

Nanoskalige Phosphate - von anorganischen Metallphosphaten zu anorganisch-organischen Hybriden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl. Chem. Marcus Roming

aus Schramberg

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. C. Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. P. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 22.10.2009

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2006 bis September 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Prof. Dr. C. Feldmann angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielstellung.....	1
2. Experimenteller Teil.....	4
2.1 Synthesemethoden.....	4
2.1.1 Die Polyol-Methode zur Synthese von Nanopartikeln.....	4
2.1.2 Synthese von Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten.....	6
2.2 Ablauf der Synthesen.....	7
2.3 Verwendete Chemikalien.....	8
2.4 Analytische Methoden.....	12
2.4.1 Elektronenmikroskopie.....	12
2.4.2 XRD / Pulverdiffraktometrie.....	16
2.4.3 Dynamische Lichtstreuung / Zeta Potential.....	18
2.4.4 Stickstoffadsorption (BET).....	20
2.4.5 Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie.....	21
2.4.6 Elementaranalyse.....	21
2.5 Spektroskopische Methoden.....	22
2.5.1 Photolumineszenzspektroskopie.....	22
2.5.2 Energiedispersive Röntgenanalyse.....	27
2.5.3 UV-Vis-Spektroskopie.....	28
2.5.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie.....	30
2.5.5 Kernresonanz-Spektroskopie.....	32
3. Ergebnisse und Diskussion.....	36
3.1 Bismutphosphat, BiPO ₄	36
3.2 Lutetiumphosphat, LuPO ₄ :Ce.....	42
3.3 Zinkphosphat, Zn ₃ (PO ₄) ₂	48
3.3.1 Synthese und Charakterisierung.....	48
3.3.2 Festkörper-NMR-Untersuchungen.....	56
3.3.3 Phasentransfer.....	60
3.4 Fluoreszierende Nanopartikel basierend auf Riboflavinphosphat.....	63
3.4.1 Synthese von ZrO(FMN) und ZrO(HPO ₄) _{0,9} (FMN) _{0,1}	64
3.4.2 Charakterisierung.....	66
3.4.3 Spezielle Eigenschaften.....	71
3.4.4 Einsatz als Fluoreszenzmarker und Biokompatibilität.....	78
3.4.5 Einsatz anderer Metallkationen.....	82
3.4.6 Andere untersuchte Fluoreszenzfarbstoffe.....	84

3.5 Umbelliferonphosphat-Zirkoniumsalz-Nanopartikel.....	86
3.5.1 Charakterisierung.....	87
3.5.2 Lumineszenz.....	89
3.5.3 Enzymatischer Abbau.....	89
3.5.4 Zusammenfassung.....	92
4. Zusammenfassung.....	93
5. Ausblick.....	95
6. Literatur.....	97
7. Anhang.....	102

Abstract – The aim of this work was the synthesis of biocompatible fluorescent nanoparticles. To this end two different approaches have been used. On the one hand rare-earth-doped inorganic nanoparticles prepared in a polyol mediated synthesis using diethylene glycol (DEG) and additionally inorganic-organic hybrid nanoparticles were synthesised. However inorganic nanoparticles prepared via the polyol mediated synthesis often lack crystallinity and thus show only relatively small quantum yields. Annealing of the particles may raise crystallinity and hence quantum yield but tends to result in a certain degree of agglomeration. The main advantage of the organic inorganic hybrid particles is that their luminescence is independent from the crystallinity of the particles due to the fact that the luminescence originates from a fluorescent organic dye. In this work phosphoric acid monoesters of organic fluorescent dyes were precipitated with suitable metal cations like Zr^{4+} , Hf^{4+} or La^{3+} in order to get luminescent hybrid nanoparticles.

Concerning the inorganic nanoparticles the compounds $BiPO_4:Tb$, $LuPO_4:Ce$ and $Zn_3(PO_4)_2$ were synthesised. The $BiPO_4:Tb$ particles have a diameter of 35 nm. After short annealing at 750 °C for 5 min they show an intense luminescence under UV-light excitation whereas the agglomeration still remains on a reasonable scale. $LuPO_4:Ce$ with a mean diameter of 20 nm were prepared in the ionic liquid $[NMeBu_3][N(Tf)_2]$. After annealing the particles are still nanoscaled and show an UV-light emission at 360 nm under 250 nm UV-light irradiation. Amorphous $Zn_3(PO_4)_2$ nanoparticles with a diameter of 20 nm could be obtained via a polyol mediated synthesis. The chemical composition was found to be $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 0,3 DEG \cdot 0,7 H_2O$ determined via XRD subsequent to annealing, FT-IR, DTA/TG as well as EDX. The particles show an intense blue light emission under UV-irradiation. This luminescence phenomenon could be ascribed to traces of an organic species on the particles. In addition, the particles were analysed with solid state MAS-NMR and thereby it was found that the DEG is distributed homogeneously in the particles.

Concerning the hybrid particles $ZrO(HPO_4)_{1-x}(FMN)_x$ nanoparticles have been prepared with a diameter of 35 nm. FMN (flavin mononucleotide) is a derivative of the vitamin B₂ (riboflavin) and therefore biocompatible and luminescent. Indeed, the particles show an intense green luminescence under UV- and blue light excitation. Compared to the free FMN the particles are up to 12 times more stable against photo degradation. The particles permeate into cells and can be easily detected with both fluorescence- and energy filtered transmission electron-microscopy. Biocompatibility has been proven by tests on mice and cells. In addition, to the FMN-based particles blue emitting hybrid nanoparticles based on umbelliferone phosphate could be obtained.

Liste der Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmet und Teller, Gasabsorption nach
DEG	Di ethylen- Gly kol
DLS	D ynamische L icht s treuung
DTA	D ifferenz t hermo a nalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (E nergy D ispersive X -ray analysis)
EtOH	Ethanol
FMN	F lavin- M ononucleotid (Riboflavin-5'-monophosphat)
FT-IR	F ourier- T ransform- I nfrarotspektroskopie
HF	H ochfrequenz
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronen-Mikroskopie (H igh- R esolution T ransmission E lectron M icroscopy)
ICDD	I nternational C entre for D iffraction D ata
IF / IL	I onische F lüssigkeit / i onic l iquid
MAS	M agic A ngle S pinning
MCPS	Millionen Zählereignisse pro Sekunde (M egacounts p er s econd)
NMR	Kernresonanz (N uclear M agnetic R esonance)
min	Minuten (min utes)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (S canning E lectron M icroscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (T ransmission E lectron M icroscopy)
UV/Vis	Absorptionsspektroskopie (U ltraviolett and V isible)
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (X - R ay D iffraction)

1. Einleitung und Zielstellung

Nanowissenschaft und Nanotechnologie stellen intensiv untersuchte Forschungsgebiete dar, welche viele verschiedenartige naturwissenschaftliche Disziplinen berühren. Im Zentrum der Aufmerksamkeit stehen oftmals die so genannten Nanopartikel, welche vermehrt Anwendung in Bereichen des täglichen Lebens finden. Unter Nanopartikeln (von gr. nanos = Zwerg) versteht man definitionsgemäß Partikel mit einem Durchmesser zwischen einem und einhundert Nanometern. Aufgrund der besonderen Eigenschaften der Nanomaterialien und deren weitreichendem Anwendungspotential sind diese in neuerer Zeit immer mehr in das öffentliche Bewusstsein gerückt.

Nanopartikel sind bereits seit langer Zeit bekannt. Vor allem die Gruppe der so genannten Kolloide wird schon seit Jahrzehnten intensiv untersucht. Als Kolloide bezeichnet man kleinste, in einem Dispersionsmittel verteilte Partikel mit typischen Durchmessern zwischen 1 nm und 10 µm.^[1] Erste systematische Untersuchungen der Kolloide, nämlich von nanoskaligen Goldpartikeln, wurden bereits 1847 von Michael Faraday durchgeführt.^[2] Die wahre Natur kolloidaler Lösungen konnte nach der Erfindung des Ultramikroskopes durch R. Zsigmondy und H. Siedentopf ermittelt werden, wobei Zsigmondy für seine Forschungen 1925 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Unter den Gründern der Kolloidchemie sind weiterhin Thomas Graham, Wilhelm und Wolfgang Ostwald und Hermann Staudinger zu nennen.^[1] In den letzten Jahrzehnten wurden die Nanowissenschaften durch die Entwicklung einer Vielzahl moderner analytischer Methoden, wie der Elektronenmikroskopie und der Kraftfeldmikroskopie, weiter ausgebaut.

Eine kennzeichnende Eigenschaft der Nanomaterialien ist die Abhängigkeit der Stoffeigenschaften von den Dimensionen der Partikel. Verkleinert man die Partikelgröße eines Stoffes, dann ändern sich dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften teilweise dramatisch, wodurch sich neue Anwendungsmöglichkeiten auch für bereits bekannte Materialien ergeben. Auch wird durch die geringen Dimensionen das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, wie auch die spezifische Oberfläche stark erhöht. Je kleiner ein Partikel ist, desto höher ist der Anteil an Atomen, welche direkt an der Oberfläche des Partikels lokalisiert sind. Dies erhöht die Reaktivität der Substanzen, so dass z.B. Metallnanopartikel oftmals pyrophor, d.h. an Luft selbstentzündlich, sind. Die hohe spezifische Oberfläche ist gerade auf den Gebieten der Katalyse^[3] und Sensorik^[4] interessant. Auf dem Gebiet der Medizin und Biologie ist die Tatsache von Bedeutung, dass Nanopartikel deutlich kleiner als Zellen sind und von diesen aufgenommen werden können.^[5]

Am deutlichsten wird die Größenabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften aber bei Betrachtung der Quanteneffekte. Das bekannteste Beispiel hierfür sind die so genannten *Quantendots*. Hierbei handelt es sich um Halbleiterpartikel mit einem Durchmesser von typischerweise unter 20 nm. Durch den extrem kleinen Durchmesser im Bereich der *De-Broglie*-Wellenlänge des Elektrons und der Tatsache, dass die Partikel nur aus wenigen tausend Atomen bestehen, verfügen *Quantendots* über eine gegenüber dem Festkörper deutlich vergrößerte Bandlücke. Demgemäß erhöht sich bei dem Halbleiter CdS der Bandabstand von 2,6 eV im Festkörper auf einen Wert von 4 eV bei 1,5 nm großen Partikeln.^[6] Da der Bandabstand die Lumineszenzeigenschaften der *Quantendots* bestimmt und sich über die Reaktionsbedingungen einstellen lässt, können auf diesem Weg *Quantendots* mit den verschiedensten Emissionsfarben synthetisiert werden. *Quantendots* verfügen neben vielen Vorteilen, wie der geringen Größe und den einstellbaren Lumineszenzeigenschaften auch über einige, teilweise gravierende Nachteile. So ist die Synthese recht aufwändig und erfordert hohe Temperaturen; der apparative und zeitliche Aufwand ist dementsprechend hoch. Zudem sind sowohl *Quantenpunkte* wie z.B. CdS, CeTe, InGaAs, als auch die zur Synthese eingesetzten Lösungsmittel toxikologisch bedenklich und empfindlich gegenüber Oxidation. Um die Wirkung von Oberflächendefekten zu unterdrücken kann es erforderlich sein die Partikel zusätzlich mit einer Hülle („Core-Shell-Partikel“) zu versehen.

Gerade fluoreszierende Nanopartikel gewinnen für technische und medizinische Anwendungen eine immer höhere Bedeutung. Mit Phospholipiden umhüllte Quantendots können z.B. als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden, auch DNS-Sequenzen lassen sich durch Oligonukleotid-funktionalisierte Nanopartikel selektiv markieren und detektieren.^[7,8] Es ist allerdings bei fast allen Anwendungen wichtig, toxikologisch unbedenkliche Materialien zur Verfügung zu haben, um Gesundheits- und Umweltschäden zu vermeiden. Solche Materialien bezeichnet man als biokompatibel, da sie in Verbindung mit biologischen Systemen keine unerwünschten Nebenwirkungen erzeugen.

Da der Bedarf an biokompatiblen fluoreszierenden Nanopartikeln stetig steigt, liegt es nahe nach Alternativen für die beschriebenen Quantendots zu suchen. Ziel dieser Arbeit ist daher die Darstellung biokompatibler, lumineszierender Nanopartikel. Die Partikel sollten nanoskalig sein und eine schmale Größenverteilung aufweisen. Weiterhin wichtig sind eine gute Resuspendierbarkeit, sowie eine geringe Agglomeration der Partikel. Zudem ist eine einfache, auf einem toxikologisch unbedenklichem Lösungsmittel basierende Synthese erwünscht. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metallphosphate verfügen im Gegensatz zu den erwähnten Quantendots über eine hohe Biokompatibilität, da Phosphate zu den körpereigenen Substanzen

zählen und z.B. in Form von Knochen (Hydroxyapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) oder Adenosintriphosphat im Körper vorkommen. Es werden im Folgenden zwei verschiedene Konzepte vorgestellt um das gestellte Ziel zu erreichen. Zum einen klassische mit Seltenen-Erden dotierte Metallphosphate und zum anderen, als neues Konzept, organisch-anorganische Hybridsysteme, welche organische Fluoreszenzfarbstoffe als Lumineszenzquelle nutzen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Synthesemethoden

2.1.1 Die Polyol-Methode zur Synthese von Nanopartikeln

Die Polyolmethode wird zur Synthese von Nanopartikeln eingesetzt und nutzt hochsiedende mehrwertige Alkohole, so genannte Polyole, als Reaktionsmedium.^[9,10] Typische Vertreter sind z.B. Glycerin, Ethylenglycol (EG) und Diethylenglycol (DEG). Da Polyole relativ hohe Dielektrizitätskonstanten (ϵ_r) aufweisen, sind viele Metallsalze in ihnen gut löslich. So weist z.B. DEG einen Wert von 31,8 auf und ist damit polarer als z.B. Ethanol ($\epsilon_r = 24,3$) oder Aceton ($\epsilon_r = 20,7$). Polyole eignen sich zur Darstellung nanoskaliger Partikel, da sie einen limitierenden Einfluss auf die Partikelgröße haben. Das Polyol bedeckt als Chelatligand die Wachstumsflächen der Kristallkeime. Dies führt zu kleinen und in der Regel sphärischen Partikeln. Gleichzeitig wird durch das Polyol eine Agglomeration der Partikel verhindert. Die hohen Siedetemperaturen der Polyole (z.B. Sdp. von DEG = 245 °C) erlauben Synthesen in einem weiten Temperaturbereich und ermöglichen so die Synthese kristalliner Nanopartikel. Nach der Reaktion wird überschüssiges Polyol durch Waschen mit einem geeignetem Lösungsmittel wie Ethanol entfernt, die Oberfläche der Partikel bleibt allerdings mit einer Schicht aus Polyol-Molekülen bedeckt. Dies erleichtert ein Resuspendieren der Partikel, da so auch im trockenen Zustand eine Agglomeration unterbunden wird.

Die ersten in der Literatur beschriebenen Synthesen nutzten die reduzierenden Eigenschaften der Polyole, um elementare Metalle und Legierungen in mesoskaliger Form (Durchmesser von 100 nm - 1 μm) aus geeigneten Precursorsubstanzen darzustellen. Von *Fievet et al.* wurden Partikel der Metalle Co, Ag, Pt und Ni in Ethylenglycol dargestellt.^[9] Als Precursorsubstanz für Cobalt- und Nickelpartikel dienten die zweiwertigen Metallhydroxide. In diesen speziellen Fällen erfolgte die Reduktion durch Acetaldehyd, welches durch Dehydratisierung aus Ethylenglycol entsteht. Da ein polares Polyol ein ungeeigneter Stabilisator für unpolare Metalloberflächen darstellt, befanden sich die Partikelgrößen im Mikrometer- bzw. im Fall von Cobalt und Nickel im Submikrometerbereich. *Figlarz et al.* konnten durch Zusatz von Polyvinylpyrrolidon nahezu monodisperse Silber-Nanopartikel mit einem geringeren Durchmesser darstellen.^[10] *Xia et al.* konnten später durch veränderte Reaktionsbedingungen den Partikeldurchmesser auf Werte unter 100 nm herabsetzen.^[11]

Neben der Synthese von Metallen wurden in der Literatur eine Vielzahl weiterer Substanzen in Polyolen dargestellt. So gelangen *Fiévet et al.* durch Hydrolyse von Zinkacetat die Synthese von

ZnO im Submikrometer-Maßstab mit Partikeldurchmessern zwischen 200 und 400 nm.^[12] Später konnte *Feldmann* et al. dieses Konzept auf zahlreiche Oxide wie Cu₂O, TiO₂, γ - und α -Fe₂O₃ sowie Fluoride, Sulfide, Phosphate, Silicate und Vanadate ausweiten.^[13,14,15,16] Dabei wurden lösliche Metallsalze in einem Polyol gelöst und anschließend ein ebenfalls gelöstes Fällungsmittel zugesetzt. Dies ermöglicht die Synthese aus homogener Lösung um Keimbildung und Keimwachstum voneinander zu trennen.^[17] Genutzt wird dabei das Konzept der schlagartigen Keimbildung von *LaMer* und *Dinegar*.^[18] Zunächst wird dabei schnell eine Übersättigung oberhalb der Sättigungskonzentration S erzeugt. In der Praxis erreicht man dies durch schnelles Mischen der gelösten Fällungsreagentien unter heftigem Rühren (Abbildung 1, Abschnitt I). Sobald die Übersättigung eine zweite Schwelle S_{keim} überschreitet, bilden sich solange Keime bis diese Grenze wieder unterschritten wird (Abschnitt II). Danach erfolgt solange Keimwachstum bis die Übersättigung vollständig abgebaut ist (Abschnitt III).

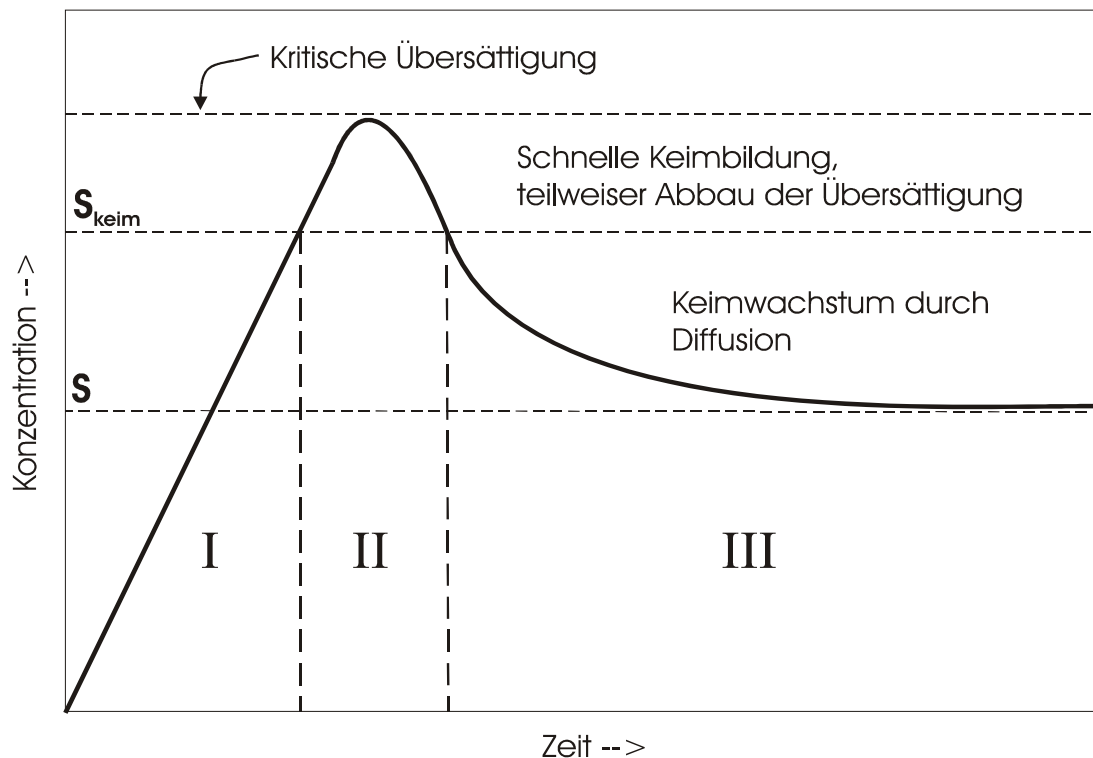


Abbildung 1: Konzept der schlagartigen Keimbildung nach *LaMer* und *Dinegar*.^[18]

2.1.2 Synthese von Nanopartikeln in Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (IFs) sind organische Salze mit niedrigen Schmelzpunkten. Erreicht wird diese Eigenschaft zum einen durch sterisch anspruchsvolle Kationen wie quaternäre Ammonium-, Imidazolium- oder Pyridiniumkationen und zum anderen durch schwach koordinierende Anionen mit geringer Ladungsdichte wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$. Diese Kombination führt zu Salzen mit geringer Gitterenergie und niedrigen Schmelzpunkten.^[19,20]

Ionische Flüssigkeiten sind in der Synthese von Nanopartikeln bereits etabliert.^[21-27] Sie sind deshalb interessant, weil sie über charakteristische Eigenschaften verfügen:

- Sie verfügen über eine hohe thermische und chemische Stabilität, wodurch Synthesen bei Temperaturen weit über 100°C möglich werden.
- Sie haben einen vernachlässigbaren Dampfdruck, was auch bei höheren Temperaturen sicheres und druckloses Arbeiten ermöglicht.
- Sie verfügen über eine niedrige Grenzflächenspannung, was zu hohen Keimbildungsgeschwindigkeiten und somit zu sehr kleinen Partikeln führt.
- Es sind schwach koordinierende Lösungsmittel, die sich von der Partikeloberfläche in der Regel leicht wieder entfernen lassen.
- Sie verfügen über eine hohe elektrochemische Stabilität (ein weites „elektrochemisches Arbeitsfenster“).
- Bei einigen IFs handelt es sich durch die Bildung vieler Wasserstoffbrücken um ein „supramolekulares“ Lösungsmittel dessen Struktur die Bildung von Nanostrukturen fördert.^[22]

Bei der Synthese von Nanopartikeln in IFs dominierten zunächst elektrochemische Synthesen elementarer Metalle.^[23] So konnten z.B. *Teixeira* et al. Iridium-, Ruthenium- und Rhodium-Nanopartikel durch Reduktion mit Wasserstoff in der IF 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium-Hexafluorophosphat darstellen.^[24] Die Partikel hatten einen Durchmesser von etwa 2,5 nm und zeigten katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Aromaten.^[25] Später konnten *Antonietti* et al. durch Hydrolyse von TiCl_4 in der Ionischen Flüssigkeit 1-*n*-Butyl-3-Methylimidazolium-Tetrafluoroborat Titandioxid-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2-3 nm synthetisieren.^[26] Der anorganische Leuchtstoff $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ konnte von *Feldmann* et al. in der Ionischen Flüssigkeit Tributylmethylammonium-Trifluormethansulfonsäureimid dargestellt werden. Die Partikel hatten einen Durchmesser um 10 nm und eine hohe Quantenausbeute von 90 %.^[27]

2.2 Ablauf der Synthesen

Schutzgasapparatur

Für diese Arbeit wurde bei Bedarf eine mit Young-Hähnen (J. Young, Berkshire, UK) ausgestattete Schutzgasapparatur genutzt. Als Schutzgas wurde Stickstoff (technische Reinheit) verwendet, der zuvor durch Blaugel, KOH-Plätzchen, Molsieb (4 Å) und Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Die Reaktionsgefäße wurden mittels einer Drehschieberpumpe (Vacuubrand, Wertheim) auf einen Druck $< 10^{-3}$ mbar evakuiert, die Anzeige des Drucks erfolgte mittels eines digitalen Manometers (Vacuubrand, Wertheim).

Aufarbeitung der Proben

Die Nanopartikelsuspensionen wurden nach der Synthese mit einem geeigneten Lösungsmittel geringer Viskosität 1:1 verdünnt und anschließend mit einer Laborzentrifuge vom Typ 30K30 der Firma Sigma (Osterode am Harz) über einen Zeitraum von mindestens 15 Minuten bei 25.000 Umdrehungen pro Minute abzentrifugiert. Die Partikel wurden anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel resuspendiert und erneut abzentrifugiert, um Nebenprodukte abzutrennen. Dieser Waschvorgang wurde 2-3 mal wiederholt.

2.3 Verwendete Chemikalien

Substanz	Formel	Hersteller	Reinheit
2-Nitrobenzaldehyd	$C_7H_5NO_3$	Aldrich	98 %
7-Hydroxycoumarin	$C_9H_6O_3$	Aldrich	99 %
Ammoniumdihydrogenphosphat	$NH_4H_2PO_4$	Fluka	99,5 %
Ammoniumfluorid	NH_4F	Fluka	> 99,99 %
Bismut(III)iodid	BiI_3	Alfa Aesar	99,99 %
Cernitratsexahydrat	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$	Aldrich	99,9 %
Diethylenglycol	$C_4H_{10}O_3$	Acros	> 99 %
Dimethylsulfoxid	C_2H_6OS	Fluka	> 99,5 %
Hafniumoxychloridoctahydrat	$HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$	Chempur	> 98%
Lithium(trifluormethansulfonimid)	$Li[(CF_3SO_2)2N]$	3M	N/A
Lutetiumnitratthydrat	$Lu(NO_3)_3 \cdot 3,6 H_2O$	Sigma Aldrich	99,999 %
Oleylamin	$C_{18}H_{35}NH_2$	Fluka	> 70 %
Phosphorsäure kristallin	H_3PO_4	Sigma Aldrich	99,999 %
Phosphorylchlorid	$POCl_3$	Fluka	99,9 %
Pyridin	C_5H_5N	Acros	> 99 %
Pyrrol	C_4H_5N	Aldrich	98 %
Riboflavin-5'-monophosphat-Natriumsalz Hydrat	$C_{17}H_{20}N_4NaO_9P \cdot 2H_2O$	Fluka	85 %
Saure Phosphatase aus Kartoffeln	N/A	Sigma Aldrich	4,6 U/mg
Tributylmethylammoniumchlorid	$[NMeBu_3]Cl$	ABCR	75 % wässrige Lösung
Zinknitrat	$Zn(NO_3)_2$	Acros	99,00%
Zinkacetat	$ZnAc_2$	Acros	98 %
Zirkonylchloridoctahydrat	$ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$	Merck	p.a.

Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Darstellung von Natriumbelliferonphosphat

Umbelliferonphosphat wurde nach einer modifizierten Vorschrift von *Haynes et al.* synthetisiert.^[28] Dazu wurden 3,0 g (18 mmol) Umbelliferon, welches zuvor bei 100°C im Vakuum getrocknet wurde in 6,75 ml abs. Pyridin gelöst. In einem mit Eiswasser gekühlten 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer wurden 1,5 ml (16 mmol) POCl₃ in 13,5 ml abs. Pyridin vorgelegt und das gelöste Umbelliferon mittels Tropftrichter über einen Zeitraum von 30 min so zugetropft, dass die Temperatur des Kolbens 5 °C nicht überschritt. Anschließend wurden zur Reaktionsmischung 33 g Eis zugefügt und der pH-Wert mit 10 M NaOH auf 7,5 eingestellt. Zu dieser Lösung wurde 1 g Aktivkohle gegeben, gerührt und dreimal abfiltriert. Anschließend wurde die Lösung durch einen Spritzenfilter (0,45 µm Porendurchmesser) vollständig von der Aktivkohle befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Vakuum wurde das Rohprodukt in möglichst wenig H₂O (50-80 ml) in der Wärme gelöst, erneut durch einen Spritzenfilter filtriert und schließlich durch Zugabe von ca. 250 ml Isopropylalkohol ausgefällt. Die Suspension wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und anschließend abfiltriert. Die Reinigung erfolgte durch erneutes Lösen in möglichst wenig H₂O, filtrieren durch einen Spritzenfilter und anschließendes Ausfällen mit Isopropylalkohol. Der Reinigungsschritt wurde so oft wiederholt bis das Produkt nur noch minimale Fluoreszenz bei $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$ gezeigt hat. Das weiße Pulver wurde im Trockenschrank bei 70°C über Nacht getrocknet.

Analyse: ¹H-NMR (D₂O): δ 6,34 (d, 1 H), 7,15 (t, 2 H), 7,59 (d, 1 H), 7,93 (d, 1H).

Elementaranalyse: Berechnet (für C₉H₅O₅PNa₂): C: 40,0 %, H: 1,9 %, N: 0 %.

Gefunden: C: 41,2 %, H: 2,1 %, N: 0,0 %.

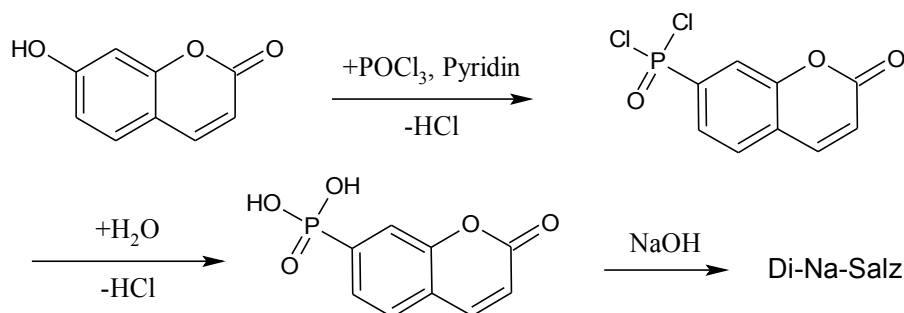


Abbildung 2: Synthese von Natriumbelliferonphosphat.

Darstellung von meso-H₂-Tetra(o-amidophosphonsäure phenylester) porphyrin (H₂T_{ap}PP, PAP)

H₂T_{ap}PP wurde aus meso-Tetra(o-aminophenyl)porphyrin (H₂T_{am}PP) dargestellt. Die Synthese von H₂T_{am}PP erfolgte nach der Vorschrift von *Collman* et al. durch Reduktion von meso-Tetra(-nitrophenyl)porphyrin (H₂T_{NO₂}PP) mit SnCl₂ · 2 H₂O in konz. HCl.^[29] H₂T_{NO₂}PP wurde nach der Vorschrift von *Collman* et al. durch Zugabe von Pyrrol zu o-Nitrobenzaldehyd synthetisiert.^[29] Dazu wurden in einem mit Eiswasser gekühlten 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer 0,2 ml (2,2 mmol) POCl₃ in 20 ml abs. Pyridin vorgelegt. 300 mg (0,44 mmol) H₂T_{am}PP wurden in einem Tropftrichter durch Erwärmen in 100 ml abs. Pyridin gelöst und anschließend langsam über 1,5 h in die Vorlage getropft. Anschließend wurde eine Stunde gerührt und dann 10 g Eis zugefügt. Mit wenigen Tropfen 10 M NaOH wurde der pH-Wert auf 7,5 eingestellt und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Isopropylalkohol ausgefällt. Das Produkt wurde abzentrifugiert und nach dem Abdekantieren des Zentrifugats nicht weiter getrocknet.

Analyse: Die Substanz ist intensiv braun-rot gefärbt, luminesziert bei Anregung unter UV-Licht (366 nm) schwach rot und ergibt eine Fällung mit Zirkonylchlorid. ¹H und ¹³C NMR Spektren zeigen jedoch keine Signale, was darauf hindeutet, dass die Substanz überwiegend aus anorganischen Phosphaten besteht. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung und Trocknung eingesetzt.

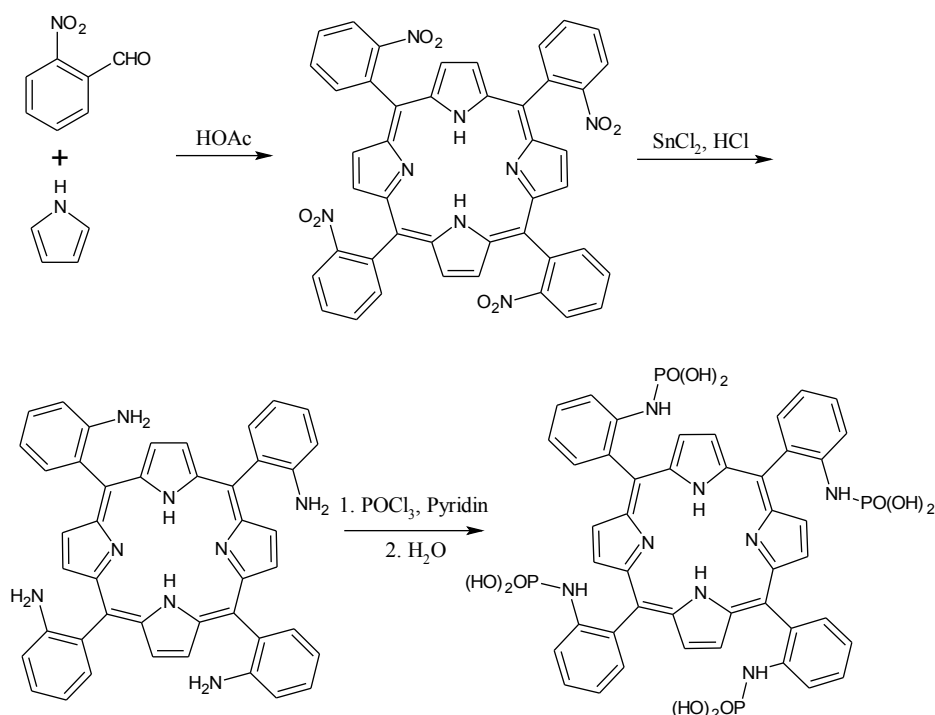


Abbildung 3: Syntheseweg zur Darstellung von H₂T_{ap}PP.

Darstellung von [NMeBu₃][N(Tf)₂]

10,08 g (0,035 mol) LiN(Tf)₂ wurden in 30 ml H₂O unter Rühren gelöst. Nach der Zugabe von 11,57 g (0,037 mol) einer 75 %igen wässrigen [NMeBu₃]Cl-Lösung und 30 ml Dichlormethan wurde das Gemisch 10 min bis zur Phasenseparation gerührt und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wurde abgetrennt und 5 mal mit jeweils 30 ml H₂O gewaschen. Fällt ein anschließend durchgeführter Chloridnachweis negativ aus, wird das Gemisch im Vakuum 2 d bei 100 °C getrocknet.

FT-IR (ATR): 2950–2800 cm⁻¹ (w, ν(C-H)), 1474 cm⁻¹ (w, ν_{as}(O=S=O)), 1347 cm⁻¹ (s, δ(C-H)), 1176 cm⁻¹ (vs, ν_s(O=S=O)), 1134 cm⁻¹ (s, ν(C-F)), 1052 cm⁻¹ (s, ν(C-F)), 890 (w, r(C-H)), 788 cm⁻¹ (w), 762 cm⁻¹ (vw), 739 cm⁻¹ (w), 653 cm⁻¹ (w), 614 cm⁻¹ (s), 569 cm⁻¹ (s), 511 cm⁻¹ (s).

2.4 Analytische Methoden

2.4.1 Elektronenmikroskopie

Das Auflösungsvermögen eines Mikroskops bezeichnet den minimalen Abstand zweier Objekte, welche sich mit der Optik des Mikroskops eben noch unterscheiden lassen. Mathematisch lässt sich die so genannte Abbe'sche Auflösungsgrenze durch den folgenden Term ausdrücken:

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2 A_n} \quad (1)$$

Dabei bezeichnet d_{\min} das Auflösungsvermögen und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. A_n bezeichnet die numerische Apertur, welche von der Brechzahl des Mediums und dem objektivseitigen Öffnungswinkel abhängig ist, beides Faktoren, welche sich nicht in weiten Grenzen dimensionieren lassen. Aus Formel (1) ist somit ersichtlich, dass das Auflösungsvermögen eines Mikroskops neben der numerischen Apertur vor allem von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängig ist, wobei sichtbares Licht sich über einen Wellenlängenbereich von etwa 380 bis 780 nm erstreckt. Damit ergibt sich für Lichtmikroskope eine Auflösung von bestenfalls 200 nm, wobei die Tiefenschärfe sehr gering ist. Um Objekte im Nanometerbereich aufzulösen bedarf es daher wesentlich kleinerer Wellenlängen. Im Fall von Elektronenmikroskopen verwendet man beschleunigte Elektronen, welchen nach *de Broglie*, wie jeder impulsbehafteten Masse, eine Wellenlänge zugeordnet werden kann. Diese Wellenlänge ist gegeben durch den Ausdruck $\lambda = h/p$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und p der Impuls der betrachteten Masse ist. Da nach *Kaufmann* die Masse eines Elektrons von dessen Geschwindigkeit abhängig ist^[30] und dieser Effekt vor allem für hohe Geschwindigkeiten relevant ist, muss für hoch beschleunigte Elektronen ($E \geq 100$ keV) ein zusätzlicher Korrekturterm eingeführt werden, welcher die Massenzunahme bei Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit berücksichtigt. Damit ergibt sich für die Wellenlänge eines beschleunigten Elektrons:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 U_B} \cdot \sqrt{1 + eU_B/2m_0 c^2}} \quad (2)$$

Hierbei bezeichnet m_0 die Ruhemasse des Elektrons, U_B die Beschleunigungsspannung, e die Elementarladung und c die Lichtgeschwindigkeit. Für eine Beschleunigungsspannung von 100 kV ergibt sich nach (2) eine Wellenlänge von 3,7 pm, was je nach Typ des Elektronenmikroskops das Auflösen von Strukturen im Subnanometerbereich ermöglicht. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Typen von Elektronenmikroskopen: Rasterelektronenmikroskope (REM) und

Rasterelektronenmikroskopie

Beim Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mittels eines stark gebündelten Elektronenstrahls abgerastert. Treffen die Elektronen des Strahls auf Materie, gibt es vielfältige Möglichkeiten der Wechselwirkung:

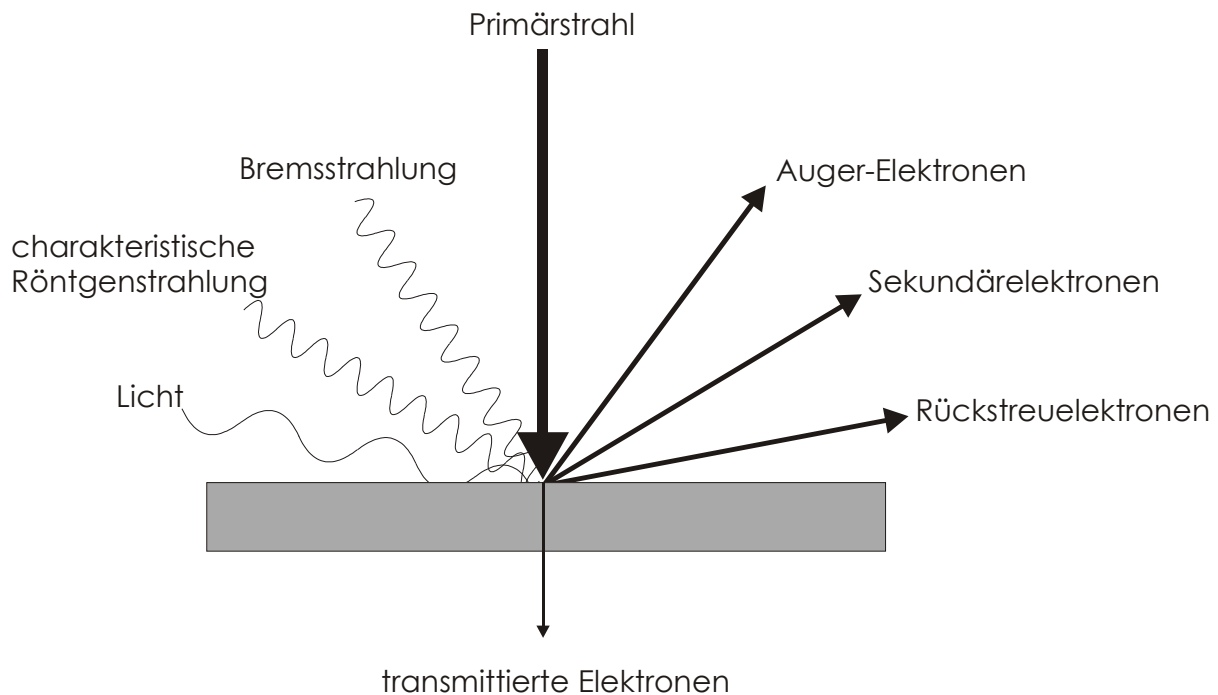


Abbildung 4: Mögliche Wechselwirkungen eines Elektronenstrahls mit einer Probe.

Wichtig für die Rasterelektronenmikroskopie sind vor allem die so genannten Sekundärelektronen. Hierbei handelt es sich um Elektronen, welche aus den Elektronen des Strahls (Primärelektronen) durch Wechselwirkung mit der Probenmaterie entstehen und durch inelastische Streuung nur eine geringe Energie bis ca. 50 eV aufweisen. Zur Bildgenerierung genutzt werden können auch die von der Probe zurückgestreuten Primärelektronen (Rückstreuielektronen). Weitere mögliche Wechselwirkungen sind die Erzeugung von Auger-Elektronen, Kathodolumineszenz und die Erzeugung von Röntgenstrahlen (Bremsstrahlung und elementcharakteristische Strahlung). Die Bildgenerierung in einem Rasterelektronenmikroskop erfolgt grob skizziert wie folgt: Aus einer Elektronenquelle, z.B. einer Glühkathode oder einer Feldemissionskathode (FEG), werden unter Hochvakuumbedingungen Elektronen emittiert und durch ein elektrisches Potential auf eine Energie von mehreren keV beschleunigt. Anschließend kann über einen Beam-Booster die Energie der Elektronen um einen weiteren Betrag (einige keV) erhöht werden, um die Anfälligkeit des

Elektronenstrahls gegenüber Störfeldern zu minimieren. Die Elektronen werden später durch ein angelegtes Gegenfeld auf die ursprüngliche Energie abgebremst. Durch elektrostatische und elektromagnetische Linsen wird der Elektronenstrahl auf einen Durchmesser von ca. 1 nm fokussiert und zeilenweise über die Probe geführt. Die von der Probe emittierte Sekundärelektronenintensität wird von einem Detektor in einen Graustufenwert umgewandelt. So entsteht ein aus Rasterpunkten bestehendes Bild. Die Auflösung eines Rasterelektronenmikroskops liegt im unteren Nanometerbereich bei gleichzeitiger hoher Tiefenschärfe. ^[31,32]

Die während dieser Arbeit angefertigten Bilder wurden mit einem Gerät vom Typ Supra 40 VP der Firma Zeiss (Oberkochen) erstellt. Die Proben wurden auf Silicium-Waverscheiben aufgetragen und wenn nötig mit Platin beschichtet (Schichtdicke ungefähr 1-2 nm), um Aufladungen zu vermeiden. Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV ausgeführt. Der Arbeitsabstand lag zwischen 3 und 5 mm. Als Detektor wurde ein InLens-Detektor genutzt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Scandium Version 5.0 der Firma Soft Imaging System (Münster). Dabei wurden mehrere Partikel vermessen und der Mittelwert der erhaltenen Durchmesser gebildet.

Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht eine noch höhere Auflösung als ein Rasterelektronenmikroskop (ca. 0,2 nm). Dabei wird das Objekt von einem Elektronenstrahl hoher Energie durchstrahlt. Das Bild wird ähnlich wie in einem Lichtmikroskop durch Linsen erzeugt (siehe Abbildung 5). Dabei wird ein Elektronenstrahl zunächst durch einen Kondensator, d.h. eine magnetische Linse, in einen parallelen Strahl umgeformt. Dieser trifft dann auf die Probe, welche hinreichend dünn sein muss. Über zwei

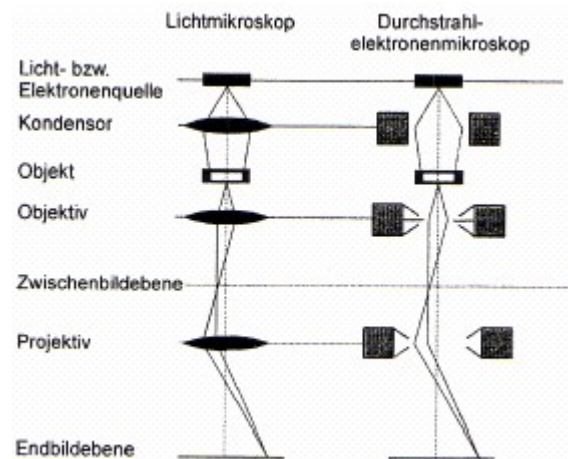


Abbildung 5: Vergleich Lichtmikroskop und TEM.^[33]

elektrostatische oder elektromagnetische Linsen wird das Objekt auf einem Leuchtschirm vergrößert abgebildet. Vergrößert man das Zwischenbild bzw. die Zwischenbildebene mit der Projektivlinse, erhält man eine indirekte Abbildung der Probe. Bildet man dagegen die Fokusebene der Objektivlinse (im Bild etwas oberhalb der Zwischenbildebene) mit der Projektivlinse vergrößert ab, dann erhält man ein Elektronenbeugungsbild der Probe. Dieses liefert Informationen über die

Kristallinität bzw. die Kristallstruktur der Probe.^[31,32,33]

Die aufgenommenen TEM-Bilder wurden am Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe mit einem Gerät vom Typ CM 200 FEG/ST der Firma Philips (Eindhoven, Niederlande) erstellt. Die Beschleunigungsspannung lag bei 200 kV, die Proben wurden durch Ultraschallvernebelung auf mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetze aufgebracht. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mittels einer CCD-Kamera. Beugungsbilder wurden auf einer so genannten Imageplate aufgenommen.

2.4.2 XRD / Pulverdiffraktometrie

Bei der Röntgenbeugungsmethode wird eine pulverförmige Probe mit monochromatischem Röntgenlicht bestrahlt und die resultierenden Beugungsreflexe mit Hilfe eines Detektors ausgewertet. Dazu wird ein nahezu monochromatischer Röntgenstrahl auf eine pulverförmige Probe fokussiert. Die Strahlung selbst entsteht in einer Röntgenröhre bei der unter Hochvakuum beschleunigte Elektronen auf eine gekühlte Metallplatte geschossen werden. Dabei entsteht neben Wärme und der polychromatischen Bremsstrahlung auch elementcharakteristische Röntgenstrahlung. Sie entsteht wenn Elektronen aus kernnahen Schalen herausgeschlagen werden und die freien Löcher von Elektronen in höheren Schalen wieder besetzt werden. Die dabei frei werdende Energie wird in Form von Röntgenstrahlen abgegeben. Durch Beugung dieser Strahlung an einer bestimmten Netzebenenschar eines geeigneten Einkristalls (Graphit oder Germanium) erhält man monochromatisches Röntgenlicht, das anschließend auf die Probe gelenkt wird. Hinter der Probe befindet sich ein Flächendetektor für Röntgenstrahlen:

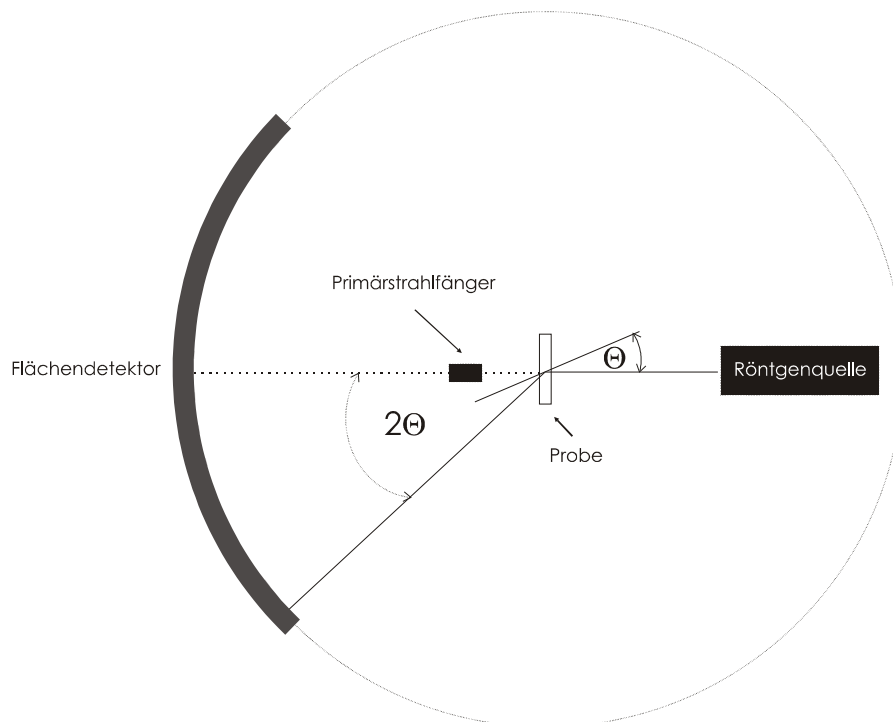


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines Pulverdiffraktometers.

Da Röntgenstrahlung über eine Wellenlänge im Picometerbereich verfügt und sich somit in der Größenordnung atomarer Strukturen bewegt, erfolgt bei kristallinen Proben eine Beugung der Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Die Röntgenstrahlen regen die Elektronen der Atome zum Schwingen an, was dazu führt, dass diese selbst eine kugelförmige Elementarwelle derselben

Wellenlänge emittieren. Diese Elementarwellen interferieren miteinander, die Beugungsstrahlung weist dabei Intensitätsmaxima auf, die sich aus dem Bragg-Gesetz ergeben:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \sin \theta$$

Dabei ist n die Beugungsordnung mit ganzzahligen Werten größer Null, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Netzebenenabstand und θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung in Bezug zur jeweiligen Netzebene. Konstruktive Interferenz ergibt sich nur bei solchen Einfallswinkeln θ , bei denen der Gangunterschied $2d \sin \theta$ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Im Fall polykristalliner Pulver sind die einzelnen Kristallite statistisch verteilt, so dass die Bragg-Bedingung für jede Netzebenenschar erfüllt ist. Das daraus resultierende Beugungsbild besteht nicht aus diskreten Reflexen, sondern hat die Form von Kegeln die auf eine Fläche projiziert ein Beugungsbild aus konzentrischen Kreisen ergeben. Der Detektor registriert einen Schnitt durch die Mitte dieser Kreise und erfasst so Lage und Intensität aller Reflexe. Aufgrund der Symmetrie des Beugungsbildes kann dieses anschließend per Software gefaltet werden, was zudem das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert. Anhand der Lage und Intensität der so erhaltenen Reflexe lassen sich Aussagen über die Struktur der vermessenen Probe treffen. Dies geschieht in der Regel durch den Vergleich mit Literaturdaten. Zudem kann man aus der Breite der Reflexe Rückschlüsse auf die Größe der vorliegenden Kristallite ziehen. Grund dafür ist, dass es nur in idealen Kristallen mit unendlicher Ausdehnung zu einer vollständigen Auslöschung derjenigen Strahlen, welche nicht die Bragg-Bedingung erfüllen, kommt. In Nanopartikeln oder Partikeln mit nanoskaligen Kristalliten sind die Reflexe daher merklich verbreitert und haben, verglichen mit einer Bulkprobe, deutlich geringere Reflexintensitäten. Daher lässt sich aus der so genannten Halbhöhenbreite der Reflexe die Größe der Kristallite bzw. im Fall von einkristallinen Partikel die Partikelgröße bestimmen. Rechnerisch erfolgt dies mit der so genannten Scherrer-Gleichung:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Dabei ist d die Kristallitgröße in pm, K eine formabhängige Konstante (für Kugel: 0.89), λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung (154.04 pm), β die Halbhöhenbreite des Reflexes und θ der Bragg-Winkel des Reflexes.^[34,35,36]

Alle Messungen erfolgten an einem Pulverdiffraktometer vom Typ STADI-P der Firma STOE ($\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 1,541 \text{ \AA}$, Germanium-Monochromator, IP-Detektor). Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit dem Softwarepaket WINXPOW. Zum Vergleich der erhaltenen Daten mit bereits bekannten Diffraktogrammen wurde die Datenbank ICDD (International Centre for Diffraction Data) verwendet.

2.4.3 Dynamische Lichtstreuung / Zeta Potential

Die Dynamische Lichtstreuung ermöglicht die Bestimmung von Partikelgrößen in Suspensionen. Die Streuintensität der suspendierten Nanopartikel ist aufgrund der Brownschen Molekularbewegung eine statistische, zeitabhängige Funktion. Dies ist dadurch zu erklären, dass aufgrund der sich ständig ändernden Position der Streuzentren die gestreuten Lichtwellen ständig neu interferieren. Je kleiner die Partikel, desto schneller die Bewegungen und somit auch die Fluktuation der Intensität. Ein Detektor misst die Streuintensität zum Zeitpunkt t und ein Korrelator vergleicht diese mit den gemessenen Intensitäten zu den späteren Zeitpunkten $t+\delta t$, $t+2\delta t$, $t+3\delta t$ usw. Je kleiner die Partikel sind desto schneller nimmt die Korrelation, d.h. die Ähnlichkeit der Glieder $I(t+\delta t)$, $I(t+2\delta t)$, $I(t+3\delta t)$, $I(t+n\delta t)$ im Vergleich zum Anfangswert $I(t)$ ab. Aus dem so ermittelten Korrelogramm ergibt sich über eine exponentielle Regressionsanalyse die Partikelgrößenverteilung. In Abbildung 7 ist der schematische Aufbau eines Gerätes veranschaulicht. Der Laserstrahl wird mittels eines Filtrerrades mit unterschiedlichen Graufiltern ggf. abgeschwächt und dann auf die Probenküvette geleitet. Das gestreute Licht wird in Rückstreugeometrie in einem Winkel von 7° über einen Lichtleiter (durchgezogene Linie) auf eine Photodiode als Detektor (APD, Avalanche Photodiode) geleitet. Die Korrelation der Daten erfolgt anschließend hardwareseitig im Gerät, die endgültige Auswertung findet im angeschlossenen PC statt.^[33,37]

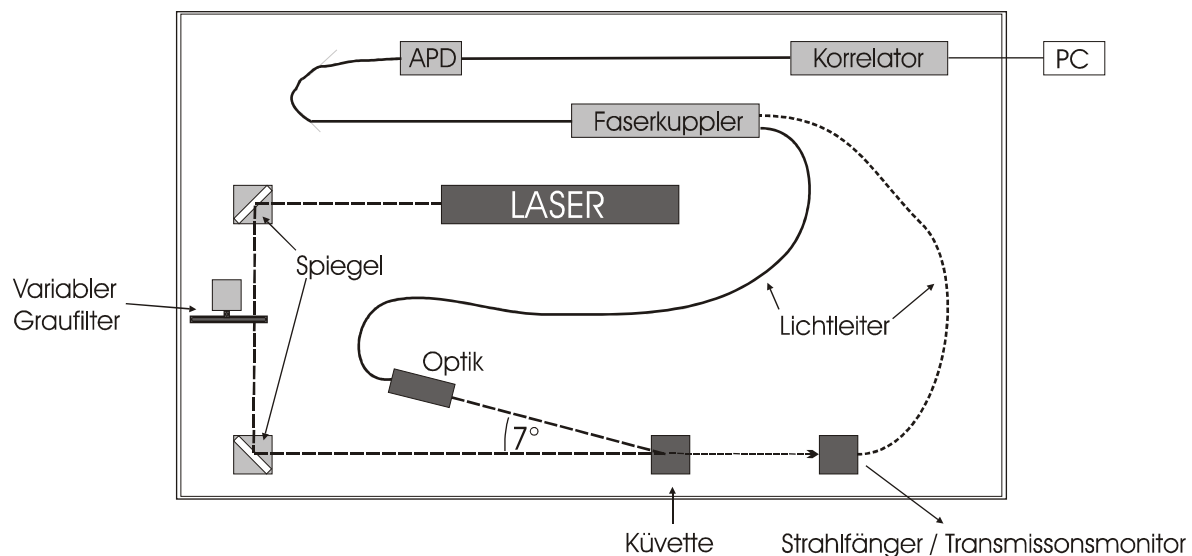


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer Dynamischen Lichtstreuung (DLS).

Ein in einem Elektrolyten dispergiertes geladenes Teilchen ist von einer Schicht aus

Dispersionsmittelionen umgeben. Dabei bilden sich mehrere Lagen aus, welche das elektrische Potential nach außen hin immer mehr abschirmen bis es auf null abgefallen ist. Die innerste Lage (die so genannte Stern-Schicht) ist stark an ein Partikel gebunden, die darauf folgenden Ionenschichten sind weniger stark gebunden und bilden eine diffuse Schicht (die so genannte Gouy-Chapman-Doppelschicht) aus. Bewegt sich ein Partikel, so wird ein Teil der diffusen Schicht durch Reibung abgeschert. Das Potential an dieser Abschergrenze wird als Zetapotential bezeichnet (siehe Abbildung 8).

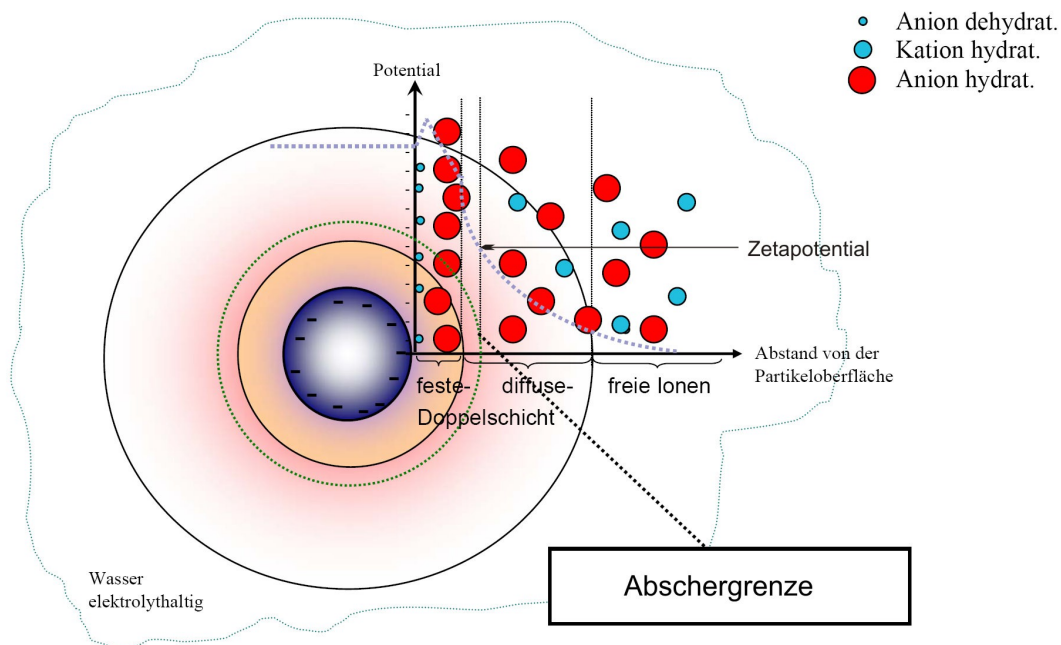


Abbildung 8: Modell eines suspendierten Partikels.^[38]

Das Zetapotential kann mittels der so genannten Laser-Doppler-Elektrophorese gemessen werden. Dabei wird über den Dopplereffekt gemessen, wie schnell sich ein Partikel innerhalb eines angelegten elektrischen Feldes bewegt. Dies wird durch einen Laserstrahl ermöglicht, welcher durch die Probe strahlt (siehe Abb. 7 Transmissionsmonitor und gestrichelter Lichtleiter) und dessen Streulicht mit einem durch einen Strahlenteiler erhaltenen Referenzstrahl zur Interferenz gebracht wird. Da die sich bewegenden Partikel die Frequenz des Laserstrahls über den Dopplereffekt verändern, entsteht so eine Schwebung, welche mittels eines Detektors gemessen wird und deren Frequenz proportional zur Partikelgeschwindigkeit ist. Die Henry-Gleichung (Gleichung 1) liefert den Zusammenhang zwischen der elektrophoretischen Beweglichkeit U_E und dem Zetapotential z .

$$U_E = \frac{2\epsilon \cdot z \cdot f(\kappa a)}{3\eta} \quad (1)$$

Dabei ist ε die Dielektrizitätskonstante, η die Viskosität des Dispersionsmittels und $f(\kappa a)$ die Henrysche-Funktion, welche von der Debye-Länge κ (deren reziproker Wert κ^{-1} ein Maß für die Dicke der elektrischen Doppelschicht ist) und dem Partikeldurchmesser a abhängig ist. Je schneller die Bewegung eines Partikels im elektrischen Feld ist, desto größer ist dessen Zetapotential. Das Zetapotential ist abhängig vom pH-Wert da freie Ladungsträger wie H^+ oder OH^- die Ladung der Partikeloberfläche direkt beeinflussen. Der pH-Wert an dem das Zetapotential einen Wert von null hat wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet.^[33,38,39,40]

Zur Bestimmung der Partikelgröße in Suspension wurde ein Lichtstreugerät Nanosizer ZS der Firma Malvern Instruments (Malvern, England) verwendet, das mit einem He-Ne-Laser ($\lambda = 633$ nm) ausgestattet ist. Das Streulicht wird dabei unter einem Winkel von 7° in Rückstreugeometrie gemessen. Für DLS-Untersuchungen wurden Polystyrol-Einwegküvetten der Firma Sarstedt (Nümbrecht) verwendet. Die Auswertung erfolgte durch die Messsoftware "Dispersion Tech Software" (Version 4.00) der Firma Malvern Instruments (Malvern, England).

Zetapotentialmessungen wurden pH-Wert-abhängig mit dem Autotitrationsgerät vom Typ "MPT-2" der Firma Malvern Instruments (Malvern, England) erstellt. Als Base wurde 0,1 M NaOH-Lösung und als Säure 0,1 M HCl genutzt.

2.4.4 Stickstoffadsorption (BET)

Mit einer BET-Analyse (Stickstoffadsorption nach *Brunauer*, *Emmett* und *Teller*) lassen sich spezifische Oberflächen von Pulverproben bestimmen. Dabei wird die vorher im Vakuum entgaste Probe in flüssigem Stickstoff auf 77,3 K abgekühlt und ein Gas (in der Regel Stickstoff) schrittweise zudosiert. Das Gas lagert sich auf der Oberfläche in einer Monoschicht an, woraufhin der Druck im Probenraum auf den Gleichgewichtsdruck abfällt. Die Menge des angelagerten Gases ist proportional zur Oberfläche der Probe. Aus der Differenz zwischen Dosier- und Gleichgewichtsdruck wird die adsorbierte Gasmenge ermittelt und gegen den Relativdruck als Adsorptionsisotherme aufgetragen.

Aus der so gemessenen Isotherme kann rechnerisch die spezifische Oberfläche ermittelt werden, welche bei nicht porösen Partikeln über die Probendichte in den Partikeldurchmesser umgerechnet werden kann. Es gilt:

$$d = \frac{6}{\rho \cdot A}$$

Wobei d den Durchmesser bezeichnet, ρ die spezifische Dichte der Probe und A die spezifische

BET-Oberfläche. Es muss allerdings beachtet werden, dass Aggregation die spezifische Oberfläche herabsetzt, wodurch größere Partikel vorgetäuscht werden. Poren setzen hingegen die spezifische Oberfläche herauf, was zu scheinbar kleineren Partikeln führt.^[33]

Die Messungen wurden mit dem Gerät Belsorp mini der Firma BEL Japan Inc. (Osaka, Japan) durchgeführt.

2.4.5 Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie

Die Thermogravimetrie ermittelt den Gewichtsverlauf einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Gleichzeitig wird die Temperatur des Probenziegels mit der eines Referenzziegels verglichen (Differenzthermoanalyse). Daraus lassen sich unmittelbar Aussagen über die Energiebilanz auftretender Vorgänge wie Aggregatzustandsänderungen, Phasenumwandlungen oder Zersetzungen treffen. Die Messungen erfolgten in Stickstoffatmosphäre mit einem Gerät vom Typ STA 409 C der Firma Netzsch (Selb).^[41]

2.4.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse erlaubt die quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung organischer bzw. kohlenwasserstoffreicher Proben. Dazu wird eine geringe Probenmenge (ca. 1 mg) in einer Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von ca. 900 °C verbrannt. Die resultierenden Verbrennungsgase werden anschließend an Kupfer reduziert und die Zusammensetzung der Probe wird durch chromatographische Trennung der Gase CO₂, H₂O und N₂ ermittelt. Die Detektion selbst erfolgt durch Wärmeleitfähigkeitsbestimmung.

Die Elementaranalysen in der vorliegenden Arbeit wurden an einem Gerät vom Typ VARIO EL der Firma Elementar (Hanau) durchgeführt.

2.5 Spektroskopische Methoden

2.5.1 Photolumineszenzspektroskopie

Die Photolumineszenzspektroskopie erlaubt es Aussagen über die Emissions- und Anregungscharakteristika lumineszierender Proben zu treffen. Des Weiteren ist es möglich Quantenausbeuten zu bestimmen und die zeitabhängige Entwicklung der Probenlumineszenz zu verfolgen. Ein Fluoreszenzspektrometer besteht im Normalfall aus folgenden Komponenten: Eine Lichtquelle, ein nachgeschalteter Monochromator, eine Probenkammer, wiederum ein nachgeschalteter Monochromator und schließlich ein Detektor. Bei der Aufnahme eines Emissionsspektrums wird das aus der polychromatischen Lichtquelle emittierte Licht mittels eines Monochromators (meist ein Gitter) die Anregungswellenlänge selektiert und auf die Probe geleitet. Das von der Probe rechtwinklig emittierte Licht wird mittels eines zweiten Monochromators mit nachgeschaltetem Detektor (meist ein Photomultiplier) analysiert und so das Spektrum, also die Intensität der Emission als Funktion der Emissionswellenlänge, gemessen. Bei der Aufnahme eines Anregungsspektrums wird umgekehrt verfahren. Dabei wird die Anregungswellenlänge variiert und eine fixe Emissionswellenlänge überwacht. Die gemessene Intensität dieser Emissionswellenlänge als Funktion der Anregungswellenlänge entspricht schließlich dem Anregungsspektrum. In Abb. 9

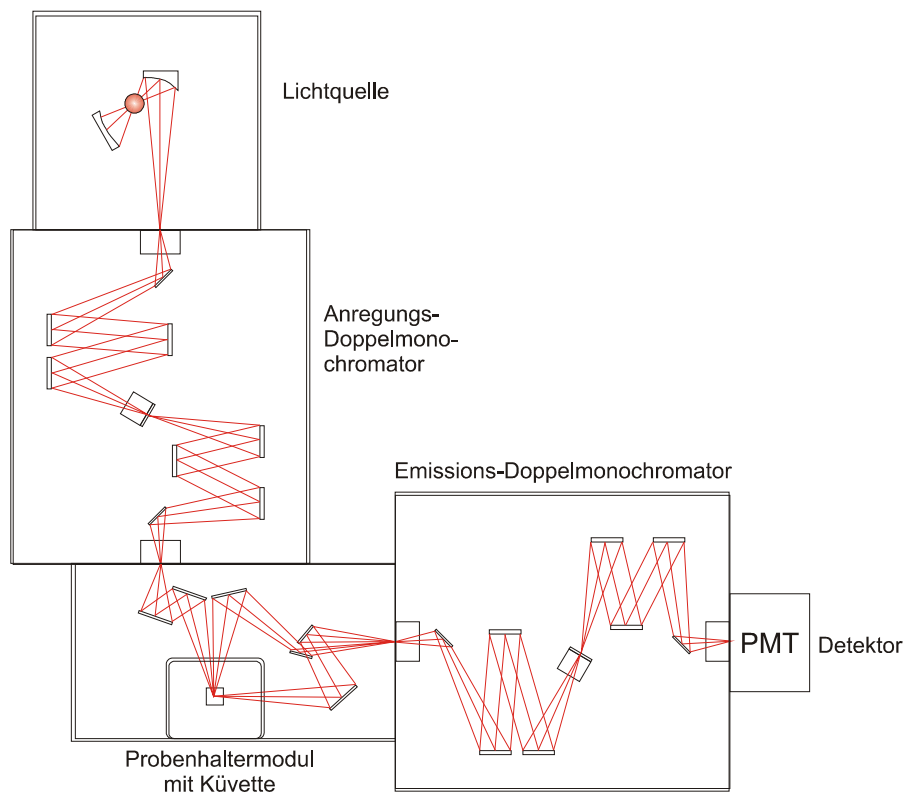


Abbildung 9: Aufbau des Fluorolog 3 PL Spektrometers.

ist exemplarisch der Aufbau eines Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3 Fluoreszenzspektrometers skizziert, das auch zur Messung verwendet wurde. Bei der Lichtquelle handelt es sich um eine 450 W Xenon-Lichtbogenlampe. Als Monochromatoren dienen hier doppelte Gittermonochromatoren, welche Streulichteinflüsse besonders gut unterdrücken. Zudem besteht die Möglichkeit zwei unterschiedliche Messgeometrien zu wählen und zwar ein rechtwinkliger Strahlengang und ein so genannter Front Face Modus welcher das Licht detektiert welches in einem Winkel von 45° im Bezug zum Anregungslichtstrahl emittiert wird. Der Front Face Modus eignet sich vor allem für stark streuende Proben wie Pulver oder Suspensionen.

Als Lumineszenz bezeichnet man die optische Strahlung eines Systems welche beim Übergang von einem angeregten Zustand zum Grundzustand entsteht. Die Effizienz dieses Vorgangs bezeichnet man als Quantenausbeute (Quantum Yield, QY), sie wird in Prozent angegeben und ist wie folgt definiert:

$$QY = \frac{\text{Zahl der emittierten Photonen}}{\text{Zahl der absorbierten Photonen}} \cdot 100$$

Die Lumineszenz organischer und anorganischer Proben unterscheidet sich grundlegend. Die Lumineszenz organischer Materialien stammt von elektronischen Systemen, welche innerhalb der Moleküle lokalisiert sind. Die Lumineszenz ist daher unabhängig davon ob die Substanz kristallin oder amorph vorliegt, sie ist auch dann noch beobachtbar, wenn die Substanz gelöst ist oder sich in der Gasphase befindet. Die Lumineszenz organischer Moleküle wird üblicherweise in zwei Kategorien unterteilt: Zum einen solche die von angeregten Singulettzuständen ausgeht und zum anderen solche die von angeregten Triplettzuständen ausgeht. Die erstgenannte Variante wird auch als Fluoreszenz bezeichnet und stellt die häufigste Art von organischer Lumineszenz dar. Seltener ist Lumineszenz welche von angeregten Triplettzuständen ausgeht, sie wird auch Phosphoreszenz genannt. Lumineszenz in organischen Molekülen entsteht, wenn Elektronen aus dem Grundzustand in ein höherenergetisches Molekülorbital angeregt werden und anschließend unter der Abgabe von Lichtquanten wieder in den Grundzustand zurückkehren. Die vielfältigen möglichen Prozesse lassen sich anhand des so genannten Jablonski-Diagrammes (Abb. 10) illustrieren. Dabei sind die elektronischen Niveaus durch dicke Striche gekennzeichnet und die zugehörigen vibronischen Energieniveaus durch etwas dünnere Striche. Die mit (1) gekennzeichneten Pfeile symbolisieren die Anregung eines Elektrons in ein höheres Molekülorbital. Dies geschieht gewöhnlich über die Absorption von Licht, möglich ist aber auch die Anregung durch chemische Prozesse, Hitze, mechanische Kräfte und weitere äußere Einflüsse. Die Anregung erfolgt im Normalfall ausgehend vom Grundzustand S_0 in einen höheren Schwingungszustand des ersten angeregten Singulettzustands S_1 . Von dort aus erfolgt zunächst ein strahlungsloser Übergang in den untersten

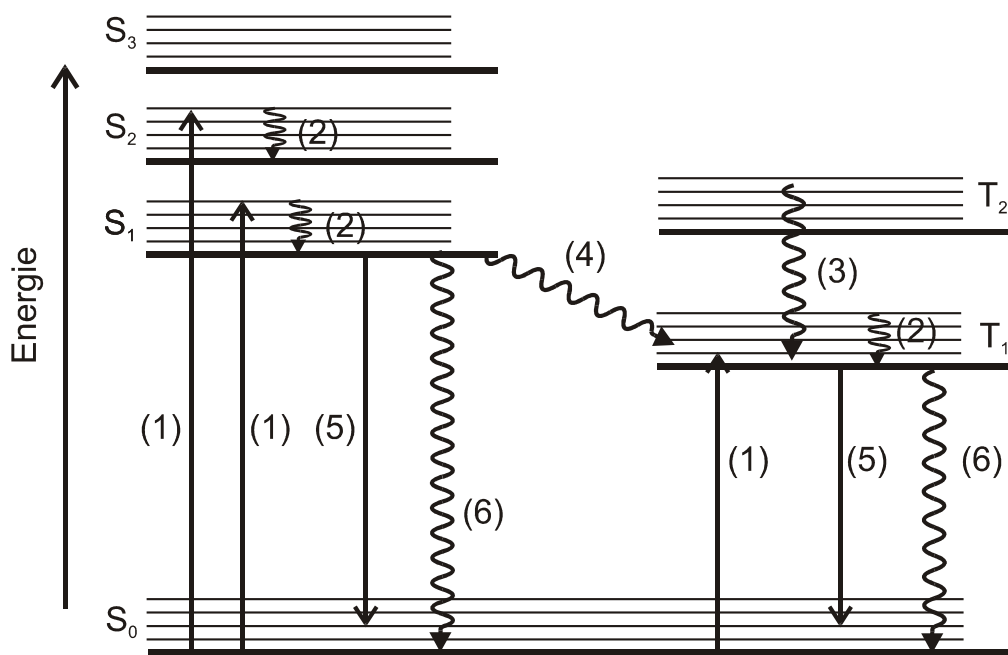


Abbildung 10: Jablonski-Diagramm.

Schwingungszustand von S₁ (2) und anschließend ein Zurückfallen in den Grundzustand S₀ unter der Abgabe von Strahlung (5). Dabei ist erkennbar, dass die abgegebene Strahlung eine geringere Energie und somit eine größere Wellenlänge als das Anregungslicht hat ("Stokes-Shift"). Möglich ist auch der Übergang vom Singulettzustand S₁ in den Triplettzustand T₁ über das so genannte Intersystem Crossing (4). Der Rückfall vom T₁-Zustand nach S₀ erfolgt aufgrund des Spin-Verbotes nur sehr langsam im Bereich von Mikro- bis Millisekunden. In Konkurrenz zu lumineszierenden Übergängen stehen strahlungslose Übergänge (6).

Betrachtet man den Fall der Zentrenlumineszenz, dann besteht ein anorganischer Leuchtstoff meist aus einem Wirtsgitter, welches mit einem Aktivator A dotiert ist. Als Aktivatoren kommen z.B. Seltenerdmetalle wie Terbium oder Europium, aber auch andere Elemente wie Mangan oder Silber in Form ihrer Kationen zum Einsatz. Der Ursprung der Lumineszenz ist also kein Molekül bzw. dessen Molekülorbitale, sondern ein im Wirtsgitter eingebettetes, diskretes Ion bzw. dessen Atomorbitale. Wird nun Energie in Form von meist ultraviolettem Licht eingestrahlt, dann kann diese entweder vom Gitter oder aber vom Aktivator selbst aufgenommen werden (Siehe Abb. 11a, Anregung von A nach A*). Um die Eigenschaften eines anorganischen Leuchtstoffes bezüglich der Anregbarkeit zu verbessern, dotiert man oftmals zusätzlich zum Aktivator mit einem so genannten Sensibilisator. Der Sensibilisator nimmt die Energie auf und transferiert diese zum Aktivator. Von dort aus erfolgt meist zuerst ein strahlungsloser Übergang in den geringfügig tiefer liegenden Schwingungsgrundzustand und anschließend der Rückfall in den Grundzustand unter der Abgabe von Licht (Abb. 11b).

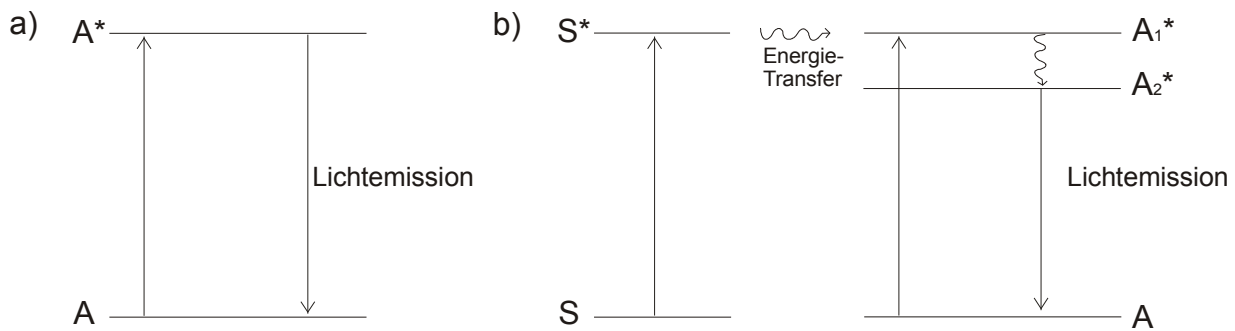


Abbildung 11: Vereinfachtes Schema eines Fluoreszenzprozesses.

Um strahlungslose Prozesse zu unterbinden und somit eine hohe Lichtausbeute zu gewährleisten, muss das Wirtsgitter folgende Anforderungen erfüllen:

- Das Material muss hochgradig kristallin und frei von Verunreinigungen sein. Bei der Synthese sollten daher nach Möglichkeit Edukte mit einer Reinheit größer 99,9 % eingesetzt werden.
- Die Oberfläche der Primärpartikel muss gegenüber der Umgebung abgeschirmt bzw. im Hinblick auf physikalisch-chemische Degradation geschützt sein.

Die hohe Kristallinität und Reinheit des Leuchtstoffes minimiert die Anzahl der Defekte im Festkörper, welche Energie strahlungslos in Form von Gitterschwingungen an das Kristallgitter abgeben und somit Fluoreszenz verhindern. Bei Nanopartikeln ist zu beachten, dass Korngrenzen und Partikeloberflächen selbst ebenfalls Defekte darstellen. Aufgrund dieser Tatsache haben Nanopartikel meist eine geringere Quantenausbeute als der jeweils zugehörige Bulk-Leuchtstoff. Dieser Effekt kann allerdings durch die Umhüllung der Leuchtstoffpartikel mit einer den Energietransport verhindernden Schicht unterdrückt werden.^[42,43]

Die Fluoreszenzspektren wurden mit einem Spex Fluorolog 3 der Firma Horiba Jobin Yvon, Paris, Frankreich, aufgenommen, das mit einer 450 W Lichtbogen-Xenonlampe ausgestattet war. Anregungs- wie emissionsseitig wurden Doppelmonochromatoren verwendet. Die Proben wurden in Quarzglasküvetten der Qualität 6Q (Starna GmbH, Pfungstadt) in einer Integrationskugel als festes Pulver oder in Suspension bzw. Lösung vermessen. Korrigiert wurden die Nichtlinearitäten der Monochromatoren, des Detektors und die Intensitätsschwankungen der Lampe.

Bestimmung der Quantenausbeuten: Die Quantenausbeuten von festen Proben und Suspensionen wurden gegen einen geeigneten Standard bestimmt. Die Transmission von flüssigen Referenzlösungen und Probensuspensionen wurde so eingestellt, dass sie einen Extinktionswert

kleiner 0,1 hatten. Dazu wurde das Emissionsspektrum der Probe und das der Referenz aufgenommen und beide Spektren durch Summenbildung aller Einzelintensitäten über den Bereich von Interesse „integriert“. Im Fall von festen Proben wurde mit dem Fluoreszenzspektrometer die Reflektivität und im Fall von Suspensionen die Transmission von Probe und Referenz bei der Anregungswellenlänge bestimmt. Die Auswertung erfolgte mittels folgender Gleichung:

$$QY = \frac{E_{Probe} \cdot A_{Ref}}{E_{Ref} \cdot A_{Probe}} \cdot QY_{Ref}$$

Dabei ist QY die Quantenausbeute der Probe, E die gemessene Emissionsstärke von Probe bzw. Referenz, A die gemessene Absorbanz von Probe bzw. Referenz und QY_{Ref} ist die Quantenausbeute der Referenz. Die Absorbanzen sollten dabei in jedem Fall unter einem Wert von 0,1 für 10 mm Küvetten liegen. Für feste Proben wird die Reflektanz gemessen, dabei gilt folgender Zusammenhang zwischen der Absorption A und der Reflektanz R:

$$A = 1 - R$$

Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel wurden ausschließlich spektroskopisch reine Lösungsmittel genutzt (Uvasol, Merck Darmstadt), die Küvetten wurden zuvor durch mehrstündiges Einlegen in halbkonz. Salpetersäure und anschließendes Waschen mit deionisiertem Wasser gereinigt.^[44,45]

2.5.2 Energiedispersive Röntgenanalyse

Die Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) kann Elemente nachweisen, welche schwerer als Beryllium sind. Wenn der Elektronenstrahl eines Elektronenmikroskops auf die Probe trifft, wird ein geringer Teil der Energie der Elektronen in Röntgenstrahlung umgewandelt. Das ist zum einen die sogenannte Bremsstrahlung, welche ein kontinuierliches Spektrum darstellt und entsteht, wenn geladene Teilchen eine Beschleunigung erfahren (hier eine negative) und zum anderen die für jedes Element charakteristische Strahlung. Die charakteristische Strahlung entsteht, wenn ein Elektron ein an ein Atom gebundenes Elektron aus einer inneren Schale (K oder L) herausschlägt und diese freie Position von einem höherenergetischen Elektron der äußeren Schalen besetzt wird (Abbildung 12)

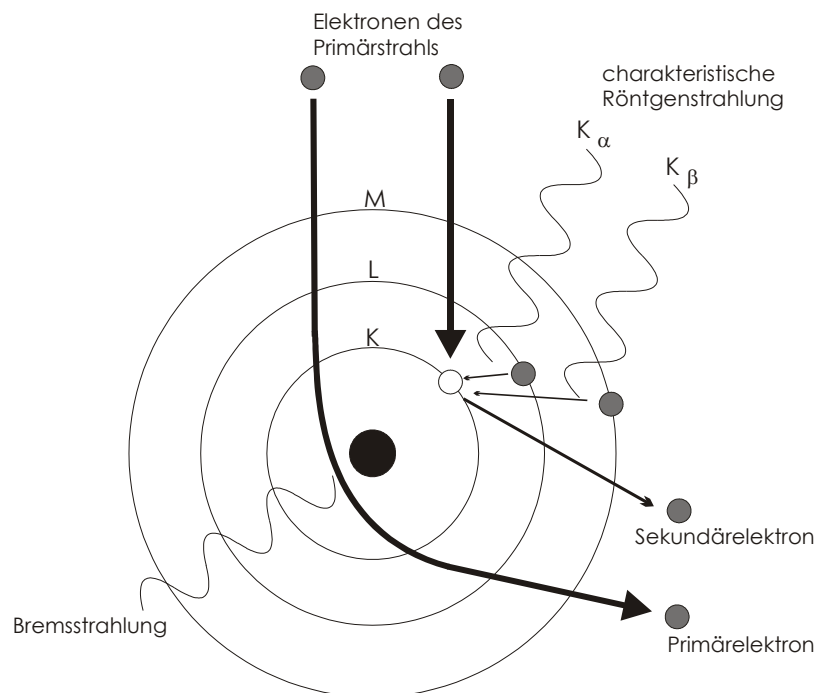


Abbildung 12: Entstehung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Herausschlagen von Elektronen in kernnahen Schalen.

Die Energiedifferenz wird bei diesem Vorgang als charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben. Analysiert man die Energien der emittierten Röntgenquanten, dann kann man Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe treffen. Zu diesem Zweck nutzt man mit flüssigem Stickstoff gekühlte Si-Li Halbleiterdioden, in welcher die Röntgenquanten je nach Energie eine gewisse Anzahl an Elektron-Loch-Paaren erzeugen und deren Ladung gemessen wird.^[31]

Die EDX-Untersuchungen wurden mit einer EDAX-Einheit an einem Zeiss Supra 40 VP Rasterelektronenmikroskop durchgeführt.

2.5.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie nutzt Licht im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Der Wellenlängenbereich gängiger Geräte reicht dabei etwa von 190 bis 800 nm. Messungen unterhalb dieses Intervalls benötigen spezielle Vakuumgeräte, da derart kurzwelliges UV-Licht (auch Vakuum- oder Fernes-UV genannt) von der Luft (d.h. H₂O, O₂, CO₂) absorbiert wird. Trifft das Licht auf eine Probe dann erfolgt entweder Reflektion, Absorption, Streuung oder Transmission. Im Fall der Absorption werden Elektronen in angeregte Zustände überführt, was zur Besetzung höherer Orbitale oder zur Anregung in energiereichere Zustände führen kann. Möglich sind Übergänge vom Grundzustand in einen angeregten Singulettzustand, Übergänge in höherenergetische Orbitale eines Atoms (z.B. d-d oder f-f Übergänge), Übergänge vom Liganden auf ein Zentralatom und vice versa (Charge-Transfer-Übergänge), Übergänge von einem lokalisierten Atomorbital in das delokalisierte Leitungsband und Übergänge vom Valenzband in das Leitungsband.

Tatsächlich gemessen wird die so genannte Absorbanz (auch Extinktion, abgekürzt E, genannt) welche sich aus Absorption, Streuung und Reflektion zusammensetzt. Dabei kann im Normalfall die Reflektion und im Fall von Lösungen auch die Streuung vernachlässigt werden. Die Absorbanz ist wellenlängenabhängig und gehorcht dem Lambert-Beerschen-Gesetz:

$$E_{\lambda} = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \cdot c \cdot d$$

Dabei ist E die Extinktion, I die Intensität der transmittierten Strahlung, I₀ die Intensität der einfallenden Strahlung, ϵ der stoffspezifische und wellenlängenabhängige molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die Schichtdicke der Probe. Die Werte von ϵ geben Auskunft darüber, ob ein erlaubter oder ein verbotener Übergang vorliegt, dabei gelten hohe Werte über 100.000 als "stark erlaubt". Übergänge sind dann verboten, wenn sich der Gesamtspin bzw. die Multiplizität $M = 2S + 1$ ändert (Spin-Verbot), d.h. Singulett-Zustände können in einen anderen Singulett-Zustand übergehen, aber nicht in einen Triplett-Zustand. Des Weiteren darf sich bei Übergängen zwischen zwei Orbitalen die Parität nicht ändern (Regel von Laporte), und Elektronenübergänge sind auch nur dann erlaubt, wenn sich die beteiligten Orbitale überlappen. Unter Berücksichtigung der genannten Auswahlregeln sind die meisten möglichen Elektronenübergänge zwischen zwei Orbitalen verboten, in der Praxis treten jedoch auch solche Banden auf, wenngleich auch mit deutlich geringeren ϵ -Werten. Die Anwendungsgebiete der UV-Vis Spektroskopie liegen in der organischen Chemie vor allem in der Untersuchung konjugierter Doppelbindungssysteme und anderer aktiver Gruppen, den so genannten Chromophoren. In der anorganischen Chemie lassen sich neben den Wechselwirkungen von Übergangsmetallen mit Liganden auch Bandlücken bestimmen.^[48]

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen UV-Vis-Spektren wurden mit einem Gerät vom Typ Cary Scan 100 der Firma Varian (Darmstadt) aufgenommen, als Küvetten wurden Quarzglas-küvetten der Qualität 6Q (Starna GmbH, Pfungstadt) verwendet.

2.5.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

Die Wellenlänge des infraroten Lichts befindet sich im Wellenlängenbereich von 0,8 bis 1000 μm . Energetisch liegt sie damit im Bereich der Schwingungsniveaus von Molekülbindungen. In der Infrarotspektroskopie wird in der Regel nicht die Wellenlänge sondern die Wellenzahl angegeben, dabei handelt es sich um die reziproke Wellenlänge mit der Einheit cm^{-1} . In Wellenzahlen ausgedrückt wird der Bereich der Infrarotstrahlung in drei Teilbereiche unterteilt: Das nahe Infrarot (NIR) von 12500-4000 cm^{-1} , das mittlere Infrarot (MIR) von 4000-400 cm^{-1} und das ferne Infrarot (FIR) von 400-10 cm^{-1} . Vereinfacht betrachtet lassen sich im NIR-Bereich Obertöne und Kombinationsschwingungen beobachten, im MIR-Bereich Grundschiebungen und im FIR-Bereich Gerüstschwingungen, sowie die Grundschiebungen von Schweratomen. Auf molekularer Ebene betrachtet wechselwirkt die elektrische Feldkomponente der infraroten Strahlung mit den Dipolen der Moleküle, indem es diese zur Rotation und deren Bindungen zur Schwingung anregt. In festen und flüssigen Stoffen ist die Molekülrotation jedoch behindert so dass man in diesen Fällen reine Schwingungsspektren erhält. Ob eine Schwingung IR-aktiv ist oder nicht lässt sich mit Hilfe der allgemeinen Auswahlregel bestimmen. Diese besagt, dass eine Schwingung nur dann IR-aktiv ist, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls während der Schwingung ändert. Somit sind z.B. homoatomare zweiatomige Gase IR-inaktiv.

Ein FT-IR-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einer Infrarotquelle, einem Michelson-Interferometer und einem Detektor (siehe Abbildung 3). Bei der Quelle handelt es sich um einen Globar aus leitfähigem Siliciumcarbid. Dieser wird durch eine angelegte Spannung bzw. dem daraus resultierenden Stromfluß auf ca. 1500 K erhitzt. Das so erzeugte IR-Licht wird über einen Spiegel und eine Blende durch die Probe geleitet. Der austretende Strahl wird über einen weiteren Spiegel auf das Michelson-Interferometer geleitet (Abbildung 13).

Dieses besteht aus einem halbdurchlässigen Spiegel als Strahlenteiler, einem fest angebrachten Spiegel und einem beweglichen Spiegel. Während der Messung wird der bewegliche Spiegel präzise um die Strecke Δx vor- und zurückbewegt. Dadurch ergibt sich ein Gangunterschied von $2\Delta x$ zwischen dem Strahl des festen Spiegels und dem des beweglichen Spiegels. Diese werden anschließend zur Interferenz gebracht. Bei monochromatischer Strahlung ergibt sich bei

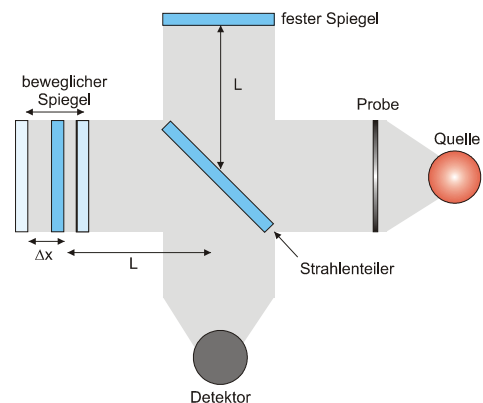


Abbildung 13: Michelson-Interferometer.

einem Gangunterschied von $\Delta x = 0$ konstruktive Interferenz und bei einem Gangunterschied von einer halben Lichtwellenlänge ($\Delta x = \frac{1}{2} \lambda$) destruktive Interferenz. Die Intensität des Lichts, welches das Interferometer verlässt, schwankt daher cosinusförmig über die Spiegelverschiebung. Im polychromatischen Fall ergibt sich durch die Überlagerung der Interferenz-Intensitäten der einzelnen Wellenlängen ein charakteristisches Interferogramm, welches alle Frequenzen enthält. Dieses lässt sich durch eine Fourier-Analyse in die harmonischen Anteile zerlegen, woraus sich das Spektrum errechnen lässt.^[48,46,47]

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem Gerät vom Typ Vertex 70 der Firma Bruker (Ettlingen) erstellt. Die pulverisierten Proben wurden als KBr-Presslinge (300 mg KBr, 1 mg Probe) mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} vermessen.

2.5.5 Kernresonanz-Spektroskopie

Viele Atomkerne besitzen einen Eigendrehimpuls p (Kernspin), welcher wie folgt definiert ist:

$$p = \sqrt{I(I+1)} \hbar \quad (1)$$

Dabei ist I die Kerndrehimpuls- oder Kernspinquantenzahl des betreffenden Atomkerns. Sie kann ganz oder halbzahlige Werte annehmen und resultiert – vereinfacht dargestellt – aus einer Vektorsumme von Einzelspinbeiträgen der Kernbausteine. Aus Werten für $I > 0$ resultiert ein magnetisches Moment, welches sich aus dem Produkt des Kernspins mit dem empirischen Proportionalitätsfaktor γ (dem so genannten gyromagnetischen Verhältnis) ergibt:

$$\mu = \gamma \cdot p = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \hbar \quad (2)$$

In einem äußeren Magnetfeld B_0 erfolgt eine Präzessionsbewegung des magnetischen Moments um die Feldachse des Magnetfeldes B_0 , dabei nimmt der Kernspin und damit das magnetische Moment nur bestimmte Winkel zum B_0 -Vektor ein. Die Komponente des Kernspins in Feldrichtung ist gegeben durch:

$$p_{B_0} = m_I \cdot \hbar \quad \rightarrow \quad \mu_{B_0} = \gamma \cdot m_I \cdot \hbar \quad (3)$$

m_I ist die magnetische Quantenzahl, wobei gilt: $m_I = +I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$. Somit ergeben sich für den Kernspin als auch für das magnetische Moment $2I + 1$ verschiedene Orientierungen. Diese verschiedenen Orientierungen sind im Magnetfeld durch den Zeemaneffekt energetisch aufgespalten, die Energien sind gegeben durch:

$$E_{m_I} = -\mu_{B_0} \cdot B_0 = -\gamma \cdot m_I \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (4)$$

Für einen Kern mit der Kernspinquantenzahl $\frac{1}{2}$ wie z.B. ^1H oder ^{13}C ergeben sich also zwei verschiedene Energieniveaus, resultierend aus der parallelen und der antiparallelen Ausrichtung zum Magnetfeld. Dabei ist die parallele Ausrichtung energetisch günstiger als die antiparallele Ausrichtung. Der Energieabstand der Niveaus beträgt:

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar B_0 \quad (5)$$

Diese Energiedifferenz ist im Vergleich zur thermischen Energie sehr klein, dennoch ergibt sich für den energieärmeren Zustand nach Boltzmann eine geringfügig stärkere Besetzung:

$$\frac{N_{m=-1/2}}{N_{m=+1/2}} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (6)$$

Bei Bestrahlung mit elektromagnetischer Strahlung kann diese durch den beschriebenen, minimalen Besetzungsunterschied absorbiert werden und dadurch Kerne in den höheren energetischen Zustand anregen. Voraussetzung dafür ist allerdings das Erfüllen der Resonanzbedingung nach der die Energie der eingestrahlten Strahlung gleich der Energiedifferenz aus Gleichung 5 sein muß:

$$h \cdot \nu = \gamma \hbar B_0 \quad (7)$$

Das externe magnetische Feld interagiert zusätzlich mit den bindenden Elektronen und induziert einen Elektronenstrom, welcher seinerseits wieder ein magnetisches Feld zur Folge hat. Diese Zusatzfelder können nun das Feld, welches auf den Kern selbst wirkt, verstärken oder abschwächen, wobei man von Entschirmung bzw. Abschirmung spricht. Die Art der Wechselwirkung ist von der chemischen Umgebung des Kerns abhängig und bewirkt dass nicht alle Kerne eines Elementes lediglich ein Signal erzeugen; aus diesem Grund ist es möglich Strukturinformationen aus NMR-Spektren zu ermitteln. Neben der Ab- und Entschirmung wirken auch die Ausrichtung der magnetischen Momente benachbarter, nicht äquivalenter Atome auf das lokale Magnetfeld am Kernort. Durch unterschiedliche Ausrichtungen dieser Momente entstehen verschiedene Magnetfeldstärken am Kern was zur Aufspaltung des Resonanzsignals führt (Spin-Spin- bzw. J-Kopplung). Diese Spin-Spin-Kopplung tritt jedoch nur in flüssigen Proben auf, in festen Proben ist sie im Normalfall zu schwach, um beobachtet zu werden.

In modernen NMR-Spektrometern verwendet man nicht mehr durchstimmbare HF-Sender (Continuous Wave Verfahren), sondern man nutzt die so genannte gepulste Fourier-Transform-Technik. Dabei wird ein kurzer radiofrequenter Rechteckimpuls (RF-Puls) auf die Probe gesendet, aus der Unschärferelation zwischen Zeit und Energie (Ungleichung 8) resultiert für kurze Impulse eine hohe Energieunschärfe.

$$\Delta E \cdot \Delta t > h \quad (8)$$

Die Fourier-Transformation für einen solchen Impuls ergibt also eine breite Vielzahl an harmonischen Einzelfrequenzen. Auf diese Weise werden sämtliche Spinsysteme gleichzeitig angeregt, das Spektrum ergibt sich aus dem gemessenen Antwortsignal in der Empfängerspule. Dabei handelt es sich um ein exponentiell abfallendes Interferogramm, Free Induction Decay (FID) genannt, welches aus den überlagerten Resonanzfrequenzen der in den Grundzustand zurückkehrenden Kernspins gebildet wird. Durch Fourier-Transformation lässt sich aus dem FID-Signal das eigentliche NMR-Spektrum ermitteln (Übergang von der Zeit- in die Frequenzdomäne).

Werden feste Proben vermessen, dann erhält man mit konventionellen Methoden sehr breite Signale. Die Ursache dieser Signalverbreiterung sind auf hetero- und homonukleare dipolare Kopplungen, sowie die chemische Verschiebungsanisotropie (CSA) zurückzuführen. Die heteronuklearen dipolaren Kopplungen resultieren aus den Wechselwirkungen zweier magnetischer Momente von zwei verschiedenen Kernen. Der Kern eines Elementes "spürt" also das magnetische Feld des Kerns eines anderen Elementes und umgekehrt. Dadurch ändert sich die Resonanzfrequenz der beiden Kerne. Die dipolare Kopplung wirkt im Gegensatz zur J-Kopplung durch den Raum. Wenn θ den Winkel zwischen dem Verbindungs-Vektor der beiden Kerne und der Richtung des

externen Feldes bezeichnet, dann wird die Stärke der heteronuklearen Kopplung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$H_{IS} = -d \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) I_z S_z \quad (9)$$

Dabei ist d die dipolare Kopplungskonstante, I_z und S_z sind die z Komponenten des Kernspins der beiden Kerne. Wie man dem $(3 \cos^2 \theta - 1)$ Term entnehmen kann ist die dipolare Kopplung winkelabhängig und nimmt somit für unterschiedliche Orientierungen der beiden Kerne im Raum unterschiedliche Werte an. Im homonuklearen Fall der dipolaren Kopplung sind zusätzliche Spinübergänge zu berücksichtigen, die Winkelabhängigkeit bleibt jedoch gleich. In flüssigen Proben reorientieren sich die Moleküle ständig neu, so dass sich der $(3 \cos^2 \theta - 1)$ -Term zu 0 mittelt. In einer festen Probe ändern sich die Orientierungswinkel mit der Zeit praktisch nicht, so dass es hier zur Verbreiterung der Signale kommt.

Ebenfalls winkelabhängig ist der Effekt der so genannten chemischen Verschiebungsanisotropie (CSA), sie resultiert aus der Tatsache dass die Elektronenverteilung in Molekülen selten Kugelsymmetrie besitzt sondern eher einer ellipsoiden Verteilung ähnelt. Die Ausrichtung dieser ellipsoiden Elektronenwolken gegenüber dem Magnetfeld hat direkten Einfluss auf die chemische Verschiebung und somit die Lage des Signals im Spektrum. In einer festen und polykristallinen Probe werden alle möglichen molekularen Orientierungen gemessen, was eine starke Signalverbreiterung zur Folge hat. Im Gegensatz dazu lässt bei flüssigen Proben die schnelle Molekülbewegung auch stark asymmetrische Elektronenverteilungen kugelsymmetrisch erscheinen. Auch bei der CSA lässt sich die Winkelabhängigkeit durch einen $(3 \cos^2 \theta - 1)$ Term ausdrücken.

Da die Winkelabhängigkeiten der dipolaren Kopplungen und der CSA aus demselben Term resultieren, können die in Festkörper-NMR-Spektren vorkommenden Signalverbreiterungen durch eine spezielle Technik, das so genannte Magic-Angle Spinning (MAS) unterdrückt werden. Dabei wird die Probe mit hoher Geschwindigkeit um einen Winkel von $54,7^\circ$ rotiert wodurch der $(3 \cos^2 \theta - 1)$ Term gleich Null wird was die Effekte der dipolaren Kopplung und der CSA aus den Spektren eliminiert. Allerdings lassen sich die Effekte der homonuklearen dipolaren Kopplung nur selten durch MAS allein beseitigen, man nutzt daher spezielle RF-Pulsfolgen zur homonuklearen Entkopplung wie z.B. die so genannte WAHUHA-Sequenz um dennoch schmale Signale zu erhalten. Die heteronukleare dipolare Kopplung welche durch MAS unterdrückt wurde, kann mit einer REDOR (rotational echo double resonance) genannten Technik wieder teilweise aktiviert werden um dipolare Kopplungen zwischen zwei verschiedenen Kernspezies zu bestimmen.

Die heteronukleare dipolare Kopplung kann auch durch konstante RF-Pulse entkoppelt werden. Hierbei wird der Kernspin zwischen der parallelen und antiparallelen Ausrichtung hin und her geschaltet, wodurch sich die durchschnittliche Ausrichtung zu Null mittelt.

Um auch selten vorkommende Kerne wie ^{13}C oder ^{15}N mit ausreichender Signalstärke messen zu können, kann man die Tatsache ausnutzen, dass Protonen im Vergleich zu anderen über eine höhere Polarisierung und über eine kürzere Relaxationszeit verfügen als andere Kerne. Die Kreuzpolarisation (Cross polarisation, CP) genannte Technik transferiert dabei Magnetisierung von benachbarten Protonen auf den zu untersuchenden Kern, was dessen Signalstärke erhöht. Sobald die Protonen vollständig relaxiert sind, kann dieser Prozess erneut wiederholt werden, was aufgrund der sehr kurzen Protonen-Relaxationszeit mehr Messungen pro Zeiteinheit ermöglicht. Zweidimensionale NMR-Spektren, welche die Korrelation zwischen den chemischen Verschiebungen von Protonen und anderen Kernen zeigen, werden als HETCOR-Spektren (heteronukleare Korrelation) bezeichnet. HETCOR-Spektren zeigen also, welches Proton an welchem Kern der anderen untersuchten Kernspezies gebunden ist.^[48,49]

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Festkörperspektren wurden von Yamini Avadhut und Dr. Jörn Schmedt auf der Güne in der Gruppe von Prof. Dr. W. Schnick, Institut für Chemie und Biochemie an der Universität München (LMU) gemessen und interpretiert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bismutphosphat, BiPO_4

Bismutphosphat (BiPO_4) wurde großtechnisch erstmalig im so genannten Bismutphosphat-Prozess eingesetzt, wo es sowohl als Zwischen- wie auch als Nebenprodukt auftritt. Dieser ermöglicht das Abtrennen von Plutonium-Spuren unterhalb von 250 ppm aus Uran und dessen Spaltprodukten. In neuerer Zeit wurde BiPO_4 auch für die Abtrennung von Americium vorgeschlagen.^[50] Auch der Einsatz als Katalysator wurde bereits diskutiert, so wurde BiPO_4 erfolgreich bei der Umsetzung von *n*-Butanol zu Butyraldehyd bzw. Buten^[51] und der Zersetzung von CCl_2F_2 ^[52] eingesetzt. Weitere mögliche Anwendungen umfassen den Einsatz als Orthophosphat-Ionensensor mittels Quarz-Mikrowaage^[53] und die Nutzung als Wirtsgitter für lumineszierende Seltenerdionen^[54].

Von BiPO_4 existieren drei verschiedene Modifikationen. Die thermodynamisch stabile Niedertemperatur-Variante ist isostrukturell zu Monazit und kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Hochtemperaturform bildet sich aus der Niedertemperatur-Modifikation ab einer Temperatur von 600 °C und kristallisiert ebenfalls monoklin. Weiterhin existiert triklines Bismutphosphat mit einem geringen Kristallwassergehalt und der Formel $\text{BiPO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, wobei sich *x* zwischen einem Wert von 0,65 und 0,75 bewegt.^[55,56,57] In der Literatur finden sich nur wenige Synthesen von nanoskaligem BiPO_4 . *Chen et al.* gelang die Synthese von nanoskaligen BiPO_4 Stäbchen durch Einsatz von Ultraschall.^[58] *Liu et al.* konnten mittels CVD-Technik ausgehend von $\text{Bi}[\text{Se}_2\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_3$ nanoskaliges BiPO_4 in Form von Drähten und Plättchen darstellen.^[59] In beiden Fällen waren die Produkte nicht in allen Dimensionen tatsächlich nanoskalig.

In dieser Arbeit wurden bei einer typischen Polyol-vermittelten Synthese von BiPO_4 1,2 g BiI_3 (2,0 mmol) in einem 250 ml-Becherglas bei 60 °C in 100 ml DEG gelöst (Lösung 1). Zusätzlich wurden 260 mg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (2,3 mmol) in 4 ml deionisiertem Wasser gelöst (Lösung 2). Lösung 2 wurde unter heftigem Rühren zu Lösung 1 gegeben und für 2 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Suspension schnell auf 160 °C geheizt und für 1 h auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 100 ml EtOH zugefügt und abzentrifugiert. Nach zweimaligem Waschen mit EtOH wurde das Produkt bei 70 °C im Vakuum (10^{-3} mbar) getrocknet. Zur Synthese von $\text{BiPO}_4:\text{Tb}$ (10 mol-%) wurden zusätzlich 100 mg $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,2 mmol) zu BiI_3 hinzugefügt. Um die temperaturabhängige Kristallinität, das Lumineszenzverhalten und die Agglomeration zu untersuchen, wurde das dotierte Reaktionsprodukt zusätzlich an Luft bei 750 °C (5 min) und 800 °C (40 min) getempert.

Die Reaktionssuspension wurde vor der Aufarbeitung mittels DLS untersucht, dabei ergab sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von 20 nm. Aufgrund der starken Färbung der Reaktionssuspension und der daher nötigen starken Verdünnung ist dieser Wert allerdings nur von eingeschränkter Aussagekraft. Die REM-Aufnahme (Abb. 14) des Produktes zeigt Partikel mit einer geringen Größenverteilung und einem mittleren Durchmesser von 33(12) nm, welcher anhand von über 100 vermessenen Partikeln ermittelt wurde.

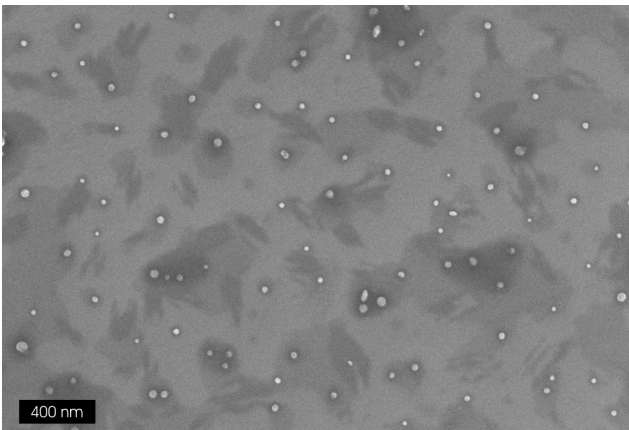


Abbildung 14: REM-Aufnahme von ungetemperten $\text{BiPO}_4:\text{Tb}$ Partikeln.

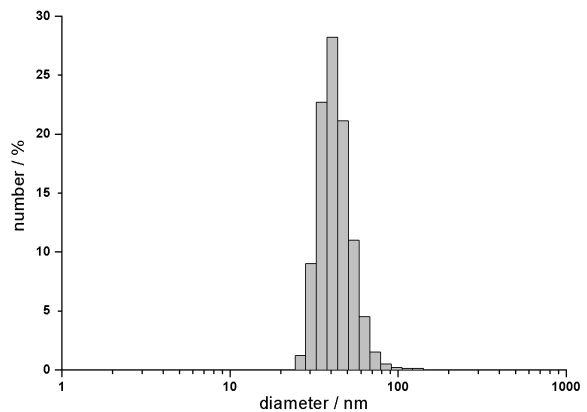


Abbildung 15: DLS-Analyse von resuspendierten $\text{BiPO}_4:\text{Tb}$ Partikeln..

Abbildung 15 zeigt die DLS-Analyse des getrockneten und resuspendierten Produktes. Der mittlere hydrodynamische Partikeldurchmesser beträgt 37(7) nm. Dieser Wert bestätigt den mittels Elektronenmikroskopie gewonnenen Durchmesser und zeigt gleichzeitig die Anwesenheit von nicht agglomerierten Partikeln in der Suspension. Des weiteren wurde von dem getrockneten Produkt mittels BET die spezifische Oberfläche ermittelt. Dabei ergab sich ein Wert von $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ aus welchem sich unter Berücksichtigung der Bulk-Dichte von $\rho = 6,323 \text{ g cm}^{-3}$ [60] und unter der Annahme eines nicht-porösen Materials ein Partikeldurchmesser von 26 nm errechnen lässt, welcher wiederum die aus REM und DLS gewonnenen Werte bestätigt.

Die chemische Zusammensetzung der Produkte wurde sowohl mittels XRD, als auch mittels FT-IR-Spektroskopie ermittelt. Das Pulverdiffraktogramm (siehe Abb. 16 unten) zeigt, dass das erhaltene Produkt phasenrein aus BiPO_4 im Monazit-Typ besteht. Die mittels Scherrer-Formel ermittelte Kristallitgröße wurde aus dem (120)-Reflex bei $2\Theta = 29,1^\circ$ errechnet und beträgt 34 nm, ein Wert, welcher ebenfalls gut mit den aus REM, DLS und BET ermittelten Partikeldurchmessern übereinstimmt.

FT-IR-Spektren (Abb. 17 unten) zeigen die aus der Literatur bekannten Schwingungsbanden des BiPO_4 : $\nu(\text{PO}_4)$: $1150\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{PO}_4)$: $650\text{-}550 \text{ cm}^{-1}$. [61] Zusätzlich kann man die Banden von

oberflächengebundenem DEG und Wasser erkennen: $3650\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{O-H})$), $2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-H})$), $1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{O-H})$), und 1250 cm^{-1} ($\nu(\text{C-O})$).

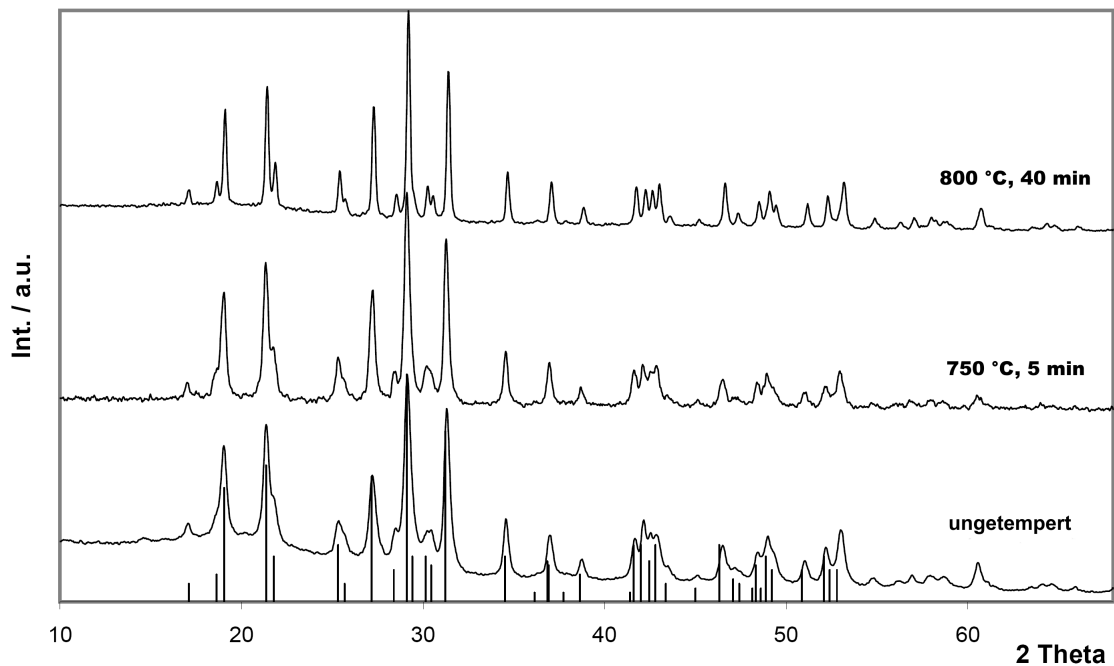


Abbildung 16: Pulverdiffraktogramme von $\text{BiPO}_4:\text{Tb}$.

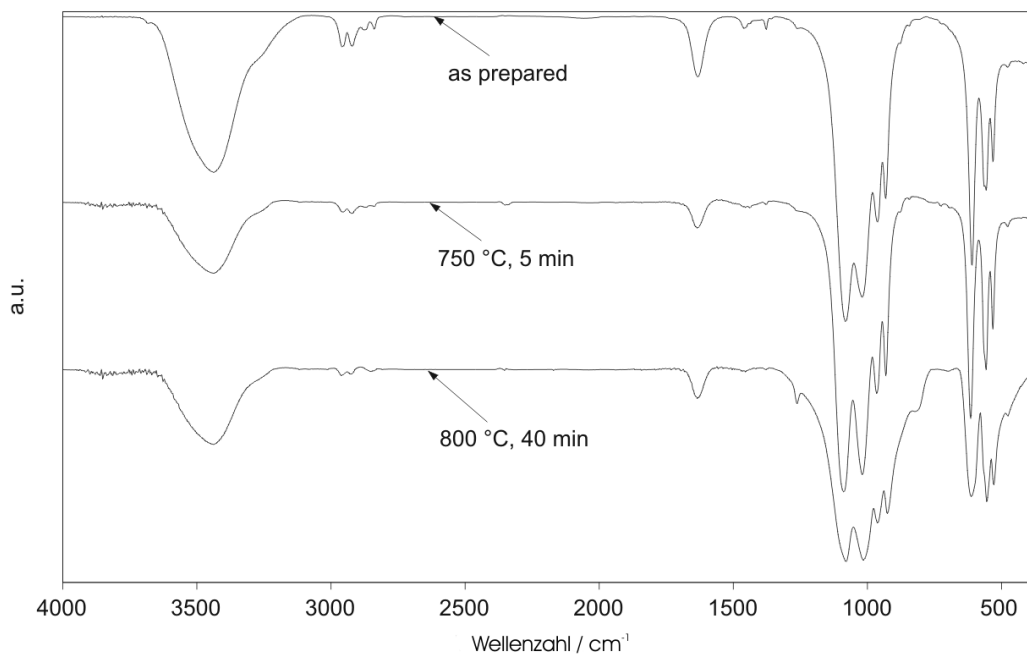


Abbildung 17: FT-IR-Spektren von $\text{BiPO}_4:\text{Tb}$.

Zur weiteren Charakterisierung der Probe wurde eine DTA/TG-Kurve aufgenommen. Dabei verliert die Probe bei Erhitzen auf 800 °C in zwei Stufen insgesamt 1 % an Gewicht. Ein erster

Gewichtsverlust von 0,7 % beginnt bei 40 °C und endet bei 120 °C. Die zweite Stufe mit einem Verlust von 0,3 % beginnt bei einer Temperatur von 260 °C und ist bei ca. 400 °C abgeschlossen. Die erste Stufe ist auf oberflächengebundenes Wasser und Ethanol zurückzuführen, die zweite Stufe auf oberflächengebundenes DEG. Interessanterweise zeigt die DTA-Kurve keine thermischen Effekte bis 800 °C, obwohl Literaturdaten im Fall von Bulk-BiPO₄ von einer exothermen Phasenumwandlung in die monokline Hochtemperaturform bei circa 600 °C berichten.^[55] Dies könnte kinetische Gründe haben, da die Umwandlung bekanntermaßen relativ langsam vonstatten geht.

Die Lumineszenzeigenschaften der Probe wurden durch fluoreszenzspektroskopische Messungen untersucht. Das Anregungsspektrum konnte aus Gründen der Spektrenkorrektur erst ab 260 nm aufgenommen werden, es zeigt eine intensive Bande, welche aus dem $4f^8 5d^0 \rightarrow 4f^7 5d^1$ Übergang des Tb³⁺ resultiert sowie weitere schwächere Banden der 4f Niveaus des Terbiums. Im Emissionsspektrum sind die Übergänge $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ bei 487 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ bei 542 nm, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ bei 585 nm und $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ bei 620 nm sichtbar (siehe Abb. 20). Die Quantenausbeute der ungetemperten Probe wurde gegen den Standard LaPO₄:Ce,Tb (45 mol%, 15 mol%, Philips, Partikelgröße: 4-8 µm, Quantenausb.: 86 % bezogen auf die Tb³⁺ - Emission bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 254$ nm) zu 2 % bestimmt.^[62] Um die Kristallinität und somit die Quantenausbeute der Probe zu verbessern, wurde diese wie angegeben getempert und anschließend mittels XRD, FT-IR, BET und REM untersucht und die Quantenausbeute bestimmt. Die Pulverdiffraktogramme der getemperten Proben sind in Abb. 16 zu sehen. Man erkennt dass sich die Breite der Reflexe etwas vermindert und vor allem in der bei 800 °C getemperten Probe praktisch sämtliche Schultern aufgelöst werden. Aus den Infrarotspektren der getemperten Proben in Abb. 17 ist ersichtlich, dass die C-H-Valenzbanden bei 2950–2800 cm⁻¹ von oberflächengebundenem DEG nahezu komplett verschwinden.

Die bei 750 °C für 5 min getemperte Probe ist nach wie vor gut resuspendierbar, die mittels Ultraschallstab gewonnenen Suspensionen sind auch bei niedrigviskosen und nicht koordinierenden Lösungsmitteln wie Ethanol über viele Tage hinweg stabil. REM-Aufnahmen der Probe zeigen, dass die Partikel trotz der relativ hohen Temperatur einen nur geringen Agglomerationsgrad aufweisen (siehe Abb. 18). Auf einen gewissen Grad an Agglomeration deutet auch die spezifische BET-Oberfläche hin, sie fällt auf einen Wert von 16 m²g⁻¹ ab. In Abbildung 19 ist die ethanolische Suspension der getemperten Partikel bei Kunst- und UV-Licht zu sehen. Man erkennt eine deutliche grüne Lumineszenz. Das Emissionsspektrum der Probe (mittlere durchgezogene Linie, Abb. 20) zeigt eine deutlich höhere Intensität im Vergleich zum ungetemperten Produkt, dabei steigt die Quantenausbeute auf einen Wert von 12 % an.

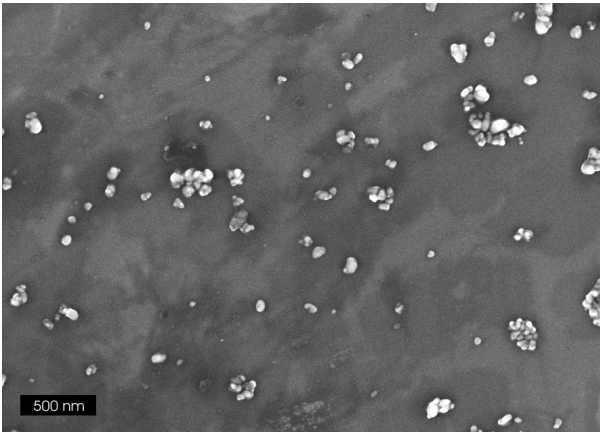


Abbildung 18: REM von $\text{BiPO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln nach tempern: 750 °C, 5 min.

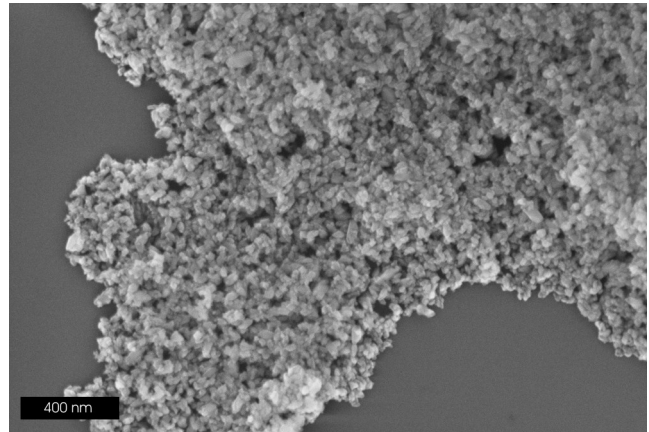


Abbildung 19: REM von $\text{BiPO}_4\text{:Tb}$ -Nanopartikeln nach tempern: 800 °C, 40 min.

Tempert man die Probe bei 800 °C für 40 min dann nimmt deren Agglomerationsgrad drastisch zu. Dies erkennt man an einer sehr geringen BET-Oberfläche von lediglich $0,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und an der Tatsache, dass es nicht mehr möglich ist, eine stabile Suspension aus dem gewonnenen Pulver herzustellen. Auch die REM-Aufnahmen zeigen praktisch keine frei liegenden Partikel mehr, man erkennt ausschließlich große Agglomerate, wobei aber die Primärpartikel nach wie vor zu erkennen sind (siehe Abb. 19). Die Quantenausbeute der Probe steigt nochmals auf einen Wert von 23 % an. In Abb. 20 ist das Emissionsspektrum zu sehen.

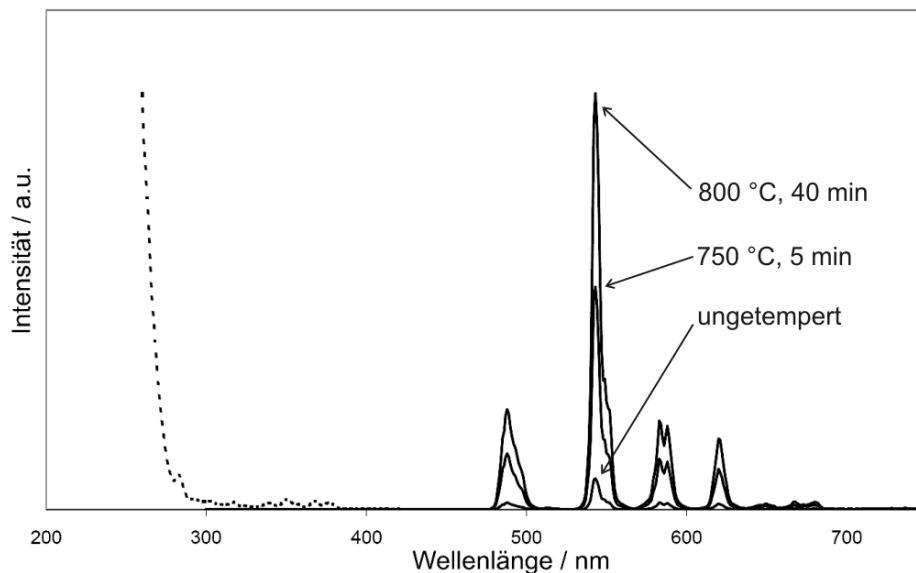


Abbildung 20: Anregungs und Emissionsspektren von $\text{BiPO}_4\text{:Tb}$.

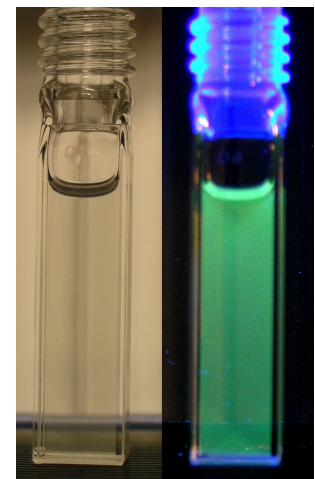


Abbildung 21: Suspension von BiPO_4 Nanopartikeln unter Kunst- und UV-Licht.

Zusammenfassend konnte BiPO_4 erstmalig in nanoskaligen und sphärischen Partikeln mittels der Polyolmethode dargestellt werden.^[63] Die Partikel waren nicht agglomeriert, von sehr einheitlicher Morphologie und hatten einen Durchmesser von ca. 30 nm. Die mit Tb dotierten BiPO_4 -Partikel zeigen eine deutliche grüne Emission, die Quantenausbeute konnte durch kurzzeitiges Tempern bei 750 °C für 5 min auf einen Wert von 12 % erhöht werden, wobei die Partikel nach wie vor resuspendierbar waren. Durch längeres Tempern (800 °C, 40 min) konnte die Quantenausbeute weiter auf einen Wert von 23 % erhöht werden.

3.2 Lutetiumphosphat, $\text{LuPO}_4:\text{Ce}$

Lutetiumorthophosphat (LOP, LuPO_4) ist ein sehr beständiges Material. Es wird weder durch Wasser, noch durch Wasserdampf angegriffen und ist auch gegenüber den gängigen konzentrierten Säuren und organischen Lösungsmitteln unempfindlich. Zudem verfügt es über eine ausgezeichnete Temperaturstabilität und wird durch radioaktive Strahlung nicht angegriffen. Aufgrund seiner relativ hohen Dichte von $6,53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und seiner hohen effektiven Ordnungszahl* von 63,7 ist LuPO_4 ein geeignetes Material zur Absorption von Röntgen- und Gammastrahlen. Dadurch ist es als Szintillator für Röntgendetektoren z.B. in bildgebenden Diagnosemethoden interessant. Vergleicht man es mit anderen etablierten Szintillatorwirtsmaterialien wie $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) oder $\text{Lu}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (LSO) wird erkennbar, dass es sich um ein bemerkenswertes Material handelt.^[64,65] Zur Übersicht sind in Tabelle 1 die wichtigsten Kenndaten der genannten Materialien aufgelistet:

	BGO	LOP	LSO
Relative Lichtemission	100	217	500
Emissionswellenlänge (nm)	480	360	420
Lebenszeit (ns)	300	24	40
Dichte ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	7,13	6,53	7,4
Absorptions-Länge (cm)	1,1	1,43	1,22
Brechungsindex	2,15	1,7	1,82

Tabelle 1: Eigenschaften verschiedener Szintillationsmaterialien. Die Angaben zur Emissionswellenlänge gelten für eine Dotierung mit Ce^{3+} .

Als Nachteil von LOP sind die relativ hohen Materialkosten von Lutetium zu nennen. Diese sind allerdings nicht in der Seltenheit des Metalls begründet (Lu kommt häufiger vor als Hg, I oder Cd), sondern im Aufwand der betrieben werden muss, um es von den anderen Lanthanoiden zu trennen, sowie in der Tatsache, dass nur ein sehr geringer Bedarf besteht.

Von LOP ist nur eine Modifikation bekannt, diese kristallisiert im tetragonalen Zirkon (ZrSiO_4) - Strukturtyp. Dabei ist das Metallatom achtfach koordiniert, wobei die O-Atome ein verzerrtes Dodekaeder bilden. Die Phosphoratome sind wie in Phosphaten üblich tetraedrisch von O-Atomen koordiniert.^[66] Da keine kristallographische Vorzugsrichtung existiert, findet man in der Literatur lediglich sphärische Nanopartikel. So konnten Haase und Mitarbeiter LOP-Nanopartikel mit einem Durchmesser unter 10 nm in Diphenylether und Trihexylamin synthetisieren.^[67] Auch

* Gibt die Atomnummer an, welche ein Element gleicher Röntgen-Absorptionsfähigkeit haben würde.

konnte durch Dotierung mit Yb und Er Lumineszenz im Bereich des infraroten Lichts erreicht werden. Zudem ist erkennbar, dass die Nanopartikel eine von der Zirkonstruktur abweichende Packung aufweisen. Liu und Mitarbeitern gelang die Synthese von LOP-Nanopartikeln mit einem Durchmesser unter 100 nm über einen einfachen hydrothermalen Ansatz.^[68] Lin et al. konnten mittels einer Templatsynthese Core-Shell-Partikel aus radioaktivem ¹⁷⁷Lu für mögliche medizinische Anwendungen darstellen, die Partikel hatten dabei einen Durchmesser von 8 nm.

Bei einer typischen Synthese von LuPO₄:Ce wurden 200 mg Lu(NO₃)₃ und 2 mg Ce(NO₃)₃ · 6 H₂O in 1 ml EtOH gelöst und unter heftigem Rühren zu 30 ml [NMeBu₃][N(Tf)₂] gegeben (Lösung 1). Eine weitere Lösung wurde durch Lösen von 40 mg H₃PO₄ in 1 ml EtOH erstellt (Lösung 2). Anschließend wurde Lösung 1 auf 70 °C erhitzt. Nach 10 min Rühren wurde das EtOH am Vakuum bei einer Temperatur von 65 °C entfernt. Anschließend wurde die Suspension in der Labormikrowelle unter Rühren und Temperaturkontrolle über den Faseroptik-Tempersensor mit folgendem Temperaturprogramm erhitzt: Innerhalb von 30 s wurde mit einer Leistung von 1200 W auf eine Temperatur von 200 °C geheizt. Diese Temperatur wurde anschließend über eine Zeitspanne von 10 min gehalten. Zuletzt wurde für weitere zwei Minuten ebenfalls mit einer Leistung von 1200 W auf 250 °C erhitzt. Der tatsächliche Temperaturverlauf wurde mittels der Faseroptik aufgezeichnet und ist in Abbildung 22 dargestellt. Man erkennt dass die Temperatur durch regeltechnisch bedingte „Überschwinger“ teilweise stark variiert. Diese „Überschwinger“ sind jedoch nur relevant für die Reproduzierbarkeit, wichtiger ist ein schnelles Heizen auf die Zieltemperatur. Die Reaktionssuspension wurde anschließend mit 30 ml EtOH versetzt, abzentrifugiert und dreimal mit EtOH gewaschen.

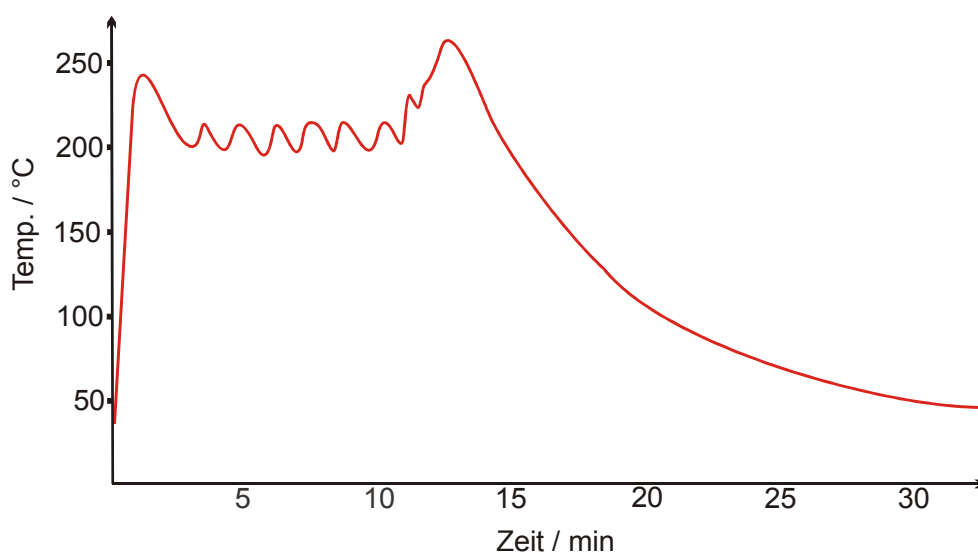


Abbildung 22: Gemessener Temperaturverlauf bei der Synthese von LuPO₄:Ce.

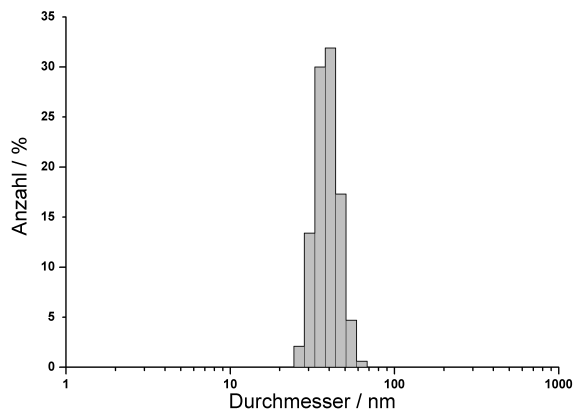


Abbildung 23: DLS der LuPO₄-Partikel.

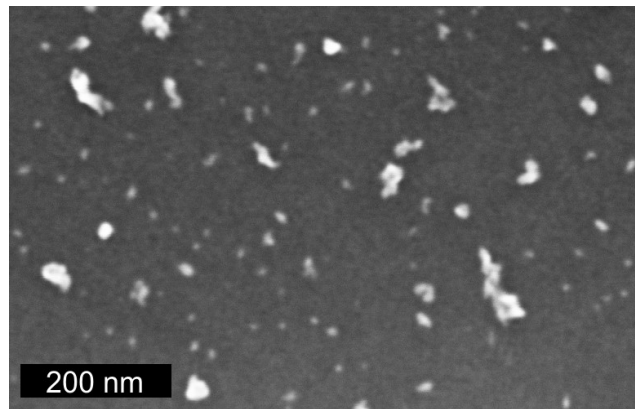


Abbildung 24: REM-Bild der LuPO₄ Partikel.

Das durch zersetzte IF hellbraune Pulver wurde anschließend in DEG resuspendiert und mittels DLS untersucht. Der gemessene mittlere hydrodynamische Partikeldurchmesser liegt bei 36(6) nm (Abb. 23). Die REM-Aufnahme in Abbildung 24 zeigt teilweise agglomerierte Partikel mit einem Durchmesser von 16(8) nm.

Die Probe wurde anschließend mittels XRD untersucht. Dabei sind lediglich zwei sehr breite Reflexe zu erkennen, welche sich mittels der ICDD Datenbank allerdings beide dem gewünschten Produkt LuPO₄ zuordnen lassen (ICDD 43-3). Errechnet man über die Scherrer-Formel den Kristallitdurchmesser, dann erhält man einen Wert von ca. 3 nm für den (101)-Reflex bei 20° 2 θ und einen Wert von 14 nm für den (200)-Reflex bei 26° 2 θ . Da eine eindeutige Identifikation aufgrund der geringen Anzahl der Reflexe nicht möglich war, wurde die Probe getempert. In Abbildung 26 sind die Pulverdiffraktogramme der für jeweils 10 min bei 800°C und 1000°C getemperten Proben zu sehen. Dabei fällt auf, dass vor allem bei der bei 800°C getemperten Probe die Breite der Reflexe nach wie vor sehr ausgeprägt ist. Die Scherrer-Formel liefert hierfür einen Wert von 10 nm für (101) und einen Wert von 11 nm für (200). Sämtliche Hauptreflexe sind erst in der bei 1000°C getemperten Probe aufgelöst, was eine eindeutige Identifizierung der Probe ermöglicht. Trotz der hohen Temperatur ergeben sich sehr kleine Kristallitgrößen von 20 nm (110) bzw. 19 nm (200). REM-Untersuchungen der bei 800 °C getemperten Probe zeigen nach wie vor die Anwesenheit von Primärpartikeln. Allerdings nimmt der Grad der Agglomeration deutlich zu (Abb. 25).

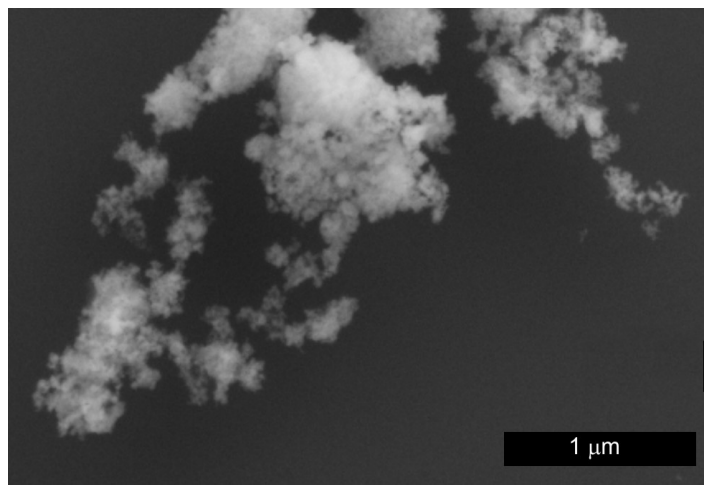


Abbildung 25: REM-Bild von getemperten LuPO₄-Nanopartikeln (800°C, 10 min).

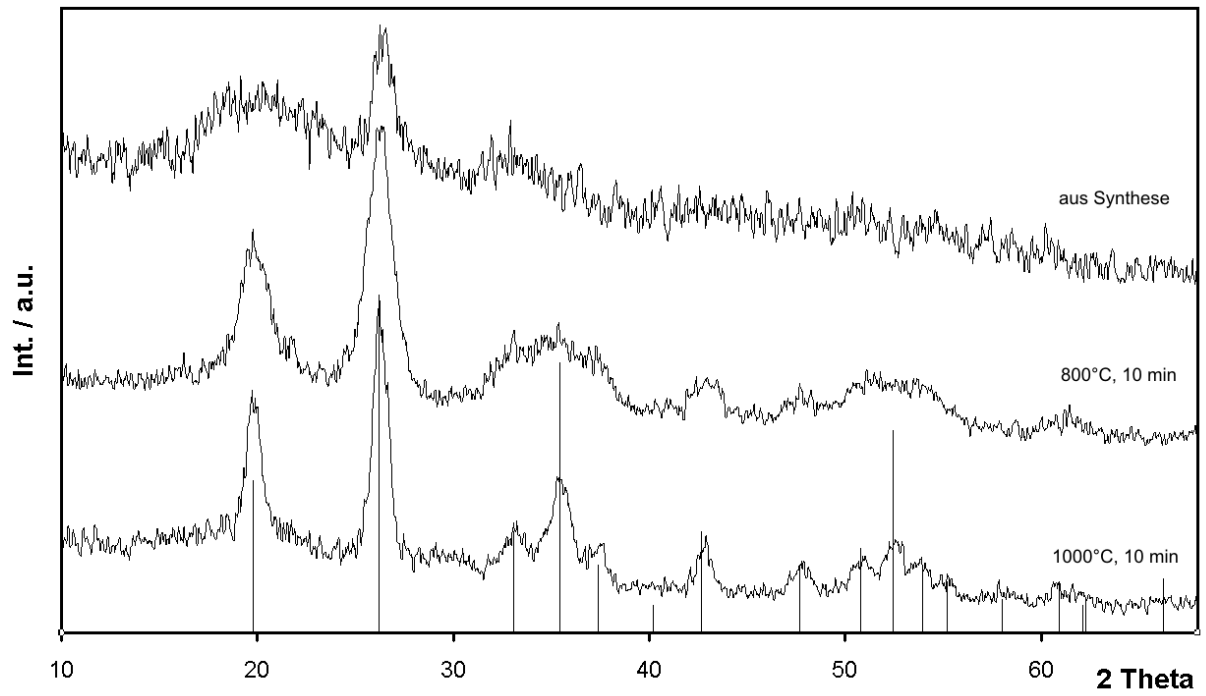


Abbildung 26: XRD von LuPO₄ ICDD 43-3.

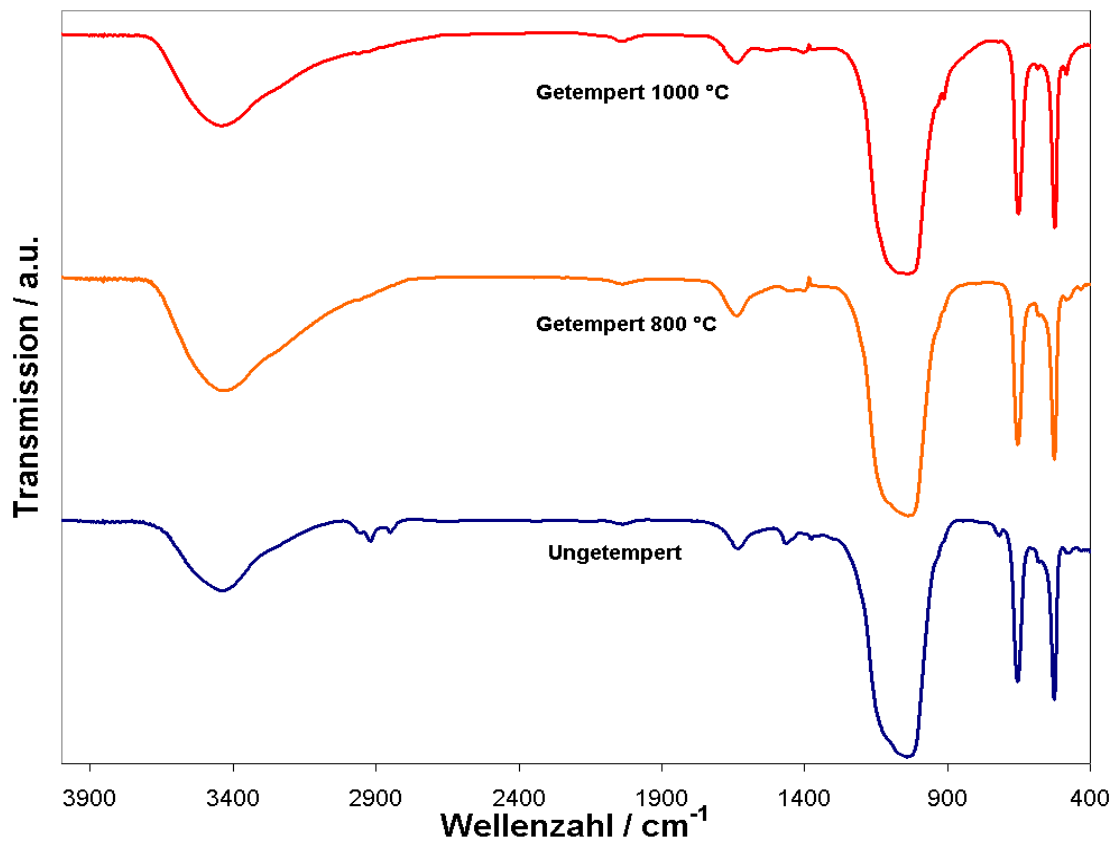


Abbildung 27: FT-IR-Spektren von LuPO₄.

Das FT-IR-Spektrum der ungetemperten Probe (Abb. 27, unten) zeigt neben den literaturbekannten Banden^[69] von LuPO_4 (Gemessen: $\nu(\text{PO}_4)$: $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{PO}_4)$: $649, 524\text{ cm}^{-1}$ Literatur: $\nu(\text{PO}_4)$: $1200\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{PO}_4)$: $655, 525\text{ cm}^{-1}$) auch C-H-Banden von zersetzter IF ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{C-H})$)). Zusätzlich sind die Banden von oberflächengebundenem Wasser zu erkennen: $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{O-H})$), $1600\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ ($\delta(\text{O-H})$). Die getemperten Proben zeigen keine C-H-Banden mehr, sind also frei von organischen Verunreinigungen (Abb. 27, mitte und oben). Da auch bei der getemperten Probe (800°C , 10 min, Abb. 25) auf REM-Aufnahmen noch Primärpartikel erkennbar sind, wurde die Probe in DEG resuspendiert und mittels DLS untersucht. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 28 zu sehen, der mittlere Durchmesser liegt bei $53(3)\text{ nm}$.

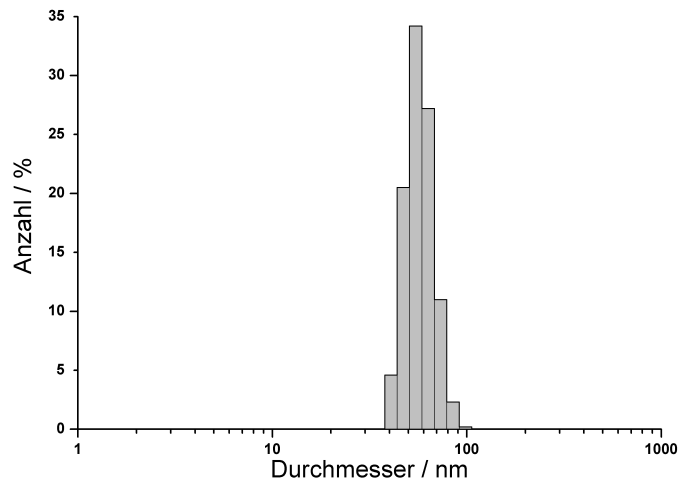


Abbildung 28: DLS von getemperten LuPO_4 -Partikeln in DEG.

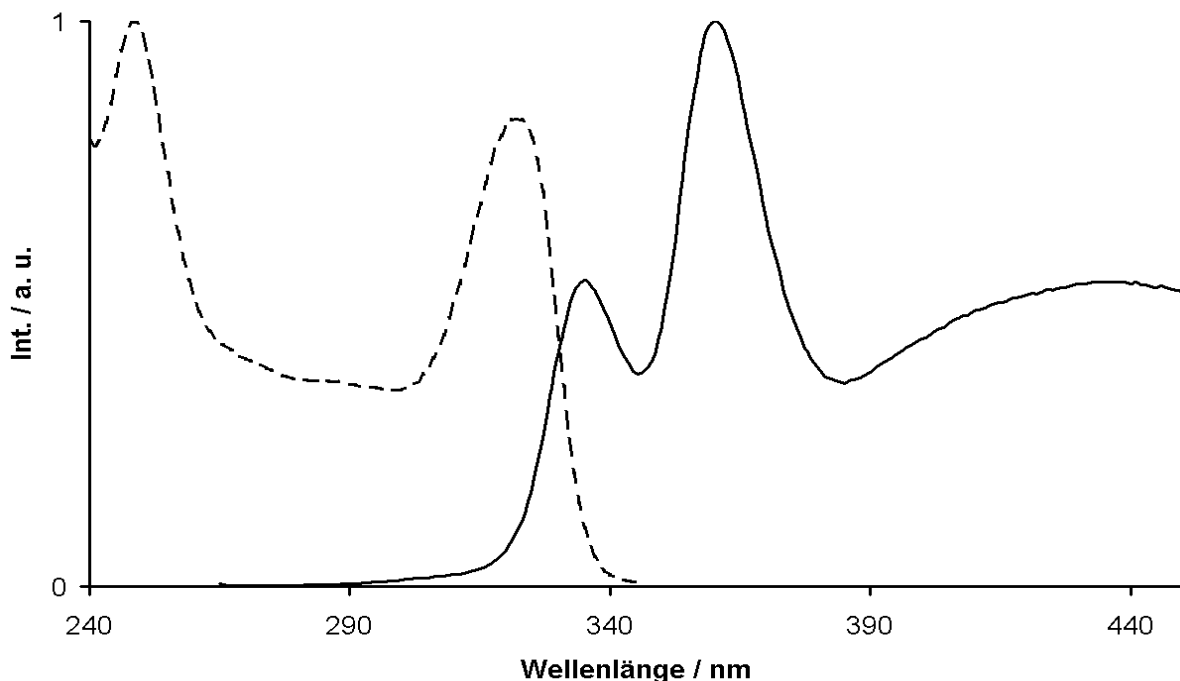


Abbildung 29: Anregungs- und Emissionsspektrum von LuPO_4 -Nanopartikeln. $\lambda_{\text{anreg.}} = 250\text{ nm}$; $\lambda_{\text{em.}} = 360\text{ nm}$.

Die Lumineszenzeigenschaften der Probe wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Dabei zeigte sich, dass das direkt aus der Synthese erhaltene Produkt, vermutlich aufgrund der geringen Kristallinität und Verunreinigungen durch die zersetzte Ionische Flüssigkeit, praktisch nicht luminesziert. Daher wurde die bei 800°C für 10 min getemperte Probe vermessen. In Abb. 29 sind das Anregungs- und Emissionsspektrum der getemperten Probe zu sehen. Die Emissionsbanden gehen auf die bekannten Übergänge $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (bei 360 nm) und $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (bei 335 nm) zurück. Auch das Anregungsspektrum entspricht den Literaturdaten. Es sind zwei Übergänge vom 4f-Niveau in das 5d-Niveau zu sehen, nämlich ${}^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ bei 322 nm und ${}^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ bei 250 nm.^[70,71]

Die hier vorgestellte Synthese liefert nanoskalige $\text{LuPO}_4:\text{Ce}$ Partikel mit einem Durchmesser unterhalb von 20 nm. Die DLS-Analyse weist nur einen geringen Agglomerationsgrad auf und bestätigt den nanoskaligen Charakter der Partikel. Mittels XRD konnte die Phasenreinheit der erhaltenen Partikel eindeutig belegt werden. Auch nach dem Tempern bei 800°C für 10 min bleibt die Probe nanoskalig. Dies lässt sich anhand der gewonnenen REM-Bilder, den verbreiterten Reflexen des XRD und den Ergebnissen der Dynamischen Lichtstreuung zeigen. Die getemperte Probe zeigt weiterhin eine ausgeprägte Lumineszenz im ultravioletten Bereich. Aufgrund der oben beschriebenen Materialeigenschaften ist daher der Einsatz der Probe als Szintillationsmaterial denkbar.

3.3 Zinkphosphat, $Zn_3(PO_4)_2$

Zinkphosphat ist für verschiedenste technische Anwendungen relevant. Dazu zählen unter anderem die Anwendung als Füllmaterial in Kunststoff, verschiedene Bereiche der Oberflächenmodifizierung wie z.B. Korrosionsschutz oder UV-Stabilisierung und diverse biomedizinische Anwendungen, die Zahnzement oder bioaktive Gläser beinhalten.^[72,73,74] Des Weiteren ist Zinkphosphat ein bekanntes Wirtsgitter für lumineszierende Materialien und wird vor allem in Form von $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ in der Technik eingesetzt. Es zeigt dabei abhängig von der jeweiligen genutzten $Zn_3(PO_4)_2$ -Modifikation eine grüne, gelbe oder rote Emission.^[75,76,77]

Zinkphosphat kristallisiert in drei verschiedenen Modifikationen: α - $Zn_3(PO_4)_2$ verfügt über zwei kristallographisch unabhängige Zink-Plätze mit einer verzerrt tetraedrischen Koordination.^[78] In β - $Zn_3(PO_4)_2$ gibt es hingegen drei unabhängige Zink-Plätze mit tetraedrischer, oktaedrischer und quadratisch pyramidalen Koordination.^[79] γ - $Zn_3(PO_4)_2$ verfügt schließlich über zwei Zink-Plätze mit verzerrter oktaedrischer und trigonal bipyramidaler Koordination. Es ist nur in Gegenwart anderer Ionen wie Mn^{2+} , Mg^{2+} oder Cd^{2+} als Dotierung zugänglich.^[74]

In der Literatur finden sich nur wenige Beispiele für die Synthese von Zinkphosphat-Nanopartikeln. Zum einen wurden $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ -Nanopartikel mittels einer Festkörperreaktion bei Raumtemperatur dargestellt, indem Natriumphosphatdodecahydrat und Zinksulfatheptahydrat im molaren Verhältnis 1:1,5 mit einer nicht spezifizierten Menge des nichtionischen Tensids OP-10 für 60 min gemörsert wurden. Die daraus gewonnenen Nanopartikel haben einen Durchmesser von 40-50 nm mit einer breiten Größenverteilung und einem hohen Grad an Agglomeration.^[80] Zum anderen wurde die Mikroemulsionsmethode genutzt um $Zn_3(PO_4)_2$ -Nanopartikel zu synthetisieren.^[81]

3.3.1 Synthese und Charakterisierung

In einer typischen Synthese von $Zn_3(PO_4)_2$ wurden 50 ml DEG in einen 100 ml Dreihalskolben mit Destillationsbrücke gegeben und unter heftigem Rühren und Stickstoffstrom 111 mg (0,51 mmol) Zinkacetat-dihydrat bei 110 °C darin gelöst (Lösung 1). Zusätzlich wurden 39 mg (0,34 mmol) $NH_4H_2PO_4$ in 0,5 ml deionisiertem Wasser gelöst (Lösung 2). Anschließend wurde Lösung 1 auf 50 °C abgekühlt und Lösung 2 schnell zugegeben. Nach 15 min Rühren wurde die Suspension innerhalb von 5 min auf 150 °C erhitzt und für 10 min bei dieser Temperatur gehalten um Wasser abzudestillieren. Danach wurde ein Rückflußkühler anstatt der Destillationsbrücke aufgesetzt und die Suspension unter Stickstoffstrom bei ca. 230 °C für 45 min gekocht. Nach dem Abkühlen

wurden 50 ml Ethanol zugefügt und abzentrifugiert (26.000 RPM). Zuletzt wurde das Produkt dreimal mit Ethanol gewaschen und im Trockenschrank bei 75 °C für 15 min getrocknet.

REM-Aufnahmen des weißen Fällungsproduktes zeigen Partikel, welche basierend auf einer statistischen Analyse von 100 Partikeln einen Durchmesser von 21(3) nm aufweisen. In Abb. 30 sind die aus EtOH präparierten Partikel zu sehen, Abb. 31 zeigt zusätzlich eine aus Wasser präparierte Übersichtsaufnahme.

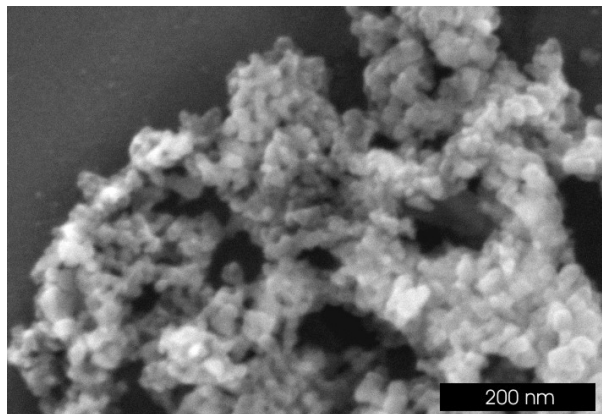


Abbildung 30: REM-Aufnahme von Zinkphosphat-Nanopartikeln.

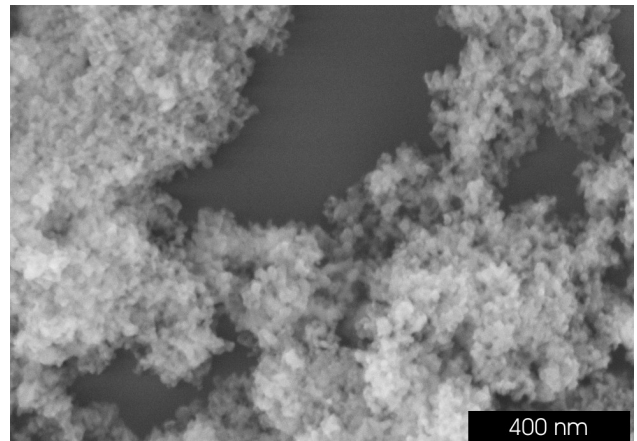


Abbildung 31: Übersichtsaufnahme von Zinkphosphat-Nanopartikeln.

Die DLS-Analyse der Reaktionssuspension (Abb. 32) ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von 19(3) nm. Nach dem Resuspendieren in DEG liegt der Wert mit 20(2) nm nur unwesentlich höher (Abb. 33). Dies ist insofern bemerkenswert, da die Partikel sowohl zentrifugiert, gewaschen als auch getrocknet wurden. Zudem sind beide Werte in guter Übereinstimmung zu den rasterelektronenmikroskopisch ermittelten Werten.

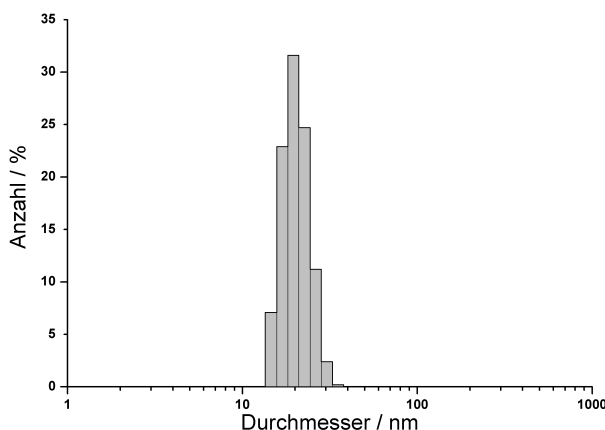


Abbildung 32: DLS von Zinkphosphat-Nanopartikeln: Reaktionssuspension.

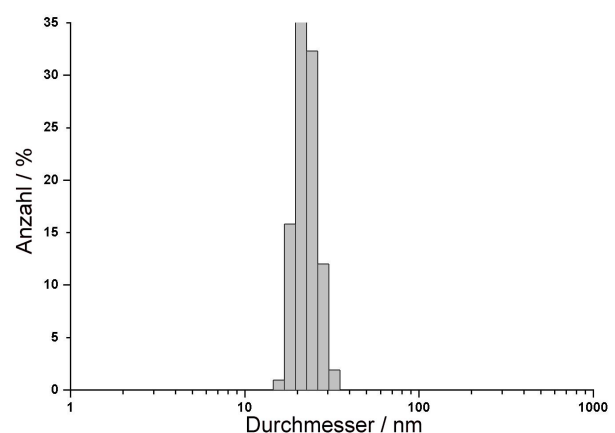


Abbildung 33: DLS von in DEG resuspendierten Zinkphosphat-Nanopartikeln.

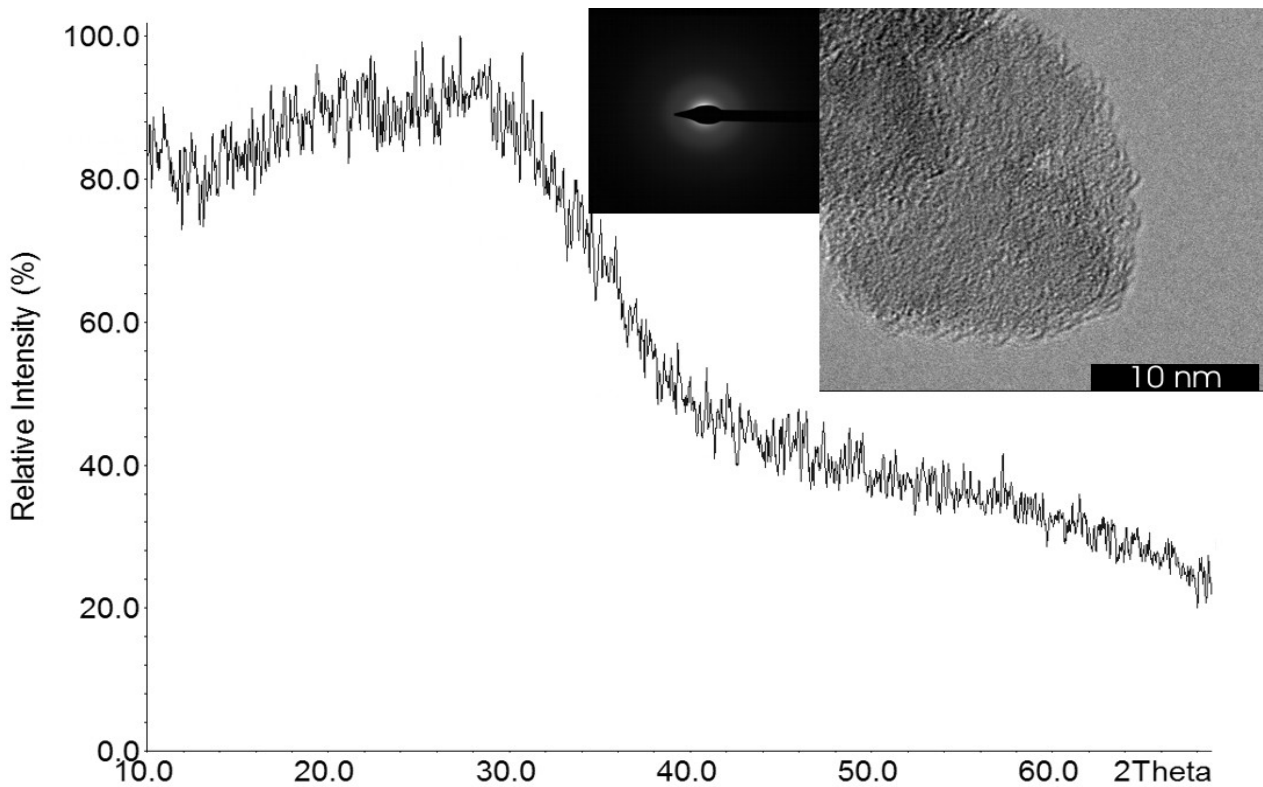


Abbildung 34: XRD, SAED und HR-TEM von nanoskaligem Zinkphosphat.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der BET-Methode ergab einen Wert von $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Berücksichtigt man die spezifische Dichte des Bulkmaterials von $3,998 \text{ g cm}^{-3}$,^[82] so erhält man unter Annahme von sphärischen und nicht porösen Partikeln einen Durchmesser von 10 nm. Die relativ starke Abweichung dieses Wertes kann mit einem bei der Methode üblicherweise recht hohen Messfehler begründet werden.

Die Kristallinität der Probe wurde mittels Röntgen- und Elektronenbeugung sowie HR-TEM untersucht. Dabei ist bei allen drei Methoden erkennbar, dass das Produkt trotz des Refluxierens bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 45 min amorph vorliegt. Abbildung 34 zeigt das XRD zusammen mit dem Elektronenbeugungsbild und einer HR-TEM-Aufnahme eines Einzelpartikels. Dabei sind weder Beugungsreflexe noch Netzebenen erkennbar. Um dennoch eine Aussage über die chemische Zusammensetzung treffen zu können, wurde ein Pressling der Probe mittels EDX untersucht. Dabei wurden sowohl die Elemente Zn, P und O nachgewiesen, als auch ein Zn:P-Verhältnis von 3 : 2 ermittelt, was für die erwartete Zusammensetzung $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ spricht. Des Weiteren wurde ein FT-IR-Spektrum der Probe aufgenommen (Abb. 35). Die Hauptbanden entsprechen den in der Literatur bekannten Werten des Phosphat-Anions: ^[83,84] $\nu(\text{PO}_4^{3-})$: 1066 cm^{-1} (Referenz: 1050 cm^{-1}), $\delta(\text{PO}_4^{3-})$: 596 cm^{-1} (Referenz: 600 cm^{-1}). Weitere Banden können DEG ($\nu(\text{OH})$: $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CH})$:

3000 - 2800 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: überlagert von $\nu(\text{PO}_4^{3-})$) und Wasser ($\nu(\text{OH})$: 3500 - 3000 cm^{-1} , $\delta(\text{OH}_2)$: 1624 cm^{-1}) zugeordnet werden.^[85,86]

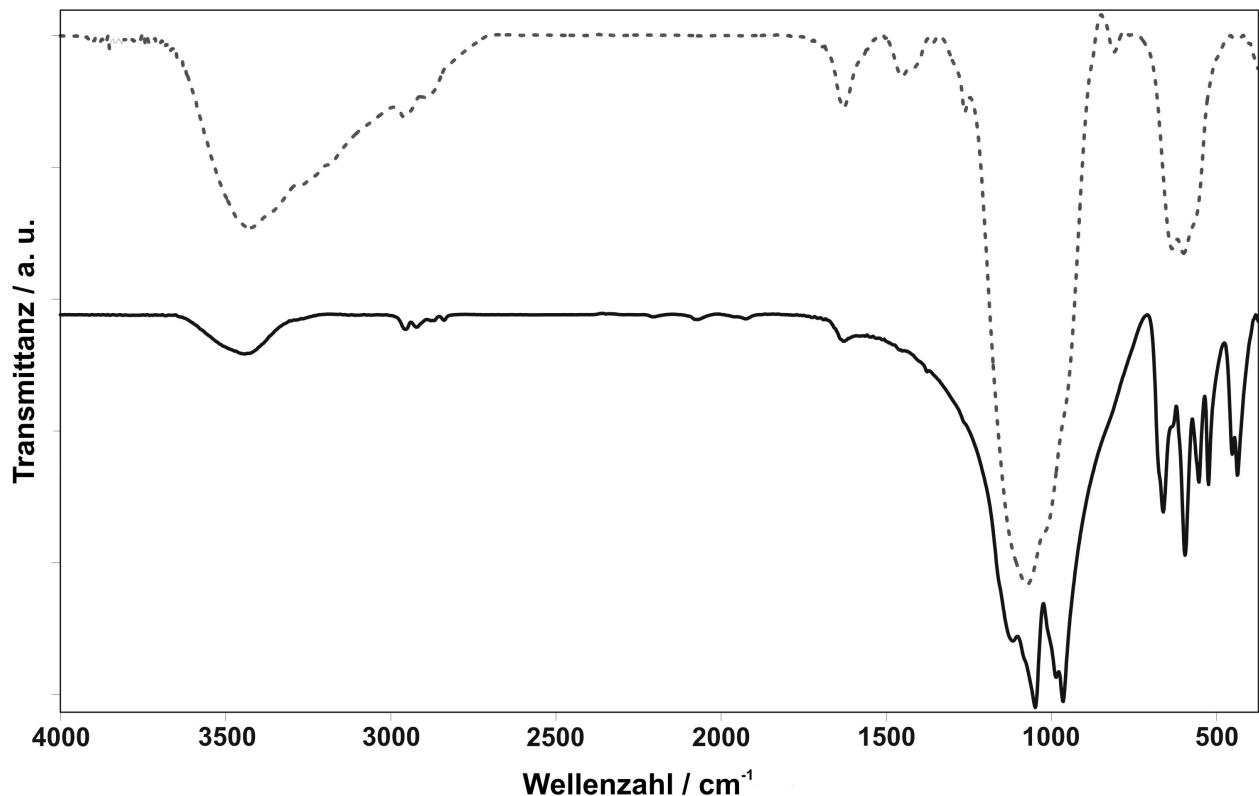


Abbildung 35: FT-IR-Spektrum von $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ - Nanopartikeln. Durchgezogene Linie: Getempert.

Das thermische Verhalten der Probe wurde mittels DTA-TG untersucht. Die TG-Kurve zeigt dabei einen Gewichtsverlust von 10 % in zwei Schritten: Die erste Stufe entspricht einem Gewichtsverlust von 3 % zwischen Raumtemperatur und 180 °C, sie kann oberflächengebundenem Wasser und Ethanol zugeordnet werden. Die zweite Stufe befindet sich zwischen 180 °C und 500 °C und ist auf oberflächengebundenen DEG zurückzuführen. Weiterhin zeigt die DTA-Kurve ein exothermes Signal bei einer Temperatur von 542 °C, welches auf eine Kristallisation hinweist. Daher wurde die Probe für 3 h bei einer Temperatur von 600 °C getempert und das Produkt mittels FT-IR und XRD untersucht. Das Infrarotspektrum zeigt eine Aufspaltung der Banden, was auf ein kristallines Produkt hinweist (Abb. 35). Die Aufspaltung an sich ist auf die verminderte Lagesymmetrie des PO_4^{3-} Tetraeders im Kristall zurückzuführen.^[84] Weiterhin ist erkennbar, dass die auf oberflächengebundenen DEG, EtOH und H_2O zurückzuführenden Banden nahezu komplett verschwunden sind. Das XRD der getemperten Probe (siehe Abb. 36) zeigt phasenreines $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (ICDD 29-1390) ohne Verunreinigungen wie z.B. Pyrophosphat, was auf die Abwesenheit von Hydrogenphosphaten schließen lässt.

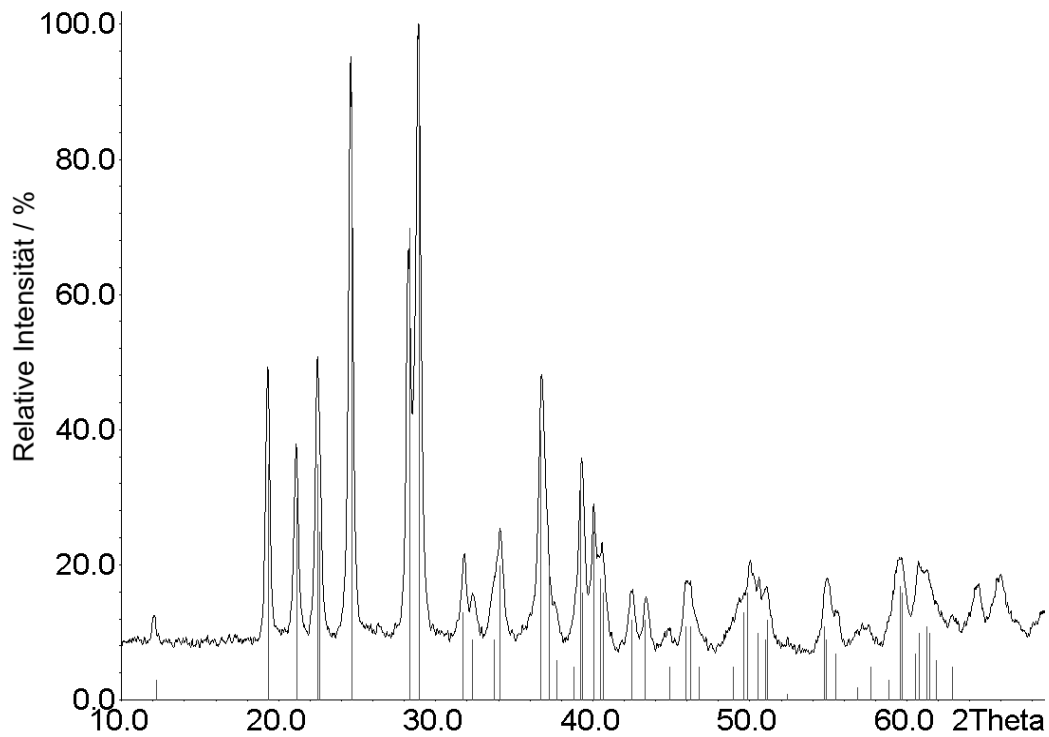


Abbildung 36: XRD von getempertem $Zn_3(PO_4)_2$ (600 °C, 3h).

Lumineszenzeigenschaften

Beim Betrachten der Probe unter UV-Licht wurde trotz der Tatsache, dass keine Dotierung vorgenommen wurde, eine intensive blaue Lumineszenz festgestellt (vgl. Abb. 37). Die Quantenausbeute wurde gegen $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ zu 10 % bestimmt.

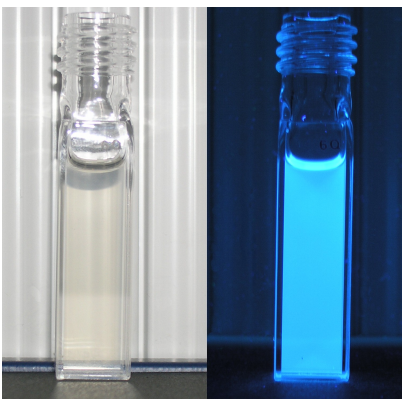


Abbildung 37: Suspension von $Zn_3(PO_4)_2$ -Nanopartikeln. Unter Tages- (links) und UV-Licht (rechts, $\lambda_{Anregung} = 366$ nm).

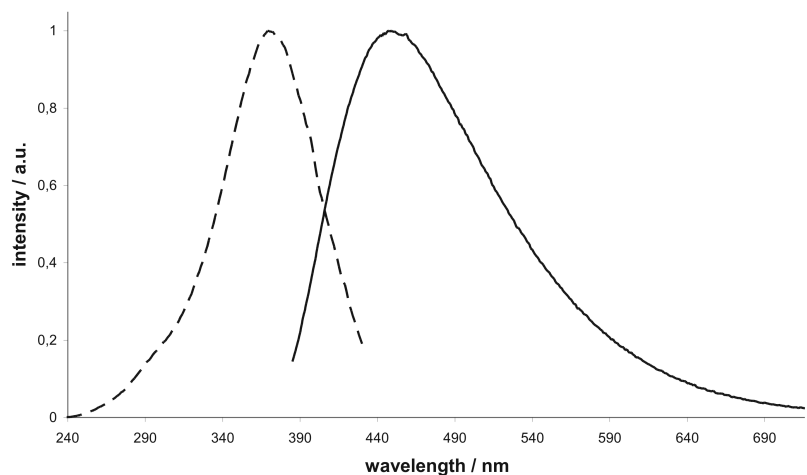


Abbildung 38: Anregungs- (gestrichelt, $\lambda_{Emission} = 445$ nm)) und Emissions-Spektrum ($\lambda_{Anregung} = 370$ nm) von $Zn_3(PO_4)_2$.

Wie aus Abbildung 38 ersichtlich ist, liegt das Anregungsmaximum bei einer Wellenlänge von 370 nm, das Maximum der sehr breiten Emissionsbande liegt mit einem Wert von 445 nm bereits im Bereich des sichtbaren Lichts. Auch die gewaschenen und getrockneten Partikel zeigen eine intensive blau-weiße Lumineszenz. Es handelt sich bei der Lumineszenz jedoch nicht wie zunächst vermutet um Defektlumineszenz der Nanopartikel selbst, sondern um ein bei der Reaktion entstandenes Nebenprodukt. Dies konnte gezeigt werden, indem

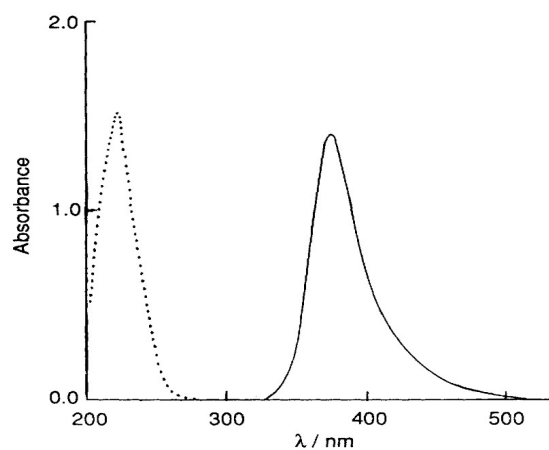


Abbildung 39: Absorptions- und Emissionsspektrum von $[Zn_4O(CH_3COO)_6]$, $\lambda_{Anr.} = 300 \text{ nm}$.

die Synthese analog zur Vorschrift wiederholt wurde, allerdings ohne die Zugabe der $NH_4H_2PO_4$ -Lösung. Man erhält dabei eine klare Lösung mit denselben Lumineszenzeigenschaften, die man auch bei den Partikeln beobachten kann. In der Literatur berichten Vogler und Kunkely über den Komplex $[Zn_4O(Acetat)_6]$ welcher eine ähnliche Lumineszenz aufweist wie die hier beschriebene.^[87] Absorption und Emission sind jedoch stärker ins Blaue verschoben, das Anregungsmaximum liegt mit 216 nm deutlich im UV und die Emission liegt mit einem Maximum bei 372 nm aufgrund der relativ breiten Bande gerade eben im sichtbaren Bereich (Abb. 39). Die Quantenausbeute des Komplexes liegt mit einem Wert von 15 % in derselben Größenordnung wie die der Partikel. Folglich wäre hier denkbar, dass Zink-Komplexe mit Acetat und/oder DEG für die Fluoreszenz verantwortlich sind.

Diese These lässt sich dadurch widerlegen, dass sich derselbe Fluoreszenzeffekt auch durch Erhitzen von Zinkchlorid in DEG erzeugen lässt. Ersetzt man Zinkacetat durch Strontiumacetat, dann erhält man ebenfalls eine blau fluoreszierende Lösung mit praktisch identischen Peak-Breiten und -maxima (Abb. 40). Das Maximum des Anregungsspektrums liegt bei 368 nm und somit im Vergleich zu der mit Zinkacetat präparierten Probe um nur 2 nm verschoben. Auch das Emissionsspektrum hat mit einem Maximum bei 468 nm einen sehr ähnlichen Wert. Anstatt Strontiumacetat kann der Versuch auch mit Strontiumnitrat erfolgreich ausgeführt werden: 30 mg Strontiumnitrat in 30 ml DEG für 20 min bei 190°C erhitzt, liefert eine Lösung mit deutlich blauer Lumineszenz.

Das Metallsalz fungiert hier also sehr wahrscheinlich nur als Katalysator, welcher aus DEG eine fluoreszierende Spezies erzeugt. Es bleibt jedoch unklar, welche Metalle dafür geeignet sind da z.B. eine analoge Reaktion mit Calciumnitrat-Tetrahydrat und DEG keine Lumineszenz ergab.

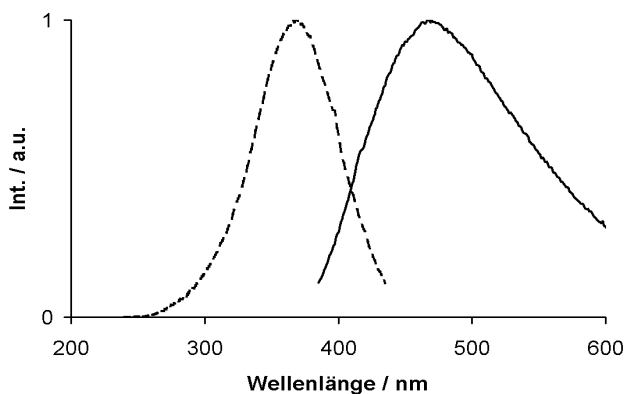


Abbildung 40: Anregungs- (gestrichelt, $\lambda_{\text{Emission}} = 450 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{Anregung}} = 370 \text{ nm}$) von Strontiumacetat in DEG.

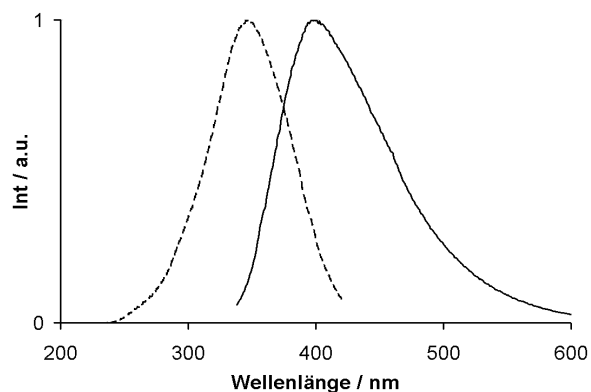


Abbildung 41: Anregungs- ($\lambda_{\text{Emission}} = 436 \text{ nm}$) und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{Anregung}} = 323 \text{ nm}$) von erhitztem Glycerin.

Um Einflüsse von Verunreinigungen auszuschließen wurde das eingesetzte DEG mittels UV-Lampe und Fluoreszenzspektrometer auf Fluoreszenz getestet, wobei sämtliche Proben negativ ausfielen. Des Weiteren wurden FT-IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von dem eingesetztem DEG aufgenommen, wobei keines dieser Spektren auffällige Peaks aufwies: ^1H -NMR (Aceton- d_6): δ 3,50 (s, 4 H), 3,62 (s, 4 H), 4,75 (s, 2 H). Referenz^[88]: ^1H -NMR (CDCl_3) δ 3,60 (s, 4 H), 3,74 (s, 4 H), 4,51 (s, 2 H). ^{13}C -NMR (Aceton d_6): δ 62,5 (s), 74,0 (s). Referenz^[88]: ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 61,4 (s), 72,3 (s) Auch das FT-IR Spektrum ist praktisch deckungsgleich mit dem Referenzspektrum:

FT-IR (ATR): 3339 cm^{-1} (m, breit, $\nu(\text{O-H})$), 2922 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C-H})$), 2869 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C-H})$), 1954 cm^{-1} (vw), 1454 cm^{-1} (w, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$), 1414 cm^{-1} (w), 1352 cm^{-1} (w, $\delta(\text{C-H})$), 1324 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C-H})$), 1243 cm^{-1} (w, $\delta(\text{C-H})$), 1126 cm^{-1} (s, $\nu(\text{C-O})$), 1051 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C-O})$), 921 cm^{-1} (m), 893 cm^{-1} (s), 811 cm^{-1} (w, $\nu(\text{C-H})$), 530 cm^{-1} (m, breit, $\nu(\text{C-C})$).

Referenzspektrum (Flüssigfilm):^[88] 3380 cm^{-1} (vs, breit, $\nu(\text{O-H})$), 2918 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2876 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C-H})$), 2160 cm^{-1} (vw), 1950 cm^{-1} (vw), 1650 cm^{-1} (w, $\delta(\text{OH}_2)$), 1467 cm^{-1} (m, $\delta_{\text{sym}}(\text{CH}_2)$), 1412 cm^{-1} (m), 1354 cm^{-1} (s, $\delta(\text{C-H})$), 1324 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C-H})$), 1236 cm^{-1} (m, $\delta(\text{C-H})$), 1126 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C-O})$), 1063 cm^{-1} (vs, $\nu(\text{C-O})$), 922 cm^{-1} (s), 900 cm^{-1} (s), 822 cm^{-1} (m, $\nu(\text{C-H})$), 570 cm^{-1} (m, breit, $\nu(\text{C-C})$).

Die Versuche wurden ebenfalls mit am Vakuum destilliertem DEG, sowie mit DEG der Firmen Merck und Sigma Aldrich erfolgreich wiederholt. Anhand dieser Daten ist ersichtlich, dass tatsächlich reines DEG eingesetzt wurde, wodurch Verunreinigungen als Ursache der Fluoreszenz ausgeschlossen werden können.

Um den Ursprung der Lumineszenz besser zu verstehen, wurden Versuche mit einem weiteren Polyol, nämlich Glycerin durchgeführt, da bei diesem Polyol Lumineszenzphänomene bereits bekannt waren.^[89] In diesem Fall konnte durch bloßes Erhitzen des Glycerins auf 240 °C für 2 h eine Lumineszenz erzielt werden, welche der bereits am DEG beobachteten sehr ähnlich war. Das Anregungsmaximum liegt bei 348 nm, das Emissionsmaximum bei 400 nm (siehe Abb. 41). Glycerin kann durch insgesamt drei Hydroxygruppen viele mögliche Reaktionen eingehen. Da niedermolekulare Molekülspezies aufgrund ihrer elektronischen Struktur nicht für die Fluoreszenz verantwortlich sein können, ist es nahe liegend, dass die lumineszenzaktive Substanz ein Polymer ist. Gestützt wird dies auch durch die Tatsache, dass beim Abziehen des Glycerins am Vakuum ein fester und nahezu unlöslicher Rest zurückbleibt, welcher allerdings nicht näher charakterisiert werden konnte. Möglich wäre z.B. ein polymeres Produkt durch die Polymerisation von Acrolein, welches durch Abspaltung von je zwei Wassermolekülen aus einem Glycerinmolekül entsteht. Allerdings findet man in der Literatur keine Hinweise auf Polyacroleine, welche über ein konjugiertes Doppelbindungssystem verfügen und somit die Lumineszenzeigenschaften erklären könnten.^[90,91,92] Denkbar wären auch Mischpolymere aus Acrolein und Glycerin selbst, Doppelbindungen könnten dabei z.B. durch Wasserabspaltung entstehen. Die genaue Struktur des lumineszierenden Moleküls bleibt jedoch ungeklärt. Die Tatsache, dass das Glycerin auch ohne den Einsatz eines Metallsalzes eine dem bei DEG beobachteten ähnliche Lumineszenz ergibt, spricht jedoch gegen die Hypothese von oben, dass ein metallorganischer Komplex für die Fluoreszenz verantwortlich ist. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Lumineszenz von DEG, wie auch die von Glycerin mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein polymeres Produkt zurückzuführen ist, wobei dieses im Fall von DEG nur in Anwesenheit eines katalysierenden Metallsalzes gebildet wird. Als Verursacher der Lumineszenz können andererseits die Zinkphosphat-Nanopartikel als solche, wie auch DEG-Metallkomplexe ausgeschlossen werden.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse erscheint es als wahrscheinlich, dass organische Rückstände auch in anderen Fällen scheinbarer Defektlumineszenz wie, z.B. die blau lumineszierenden Erdalkalifluoride von *Zhang et al.*, für die Lumineszenzeigenschaften der Nanopartikel verantwortlich sind.^[93,94]

3.3.2 Festkörper-NMR-Untersuchungen

Anhand der thermogravimetrischen Daten lässt sich die ungefähre Zusammensetzung der Zinkphosphat-Partikel mit der Summenformel $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,3 (\text{DEG}) \cdot 0,7 (\text{H}_2\text{O})$ angeben. Dabei stellt sich die Frage, ob $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ im Kern der Partikel bereits in amorpher Form vorliegt und dann durch Erhitzen der Partikel in die kristalline $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -Form übergeht. In diesem Fall würden die Partikel über einen wasserstofffreien Kern verfügen, welcher von einer Hülle aus DEG umgeben ist (Kern-Schale-Modell). Die Gegenhypothese ist ein kernfreies Modell, welches über eine mehr oder weniger homogene Zusammensetzung verfügt (homogenes Modell). In Abbildung 42 sind zur Veranschaulichung beide Modelle schematisch gegenübergestellt. Weiterhin stellt sich die Frage nach der Zusammensetzung der Probe, möglich wäre z.B. auch die Anwesenheit von Pyrophosphat, welches auch nach dem Tempern noch amorph vorliegen kann und somit mittels XRD nicht nachweisbar wäre. Die folgenden NMR-Messungen wurden an der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) von Yamini S. Avadhut und Jörn Schmedt auf der Güne durchgeführt.^[95]

Um zu klären welches der beiden Modelle tatsächlich zutrifft, eignen sich Festkörper-NMR-Methoden, da diese in der Lage sind die räumliche Nachbarschaft NMR-aktiver Kerne nachzuweisen und zu quantifizieren. Im Kern-Schale-Modell ist der Kern frei von Wasserstoff, während im homogenen Modell sowohl Wasserstoff, als auch Phosphor in homogener Verteilung zu finden wäre. Über zweidimensionale heteronukleare NMR-

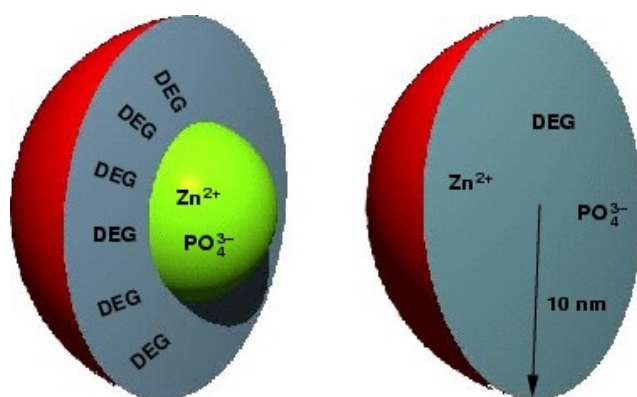


Abbildung 42: Kern-Schale und homogenes Modell.

Korrelationsspektren sollte es daher möglich sein, zwischen beiden Modellen zu unterscheiden. Im homogenen Modell sollten sämtliche Kern-Kern-Abstände unter einem Nanometer sein.

Zunächst wurden eindimensionale ^{31}P - und ^1H -MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigten sich in beiden Fällen sehr breite Signale, was für amorphe Substanzen typisch ist. Im ^1H -NMR (Abb. 49) sind zwei Peaks zu erkennen. Der Peak bei $\delta = 3,4$ ppm stammt von den Methylenprotonen des Diethylenglycols. Das Signal bei $\delta = 6,8$ ppm ist nicht eindeutig zuzuordnen, entweder wird es von den Hydroxygruppen des DEGs und/oder von H_2O erzeugt. Die beobachteten isotropen und anisotropen chemischen Verschiebungswerte sind typisch für PO_4^{3-} ,

daher kann die Anwesenheit von $P_2O_7^{4-}$ durch Vergleich mit Literaturwerten und Referenzsubstanzen ausgeschlossen werden. Um die Anwesenheit von kristallinem Zinkphosphat auch mittels NMR-Methoden auszuschließen wurden ^{31}P -MAS-NMR, $^{31}P\{^1H\}$ -MAS-NMR und $^{31}P\{^1H\}$ -CP-MAS-NMR Spektren aufgenommen. Dabei waren die beobachteten isotropen und anisotropen ^{31}P -Verschiebungswerte typisch für PO_4^{3-} Anionen. Die Anwesenheit von $P_2O_7^{2-}$ kann durch den Vergleich mit Literaturwerten und Referenzmessungen ausgeschlossen werden (Tabelle 2).^[96,97]

	δ_{iso} (ppm)	δ_{aniso} (ppm)
α - $Zn_3(PO_4)_2$	3,9	-36
β - $Zn_3(PO_4)_2$	7,6	20
	2,8	-12
Zinkphosphat-Nanopartikel	4,8	29
α - $Zn_2P_2O_7$	-21,2	81
	-19,1	71
	-15,9	71
β - $Zn_2P_2O_7$	-10,4	81
	-7,1	75
	-5,5	64

Tabelle 2: ^{31}P -Chemische Verschiebungen verschiedener Substanzen.

Das quantitative $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 43) zeigt keine scharfen Peaks, was für einen kleinen nanokristallinen Kern zu erwarten wäre. Auch findet man keine merkliche Veränderung in der Signalform, wenn man das Kreuzpolarisations- $^{31}P\{^1H\}$ -Spektrum mit dem direkt angeregten $^{31}P\{^1H\}$ -Spektrum vergleicht (siehe Abb. 43). Dies deutet darauf hin, dass nur vernachlässigbare Mengen an α - und β - $Zn_3(PO_4)_2$ in der Probe vorhanden sein können. Zusätzlich zu den protonenentkoppelten Spektren in Abb. 43 sind in den Abb. 44 bis 46 die ^{31}P -MAS-NMR Spektren von α - und β - $Zn_3(PO_4)_2$ sowie von den Zinkphosphat-Nanopartikeln zu sehen. Dabei wird deutlich, dass zwischen den Spektren der kristallinen Phasen des $Zn_3(PO_4)_2$ und dem Spektrum der Nanopartikel keinerlei Gemeinsamkeiten bezüglich der Form und Anzahl der Signale existieren. Die Peaks der kristallinen Proben sind wie zu erwarten sehr schmal, die Signale der Nanopartikel sind dagegen stark verbreitert, was typisch für eine amorphe Probe ist und somit als ein weiterer Beweis für die amorphe Natur der Nanopartikel dient.

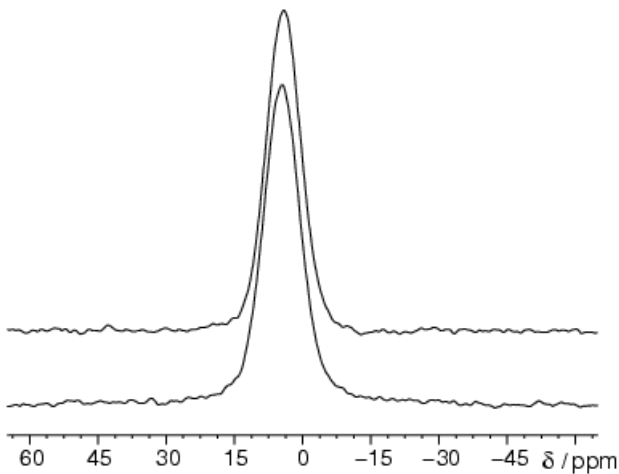


Abbildung 43: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von Zinkphosphat-Nanopartikeln. Oben: Kreuzpolarisation. Unten: Direkte Anregung.

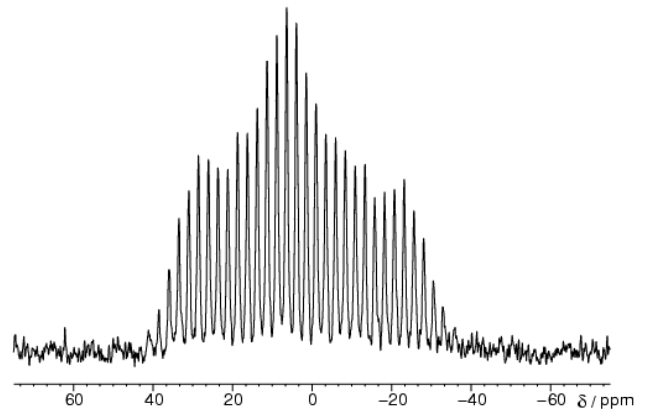


Abbildung 44: ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

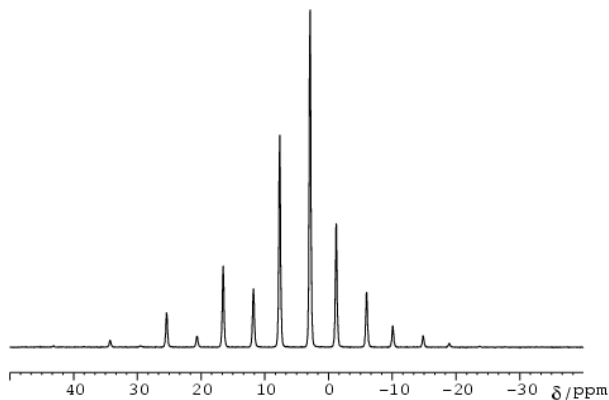


Abbildung 45: ^{31}P -MAS-NMR Spektrum von $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

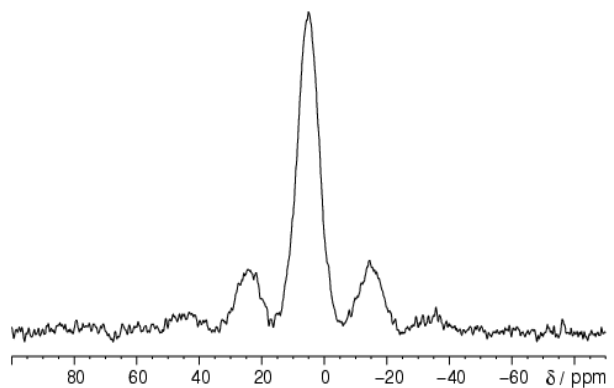


Abbildung 46: ^{31}P -MAS-NMR von Zinkphosphat-Nanopartikeln.

Um Informationen über den Aufbau der Nanopartikel zu bekommen wurden 2D-Korrelationsspektren aufgenommen. Das ^1H - ^1H -2D-DQ-Korrelationsspektrum (Abb. 47) zeigt, dass alle H-Atome mit sich selbst korrelieren, d.h. dass alle H-Atome Konnektivität zeigen, was für eine homogene und amorphe Probe spricht. Im ^{31}P - ^{31}P -2D-DQ-Korrelationsspektrum ist eine linsenförmige 2D-Linienform zu erkennen, was für ein unkorreliertes Modell spricht, in welchem zwei Kopplungsplätze von derselben chemischen-Verschiebungs-Verteilungsfunktion existieren (Abb. 48). Der blau gefärbte und zur besseren Sichtbarkeit um einen Offset verschobene Peak zeigt die theoretisch errechnete Signalform für ein unkorreliertes Modell, wobei eine sehr hohe Übereinstimmung zum gemessenen Peak vorhanden ist.

Die heteronuklearen Verbindungsmuster unterhalb eines Nanometers wurden mittels ^1H - ^{31}P -2D-HETCOR-Spektren analysiert (siehe Abbildung 49). Starke Korrelationssignale zwischen allen ^1H -

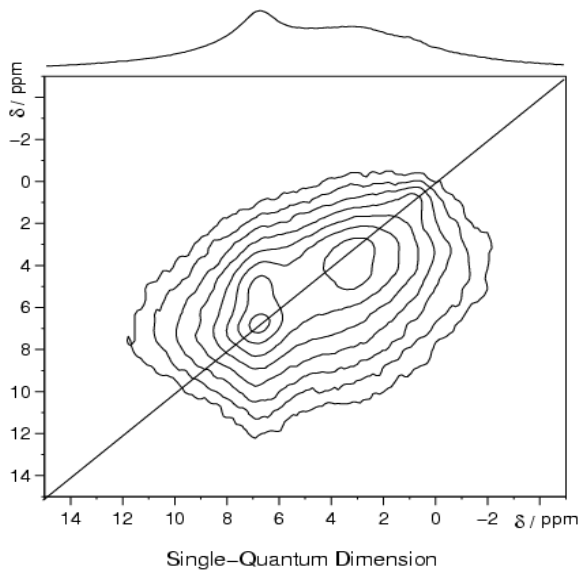


Abbildung 47: ^1H -2D-DQ gefiltertes MAS-NMR-Korrelationsspektrum.

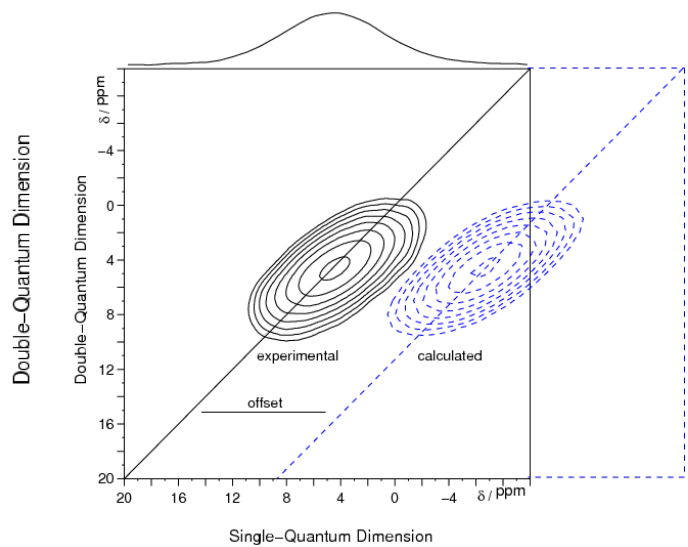


Abbildung 48: ^{31}P -2D-DQ gefiltertes NMR-Korrelationsspektrum.

und ^{31}P -Peaks weisen dabei auf dipolare Kontakte zwischen allen ^1H - und ^{31}P -Paaren hin. Die Tatsache, dass die Intensitäten der Peaks unabhängig von der Kontaktzeit sind, deutet darauf hin, dass die individuellen Abstände zwischen den einzelnen Atompaaren, Wasserstoff und Phosphor, nicht signifikant voneinander verschieden sind. Dieses Resultat ist mit dem Kern-Schale-Modell unvereinbar, allerdings ist es nach wie vor interessant, eine Obergrenze für die Größe eines wasserstofffreien Kerns zu bestimmen und eine Längenskala für die Homogenität der Probe zu ermitteln.

Um die heteronuklearen ^1H - ^{31}P Abstände quantitativ zu ermitteln, müssen die direkten ^1H - ^1H -Dipol-Dipol-Kopplungen unterdrückt werden. Dies kann mit der C-REDOR Sequenz, einer Variante des *Rotational Echo Double Resonance* (REDOR) Experimentes erreicht werden. Aufgrund der kleinen chemischen Verschiebungsanisotropien sind die Kerne ^1H und ^{31}P ideal dafür geeignet. In Abbildung 50 ist die gemessene C-REDOR-Kurve der Nanopartikel abgebildet. Daneben sind in Abbildung 51 die berechneten Kurven für von Wasser umgebene wasserstofffreie Nanokugeln verschiedener Radien abgebildet. Vergleicht man beide

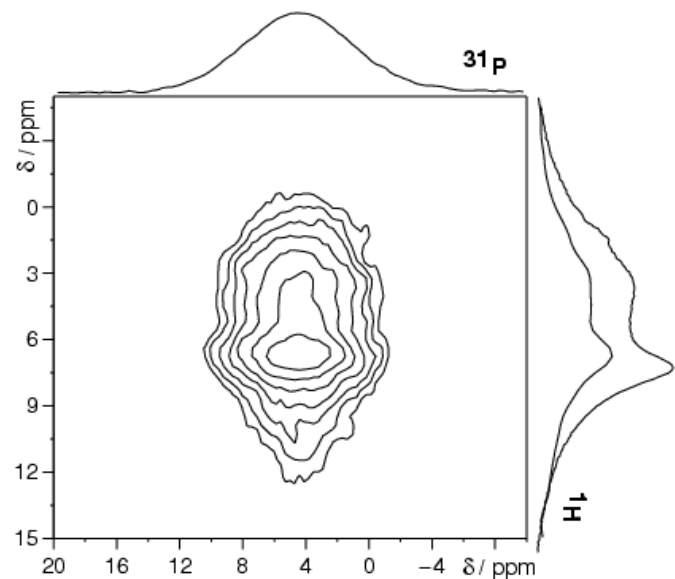


Abbildung 49: 2D- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-HETCOR-Spektrum von Zinkphosphat-Nanopartikeln.

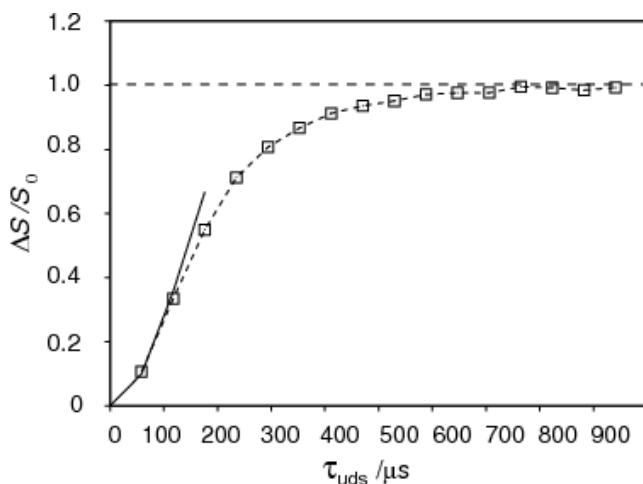


Abbildung 50: ^{31}P - ^1H -NMR C-REDOR-Kurve. Tatsächliche Messwerte sind durch Quadrate gekennzeichnet.

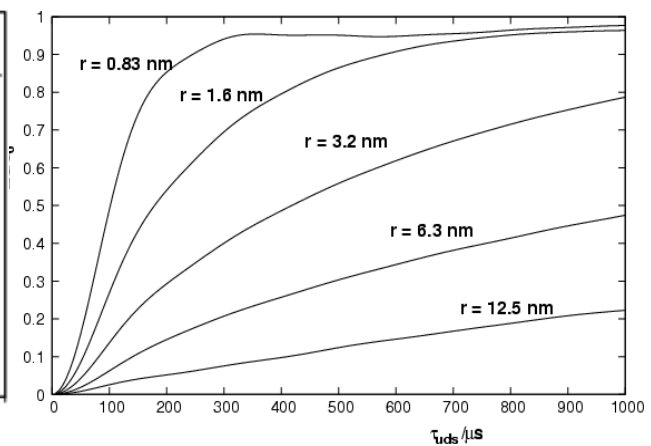


Abbildung 51: Berechnete ^{31}P - ^1H -NMR-C-REDOR Kurven für mit Wasser bedeckte, wasserstofffreie Nanokugeln.

Abbildungen, dann fällt sofort auf, dass die für einen Kugelradius von 1,6 nm berechnete Kurve die größte Übereinstimmung zur tatsächlichen Messkurve besitzt. Das bedeutet, dass das größte wasserstofffreie Nanopartikel, welches noch in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist und über eine komplette Bedeckung mit DEG/ H_2O verfügt, einen Radius von lediglich 1,6 nm haben würde. Dieser Wert macht deutlich dass das homogene Modell deutlich besser zu den experimentellen Daten passt, als das Kern-Schale-Modell.

3.3.3 Phasentransfer

Der Transfer von Nanopartikeln aus einer polaren in eine unpolare Phase wurde in der Literatur vor allem für Metall-Nanopartikel beschrieben.^[98,99,100] Dabei wird die Oberfläche der Nanopartikel durch einen geeignetes Tensid wie z.B. durch primäre Amine oder Thiole, langkettige ungesättigte Carboxylate oder Polymere hydrophobisiert. Anschließend wird ein unpolares Lösungsmittel hinzugefügt und gerührt. Dabei wandern die Nanopartikel von der polaren in die unpolare Phase und sind so verfügbar, um z.B. Reaktionen unter Ausschluss von Wasser durchzuführen. Auch bewirkt diese Methode einen effizienten Schutz der Partikel vor luft- und feuchtigkeitsinduzierter Oxidation.^[98] Der Phasentransfer kann jedoch auch für nichtmetallische Nanomaterialien von Interesse sein, vor allem wenn es darum geht, diese in Polymere o.ä. einzubetten und deren UV-Stabilität oder Härte zu erhöhen.^[101] Ein weiterer Vorteil der Methode ist das einfache Abtrennen der Partikel ohne zeitaufwändiges Waschen.

Zur Durchführung des Phasentransfers von $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ wurden 50 ml DEG in einen 100 ml Dreihalskolben mit Destillationsbrücke gegeben und unter heftigem Rühren und Stickstoffstrom

111 mg (0,51 mmol) Zinkacetat-dihydrat bei 110 °C darin gelöst (Lösung 1). Zusätzlich wurden 39 mg (0,34 mmol) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in 0,5 ml deionisiertem Wasser gelöst (Lösung 2). Anschließend wurde Lösung 1 auf 50 °C abgekühlt und Lösung 2 schnell hinzugefügt. Nach 5 min Rühren wurden von dieser Suspension 20 ml abgenommen und mit 1,5 ml Oleylamin versetzt und nochmals 5 min gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Hexan wurde für 5 Sekunden mit 1200 RPM gerührt.

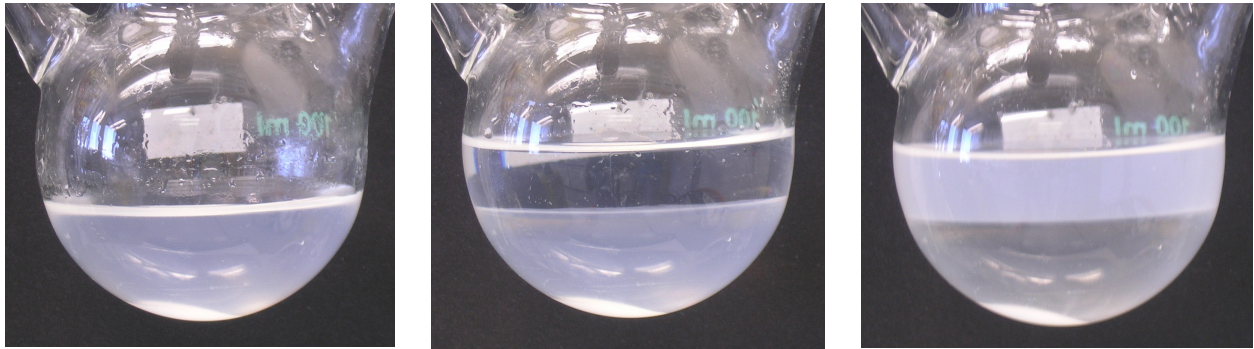


Abbildung 52: Phasentransfer von Zinkphosphat-Nanopartikeln.

In Abbildung 52 ist der Verlauf des Phasentransfers zu sehen. Die linke Abbildung zeigt die Suspension mit zugefügtem Oleylamin, das Bild in der Mitte zeigt dieselbe Suspension nach dem Überschichten mit Hexan. Wird diese Suspension nun wie beschrieben kurz gerührt, dann erhält man als Resultat einen nahezu vollständigen Übergang der Nanopartikel in die organische Phase. In Abbildung 52 ist dies in der rechten Abbildung sehr gut zu erkennen. Untersucht man nun die organische Phase mittels DLS, dann zeigt sich, dass die überwiegende Anzahl der Partikel nach wie vor nanoskalig vorliegt. In Abbildung 53 ist das Ergebnis der Analyse abgebildet, der mittlere Partikeldurchmesser beträgt 35(5) nm, wobei sich allerdings auch bei der Auftragung nach Partikelanzahl Agglomerate mit einer Größe von über 100 nm zeigen, diese Agglomerate sind auch für die verstärkte Trübung der Suspension verantwortlich.

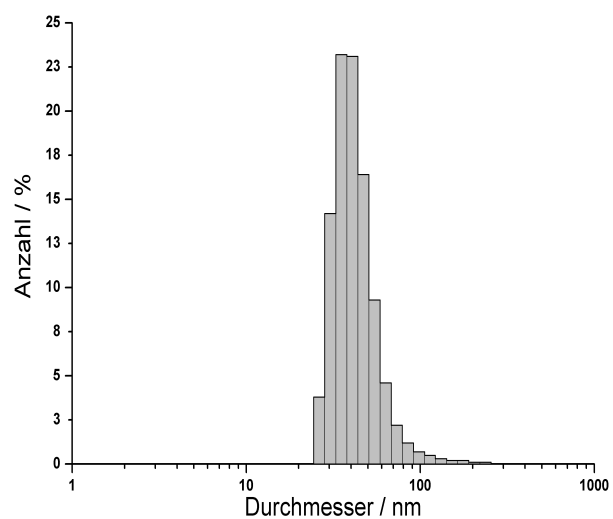


Abbildung 53: DLS von $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ in Hexan.

Zusammenfassung

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass amorphe Zinkphosphat-Nanopartikel der ungefähren Zusammensetzung $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,3 (\text{DEG}) \cdot 0,7 (\text{H}_2\text{O})$ über eine Polyol-vermittelte Synthese in Diethylenglycol zugänglich sind.^[102] Die Zusammensetzung der Partikel wurde mittels FT-IR, XRD (nach dem Tempern der Probe), EDX, DTA-TG und MAS-NMR bestätigt. Der mittlere Durchmesser der Partikel beträgt 20 nm wobei die Größenbestimmung durch DLS, REM, BET und TEM erfolgte. Die Lumineszenz der Partikel wurde untersucht und konnte einer organischen Spezies zugeordnet werden. Durch verschiedene Festkörper-MAS-NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem Fällungsprodukt um homogene Partikel handelt, welche aus Zink-Ionen, Orthophosphat-Ionen, DEG und Wasser bestehen. Das Modell eines mit DEG bedeckten Zinkphosphat-Nanopartikels ist nicht mit den experimentellen Ergebnissen vereinbar. Zusätzlich zur genauen Charakterisierung konnten die Nanopartikel mit Hilfe von Oleylamin erfolgreich in Hexan als organischer Phase resuspendiert werden.

3.4 Fluoreszierende Nanopartikel basierend auf Riboflavinphosphat

Bei modernen bildgebenden Methoden wie PET, CT oder MRT besteht ein wachsender Bedarf an neuen Kontrastmitteln für die medizinische Diagnostik. Gerade für die immer mehr an Bedeutung gewinnenden fluoreszenzmikroskopischen Methoden wie die Konfokal-Laser-Scanningmikroskopie oder die STED-Mikroskopie sind geeignete Fluoreszenzmarker von großer Bedeutung.^[103,104,105,106] Auch in der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie werden für die Analyse subzellulärer Strukturen elektronendurchlässige Marker benötigt.^[107] Die Ansprüche, welche an derartige Marker gestellt werden sind zum einen eine hohe Biokompatibilität für medizinische und biologische Anwendungen und zum anderen eine einfache Synthese in Kombination mit einer leichten Detektierbarkeit. Die Detektierbarkeit wiederum hängt im Fall von Fluoreszenzmarkern von Faktoren wie der Quantenausbeute, der Größe des Stokes-Shiftes und der Emissions- und Anregungscharakteristik ab. Man nutzt verschiedene Ansätze, um fluoreszierende Nanopartikel mit den genannten Eigenschaften zu synthetisieren. An erster Stelle sind hier die Quantendots zu nennen, welche über eine hohe Quantenausbeute und einen großen Stokes-Shift verfügen. Aufgrund ihrer Toxizität und der chemischen Instabilität sind sie, wie bereits an anderer Stelle aufgeführt, nicht für alle Anwendungen geeignet.^[108,109] Als weitere Nachteile sind die hohen Anforderungen an die Kristallinität des Materials, die Notwendigkeit von Kern-Schale-Strukturen, sowie der relativ teure und experimentell aufwendige Syntheseweg zu nennen. Eine weitere Gruppe von Leuchtstoffen bilden die metallocen-dotierten Nanopartikel wie Oxide, Fluoride oder Phosphate (z.B. $\text{LaF}_3:\text{Eu}@\text{LaF}_3$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}@\text{LaPO}_4$ und $\text{NdF}_3@\text{SiO}_2$), welche allerdings ganz analog zu den Quantendots ebenfalls hohe Materialkristallinitäten und Core-Shell-Strukturen erfordern. Als letzte Gruppe sind die organisch-anorganischen Hybridleuchtstoffe zu nennen. Hierbei wird in einer anorganischen Matrix, wie beispielsweise SiO_2 , ein organischer Leuchtstoff eingebettet.^[110,111,112,113,114] Über den organischen Leuchtstoff, wie z.B.

Nilrot oder Fluorescein kann sowohl die Farbe, als auch die Anregungscharakteristik je nach Bedarf eingestellt werden. Auch ist die Kristallinität bei solchen Hybridleuchtstoffen unwichtig, da die Fluoreszenz des organischen Moleküls unabhängig davon auftritt. Der organische Farbstoff sollte dabei in einer möglichst hohen molaren Konzentration vorliegen um eine größtmögliche Anzahl an Lumineszenzzentren pro Partikel zu gewährleisten.

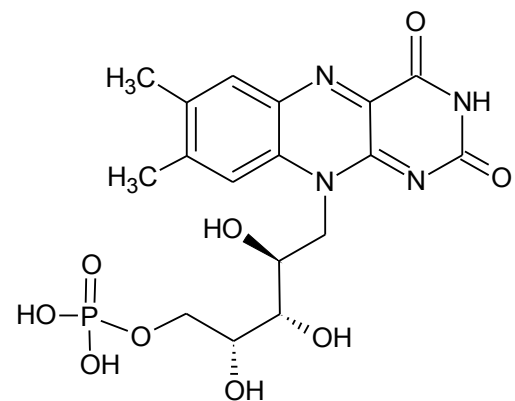


Abbildung 54: Flavinmononukleotid (FMN).

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Hybridnanopartikel haben die allgemeine Formel $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ ($0 \leq x \leq 1$) wobei FMN als Abkürzung für Flavinmononucleotid steht. Flavinmononucleotid oder Riboflavin-5'-monophosphat (Abb. 54) leitet sich direkt vom Riboflavin, auch Vitamin B2 genannt, ab. Riboflavin besitzt als Feststoff eine gelb-orange Farbe und luminesziert bei Anregung mit ultraviolettem bis blauem Licht mit grüner Farbe. FMN verfügt über dieselben Fluoreszenzeigenschaften wie Riboflavin, ist eben so biokompatibel und als Dinatriumsalz zudem ausgezeichnet in Wasser löslich.^[115] Es bildet mit ZrO^{2+} -Ionen ein schwerlösliches Salz dessen Zusammensetzung im Rahmen dieser Arbeit zu $\text{ZrO}(\text{FMN})$ bestimmt wurde. Weiterhin wurde gefunden, dass sich die Hydrogenphosphationen der Verbindung $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)$ durch $(\text{FMN})^{2-}$ Ionen ersetzen lassen, wodurch sich die allgemeine Formel $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ ($0 \leq x \leq 1$) ergibt. Im Folgenden werden Wege zur Synthese von Nanopartikeln der beispielhaft gewählten Verbindungen $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$ und $\text{ZrO}(\text{FMN})$, sowie deren Charakterisierung, Toxizität und Anwendung gezeigt.

3.4.1 Synthese von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ und $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$

Bei einer typischen Synthese von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ wurden 100 mg $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O gelöst (Lösung 1). In 50 ml H_2O wurden 480 mg Natriumriboflavin-5'-monophosphat (Fluka, 85%) gelöst (Lösung 2). Lösung 1 wurde unter starkem Rühren bei Raumtemperatur schnell zu Lösung 2 gegeben. Nach 2 minütigem Rühren wurde abzentrifugiert (25000 RPM, 15 min) und in H_2O resuspendiert. Nach erneutem Abzentrifugieren wurde auf diese Weise ein weiteres mal mit H_2O gewaschen und abermals abzentrifugiert. Eine stabile Suspension erhält man, indem man den gewaschenen Feststoff mittels Ultraschallbad in Ethanol resuspendiert und dann 2 min bei 10.000 RPM zentrifugiert. Das Zentrifugat enthält nanoskalige Zirkoniumriboflavinphosphat-Partikel.

Der folgende Syntheseweg von $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$ in einem Lösungsmittelgemisch von Ionischer Flüssigkeit, Ethanol, Methanol und Wasser wurde empirisch gefunden. Er zeigt Vorteile gegenüber einer rein wasserbasierten Synthese bzgl. der Monodispersität und Resuspendierbarkeit der Partikel. Die Ursache dafür liegt in der gegenüber Wasser niedrigeren Grenzflächenspannung des Lösungsmittelgemisches, sowie an dessen erhöhter Viskosität. Grundsätzlich lässt sich die im folgenden beschriebene Synthese mit ähnlichen Ergebnissen auch in Wasser als Reaktionsmedium durchführen.

Zur Synthese wurden 21 mg H_3PO_4 (85%) und 0,2 ml einer Riboflavin-5'-monophosphatnatriumsalz-dihydrat-Lösung (Fluka 85%, 50 mg / 1 ml H_2O) gemischt. Anschließend wurden 2 ml H_2O und 8 ml Methanol zugefügt. Diese klare Lösung wurde zu 25 ml $[\text{MeBu}_3\text{N}][(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]$ gegeben und die entstehende Trübung mit 10 ml Ethanol wieder aufgelöst (Lösung 1). 39 mg $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 0,5 ml Methanol gelöst (Lösung 2). Lösung 1 wurde auf 70°C erwärmt und stark gerührt (ca. 1000 RPM). Anschließend wurde Lösung 2 schnell zugegeben. Nach 30 min Rühren wurde abzentrifugiert und der resultierende Feststoff durch Resuspendieren und Zentrifugieren mit Ethanol, H_2O (zweimal) und Ethanol gewaschen.

3.4.2 Charakterisierung

Die intensiv orange gefärbten Proben wurden mittels REM untersucht und der mittlere Partikeldurchmesser jeweils durch Vermessen von 70 Partikeln ermittelt. Der so ermittelte Wert lag bei 22(5) nm für $\text{ZrO}(\text{FMN})$ und bei 39(12) nm für die $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$. Die Abbildungen 55 und 56 zeigen Detailaufnahmen der Nanopartikel. Abbildung 57 zeigt zusätzlich eine Übersichtsaufnahme der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikel.

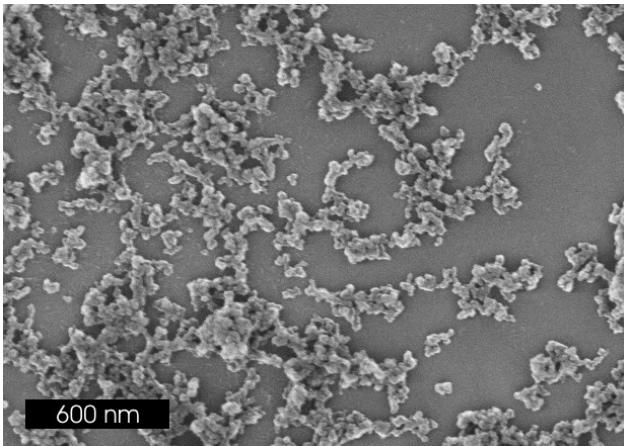


Abbildung 55: REM-Aufnahme von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikeln.

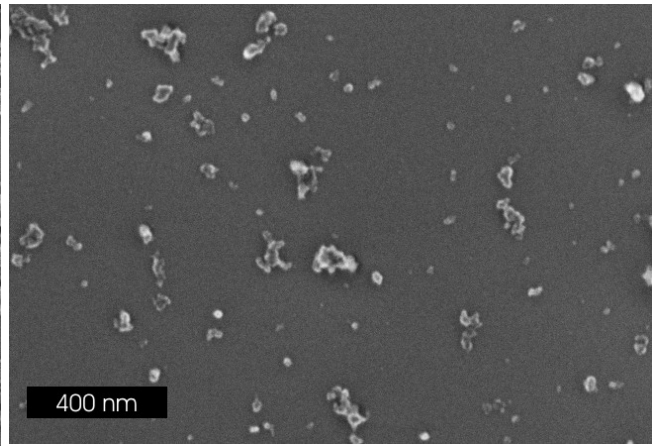


Abbildung 56: REM-Aufnahme von $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$ -Nanopartikeln.

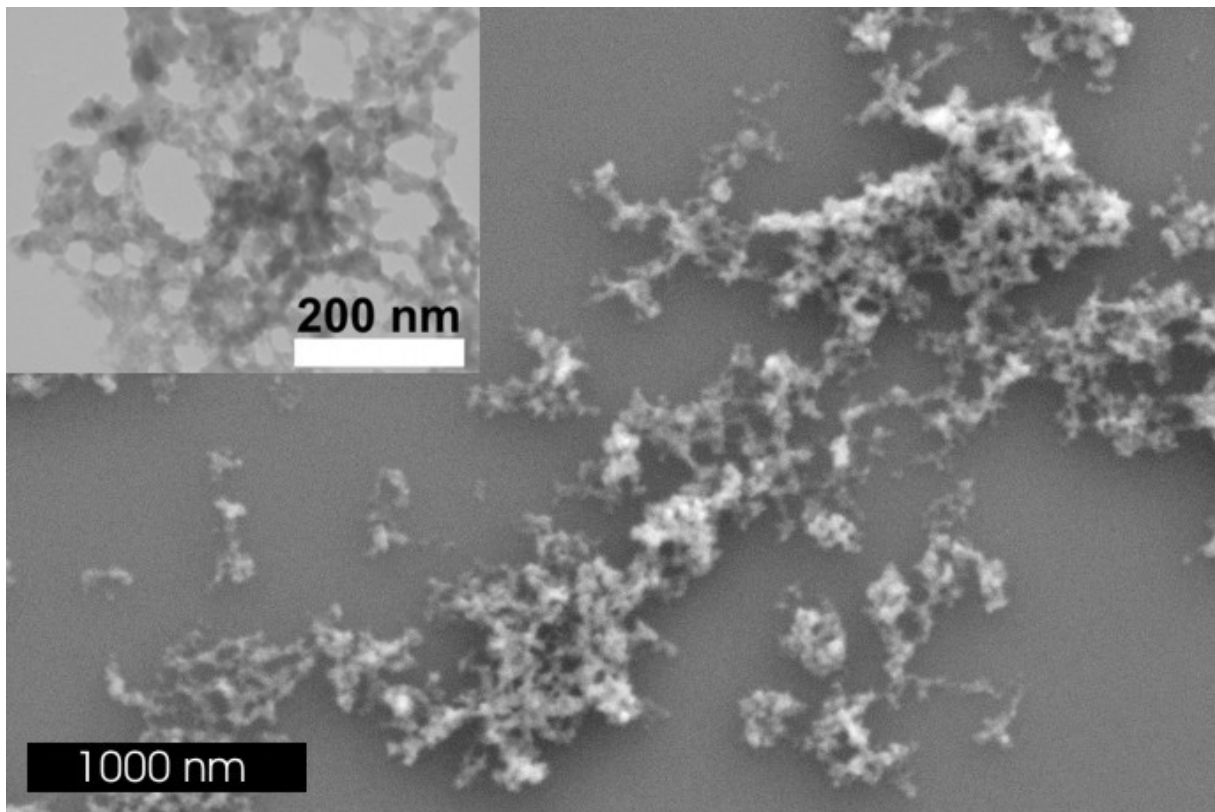


Abbildung 57: REM-Übersichtsaufnahme und TEM-Detailaufnahme der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikel.

Suspensionen der Partikel, insbesondere der ZrO(FMN)-Partikel, sind außerordentlich stabil (Zetapotentialwerte bei pH = 7 je nach Messung zwischen -30 und -50 mV). Dies gilt sowohl für Suspensionen in hochviskosen und stark koordinierenden Suspensionsmitteln wie DEG, als auch für niedrigviskose Suspensionsmittel wie Wasser oder Ethanol. Auch nach mehreren Monaten ist keine, oder wenn, dann nur eine sehr geringe Bodensatzbildung zu beobachten. Abbildung 58 zeigt die Suspensionen von ZrO(FMN)-Partikeln und der ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1}-Partikel (jeweils ca. 1 Gewichts-%). Auffällig ist dabei die hohe Transparenz, sowie die etwas stärkere Färbung der ZrO(FMN)-Suspension (links), welche auf den im Vergleich zur ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1}-Suspension erhöhten Riboflavinphosphatanteil zurückzuführen ist. Die DLS-Analyse der Suspensionen zeigt für beide Produkte überwiegend nanoskalige Partikel mit mittleren



Abbildung 58: Suspensionen von ZrO(FMN) (links) und ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1} in EtOH (1 Gew.-%).

Durchmessern von 38(9) nm (ZrO(FMN), Abb. 59) und 35(7) nm (ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1}, Abb. 60). Zur weiteren Absicherung der Größenbestimmung wurde die spezifische Oberfläche der Produkte mittels BET ermittelt. Dabei ergaben sich Werte von 115 m²g⁻¹ für die ZrO(FMN)-Partikel und 207 m²g⁻¹ für die ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1}-Partikel. Beide Werte unterstreichen zusätzlich die bisherige Analytik und den nanoskaligen Charakter der Proben.

Die röntgenographische Untersuchung beider Proben mittels Röntgendiffraktometrie an den getrockneten Pulvern ergab keine verwertbaren Reflexe, die Partikel sind also amorph.

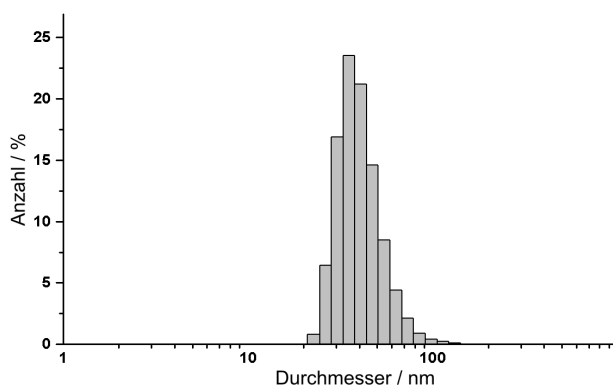


Abbildung 59: DLS von ZrO(FMN)-Partikeln suspendiert in H₂O.

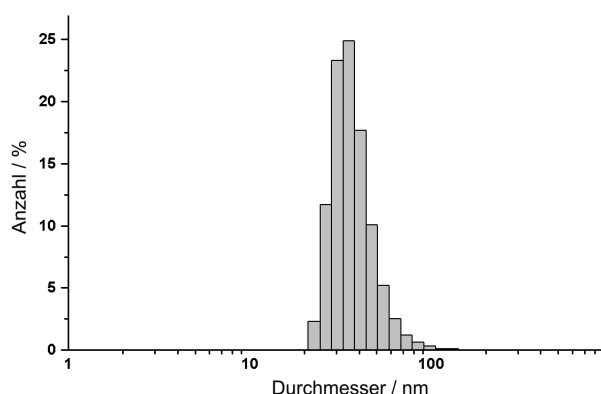


Abbildung 60: DLS von ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1}-Partikeln in EtOH.

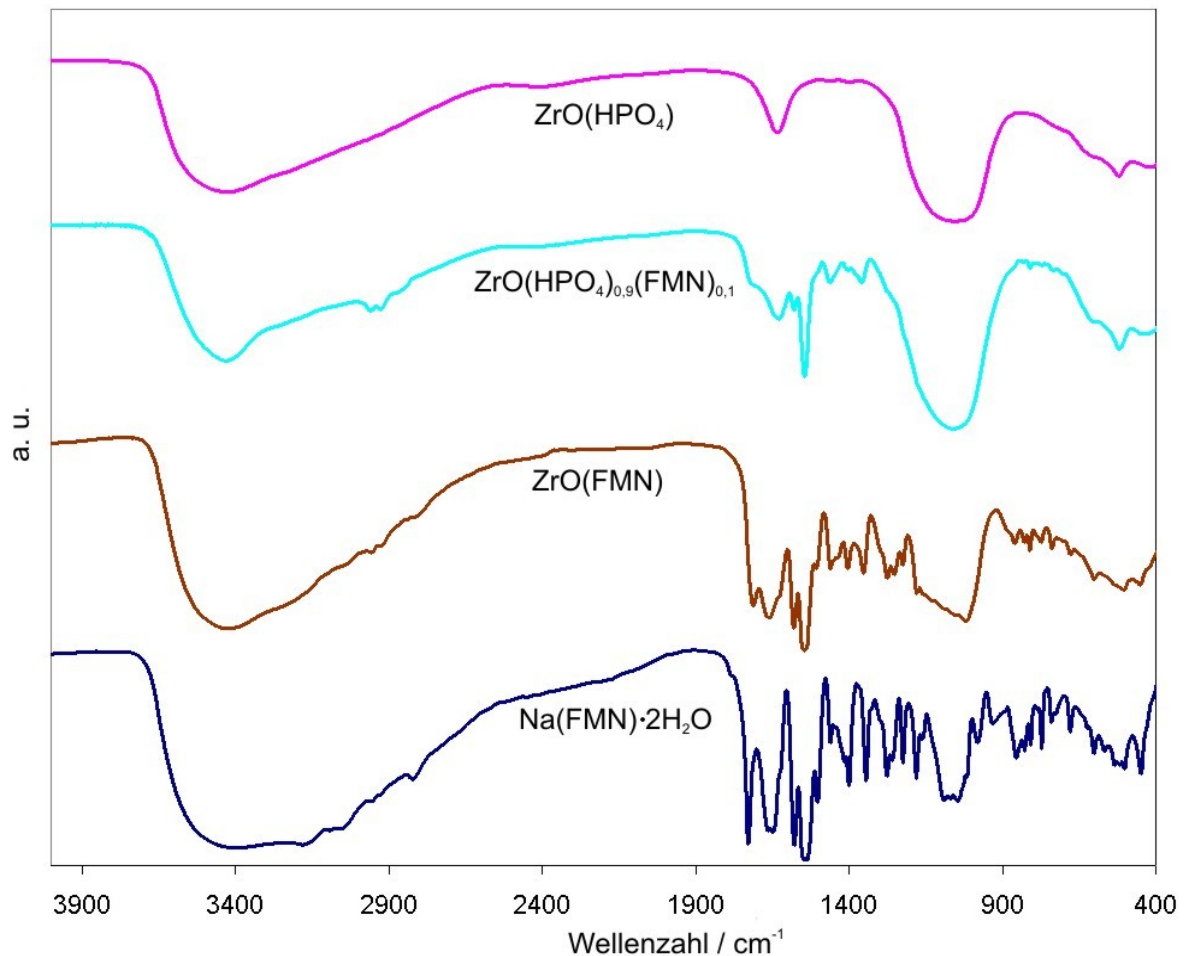


Abbildung 61: Infrarotspektren der Nanopartikel und $ZrO(HPO_4)$ und $Na(FMN) \cdot 2 H_2O$ als Vergleich.

Das FT-IR-Spektrum der beiden Proben zeigt beim Vergleich mit den Referenzspektren von $ZrO(HPO_4)$ und $Na(FMN) \cdot 2 H_2O$ die Anwesenheit und den relativen Gehalt von FMN an. In beiden Spektren sind die typischen Banden des Riboflavins (im Fingerprintbereich) sowie von Phosphat ($\nu(P-O)$ bei 1050 cm^{-1}) und von Wasser ($\nu(O-H)$ bei 3400 cm^{-1} sowie $\delta(OH_2)$ bei 1630 cm^{-1}) zu sehen. Um den Gehalt an FMN und die chemische Zusammensetzung zu bestimmen wurden die Proben mittels Thermogravimetrie, Verbrennungsanalyse und energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht. Die thermogravimetrische Analyse der Partikel ergab bis zu einer Temperatur von 700°C einen Gewichtsverlust von 60 % für die $ZrO(FMN)$ -Partikel und einen Gewichtsverlust von 23 % für die $ZrO(HPO_4)_{0.9}(FMN)_{0.1}$ -Partikel. Beide Werte liegen nahe den theoretischen Werten von 22 bzw. 64 %. Die Rückstände der TG wurden mittels XRD untersucht, in beiden Fällen bestand dieser, wie zu erwarten, aus $Zr_3(PO_4)_4$ und ZrO_2 . Anschließend wurden die C- und N-Anteile über eine Verbrennungsanalyse bestimmt. Dabei ergab sich für die $ZrO(FMN)$ -Partikel ein C-Gehalt von 33,6 % und ein N-Gehalt von 9,2 % (theoretisch: C: 36,3 %, N: 9,9 %). Bei den $ZrO(HPO_4)_{0.9}(FMN)_{0.1}$ -Partikeln wurde ein C-Gehalt von 9,9 % und ein N-Gehalt von

2,3 % gemessen (theoretisch: C: 8,5 %, N: 2,3 %). Zuletzt wurde das Zr:P-Verhältnis über eine EDX-Analyse ermittelt: 1:1,0 für ZrO(FMN) (theoretisch: 1:1) und 1:1,2 für ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1} (theoretisch 1:1). Unter Berücksichtigung aller experimentellen Daten kann die Zusammensetzung der amorphen Partikel auf ZrO(FMN) bzw. ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1} eingegrenzt werden. Für diese Zusammensetzung spricht auch die Tatsache, dass Zr⁴⁺ in Lösung praktisch nicht existiert, sondern in Form von ZrO²⁺ - Ionen vorliegt.^[116]

Lumineszenzverhalten

Die intensiv grüne Lumineszenz der Nanopartikel stammt wie zu erwarten von den FMN-Anionen. Der Vergleich der Anregungs- und Emissionsspektren der Proben mit den Spektren des FMN zeigt eine sehr hohe Übereinstimmung (Abb. 62). Alle drei Anregungsspektren verfügen über drei Maxima bei ca. 270, 360 und 445 nm. Auch die Emissionsbanden der Proben und des FMN sind nahezu identisch mit Maxima um 530 nm. Die Anregung der Proben ist insgesamt über einen sehr breiten Spektralbereich hinweg möglich. Wie aus den Anregungsspektren aus Abb. 62 ersichtlich ist, können die Proben von ca. 250 nm bis 480 nm angeregt werden, wobei das Optimum bei einem Wert von ca. 270 nm liegt. Damit sind die Partikel sowohl mit gebräuchlichen Quecksilberdampflampen (Maxima bei 254 und 366 nm), als auch mit blauen LEDs (Maximum um 450 nm) leicht anregbar.

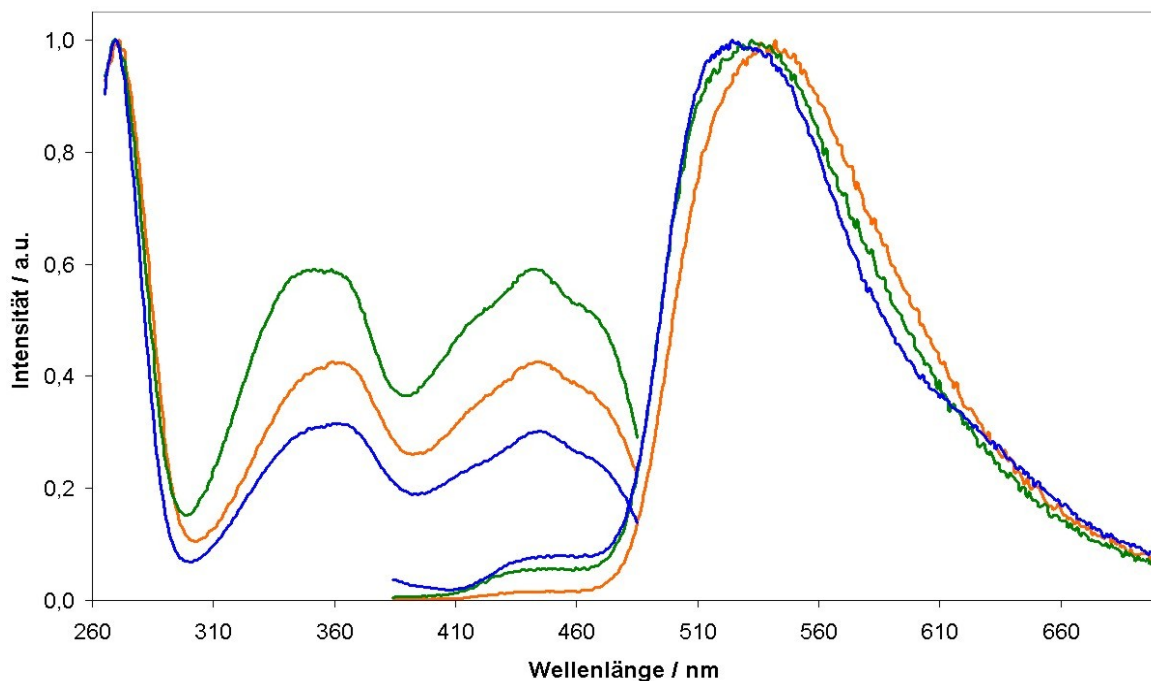


Abbildung 62: Anregungs- und Emissionsspektren von ZrO(FMN) (grün), ZrO(HPO₄)_{0,9}(FMN)_{0,1} (orange) und Na(FMN)-Lösung (blau). $\lambda_{Anreg.}=270\text{ nm}$, $\lambda_{Em.}=500\text{ nm}$.

Zur Verdeutlichung sind in den Abbildungen 63 und 64 die grüne Lumineszenz der Proben unter UV-Anregung und bei Bestrahlung mit einer blauen LED illustriert. Wie zu erkennen, emittiert die Probe bei beiden Anregungsarten intensives, grünes Licht. Zusätzlich zur Lichtemission ist bei den mit der blauen LED angeregten Proben noch ein Streuegel zu erkennen.



Abbildung 63: Suspensionen der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikel in EtOH (1 Gew.-%). Links: Tageslicht, Mitte: UV-Licht 366 nm, rechts: blaue LED.

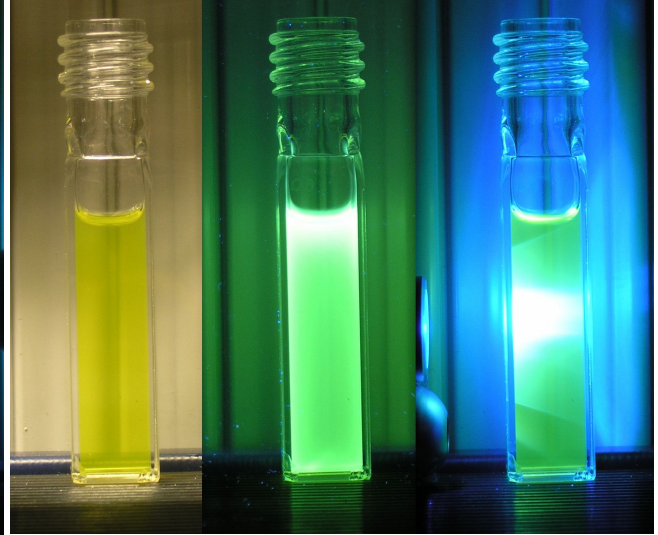


Abbildung 64: Suspensionen der $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0.9}(\text{FMN})_{0.1}$ -Nanopartikel in EtOH (1 Gew.-%). Links: Tageslicht, Mitte: UV-Licht 366 nm, rechts: blaue LED.

3.4.3 Spezielle Eigenschaften

Die Vorteile der $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ ($0 \leq x \leq 1$) - Nanopartikel gegenüber dem freien Riboflavinphosphat liegen vor allem in der Schwerlöslichkeit der Substanz begründet. Dadurch bildet jedes Nanopartikel ein Reservoir an Farbstoffmolekülen mit quasi unendlich vielen Lumineszenzzentren auf kleinstem Raum. Ein Anspruch, der sich aus der Schwerlöslichkeit der Substanz ergibt ist, dass die Partikel auch nach wiederholtem Waschen in Wasser noch deutliche Lumineszenz zeigen sollten und somit möglichst wenig Farbstoff freisetzen. Aufgrund der Reservoirfunktion sollte auch die Photostabilität der Nanopartikel gegenüber dem freien Riboflavinphosphat erhöht sein. Dies ist vor allem deshalb interessant, weil Riboflavin nur über eine eingeschränkte Photostabilität verfügt.^[117] Um diese Eigenschaften zu untersuchen wurden mittels Photolumineszenzspektroskopie nach jeder Waschung die Zentrifugate vermessen. Zudem wurde die Photostabilität der Partikel bei Bestrahlung mit Licht über mehrere Stunden untersucht. Als weiteres Phänomen sollen hier transparente, glasartige Zentrifugationsrückstände analysiert werden welche unter anderem bei den $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikeln auftraten.

Elutionsverhalten der $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}$ - Nanopartikel

Zur Analyse des Elutionsverhaltens der Partikel wurden die bereits vorgewaschenen Partikel (zweimal mit H_2O) mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend die Lumineszenzintensität der Waschlösungen mit dem Fluoreszenzspektrometer gemessen. In Abbildung 65 ist die Intensität der Lumineszenz gegen die Anzahl der Waschschrte aufgetragen. Man sieht, dass bei beiden Proben ein ähnliches Verhalten auftritt: Nach einem scharfen Abfall der Intensität am Anfang bleibt die Intensität und somit die Menge an abgegebenem FMN nahezu konstant. Auch absolut betrachtet ist die Menge an eluiertem FMN gering; die Zentrifugate sind für das bloße Auge nahezu farblos und der Zentrifugationsrückstand ändert seine intensiv orange Färbung nicht. Um genauer zu quantifizieren wie viel an FMN aus den Partikeln herausgelöst wird, wurde die Fluoreszenzintensität der Partikelsuspensionen vor und nach den Elutionsschritten gemessen. Die $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$ - Suspension hatte dabei noch 77 % ihrer ursprünglichen Lumineszenzintensität und die Suspension der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikel noch 58 %. Beide Messungen zeigen, dass die Partikel zwar ausbluten, aber dennoch über längere Zeit ihre Lumineszenz erhalten.

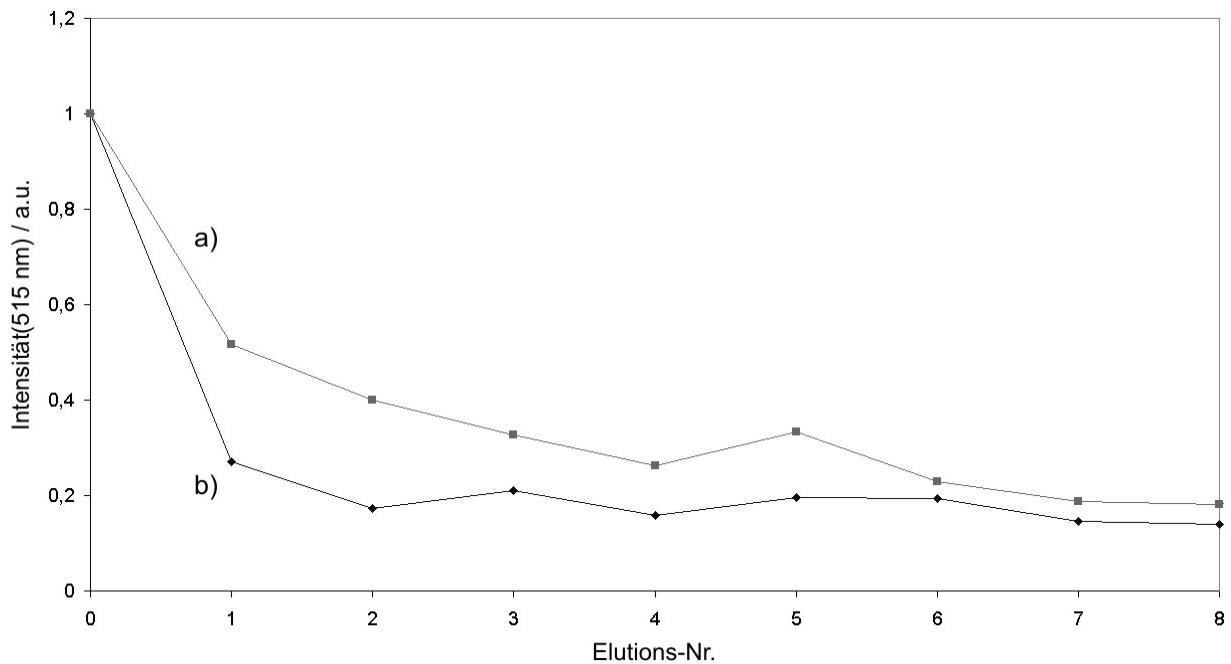


Abbildung 65: Lumineszenzintensität des Zentrifugates in Abhängigkeit der Elutionsschritte. $ZrO(FMN)$: a) und $Zr(HPO_4)_{0,9}(FMN)_{0,1}$: b)

Photostabilität

Photolytisches Bleichen ist ein Prozess, bei dem ein fluorophores Molekül bei einer durch Licht induzierten chemischen Reaktion seine Fähigkeit zu fluoreszieren permanent einbüßt.^[118] Je unempfindlicher ein Molekül gegenüber Photobleichen ist, desto mehr Anregungs- und Emissionszyklen kann es durchlaufen und desto länger steht es z.B. als Marker zur Verfügung. Daher sind für die meisten Anwendungen, wie beispielsweise in der Fluoreszenzmikroskopie oder für Archivierungszwecke, vor allem solche Fluoreszenzmarker interessant, welche gegenüber Photobleichen unempfindlich sind. Im Fall von Riboflavin läuft der Photoabbau in Ermangelung externer Reaktionspartner über komplexe intramolekulare Mechanismen ab, wobei die genauen Abläufe noch ungeklärt sind.^[120] Als Abbauprodukte konnten Formylmethylflavin, Carboxymethylflavin, Lumiflavin, Ketoflavin, Lumichrom, sowie weitere Spezies identifiziert werden.^[119] Als Mechanismen kommen im Wesentlichen drei grundverschiedene Reaktionstypen in Frage^[120]:

- Dehydrierung der Seitenkette zu Ketoderivaten
- Abspaltung der Seitenkette unter Bildung von Lumichrom
- Photocyclisierung der 2'-OH-Gruppe mit dem C(9) des aromatischen Kerns

Um die Stabilität der Partikel gegenüber Photobleichen zu bestimmen, wurden Suspensionen bzw. eine Lösung von $ZrO(FMN)$, $ZrO(HPO_4)_{0,9}(FMN)_{0,1}$ und Natrium-Riboflavinphosphat hergestellt, wobei mit Hilfe von UV-Vis-Spektren sichergestellt wurde, dass die Absorbanz der Proben jeweils etwa bei einem Wert von 0,1 lag. Dadurch wurden zum einen Zusatzeffekte durch Konzentrationslöschen ausgeschlossen und zum anderen ähnliche Bedingungen für alle Messungen sichergestellt. Die Messung selbst erfolgte mit Hilfe der Kinetik-Messfunktion des Photolumineszenzspektrometers. Dabei wurde der Anregungsmonochromator auf einen konstanten Wert von 447 nm gesetzt und die Blende maximal geöffnet. Der Wert von 447 nm entspricht der dritten Absorptionsbande von Riboflavin und ist nach *Sattar et al.* ein idealer Wert um Photoabbau zu induzieren.^[121,122] Gleichzeitig zur Bestrahlung wurde die Emissionsintensität bei einer Wellenlänge von 531 nm über den Emissionsmonochromator permanent überwacht (Anfangsintensität ca. 2 MCPS, Korrektur gegen Schwankungen der Lampenintensität). In Abbildung 66 ist die Emissionsintensität von $ZrO(FMN)$ (Kurve c), $ZrO(HPO_4)_{0,9}(FMN)_{0,1}$ (Kurve b) und Riboflavinphosphat (FMN, Kurve a) als Funktion der Bestrahlungsdauer aufgetragen.

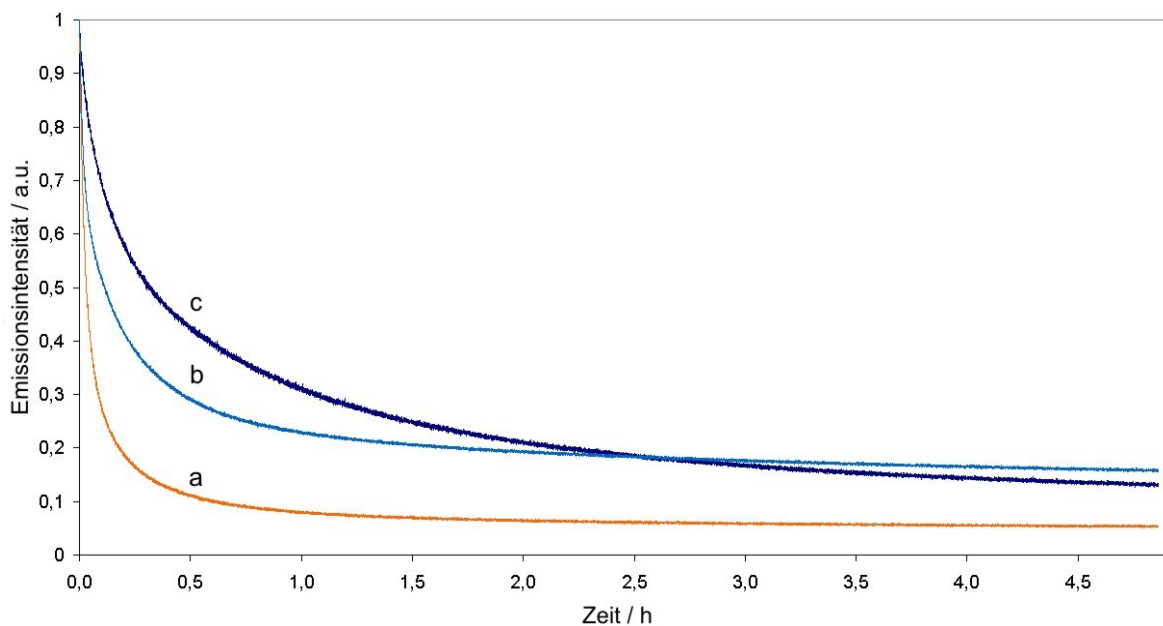


Abbildung 66: Photoabbaukurven von $Na(FMN)$ -Lösung (a), $ZrO(HPO_4)_{0,9}(FMN)_{0,1}$ -Nanopartikelsuspension (b) und $ZrO(FMN)$ -Nanopartikelsuspension (c) ($\lambda_{Anreg.} = 447 \text{ nm}$, $\lambda_{Em.} = 531 \text{ nm}$).

Vergleicht man die Proben mit der Referenz, dann wird sofort ersichtlich, dass die Photostabilität der $ZrO(HPO_4)_{1-x}(FMN)_x$ -Nanopartikel deutlich höher ist als die des freien Farbstoffes. Gegenüber den Graphen der Nanopartikel fällt der Graph des FMN wesentlich schneller ab und tendiert schnell

gegen Null. Die Nanopartikel hingegen verlieren nur langsam an Intensität und halten ein gewisses Niveau über viele Stunden. Quantitativ erfolgt der Vergleich über die Zeitkonstante, also der Zeit, in welcher die Intensität auf $1/e$ ihres Ausgangswertes abfällt. Auch hier wird wiederum die Überlegenheit der Nanopartikel deutlich. In Tabelle 3 sind die Zeitkonstanten der gemessenen Proben aufgelistet. Dabei wird erkennbar, dass z.B. die ZrO(FMN)-Nanopartikel eine um Faktor 12 größere Beständigkeit gegenüber Bestrahlung aufweisen als die FMN-Referenz.

Substanz	Zeitkonstante τ / s	Relative Beständigkeit
Na(FMN) in Wasser gelöst	209	1
ZrO(HPO ₄) _{0,9} (FMN) _{0,1} , Suspension in Wasser	986	4,7
ZrO(FMN), Suspension in Wasser	2469	11,8

Tabelle 3: Vergleich der Zeitkonstanten und der Beständigkeit gegenüber Photoabbau einer Referenz und den ZrO(HPO₄)_{1-x}(FMN)_x - Nanopartikeln.

Zentrifugationsrückstände

Ein auffallendes Phänomen bei der Aufarbeitung der ZrO(FMN)-Partikel ist die Tatsache, dass sich bei der Zentrifugation der Partikel vollständig transparente Zentrifugationsrückstände bilden, welche auch nach dem Trocknen noch durchsichtig sind. Vergleichbares wurde auch an weiteren Partikeln beobachtet, wie z.B. nanoskaligem CaF₂.^[123] Der Trocknungsvorgang selbst bewirkt den Zerfall des Bodenkörpers in mehrere kleine Plättchen welche sehr spröde sind und über eine intensive rote Färbung verfügen. In den Abbildungen 67 und 68 sind einige dieser Plättchen vergrößert abgebildet, bemerkenswert ist dabei die äußerst glatte Oberfläche der Plättchen.

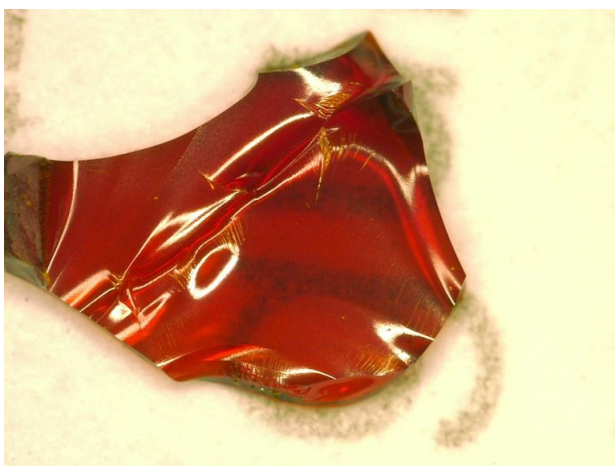


Abbildung 67: Getrockneter Zentrifugationsrückstand von ZrO(FMN)-Nanopartikeln. Länge ca. 5 mm.



Abbildung 68: Drei typische transparente Plättchen aus ZrO(FMN)-Nanopartikeln.

Eine weitere Möglichkeit, um ähnliche transparente Plättchen zu erzeugen, ist das Verdunsten einer

Suspension der Nanopartikel, sowie das Pressen des gemörsterten Pulvers der Nanopartikel mit einem IR-Presswerkzeug. Dazu wurde das Pulver in einem kleinen Presswerkzeug (\varnothing 5 mm) bei einem Druck von 10 kN über einen Zeitraum von 20 min gepresst. Der Pressling besteht anschließend aus zahlreichen transparenten „Domänen“, die Oberfläche des Presslings erscheint strukturiert und durchscheinend. Kratzen mit einer Präpariernadel führt zur Bildung von kleinen kristallartigen Bruchstücken. Abbildung 69 zeigt die vergrößerte Oberfläche des Presslings und Abbildung 70 zeigt die durch Kratzen erzeugten Bruchstücke. Sämtliche Proben erwiesen sich bei XRD-Messungen als röntgenamorph.

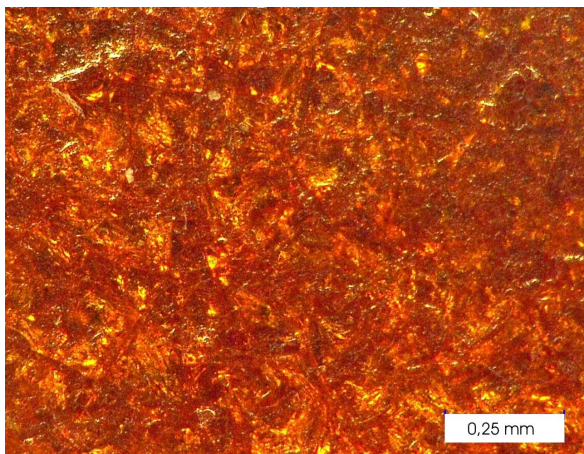


Abbildung 69: Oberfläche des $ZrO(FMN)$ -Presslings.

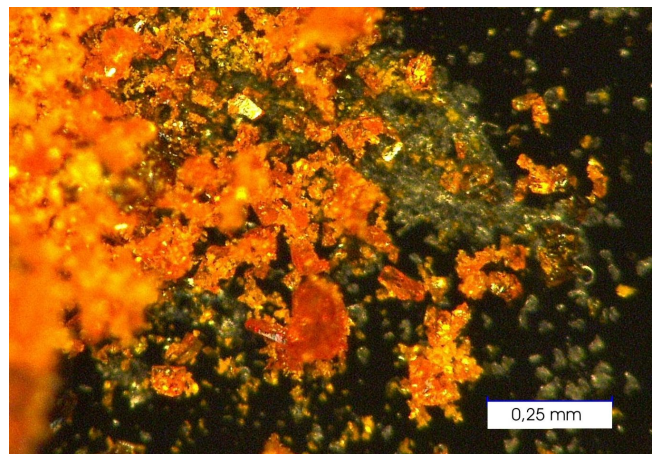


Abbildung 70: Mit einer Präpariernadel erzeugte kristallähnliche Bruchstücke von $ZrO(FMN)$.

Angesichts der hier vorgestellten Beobachtungen stellt sich die Frage nach der internen Struktur der Plättchen. Die Transparenz der Plättchen ist möglicherweise ein Hinweis auf einen hohen Ordnungsgrad der Partikel, denkbar wäre also z.B. eine Art kolloidaler Kristall.^[124] Um genauere Aussagen über eventuelle Fern- und Nahordnungen zu treffen sind aufgrund der hohen Gitterkonstanten allerdings Methoden wie die Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) oder Ultra-SAXS vonnöten. Um dennoch den Grad der Ordnung der Partikel abschätzen zu können, wurden die Plättchen des Zentrifugationsrückstandes in verschiedenen Orientierungen auf einen Kohlenstofffilm geklebt und mittels REM untersucht. Die REM-Bilder zeigen deutlich die sehr glatten Oberflächen der Plättchen, bei höheren Vergrößerungen sind die einzelnen Nanopartikel gut zu erkennen, allerdings ohne eine ersichtliche Ordnung (Abb. 71). An den Bruchkanten der Plättchen sieht man ebenfalls nur ungeordnete Partikel (Abb. 72). Eine genauere Untersuchung mittels TEM-Analyse von Ultramikrotomschnitten wurde durch die hohe Sprödigkeit des Materials unterbunden. Versuche diese Sprödigkeit durch einbetten der Partikel in eine Matrix aus Polymethylmethacrylat herabzusetzen, werden aktuell durchgeführt.

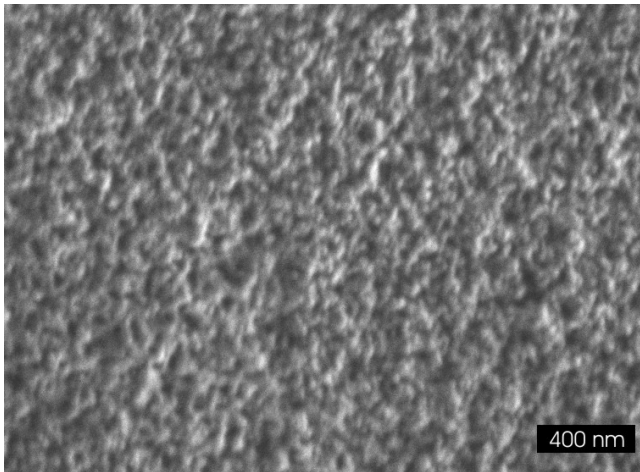


Abbildung 71: REM-Aufnahme der Fläche eines transparenten $ZrO(FMN)$ -Plättchens.

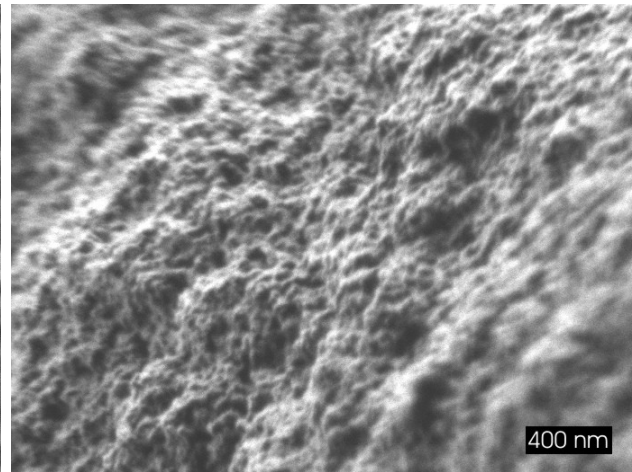


Abbildung 72: REM-Aufnahme der Bruchkante eines $ZrO(FMN)$ -Plättchens.

Insgesamt erscheint es als unwahrscheinlich, dass es sich bei den untersuchten Proben um kolloidale Kristalle handelt. Die REM-Aufnahmen der Plättchen zeigen keine existierende Fernordnung der Partikel. Dennoch handelt es sich bei diesem Phänomen um eine interessante Möglichkeit, um z.B. transparente Beschichtungen o.ä. zu erzeugen.

Steuerung der Fluoreszenz durch Reduktion des $(FMN)^{2-}$ - Anions

Die Lumineszenz der $Zr(HPO_4)_{1-x}(FMN)_x$ - Nanopartikel lässt sich durch Reduktion bzw. Oxidation reversibel aus- und wieder einschalten. Riboflavin wie auch FMN sind in essigsaurer, neutraler und alkalischer Lösung leicht zu reduzieren, die Reduktion kann z.B. durch die Anwesenheit von $[S_2O_4]^{2-}$ oder $[BH_4]^-$ erfolgen. Die Reoxidation gelingt ebenso einfach, z.B. durch einfaches Rühren an Luft bzw. durch Luftsauerstoff.^[125] Auf zellulärer Ebene dient die Riboflavin-Gruppe als Redox-System, um z.B. beim Citronensäurezyklus und in der Atmungskette Elektronen und Protonen zu übertragen.^[126,127] Abbildung 73 illustriert die Reduktion des $(FMN)^{2-}$ - Anions sowie die Reoxidation des entstehenden $(FMN)-H_2$. Dieses Verhalten kann die direkte Beobachtung metabolischer Prozesse erlauben. In der Literatur finden sich viele aktuelle Beispiele in denen ein metabolischer Prozess einen Lumineszenzmarker aktiviert oder deaktiviert und dadurch einfach beobachtbar wird. So konnten z.B. *Lee et al.* die Anwesenheit von H_2O_2 mittels Komposit-Nanopartikeln aus Peroxalatestern und einem Fluoreszenzfarbstoff nachweisen.^[128] Dabei wird der Farbstoff über eine reaktive Zwischenstufe, welche aus dem Polymer und H_2O_2 entsteht, zur Chemolumineszenz angeregt. Weitere Marker umfassen z.B. reversibel schaltbare fluoreszierende Proteine (RSFP)^[129], sowie schaltbare Nanopartikel mit verschiedenen Emissionswellenlängen^[130].

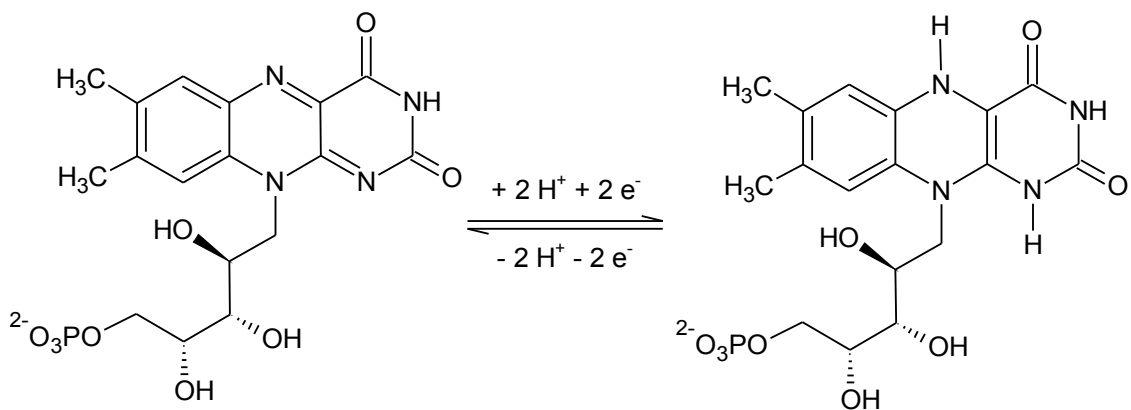


Abbildung 73: Reversibles Schalten von FMN zwischen oxidierter Form (links, fluoreszierend) und reduzierter Form (rechts, nicht fluoreszierend).

Um die Anwendbarkeit der reversiblen Oxidation und Reduktion auch für die $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ -Nanopartikel zu demonstrieren, wurde eine wässrige Suspension der Nanopartikel (ca. 1 Gew.-%) portionsweise mit einigen Spatelspitzen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt bis keine Fluoreszenz bei Anregung mit einer blauen LED mehr erkennbar war. Abb. 74 rechts zeigt die Küvette der Suspension unter UV-Licht nach der Reduktion. Die Lumineszenz ist praktisch komplett verschwunden; die Blauemission ist auf Streuung des Anregungslichtes an den Partikeln zurückzuführen. Im Anschluss wurde die Suspension in einem offenen Becherglas über Nacht gerührt. Abbildung 74 links zeigt die Suspension nach der Reoxidation mit Luftsauerstoff, die Lumineszenzintensität ist nun wieder mit dem Ausgangswert vergleichbar.

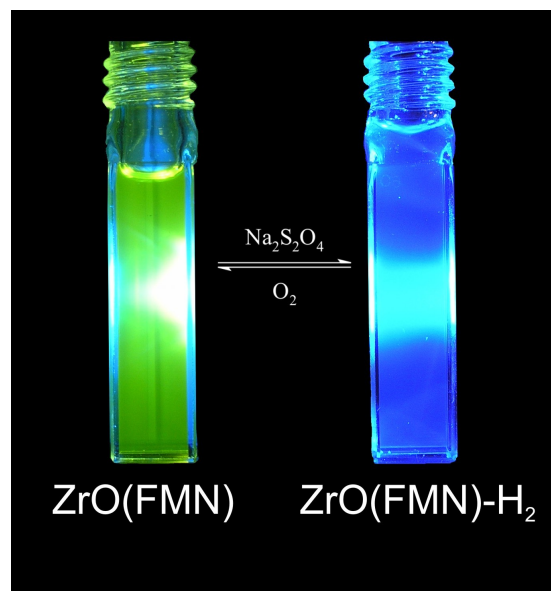


Abbildung 74: Links: Küvette mit $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikeln nach Reoxidation an Luftsauerstoff. Rechts: Küvette mit reduzierten $\text{ZrO}(\text{FMN})\text{-H}_2$ -Nanopartikeln. Beide Küvetten mit blauem LED-Licht angeregt.

3.4.4 Einsatz als Fluoreszenzmarker und Biokompatibilität

Um den Nutzen der $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ - Nanopartikel für optisch bildgebende Verfahren zu testen, wurden Experimente mit lebenden Mäusen und Zellen durchgeführt. Die Experimente wurden im Helmholtz-Zentrum für Infektionsforschung von Dr. Heinrich Lünsdorf und Dr. Kurt E. J. Dittmar ausgeführt. Zunächst wurde $\text{ZrO}(\text{FMN})$ intradermal und in die freie Bauchhöhle in Mäuse der Stämme NMRI (nu/nu) und BALB/C injiziert. Als Resultat wurde eine intensive grüne Lumineszenzmission in den Quaddeln* detektiert. Abbildung 75a zeigt die

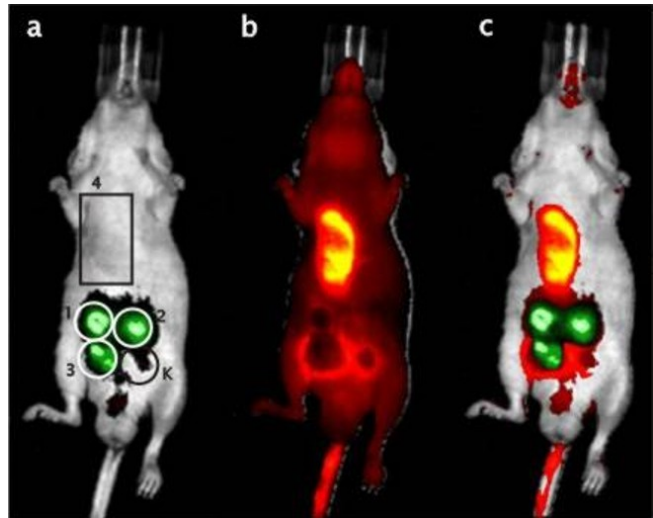


Abbildung 75: a) Maus mit intradermal injizierten $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Suspensionen. b) Mit Cy5-NHS gefärbtes Blutgefäßsystem. c) Kombination der Bilder a) und b).

mit einem IVIS** -System aufgenommene Fluoreszenz 5 bis 10 min nach der intradermalen Injektion von $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikeln suspendiert in (1) HEPES-Puffer (pH = 7,4), (2) Wasser und (3) Ethanol. Neben der Einstichstelle der ethanolischen Suspension ist die Einstichstelle des Kontrollpuffers mit „K“ markiert. Die Blutgefäße in der Umgebung der Quaddeln wurden nach einer Injektion von Cy5-NHS sichtbar (Injektion bei (4)). Cy5-NHS reagiert mit den intravaskulären Blutproteinen, Blutzellen und den Endothelzellen und färbt diese an (Abb. 3b). Die Überlagerung der Bilder (a) und (b) zeigt die rotgefärbten Blutgefäße um die Quaddeln herum, die Quaddeln selbst sind durch die injizierten Nanopartikel grün gefärbt. Die Fluoreszenzfärbung der Quaddeln war über mehrere Stunden stabil und verschwand erst über Nacht. Eine Injektion der Nanopartikel in isotonischem Phosphatpuffer in die freie Bauchhöhle der Mäuse zeigte keinerlei akute Toxizität; nach zwei Monaten waren weder toxische noch allergische Effekte an den Tieren zu beobachten.

Um die Biokompatibilität der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Nanopartikel genauer zu untersuchen, wurden Tests mit Säugetierzellen ausgeführt, welche eine hohe Aufnahme für Nanopartikel zeigen. Dazu wurden vom Knochenmark abgeleitete Makrophagen aus Mäusen und menschliche dendritische Zellen mit den Nanopartikeln inkubiert. Beide Zelltypen nahmen die Partikel auf, ohne Anzeichen von

* Eine Quaddel bezeichnet eine Schwellung der Haut, hier an der Einstichstelle.

** Genauere Angaben über die verwendeten Geräte, Chemikalien und Methoden in: M. Roming, H. Lünsdorf, K. E. J. Dittmar, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 642.

toxischen Wirkungen, wie z.B. Vesikelbildung oder Zelltod durch Apoptose oder Nekrose zu zeigen. Die Nanopartikel kolokalisierten mit den Vesikeln des lysosomalen Zwischenraumes. In Abbildung 76 sind lebende Makrophagen aus Mäusen zu sehen, welche die Nanopartikel aufgenommen haben. Die Pfeile zeigen die Kolokalisation der Nanopartikel mit den mit LysoTracker gefärbten Vesikeln (Abb. 76 d und f). Dagegen war in keinem Fall eine Kolokalisierung mit den Mitochondrien oder den Zellkernen zu erkennen.

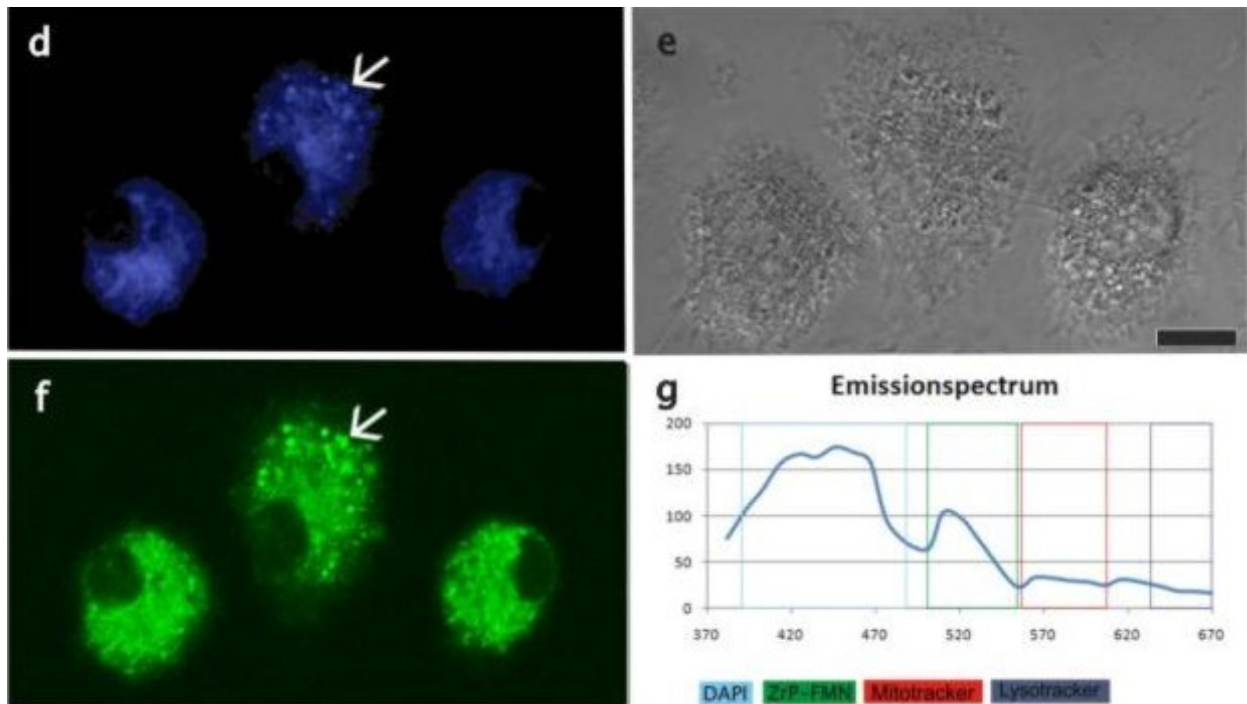


Abbildung 76: Lichtmikroskopische Bilder der Aufnahme der ZrO(FMN)-Nanopartikel in Makrophagen (d-f). Differenzielles-Interferenzkontrast-Bild (DIC, e). Emissionsspektrum der mit vier verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen gefärbten Makrophagen (g).

Das über alle Zellbestandteile aufgenommene Emissionsspektrum bestätigt zusätzlich die Kolokalisation (Abb. 76 g). Des weiteren wurden die Makrophagen mittels Elastischer-Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie (EF-TEM) untersucht. In Abbildung 77 a sind auf einer Plastikoberfläche fixierte Makrophagen auf einer REM-Aufnahme zu sehen. Diese Makrophagen wurden von vorn gesehen in parallele Abschnitte zerteilt. Abbildung 77 b zeigt das niedrigaufgelöste EF-TEM-Bild eines derartigen Schnittes einer unbehandelten Zelle. Neben dem dunkel erscheinenden Kern (N) sind darauf zahlreiche elektronentransparente Vesikel (V) zu erkennen. Im Gegensatz dazu zeigt das niedrigaufgelöste EF-TEM-Bild einer mit Nanopartikeln inkubierten Zelle dunkle und elektronenundurchlässige Vesikelstrukturen (Abb. 77 c). Die Schnitte zeigen also, dass sich die Nanopartikel ausschließlich an den Vesikeln anlagern und bestätigen somit die Resultate der Lichtmikroskopie. Makrophagen, welche nicht mit den Nanopartikeln inkubiert wurden, zeigen derartige Strukturen nicht.

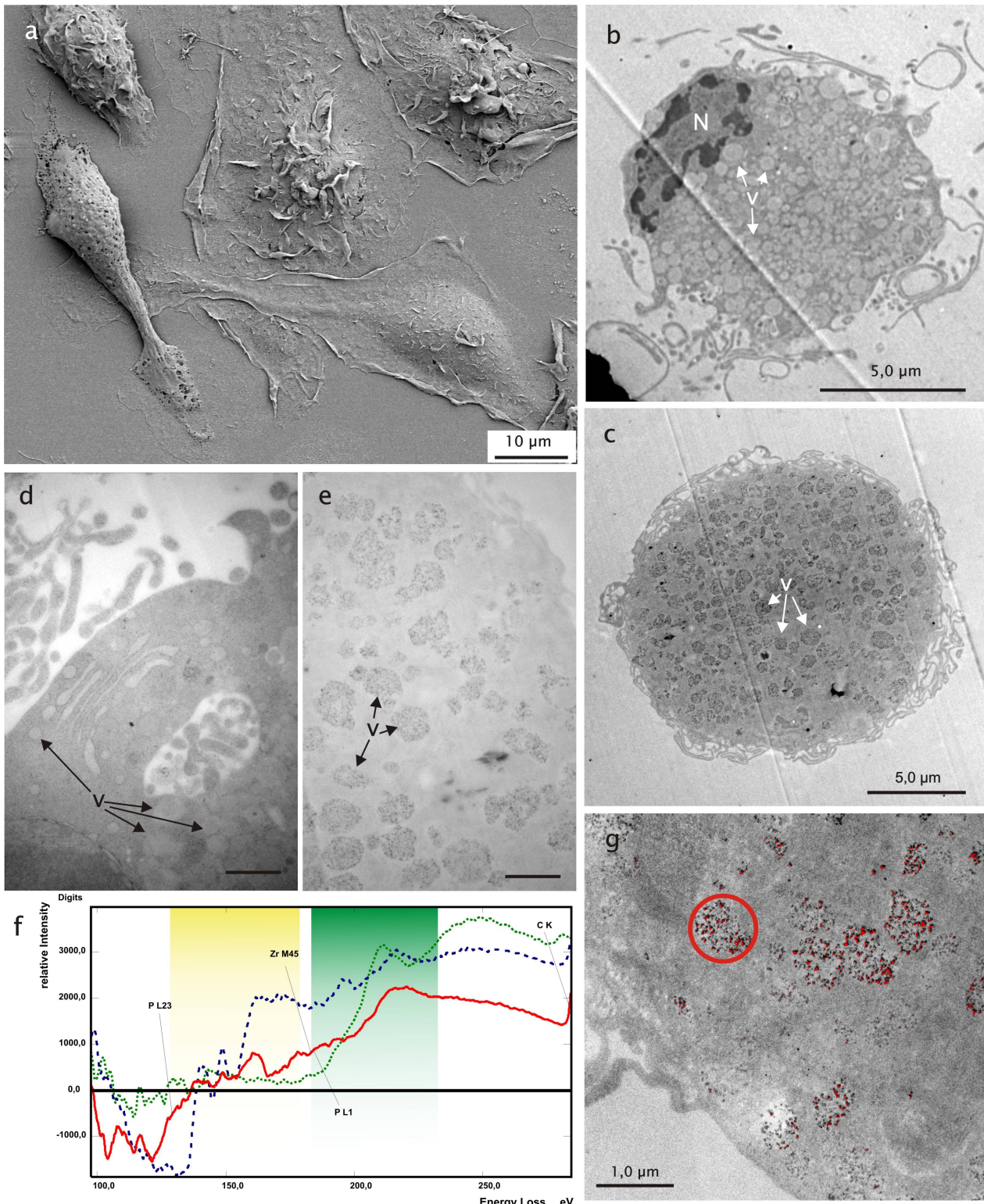


Abbildung 77: a) REM-Aufnahme der Makrophagen. b) Schnitt durch eine unbehandelte Makrophage (EF-TEM). c) Schnitt durch eine mit ZrO(FMN)-Nanopartikeln inkubierte Makrophage (EF-TEM), d) Hochoaufgelöstes EF-TEM-Bild der unbehandelten Vesikel e) Hochoaufgelöstes EF-TEM-Bild der von ZrO(FMN) kolokalisierten Vesikel. g) Zr-Elementmapping (rote Punkte) der Vesikel. f) Rote durchgehende Linie: EEL-Spektren des rot umkreisten Vesikels aus (g), blaue gestrichelte Linie: dto. von den ZrO(FMN)-Nanopartikeln, grüne gepunktete Linie: dto. von elementarem Zr. Maßstab in (d,e) wie in (c).

Dies lässt sich gut an den hochaufgelösten EF-TEM-Bildern erkennen. Abbildung 77 d zeigt verschiedene Vesikel (V) einer unbehandelten Zelle, diese sind durchlässig für den Elektronenstrahl und erscheinen somit hell. In Abbildung 77 e sind dagegen die dunklen Vesikel einer mit Nanopartikeln inkubierten Zelle zu erkennen, die Vesikel zeigen ein charakteristisches dunkles granuläres Muster. Das Elektronen-Energie-Verlustspektrum (EEL-Spektrum) zeigt die Anwesenheit von Zr und P, in Abbildung 77 f zeigt die rote, durchgezogene Linie das Spektrum des in Abbildung 77 g rot umkreisten Vesikels an. Die gestrichelte Kurve zeigt das Spektrum der ZrO(FMN)-Nanopartikel selbst an und die grüne gepunktete Kurve zeigt das Spektrum von elementarem Zr. Die gelb gefärbte Box kennzeichnet den Anfang der Ionisation des Phosphors (P-L23) und den folgenden EEL-Fingerprint; die grüne Box kennzeichnet analog dazu den Ionisationsbeginn und den Fingerprintbereich für das Zirkonium (Zr-M45).

Die Messungen zeigen, dass die Hybridnanopartikel biokompatibel sind und sich als Fluoreszenzfarbstoff für lebende Zellen eignen. Berücksichtigt man die Vorteile der Hybridpartikel wie schnelle Synthese, Biokompatibilität und die hohe Dichte an Lumineszenzzentren, dann können diese eine viel versprechende Alternative zu bestehenden lumineszierenden Nanomaterialien darstellen.

3.4.5 Einsatz anderer Metallkationen

Neben Zr^{4+} wurden auch Hf^{4+} und La^{3+} zur Synthese der beschriebenen FMN-Nanopartikel benutzt. Sowohl Hf als auch La bilden schwerlösliche Phosphate, so dass eine schwerlösliche Verbindung aus einem geeigneten Salz mit FMN ebenfalls zu erwarten ist. Folglich zeigte sich dabei, dass beide Kationen einen geeigneten Ersatz für das Zr^{4+} -Kation darstellen. Das ist vor allem dann interessant, wenn Hybridnanopartikel mit anderen chemischen, physikalischen oder toxikologischen Eigenschaften benötigt werden. So verfügt Hf z.B. über eine höhere Ordnungszahl und eignet sich daher besser als Kontrastmittel für Röntgenstrahlen als z.B. Zr.

HfO(FMN)-Partikel

Aufgrund der großen Ähnlichkeit von Zr und Hf bezüglich Ionenradius und chemischen Verhaltens unterscheiden sich die mit $HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$ anstelle von $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ präparierten Nanopartikel nur unwesentlich von den bereits beschriebenen ZrO(FMN)-Partikeln. Die Synthese erfolgte analog zur bereits beschriebenen ZrO(FMN)-Synthese, die Menge an eingesetztem $HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$ wurde aufgrund der höheren Molmasse im Vergleich zum $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ entsprechend erhöht (130 mg $HfOCl_2 \cdot 8 H_2O$). Die Zusammensetzung konnte mittels EDX und Elementaranalyse zu HfO(FMN) bestimmt werden (Hf-zu-P-Verhältnis aus EDX: 1:1,0; Elementaranalyse: Berechnet für $HfC_{17}H_{20}N_4O_{10}P$: C: 31,4 %, H: 3,1 %, N: 8,6 %; Gemessen: C: 27,7 %, H: 3,9 %, N: 7,4 %). Die DLS-Analyse der Suspension (Abb. 78) zeigt Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 67(10) nm. Auf REM-Aufnahmen der Proben (Abb. 79) sind Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 46(7) nm erkennbar was zeigt, dass die Partikel in Suspension teilweise agglomerieren. Die Lumineszenz ist mit der der ZrO(FMN)-Partikeln vergleichbar.

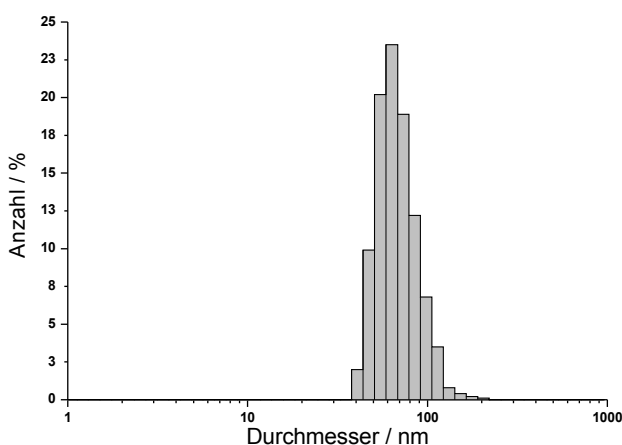


Abbildung 78: DLS von HfO(FMN)-Partikeln.

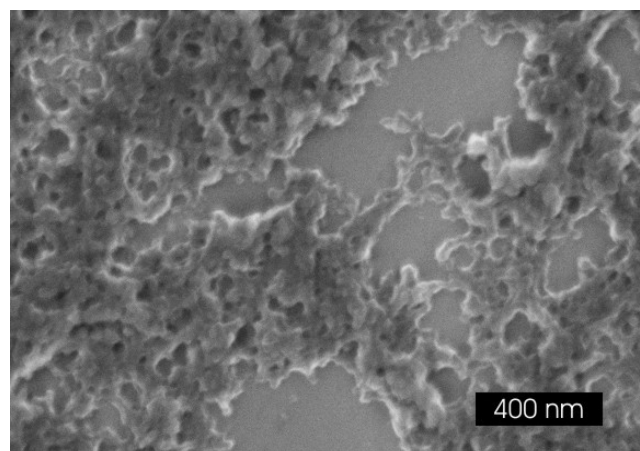


Abbildung 79: REM von HfO(FMN)-Partikeln.

La₂(FMN)₃ - Partikel

Analog zum schwerlöslichen LaPO₄ konnte auch das Lanthansalz des Riboflavinphosphates erfolgreich nanoskalig erhalten werden. Bei einer typischen Synthese wurden dazu 55 mg La(NO₃)₃ · 6H₂O in 5 ml deion. H₂O gelöst (Lösung 1). Eine zweite Lösung wurde aus 480 mg Riboflavin-5'-monophosphat-Natriumsalz erstellt. Lösung 1 wurde anschließend unter heftigem Rühren schnell zu Lösung 2 gegeben. Nach 2 min Rühren wurde bei 25.000 RPM abzentrifugiert und mit 2 ml deion. H₂O gewaschen. Nach Resuspendieren in H₂O wurde eine stabile Suspension durch anzentrifugieren (1 min 15.000 RPM) erhalten.

Die REM-Analyse zeigt den nanoskaligen Charakter der Proben (Abb. 81, $d_{REM} = 41(13)$ nm). Allerdings weisen die Daten der DLS-Analyse auf starke Agglomeration hin (80, $d_{DLS} = 94(11)$ nm). Die Partikel sind in ihren Eigenschaften (Fluoreszenz, Suspensionsstabilität, Farbe, Löslichkeit) mit den ZrO(FMN)-Partikeln vergleichbar. Die Zusammensetzung wurde durch EDX und Elementaranalyse bestimmt (La-zu-P-Verhältnis aus EDX: 2:3,2. Elementaranalyse:

Berechnet für La₂(FMN)₃ : C: 39,5 %, H: 3,9 %, N: 10,8 % Gemessen: C: 31,3 %, H: 4,0 %, N: 8,5 %. Die daraus abgeleitete Summenformel lautet: La₂(FMN)₃.

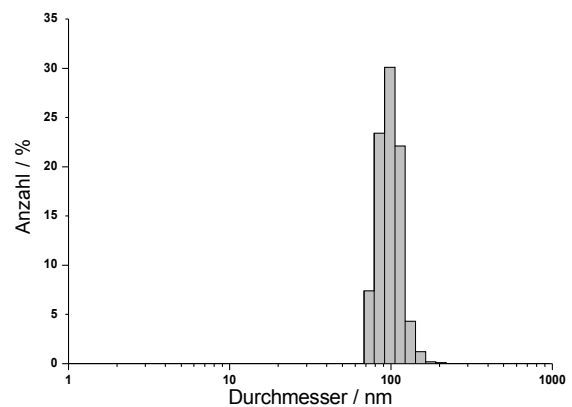


Abbildung 80: DLS von La₂(FMN)₃ Nanopartikeln in DEG suspendiert.

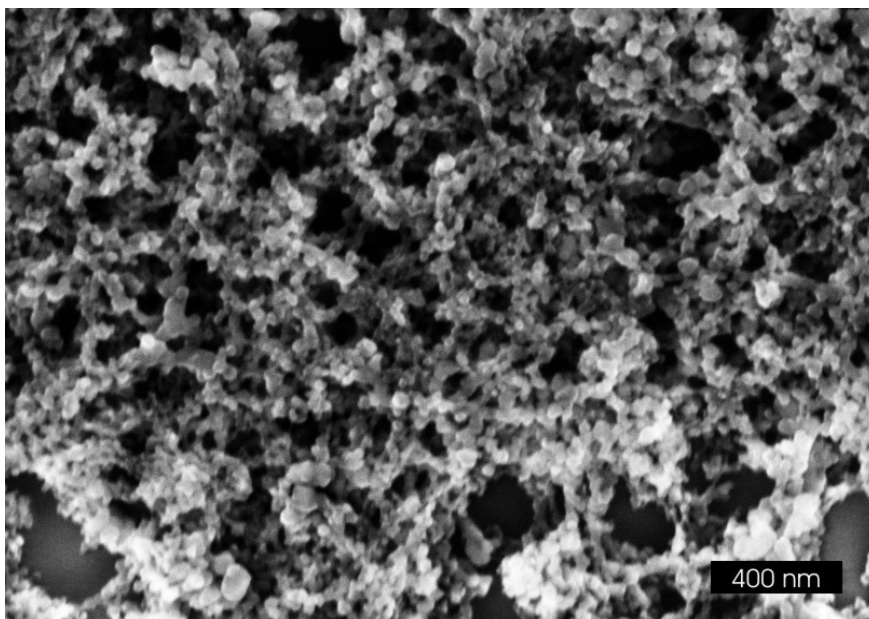


Abbildung 81: REM von La₂(FMN)₃ - Partikeln.

3.4.6 Andere untersuchte Fluoreszenzfarbstoffe

Neben den Versuchen mit dem Farbstoff Riboflavinphosphat wurden auch Versuche mit einigen weiteren Fluoreszenzfarbstoffen ausgeführt. Motivation dazu war vor allem die Tatsache, dass lebendes Gewebe eine grüne Eigenfluoreszenz zeigt und somit die grüne Emissionsfarbe des FMN möglicherweise überdeckt oder gar vortäuscht. Dabei zeigte sich, dass neben FMN vor allem Umbelliferonphosphat (UFP) ein geeigneter Kandidat ist. Die Ergebnisse zu UFP werden unter Punkt 3.5

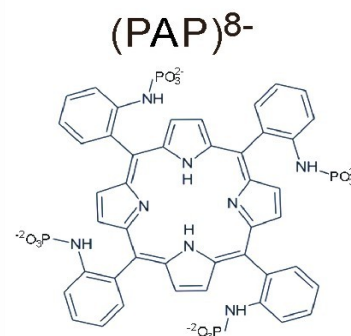


Abbildung 82: Lumineszenz ($\lambda_{Anreg.} = 366 \text{ nm}$) und vermutete Zusammensetzung von $'Zr_4O_4(PAP)'$.

detaillierter beschrieben. Da vor allem ein rot-fluoreszierender Farbstoff für praktische Anwendungen von Interesse ist, wurden zunächst Versuche mit dem rotfluoreszierenden Farbstoff meso-Tetra(o-aminophenyl)porphyrin ($H_2T_{am}PP$) durchgeführt (Synthese siehe Punkt 2.3). Da es mit diesem Lumineszenzfarbstoff nicht gelang schwerlösliche und fluoreszierende Komplexe zu erzeugen, wurde der Farbstoff wie unter Punkt 2.3 beschrieben zum Amidophosphonat umgesetzt.

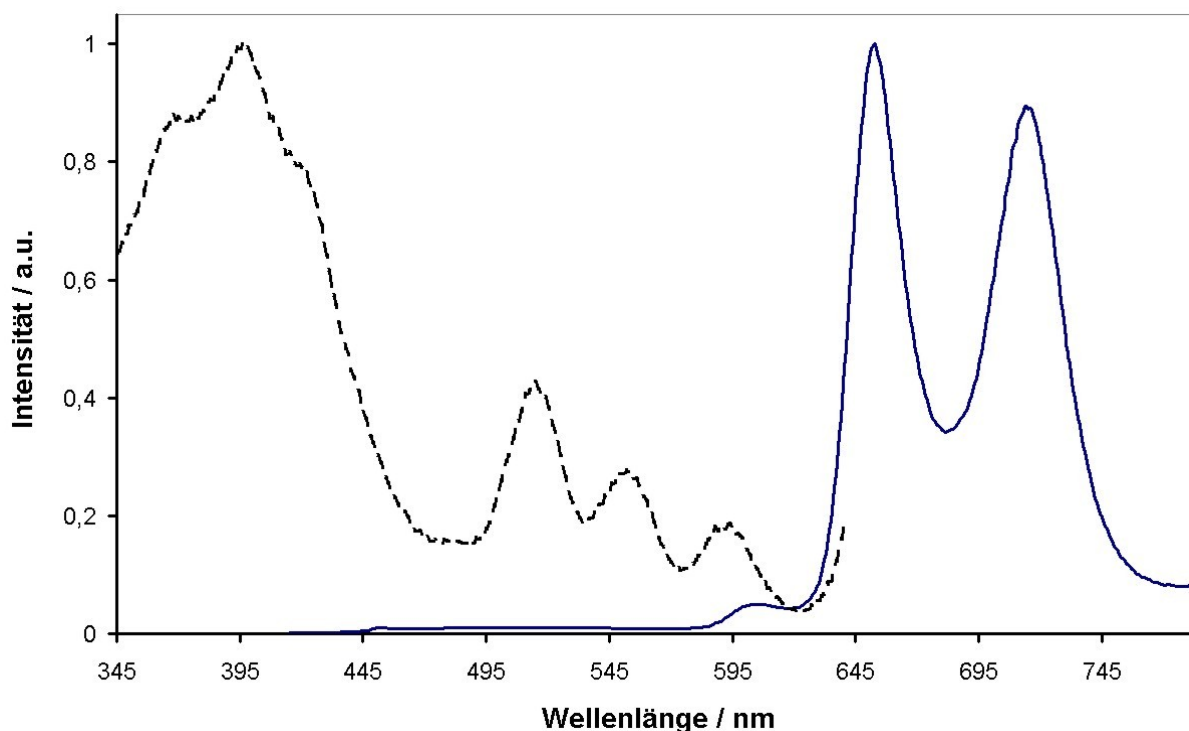


Abbildung 83: Anregungs- (gestrichelte Linie) und Emissionsspektrum (durchgezogene Linie) von $'Zr_4O_4(PAP)'$. ($\lambda_{Em.} = 665 \text{ nm}$, $\lambda_{Anreg.} = 400 \text{ nm}$).

Mit dem erhaltenen, stark mit Natriumphosphat verunreinigten Produkt (siehe Punkt 2.3) gelang es durch Ausfällen mit wässriger $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ - Lösung ($c = 0,06 \text{ mol/l}$) und nach Waschen (dreimal mit H_2O , einmal mit EtOH) einen rotfluoreszierenden und schwerlöslichen organisch-anorganischen Hybridleuchtstoff zu erzeugen. Da das Produkt keinen Reinstoff darstellt, die Zusammensetzung somit unklar ist und die Partikel nicht nanoskalig sind, kann man das Ergebnis lediglich als ein „*Proof-of-Concept*“ ansehen. Es zeigt, dass sich das Konzept auch auf andere Farbstoffe ausdehnen lässt. Abbildung 82 zeigt die vermutete Zusammensetzung des fluoreszierenden Produkts, sowie die Fluoreszenz der wässrigen Suspension bei $\lambda_{\text{Anreg.}} = 366 \text{ nm}$. In Abbildung 83 sind Anregungs- sowie Emissionsspektrum der Substanz zu sehen. Das Emissionsspektrum ist praktisch identisch mit dem Literaturspektrum^[131] von meso-Tetra(o-aminophenyl)porphyrin (Literatur: $\lambda_{\text{max1}} = 654 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max2}} = 717 \text{ nm}$, Gemessen: $\lambda_{\text{max1}} = 653 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max2}} = 715 \text{ nm}$), auch die Lage der Anregungsbanden entspricht den Literaturwerten (Literatur: $\lambda_{\text{max1}} = 406 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max2}} = 500 \text{ nm}$, Gemessen: $\lambda_{\text{max1}} = 397 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max2}} = 515 \text{ nm}$).

Zusammenfassung

Insgesamt betrachtet, wurde mit den hier vorgestellten Hybridpartikeln nicht nur eine Vielzahl neuartiger Substanzen dargestellt, sondern allgemein eine neue Substanzklasse eingeführt.^[132] Die einfachen, z.T. wasserbasierten Synthesen sind schnell und kostengünstig, ein kristallines Produkt oder eine Kern-Schale-Struktur sind nicht erforderlich. Die in der Regel nanoskalig vorliegenden Partikel zeigen eine intensive Lumineszenz und zeichnen sich durch ihre hohe Biokompatibilität aus.^[133] Die Lumineszenz ist im Fall der $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ - Nanopartikel schaltbar, eine Eigenschaft über die auch der im Folgenden vorgestellte Hybridleuchtstoff „ $\text{ZrO}(\text{UFP})$ “ verfügt. Als Nachteil ist im Wesentlichen die geringe Stabilität der Partikel, vor allem gegenüber Ausbluten zu nennen, sowie die Tatsache, dass die Partikel bislang noch nicht spezifisch an biologische Strukturen binden können.

3.5 Zirkoniumumbelliferonphosphat-Nanopartikel

Als weiterer Fluoreszenzfarbstoff zur Synthese von organisch-anorganischen Hybridnanopartikeln wurde Umbelliferonphosphat (UFP, Abb. 84 links) genutzt. Umbelliferon (7-Hydroxycoumarin, UF) kommt in der Natur sowohl frei, als auch chemisch gebunden in vielen Pflanzen wie Beifuß oder Koriander vor und wird zum Beispiel als Sonnenschutz oder optischer Aufheller genutzt.^[134] Toxikologisch betrachtet, ist es abgesehen von seiner Phototoxizität unbedenklich.^[135] Zirkoniumumbelliferonphosphat-Nanopartikel (ZrO(UFP)-NP) unterscheiden sich von den bereits beschriebenen ZrO(FMN)-Nanopartikeln in zwei Punkten. Erstens fluoreszieren sie mit blauer Farbe und sind so von der grünen Eigenfluoreszenz des natürlichen Gewebes besser zu unterscheiden. Zweitens lässt sich bei Anwesenheit von Phosphatasen eine deutliche Verstärkung der Fluoreszenz beobachten, da hier das stärker fluoreszierende Umbelliferon freigesetzt wird.^[136] Dies kann z.B. in der Erkennung von Prostatakrebs genutzt werden, da in diesem Gewebe die Phosphatase-Konzentration besonders hoch ist.^[137] Abbildung 84 zeigt die enzymatisch katalysierte Hydrolyse von UFP zu UF und Phosphorsäure.

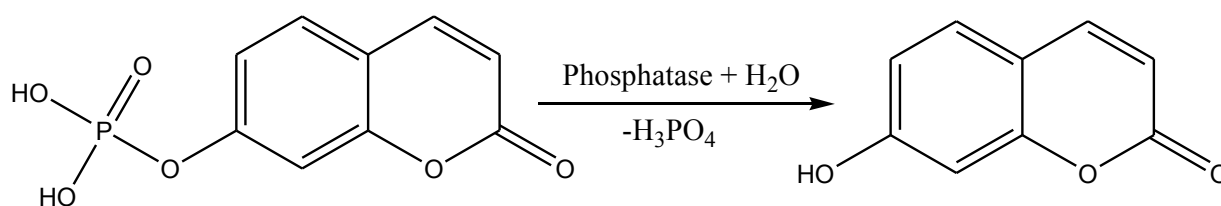


Abbildung 84: Enzymatische Umwandlung von Umbelliferonphosphat in Umbelliferon.

Die Synthese der Partikel erfolgte in einem Gemisch aus Ionischer Flüssigkeit, EtOH, MeOH und Wasser. Hierbei ist anzumerken, dass es trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, dieselben Ergebnisse ohne den Einsatz der IF zu erreichen.

In einer typischen Synthese von ZrO(UFP) wurden 26 mg Dinatriumumbelliferonphosphat (0,1 mmol) in 5 ml EtOH, 5 ml MeOH und 3 ml H₂O gelöst. Diese klare Lösung wurde zu 15 ml [MeBu₃N][(SO₂CF₃)₂N] gegeben und die entstehende Trübung mit 5,5 ml MeOH wieder aufgehoben (Lösung 1). 20 mg ZrOCl₂ · 8 H₂O (0,06 mmol) wurden in 1,5 ml Methanol gelöst (Lösung 2). Lösung 1 wurde auf 40°C erwärmt und stark gerührt (ca. 1000 RPM). Anschließend wurde Lösung 2 schnell zugegeben. Nach 20 min Rühren wurde abzentrifugiert und der resultierende weiße Feststoff durch Resuspendieren und Zentrifugieren mit Ethanol und H₂O (3 mal) gewaschen.

3.5.1 Charakterisierung

Die erhaltenen Partikel wurden anschließend mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In den Abbildungen 85 und 86 sind eine Übersichts- und Detailaufnahme der Partikel zu sehen. Der aus 50 Partikeln ermittelte mittlere Durchmesser beträgt 47(9) nm.

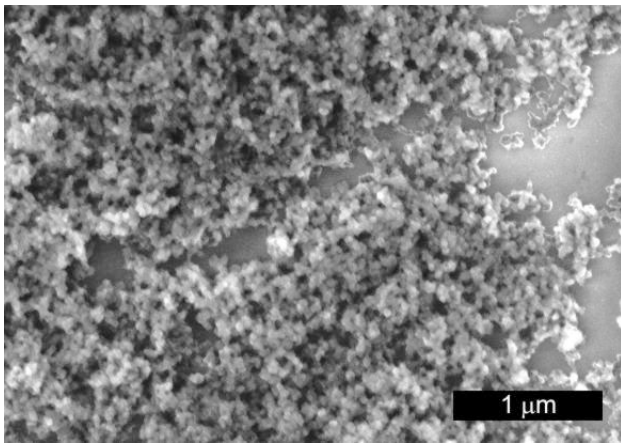


Abbildung 85: REM-Übersichtsaufnahme von ZrO(UFP)-Nanopartikeln.

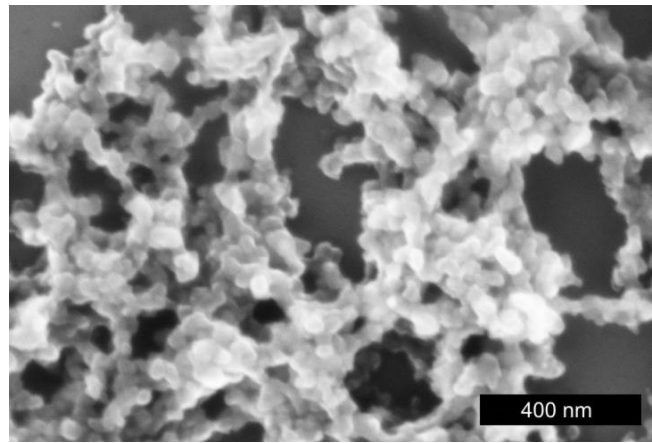


Abbildung 86: REM-Detailaufnahme von ZrO(UFP)-Nanopartikeln.

Die Analyse der gewaschenen und in Wasser resuspendierten Partikel mittels DLS zeigt Partikel mit einer relativ breiten Größenverteilung und einem mittleren Durchmesser von 70(10) nm (Abb. 87). Die getrockneten und in DEG resuspendierten Partikel zeigen eine schmalere Größenverteilung und mit 63(5) nm einen geringeren mittleren Durchmesser als die Partikel in der wässrigen Suspension, was auf die stabilisierenden Eigenschaften des DEG zurückzuführen ist (Abb. 88).

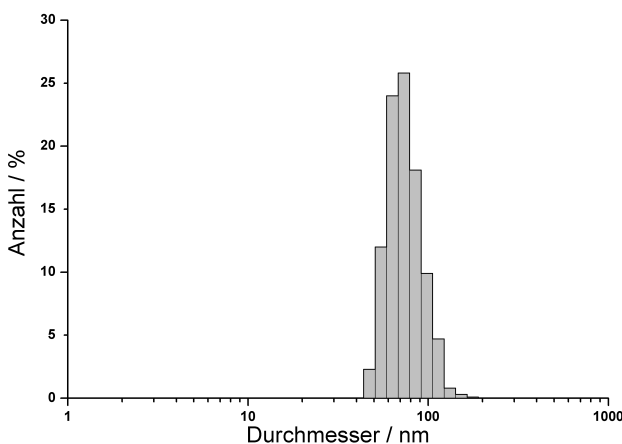


Abbildung 87: DLS von ZrO(UFP)-Partikel in H₂O.

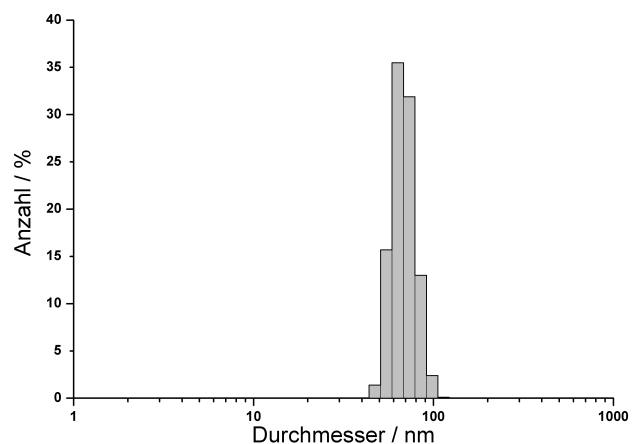


Abbildung 88: DLS von getrockneten und in DEG resuspendierten Partikeln.

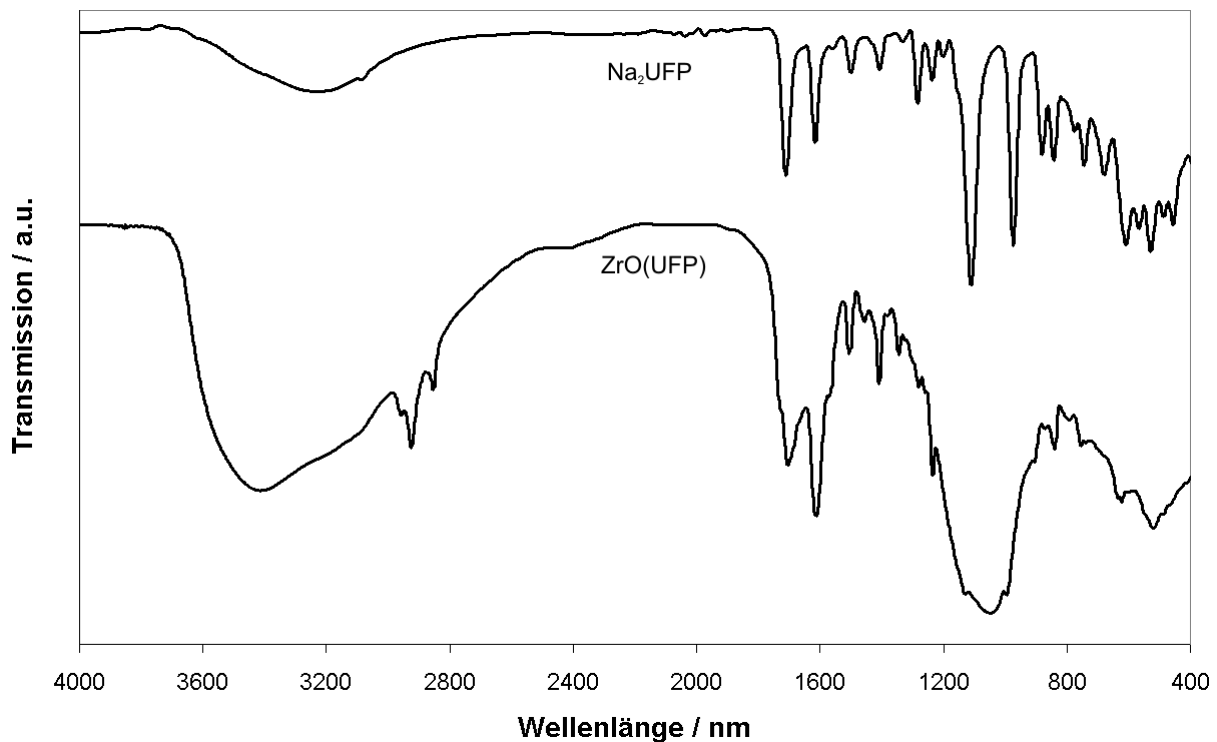


Abbildung 89: IR-Spektren von Na₂(UFP) (oben) und ZrO(UFP) (unten).

Die chemische Zusammensetzung der amorphen Partikel wurde mittels FT-IR und EDX untersucht. Die EDX-Analyse ergab einen Kohlenstoffgehalt von 34,7 %, einen Sauerstoffgehalt von 31,1 %, einen Phosphorgehalt von 7,8 %, sowie einen Gehalt an Zirkonium von 25,1 % mit Spuren von Hafnium, welches in der Regel in Zirkoniumverbindungen als Verunreinigung auftritt (1,2 %). Die theoretisch errechneten Werte für ZrO(UFP) sind: C : 31,12 %, O : 32,24 %, P : 8,92 % und Zr : 26,26 % stehen in sehr guter Übereinstimmung zu dem Ergebnis der EDX-Analyse. Das molare Verhältnis von Zr zu P beträgt 1,1:1,0 und bestätigt ebenfalls die Formel ZrO(UFP). Das Infrarotspektrum in Abbildung 89 unten zeigt folgende Banden: 3680–3000 cm⁻¹ (ν(O–H)), 2970–2800 cm⁻¹ (w, ν(C–H)), 1700 cm⁻¹ (ν(C=O)), 1610 cm⁻¹ (δ(O–H)), 1500 cm⁻¹ (ν(C=C)), 1405 cm⁻¹ (ν(C=C)), 1050 cm⁻¹ (ν(PO₄)). Auffällig an dem Spektrum ist vor allem die intensive und recht breite Phosphatbande um 1050 cm⁻¹, der Vergleich mit dem Na₂(UFP)-Spektrum (Abb. 89 o.) zeigt, dass sämtliche Hauptbanden des Umbelliferonphosphats vorhanden sind. Somit liefert auch die IR-Spektroskopie einen starken Hinweis darauf, dass die angenommene Formel ZrO(UFP) stimmig ist.

3.5.2 Lumineszenz

Das Lumineszenzverhalten der Probe wurde durch die Aufnahme von Anregungs- und Emissionsspektren untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Spektren von UF, UFP und ZrO(UFP)-Nanopartikeln nahezu deckungsgleich sind. Die Anregungs- und Emissionsmaxima liegen in allen drei Fällen bei praktisch derselben Wellenlänge, nämlich 325 nm beim Anregungs- und 455 nm beim Emissionsmaximum. In Abb. 90 sind exemplarisch die Lumineszenzspektren von UF und den ZrO(UFP)-Nanopartikeln abgebildet.

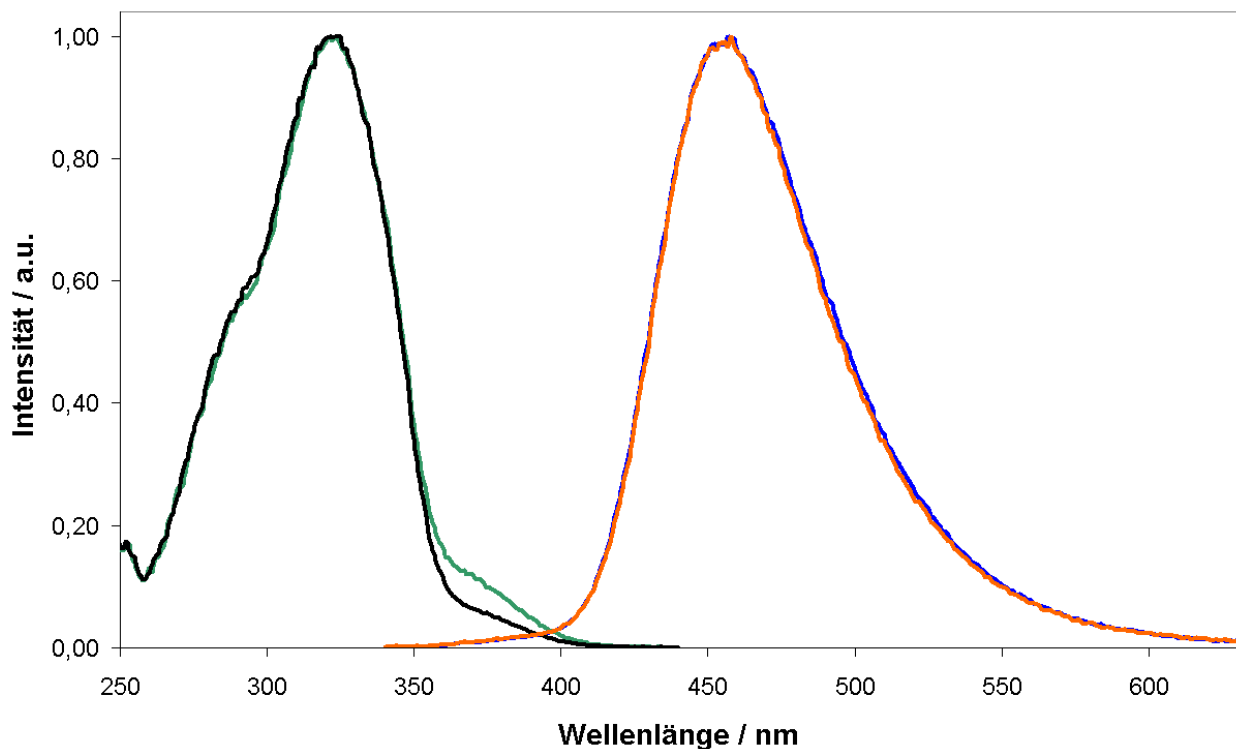


Abbildung 90: Anregungs- und Emissionsspektren von UF und ZrO(UFP). $\lambda_{Em.} = 455 \text{ nm}$, $\lambda_{Anreg.} = 325 \text{ nm}$. ZrO(UFP) : Schwarz = Anregung; Blau = Emission.

3.5.3 Enzymatischer Abbau

Bei einem typischen enzymkatalysierten Abbau der ZrO(UFP)-NP wurden die Partikel in einem Phosphatpuffer bei pH = 7 mit einer aus Kartoffeln gewonnenen sauren Phosphatase umgesetzt. Saure Phosphatasen sind eine Familie von Enzymen, welche nicht-spezifisch die Hydrolyse von Monoestern und Anhydriden der Phosphorsäure katalysieren. Die Gruppe der Phosphatasen hat wichtige Funktionen in Zellen und sie sind in regulatorischen Prozessen möglicherweise so wichtig wie Kinasen.^[138] In Pflanzen sind Phosphatasen im Cytosol, den Vacuolen und den Zellwänden zu finden. Die aus Kartoffeln gewonnene Phosphatase ist ein monomeres Glycoprotein mit einer

molekularen Masse von 69 kDa.^[139] Die von Sigma Aldrich angegebene spezifische Enzymaktivität lag bei 4,6 Einheiten pro mg Enzym, wobei eine Einheit definitionsgemäß 1,0 μmol p-Nitrophenylphosphat pro Minute bei $\text{pH} = 4.8$ und $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$ umsetzt.

Um einen für Enzym und Substrat geeigneten pH-Wert sicherzustellen, wurden die Messungen in einem Phosphatpuffer bei $\text{pH} = 7$ durchgeführt. Dazu wurden 41 ml KH_2PO_4 -Lösung (1/15 mol/l) mit 59 ml Na_2HPO_4 -Lösung (1/15 mol/l) vermischt. Eine anschließende Kontrollmessung des pH-Wertes mit der Hilfe einer Glaselektrode ergab einen pH-Wert von 7,0.

Bei einem typischen enzymatischen Abbau von $\text{ZrO}(\text{UFP})\text{-NP}$ wurden die $\text{ZrO}(\text{UFP})\text{-NP}$ wie oben beschrieben dargestellt und in 39 ml Phosphatpuffer resuspendiert. Für Probe und Blindprobe wurden anschließend von dieser Suspension je 0,3 ml abgenommen und mit weiteren 2,7 ml Phosphatpuffer verdünnt. Anschließend wurde die Fluoreszenz der Probe für 4 h mit dem Fluoreszenzspektrometer überwacht. Dabei wurden folgende Einstellungen gewählt: Anregung 366 nm, Emission 456 nm, Anfangsintensität der Emission ca. 0,2 MCPS, Kinetik-Messmethode, eine Messung pro Minute, Integrationszeit 0,1 s, Anti-Photo-Bleaching (d.h. die Probe wird nur während der Zeit der Messung angeregt). Vor Zugabe des Enzyms zeigten sich keine signifikanten Intensitätsschwankungen, wie sie z.B. durch Absetzen der Partikel oder Photobleichen denkbar wären. Anschließend wurden 0,2 ml einer sauren Phosphatase-Lösung zugegeben (2,5 mg Phosphatase auf 1,0 ml Phosphatpuffer). Die Fluoreszenz der Probe wurde weiter mit dem Fluoreszenzspektrometer überwacht. Um die Lampe des Spektrometers nicht zu überlasten, wurde allerdings nicht kontinuierlich, sondern in kurzen Intervallen gemessen, die fehlenden Punkte wurden linear interpoliert.

Resultate der enzymatischen Spaltung

In Abbildung 91 ist auf der linken Seite die Suspension der Blindprobe ohne Enzym zu sehen, auf der rechten Seite die Proben-Suspension mit Enzym. Nach der Kinetik-Messung wurden beide Proben unter UV-Anregung bei 366 nm betrachtet. In Abbildung 92 sind beide Küvetten in gleicher Anordnung unter UV-Anregung zu sehen, es fällt dabei auf, dass die mit dem Enzym versetzte Suspension deutlich heller fluoresziert als die Blindprobe, deren Fluoreszenzintensität unverändert ist. Der quantitative zeitliche Verlauf ist in Abb. 93 dargestellt. Am Anfang der Kurve ist ein gerader horizontaler Verlauf über ca. 4h zu erkennen, welcher zum Test der Stabilität der Probe vorgenommen wurde. Nach Zugabe der Enzym-Lösung nach 4h ist ein Intensitätsabfall zu erkennen, welcher sich durch die Verdünnung der Probe erklären lässt. Die Probenintensität nimmt dann über

viele Stunden um einen Faktor von ca. 3-10 zu (Wert stark probenabhängig), um schließlich einen stabilen Endwert zu erreichen.

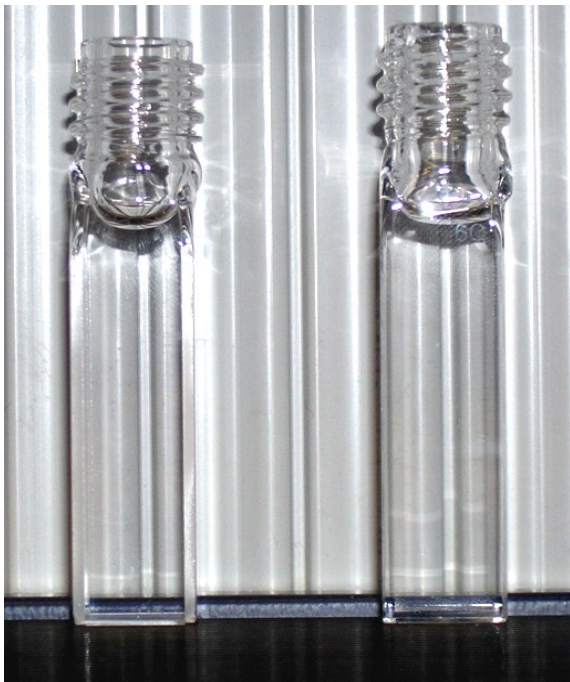


Abbildung 91: ZrO(UFP)-Suspension ohne (links) und mit Enzym (rechts).

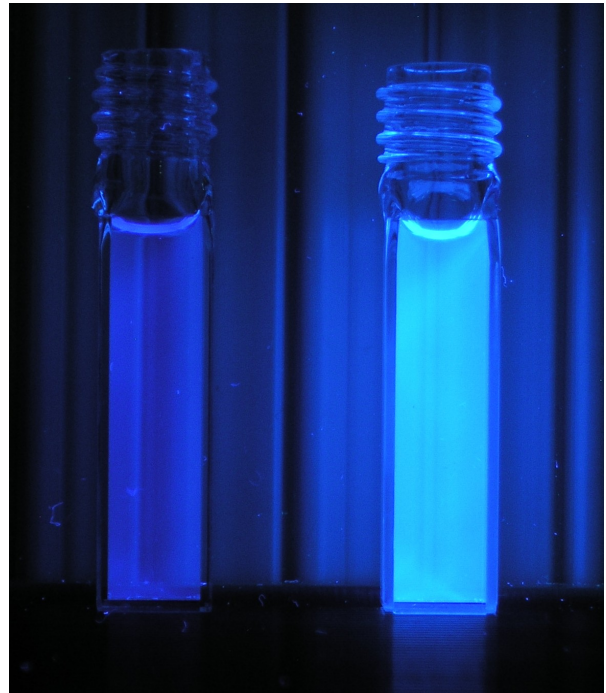


Abbildung 92: Blindprobe (links) und Probe (rechts) nach der Kinetikmessung unter 366 nm UV-Licht.

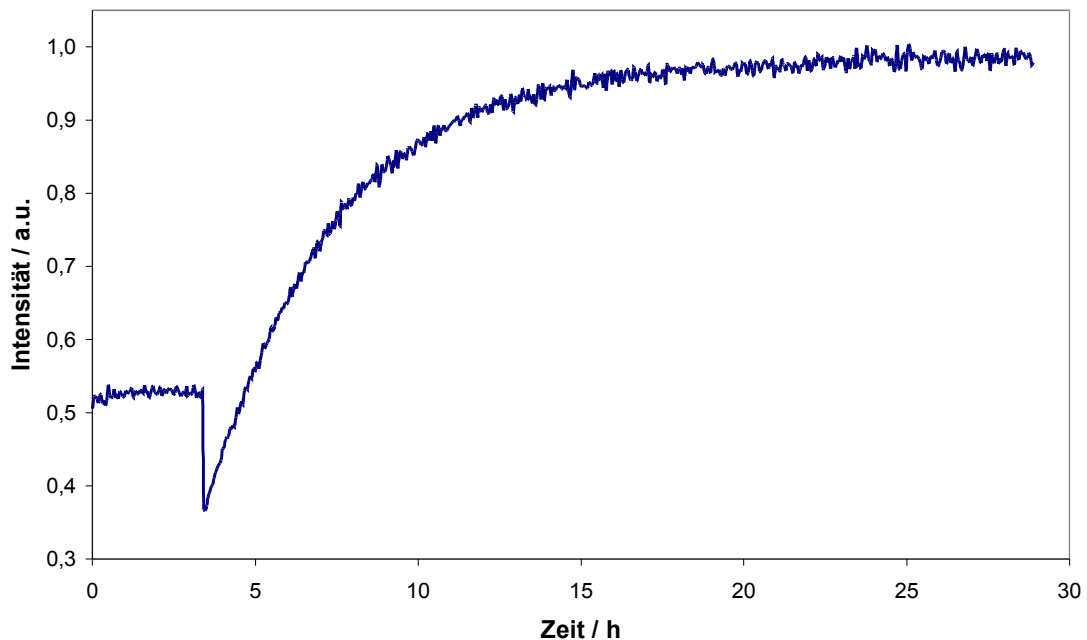


Abbildung 93: Zeitlicher Verlauf der Lumineszenzintensität des enzymkatalysierten hydrolytischen Abbaus der ZrO(UFP)-Nanopartikel.

3.5.4 Zusammenfassung

Mit der Synthese von ZrO(UFP)-Nanopartikeln konnte erstmalig ein blau fluoreszierender organisch-anorganischer Hybridleuchtstoff auf der Basis von Zirkonium und einem organischen Phosphorsäuremonoester synthetisiert werden. REM-Aufnahmen zeigen nanoskalige Partikel mit einem Durchmesser um 50 nm. Dieser Wert wird auch durch die DLS-Analysen der resuspendierten Partikel gestützt. Die Zusammensetzung der Partikel konnte durch EDX und FT-IR zu ZrO(UFP) bestimmt werden. Bei Anregung unter UV-Licht zeigen die Partikel blaue Lumineszenz, welche durch eine enzymkatalysierte Hydrolyse des Umbelliferonphosphates in Umbelliferon und Phosphorsäure deutlich verstärkt werden kann. Die relativ niedrige Reaktionsgeschwindigkeit liegt vor allem in der niedrigen Enzymkonzentration und den für das Enzym nicht optimalen Reaktionsbedingungen begründet. Gemessen wurde bei einer Temperatur von 22 °C, die ideale Reaktionstemperatur liegt allerdings bei 37 °C. Da die ZrO(UFP)-Partikel nicht säurestabil sind, konnte das pH-Optimum von pH ~ 5,2 ebenfalls nicht eingestellt werden. Wie bereits oben ausgeführt, sind auch medizinische Anwendungen der Partikel denkbar.

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese biokompatibler und fluoreszierender Nanopartikel mit möglichst monodisperser Größenverteilung. Es wurden zwei unterschiedliche Ansätze genutzt, um Nanopartikel mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten. Zum einen wurden lumineszierende Nanopartikel auf der Basis dotierter anorganischer Materialien synthetisiert. Die Synthese wurde dabei sowohl in dem Polyol Diethylenglykol, als auch in der Ionischen Flüssigkeit [NMeBu₃] [N(Tf)₂] ausgeführt. Die Partikel müssen kristallin sein, eine Anforderung, welche bei den bei Flüssigphasensystemen möglichen Reaktionsbedingungen nicht immer leicht zu erfüllen ist, da in diesen hohe Reaktionstemperaturen meist gar nicht (Sdp.) oder nur über kurze Zeit (Zersetzung) möglich sind. Daher wurde zum anderen im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich ein neues Konzept entwickelt, welches versucht, die Vorteile anorganischer Leuchtstoffe, wie Schwerlöslichkeit und chemische-physikalische Beständigkeit, mit den Vorteilen organischer Leuchtstoffe zu kombinieren. Dazu wurden aus den Phosphorsäuremonoestern organischer Leuchtstoffe mit geeigneten Metallkationen wie Zr⁴⁺, Hf⁴⁺ oder La³⁺, schwer lösliche organisch-anorganische Hybridnanopartikel synthetisiert. Diese Partikel fluoreszieren unabhängig vom Grad ihrer Kristallinität, sind unlöslich in gängigen Lösungsmitteln und in hohem Maße biokompatibel.

Die synthetisierten Partikel aus beiden Synthesewegen weisen typische Partikeldurchmesser zwischen 20 und 60 nm auf. Die Ermittlung des Durchmessers erfolgte mittels Dynamischer Lichtstreuung, Elektronenmikroskopie (REM und TEM), Stickstoffadsorption (BET), und der Auswertung von Reflexbreiten nach der Scherrer-Formel aus Pulverdiffraktogrammen. Dabei zeigten die einzelnen Messwerte in der Regel eine gute Übereinstimmung. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung erfolgte ebenfalls durch mehrere Methoden wie FT-IR, XRD, Elementaranalyse, EDX und NMR.

Insgesamt konnte gezeigt werden dass potentielle Alternativen zu Quantendots auf vielen verschiedenen Wegen zugänglich sind. Auf der Seite der anorganischen Leuchtstoffe wurden die Substanzen BiPO₄:Tb, LuPO₄:Ce und Zn₃(PO₄)₂ synthetisiert, wobei die Lumineszenz von Zn₃(PO₄)₂ eine Sonderstellung einnimmt.^[102,63] Auf der Seite der organisch-anorganischen Hybridleuchtstoffe wurde ZrO(FMN), HfO(FMN), sowie das Lanthansalz des Riboflavinphosphates synthetisiert.^[132,133] Als weiterer fluoreszierender Hybridleuchtstoff konnte das blau fluoreszierende ZrO(UFP) synthetisiert werden. Als rot emittierender Leuchtstoff konnte ein schwerlösliches Salz mit der angenommenen Zusammensetzung Zr₄O₄(PAP) dargestellt werden.

Im Bereich der organischen-anorganisch Hybridmaterialien wurde vor allem die Substanz $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ genauer untersucht. Die Nanopartikel haben einen Durchmesser um 35 nm; die daraus gewonnenen Suspensionen waren über Monate hinweg stabil. Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde aus DTA-TG-, XRD-, FT-IR- und Elementaranalyse-Daten zu $\text{ZrO}(\text{FMN})$ und $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{0,9}(\text{FMN})_{0,1}$ ermittelt. Die Lumineszenzeigenschaften der Partikel wurden ausführlich untersucht, die intensiv grüne Lumineszenz ist über einen breiten Wellenlängenbereich hinweg bis hinein in das sichtbar blaue Licht anregbar. Die Synthese der $\text{ZrO}(\text{FMN})$ -Partikel gelang mit einer einfachen wasserbasierten Fällungsreaktion. Die Lumineszenz der Partikel ist dabei völlig unabhängig von der Kristallinität. Des Weiteren wurde die Elutionsstabilität der Partikel, sowie deren Verhalten gegenüber Photobleichen untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Partikel auch nach mehreren Waschgängen nur einen verhältnismäßig geringen Betrag ihrer Lumineszenzintensität einbüßen. Durch Langzeitversuche konnte gezeigt werden, dass die Nanopartikel im Vergleich zur Referenz FMN bis zu 12 mal unempfindlicher gegenüber Photobleichen sind. Durch eine Kooperation konnte anhand von Versuchen mit Labormäusen gezeigt werden, dass die Partikel nicht toxisch sind, leicht in lebende Zellen eindringen und eine mögliche Alternative zu existierenden lumineszierenden Nanomaterialien darstellen. Zusätzlich zu dem grün fluoreszierenden $\text{ZrO}(\text{HPO}_4)_{1-x}(\text{FMN})_x$ wurde das blau fluoreszierende $\text{ZrO}(\text{UFP})$ dargestellt. Anhand von REM- und DLS-Analysen wurde ein mittlerer Partikeldurchmesser um 50 nm ermittelt. Die Partikel zeigen bei Anregung unter UV-Licht blaue Lumineszenz, welche durch eine enzymkatalysierte Hydrolyse des Umbelliferonphosphates in Umbelliferon und Phosphorsäure deutlich verstärkt werden kann. Diese Verstärkung wurde durch Langzeitmessungen der Lumineszenzemission qualitativ und quantitativ dokumentiert. Mit dem Zirkoniumsalz der angenommenen Zusammensetzung $\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{PAP})$ konnte als „*proof-of-concept*“ zusätzlich noch ein rot fluoreszierender Farbstoff synthetisiert werden.

Amorphes, nanoskaliges Zinkphosphat konnte über eine Polyol-vermittelte Synthese in DEG dargestellt werden. Die dabei erhaltenen Partikel haben einen Durchmesser um 20 nm und zeigen eine intensive, blaue Lumineszenz. Die chemische Zusammensetzung der Partikel wurde mittels FT-IR, XRD nach Tempern, EDX und DTA-TG zu $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,3 \text{ DEG} \cdot 0,7 \text{ H}_2\text{O}$ bestimmt. Durch eine Kooperation konnte die Probe eingehend mit Festkörper-NMR untersucht werden. Die Zusammensetzung der Partikel wurde durch 1D-MAS-NMR zusätzlich abgesichert, wodurch auch die Anwesenheit von Polyphosphaten ausgeschlossen werden konnte. Anhand der 2D-Korrelations- und HETCOR-Spektren konnte gezeigt werden, dass die Partikel über einen homogenen Aufbau verfügen und nicht von einer Hülle aus DEG umgeben sind. Weiterhin wurde die Lumineszenz der

Partikel mittels Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Anhand zusätzlicher experimenteller Daten wurde die Ursache der Lumineszenz eingegrenzt und eine bisher unbekannte, organische Spezies als Verursacher ermittelt.

BiPO₄ konnte erstmals als sphärische Nanopartikel dargestellt werden. Die dabei eingesetzte Polyolmethode erlaubt dabei die effiziente Synthese auch größerer Substanzmengen. Zudem konnte durch die Dotierung mit Tb³⁺ eine grüne Lumineszenz mit Quantenausbeuten bis zu 23 % erreicht werden. Die Partikel liegen nicht agglomeriert vor und haben einen Durchmesser von ca. 30 nm. Des Weiteren wurde der Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf Quantenausbeute und Agglomeration untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass kurzzeitiges Tempern bei einer Temperatur von 750 °C sowohl die Kristallinität, als auch die Quantenausbeute (auf 12 %) verbessert, ohne den Agglomerationsgrad signifikant zu erhöhen.

Das mit Ce³⁺ dotierte LuPO₄ konnte erstmalig in Ionischer Flüssigkeit kristallin und nanoskalig erhalten werden. Die Partikel weisen nur einen geringen Agglomerationsgrad auf und haben einen Durchmesser von ungefähr 20 nm. Anhand von REM-Aufnahmen und XRD-Reflexverbreiterungen konnte belegt werden, dass die Partikel auch nach dem Tempern nach wie vor nanoskalig vorlagen.

5. Ausblick

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten fluoreszierenden Nanopartikel wurden im Fall der Zr(HPO₄)_{1-x}(FMN)_x - Partikel bereits erste Tests für die Eignung als biologischer Fluoreszenzmarker in der Praxis durchgeführt. Eine solche Prüfung wäre z.B. für die ZrO(UFP)-Partikel ebenfalls sinnvoll, im Fall der HfO(FMN)-Partikel wurden derartige Schritte bereits in die Wege geleitet.

Um die Partikel, anorganische wie auch organisch-anorganische spezifisch zu einem Ziel in Organismen, Organen oder Zellen zu leiten, wäre es nötig die Oberfläche der Partikel mit Antikörpern, Liganden o.ä. zu funktionalisieren. Auf diese Weise könnten die Partikel für eine Vielzahl diagnostischer Zwecke eingesetzt werden. Für die Gruppe der Hybridleuchtstoffe scheint die Suche nach weiteren passenden Lumineszenzfarbstoffen lohnenswert. Vor allem für biologische Systeme ist die Farbe Rot eine geeignete Emissionsfarbe, daher ist es sinnvoll nach weiteren Alternativen zu suchen. Möglicherweise ist es auch ausreichend, den vorhandenen Porphyrinfarbstoff in größerer Reinheit, erhältlich z.B. durch Flash-Chromatographie, einzusetzen.

Des Weiteren ist es denkbar die organisch-anorganischen Hybridpartikel auch als Transporter für die gezielte und retardierte Freisetzung von pharmazeutischen Wirkstoffen einzusetzen. Dazu könnten

Wirkstoffe mit einer Phosphatgruppe versehen und z.B. mit Zirkonylchlorid in schwer lösliche Nanopartikel umgesetzt werden. Diese könnten dann funktionalisiert werden und den Wirkstoff am gewünschten Wirkort langsam freisetzen (z.B. durch langsames Auflösen, Hydrolyse o.ä.). Auch ein Upconversion-Leuchtstoff wäre denkbar, welcher bei Anregung mit einem IR-Laser kurzwelligeres Licht emittiert. Durch Anregung mit IR-Licht würde die Eigenfluoreszenz des Gewebes nicht angeregt, was die Detektion des eigentlichen Signals erleichtern würde. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit wäre das Ummanteln der Hybridpartikel mit einer lichtdurchlässigen Schutzschicht (z.B. SiO_2), welche ein Ausbluten der Partikel verhindert und diese chemisch beständiger macht.

Insgesamt betrachtet haben die hier vorgestellten Nanopartikel viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten und verfügen zudem über ein großes Ausbaupotential.

- 1 T. Hofmann, *Chem. Uns. Zeit*, **2004** 38, 24.
- 2 M. Faraday, *Philos. Transact. Royal Soc. London*, **1847** 147, 145.
- 3 P. M. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8224.
- 4 Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- 5 Q. A. Pankhurst, J Connolly, S K Jones, J Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R167.
- 6 D. Pan, S. Jiang, L. An, B. Jiang, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 982.
- 7 B. Dubetret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* **2002**, 298, 1759.
- 8 W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boudreau, M. A. Le Gros, C. A. Larabell, A. P. Alivisatos, *Nanotech.* **2003**, 14, R15.
- 9 F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, 14, 29.
- 10 C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1992**, 100, 272.
- 11 Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, 298, 2176.
- 12 D. Jézéquel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fiévet, *J. Mater. Res.* **1995**, 10, 77.
- 13 C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1301.
- 14 C. Feldmann, H-O. Jungk, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 372.
- 15 C. Feldmann, C. Metzmacher, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2603.
- 16 C. Feldmann, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 868.
- 17 J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 4630.
- 18 V.K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- 19 P. Wasserscheid, T. Welton (Hrsg.), „*Ionic Liquids in Synthesis*“, Wiley-VCH Weinheim, **2002**.
- 20 P. Wasserscheid, *Nachr. Chem.* **2001**, 49, 12.
- 21 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5096.
- 22 M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5096.
- 23 R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 17, 1544.
- 24 J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228.
- 25 G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263.
- 26 Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14960.
- 27 G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4982.
- 28 G. G. Guilbault, S. H. Sadar, R. Glazer, J. Haynes, *Anal. Lett.* **1968**, 1, 333.
- 29 J.P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1427.
- 30 W. Kaufmann, *Phys. Zeitschr.* **1902**, 4, 54.

- 31 C. Colliex, "*Elektronenmikroskopie*", Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbh Stuttgart, **2008**.
- 32 S. L. Flegler, J.W. Heckman, K.L.Klomprens, "*Elektronenmikroskopie*", Spektrum Akad. Verlag, **1995**.
- 33 H. D. Dörfler, "*Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*", Springer Verlag Berlin, **2002**.
- 34 W. Massa, "*Kristallstrukturbestimmung*", Teubner, **1996**.
- 35 Borchard-Ott, "*Kristallographie*", Springer Verlag Berlin, **1997**.
- 36 R. McGehee, J. Renault, *J. Appl. Cryst.* **1972**, 5, 365.
- 37 Malvern Instruments Ltd., "*DLS, Technical Note*", www.malvern.co.uk, **2005**.
- 38 D. Buchold, "*Photonen Korrelations Spektroskopie und Zeta Potentialmessung*", Seminarvortrag, **2004**.
- 39 Malvern Instruments Ltd., "*Zeta Potential, Technical Note*", www.malvern.co.uk, **2005**.
- 40 Malvern Instruments Ltd., "*Measuring Zeta Potential, Technical Note*", www.malvern.co.uk, **2005**.
- 41 W. Hemminger, "*Methoden der Thermischen Analyse*", Springer Verlag Berlin, **2001**.
- 42 S. Shionoya, W. M. Yen (Hrsg.), "*Phosphor Handbook*", CRC Press Boca Raton, **1999**.
- 43 G. Blasse, B.C. Grabmaier, "*Luminescent Materials*", Springer Verlag Berlin, **1994**.
- 44 K. H. Jacob, Y. Seidel, „*Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute mittels Schnittpunktmethode*“, Fachhochschule Nürnberg, **2006**.
- 45 www.jyhoriba.co.uk, „*A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields*“, Horiba Jobin Yvon, Middlesex UK, **2004**.
- 46 R. Arnolds, "*Prinzip der FT-IR-Spektroskopie*", www.ir-spektroskopie.de, **2005**.
- 47 H. Günzler, H. U. Gremlich, "*IR-Spektroskopie*", Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- 48 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*", Thieme, **2002**.
- 49 D. D. Laws, H. M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3096.
- 50 M. M. Charyulu, K. V. Chetty, D. G. Phal, V. Sagar, D. M. Naronha, S. M. Pawar, R. Swarup, V. Ramakrishna, V. J. Venugopal, *Radioanal. Nucl. Chem.* **2002**, 251, 153.
- 51 B. Delmon, M. Ruwet, S. Ceckiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1981.
- 52 Y. Takita, M. Ninomiya, R. Matsuzaki, H. Wakamatsu, H. Nishiguchi, T. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2367.
- 53 K. Iitaka, Y. Tani, Y. Umezawa, *Anal. Chim. Acta* **1997**, 338, 77.
- 54 K. Kurbanov, E.S. Dosmagambetov, R. Uecker, D. Schultze, A. A. Kaminskii, *Phys. Status Solidi A*, **1986**, 98, 79.
- 55 B. Romero, S. Bruque, M. A. G. Aranda, J. E. Iglesias, *Inorg Chem.* **1994**, 33, 1869.
- 56 R. Masse, A. C. R. Durif, *Acad. Sci. Paris*, **1985**, 300, 849.

- 57 R. C. L. Mooney-Slater, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 1003.
- 58 J. Geng, W.-H. Hou, Y.-N. Lv, J.-J. Zhu, H.-Y. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8503.
- 59 Y.-F. Lin, H.-W. Chang, S.-Y. Lu, C. W. Liu, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 18538.
- 60 Lide DR (ed), „*Handbook of chemistry and physics*“, 88th edn., **2008**, CRC Press, Boca Raton.
- 61 B. Romero, S. Bruque, M. A. G. Aranda,, J. E. Iglesias, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1869.
- 62 Smets BMJ, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *16*, 283.
- 63 M. Roming, C. Feldmann, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1412.
- 64 C. W. E. van Eijk, *Phys. Med. Biol.* **2002**, *47*, R85.
- 65 A. Lempicki, E. Berman, A. J. Wojtowicz and M. Balcerzyk, *IEEE Transact. Nucl. Sci.* **1993**, *40*, 384.
- 66 W. O. Milligan, D. F. Mullica, G. W. Beall, L. A. Boatner, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *60*, 39.
- 67 O. Lehmann, H. Meysamy, K. Kompe, H. Schnablegger, M. Haase, *J. Phy. Chem. B*, **2003**, *107*, 7449.
- 68 Y.-P. Fang, A. W. Xu, R. Q. Song, H. X. Zhang, L.P. You, J. C. Yu, H. Q. Liu, *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16025.
- 69 R. Kijkowska, E. Colewka, B. Duszak, *J. Mater Sci.* **2003**, *38*, 223.
- 70 A. Lempicki, *J. Appl. Spectr.* **1995**, *62*, 787.
- 71 J. P. Briffaut, J. P. Denis, *Phys. Stat. Sol.* **1970**, *41*, 781.
- 72 A. Seth, W.J. van Ooij, P. Puomi, Z. Yin, A. Ashirgade, S. Bafna, C. Shivane, *Progr. in Org. Coat.* **2007**, *58*, 136.
- 73 A. D. Milutinovic-Nikolic, V. B. Medic, Z. M. Vukovic, *Dental Mater.* **2007**, *23*, 674.
- 74 R. M. Day, A. R. Boccaccini, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **2005**, *73*, 73.
- 75 C. Calvo, *J. Phys. Chem. Solids*, **1963**, *24*, 141.
- 76 J. K. Berkowitz, J. A. Olsen, *J. Lumin.* **1991**, *50*, 111.
- 77 A. L. Smith, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 363.
- 78 C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 436.
- 79 J. S. Stephens, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2303.
- 80 A.Q. Yuan, S. Liao, Zh. F. Tong, J.Wu, Z.Y. Huang, *Materials Lett.* **2006**, *60*, 2110.
- 81 P. R. Marella, J. P. Claverie, *PMSE Preprints*, **2005**, *93*, 452.
- 82 D. R. Lide, Hrsg. „*Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- 83 O. Pawling, R. Trettin, *Mater Res. Bull.* **1999**, *34*, 1959.
- 84 J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, „*Schwingungsspektroskopie*“ Thieme, Stuttgart, **1988**.
- 85 C. Feldmann, S. Matschulo, S. J. Ahlert, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 7076.
- 86 D. H. M. Buchold, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3376.
- 87 H. Kunkely, A. Vogler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *17*, 1204.

- 88 S. Kinugasa, K. Tanabe and T. Tamura, <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, AIST Japan, **2009**.
- 89 S. Diewald, pers. Mitteilung.
- 90 R. C. Schulz, P. Ziegler, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 629.
- 91 H. Schilling, *Koll. Zeitschr.* **1961**, *175*, 110.
- 92 R. C. Schulz, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 357.
- 93 Z. Quan, D. Yang, P. Yang, X. Zhang, H. Lian, X. Liu, J. Lin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9509.
- 94 X. Zhang, Z. Quan, J. Yang, P. Yang, H. Lian, J. Lin, *Nanotech.* **2008**, *19*, 75603.
- 95 M. Roming, C. Feldmann, Y. S. Avadhut, J. S. auf der Günne, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5787.
- 96 R. K. Brown, D. R. Tallant, S. T. Myers, C. C. Phifer, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191*, 45.
- 97 P. Hartmann, J. Vogel, B. Schnabel, *J. Magn. Reson. A* **1994**, *111*, 110.
- 98 E. Hammarberg, C. Feldmann, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 771.
- 99 A. P. Kulkarni, K. Munechika, K. M. Noone, J. M. Smith, D. S. Ginger, Langmuir, **2009**, ACS ASAP.
- 100 A. Kumar, H. M. Joshi, A. B. Mandale, R. Srivastava, S. D. A. Anthaya, R. Pasricha, M. Sastry, *J. Chem. Sci.* **2004**, *116*, 293.
- 101 H. Althues, P. Simon, S. Kaskel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 758.
- 102 M. Roming, C. Feldmann, Y. S. Avadhut, J. S. auf der Günne, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5787.
- 103 T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S. W. Hell, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2000**, *15*, 8206.
- 104 J. G. Fujimoto, D. Farkas, „Biomedical Optical Imaging“, *Oxford University Press*, Oxford, **2009**.
- 105 X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, S. Weiss, *Science* **2005**, *307*, 538.
- 106 R. C. Somers, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 579.
- 107 E. P. Mark, *Dissertation Universität Heidelberg*, Heidelberg, **2005**.
- 108 A. M. Derfus, W. C. Chan, S. N. Bhatia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 733.
- 109 X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nat. Biotechnol.* **2004**, *22*, 969.
- 110 S.-W. Ha, C. E. Camalier, G. R. Beck Jr., J. K. Lee, *Chem. Commun.* **2009**, *20*, 2881.
- 111 C. Sanchez, B. Lebau, F. Chaput, J. P. Boilot, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1969.
- 112 I. Sokolov, S. Naik, *Small* **2008**, *4*, 934.
- 113 T. T. Morgan, H. S. Muddana, E. I. Altinoglu, S. M. Rouse, T. Tabakivic, T. Tabouillot, T. J. Russin, S. S. Shanmugavelandy, P. J. Butler, P. C. Eklund, J. K. Yun, M. Kester, J. H. Adair, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4108.
- 114 H. Ow, D. R. Larson, M. Srivastava, B. A. Baird, W. W. Webb, U. Wiesner, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 113.

- 115 Merck Chemdat Datenbank, *www.chemdat.de*, **2009**.
- 116 A. K. De, „*Inorganic Chemistry*“, 9th Ed., **2003**.
- 117 J. O. Bosset, P. U. Gallmann, R. Sieber, *Lait* **1993**, 73, 3.
- 118 Loling Song, E. J. Hennink, I. Ted Young, Hans J. Tanke, *Biophysical Journal*, **1995**, 68, 2588.
- 119 William L. Cairns and David E. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2772.
- 120 M. Gladys und W.-R. Knappe, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3658.
- 121 A. Sattar, J. M. DeMan, J. C. Alexander, *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* **1977**, 10, 65.
- 122 J. O. Bosset, P. U. Gallmann, R. Sieber, *Lait* **1993**, 73, 3.
- 123 C. Feldmann, M. Roming, *Small* **2006**, 2, 1248.
- 124 P. Pieranski, *Contemp. Phys.* **1983**, 24, 25.
- 125 R. Kuhn, T. Wagner-Jauregg, *Ber. Deut. Chem. Ges. B.* **1934**, 67(2), 361.
- 126 G. R. Penzer, G. K. Radda, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1967**, 21, 43.
- 127 A. J. Merola, R. Coleman, R. Hansen, *Biochim. Biophys. Acta* **1963**, 73, 638.
- 128 D. Lee, S. Khaja, J. C. Velasquez-Castano, M. Dasari, C. Sun, J. Petros, W. R. Taylor, N. Murthy, *Nature Mater.* **2007**, 6, 765.
- 129 M. Andresen, A. C. Stiel, J. Folling, D. Wenzel, A. Schonle, A. Egner, C. Eggeling, S. W. Hell, S. Jakobs, *Nature Biotechnol.* **2008**, 26, 1035.
- 130 W. Wu, A. D. Q. Li, *Nanomed.* **2007**, 2, 523.
- 131 Fluorophores.org Spektrendatenbank, *www.fluorophores.org*, Interne Substanz ID: 512.
- 132 C. Feldmann, M. Roming, Patentanmeldung **2008**, DE 102008009541.
- 133 M. Roming, H. Lünsdorf, K. E. J. Dittmar, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 642.
- 134 „Römpp Chemielexikon online“, *Thieme Verlag*, **2009**.
- 135 R. Hänsel, O. Sticher, E. Steinegger, „Pharmakognosie – Phytopharmazie“, *Springer-Verlag* Berlin, **1999**.
- 136 G. G. Guibault, S. H. Sadar, R. Glazer, J. Haynes, *Anal. Lett.* **1968**, 1, 333.
- 137 I. Erkan, D. Remzi, D. Ciliv, *J. Surgical Oncology* **1980**, 13, 341.
- 138 J. B. Vincent, M. W. Crowder, B. A. Averill, *Trends Biochem. Sci.* **1992**, 17, 105.
- 139 M. Kruzel, B. Morawiecka, *Acta Biochim. Pol.* **1982**, 29, 321.

7. Anhang

7.1 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Marcus Roming
Geburtsdatum: 28.03.1978
Geburtsort: Schramberg
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder.

Ausbildung und beruflicher Werdegang:

- seit 02/2006 **Promotion (Universität Karlsruhe)**
Thema „Nanoskalige Phosphate – von anorganischen Metallphosphaten zu anorganisch-organischen Hybriden“, Arbeitskreis Prof. C. Feldmann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe.
- 04/1999 – 02/2006 **Chemiestudium (Universität Karlsruhe)**
Diplomarbeitsthema: „Ein Beitrag zur Synthese bio-kompatibler Nanomaterialien mittels Polyol- und Mikroemulsionsmethode“. Abschluss: Diplom.
- 08/1997 – 08/1998 **Zivildienst**
Arbeiterwohlfahrt Schramberg.
- 1984 – 1997 **Schulbildung**
Grundschule Schiltach.
Gymnasium Schramberg.
Abschluss: Abitur.

7.2 Publikationsliste

- [1] C. Feldmann, M. Roming, K. Trampert, *Small* **2006**, 2, 1248.
- [2] M. Roming, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2093.
- [3] M. Roming, C. Feldmann, *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 5504.
- [4] M. Roming, C. Feldmann, Y. S. Avadhut, J. S. auf der Günne, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 5787.
- [5] C. Feldmann, M. Roming, Patentanmeldung **2008**, DE 102008009541.
- [6] M. Roming, C. Feldmann, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 1412.
- [7] M. Roming, H. Lünsdorf, K. E. J. Dittmar, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 642.
(*Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 632).

Danksagung

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Claus Feldmann möchte ich für das hoch interessante Thema, die sehr guten Arbeitsbedingungen, sowie für die Diskussionsbereitschaft und Unterstützung in jeglicher Hinsicht danken.

Des weiteren möchte ich den Kooperationspartnern Dr. Jörn Schmedt auf der Günne und Yamini S. Avadhut für das Messen und Auswerten der Festkörper-NMR-Spektren sowie Dr. Kurt E. J. Dittmar und Dr. Heinrich Lünsdorf für das Testen der Hybridfarbstoffe an lebenden Zellen danken.

Mein Dank gilt weiterhin allen Korrekturlesern dieser Arbeit, nämlich Sabine Stolz, Christian Kind, Alexander Okrut, Andreas Luz, Marit Mai und Elin Hammarberg.

Besonders danken möchte ich Nicole Klaassen und Monika Zellner für die praktische und moralische Unterstützung.

Ich danke allen, die mich mit ihrem Fachwissen und Methodenkenntnissen unterstützt haben: Prof. Dr. D. Gerthsen und W. Sendt für die Aufnahme der TEM-Bilder, Herrn Dieter Müller für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. Eberhard Matern und Helga Berberich für die Aufnahme der NMR-Spektren und Sabine Lude, sowie Matthias Fischer für die Elementaranalysen.

Den Teams der Werkstatt, der Elektrowerkstatt, der Glasbläserei und der Chemikalienausgabe möchte ich für Ihre kompetente Unterstützung danken.

Angela Pendl und Anette Baust danke ich für die Unterstützung.

Mein Dank gilt allen Kollegen für die Hilfe und Unterstützung während meiner Doktorarbeit.

Besonders möchte ich zum Schluss noch meinen Eltern und Sabine danken.