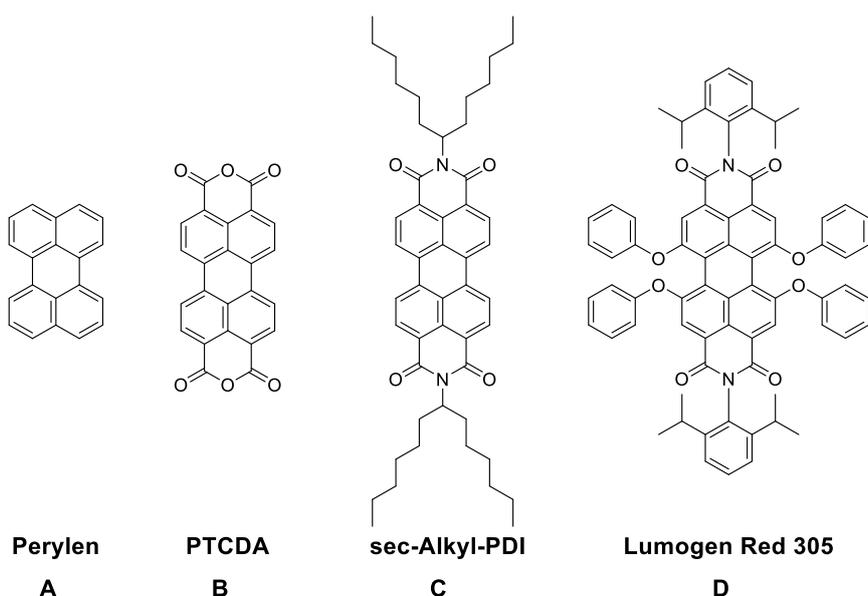
Rhodamin B verhält sich aufgrund der strukturellen Gemeinsamkeiten ähnlich wie Fluorescein. Jedoch unterscheiden sich die Farbstoffe in der Substitution des Xanthen-Grundgerüsts. Rhodamin B trägt anstatt der Hydroxylgruppen zwei Diethylamin-Gruppen. Bei sauren pH-Werten ist Rhodamin B kationisch und trägt die positive Ladung entweder als Carbokation oder Ammoniumion. Wird das Kation deprotoniert, so kann es wie Fluorescein als Zwitterion oder, in aprotischen Lösemitteln, als Lacton vorliegen (**Schema 3**).<sup>[55]</sup>



**Schema 3:** Formen von Rhodamin B in Abhängigkeit des pH-Wertes.  $\text{pK}_s$ -Wert in Wasser übernommen von Mchedlov-Petrossyan *et al.*<sup>[56]</sup>

### 1.1.2.3 Perylene

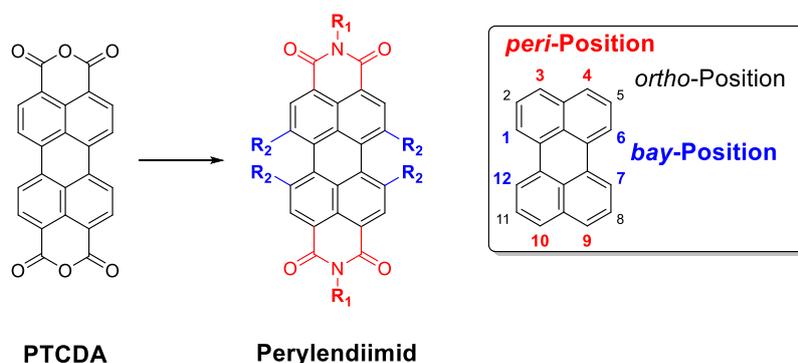
Eine weitere sehr interessante Farbstoffklasse stellt die der Perylene dar. Verschiedene, kommerziell erhältliche Perylen-Derivate sind in **Schema 4** gezeigt. Perylen-Farbstoffe besitzen eine hohe thermische, chemische und photochemische Stabilität<sup>[57–59]</sup> und zugleich im gelösten Zustand meist hohe Quantenausbeuten.<sup>[35]</sup> Kompletts unfunctionalisiertes Perylen **A** weist bereits gute Quantenausbeuten von 0,75 in Cyclohexan oder Toluol auf.<sup>[60]</sup> Gelöste Perylen-diimide wie zum Beispiel *N,N*-Bis(1-hexylheptyl)-3,4:9,10-perylenbis(dicarboximid) **C** oder Lumogen Red 305 **D** können sogar Quantenausbeuten von bis zu 1 erreichen.<sup>[35,61,62]</sup>



**Schema 4:** Verschiedene kommerziell erhältliche Perylene.

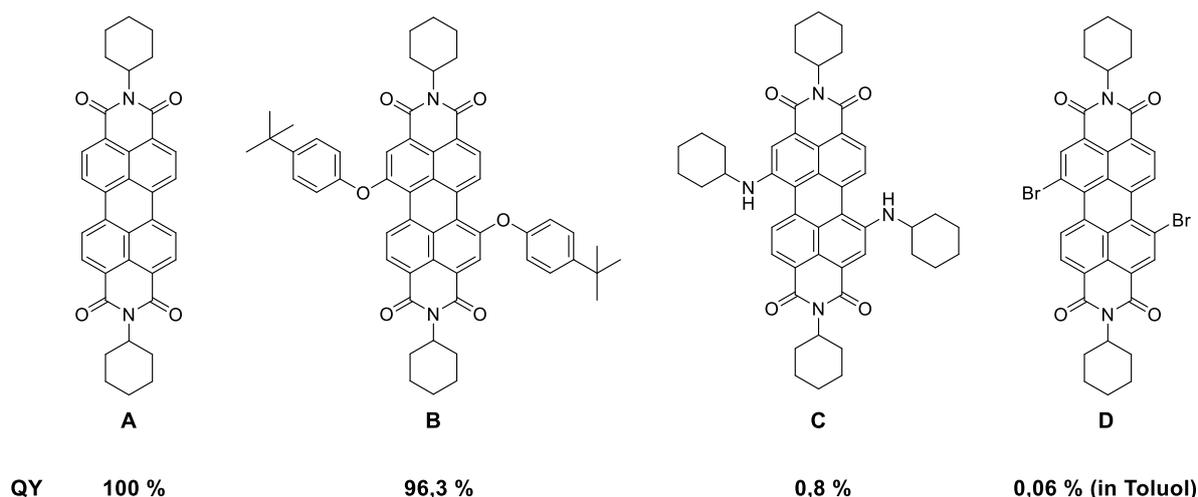
Ihr aromatisches  $\pi$ -Elektronen-System führt zu einer hohen Elektronenmobilität<sup>[63]</sup> und verleiht ihnen flüssigkristalline Halbleiter-Eigenschaften.<sup>[64]</sup> Dies macht sie zu attraktiven Ausgangsstoffen, die unter anderem als Pigmente,<sup>[65]</sup> für Photovoltaik und Solar-Anwendungen,<sup>[66–70]</sup> für optoelektronische Anwendungen wie OLEDs,<sup>[71–73]</sup> als Laser-Farbstoffe<sup>[74]</sup> aber auch als potenzielle Fluoreszenzlabel verwendet werden können.<sup>[75–77]</sup>

Perylendiimid (PDI)-Farbstoffe basieren zumeist auf 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA), von dem ausgehend die Carbonsäureanhydrid-Funktionen wie in **Schema 1** gezeigt mit primären Aminen zu Perylen-3,4:9,10-tetracarboxyldiimiden (PDIs) mit verschiedenen Endgruppen umgesetzt werden können. Weiterhin sind Funktionalisierungen am Perylen-Kerngerüst möglich, da durch geschickte Substitution (**Schema 5**) der *peri*- und der *bay*-Positionen sowohl die Löslichkeit des Farbstoffes als auch die optischen Eigenschaften beeinflusst und gewünschte reaktive Gruppen eingeführt werden können.<sup>[78]</sup>



**Schema 5:** Mögliche Substitutionspositionen von Perylenfarbstoffen ausgehend von PTCDA.

Die Quantenausbeute von Perylenen kann, je nach Substitutionsmuster, sehr hoch sein. Bei dem Vergleich von Quantenausbeuten ist zu beachten, dass die Messungen im gleichen Lösemittel bei gleicher Temperatur stattgefunden haben sollte, da diese Parameter Einfluss auf das Ausmaß der strahlungslosen Energieabgabe von angeregten Molekülen haben.<sup>[79]</sup> Die Substitution von Perylenimiden an der Imid-Position hat wenig Einfluss auf das  $\pi$ -Elektronensystem, deswegen kann vor allem durch Substitution am Kern, wie an den *bay*-Positionen, die QY beeinflusst werden. Es zeigt sich hierbei, dass elektronenziehende Substituenten wie Halogene (**Abbildung 7**, Verbindung **D**), aber auch Amine (Verbindung **C**) direkt am aromatischen Gerüst des Moleküls die QY deutlich verringern (**Abbildung 7**).<sup>[80,81]</sup>



**Abbildung 7:** Vergleich der QY von Perylendiimiden mit unterschiedlichem Substituenten in *bay*-Position. Messungen der drei Moleküle A bis C in Chloroform,<sup>[80]</sup> Molekül D in Toluol.<sup>[81]</sup> Die QY in Chloroform mit denen in Toluol sind aufgrund ähnlicher Dielektrizitätskonstanten der Lösemittel vergleichbar.<sup>[79]</sup>

Zur Erhöhung der Löslichkeit werden sterisch anspruchsvolle Gruppen wie zum Beispiel *sec*-Alkyl-Reste oder *tert*-Butyl-Gruppen verwendet (zum Beispiel Verbindung **B** in **Abbildung 7**).<sup>[82]</sup> Die spektralen Eigenschaften von Perylendiimiden werden hauptsächlich durch die Wahl der Substituenten der *bay*-Positionen gesteuert. Die Substitution in *peri*-Position durch Bildung eines Imides hat nahezu keinen Einfluss auf die spektralen Eigenschaften, da die elektronische Struktur des Perylen-Kerngerüsts durch Variation von R<sub>1</sub> (**Schema 5**) kaum beeinflusst werden kann.<sup>[80,83]</sup> Werden elektronenschiebende Gruppen wie zum Beispiel Phenoxy-, Alkoxy-, Alkylthio- oder Alkylamino-Reste verwendet, so verschieben sich Absorptions- und Emissionsspektrum bathochrom,<sup>[80,84]</sup> umgekehrt sorgen elektronenziehende Gruppen wie Halogen-Substituenten für eine hypsochrome Verschiebung der Spektren.<sup>[85,86]</sup>

Durch die Wahl des Lösemittels können die spektroskopischen Eigenschaften der Perylendiimide ebenfalls beeinflusst werden. Polare Lösemittel führen zu einer Rotverschiebung des Spektrums.<sup>[87]</sup> Die Dielektrizitätskonstante des Lösemittels zeigt einen Zusammenhang mit der Quantenausbeute von Perylendiimiden, da sie ein Hinweis auf die Stärke der Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Lösemittel gibt.<sup>[79]</sup> Starke Wechselwirkungen führen zu strahlungslosem Energietransfer und somit zu einer Abnahme der Quantenausbeute.

Die Substitution mit sterisch anspruchsvollen Substituenten der *bay*-Positionen führen zu einer Verdrehung des eigentlich planaren Perylen-Kerngerüsts, wodurch es zu einer Verbreiterung der vibronischen Feinstruktur des Spektrums kommt.<sup>[83,88,89]</sup> Werden hingegen kleine Substituenten wie zum Beispiel Fluoro-Substituenten gewählt, so beeinflusst dies die Planarität des

Perylen-Körpers weniger stark und die detaillierte vibronische Feinstruktur der Spektren bleibt gut erhalten.<sup>[85,86]</sup>

Zur Silica-Partikel-Markierung geeignete Perylen-Farbstoffderivate sind zumeist nicht kommerziell erhältlich und müssen in mehr oder weniger aufwändigen Synthesen hergestellt werden. Problematisch sind häufig die relative Reaktionsträgheit von Perylenen, was zum Teil drastische Reaktionsbedingungen notwendig macht, als auch die schlechte Löslichkeit der Edukt-Moleküle wie PTCDA.<sup>[76]</sup> Die Reaktionsträgheit kann jedoch auch als Vorteil gesehen werden, da die dann hergestellten Farbstoffe chemisch relativ inert sind und dann hohe Stabilitäten aufweisen.<sup>[58]</sup>

Perylene neigen aufgrund ihrer planaren Struktur zu  $\pi$ - $\pi$ -Stacking,<sup>[90,91]</sup> was zur Bildung von Kristallen mit hohen Gitterenergien führen kann,<sup>[35]</sup> aber auch zur Excimer-Bildung<sup>[92-94]</sup> und durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Perylen-Derivaten zu einer Verringerung der Löslichkeit führen kann.<sup>[35,95]</sup> Viele Perylen-Derivate sind in polaren Lösemitteln wie Wasser,<sup>[76]</sup> aber auch in niedermolekularen Alkoholen unlöslich oder nur schlecht löslich,<sup>[96]</sup> was sie ohne passende Modifizierung ungeeignet zum Einsatz im Stöber-Prozess macht.

### 1.1.3 Herstellung von fluoreszierenden Silica-Nanopartikeln

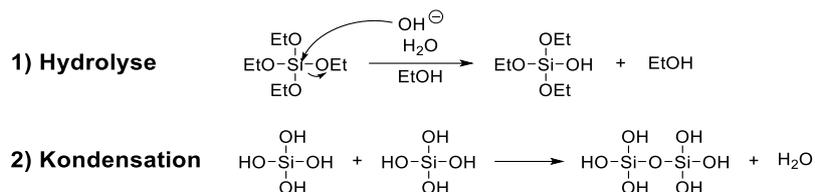
Silica-Nanopartikel lassen sich mittels verschiedener Methoden herstellen, die alle je nach Anwendung Vor- und Nachteile aufweisen. Wichtige Aspekte bei der Synthese von Nanopartikeln sind die Monodispersität, die Kontrollierbarkeit der Partikelgröße, die Möglichkeit zur Funktionalisierung und die Praktikabilität der Synthese. Bei letzterem Punkt spielen vor allem Verfügbarkeit der Edukte, Zeitaufwand und Reproduzierbarkeit eine wichtige Rolle. Durch die Partikelgröße werden wichtige Eigenschaften gesteuert, da sich mit ihr die spezifische Oberfläche, Dichte und spektroskopischen Eigenschaften verändern.<sup>[97,98]</sup> Grundlegende Techniken zur Herstellung von Silica-Partikeln sind die Sol-Gel-Synthese,<sup>[24,99-101]</sup> Flammenpyrolyse<sup>[102]</sup> und die Öl in Wasser-Mikroemulsion (O/W-Mikroemulsion).<sup>[103-105]</sup>

#### 1.1.3.1 Sol-Gel-Prozess

Die Sol-Gel-Synthese von Partikeln basiert auf der kontrollierten Hydrolyse und Kondensation von Metallsalzen oder Metallalkoxiden.<sup>[24]</sup> Zur Herstellung von Silica-Partikeln können Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan (TEOS) verwendet werden, aber auch die Herstellung von Titanoxid-, Aluminiumoxid- und Zirkonoxid-Partikeln ist mittels Sol-Gel-Synthese möglich.<sup>[106-108]</sup> Durch Einsatz einer Säure als Katalysator ist die Hydrolyse bei Tetraalkoxysilanen

schneller als die Kondensation, weswegen dann eher kettenartige Strukturen und in Folge Gele erhalten werden, bei basischer Katalyse dominiert die Kondensation und höher verzweigte Strukturen werden erhalten, welche letztendlich zu Partikeln anwachsen können.<sup>[109]</sup>

Eine wichtige Methode zur Herstellung von Silica-Nanopartikeln ist der Stöber-Prozess. Bei diesem wird ein Tetraalkoxysilan, typischerweise Tetraethoxysilan, in ammoniakalischer Alkohol-Lösung hydrolysiert und kondensiert (**Schema 6**), wodurch sphärische Partikel mit enger Größenverteilung erhalten werden können.<sup>[110]</sup>

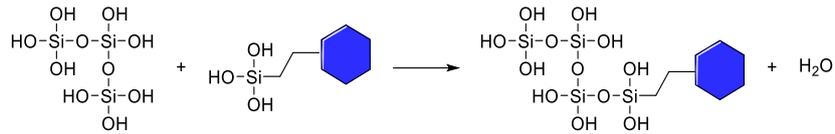


**Schema 6:** Reaktionen im Sol-Gel-Prozess.

Durch diesen basisch katalysierten Prozess bilden sich partikuläre Strukturen aus, welche durch Oberflächenladungen stabilisiert werden. Das Vorhandensein von oberflächlichen Ladungen führt zu elektrostatischer Abstoßung der Partikel, was ein Agglomerieren und Absetzen der Partikel verhindert. Die Stabilität der Dispersion hängt demnach von dem pH-Wert ab und kann durch Messung des Zeta-Potentials der Partikel charakterisiert werden.

Als Alkohole werden in der Regel niedermolekulare Alkohole wie Methanol oder Ethanol verwendet, aber auch *n*-Propanol oder *n*-Butanol können eingesetzt werden. Nachteilig an der Verwendung höhermolekularer Alkohole ist, dass die Größenverteilung der erhaltenen Partikel breiter wird.<sup>[110]</sup> Zu berücksichtigen ist auch, dass die Wahl des Lösemittels einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. In Methanol erfolgt die Partikelbildung am schnellsten, weswegen unter sonst identischen Reaktionsbedingungen in Methanol die kleinsten, in *n*-Butanol die größten Partikel erhalten werden.<sup>[110]</sup>

Farbstoffe oder auch andere organische Gruppen können durch den Einsatz von Trialkoxysilanen in das sich bildende Silica-Netzwerk eingeführt werden. Sie reagieren genau wie die Tetraalkoxysilane in Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (**Schema 7**), zu beachten ist jedoch die im Vergleich zu Tetraalkoxysilanen veränderte Reaktivität.



**Schema 7:** Kovalenter Einbau von Farbstoffen in das Silica-Netzwerk.

Die Reaktivität von Sol-Gel-Vorstufen hängt von den Substituenten am Silicium-Atom und der verwendeten Base ab. Die organischen Substituenten von Trialkoxysilanen können durch elektronenschiebende oder elektronenziehende Effekte den nucleophilen Angriff der Base fördern oder hemmen. Befindet sich zum Beispiel eine längere Alkylkette am Silicium-Zentrum, so wird der nucleophile Angriff der Base gehemmt, da die negative Partialladung durch den +I-Effekt der Alkylkette erhöht wird. Trialkoxysilane reagieren durch zumeist +I-Effekte, aber auch wegen der sterischen Hinderung durch große Substituenten, in der Regel langsamer als Tetraalkoxysilane. Um die längere Hydrolyse-Zeit der Trialkoxysilane zu berücksichtigen, kann zum Beispiel eine Vorhydrolyse erfolgen.<sup>[111]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von Fluorophoren mit reaktiveren Ankergruppen. Es können zum Beispiel Trichlorsilane oder Trimethoxysilane verwendet werden.<sup>[23]</sup>

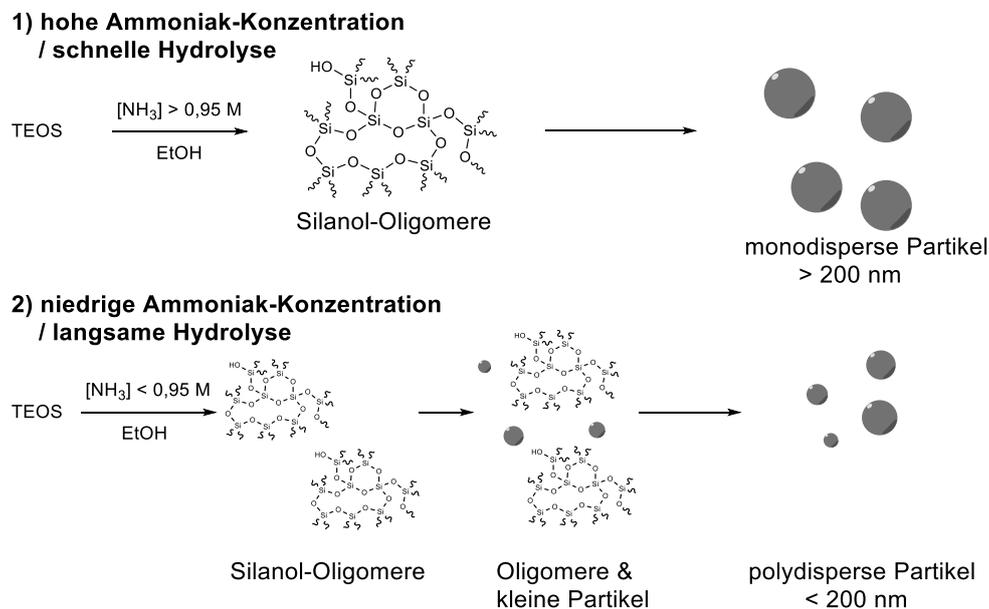
Auch der Einbau von Farbstoffen durch nicht-kovalente Wechselwirkungen wie elektrostatische oder ionische Kräfte mittels Stöber-Prozess ist literaturbekannt. Rhodamin 6G kann in etwa 500 nm große Silica-Partikel mit einer modifizierten Stöber-Synthese eingeschlossen werden.<sup>[112]</sup> Hierbei werden mehrere Silica-Schichten auf den fluoreszierenden Partikel-Kern durch stufenweise Zugabe von TEOS aufgewachsen, die den Farbstoff im Inneren des Partikels einschließen. Nachteil dieser Methode ist, dass keine kleinen Nanopartikel auf diese Weise hergestellt werden können, da der Rückhalt des Farbstoffes durch Verkleinerung des Partikeldurchmessers beziehungsweise der Silica-Schichten sinken dürfte. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Silica-Matrix zu verstärken. Da Farbstoffe zumeist ausgedehnte planare  $\pi$ -Elektronensysteme besitzen, kann der Rückhalt durch die Verwendung von aromatischen Trialkoxysilanen im Partikel-Kern gesteigert werden. Tapeç *et al.* verwendeten Phenyltriethoxysilan (PTES) zusätzlich zu TEOS, um Rhodamin 6G im Partikel zu verankern.<sup>[113]</sup> Durch Erhöhung des Anteils an PTES kann der Farbstoffgehalt in den Partikeln gesteigert werden. Mit der Methode können zwar Partikel mit Durchmessern von 100 nm hergestellt werden, jedoch leidet in dieser Studie die Monodispersität der Partikel durch den Einsatz zweier verschiedener Vorstufen und die Hydrophobizität der Partikel nimmt mit steigendem Anteil an PTES ebenfalls zu.

Der Stöber-Prozess ist ein sehr komplexes System, bei dem zahlreiche Parameter die Größe und Monodispersität der Partikel beeinflussen. Wichtige Parameter sind die Konzentrationen von TEOS, Wasser und der Base,<sup>[114]</sup> aber auch die Art der Base, die Wahl des Lösemittels, die Temperatur und sogar die Rührgeschwindigkeit der Stöber-Lösung spielen eine Rolle.<sup>[114–116]</sup> Zu beachten ist, dass der Zusammenhang zwischen Basenkonzentration und Partikelgröße nicht linear ist. So steigt die Partikelgröße mit Erhöhung der Basenkonzentration zwar zunächst an, sinkt jedoch ab einem bestimmten Punkt wieder ab. Sollen also Partikel mit neuen Präkursoren hergestellt werden, so ist zunächst viel Optimierungsarbeit notwendig, bis gewünschte Partikelgröße und eine gute Monodispersität erreicht werden.

Ein kovalenter Farbstoff-Einbau in Silica-Nanopartikel wurde erstmals 1992 von van Blaaderen *et al.* durchgeführt. Als Farbstoff wurde Fluorescein-isothiocyanat (FITC) verwendet, welches durch Kupplung mit APTES (siehe Kapitel 1.1.2) mit einer Triethoxysilan-Ankergruppe funktionalisiert wurde.<sup>[32]</sup> Van Blaaderen *et al.* verwendeten hierbei FITC-Konzentrationen von 0,45 mM bis 61 mM, die Partikelgrößen bewegten sich im Bereich 140 bis 500 nm. Seitdem wurde eine große Vielfalt an organischen Fluoreszenz-Farbstoffen kovalent in Partikel eingebracht. Neben FITC wurden auch Rhodamin B-isothiocyanat (RBITC)<sup>[33,117]</sup> und andere Xanthen-Derivate verwendet.<sup>[118,119]</sup> Außerdem möglich sind zum Beispiel Dansyl oder Cumarin-Derivate.<sup>[120]</sup> Aus den fluoreszenten Kernpartikeln wurden bereits eine Vielzahl an Kern-Schale-Systemen hergestellt wie Partikel mit Silica-Schale oder hydrophiler oder hydrophober organischer Hülle.<sup>[21,121–123]</sup>

Kovalenter Einbau von Perylendiimiden in Silica-Partikel ist bisher vergleichsweise wenig untersucht. Aufgrund der Hürde der schlechten Löslichkeit der Perylene in polaren Lösemitteln, finden sich in der Literatur anstelle des Stöber-Prozesses eher alternative Synthese-Methoden, wie dem nachträglichen Aufkondensieren von in Chloroform gelöstem Perylendiimid-Derivat auf die bereits hergestellten Silica-Kernpartikel.<sup>[124]</sup> Zum Einbau von PDI in Silica-Partikel verwendet Wang *et al.* eine Kombination aus einer Ausfällungs-Methode und Sol-Gel-Chemie.<sup>[95]</sup> Hierbei wurde ausgenutzt, dass das durch Aufspalten der Anhydrid-Gruppen von PTCDA mit Kaliumhydroxid intermediär ein in Wasser sehr gut lösliches Kaliumsalz entsteht, welches sich anschließend durch Zugabe von APTES und TEOS in Kern-Schale-Strukturen kovalent einbauen lässt.<sup>[58,125]</sup> Schneider *et al.* verwendeten im Jahr 2000 verschiedene kovalent und nicht-kovalent einbindbare Perylendiimide mit TEOS in einem Säure-katalysierten Sol-Gel-Prozess, wobei sie, in Abhängigkeit des verwendeten Perylen-Derivates, bis zu 6 Gew.-% Perylendiimid in das resultierende elastisch bis spröde Material einbauen konnten.<sup>[36]</sup> Im Stöber-Prozess

wurde PDI 2010 von Blechinger *et al.* verwendet. PDI wurde zuerst in Chloroform vorgelöst und dann der Stöber-Lösung zugegeben. Die verwendete PDI-Konzentration lag bei circa 0,6 mM. Die etwa 18 nm großen Partikel zeigten eine ungleichmäßige, leicht längliche Form auf und waren zum Teil miteinander verwachsen.<sup>[126]</sup> Deepa *et al.* wendeten 2017 ein ähnliches Verfahren an. Sie lösten PDI in Aceton vor und gaben es der Stöber-Lösung zu, die Konzentration betrug hier 0,4 mM. Die Größe der erhaltenen Partikel lag im Bereich 100 bis 300 nm.<sup>[93]</sup> Es existieren zahlreiche Abwandlungen der Stöber-Synthese, durch die die gewünschten Partikelgrößen und Morphologien erhalten werden können. Ein erheblicher Nachteil der klassischen Stöber-Synthese ist, dass bei geringen Ammoniak-Konzentrationen ( $< 0.95 \text{ M}^{[127]}$ ), die zur Synthese kleiner Partikel unter 200 nm benötigt werden, die Polydispersität der Partikel zunimmt. Dies liegt daran, dass die Hydrolyse von TEOS immer langsamer wird, je geringer die Basenkonzentration ist. Das hat zur Folge, dass die Hydrolyse auch bei den anschließenden Kondensationsreaktionen noch nicht abgeschlossen ist und die sich bildenden Silanol-Oligomere unregelmäßig groß wachsen, was dann schlussendlich in polydisperseren Partikeln resultiert (**Schema 8**). Sollen also sehr kleine, monodisperse Partikel erhalten werden, so ist die klassische Stöber-Synthese eher ungeeignet. Eine Möglichkeit, trotzdem sehr kleine und monodisperse Partikel zu erhalten wurde von Han *et al.* durch eine leichte Modifizierung des Stöber-Prozesses erreicht.<sup>[127]</sup>

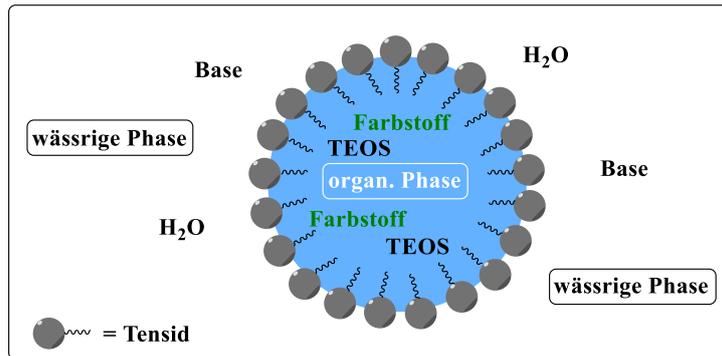


**Schema 8:** Partikel-Wachstum im Stöber-Prozess bei verschiedenen Ammoniak-Konzentrationen, Darstellung in Anlehnung an Han *et al.*<sup>[127]</sup>

Um ein unregelmäßiges Wachstum der Silica-Oligomere zu verhindern, muss die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse beschleunigt werden. Dies kann durch Zugabe einer kleinen Menge einer weiteren Base wie Lithiumhydroxid geschehen (verwendetes molares Verhältnis  $\text{NH}_3 / \text{LiOH} = 0.0016$ ).<sup>[127]</sup>

### 1.1.3.2 Mikroemulsionen

Basierend auf hydrolytischen Sol-Gel-Reaktionen wie dem Stöber-Prozess wurden Mikroemulsionstechniken entwickelt, mit denen ebenfalls Silica-Partikel synthetisiert werden können. Bei einer Mikroemulsion handelt es sich um ein isotropes, thermodynamisch stabiles System aus in einer wässrigen Phase dispergierten Fett-Tröpfchen mit Durchmessern von bis zu 100 nm, wobei die Emulsion durch Zugabe ionischer und nicht-ionischer Tenside stabilisiert wird. Als nicht-ionische Tenside können beispielsweise Polyalkylenglycolether, Alkylglucoside oder Oktylphenoethoxylate, wie Triton X-100 verwendet werden.<sup>[128,129]</sup> Typische anionische Tenside sind zum Beispiel Carboxylate oder Sulfonate mit Alkylgruppen als unpolaren Teil, wie z. B. das Natriumsalz Dioctylsulfosuccinat (AOT).<sup>[104,105]</sup> Weiterhin können auch kationische Tenside genutzt werden. Diese bestehen ebenfalls häufig aus einem unpolaren Alkyl-Teil und einer Ammoniumgruppe als polarem Teil, wie zum Beispiel Benzethoniumchlorid.<sup>[130]</sup> Als Silica-Vorstufe kann Tetraethoxysilan (TEOS) verwendet werden, aber auch andere Tetraalkoxysilane wie Tetramethoxysilan (TMOS) sind möglich, die sich vor allem bezüglich ihrer Reaktivität unterscheiden. Zur Katalyse der Netzbildung ist zudem eine Base, wie zum Beispiel Ammoniak notwendig. Da TEOS sich bevorzugt in der organischen Phase löst, findet die Hydrolyse an der Phasengrenze der Mizellen statt. Öl in Wasser-Mikroemulsionen (O/W-Emulsionen) eignen sich zum Einschluss hydrophober Farbstoffe ohne Ankergruppen, da diese während der Sol-Gel-Reaktion in der ebenfalls hydrophoben Mizelle mit TEOS verweilen und dadurch im Partikel-Netzwerk eingebaut werden.<sup>[131,132]</sup>



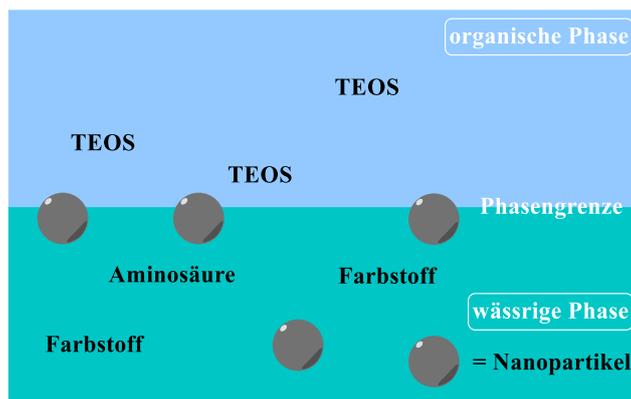
**Abbildung 8:** Schematische Darstellung einer Mizelle in einer O/W-Emulsion zur Herstellung fluoreszierender Partikel.

Durch diese Methode können sowohl anorganische als auch organische Farbstoffe in die Partikel eingeschlossen werden. Als anorganische Farbstoffe werden zum Beispiel  $\text{RuII}(\text{bipy})_3$ ,<sup>[133–135]</sup> oder ein  $\text{Tb(III)}$ -Komplex<sup>[136]</sup> verwendet. Als organische Farbstoffe finden unter anderem Fluorescein,<sup>[137,138]</sup> Rhodamin B<sup>[129]</sup> oder Cyanine<sup>[139,140]</sup> Anwendung.

Der Vorteil von emulsionsbasierter Partikelbildung besteht darin, dass durch die Tenside besonders stabile Partikeldispersionen erhalten werden können. Die Partikelbildung in der räumlich begrenzten Mizelle erleichtert zudem den Einschluss von Molekülen im Partikel, was in der Medizin für Wirkstoffe, aber auch zum Einschluss von Farbstoffen genutzt werden kann. Sollen die Partikel jedoch isoliert werden, ist die Abtrennung der Tenside relativ aufwändig. Weitere Nachteile der Partikelherstellung mittels Mikroemulsionen sind die nur kleinen Partikel-Mengen, die mit dieser Methode herstellbar sind.

### 1.1.3.3 Hartlen-Methode

Eine weitere Möglichkeit, monodisperse Partikel unter 200 nm herzustellen, ist die Hartlen-Methode.<sup>[141]</sup> Bei dieser Methode wird ein zweiphasiges System aus einer wässrigen und einer organischen Phase (z. B. Cyclohexan) genutzt, wobei die Partikelbildung an der Phasengrenze geschieht (**Abbildung 9**). Als Katalysator werden in der Hartlen-Methode milde Basen wie Aminosäuren eingesetzt. Häufig verwendet werden zum Beispiel D- oder L-Lysin<sup>[142]</sup> oder L-Arginin.<sup>[141]</sup> Organische Farbstoffe lassen sich mit dieser Methode ebenfalls inkorporieren, da sie einfach zum Reaktionssystem zugegeben werden und sich je nach Polarität eher in der wässrigen oder in der organischen Phase lösen. Die Hartlen-Methode bietet auch noch weitere Vorteile, wie zum Beispiel, dass es besonders einfach ist, monodisperse Kern-Schale-Partikel herzustellen, da durch die sehr kleine Kontaktfläche an der Phasengrenze nur ein sehr langsames, gleichmäßiges Wachstum der Schale erfolgen kann.



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung eines Hartlen-Reaktionssystems zur Herstellung fluoreszierender Partikel.

Mit der Hartlen-Methode hergestellte Partikel können auch als Saat-Partikel in einem anschließenden Stöber-Prozess verwendet werden. Nachteilig ist jedoch ähnlich wie bei Mikroemulsionen die Aufarbeitung der Partikel. Diese erfolgt in der Regel über mehrstufige Dialyseschritte, da die Partikel sich kaum aus wässrigen Medien ausfällen beziehungsweise zentrifugieren lassen. Durch Dialyse lassen sich Edukte abtrennen, jedoch handelt es sich hierbei um eine langwierige Aufarbeitung, die in der Regel auch nur für kleinere Rohproduktmengen praktikabel ist. Die anschließend im wässrigen Medium vorliegenden Partikel können auch nur schwer in andere Medien überführt oder komplett isoliert werden, was ein weiterer Nachteil der Hartlen-Methode ist. Über die Hartlen-Methode wurden bereits eine Vielzahl von Fluoreszenz-Farbstoffen kovalent in Silica-Partikel eingebunden, wie zum Beispiel verschiedene Farbstoffe im roten Spektralbereich,<sup>[143]</sup> Fluorescein,<sup>[144]</sup> oder Rhodamin B.<sup>[145,146]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Synthese der fluoreszierenden Partikel der modifizierte Stöber-Prozess mit Lithiumhydroxid als zweite Base gewählt, da sich hiermit ausreichende Mengen Partikel herstellen, aufreinigen und isolieren lassen und trotzdem eine große Flexibilität bezüglich der Synthesemöglichkeiten besteht.

## 1.2 Stabilität der Partikel-Farbstoff-Bindung

Die Stabilität der Farbstoff-Partikel-Bindung ist ein wesentlicher Faktor für eine gleichbleibende Emission der Partikel und zugleich Garant dafür, dass die umgebende Matrix keinen Schaden durch freiwerdende Farbstoffe nimmt. Zudem ist ein Ansteigen des Hintergrundrauschens durch freie Farbstoffe möglich, was die Auswertbarkeit von fluoreszenzspektroskopischen Aufnahmen erschweren kann.

### 1.2.1 Allgemeines

Die stabilste Verbindung zwischen Farbstoff und Partikel ist eine kovalente Bindung. In der Literatur wird in Bezug auf kovalente Bindungen von keinem beziehungsweise von einem sehr geringen Auswaschen von Farbstoffen berichtet. Tolbert *et al.* berichten von nahezu keinem Verlust eines kovalent an Silica-Partikel gebundenen Dansyl-Derivates.<sup>[131]</sup> Ähnliche Resultate erzielten Tepte *et al.*, die zur kovalenten Bindung an Silica ein Harnstoff-Derivat mit Chromophor und Triethoxysilan-Gruppe verwendeten und das Auswaschen dieses Farbstoffes mit dem von zwei weiteren Farbstoffen ohne kovalente Bindung verglichen.<sup>[147]</sup> Sie konnten lediglich ein Auswaschen des kovalent gebundenen Farbstoffes von etwa 11 % bei 80 °C beobachten, was sie auf mögliche Defekte der Partikel-Struktur zurückführten. Tavernaro *et al.* wiederum berichten von einem Auswaschen eines kovalent gebundenen Carbopyronin-Farbstoffes von unter 14 % bei 15 nm großen Stöber-Partikeln, bei 60 nm Partikeln von 34 %.<sup>[143]</sup>

Werden solche Studien durchgeführt, ist stets zu beachten unter welchen Bedingungen sie erfolgt sind. So spielt es eine Rolle, wie gründlich die Partikel im Vorfeld gewaschen worden sind, über welche Ankergruppe der Farbstoff angebracht wurde und in welchem Medium bei welchen Temperaturen das Auswaschen des Farbstoffes („Leaching“) durchgeführt wird. Gerade bei Silica-Partikeln ist zu berücksichtigen, dass die Sol-Gel-Reaktion, mit der sie hergestellt werden, eine Gleichgewichtsreaktion ist, die sich auch umkehren lässt. So kann es gerade in wässrigen Medien zu einem langsamen Zersetzen der Partikel kommen, wodurch auch Farbstoffmoleküle frei werden können. Mahon *et al.* beobachteten ein langsames Auflösen und Aufbrechen von Fluoresceinisothiocyanat (FITC) markierten Stöber-Partikeln in dem gebräuchlichen Zellmedium DMEM.<sup>[148]</sup> Hierbei beobachteten sie ebenfalls eine Zunahme der Porosität der Partikel und ein Freiwerden von FITC im umgebenden Medium.

Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von Silica-Partikeln in biologischen Medien müssen also mit Bedacht ausgewertet werden, da die Partikelmatrix in den Fluoreszenzaufnahmen an sich nicht sichtbar ist und die beobachtete Fluoreszenz durchaus auch von frei gewordenem Farbstoff stammen kann. Besondere Vorsicht ist bei sehr kleinen Silica-Partikeln geboten, da diese sich aufgrund ihrer sehr großen Oberfläche besonders schnell auflösen.<sup>[148]</sup>

### 1.2.2 Charakterisierung der Partikel-Farbstoff-Wechselwirkung mittels stationärer Fluoreszenz-Anisotropie

Neben der Art der Bindung (kovalent oder nicht-kovalent) spielt auch die Verteilung der Farbstoffe im Partikel sowie die Stärke der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikel eine wichtige Rolle für die stabile Farbstoffeinbindung. Wegen den sehr geringen

Farbstoffkonzentrationen lässt sich die kovalente Bindung zwischen Farbstoff und Partikel nicht durch gängige Methoden wie NMR- oder FTIR-Spektroskopie nachweisen. Theoretisch wäre es also auch zum Beispiel denkbar, dass die Farbstoffe zum Teil nur an der Partikeloberfläche oder in den Poren adsorbiert sind.

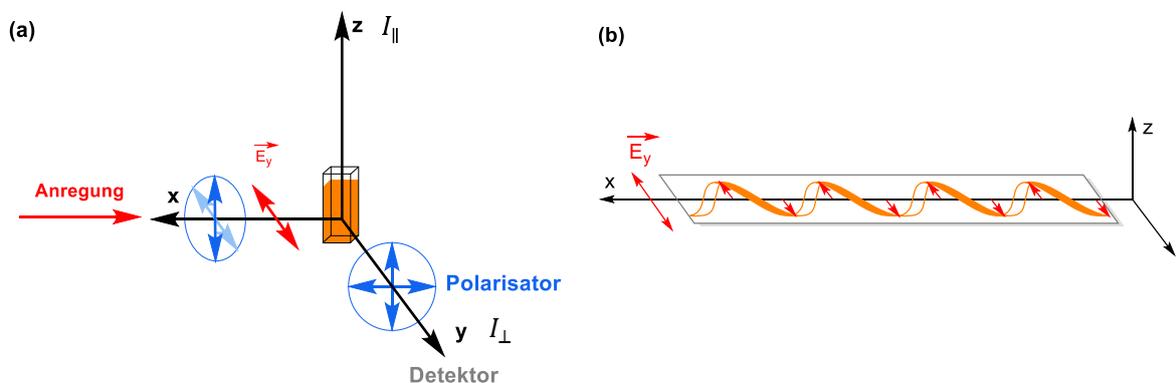
Eine Möglichkeit, die Stärke der Wechselwirkung dennoch zu charakterisieren und damit einen indirekten Hinweis auf eine kovalente Bindung zu erhalten, ist die Messung der stationären Fluoreszenz-Anisotropie. Bei der Fluoreszenz-Anisotropie handelt es sich um eine spektroskopische Methode, bei der eine photoselektive Anregung von Fluorophoren mit polarisiertem Licht erfolgt. Sie ist definiert als  $r_0$  (**Gleichung (3)**).

$$r_0 = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (3)$$

In **Gleichung (3)** stellt  $I_{\parallel}$  die Intensität des vertikal und  $I_{\perp}$  die Intensität des horizontal polarisierten Lichts dar, der Term  $I_{\parallel} + 2I_{\perp}$  im Nenner stellt die Gesamtintensität dar.<sup>[28]</sup>

Neben der Größe und Masse des Fluorophors beziehungsweise des Makromoleküls, an das er gebunden ist, haben auch die Temperatur und die Viskosität des Lösemittels Einfluss auf die Intensitäten und somit auf die Anisotropie. Die Wahl des Lösemittels beeinflusst die Torsionsschwingungen des Fluorophors, welche zu einer Depolarisierung führen können.<sup>[149]</sup> Auch durch erhöhen oder erniedrigen der Temperatur kann es zur depolarisierenden Änderung der Rotationsbewegung des Fluorophors kommen.<sup>[150]</sup>

Der Aufbau einer stationären Fluoreszenz-Anisotropie-Messung gleicht einer normalen Fluoreszenz-Messung. Lichtquelle und Detektor liegen auch im 90°-Winkel zueinander, vor und nach der Probe werden jedoch Polarisatoren positioniert (**Abbildung 10 (a)**).



**Abbildung 10:** (a) Experimenteller Aufbau einer stationären Fluoreszenz-Anisotropie-Messung mit Anregung in horizontaler Richtung  $I_{\perp}$ ,  $E$  = elektr. Feldvektor (b) in  $y$ -Richtung linear polarisiertes Licht.

Die Anregung der Probe erfolgt durch die Polarisatoren mit linear polarisiertem Licht, was bedeutet, dass die Schwingungsbreite der Lichtwelle in einer Ebene liegt (**Abbildung 10 (b)**). Von dem erzeugten Licht wird durch den ersten Polarisator entweder nur der parallel zur z-Achse polarisierte Anteil ( $I_{\parallel}$ , entspricht vertikal polarisiertem Licht  $I_V$ ) oder der senkrecht polarisierte Anteil ( $I_{\perp}$ , entspricht horizontal polarisiertem Licht  $I_H$ ) durchgelassen. Trifft das nun linear polarisierte Licht auf die Probe, wird es bevorzugt die Fluorophore anregen, deren Übergangsdipolmoment parallel zu dem elektrischen Vektor des anregenden Lichtes ist. Die angeregten Fluorophore werden anschließend ebenfalls polarisiertes Licht emittieren, welches noch den zweiten Polarisator passieren muss. Der Polarisator kann ebenfalls so eingestellt werden, dass entweder nur vertikal- oder nur horizontal polarisiertes Licht den Detektor erreichen kann. Die Polarisator-Einstellung wird anschließend variiert, sodass die Intensitäten in den Konstellationen  $I_{\perp} / I_{\perp}$  ( $I_{HH}$ ),  $I_{\perp} / I_{\parallel}$  ( $I_{HV}$ ),  $I_{\parallel} / I_{\perp}$  ( $I_{VH}$ ) und  $I_{\parallel} / I_{\parallel}$  ( $I_{VV}$ ) gemessen werden. Aus diesen lässt sich durch Einsetzen in **Gleichung (3)** die experimentelle Fluoreszenz-Anisotropie berechnen (**Gleichung (4)**).

$$r = \frac{I_{VV} - G \cdot I_{VH}}{I_{VV} + 2 \cdot G \cdot I_{VH}} \quad (4)$$

$G$  stellt in **Gleichung (4)** den Geräteparameter dar, welcher durch **Gleichung (5)** definiert ist.

$$G = \frac{I_{HV}}{I_{HH}} \quad (5)$$

Bewegt sich ein Fluorophor durch rotationale Diffusion, so verändert sich sein Übergangsdipolmoment um den Winkel  $\alpha$ . Die Anisotropie lässt sich auch in Abhängigkeit von  $\alpha$  darstellen:

$$r = \frac{2}{5} \cdot \frac{3 \cdot \cos^2 \alpha - 1}{2} \quad (6)$$

Aus **Gleichung (6)** geht hervor, dass die maximale Anisotropie eines komplett unbewegten Fluorophores ( $\alpha = 0^\circ$ ) 0,4 beträgt.<sup>[28]</sup> Verringert wird die Anisotropie durch depolarisierende Effekte wie dem Anregungstransfer zwischen Fluorophoren oder rotationaler Diffusion, die vor allem in Lösemitteln mit niedriger Viskosität auftritt. Die Fluoreszenzlebensdauer vieler Farbstoffe bewegt sich im Bereich 1-10 ns, die rotationale Korrelationszeit des Fluorophors kann, je nach Lösemittel, zum Beispiel 100 ps betragen. Wenn ein Fluorophor schnell rotieren kann, wird sich die Richtung des emittierten Lichtes schneller ändern, als die Emission erfolgen kann.<sup>[1]</sup> Das auf diese Weise depolarisierte Licht kann nun nicht mehr den zweiten Polarisator passieren. In Folge dessen wird die Anisotropie kleiner werden, was sich auch mittels der

Perrin-Gleichung (**Gleichung (7)**)<sup>[151]</sup> aus der maximalen Anisotropie  $r_0$ , der Fluoreszenzlebensdauer  $\tau$  und der rotationalen Korrelationszeit  $\Theta$  berechnen lässt.

$$r = \frac{r_0}{1 + \left(\frac{\tau}{\Theta}\right)} \quad (7)$$

Zusammengefasst bedeutet dies, dass für bewegliche Fluorophore Anisotropie-Werte nahe Null und für sehr rigide Fluorophore Werte nahe 0,4 gemessen werden sollten. Da mit einer kovalenten Bindung eine deutliche Einschränkung in der Beweglichkeit des Moleküls einher geht, sollten demnach kovalent gebundene Fluorophore hohe, und frei gelöste Farbstoffe eher niedrige Anisotropie-Werte erzeugen.

### 1.2.3 Adsorptionswechselwirkungen nicht kovalent gebundener Farbstoffe mit Partikeln

Farbstoffe oder allgemein Moleküle können mittels Adsorption mit der Partikeloberfläche wechselwirken, auch wenn sie keine funktionelle Gruppe zur kovalenten Bindung an Silica verfügen. Der Umkehrprozess, also ein Lösen oder Verlassen der Partikeloberfläche, wird als Desorption bezeichnet.

Das Adsorptionsvermögen von Farbstoffen an Silica stellt eine interessante zu untersuchende Größe dar, da durch sie ein Verständnis für den Rückhalt beziehungsweise die Tendenz zum Auswaschen nicht-kovalent gebundener Farbstoffe gewonnen werden kann.

Experimentell kann die Stärke der Adsorptions-Wechselwirkung klassisch durch die Bestimmung der Adsorptionseenthalpie beziehungsweise Adsorptionswärme ermittelt werden.<sup>[152]</sup> Das Ausmaß und die Art der Adsorptionswechselwirkung hängt von mehreren Faktoren ab. Hierzu zählen die chemische Struktur des zu adsorbierenden Stoffes („Adsorptiv“), die chemischen und physikalischen Eigenschaften des adsorbierenden Stoffes („Adsorbens“), der Druck beziehungsweise die Konzentration des Adsorptivs, die Temperatur sowie die Konkurrenz durch andere Adsorptive.<sup>[152]</sup> Hinsichtlich der Art der Wechselwirkung wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Unter Physisorption wird eine schwache Wechselwirkung, etwa durch Van-der-Waals-Kräfte verstanden, während Chemisorption einen eher kovalenten Bindungscharakter beschreibt. Ob es sich bei einem Adsorptionsprozess um Physi- oder Chemisorption handelt, kann durch die Bestimmung der Adsorptionseenthalpie beziehungsweise Adsorptionswärme unterschieden werden.

Unter isothermen Bedingungen besteht ein Gleichgewicht zwischen adsorbiertem und freiem Farbstoff. Wird der Druck beziehungsweise bei gelösten Adsorptiven die Konzentration

variiert, können Adsorptionsisothermen erstellt werden. Aus diesen lässt sich der Belegungsgrad  $\Theta$  der Oberfläche des Adsorbens ableiten. Der Belegungsgrad  $\Theta$  ist in **Gleichung (8)** definiert als das Verhältnis der Zahl der adsorbierten Moleküle  $N$  zur Zahl der Moleküle in einer dicht gepackten Monolage  $N_m$ , das heißt bei voller Belegung.

$$\Theta = \frac{N}{N_m} \quad (8)$$

Werden die Moleküle nur in einer Monolage adsorbiert, können sie mittels der Langmuirschen Adsorptionsisothermen (**Gleichung (9)**) beschrieben werden.<sup>[153]</sup>

$$N = \frac{N_m \cdot p}{b + p} \quad (9)$$

Klassisch wird die Adsorption von Gasen an Festkörpern betrachtet, weshalb die Adsorptivkonzentration häufig über den Druck  $p$  angegeben wird.  $b = a'/a$  beschreibt das Verhältnis der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $a'$  und der Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $a$ . Wird die Adsorption in Flüssigkeiten behandelt, kann anstelle des Druckes auch die molare Konzentration des Adsorptivs verwendet werden.

Monomolekulare Belegungen lassen sich mittels der Langmuirschen Adsorptionsisothermen beschreiben, eine Mehrschicht-Adsorption durch eine BET (Brunauer, Emmet und Teller) – Isotherme (**Abbildung 11**).<sup>[152,154]</sup>

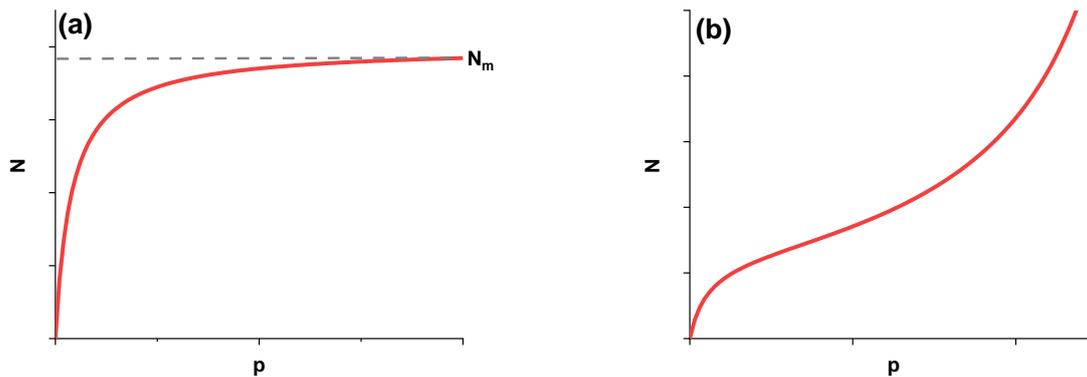
$$\frac{p}{N(p^* - p)} = \frac{1}{N_m b'} + \frac{b' - 1}{N_m b'} \frac{p}{p^*} \quad (10)$$

In **Gleichung (10)** wird  $b'$  durch  $b' = \exp(-(\Delta_{ad}H + \Delta_vH)/R \cdot T)$  beschrieben, wobei  $\Delta_{ad}H$  die Adsorptionsenthalpie,  $\Delta_vH$  die Kondensationsenthalpie,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur darstellen. Weiterhin ist  $p$  ist der Gleichgewichtsdruck bei der Belegung  $N$ ,  $p^*$  der Sättigungsdruck.<sup>[152]</sup>

Die BET-Isotherme stellt eine Erweiterung der Langmuir-Isothermen dar, mit der auch Adsorptionsvorgänge bei hohen Konzentrationen und dadurch resultierender Mehrschichtadsorption beschrieben werden können.

Die Adsorptionswechselwirkung zwischen Rhodamin 6G und ionischen Festkörper-Oberflächen wurde beispielsweise von Charreyre *et al.* an anionischen Polystyrol-Mikropartikeln untersucht.<sup>[155]</sup> Sie konnten zum einen eine Adsorption nach dem Langmuir-Modell feststellen,

und zum anderen, dass bei geringen Farbstoffkonzentrationen (0,01 mM) die Adsorption hauptsächlich von elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt wird. Bei hohen Farbstoffkonzentrationen (2 mM) dominieren eher hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Farbstoff-Molekülen.



**Abbildung 11:** Adsorptionsisothermen (a) Langmuir bei Ausbildung einer Monolage, (b) BET-Isotherme im Falle einer Mehrschichtenadsorption.

Insbesondere mesoporöse Silica-Nanopartikel (MSNPs) werden in der Literatur als Adsorbentien für Farbstoffe beschrieben,<sup>[156–158]</sup> da sie aufgrund ihrer mesoporösen Struktur eine besonders große Oberfläche besitzen.

Chen *et al.* beispielsweise beschrieben die Adsorption von Rhodamin B im Konzentrationsbereich 5 mg/L bis 360 mg/L (entspricht 10 bis 752  $\mu\text{mol/L}$ ) an MSNPs im Größenbereich 157 bis 317 nm und BET-Oberflächen zwischen 1037 und 516  $\text{m}^2/\text{g}$ .<sup>[156]</sup> Eine Desorption des Farbstoffes und damit eine Regenerierung der MSNPs wurde in dieser Studie durch Rühren der Partikel in Alkohol durchgeführt. Die Adsorption von Rhodamin B an den Partikeln konnte, in Abhängigkeit von Größe und BET-Oberfläche der Partikel, mit Freundlich und Langmuir-Isothermen beschrieben werden.

Die Freundlich-Isotherme ist neben der Langmuir- und BET-Isotherme ein weiteres Sorptionsmodell, welches die sinkende Kapazität bei steigender Belegung des Adsorbens berücksichtigt.<sup>[159]</sup> Im Gegensatz zum BET-Modell kann jedoch eine vollständige Beladung der Oberfläche mit der Freundlich-Isothermen nicht dargestellt werden. Grund hierfür ist die Annahme des Freundlich-Modells, dass die Adsorptionenthalpie mit der Belegung abnimmt, sich also einem Grenzwert annähert. Tatsächlich wird bei einigen Materialien, an denen eine

Mehrschichtadsorption stattfindet, nach der Annäherung an einen theoretischen Grenzwert der Beladung ein Wendepunkt der Adsorptionsisothermen beobachtet.<sup>[152]</sup> Dieser weitere Anstieg der Beladung wird durch das BET-Modell beschrieben.

Trofimova *et al.* zogen einen Vergleich zwischen der Adsorption von Rhodamin 6G an MSNPs und nicht-porösen Stöber-Partikeln sowie verschiedener Kern-Schale-Strukturen im Größenbereich 390 -980 nm.<sup>[157]</sup> Für die Stöber-Partikel konnte eine Farbstoff-Desorption im Sinne einer Typ II-BET-Isothermen festgestellt werden. Typ II-BET-Isothermen sind charakteristisch für nicht-poröse Materialien.<sup>[154]</sup> Die Desorptionskinetik von R6G in dieser Studie zeigte, dass der Farbstoff umso schneller desorbiert, je größer die Poren des Adsorbens sind. Weiterhin wurde ein besonders guter Rückhalt bei Partikeln beobachtet, für deren Synthese Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) verwendet wurde. Die Autoren vermuten eine bindende Wechselwirkung zwischen R6G und CTAB. Partikel mit einer sehr langsamen Desorption des Farbstoffes (alle CTAB-enthaltenden Partikel, Desorptionszeit > 400 h) werden in der Studie als mögliche Biomarker genannt. Die Stöber-Partikel zeigten in der Studie schnelle Desorptionszeiten des Farbstoffes von unter 100 h.

Im Zusammenhang der Charakterisierung der Farbstoff-Partikel-Wechselwirkung und dem daraus resultierenden Auswasch-Verhalten der Farbstoffe wird im Verlauf dieser Arbeit am Beispiel von Stöber-Partikeln im Größenbereich von 10 nm bis 360 nm und zwei verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen auf das Adsorptionsvermögen der Farbstoffe eingegangen (Kapitel 3.4.3).

### **1.2.4 Auswaschen von organischen Fluoreszenzfarbstoffen**

Das Auswaschen („Leachen“) von Fluoreszenzfarbstoffen ist in der Regel ein unerwünschtes Phänomen, welches einige Probleme mit sich bringen kann. Zum einen kann es zur Verfälschung von Messergebnissen durch Akkumulation von freiem Farbstoff kommen, da unter dem Fluoreszenzmikroskop oftmals kein Unterschied zwischen der Fluoreszenz der Partikel oder der Fluoreszenz des freien Farbstoffes eindeutig sichtbar ist. Zudem könnte das Auswaschen des Farbstoffes zur Abnahme der Signalintensität durch die Verringerung der örtlichen Farbstoffkonzentration führen, was die Auswertung von Messungen erschweren kann. Weiterhin ist denkbar, dass bestimmte freie Farbstoffe eine cytotoxische Wirkung auf Zellen besitzen. Dieser Effekt wurde zum Beispiel von Liu *et al.* gezeigt, die den Einfluss von Rhodamin B in Partikeln mit der von freiem Rhodamin B verglichen und eine deutliche cytotoxische Wirkung von Rhodamin B mit Erhöhung der Farbstoff-Konzentration feststellten.<sup>[5]</sup> Bezüglich einer Cytotoxizität ist jedoch anzumerken, dass die Farbstoffkonzentration von Fluoreszenz-

Farbstoffen, welche zumeist im niedrigen mikromolaren oder gar nanomolaren Bereich liegt, zumeist deutlich zu niedrig für jegliche toxische Wirkung sein dürfte.

Organische Fluoreszenzfarbstoffe, welche zum Markieren von Nanopartikeln verwendet werden, werden in den meisten Studien kovalent an die Partikel gebunden. Erklärt wird die Entscheidung zur Wahl der kovalenten Bindung anstatt eines physisorptions-basierten Ansatzes zumeist nicht, jedoch ist davon auszugehen, dass der hydrophobe Charakter vieler organischer Farbstoffe in Kombination mit dem polaren Silica-Netzwerk zu Problemen mit dem Farbstoff-Rückhalt führt.

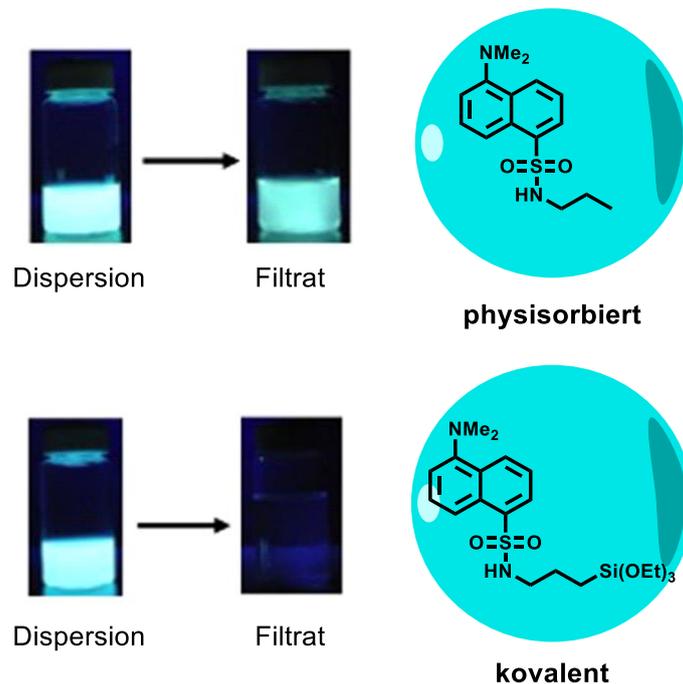
Es existieren in der Literatur wenige systematische Untersuchungen bezüglich der Auswaschbarkeit von nicht-kovalent eingebundenen Farbstoffen in Nanopartikel.

Beispielsweise untersuchten Panitz *et al.*<sup>[160]</sup> den Einfluss der Synthese-Methode und Vorstufen-Zusammensetzung auf das Auswasch-Verhalten des Farbstoffes Solvent Blue 59, welcher über keine Ankergruppe zur kovalenten Bindung verfügt, in Silica-Xerogelen auf  $R'-Si(OR)_3$  Basis. Sie stellten fest, dass mit steigender Größe des organischen Substituenten der Anteil des ausgewaschenen Farbstoffes sinkt. Zudem war das Porenvolumen bei Xerogelen mit größeren organischen Substituenten kleiner, was bedeutet, dass in diesem System die Mikrostruktur des Xerogels das Auswaschen bestimmt.

Kim *et al.*<sup>[161]</sup> schlossen den wasserlöslichen Farbstoff Litholrubin B nicht-kovalent in 1-10  $\mu m$  Sol-Gel-Silica-Mikro-Matrices ein, die Synthese erfolgte über W/O Mikroemulsion. Das Auswasch-Verhalten wurde durch Analyse des Filtrats nach 24 h Eintauchen der Partikel in Wasser mit UV/Vis und UV diffuse Reflexions-Spektroskopie untersucht. Da ein Auswaschen des Farbstoffes festgestellt werden konnte, wurde durch Zugabe von GPTS (3-Glycidopropyltrimethoxysilan) zur Synthese eine kovalente Bindung des Farbstoffes an das Silica-Netzwerk und zusätzlich eine Verringerung der Porengröße erreicht, was in einer erhöhten Auswasch-Stabilität des Farbstoffes resultierte. Die Vorteile einer kovalenten Farbstoffeinbindung wurden unter anderem von Yang *et al.*<sup>[81]</sup> untersucht. Sie stellten fluoreszente sub-40 nm NPs her, welche als Sensor dienen sollten für photostabile Materialien und Bioanwendungen. Als Farbstoff wurde FITC-APTES verwendet, die Partikelsynthese erfolgte mit TMOS über reverse Mizellentechnik. Sie stellten fest, dass der Farbstoff im Silica-Netzwerk eingebunden wurde und dadurch vor  $O_2$  geschützt wird. Zudem konnte durch die kovalente Bindung keine Farbstoff-Migration festgestellt werden, im Gegensatz zu nicht-kovalent gebundenem Farbstoff.

Dass die Verwendung eines Farbstoffes mit funktioneller Gruppe zur kovalenten Bindung kein Garant für einen vollständigen Auswasch-Schutz sein muss, zeigten Hammond *et al.*<sup>[9]</sup> Sie brachten modifiziertes Fluorescein kovalent in  $< 15$  nm Silica-NPs ein und untersuchten die Partikel nachfolgend auf den Farbstoffrückhalt in Abhängigkeit von der Zeit. Hierbei stellten sie fest, dass 0,1% des Farbstoffes nach 5 h ausgewaschen war, nach 10 h ca. 2 %. Den Einfluss einer nachträglich aufgetragenen Schutzschicht auf das Auswaschen wurde von Rocha *et al.* untersucht.<sup>[162]</sup> Die Silica-Partikel im Größenbereich 50 nm – 2,5  $\mu$ m wurden mit nicht-kovalent gebundenem Rhodamin B (RB) imprägniert, nachfolgend wurde einer 20-30 nm Silica-Schicht zum Verhindern von Leaching aufgebracht. Ohne die Schutzschicht wurde das RB größtenteils ausgewaschen, nach der Modifizierung konnte das Auswaschen von RB verhindert werden.

Ein direkter Vergleich des Einflusses der Bindemöglichkeiten eines Farbstoffes an Silica-NPs wurde von Tolbert *et al.*<sup>[131]</sup> untersucht. Hierbei wurden Dansyl-Derivate in 514 nm – 761 nm Silica-NPs eingebunden, die Partikelsynthese erfolgte durch Emulsionspolymerisation oder Sol-Gel-Synthese. Es wurde zwischen physisorbiertem Dansyl oder kovalent gebundenem Dansyl mit einer oder zwei Ankergruppen unterschieden (**Abbildung 12**).



**Abbildung 12:** Auswaschen von Dansyl-Farbstoffen aus Silica-NPs in Abhängigkeit von vorhandener Ankergruppe zur kovalenten Bindung. Bild-Ausschnitte von Tolbert *et al.*<sup>[131]</sup>

Auch in dieser Studie konnte durch kovalente Bindung das Auswaschen minimiert werden und außerdem eine erhöhte UV-Stabilität der Partikel gegenüber Partikel mit physikalisch eingeschlossenem Farbstoff festgestellt werden.

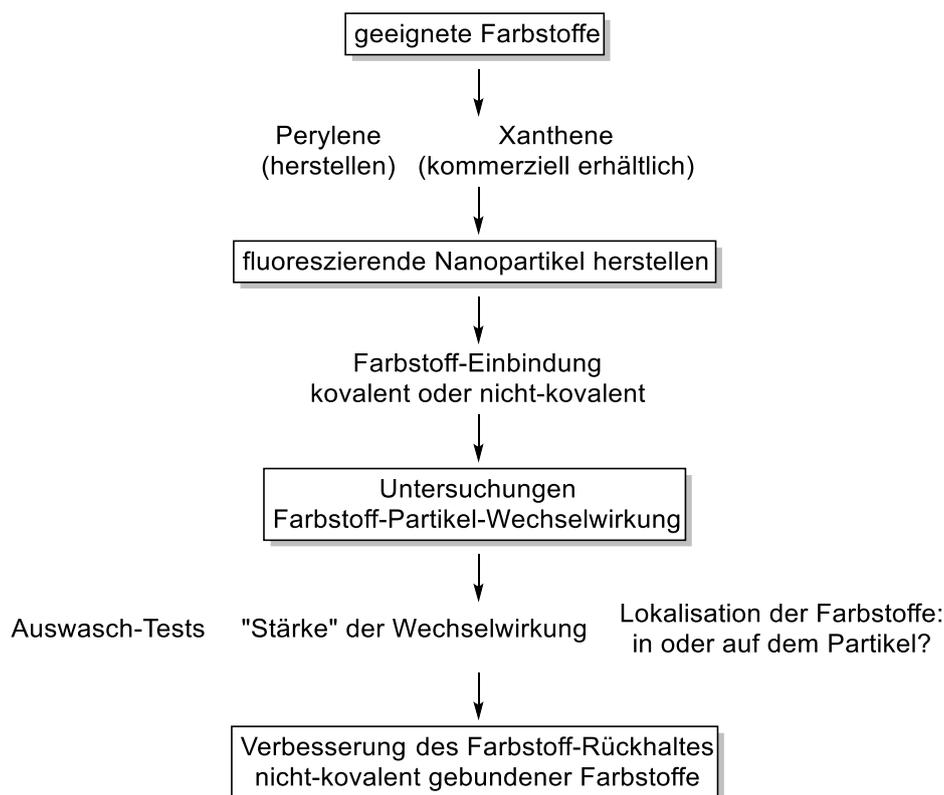
Eine weitere Untersuchung zum Auswaschen nicht-kovalent gebundener Farbstoffe stammt von Liu *et al.*<sup>[5]</sup>. Sie lagerten Rhodamin B nicht-kovalent in Cyclodextrin ein und setzten es anschließend in einer Mikroemulsion zu 70 nm großen Silica-Partikeln um. Durch den Einschluss des Farbstoffes in Cyclodextrin konnte das Auswaschen deutlich minimiert werden und zudem die Cytotoxizität des Farbstoffes im Vergleich zu Partikeln mit Rhodamin B ohne Cyclodextrin oder freiem Farbstoff verringert werden.

Zusammengefasst existieren in der Literatur wenige ausführlichere Studien zum Auswaschen von Farbstoffen, in denen jedoch zumeist nur quantitativ auf das Auswaschen eines speziellen Farbstoffes eingegangen wird. In der vorliegenden Arbeit werden neben den quantitativen Aspekten des Auswaschens verschiedener Farbstoffe auch auf die Hintergründe eingegangen, welche Einfluss auf das Auswaschen haben. Hierdurch soll ein tieferes Verständnis der Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikel ermöglicht werden, um zukünftig Nanopartikel gezielt und effizient mit Fluoreszenzfarbstoffen funktionalisieren zu können.

## 2 ZIELSETZUNG UND MOTIVATION

Die Wechselwirkung zwischen nicht-kovalent eingeschlossenen Fluoreszenz-Farbstoffen und Silica-Partikeln ist gegenwärtig in der Literatur noch nicht umfassend untersucht. Da die Partikel oft in empfindlichen, biologischen Matrices eingesetzt werden, ist es jedoch notwendig ein hinreichendes Verständnis dieser Wechselwirkung zu erlangen. Hierzu gehören, neben dem zumeist quantitativ untersuchten Auswaschen der Farbstoffe, auch die Lokalisation der Farbstoffe im Partikel sowie eine Untersuchung, ob die Verbindung kovalent erfolgt ist oder durch nicht-kovalente Wechselwirkungen überhaupt ein Rückhalt der Farbstoffe gegeben ist.

Das Ziel dieser Arbeit war es, fluoreszierende Partikel auf Basis von Silica und verschiedenen organischen Farbstoffen mit dem Stöber-Prozess herzustellen, die Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Partikel zu charakterisieren und das Auswaschen der Farbstoffe zu testen. Anschließend erfolgte eine Optimierung der Partikel mit den nicht-kovalent eingebauten Farbstoffen, indem verschiedene Möglichkeiten, den Farbstoff-Rückhalt zu verbessern, getestet wurden. Ein Überblick über die geplanten Ziele der Arbeit ist in **Schema 9** dargestellt.



**Schema 9:** Übersicht über die geplante Vorgehensweise der Arbeit.

Die Synthese der Partikel sollte über den Stöber-Prozess erfolgen. Als Farbstoffe wurden kommerziell erhältliche gut untersuchte Xanthen-Derivate wie Fluoresceine und Rhodamine ausgewählt. Für später mögliche Anwendungen der Partikel im LED-Bereich als Konversionsfarbstoffe, welche auch in der Arbeitsgruppe Kickelbick untersucht wurden, sollten auch verschiedene Perylen-Farbstoffe zur Funktionalisierung der Partikel verwendet werden. Geeignete Perylenderivate sind kommerziell in der Regel nicht erhältlich und mussten deshalb aus gängigen Edukten vor der Partikelsynthese entsprechend synthetisiert werden. Dies war notwendig, um die Löslichkeit der Farbstoffe und Anbindbarkeit an das Silica-Netzwerk zu gewährleisten.

Es sollten verschiedene Möglichkeiten, die Farbstoffe in die Partikel einzubauen getestet werden. Zum einen erfolgte ein nicht-kovalenter Farbstoffeinschluss, der Rückhalt sollte durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Partikel gegeben sein. Hierzu zählen vor allem elektrostatische Wechselwirkungen, aber auch Van-der-Waals-Kräfte oder ein Einschluss durch sterische Hinderung. Als weitere Möglichkeit sollten die Farbstoffe kovalent an das Silica-Netzwerk gebunden werden. Hierzu musste in der Regel eine Modifizierung des Farbstoffes mit einer geeigneten Ankergruppe erfolgen. In dieser Arbeit wurde hierzu vor allem 3-(Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) verwendet.

Die Wechselwirkungen zwischen Farbstoff und Partikel sollten mittels geeigneter Analyseverfahren charakterisiert werden, um den unterschiedlich starken Rückhalt der Farbstoffe begründen zu können. Hierzu wurde der ausgewaschene Farbstoff quantitativ erfasst, sowie die Wechselwirkung zwischen Partikel und Farbstoff durch weitere Methoden, wie einer Lösemittelstudie und der Fluoreszenz-Anisotropie, untersucht.

Zur Untersuchung der nicht-kovalenten Wechselwirkung zwischen Farbstoffen und Partikel wurde die Adsorption verschiedener Farbstoffe mit unterschiedlich großen, bereits im Vorfeld hergestellten Partikeln getestet. Hintergrund bei dieser Idee war, dass es aufgrund der ionischen Gruppen der Farbstoffe mit der entgegengesetzt geladenen Silica-Oberfläche, vor allem bei sehr kleinen Partikeln, zu einer ausreichend starken anziehenden Wechselwirkung kommt, die ein Auswaschen der Farbstoffe verhindert.

Im weiteren Verlauf der Arbeit erfolgte eine Optimierung des Partikel-Farbstoff-Systems. Hierzu zählten die Verbesserung des Farbstoff-Rückhaltes, vor allem bei nicht-kovalent gebundenen Farbstoffen. Es sollte die Einflüsse einer Kern-Schale-Struktur auf den Farbstoff-Rückhalt überprüft werden. Das Ziel einer der Kern-Schale-Struktur ist es, durch eine Verdichtung der Partikel-Oberfläche eine Barriere für die Farbstoff-Moleküle zu erzeugen. Zu diesem

Zweck wurden verschiedene organische Gruppen nachträglich auf die Oberfläche des fluoreszierenden Partikels aufgebracht.

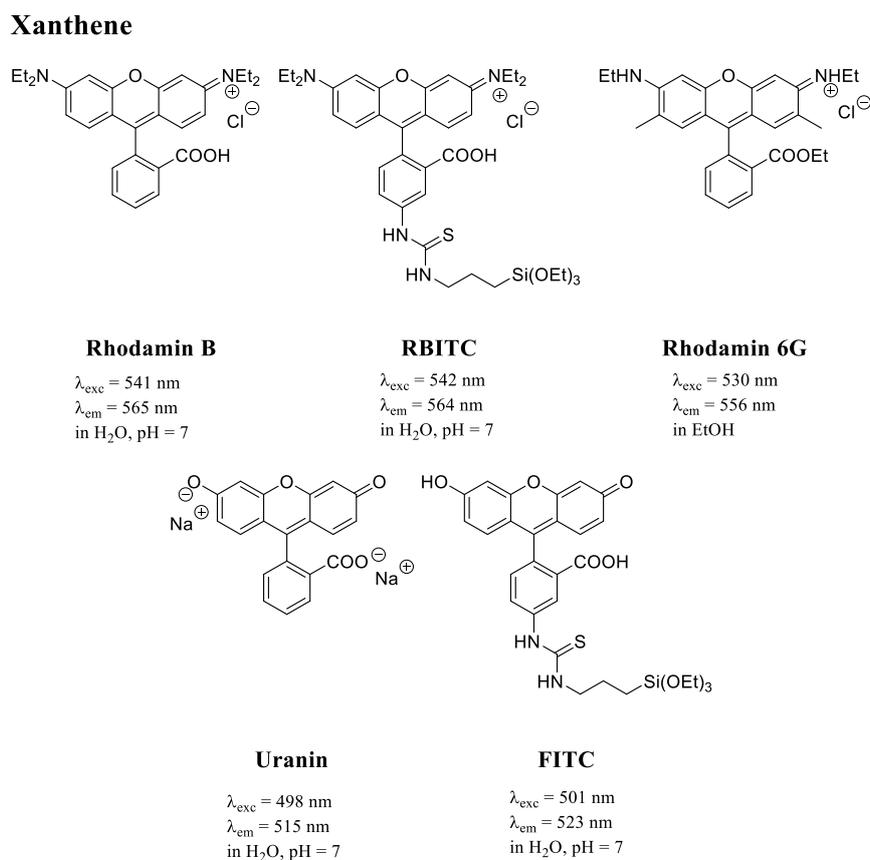
## 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 3.1 Farbstoffvorstufen

#### 3.1.1 Überblick

Vor dem Einsatz im Stöber-Prozess ist es vor allem bei hydrophoben Farbstoffen erforderlich, bestimmte funktionelle Gruppen einzuführen, beispielsweise um die Löslichkeit zu verbessern und eine kovalente Bindung mit dem Silica-Netzwerk zu ermöglichen. Zur kovalenten Bindung mit Silica-Oberflächen werden häufig Trimethoxy- oder die etwas weniger reaktiven Triethoxysilan-Ankergruppen verwendet. In dieser Arbeit wurden Triethoxysilan-Gruppen verwendet, welche in Form des Linker-Moleküls APTES eingeführt wurden.

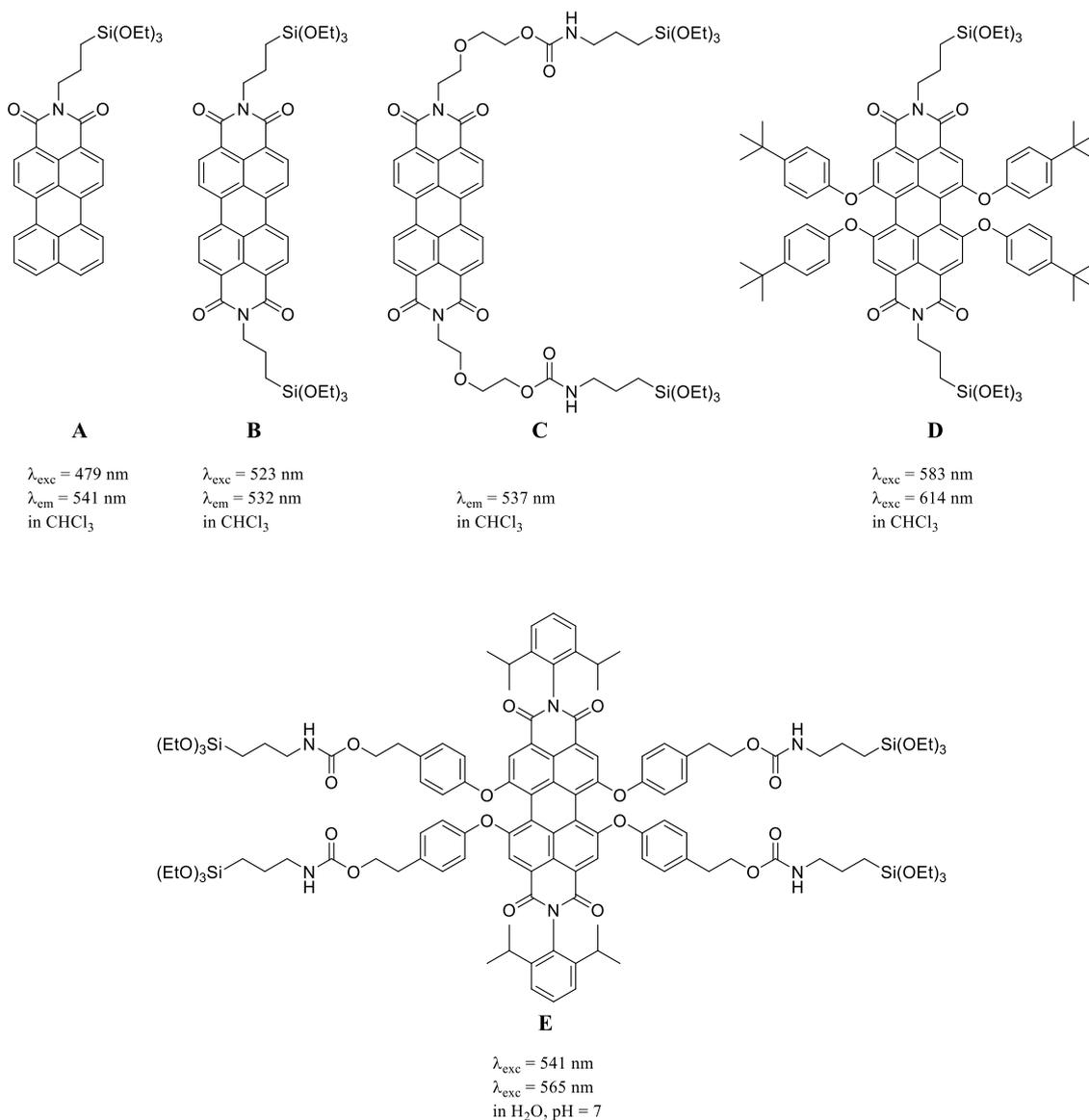
Es wurden verschiedene Xanthen- und Perylen-Derivate verwendet. Als Xanthen-Farbstoffe wurden zum einen die kommerziell erhältlichen Salze von Fluorescein, Rhodamin B und Rhodamin 6G eingesetzt (**Abbildung 13**), welche ohne weitere Modifizierung direkt in der Partikelsynthese verwendet wurden.



**Abbildung 13:** Zur Farbstoffmarkierung der Silica-Partikel verwendete Xanthen-Derivate mit (2, 5) und ohne Ankergruppe (1, 3, 4) zur kovalenten Bindung.

Problematisch ist, dass die aufgeführten Xanthen-Farbstoffe nur schwache Wechselwirkungen mit dem polaren Silica-Netzwerk eingehen und aus diesem Grund schnell ausgewaschen werden können. Denkbar wäre, dass Rhodamin B oder auch Rhodamin 6G Moleküle bei passendem pH-Wert aufgrund ihrer positiven Ladung gut an negativ geladenen Silica-Partikel zurückgehalten werden, was in Kapitel 3.4.3 mit Adsorptionsexperimenten überprüft wird.

**Perylene mit Ankergruppe**



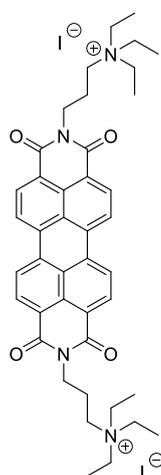
**Abbildung 14:** Zur Farbstoffmarkierung von Silica-Partikeln verwendete Perylen-Derivate. Es wurden Farbstoffe mit einer (A), zwei (B, C, D) oder vier Ankergruppen (E) verwendet.

Außerdem wurden die Isothiocyanat-Derivate von Rhodamin B und Fluorescein verwendet, die in einer Additions-Reaktion mit APTES zu den entsprechenden Thioharnstoffen umgesetzt und anschließend *in situ* verwendet werden können.

Die Xanthen-Farbstoffe wurden in Auswasch- und Stabilitäts-Studien verwendet. Weiterhin wurde in Adsorptionsexperimenten das kationische Rhodamin B Salz verwendet.

Weiterhin wurden verschiedene Perylen-Derivate mit Ankergruppen hergestellt und zunächst auf ihre Löslichkeit in Ethanol getestet, um einen Einsatz auch in höheren Konzentrationen im Stöber-Prozess zu gewährleisten (**Abbildung 14**). Perylen **E** und die Vorstufe zu Perylen **A** wurden von der BASF SE zur Verfügung gestellt. Die in **Abbildung 14** gezeigten Perylen-Derivate sind kommerziell nicht erhältlich und müssen vor der Partikelsynthese aus entsprechenden Vorstufen, zumeist Perylen-Anhydride, hergestellt werden. Perylen-Anhydride sind nicht zum direkten Einsatz im Stöber-Prozess geeignet, da sie weder über Gruppen zur kovalenten Bindung verfügen noch in Ethanol löslich sind.

#### kationisches Perylen



**F**

$\lambda_{\text{exc}} = 531 \text{ nm}$   
 $\lambda_{\text{em}} = 548 \text{ nm}$   
 in H<sub>2</sub>O

**Abbildung 15:** Kationisches Perylen-Derivat mit Kation in Imidposition für Adsorption an der negativ geladenen Silica-Oberfläche.

Es wurden Perylenderivate mit einer (Perylen **A**) oder zwei (**PDI**s **B**, **C**, **D**) Triethoxysilan-Ankergruppen in Imid-Position synthetisiert. Verbindung **E** verfügt sogar über vier Ankergruppen am aromatischen Kern-Gerüst. Ob die Anzahl der verfügbaren Ankergruppen die Einbindung der Farbstoffe beeinflusst, sollte ebenfalls in dieser Arbeit untersucht werden.

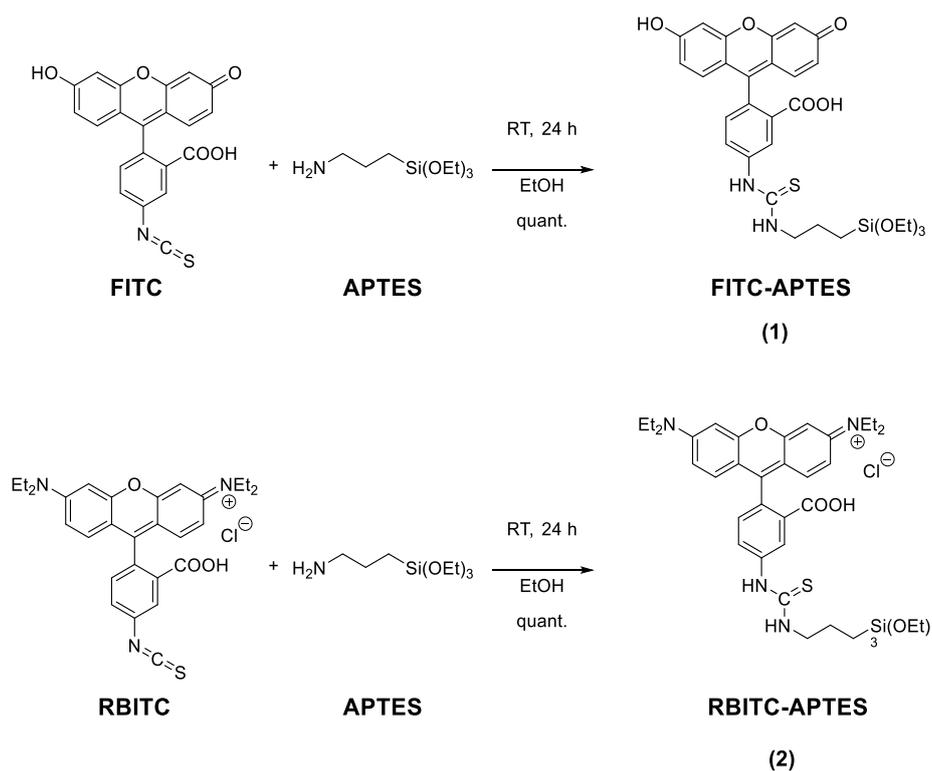
Neben der kovalenten Bindung zum Silica-Netzwerk wurde analog zu den Xanthen-Derivaten auch versucht, die Perylenfarbstoffe durch ionische Wechselwirkung sowie Adsorptionswechselwirkungen in den Partikeln zu verankern. Hierzu wurde ein Perylen mit positiven Ladungen

verwendet, die mit dem negativ geladenen Silica-Netzwerk wechselwirken können. Das literaturbekannte Perylen-Derivat **F** besitzt eine positive Ladung in Imid-Position (**Abbildung 15**).

### 3.1.2 Xanthen-Derivate

#### 3.1.2.1 Xanthene mit Ankergruppe

Xanthen-Derivate sind mit funktionellen Gruppen wie Isothiocyanat- oder Carbonsäure-Gruppen kommerziell erhältlich und können durch eine Additionsreaktion funktionalisiert werden.<sup>[32,163]</sup> Im Falle von Isothiocyanaten kann in einer literaturbekannten Synthese durch Zugabe von APTES im Überschuss zum gelösten Farbstoff in Ethanol nach 24 Stunden Rühren der gekuppelte Farbstoff FITC-APTES (**1**) beziehungsweise RBITC-APTES (**2**) erhalten werden (**Schema 10**).<sup>[32,164]</sup>

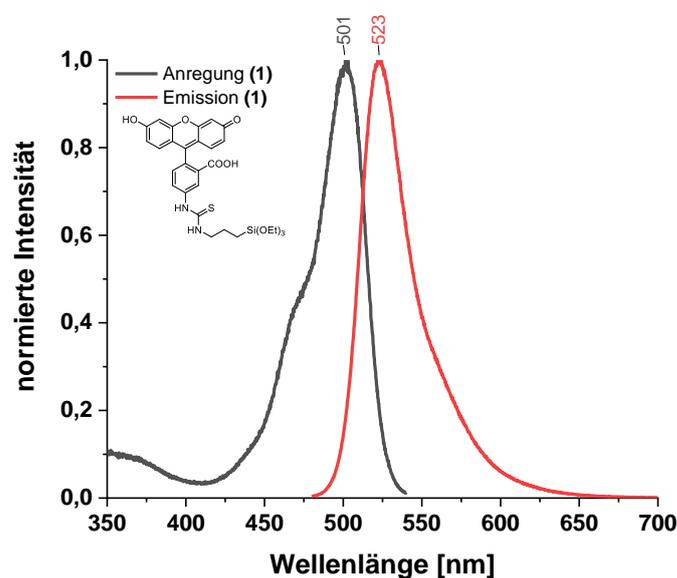


**Schema 10:** Additionsreaktion von FITC oder RBITC mit APTES.

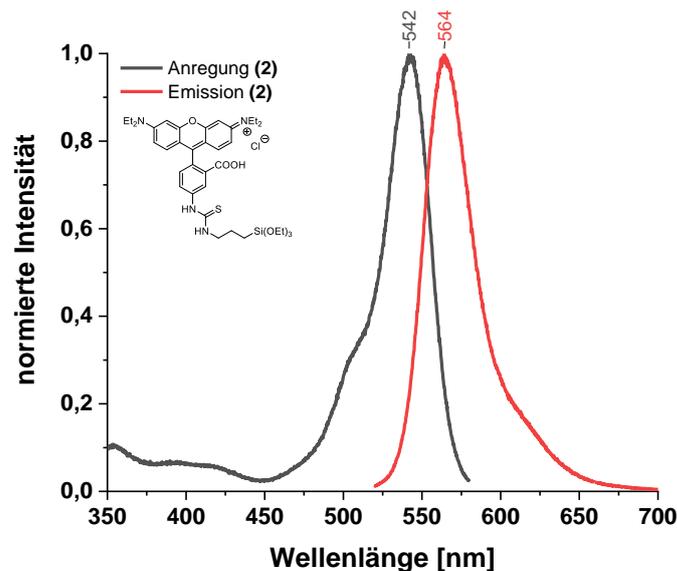
Da nur wenige Milligramm des Farbstoffes pro Synthese eingesetzt werden, wird das Produkt gemäß Literaturvorschrift nicht isoliert und kann direkt im Stöber-Prozess verwendet werden.<sup>[32]</sup> Die sofortige Verwendung des Farbstoffes ist auch insofern anzuraten, da hergestellte

Lösungen des Kupplungsproduktes nicht lange lagerbar sind. Es wird von einer quantitativen Umsetzung des FITCs ausgegangen, die auch über Dünnschichtchromatographie beobachtet werden kann.

Im Folgenden sind die Anregungs- und Emissionsspektren von FITC und RBITC nach Reaktion mit APTES zu sehen. Das Anregungsmaximum von FITC-APTES (**1**) in Wasser bei pH 7 liegt bei 501 nm, die Emission nimmt einen maximalen Wert von 523 nm an (**Abbildung 16**). RBITC-APTES (**2**) weist ein Anregungsmaximum bei 542 nm und ein Emissionsmaximum bei 564 nm, ebenfalls bei pH 7 in Wasser, auf (**Abbildung 17**).



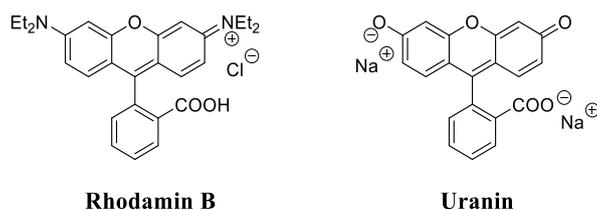
**Abbildung 16:** Anregungs- und Emissionsspektrum von FITC-APTES (**1**), Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , pH 7) = 501 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , pH 7) = 523 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm



**Abbildung 17:** Anregungs- und Emissionsspektrum von RBITC-APTES (2), Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 542 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 590$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 564 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm.

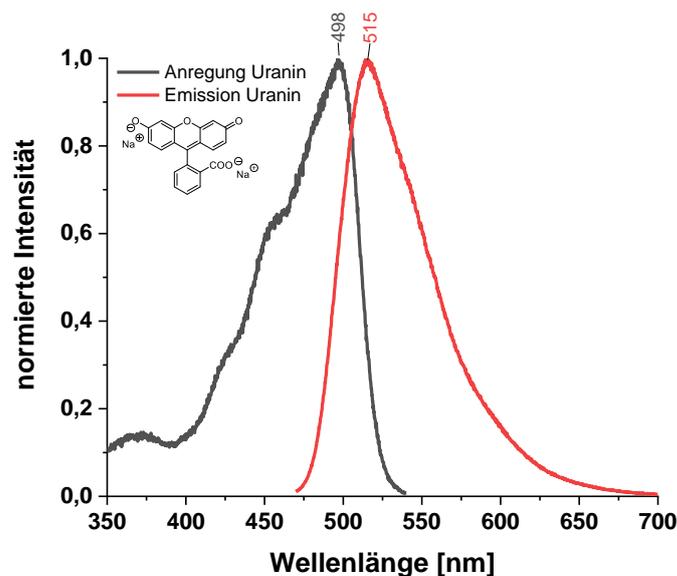
### 3.1.2.2 Xantheme mit ionischen Gruppen

Fluorescein wurde als Natrium-Salz („Uranin“) verwendet, Rhodamin B wurde ebenfalls als Salz mit Chlorid-Gegenion eingesetzt. Beide Salze sind kommerziell erhältlich und konnten ohne weitere Funktionalisierung verwendet werden.

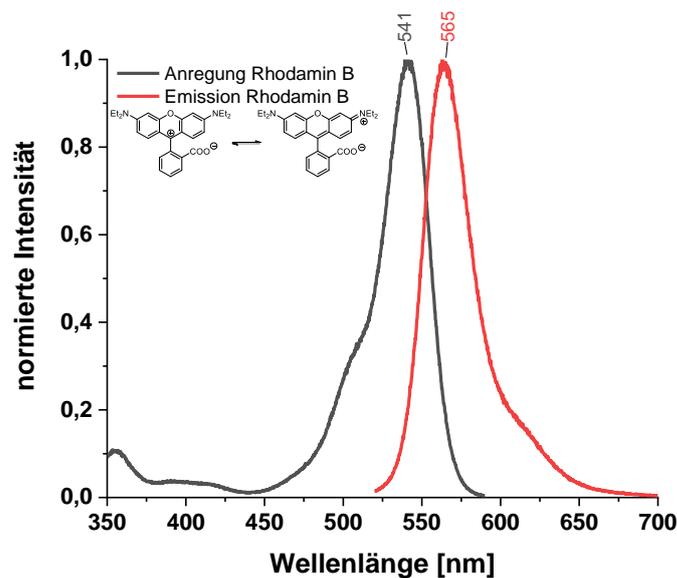


**Abbildung 18:** Kommerziell erhältliche Xanthen-Vertreter ohne Ankergruppe zur kovalenten Bindung, die in der Arbeit verwendet wurden.

Die spektralen Eigenschaften von Uranin und Rhodamin sind, wie in Kapitel 1.1.2 erläutert wurde, pH-abhängig. Bei pH = 7 liegt Uranin als Anion und zum Teil schon als Dianion vor. In Wasser bei pH = 7 liegt die Absorption von Uranin bei 498 nm und die Emission bei 515 nm (**Abbildung 19**). Rhodamin B liegt als Zwitterion vor und absorbiert bei 541 nm und emittiert bei 565 nm (**Abbildung 20**).



**Abbildung 19:** Anregungs- und Emissionsspektrum von Uranin, Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 498 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 550 nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 515 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 460 nm.



**Abbildung 20:** Anregungs- und Emissionsspektrum von Rhodamin B, Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 541 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 600 nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 565 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 520 nm.

### 3.1.2.3 Zusammenfassung Xanthen-Farbstoffe

Für die Partikelsynthese sollten Xanthen mit und ohne Ankergruppe zur kovalenten Bindung auf den Farbstoffrückhalt getestet werden.

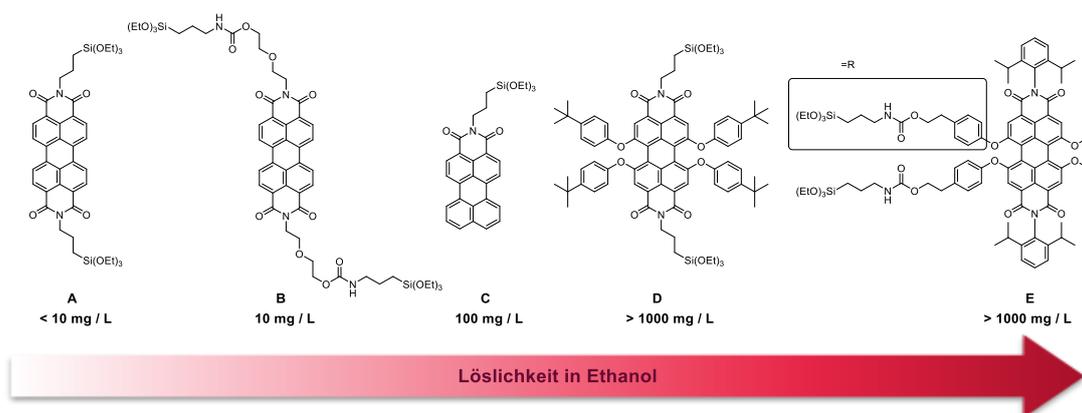
Als Xantheme mit Ankergruppe wurden FITC und RBITC ausgewählt, die in einer literaturbekannten Reaktion an APTES addiert werden können. Durch APTES wird die Ankergruppe in Form einer Triethoxysilan-Gruppe eingeführt.

Die analogen Farbstoffe ohne Gruppe zur kovalenten Bindung stellen die entsprechenden kommerziell erhältlichen Salze, Uranin und Rhodamin B dar.

### 3.1.3 Perylen-Derivate

Im Rahmen der Arbeit wurden mehrere Perylen-Derivate hergestellt und deren Eignung zum Einbau in Silica-Nanopartikel getestet. Die größte Hürde hierbei stellt, wie bereits in Kapitel 1.1.2 beschrieben, die in polaren Medien schlechte Löslichkeit der meisten Perylene dar.

Die Löslichkeit der hergestellten Perylen-Derivate in Ethanol nimmt von *N,N'*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (PDI **A**) zu PDI **D** und PDI **E** deutlich zu (**Schema 11**). Die Löslichkeit der Perylene wurde durch Herstellen von Lösungen der Konzentrationen 10 mg/L, 100 mg/L und 1000 mg/L getestet.



**Schema 11:** Verbesserung der Löslichkeit von Perylen-Derivaten in Ethanol bei Raumtemperatur durch verschiedene Modifikationen. (a) PDI ohne Modifikation, (b) PDI mit verlängertem Ether-Spacer, (c) asymmetrisches Perylen, (d) *bay*-Modifikation.

Eines der geläufigsten Derivate stellt PDI **A** dar, wovon sich aufgrund der Hydrophobizität des Moleküls in Ethanol nur sehr geringe Mengen (< 10 mg/L) lösen. Neben PDI **A** wurde noch ein PDI mit verlängerten Ether-Spacern (PDI **B**), eine asymmetrische Form mit nur einer Ankergruppe (PDI **C**), und ein PDI mit vier 4-*tert*-Butylphenoxygruppen am Kerngerüst (PDI **D**) hergestellt (**Schema 11**). Von BASF SE wurde zudem ein Perylen mit vier Triethoxysilyl-Gruppen (PDI **E**) zur Verfügung gestellt.

Die Ether-Gruppen sollten die Polarität des Moleküls PDI **B** erhöhen, zudem wurde durch den sterischen Anspruch der langen Ankergruppen ebenfalls eine verbesserte Löslichkeit vermutet. Tatsächlich lässt sich das PDI **B** mit ca. 10 mg/L bei Raumtemperatur nur minimal besser lösen als PDI. Es wurde versucht, die Löslichkeit noch weiter zu erhöhen, um auch höhere Farbstoff-Konzentrationen der Partikel erreichen zu können.

Durch die Asymmetrie des hergestellten PDI **C** sollte es ebenfalls zu einer Erhöhung der Löslichkeit kommen, da bereits die asymmetrische Anhydrid-Vorstufe eine verbesserte Löslichkeit

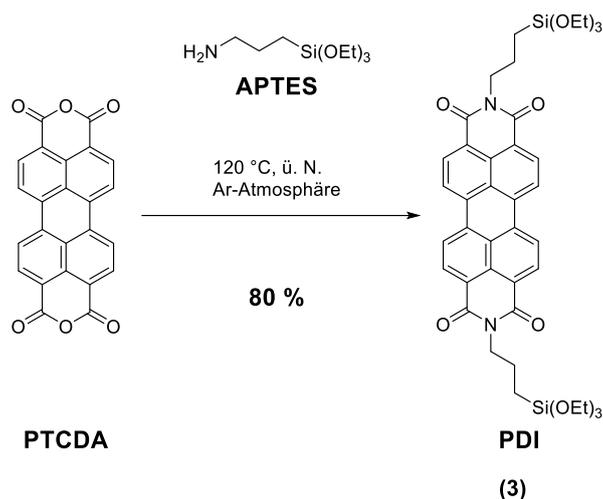
als das symmetrische PTCDA zeigt.<sup>[165]</sup> Tatsächlich lösen sich bereits etwa 100 mg/L PDI **C** in Ethanol.

Eine weitere Steigerung der Löslichkeit lässt sich durch eine Substitution der Positionen am Kerngerüst erreichen. Die Substitution am Kern des Perylens (siehe Kapitel **1.1.2**, **Schema 5**) mit sterisch anspruchsvollen Gruppen führt zu einem verdrehten, nicht mehr planaren Perylen-Grundgerüst,<sup>[86,166]</sup> wodurch ein Übereinanderstapeln der Moleküle verhindert und die Löslichkeit um ein Vielfaches gesteigert wird. Von dem hergestellten PDI **D** lösen sich mehr als 1000 mg/L in Ethanol. Die enorme Zunahme der Löslichkeit durch Kern-Substitution stimmt mit Beobachtungen aus der Literatur überein. So bestimmten Seybold *et al.* für verschiedene Perylendiimide ohne Kernsubstitution Löslichkeiten in Ethylacetat zwischen 96 mg/L und 495 mg/L, für an den *bay*-Positionen tetrachlorierte PDIs bereits 10000 mg/L und nach Substitution durch Phenoxygruppen sogar Löslichkeiten von über 100 g/L (z. B. Lumogen F-Farbstoffe, BASF).<sup>[35]</sup> Auch das Perylen mit vier Ankergruppen (PDI **E**) verfügt über eine ausgezeichnete Löslichkeit von über 1000 mg/L in Ethanol. Seine zwei 2,6-DIPA-Gruppen in Imid-Position führen zu einer ebenfalls sehr guten Löslichkeit, ähnlich wie der des strukturell verwandten Lumogen Red 305. Die gute Löslichkeit ist ebenfalls auf eine nicht-planare Struktur des Moleküls zurückzuführen, da die 2,6-DIPA-Gruppen aufgrund ihrer sterischen Hinderung nicht frei um die N-R-Achse drehbar sind.<sup>[58,82]</sup> Hierdurch liegen die aromatischen Ringe der 2,6-DIPA-Gruppe nicht in einer Ebene mit dem Perylen-Kern, was ein Stapeln und eine intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung verhindert.

### 3.1.3.1 Perylene mit Ankergruppe

#### 3.1.3.1.1 Synthese von *N,N'*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (3)

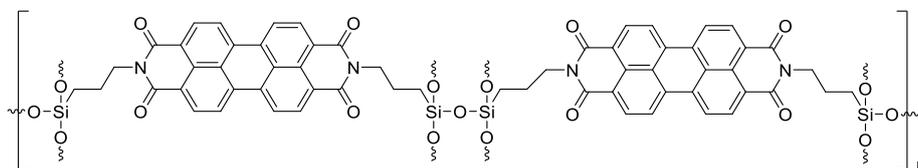
Die Herstellung von *N,N'*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (**3**) erfolgt durch eine Kondensationsreaktion zwischen PTCDA und APTES (**Schema 12**). Sie wurde erstmals in der Literatur im Jahr 2000 von Schneider *et al.* beschrieben.<sup>[36]</sup>



**Schema 12:** Kondensationsreaktion von PTCDA mit APTES zu PDI (3).

Die Synthese wurde mit PTCDA und APTES im molaren Verhältnis 1:8 in absolutiertem Ethanol für sechs Stunden bei 110 °C durchgeführt. Mit dieser Methode werden gute Ausbeuten zwischen 80 %<sup>[167]</sup> und 82 %<sup>[36]</sup> erreicht. Weiterhin wird in der Literatur die Methode nach Luo *et al.* beschrieben, bei der PTCDA und APTES im molaren Verhältnis 1:4 unter Schutzgas und ohne Lösemittel für drei Stunden bei 130 °C reagiert werden.<sup>[95,168,169]</sup> Luo *et al.* erreichten hierbei Ausbeuten von 38 %, in späteren an diese Methode angelehnten Arbeiten konnten noch höhere Ausbeuten von 88 %<sup>[170]</sup> bis 90 %<sup>[171]</sup> erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Modifikation der Methode nach Luo *et al.* verwendet. Die APTES-Menge wurde erhöht, um die Viskosität der Reaktionsmischung zu erniedrigen. Dies verringert die Bildung eines schwarzen, unlöslichen Nebenproduktes, bei dem es sich vermutlich um PDI-Oligomere handelt, die durch Homokondensation der Alkoxysilan-Gruppe des PDIs gebildet werden können (**Abbildung 21**).<sup>[172]</sup>

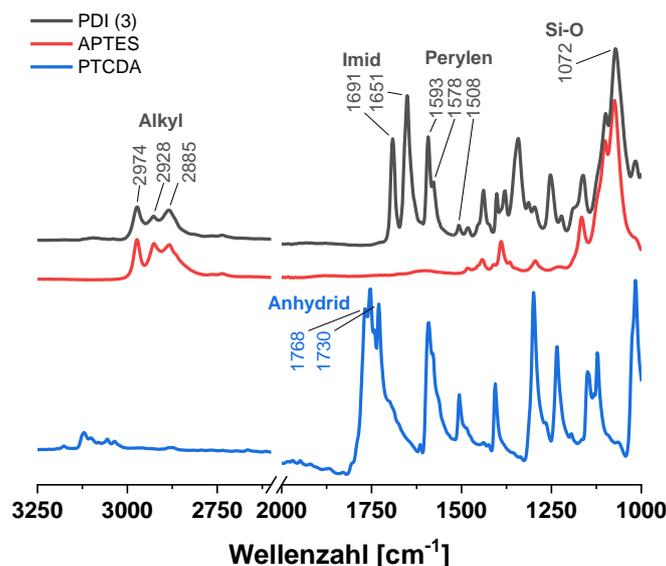


**Abbildung 21:** Unlösliches Perylen-Oligomer, welches durch Homokondensation mehrerer PDI-Moleküle entstehen kann.

Nach der Reaktion wurde das Rohprodukt über Watte filtriert, um den unlöslichen Feststoff grob abzutrennen, und nach Waschen mit *n*-Hexan durch eine Soxhlet-Extraktion mit

Chloroform weiter gereinigt, wodurch eine hohe Reinheit des Produktes bei guten Ausbeuten von 80 % erreicht werden konnte.

Neben Charakterisierung mit NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 5.3.2.1) kann der Umsatz bei dieser Reaktion auch mittels FT-IR-Spektroskopie verfolgt werden. Im FT-IR-Spektrum von Verbindung **(3)** (**Abbildung 22**) können die charakteristischen Schwingungen der Edukte PTCDA und APTES wiedergefunden werden.



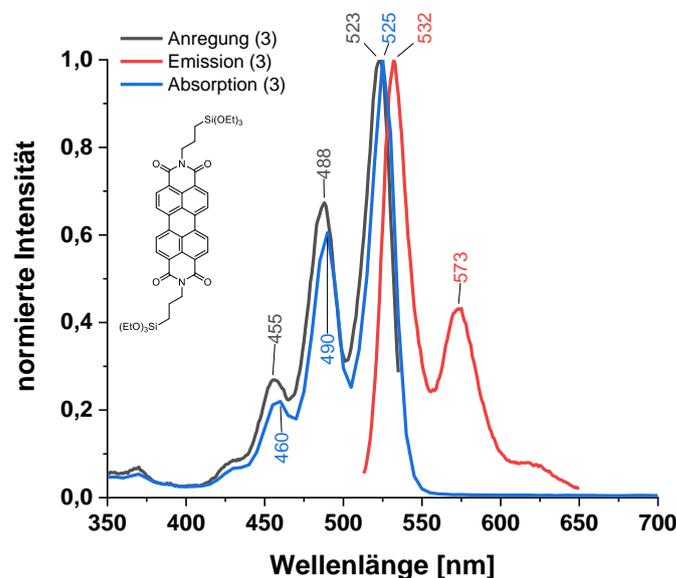
**Abbildung 22:** FT-IR-Spektrum von PDI (**3**) im Vergleich zu den Spektren der Edukte.

Im FT-IR-Spektrum sind die Alkyl-Valenzschwingungen zwischen  $2974\text{ cm}^{-1}$  und  $2885\text{ cm}^{-1}$  und die Si-O Valenzschwingung bei  $1072\text{ cm}^{-1}$  der APTES-Funktionalisierung zu sehen.<sup>[173,174]</sup> Die C=O-Valenzschwingungen der Anhydrid-Gruppe bei  $1768\text{ cm}^{-1}$  bis  $1730\text{ cm}^{-1}$  von PTCDA<sup>[58]</sup> hingegen ist im Produkt nicht mehr detektierbar, da diese durch die Imid-Funktion bei  $1691\text{ cm}^{-1}$  und  $1651\text{ cm}^{-1}$  ersetzt wird.<sup>[58]</sup> Das Perylen-Kerngerüst bleibt bei der Reaktion erhalten, wie an den charakteristischen C=C-Valenzschwingungen zwischen  $1593\text{ cm}^{-1}$  und  $1508\text{ cm}^{-1}$  gesehen werden kann.<sup>[58]</sup>

Das Produkt **(3)** ist sehr gut löslich in Chloroform, Dichlormethan und Toluol, mäßig löslich in Aceton und nahezu unlöslich in polar protischen Lösemitteln wie Ethanol ( $< 10\text{ mg / L}$ ). Dies macht es im Stöber-Prozess nicht einsetzbar.

Gelöst in Chloroform weist Verbindung **(3)** ein Emissionsmaximum im grün-gelben Bereich des sichtbaren Lichtspektrums bei  $532\text{ nm}$  und ein weiteres lokales Maximum bei  $573\text{ nm}$  auf

(Abbildung 23), Luo *et al.* erhielten mit 529 nm und 565 nm ähnliche Werte.<sup>[168]</sup> Das Anregungsspektrum besitzt ein globales Maximum bei 523 nm und weitere lokale Maxima bei 488 nm und 455 nm, was gut mit den Literaturwerten für die Absorption von Verbindung (3) in Chloroform übereinstimmt.<sup>[36]</sup>



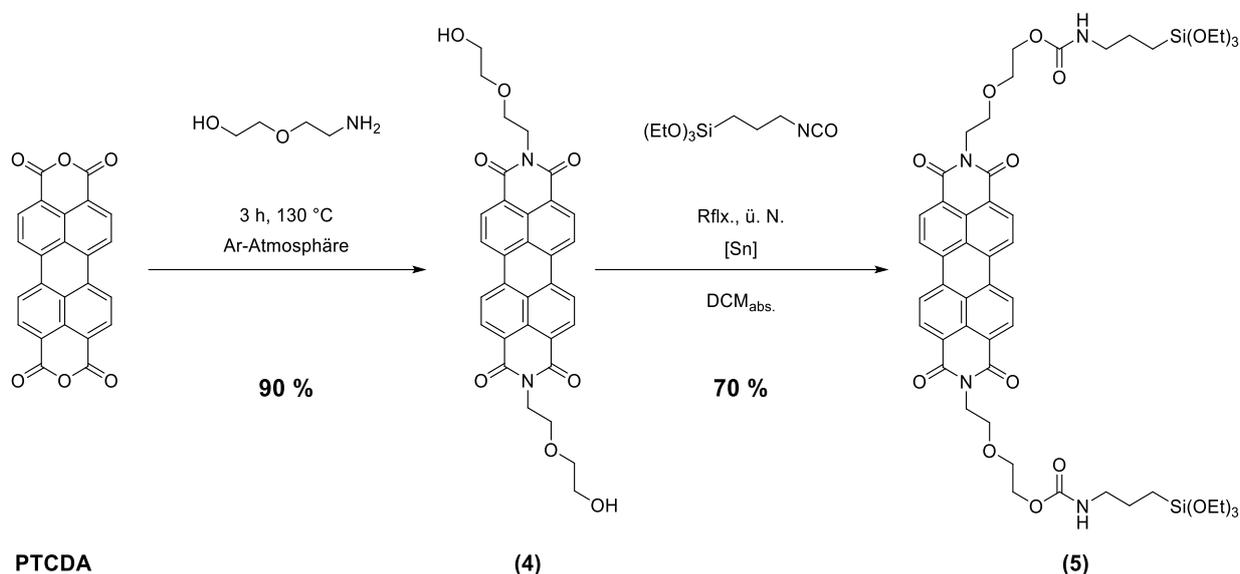
**Abbildung 23:** UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung (3), Anregung:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 455, 488, 523 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 545$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 532, 573 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 503$  nm, UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 460, 490, 525 nm.

### 3.1.3.1.2 Synthese von *N,N'*-Bis(2-(2-ethanol(3-(triethoxysilyl)propylcarbamato)ethoxy))perylen-3,4:9,10 tetracarboxdiimid (5)

Verbindung (3) verfügt über keine funktionellen Gruppen, die die Löslichkeit in polaren Medien nennenswert erhöhen. Die eingeführte 3-Triethoxysilylpropyl-Gruppe sorgt für ein im Vergleich zu PTCDA nur für eine geringfügig erhöhte Löslichkeit in Ethanol. Aus diesem Grund wurde ein Derivat mit stärker polaren Seitenketten angestrebt. Da als Endgruppe jedoch die Triethoxysilan-Ankergruppe verfügbar bleiben muss, wurde entschieden, eine Ethylenglykol-Einheit in den Spacer einzuführen, die durch die enthaltenen Sauerstoff-Atome eine höhere Polarität als eine reine Alkylgruppe aufweist und zudem durch den höheren sterischen Anspruch der Gruppe ähnlich zu den 2,6-DIPA-Gruppen ein Stapeln der Moleküle erschweren könnte.

Um dies zu realisieren, wurde PTCDA zunächst, analog zur Literatur, mit Diglycolamin drei Stunden bei 130 °C umgesetzt (Schema 13).<sup>[96]</sup> Nach Abfiltrieren und Waschen wird das

Perylendiol (Verbindung **(4)**) mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. Verbindung **(4)** wird anschließend mit 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat in Dichlormethan über Nacht unter Rückfluss erhitzt, Dibutylzinndilaurat dient als Katalysator. Das Endprodukt Verbindung **(5)** wird mit einer Ausbeute von 70 % als braun-roter Feststoff erhalten.



**Schema 13:** Syntheseroute zur Herstellung eines Perylendiimides (**(5)**) mit Ether-Spacer.

Für die Kupplung zwischen einem Alkohol und 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat wurde eine Vorschrift aus der Literatur angepasst.<sup>[175]</sup> Die Synthese von Verbindung **(5)** im Speziellen wurde jedoch, soweit bekannt, noch nicht beschrieben.

Das Emissionsmaximum beider Derivate liegt, da durch die veränderte Substitution an der Imid-Position das  $\pi$ -Elektronensystem des Perylen-Kerns kaum beeinflusst wird, bei 537 nm bei einer Anregung bei 490 nm, also etwa im gleichen Bereich wie von Verbindung **(3)**.

Die Löslichkeit des Perylens (**(5)**) liegt bei etwa 10 mg/L Ethanol und ist damit leider kaum besser als die des Perylens (**(3)**). Aus diesem Grund wurde nach einem besser löslichen Derivat gesucht.

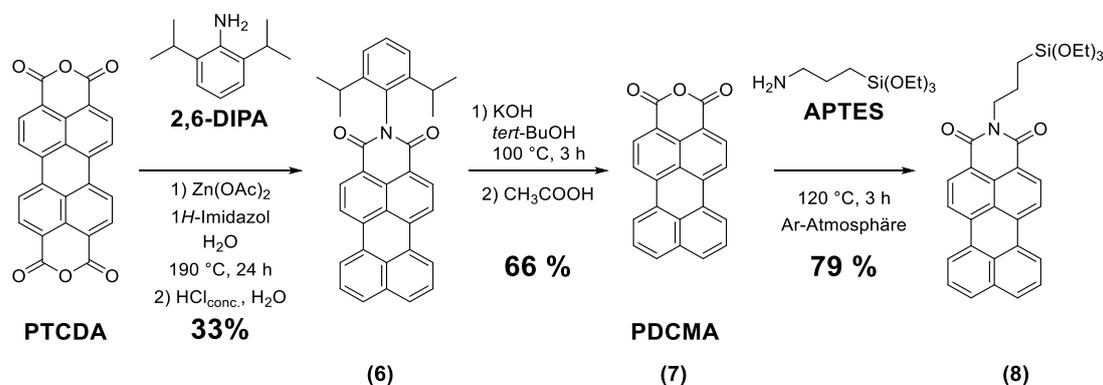
### 3.1.3.1.3 Synthese von *N*-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4-dicarboximid (**(8)**)

Eine Asymmetrie des Perylen-Moleküls soll laut Literatur die Löslichkeit erhöhen.<sup>[165]</sup> Aus diesem Grund wurde Perylen (**(8)**), das die asymmetrische Form des Perylens (**(3)**) darstellt, aus dem Monoanhydrid **(7)** hergestellt.

Erstmalig beschrieben wurde die Synthese von Verbindung **(8)** von Schneider *et al.*,<sup>[36]</sup> die die Reaktion in Ethanol durchführten. In dieser Arbeit jedoch wurde Verbindung **(8)** angelehnt an

das bereits erfolgreich zum Umsatz von PTCDA verwendete modifizierte Verfahren nach Luo *et al.* hergestellt,<sup>[168,169]</sup> womit eine Ausbeute von 79 % erreicht werden konnte.

Während das symmetrische PTCDA komplett unlöslich ist, zeigt die asymmetrische Form 3,4-Perylendicarboxylmonoanhydrid (PDCMA, Verbindung (7)) bereits eine leichte Löslichkeit in Aceton, Chloroform und Benzol.<sup>[165]</sup> Dies macht PDCMA zu einem vielversprechenden Ausgangsstoff zur Imidisierung mit APTES, da die Löslichkeit des resultierenden Perylens (8) auch höher sein sollte als die des symmetrischen PDIs (3). Zudem bietet ein Chromophor mit nur einer Ankergruppe den Vorteil, kleiner und damit beweglicher zu sein, was Kondensationsreaktionen mit dem Silica-Netzwerk theoretisch erleichtern könnte. Auch unerwünschte Nebenreaktionen der Chromophore wie Homokondensation zu Oligomeren, die zu verringerter Löslichkeit und Reaktivität gegenüber dem eigentlichen Ziel, dem Silica-Netzwerk, führen können, werden durch das Vorhandensein von nur einer Ankergruppe vermieden. PDCMA (7) wurde erstmals 1988 von Iqbal *et al.* als Produkt einer Gasphasendecarboxylierung beschrieben.<sup>[165]</sup> Die Ausbeuten dieser unselektiven Reaktion waren jedoch äußerst gering, weswegen Langhals *et al.* 1995 einen effizienteren Reaktionsweg durch eine Autoklaven Reaktion von PTCDA in Gegenwart von Wasser und Druck fanden.<sup>[176]</sup> Angelehnt hieran ist die Synthese von PDCMA nach Dyar *et al.*, mit dieser PDCMA in dieser Arbeit hergestellt wurde.<sup>[177]</sup>



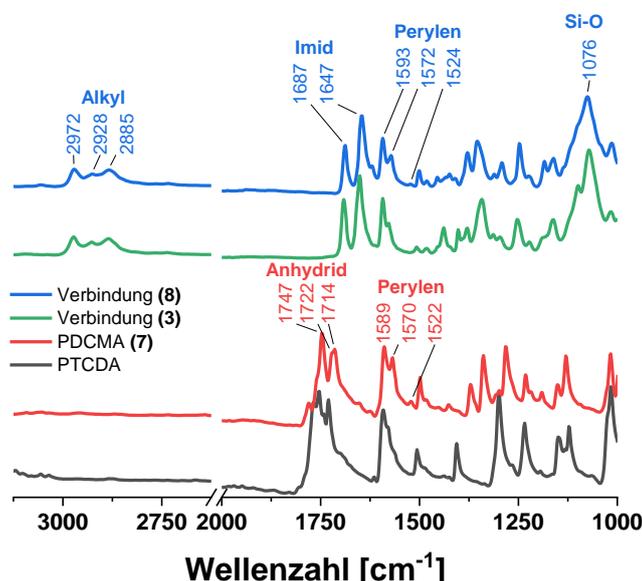
**Schema 14:** Syntheseroute zum asymmetrischen Perylenimid (8).

PTCDA wird zunächst bei  $190\text{ }^\circ\text{C}$  in einer Autoklaven-Reaktion in geschmolzenem 1*H*-Imidazol und Wasser decarboxyliert und mit 2,6-Diisopropylanilin imidisiert. Hierbei entsteht ein Produktgemisch aus dem gewünschten Perylenmonoimid (Verbindung (6)), dem zweifach imidisierten Perylen und Perylen, welche einfach durch Säulen-Chromatographie getrennt werden können. Verbindung (6) wird mit einer Ausbeute von 33 % erhalten. Eine direkte Umsetzung mit APTES in diesem Schritt ist auch hier nicht möglich, da die reaktive Triethoxysilan-Gruppe

unter den erforderliche rauen Reaktionsbedingungen zu unerwünschten Nebenreaktionen führen würde. Die bereits hergestellte Verbindung (6) wurde im späteren Verlauf der Arbeit auch von der BASF SE zur Verfügung gestellt.

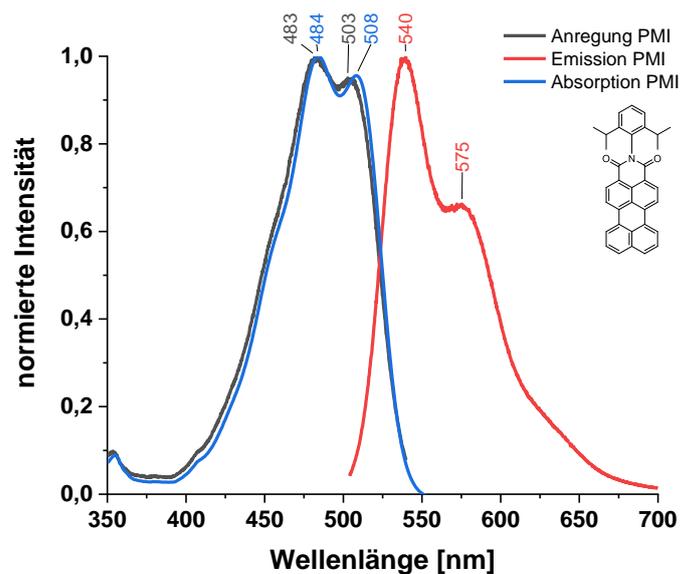
Anschließend wird Verbindung (6) mit KOH in *tert*-Butanol bei 100 °C verseift, wonach PDCMA (7) mit einer Ausbeute von 66 % erhalten wird. Das Anhydrid kann nun analog zu PTCDA mit einem Überschuss APTES mit einer Ausbeute von 79 % zu Verbindung (8) umgesetzt werden.

Das FT-IR-Spektrum von PDCMA (7) ähnelt, wie zu erwarten, sehr dem von PTCDA. Die charakteristischen intensiven Anhydrid C=O-Valenzschwingungen liegen zwischen 1747 cm<sup>-1</sup> und 1714 cm<sup>-1</sup> und sind somit im Vergleich zu PTCDA nur um etwa 15 cm<sup>-1</sup> zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Schwingungen des Perylen-Grundgerüsts liegen auch in einem ähnlichen Bereich zwischen 1589 cm<sup>-1</sup> und 1522 cm<sup>-1</sup>. Das asymmetrische Kondensationsprodukt Verbindung (8) weist ebenso wie PDI (3) die typischen C-H-Valenzschwingungen zwischen 2972 cm<sup>-1</sup> und 2885 cm<sup>-1</sup> auf. Die O=C-N-Valenzschwingungen des Imides liegen bei 1687 cm<sup>-1</sup> und 1647 cm<sup>-1</sup>, die C=C-Valenzschwingungen des Perylens können zwischen 1593 cm<sup>-1</sup> und 1524 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden.



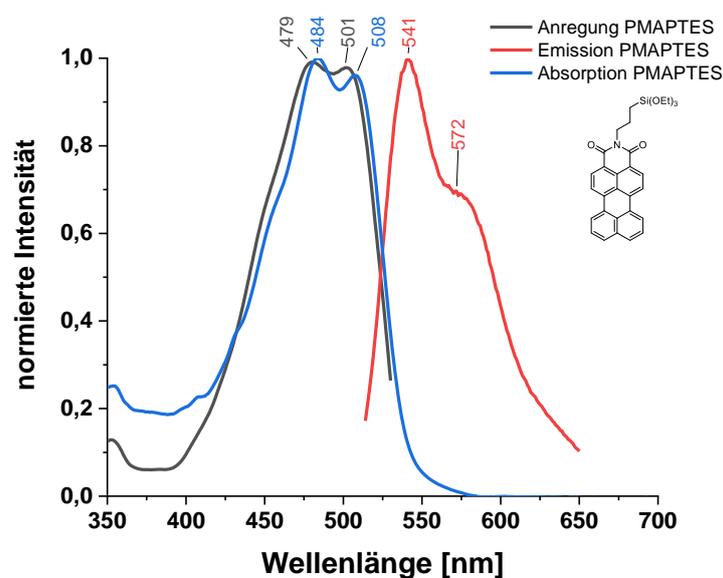
**Abbildung 24:** FT-IR-Spektren des symmetrischen und asymmetrischen Perylenanhydrides und der resultierenden mit APTES imidisierten Produkte.

Das Anregungsspektrum von Verbindung (6) weist ein Maximum bei 483 nm auf und eine Fluoreszenz bei 540 nm in Chloroform (Abbildung 25).



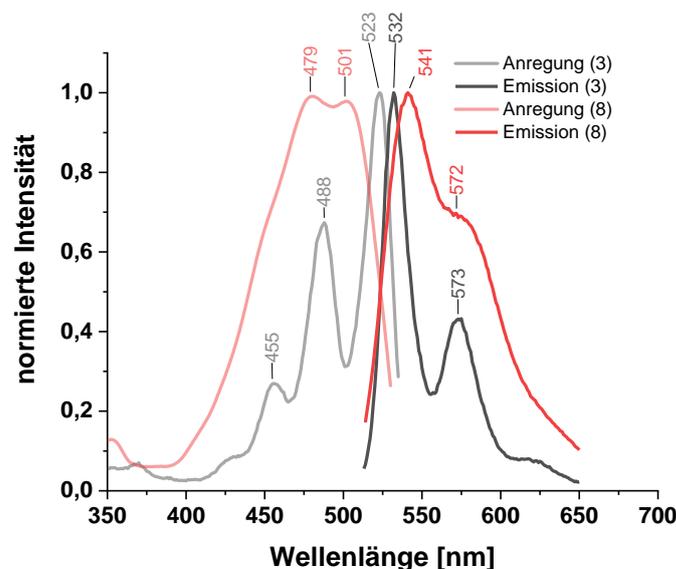
**Abbildung 25:** UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung **(6)**, Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 483, 503 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 540, 575 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 494$  nm, UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 484, 508 nm.

Im Vergleich zu Verbindung **(6)** zeigen die Spektren von Verbindung **(8)** nur geringe Unterschiede, da am aromatischen Grundgerüst des Farbstoffes durch die Substitution an der Imid-Position keine Änderung stattfindet. Das Anregungsmaximum liegt bei 479 nm, das Emissionsmaximum bei 541 nm in Chloroform (**Abbildung 26**).



**Abbildung 26:** UV/Vis- Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung **(8)**, Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 479, 501 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 541, 572 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 504$  nm, UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 484, 508 nm.

Während sich die FT-IR-Spektren von Verbindung **(3)** und Verbindung **(8)** kaum unterscheiden, machen sich in UV-Vis- und Fluoreszenz-Messungen leichte spektroskopische Unterschiede zwischen **(3)** und **(8)** bemerkbar (**Abbildung 27**). Das Spektrum von **(3)** zeigt schmale, definierte Banden. Die Maxima des Emissionsspektrums von **(8)** liegen zwar bei fast den gleichen Wellenlängen wie bei **(3)**, jedoch ist das Spektrum breiter mit weniger deutlich ausgeprägten Banden. Der Stokes-Shift vergrößert sich von 9 nm für **(3)** auf 40 nm für **(8)**.



**Abbildung 27:** Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum von **(3)** und **(8)** in Chloroform.

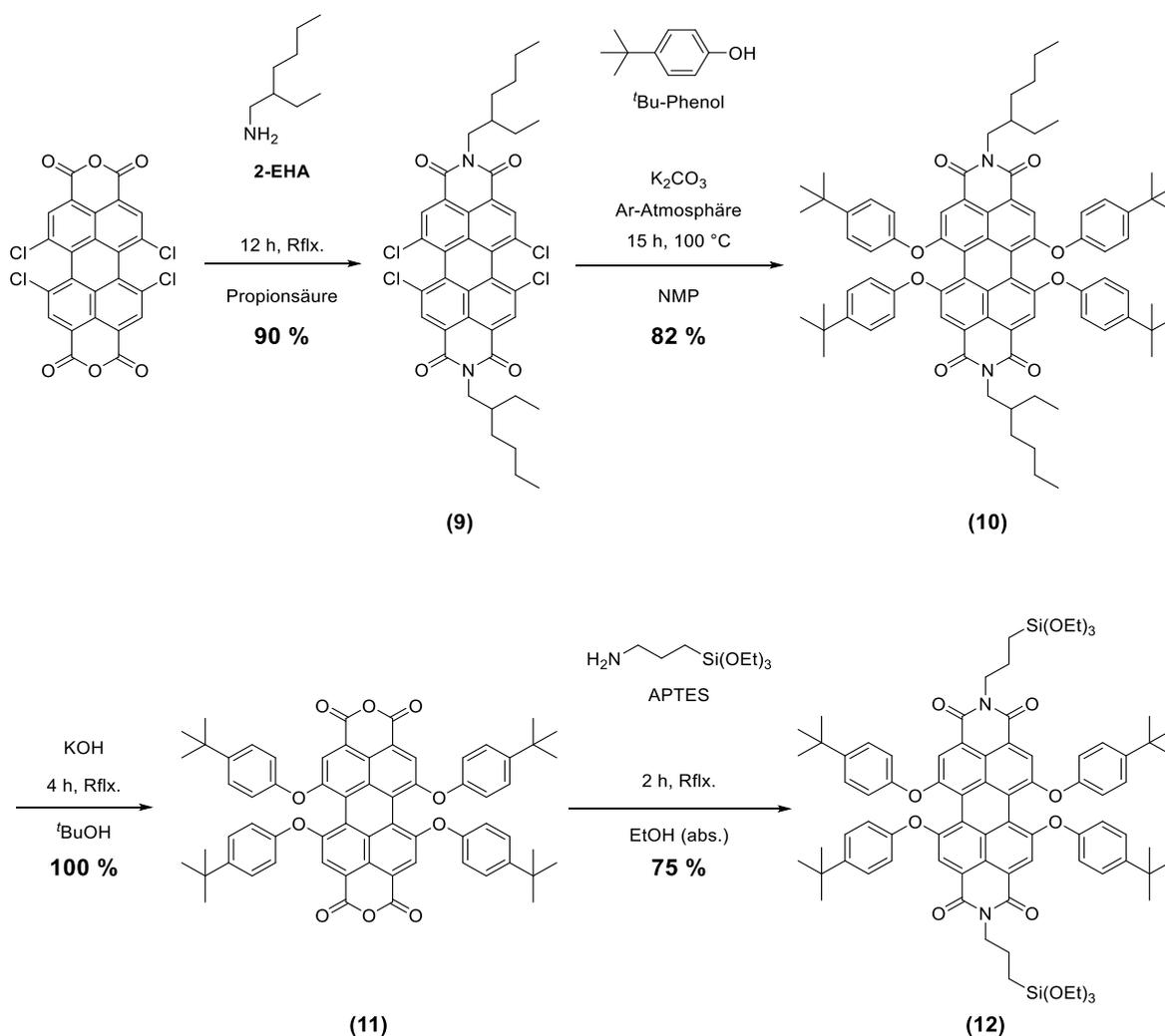
Noch stärker unterscheidet sich das Anregungsspektrum. Neben einer ebenfalls deutlichen Bandenverbreiterung ist es insgesamt hypsochrom verschoben, das globale Maximum liegt bei 479 nm, bei **(3)** liegt es bei 523 nm. Schneider *et al.* erhielten mit 485 nm für das Absorptions-Maximum sehr ähnliche Werte.<sup>[36]</sup>

Die Löslichkeit von **(8)** in Ethanol ist tatsächlich höher als die von **(3)**, durch Ultraschall-Behandlung lassen sich bis zu 100 mg/L **(8)** lösen. Jedoch neigt der Farbstoff nach kurzer Zeit dazu, teilweise wieder auszufallen und stellt somit auch kein zufriedenstellendes Perylen-Derivat zum Einsatz im Stöber-Prozess dar.

N,N-bis(3-triethoxysilylpropyl)-1,6,7,12-tetra-tertbutylphenoxyperylene-3,4:9,10-tetra-carboxydiimide

### 3.1.3.1.4 Synthese von *N,N*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-1,6,7,12-tetra-*tert*butylphenoxyperylene-3,4:9,10-tetracarboxdiumid (12)

Da die Löslichkeit sowohl der symmetrischen, als auch der asymmetrischen Perylenimid-Form in Ethanol noch gesteigert werden sollte, wurde eine PDI-Derivat (12) mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylphenoxy-Resten an den *bay*-Positionen gemäß der Literatur hergestellt (Schema 15).<sup>[35,36,178]</sup> Die *bay*-Substitution erfolgt bei hohen Temperaturen, weswegen die Triethoxysilan-Ankergruppen nicht sofort eingeführt werden können. Diese könnten hydrolysieren und unlösliche Oligomere bilden. Aus diesem Grund müssen die Imid-Positionen zuerst mit *sec*-Alkylresten geschützt werden. Diese dienen durch ihren sterischen Anspruch zudem einer Erhöhung der Löslichkeit.



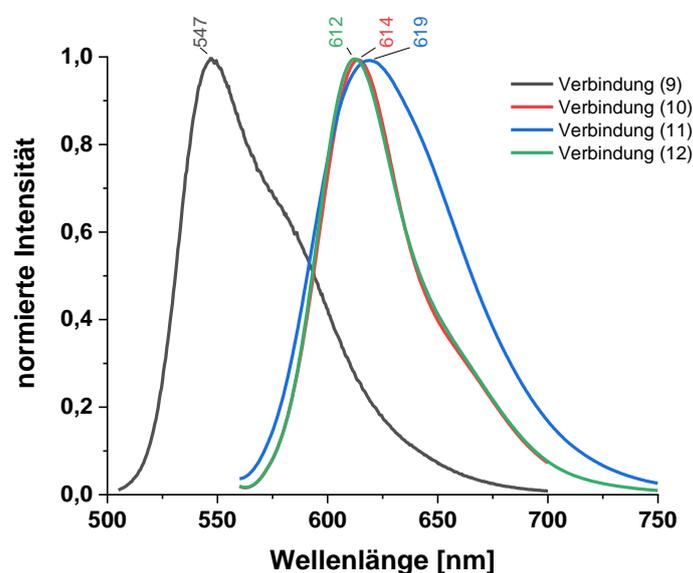
**Schema 15:** Darstellung des in polaren Medien besser löslichen PDI-Derivates (**12**) mit *tert*-Bu-Phenyl-Seitenketten.

Die Tetrachlorpersäure wurde für diese Arbeit von der BASF zur Verfügung gestellt. Sie wurde in Anlehnung an die Literatur mit 2-Ethylhexylamin (2-EHA, **34**) in Propionsäure mit einer

Ausbeute von 90 % zum Perylendiimid (**9**) umgesetzt.<sup>[178,179]</sup> Das Perylenderivat (**9**) ist an den chlorierten Positionen empfänglich für nucleophile Substitution. Diese wird mit Kaliumcarbonat und in einem dipolaren, aprotischen Lösemittel wie NMP durchgeführt.<sup>[35,178,180]</sup> Die Chlorid-Gruppen wurden durch *tert*-Butylphenol nucleophil substituiert, wobei das Produkt (**10**) mit einer Ausbeute von 82 % erhalten wurde. Dieses wurde nun in *tert*-Butanol mit einem Überschuss KOH verseift,<sup>[177]</sup> was der Abspaltung der 2-Ethylhexylreste dient. Diese Reaktion verläuft quantitativ. Das nun gewonnene Bisanhydrid (**11**) wird mit APTES in absolutiertem Ethanol quantitativ umgesetzt.<sup>[36]</sup> Das Endprodukt (**12**) wird als dunkelviolettes Pulver mit einer Ausbeute von 75 % erhalten.

Die Vorstufen des Produktes (**9**, **10**, **11**) sowie das Produkt (**12**) selbst zeigen aufgrund ihrer sterisch anspruchsvollen Reste gute Löslichkeiten in Alkoholen. Die Löslichkeit von (**12**) liegt über 1000 mg/L in Ethanol.

Das Emissionsmaximum in Ethanol der 2-Ethylhexyl-substituierten ersten Stufe (**9**) liegt bei 547 nm (**Abbildung 28**). Die nächsten Stufen (Verbindungen (**10**) und (**11**)), welche statt Chloro-Resten 4-*tert*-Butylphenoxy-Reste am Perylen-Kern tragen, zeigen eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums. Sie emittieren bei ähnlichen Wellenlängen, bei 614 nm (Verbindung (**10**)), 619 nm (**11**) und 612 nm (**12**).

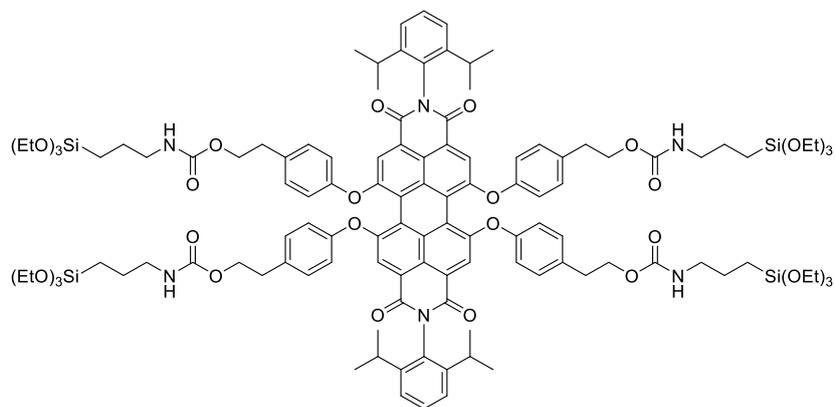


**Abbildung 28:** Emissionsspektren des in Alkoholen gut löslichen Perylens (**12**) und dessen Vorstufen.

Alle weiteren, im Rahmen dieser Arbeit gemessenen UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektren der Stufen 1-4 sind im Detail im **Anhang 7.4.2** zu finden.

### 3.1.3.1.5 *N,N*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetra-((3-(triethoxysilyl)propyl)carbamoyloxy)phenoxyperylene-3,4:9,10 tetracarboxdiimid

Neben dem gut löslichen Perylen (**12**) mit zwei Ankergruppen sollte im Vergleich auch ein Perylen mit vier Ankergruppen in der Partikelsynthese verwendet werden (**Abbildung 29**). Das Perylen wurde von der BASF SE zur Verfügung gestellt.

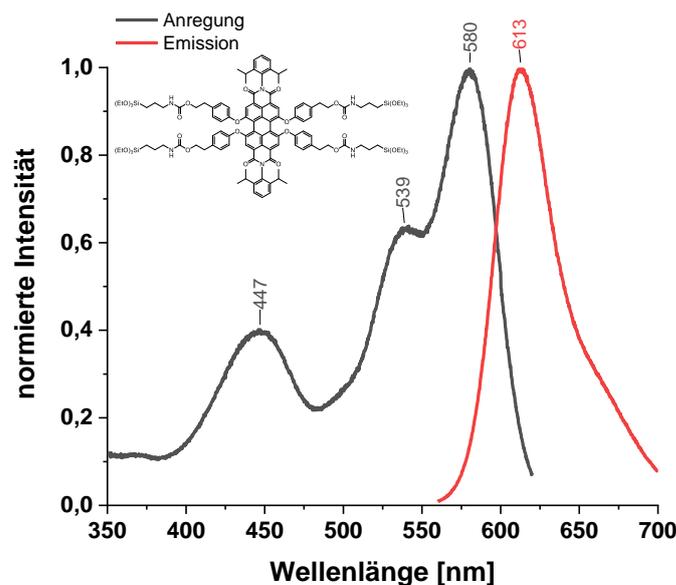


**PDI mit vier Ankergruppen**

**Abbildung 29:** Perylendiimid mit vier Triethoxysilangruppen in *bay*-Position zur kovalenten Bindung.

Es verfügt, analog zu Verbindung (**12**) über 2,6-DIPA-Gruppen, die aufgrund ihres sterischen Anspruches, der keine Rotation um die Imid N-R Bindung erlaubt, für eine gute Löslichkeit sorgen. Es konnte eine Löslichkeit von mindestens 1000 mg/L in Ethanol für das Perylen mit vier Ankergruppen bestimmt werden. Das Absorptionsmaximum des Perylens liegt in Ethanol bei 580 nm und die Emission, ähnlich wie bei (**12**), bei 613 nm (**Abbildung 30**).

Bei ersten Versuchen zur Partikelsynthese zeigte sich jedoch, dass das Perylen mit vier Ankergruppen nicht geeignet ist. Es bildet sich nach kurzer Zeit in der Stöber-Lösung ein dunkelvioletter, unlöslicher Feststoff, bei dem es sich vermutlich um Farbstoff-Oligomere handelt. Die Reaktivität des Farbstoffes scheint demnach über der von TEOS zu liegen, wodurch keine Vernetzung mit den sich bildenden Silica-Partikeln stattfindet. Möglicherweise begünstigen die vielen reaktiven Ankergruppen am Molekül eine ähnliche Oligomerbildung durch Homokondensation wie auch bei PDI (**3**) (bei höheren Temperaturen). Aus diesem Grund wurde das Perylen mit vier Ankergruppen als ungeeignet für die Partikelsynthese mittels Stöber-Prozess befunden und sich auf Perylen (**12**) beschränkt.

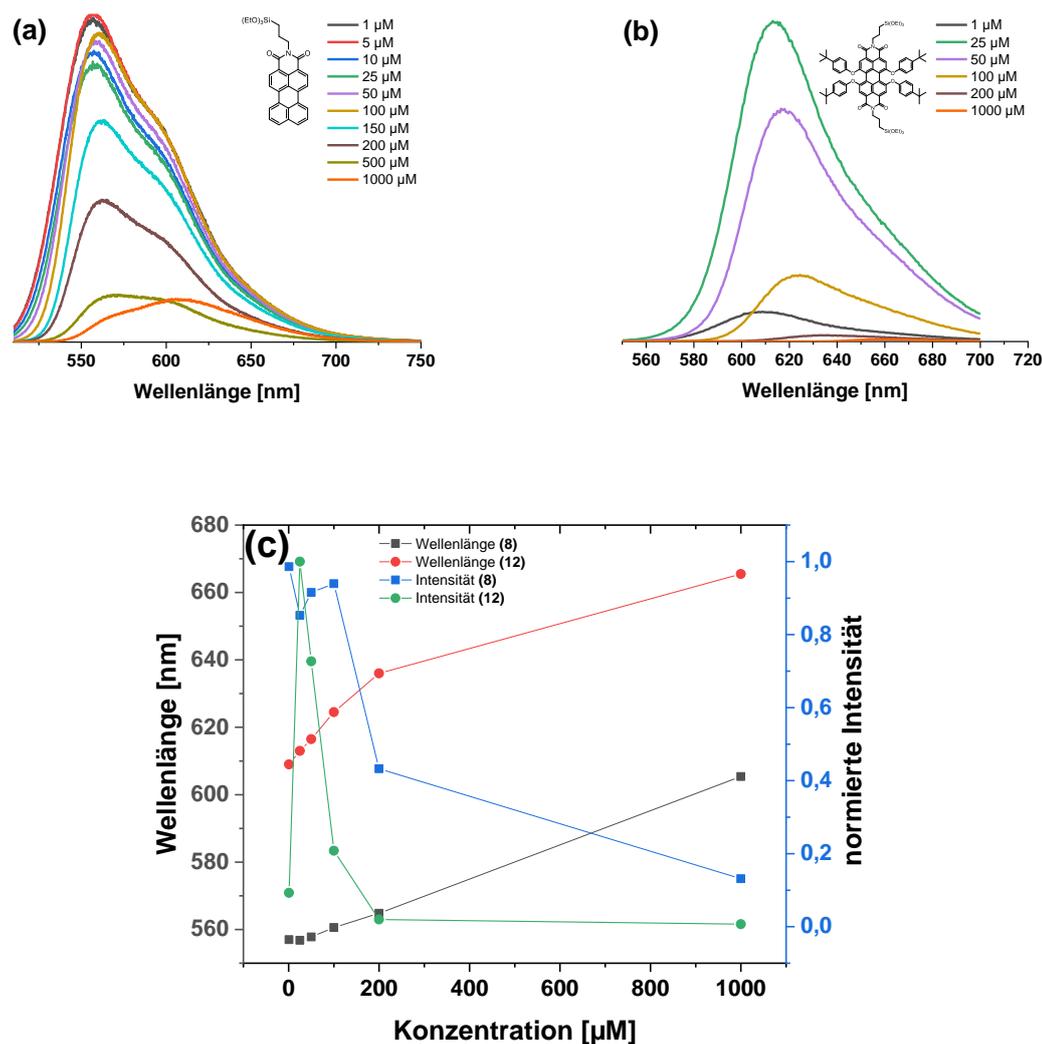


**Abbildung 30:** Anregungs- und Emissionsspektrum des Perylens mit vier Ankergruppen. Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH) = 447, 539, 580 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 630$  nm, Emission:  $\lambda_{\text{max}}$  (EtOH) = 613 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 550$  nm.

### 3.1.3.1.6 Konzentrationseffekte

Der Einfluss der Farbstoffkonzentration von **(8)** und **(12)** wurde untersucht, um die optimale Farbstoffkonzentration in Hinblick auf die spektroskopischen Eigenschaften des Farbstoffes zu finden.

Von **(8)** und **(12)** wurden Konzentrationsreihen angefertigt im Bereich 1  $\mu\text{M}$  bis 1000  $\mu\text{M}$  (**Abbildung 31** (a) und (b)). Bei beiden Farbstoffen kommt es durch die Aufkonzentrierung erwartungsgemäß zu einer schrittweisen bathochromen Verschiebung des Emissionsmaximums. Generell ist bei beiden Farbstoffen zu beobachten, dass die höchsten Intensitäten bei Konzentrationen im 1-100  $\mu\text{M}$  Bereich erreicht werden (**Abbildung 31** (c)). Die höchste Emissionsintensität von **(8)** kann bei einer Konzentration von 5  $\mu\text{M}$  erlangt werden. Für **(12)** liegt sie bei 25  $\mu\text{M}$ . Auffällig ist, dass die Intensität von **(8)** noch über einen größeren Konzentrationsbereich relativ hoch ist, während **(12)** ein punktuell optimales Konzentrationsoptimum bei 25  $\mu\text{M}$  besitzt. Die Rotverschiebung im betrachteten Konzentrationsbereich ist bei beiden Farbstoffen relativ ähnlich ausgeprägt. Bei **(12)** ist die Rotverschiebung im Konzentrationsbereich 0-200  $\mu\text{M}$  etwas stärker als bei **(8)**.



**Abbildung 31:** Konzentrationsreihen von **(8)** in Chloroform (a) und **(12)** in EtOH (b), (c) Verschiebung des Emissionsmaximums und Änderung der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration.

Der Grund für die bathochrome Verschiebung und die Änderung der Intensität der Emission kann entweder mit einer Reabsorption der Emission durch den Überlapp von Absorptions- und Emissionsspektrum, oder aber auch durch die Bildung von Excimeren erklärt werden. Es ist literaturbekannt, dass kondensierte Aromaten wie Pyrene und Perylene aufgrund ihrer planaren, aromatischen Struktur zu  $\pi$ - $\pi$ -Stacking neigen.<sup>[28,181]</sup> Dieses Stacking kann, bei ausreichend hoher Konzentration, im angeregten Zustand zum Bilden von Dimeren, sogenannten Excimeren führen.<sup>[181–183]</sup> Das Vorhandensein von Excimeren führt wiederum auch zu einer Rotverschiebung sowie einem Quenchen der Emission des Farbstoffes. Würthner *et al.* führten eine konzentrationsabhängige Studie mit einem Perylendüimid durch, wobei sie eine Monomer-Emission bei einer Konzentration von 0,0125 mM und eine voll ausgeprägte Excimer-Emission bei

einer Konzentration von 12,5 mM feststellten.<sup>[182]</sup> Bei welchen Konzentrationen und ob sich Dimere bilden, ist jedoch unter anderem abhängig von der molekularen Struktur des Farbstoffes.<sup>[181]</sup> Da es sich jedoch ebenfalls um ein Perylendiimid handelt, können die Konzentrationsbereiche dieser Studie als Orientierungswerte für die eigenen Farbstoffe gesehen werden.

Ob es im Falle der in dieser Arbeit betrachteten Farbstoffe nun durch Reabsorption oder durch Excimer-Bildung zur bathochromen Verschiebung bei höheren Konzentrationen kommt, lag nicht im Fokus dieser Arbeit. Es könnte jedoch zum Beispiel durch Bestimmung von Fluoreszenzlebenszeiten unterschieden werden welcher Fall vorliegt, da Excimere durch die energetische Stabilisierung des Dimeres längere Lebenszeiten aufweisen als Monomere.<sup>[182,184]</sup>

Für die angestrebte Farbstoffkonzentration der Partikel resultiert aus diesen Betrachtungen, dass die Konzentration unter 0,1 mM gehalten werden sollte, um keine Einbußen bei der Emissionsintensität zu haben. Orientiert an Literaturwerten, wurde eine Perylen-Ausgangskonzentration von 0,4 mM im Stöber-Prozess verwendet.<sup>[126]</sup> Da die Labeling-Effizienz von Partikeln mittels Stöber-Prozess laut Literatur zwischen 6,6-15 % liegt,<sup>[185,186]</sup> wurden 0,4 mM Perylenlösungen verwendet, was in eine Farbstoffkonzentration der Partikel von etwa 26  $\mu\text{M}$  bis 60  $\mu\text{M}$  resultieren würde und somit eine konzentrationsbedingte Excimer-Bildung keine Rolle spielen dürfte.

### 3.1.3.2 Perylen mit ionischen Gruppen

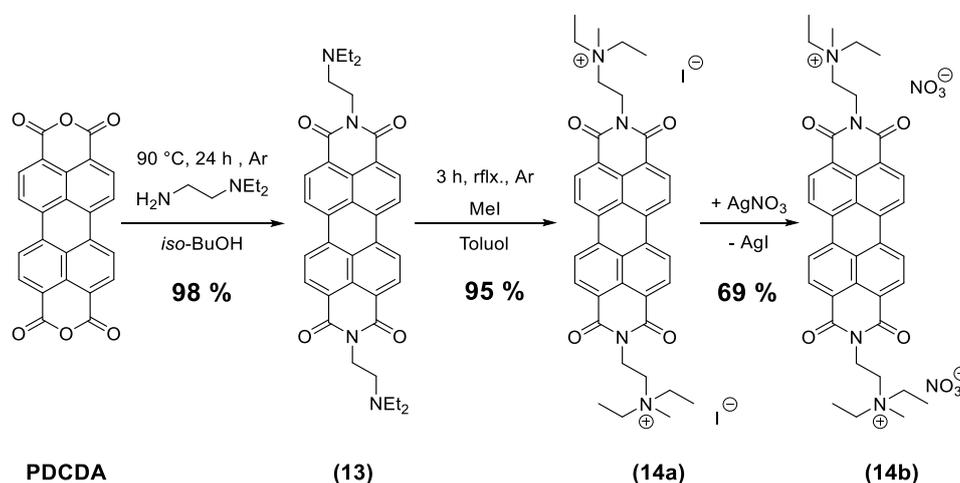
#### 3.1.3.2.1 Synthese von *N,N'*-Bis(3-diethylmethyllumoniumethyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (14b)

Neben der kovalenten Bindung des Farbstoffes an die Partikel mittels Stöber-Prozess sollten auch nicht-kovalente Bindungen, etwa über ionische Wechselwirkungen in dieser Arbeit untersucht werden. Kationische Ladungen der Farbstoffe sind für Silica-Partikel zu bevorzugen, da sich diese an das im neutral bis basischen pH-Bereich negativ geladene Silica-Netzwerk durch elektrostatische Wechselwirkung anlagern können.

Hierzu können Amin-Gruppen in das Perylen-Molekül eingeführt werden, die in einem späteren Schritt zu einem Ammoniumion quartärnisiert werden können. Eine Möglichkeit ist die Funktionalisierung von PTCDA (**6**) mit 3-(Diethylamino)ethylamin (DEAEA, **39**) und die anschließende Quartärnisierung der Diethylaminogruppe mit Methyljodid. Die Imidisierung von PTCDA mit DEAEA wurde erstmals 1994 von Deligeorgiev *et al.* bei 230 bis 240 °C in Chinolin, katalysiert mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) durchgeführt.<sup>[187]</sup> DCC oder auch Zinkacetat werden bei Imidisierungen von Perylenen häufig als wasserabspaltende

Katalysatoren verwendet.<sup>[82]</sup> Hierbei wurden von Deligeorgiev *et al.* schon gute Ausbeuten von 91 % erreicht.

Durch Milderung der Reaktionsbedingungen konnte das Produkt (**13**) nach der Vorschrift von Wang *et al.*<sup>[188]</sup> schon bei 90 °C in *iso*-Butanol sogar ohne Katalysator mit einer Ausbeute von 98 % hergestellt werden. Nach anschließender Methylierung mit Methyljodid wurde das Iodid-Salz (**14a**) mit einer Ausbeute von 95 % erhalten. Da Iodide durch Oxidation zu Iod möglicherweise nicht unter Luft dauerhaft stabil sind, wurde das Iodid-Anion gegen Nitrat ausgetauscht, was durch eine Fällungsreaktion mit Silbernitrat realisiert wurde. Zudem kann hierdurch die Löslichkeit des Perylens in wässrigen Medien weiter gesteigert werden. Das Nitratsalz (**14b**) wurde mit einer Ausbeute von 69 % erhalten.



**Schema 16:** Umsetzung von PTCDA zu PDI (**14b**).

PDI (**13**) ist nur in apolaren Lösemitteln löslich. Es emittiert bei 535 nm in Chloroform (**Abbildung 32**). PDI (**14a / 14b**) ist aufgrund des ionischen Charakters nicht mehr in Chloroform löslich. In Wasser wird von PDI (**14b**) ein im Vergleich zu PDI (**13**) leicht bathochrom verschobenes Spektrum mit einem Emissionsmaximum bei 549 nm erhalten.

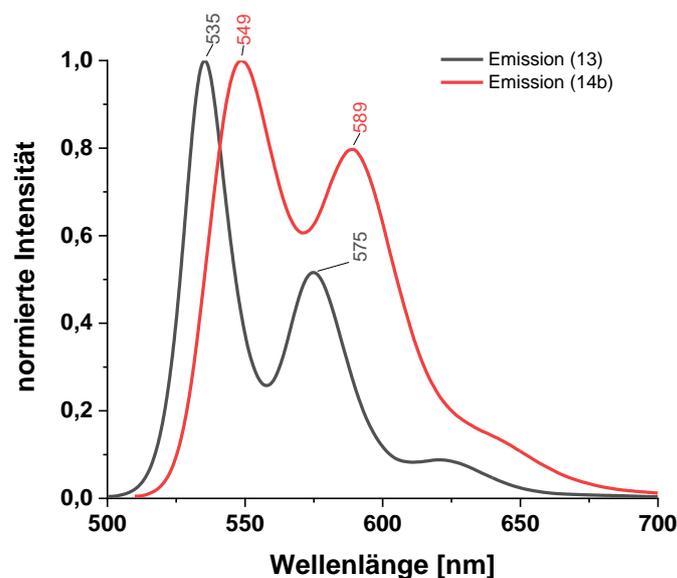


Abbildung 32: Fluoreszenzemissionsspektren von PDI (**13**) in Chloroform und (**14b**) in Wasser.

Nachfolgend sind die UV/Vis- Anregungs- und Emissionsspektren von PDI (**13**) (Abbildung 33) und (**14b**) (Abbildung 34) im Einzelnen zu sehen.

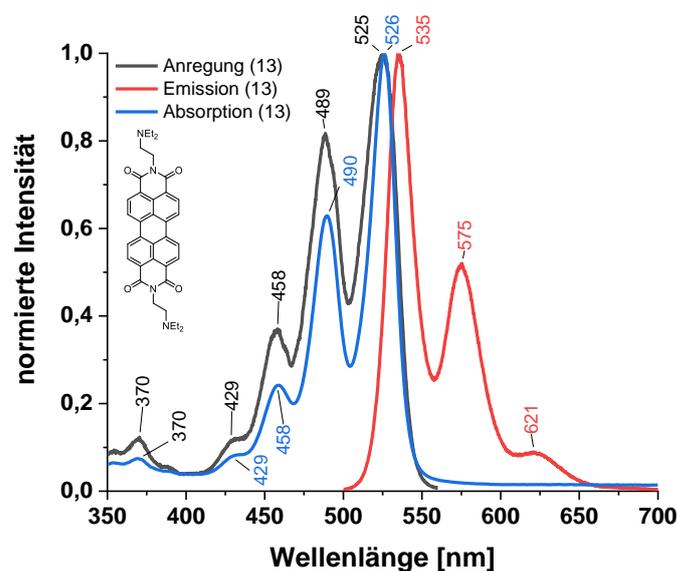
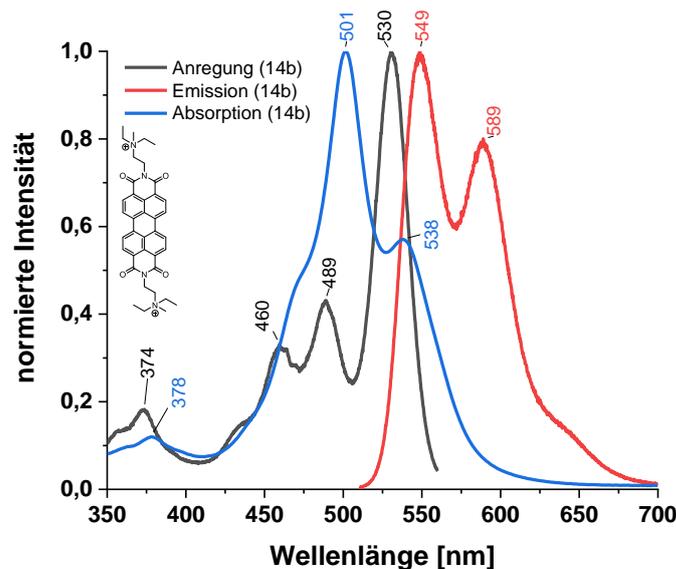


Abbildung 33: UV/Vis- Anregungs- und Emissionsspektrum von PDI (**13**), Anregung:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 370, 430, 458, 489, 525 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 535, 575, 621 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm, UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 370, 429, 458, 490, 525 nm.



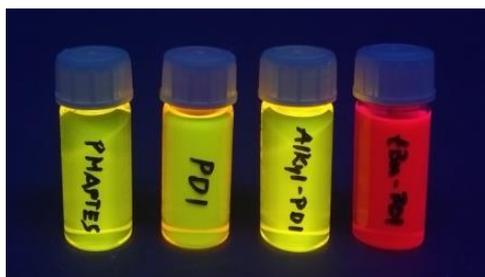
**Abbildung 34:** UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektrum von PDI (**14b**), Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 374, 460, 489, 530 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm, Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 549, 589 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm, UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 378, 501, 538 nm.

Die Banden des Spektrums von PDI (**14b**) sind weniger gut aufgelöst, was möglicherweise dem polaren Lösemittel verschuldet ist, da es in Lösemitteln wie Wasser häufig zu einer Bandenverbreiterung kommt.

### 3.1.3.3 Zusammenfassung Perylen-Farbstoffe

Es wurden fünf verschiedene Perylenderivate mit unterschiedlicher Anzahl von Ankergruppen sowie unterschiedlicher Löslichkeit hergestellt. Bei allen Perylenen, bis auf Perylen (**5**), handelt es sich um literaturbekannte Perylene, die jedoch nie in einer vergleichenden Studie zur Partikelsynthese im Stöber-Prozess eingesetzt wurden. Von den getesteten Derivaten wiesen das PDI (**12**) sowie das PDI mit vier Ankergruppen die besten Löslichkeiten ( $> 1000$  mg/L) auf. Da letztgenannter Farbstoff jedoch zur schnellen Bildung von unlöslichen Oligomeren neigt, wurde für den weiteren Verlauf der Arbeit (**12**) als das Perylen zur kovalenten Bindung an Partikel gewählt.

Einige der hergestellten Perylen-Derivate sind in **Abbildung 35** bei Bestrahlung mit UV-Licht zu sehen.



**Abbildung 35:** Hergestellte Perylen-Derivate gelöst in EtOH unter UV-Licht. Von links nach rechts: asymmetrisches Perylen (**8**), symmetrisches Perylendiimid PDI (**3**), PDI mit Ethylhexylresten in Imid-Position (**9**) und PDI (**12**) mit tBu-Phenylgruppen in *bay*-Position.

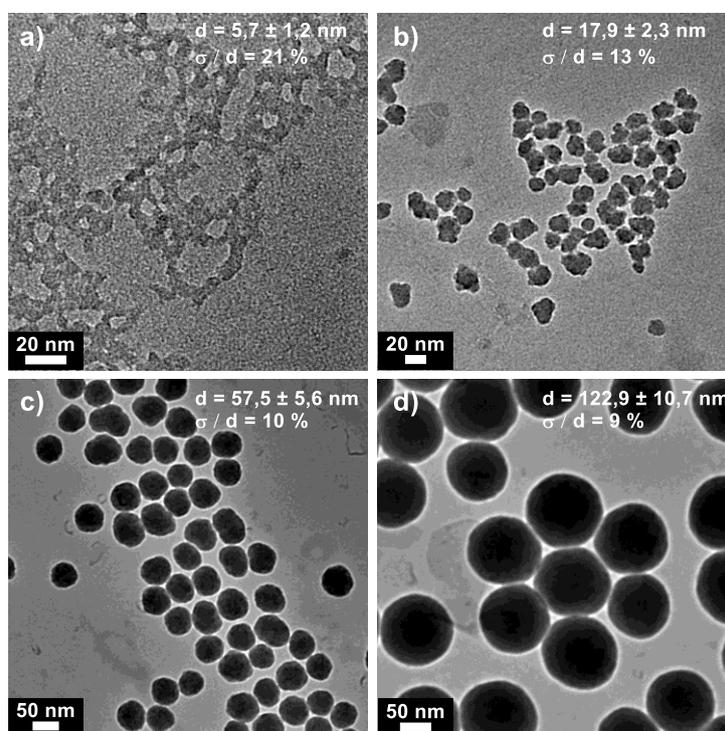
Weiterhin wurde das literaturbekannte Perylen (**14b**) mit kationischen Ladungen hergestellt und charakterisiert. Es weist eine gute Löslichkeit in polaren Lösemitteln von über 1000 mg/L auf und kann somit in hohen Konzentrationen in der Partikelsynthese verwendet werden. PDI (**14b**) könnte aufgrund der doppelten Ladung eine im Vergleich zum einfach positiv geladenen Rhodamin B (**2**) bessere Adsorption durch ionische Wechselwirkung an den Partikeln aufweisen, was in Kapitel **3.4.3** untersucht wurde.

## 3.2 Nanopartikel-Synthese

Die Synthese der Partikel erfolgte mittels eines modifizierten Stöber-Prozesses in Ethanol. Die Xanthen-Farbstoffe Fluorescein und Rhodamin B sollten kovalent und nicht-kovalent über den Stöber-Prozess im Silica-Netzwerk eingebaut werden. Zum Einbau weniger gut löslicher Perylen-Farbstoffe wurden Alternativlösungen angewendet, wie etwa eine nachträgliche Funktionalisierung auf bereits gebildete Partikel mit dem jeweiligen Farbstoff in Toluol oder Chloroform. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Optimierung der Löslichkeit des Perylens durch Substitution mit Gruppen, welche die Löslichkeit in polaren Lösemitteln verbessern. Eine nicht-kovalente Bindung von Perylenen direkt in der Stöber-Synthese sollte ebenfalls untersucht werden.

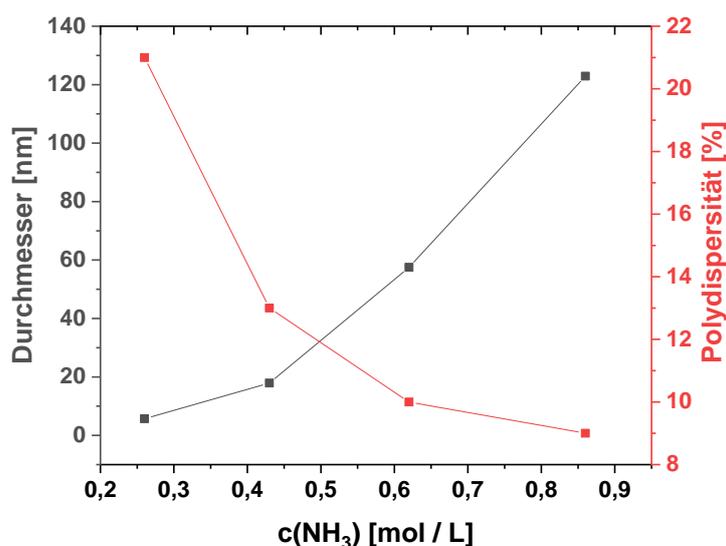
### 3.2.1 Modifizierte Stöber-Synthese

Um auch kleine Partikel möglichst monodispers herzustellen, wurde die in Kapitel 1.1.3 beschriebene Stöber-Variante nach Han *et. al.* verwendet.<sup>[127]</sup> Die Verwendung einer kleinen Menge LiOH verbesserte die Monodispersität der Partikel, da die Hydrolyse-Geschwindigkeit der Vorstufen beschleunigt wird. Durch das in der Literatur beschriebene modifizierte Stöber-Verfahren konnten monodisperse, sphärische Partikel verschiedener Größe erhalten werden (**Abbildung 36**).



**Abbildung 36:** TEM-Aufnahmen der unmodifizierten Silica-Partikel, welche durch die modifizierte Stöber-Synthese mit verschiedenen Ammoniak- / LiOH-Verhältnissen erhalten wurden. Die Polydispersität errechnet sich aus dem Quotienten der Standardabweichung und des mittleren Durchmessers.

Die Polydispersität der Partikel lässt sich durch den Quotienten aus der Standardabweichung  $\sigma$  und dem mittleren Partikeldurchmesser  $d$  berechnen.<sup>[32,111]</sup> Hierbei kann in Übereinstimmung mit der Literatur beobachtet werden, dass die Polydispersität abnimmt, je größer die Partikel werden (**Abbildung 37**).<sup>[32,127,189]</sup> Die kleinsten Partikel mit einem Durchmesser von  $5,7 \pm 1,2$  nm besitzen eine hohe Polydispersität von 21 %, während sich bei Partikeln mit einem etwa zehnfach größeren Durchmesser von  $57,5 \pm 5,6$  nm die Polydispersität auf 10 % ungefähr halbiert. Wird der Partikeldurchmesser auf  $122,9 \pm 10,7$  nm ungefähr verdoppelt, so sinkt die Polydispersität nur noch leicht auf 9 %. Die erhaltenen Partikelgrößen sind alle etwas kleiner als in der Literatur beschrieben,<sup>[127]</sup> was möglicherweise an einer geringeren realen Ammoniak-Konzentration des verwendeten Gebindes liegt. Die Polydispersitäten sind etwas höher als die von Han *et al.* beschriebenen, aber kleiner als Polydispersitäten, welche mit einem unmodifizierten Stöber-Prozess erhalten werden.<sup>[127]</sup>



**Abbildung 37:** Zusammenhang zwischen Ammoniak-Konzentration und resultierendem Partikeldurchmesser und Polydispersität der unmodifizierten Partikel aus dem Stöber-Prozess nach Han *et al.*

Die kleineren Partikel weisen eine eher unregelmäßige Morphologie auf, was mit anderen Stöber-Partikeln ähnlicher Größe in der Literatur übereinstimmt.<sup>[22,190–192]</sup> Ein möglicher Grund hierfür könnte in einem aggregations-basierten Partikelwachstum liegen, welches bei geringen Ammoniak-Konzentrationen vorherrscht.<sup>[193]</sup> Bei diesem Wachstumsmechanismus wird davon ausgegangen, dass es erst zur Bildung von kleinen Partikelkeimen kommt, welche dann im

weiteren Verlauf aggregieren und letztendlich zu größeren Partikeln wachsen.<sup>[194,195]</sup> Ab Größen von etwa 50 nm weisen die Partikel ebenmäßige, sphärische Morphologien auf.

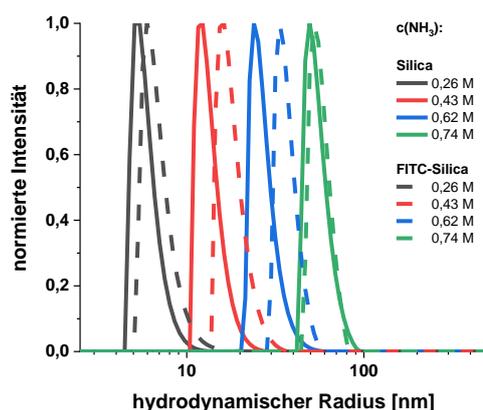
### 3.2.2 Farbstoff markierte Partikel

#### 3.2.2.1 Xanthen-Partikel

Zur Herstellung der fluoreszierenden Partikel wurden zwei literaturbekannte Verfahren miteinander kombiniert. Die Farbstoff-Konzentration von 0,4 mM wurde gemäß Zhang *et al.* gewählt.<sup>[164]</sup> Der leicht modifizierte Stöber-Prozess mit Zugabe von LiOH als zusätzliche Base erfolgte gemäß Han *et al.*, die die Synthese jedoch nur ohne Farbstoff durchgeführt hatten.<sup>[127]</sup> Da sich diese Farbstoffkonzentration im späteren Verlauf der Arbeit für Anisotropie-Studien als zu hoch erwies (siehe Kapitel 3.2.4), wurden angelehnt an Clasen *et al.* zur Anisotropie-Messung zusätzlich Partikel mit einer Ausgangs-Konzentration an Farbstoff von 0,002 mM bei der Partikelsynthese hergestellt.<sup>[196]</sup>

Zur Herstellung der Partikel wurde Uranin, FITC-APTES (**1**), Rhodamin B oder RBITC-APTES (**2**) in Ethanol gelöst. Anschließend wurden TEOS, Ammoniaklösung sowie LiOH-Lösung zugegeben, das Gefäß abgedunkelt und über Nacht rühren gelassen.

Werden die unfunctionalisierten Partikel mit Farbstoff-markierten Partikeln verglichen, fällt ein kleiner Größenunterschied auf. So kann in DLS-Messungen beobachtet werden, dass die FITC-APTES (**1**)-markierten Partikel stets einen etwas größeren hydrodynamischen Radius aufweisen als die jeweiligen unmarkierten Partikel (**Abbildung 38**).



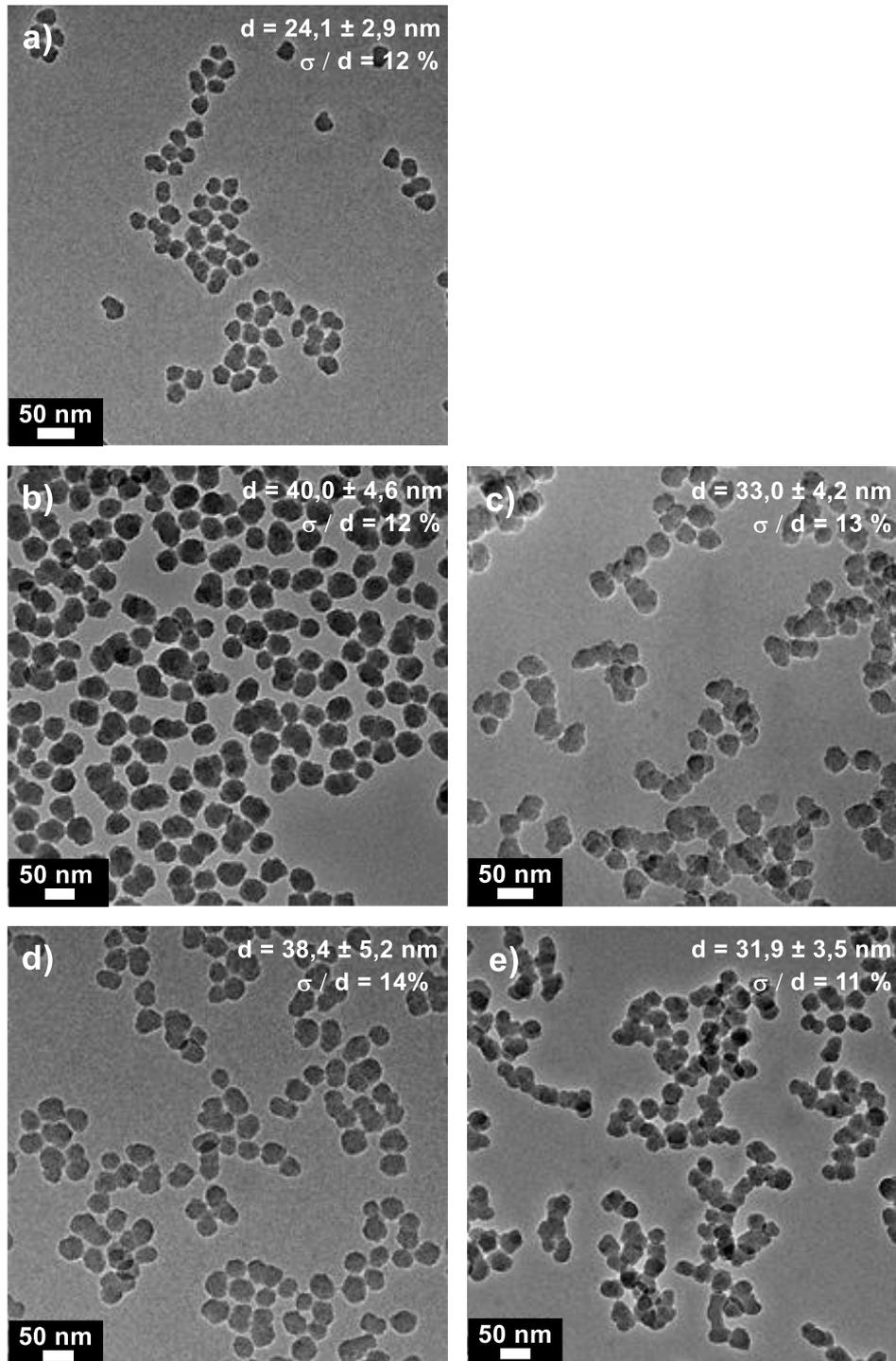
**Abbildung 38:** Hydrodynamische Radien der Stöber-Silica Partikel mit und ohne 0,01 mmol FITC-APTES (**1**)-Zugabe, Messungen in Ethanol.

Die hydrodynamischen Radien der FITC-APTES (**1**)-markierten Partikel sind zwischen 4 % für die Ammoniak-Konzentration 0,76 M und 36 % für die Ammoniak-Konzentration 0,62 M größer als die der entsprechenden unmarkierten Partikel (**Tabelle 1**). Eine Gesetzmäßigkeit der Differenz aus dem hydrodynamischen Radius der FITC-markierten und der unmarkierten Partikel lässt sich, bis auf eine allgemeine Vergrößerung des hydrodynamischen Radius für die markierten Partikel, aus den vorhandenen Messwerten nicht ableiten.

**Tabelle 1:** Vergleich der Partikelgrößen mit und ohne kovalent gebundenes FITC bei steigender Menge Base

Ansatz	c(NH <sub>3</sub> ) [mol/L]	c(LiOH) [mmol/L]	r <sub>H</sub> ± σ[nm] DLS	Differenz r <sub>H</sub> (Silica)- r <sub>H</sub> (FITC-Silica)
Silica-NPs			5,9 ± 0,4	
FITC-Silica-NPs	0,26	0,40	6,8 ± 0,6	15 %
Silica-NPs			13,4 ± 0,9	
FITC-Silica-NPs	0,43	0,60	17,9 ± 1,3	34 %
Silica-NPs			27,0 ± 1,8	
FITC-Silica-NPs	0,62	0,80	36,6 ± 2,0	36 %
Silica-NPs			54,5 ± 3,4	
FITC-Silica-NPs	0,74	1,00	56,6 ± 2,9	4 %
Silica-NPs			65,2 ± 2,7	
FITC-Silica-NPs	0,86	1,60	-	-

Auch in TEM-Aufnahmen ist eine Zunahme der Partikelgröße durch Zugabe eines Farbstoffes zu beobachten (**Abbildung 39**). Bei komplettem Gleichhalten der Syntheseparameter bis auf die Variation des Farbstoffes werden unter den verwendeten Bedingungen unfunktionalisierte Partikel mit einem Durchmesser von 24,1 ± 2,9 nm mit einer Polydispersität von 12 % erhalten. Alle Partikel mit Farbstoffen liegen bei Durchmessern von über 30 nm und Polydispersitäten zwischen 11 und 14 %. Die Polydispersitäten der Farbstoff-markierten Partikel sind also mit denen der unfunktionalisierten Partikel vergleichbar.



**Abbildung 39:** TEM-Aufnahmen verschiedener Farbstoff-funktionalisierter Partikel. Die Syntheseparameter wurden gleich gehalten, nur Variation des Farbstoffes. a) unfunktionalisierte Partikel, b) Uranin, c) FITC-APTES (1), d) Rhodamin B, e) RBITC-APTES (2).

Dennoch fällt auf, dass die Standardabweichung der Größenverteilung bei Partikeln mit Farbstoff etwas breiter wird. So beträgt sie bei unfunktionalisierten Silica-Partikeln  $\pm 2,9$  nm, bei

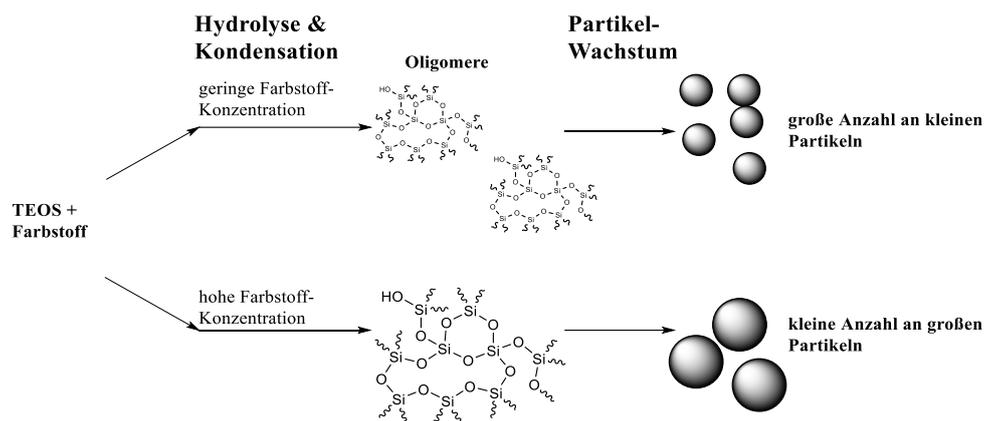
allen farbstoffhaltigen Partikeln nimmt sie mit  $\pm 3,5$  nm bei RBITC-Silica-Partikeln bis  $\pm 5,2$  bei Rhodamin B-Silica-Partikeln deutlich zu (**Tabelle 2**).

Tendenziell sind Partikel mit physisorbiertem Farbstoff etwas größer als Partikel mit dem jeweiligen, kovalent gebundenen Farbstoff. Bei unfunktionalisierten Partikeln werden bei TEM-Messungen Größen von  $24,1 \pm 2,9$  nm ermittelt, Partikel mit Uranin sind mit  $40,0 \pm 4,6$  nm deutlich größer, Partikel mit FITC liegen mit  $33,0 \pm 4,2$  nm zwischen diesen Werten.

**Tabelle 2:** Übersicht über die hydrodynamischen Durchmesser, TEM-Durchmesser und Polydispersitäten

Partikel	DLS: $d_H \pm \sigma$ [nm]	TEM: $d_H \pm \sigma$ [nm]	$\sigma / d$ [%]
<b>Silica</b>	$30,8 \pm 0,6$	$24,1 \pm 2,9$	12
<b>Uranin-Silica</b>	$51,8 \pm 2,4$	$40,0 \pm 4,6$	12
<b>FITC-Silica</b>	$48,8 \pm 2,6$	$33,0 \pm 4,2$	13
<b>Rhodamin B-Silica</b>	$38,6 \pm 2,6$	$38,4 \pm 5,2$	14
<b>RBITC-Silica</b>	$55,0 \pm 2,0$	$31,9 \pm 3,5$	11

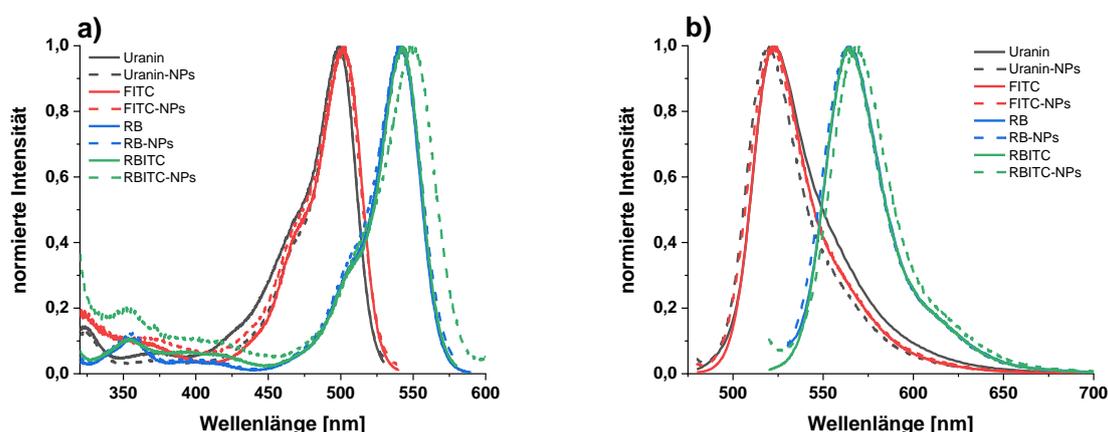
Der im Vergleich zu unfunktionalisierten Partikeln größere Durchmesser von Partikeln mit kovalent, auf APTES-Kopplung basierenden gebundenen Farbstoffen, wird in der Literatur mit dem nach der Synthese der Farbstoff-Vorstufe nicht abgetrennten APTES-Überschuss erklärt.<sup>[185]</sup> Durch die Zugabe der Farbstofflösung zum Stöber-Prozess können nicht nur die mit APTES funktionalisierten Farbstoffe mit der Partikeloberfläche reagieren, sondern auch die noch durch den Überschuss vorhandenen freien APTES-Moleküle. Hierdurch werden auf der Partikel-Oberfläche freie Aminogruppen generiert, die durch Protonierung oder Deprotonierung das Zeta-Potential beeinflussen und damit auch das Agglomerationsverhalten von Oligomeren und den später gebildeten Partikeln. Durch den APTES-Überschuss, aber auch durch die Farbstoffmoleküle an sich wird generell die Partikeldichte verringert, was insbesondere bei höheren Farbstoff-Konzentrationen zu einer Destabilisierung und somit zur Bildung von weniger Oligomeren führt (**Schema 17**).<sup>[185]</sup>



**Schema 17:** Unterschiedliches Partikelwachstum in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration gemäß der Theorie von Imhof *et al.*<sup>[185]</sup>

Sind weniger Oligomere vorhanden, kann daraus auch nur eine kleinere Anzahl an Partikeln wachsen, welche dann aber aufgrund der immer noch gleich hohen TEOS-Konzentration größer werden, als wenn es mehr Partikelkeime geben würde. Hiermit kann allgemein die Tendenz zur Erhöhung des Partikeldurchmessers, aber auch die Neigung zu breiteren Größenverteilungen der Partikel mit steigender Farbstoffkonzentration erklärt werden.

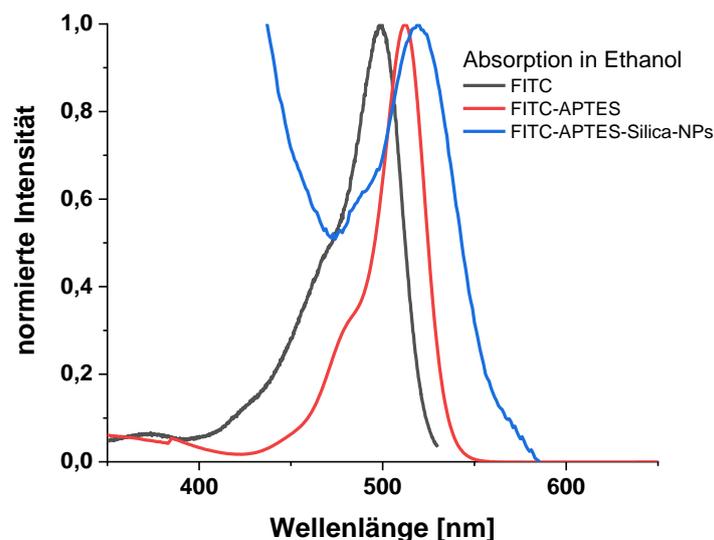
Die Anregungs- und Emissionsspektren der freien Farbstoffe und der im Partikel gebundenen Farbstoffe unterscheiden sich nur wenig, es kommt lediglich im Falle der FITC- und RBITC-NPs durch Streuung zu einer leichten Erhöhung der Basislinie zu kleineren Wellenlängen hin.



**Abbildung 40:** a) Fluoreszenz-Anregungsspektren und b) Fluoreszenz-Emissionsspektren der Xanthen-Farbstoffe und der entsprechend funktionalisierten Partikel in Ethanol.

Dieser Effekt kann verstärkt auch in UV/Vis-Messungen der Partikel beobachtet werden (**Abbildung 41**). Der Anstieg der Basislinie zu kleinen Wellenlängen hin wird durch Reflexion und

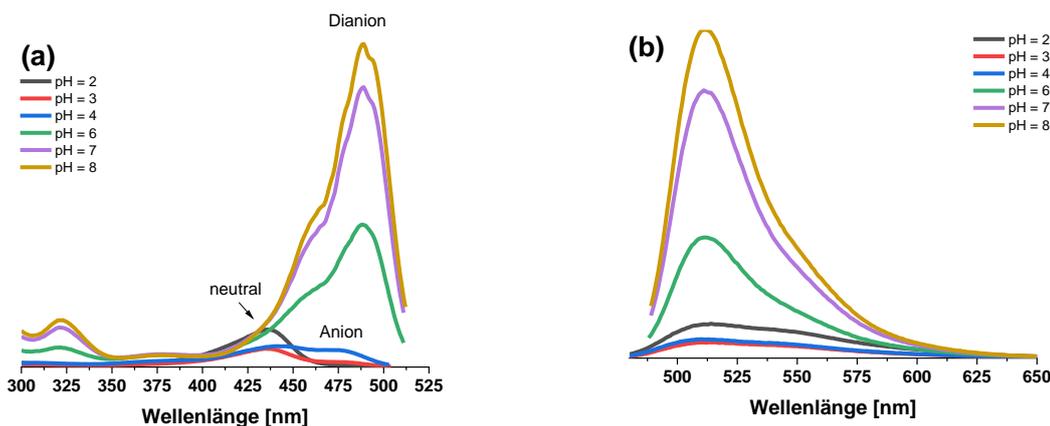
Streuung des einfallenden Lichts an den festen Partikeln hervorgerufen.<sup>[185,197]</sup> Bei Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 50 nm kommt es hierbei hauptsächlich zur Rayleigh-Streuung. Rayleigh-Streuung weist eine  $1/\lambda^4$ -Abhängigkeit zur eingestrahnten Intensität auf und nimmt aus diesem Grund bei kleinen Wellenlängen zu.<sup>[198]</sup> Bei Partikeln, deren Größe der einstrahlten Wellenlänge in Nanometern übersteigt, kommt es hingegen zur Mie-Streuung, die nur noch eine leichte Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweist.



**Abbildung 41:** UV/Vis-Messungen von Fluorescein isothiocyanat, FITC-APTES und der funktionalisierten Partikel in Ethanol.

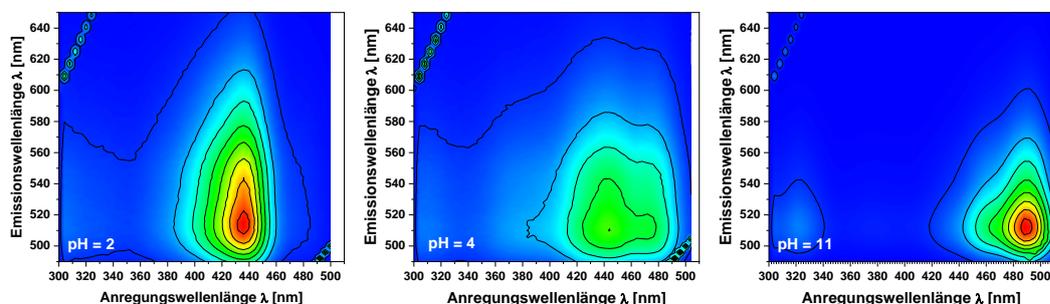
Die pH-Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften kann bei Fluorescein-modifizierten Partikeln ebenso beobachtet werden wie bei den freien Farbstoffen.

Durch Änderung des pH-Wertes wird bei freiem Fluorescein lediglich die Lage und Intensität des Absorptionsmaximums beeinflusst, die Lage des Emissionsmaximums bleibt bei sich ändernder Intensität gleich (**Abbildung 42**). Ab pH = 8 liegt fast nur die dianionische Spezies mit einer Absorption bei 489 nm vor, bei pH = 6 – 7 ist auch hauptsächlich dianionisches Fluorescein vorhanden, jedoch mit einer deutlich wachsenden Schulterbande im Bereich 450 – 480 nm. Bei pH = 4 liegt das Anion mit einem Absorptionsmaximum bei 475 nm und die neutrale Spezies mit einem Maximum bei 434 nm vor. Bei pH = 2 ist nur noch die neutrale Spezies vorhanden.



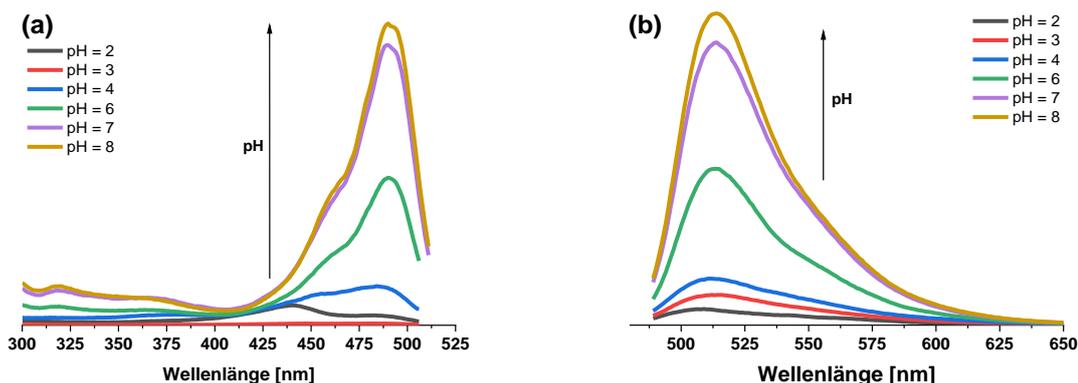
**Abbildung 42:** Anregungs- und Emissionsspektren von freiem FITC bei verschiedenen pH-Werten.

Die pH-abhängige Verschiebung des Absorptionsspektrums mit Änderung der Intensitäten lässt sich ebenfalls gut in 3 D – Fluoreszenzspektren verfolgen (**Abbildung 43**). So ist zu erkennen, dass bei  $\text{pH} = 2$  eine recht breite Emissionsbande der neutralen Spezies vorliegt, welche sich etwa von 490 nm bis 590 nm erstreckt. Der Absorptionsquerschnitt bei  $\text{pH} = 2$  reicht von 400 nm bis 450 nm. Bei  $\text{pH} = 4$  nimmt der Emissionsquerschnitt auf 490 nm bis 560 nm ab und der Absorptionsquerschnitt nimmt auf 410 bis 490 nm zu.



**Abbildung 43:** 3D-Fluoreszenzspektren von Fluorescein bei verschiedenen pH-Werten.

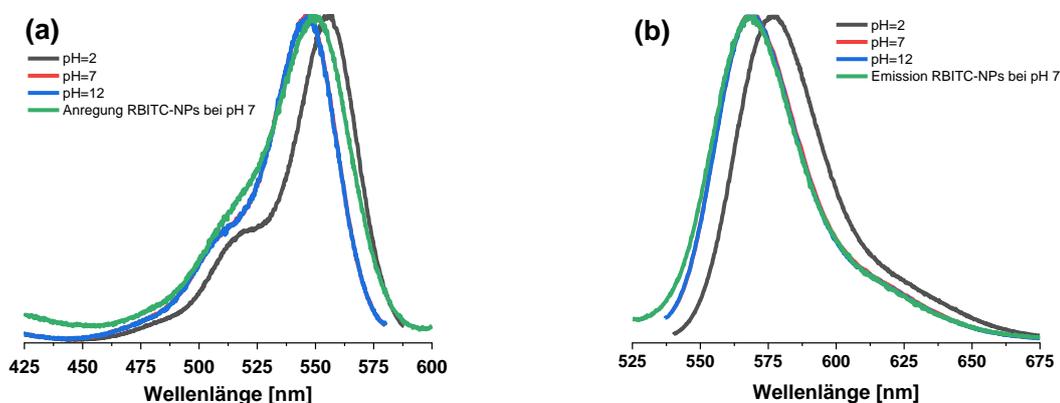
Die Spektren der FITC-Partikel weisen im Vergleich zu den Spektren des freien Farbstoffes geringere Intensitäten sowohl bei den Absorptions- als auch bei den Emissionsspektren auf. Außerdem scheint es bei  $\text{pH} = 2$  nur im geringen Maße zur Ausbildung der neutralen Fluorescein-Spezies zu kommen (**Abbildung 44**).



**Abbildung 44:** (a) Anregungs- und (b) Emissionsspektren von FITC-APTES (1)-NPs bei verschiedenen pH-Werten.

Erklären lässt sich dies mit dem in Abschnitt 3.2.3 besprochenen geringen Einfluss von selbst kleinen Lösemittelmolekülen auf die spektroskopischen Eigenschaften von Farbstoffen, welche in der Partikelmatrix eingeschlossen sind, da die Lösemittelmoleküle nur in die äußerste etwa 3-4 nm dicke Schicht der Silica-Matrix eindringen können<sup>[120]</sup> und somit Farbstoffe im Partikelinneren weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Bei Rhodamin B ist der Einfluss des pH-Wertes weniger auffällig, da es über weniger Spezies in Abhängigkeit des pH-Wertes als Fluorescein verfügt (siehe Kapitel 1.1.2). Bei pH = 2 liegt Rhodamin B als Kation vor, bei pH = 7 und 12 ist es in seiner zwitterionischen Form, weshalb sich bei diesen pH-Werten die Maxima der Anregungs- und Emissionsspektren nicht unterscheiden (**Abbildung 45**).

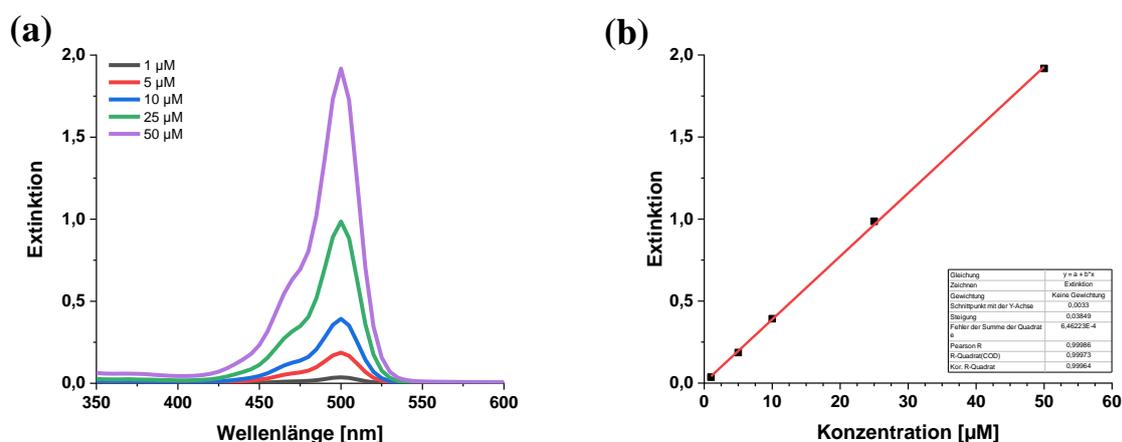


**Abbildung 45:** (a) Anregungsspektren und (b) Emissionsspektren von Rhodamin B bei verschiedenen pH-Werten sowie der bei pH 7 dispergierten RBITC-APTES (2)-Partikel.

Die bei pH = 7 dispergierten RBITC-Partikel zeigen die gleichen Maxima wie der freie Farbstoff, jedoch ist bedingt durch Streueffekte der Partikel eine leichte Verbreiterung der Spektren zu sehen.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Farbstoff-Funktionalisierung der Partikel ist die Labeling-Effizienz. Als Labeling-Effizienz wird das Verhältnis zwischen eingesetzter und letztendlich in der aufgearbeiteten Partikeldispersion vorhandener Farbstoffmenge bezeichnet.<sup>[185]</sup> Durch die kompetitive Hydrolyse und Kondensation zwischen dem Trialkoxysilan und TEOS wird das Trialkoxysilan nicht quantitativ in das Silica-Netzwerk eingebunden. Grund hierfür ist die langsamere Hydrolyse von Tri- im Vergleich zu Tetraalkoxysilanen.<sup>[163]</sup> Je nach molarem Verhältnis zwischen Farbstoff und TEOS wird in der Literatur von Labeling-Effizienzen zwischen 6,6 und 15 % berichtet.<sup>[185,186]</sup> Bei Modifizierung der Synthese durch das Einführen von Kern-Schale-Strukturen wurden auch schon Labeling-Effizienzen von bis zu 91 % erreicht.<sup>[199]</sup>

Zur Bestimmung der eigenen Labeling-Effizienz wurde eine Kalibrierreihe von Fluorescein in Ethanol erstellt (**Abbildung 46**). Die Konzentration von FITC in der Stöber-Lösung betrug 0,4 mM.



**Abbildung 46:** (a) UV/Vis-Messungen der Kalibrierlösungen. (b) Daraus ermittelte Kalibriergerade.

Die Kalibrierung war bis zu einer Fluorescein-Konzentration von 50 µM möglich, bei höheren Konzentrationen kommt es zu Quenching-Effekten, was sich darin äußert, dass der Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion nicht mehr linear ist. Es wurde eine Kalibriergerade mit **Gleichung (11)** erhalten.

$$E_{\lambda} = 0,03849 \frac{L}{\mu\text{mol}} * c(\text{Fluorescein}) + 0,0033 \quad (11)$$

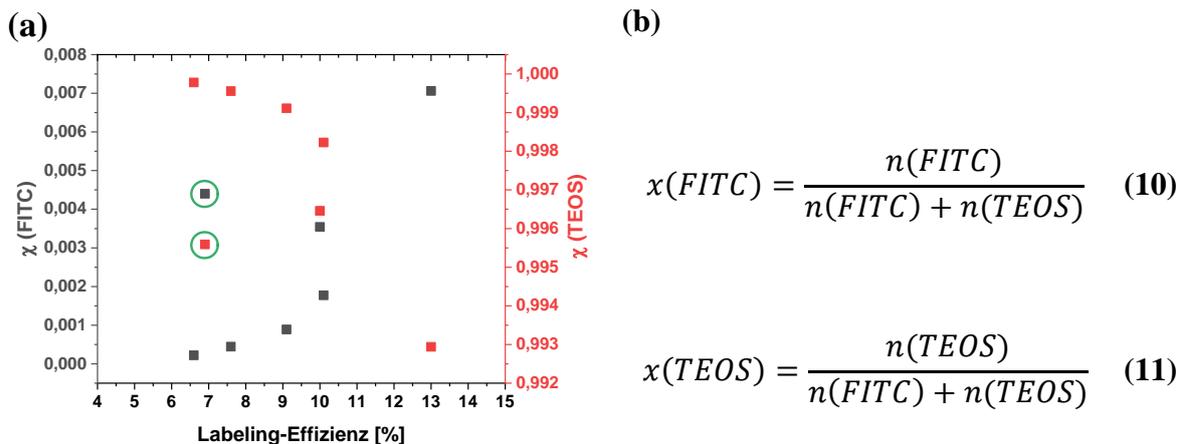
Hierbei ist  $E_\lambda$  die gemessene Extinktion und  $c(\text{Fluorescein})$  die Konzentration von Fluorescein in  $\mu\text{mol/L}$ .

Durch Umformen von **Gleichung (11)** wird **Gleichung (12)** erhalten.

$$c(\text{Fluorescein}) = \frac{E_\lambda - 0,0033}{0,03849 \frac{\text{L}}{\mu\text{mol}}} \quad (12)$$

Die Partikel-Dispersion wurde vor einer Ulbricht-Kugel gemessen, um Intensitäts-Verluste durch Streu-Effekte zu minimieren. Die Partikel wurden intensiv gewaschen und im gleichen Volumen Ethanol redispersiert. Die Extinktion der Partikel-Dispersion nach dem Waschen beträgt  $E_\lambda = 1,0666$ . Mit **Gleichung (12)** wird eine Konzentration an FITC in der Dispersion von  $27,6 \mu\text{M}$  erhalten. Die bei diesem Versuch eingesetzte FITC-Konzentration war  $0,4 \text{ mM}$ . Es verbleibt also nach dem Waschen  $6,9 \%$  der ursprünglich eingesetzten FITC-Konzentration in der Dispersion.

Dieses Ergebnis kann mit der Arbeit von Imhof *et al.* verglichen werden, die verschiedene Farbstoff- und TEOS-Konzentrationen zur Partikelsynthese einsetzten. Aus den eingesetzten Stoffmengen in der vorliegenden Arbeit und aus denen von Imhof *et al.* lassen sich die Molenbrüche für TEOS und FITC errechnen (**Abbildung 47**). Bei Vergleich mit den Ergebnissen von Imhof *et al.* kann erkannt werden, dass trotz eines relativ hohen Molenbruchs von  $x(\text{FITC}) = 0,0044$  die in dieser Arbeit erreichte Labeling-Effizienz mit  $6,9 \%$  relativ niedrig liegt. Bei dem verwendeten TEOS zu FITC Verhältnis könnten gemäß der Ergebnisse von Imhof *et al.* eine Labeling-Effizienz von etwa  $10$  bis  $12 \%$  erwartet werden.<sup>[185]</sup>



**Abbildung 47:** (a) Zusammenhang zwischen dem Molenbruch von FITC und TEOS und der Labeling-Effizienz. Werte berechnet aus Quelle <sup>[185]</sup>, grün markierter Wert aus eigener Messung. (b) Berechnung der Molenbrüche.

Die erhaltene, verhältnismäßig geringe Labeling-Effizienz kann unterschiedliche Ursachen haben. Denkbar ist zum Beispiel eine weniger effiziente oder weniger intensive Aufarbeitung der Partikel in den Literaturbeispielen, wodurch noch gewisse Mengen an freiem Farbstoff vorhanden wären, die den Extinktionswert erhöhen. Eine weitere mögliche eigene Fehlerquelle könnte in der Messung der Partikeldispersionen liegen, da deren Streuvermögen ebenfalls die wahre Extinktion verfälschen kann. Es wurde zwar vor einer Ulbricht-Kugel gemessen, um Streuung zu minimieren, jedoch ist davon auszugehen, dass der Effekt nicht ganz vermieden werden konnte, was in geringeren experimentellen Extinktionen resultiert.

Durch Ändern des molaren Verhältnisses zwischen TEOS und FITC kann also die Labeling-Effizienz und damit der Gehalt an Farbstoff im Partikel beeinflusst werden. Der Gehalt an Farbstoff beeinflusst bekanntlich weitere Eigenschaften der Partikel wie die Quantenausbeute,<sup>[200]</sup> aber auch die Partikel-Morphologie und -Größe. Bereits bei den in Kapitel 3.2.1 vorgestellten farbstofffunktionalisierten Partikeln hat sich abgezeichnet, dass zum einen die Anwesenheit der Farbstoffe Einfluss auf die Partikelgröße hat, zum anderen auch, ob die Farbstoffe kovalent oder nicht-kovalent gebunden werden.

Im Folgenden wurde dies genauer am Modellsystem Rhodamin 6G – Silica und FITC-Silica untersucht. Die Reaktionsparameter wurden, bis auf die Farbstoff-Konzentration, gleich gehalten. Die Farbstoff-Konzentrationen wurden zwischen 0  $\mu\text{M}$  und 1,36 mM variiert (**Tabelle 3**).

**Tabelle 3:** Erhaltene hydrodynamische Radien von R6G-Silica-NPs und FITC-Silica-NPs bei Variation der Farbstoff-Konzentration-Konzentration<sup>1</sup>

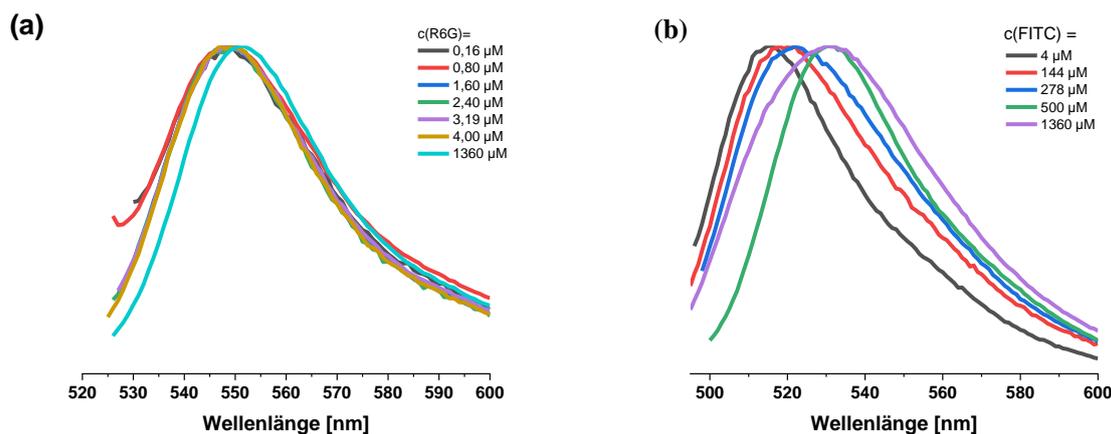
<b>c(R6G)</b> <b>[<math>\mu\text{M}</math>]</b>	<b>0</b>	<b>0,16</b>	<b>0,80</b>	<b>1,60</b>	<b>2,40</b>	<b>3,19</b>	<b>4,00</b>	<b>1360</b>
<b>r<sub>H</sub> [nm]</b>	10,2	9,4	3,8	4,1	9,7	7,8	6,7	31,2
<b><math>\lambda_{\text{em}}</math> [nm]</b>	-	549	550	549	549	549	549	551

<b>c(FITC)</b> <b>[<math>\mu\text{M}</math>]</b>	<b>0</b>	<b>4,00</b>	<b>144,0</b>	<b>278,0</b>	<b>500,0</b>	<b>1360</b>
<b>r<sub>H</sub> [nm]</b>	10,2	8,8	10,5	18,3	11,8	26,4
<b><math>\lambda_{\text{em}}</math> [nm]</b>	-	515	518	522	531	530

<sup>1</sup> Die Partikelsynthesen und Messungen wurden von Mirjam Jakob im Rahmen einer AC-Vertiefungsarbeit durchgeführt.

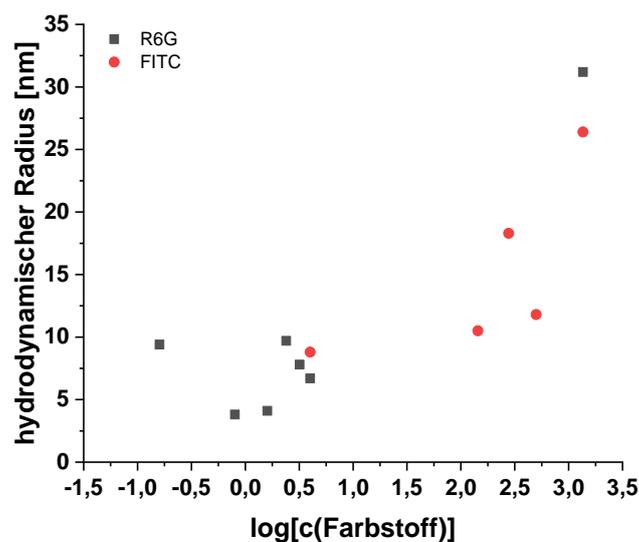
Bei geringen Konzentrationen unter  $4 \mu\text{M}$  kann bei beiden Partikel-Arten keine Korrelation zwischen Konzentration und hydrodynamischem Radius erkannt werden. Auch bei einer Konzentration von  $0,5 \text{ mM}$  scheint die Partikelgröße bei den FITC-Partikeln nicht zu steigen. Erst bei einer deutlichen Erhöhung der Konzentration in den mM-Bereich kann bei beiden Partikelarten eine Zunahme des hydrodynamischen Radius beobachtet werden (**Abbildung 49**). Um einen klareren Trend auszumachen, wären weitere Werte notwendig sowie eventuell TEM oder REM-Aufnahmen, da Agglomerationen in DLS-Messungen nicht immer sichtbar sind.



**Abbildung 48:** Emissionsspektren von Stöber-Partikeln mit R6G und FITC mit aufsteigender Farbstoffkonzentration (a) R6G, (b) FITC.

Neben der Partikel-Morphologie werden auch die spektroskopischen Eigenschaften der Partikel beeinflusst. So ist zu beobachten, dass das Emissionsmaximum der FITC-Partikel sich mit zunehmender Farbstoff-Konzentration von  $515 \text{ nm}$  zu  $530 \text{ nm}$  rotverschiebt (**Abbildung 48 (b)**). Dieser Effekt wurde in der Literatur schon beobachtet und wird der veränderten chemischen Umgebung bei Erhöhung der Farbstoff-Konzentration zugeschrieben.<sup>[185]</sup>

Ein vergleichbarer Effekt konnte bei den R6G-Partikeln nicht beobachtet werden (**Abbildung 48 (a)**). Die Emissionsmaxima der Konzentrationen  $0,16 \mu\text{M}$  bis  $4 \mu\text{M}$  verändern sich nicht und liegen alle bei  $549\text{-}550 \text{ nm}$ . Bei deutlicher Erhöhung der Konzentration auf  $1360 \mu\text{M}$  liegt das Emissionsmaximum bei  $551 \text{ nm}$ , also im Rahmen der Messgenauigkeit immer noch im gleichen Bereich wie die geringeren Konzentrationen. Die Beziehung zwischen Farbstoffkonzentration und hydrodynamischem Radius der beiden untersuchten Partikelspezies ist in **Abbildung 49** dargestellt.



**Abbildung 49:** Korrelation zwischen Farbstoff-Konzentration und hydrodynamischem Radius für einen kovalent und einen nicht-kovalent gebundenen Xanthen-Farbstoff

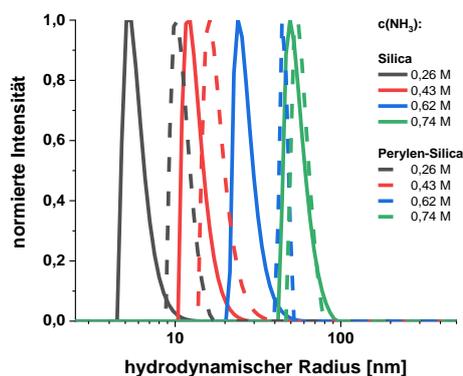
Der Unterschied zwischen R6G und FITC-Partikeln liegt vermutlich in der kovalenten Bindung der FITC-Moleküle begründet, durch diese sie in geringerer Distanz zueinander liegen, als wenn sie in Lösung vorliegen würden. Rhodamin 6G als Farbstoff ohne Möglichkeit der kovalenten Bindung liegt möglicherweise, wie Rhodamin B, hauptsächlich gelöst im Lösemittel vor, wodurch die Farbstoffmoleküle räumlich stärker voneinander getrennt sind und deshalb auch weniger miteinander wechselwirken.

### 3.2.2.2 Perylen-Partikel

Es wurden verschiedene Perylendiimid-Farbstoffe zur Modifizierung von Silica-Partikel verwendet. Die Perylene wurden hierzu in Ethanol oder im Falle von PDI in einer geringen Menge Aceton gelöst und, wie die Xanthen-Farbstoffe, direkt der Stöber-Lösung zugegeben. Eine Hürde hierbei war, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, ein Perylen-Derivat mit ausreichend guter Löslichkeit in polaren Lösemitteln zu finden. Um eine Vergleichbarkeit zu den Xanthen-Partikeln zu erhalten, wurde angestrebt, ebenfalls eine Farbstoffkonzentration von 0,4 mM einzusetzen, was allerdings nicht bei allen Perylenen möglich war. Eine Konzentration von 0,4 mM wurde auch von Blechinger *et al.* zur Synthese von PDI (3)-Partikeln mittels Stöber-Prozess verwendet. Letztendlich wurden Partikel mit Verbindung (3), (8), tetra-funktionalem PDI und PDI (12) mittels Stöber-Prozess hergestellt.

Da PDI (12) eine gute Löslichkeit in Ethanol zeigt und die erhaltenen Partikel relativ monodispers sind, wurde mit diesem Perylen ebenfalls, wie für FITC-APTES (1), eine Konzentrationsreihe mit aufsteigender Ammoniak-Menge angefertigt, um die optimale Basenkonzentration für die gewünschte Partikelgröße von etwa 50 nm zu finden sowie um einen Vergleich der Farbstoff-markierten Partikel mit unmarkierten Partikel ziehen zu können.

Die Partikel mit Farbstoff zeigten alle eine deutliche Zunahme des hydrodynamischen Radius. Dieser Effekt ist bei kleinen Partikeln am stärksten zu beobachten, hier tritt eine Vergrößerung des Radius von 5,9 nm zu 11,0 nm auf. Die Unterschiede der Partikelgrößen zwischen unfunktionalisierten und Perylen-funktionalisierten Partikeln sind, obwohl nur die Basenkonzentration variiert wurde, sehr viel deutlicher als bei den FITC-APTES (1)-funktionalisierten Partikeln.



**Abbildung 50:** Hydrodynamische Radien der Stöber-Silica Partikel mit und ohne 0,4 M Zugabe von Perylen (12), Messungen in Ethanol.

Die Unterschiede in der Größe der hydrodynamischen Radien liegen zwischen 6 % für die Partikel mit 0,74 mM NH<sub>3</sub> und 86 % für Partikel mit 0,26 mM NH<sub>3</sub> (**Tabelle 4**). Erkenntnisse über die Partikel-Morphologie können auch durch TEM-Messungen gefunden werden (**Abbildung 52**).

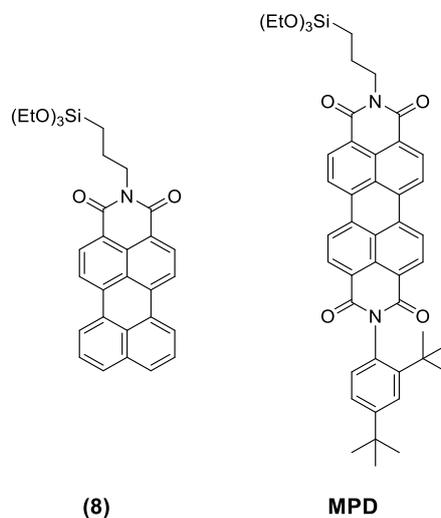
**Tabelle 4:** Vergleich der Partikelgrößen mit und ohne kovalent gebundenem Perylen (**12**) bei steigender Menge Base

Ansatz	c(NH <sub>3</sub> ) [mol/L]	c(LiOH) [mmol/L]	r <sub>H</sub> ± σ[nm] DLS	Differenz r <sub>H</sub> (Silica)- r <sub>H</sub> (Perylen-Silica)
Silica-NPs	0,26	0,40	5,9 ± 0,4	86 %
Perylen-Silica-NPs			11,0 ± 0,6	
Silica-NPs	0,43	0,60	13,4 ± 0,9	34 %
Perylen-Silica-NPs			17,9 ± 1,2	
Silica-NPs	0,62	0,80	27,0 ± 1,8	68 %
Perylen-Silica-NPs			45,4 ± 0,8	
Silica-NPs	0,74	1,00	54,5 ± 3,4	6 %
Perylen-Silica-NPs			57,6 ± 2,5	

Neben PDI (**12**) wurde versucht, noch drei weitere Perylene im Stöber-Prozess zu verwenden. Von PDI (**3**) konnten etwa 2 mg/L durch Vorlösen in Chloroform der Reaktionslösung zugegeben werden, was einer Konzentration von PDI in der Stöber-Lösung von circa 2,5 µM entspricht. Die Vorgehensweise des Vorlösens von PDI (**3**) in einem apolareren Lösemittel wurde adaptiert von Blechinger *et al.*<sup>[75]</sup> Die erhaltenen Partikel zeigen in TEM-Messungen eine ungleichmäßige Oberfläche, aber eine relativ gleichmäßige, sphärische Form.

Von Perylen (**8**) konnten 10 mg/L in Ethanol gelöst werden. Die Konzentration im Stöber-Prozess lag demnach bei 0,02 mM. Die resultierenden Perylen (**8**)-Silica-Partikel zeigen eine breite Größenverteilung mit einem mittleren TEM-Durchmesser von 54 ± 12.7 nm. Die Polydispersität ist mit 24 % sehr hoch. Die Polydispersität könnte möglicherweise durch die Asymmetrie des Farbstoffes hervorgerufen sein, jedoch müssten, um dies sicherzustellen, noch mehr Untersuchungen, auch mit anderen asymmetrischen Farbstoffen oder Trialkoxysilan-Reagenzien gemacht werden.

Blechinger *et al.* erhielten mit dem zu Perylen (**8**) ähnlichen, asymmetrischen PDI-Farbstoff MPD („monofunctional perylene derivative“) (**Abbildung 51**) monodisperse Partikel, mit PDI jedoch miteinander verwachsene, unregelmäßig geformte Partikel.

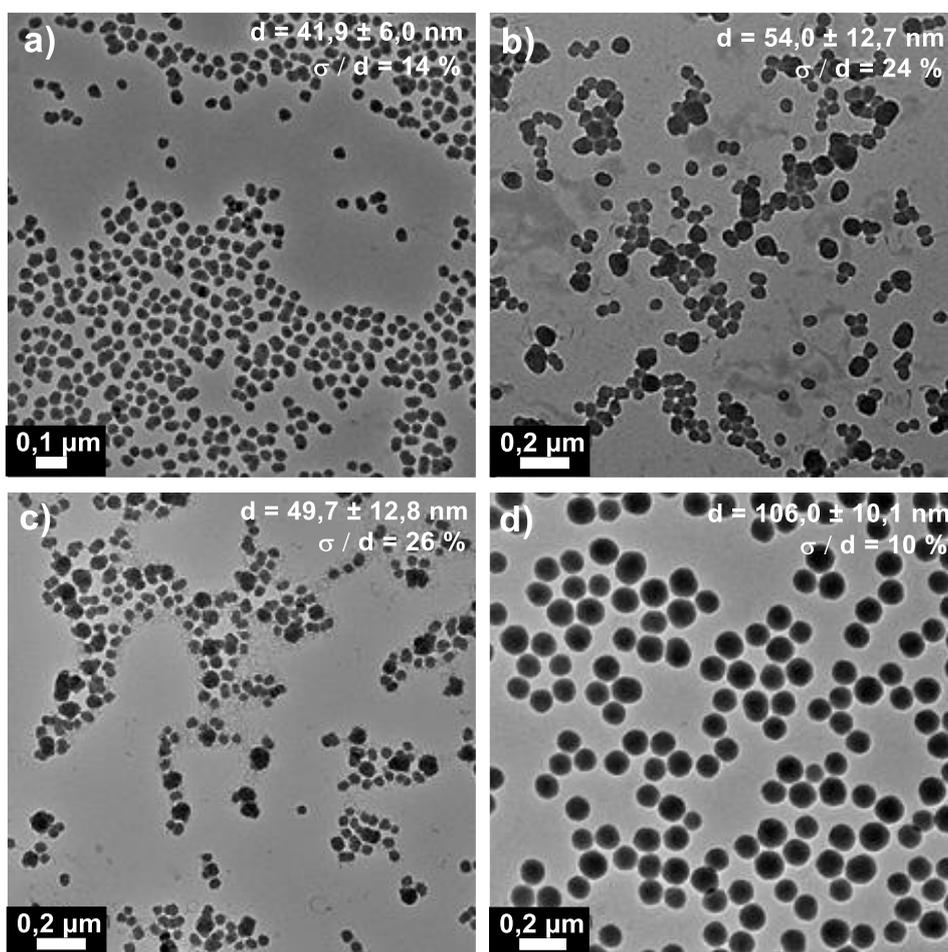


**Abbildung 51:** Asymmetrische Perylene zur Partikelfunktionalisierung. Links das in dieser Arbeit verwendete Perylen (**8**), rechts das von Blechinger *et al.* verwendete MPD.<sup>[75]</sup>

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den in dieser Arbeit erhaltenen Resultaten. In dieser Arbeit war es zum Beispiel nicht möglich, eine größere Menge PDI (**3**), auch unter zur Hilfenahme des Vorlösens in Chloroform, in der Stöber-Lösung zu lösen. Die in dieser Arbeit geringere Konzentration an PDI (**3**) (2,5  $\mu\text{M}$  statt 0,4 mM) könnte dazu führen, dass es weniger oft zu Verwachsungen zwischen den Partikeln kommt und insgesamt regelmäßiger geformte Partikel erhalten werden.

Bezüglich der Partikel mit asymmetrischem Perylen wurden bei Blechinger *et al.* mit MPD regelmäßig geformte, monodisperse Partikel erhalten, während in dieser Arbeit relativ polydisperse Partikel erhalten wurden (**Abbildung 52 b**). Der größte Unterschied zwischen den verwendeten Perylenen (**8**) und MPD ist, dass MPD über eine 1,3-Ditertbutylphenyl-Gruppe an der Imid-Position verfügt. Diese Gruppe wird, ähnlich wie 2,6-Diisopropylphenylgruppen die häufig zur Funktionalisierung von Perylenen verwendet werden, die Löslichkeit des Farbstoffes merklich erhöhen. (**8**) hingegen ist mit ca. 10 mg/L eher schlecht löslich und konnte deshalb auch nur in einer kleineren Konzentration als MPD verwendet werden (0,02 mM statt 0,4 mM). Möglicherweise beeinflusst der schlecht lösliche Farbstoff die Partikelbildung, etwa indem er zum Teil die Hydrolyse der Silanol-Oligomere behindert. Ein ähnlicher Effekt ist bei den Partikeln mit vier-bindigem PDI zu beobachten (**Abbildung 52 c**). Hier werden ungleichmäßig

geformte Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 49,7 nm und einer Polydispersität von 26 % erhalten. Der Farbstoff ist zwar sehr gut löslich in Ethanol, neigt jedoch bereits nach kurzer Zeit Rühren in der Stöber-Lösung zum Ausfällen eines schwarzen Feststoffes, bei dem es sich vermutlich um PDI-Oligomere handelt. Begünstigt wird die Bildung der Oligomere möglicherweise durch das Vorhandensein der vier funktionellen Gruppen an einem Farbstoffmolekül. Der Effekt könnte ähnlich sein wie bei dem schlecht löslichen (8): durch das Ausfällen des Feststoffes wird die sonst gleichmäßige Hydrolyse der Partikel beeinflusst und es werden polydisperse Partikel erhalten. Um ein tieferes Verständnis der ablaufenden Vorgänge bei der Partikelbildung zu erlangen, müssten die Reaktivitäten der einzelnen Farbstoffe noch genauer untersucht werden. Hierzu wäre es denkbar, die Leitfähigkeit während des Stöber-Prozesses zu verfolgen, da diese einen Rückschluss auf den Reaktionsfortgang liefern kann.<sup>[127,201]</sup>



**Abbildung 52:** TEM-Aufnahmen und Polydispersitäten der Perylen-Stöber-Partikel. a) PDI (3)-Partikel, b) Partikel mit Perylen (8), c) Perylen mit vier Ankergruppen, d) PDI (12).

Das Perylen mit vier Ankergruppen und Perylen (12) konnten mit der gewünschten Konzentration von 0,4 mM in Ethanol gelöst werden. Die Partikel mit dem Perylen mit vier Ankergruppen

sind  $49,7 \pm 12,8$  nm groß mit einer Polydispersität von 26 %. Sowohl bei den Perylen (**8**) als auch bei den Partikeln mit dem tetra-funktionalen Farbstoff sind Agglomerate aus mehreren Partikeln zu sehen. Mit Perylen (**12**) kann letztendlich eine ausreichende Farbstoff-Menge in Ethanol problemlos gelöst werden und es werden sehr monodisperse Partikel mit einer Größe von  $106 \pm 10,1$  nm und einer Polydispersität von 10 % erhalten. Die hydrodynamischen Durchmesser sind wegen der Solvat-Hülle alle 13 bis 20 nm größer als die realen Durchmesser.

PDI (**3**) ist somit aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Ethanol zum Einsatz im klassischen Stöber-Prozess eher ungeeignet, da nur sehr geringe Farbstoffkonzentrationen erreicht werden können. Auch Perylen (**8**) erwies sich aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Ethanol sowie der hohen Polydispersität der Partikel als ungeeignet. Das Perylen mit vier Ankergruppen zeigte zwar eine ausreichende Löslichkeit, um 0,4 mM Stöber-Lösungen erzeugen zu können, jedoch konnten mit den gegebenen Reaktions-Parametern keine monodispersen Partikel erreicht werden. Denkbar ist, dass die Reaktivität dieses Perylens durch die vier Ankergruppen zu hoch ist, so dass der Farbstoff neben seiner Tendenz zum Ausfallen als unlösliches Oligomer nicht gleichmäßig eingebaut werden kann und es vermehrt zu Agglomeration und Verwachsungen zwischen Partikeln kommt. Verwachsungen zwischen Partikeln wurde auch von Blechinger *et al.* beobachtet, die PDI (**3**)-Silica-Partikel mit einer relativ hohen Farbstoff-Konzentration von bis zu 0,5 mM herstellten, was die Autoren mit dem Vorhandensein zweier Ankergruppen pro Molekül begründeten.<sup>[75]</sup> Weiterhin könnte der sterische Anspruch des großen Moleküls zu einer Verringerung der Partikel-Dichte führen, was die Bildung ungleichmäßiger Strukturen begünstigen könnte.

**Tabelle 5:** Vergleich der hydrodynamischen und realen Durchmesser der Perylen-Stöber-NPs

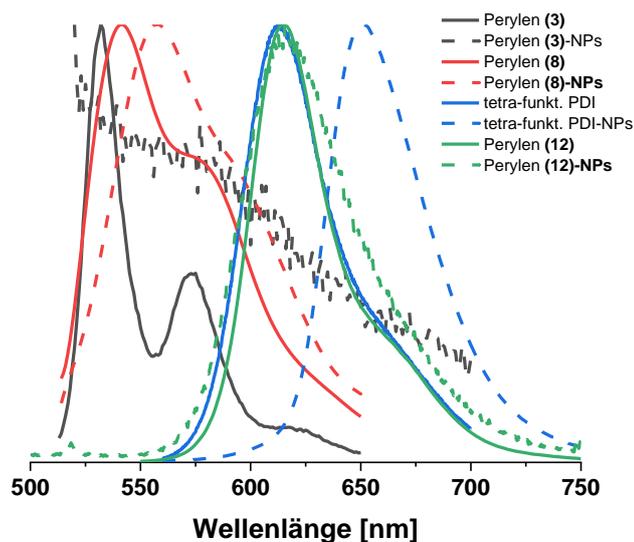
<b>Partikel</b>	<b>DLS: <math>d_H \pm \sigma</math></b> <b>[nm]</b>	<b>TEM: <math>d \pm \sigma</math></b> <b>[nm]</b>	<b><math>\sigma / d</math> [%]</b>	<b>c(FS) [mM]</b>
<b>Perylen (3)-Silica</b>	$55,0 \pm 3,6$	$41,9 \pm 6,0$	14	0,0025
<b>Perylen (8)-Silica</b>	$74,0 \pm 6,0$	$54,0 \pm 12,7$	24	0,0200
<b>Tetra-funkt. Perylen-Silica</b>	$61,4 \pm 4,8$	$49,7 \pm 12,8$	26	0,4000
<b>Perylen (12)-Silica<sup>2</sup></b>	$115,2 \pm 5,0$	$106 \pm 10,1$	10	0,4000

<sup>2</sup> c(NH<sub>3</sub>) hier 0,74 M, bei den anderen Partikeln 0,43 M.

Perylen (**12**) wurde ebenso wie FITC durch Variation der Ammoniak-Konzentration in verschiedenen Partikelgrößen eingebaut. Die DLS-Messungen zeigen auch bei Perylen-markierten Partikeln stets größere hydrodynamische Radien als die unmarkierten Partikel (**Abbildung 50**). Im Vergleich zu den FITC-APTES (**1**)-Partikeln fällt jedoch auf, dass es hier zu deutlich größeren Unterschieden zwischen den hydrodynamischen Radien der markierten und unmarkierten Partikel kommt (**Tabelle 4**).

Im Vergleich der Emissionsspektren der reinen Perylenfarbstoffe mit den Spektren der über den Stöber-Prozess hergestellten Partikel wird ersichtlich, dass es, ähnlich zu den Xanthen-Partikeln, bei den Partikeln zu einer mehr oder weniger starken Rotverschiebung der Emissionsspektren kommt (**Abbildung 53**). Rotverschiebungen der Spektren der Partikeln im Vergleich zu den PDI-Farbstoffen werden auch in der Literatur aufgeführt und mit Änderungen der Polarität des den Farbstoff umgebenden Mediums begründet. Der angeregte  $S_1$ -Zustand der PDIs scheint in polaren Umgebungen besser stabilisiert zu sein, was in einer Energieabnahme des  $S_1$ -Zustandes und somit in einer bathochromen Verschiebung des Spektrums resultiert <sup>[75]</sup>

Am deutlichsten tritt dieser Effekt bei den Partikeln mit tetra-funktionalem PDI zu Tage. Bei diesen findet eine Rotverschiebung von 613 nm zu 650 nm statt. Auch die Perylen (**8**)-Partikel zeigen eine Rotverschiebung von 541 nm zu 558 nm. Keine Rotverschiebung ist bei den Perylen (**12**)-NPs zu sehen, bei diesen liegt das Emissionsmaximum des Farbstoffes und der Partikel bei 615 nm. Bei der Messung der PDI (**3**)-Partikel wurde deutlich, dass bei diesen keine Bindung an die Silica-Partikel stattgefunden hat, da keine Fluoreszenz gemessen werden konnte. Somit konnte PDI (**3**), welches in Chloroform vorgelöst wurde, vermutlich nicht ausreichend aus der Chloroformphase mit der wässrigen Phase, in welcher sich die Silanol-Oligomere bilden, wechselwirken.



**Abbildung 53:** Emissionsspektren der Perylenfarbstoffe im Vergleich zu den entsprechenden Partikeln, gemessen in EtOH (Ausnahme PDI (3): hier Messung des Farbstoffes in  $\text{CHCl}_3$ ).

Zusammenfassend gesehen, ist PDI (3) aufgrund seiner Unlöslichkeit in Ethanol ungeeignet zum Einsatz im klassischen Stöber-Prozess. Perylen (8) scheint sich zwar in einem gewissen Maße an die Partikel zu binden, da auch nach Waschen der Partikel noch eine Fluoreszenz messbar ist. Jedoch weisen die resultierenden Partikel eine unzufrieden stellend hohe Polydispersität auf. Gleiches gilt für die Partikel mit tetra-funktionalem PDI, bei denen sich der Farbstoff zwar gut in Ethanol löst, jedoch unter basischen Bedingungen zu schnell Homokondensate bildet, wodurch sich ein unlöslicher schwarzer Feststoff bildet und die Hydrolyse der Partikel gestört wird, wodurch polydisperse Partikel entstehen. Als am erfolgversprechendsten erwies sich Perylen (12) aufgrund seiner guten Löslichkeit in Ethanol, der relativ monodispersen Partikel sowie einer guten Fluoreszenz der Partikel.

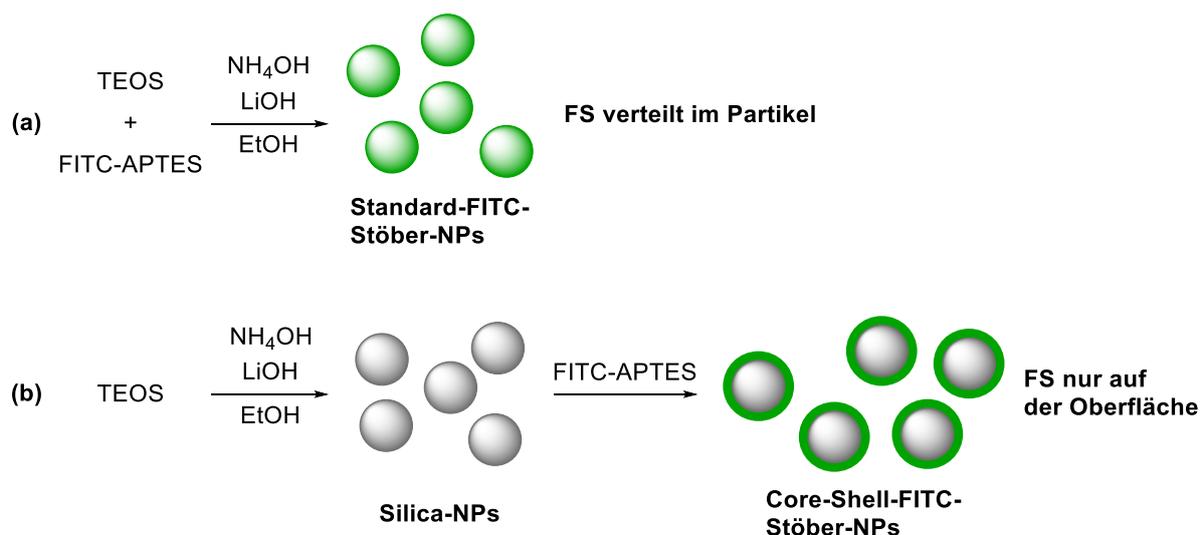
### 3.2.3 Bestimmung der Farbstoff-Verteilung im Partikel

Durch die direkte Zugabe des Farbstoffes zum Stöber-Prozess wird ein weiterer Parameter dem bereits komplexen Reaktionssystem zugeführt, der wie bereits in Abschnitt 1.1.3 besprochen Partikeleigenschaften wie die Partikelgröße, Oberflächenladung, Partikeldichte und Partikelgrößenverteilung beeinflussen kann. Zudem steht eine homogene Verteilung des Farbstoffes im Partikel in Frage, da Trialkoxysilane wie in 1.1.3 erläutert wurde, über eine geringere Reaktivität als das im Überschuss eingesetzte TEOS verfügen. Vorstellbar wäre demnach eine

inhomogene Verteilung des Farbstoffes hauptsächlich an der Oberfläche der Partikel über dem schneller gebildeten Partikel-Kern aus kondensierten TEOS-Molekülen. Wichtig ist der Aspekt der Farbstoffverteilung bezüglich der Stabilität der Fluoreszenz. So kann ein Auswaschen eines nicht-kovalent gebundenen Farbstoffes eher ausgeschlossen werden, sollte er sich hauptsächlich im Partikelinneren befinden. Des Weiteren wären die organischen Farbstoffe im Partikelinneren auch besser gegenüber Umwelteinflüssen wie Luftsauerstoff oder Licht geschützt.

Wie in Abschnitt 3.1.2 erläutert wurde, bilden Xanthene in Abhängigkeit des umgebenden Mediums verschiedene tautomere Formen aus.

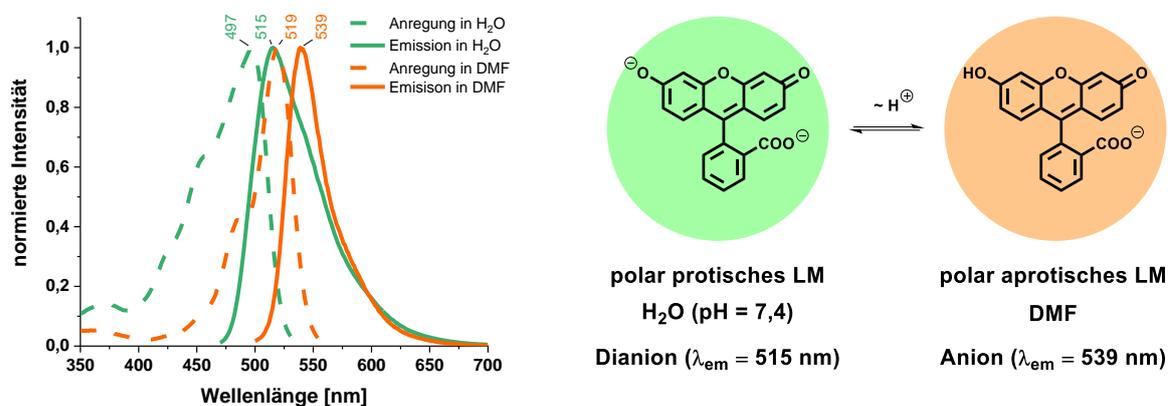
Diese Sensitivität der Farbstoffe wurde genutzt, um ihre Verteilung im Partikel zu lokalisieren. Hierzu wurden neben den herkömmlichen Stöber-Partikeln, bei denen der Farbstoff direkt zur Synthese zugegeben wird, auch Partikel mit nachträglich auf die Oberfläche aufgebrachtem Farbstoff hergestellt (**Schema 18**). Die Farbstoff-Konzentration im Gesamtvolumen wurde in dem Experiment in beiden Varianten gleich bei 0,4 mM gehalten.



**Schema 18:** Herstellung von Silica-Partikeln mit unterschiedlicher Verteilung des Farbstoffes. (a) normale Stöber-Partikel durch direkte Farbstoff-Zugabe, (b) Kern-Schale-Struktur durch nachträgliche Farbstoff-Zugabe.

Wichtig hierbei zu wissen ist, dass selbst kleine Lösungsmittelmoleküle wie Wasser, auch nur in die äußerste Schicht von Stöber-Silica-Strukturen eindringen können und die Umgebung des Partikel-Inneren somit als unbeeinflusst vom Lösemittel angesehen werden kann. Die Dicke dieser Schicht wurde von Montalti *et al.* auf 3 bis 4 nm bestimmt.<sup>[120]</sup> Um das Lösemittel abhängige Verhalten der Partikel zu überprüfen, wurden zunächst die freien Farbstoffe Fluorescein und Rhodamin B in PBS-gepuffertem Wasser bei pH = 7,4 und in DMF gemessen.

In Wasser liegt Fluorescein bei  $\text{pH} = 7,4$  hauptsächlich, neben einem geringen Anteil Anion, als Dianion mit einem Absorptionsmaximum bei 497 nm und einem Emissionsmaximum bei 515 nm vor (**Abbildung 54**).<sup>[202]</sup> Durch den Wechsel in ein polar aprotisches Medium wie DMF bildet sich eine anionische Form aus, welche eine maximale Absorption bei 520 nm und eine schwache Emission mit einem Maximum bei 539 nm zeigt.<sup>[56]</sup> Es kann sich hierbei entweder um die Carboxylat- oder die Phenolat-Form handeln, da diese im tautomeren Gleichgewicht stehen. Jedoch ist anzunehmen, dass die Carboxylat-Form vorherrscht, da die Carbonsäuregruppe eine höhere Acidität als die Phenolgruppe aufweist.<sup>[52]</sup> Die in aprotischen Medien bevorzugte farblose Lacton-Form wurde in den durchgeführten Messungen nicht beobachtet, da diese erst durch Deprotonierung des Anions bei niedrigeren pH-Werten ( $\text{pK}_{\text{S}2} = 4,31$ ) gebildet werden kann.



**Abbildung 54:** Änderung der spektroskopischen Eigenschaften von Fluorescein (als Natrium-Salz) in Abhängigkeit des Lösemittels. Messungen in Wasser sind PBS-gepuffert ( $\text{pH} = 7,4$ ),  $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm.

Rhodamin B zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Protizität des Lösemittels.<sup>[203]</sup> In Wasser bei  $\text{pH} = 7,4$  weist Rhodamin B ein Anregungsmaximum bei 555 nm und ein Emissionsmaximum bei 575 nm auf (**Abbildung 55**). Bei diesem pH-Wert sind nur Zwitterion oder Lacton denkbar, da der  $\text{pK}_{\text{S}}$ -Wert für die Deprotonierung des Kations bei 3,22 liegt.<sup>[56]</sup> Legnerová *et al.* bestimmten für die zwitterionische Form von RB in Wasser eine maximale Emission bei 578 nm ( $17300 \text{ cm}^{-1}$ ), was gut zu dem in dieser Arbeit gemessenen Wert passt.<sup>[204]</sup> Somit muss es sich um das Zwitterion handeln.

Durch den Wechsel in das aprotische DMF erlischt die Emission, da sich ein Lacton ausbildet, wodurch das mesomere  $\pi$ -Elektronensystem des Xanthen-Grundkörpers gestört wird. Im Gegensatz zu Fluorescein ist der Übergang zwischen Zwitterion und Lacton bei Rhodamin B

direkt möglich, da diese beiden Formen in direktem isomeren Verhältnis stehen und keine Deprotonierung notwendig ist. Die in dieser Arbeit bestimmte maximale Absorption des Lactons in DMF liegt bei 315 nm, in der Literatur wurde mit 316 nm ein sehr ähnlicher Wert bestimmt.<sup>[205]</sup>

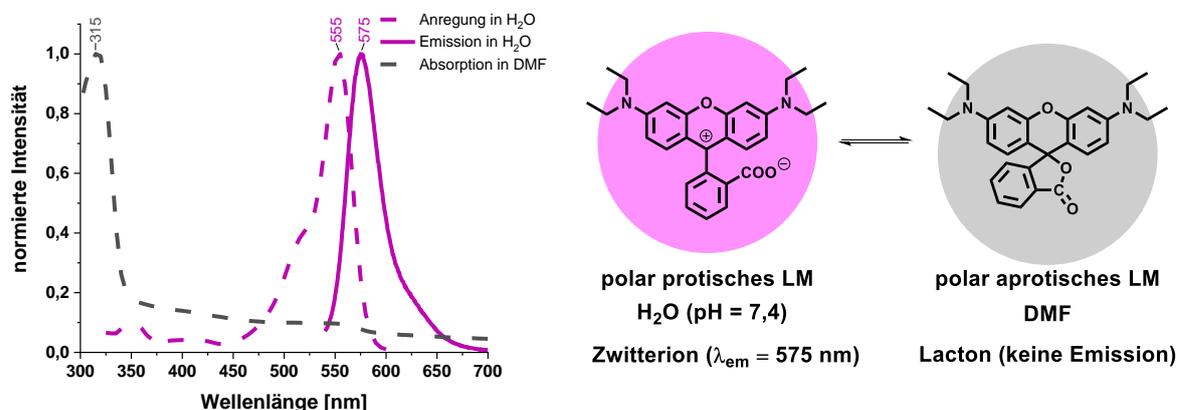


Abbildung 55: Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von Rhodamin B,  $\lambda_{ex} = 520$  nm.

Um dennoch den Einfluss einer aprotischen Umgebung auf die Emission auch bei Rhodamin B-Systemen darstellbar zu machen, wurde der freie Farbstoff in DMF / H<sub>2</sub>O – Mischungen mit steigendem DMF-Gehalt gemessen (Abbildung 56). Hierbei kann nun eine leichte hypsochrome Verschiebung des Emissionsmaximums von 575 nm zu 571 nm bei einem Verhältnis DMF / H<sub>2</sub>O von 6:1 (17 % H<sub>2</sub>O) festgestellt werden.

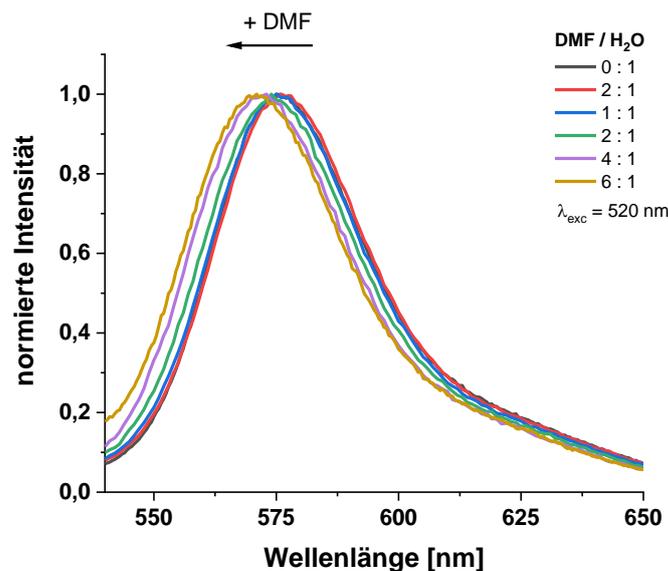
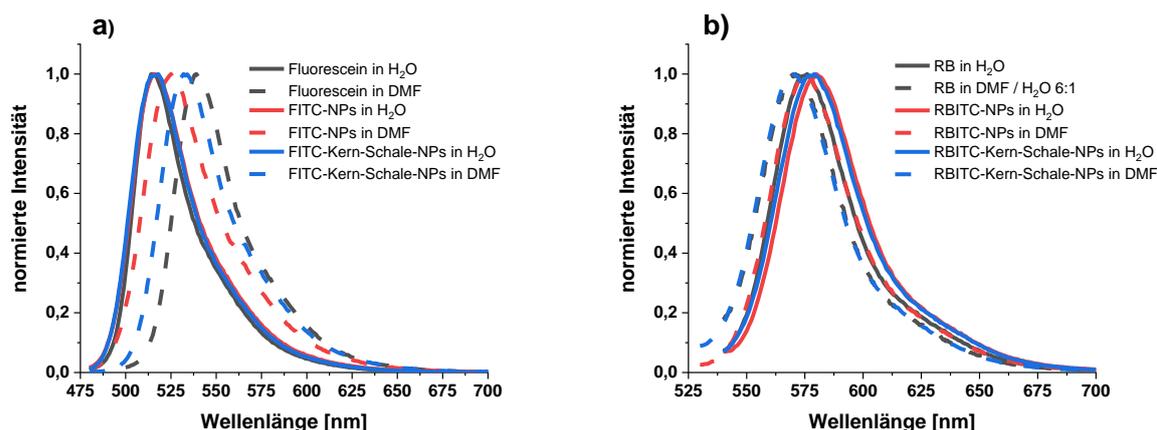


Abbildung 56: Blauverschiebung von freiem Rhodamin B durch Zunahme des Volumenanteils DMF.

Bei Messung der Partikel mit Farbstoff auf der Oberfläche müsste ein ähnliches Verhalten wie bei den freien Farbstoffen festgestellt werden, da die Farbstoffmoleküle in direkten Kontakt zum Lösemittel stehen. Und tatsächlich wird im Falle der Partikel mit FITC auf der Oberfläche eine deutliche Rotverschiebung von 518 nm in H<sub>2</sub>O zu 532 nm in DMF ermittelt (**Abbildung 57 a**)).



**Abbildung 57:** Verschiebungen der Emissionsmaxima von freien Farbstoffen und markierten Kern- und Kern-Schale-Partikeln in Abhängigkeit von der Protizität des umgebenden Lösemittels, (a) Fluorescein und FITC bei  $\lambda_{ex} = 470$  nm (b) Rhodamin B und RBITC bei  $\lambda_{ex} = 520$  nm.

Die Standard-Stöber-Partikel zeigen im Vergleich zwar auch eine Rotverschiebung, jedoch fällt diese deutlich geringer aus als bei freiem Farbstoff und Partikeln mit Farbstoff nur auf der Oberfläche. Bei den herkömmlichen Stöber-Partikeln wird eine Verschiebung des Emissionsmaximums von 516 nm zu 525 nm gemessen.

Die RBITC-Partikel verhalten sich ähnlich wie die FITC-Partikel, aber zeigen im Vergleich geringere Verschiebungen. Zudem findet, wie bei den freien Farbstoffen schon ermittelt wurde, bei Rhodamin B eine Blau- anstatt einer Rotverschiebung bei Wechseln des umgebenden Mediums von Wasser zu DMF statt. Bei den Partikeln mit RBITC an der Oberfläche findet, wie bei freiem Rhodamin B, eine hypsochrome Verschiebung von 579 nm zu 570 nm statt, bei den normalen RBITC-Stöber-Partikeln verschiebt sich die Emission von 580 nm zu 574 nm.

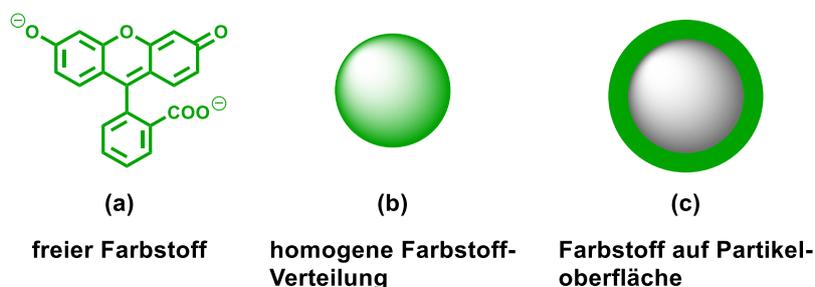
Da sich bei beiden Farbstoffen die Emissionsspektren der Standard-Stöber-Partikel im Vergleich zum freien Farbstoff und den nur Oberflächen-markierten Partikel nur wenig verschieben, lässt sich daraus schließen, dass nur ein geringer Teil der Farbstoff-Moleküle im Kontakt

zum Lösemittel steht und der Großteil des Farbstoffes somit im Partikelinneren vorhanden sein muss.

### 3.2.4 Charakterisierung der Partikel-Farbstoff-Wechselwirkung durch stationäre Fluoreszenz-Anisotropie

Die Stärke der Partikel-Farbstoff-Wechselwirkung wurde durch die Messung der stationären Fluoreszenz-Anisotropie bestimmt.

Die Fluoreszenz der freien Xanthen-Derivate Fluorescein, FITC, Rhodamin B und RBITC wurde erst in freier Form mit Polarisatoren gemessen und die zugehörigen Anisotropien ermittelt. Weiterhin wurden die entsprechenden Stöber-Partikel mit kovalent und adsorbierten Farbstoffen charakterisiert. Hierbei wurden Partikel mit homogener Farbstoffverteilung und Partikel mit Farbstoffen nur auf der Oberfläche (vgl. Kapitel 3.2.3) verwendet (**Abbildung 58**).



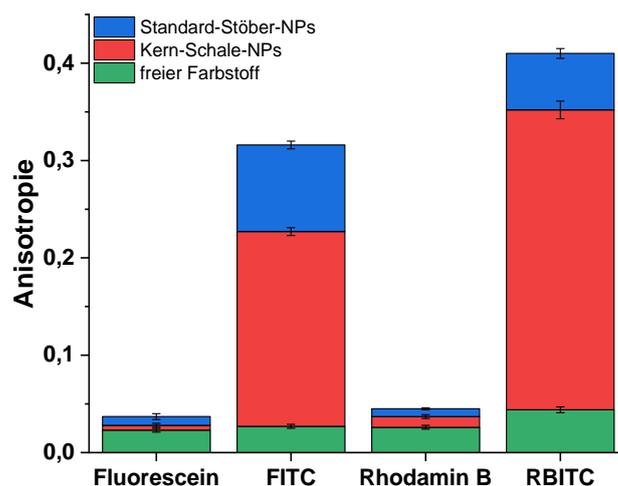
**Abbildung 58:** Systeme, deren Fluoreszenz-Anisotropie bestimmt wurde. (a) freier Farbstoff (b) homogenes Partikel (c) Kern-Schale-Partikel.

Da Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen in Abhängigkeit von der Farbstoff-Konzentration empfindlich gegenüber Energie-Transfer im angeregten Zustand sind, wurden neben der standardmäßig verwendeten Farbstoff-Konzentration von 0,4 mM auch eine deutlich geringere Konzentration von 0,002 mM hergestellt und untersucht. Zunächst werden die Ergebnisse für die 0,002 mM Konzentration gezeigt, da diese weitgehend frei von Förster-Resonanz-Energie-Transfer (FRET)-Effekten sind und im Anschluss die Ergebnisse für die 0,4 mM Konzentration.

Unter FRET wird der strahlungslose Energietransfer durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem angeregten Donor und einem Akzeptor-Molekül verstanden. Voraussetzungen für das Auftreten von FRET ist der Überlapp des Emissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors sowie eine hinreichende räumliche Nähe von Donor und Akzeptor zueinander, die durch den Förster-Radius beschrieben wird.<sup>[28]</sup>

Die freien Farbstoffe zeigen erwartungsgemäß alle Anisotropie-Werte nahe Null und liegen zwischen  $r = 0,023 \pm 0002$  für Fluorescein und  $r = 0,044 \pm 0003$  für RBITC (**Abbildung 59**, alle Spektren auch im Anhang **7.1**).

Die Anisotropie-Werte der Partikel mit physisorbierten Farbstoffen liegen fast im Bereich der freien Farbstoffe. Für die Partikel mit homogener Farbstoffverteilung wurden für die Fluorescein-Silica-NPs  $r = 0,037 \pm 0003$  und für Rhodamin B-Silica-NPs  $r = 0,034 \pm 0001$  bestimmt. Für die Partikel mit Farbstoffen an der Oberfläche liegen die Werte bei  $r = 0,028 \pm 0002$  für Fluorescein und bei  $r = 0,045 \pm 0004$  für Rhodamin B. Der Anisotropie-Wert für die Kern-Schale-Partikel mit Fluorescein ist demnach im Vergleich zu den Partikeln mit homogener Farbstoffverteilung sogar gesunken, bei Rhodamin B leicht gestiegen. Da es sich hier jedoch nur geringe Abweichungen handelt, scheint der Zeitpunkt der Farbstoffzugabe der nicht-kovalent gebundenen Farbstoffe auf den Rückhalt im Partikel keinen großen Einfluss zu haben.



**Abbildung 59:** Stationäre Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen und Emissionsspektren der freien Xanthere und der entsprechenden Kern- und Kern-Schale-Partikel in Ethanol bei Raumtemperatur. Farbstoff-Konzentration 0,002 mM im Stöber-Prozess.

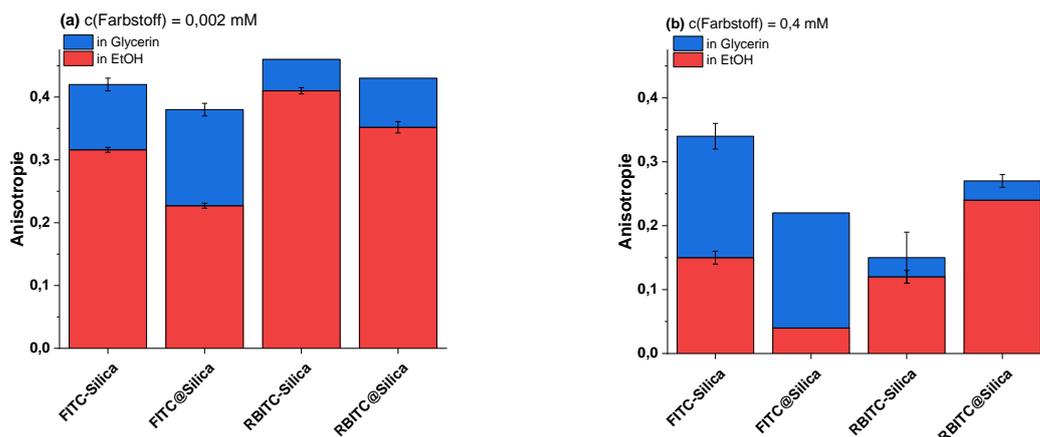
Die Anisotropien der beiden Partikelmorphologien (Kern-Schale oder homogene Farbstoffverteilung) sind für Fluorescein und Rhodamin B etwas größer als die der freien Farbstoffe, jedoch scheint es sich nur um eine sehr schwache Wechselwirkung zu handeln. Mit einem effektiven Farbstoffeinschluss im Partikel sowie mit einem Farbstoffrückhalt ist bei diesen Partikeln somit nicht zu rechnen.

Die Partikel mit kovalent gebundenen Farbstoffen zeigen deutlich höhere Anisotropien. Standard-Stöber-NPs weisen hierbei die höchsten Werte auf. Für FITC-NPs wurde  $r = 0,316 \pm 0004$  und für RBITC-NPs wurde  $r = 0,410 \pm 0005$  bestimmt. Der Wert der RBITC-NPs liegt leicht über dem theoretischen Maximum der Anisotropie von 0,4. Dies kann damit begründet werden, dass bei partikulären Proben stets Reflexion und Streuung des Lichtes stattfindet. Die Streuung kann ebenfalls polarisiertes Licht erzeugen, welches sich auf die Fluoreszenz der Probe addiert und somit zu einem höheren Anisotropie-Wert führen kann.<sup>[28]</sup>

Die Kern-Schale-Partikel der kovalent gebundenen Farbstoffe zeigen beide niedrigere Anisotropien als die Partikel mit homogener Farbstoff-Verteilung. Für FITC-Kern-Schale-NPs wurde  $r = 0,227 \pm 0004$  und für RBITC wurde  $r = 0,352 \pm 0009$  gemessen. Als eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied kann eine bessere Beweglichkeit der Fluorophore an der Partikel-Oberfläche im Vergleich zu einem Einschluss im Partikelinneren angenommen werden. Da bei beiden Varianten gleiche Farbstoff-Konzentrationen eingesetzt wurden, ist es auch denkbar, dass es zu einem Energietransfer zwischen den Molekülen kommt, da diese sich im Falle der Kern-Schale-Partikel näher zueinander befinden als im Falle einer Verteilung der gleichen Farbstoffmenge im ganzen Partikel. Hierzu passen die Resultate von Blechinger *et al.*, die Partikel mit Perylen-Kern und Silica-Hülle mit Stöber-Partikeln mit homogener Farbstoffverteilung verglichen und hierbei ebenfalls für die Kern-Schale Partikel niedrigere Anisotropie-Werte bestimmten.<sup>[126]</sup>

Um den Depolarisationseffekt durch rotationale Diffusion zu minimieren, kann beispielsweise Glycerin als Lösemittel verwendet werden. Durch die hohe Viskosität des Lösemittels wird die Eigenrotation der Partikel verringert, wodurch die Fluoreszenz-Anisotropie steigt.<sup>[206]</sup> In einer verdünnten, hochviskosen Lösung kann also prinzipiell die fundamentale Anisotropie gemessen werden, die weder durch rotationale Diffusion, noch durch FRET beeinflusst ist.

Tatsächlich ergeben sich für alle Partikel mit FITC und RBITC in Glycerin deutlich höhere Anisotropien, die zum Teil auch wieder über dem theoretischen Maximalwert von  $r = 0,4$  liegen (**Abbildung 60**). So wird für die RBITC-NPs in Glycerin eine Anisotropie von  $r = 0,460$  bestimmt, aber auch die der RBITC-Kern-Schale-Partikel liegt nun über dem theoretischen Maximum mit  $r = 0,430$ . Erklärt werden kann dies dadurch, dass nun zwar die Depolarisation durch Rotation weitgehend unterbunden wird, aber die Streuungs- und Reflexionseffekte der Partikel weiterhin bestehen und die Anisotropie erhöhen.<sup>[28]</sup>



**Abbildung 60:** Fluoreszenz-Anisotropie in Ethanol und Glycerin im Vergleich bei (a) 0,002 mM und (b) 0,4 mM Farbstoff-Konzentration.

Wird die Farbstoffkonzentration im Stöber-Prozess von 0,002 mM auf 0,4 mM erhöht, so treten quenchende Effekte, wie FRET, in den Fluoreszenz-Messungen der Partikel auf. Die gemessenen Anisotropien sind alle deutlich niedriger als bei der geringeren Farbstoff-Konzentration (**Abbildung 60 (b)**). Am deutlichsten ist der Effekt bei den RBITC-Partikeln zu sehen, da deren Anisotropie am stärksten abnimmt. Der Einfluss der Lösemittel-Viskosität auf die Fluoreszenz-Anisotropie ist bei RBITC geringer als bei FITC.

Zusammenfassend konnte ein deutlicher Unterschied der Flexibilität von physisorbierten und kovalent gebundenen Farbstoffen festgestellt werden. Die hohe, fast mit freien Farbstoffen vergleichbare Beweglichkeit von physisorbierten Farbstoffen deutet auf eine nur sehr schwache Bindung zum Silica-Netzwerk hin, während die Farbstoffe mit Ankergruppe relativ rigide gebunden sind. Im Falle von FITC und RBITC ist also eine kovalente Bindung anzunehmen, der Farbstoff-Rückhalt sollte dem entsprechend sehr gut sein.

### 3.2.5 Einfluss der Aufarbeitung

Neben der Stöber-Synthese, die durch eine Vielzahl an Parametern beeinflusst werden kann, stellt auch die korrekte Aufarbeitung der Partikel ein nicht zu unterschätzender Faktor dar, damit reproduzierbare und vergleichbare Ergebnisse erreicht werden können. Ein Waschen der Partikel nur mit Ethanol führt zu anderen Ergebnissen, als ein Waschen mit Wasser. Für spektroskopische Untersuchungen wie die in dieser Arbeit durchgeführten Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen ist eine quantitative Abtrennung von noch ungebundenem Farbstoff essentiell, um sinnvolle Ergebnisse erhalten zu können. Auch das anschließende Trocknen führt, je nach verwendeter Temperatur, zu anderen Partikel-Eigenschaften. Mit unfunktionalisierten Silica-

Partikeln wurde dies 2016 von Li *et al.* untersucht. Aus dieser Studie ging hervor, dass Partikel möglichst mit Wasser gewaschen werden und die Lagerzeiten der Partikel möglichst gering gehalten werden sollten, da sich die spezifische Oberfläche der Partikel durch allmähliche Kondensation der Oberflächen-Hydroxygruppen verkleinert.<sup>[98]</sup>

Um den Einfluss der Aufarbeitung auf Farbstoff-funktionalisierte Partikel zu untersuchen und eine Aufarbeitungsroutine zu finden, mit der auch zum Beispiel die angestrebte spektroskopische Untersuchung der Partikel möglich ist, wurden nach den in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 beschriebenen Verfahren 50 nm unfunktionalisierte Partikel, RBITC-NPs und mit Octadecyl-Gruppen oberflächenfunktionalisierte RBITC-NPs hergestellt. Diese wurden anschließend unterschiedlich aufgearbeitet. Zum Waschen wurde Ethanol oder Wasser verwendet und die Partikel dann entweder bei Raumtemperatur oder bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Alle Partikel wurden dreimal mit dem jeweiligen Lösemittel gewaschen.

Den Untersuchungen von Li *et al.* entsprechend sollte durch Waschen mit Wasser mehr Oberflächen Ethoxygruppen zu Hydroxylgruppen hydrolysiert werden.<sup>[98]</sup> Der Organik-Gehalt der mit Wasser gewaschenen Proben sollte also geringer sein. Tatsächlich zeigen die mit Wasser gewaschenen und bei RT getrockneten Partikel eine TGA-Restmasse von 95 %, während die der mit Ethanol gewaschenen Partikel bei 93 % liegt (**Tabelle 6**). Auch der Kohlenstoff-Gehalt der mit Wasser gewaschenen Probe ist mit 0,42 % deutlich niedriger als der der mit Ethanol gewaschenen Probe (C-Gehalt 1,80 %). Aus der TGA-Restmasse und dem C-Gehalt lässt sich mit **Gleichung (13)** die molare Konzentration an übrig gebliebenen Ethoxyl-Gruppen berechnen.<sup>[175]</sup>

$$c_{Ethoxyl} = \frac{100}{\Delta m_{SiO_2}} \cdot \frac{\Delta m_C}{M_C} \cdot \frac{0,01}{N} \quad (13)$$

Hierbei ist  $c_{Ethoxyl}$  die Konzentration der funktionellen Gruppe,  $\Delta m_{SiO_2}$  die TGA-Restmasse,  $\Delta m_C$  der C-Gehalt aus der Elementar-Analyse,  $M_C$  die molare Masse von Kohlenstoff und  $N$  die Anzahl an Kohlenstoff-Atomen pro Ethoxyl-Gruppe.

Die Ethoxyl-Konzentration liegt bei den mit Ethanol gewaschenen Partikel bei 0,80 mmol/g, durch Waschen mit Wasser liegen nur noch 0,18 mmol/g Ethoxyl-Gruppen vor.

Da das TGA-Temperaturprogramm immer zuerst einen Ausheizschritt besitzt, in dem noch vorhandenes adsorbiertes Lösemittel oder adsorbierte Luftfeuchtigkeit entfernt werden soll, kann aus diesem Schritt der nach der Aufarbeitung noch vorhandene Anteil an Lösemittel abgeschätzt werden. Dieser ist mit 9,9 bis 10,2 % bei den beiden an RT getrockneten Proben etwa

gleich, hier erweist sich die Trocknung bei 120 °C als effizienter. Durch Trocknen bei 120 °C ist nur noch eine Lösemittelmenge von 7 – 7,8 % messbar.

**Tabelle 6:** Auswirkungen der Aufarbeitung auf unfunktionalisierte 50 nm Silica-NPs

	EtOH, RT	EtOH, 120 °C	H <sub>2</sub> O, RT	H <sub>2</sub> O, 120 °C
<b>TGA-Restmasse [%]</b>	93,4	92,0	95,1	94,1
<b>LM-Gehalt [%]</b>	10,2	7,0	9,9	7,8
<b>C-Gehalt [%]</b>	1,80	3,48	0,42	1,26
<b>c<sub>Ethoxy</sub> [mmol/g]</b>	0,80	1,58	0,18	0,55
<b>N-Gehalt [%]</b>	2,26	2,26	2,19	1,45

Neben dem Kohlenstoff-Gehalt der auf nicht-hydrolysiertes TEOS oder auf Rest-Lösemittel-moleküle hindeutet, gibt der Stickstoffgehalt Hinweise auf noch vorhandenes Ammoniak. Nicht abgetrenntes Ammoniak aus der Synthese kann die nachträgliche Kondensation von Oberflächen-Hydroxylgruppen katalysieren, wodurch die spezifische Oberfläche der Partikel bei Lagerung schneller sinkt.<sup>[98]</sup> Auch hier zeigt das Waschen mit Wasser eine effizientere Wirkung, da der N-Gehalt der bei RT getrockneten Partikel nur bei 2,19 % liegt anstatt bei 2,26 %. Im Falle der bei 120 °C getrockneten Partikel liegt der N-Gehalt der mit Ethanol gewaschenen Probe unverändert bei 2,26 %. Möglicherweise werden die Silica-Poren bei Waschen mit Ethanol durch Ethoxyl-Gruppen blockiert („pore-blocking mechanism“<sup>[98]</sup>), wodurch eingeschlossene Ammoniak-Moleküle nicht ausgewaschen werden können. Dies wird bestätigt dadurch, dass der N-Gehalt bei den mit Wasser gewaschenen Partikel wieder niedriger ist.

Die TGA-Restmassen der RBITC-funktionalisierten Partikel bewegen sich mit 92,5 % bis 95,6 % (**Tabelle 7**) im ähnlichen Bereich wie die der unfunktionalisierten Partikel, was zu erwartet war, da die geringe Farbstoff-Konzentration keinen großen Einfluss auf den Organik-Gehalt der Partikel haben dürfte. Auffällig ist jedoch, dass alle Restmassen der farbigen Partikel etwas höher sind als die der unfunktionalisierten Partikel. Ein möglicher Grund hierfür könnte sein, dass durch die sterisch anspruchsvollen Farbstoff-Moleküle weniger Lösemittel-Moleküle in den tieferen Partikelporen eingelagert sind, die erst bei höheren Temperaturen entweichen. Der Gehalt des an der Oberfläche adsorbierten Lösemittels ist bei den an Raumtemperatur getrockneten Proben höher (9,16 % bei RT, 7,56 % bei 120 °C für Ethanol, 8,84 % bei RT, 8,17 % bei 120 °C für H<sub>2</sub>O). Das Waschen mit Wasser führt zu etwas niedrigeren adsorbierten Lösemittel-

Gehalten. Der Stickstoff-Gehalt ist bei den Proben, die bei höherer Temperatur getrocknet wurden, niedriger. Die Partikeloberfläche ist mit 0,07 mmol / g (Waschen mit H<sub>2</sub>O, Trocknen bei 120 °C) bis maximal 1,70 mmol / g (Waschen mit Ethanol, Trocknen bei 120 °C) Ethoxy-Gruppen belegt. Die Wahl des Lösemittels, mit dem gewaschen wird, hat demnach einen starken Einfluss auf die chemische Struktur der Partikeloberfläche.

**Tabelle 7:** Auswirkungen der Aufarbeitung auf RBITC-funktionalisierte 50 nm Silica-NPs

	EtOH, RT	EtOH, 120 °C	H <sub>2</sub> O, RT	H <sub>2</sub> O, 120 °C
<b>TGA-Restmasse [%]</b>	94,8	92,5	95,2	95,6
<b>LM-Gehalt [%]</b>	9,16	7,56	8,84	8,17
<b>C-Gehalt [%]</b>	1,66	3,78	0,67	0,17
<b>c<sub>Ethoxy</sub> [mmol/g]</b>	0,73	1,70	0,29	0,07
<b>N-Gehalt [%]</b>	2,13	1,11	1,80	1,35

Die Octadecyl-Hülle führt erwartungsgemäß zu deutlich niedrigeren TGA-Restmassen als die der zuvor behandelten Partikel (**Tabelle 8**). Die Werte bewegen sich in einem sehr engen Rahmen zwischen 84,1 % (mit Ethanol gewaschen, bei RT getrocknet) und 86,1 % (mit Ethanol gewaschen, bei 120 °C getrocknet). Bei diesen Partikeln ist kein Einfluss der Aufarbeitung auf die Menge des adsorbierten Lösemittels zu finden, der Gehalt variiert lediglich im Bereich 5,3 bis 5,5 %. Der Kohlenstoff-Gehalt der Partikel wurde gemäß **Gleichung (14)** um den Kohlenstoff-Gehalt der unfunktionalisierten Partikel korrigiert, um den reinen Anteil der C<sub>18</sub>-Funktionalisierung zu bestimmen.

$$C_{\text{kor.}} = C_{\text{C}_{18}@SiO_2} - C_{SiO_2} \quad (14)$$

Hierbei ist C<sub>kor.</sub> der korrigierte Anteil der C<sub>18</sub>-Funktionalisierung in [%], C<sub>C<sub>18</sub>@SiO<sub>2</sub></sub> der unkorrigierte Kohlenstoff-Gehalt der C<sub>18</sub>-funktionalisierten Partikel und C<sub>SiO<sub>2</sub></sub> der Kohlenstoff-Gehalt der unfunktionalisierten Partikel. Hierbei handelt es sich nur um eine Näherung, da nicht zwingend alle noch vorhandenen Ethoxy-Gruppen der unfunktionalisierten Partikel tatsächlich durch C<sub>18</sub>-Gruppen ersetzt werden.

Der Kohlenstoff-Gehalt ist durch die Alkylfunktionalisierung deutlich höher als der der unfunktionalisierten Partikel. Der Gesamt-C-Gehalt liegt zwischen 6,79 % (Ethanol, RT) und 8,45 % (Wasser, 120 °C), der Anteil der C<sub>18</sub>-Funktionalisierung nach Abzug des schon in den

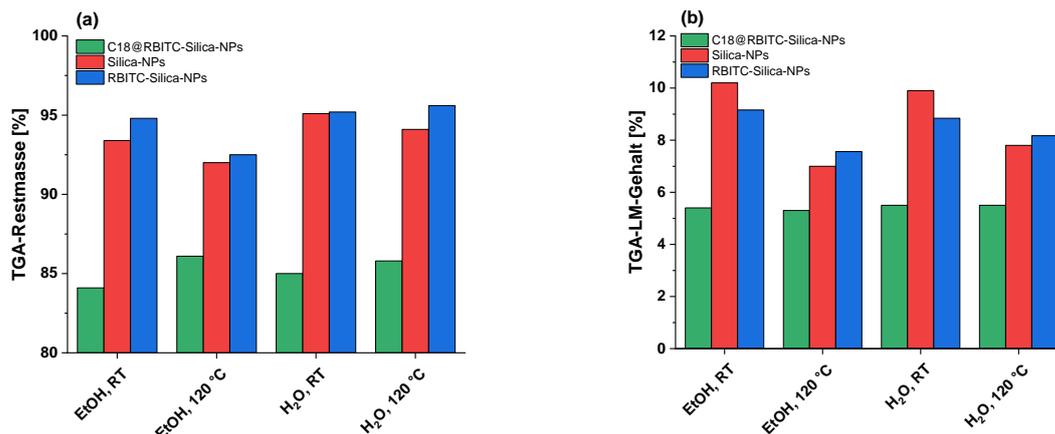
Kernpartikeln vorhandenen C-Gehaltes liegt zwischen 3,59 % (Ethanol, 120 °C) und 8,28 % (Wasser, 120 °C). Die Gesamtbelegung der Partikeloberfläche durch Ethoxy und C<sub>18</sub>-Gruppen liegt zwischen 0,37 bis 0,46 mmol/g. Der höchste C<sub>18</sub>-Funktionalisierungsgrad wird mit den mit Wasser gewaschenen und bei 120 °C getrockneten Partikeln erreicht und beträgt nach Abzug der schon vorhandenen Ethoxygruppen 0,45 mmol / g.

**Tabelle 8:** Auswirkungen der Aufarbeitung auf C18-funktionalisierte 50 nm RBITC-Silica-NPs

	EtOH, RT	EtOH, 120 °C	H <sub>2</sub> O, RT	H <sub>2</sub> O, 120 °C
<b>TGA-Restmasse [%]</b>	84,1	86,1	85,0	85,8
<b>LM-Gehalt [%]</b>	5,4	5,3	5,5	5,5
<b>C-Gehalt [%]</b>	6,79	7,37	7,24	8,45
<b>C<sub>Ethoxy+C18</sub> [mmol/g]</b>	0,37	0,40	0,39	0,46
<b>C-Gehalt<sub>korrr.</sub> [%]</b>	5,13	3,59	6,57	8,28
<b>C<sub>C18</sub> [mmol/g]</b>	0,28	0,19	0,36	0,45
<b>N-Gehalt [%]</b>	0,54	-	0,50	-

Auffällig im Vergleich zu den beiden zuvor betrachteten Partikel-Spezies ist der bei allen C<sub>18</sub>-funktionalisierten Partikeln sehr geringe Stickstoff-Gehalt. In den bei 120 °C getrockneten Proben wird kein Stickstoff mehr gefunden, in den bei RT getrockneten Proben liegt mit 0,54 % (nach Waschen mit Ethanol) und 0,50 % (nach Waschen mit Wasser) nahezu der gleiche Wert vor. Zum effizienten Entfernen von Ammoniak scheint also nicht das Lösemittel, mit dem gewaschen wird, die Hauptrolle zu spielen, sondern die Temperatur, bei der die Partikel getrocknet werden.

In **Abbildung 61** und **Abbildung 62** werden die Ergebnisse zwischen den drei untersuchten Partikelspezies verglichen. In **Abbildung 61** (a) ist zu erkennen, dass die TGA-Restmasse durch Waschen mit Wasser bei den Silica und RBITC-Silica-Partikeln zunimmt, also weniger Organik in den Partikeln vor der Messung vorhanden war. Dies stützt die These, dass Waschen mit Wasser zu einer effizienteren Hydrolyse von noch übrig gebliebenen Ethoxy-Gruppen des verwendeten TEOS führt. Bei den C<sub>18</sub>-RBITC-Silica-NPs ist dieser Trend nicht zu beobachten, hier scheint nur die Trocken-Temperatur eine Rolle zu spielen. Durch Trocknen bei Raumtemperatur werden bei diesen Partikeln geringere Restmassen erhalten.

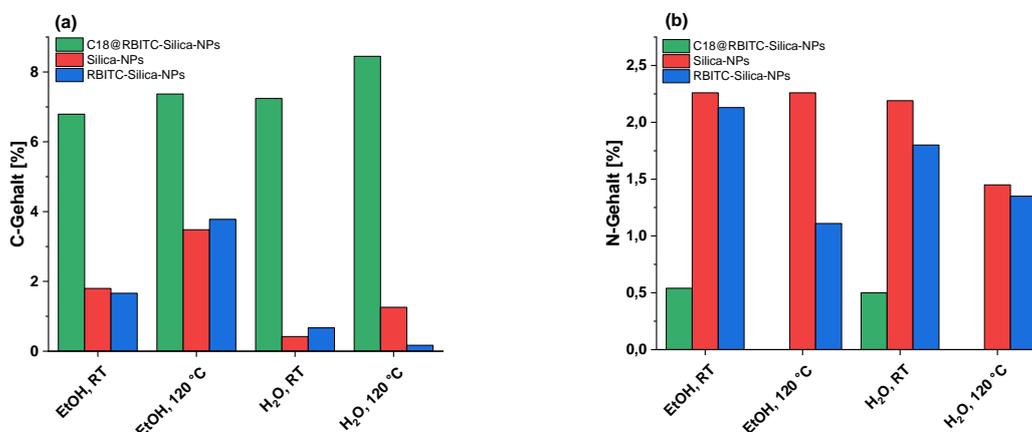


**Abbildung 61:** Ergebnisse aus TGA-Messungen (a) Restmassen nach Heizen der Proben auf 900 °C, (b) adsorbiertes Lösemittel, errechnet aus Differenz Startmasse und Masse nach Ausheizschritt (10 min, 120 °C)

In **Abbildung 61** (b) ist zu erkennen, dass das Waschen mit Ethanol bei den Silica- und RBITC-Silica-NPs zu höheren Mengen an adsorbiertem Lösemittel führt. Grund hierfür könnte der von Li *et al.* postulierte „pore blocking mechanism“ sein, nach dem durch Ethoxygruppen Silica-Poren sterisch blockiert werden, sodass eingeschlossenes Lösemittel schlechter entweichen kann.<sup>[98]</sup> Ebenso scheint das Trocknen bei höherer Temperatur zu einer geringeren Menge an adsorbiertem Lösemittel zu führen. Die C<sub>18</sub>-Partikel zeigen, komplett unabhängig von der Art der Aufarbeitung, immer eine etwa gleichbleibende Menge an adsorbiertem Lösemittel, die deutlich geringer ist als die der anderen Partikel. Es ist anzunehmen, dass durch die hydrophobe Alkylhülle insgesamt weniger Lösemittel adsorbiert wird, da dieses hydrophil ist und auch Lösemittel, mit dem gewaschen wird, sich kaum an die Partikel anlagert.

**Abbildung 62** (a) zeigt den Kohlenstoff-Gehalt der Partikel. Durch die Alkyfunktionalisierung ist dieser bei den C<sub>18</sub>-Partikeln erwartungsgemäß am höchsten. Der C-Gehalt scheint sich durch die Wahl des Lösemittels, mit dem gewaschen wird, kaum zu verändern, da das hydrophile Lösemittel nicht durch die hydrophobe Alkylhülle hindurch gelangen kann. Bei den Silica und RBITC-Silica-NPs sind die C-Gehalte nach Waschen mit Ethanol am höchsten, vermutlich durch das oben beschriebene Blockieren der Silica-Poren. Die Temperatur, mit der getrocknet wird, zeigt auch hier einen Einfluss. So scheint das Trocknen bei 120 °C zu höheren C-Gehalten zu führen. Ein möglicher Grund könnte sein, dass die hohen Temperaturen den Kondensationsgrad innerhalb des Partikels erhöhen und die Porengröße somit abnimmt. Noch vorhandenes Ethanol könnte durch diesen Mechanismus im Partikelinneren eingeschlossen werden, was den C-Gehalt im Vergleich zu Partikeln mit größeren, freien Poren erhöhen sollte. Weiterhin wird

durch die Trocknung adsorbiertes Wasser entfernt und Wasser durch Kondensation von Silanol-Gruppen abgespalten, wodurch ebenfalls der relative Kohlenstoffgehalt steigen sollte.



**Abbildung 62:** Ergebnisse aus Elementar-Analysen (a) Kohlenstoff-Gehalt, (b) Stickstoff-Gehalt.

Eine Rolle bei diesem Mechanismus spielt auch der katalysierende, noch aus der Synthese vorhandene Ammoniak. Dieser kann durch den in **Abbildung 62** (b) gezeigten N-Gehalt abgeschätzt werden. Der N-Gehalt sinkt durch das Waschen mit Wasser und verringert sich noch mehr durch Trocknen bei 120 °C. Dass Stickstoff in allen Silica- und RBITC-Silica-Partikel noch vorhanden ist, zeigt, dass nachträgliche Kondensationsprozesse im Zuge der Aufarbeitung durchaus möglich sind. Da Ammoniak ein kleineres Molekül als Ethanol ist, sollte es einfacher durch Poren gelangen können, was erklärt warum bei 120 °C Ethanol eingeschlossen zu werden scheint, während der Ammoniak-Gehalt bei diesen Proben niedriger ist. Der große Einfluss der Temperatur auf den N-Gehalt kann auch bei den C<sub>18</sub>-funktionalisierten Partikeln erkannt werden. Diese enthalten nach Trocknen bei 120 °C keinen Stickstoff mehr, nach Trocknen bei RT eine sehr viel kleinere Menge als die nicht-Alkyl-funktionalisierten Partikel. Begründen lässt sich dies damit, dass die C<sub>18</sub>-Funktionalisierung bei 90 °C über 24 Stunden stattfindet, wobei der Großteil des noch vorhandenen Ammoniaks ausgetrieben werden dürfte. Die Farbstoff-Funktionalisierung scheint ebenfalls einen Einfluss auf den N-Gehalt zu haben, da dieser bei allen RBITC-Silica-NPs etwas niedriger ist als bei den reinen Silica-NPs. Möglicherweise spielt auch hier der sterische Anspruch der eingebundenen RBITC-Moleküle eine Rolle, welcher zur Verdrängung von Ammoniak-Molekülen führen könnte.

Zusammenfassend kann aus dieser Studie mitgenommen werden, dass die oft wenig beachtete Art der Aufarbeitung einen enormen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel zu haben scheint. Das Waschen mit Wasser ist definitiv effizienter als mit

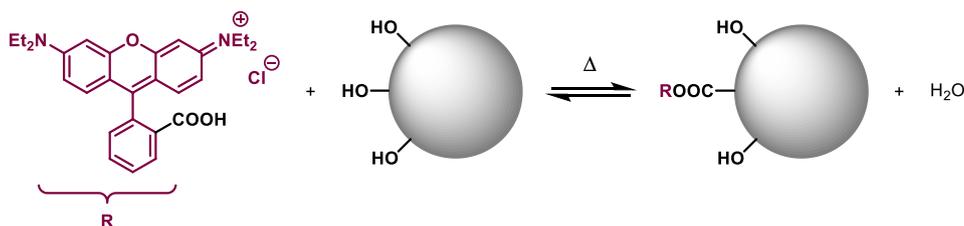
Ethanol, da danach sowohl weniger unhydrolysierte Ethoxylgruppen als auch weniger Ammoniak in den Partikeln vorzuliegen scheinen. Auch das Trocknen bei höheren Temperaturen wird empfohlen, da dies zu einer effizienteren Entfernung von Lösemittel und Ammoniak aus der Partikelsynthese führt. Die Funktionalisierung mit Farbstoff zeigt zwar einen messbaren Einfluss, jedoch ist dieser vergleichsweise gering. Da bei allen Silica und RBITC-Silica-Partikeln noch geringe Mengen an Ammoniak gefunden wurden, sollten bei zukünftigen Arbeiten entweder noch mehr Waschschriffe oder längere Trockenzeiten bei der Aufarbeitung angewendet werden, um die Lagerstabilität der Partikel möglichst hoch zu halten.

### 3.3 Verbesserung des Farbstoff-Rückhaltes nicht-kovalent gebundener Farbstoffe

#### 3.3.1 Veresterung von Xanthen-Farbstoffen

Da es sich bei den nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Xanthen-Farbstoffen und dem Silica-Netzwerk nur um eine äußerst schwache Verbindung handelt, wurde versucht diese zu verstärken. Eine Oberflächenfunktionalisierung mit schützenden Alkyl-Ketten oder Polyethylenglykol-Ketten der Silica-Partikel findet jedoch bei erhöhten Temperaturen beziehungsweise einer längeren Zeitdauer statt, was dazu führt, dass nahezu der gesamte adsorbierte Farbstoff im Verlauf der Funktionalisierung von der Partikel-Oberfläche verdrängt wird.

Aus diesem Grund wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Xanthenen und der Partikel-Oberfläche im Vorfeld zu verstärken, ohne den Farbstoff vorher funktionalisieren zu müssen. In der Literatur findet sich hierzu die Option, Xantheme mit freier Carbonsäure-Gruppe in einer Veresterungsreaktion mit der Silica-Oberfläche zu verbinden (**Schema 19**).

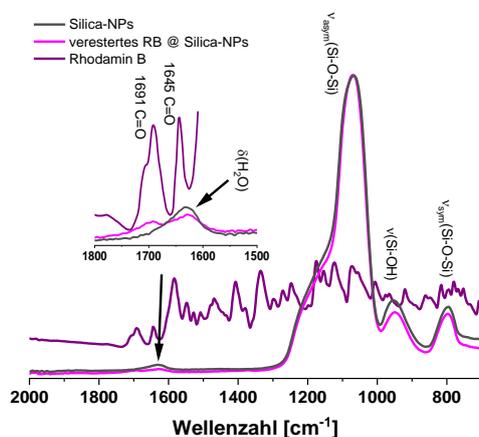


**Schema 19:** Veresterung von Rhodamin B mit Hydroxylgruppen der Silica-Oberfläche.

Hierzu wird Rhodamin B mit den zuvor hergestellten Silica-Partikeln im gewünschten Verhältnis in IBMK vermischt und unter Rühren erhitzt. Nach Abkühlen werden die Partikel gewaschen und somit von nicht gebundenem Farbstoff befreit.<sup>[34]</sup>

Diese einfache Vorbehandlung ermöglicht eine Oberflächenfunktionalisierung mit gewünschten Silanen in Toluol auch bei erhöhten Temperaturen, ohne dass ein Großteil des Farbstoffes im Zuge der Funktionalisierung ausgewaschen wird. Da es sich bei der Veresterung um eine reversible Gleichgewichtsreaktion handelt, ist davon auszugehen, dass ein Teil des gebundenen Farbstoffes sich in protischen Lösemitteln wie Wasser oder Ethanol mit der Zeit wieder von der Oberfläche löst und dann nur noch von der Alkyl- beziehungsweise PEG-Schicht zurückgehalten wird.

Bei einer ausreichend großen initial verwendeten Menge Farbstoff kann dieser nach der Reaktion und intensivem Waschen immer noch in FT-IR-Spektren beobachtet werden. Die Carbonyl-Valenzschwingungen des Farbstoffes lassen sich im IR-Spektrum der Partikel bei  $1691\text{ cm}^{-1}$  und  $1645\text{ cm}^{-1}$  wiederfinden (**Abbildung 63**).



**Abbildung 63:** FT-IR-Spektren der unfunktionalisierten Partikel, Rhodamin B und den Partikeln mit an der Oberfläche verestertem Rhodamin B.

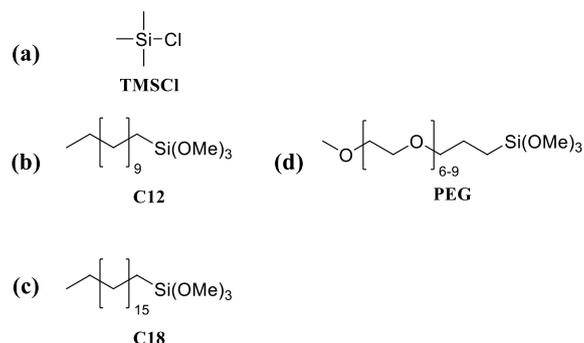
Die auf diese Weise vorbehandelten RB-NPs wurden nachfolgend mit PEG- sowie Alkylketten unterschiedlicher Länge funktionalisiert, um den Rückhalt des Farbstoffes zu verbessern und den Partikeln durch die organische Hülle zusätzlich nützliche Eigenschaften wie eine gute Löslichkeit in unpolaren oder polaren Medien zu verleihen.

### 3.3.2 Oberflächenfunktionalisierung der Partikel

Da die physisorbierten Farbstoffe eine starke Tendenz zum Auswaschen aus dem Silica-Netzwerk zeigen, wurde eine Kern-Schale-Struktur der Partikel vorgesehen. Neben der Funktionalisierung mit Alkylketten könnte eine Alterung des Silica-Netzwerkes, was mit einem erhöhten Kondensationsgrad der Silanol-Gruppen und damit mit einer erhöhten Dichte des Partikels einher gehen sollte, ebenfalls den Farbstoff-Rückhalt verbessern. Da dieser Effekt jedoch vermutlich einen eher kleinen Einfluss zeigen sollte, da nach der Stöber-Synthese die TEOS-Kondensation weitgehend abgeschlossen ist, wurde die Modifizierung mit organischen Gruppen als die erfolgversprechendere Variante verwendet. Durch die organischen Gruppen erfolgt eine Verdichtung der Partikeloberfläche, wodurch ein Hindurchdiffundieren der im Partikel adsorbier-ten Farbstoffmoleküle erschwert wird.

Verwendet wurden sowohl hydrophobe als auch hydrophile Funktionalisierungsreagenzien, um die Partikel in verschiedenen polaren Medien anschließend dispergieren zu können. Gewählt

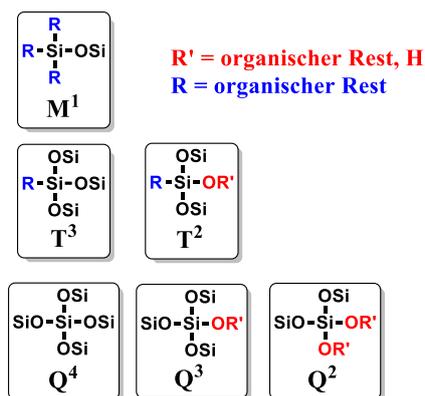
wurden Trimethylsilylchlorid (TMSCl), Dodecyl- (C12) und Octadecyl (C18) -trimethoxysilan als hydrophobe Oberflächenmodifizierung. und 2-[Methoxy(polyethylenoxy)<sub>6-9</sub>propyl]trimethoxysilan zur hydrophilen Modifizierung (**Schema 20**).



**Schema 20:** Verwendete Funktionalisierungsreagenzien zum Aufbau einer dem Farbstoff-Leaching entgegenwirkenden organischen Hülle. (a) - (c) hydrophobe Funktionalisierung, (d) hydrophile Funktionalisierung.

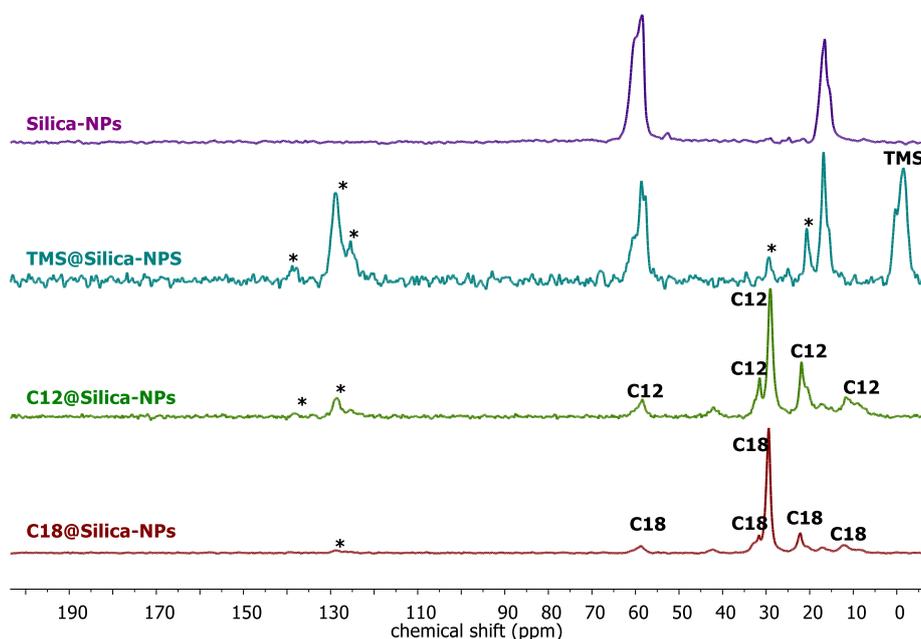
Zur Funktionalisierung wurden die zuvor hergestellten Partikel mit dem veresterten Rhodamin B entweder unter Argon oder unter Luft in Toluol mit verschiedenen Mengen des jeweiligen Funktionalisierungsreagenzes umgesetzt. Anschließend wurden die Partikel zentrifugiert und dreimal mit Toluol gewaschen, um nicht umgesetztes Funktionalisierungsreagenz zu entfernen. Bezüglich der eingesetzten Menge an Funktionalisierungsreagenz wurde sich an der Literatur orientiert und 0,40 mmol/g Funktionalisierungsreagenz verwendet.<sup>[207]</sup>

In CP/MAS-Spektren kann der Erfolg der Funktionalisierung qualitativ überprüft werden. Die Rhodamin B-markierten Partikel zeigen im <sup>13</sup>C-CP/MAS zwei Signale, bei 16,56 ppm und 58,48 ppm. Hierbei handelt es sich um verbliebene Ethoxygruppen. Die Partikel, welche für diese Messung verwendet wurden, wurden mit Ethanol und nicht mit Wasser gewaschen, was wie in Kapitel 3.2.5 erläutert wurde, zu einer unvollständigen Kondensation der TEOS-Silanol-Gruppen führt. Im <sup>29</sup>Si-CP/MAS sind die Signale der verschieden kondensierten Silanol-Gruppen in Form von Q-Signalen zu sehen. Die Bezeichnung der Signale von funktionellen Gruppen hängt neben dem Kondensationsgrad auch davon ab, ob der organische Rest direkt oder über ein Sauerstoff-Atom mit dem Silicium-Atom verknüpft ist (**Schema 21**).



**Schema 21:** Benennungsschema von Silicium-haltigen Molekülen in CP/MAS-Spektren.

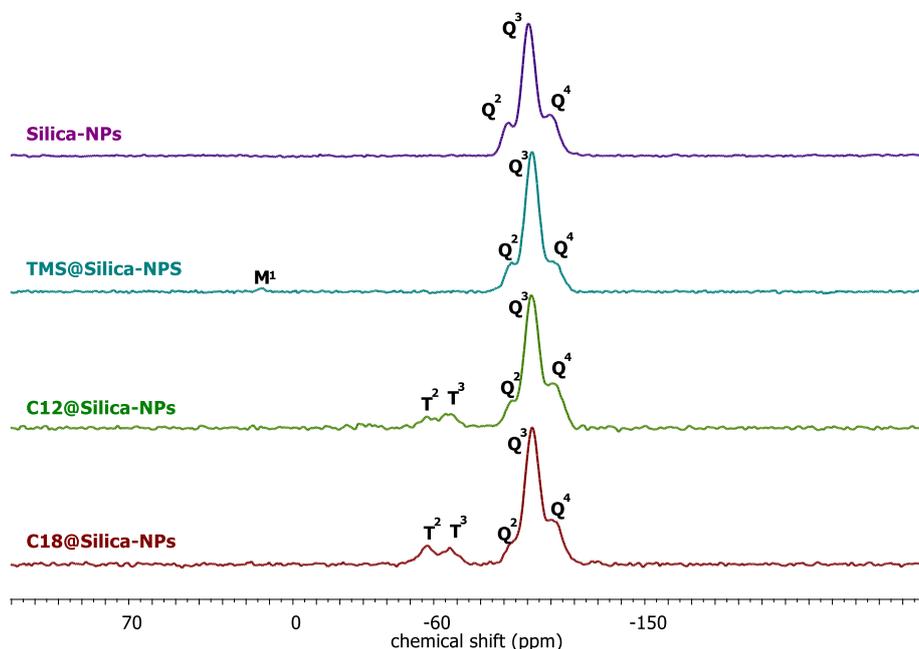
Die RB-markierten Partikel zeigen sowohl  $\text{Q}^2$ -,  $\text{Q}^3$ - als auch  $\text{Q}^4$ -Signale, was auf eine Verteilung von verschieden stark kondensierten Silanol-Einheiten schließen lässt (**Abbildung 64**). Werden die Partikel mit TMS funktionalisiert, können im  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Spektrum die Methylgruppen des TMS-Moleküls bei -1,51 ppm beobachtet werden, im  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS ist die Methyl-Si-Verbindung als  $\text{M}^1$ -Signal bei 12,94 ppm zu sehen.



**Abbildung 64:**  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Spektren der unfunktionalisierten RB-Partikel und der Partikel mit TMS,  $\text{C}_{12}$  und  $\text{C}_{18}$ -Gruppen. Mit \* markierte Signale = Lösemittelreste (Toluol).

Die Alkylfunktionalisierung mit Dodecyl- und Octadecylgruppen ist im  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS anhand mehrerer Signale der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei 11,70 ppm, 21,85 ppm, 29,05 ppm, 31,49 ppm und 42,06 ppm zu sehen. Im  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS sind die Alkylfunktionalisierungen als  $\text{T}^2$ -

Signal bei -57,17 ppm beziehungsweise als T<sup>3</sup>-Signal bei -65,21 ppm zu sehen, da die Alkylketten im Gegensatz zu den Methylgruppen von TMS nicht direkt mit dem Silicium-Atom verknüpft sind.



**Abbildung 65:** <sup>29</sup>Si-CP/MAS-Spektren der unfunktionalisierten RB-Partikel und der Partikel mit TMS, C<sub>12</sub> und C<sub>18</sub>-Gruppen.

Quantifiziert werden kann die Funktionalisierung mittels TGA- und CHN-Analysen (**Tabelle 9**). Die Restmasse der unfunktionalisierten Partikel beträgt etwa 94 %, durch C<sub>12</sub>-Funktionalisierung werden etwa 89 % erreicht, durch C<sub>18</sub>-Funktionalisierung etwa 86 %, durch die PEG-Funktionalisierung 85 %. In Kombination mit Ergebnissen der CHN-Analyse kann der Funktionalisierungsgrad  $c_{FG}$  in Millimol pro Gramm über **Gleichung (13)** berechnet werden. Wird der errechnete Funktionalisierungsgrad mit den eingesetzten 0,40 mmol/g in Relation gesetzt, kann der Umsatz der Funktionalisierung berechnet werden. Der Umsatz liegt zwischen 78 bis 88 % bei den Alkylfunktionalisierungen. Die PEG-Funktionalisierung lässt sich nur ungefähr auf 58 bis 79 % eingrenzen, da das Funktionalisierungsreagenz aus einem Gemisch aus mehreren Kettenlängen besteht.

**Tabelle 9:** Restmassen, Kohlenstoffgehalt und Umsatz der Funktionalisierung

<b>Partikel</b>	$\Delta m_{Si}$	<b>C</b>	$\Delta m_C$	<b>N</b>	<b>c<sub>FG</sub> [mmol/g]</b>	<b>Umsatz</b>
	[%]	[%]	[%]			[%]
<b>RB-Silica</b>	95,3	1,28	0	0	0	-
<b>TMS@RB-Silica</b>	91,9	2,32	1,04	3	0,31	78
<b>C12@RB-Silica</b>	89,1	5,80	4,52	12	0,35	88
<b>C18@RB-Silica</b>	85,8	7,37	6,09	18	0,33	83
<b>PEG@RB-Silica</b>	85,0	5,86	10,30	16-22	0,46-0,63	58-79

Insgesamt stellt diese Methode einen effizienten Weg dar, Farbstoff-markierte Silica-Partikel mit verschiedenen Alkyltrimethoxy-, PEG oder TMS-Gruppen zu oberflächenfunktionalisieren.

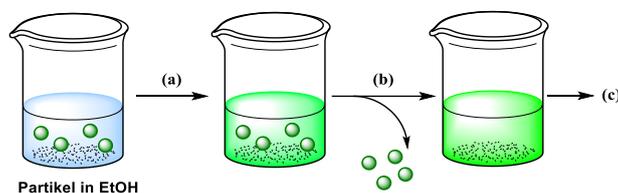
### 3.4 Auswasch-Experimente

Die Gewährleistung der Stabilität der Verbindung zwischen Farbstoff und Partikel stellt die Basis aller Anwendungen fluoreszierender Partikel dar. Erst durch sie kann sichergestellt werden, dass weder Messungen durch ausgewaschenen Farbstoff verfälscht werden noch, dass der frei gewordene Farbstoff möglicherweise toxische Auswirkungen auf seine Umgebung hat. Im Folgenden wurden zuerst die bezüglich des Leaching-Verhaltens nicht-optimierten Kernpartikel mit kovalent und physisorbiertem Farbstoff untersucht, anschließend die optimierten Partikel mit verschiedenen Oberflächenfunktionalisierungen.

#### 3.4.1 Auswaschen der Kern-Partikel

Die jeweiligen Partikel wurden nach der Synthese dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend als Stammlösung mit einer Konzentration von 3 mg/mL in Ethanol redispergiert. Wurden mehr Waschschrte im Vorfeld durchgeführt, wäre bei den Partikeln mit physisorbiertem Farbstoff bereits keine Fluoreszenz der Partikel mehr feststellbar gewesen, da der Farbstoff nur eine sehr schwache Bindung zu dem Silica-Netzwerk zeigt. Die Stammlösung

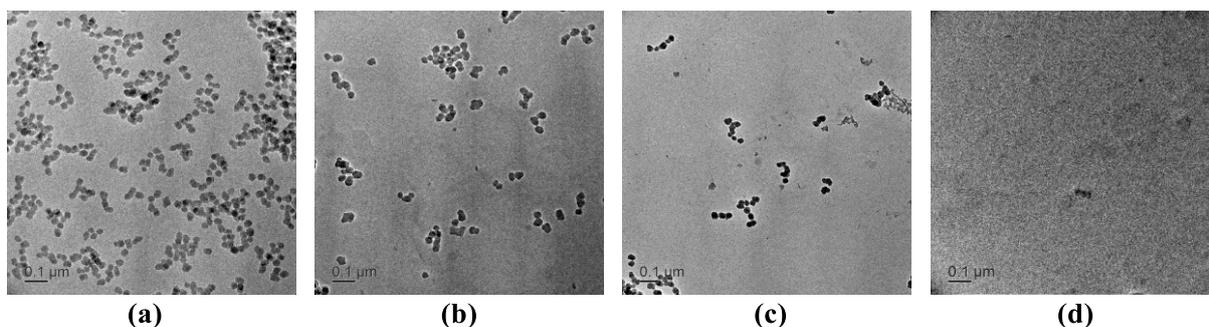
wurde weiter mit Ethanol verdünnt und die erhaltene Dispersion gerührt. Von den Dispersionen wurden täglich Proben entnommen, die Partikel abgetrennt und von dem erhaltenen partikel-freien Filtrat die Absorption bestimmt (**Schema 22**).



**Schema 22:** Durchführung eines Leaching-Tests. (a) Dispergieren der gewaschenen Partikel in Ethanol, (b) Separation der Partikel, (c) spektroskopische Untersuchung des Filtrats.

Da durch reine Zentrifugation keine quantitative Abtrennung von sub-200 nm Partikeln möglich ist, wurde die Abtrennung mittels Membranfiltration oder alternativ mittels einer zweistufigen Separation bestehend aus zehn-minütiger Zentrifugation bei 10.000 rpm und anschließender Spritzen-Filtration mit 200 nm Filtern durchgeführt, welche zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

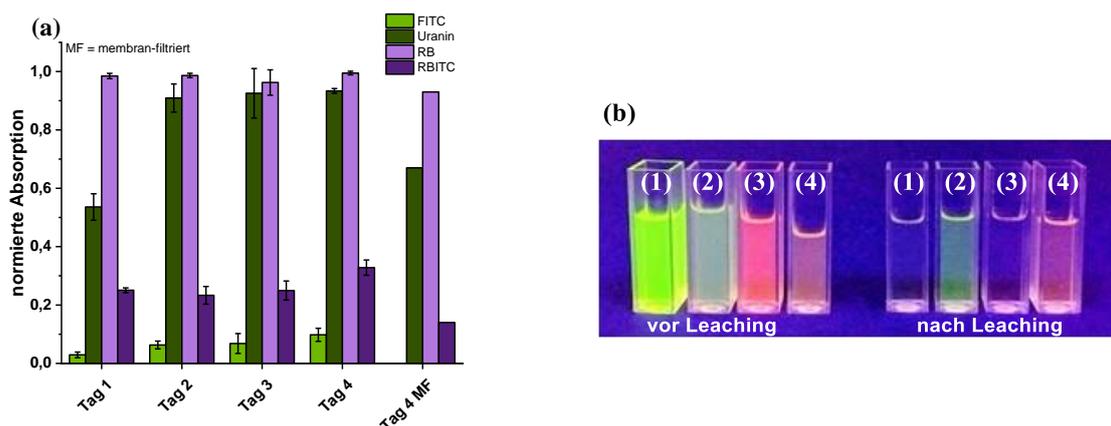
In TEM-Messungen ist zu sehen, dass der Partikelgehalt nach einer einfachen Zentrifugation zu einer unvollständigen Partikel-Abtrennung führt (**Abbildung 66**), nach einer anschließenden Spritzen-Filtration (200 nm Filter) sind noch wenige Partikel im Filtrat vorhanden. Erst die Filtration mit einem 10 kDa Membranfilter führt schließlich zu einer vollständigen Separation.



**Abbildung 66:** TEM-Aufnahmen von 40 nm FITC-Partikeln zur Demonstration der Effizienz der Partikel-Separation (a) Dispersion der Partikel 3 mg/mL (b) Überstand nach Zentrifugation (c) Filtrat nach Spritzen-Filtration (d) Filtrat nach Membran-Filtration.

Von den Proben wurde mit dem zweistufigen Zentrifugation-Spritzenfiltration-Verfahren täglich Filtrate entnommen, am letzten Tag des Leaching-Tests wurde zum Vergleich zusätzlich eine Membranfiltration vorgenommen. Hierbei zeigten die Membranfiltrate durch die vollständige Partikelabtrennung leicht niedrigere Absorptionen, die jedoch ungefähr im Bereich der

zuvor bestimmten Absorption mit dem zweistufigen Abtrenn-Verfahren liegen. Als Test-Systeme wurden die Farbstoffe Rhodamin B und Fluorescein, jeweils als Chlorid-Salz zur Adsorption an die Partikel und mit kovalent bind-barer Triethoxysilan-Ankergruppe eingesetzt. Die starke Tendenz zum Auswaschen der Farbstoffe ohne kovalente Bindung äußert sich in stark farbigen Filtraten und hohen gemessenen Absorptionen bereits am ersten Tag des Auswasch-Tests (**Abbildung 67**).



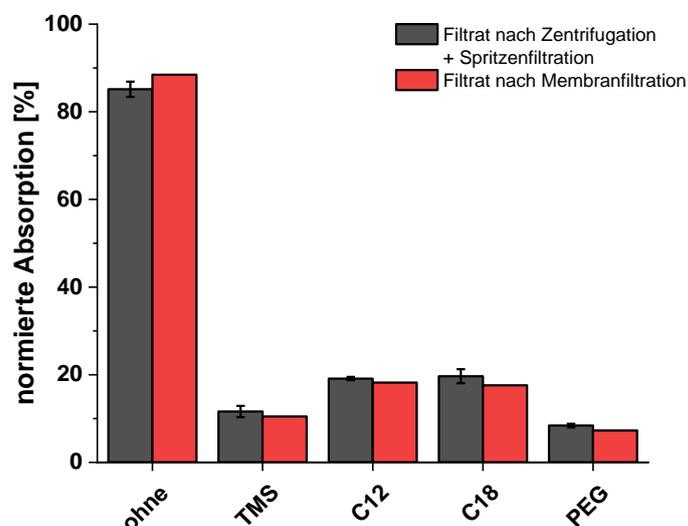
**Abbildung 67:** Leaching von Kern-Partikeln (a) täglich gemessene Absorptionen der Filtrate mit Membranfiltrate als Referenz, (b) Links: Partikeldispersionen vor Leaching, rechts: Filtrate nach Leaching unter UV-Licht, (1) FITC, (2) Uranin, (3) RBITC, (4) RB.

Rhodamin B wird bereits am ersten Tag nahezu vollständig ausgewaschen, da die Absorption des Filtrates der folgenden Tage nicht weiter steigt. Uranin scheint etwas stärker adsorbiert zu sein, da es am ersten Tag nur zu 54 % ausgewaschen wird. Ab Tag zwei ist auch Uranin fast vollständig ausgewaschen. Der Vergleich zu den Membranfiltraten am vierten Tag zeigt, dass Rhodamin B tatsächlich komplett (93 %) ausgewaschen ist, von Uranin können 67 % gemessen werden. Die kovalent gebundenen Farbstoffe FITC und RBITC zeigen erwartungsgemäß eine sehr viel geringere Tendenz zum Auswaschen. Von FITC werden bis zum vierten Tag langsam ansteigende Werte bis 10 % gemessen, Rhodamin B liegt am vierten Tag bei 33 %. Auch hier offenbart der Vergleich mit den membran-filtrierte Proben, dass die tatsächlichen Absorptionen komplett ohne verbliebene Partikel im Filtrat bei 0 % im Falle von FITC und bei 14 % im Falle von RBITC liegen. Dass die Absorptionen von Rhodamin B-Derivaten in beiden Fällen über denen von Fluorescein-Derivaten liegen, könnte ein Hinweis auf eine generell schlechtere Einbindung von Rhodamin B-Derivaten an Silica-Netzwerke sein.

Das Auswasch-Experiment der Kern-Partikel zeigt, dass Rhodamin B und Fluorescein ohne kovalente Bindung nicht als Markierungsreagenzien von herkömmlichen Stöber-Partikeln verwendet werden sollten und diese Systeme einer Optimierung bedürfen.

### 3.4.2 Auswaschen der oberflächenfunktionalisierten Partikel

Rhodamin B ohne kovalente Bindung zeigte den schlechtesten Rückhalt in den Partikeln, weshalb die Optimierung der Partikel mit diesem Farbstoff vorgenommen wurde. Da der schlechte Farbstoffrückhalt möglicherweise durch die poröse Silica-Struktur begünstigt wird, wurden die Partikel, wie in **Kapitel 3.3.2** erläutert, mit verschiedenen organischen hydrophoben oder hydrophilen Reagenzien funktionalisiert, was mit einer Verdichtung der Oberfläche und einer Blockade für die Farbstoffe einhergeht. Vor dieser Funktionalisierung wurde Rhodamin B mit der Partikeloberfläche verestert, um ein Verdrängen des Farbstoffes bei der hochtemperierten anschließenden Funktionalisierung von der Oberfläche zu verhindern. Die Veresterung von Rhodamin B führt, wie in **Abbildung 68** ersichtlich, mit einer Absorption von nur noch 85 % anstatt von 93 % bereits zu einer leichten Verminderung der Auswasch-Tendenz im Vergleich zu den nicht-optimierten Rhodamin B Partikeln.



**Abbildung 68:** Auswasch-Verhalten der Alkyl- beziehungsweise PEG-oberflächenfunktionalisierten Rhodamin B haltigen Partikel, in Rot die Membranfiltrate zum Vergleich.

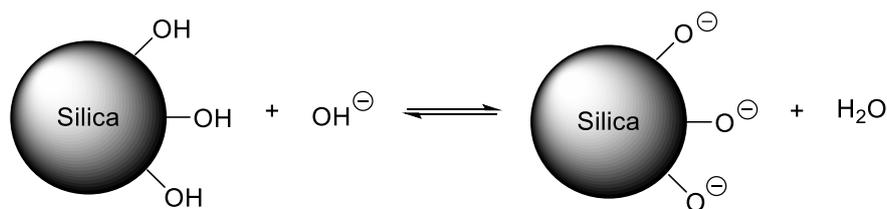
Die besten Ergebnisse konnten mit einer PEG-Funktionalisierung (7 % Absorption des Filtrates) oder einer TMS-Funktionalisierung (10 % Absorption) erzielt werden. Die Funktionalisierung mit den langkettigeren Alkylgruppen führte zu einem leicht höheren Auswaschen (18 %

bei Dodecyl- und Octadecyl-Gruppen). Im Falle der PEG-Funktionalisierung liegt, wie in **Kapitel 3.3.2** ermittelt, mit 0,46 bis 0,63 mmol/g ein etwas höherer Funktionalisierungsgrad vor als bei den C<sub>12</sub> und C<sub>18</sub>-Gruppen (0,35 bzw. 0,33 mmol/g), was durch Erzeugung einer dichteren Oberflächenbelegung möglicherweise für den besseren Farbstoff-Rückhalt sorgt. Der Funktionalisierungsgrad mit TMS entspricht mit 0,31 mmol/g etwa dem der länger-kettigen Alkylketten. Der etwas bessere Farbstoff-Rückhalt könnte hier durch die niedrigere Hydrophobizität von TMS verursacht sein, welche zu einer geringeren Verdrängung der schwach gebundenen, leicht hydrophilen Farbstoffmolekülen führen könnte.

Eine durch Erhitzen im Voraus durchgeführte, reversible Veresterung eines Xanthen-Farbstoffes mit freier Carboxylgruppe in Kombination mit einer organischen Oberflächen-funktionalisierung stellt demnach eine Möglichkeit dar, diese Farbstoff-Klasse auch ohne vorangehende Funktionalisierung mit einer Ankergruppe in Silica-Partikel rückzuhalten. Das Ausmaß des Auswaschens von Rhodamin B unter diesen Bedingungen ist vergleichbar mit dem von FITC oder RBITC. Durch die freie Wählbarkeit der organischen Funktionalisierung mit entweder hydrophoben oder aber hydrophilen Gruppen lassen sich die Partikel zudem in Medien verschiedener Polarität dispergieren.

### 3.4.3 Adsorptionsexperimente

Bei den in den zuvor durchgeführten Studien verwendeten Nanopartikeln im Größenbereich von 50 nm kam es stets zu einem starken Auswaschen physisorbierter Farbstoffe, sofern keine weitere Optimierung des Systems in Form einer organischen Oberflächen-funktionalisierung vorgenommen wurde. Aus diesem Grund wurde die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikel genauer betrachtet. Denkbare Faktoren, welche den Rückhalt der nicht kovalent gebundenen Farbstoffe am Partikel beeinflussen können, sind die Größe der Partikeloberfläche und die Ladung von Partikel und Farbstoff. Die Partikeloberfläche kann durch BET-Messungen bestimmt werden, die elektrische Ladung der Oberfläche wird durch das Zeta-Potential charakterisiert. Der isoelektrische Punkt von unfunktionalisiertem Silica, also der pH-Wert, bei dem das Zeta-Potential Null ist, liegt ungefähr bei  $\text{pH} = 2,7$ .<sup>[208]</sup> Bei höheren pH-Werten liegt eine negative Oberflächenladung vor, was durch eine Deprotonierung der Silanol-Gruppen erklärt werden kann (**Schema 23**).

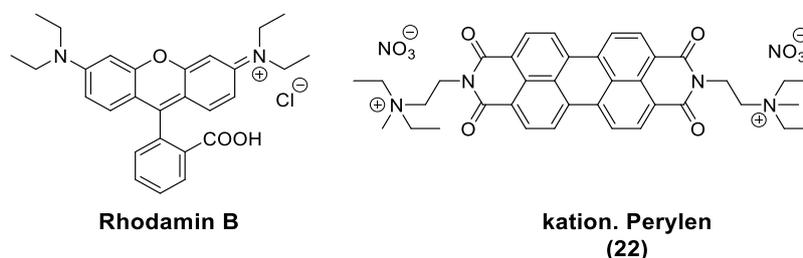


**Schema 23:** Entstehung von negativer Ladung auf der Oberfläche von Silica-Partikeln.

Durch die negative Oberflächenladung können kationische Farbstoffe theoretisch mit der Partikeloberfläche wechselwirken, wodurch ein Auswaschen der Farbstoffe reduziert werden kann. Neben dem Zeta-Potential sollte auch die Größe der Oberfläche der Partikel einen Einfluss auf das Auswasch-Verhalten der Farbstoffe haben, da mit steigender Partikeloberfläche die Adsorptionswechselwirkungen zunehmen.

### 3.4.3.1 Abhängigkeit der Farbstoffadsorption von der Partikelgröße

Als Farbstoffe wurden Rhodamin B sowie das kationische PDI (**22**) gewählt (**Abbildung 69**). Eine stabile und quantitative Adsorption der Farbstoffe bei Raumtemperatur würde aufwändig modifizierte Farbstoffe mit Ankergruppen zur kovalenten Bindung überflüssig machen und zudem, bei quantitativer Adsorption, die Einstellung der Farbstoffkonzentration der resultierenden Partikel enorm vereinfachen.

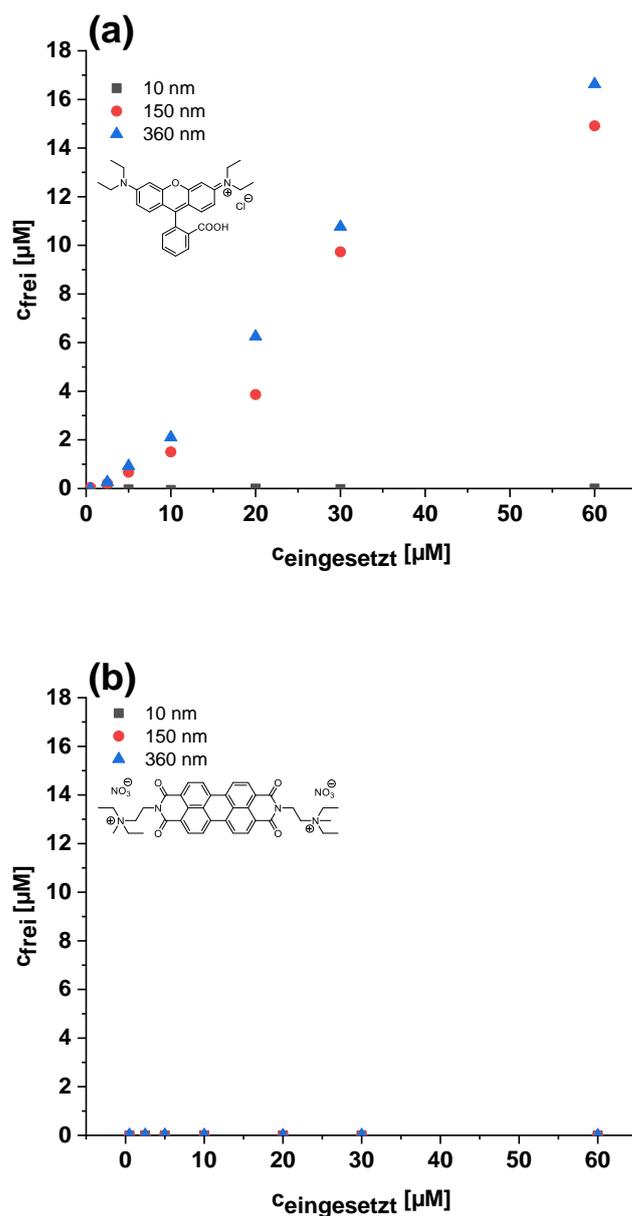


**Abbildung 69:** Zur Adsorption verwendete kationische Fluoreszenzfarbstoffe.

Von den beiden Farbstoffen wurden Stammlösungen angefertigt und dann als bis zu maximal 60  $\mu\text{M}$  Farbstofflösungen zu unmodifizierten Partikeln verschiedener Größe (10 nm, 150 nm und 360 nm) bei gleicher Gewichtskonzentration an Partikel gegeben. Alle Proben wurden anschließend eine Stunde lang auf einer Rüttel-Platte geschüttelt und dann die Partikel von der Lösung abgetrennt. Aus den partikelfreien Lösungen wurden mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie die Gleichgewichtskonzentrationen an freiem Farbstoff bestimmt und diese gegen die eingesetzte Farbstoffkonzentration aufgetragen. Hierdurch kann bestimmt werden, ob und in

welchem Umfang die Farbstoffe bei den gewählten Gleichgewichts-Bedingungen an den Partikeln adsorbieren.

Das kationische Perylen zeigte bei den getesteten Farbstoffkonzentrationen eine quantitative Adsorption an die Partikel, da keine spezifische Absorption im Filtrat gemessen werden konnte. Aufgrund der zwei positiven Ladungen am Molekül erfolgt eine besonders effiziente Adsorption zur Partikeloberfläche.



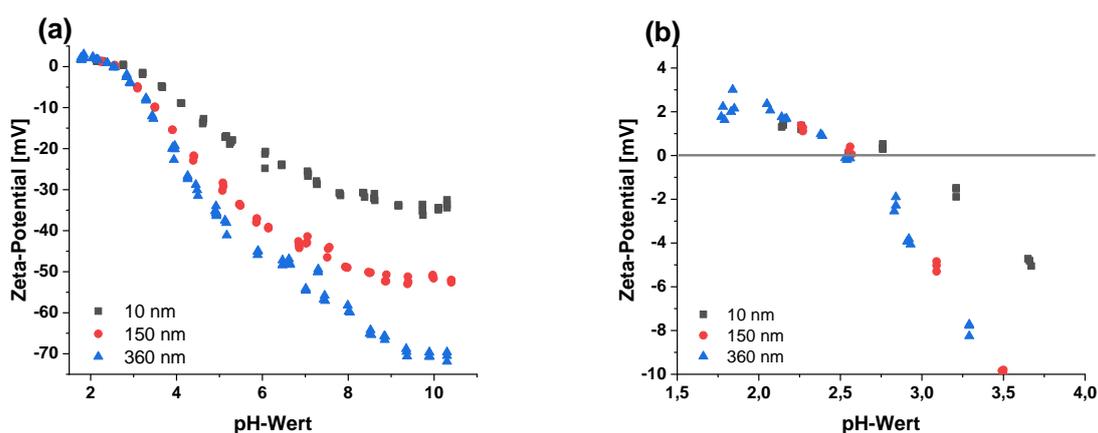
**Abbildung 70:** Konzentration an nicht adsorbiertem kationischen Farbstoff in Abhängigkeit von der eingesetzten Farbstoffkonzentration für drei Partikelgrößen (a) Partikel mit Rhodamin B, (b) Partikel mit PDI (22), Anm. bei den 10 nm und 150 nm Partikeln war nur Rauschen in den UV/Vis-Messungen zu detektieren, hier formal als Nullwerte aufgetragen.

Um das Ausmaß dieser Adsorption weiter zu untersuchen, könnten in zukünftigen Experimenten die Farbstoffkonzentrationen weiter erhöht werden und zusätzlich noch größere Partikel getestet werden.

Im Falle von Rhodamin B erfolgte nicht überall quantitative Adsorption (**Abbildung 70**). Die größten Partikel mit einem Durchmesser von 360 nm adsorbieren jedoch auch den größten Teil der eingesetzten Farbstoffmenge. Es konnte bei Einsatz einer 60  $\mu\text{M}$  Rhodamin B Lösung bei den 360 nm großen Partikeln eine Konzentration an freiem, nicht adsorbiertem Farbstoff von noch 16,6  $\mu\text{M}$  gemessen werden.

Das Adsorptionsverhalten der 150 nm Partikel unterscheidet sich kaum von dem der mehr als doppelt so großen Partikel. Zwar werden bei der höchsten Farbstoffkonzentration nur etwa 78 nmol RB im Filtrat gefunden, aber erst bei Betrachtung der kleinsten in dieser Studie eingesetzten Partikel wird deutlich, wie sehr sich die Adsorptionswirkung noch durch die Partikeloberfläche steigern lässt. So konnte bei den 10 nm Partikeln selbst bei der höchsten eingesetzten Konzentration an RB kein freier Farbstoff im Filtrat gefunden werden, der Farbstoff ist also quantitativ an den Partikeln adsorbiert und lässt sich auch durch nachfolgende Waschschrte nicht mehr entfernen.

Um dies zu verstehen wurden neben der Partikelgröße auch die Oberflächenladung in Form des Zeta-Potentials und die verfügbare Partikeloberfläche betrachtet. Von den Partikeln ohne zugesetzten Farbstoff wurden Zeta-Potential-Titrations angefertigt (**Abbildung 71**), um den Einfluss der Partikelgröße auf den Verlauf des Zeta-Potentials zu ermitteln.



**Abbildung 71:** (a) Zeta-Potential-Titrations von unfunktionalisierten Silica-Partikeln verschiedener Größe, (b) isoelektrischer Punkt der Partikel.

Auffällig ist, dass entgegen der Erwartung die kleinsten Partikel das positivste Zeta-Potential aufweisen. Mit der Zunahme der Partikeloberfläche wäre eine größere Anzahl freier, deprotonierter Silanol-Gruppen verfügbar, was eigentlich auch mit einer Erniedrigung des Zeta-Potentials einher gehen sollte, da die negative Ladung betragsmäßig insgesamt zunimmt. Bei dem in der Adsorptionsstudie vorliegenden pH-Wert von 7,4 liegen alle Partikel im negativen Zeta-Potential-Bereich. Die kleinsten Partikel besitzen ein Zeta-Potential von -25,5 mV, die 150 nm Partikel -43,1 mV und die 360 nm Partikel liegen bei -54,1 mV. In der Literatur wurde dieser Trend auch beobachtet, so wurden sehr ähnliche Zeta-Potentiale für unfunktionalisierte Silica-Partikel erreicht, zum Beispiel für 42 nm Partikel -22 mV und für 291 nm -48 mV.<sup>[209]</sup> In einer anderen Publikation wurden für 55 nm unfunktionalisierte Partikel -16 mV in PBS-Puffer gemessen, durch Funktionalisierung mit Aminen wurde eine Erhöhung des Zeta-Potentials festgestellt.<sup>[210]</sup> Die etwas abweichenden Zeta-Potential-Werte zu den bisher besprochenen Messungen lassen sich möglicherweise dadurch erklären, dass die Partikel in dieser Veröffentlichung mittels Mikroemulsions-Verfahren hergestellt wurden, was zu einer etwas anderen Partikel-Oberfläche als das Stöber-Verfahren zu führen scheint. Mit dem APTES strukturell ähnlichen *N*-(6-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan wurde sogar ein positives Zeta-Potential von +11 mV gemessen. Nur mit APTES funktionalisierte Partikel konnten in dieser Studie nicht analysiert werden, da sie zu stark agglomerierten, was auf ein Zeta-Potential in der Nähe des IEPs hindeutet.<sup>[210]</sup>

**Tabelle 10:** Übersicht über die bestimmten Zeta-Potentiale für unfunktionalisierte Silica-Partikel verschiedener Größe und funktionalisierter 35 nm Partikel.

<b>Zeta-Potentiale [mV]</b>		
	<b>Isoel. Pkt.</b>	<b>@ pH = 7</b>
<b>10 nm</b>	2,76	-25,5
<b>150 nm</b>	2,57	-43,1
<b>360 nm</b>	2,53	-54,1
<b>35 nm</b>	n. b.	-24,6
<b>FITC-Silica</b>	n. b.	-18,5
<b>RBITC-Silica</b>	n. b.	-21,3
<b>APTES@Silica</b>	n. b.	-5,0

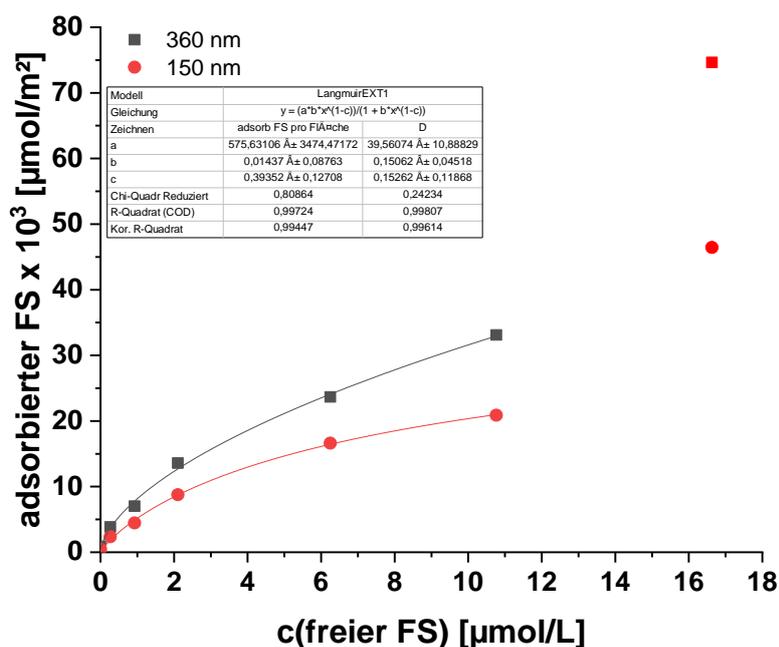
In **Tabelle 10** sind die gemessenen Zeta-Potentiale unmarkierter Partikel verschiedener Größe aus den Zeta-Potential-Titrations und von 35 nm Partikeln ohne Funktionalisierung, mit FITC oder RBITC oder nur mit APTES gezeigt (Einzelpunkt-Messungen).

Zu sehen ist einerseits die Zunahme der Negativität des Zeta-Potentials bei Zunahme des Partikeldurchmessers, und andererseits eine Abnahme der Negativität durch Funktionalisierung der Oberfläche. Letzteres ist damit zu erklären, dass durch die Funktionalisierung freie negative Si-O-Gruppen mit ladungsneutralen oder sogar positiven Gruppen besetzt werden, wodurch die negative Ladung insgesamt abnimmt.

Allein aus Betrachtung des Zeta-Potentials sollte erwartet werden, dass an den negativsten, also größten Partikel die Farbstoffe am besten adsorbieren. Tatsächlich ist in **Abbildung 70** ein gegenteiliges Verhalten zu sehen.

Deshalb wird als zweiter Faktor die Partikeloberfläche betrachtet. Mittels BET-Messung wurde für die 10 nm Partikel eine Oberfläche von  $592,57 \pm 0,51 \text{ m}^2 / \text{g}$ , für die 150 nm  $32,34 \pm 0,61 \text{ m}^2 / \text{g}$  und für die 360 nm Partikel eine Oberfläche von  $19,36 \pm 0,68 \text{ m}^2 / \text{g}$  bestimmt. Die kleinsten Partikel mit der stärksten Adsorptionswirkung weisen demnach die mit Abstand größte BET-Oberfläche auf, während die Oberflächen der 150 nm und 360 nm Partikel relativ nahe zusammen liegen.

In **Abbildung 70** ist gezeigt, dass Rhodamin B bei den zwei größeren Partikel-Arten nicht vollständig an den Partikeln adsorbiert war, da freies Rhodamin B im Filtrat nach Abtrennen der Partikel gemessen werden konnte. Anhand dieser Daten können Adsorptionsisothermen erstellt werden, die Rückschlüsse auf die Adsorptionskinetik ermöglichen. Die Menge an adsorbiertem Farbstoff bezogen auf die BET-Partikeloberfläche kann in Abhängigkeit der Konzentration an freiem Farbstoff aufgetragen werden (**Abbildung 72**). Da kein Sättigungsplateau erreicht wird, kann bei der höchsten getesteten Konzentration in Übereinstimmung mit der Literatur von einer Mehrschichtadsorption im Sinne einer Typ-II-BET-Isothermen ausgegangen werden.<sup>[157]</sup> Bei Maskierung des Wertes der jeweils höchsten Konzentration können die anderen Werte im Sinne des Langmuirschen Modells gefittet werden, was die Bildung einer Monolage in diesem Konzentrationsbereich indiziert. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen in der Literatur.<sup>[156]</sup>



**Abbildung 72:** Adsorptionsisothermen von Rhodamin B an 150 nm und 360 nm Silica-NPs bei pH = 7,4.

Zusammenfassend wird Rhodamin B im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 bis 30 µM bei pH = 7,4 an den getesteten Partikeln in einer Monolage adsorbiert. Ab einer Konzentration von 60 µM erfolgt die Ausbildung von Mehrschichten. Die 10 nm Partikel verfügen über eine wesentlich größere Oberfläche mit einer höheren Adsorptionskapazität, so dass eine analoge Untersuchung mit noch höheren Rhodamin B Konzentrationen durchgeführt werden müsste.

Der Vergleich zwischen Einfluss von Partikelladung und Partikeloberfläche hat gezeigt, dass die Größe der Oberfläche des Adsorbens einen wesentlich höheren Einfluss auf die Farbstoffadsorption hat als die elektrostatische Wechselwirkung. Da die Adsorptions-Tests isotherm bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, könnte das Desorptionsverhalten der Farbstoffe bei Variation der Temperatur untersucht werden. Unter isothermen Bedingungen könnten vor allem die 10 nm Partikel interessant zur Verwendung als Biomarker sein, da zugegebene Farbstoffmengen im getesteten Konzentrationsbereich quantitativ von den Partikeln aufgenommen werden, ohne die vorherige Farbstoff-Funktionalisierung mit Ankergruppen.

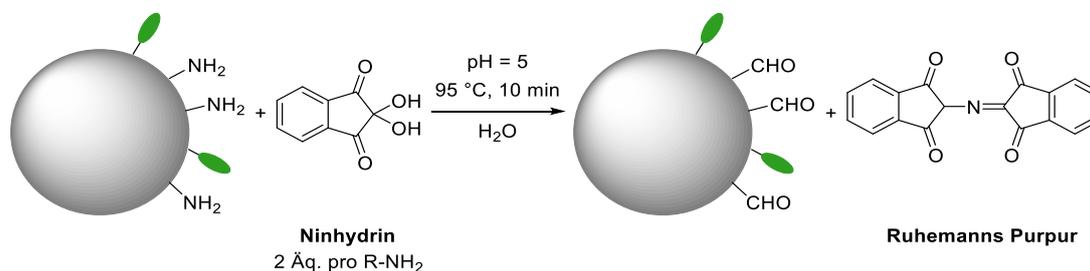
Interessante Untersuchungen, welche einen noch tieferen Einblick in die Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikel ermöglichen würden, wären zum einen die Bestimmung der Adsorptionenthalpie, oder aber auch die Messung der Fluoreszenz-Anisotropie, sofern dies bei

den betrachteten Farbstoff-Konzentrationen ohne intermolekulare Energietransferprozesse wie FRET, die die Anisotropie-Messung beeinflussen, möglich ist.

### 3.4.3.2 Bestimmung freier Aminogruppen von funktionalisierten Silica-Partikeln

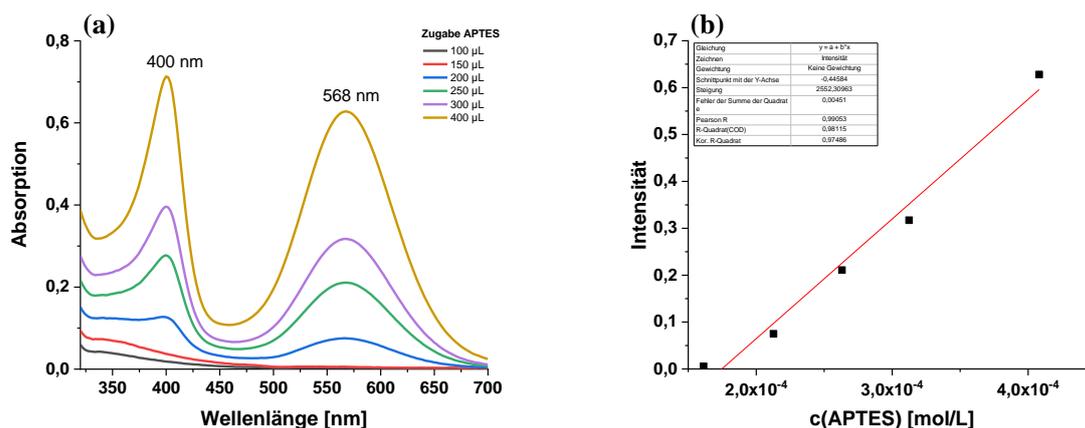
Da bei der Kupplungsreaktion zwischen dem jeweiligen Xanthen-isothiocyanat und APTES letzteres im Überschuss eingesetzt wird, ist anzunehmen, dass neben der Funktionalisierung mit Xanthen-APTES auch eine APTES-Funktionalisierung der Partikeloberfläche stattfindet. Da freie Aminogruppen Einfluss auf verschiedene Partikeleigenschaften, wie zum Beispiel das Zeta-Potential (durch mögliche Protonierung der freien Aminogruppe) haben, wurde eine Quantifizierung der APTES-Funktionalisierung neben der Farbstoff-Funktionalisierung angestrebt. Durch den Einfluss auf das Zeta-Potential könnte neben der Stabilität der Partikel-Dispersion auch das Adsorptionsverhalten physikalisch gebundener Farbstoffe beeinflusst werden.

Eine Möglichkeit, primäre Amine qualitativ und quantitativ nachzuweisen, stellt die Farbreaktion zu Ruhemanns Purpur dar. Bei dieser reagiert Ninhydrin mit dem freien Amin unter Bildung eines Aldehyds und des violetten Farbstoffes. Die Eigenschaften von Ruhemanns Purpur wie ein stark delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem mit hohem Extinktionskoeffizienten führen zu einer hohen Empfindlichkeit dieser Nachweisreaktion.<sup>[211]</sup>



**Schema 24:** Bildung des violetten Farbstoffes Ruhemanns Purpur bei Anwesenheit von primären Aminen auf der Partikel-Oberfläche (Ninhydrin-Test).

Es wurde eine Kalibrierung aus Ninhydrin-Lösungen mit steigendem APTES-Gehalt angefertigt. Die gemessenen Absorptionsmaxima von Ruhemanns Purpur liegen bei 400 nm und 568 nm, aus den Absorptionen der 568 nm Bande wurde eine Kalibriergerade erstellt (**Abbildung 73**). Um den erforderlichen pH-Wert bei der Reaktion konstant im leicht sauren Bereich bei pH = 5 zu halten, wurden den Reaktionsmischungen ein Acetat-Puffer beigegeben.

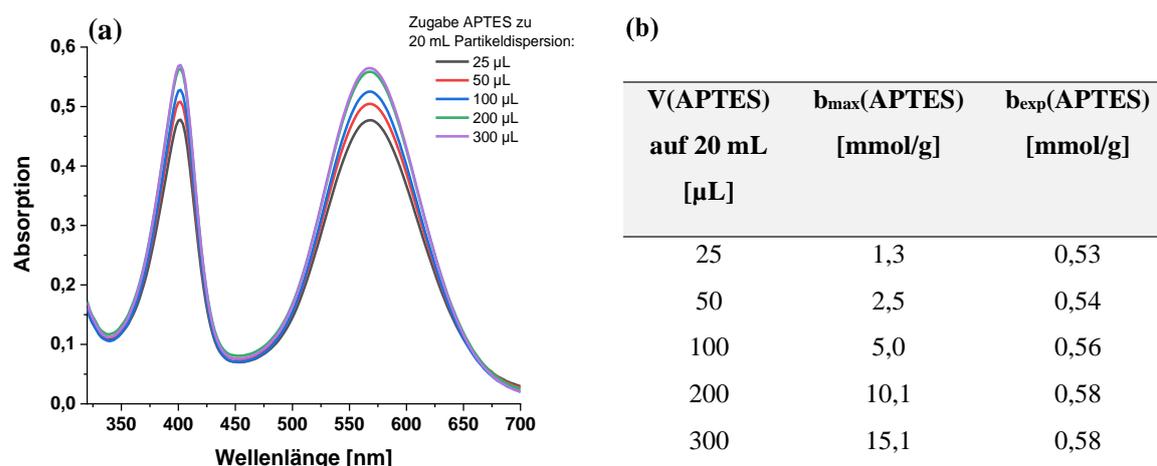


**Abbildung 73:** Erstellung einer Kalibrierreihe von Ninhydrin-Lösungen mit steigender APTES-Zugabe, (a) UV/Vis-Messungen der Lösungen, (b) Kalibriergerade.

Aus den Messpunkten wird der Zusammenhang zwischen der APTES-Konzentration und der Absorption erhalten (**Gleichung (15)**).

$$Absorption = 2552,31 \frac{L}{mol} \cdot c(APTES) \frac{mol}{L} - 0,45 \quad (15)$$

Um die Reaktivität der Partikel gegenüber APTES abzuschätzen, wurde eine Roh-Partikellösung mit einem Partikeldurchmesser von 46 nm hergestellt. Von der Partikellösung wurden jeweils 20 mL entnommen und mit einem steigendem Anteil APTES versetzt. Die APTES-funktionalisierten Partikel wurden gewaschen, redispersiert und dem Ninhydrin-Test unterzogen (**Abbildung 74**).



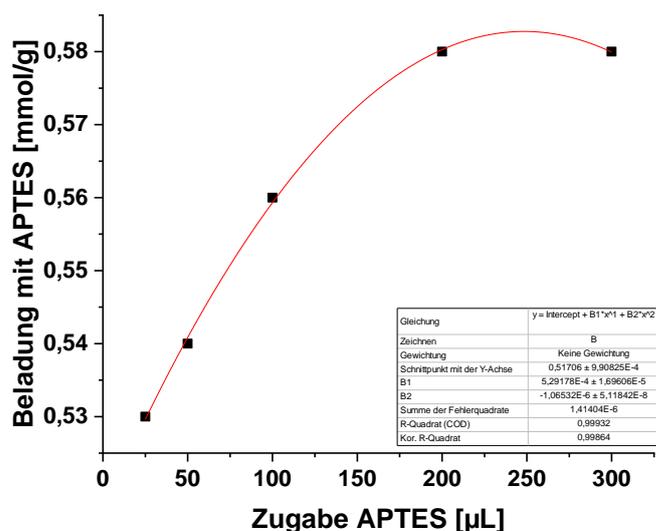
**Abbildung 74:** Ninhydrin-Test mit APTES funktionalisierten Silica-Partikeln mit steigender APTES-Zugabe, (b) ermittelte Molalitäten APTES.

Zu beobachten ist, dass bereits mit der Zugabe des kleinsten Volumens, 25  $\mu\text{L}$  APTES, ein relativ hoher Funktionalisierungsgrad von 0,53 mmol/g (41 %) erreicht wird. In einer ähnlichen Studie von Lu *et al.*, bei der 40 nm Partikel mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan funktionalisiert wurden, konnten, vermutlich aufgrund der größeren Partikeloberfläche, sogar ein APTMS-Funktionalisierungsgrad von 60 % erreicht werden.<sup>[212]</sup>

Der APTES-Funktionalisierungsgrad lässt sich durch die Zugabe höherer APTES-Volumina kaum mehr steigern, es scheint also bereits mit 25  $\mu\text{L}$  APTES auf 20 mL Partikeldispersion (5,3  $\mu\text{mol/mL}$ ) eine Sättigung der Oberfläche erreicht zu sein. Diese liegt unter den theoretisch erreichbaren Werten. So könnte eigentlich durch Zugabe von 25  $\mu\text{L}$  APTES eine Molalität von 1,3 mmol/g erreicht werden, wenn alle APTES-Moleküle quantitativ mit der Partikeloberfläche reagieren würden. Interessant ist, dass der erreichte Funktionalisierungsgrad in einem sehr ähnlichen Bereich wie der der mit Alkylgruppen funktionalisierten, ebenfalls etwa 50 nm großen Partikeln in Kapitel 3.3.2 liegt. Ein Funktionalisierungsgrad von etwa 0,4-0,6 mmol/g scheint demnach der maximal erreichbare Wert für diese Partikelgröße zu sein.

In der in dieser Arbeit verwendeten Stöber-Synthese für FITC-Partikel wurden 18,6  $\mu\text{L}$  APTES (0,08 mmol) verwendet, wobei bei der vorangehenden Funktionalisierung des Farbstoffes im Vorfeld maximal 0,01 mmol des APTES mit FITC reagieren können. Mithilfe der Ninhydrin-Studie ist eine Abschätzung möglich, wie viel freies APTES nach der Zugabe der Farbstoff-Stammlösung auf den Partikeln vorhanden ist. Durch Erstellung einer Kalibration der Messwerte aus **Abbildung 74** ergibt sich ein näherungsweise polynomieller Zusammenhang (**Abbildung 75**).

Mithilfe der Kalibration aus **Abbildung 75** kann bei einer Zugabe von 18,6  $\mu\text{M}$  APTES eine Beladung von etwa 0,53 mmol/g angenommen werden. Diese 0,53 mmol/g beinhalten jedoch nicht nur APTES, sondern auch bis zu einem Achtel FITC-APTES. Da bei der Reaktion zwischen APTES und FITC von einer quantitativen Umsetzung ausgegangen wird, ergibt sich eine Beladung der FITC-markierten Partikel mit etwa 0,07 mmol/g FITC-APTES und 0,46 mmol/g APTES.



**Abbildung 75:** Zusammenhang zwischen zugegebenem Volumen APTES und Beladung der Partikel mit APTES-Gruppen.

In Kapitel 3.2.2.1 wurde eine FITC-Konzentration der Partikel-Dispersion von  $27,6 \mu\text{M}$  bestimmt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Stöber-Synthesen wurden stets etwa 80 mg Partikel erhalten, wenn 0,5 mL TEOS verwendet wurden. Um dieses Ergebnis mit der Ninhydrin-Studie vergleichen zu können, muss berücksichtigt werden, dass bei der Aufarbeitung der Partikel kein quantitativer Umsatz von TEOS zu Partikel möglich ist, sondern ein großer Teil der Partikel stets bei den Waschschrinen verloren geht. Aus diesem Grund macht es keinen Sinn, die FITC-Beladung auf die experimentell erhaltenen 80 mg zu beziehen, sondern von einem theoretischen quantitativen Umsatz des TEOS auszugehen. Es wird die Näherung gemacht, dass sich aus 0,5 mL TEOS 500 mg Partikel ergeben könnten. Bezogen auf die 500 mg Partikel wird mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.2.1 eine FITC-Beladung von  $0,06 \text{ mmol/g}$  erhalten, was eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Ninhydrin-Studie darstellt.

Die direkte Untersuchung von FITC-funktionalisierten Partikeln mit Ninhydrin war aufgrund der Überlappung der Absorptionsspektren von Ninhydrin und FITC sowie der wesentlich intensiveren Absorption von FITC nicht möglich.

Schlussfolgern lässt sich aus dieser Studie, dass eine APTES-Funktionalisierung relativ effektiv die Oberflächen-Silanol-Gruppen der Partikel funktionalisieren kann, wobei für die getesteten ca. 50 nm Stöber-Partikel ein maximaler Belegungsgrad von  $0,58 \text{ mmol/g}$  ermittelt wurde. Der Gehalt an freiem APTES der Farbstoff-funktionalisierten Partikeln lässt sich indirekt mit etwa  $0,46 \text{ mmol/g}$  sowie einem FITC-APTES-Gehalt von  $0,07 \text{ mmol/g}$  bestimmen. Der Ninhydrin-

Test stellt demnach neben dem klassischen Einsatz als Nachweisreagenz in der organischen Synthesechemie auch eine potenzielle Methode zur Quantifizierung von primären Aminogruppen auf Farbstoff-funktionalisierten Partikeln dar.

## 4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde vorrangig die Wechselwirkungen zwischen organischen Farbstoffen und dem anorganischen Netzwerk von Silica-Nanopartikeln untersucht. Durch Erkenntnisse dieser Arbeit konnte ein Verständnis für die verschiedenen Varianten der Funktionalisierung von Silica-Nanopartikeln mit organischen Fluoreszenzfarbstoffen und deren Vor- und Nachteile geschaffen werden. Weiterhin wurden die Auswirkungen der Funktionalisierung auf die Partikeleigenschaften wie die Morphologie und das Zeta-Potential untersucht, was wichtig für eine gut steuerbare Synthese leicht dispergierbarer Partikel ist.

In die über den Stöber-Prozess hergestellten Partikel wurden organische Farbstoffe kovalent sowie nicht kovalent eingebunden, wobei Xanthen- und Perylen-Farbstoffe verwendet wurden. Als Xanthen-Farbstoffe wurden die kommerziell erhältlichen Farbstoffe Uranin und Rhodamin B sowie FITC und RBITC zur kovalenten Bindung verwendet, da diese Farbstoffe zu den gängigsten, kommerziell erhältlichen Marker für Partikel zählen. Die Auswaschbarkeit der mit diesen Farbstoffen funktionalisierten Partikeln wurde über einen Zeitraum von sieben Tagen geprüft. Es zeigte sich, dass die nicht kovalent gebundenen Farbstoffe bereits im ersten Waschschrift nahezu vollständig abgetrennt werden und aus diesem Grund ohne weitere Modifizierung der Farbstoffe oder Partikelmorphologie nicht im Stöber-Prozess einsetzbar sind.

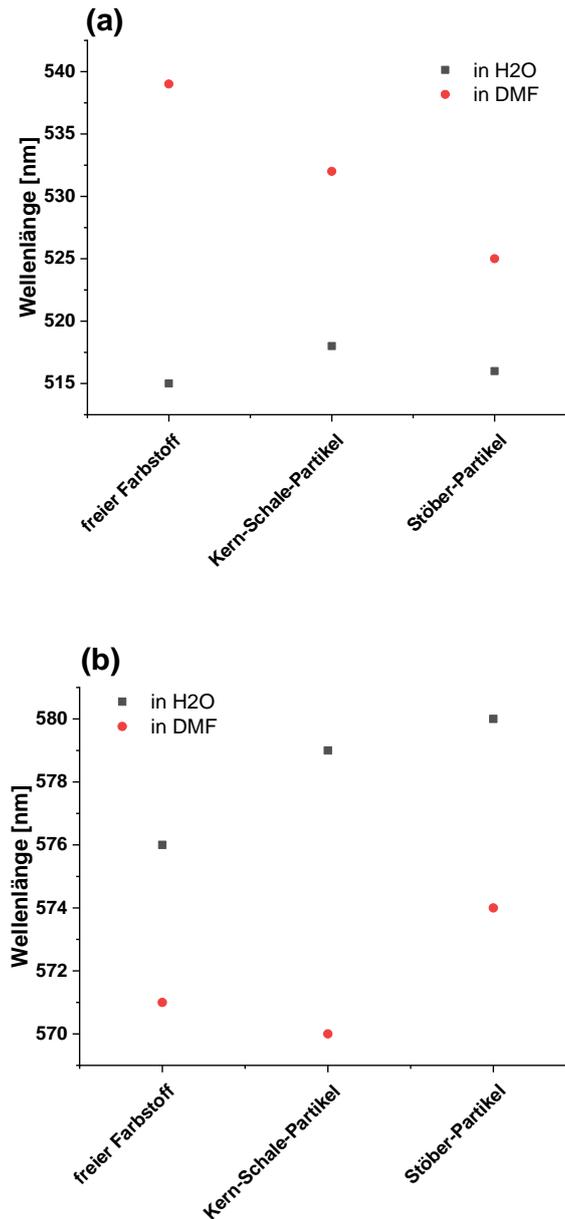
Da Perylen-Farbstoffe attraktive Eigenschaften wie hohe Quantenausbeuten und hohe Photostabilitäten aufweisen, wurden neben den Xanthenen auch Perylen-Farbstoffe ermittelt, welche im Stöber-Prozess einsetzbar sind. Es wurden verschiedene, literaturbekannte Perylenderivate synthetisiert und bezüglich ihrer Löslichkeit und ihrer Einsetzbarkeit im Stöber-Prozess getestet. Die beste Löslichkeit eines Perylens mit Ankergruppen zur kovalenten Bindung in Ethanol konnte mit dem Derivat PDI (**20**) erreicht werden. Die nicht-kovalente Bindung eines Perylens wurde mit dem literaturbekannten, kationischen Derivat PDI (**22**) getestet.

Die über den Stöber-Prozess hergestellten Partikel wurden bezüglich der Morphologie, der Quantität der Farbstoff-Einbindung sowie weiterer Eigenschaften wie der TGA-Restmasse und CHN-Gehalt charakterisiert. Die Aufarbeitung der fluoreszierenden Partikel wurde untersucht und optimiert, was in der Literatur bisher nur für nicht-fluoreszierende Partikel gemacht wurde. Insbesondere die vollständige Abtrennung nicht gebundener Farbstoffe erwies sich für spektroskopische Untersuchungen als sehr wichtig, da z. B. die Fluoreszenzanisotropie durch freien Farbstoff beeinflusst wird. Außerdem ist es sehr wichtig, noch freien Ammoniak durch eine geeignete Aufarbeitung abzutrennen, da dies die Lagerstabilität der Partikel beeinträchtigt. In

Übereinstimmung mit den Literatur-Studien für unfunktionalisierte Partikel, wurde auch für die Farbstoff-funktionalisierten Partikel eine Aufarbeitung mit Wasser-Waschschritten sowie einer höheren Trockentemperatur bei 120 °C als zielführend ermittelt, da dadurch Lösemittel und Ammoniak aus der Synthese effizient entfernt werden können. Zudem wurde eine mehrstufige Filtrations-Prozedur zur möglichst quantitativen Abtrennung von sub-200 nm Partikeln entwickelt. Sie besteht aus Zentrifugations- und Spritzenfiltrationsschritten, wodurch die Verwendung teurer Membranfilter verringert werden kann.

Die Auswaschbarkeit von Farbstoffen wird stark von der Position der Farbstoffe im Partikel beeinflusst. Um zu klären, ob sich die Farbstoffe eher im Partikel oder an der Oberfläche befinden, wurde eine Lösemittelstudie durchgeführt, in der der Einfluss der Lösemittelprotizität auf die spektralen Eigenschaften des verwendeten Xanthen-Farbstoffs ausgenutzt wurde. Da Lösemittelmoleküle nur in die äußerste Schicht des Partikels eindringen können,<sup>[120]</sup> erreichen sie innenliegende Farbstoff-Moleküle nicht, was dazu führt, dass diese sich unbeeinflusst vom verwendeten Lösemittel verhalten. Sensitive Farbstoffe an der Oberfläche hingegen wiesen eine Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel auf. Es zeigte sich, dass die kovalent eingebundenen Rhodamin B beziehungsweise Fluoresceinisothiocyanat-Moleküle, die direkt bei der Partikelbildung zugegeben werden, vor allem im Partikelinneren zu verordnen sind, da durch Vergleich mit rein an der Oberfläche modifizierten Partikeln nur eine leichte Abhängigkeit vom Lösemittel besteht (**Abbildung 76**).

Um die Beweglichkeit der gebundenen Farbstoffe zu charakterisieren und damit indirekt eine kovalente Anbindung im Falle der Farbstoffe mit Triethoxysilan-Ankergruppe nachzuweisen, wurden Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen durchgeführt. Die mit dieser Methode ermittelten Diffusionseigenschaften und damit Beweglichkeit des Fluorophors geben Hinweise auf seine Anbindung, da ein freier Farbstoff eine höhere Beweglichkeit aufweist als ein kovalent gebundener. Es zeigte sich, dass die physisorbierten Farbstoffe nahezu keine Einbußen in ihrer Beweglichkeit im Vergleich zum komplett freien Farbstoff aufweisen, was auf eine sehr schwache Wechselwirkung zum Partikel hindeutet. Die kovalent gebundenen Farbstoffe FITC und RBITC hingegen zeigen hohe Anisotropien, was auf eine starke Wechselwirkung zwischen Farbstoff und Partikel und damit indirekt auf eine kovalente Bindung hinweist.



**Abbildung 76:** Emissionsmaxima der Farbstoff-haltigen Partikel und der freien Farbstoffe in Wasser und DMF (a) FITC-haltige Partikel,  $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm (b) RBITC-haltige Partikel,  $\lambda_{\text{ex}} = 520$  nm.

Da die physisorbierten Farbstoffe kaum einen Rückhalt in den Partikeln fanden, wurde eine Möglichkeit gesucht, diese dennoch im Partikel zu verankern, ohne eine Modifizierung des Farbstoffes durchführen zu müssen. In dieser Arbeit wurden zwei Möglichkeiten getestet. Zum einen kann der physisorbierte Xanthen-Farbstoff durch eine organische Hülle zurückgehalten werden, wobei zuvor durch Erhitzen eine reversible Veresterung durchgeführt werden sollte, um einen starken Farbstoffverlust beim Aufbringen der organischen Schutzhülle, was bei erhöhten Temperaturen erfolgt, zu vermindern.

Eine zweite Möglichkeit besteht in der Kombination aus sehr kleinen, zuvor hergestellten un-funktionalisierten Silica-Partikeln im Bereich 10 nm mit ionischen Farbstoffen. Da die zuvor durchgeführten Tests mit Xanthenen ergeben haben, dass eine direkte Einbettung über den Stöber-Prozess nicht möglich ist, wurde PDI (**22**) mit un-funktionalisierten Silica-Partikeln verschiedener Größen durch Adsorption aufgebracht. Analog dazu wurde auch die Adsorptionswechselwirkung des Xanthens Rhodamin B (**2**) mit den un-funktionalisierten Partikeln durchgeführt. Die Partikel wurden zuvor bezüglich ihrer Oberfläche und des Zeta-Potentials überprüft, da diese Eigenschaften die Adsorption beeinflussen. Beide Farbstoffe ließen sich in den getesteten Konzentrationsbereichen auf den kleinsten Partikeln (10 nm) quantitativ adsorbieren. Durch Waschen der Partikel ließen sich die Farbstoffe nicht mehr entfernen. Besonders das dikationische Perylen wies eine sehr gute Adsorption an allen getesteten Partikelgrößen auf. Es zeigte sich jedoch auch durch Vergleich der drei Partikelgrößen, dass weniger das Zeta-Potential sondern eher die zur Verfügung stehende Partikeloberfläche die Adsorption beeinflusst. Bis zu welchen Partikelgrößen eine solch effiziente Adsorption erfolgt und ob dies für weitere kationische, wasserlöslichen Farbstoffe gleichermaßen gilt, kann in zukünftigen Studien untersucht werden.

Zusammenfassend wurde in dieser Arbeit eine ausführliche Untersuchung der Farbstoff-Partikel-Wechselwirkung sowie der sie beeinflussenden Faktoren durchgeführt. Die Stöber-Synthese und Aufarbeitung fluoreszierender Silica-Partikel wurde ausgiebig untersucht und optimiert. Neben den geläufigen Xanthen-Derivaten von Rhodamin B und Fluorescein wurden auch Möglichkeiten gesucht und gefunden, die im Bezug auf Partikel-Synthesen weniger bekannten Perylendiimid-Derivate erfolgreich in den Stöber-Prozess einzubringen, was aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften von Perylen-Farbstoffen für Anwendungen zum Beispiel im LED-Bereich zukünftig interessant sein kann.<sup>[213,214]</sup>

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 Chemikalien

Alle gängigen Lösemittel und Standard-Chemikalien wurden über das Zentrale Chemikalienlager der Universität des Saarlandes bezogen und wurden, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

**Sigma-Aldrich (Steinheim, Deutschland):** 2-Ethyl-1-hexylamin (98 %), 2,6-Diisopropylanilin (2-EHA) (technische Reinheit, 90 %) wurde vor Verwendung destilliert, 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (98 %), 1-Methyl-2-pyrrolidinon (wasserfrei, 99,5 %), Perylen-3,4,9,10-tetracarboxylsäureanhydrid (PTCDA) (97 %), Rhodamin B ( $\geq 95$  %) (RB), Rhodamin 6G ( $\sim 95$  %) (R6G), Fluoresceinisothiocyanat Isomer I (FITC) ( $\geq 90$  %), Rhodamine B isothiocyanat (RBITC) Isomerenmischung, Trimethoxy(octadecyl)silan (C18) (90 %), Chlorotrimethylsilan (TMSCl) ( $\geq 99$  %), 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat (95 %), Dibutylzinndilaurat (95 %), Zinkacetat (99,99 %), Methyljodid ( $\geq 99$  %), 1H-Imidazol, Ninhydrin.

**ABCR (Karlsruhe, Deutschland):** Tetraethylorthosilicat (TEOS) 99 %, 2-[Methoxy(polyethyleneoxy)6-9propyl] trimethoxysilan (PEG) 90 % und *n*-Dodecyltrimethoxysilan (C12) 95 %

**Wacker Silicones (Burghausen, Deutschland):** 3(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) wurde vor Verwendung destilliert

**JK Chemicals (Pforzheim, Deutschland):** Bis[3-(triethoxysilyl) propyl] amin (95 %)

**Kremer Pigmente (Aichstetten, Deutschland):** Uranin

**BASF SE (Ludwigshafen, Deutschland):** Tetrachlorpersäure, Perylen-Farbstoff 02057-00112/06 (C<sub>120</sub>H<sub>158</sub>N<sub>6</sub>O<sub>28</sub>Si<sub>4</sub>), Perylen-Farbstoff 02057-107/12 (C<sub>80</sub>H<sub>74</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), Perylen-Farbstoff DIPP-PDCl (C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub>)

Alle BASF-Chemikalien wurden von Dr. Martin Könemann zur Verfügung gestellt.

### 5.2 Methoden

**BET-Messungen:** Die spezifische BET-Oberfläche wurde mit einem Quadrasorb EVO mit XeriPrep™ Degasser von Quantachrome Instruments von Sarah Schumacher am INM Saarbrücken bestimmt. Jede Probe wurde vor der Messung für zehn Stunden bei 130 °C entgast und dann wurde die spezifische Oberfläche mit einer 6-Punkt-Messung bestimmt. Jede Probe wurde dreimal gemessen und anschließend die Messungen gemittelt.

**CP/MAS-Festkörper-NMR:** CP/MAS-Spektren wurden von Dr. Michael Zimmer an einem Bruker Ascend 400WB mit einer Frequenz von 13 kHz und einer Verzögerungszeit von 3 – 6 s aufgenommen. Für  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurde eine Frequenz von 100,7 Hz und ein Adamantan-Standard verwendet, für  $^{29}\text{Si}$ -Spektren 79,5 MHz und ein Octakis(trimethylsiloxy)silsesquioxan-Standard.

**Dynamische Lichtstreuung:** DLS-Messungen wurden durch nicht-invasive Rückstreuung mit einem ALV/CGS-3 compact Goniometer-System mit einem ALV/LSE-5003 Korrelator und He/Ne-Laser im  $90^\circ$  Goniometer-Winkel gemessen. Vor der Messung wurden die Proben verdünnt (1:10), in einem Ultraschallbad fünf Minuten homogenisiert und weitere fünf Minuten equilibriert. Von jeder Probe wurden zehn Messungen mit jeweils einer Dauer von zehn Sekunden aufgenommen und der Mittelwert gebildet. Aus der Korrelationsfunktion wurde mit einem  $g_2(t)$ -Fit die Verteilungsfunktion ermittelt. Die Darstellung der Größenverteilung erfolgt logarithmisch und linear zahlengewichtet.

**Dünnschichtchromatographie (DC):** wurde mit DC-Fertigfolien ALUGRAM SILG von Macherey-Nagel, beschichtet mit Kieselgel 60, durchgeführt.

**Elementar-Analysen:** Der CHN-Gehalt wurde von Susanne Harling an der Servicestelle für Analytik mit einem Elementar Vario MICRO CUBE bestimmt.

**Fluoreszenzspektroskopie:** Emissions- und Anregungsspektren wurden mit einem FluoroMax-4 von HORIBA Jobin Yvon mit einer 150 W Xenon-Gasentladungslampe im  $90^\circ$  Winkel gemessen. Die Messung der Proben erfolgte in einer 10 x 10 mm Quarzglas-Küvette.

**Flüssig-NMR-Spektroskopie:**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden an einem Bruker Avance 300 bei einer Frequenz von 300.13 MHz ( $^1\text{H}$ -Spektren) oder 75,46 MHz ( $^{13}\text{C}$ -Spektren) aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit MestreNova. Alle Spektren wurden auf das verwendete deuterierte Lösemittel referenziert.

Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, bs = breites Signal, sh = Signalhaufen

**FTIR-Spektroskopie:** IR-Spektren wurden mit einem Bruker VERTEX 70 Spektrometer gemessen. Die Proben wurden bei Raumtemperatur auf ein Diamant-Element aufgebracht und im ATR-Modus gemessen. Hierbei wurde stets von 400 bis  $450\text{ cm}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  gemessen, wobei das Spektrum aus 16 Aufnahmen gemittelt wurde.

**pH-Wert-Messungen:** Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte mit einem S47 - Seven-Multi™ pH / Leitfähigkeit Zweikanal-Messgerät von Mettler Toledo.

**Säulenchromatographie:** Die Aufreinigung per Säulenchromatographie erfolgte mit 60 Å Silica-Gel von Fluka Analytical.

**Stationäre Fluoreszenzanisotropie:** Die Anisotropie Messungen wurden mit einem Jasco FP-6500 Fluoreszenzspektrometer im 90 ° Winkel durchgeführt. Zur Polarisation des Lichts wurden zwei winkel-verstellbare (0°, 90°) polymerbeschichtete Polarisatoren (Jasco FDP-203) verwendet. Die Anisotropie wird immer am Maximum des Emissionsspektrums abgelesen, wobei der Bereich  $\pm 20$  nm vom Maximum gemittelt wird.

**Thermogravimetrische Analyse:** TGA-Messungen wurden mit einem Netzsch TG209 F1 Iris ASC in Korund-Tiegeln durchgeführt. Adsorbiertes Lösemittel und Wasser wurden durch einen vorgeschalteten Ausheizschritt entfernt. Hierzu wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre von Raumtemperatur auf 150 °C mit einer Heizrate von 10 K / min geheizt, die Temperatur für zehn Minuten gehalten und anschließend wieder auf RT abgekühlt. Anschließend startet das eigentliche Temperatur-Programm. Zuerst wird unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 10 K / min auf 800 °C geheizt, dann wird durch Erhitzen auf 900 °C und Zuschalten von Sauerstoff die noch verbliebene Organik entfernt.

**Transmissionselektronenmikroskopie:** TEM-Messungen wurden mit einem JEOL JEM-2010 Mikroskop durchgeführt. Die Proben wurden in Ethanol verdünnt (1:10), im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend wurden 30 µL auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfer-Netzchen (Plano S160-3) getropft. Nach Verdampfen des Lösemittels kann die Probe gemessen werden. Die Größenverteilung der Partikel wurde mit der Software ImageJ ermittelt.

**UV/Vis-Spektroskopie:** Absorptionsspektren wurden mit einem PerkinElmer Lambda 750 UV/Vis/NIR Zweistrahl-Spektrometer gemessen. Zur Messung streuender Proben wurde eine 100 mm InGaAs Ulbricht-Kugel verwendet.

**Zeta-Potential-Einzelpunktmessungen:** Die Messungen wurden mit einem Zetasizer von Malvern Panalytical in Einweg-Kapillarzellen am Helmholtz-Zentrum für Infektionsforschung (HIPS) Saarbrücken durchgeführt.

**Zeta-Potential-Titration:** Die Titrationsen erfolgten mit etwa 0,05 Gew.-% wässrigen Partikeldispersionen mit 0,1 M HCl beziehungsweise mit 0,1 M NaOH. Die Messungen wurden von Sarah Schumacher am Institut für neue Materialien (INM) Saarbrücken durchgeführt.

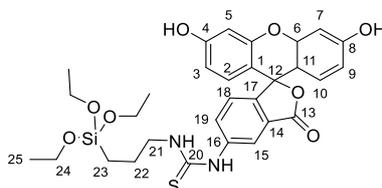
## 5.3 Synthese der Farbstoffvorstufen

### 5.3.1 Xanthere

#### 5.3.1.1 Funktionalisierung von Fluorescein-isothiocyanat und Rhodamin B isothiocyanat

Die Umsetzung der Isothiocyanat-Farbstoffe Fluoresceinisothiocyanat (FITC und Rhodamin B isothiocyanat (RBITC) erfolgte nach literaturbekannten Verfahren.<sup>[32,164]</sup> Zunächst wurden 3,9 mg (1 Äq., 0,01 mmol) FITC beziehungsweise 5,4 mg (1 Äq., 0,01 mmol) RBITC in 3 mL Ethanol unter Ultraschall gelöst. Unter Rühren wurden 18,6  $\mu$ L (8 Äq., 0,08 mmol) 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) zugegeben, wobei es bei der Synthese mit FITC zu einem Farbumschlag von grün-gelb zu orange kam, bei RBITC verdunkelte sich die Lösung nur leicht. Das Reaktionsgefäß wurde abgedunkelt und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Gemäß den Literaturvorgaben wurde das Produkt FITC-APTES beziehungsweise RBITC-APTES nicht isoliert, sondern kann anschließend direkt als 3,3 mM Stammlösung verwendet oder für wenige Tage im Kühlschrank gelagert werden.

#### Charakterisierung FITC-APTES:



**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO):**  $\delta$  = 9.87 (bs, 2H, OH), 8.21 (s, 1H, H<sub>arom.</sub>), 8.13 (bs, 1H, NH), 7.72 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1H, H<sub>arom.</sub>), 7.16 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H, H<sub>arom.</sub>), 6.66 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 6.63 (s, 1H, H<sub>arom.</sub>), 6.60 (s, 1H, H<sub>arom.</sub>), 6.57 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H, H<sub>arom.</sub>), 6.54 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 1H, H<sub>arom.</sub>), 3.76 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, 24-H), 3.44 (m, 4H, 6-H, 11-H, 21-H), 1.63 (dt,  $J$  = 15.5, 7.7 Hz, 2H, 22-H), 1.16 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 9H, 25-H), 0.68 – 0.50 (m, 2H, 23-H) ppm. Ein NH-Signal liegt im Grundrauschen des Spektrums.

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\max}$  (EtOH) = 501 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 550 nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\max}$  (EtOH) = 523 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 470 nm

Die Umsetzung von RBITC mit APTES erfolgt analog.

#### Charakterisierung RBITC-APTES:

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\max}$  (EtOH) = 542 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 590$  nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\max}$  (EtOH) = 564 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm

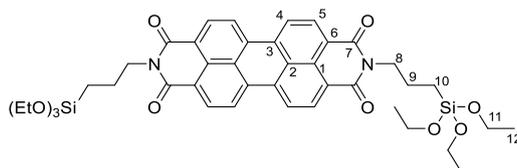
## 5.3.2 Perylene

### 5.3.2.1 N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (3)

Das symmetrische Perylenderivat N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (PDI) wurde gemäß bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.<sup>[95,168]</sup>

Es wurden 0.784 g (1 Äq., 2 mmol) PTCDA in 4 mL (8,5 Äq., 17,1 mmol) frisch destilliertem APTES dispergiert. Die Mischung wurde dreimal evakuiert und wieder mit Schutzgas versetzt und anschließend fünf Minuten gerührt. Das Gemisch wurde für drei Stunden auf 130 °C erhitzt, wobei eine Farbänderung von dunkelrot zu rotorange stattfand. Nach DC-Reaktionskontrolle (SiO<sub>2</sub>, Chloroform) wurde der dunkelrote Feststoff gründlich mit Ethanol und mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknung des Rohproduktes wurde es in eine Extraktionshülse überführt und in einer Soxhlet-Apparatur fünf Stunden gegen 120 mL Chloroform extrahiert. Nach Entfernung des Lösemittels wurden 1,278 g (1,6 mmol, 80 % d. Th.) dunkelroter Feststoff erhalten.

#### Charakterisierung:



**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.58 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 8.46 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 4.26 – 4.12 (m, 4H, 8-H), 3.83 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12H, 11-H), 1.98 – 1.79 (m, 4H, 9-H), 1.23 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, 12-H), 0.87 – 0.67 (m, 4H, 10-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.34 (C-7), 134.53 (C<sub>arom.</sub>), 131.37 (C<sub>arom.</sub>), 129.35 (C<sub>arom.</sub>), 126.38 (C<sub>arom.</sub>), 123.42 (C<sub>arom.</sub>), 123.06 (C<sub>arom.</sub>), 58.59 (C-11), 43.23 (C-8), 21.70 (C-9), 18.45 (C-12), 8.22 (C-10) ppm.

**<sup>29</sup>Si NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -45.93 ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  = 2974 - 2885  $\nu$ (C-H)<sub>Alkyl</sub>, 1691 + 1651  $\nu$ (O=C-N)<sub>Imid</sub>, 1593 - 1508  $\nu$ (C=C)<sub>arom.</sub>, 1342, 1254, 1072  $\nu$ (Si-O), 949, 777  $\text{cm}^{-1}$ .

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 455, 488, 523 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 545$  nm.

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 532, 573 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 503$  nm.

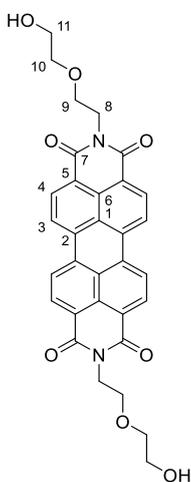
**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 460, 490, 525 nm.

### 5.3.2.2 N,N'-Bis(2-(2-ethanol(3-(triethoxysilyl)propylcarbamate)ethoxy))-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (5)

#### Stufe 1: N,N'-Bis(2-(2-ethanol ethoxy))-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (4)

Die Synthese erfolgte gemäß der Literatur.<sup>[96,215]</sup> Es wurden 0,785 g (1 Äq., 2,0 mmol) PTCDA und 1,572 g (7,5 Äq., 15,0 mmol) Diglycolamin in einem ausgeheizten Gefäß vorgelegt und unter Argon für drei Stunden auf 130 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Rohprodukt in 10 mL MeOH gelöst. Die dunkelviolette Lösung wurde anschließend zentrifugiert und dreimal mit 10 mL MeOH gewaschen. Nach Trocknen im HV wurden 1,018 g (1,8 mmol, 90 % d. Th) Produkt als dunkelbrauner Feststoff erhalten.

#### Charakterisierung:



**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, d-TFA)  $\delta$**  = 8.64 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.57 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 4.67 (bs, 4H, 11-H), 4.20 (bs, 4H, 9-H), 4.01 (sh, 8H, 8-H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, d-TFA)  $\delta$**  = 168.08 (C-7), 137.94 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 135.12 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 131.37 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.25 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 126.34 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 124.10 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 70.56 (C-10), 70.34 (C-9), 68.79 (C-11), 41.77 (C-8) ppm.

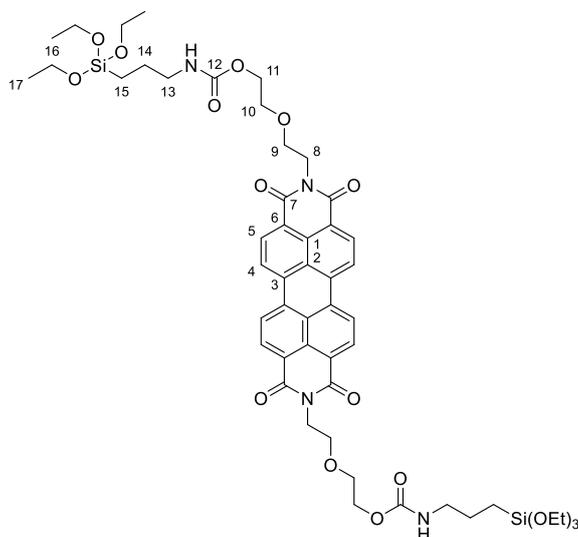
**FT-IR (ATR):**  $\nu = 3452 \nu(\text{OH}), 2949 - 2868 \nu(\text{C-H})_{\text{Alkyl}}, 1687 + 1645 \nu(\text{O=C-N})_{\text{Imid}}, 1589 - 1508 \nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}, 1335, 1244, 1055, 810 \text{ cm}^{-1}$ .

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) = 537, 575, 623 \text{ nm}$  bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$

Stufe 2: N,N'-Bis(2-(2-ethanol(3-(triethoxysilyl)propylcarbamate)ethoxy))-perylen-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (5)

Für die nachfolgende Synthese wurde sich an der Literatur orientiert.<sup>[175]</sup> Es wurden 0,567 g (1 Äq., 1,0 mmol) Produkt der ersten Stufe vorgelegt und in 3 mL DCM dispergiert. Unter Rühren wurden 0,544 g (2,2 Äq., 2,2 mmol) 3-(Triethoxysilyl)propylisocyanat langsam zugetropft und das Gemisch über Nacht refluxiert. Am nächsten Tag wurde ein Tropfen Dibutylzinn-dilaurat zugegeben und das Gemisch noch eine weitere Stunde refluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel abdestilliert und der verbliebene Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen im HV wurde, 0,753 g (0,7 mmol, 70 % d. Th.) des Produktes als braun-roter Feststoff erhalten.

### Charakterisierung



**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta = 8.54 \text{ (d, } J = 7.8 \text{ Hz, 4H, H}_{\text{arom.}}), 8.40 \text{ (d, } J = 7.9 \text{ Hz, 4H, H}_{\text{arom.}}), 5.03 \text{ (bs, 2H, NH), 4.46 (t, } J = 5.4 \text{ Hz, 4H), 4.20 (s, 4H), 3.88 (t, } J = 5.7 \text{ Hz, 4H), 3.79 (sh, 16H), 3.13 (dd, } J = 12.6, 6.3 \text{ Hz, 4H), 1.58 (dd, } J = 14.2, 7.0 \text{ Hz, 4H), 1.20 (t, } J = 7.0 \text{ Hz, 18H), 0.63 - 0.56 \text{ (m, 4H) ppm}$ .

**FT-IR (ATR):**  $\nu = 3365 \nu(\text{N-H}), 2970 - 2877 \nu(\text{C-H})_{\text{Alkyl}}, 1687 + 1651 \nu(\text{O=C=N})_{\text{Imid}}, 1591 - 1508 \nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}, 1336, 1244, 1055 \nu(\text{Si-O}), 951, 810 \text{ cm}^{-1}$ .

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}} (\text{CHCl}_3) = 537, 575, 623 \text{ nm}$  bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490 \text{ nm}$

### 5.3.2.3 N-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4-dicarboximid (8)

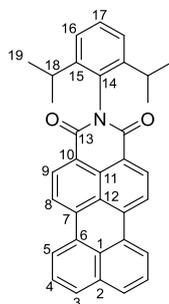
N-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4-dicarboximid (**8**) wurde mit einer drei-stufigen literaturbekannten Synthese aus PTCDA hergestellt. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde von der BASF die erste Stufe von (**8**), das Perylenmonoimid (PMI, (**6**)), zur Verfügung gestellt.

#### Stufe 1: 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3(2H)-dion (**6**)

Die erste Stufe stellt die Decarboxylierung von PTCDA zu 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-1H-benzo[10,5]anthra[2,1,9-def]isochinolin-1,3(2H)-dion (PMI) gemäß der Vorschrift von Dyar *et al.* dar.<sup>[177]</sup>

In einem Autoklaven wurden 4,708 g (1 Äq., 12,0 mmol) PTCDA, 1,132 mL (0,5 Äq., 6,0 mmol) 2,6-DIPA, 3,161 g (1,2 Äq., 14,4 mmol) Zinkacetat, 45,505 g (55,7 Äq., 668,4 mmol) 1H-Imidazol und 19,894 mL (92,0 Äq., 1104,0 mmol) Wasser vermischt und 24 Stunden bei 190 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 2,5 mL konzentrierte Salzsäure zugegeben und der Feststoff abfiltriert. Nach Waschen des Feststoffes mit 12,5 mL dest. Wasser wurde das Rohprodukt 72 h in einer Soxhlet-Apparatur mit 190 mL DCM extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösemittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>, DCM, R<sub>f</sub>(**6**) = 0,62). Es wurden 0,952 g (2,0 mmol, 33 % d. Th.) Produkt als orangenes Pulver erhalten.

#### Charakterisierung (**6**):



<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 8.61 (dd, *J* = 8.0, 3.8 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 8.35 (dd, *J* = 7.9, 5.4 Hz, 4H, H<sub>arom.</sub>), 7.85 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.58 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.48 (dt, *J* =

16.7, 8.4 Hz, 1H, H<sub>arom.</sub>), 7.40 – 7.30 (m, 2H, H<sub>arom.</sub>), 2.80 (hept,  $J = 6.7$  Hz, 2H, 18-H), 1.21 (d,  $J = 6.9$  Hz, 12H, 19-H) ppm.

<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 163.98$  (C-13), 145.71 (C<sub>arom.</sub>), 137.45 (C<sub>arom.</sub>), 134.25 (C<sub>arom.</sub>), 131.93 (C<sub>arom.</sub>), 131.08 (C<sub>arom.</sub>), 130.90 (C<sub>arom.</sub>), 130.50 (C<sub>arom.</sub>), 129.43 (C<sub>arom.</sub>), 129.14 (C<sub>arom.</sub>), 127.92 (C<sub>arom.</sub>), 127.00 (C<sub>arom.</sub>), 126.96 (C<sub>arom.</sub>), 124.01 (C<sub>arom.</sub>), 123.77 (C<sub>arom.</sub>), 120.96 (C<sub>arom.</sub>), 120.12 (C<sub>arom.</sub>), 29.16 (C-18), 24.02 (C-19) ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\nu = 2964 - 2868$   $\nu$ (C-H)<sub>Alkyl</sub>, 1691 + 1653  $\nu$ (O=C-N)<sub>Imid</sub>, 1589 – 1500  $\nu$ (C=C)<sub>arom.</sub>, 1354, 1294, 1244, 1176, 1136, 808 cm<sup>-1</sup>.

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\text{max}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 483, 503 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 540, 575 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 494$  nm

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 484, 508 nm.

#### Stufe 2: 3,4-Perylendicarboxylmonoanhydrid (PDCMA (7))

Die zweite Stufe umfasst die Verseifung von **(6)** zu 3,4-Perylendicarboxylmonoanhydrid (PDCMA **(7)**), ebenfalls nach der Vorschrift von Dyar et al.<sup>[177]</sup>

Es wurden 0,100 g (1 Äq., 0,2 mmol) **(6)** und 0,549 g (40 Äq., 8,3 mmol) 85 % KOH in 38 mL leicht erwärmten *tert*-Butanol gelöst und für drei Stunden auf 100 °C erhitzt. Hierbei bildete sich eine orangene Lösung mit gelbem Niederschlag. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abkühlen gelassen und 38 mL Essigsäure unter Rühren zugegeben, als das Gemisch noch leicht warm war. Die Farbe des Reaktionsgemisches änderte sich bei der Zugabe zu dunkel rotbraun. Das Gemisch wurde bei RT über Nacht gerührt, anschließend wurde das Lösemittel abdestilliert. Der Feststoff wurde in 25 mL dest. H<sub>2</sub>O suspendiert und abfiltriert und danach mit 5 mL DCM und 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen über Nacht bei 80 °C im Vakuum wurden 55 mg (0,17 mmol, 86 % d. Th.) dunkelroter Feststoff erhalten.

#### **Charakterisierung (7):**

Da das Anhydrid unlöslich in allen gängigen Lösemitteln ist, konnte keine Charakterisierung der gelösten Substanz erfolgen.

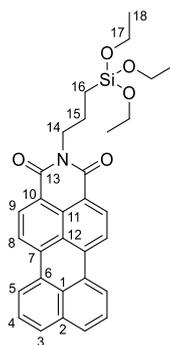
**FT-IR (ATR):**  $\nu = 1747 + 1714$   $\nu$ (O=C)<sub>Anhydrid</sub>, 1589 – 1522  $\nu$ (C=C)<sub>arom.</sub>, 1338, 1282, 1130, 1016, 993, 808 cm<sup>-1</sup>.

Stufe 3: N-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylen-3,4-dicarboximid (8)

Die Imidisierung von PDCMA mit APTES zu (8) erfolgte nach den Vorschriften von Wang *et al.* und Schneider *et al.*<sup>[36,95]</sup>

In einem Schlenkrohr wurden 0,322 g (1 Äq., 1,0 mmol) PDCMA (7) in 4,0 mL (17 Äq., 17,1 mmol) APTES gelöst. Anschließend wurde das Schlenkrohr dreimal kurz evakuiert und wieder mit Argon geflutet. Die intensiv-rote Reaktionsmischung wurde unter Rühren drei Stunden bei 120 °C erhitzt, wobei sich der Farbton zu dunkelrot änderte. Nach Abkühlen auf RT wurde das Rohprodukt über Watte abfiltriert und mit wenig DCM gewaschen. Das Lösemittel wurde abdestilliert und der verbliebene Feststoff gründlich mit *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen des Feststoffes wurde dieser mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Chloroform, R<sub>f</sub>(8) = 0,11). Es wurden 0,415 g (0,79 mmol, 79 % d. Th.) Produkt (8) in Form eines roten Pulvers erhalten.

**Charakterisierung (8):**



**<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.16 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 8.01 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.90 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.71 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.42 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, H<sub>arom.</sub>), 4.19 – 4.04 (m, 2H, 14-H), 3.85 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 6H, 17-H), 1.95 – 1.80 (m, 2H, 15-H), 1.25 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 9H, 18-H), 0.85 – 0.74 (m, 2H, 16-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 163.65 (C-13), 136.54 (C<sub>arom.</sub>), 134.10 (C<sub>arom.</sub>), 130.97 (C<sub>arom.</sub>), 130.74 (C<sub>arom.</sub>), 129.30 (C<sub>arom.</sub>), 128.84 (C<sub>arom.</sub>), 127.48 (C<sub>arom.</sub>), 126.86 (C<sub>arom.</sub>), 126.21 (C<sub>arom.</sub>), 123.32 (C<sub>arom.</sub>), 120.63 (C<sub>arom.</sub>), 119.80, 58.57 (C-17), 42.99 (C-14), 21.74 (C-15), 18.49 (C-18), 8.28 (C-16) ppm.

**<sup>29</sup>Si NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = -45.74 ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  = 2972 – 2883  $\nu$ (C-H)<sub>Alkyl</sub>, 1687 + 1645  $\nu$ (O=C-N)<sub>Imid</sub>, 1593 – 1524  $\nu$ (C=C)<sub>arom.</sub>, 1354, 1248, 1074, 1014, 955, 808 cm<sup>-1</sup>.

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 479, 501 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 541, 572 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 504$  nm

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 484, 508 nm.

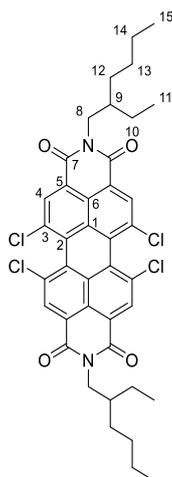
### 5.3.2.4 N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (12)

#### Stufe 1: N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachloro-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (9)

Die Umsetzung von Tetrachlorpersäure zu N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachloro-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (**9**) wurde nach der Literaturvorschrift von Panda *et al.* durchgeführt.<sup>[178]</sup> Die Tetrachlorpersäure wurde von der BASF zur Verfügung gestellt.

Es wurden 0,530 g (1 Äq., 1,0 mmol) Tetrachlorpersäure in 13 mL Propionsäure gelöst und erhitzt. Während des Erwärmens wurden langsam 0,573 mL (3,5 Äq., 3,5 mmol) 2-EHA zuge-  
tropft. Das Gemisch wurde zwölf Stunden refluxiert, wobei ein Farbumschlag von orange-rot zu braun-orange beobachtet wurde. Nach Abkühlen wurde das Gemisch in dest. Eis-Wasser gegossen, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde mit dest. Wasser gewaschen und im HV getrocknet. Es wurden 0,678 g (0,9 mmol, 90 % d. Th.) rotes Pulver (**9**) erhalten.

#### **Charakterisierung (9):**



**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 8.67$  (s, 4H, 4-H), 4.15 (m, 4H, 8-H), 2.07 – 1.87 (m, 2H, 9-H), 1.53 – 1.21 (sh, 16H, 10-H, 12-H, 13-H, 14-H), 1.06 – 0.80 (sh, 12H, 11-H, 15-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 162.75 (C-7), 135.50 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 133.15 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 131.58 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.71 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 123.45 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 123.36 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 44.74 (C-8), 38.13 (C-9), 30.82 (C-12), 28.78 (C-13), 24.12 (C-10), 23.21 (C-14), 14.26 (C-15), 10.73 (C-11) ppm.

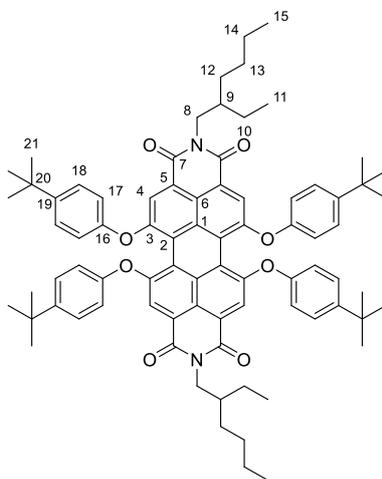
**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 548 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 495 nm

Stufe 2: N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetra-carboxdiimid (10)

Stufe 2 wurde ebenfalls nach der Vorschrift von Panda et al. durchgeführt.<sup>[178]</sup>

Es wurden 0,376 g (1,0 Äq., 0,5 mmol) Verbindung (9), 0,601 g (8,0 Äq., 4,0 mmol) 4-tert-Butylphenol und 0,290 g (4,2 Äq., 2,1 mmol) Kaliumcarbonat in 21,2 mL NMP gelöst und 15 Stunden bei 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Gemisch mit 10 Gew.-% HCl-Lösung neutralisiert. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und im HV getrocknet. Das getrocknete Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  / *n*-Hex 7:3,  $R_f(\text{S}2)$  = 0,89). Es wurden 0,497 g (0,4 mmol, 82 % d. Th.) dunkelviolett Pulver (10) erhalten.

**Charakterisierung (10):**



$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.24 (s, 4H, 4-H), 7.23 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H, 18-H), 6.83 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H, 17-H), 4.12 – 3.97 (m, 4H, 8-H), 1.93 – 1.79 (m, 2H, 9-H), 1.29 (sh, 52H, 10-H, 12-H, 13-H, 14-H, 21-H), 0.94 – 0.78 (m, 12H, 11-H, 15-H) ppm.

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 164.01 (C-7), 156.13 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 153.02 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 147.41 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 133.05 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 126.81 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 122.62 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 120.63 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 120.08 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 119.67 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),

119.50 (C<sub>arom.</sub>), 44.54 (C-8), 38.25 (C-9), 34.52 (C-20), 31.61 (C-21), 30.99 (C-12), 28.95 (C-13), 24.25 (C-10), 23.21 (C-14), 14.23 (C-15), 10.78 (C-11) ppm.

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 454, 543, 583 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 640 nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 614 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 540 nm

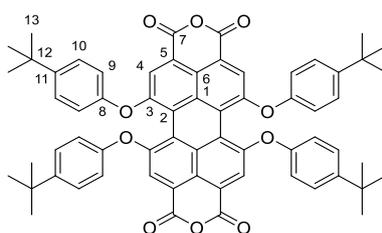
**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 454, 544, 585 nm.

Stufe 3: 1,6,7,12-Tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (11)

Die Verseifung zu 1,6,7,12-Tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (**11**) wurde gemäß den Vorgaben von Dyar *et al.* durchgeführt.<sup>[177]</sup>

Es wurden 0,315 g (1,0 Äq., 0,26 mmol) Verbindung (**10**) und 0,199 g (11,6 Äq., 3,02 mmol) 85 % Kaliumhydroxid in 8,45 mL geschmolzenem *tert*-Butanol vermischt. Das Gemisch wurde unter Schutzgas für vier Stunden refluxiert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, wonach ein gelbes Öl erhalten wurde. Anschließend wurden 32,5 mL 2 M HCl-Lösung zugegeben und das Gemisch fast bis zum Reflux erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der erhaltene braun-rote Niederschlag abfiltriert und mit etwa 40 mL dest. Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend im HV getrocknet. Es wurden 0,292 g (0,30 mmol, >100 % d. Th.) dunkelviolettes Pulver erhalten, welches noch Spuren von Wasser enthielt.

**Charakterisierung (11):**



**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 8.21 (s, 4H, 4-H), 7.27 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 8H, 10-H), 6.83 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 8H, 9-H), 1.30 (s, 36H, 13-H) ppm.

**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  = 159.95 (C-8), 156.59 (C-7), 152.48 (C-3), 148.21 (C-11), 133.59 (C<sub>arom.</sub>, Perylen), 127.08 (C-10), 121.61 (C<sub>arom.</sub>, Perylen), 121.52 (C<sub>arom.</sub>, Perylen), 121.50 (C<sub>arom.</sub>, Perylen), 119.52 (C-9), 118.81 (C<sub>arom.</sub>, Perylen), 34.59 (C-12), 31.56 (C-13) ppm.

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 453, 541, 584 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 630 nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 613 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 540 nm

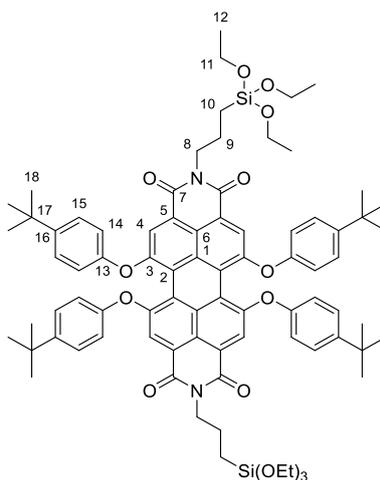
**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 454, 543, 585 nm.

Stufe 4: *N,N'*-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (12)

Die Synthese der vierten Stufe, Verbindung (**12**), erfolgte nach der Literaturvorschrift von Schneider et al.<sup>[36]</sup>

Es wurden 0,100 g (1 Äq., 0,10 mmol) Verbindung (**11**) wird in einem Headspace-Vial vorgelegt, das dreimal evakuiert und mit Schutzgas geflutet wurde. Anschließend wurden 12,1 mL absolutiertes Ethanol zugegeben und die Lösung 30 Minuten bei RT gerührt. Dann wurde die Lösung in einem Öl-Bad auf 100 °C erhitzt, während 0,047 mL (2,0 Äq., 0,20 mmol) APTES langsam durch das Septum zugetropft wurde. Hierbei war ein Farbumschlag von violett zu rot-orange zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden bei 100 °C unter Argon gerührt, wobei sich die Farbe zu dunkelrot intensivierte. Das Lösemittel wurde nach Abkühlen auf RT abdestilliert. Das erhaltene Pulver wurde mit eiskaltem Ethanol gewaschen und dann im HV getrocknet. Es wurden 0,105 g (0,075 mmol, 75 % d. Th.) dunkel-violettes Pulver (**12**) erhalten.

**Charakterisierung (12):**



**$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 8.22 (s, 4H, 4-H), 7.23 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H, 15-H), 6.83 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H, 14-H), 4.16 – 4.03 (m, 4H, 8-H), 3.78 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12H, 11-H), 1.87 – 1.71 (m, 4H, 9-H), 1.29 (s, 36H, 18-H), 1.18 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H, 12-H), 0.73 – 0.64 (m, 4H, 10-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 163.52 (C-7), 156.06 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 153.10 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 147.37, 133.02 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 126.79 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 122.65 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 120.66 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 120.12 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 119.63 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 119.44 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 58.52 (C-11), 43.20 (C-8), 34.51 (C-17), 31.60 (C-18), 21.69 (C-9), 18.41 (C-12), 8.17 (C-10) ppm.

**$^{29}\text{Si}$  NMR (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -46.01 ppm.

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  = 2964 – 2902  $\nu(\text{C-H})_{\text{Alkyl}}$ , 1693 + 1657  $\nu(\text{OC-N})_{\text{Imid}}$ , 1583 + 1504  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ , 1288, 1217, 1076  $\nu(\text{Si-O})$ , 802  $\text{cm}^{-1}$

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 452, 541, 583 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 640 nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 614 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 490 nm

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 454, 544, 584 nm.

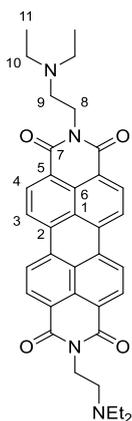
### 5.3.2.5 $N,N'$ -Bis(3-diethylmethyllummoniumethyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (14b)

#### Stufe 1: Imidbildung zu $N,N'$ -Bis(ethylendiethylamin)-3,4:9,10-perylendiimid

Die Synthese von  $N,N'$ -Bis(ethylendiethylamin)-3,4:9,10-perylendiimid erfolgte nach der Literaturvorschrift von Wang *et al.*<sup>[188]</sup>

Es wurden 1,000 g (1,0 Äq., 2,5 mmol) PTCDA (**1**) und 3 mL (8,5 Äq., 21,3 mmol) 3-(Diethylamino)-propylamin in 40 mL *iso*-Butanol dispergiert und bei 90 °C für 24 Stunden unter Argon-Atmosphäre gerührt. Dabei konnte ein Farbumschlag von Rot zu sehr dunklem Rotbraun beobachtet werden. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch auf RT abgekühlt, abfiltriert und der Feststoff mit Wasser und Ethanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 1,472 g (2,50 mmol, 98 % d. Th.) des Produktes (**2**) als dunkelrotbraune feine Nadeln erhalten.

#### **Charakterisierung:**



**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, *d*-TFA)  $\delta$  = 8.83 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.77 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 4.73 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 4H, 8-H), 3.66 (t,  $J$  = 5.8 Hz, 4H, 9-H), 3.56 – 3.37 (m, 8H, 10-H), 1.42 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 12H, 11-H) ppm.**

**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, *d*-TFA)  $\delta$  = 168.49 (C-7), 138.86 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 135.65 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.81 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 126.86 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 123.83 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 54.53 (C-8), 51.32 (C-10), 38.66 (C-9), 9.71 (C-11) ppm.**

**FT-IR (ATR):**  $\nu$  = 2966 – 2808  $\nu(\text{C-H})_{\text{Alkyl}}$ , 1689 + 1651  $\nu(\text{O=C=N})_{\text{Imid}}$ , 1591 – 1506  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ , 1340, 1244, 808  $\text{cm}^{-1}$

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 370, 430, 457, 488, 525 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 535, 575, 621 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm

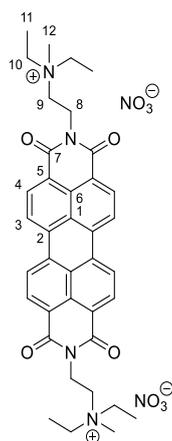
**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 370, 430, 458, 489, 526 nm.

### Stufe 2: *N,N'*-Bis(ethylen-*N,N*-diethyl-*N*-methylammonium)-3,4:9,10-perylendiimid

Die Synthese von *N,N'*-Bis(ethylen-*N,N*-diethyl-*N*-methylammonium)-3,4:9,10-perylendiimid erfolgte nach den Angaben von Wang *et al.*<sup>[188]</sup>

Es wurden 0,589 g (1,0 Äq., 1,0 mmol) des Perylens (2) in 30 mL Toluol gelöst. Anschließend wurden 0,872 mL (14 Äq., 14,0 mmol) Methyljodid zugetropft. Das Gemisch wurde drei Stunden unter Argon-Atmosphäre refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der intensiv-rote Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 0,830 g (0,95 mmol, 95 % d. Th.) des Iodids (3) als roter Feststoff erhalten. Zum Austausch des Gegenions wurde (3) in Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt, wodurch schwerlösliches Silberiodid aus der Lösung ausfällt. Das Silberiodid wurde durch Filtration abgetrennt, das Lösemittel abdestilliert und 0,513 g (0,69 mmol, 69 % d. Th.) Nitrat (4) als dunkelbraun-roter Feststoff erhalten.

**Charakterisierung:**



**$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$**  = 8.71 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.46 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 4.55 – 4.34 (m, 4H, 8-H), 3.67 – 3.41 (sh, 12H, 9-H, 10-H), 3.16 (s, 6H, 12-H), 1.40 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 12H, 11-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz, DMSO)  $\delta$**  = 162.64 (C-7), 133.77 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 130.82 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 128.20 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 125.05 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 124.14 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 122.22 ( $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 56.46 (C-10), 54.90 (C-9), 47.12 (C-12), 33.21 (C-8), 7.57 (C-11) ppm.

**FT-IR (ATR):  $\nu$**  = 3093 – 2902  $\nu(\text{C-H})_{\text{Alkyl}}$ , 1687 + 1649  $\nu(\text{O=C-N})_{\text{Imid}}$ , 1591 + 1574  $\nu(\text{C=C})_{\text{arom.}}$ , 1360  $\nu(\text{N-O})$ , 1333, 1286, 1250, 810  $\text{cm}^{-1}$ .

**Fluoreszenz-Anregung:**  $\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O})$  = 373, 460, 489, 531 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm

**Fluoreszenz-Emission:**  $\lambda_{\text{max}} (\text{H}_2\text{O})$  = 548, 589 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm

**UV/Vis:**  $\lambda_{\text{abs}} (\text{H}_2\text{O})$  = 378, 502, 538 nm.

## 5.4 Synthese der Nanopartikel

### 5.4.1 Fluoreszente Kernpartikel mit homogener Farbstoffverteilung

Die Synthese der 50 nm Kernpartikel mit homogen verteiltem Farbstoff erfolgte durch Kombination zweier Literatursynthesen.<sup>[127,164]</sup>

Standardmäßig wurde im Stöber-Prozess eine Farbstoffkonzentration von 0,4 mM eingesetzt. Um Anisotropie Messungen zu ermöglichen, wurde für diese Messungen Partikel mit einer geringeren Farbstoffkonzentration von 0,002 mM hergestellt.

**a) Farbstoffkonzentration 0,4 mM**

In einem 40 mL Headspace-Vial wurden 22 mL Ethanol, 3 mL (0,01 mmol) der jeweiligen 3,3 mM Xanthen- oder Perylen-Farbstofflösung, 0,5 mL (2,26 mmol) TEOS und 0,75 mL (10,35 mmol) 25 %-ige Ammoniaklösung vorgelegt. Nach zehn Minuten wurden 0,5 mL (0,02 mmol) einer 0,03 M ethanolischen LiOH-Lösung unter starkem Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde bei RT 24 h bei 275 rpm gerührt, wobei es am nächsten Tag durch die erfolgte Partikelbildung zur leichten Trübung der Reaktionsmischung kommt. Nach der Entnahme einer kleinen Probe zur Messung des hydrodynamischen Radius wurde das Gemisch in ein Becherglas überführt. Die Partikel wurden durch die Zugabe von etwa 20 mL *n*-Hexan ausgefällt. Der klare Überstand wird vorsichtig abdekantiert, anschließend werden die Partikel durch zehnminütige Zentrifugation bei 8000 rpm abgetrennt. Das Partikelpellet wird durch Zugabe von 30 mL Ethanol unter Ultraschall und Rühren redispersiert und wieder zehn Minuten zentrifugiert. Danach werden die Partikel noch einmal mit 30 mL Ethanol und zum Schluss mit 30 mL dest. Wasser gewaschen. Die Partikel können anschließend entweder als Pulver oder als Stammlösung aufbewahrt werden. Durch Trocknen des Partikelpellets bei 80 °C im Trockenschrank über Nacht und anschließendem Homogenisieren des Feststoffes im Mörser werden die Partikel als feines Pulver erhalten. Zum Aufbewahren als Dispersion empfiehlt sich ein direktes Redispersieren der noch nassen Partikel in 26,75 mL Ethanol, wodurch die Agglomeration der Partikel reduziert werden kann. Die Dispersionen sind über mehrere Wochen stabil und können bei RT gelagert werden.

**Ausbeute:** etwa 80 mg Partikel, **DLS:**  $r_H$  SiO<sub>2</sub> 15.4 ± 0.3 nm, Uranin 25.9 ± 1.2 nm, FITC (1) 24.4 ± 1.3 nm, RB 19.3 ± 1.3 nm, RBITC (2) 27.5 ± 1.0 nm, PDI (3) 27,5 ± 1,8 nm, Perylen (8) 37,0 ± 3,0 nm, tetra-funkt.-PDI 30,7 ± 2,4 nm, PDI (12) 57,6 ± 2,5 nm **FT-IR:** 3600-3000, 1050, 940, 792 cm<sup>-1</sup>, **TGA:** 95 % Restmasse,  $\lambda_{exc}$ : Uranin 497 nm, FITC (1) 502 nm, RB 541 nm, RBITC (2) 549 nm,  $\lambda_{em}$ : Uranin 514 nm, FITC (1) 522 nm, RB 565 nm, RBITC (2) 568 nm, PDI (3) nicht messbar, Perylen (8) 558 nm, tetra-funkt.-PDI 650 nm, PDI (12) 615 nm, **<sup>13</sup>C-CP/MAS:**  $\delta$  = 16.68, 58.57 ppm, **<sup>29</sup>Si-CP/MAS:**  $\delta$  = -110.14, -101.87, -92.53 ppm.

### b) Farbstoffkonzentration 0,002 mM

In einem 40 mL Headspace-Vial wurden 25 mL Ethanol, 16,4  $\mu\text{L}$  ( $5,4 \cdot 10^{-5}$  mmol) der jeweiligen Xanthen 3,3 mM Farbstofflösung, 0,5 mL (2,26 mmol) TEOS und 0,75 mL (10,35 mmol) 25 %-ige Ammoniaklösung vorgelegt. Die weitere Vorgehensweise ist analog zu 5.4.1 a)

**Ausbeute:** etwa 80 mg Partikel, **FT-IR:** 3600-3000, 1050, 940, 792  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$ : Uranin 497 nm, FITC (1) 502 nm, RB 541 nm, RBITC (2) 549 nm,  $\lambda_{\text{em}}$ : Uranin 514 nm, FITC (1) 522 nm, RB 565 nm, RBITC (2) 568 nm, **Fluoreszenz-Anisotropie r:** Uranin  $0.028 \pm 0.002$ , FITC (1)  $0.227 \pm 0.004$ , RB  $0.037 \pm 0.002$ , RBITC (2)  $0.352 \pm 0.009$  (Lösemittel bei allen Messungen: Ethanol).

### 5.4.2 Fluoreszente Kernpartikel mit Farbstoff auf der Oberfläche

Zur Immobilisierung des Farbstoffes auf der Partikeloberfläche wurde analog zu Kapitel 5.4.1 b) vorgegangen, mit der Ausnahme, dass die Zugabe der 3,3 mM Farbstofflösung erst nach 24 h, wenn die Partikel schon gebildet waren, erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde nach Farbstoffzugabe weitere 24 h bei RT gerührt und die Partikel wie zuvor beschrieben aufgearbeitet.

Die für Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen nötige quantitative Farbstoffabtrennung wurde durch intensives Waschen der Partikel mit 10 kDa Membran-Konzentratoren (Corning® Spin-X® UF Konzentratoren) erreicht.

**Ausbeute:** etwa 80 mg Partikel, **FT-IR:** 3600-3000, 1050, 940, 792  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{exc}}$ : Uranin 497 nm, FITC (1) 502 nm, RB 541 nm, RBITC (2) 549 nm,  $\lambda_{\text{em}}$ : Uranin 514 nm, FITC (1) 522 nm, RB 565 nm, RBITC (2) 568 nm, **Fluoreszenz-Anisotropie r:** Uranin  $0.037 \pm 0.003$ , FITC (1)  $0.316 \pm 0.004$ , RB  $0.045 \pm 0.001$ , RBITC (2)  $0.410 \pm 0.005$  (Lösemittel bei allen Messungen: Ethanol).

### 5.4.3 Immobilisierung von Rhodamin B

Zur Veresterung von Rhodamin B wurden gemäß eines Literaturverfahrens 1 g unmodifizierte Partikel und 100 mg Rhodamin B in 100 mL IBMK bei 100 °C über Nacht erhitzt.<sup>[34]</sup> Nach Abkühlen auf RT wurden die Partikel durch Zentrifugation bei 8000 rpm abgetrennt und sechs Mal mit Ethanol in 10 kDa Membrankonzentratoren gewaschen. Die danach immer noch stark

gefärbten Partikel wurden anschließend bei 80 °C im Vakuum getrocknet und im Mörser zu einem feinen Pulver vermahlen.

**Ausbeute:** etwa 1 g Partikel, **FT-IR:** 3600-3000, 1691, 1645, 1050, 940, 792 cm<sup>-1</sup>,  $\lambda_{exc}$ : 541 nm,  $\lambda_{em}$ : 565 nm.

#### 5.4.4 Alkylierung der Partikeloberfläche

Zur Bildung einer organischen Hülle auf fluoreszierende Partikel wurde ein modifiziertes Literaturverfahren genutzt.<sup>[207]</sup> Als organische Modifizierung wurden vier Kupplungsreagenzien mit verschiedenen Kettenlängen verwendet. In einem Headspace-Vial wurden 100 mg Partikel mit immobilisiertem Rhodamin B (vgl. Kapitel 5.4.3) vorgelegt und für zehn Minuten im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurden unter Schutzgas 10 mL absolutiertes Toluol zugegeben und die Partikel unter Rühren zehn Minuten lang dispergiert. Zur Dispersion wurden anschließend 0,04 mmol (0,4 mmol/g) Funktionalisierungsreagenz (5.1  $\mu$ L Trimethylsilylchlorid (TMSCl), 13.1  $\mu$ L Dodecyltrimethoxysilan (C12), 15.8  $\mu$ M Octadecyltrichlorosilan (C18), 10.8  $\mu$ L 2-[Methoxy(polyethylenoxy)6-9propyl]trimethoxysilan (PEG)) unter starkem Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden die Partikel zehn Minuten bei 8000 rpm zentrifugiert und drei Mal mit frischem Toluol gewaschen. Anschließend wurden die Partikel bei 80 °C im Vakuum über Nacht getrocknet und der erhaltene Feststoff im Mörser zu einem feinen Pulver vermahlen.

**Ausbeute:** TMS 98 mg, C12 92 mg, C18 85 mg Partikel, **DLS:** TMS  $26.7 \pm 2.4$  nm, C12  $29.8 \pm 2.7$  nm, C18  $39.4 \pm 5.4$  nm, **FT-IR:** 3600-3000, 2980-2850, 1395-1460, 1050, 940, 792 cm<sup>-1</sup>, **TGA:** TMS 92.1 %, C12 89.1 %, C18 85.8 %, **<sup>13</sup>C-CP/MAS:** TMS  $\delta = -1,51$  ppm, C12/C18  $\delta = 11.70, 21.85, 29.05, 31.49, 42.06$  ppm, **<sup>29</sup>Si-CP/MAS:** TMS  $\delta = -110.95, -101.87, -93.47, 12,92$  (M<sup>1</sup>) ppm, C12  $\delta = -110.99, -101.87, -93.56, -67.47$  (T<sup>3</sup>),  $-57.39$  (T<sup>2</sup>) ppm, C18  $\delta = -110.43, -101.87, -92.84, -66.69, -57.25$  ppm, PEG  $\delta = -110.74, -101.87, -93.26, -58.92$  ppm.

### 5.5 Auswasch-Experimente

Die Auswasch-Experimente wurden mit 50 nm Silica-Partikel mit den Farbstoffen Uranin, FITC, RB und RBITC durchgeführt (Partikel hergestellt gemäß Kapitel 5.4.1). Neben diesen Kernpartikeln wurden auch RB-NPs mit organischer Hülle (Herstellung gemäß Kapitel 5.4.4) getestet.

Die Kernpartikel wurden ohne vorherige Trocknung nach dem Waschen in die Stammlösungen überführt (siehe **5.4.1**). Partikel mit organischer Hülle wurden nach Trocknung im Vakuum-Ofen bei 80 °C durch Mörsern homogenisiert und in Ethanol redispergiert (3 mg / mL).

Für die Leaching-Experimente wurden 2 mL der jeweiligen Partikel-Stammlösung mit 17 mL Ethanol verdünnt und bei 275 rpm bei RT in verschlossenen Headspace-Vials gerührt. Zur Probenahme wurden 3 mL der Partikelsuspension entnommen und bei 8000 rpm für zehn Minuten zentrifugiert. Anschließend wurden die Proben durch 0,2 µm Spritzen-Filter filtriert, wodurch der Großteil der Partikel (etwa 75 %) entfernt werden konnten.

Für empfindliche spektroskopische Messungen wie die Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen wurde zur kompletten Abtrennung freien Farbstoffes 10 kDa Membran-Konzentratoren verwendet (Corning® Spin-X® UF concentrators).

Nach den einzelnen Abtrenn-Schritten (Zentrifugieren, Filtrieren mit Spritzenfilter, Filtrieren mit 10 kDa-Membran) wurden exemplarisch TEM-Messungen gemacht, um die Effizienz der Abtrennmethoden zu ermitteln (siehe Kapitel **3.4.1**).

Von den Filtraten wurden die Absorptionen gemessen und diese mit der korrigierten Absorption der jeweiligen Partikeldispersion in Relation gesetzt. Die Dispersionen wurden alle vor einer Ulbricht-Kugel gemessen, wodurch Intensitäts-Verluste durch die Streuung der Partikel verringert werden konnten. Zusätzlich wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt, um den Einfluss der Rayleigh-Streuung zu mindern.

Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden alle Auswaschtest-Messungen als Triplikat angefertigt.

## **5.6 Adsorptions-Experimente**

Von PDI (**22**) und Rhodamin B (**2**) wurden Stammlösungen der Konzentrationen 0,5 bis 60 µM in Wasser hergestellt. Von zuvor synthetisierten, unfunktionalisierten Silica-Partikeln verschiedener Größe (10 nm, 150 nm und 360 nm) wurden jeweils 160 mg in ein Headspace-Vial eingewogen und für 30 min im HV getrocknet. Anschließend erfolgte die Zugabe von 5,33 mL der jeweiligen Stammlösung (Partikelkonzentration 30,0 g/L). Alle Proben wurden anschließend eine Stunde lang auf einer Rüttel-Platte geschüttelt und dann mittels 10 kDa-Membran-Zentrifugenröhrchen mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat klar blieb.

## 5.7 Ninhydrin-Test

Es wurde eine 10 mM Ninhydrin-Stammlösung in Wasser hergestellt. Zur Pufferung wurden von der Stammlösung jeweils 3 mL mit 1,5 mL Acetat-Puffer in Headspace-Vials vermischt. Zur Erstellung der Kalibrierreihe wurden 100 bis 400 µL APTES zur gepufferten Lösung getropft und die Mischungen unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Es konnte dann ein Farbumschlag von schwach gelb zu blau-violett beobachtet werden. Die Lösungen mussten zur Bestimmung der Absorption verdünnt werden (0,5 Lösung : 9,5 gepuffertes Wasser).

## 6 QUELLEN

- [1] B. Valeur, J.-C. Brochon, *New Trends in Fluorescence Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2001**.
- [2] P. Sharma, S. Brown, G. Walter, S. Santra, B. Moudgil, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *123–126*, 471–485.
- [3] C. Ding, A. Zhu, Y. Tian, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 20–30.
- [4] W.-H. Zhang, X.-X. Hu, X.-B. Zhang, *Nanomaterials* **2016**, *6*, 81.
- [5] C. Liu, H. Yu, Q. Li, C. Zhu, Y. Xia, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 16291–16298.
- [6] A. S. Klymchenko, E. Roger, N. Anton, H. Anton, I. Shulov, J. Vermot, Y. Mely, T. F. Vandamme, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11876–11886.
- [7] S. Snipstad, S. Hak, H. Baghirov, E. Sulheim, Ý. Mørch, S. Lélú, E. von Haartman, M. Bäck, K. P. R. Nilsson, A. S. Klymchenko, et al., *Cytom. Part A* **2017**, *91*, 760–766.
- [8] H.-H. Yang, H.-Y. Qu, P. Lin, S.-H. Li, M.-T. Ding, J.-G. Xu, *Analyst* **2003**, *128*, 462–466.
- [9] V. J. Hammond, J. W. Aylott, G. M. Greenway, P. Watts, A. Webster, C. Wiles, *Analyst* **2008**, *133*, 71–75.
- [10] B. Liu, F. Zeng, G. Wu, S. Wu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8913–8915.
- [11] A. Burns, P. Sengupta, T. Zedayko, B. Baird, U. Wiesner, *Small* **2006**, *2*, 723–726.
- [12] L. M. Rossi, L. Shi, F. H. Quina, Z. Rosenzweig, *Langmuir* **2005**, *21*, 4277–4280.
- [13] R. Boonsin, G. Chadeyron, J.-P. Roblin, D. Boyer, R. Mahiou, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6562–6569.
- [14] E. J. Park, T. Erdem, V. Ibrahimova, S. Nizamoglu, H. V. Demir, D. Tuncel, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2483–2492.
- [15] S. Das, J. Manam, *Opt. Mater.* **2018**, *79*, 259–263.
- [16] H. Rathnayake, J. Binion, A. McKee, D. J. Scardino, N. I. Hammer, *Nanoscale* **2012**, *4*, 4631.
- [17] K. G. Thomas, P. V. Kamat, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 888–898.

- [18] P. Moraitis, R. E. I. Schropp, W. G. J. H. M. van Sark, *Opt. Mater. (Amst)*. **2018**, *84*, 636–645.
- [19] A. P. Alivisatos, *Science*. **1996**, *271*, 933–937.
- [20] Julian, “Quantum Dot - Die Technik erklärt,” <https://www.entain.de/wiki/quantum-dot-quantenpunkt-technik-fernseher-a991.html>, **2016**.
- [21] A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1028–1042.
- [22] H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, U. Wiesner, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 113–117.
- [23] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, **2007**.
- [24] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [25] M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2810–2814.
- [26] B. Liu, F. Zeng, G. Wu, S. Wu, *Analyst* **2012**, *137*, 3717–3724.
- [27] H. N. Kim, M. H. Lee, H. J. Kim, J. S. Kim, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1465–1472.
- [28] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Baltimore, Maryland, USA, **2006**.
- [29] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [30] Q. De Liu, M. S. Mudadu, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 143–154.
- [31] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53*, 6322–6356.
- [32] A. van Blaaderen, A. Vrij, *Langmuir* **1992**, *8*, 2921–2931.
- [33] N. A. M. Verhaegh, A. van Blaaderen, *Langmuir* **1994**, *10*, 1427–1438.
- [34] C.-Y. Hsu, Y.-L. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *350*, 75–82.
- [35] G. Seybold, G. Wagenblast, *Dye. Pigment.* **1989**, *11*, 303–317.
- [36] M. Schneider, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 352–362.
- [37] E. Enkvist, A. Vaasa, M. Kasari, M. Kriisa, T. Ivan, K. Ligi, G. Raidaru, A. Uri, *ACS*

- Chem. Biol.* **2011**, *6*, 1052–1062.
- [38] N. Feiner-Gracia, M. Beck, S. Pujals, S. Tosi, T. Mandal, C. Buske, M. Linden, L. Albertazzi, *Small* **2017**, *13*, 1–11.
- [39] D. M. Jameson, J. A. Ross, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2685–2708.
- [40] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979.
- [41] B. D. Karstedt, *Platinum Complexes Of Unsaturated Siloxanes And Platinum Containing Organopolysiloxanes*, **1973**, US3775452A.
- [42] A. Ossko, H. Goller, J. Herzig, W. Büchner, A. de Montigny, *Hydrosilylation Products*, **1974**, DE 2251297.
- [43] H. Langhals, A. J. Esterbauer, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 4793–4796.
- [44] H. Langhals, A. J. Esterbauer, S. Kinzel, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1829–1832.
- [45] S.-W. Ha, J. K. Lee, G. R. Beck, *Int. J. Nanomedicine* **2017**, *12*, 8699–8710.
- [46] S.-W. Ha, C. E. Camalier, G. R. Beck, J. K. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, 2881–2883.
- [47] Q. Lin, C. Bao, G. Fan, S. Cheng, H. Liu, Z. Liu, L. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6680–6688.
- [48] J. Ni, B. Li, L. Zhang, H. Zhao, H. Jiang, *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *215*, 174–180.
- [49] B. R. Ware, F. Lanni, *Photochem. Photobiol.* **1981**, *34*, 279–281.
- [50] L. Song, E. J. Hennink, I. T. Young, H. J. Tanke, *Biophys. J.* **1995**, *68*, 2588–2600.
- [51] M. Platkov, R. Tirosh, M. Kaufman, N. Zurgil, M. Deutsch, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2014**, *140*, 306–314.
- [52] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, *51*, L7–L21.
- [53] V. R. Batistela, J. da Costa Cedran, H. P. Moisés de Oliveira, I. S. Scarminio, L. T. Ueno, A. Eduardo da Hora Machado, N. Hioka, *Dye. Pigment.* **2010**, *86*, 15–24.
- [54] V. R. Batistela, D. S. Pelloso, F. D. De Souza, W. F. Da Costa, S. M. De Oliveira Santin, V. R. De Souza, W. Caetano, H. P. M. De Oliveira, I. S. Scarminio, N. Hioka, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2011**, *79*, 889–897.

- [55] A. N. Sinel'nikov, V. Y. Artyukhov, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2013**, *87*, 1409–1416.
- [56] N. O. Mchedlov-Petrossyan, V. I. Kukhtik, V. D. Bezugliy, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 380–397.
- [57] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225–230.
- [58] H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477–500.
- [59] S. Icli, H. Icil, *Spectrosc. Lett.* **1996**, *29*, 1253–1257.
- [60] J. Olmsted, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2581–2584.
- [61] H. Langhals, J. Karolin, L. B.-Å. Johansson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2919–2922.
- [62] L. R. Wilson, B. S. Richards, *Appl. Opt.* **2009**, *48*, 212–220.
- [63] N. B. Kolhe, S. K. Asha, S. P. Senanayak, K. S. Narayan, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 16694–16704.
- [64] R. A. Cormier, B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11004–11006.
- [65] W. Herbst, K. Hunger, *Industrial Organic Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [66] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–5.
- [67] D. Meissner, J. Rostalski, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1551–1552.
- [68] E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, P. A. Van Hal, J. K. J. Van Duren, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, H. Dupin, G. Pourtois, J. Cornil, R. Lazzaroni, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8625–8638.
- [69] A. W. Hains, H. Y. Chen, T. H. Reilly, B. A. Gregg, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4381–4387.
- [70] Y. Lin, Z.-G. Zhang, H. Bai, J. Wang, Y. Yao, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 610–616.
- [71] A. R. Duggal, J. J. Shiang, C. M. Heller, D. F. Foust, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3470–3472.
- [72] G. Li, Y. Zhao, J. Li, J. Cao, J. Zhu, X. W. Sun, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 196–203.
- [73] E. Kozma, W. Mroz, F. Villafiorita-Monteleone, F. Galeotti, A. Andicsova-Eckstein, M.

- Catellani, C. Botta, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 61175–61179.
- [74] M. Sadrai, L. Hadel, R. R. Sauers, S. Husain, K. Krogh-Jespersen, J. D. Westbrook, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7988–7996.
- [75] J. Blechinger, R. Herrmann, D. Kiener, F. J. García-García, C. Scheu, A. Reller, C. Bräuchle, *Small* **2010**, *6*, 2427–2435.
- [76] L. Wang, C. Sun, S. Li, N. Jia, J. Li, F. Qu, K. Goh, Y. Chen, *Polym.* **2016**, *82*, 172–180.
- [77] T. Ribeiro, S. Raja, A. S. Rodrigues, F. Fernandes, C. Baleizão, J. P. S. Farinha, *Dye. Pigment.* **2014**, *110*, 227–234.
- [78] M. Sun, K. Müllen, M. Yin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1513–1528.
- [79] C. A. Fuller, C. E. Finlayson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 31781–31787.
- [80] C. Zhao, Y. Zhang, R. Li, X. Li, J. Jiang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2402–2410.
- [81] M. J. Ahrens, M. J. Tauber, M. R. Wasielewski, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2107–2114.
- [82] A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934.
- [83] Z. Chen, M. G. Debije, T. Debaerdemaeker, P. Osswald, F. Würthner, *Chem. Phys. Chem.* **2004**, *5*, 137–140.
- [84] S. Becker, A. Böhm, K. Müllen, *Chem. - A Eur. J.* **2000**, *6*, 3984–3990.
- [85] R. Schmidt, P. Osswald, M. Könemann, F. Würthner, *Zeitschrift für Naturforschung, B A J. Chem. Sci.* **2009**, *64*, 735–746.
- [86] F. Würthner, P. Osswald, R. Schmidt, T. E. Kaiser, H. Mansikkamaki, M. Könemann, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3765–3768.
- [87] F. Kong, M. Lin, T. Qiu, *Luminescence* **2018**, *33*, 1209–1216.
- [88] F. Würthner, A. Sautter, C. Thalacker, *Angew. Chemie, Int. Ed.* **2000**, *39*, 1243–1245.
- [89] J. Hofkens, T. Vosch, M. Maus, F. Köhn, M. Cotlet, T. Weil, A. Herrmann, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 255–263.
- [90] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, *4*, 1564–1579.
- [91] F. Würthner, C. Thalacker, A. Sautter, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 754–758.
- [92] R. Katoh, S. Sinha, S. Murata, M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *145*, 23–34.

- [93] D. Sriramulu, S. P. Turaga, A. A. Bettioli, S. Valiyaveetil, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 7842.
- [94] F. Fennel, J. Gershberg, M. Stolte, F. Würthner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 7612–7620.
- [95] H. Wang, K. Schaefer, A. Pich, M. Moeller, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4748–4755.
- [96] C. Karapire, C. Zafer, S. Icli, *Synth. Met.* **2004**, *145*, 51–60.
- [97] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, C. K. Chee, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *114*, 328–332.
- [98] S. Li, Q. Wan, Z. Qin, Y. Fu, Y. Gu, *Langmuir* **2016**, *32*, 9180–9187.
- [99] M. F. Zawrah, H. M. Abd-el-, *J. Ovonic Res.* **2009**, *5*, 129–133.
- [100] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259–341.
- [101] J. Livage, C. Sanchez, *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, *145*, 11–19.
- [102] S. Shekar, M. Sander, R. C. Riehl, A. J. Smith, A. Braumann, M. Kraft, *Chem. Eng. Sci.* **2012**, *70*, 54–66.
- [103] T. Aubert, F. Grasset, S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier, H. Haneda, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 201–208.
- [104] H. Yamauchi, T. Ishikawa, S. Kondo, *Colloids and Surfaces* **1989**, *37*, 71–80.
- [105] F. J. Arriagada, K. Osseo-Assare, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170*, 8–17.
- [106] C. Su, B. Y. Hong, C. M. Tseng, *Catal. Today* **2004**, *96*, 119–126.
- [107] A. Rajaeiyan, M. M. Bagheri-Mohagheghi, *Adv. Manuf.* **2013**, *1*, 176–182.
- [108] S. Shukla, S. Seal, R. Vanfleet, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 119–136.
- [109] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol Gel Science: The Physics And Chemistry Of Sol Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [110] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [111] C. Odenwald, G. Kickelbick, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, *89*, 343–353.
- [112] A. S. Ethiraj, N. Hebalkar, S. Kharrazi, J. Urban, S. R. Sainkar, S. K. Kulkarni, *J. Lumin.* **2005**, *114*, 15–23.
- [113] R. Tapeç, X. J. Zhao, W. Tan, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 405–409.
- [114] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. I. Zukoski, *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *104*, 95–106.

- [115] T. G. Kim, G. S. An, J. S. Han, J. U. Hur, B. G. Park, S. C. Choi, *J. Korean Ceram. Soc.* **2017**, *54*, 49–54.
- [116] B. Yu, H. Cong, L. Xue, C. Tian, X. Xu, Q. Peng, S. Yang, *Anal. Methods* **2016**, *8*, 919–924.
- [117] H. Liu, Y. Wang, H. Li, Z. Wang, D. Xu, *Dye. Pigment.* **2013**, *98*, 119–124.
- [118] E. Gianotti, B. Martins Estevão, F. Cucinotta, N. Hioka, M. Rizzi, F. Renò, L. Marchese, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 10921–10925.
- [119] X. Song, F. Li, J. Ma, N. Jia, J. Xu, H. Shen, *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 1205–1212.
- [120] M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Battistini, S. Marcuz, F. Mancin, E. Rampazzo, U. Tonellato, *Langmuir* **2006**, *22*, 5877–5881.
- [121] D. R. Larson, H. Ow, H. D. Vishwasrao, A. a Heikal, U. Wiesner, W. W. Webb, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2677–2684.
- [122] H. Otsuka, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 246–255.
- [123] A. M. Santiago, T. Ribeiro, A. S. Rodrigues, B. Ribeiro, R. F. M. Frade, C. Baleizão, J. P. S. Farinha, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4579–4587.
- [124] H. Langhals, A. J. Esterbauer, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 4793–4796.
- [125] H. Tröster, *Dye. Pigment.* **1983**, *4*, 171–177.
- [126] J. Blechinger, R. Herrmann, D. Kiener, F. J. García-García, C. Scheu, A. Reller, C. Bräuchle, *Small* **2010**, *6*, 2427–2435.
- [127] Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M.-Y. Han, W. Yang, *Langmuir* **2017**, *33*, 5879–5890.
- [128] P. J. Dale, J. Kijlstra, B. Vincent, *Langmuir* **2005**, *21*, 12250–12256.
- [129] X. Gao, J. He, L. Deng, H. Cao, *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 1715–1719.
- [130] A. Upadhyaya, E. J. Acosta, J. F. Scamehorn, D. A. Sabatini, *J. Surfactants Deterg.* **2006**, *9*, 169–179.
- [131] S. H. Tolbert, D. A. Loy, *J. Ceram. Soc. Japan* **2015**, *123*, 785–792.
- [132] S. Shibata, T. Yano, M. Yamane, *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* **1998**, *37*, 41–44.

- [133] S. Santra, K. Wang, R. Tapeç, W. Tan, *J. Biomed. Opt.* **2001**, *6*, 160–166.
- [134] R. P. Bagwe, C. Yang, L. R. Hilliard, W. Tan, *Langmuir* **2004**, *20*, 8336–8342.
- [135] H. Wu, Q. Huo, S. Varnum, J. Wang, G. Liu, Z. Nie, J. Liu, Y. Lin, *Analyst*. **2008**, *133*, 1550–1555.
- [136] Z. Ye, M. Tan, G. Wang, J. Yuan, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 513–518.
- [137] S. Santra, H. Yang, D. Dutta, J. T. Stanley, P. H. Holloway, W. Tan, B. M. Moudgil, R. A. Mericle, *Chem. Commun.* **2004**, 2810–2811.
- [138] X. He, J. Duan, K. Wang, W. Tan, X. Lin, C. He, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4*, 585–589.
- [139] I. Miletto, A. Gilardino, P. Zamburlin, S. Dalmazzo, D. Lovisolo, G. Caputo, G. Viscardi, G. Martra, *Dye. Pigment.* **2010**, *84*, 121–127.
- [140] X. He, J. Chen, K. Wang, D. Qin, W. Tan, *Talanta* **2007**, *72*, 1519–1526.
- [141] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, V. Kitaev, *Langmuir* **2008**, *24*, 1714–1720.
- [142] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13664–13665.
- [143] I. Tavernaro, C. Cavelius, H. Peuschel, A. Kraegeloh, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2017**, *8*, 1283–1296.
- [144] E. Mahon, D. R. Hristov, K. a Dawson, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7970–2.
- [145] S. Shahabi, L. Treccani, K. Rezwani, *J. Nanoparticle Res.* **2015**, *17*, 270.
- [146] K. B. Gunawardana, N. S. Green, L. A. Bumm, R. L. Halterman, *J. Fluoresc.* **2015**, *25*, 311–317.
- [147] J. Trepte, H. Böttcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2000**, *19*, 691–694.
- [148] E. Mahon, D. R. Hristov, K. a Dawson, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7970–4972.
- [149] A. Jablonski, *Acta Phys. Pol.* **1950**, *10*, 193–206.
- [150] A. Jablonski, *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1961**, *16*, 1–4.
- [151] F. Perrin, *J. Phys. le Radium* **1926**, *7*, 390–401.
- [152] G. Wedler, *Lehrbuch Der Physikalischen Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2004**.

- [153] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [154] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [155] M.-T. Charreyre, P. Zhang, M. A. Winnik, C. Pichot, C. Graillat, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170*, 374–82.
- [156] J. Chen, Y. Sheng, Y. Song, M. Chang, X. Zhang, L. Cui, D. Meng, H. Zhu, Z. Shi, H. Zou, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 3533–3545.
- [157] E. Y. Trofimova, S. A. Grudinkin, Y. A. Kukushkina, D. A. Kurdyukov, A. V. Medvedev, M. A. Yagovkina, V. G. Golubev, *Phys. Solid State* **2012**, *54*, 1298–1305.
- [158] B. Martins Estevão, I. Miletto, L. Marchese, E. Gianotti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 9042–9052.
- [159] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1907**, *57*, 385–471.
- [160] J.-C. Panitz, F. Geiger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 473–477.
- [161] M. S. Kim, S. I. Seok, B. Y. Ahn, S. M. Koo, S. U. Paik, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *27*, 355–361.
- [162] L. A. Rocha, J. M. A. Caiut, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, M. A. U. Martines, J. do C. Freiria, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 155603.
- [163] A. van Blaaderen, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 1–18.
- [164] L. Zhang, M. Veerapandian, K. S. Yun, *BioChip J.* **2014**, *8*, 83–90.
- [165] Z. Iqbal, D. M. Ivory, H. Eckhardt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *158B*, 337–352.
- [166] T. E. Kaiser, V. Stepanenko, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6719–6732.
- [167] A. Cardelli, L. Ricci, G. Ruggeri, S. Borsacchi, M. Geppi, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 1589–1600.
- [168] Y. Luo, J. Lin, H. Duan, J. Zhang, C. Lin, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2234–2236.
- [169] Y. Luo, J. Lin, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 625–630.
- [170] M. A. Wahab, H. Hussain, C. He, *Langmuir* **2009**, *25*, 4743–4750.
- [171] L. Yang, H. Peng, K. Huang, J. T. Mague, H. Li, Y. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1526–1535.
- [172] B. Fouzia, J. Ferguson, K. McKenna, L. E. McNamara, N. I. Hammer, H. Rathnayake,

- New J. Chem.* **2015**, *39*, 2004–2010.
- [173] L. D. White, C. P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *232*, 400–407.
- [174] C. Knöfel, C. Martin, V. Hornebecq, P. L. Llewellyn, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21726–21734.
- [175] T. Engel, G. Kickelbick, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 149–157.
- [176] H. Langhals, L. Feiler, *Perylene-3,4-Dicarboxylic Acid Derivatives, Their Preparation and Use*, **1995**, Patentschrift EP 0 657 436 A2.
- [177] S. M. Dyar, E. A. Margulies, N. E. Horwitz, K. E. Brown, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 13560–13569.
- [178] D. K. Panda, F. S. Goodson, S. Ray, R. Lowell, S. Saha, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8775–8777.
- [179] A. J. Jiménez, B. Grimm, V. L. Gunderson, M. T. Vagnini, S. Krick Calderon, M. S. Rodríguez-Morgade, M. R. Wasielewski, D. M. Guldi, T. Torres, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 5024–5032.
- [180] J. Baffreau, S. Leroy-Lhez, N. V. Anh, R. M. Williams, P. Hudhomme, *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 4974–4992.
- [181] J. B. Birks, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903–974.
- [182] M. Son, K. H. Park, C. Shao, F. Würthner, D. Kim, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3601–3607.
- [183] K. E. Brown, W. A. Salamant, L. E. Shoer, R. M. Young, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2588–2593.
- [184] P. C. Johnson, H. W. Offen, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *18*, 258–260.
- [185] A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, D. T. N. de Lang, R. Sprik, W. L. Vos, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1408–1415.
- [186] H. Wang, *Development of Silica-Based Nanopigments*, RWTH Aachen University, **2012**.
- [187] T. Deligeorgiev, D. Zaneva, I. Petkov, I. Timcheva, R. Sabnis, *Dye. Pigment.* **1994**, *24*, 75–81.
- [188] B. Wang, C. Yu, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 1485–1488.

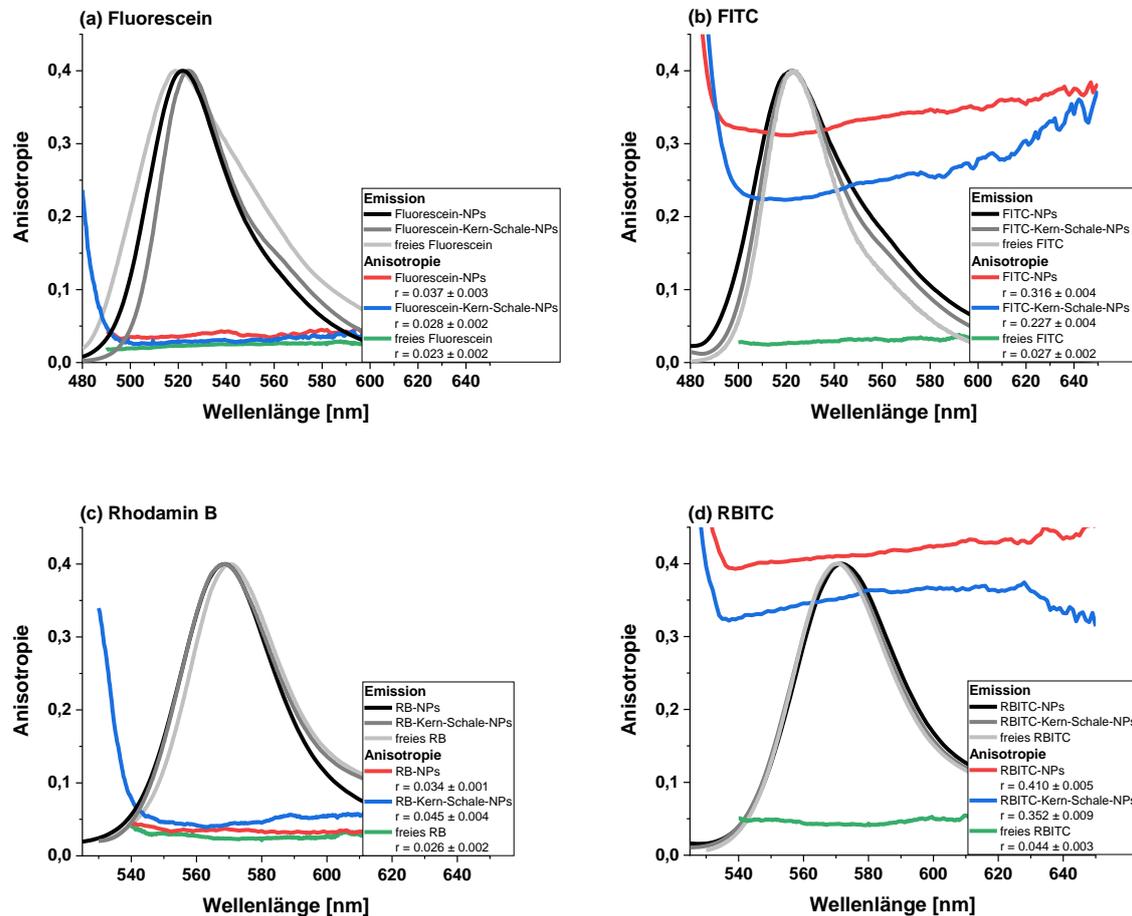
- [189] R. Nyffenegger, C. Quellet, J. Ricka, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *159*, 150–157.
- [190] C. A. R. Costa, C. A. P. Leite, F. Galembek, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4747–4755.
- [191] S. Schäfer, G. Kickelbick, *Polymer* **2015**, *69*, 357–368.
- [192] C. Heinrich, *Isotrope Und Anisotrope Oberflächenmodifizierungen von Oxidischen Nanopartikeln Mit Ionischen Funktionalitäten*, Universität des Saarlandes, **2016**.
- [193] K. Lee, A. N. Sathyagal, A. V. McCormick, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *144*, 115–125.
- [194] G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 1–18.
- [195] G. H. Bogush, C. F. Zukoski IV, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 19–34.
- [196] A. Clasen, S. Wenderoth, I. Tavernaro, J. Fleddermann, A. Kraegeloh, G. Jung, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 35695–35705.
- [197] M. G. Lagorio, E. San Román, *J. Chem. Educ.* **2009**, *79*, 1362–1367.
- [198] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, **2006**.
- [199] J. Liang, Z. Xue, J. Xu, J. Li, H. Zhang, W. Yang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *426*, 33–38.
- [200] S. Liang, K. Shephard, D. T. Pierce, J. X. Zhao, *Nanoscale* **2013**, *5*, 9365–9373.
- [201] R. Nyffenegger, C. Quellet, J. Ricka, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *159*, 150–157.
- [202] M. M. Martin, L. Lindqvist, *J. Lumin.* **1975**, *10*, 381–390.
- [203] H. P. Lundgren, C. H. Binkley, *J. Polym. Sci.* **1954**, *14*, 139–58.
- [204] Z. Legnerová, D. Šatínský, P. Solich, *Anal. Chim. Acta* **2003**, *497*, 165–174.
- [205] R. W. Ramette, E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4872–4878.
- [206] D. M. Jameson, J. C. Croney, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* **2003**, *6*, 167–176.
- [207] D. Sriramulu, E. L. Reed, M. Annamalai, T. V. Venkatesan, S. Valiyaveetil, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35993.
- [208] T. Daberkow, F. Meder, L. Treccani, M. Schowalter, A. Rosenauer, K. Rezwani, *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 720–727.
- [209] F. Rancan, Q. Gao, C. Graf, S. Troppens, S. Hadam, S. Hackbarth, C. Kembuan, U.

- Blume-Peytavi, E. Rühl, J. Lademann, et al., *ACS Nano* **2012**, *6*, 6829–6842.
- [210] C. Graf, Q. Gao, I. Schütz, C. N. Noufele, W. Ruan, U. Posselt, E. Korotianskiy, D. Nordmeyer, F. Rancan, S. Hadam, et al., *Langmuir* **2012**, *28*, 7598–7613.
- [211] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum-Verlag, **2004**.
- [212] H.-T. Lu, *Colloid J.* **2013**, *75*, 311–318.
- [213] N. Steinbrück, G. Kickelbick, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2019**, *57*, 1062–1073.
- [214] M. Matussek, M. Filapek, P. Gancarz, S. Krompiec, J. Grzegorz Małecki, S. Kotowicz, M. Siwy, S. Maćkowski, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, et al., *Dye. Pigment.* **2018**, *159*, 590–599.
- [215] A. V. Ustinov, V. V. Dubnyakova, V. A. Korshun, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1467–1473.

## 7 ANHANG

### 7.1 Fluoreszenz-Anisotropie-Spektren

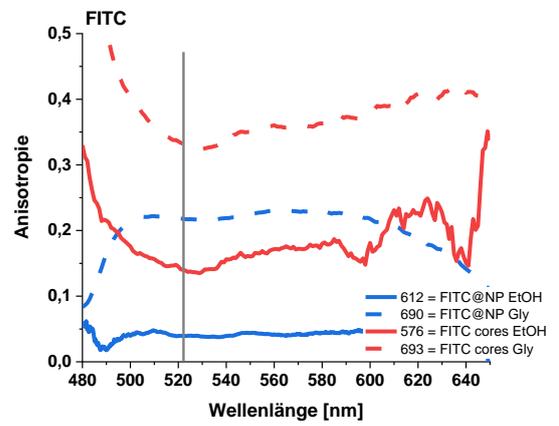
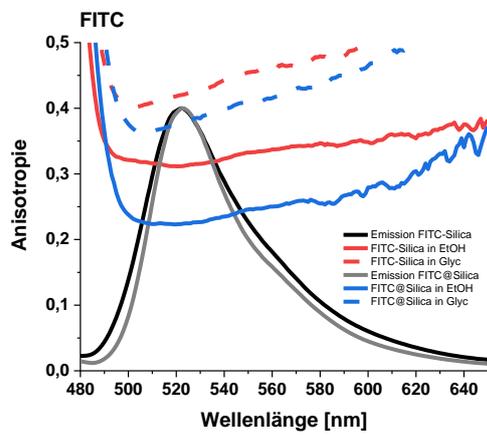
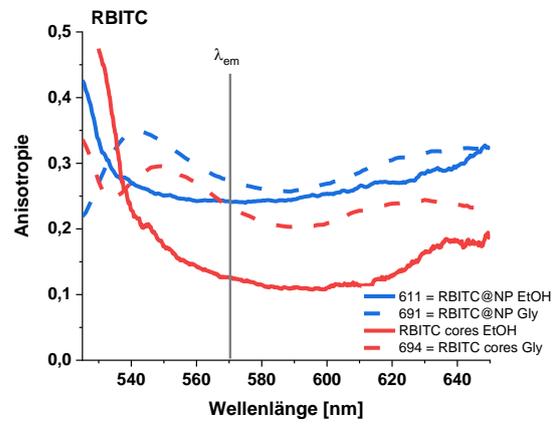
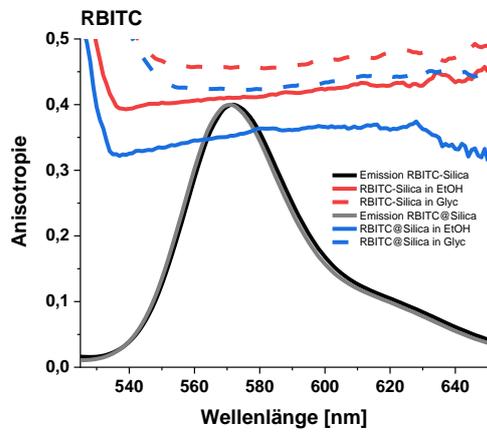
#### 7.1.1 Anisotropien der freien Farbstoffe im Vergleich zu Partikel



7.1.2 Anisotropien in Abhängigkeit von Lösemittel und Farbstoff-Konzentration

Niedrige Konzentration

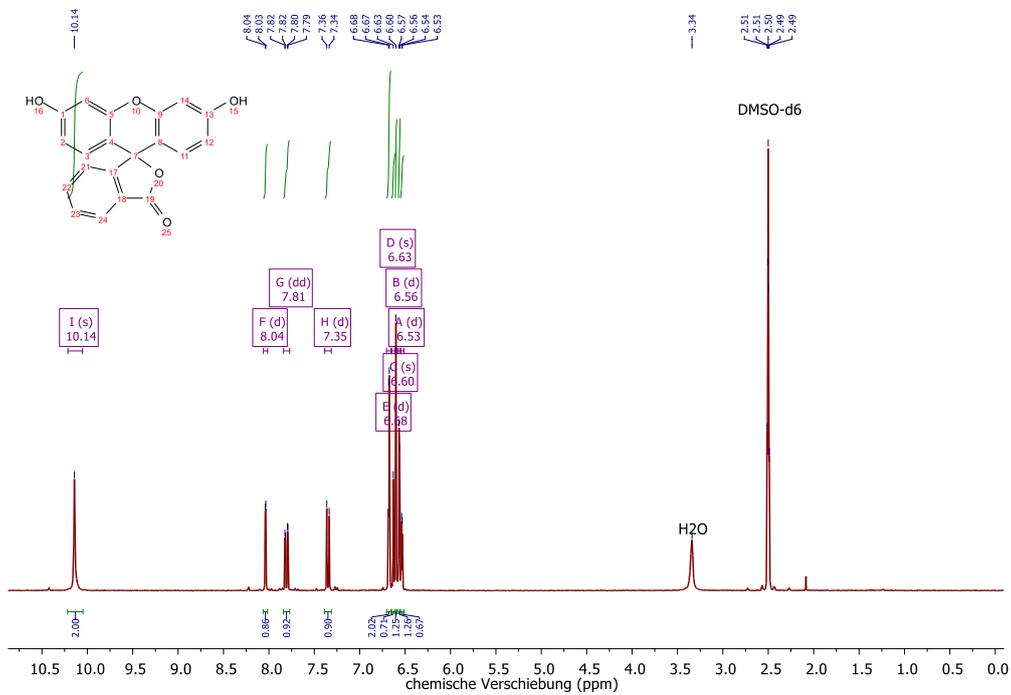
Hohe Konzentration



## 7.2 NMR-Spektren

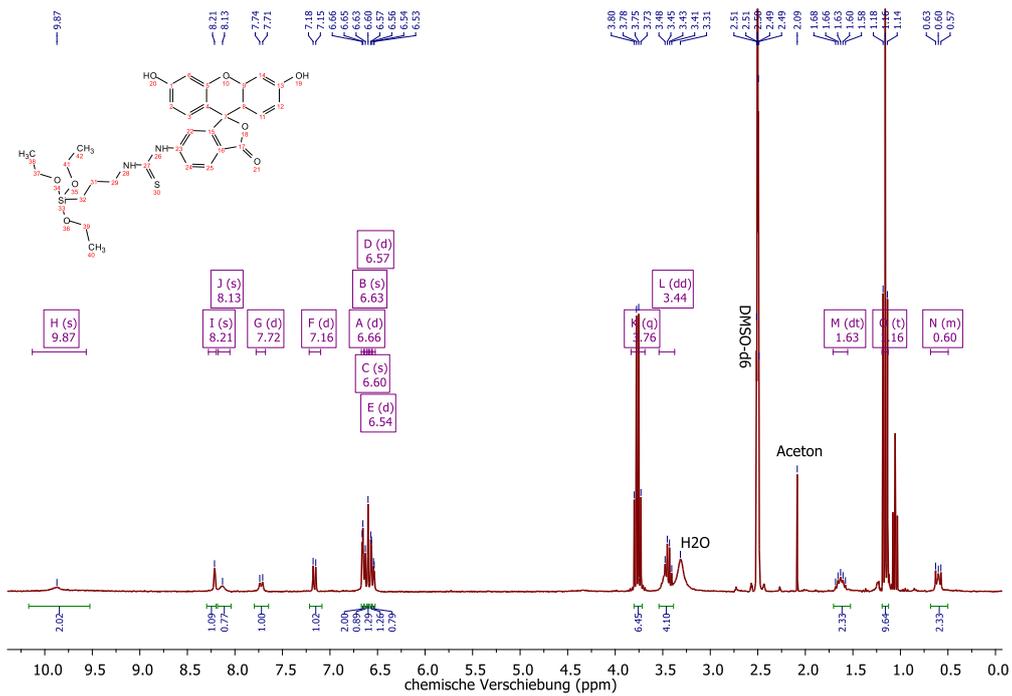
### 7.2.1 Xanthene

#### 7.2.1.1 FITC



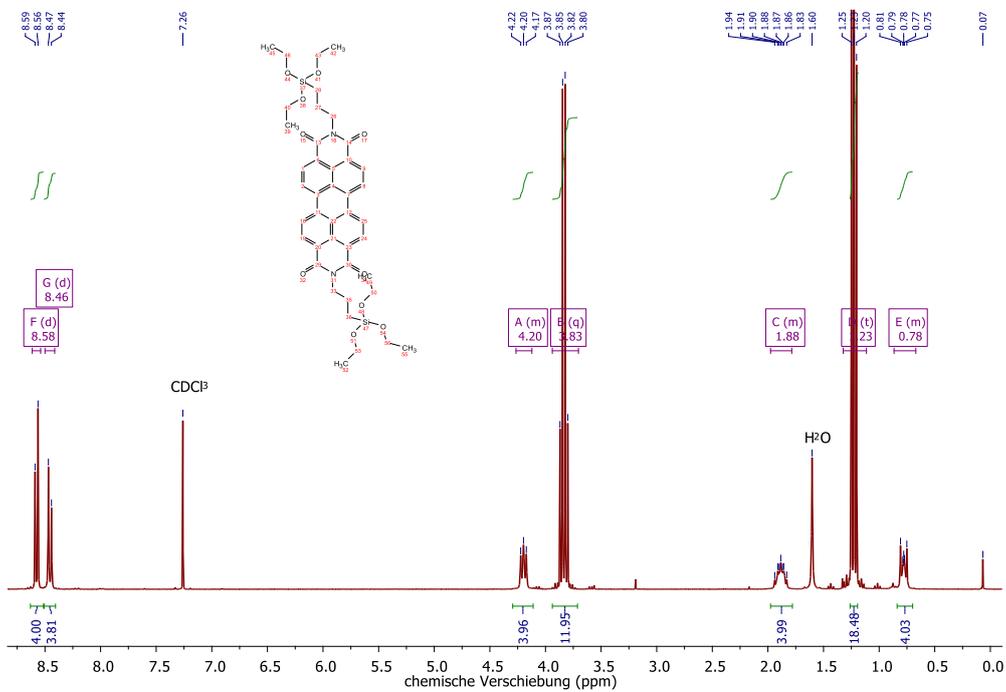
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  = 10.14 (s, 2H), 8.04 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 7.81 (dd,  $J$  = 8.2, 1.9 Hz, 1H), 7.35 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 6.68 (d,  $J$  = 2.2 Hz, 2H), 6.63 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 6.56 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 6.53 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H) ppm.

## 7.2.1.2 FITC-APTES (1)



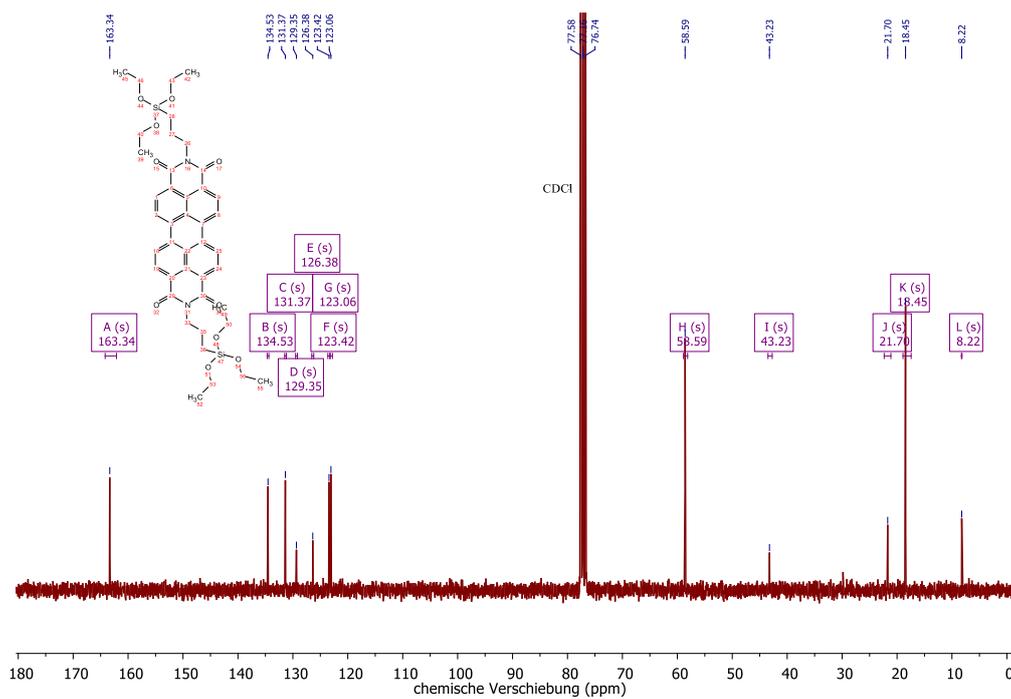
## 7.2.2 Perylene

## 7.2.2.1 Verbindung (3): N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid

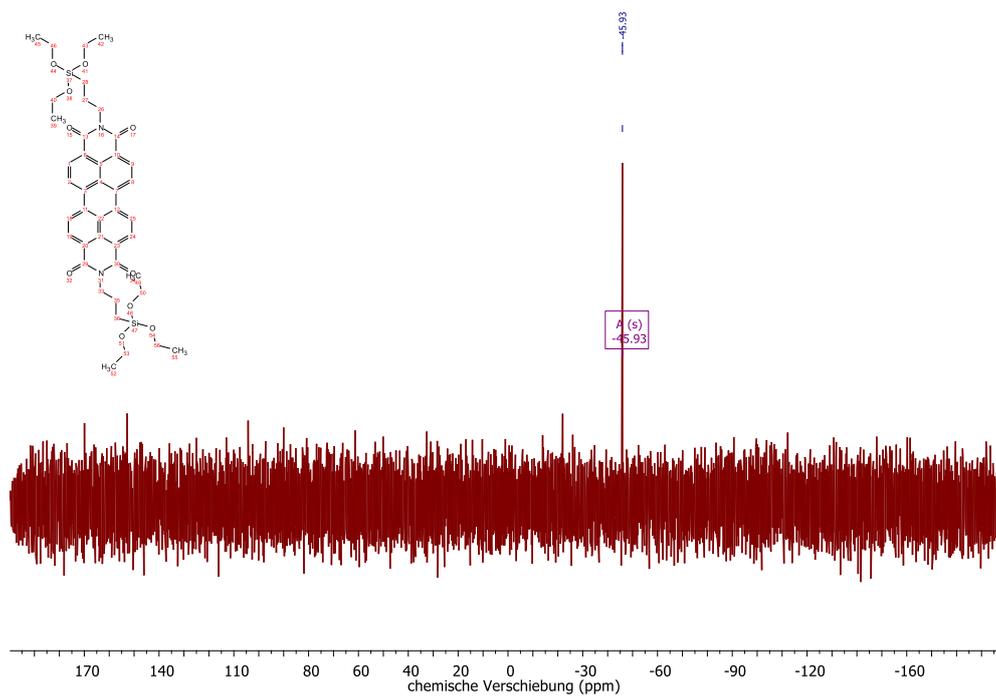


$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.58 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 8.46 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 4.26 – 4.12 (m, 4H), 3.83 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12H), 1.98 – 1.79 (m, 4H), 1.23 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H), 0.87 – 0.67 (m, 4H) ppm.

# Anhang

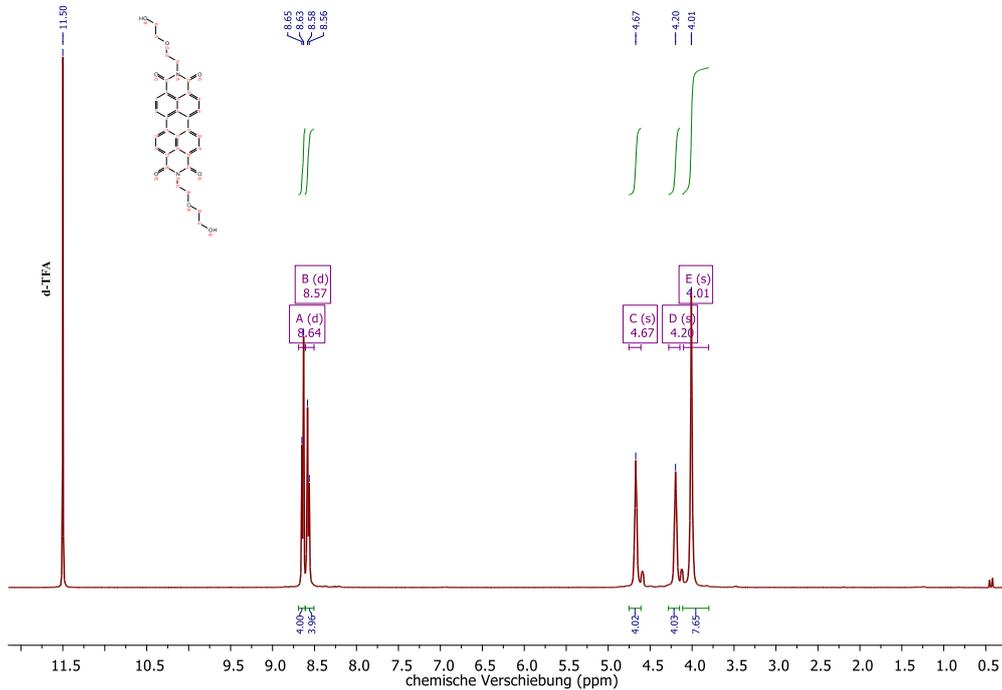


<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 163.34, 134.53, 131.37, 129.35, 126.38, 123.42, 123.06, 58.59, 43.23, 21.70, 18.45, 8.22 ppm.

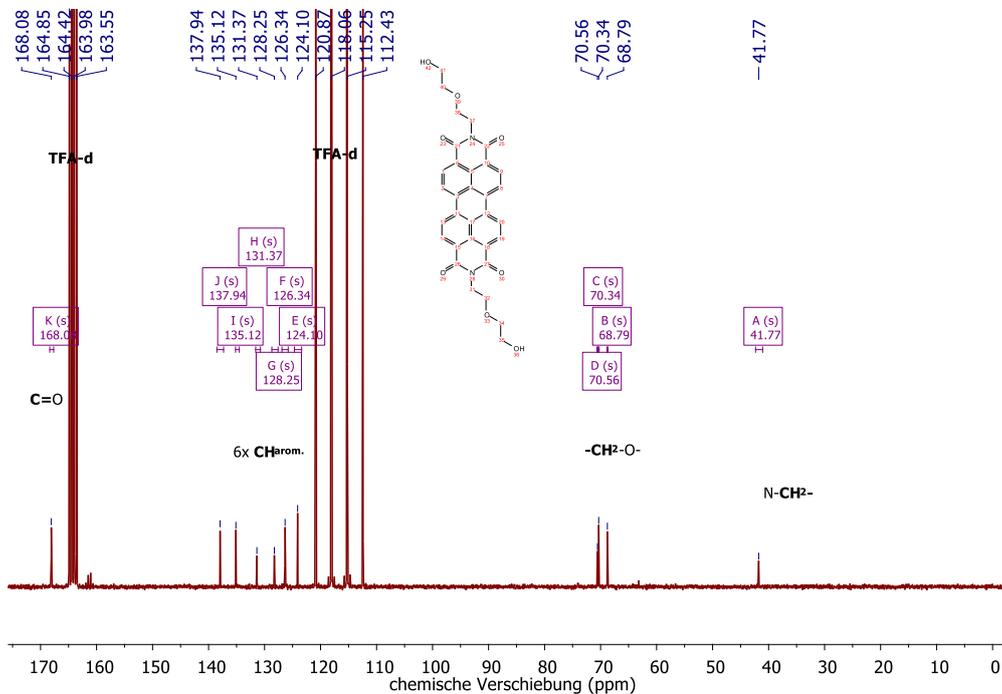


<sup>29</sup>Si NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -45.93 ppm.

### 7.2.2.2 Verbindung (4): N,N'-Bis(2-(2-ethonol ethoxy))-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (4)

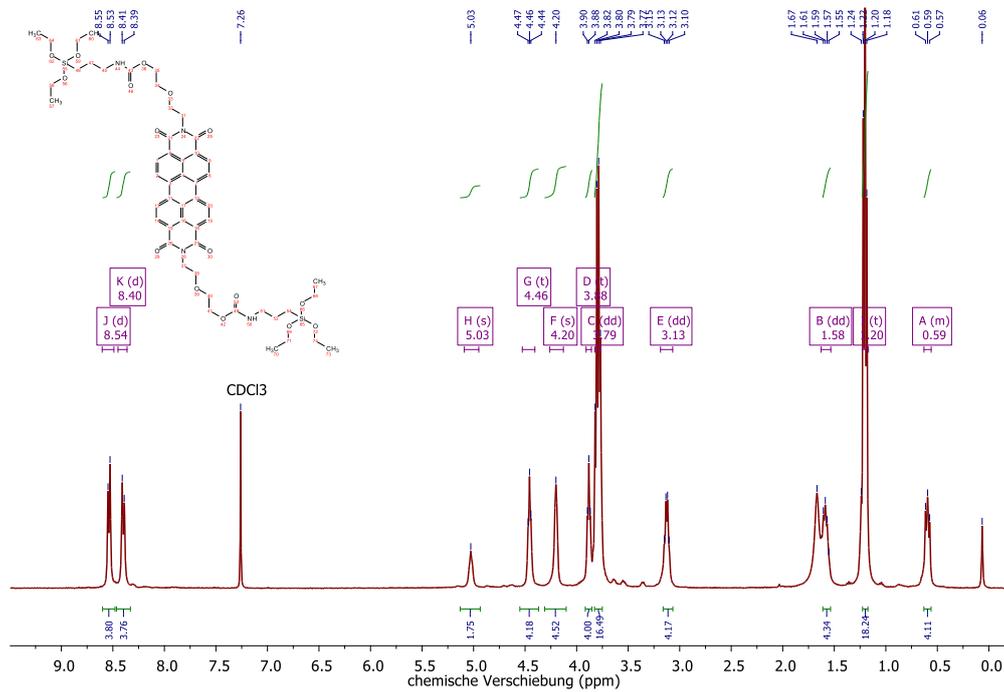


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, d-TFA)  $\delta$  = 8.64 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 4H), 8.57 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 4.67 (bs, 4H), 4.20 (bs, 4H), 4.01 (bs, 8H) ppm.



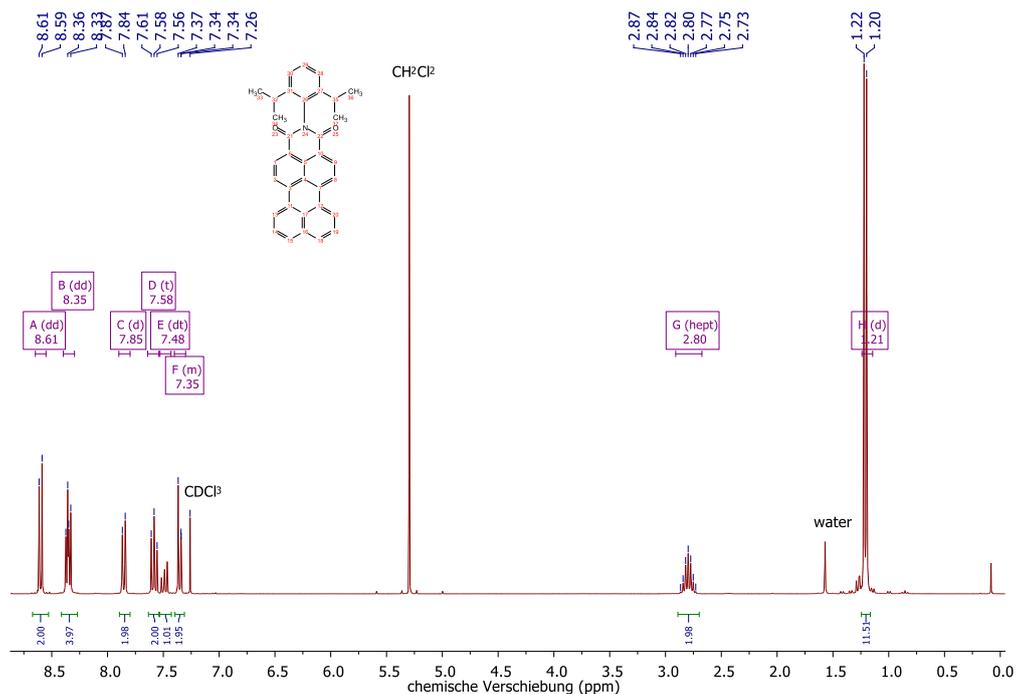
$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 168.08 (s), 137.94 (s), 135.12 (s), 131.37 (s), 128.25 (s), 126.34 (s), 124.10 (s), 70.56 (s), 70.34 (s), 68.79 (s), 41.77 (s) ppm.

### 7.2.2.3 Verbindung (5): N,N'-Bis(2-(2-ethanol(3-(triethoxysilyl)propyl)carbamate)ethoxy)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimid

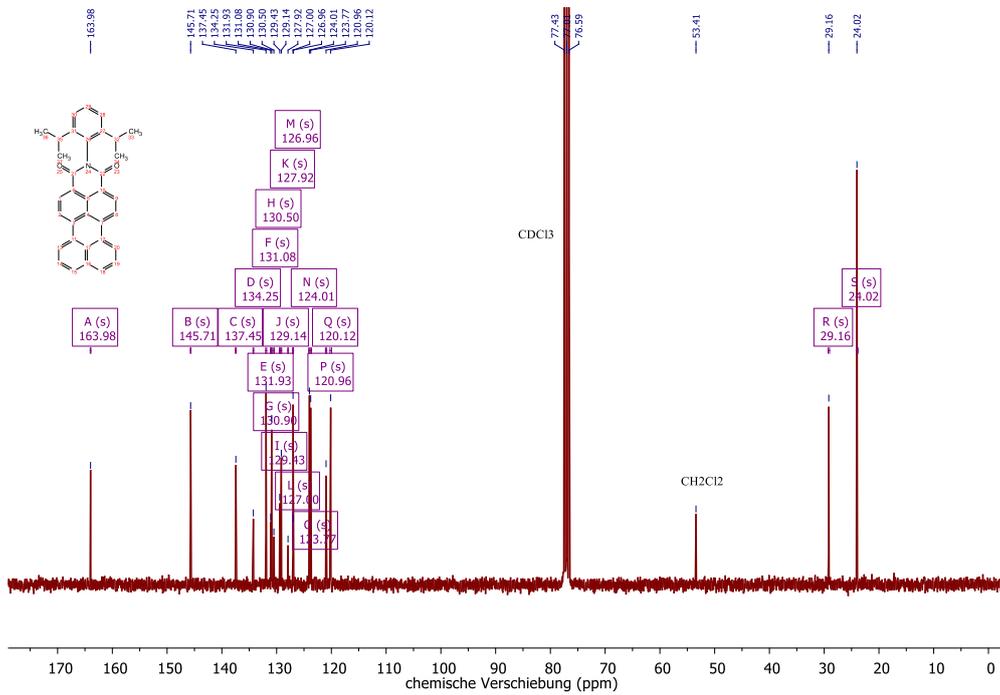


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.54 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.40 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 5.03 (bs, 2H, NH), 4.46 (t,  $J$  = 5.4 Hz, 4H), 4.20 (s, 4H), 3.88 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 4H), 3.79 (sh, 16H), 3.13 (dd,  $J$  = 12.6, 6.3 Hz, 4H), 1.58 (dd,  $J$  = 14.2, 7.0 Hz, 4H), 1.20 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H), 0.63 – 0.56 (m, 4H) ppm.

### 7.2.2.4 Verbindung (6) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid

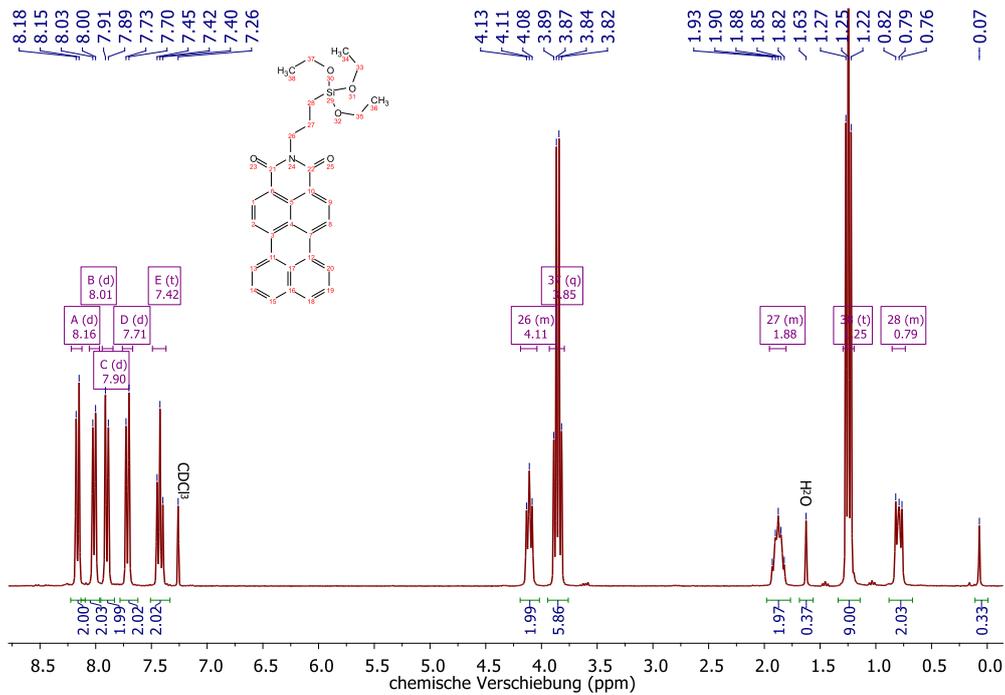


$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.61 (dd,  $J$  = 8.0, 3.8 Hz, 2H), 8.35 (dd,  $J$  = 7.9, 5.4 Hz, 4H), 7.85 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.58 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 7.48 (dt,  $J$  = 16.7, 8.4 Hz, 1H), 7.40 – 7.30 (m, 2H), 2.80 (hept,  $J$  = 6.7 Hz, 2H), 1.21 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 12H).



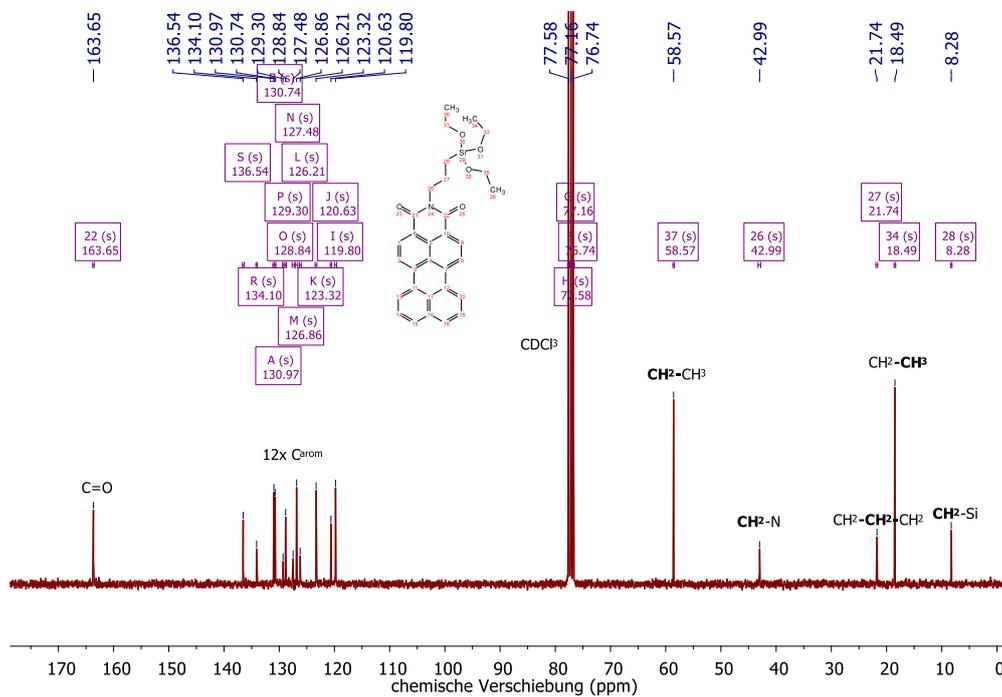
$^{13}\text{C NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 163.98, 145.71, 137.45, 134.25, 131.93, 131.08, 130.90, 130.50, 129.43, 129.14, 127.92, 127.00, 126.96, 124.01, 123.77, 120.96, 120.12, 29.16, 24.02 ppm.

### 7.2.2.5 Verbindung (8): N-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4-dicarboximid

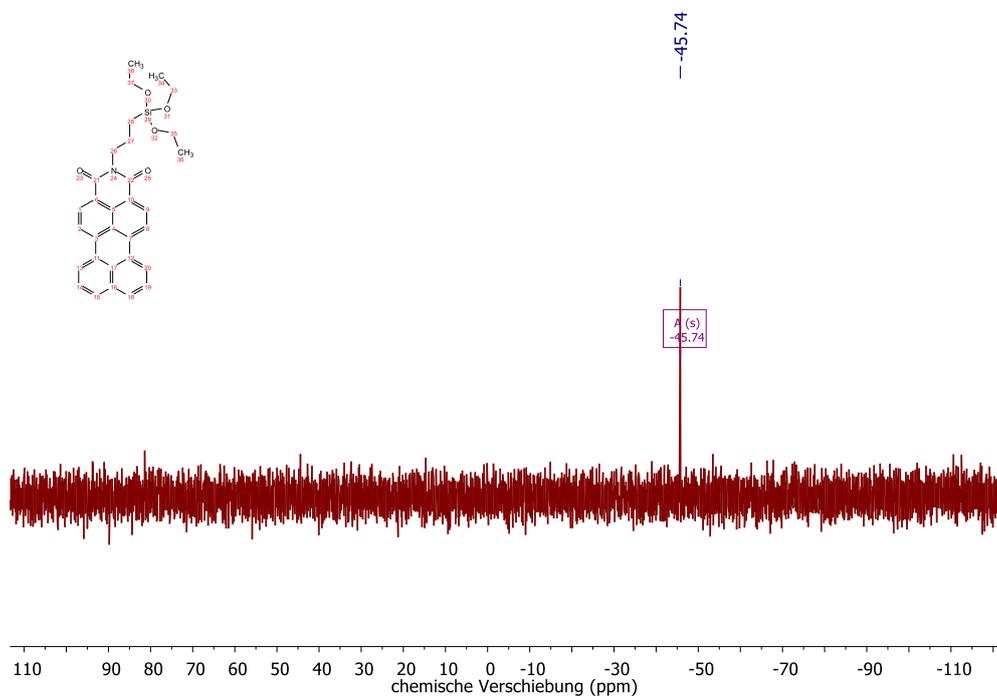


## Anhang

**$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  = 8.16 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 8.01 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.90 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.71 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H), 7.42 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 4.19 – 4.04 (m, 2H), 3.85 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 6H), 1.95 – 1.80 (m, 2H), 1.25 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 9H), 0.85 – 0.74 (m, 2H) ppm.

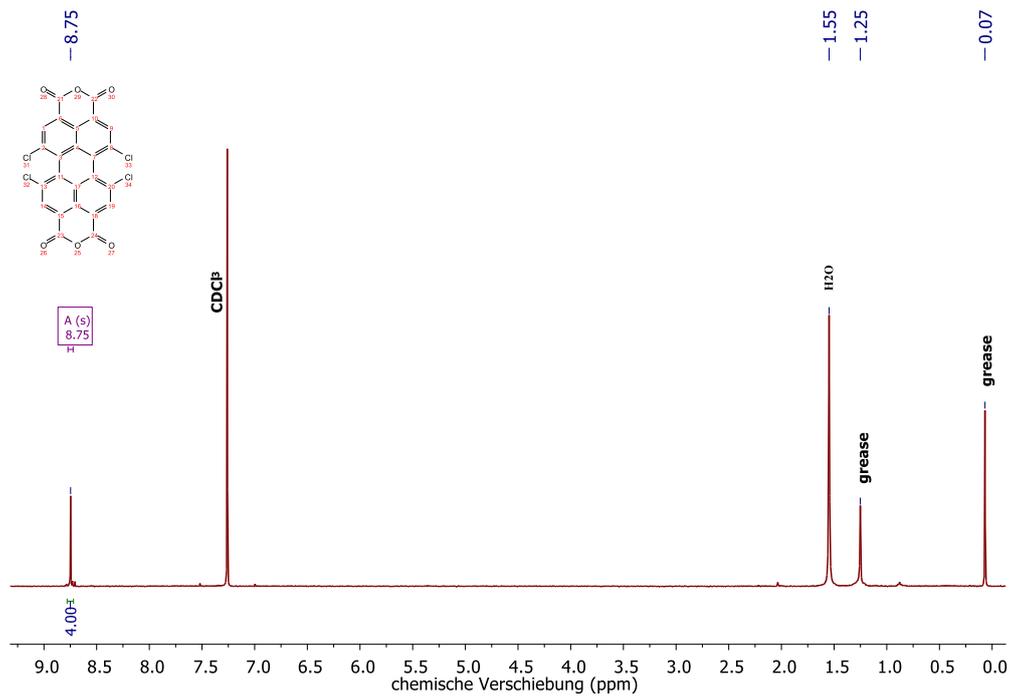


**$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  = 163.65, 136.54, 134.10, 130.97, 130.74, 129.30, 128.84, 127.48, 126.86, 126.21, 123.32, 120.63, 119.80, 77.58, 77.16, 76.74, 58.57, 42.99, 21.74, 18.49, 8.28 ppm.



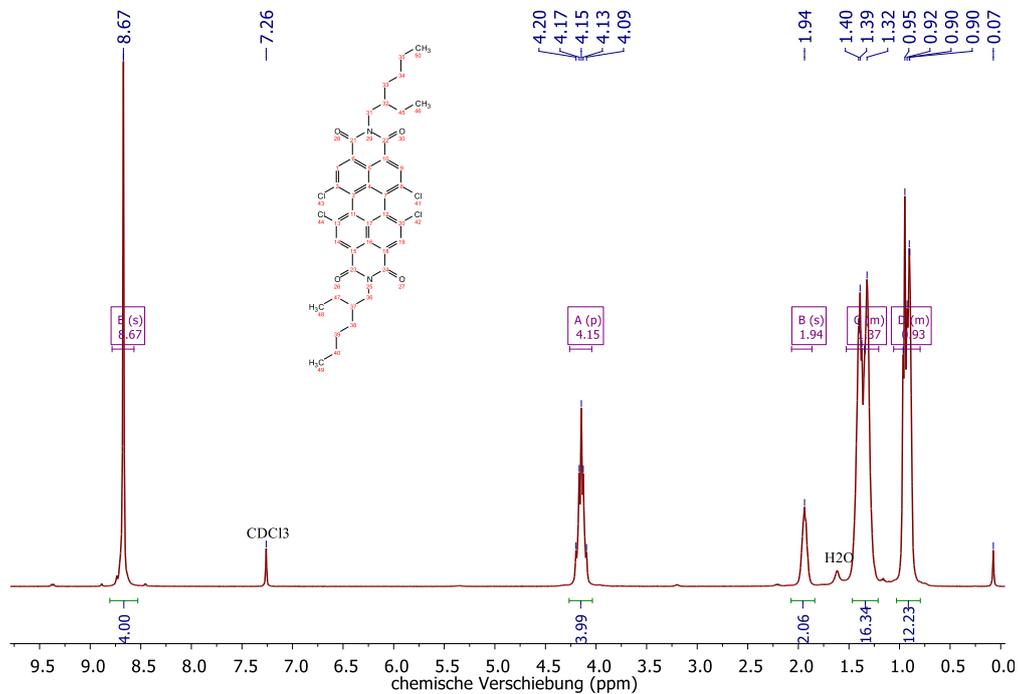
**$^{29}\text{Si}$  NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$  = -45.74 ppm.

## 7.2.2.6 Tetrachloropersäure

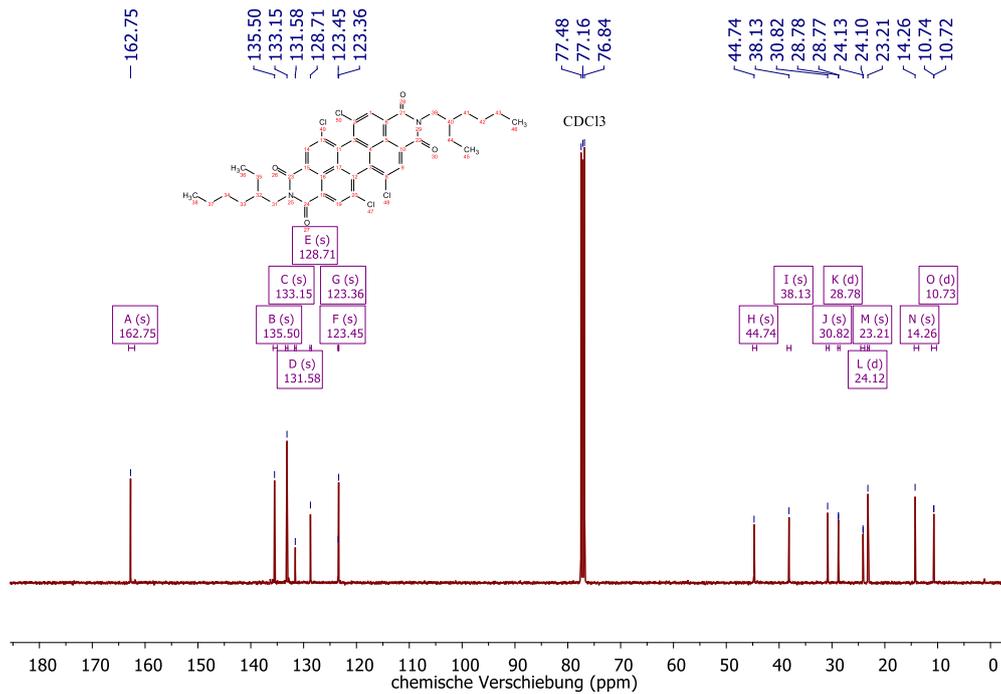


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.75$  (s, 1H) ppm.

## 7.2.2.7 Verbindung (9): N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid

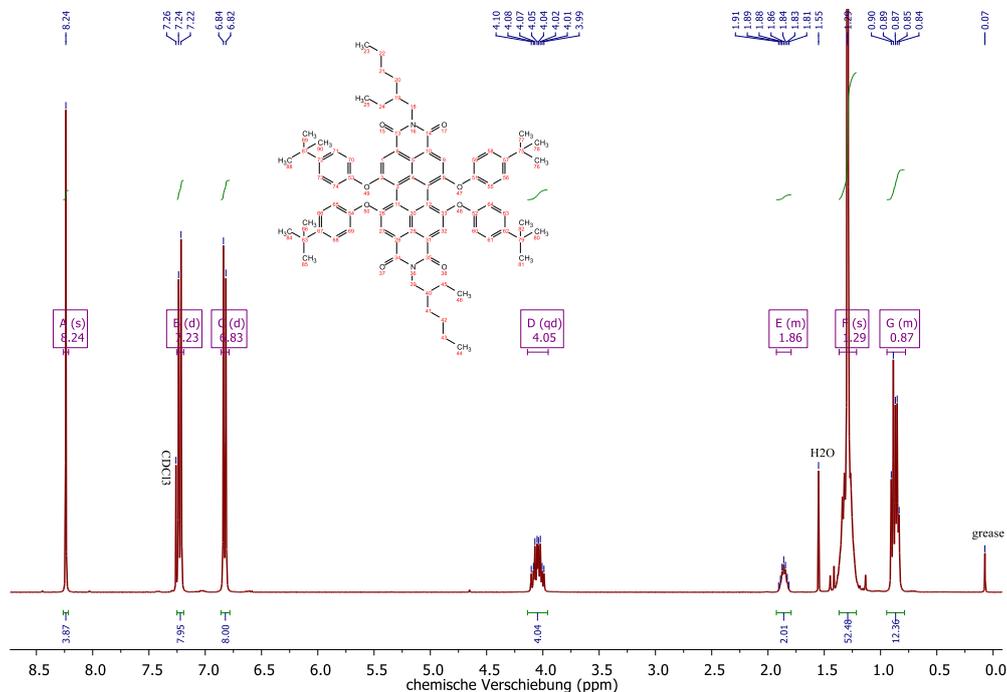


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 8.67$  (s, 4H), 4.15 (p,  $J = 12.8$  Hz, 4H), 1.94 (s, 2H), 1.53 – 1.21 (m, 16H), 1.06 – 0.80 (m, 12H).

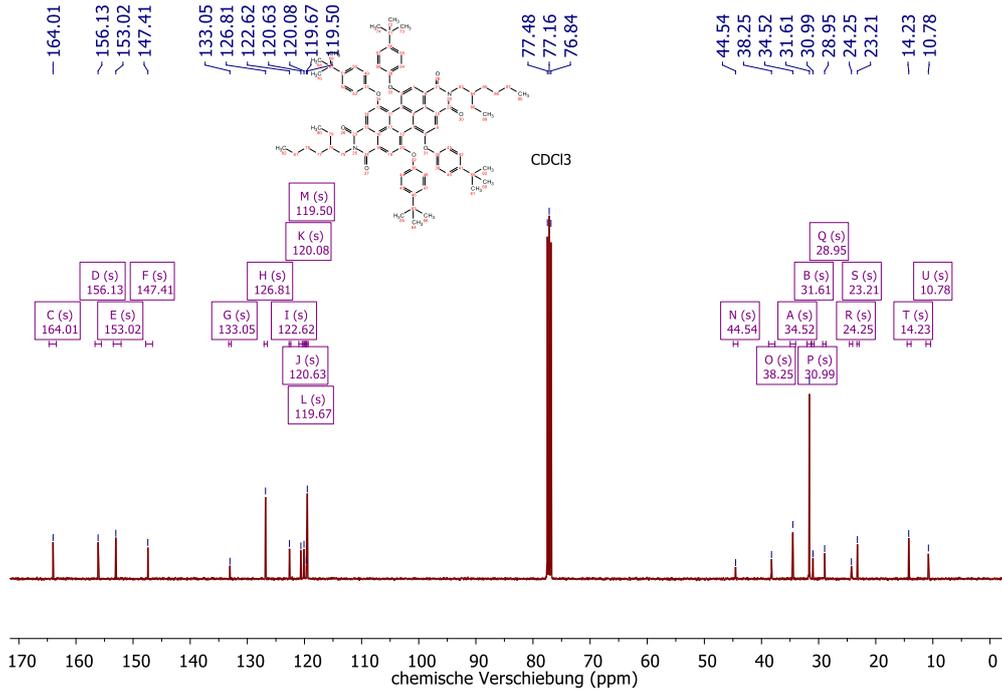


$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 162.75, 135.50, 133.15, 131.58, 128.71, 123.45, 123.36, 44.74, 38.13, 30.82, 28.78, 24.12, 23.21, 14.26, 10.73.

### 7.2.2.8 Verbindung (10): *N,N'*-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-*tert*-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid

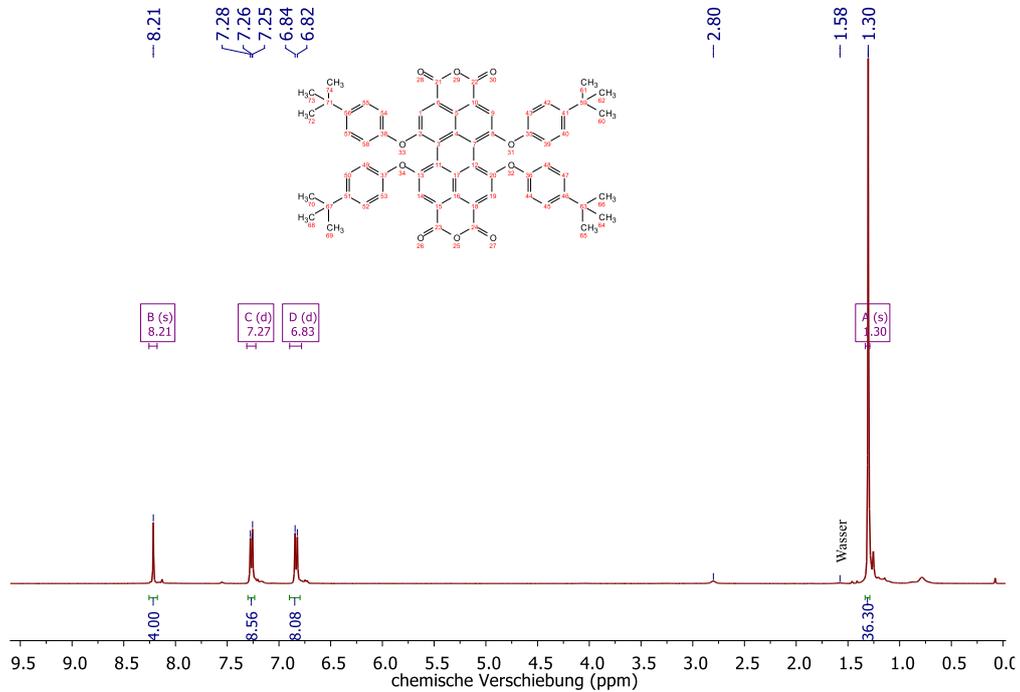


$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.24 (s, 4H), 7.23 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H), 6.83 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H), 4.05 (qd,  $J$  = 13.0, 7.3 Hz, 4H), 1.93 – 1.79 (m, 2H), 1.29 (m, 52H), 0.94 – 0.78 (m, 12H) ppm.

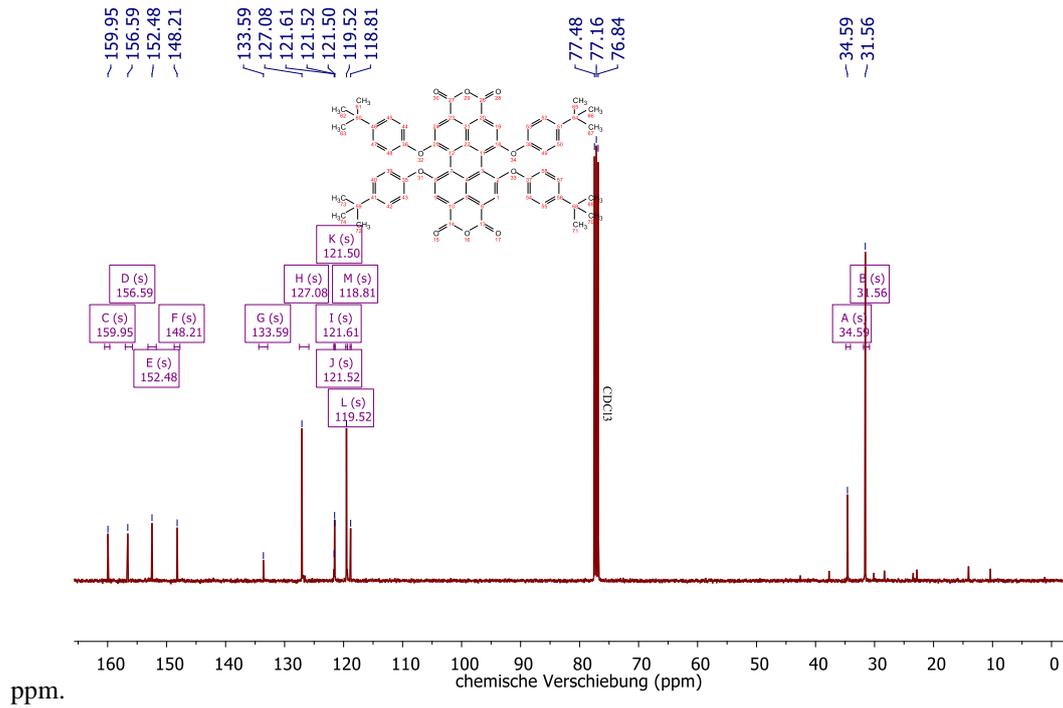


<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 164.01, 156.13, 153.02, 147.41, 133.05, 126.81, 122.62, 120.63, 120.08, 119.67, 119.50, 44.54, 38.25, 34.52, 31.61, 30.99, 28.95, 24.25, 23.21, 14.23, 10.78 ppm.

**7.2.2.9 Verbindung (11): 1,6,7,12-Tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetra-carbonsäurebisanhydrid**

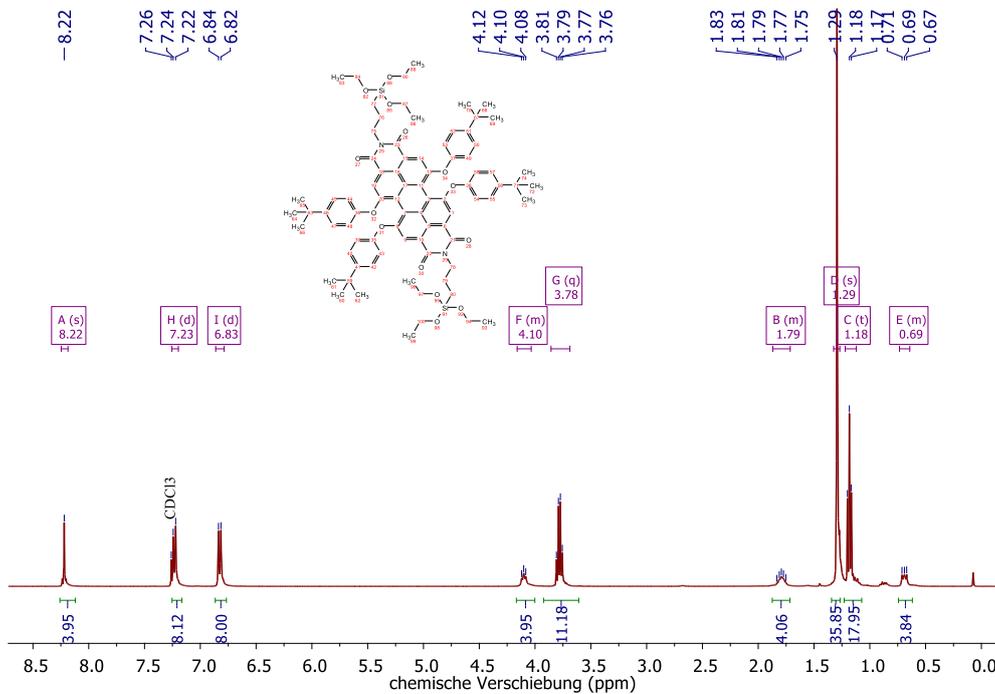


$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.21 (s, 4H), 7.27 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 8H), 6.83 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 8H), 1.30 (s, 36H)



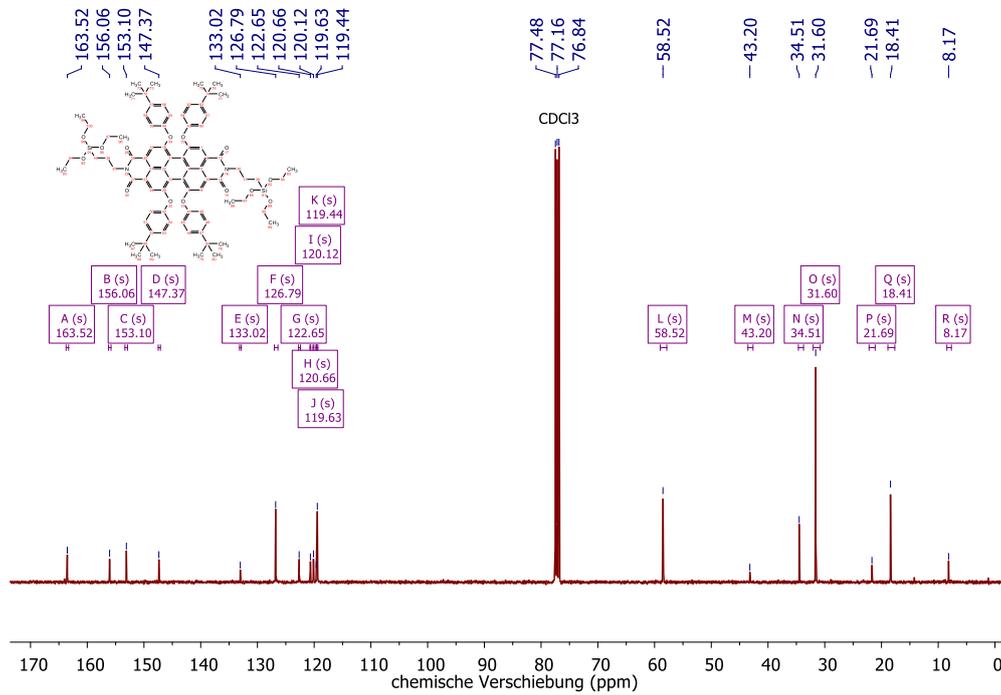
$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 159.95, 156.59, 152.48, 148.21, 133.59, 127.08, 121.61, 121.52, 121.50, 119.52, 118.81, 34.59, 31.56 ppm.

### 7.2.2.10 Verbindung (12): $N,N'$ -Bis(3-triethoxysilylpropyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4,9,10-tetracarboxdiimid

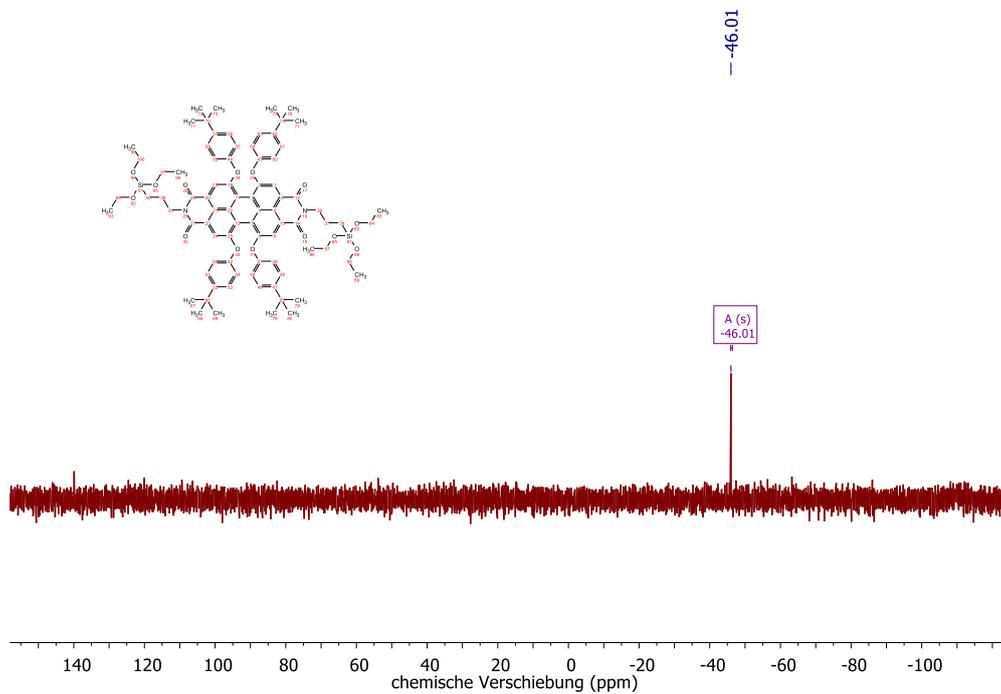


## Anhang

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.22 (s, 4H), 7.23 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H), 6.83 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 8H), 4.16 – 4.03 (m, 4H), 3.78 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 12H), 1.87 – 1.71 (m, 4H), 1.29 (s, 36H), 1.18 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 18H), 0.73 – 0.64 (m, 4H) ppm.

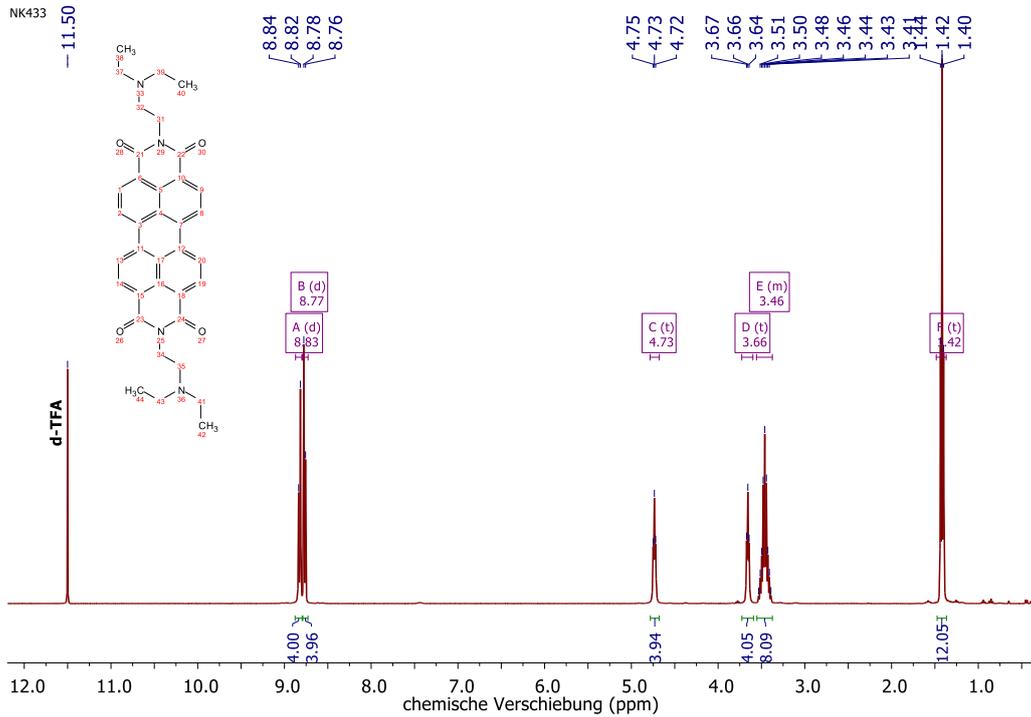


$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 163.52, 156.06, 153.10, 147.37, 133.02, 126.79, 122.65, 120.66, 120.12, 119.63, 119.44, 58.52, 43.20, 34.51, 31.60, 21.69, 18.41, 8.17 ppm.

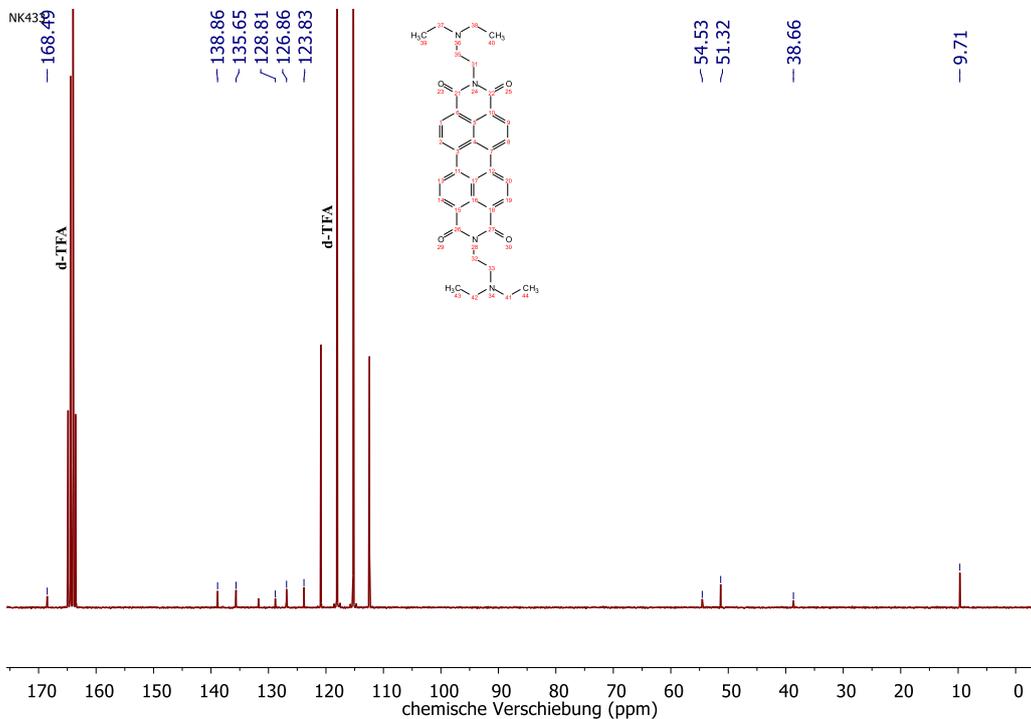


$^{29}\text{Si NMR}$  (79 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = -46.01 ppm.

### 7.2.2.11 Verbindung (13): N,N'-Bis(3-diethylaminopropyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxydiimid

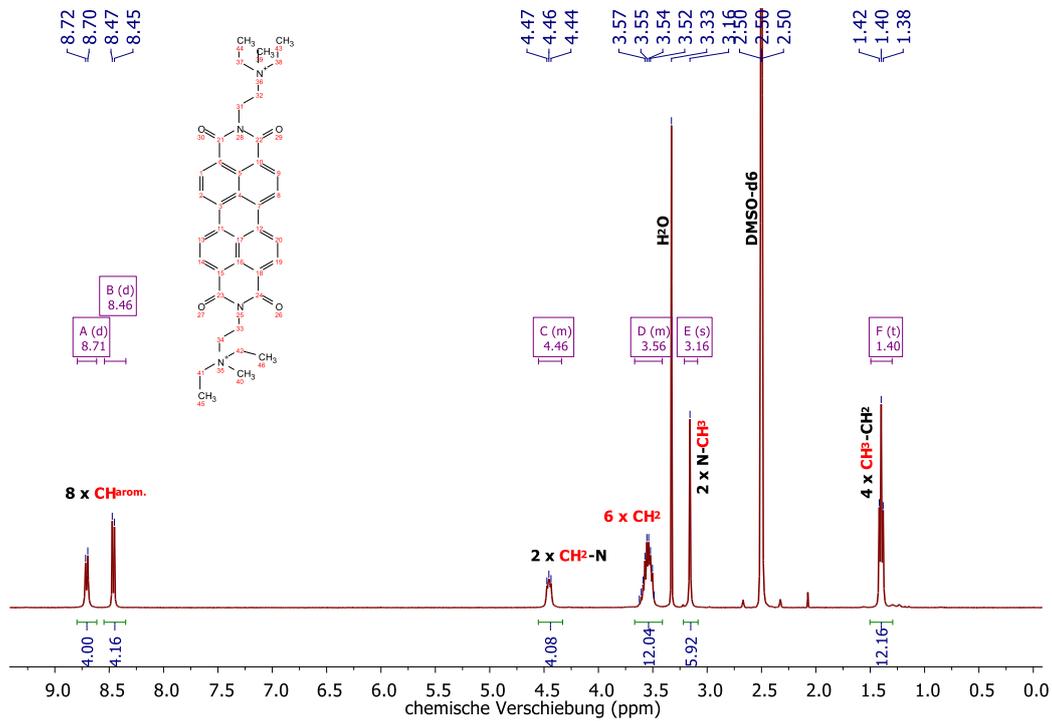


**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, *d*-TFA)**  $\delta$  = 8.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 8.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 4H), 4.73 (t, *J* = 5.7 Hz, 4H), 3.66 (t, *J* = 5.8 Hz, 4H), 3.56 – 3.37 (m, 8H), 1.42 (t, *J* = 7.3 Hz, 12H) ppm.

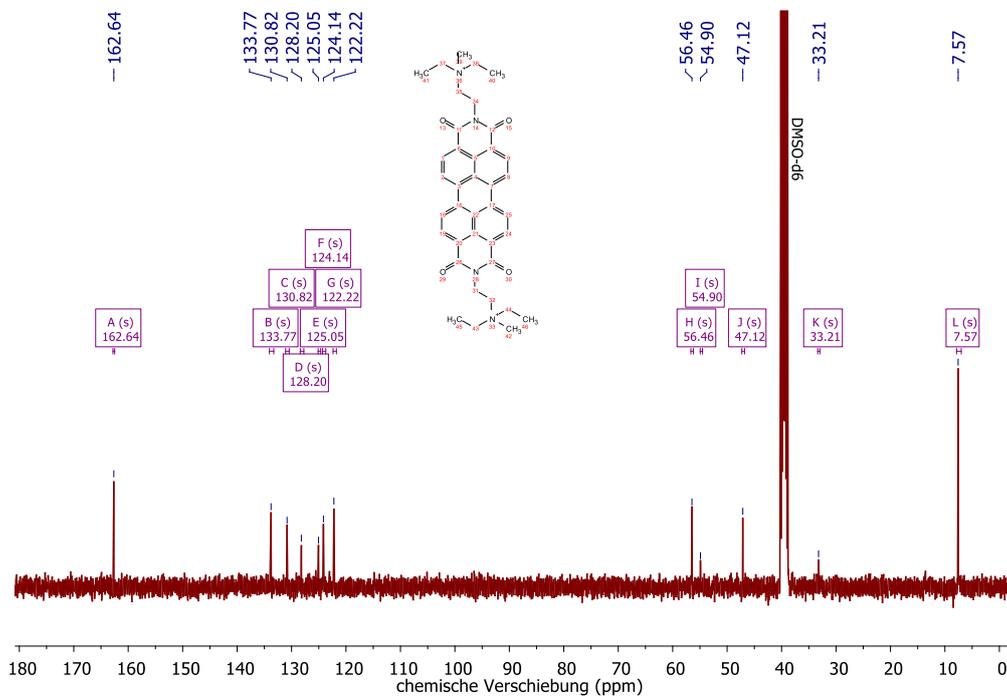


**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, *d*-TFA)**  $\delta$  = 168.49, 138.86, 135.65, 128.81, 126.86, 123.83, 54.53, 51.32, 38.66, 9.71 ppm.

### 7.2.2.12 Verbindung (14b): N,N'-Bis(3-diethylmethylammoniummethyl)-perylen-3,4:9,10-tetracarboxsäurediimid



**<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) δ** = 8.71 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 4H), 8.46 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H), 4.55 – 4.34 (m, 4H), 3.67 – 3.41 (m, 12H), 3.16 (s, 4H), 1.40 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 12H) ppm.

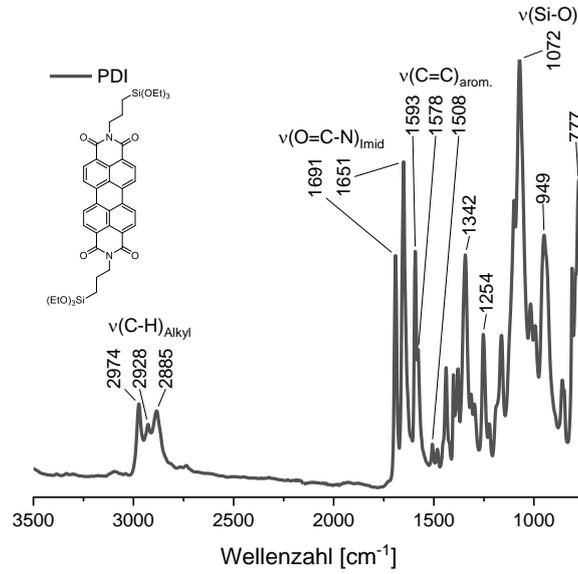


**<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, DMSO) δ** = 162.64, 133.77, 130.82, 128.20, 125.05, 124.14, 122.22, 56.46, 54.90, 47.12, 33.21, 7.57 ppm.

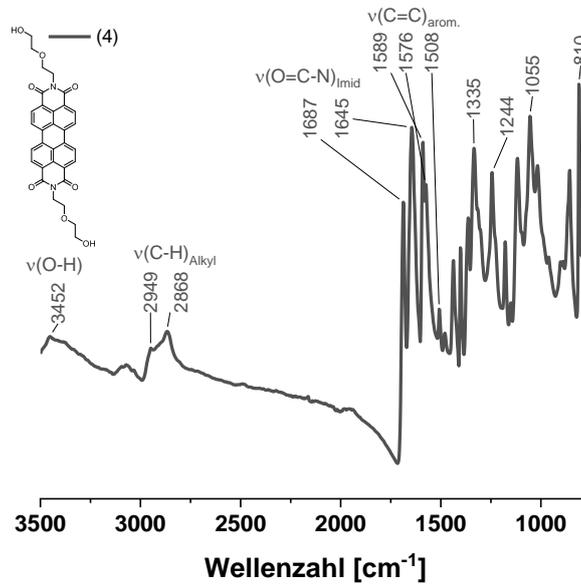
## 7.3 IR-Spektren

### 7.3.1 Perylene

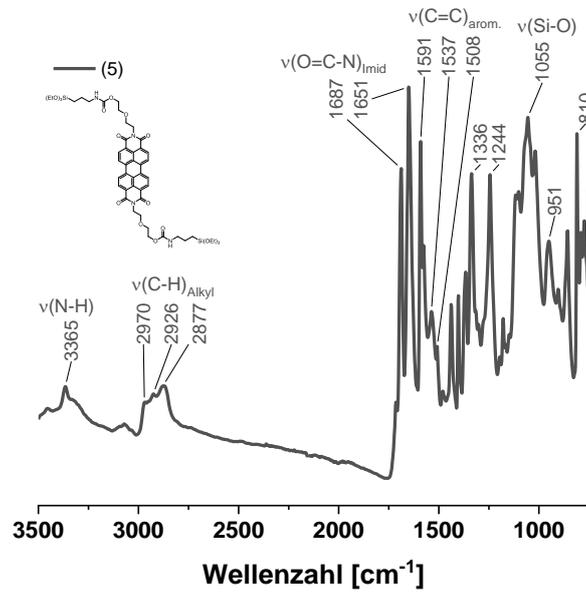
#### 7.3.1.1 Verbindung (3): N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxydiimid



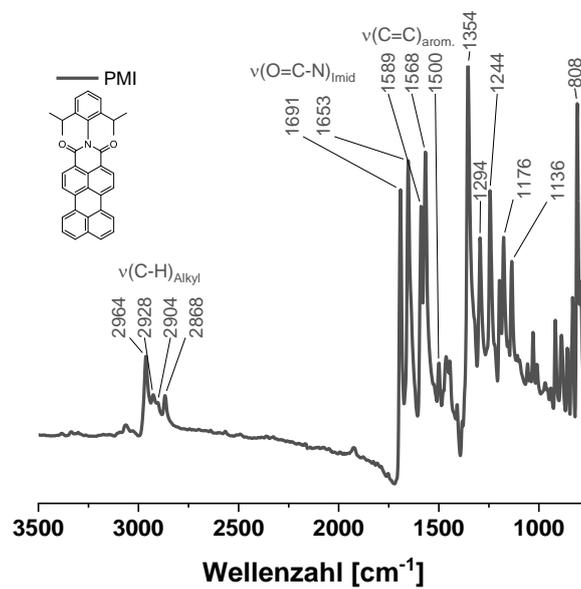
#### 7.3.1.2 Verbindung (4): N,N'-Bis(2-(2-ethanol ethoxy))-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid

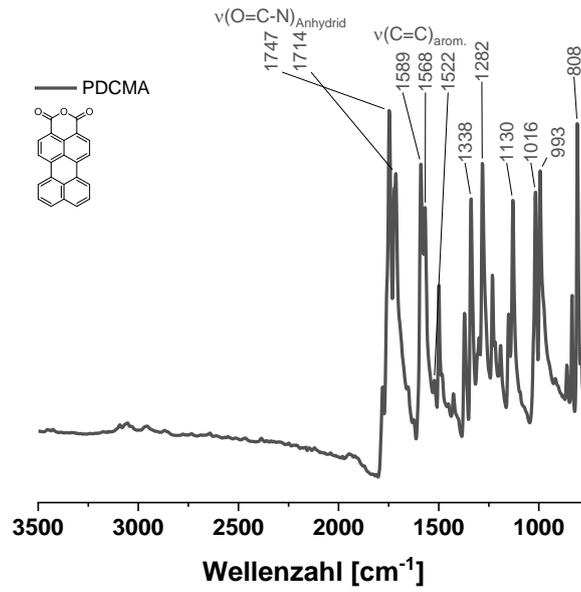
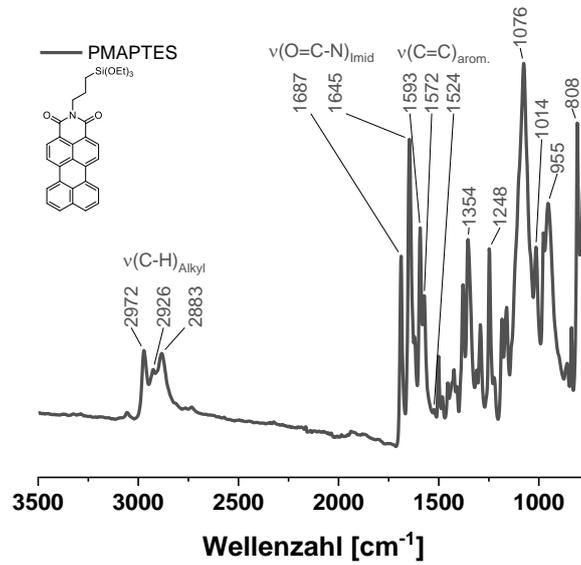


**7.3.1.3 Verbindung (5): N,N'-Bis(2-(2-ethanol(3-(triethoxysilyl)propylcarbamate)ethoxy))-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylsäurediimid**

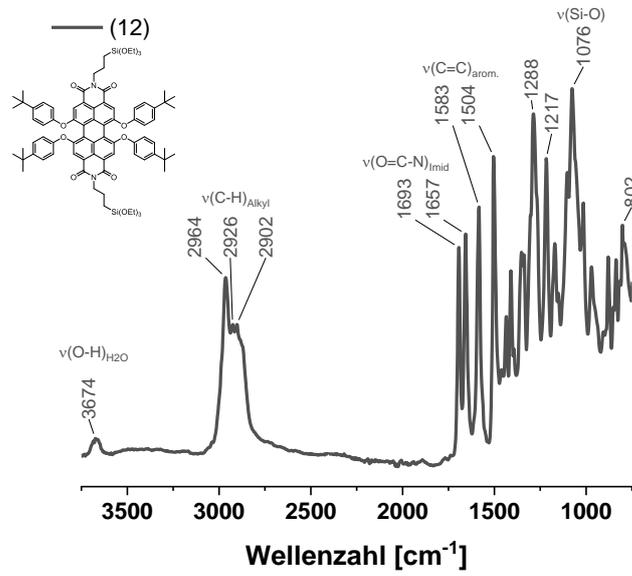


**7.3.1.4 Verbindung (6): N-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid**

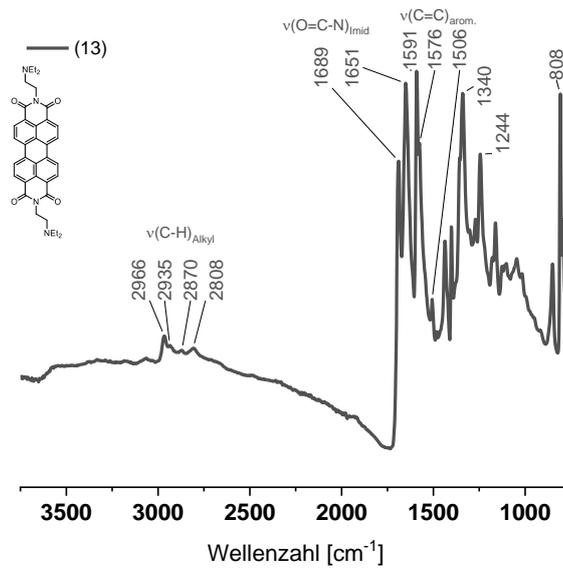


**7.3.1.5 Verbindung (7): 3,4-Perylendicarboxylmonoanhydrid (PDCMA)****7.3.1.6 Verbindung (8): N-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4-dicarboximid**

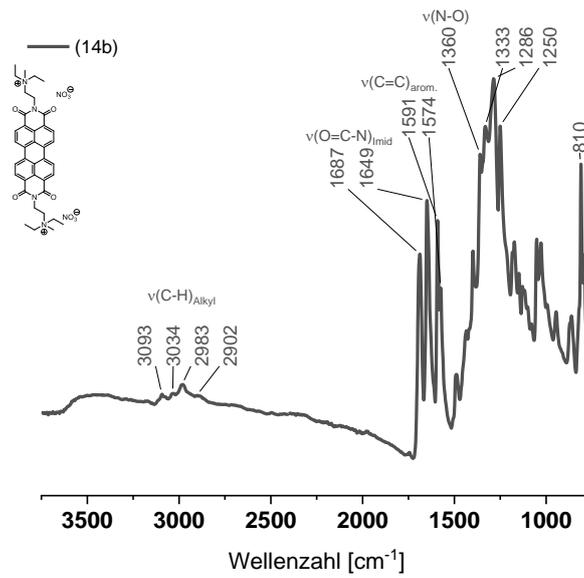
7.3.1.7 Verbindung (12)



7.3.1.8 Verbindung (13)

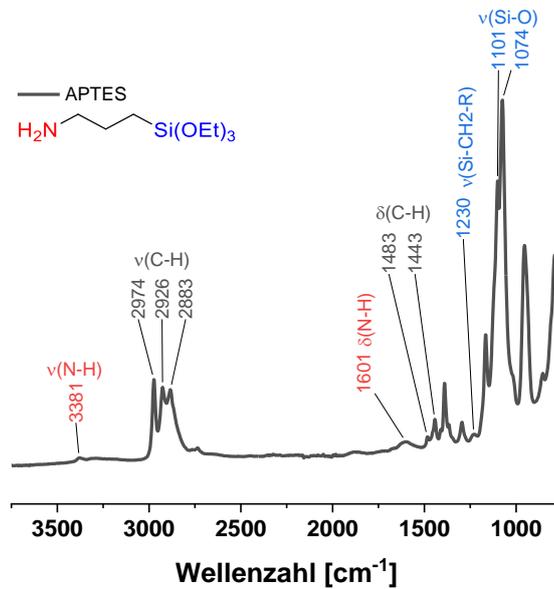


### 7.3.1.9 Verbindung (14b)

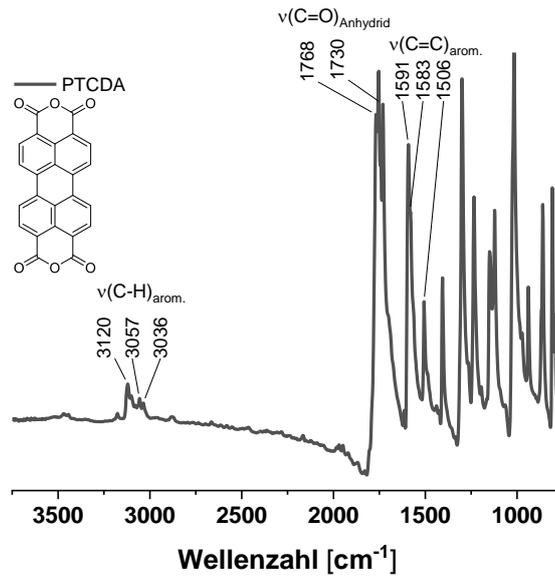


### 7.3.2 Wichtige Edukte

#### 7.3.2.1 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES)



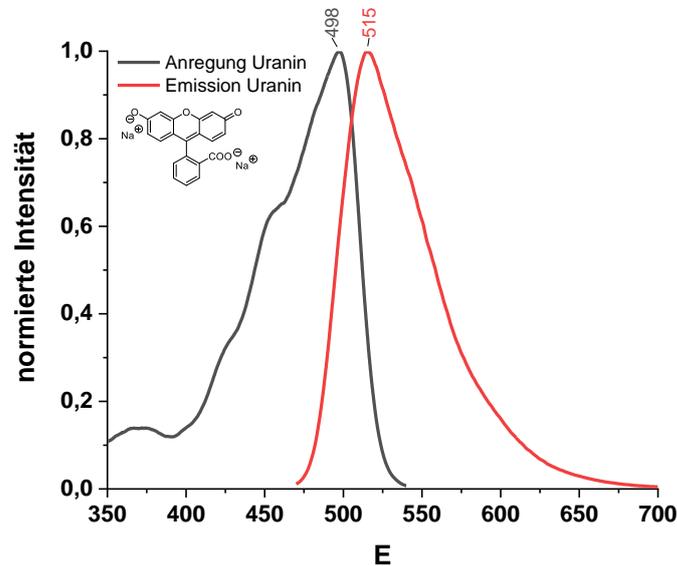
### 7.3.2.2 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)



## 7.4 UV/Vis- und Fluoreszenzspektren

### 7.4.1 Xanthere

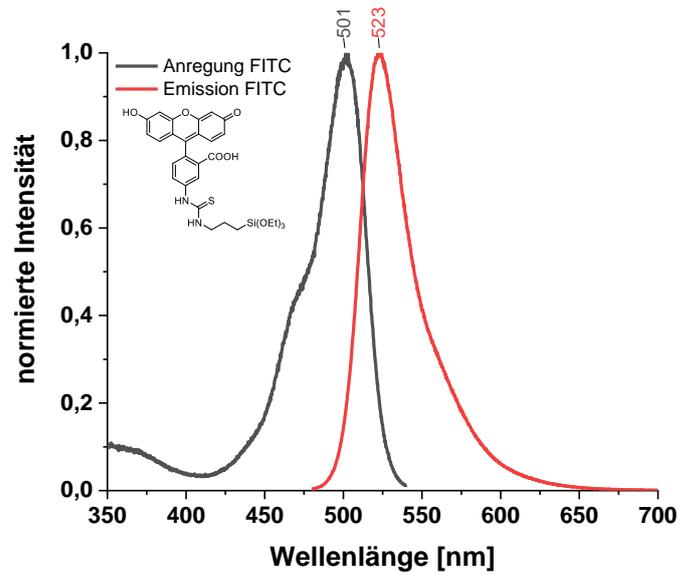
#### 7.4.1.1 Uranin



Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 498 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 515 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 460$  nm

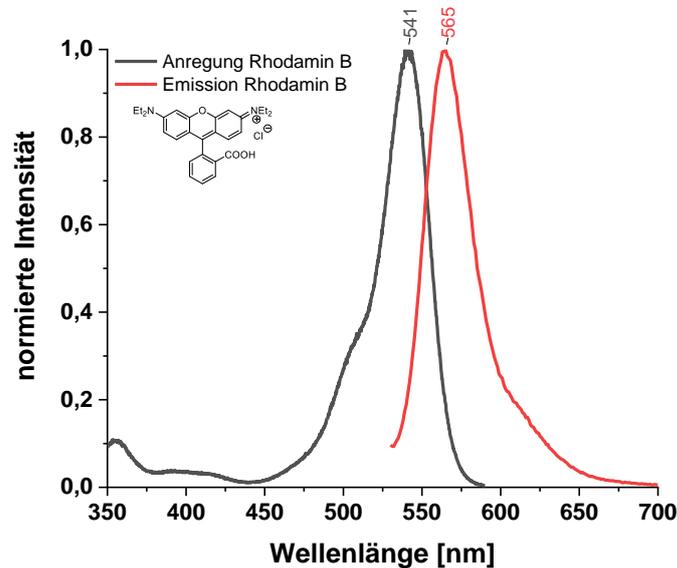
## 7.4.1.2 FITC-APTES (1)



Anregung:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 501 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 550$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 523 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 470$  nm

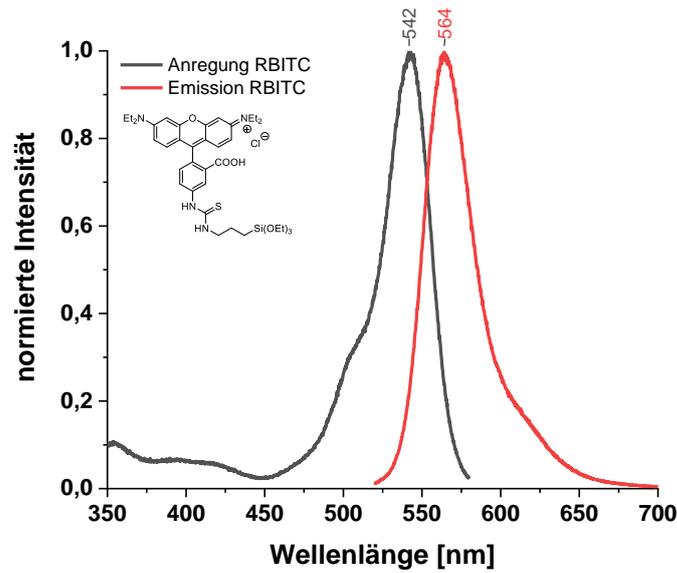
## 7.4.1.3 Rhodamin B



Anregung:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 541 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 600$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 565 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 520$  nm.

## 7.4.1.4 RBITC-APTES (2)

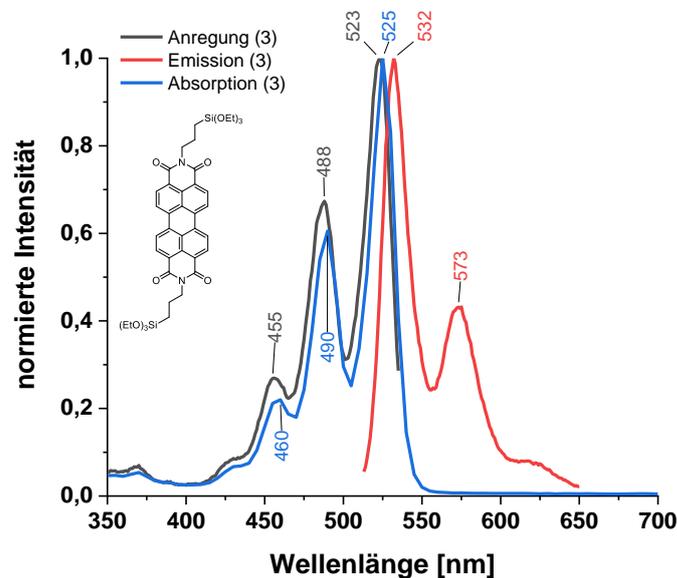


Anregung:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 542 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 590$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O, pH 7) = 564 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  nm

## 7.4.2 Perylene

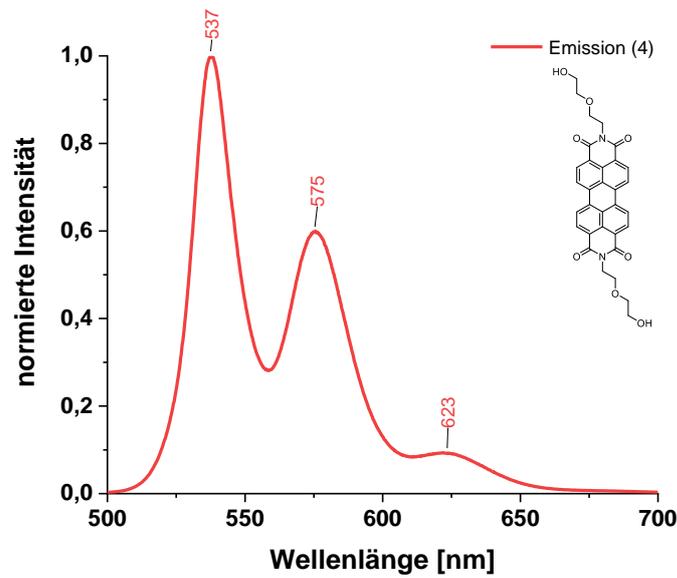
## 7.4.2.1 N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (3)



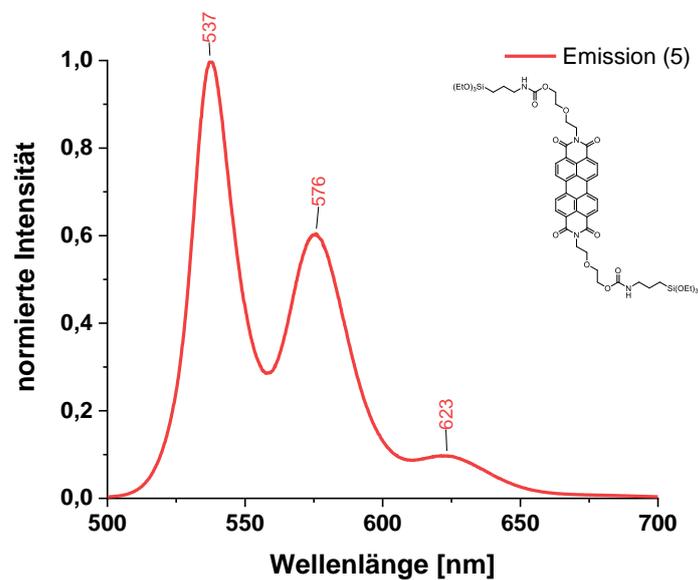
Anregung:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 455, 488, 523 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 545$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 532, 573 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 503$  nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 460, 490, 525 nm.

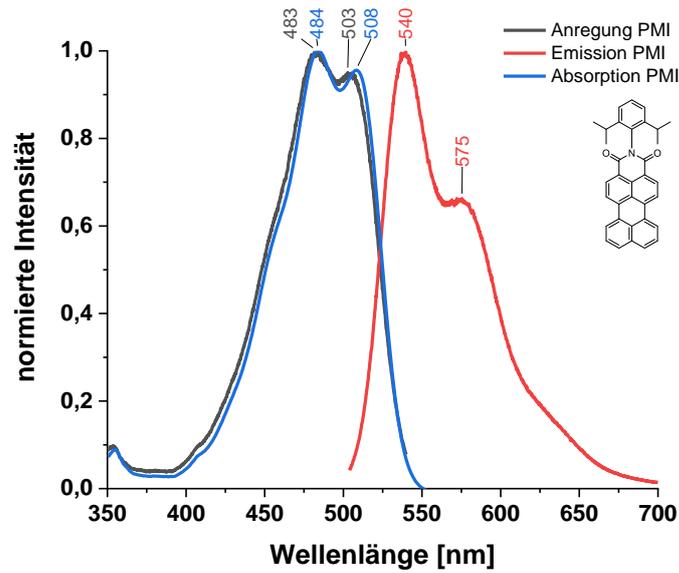
**7.4.2.2 N,N'-Bis(2-(2-ethonol ethoxy))-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (4)**

Emission:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 537, 575, 623 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm

**7.4.2.3 N,N'-Bis(2-(2-ethonol(3-(triethoxysilyl)propylcarbamate)ethoxy))-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (5)**

Emission:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 537, 575, 623 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm

## 7.4.2.4 N-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (6)

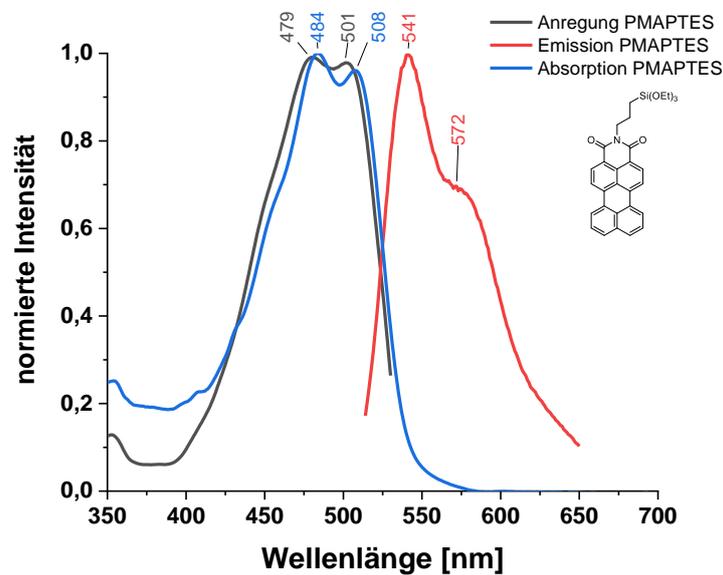


Anregung:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 483, 503 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 530$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 540, 575 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 494$  nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 484, 508 nm.

## 7.4.2.5 N-(3-Triethoxysilylpropyl)-perylene-3,4-dicarboximid (8)

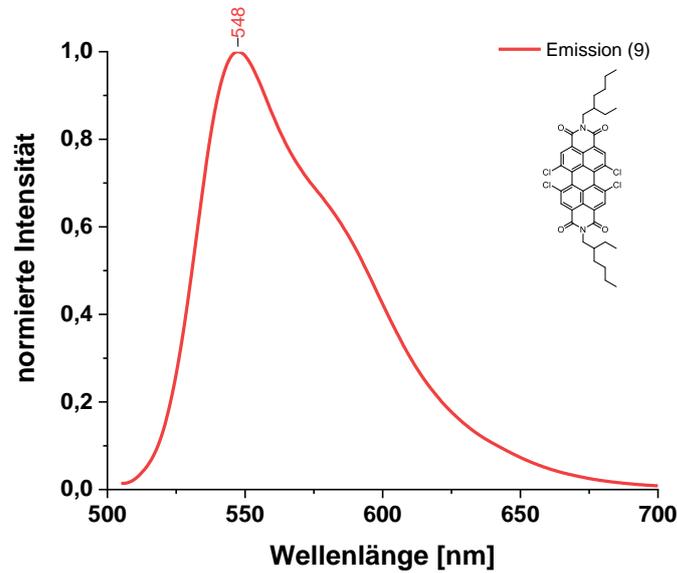


Anregung:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 479, 501 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 541, 572 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 504$  nm

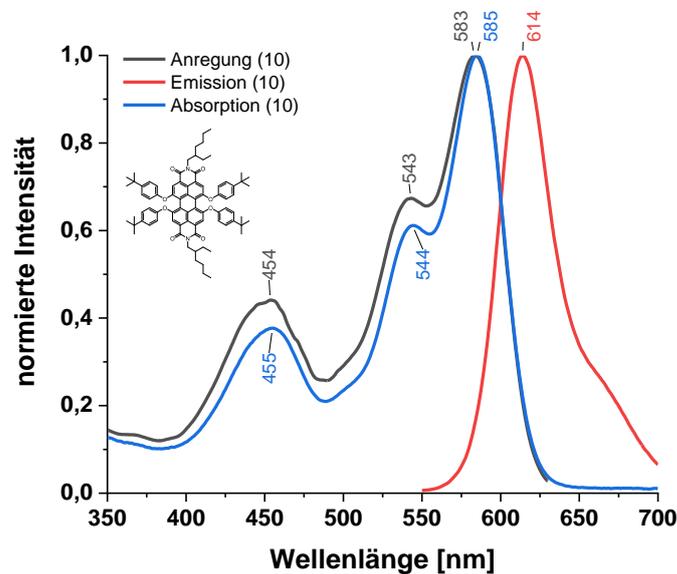
UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 484, 508 nm.

### 7.4.2.6 N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylen-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (9)



Fluoreszenz-Emission:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 548 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 495 nm

### 7.4.2.7 N,N'-Bis(2-ethylhexyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (10)

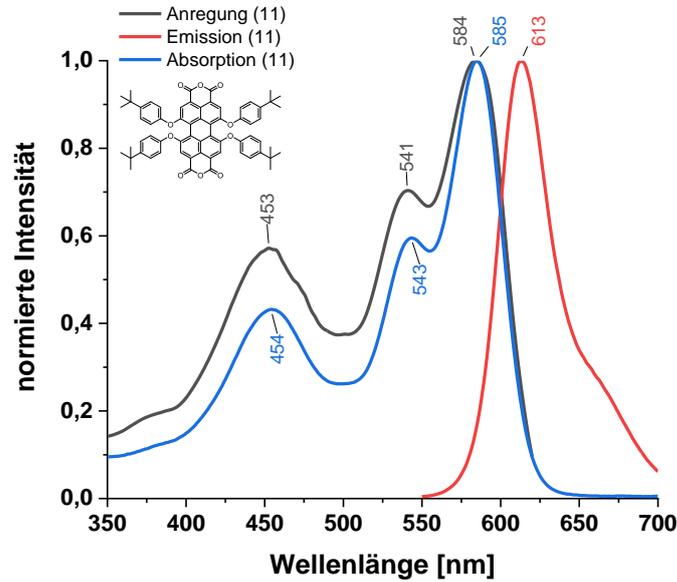


Anregung:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 454, 543, 583 nm bei  $\lambda_{\text{em}}$  = 640 nm

Emission:  $\lambda_{\max}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 614 nm bei  $\lambda_{\text{ex}}$  = 540 nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) = 454, 544, 585 nm.

### 7.4.2.8 1,6,7,12-Tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisanhydrid (11)

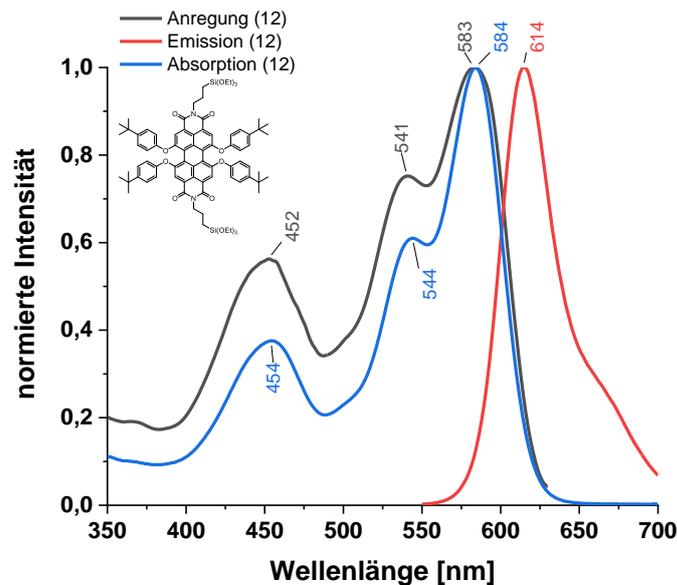


Anregung:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 453, 541, 584 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 630$  nm

Emission:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 613 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 540$  nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 454, 543, 585 nm.

### 7.4.2.9 N,N'-Bis(3-triethoxysilylpropyl)-1,6,7,12-tetrakis(4'-tert-butylphenoxy)perylene-3,4:9,10-tetracarboxdiimid (12)

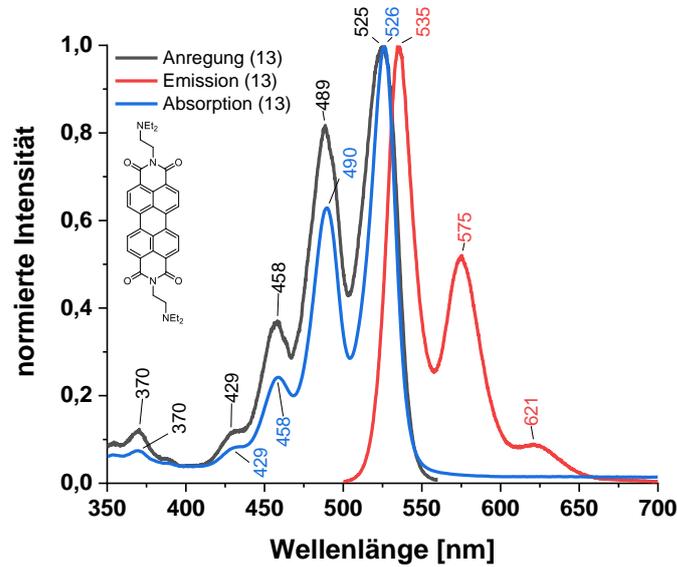


Anregung:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 452, 541, 583 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 640$  nm

Emission:  $\lambda_{\max}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 614 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 454, 544, 584 nm.

#### 7.4.2.10 N,N'-Bis(3-diethylaminopropyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid (13)

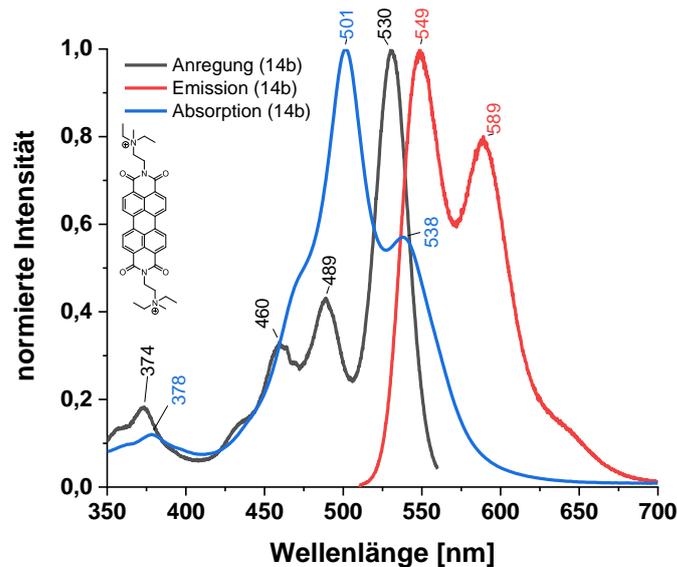


Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 370, 429, 458, 489, 525 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 535, 575, 621 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 370, 429, 458, 490, 526 nm.

#### 7.4.2.11 N,N'-Bis(3-diethylmethyllummoniummethyl)-perylene-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid (14b)

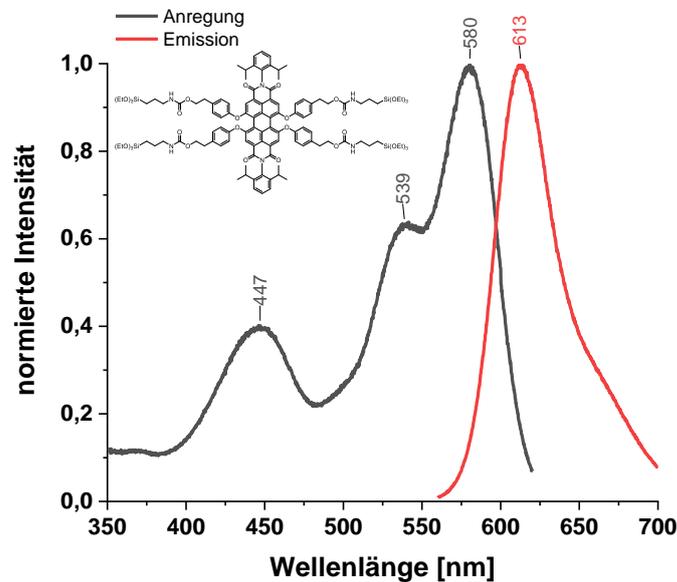


Anregung:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 374, 460, 489, 530 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm

Fluoreszenz:  $\lambda_{\max}$  (H<sub>2</sub>O) = 549, 589 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 500$  nm

UV/Vis:  $\lambda_{\text{abs}}$  (H<sub>2</sub>O) = 378, 501, 538 nm.

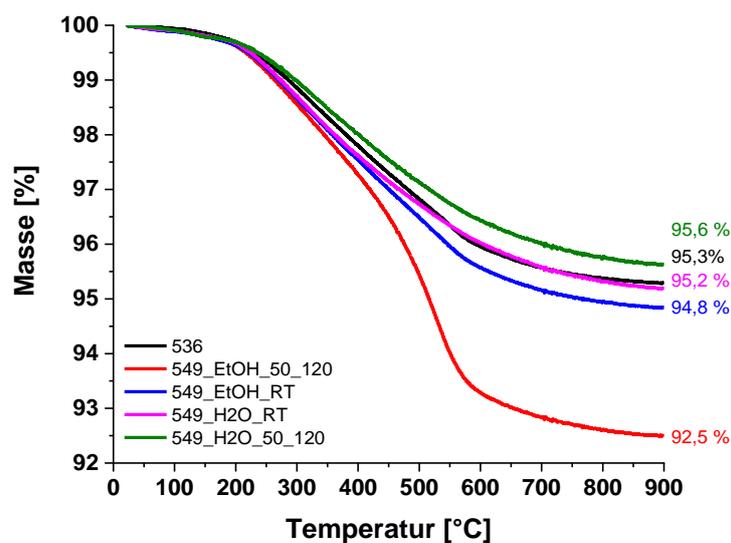
#### 7.4.2.12 N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,7,12-tetrakis(4-phenoxyethyl(3-(triethoxysilyl)propyl)carbamate)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylsäurediimid



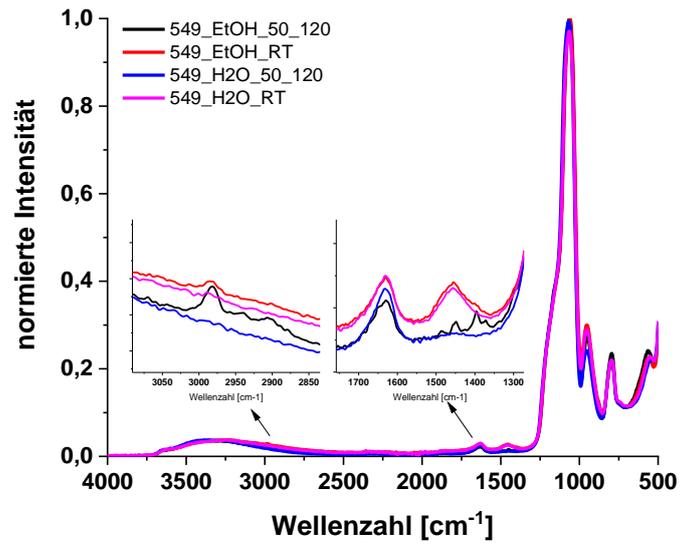
Anregung:  $\lambda_{\max}$  (EtOH) = 447, 539, 580 nm bei  $\lambda_{\text{em}} = 630$  nm

Emission:  $\lambda_{\max}$  (EtOH) = 613 nm bei  $\lambda_{\text{ex}} = 550$  nm

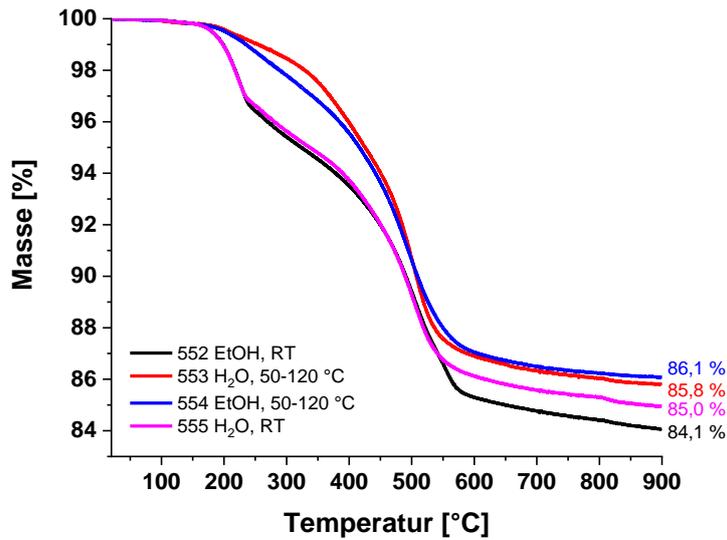
### 7.5 Einfluss der Partikelauflagerung



**Abbildung 77:** TGA-Messungen unterschiedlich aufgearbeiteter RBITC-Silica-NPs mit homogener Farbstoffverteilung.

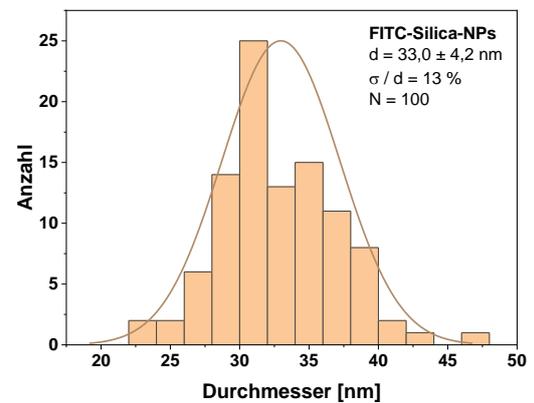
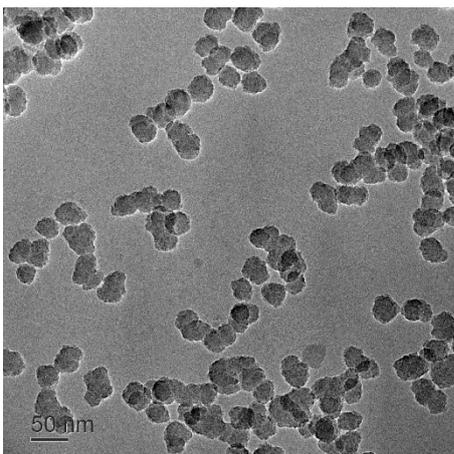
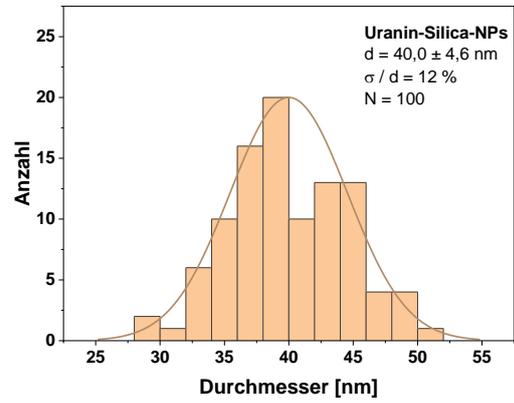
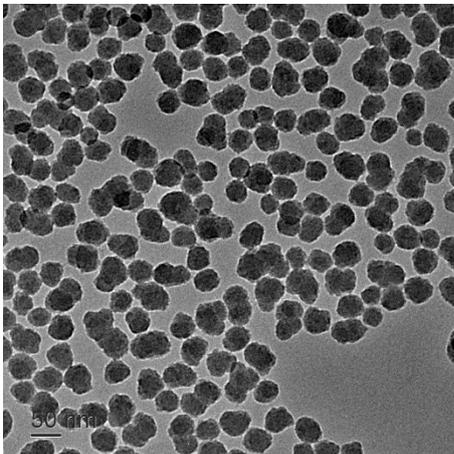
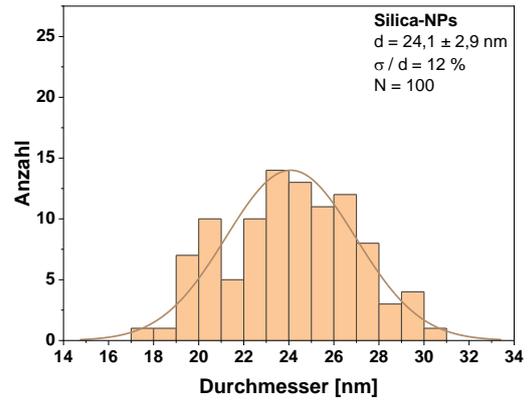
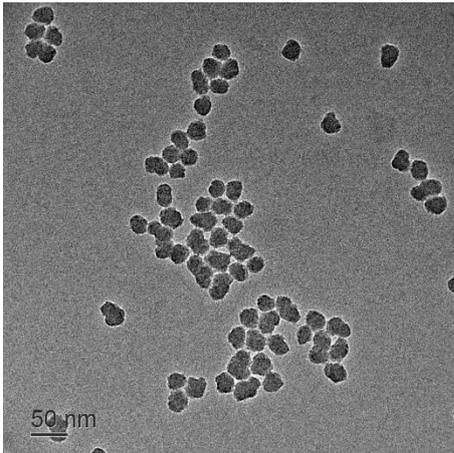


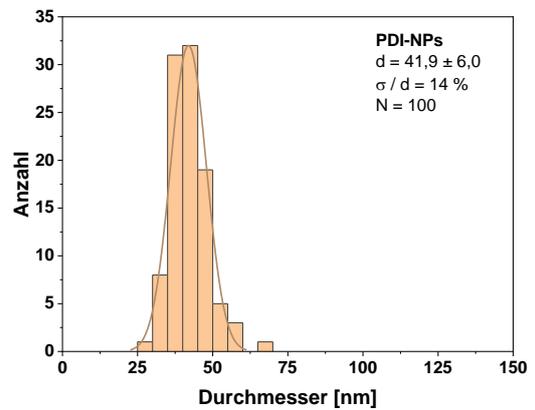
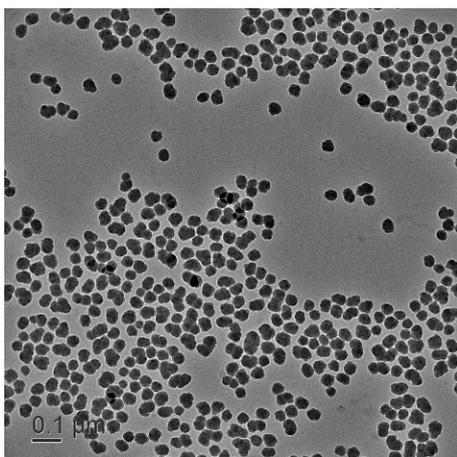
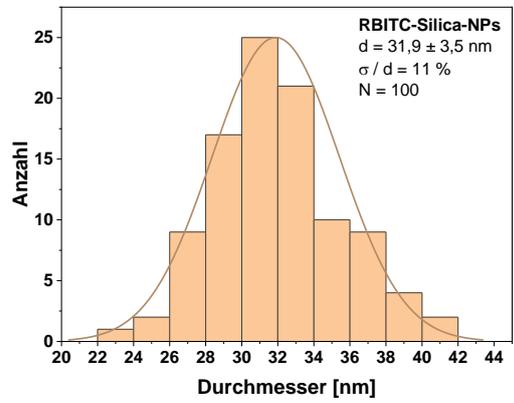
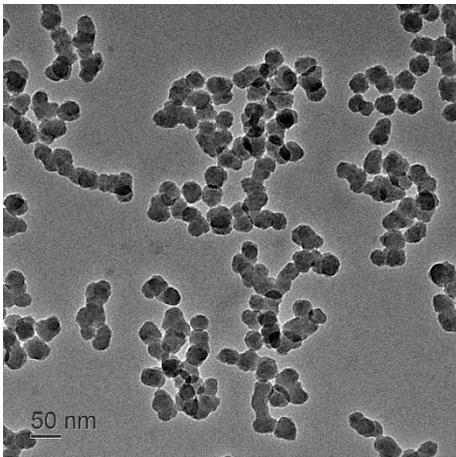
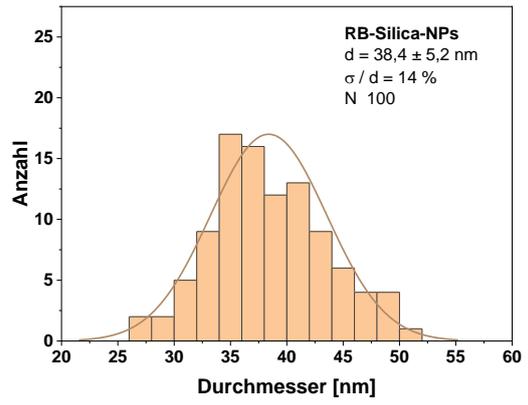
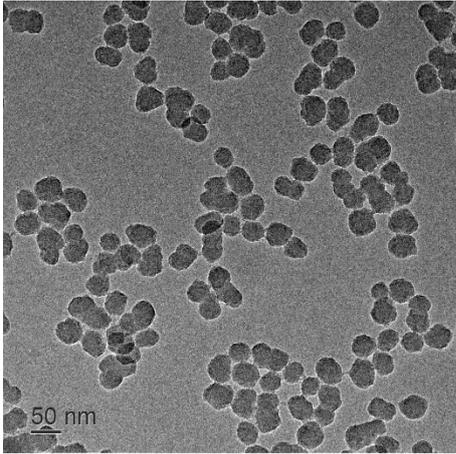
**Abbildung 78:** FT-IR-Spektren unterschiedlich aufgearbeiteter RBITC-Silica-NPs mit homogener Farbstoffverteilung.

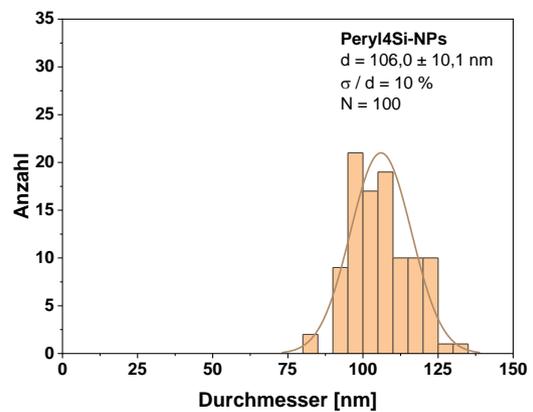
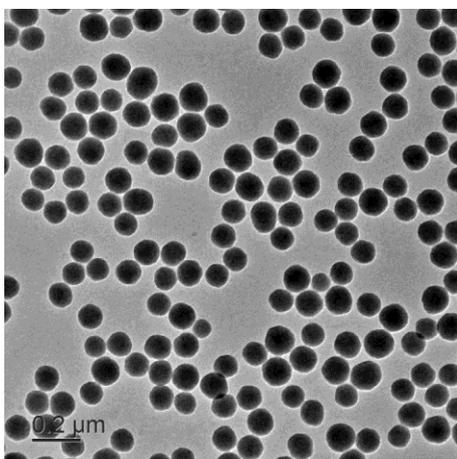
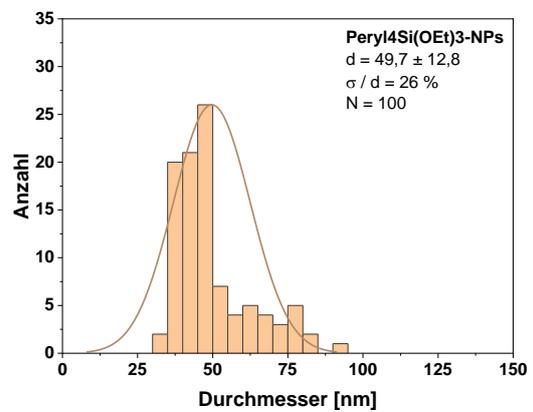
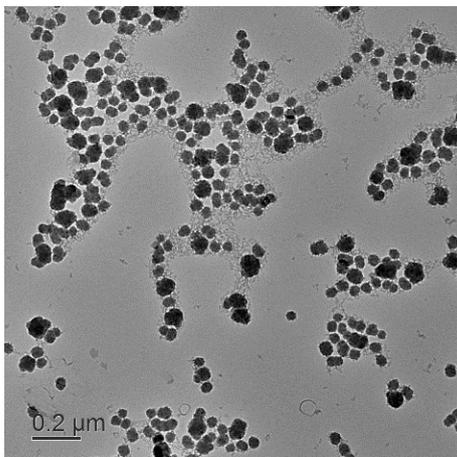
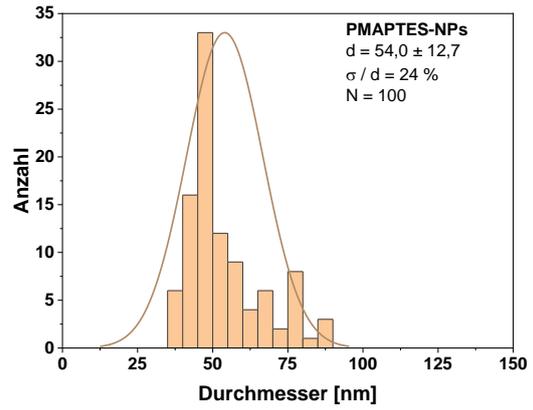
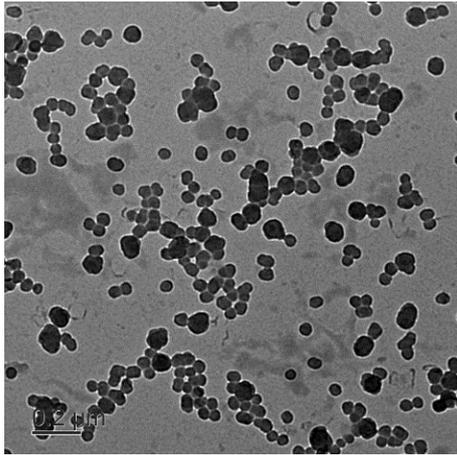


**Abbildung 79:** TGA-Messungen unterschiedlich aufgearbeiteter RBITC-Silica-NPs mit homogener Farbstoffverteilung und C<sub>18</sub>-Oberflächenfunktionalisierung.

## 7.6 Auswertung Größenverteilungen TEM







## 7.7 Abbildungsverzeichnis

**Abbildung 1:** Rotverschiebung des Emissionsspektrums durch Vergrößerung des Durchmessers von Quantenpunkten, Zeichnung in Anlehnung an Quelle <sup>[20]</sup> ..... 1

<b>Abbildung 2:</b> On/Off-Fluoreszenz-Sensor durch Öffnung des Spirolactam-Ringes, Darstellung in Anlehnung an Kim <i>et al.</i> <sup>[27]</sup> .....	3
<b>Abbildung 3:</b> Grundgerüste von häufig verwendeten Fluoreszenzfarbstoffen. ....	3
<b>Abbildung 4:</b> Allgemeiner Aufbau eines Kupplungsreagenzes.....	4
<b>Abbildung 5:</b> Beispiele für bekannte Vertreter der Xanthen-Stoffklasse. ....	6
<b>Abbildung 6:</b> Verschiedene Formen von Fluorescein in Abhängigkeit des pH-Wertes, pK <sub>S</sub> -Werte übernommen von Sjöback <i>et al.</i> <sup>[52]</sup> .....	7
<b>Abbildung 7:</b> Vergleich der QY von Perylendiimiden mit unterschiedlichem Substituenten in <i>bay</i> -Position. Messungen der drei linken Moleküle in Chloroform, <sup>[80]</sup> Molekül rechts in Toluol. <sup>[81]</sup> Die QY in Chloroform mit denen in Toluol sind aufgrund ähnlicher Dielektrizitätskonstanten der Lösemittel vergleichbar. <sup>[79]</sup> .....	10
<b>Abbildung 8:</b> Schematische Darstellung einer Mizelle in einer O/W-Emulsion zur Herstellung fluoreszierender Partikel. ....	17
<b>Abbildung 9:</b> Schematische Darstellung eines Hartlen-Reaktionssystems zur Herstellung fluoreszierender Partikel. ....	18
<b>Abbildung 10:</b> Auflösung von FITC-Stöber-Silica-Partikeln in dem Zellmedium DMEM (Dulbecco's Modified Eagle's Medium) bei 37 °C. <sup>[148]</sup> ..... <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>	
<b>Abbildung 11:</b> (a) Experimenteller Aufbau einer stationären Fluoreszenz-Anisotropie-Messung mit Anregung in horizontaler Richtung I <sub>L</sub> , (b) in y-Richtung linear polarisiertes Licht. ....	20
<b>Abbildung 12:</b> Adsorptionsisothermen (a) Langmuir bei Ausbildung einer Monolage, (b) BET-Isotherme im Falle einer Mehrschichtenadsorption. ....	24
<b>Abbildung 13:</b> Auswaschen von Dansyl-Farbstoffen aus Silica-NPs in Abhängigkeit von vorhandener Ankergruppe zur kovalenten Bindung. Foto-Ausschnitte von Tolbert <i>et al.</i> <sup>[131]</sup> .....	27
<b>Abbildung 14:</b> Zur Farbstoffmarkierung der Silica-Partikel verwendete Xanthen-Derivate mit (2, 5) und ohne Ankergruppe (1, 3, 4) zur kovalenten Bindung. ....	32
<b>Abbildung 15:</b> Zur Farbstoffmarkierung von Silica-Partikeln verwendete Perylen-Derivate. Es wurden Farbstoffe mit einer (6), zwei (7, 8, 9) oder vier Ankergruppen (10) verwendet.....	33
<b>Abbildung 16:</b> Kationisches Perylen-Derivat mit Kation in Imidposition für Adsorption an der negativ geladenen Silica-Oberfläche.....	34
<b>Abbildung 17:</b> Anregungs- und Emissionsspektrum von FITC-APTES (1), Anregung: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 501 nm bei $\lambda_{\text{em}} = 550$ nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 523 nm bei $\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm.....	36

<b>Abbildung 18:</b> Anregungs- und Emissionsspektrum von RBITC-APTES ( <b>2</b> ), Anregung: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 542 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 590 nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 564 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 510 nm.....	37
<b>Abbildung 19:</b> Kommerziell erhältliche Xanthen-Vertreter ohne Ankergruppe zur kovalenten Bindung, die in der Arbeit verwendet wurden. ....	37
<b>Abbildung 20:</b> Anregungs- und Emissionsspektrum von Uranin, Anregung: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 498 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 550 nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 515 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 460 nm. ....	38
<b>Abbildung 21:</b> Anregungs- und Emissionsspektrum von Rhodamin B, Anregung: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 541 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 600 nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O, pH 7) = 565 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 520 nm. ....	38
<b>Abbildung 22:</b> Unlösliches Perylen-Oligomer, welches durch Homokondensation mehrerer PDI-Moleküle entstehen kann. ....	42
<b>Abbildung 23:</b> FT-IR-Spektrum von PDI ( <b>3</b> ) im Vergleich zu den Spektren der Edukte. ....	43
<b>Abbildung 24:</b> UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung ( <b>3</b> ), Anregung: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 455, 488, 523 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 545 nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 532, 573 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 503 nm, UV/Vis: $\lambda_{\text{abs}}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 460, 490, 525 nm. ....	44
<b>Abbildung 25:</b> FT-IR-Spektren des symmetrischen und asymmetrischen Perylenanhydrides und der resultierenden mit APTES imidisierten Produkte. ....	47
<b>Abbildung 26:</b> UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung ( <b>6</b> ), Anregung: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 483, 503 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 530 nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 540, 575 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 494 nm, UV/Vis: $\lambda_{\text{abs}}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 484, 508 nm. ....	48
<b>Abbildung 27:</b> UV/Vis- Anregungs- und Emissionsspektrum von Verbindung ( <b>8</b> ), Anregung: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 479, 501 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 540 nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 541, 572 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 504 nm, UV/Vis: $\lambda_{\text{abs}}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 484, 508 nm.....	48
<b>Abbildung 28:</b> Fluoreszenzanregungs- und Emissionsspektrum von ( <b>3</b> ) und ( <b>8</b> ) in Chloroform. ....	49
<b>Abbildung 29:</b> Emissionsspektren des in Alkoholen gut löslichen Perylens ( <b>12</b> ) und dessen Vorstufen.....	51
<b>Abbildung 30:</b> Perylendiimid mit vier Triethoxysilangruppen in <i>bay</i> -Position zur kovalenten Bindung. ....	52
<b>Abbildung 31:</b> Anregungs- und Emissionsspektrum des Perylens mit vier Ankergruppen. Anregung: $\lambda_{\max}$ (EtOH) = 447, 539, 580 nm bei $\lambda_{\text{em}}$ = 630 nm, Emission: $\lambda_{\max}$ (EtOH) = 613 nm bei $\lambda_{\text{ex}}$ = 550 nm.....	53

<b>Abbildung 32:</b> Konzentrationsreihen von <b>(8)</b> in Chloroform (a) und <b>(12)</b> in EtOH (b), (c) Verschiebung des Emissionsmaximums und Änderung der Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration. ....	54
<b>Abbildung 33:</b> Fluoreszenzemissionsspektren von PDI <b>(13)</b> in Chloroform und <b>(14b)</b> in Wasser. ....	57
<b>Abbildung 34:</b> UV/Vis- Anregungs- und Emissionsspektrum von PDI <b>(13)</b> , Anregung: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 370, 430, 458, 489, 525 nm bei $\lambda_{\text{em}} = 570$ nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 535, 575, 621 nm bei $\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm, UV/Vis: $\lambda_{\text{abs}}$ (CHCl <sub>3</sub> ) = 370, 429, 458, 490, 525 nm.....	57
<b>Abbildung 35:</b> UV/Vis-, Anregungs- und Emissionsspektrum von PDI <b>(14b)</b> , Anregung: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O) = 374, 460, 489, 530 nm bei $\lambda_{\text{em}} = 570$ nm, Fluoreszenz: $\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> O) = 549, 589 nm bei $\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm, UV/Vis: $\lambda_{\text{abs}}$ (H <sub>2</sub> O) = 378, 501, 538 nm. ....	58
<b>Abbildung 36:</b> Hergestellte Perylen-Derivate gelöst in EtOH unter UV-Licht. Von links nach rechts: asymmetrisches Perylen <b>(8)</b> , symmetrisches Perylendiimid PDI <b>(3)</b> , PDI mit Ethylhexylresten in Imid-Position <b>(9)</b> und PDI <b>(12)</b> mit tBu-Phenylgruppen in <i>bay</i> -Position.	59
<b>Abbildung 37:</b> TEM-Aufnahmen der unmodifizierten Silica-Partikel, welche durch die modifizierte Stöber-Synthese mit verschiedenen Ammoniak- / LiOH-Verhältnissen erhalten wurden. Die Polydispersität errechnet sich aus dem Quotienten der Standardabweichung und des mittleren Durchmessers. ....	60
<b>Abbildung 38:</b> Zusammenhang zwischen Ammoniak-Konzentration und resultierendem Partikeldurchmesser und Polydispersität der unmodifizierten Partikel aus dem Stöber-Prozess nach <i>Han et al.</i> ....	61
<b>Abbildung 39:</b> Hydrodynamische Radien der Stöber-Silica Partikel mit und ohne 0,01 mmol FITC-APTES <b>(1)</b> -Zugabe, Messungen in Ethanol. ....	62
<b>Abbildung 40:</b> TEM-Aufnahmen verschiedener Farbstoff-funktionalisierter Partikel. Die Syntheseparameter wurden komplett gleich gehalten, nur Variation des Farbstoffes. a) unfunktionalisierte Partikel, b) Uranin, c) FITC-APTES) <b>(1)</b> , d) Rhodamin B, e) RBITC-APTES <b>(2)</b> . ....	64
<b>Abbildung 41:</b> a) Fluoreszenz-Anregungsspektren und b) Fluoreszenz-Emissionsspektren der Xanthen-Farbstoffe und der entsprechend funktionalisierten Partikel in Ethanol. ....	66
<b>Abbildung 42:</b> UV/Vis-Messungen von Fluorescein isothiocyanat, FITC-APTES und der funktionalisierten Partikel in Ethanol.....	67
<b>Abbildung 43:</b> Anregungs- und Emissionsspektren von freiem FITC bei verschiedenen pH-Werten. ....	68
<b>Abbildung 44:</b> 3D-Fluoreszenzspektren von Fluorescein bei verschiedenen pH-Werten. ....	68

<b>Abbildung 45:</b> (a) Anregungs- und (b) Emissionsspektren von FITC-APTES (1)-NPs bei verschiedenen pH-Werten. ....	69
<b>Abbildung 46:</b> (a) Anregungsspektren und (b) Emissionsspektren von Rhodamin B bei verschiedenen pH-Werten sowie der bei pH 7 dispergierten RBITC-APTES (2)-Partikel. ....	69
<b>Abbildung 47:</b> (a) UV/Vis-Messungen der Kalibrierlösungen. (b) Daraus ermittelte Kalibriergerade. ....	70
<b>Abbildung 48:</b> (a) Zusammenhang zwischen dem Molenbruch von FITC und TEOS und der Labeling-Effizienz. Werte berechnet aus Quelle <sup>[184]</sup> , grün markierter Wert aus eigener Messung. (b) Berechnung der Molenbrüche. ....	71
<b>Abbildung 49:</b> Emissionsspektren von Stöber-Partikeln mit R6G und FITC mit aufsteigender Farbstoffkonzentration (a) R6G, (b) FITC. ....	73
<b>Abbildung 50:</b> Korrelation zwischen Farbstoff-Konzentration und hydrodynamischem Radius für einen kovalent und einen nicht-kovalent gebundenen Xanthen-Farbstoff. ....	74
<b>Abbildung 51:</b> Hydrodynamische Radien der Stöber-Silica Partikel mit und ohne 0,4 M Zugabe von Perylen (12), Messungen in Ethanol. ....	75
<b>Abbildung 52:</b> Asymmetrische Perylene zur Partikelfunktionalisierung. Links das in dieser Arbeit verwendete Perylen (8), rechts das von Blechinger <i>et al.</i> verwendete MPD. <sup>[75]</sup> ....	77
<b>Abbildung 53:</b> TEM-Aufnahmen und Polydispersitäten der Perylen-Stöber-Partikel. a) PDI (3)-Partikel, b) Partikel mit Perylen (8), c) Perylen mit vier Ankergruppen, d) PDI (12). ....	78
<b>Abbildung 54:</b> Emissionsspektren der Perylenfarbstoffe im Vergleich zu den entsprechenden Partikeln, gemessen in EtOH (Ausnahme PDI (3): hier Messung des Farbstoffes in CHCl <sub>3</sub> ). ....	81
<b>Abbildung 55:</b> Änderung der spektroskopischen Eigenschaften von Fluorescein (als Natrium-Salz) in Abhängigkeit des Lösemittels. Messungen in Wasser sind PBS-gepuffert (pH = 7,4). ....	83
<b>Abbildung 56:</b> Abhängigkeit der spektroskopischen Eigenschaften von Rhodamin B. ....	84
<b>Abbildung 57:</b> Blauverschiebung von freiem Rhodamin B durch Zunahme des Volumenanteils DMF. ....	84
<b>Abbildung 58:</b> Verschiebungen der Emissionsmaxima von freien Farbstoffen und markierten Kern- und Kern-Schale-Partikeln in Abhängigkeit von der Protizität des umgebenden Lösemittels, (a) Fluorescein und FITC, (b) Rhodamin B und RBITC. ....	85
<b>Abbildung 59:</b> Systeme, deren Fluoreszenz-Anisotropie bestimmt wurde. (a) freier Farbstoff (b) homogenes Partikel (c) Kern-Schale-Partikel. ....	86

<b>Abbildung 60:</b> Stationäre Fluoreszenz-Anisotropie-Messungen und Emissionsspektren der freien Xantheme und der entsprechenden Kern- und Kern-Schale-Partikel in Ethanol bei Raumtemperatur. Farbstoff-Konzentration 0,002 mM im Stöber-Prozess. ....	87
<b>Abbildung 61:</b> Fluoreszenz-Anisotropie in Ethanol und Glycerin im Vergleich bei (a) 0,002 mM und (b) 0,4 mM Farbstoff-Konzentration. ....	89
<b>Abbildung 62:</b> Ergebnisse aus TGA-Messungen (a) Restmassen nach Heizen der Proben auf 900 °C, (b) adsorbiertes Lösemittel, errechnet aus Differenz Startmasse und Masse nach Ausheizschritt (10 min, 120 °C).....	94
<b>Abbildung 63:</b> Ergebnisse aus Elementar-Analysen (a) Kohlenstoff-Gehalt, (b) Stickstoff-Gehalt. ....	95
<b>Abbildung 64:</b> FT-IR-Spektren der unfunktionalisierten Partikel, Rhodamin B und den Partikeln mit an der Oberfläche verestertem Rhodamin B.....	98
<b>Abbildung 65:</b> <sup>13</sup> C-CP/MAS-Spektren der unfunktionalisierten RB-Partikel und der Partikel mit TMS, C <sub>12</sub> und C <sub>18</sub> -Gruppen. Mit * markierte Signale = Lösemittelreste (Toluol). ....	100
<b>Abbildung 66:</b> <sup>29</sup> Si-CP/MAS-Spektren der unfunktionalisierten RB-Partikel und der Partikel mit TMS, C <sub>12</sub> und C <sub>18</sub> -Gruppen. ....	101
<b>Abbildung 67:</b> TEM-Aufnahmen von 40 nm FITC-Partikeln zur Demonstration der Effizienz der Partikel-Separation (a) Dispersion der Partikel 3 mg/mL (b) Überstand nach Zentrifugation (c) Filtrat nach Spritzen-Filtration (d) Filtrat nach Membran-Filtration.....	103
<b>Abbildung 68:</b> Leaching von Kern-Partikeln (a) täglich gemessene Absorptionen der Filtrate mit Membranfiltrate als Referenz, (b) Links: Partikeldispersionen vor Leaching, rechts: Filtrate nach Leaching unter UV-Licht, (1) FITC, (2) Uranin, (3) RBITC, (4) RB. ....	104
<b>Abbildung 69:</b> Auswasch-Verhalten der Alkyl- beziehungsweise PEG-oberflächenfunktionalisierten Rhodamin B haltigen Partikel, in Rot die Membranfiltrate zum Vergleich. ....	105
<b>Abbildung 70:</b> Zur Adsorption verwendete kationische Fluoreszenzfarbstoffe. ....	107
<b>Abbildung 71:</b> Konzentration an nicht adsorbiertem kationischen Farbstoff in Abhängigkeit von der eingesetzten Farbstoffkonzentration für drei Partikelgrößen (a) Partikel mit Rhodamin B, (b) Partikel mit PDI (22), Anm. bei den 10 nm und 150 nm Partikeln war nur Rauschen in den UV/Vis-Messungen zu detektieren, hier formal als Nullwerte aufgetragen. ....	108
<b>Abbildung 72:</b> (a) Zeta-Potential-Titrations von unfunktionalisierten Silica-Partikeln verschiedener Größe, (b) isoelektrischer Punkt der Partikel.....	109
<b>Abbildung 73:</b> Adsorptionsisothermen von Rhodamin B an 150 nm und 360 nm Silica-NPs bei pH = 7,4.....	112

**Abbildung 74:** Erstellung einer Kalibrierreihe von Ninhydrin-Lösungen mit steigender APTES-Zugabe, (a) UV/Vis-Messungen der Lösungen, (b) Kalibriergerade. .... 114

**Abbildung 75:** Ninhydrin-Test mit APTES funktionalisierten Silica-Partikeln mit steigender APTES-Zugabe, (b) ermittelte Molalitäten APTES..... 114

**Abbildung 76:** Zusammenhang zwischen zugegebenem Volumen APTES und Beladung der Partikel mit APTES-Gruppen..... 116

**Abbildung 77:** Emissionsmaxima der Farbstoff-haltigen Partikel und der freien Farbstoffe in Wasser und DMF (a) FITC-haltige Partikel (b) RBITC-haltige Partikel..... 120

## 7.8 Schemata Verzeichnis

**Schema 1:** Mögliche Kupplungsreaktionen von APTES mit reaktiven Gruppen an Chromophoren. a) Addition mit Isothiocyanat, b) Kondensationsreaktion mit Carbonsäuren, c) Kondensationsreaktion mit cyclischen Carbonsäureanhydriden, d) Reaktion mit Succinimidylestern. .... 5

**Schema 2:** Hydrosilylierungsreaktion zwischen einem Silan mit Trialkoxyankergruppe und einem Chromophor mit terminaler Doppelbindung. .... 5

**Schema 3:** Formen von Rhodamin B in Abhängigkeit des pH-Wertes. pKs-Wert in Wasser übernommen von Mchedlov-Petrossyan *et al.*<sup>[56]</sup> ..... 8

**Schema 4:** Verschiedene kommerziell erhältliche Perylene. .... 8

**Schema 5:** Mögliche Substitutionspositionen von Perylenfarbstoffen ausgehend von PTCDA. .... 9

**Schema 6:** Reaktionen im Sol-Gel-Prozess..... 12

**Schema 7:** Kovalenter Einbau von Farbstoffen in das Silica-Netzwerk. .... 13

**Schema 8:** Partikel-Wachstum im Stöber-Prozess bei verschiedenen Ammoniak-Konzentrationen, Darstellung in Anlehnung an Han *et al.*<sup>[127]</sup> ..... 15

**Schema 9:** Übersicht über die geplante Vorgehensweise der Arbeit. .... 29

**Schema 10:** Additionsreaktion von FITC oder RBITC mit APTES. .... 35

**Schema 11:** Verbesserung der Löslichkeit von Perylen-Derivaten in Ethanol bei Raumtemperatur durch verschiedene Modifikationen. (a) PDI ohne Modifikation, (b) PDI mit verlängertem Ether-Spacer, (c) asymmetrisches Perylen, (d) bay-Modifikation. .... 40

**Schema 12:** Kondensationsreaktion von PTCDA mit APTES zu PDI (3)..... 42

**Schema 13:** Syntheseroute zur Herstellung eines Perylendiimides (5) mit Ether-Spacer. .... 45

<b>Schema 14:</b> Syntheseroute zum asymmetrischen Perylenimid ( <b>8</b> ).....	46
<b>Schema 15:</b> Darstellung des in polaren Medien besser löslichen PDI-Derivates ( <b>12</b> ) mit <sup>t</sup> Bu-Phenyl-Seitenketten.....	50
<b>Schema 16:</b> Umsetzung von PTCDA zu PDI ( <b>14b</b> ).....	56
<b>Schema 17:</b> Unterschiedliches Partikelwachstum in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration gemäß der Theorie von Imhof <i>et al.</i> <sup>[184]</sup> .....	66
<b>Schema 18:</b> Herstellung von Silica-Partikeln mit unterschiedlicher Verteilung des Farbstoffes. (a) normale Stöber-Partikel durch direkte Farbstoff-Zugabe, (b) Kern-Schale-Struktur durch nachträgliche Farbstoff-Zugabe. ....	82
<b>Schema 19:</b> Veresterung von Rhodamin B mit Hydroxylgruppen der Silica-Oberfläche. ....	97
<b>Schema 20:</b> Verwendete Funktionalisierungsreagenzien zum Aufbau einer dem Farbstoff-Leaching entgegenwirkenden organischen Hülle. (a) - (c) hydrophobe Funktionalisierung, (d) hydrophile Funktionalisierung. ....	99
<b>Schema 21:</b> Benennungsschema von Silicium-haltigen Molekülen in CP/MAS-Spektren. .	100
<b>Schema 22:</b> Durchführung eines Leaching-Tests. (a) Dispergieren der gewaschenen Partikel in Ethanol, (b) Separation der Partikel, (c) spektroskopische Untersuchung des Filtrats. ....	103
<b>Schema 23:</b> Entstehung von negativer Ladung auf der Oberfläche von Silica-Partikeln.....	107
<b>Schema 24:</b> Bildung des violetten Farbstoffes Ruhemanns Purpur bei Anwesenheit von primären Aminen auf der Partikel-Oberfläche (Ninhydrin-Test). ....	113

## 7.9 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Vergleich der Partikelgrößen mit und ohne kovalent gebundenes FITC bei steigender Menge Base .....	63
<b>Tabelle 2:</b> Übersicht über die hydrodynamischen Durchmesser, TEM-Durchmesser und Polydispersitäten .....	65
<b>Tabelle 3:</b> Erhaltene hydrodynamische Radien von R6G-Silica-NPs und FITC-Silica-NPs bei Variation der Farbstoff-Konzentration.....	72
<b>Tabelle 4:</b> Vergleich der Partikelgrößen mit und ohne kovalent gebundenem Perylen ( <b>12</b> ) bei steigender Menge Base.....	76
<b>Tabelle 5:</b> Vergleich der hydrodynamischen und realen Durchmesser der Perylen-Stöber-NPs .....	79
<b>Tabelle 6:</b> Auswirkungen der Aufarbeitung auf unfunktionalisierte 50 nm Silica-NPs.....	91

<b>Tabelle 7:</b> Auswirkungen der Aufarbeitung auf RBITC-funktionalisierte 50 nm Silica-NPs	92
<b>Tabelle 8:</b> Auswirkungen der Aufarbeitung auf C18-funktionalisierte 50 nm RBITC-Silica-NPs .....	93
<b>Tabelle 9:</b> Restmassen, Kohlenstoffgehalt und Umsatz der Funktionalisierung.....	102
<b>Tabelle 10:</b> Übersicht über die bestimmten Zeta-Potentiale für unfunktionalisierte Silica-Partikel verschiedener Größe und funktionalisierter 35 nm Partikel .....	110

