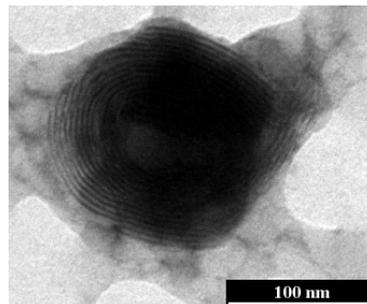
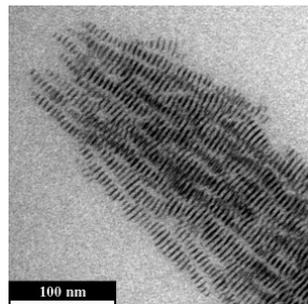




Strukturbildung und optische Eigenschaften von Hybrid-Nanomaterialien synthetisiert via Miniemulsionspolymerisation



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von

Christoph Paul Hauser

aus Augsburg

Ulm an der Donau, 2011

Amtierender Dekan: Herr Prof. Dr. Axel Groß

1. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Katharina Landfester

2. Gutachterin: Frau Prof. Dr. Tanja Weil

Datum der Promotion: 15.06.2011

FÜR MEINE FAMILIE

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND MOTIVATION	8
2	GRUNDLAGEN.....	11
2.1	Elektronische Übergänge	11
2.1.1	<i>Franck-Condon</i> -Prinzip	11
2.1.2	Arten von elektronischen Übergängen.....	13
2.1.2.1	d-d-Übergänge	13
2.1.2.2	Vibronische Übergänge	14
2.1.2.3	Charge-Transfer-Übergänge	14
2.1.2.4	$\pi^* \leftarrow \pi$ - und $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge	15
2.1.3	Desaktivierung von elektronisch angeregten Zuständen.....	16
2.1.3.1	Strahlende Desaktivierung	16
2.1.3.1.1	Fluoreszenz.....	17
2.1.3.1.2	Phosphoreszenz	18
2.1.3.2	Strahlungslose Desaktivierung	19
2.1.3.2.1	Energieübertragung	19
2.1.3.2.2	Quenching	21
2.1.3.2.3	Aggregation von Rylene-Farbstoffen	22
2.2	Lanthanoide	23
2.2.1	Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung.....	23
2.2.1.1	Entdeckung.....	23
2.2.1.2	Vorkommen	25
2.2.1.3	Gewinnung	26
2.2.2	Eigenschaften.....	27
2.2.2.1	Elektronenkonfiguration und Gruppeneigenschaften	27
2.2.2.2	Koordinationsverhalten und Komplexbildung.....	29
2.2.2.3	Optische Eigenschaften.....	32
2.3	Funktionelle (Hybrid)-Nanomaterialien – Strukturbildung, Lumineszenz und magnetische Eigenschaften	35
2.4	Prinzip der Miniemulsionspolymerisation	40

3	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN.....	44
3.1	Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS).....	44
3.2	Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS).....	48
3.3	Mikroskopische Methoden	50
3.3.1	Elektronenmikroskopie.....	50
3.3.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie	53
3.3.1.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	55
3.3.2	Rasterkraftmikroskopie	57
3.4	Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC).....	59
3.5	Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung.....	61
3.5.1	Ringmethode nach <i>Du Noüy</i>	61
3.5.2	Spinning-Drop-Methode	63
3.6	UV-Vis-Spektroskopie	64
3.7	Fluoreszenz-Spektroskopie.....	66
3.8	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	67
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	69
4.1	Synthesevorschriften	69
4.1.1	Synthese von strukturierten, metallhaltigen Nanomaterialien.....	69
4.1.2	Synthese von lumineszierenden Polymerdispersionen	70
4.1.3	Synthese von fluoreszierenden Polymethacrylat-Dispersionen.....	70
4.2	Präparation von lumineszierenden Polymerfilmen.....	71
4.2.1	Präparation der Glasobjektträger	71
4.2.2	Präparation von dünnen Polymerfilmen.....	72
4.2.3	Präparation von „dicken“ Polymerfilmen	72
4.3	Dialysevorschriften	72
4.3.1	Dialyse von strukturierten, metallhaltigen Nanomaterialien.....	72
4.3.2	Dialyse von fluoreszierenden Polymethacrylat-Dispersionen.....	72
4.4	Probenpräparation für die Charakterisierung	73

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	79
5.1	Synthese und Charakterisierung von metallhaltigen, strukturierten, weichen Nanomaterialien	79
5.1.1	Charakterisierung der Strukturbildung	80
5.1.1.1	Untersuchung der Miniemulsion vor der Polymerisation	80
5.1.1.1.1	Untersuchung der Miniemulsion mittels EPR-Spektroskopie	80
5.1.1.1.2	Untersuchung der Miniemulsion mittels SAXS	82
5.1.1.2	Untersuchung der Polymerdispersion mittels ICP-OES	86
5.1.1.3	Untersuchung der Polymerdispersion im getrockneten Zustand	89
5.1.2	Design von metallhaltigen, strukturierten, weichen Nanomaterialien	91
5.1.2.1	Einfluss der Tensidart und deren Kettenlänge	91
5.1.2.2	Einfluss des Zentralions	102
5.1.2.2.1	Lanthanoide	102
5.1.2.2.2	Übergangs- und Hauptgruppenmetalle	104
5.1.3	Zusammenfassung für metallhaltige, strukturierte, weiche Nanomaterialien	108
5.2	Synthese von lumineszierenden Polymerdispersionen auf der Grundlage von hydrophoben, mehrkernigen Lanthanoid-clustern und deren Anwendung für lumineszierende Filme	109
5.2.1	Untersuchung der Miniemulsion mittels Lebenszeitmessung	110
5.2.2	Synthese und Charakterisierung von lumineszierenden Polymerdispersionen	112
5.2.2.1	Partikelgröße und Morphologie	112
5.2.2.2	Lanthanoidgehalt	116
5.2.2.3	Optische Eigenschaften	117
5.2.3	Bildung von lumineszierenden Polymerfilmen	120
5.2.3.1	Morphologie	120
5.2.3.2	Optische Eigenschaften	124
5.2.4	Zusammenfassung für lumineszierende Polymerdispersionen und –filme auf der Grundlage mehrkerniger Ln-Cluster	126
5.3	Synthese fluoreszierender Poly(methacrylat)-Nanopartikel und deren Aufnahme in verschiedene Zelllinien	127
5.3.1	Synthese und Charakterisierung von fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikeln	128
5.3.2	Bestimmung des PMI-Gehalts von fluoreszierenden Poly(methacrylat)-Nanopartikeln mittels spektroskopischer Methoden	134
5.3.2.1	Bestimmung von PMI mittels UV-Vis-Spektroskopie	134
5.3.2.2	Bestimmung von PMI mittels Fluoreszenz-Spektroskopie	135
5.3.3	Untersuchung des Zellaufnahmeverhaltens fluoreszierender Poly(methacrylat)-Nanopartikel	138

5.3.3.1	Untersuchung der Zellaufnahme mittels FACS	138
5.3.3.2	Untersuchung der Zellaufnahme mittels CLSM	144
5.3.4	Zusammenfassung für fluoreszierende Polymethacrylat-Nanopartikel	146
6	ZUSAMMENFASSUNG	148
6.1	Zusammenfassung	148
6.2	Summary	151
7	ANHANG	154
7.1	Allgemeine Abkürzungen	154
7.2	Symbole	157
7.3	Chemikalienverzeichnis	159
8	LITERATURVERZEICHNIS	162

1 Einleitung und Motivation

Jüngste Meldungen über Exportbeschränkungen von Seiten der Volksrepublik China für Lanthanoid bzw. „Seltenerdmetalle“ verstärkten angesichts der Monopolstellung Chinas bei der Förderung dieser Elemente und einer erhöhten Nachfrage in den kommenden Jahren die Befürchtung, dass es in absehbarer Zeit zu Lieferengpässen kommen kann. Die Sorge und Diskussion um Handelsbeschränkungen und die damit verbundenen Konsequenzen führten aber dazu, dass diese Gruppe von Elementen etwas mehr in den Fokus des öffentlichen Interesses rückte. Infolgedessen wurde auch deutlich, dass die Lanthanoide bzw. „Seltenerdmetalle“ und ihre Verbindungen mittlerweile aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken sind. Im Gegenteil: Sie werden aufgrund ihrer einzigartigen optischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung gewinnen. Speziell ihre optischen Eigenschaften bescheren ihnen vielfache Einsatzmöglichkeiten als lumineszierende Materialien. Sie finden Verwendung in Farbfernseh- und Leuchtstoffröhren, in Anzeigetafeln, in Lampen von Photokopierern oder in Lampen für die medizinische Strahlentherapie zur Behandlung von Hautkrankheiten, als Festkörperlaser und in Leuchtdioden (LEDs) ^[1]. Aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften finden sie Einsatz als Permanentmagnete ^[2], als Medien zur magnetischen Datenspeicherung ^[3], in Funktelefonen ^[4] und in der Magnetresonanztomographie ^[5]. Aber auch im Bereich der Umwelttechnologie bedient man sich ihrer magnetischen Eigenschaften für den Antrieb von Elektromotoren z. B. in Elektro- und Hybridfahrzeugen oder in Windkraftanlagen ^[6]. Anhand ihrer katalytischen Eigenschaften finden sie auch Anwendung als Polymerisationskatalysatoren ^[7] und in der enantioselektiven organischen Katalyse ^[8].

Um die Lanthanoide und ihre Verbindungen für neue Technologie- und Forschungszweige nutzen zu können, wurden in den vergangenen Jahren intensive Forschungsanstrengungen unternommen. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)* legte das Schwerpunktprogramm *SPP 1166* „Lanthanoidspezifische Funktionalitäten in Molekül und Material“ auf, um neuartige Lanthanoidverbindungen und lanthanoidbasierte Materialien zu synthetisieren und erforschen. Neben der interdisziplinären Zusammenarbeit und der Bündelung des vorhandenen For-

schungspotentials konzentriert sich die Synthese von neuartigen Verbindungen und Materialien auf vier große Teilbereiche: ungewöhnliche Oxidationsstufen, Katalyse, hochaggregierte Systeme, Lumineszenz und Magnetismus. Angesichts der Tatsache, dass Lanthanoidverbindungen in der Regel als Feststoffe vorliegen, sind ihre Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten auf ihren festkörperchemischen Charakter beschränkt, so dass neue Strategien nötig sind, um für diese Verbindungen weitere Anwendungsfelder zu erschließen.

Spätestens seit der Beschreibung von kolloidalem Gold als „pure gold in a divided state“ durch *Faraday* im Jahr 1857 ist man sich der Existenz von Metallnanopartikeln bewusst. Die Arbeiten von *Faraday*, die als Grundstein für die Entwicklung der Nanowissenschaften gelten, zeigen, dass durch die feine Verteilung von Gold neue Eigenschaften hervortreten und legten die Vermutung nahe, dass die Abweichungen zum Festkörper auf Größenunterschiede zurückzuführen sind ^[9]. Der Einfluss der Größe wird auch als Oberflächeneffekt bezeichnet. Darunter versteht man, dass durch die feine Verteilung eines Materials eine Zunahme der Oberfläche bei gleichbleibendem Gesamtvolumen erfolgt. Die Vergrößerung der Oberfläche bewirkt grundlegende Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Materials ^[10]. Neben der Größe und der damit verbundenen Oberfläche beeinflussen aber auch Form und Struktur die Eigenschaften von Materialien ^[11]. Angesichts der Möglichkeit die Eigenschaften eines Materials durch Veränderung der Größe oder Form steuern zu können, eröffnen sich völlig neue Perspektiven für das Design von Materialien. Den Anstoß für den Siegeszug der Nanotechnologie gab *Feynman* im Jahr 1959 mit seiner Aussage „There´s plenty of room at the bottom“ ^[12]. Auch im Bereich der Lanthanoidforschung nutzt man die Prinzipien der Nanotechnologie, z. B. den „bottom-up“-Ansatz ^[12], d. h. ausgehend von Lanthanoidverbindungen auf molekularer Ebene werden Materialien im Nanometer-Maßstab erzeugt, um die Eigenschaften der Lanthanoidverbindungen zu erhalten, zu verbessern und ihnen neue Anwendungsbereich zu ermöglichen.

Um lanthanoidhaltige Nanomaterialien zu synthetisieren, werden zunehmend Polymerisationsreaktionen eingesetzt. Die dabei entstehenden Hybrid-Nanomaterialien vereinigen die Eigenschaften der Lanthanoidverbindung und des Polymers und aus der Kombination resultieren neuartige Eigenschaften und

Anwendungsmöglichkeiten^[13]. Dabei ist es von entscheidender Bedeutung Synthesestrategien zu entwickeln, die es gewährleisten, die Größe und Morphologie von Hybrid-Nanomaterialien kontrollieren zu können und damit gezielte Anwendungen zu ermöglichen^[14].

Eine vielfach und erfolgreich eingesetzte Technik zur Realisierung dieser Ziele ist die Miniemulsionspolymerisation^[15, 16]. Neben der Einstellung der Partikelgröße der Hybrid-Nanomaterialien ist es aufgrund des Nanoreaktorkonzepts mit dieser Methode auch möglich, die Lanthanoidverbindungen homogen in der Polymermatrix zu verteilen.

Im Rahmen dieser Dissertation sollten die von *Ramírez* et al. durch Miniemulsionspolymerisation von Lanthanoid- β -Diketonat-Komplexen und esterhaltigen Monomeren erhaltenen hochgeordneten „zwiebelartig“-strukturierten Hybrid-Nanomaterialien weitergehend untersucht werden^[17]. Ziel dabei war es, den Mechanismus dieser Strukturbildung aufzuklären und anhand der gewonnenen Erkenntnisse gezielt strukturierte Hybrid-Nanomaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften zu synthetisieren.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit der Einbettung von hydrophoben, mehrkernigen Lanthanoidclustern in eine Polymermatrix via Miniemulsionspolymerisation. Dabei sollten die Lanthanoid-Cluster durch Einbettung in eine Polymermatrix gegen Quenching-Effekte in Wasser geschützt und für die Bildung von lumineszierenden Polymerfilmen eingesetzt werden.

Zudem wurden im Rahmen dieser Arbeit fluoreszierende Polymethacrylat-Nanopartikel synthetisiert, charakterisiert und deren Zellaufnahme untersucht. Das Ziel dabei war, durch die Variation des Kohlenwasserstoffrests in der Seitenkette der Methacrylate die Eigenschaften der entsprechenden Polymere hinsichtlich Hydrophobizität und Glasübergangstemperatur steuern und diese Einflüsse auf das Zellaufnahmeverhalten untersuchen zu können.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, die zum besseren Verständnis dieser Arbeit dienen, erläutert. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit den Eigenschaften, Arten und der Desaktivierung von elektronischen Übergängen. Im zweiten Abschnitt werden die Lanthanoide unter anderem hinsichtlich ihrer Gruppeneigenschaften, ihres Koordinationsverhaltens und ihrer optischen Eigenschaften beschrieben. Der dritte Abschnitt befasst sich mit der Synthese, den Eigenschaften und der Anwendung von funktionellen Hybrid-Nanomaterialien. Die Miniemulsionspolymerisation als Technik zur Synthese von funktionellen Hybrid-Nanomaterialien wird im vierten Abschnitt näher behandelt.

2.1 Elektronische Übergänge

Unter elektronischen Übergängen versteht man allgemein Übergänge zwischen elektronischen Zuständen von Molekülen. Charakteristische Energien von elektronischen Übergängen liegen bei einigen Elektronenvolt (eV) (1 eV entspricht etwa 8000 cm^{-1} oder $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Photonen, die an diesen Übergängen beteiligt sind, weisen Wellenzahlen auf, die dem sichtbaren und ultravioletten (UV) Bereich des Spektrums zuzuordnen sind ^[18, 19].

2.1.1 Franck-Condon-Prinzip ^[18, 19]

Anhand des *Franck-Condon-Prinzips* lassen sich Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Schwingungsübergängen in einem Molekül treffen. Darüber hinaus können damit die Intensitäten dieser Übergänge berechnet werden. Das *Franck-Condon-Prinzip* betrachtet dabei Übergänge aus den Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands in die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands.

Aufgrund der Tatsache, dass die Kerne viel schwerer sind als die Elektronen, vollzieht sich bei einem elektronischen Übergang der Wechsel der Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen so schnell, dass sich der Kernabstand während

der Anregung nicht ändert. Folglich resultieren aus dem der Wechsel der Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen Unterschiede in der Elektronendichte des Moleküls. Die in der ursprünglichen Lage verharrenden Kerne unterliegen somit einem neuen Kraftfeld. Das Molekül reagiert auf die veränderte Situation, indem es zu schwingen beginnt. Falls die im Zuge der Elektronenanregung stattfindende Schwingungsanregung sehr groß ist, können chemische Bindungen brechen und das Molekül in Fragmente zerfallen.

Die ursprüngliche Lage der Kerne kann als Umkehrpunkt der Schwingung um ihre Gleichgewichtslage im neuen elektronischen Zustand angesehen werden, vergleichbar mit dem Ausgangspunkt bei einem Pendel. Weil die Lage der Kerne im Zuge des elektronischen Übergangs unverändert bleibt, entspricht der Verlauf des Übergangs der senkrechten Linie in Abbildung 1. Man spricht bei einem elektronischen Übergang, der ohne Veränderung der Lage der Kerne einhergeht, von einem vertikalen Übergang.

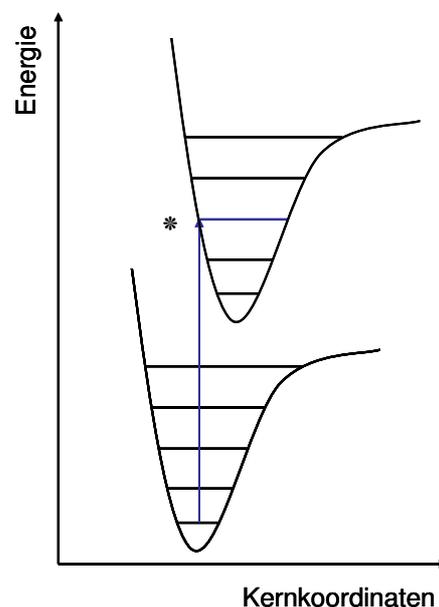


Abbildung 1: Vertikaler Übergang nach dem *Franck-Condon*-Prinzip.

Das Molekül befindet sich vor der Absorption im Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands und die Kerne sind dabei am wahrscheinlichsten in

ihren Gleichgewichtslagen vorzufinden. Infolgedessen erfolgt der elektronische Übergang am wahrscheinlichsten aus dieser Kernkonfiguration. Der vertikale Übergang schneidet mehrere Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands (siehe Abbildung 1). In den mit * gekennzeichneten Niveaus liegen die Kerne mit hoher Wahrscheinlichkeit in derselben Anordnung vor wie im Ausgangszustand. Dieser Schwingungszustand kann somit als der wahrscheinlichste Endpunkt des Übergangs angesehen werden. Jedoch ist dieser nicht der einzig mögliche, denn auch in benachbarten Schwingungszuständen können sich die Kerne mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aufhalten. Insofern ergeben sich Übergänge zu allen Schwingungszuständen in diesem Bereich der Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustands.

Die Verschiebung der Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustands gegenüber der Potentialkurve des Grundzustands beeinflusst die Schwingungsstruktur des Spektrums. Im Fall einer großen Verschiebung weist das Spektrum eine lange Progression, d. h. eine starke Schwingungsstruktur auf.

2.1.2 Arten von elektronischen Übergängen

Die Absorption eines Photons bezieht sich meistens auf bestimmte Elektronen oder Elektronen in bestimmten charakteristischen (funktionellen) Gruppen eines Moleküls. Man bezeichnet Gruppen mit charakteristischen Absorptionen als Chromophore. Dieser Begriff stammt vom griechischen Wort für „Farbträger“. Die zu beobachtende Farbe einer Substanz ist in vielen Fällen auf die Anwesenheit von Chromophoren zurückzuführen ^[18].

2.1.2.1 d-d-Übergänge ^[18, 20]

Bei der Betrachtung eines freien Atoms geht man davon aus, dass die fünf d-Orbitale entartet sind. In Übergangsmetallkomplexen hingegen ist die Entartung der d-Orbitale aufgehoben und somit sind Übergänge zwischen diesen Orbitalen möglich. Im Fall eines oktaedrischen Komplexes erfolgt die Aufspaltung der fünf d-Orbitale des Zentralatoms in zwei Gruppen. Man unterscheidet dabei die dreifach entarteten t_{2g} -

Orbitale und die zweifach entarteten e_g - Orbitale. Energetisch gesehen liegen die t_{2g} - Orbitale unter den e_g -Orbitalen. Die Energiedifferenz zwischen beiden wird als Ligandenfeldaufspaltung Δ_O .

Auch für tetraedrische Komplexe erfolgt eine Aufspaltung der Orbitale in zwei Gruppen auf. In diesem Fall liegen die e -Orbitale energetisch tiefer als die t_2 -Orbitalen und die Ligandenfeldaufspaltung trägt die Bezeichnung Δ_T .

Die elektronischen Übergänge in den d-Orbitalen, d. h. die Anregung von einzelnen d-Elektronen in energetisch höhere Orbitale, sind für die charakteristische Farbe von d-Metallkomplexen verantwortlich und liegen im sichtbaren Bereich des Spektrums. Beispiele hierfür sind oktaedrische Cr^{3+} -Komplexe, z. B. das violettfarbene Hexaaquachrom(III)-ion $[Cr(H_2O)]^{3+}$.

2.1.2.2 Vibronische Übergänge ^[18]

Bei der Beurteilung der Elektronenspektren von oktaedrischen Komplexen muss berücksichtigt werden, dass d-d-Übergänge verboten sind. Es gilt dabei die *Laporte*-Auswahlregel für zentrosymmetrische Moleküle (= Moleküle mit einem Inversionszentrum), diese besagt, dass elektronische Übergänge in zentrosymmetrischen Molekülen nur erlaubt sind, wenn sich bei ihnen die Parität ändert.

Ein paritätsverbotener Übergang ist jedoch erlaubt, wenn das Inversionszentrum des Moleküls im Zuge einer asymmetrischen Schwingung zerstört wird. Infolgedessen sind in einem Molekül d-d-Übergänge, z. B. $e_g \leftarrow t_{2g}$ -Übergänge, nicht Laporte-verboden, sofern durch asymmetrische Schwingung dessen Inversionszentrum aufgehoben wird. Ein Übergang, dessen Auftreten auf der Schwingung des Moleküls basiert, wird als vibronischer Übergang bezeichnet. Ein Beispiel dafür ist das Hexaaquamangan(II)-ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, das in neutralen oder sauren Lösungen rosafarben vorliegt.

2.1.2.3 Charge-Transfer-Übergänge ^[18, 20]

Neben d-d-Übergängen (siehe 2.1.2.1) können auch Charge-Transfer-Übergänge in Übergangsmetallkomplexen für deren Farbigkeit verantwortlich sein. Die Absorption

eines Lichtquants bewirkt die Übertragung von Elektronenladung innerhalb eines Komplexes. Somit können in d-Metallkomplexen Elektronen durch Absorption von Strahlung, die innerhalb oder außerhalb des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums liegt, aus Ligandenorbitalen in die d-Orbitale des Zentralatoms und umgekehrt übergehen. Darüberhinaus kann auch eine Elektronenübertragung zwischen den Metallatomen erfolgen.

Bei einem Übergang Ligand-Metall wird ein Elektron aus einem besetzten Molekülorbital des Liganden in ein niedrig liegendes, unbesetztes oder teilweise besetztes Molekülorbital des Metallatoms übertragen. Da für Charge-Transfer-Übergänge symmetrieerlaubte Übergänge, d. h. gleiche Symmetrie des Elektronendonator- und des Elektronenakzeptor-Orbitals, überwiegen, ist die Absorption sehr intensiv. Aus diesem Grund sind Metallkomplexe, in denen ein Charge-Transfer-Übergang stattfindet, farbintensiver als Metallkomplexe, in denen d-d-Übergänge erfolgen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die intensive violette Farbe des Permanganations (MnO_4^-), die auf dem Elektronenübergang von den Sauerstoffliganden zum Mn(VII) beruht.

Für den Übergang Metall-Ligand wird ein Elektron aus einem am Metall lokalisierten, besetzten Molekülorbital, z. B. aus einem besetzten d-Orbital, in ein energetisch höher gelegenes leeres Molekülorbitals mit Ligandencharakter, z. B. ein π^* -Orbital gleicher Symmetrie, angeregt. Diese Art des Übergangs erfolgt unter anderem in Komplexen mit Amin-Liganden, z. B. Phenanthrolin. Der entsprechende Eisenkomplex Ferroin, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, ist rot gefärbt.

Metall-Metall-Übergänge treten in Komplexen auf, die Metallatome in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten, z. B. Berliner Blau, $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.1.2.4 $\pi^* \leftarrow \pi$ - und $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge ^[18, 21]

Die Absorption einer C=C-Doppelbindung führt zur Anregung eines Elektrons aus einem π - in ein antibindendes π^* -Orbital. Somit beruht die Wirkung eines organischen Chromophors auf einem $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang. Die dafür nötige Energie beträgt für eine isolierte Doppelbindung, z. B. Ethen, etwa 7 eV, was einer Absorption bei 180 nm

(UV-Bereich) entspricht. Für den Fall, dass die Doppelbindung Teil eines konjugierten Systems ist, liegt eine geringere Energiedifferenz vor. Die Wellenlänge des $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergangs besitzt dann einen höheren Wert und kann, sofern das konjugierte System genügend ausgedehnt ist, auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums liegen. Die Verschiebung des Absorptionsspektrums zu höheren Wellenlängen wird als bathochromer Effekt bezeichnet.

Der $\pi^* \leftarrow n$ -Übergang wird für die Beschreibung der Absorption von Carbonylverbindungen verwendet. Dabei erfolgt die Anregung eines Elektrons aus einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms in ein unbesetztes antibindendes π^* -Orbital der Carbonylgruppe. Die Energie, die für diesen Übergang erforderlich ist, beträgt etwa 4 eV (290 nm). Aufgrund des Symmetrieverbots von $\pi^* \leftarrow n$ -Übergängen in Carbonylgruppen ist die Intensität dieser Übergänge gering.

2.1.3 Desaktivierung von elektronisch angeregten Zuständen

Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwei Arten der Desaktivierung – strahlende und strahlungslose Desaktivierung ^[18].

2.1.3.1 Strahlende Desaktivierung ^[18, 22]

Im Fall der strahlenden Desaktivierung gibt das angeregte Molekül seine überschüssige Energie wieder als Photon in Form einer spontanen Emission ab. Die emittierte Strahlung wird allgemein als Lumineszenz bezeichnet. Der Begriff leitet sich vom lateinischen Ausdruck „lumen“ ab und bedeutet Licht. Da die Anregung des Moleküls durch Photonen erfolgte, spricht man in diesem Zusammenhang von der Photolumineszenz. Abhängig von der Zeitdauer, die zwischen der Anregung eines Moleküls und der Emission des Lichts liegt, unterscheidet man zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

2.1.3.1.1 Fluoreszenz

Das *Jablonski*-Diagramm in Abbildung 2 beinhaltet die einzelnen Schritte der Fluoreszenz. Durch Absorption erfährt das Molekül eine Anregung aus dem elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 in einen elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 , S_2 , S_3 . Das angeregte Molekül erfährt Stöße mit der Umgebung und dabei wird Energie in Form von Wärme an die umgebenden Moleküle abgegeben. Man bezeichnet diesen Vorgang als thermische Dissipation. Das angeregte Molekül wandert dabei innerhalb der Schwingungsniveaus nach unten, bis es schließlich im Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands (S_1) angekommen ist. Die Umgebung ist jedoch nicht in der Lage, den verbleibenden Energiebetrag aufzunehmen, damit das Molekül in den elektronischen Grundzustand zurückkehren kann. Infolgedessen wird die restliche Anregungsenergie durch spontane Emission abgegeben. Der elektronische Übergang erfolgt entsprechend dem *Franck-Condon*-Prinzip (siehe 2.1.1) vertikal ^[18, 22-24].

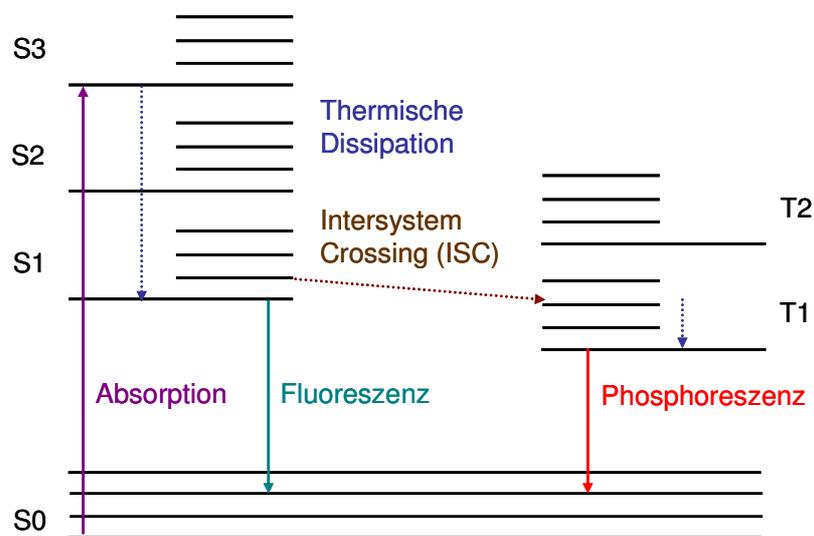


Abbildung 2: *Jablonski*-Diagramm.

Für die Fluoreszenz beträgt die Zeitspanne zwischen Anregung und spontaner Emission 10^{-10} bis 10^{-7} s ^[25].

Das Absorptions- und das zugehörige Fluoreszenzspektrum sind in Abbildung 3 dargestellt. Die Schwingungsstruktur des Absorptionsspektrums ist charakteristisch für den elektronisch angeregten Zustand, während hingegen das Fluoreszenzspektrum eine Schwingungsstruktur aufweist, die charakteristisch für den elektronischen Grundzustand ist. Im Idealfall sind beide Spektren spiegelbildlich zueinander. Abweichung von dieser idealen Symmetrie zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum basieren auf einer unterschiedlich ausgeprägten Stabilisierung des Grundzustands und des angeregten Zustands durch das Lösungsmittel ^[18, 22]. Das Fluoreszenzspektrum ist im Vergleich zum Absorptionsspektrum zu größeren Wellenlängen verschoben (Stokes-Verschiebung), da die Emission erst eintritt, nachdem das Molekül einen Teil seiner Anregungsenergie an die Umgebung abgegeben hat ^[18].

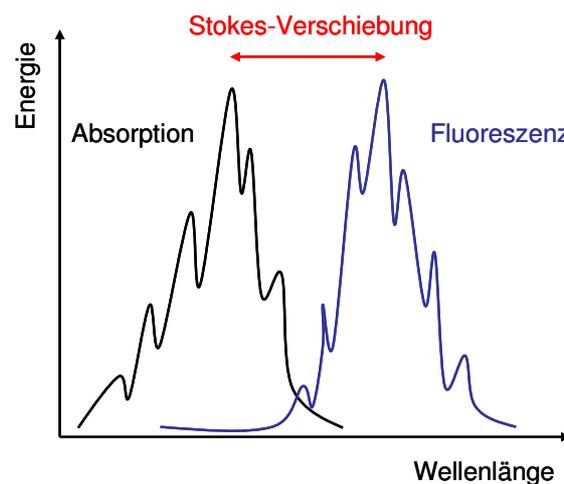


Abbildung 3: Absorptions- und zugehöriges Fluoreszenzspektrum.

2.1.3.1.2 Phosphoreszenz

Die ersten Schritte gleichen der Fluoreszenz (siehe Abbildung 2). Anstelle des Singulett-Singulett-Übergangs von S_1 nach S_0 , erfolgt jedoch zunächst mittels Intersystem Crossing (ISC) der Übergang des Moleküls aus einem elektronisch angeregten Singulett-Zustand in einen elektronisch angeregten Triplettzustand. Ein Triplettzustand ist durch zwei ungepaarte Elektronen mit parallelen Spins

gekennzeichnet. Durch die Spin-Bahn-Kopplung werden verbotene Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen ermöglicht ^[18, 23].

Nach dem Übergang des Moleküls in den Triplettzustand gibt es einen Teil seiner Energie durch Stöße an die Umgebung ab und fällt damit in den Schwingungsgrundzustand des Triplettzustands. Das Molekül ist dort „gefangen“, da seine Energie geringer ist als die des angeregten Singulettzustands und somit das ISC nicht rückgängig gemacht werden kann. Auch in diesem Fall ist es nicht möglich, dass die Umgebung die verbleibende Anregungsenergie aufnehmen kann. Es ist aber auch nicht möglich, dass das Molekül die restliche Anregungsenergie durch Strahlung abgibt, da Rückkehr in den elektronischen Grundzustand nur schwach erlaubt ist und die Desaktivierung deshalb nur langsam erfolgt. Die Anregungsenergie wird in einer Art Reservoir gespeichert ^[18].

In Festkörpern ist die Phosphoreszenz am intensivsten ausgeprägt, weil dort der Energietransfer mit der Umgebung sehr langsam verläuft. Darüber hinaus wird die Phosphoreszenz durch die Anwesenheit schwerer Atome begünstigt, weil daraus eine große Spin-Bahn-Kopplung resultiert ^[18].

2.1.3.2 Strahlungslose Desaktivierung

Neben der in Abschnitt 2.1.3.1.1 bereits erwähnten thermischen Dissipation, bei der ein Teil der Anregungsenergie eines Moleküls durch Stöße in Form von Wärme an die umgebenden Moleküle abgegeben wird, gibt es weitere Möglichkeiten der strahlungslosen Desaktivierung, die in diesem Abschnitt näher erläutert werden.

2.1.3.2.1 Energieübertragung

Allgemein gilt für die Energieübertragung, dass ein angeregter Donor (D^*) durch Abgabe seiner Anregungsenergie an einen Akzeptor (A) in den Grundzustand übergeht. Gleichzeitig wird dabei A in den angeregten Zustand A^* überführt.

Es gilt somit: $D^* + A \rightarrow D + A^*$ ^[22].

Bei dieser Form der Energieübertragung unterscheidet man zwischen zwei Arten – dem *Förster*- und dem *Dexter*-Transfer^[22, 26, 27].

Förster-Resonanzenergietransfer (FRET)

Bei dem nach *Förster* benannten Mechanismus erfolgt der strahlungslose Energietransfer zwischen einem angeregten Donor- und einem Akzeptor-Chromophor im Grundzustand über Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Dabei induziert der angeregte Donor (D^*) einen oszillierenden elektrischen Dipol im anzuregenden Akzeptor (A). Der induzierte Dipol im A tritt in Resonanz mit dem induzierenden Dipol des D^* und infolgedessen wird die Energie vom angeregten Donor auf den anzuregenden Akzeptor übertragen. Der daraus resultierende angeregte Akzeptor kann die ihm übertragene Energie in Form von Strahlung abgeben und wieder in seinen Grundzustand zurückkehren. Da sowohl der Grundzustand des Donors als auch der Grundzustand des Akzeptors als Singulett vorliegen, erfolgt die Energieübertragung nach *Förster* über einen Singulett-Singulett-Transfer^[22, 23, 26]. Als Bedingung für den FRET gilt, dass das Emissionsspektrum des angeregten Donors mit dem Absorptionsspektrum des anzuregenden Akzeptors überlappt, denn nur so ist eine Resonanz zwischen beiden Dipolen gewährleistet^[22-24]. Der Abstand der beiden am FRET beteiligten Chromophore kann dabei bis zu 10 nm betragen^[22]. Wobei sich die Effizienz des Energietransfers mit zunehmender Entfernung der Chromophore verringert^[24].

FRET-basierte Methoden wurden eingesetzt, um Abstände zwischen wechselwirkenden Molekülen, hauptsächlich Proteinen, zu bestimmen, indem Änderungen der Fluoreszenz-Intensität entweder am Donor oder Akzeptor untersucht wurden^[23].

Dexter-Energietransfer

Der nach *Dexter* benannte Energietransfer basiert auf einem doppelten Elektronenübergang zwischen angeregtem Donor (D^*) und anzuregendem Akzeptor (A). Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom *Dexter*-Elektronentransfer. Dabei überträgt D^* das angeregte Elektron auf A. Es bildet sich dabei ein Charge-Transfer-Zustand (siehe 2.1.2.3)^[28]. Im Gegenzug übergibt der Akzeptor ein nicht

angeregtes Elektron an D^* . Dieser doppelte Elektronenübergang bewirkt einen strahlungslosen Energietransfer zwischen D^* und A, wodurch der Donor in den Grundzustand D und der Akzeptor in den angeregten Zustand A^* übergeht ^[23]. Im Vergleich zum *Förster*-Mechanismus müssen beim *Dexter*-Mechanismus die Orbitale von Donor und Akzeptor überlappen ^[23]. Am wirkungsvollsten ist der Energietransfer nach *Dexter*, wenn der Abstand zwischen Donor- und Akzeptor-Chromophor unter 1 nm liegt ^[28]. Darüber hinaus ermöglicht der *Dexter*-Mechanismus auch den Energietransfer zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität. Es läßt sich somit auch ein Übergang zwischen einem angeregten Donor im Triplet-Zustand und einem Akzeptor, der im Grundzustand als Singulett vorliegt, realisieren. Aus diesem Energietransfer resultieren ein angeregter Akzeptor im Triplet-Zustand und ein Donor, der im Grundzustand als Singulett vorliegt ^[22].

2.1.3.2.2 Quenching

Der Begriff „Quenching“ wird verwendet, um z. B. das „Löschen“ der Fluoreszenz eines Chromophors durch einen Fluoreszenz-Quencher zu beschreiben. Bei einem Fluoreszenz-Quencher handelt es sich um ein Molekül oder Ion, das durch Wechselwirkung mit dem Chromophor dessen Fluoreszenz verhindert, indem es strahlungslose Desaktivierungsprozesse einleitet oder bereits bestehende fördert ^[24].

Abhängig von der chemischen Natur des Quenchers und des Chromophors unterscheidet man zwischen dem statischen und dem dynamischen Quenching.

Das statische Quenching basiert auf der Bildung eines nicht-fluoreszierenden Chromophor-Quencher-Komplexes ausgehend vom Grundzustand des Chromophors. Charakteristisch für diese Art des Quenching ist, dass mit zunehmender Konzentration des Quenchers die Fluoreszenz-Intensität abnimmt, aber die Lebenszeit der Fluoreszenz nicht beeinflusst wird. Ein weiteres Merkmal des statischen Quenchings ist, dass dessen Intensität sich mit zunehmender Temperatur verringert, da der Chromophor-Quencher-Komplex eine geringere Stabilität bei höheren Temperaturen aufweist ^[24].

Im Fall des dynamischen Quenchings erfolgt die „Fluoreszenz-Löschung“, indem Chromophor und Quencher kollidieren, dabei überträgt das angeregte Chromophor

seine Energie strahlungslos an den Quencher und die Energie wird letztlich in Form von Wärme abgegeben. Im Unterschied zum statischen Quenching nehmen beim dynamischen Quenching Intensität und Lebenszeit der Fluoreszenz ab. Außerdem bewirkt beim dynamischen Quenching eine Temperaturerhöhung eine Zunahme der Quenching-Effizienz, da mit ansteigenden Temperaturen die Diffusionsgeschwindigkeit des Quenchers erhöht wird und damit Kollisionen mit dem Chromophor begünstigt werden ^[23, 24].

2.1.3.2.3 Aggregation von Rylen-Farbstoffen

Eine besondere Form von (Selbst-)Quenching kann bei Rylen-Farbstoffen beobachtet werden. Diese Farbstoffklasse ist aus *peri*-verknüpften Naphthalin-Einheiten aufgebaut. Die Verbindung, die aus zwei Naphthalin-Gruppen besteht, bezeichnet man als Perylen. Es dient als blaugrün Emitter ^[29]. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Perylen-Verbindung, N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid (PMI), ist in Abbildung 4 dargestellt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Perylenmonoimid. Die Substitution von Perylen mit Imid-Einheiten bewirkt eine Rotverschiebung der Emission, wodurch Perylenmonoimid gelb emittiert ^[30]. Der Farbstoff PMI wurde bereits vielfach als Marker für Polymer-Nanopartikel eingesetzt, um deren Zellaufnahmeverhalten zu untersuchen ^[31-33].

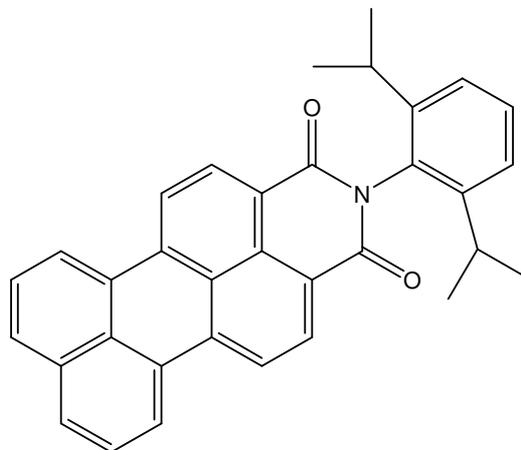


Abbildung 4: Strukturformel von PMI.

Neben ihrer besonderen chemischen, thermischen und photochemischen Stabilität muss jedoch berücksichtigt werden, dass Rylen-Farbstoffe aufgrund von π -Wechselwirkungen zur Aggregation neigen ^[34]. Dieses Aggregationsverhalten führt zu Quenching und damit zur „Löschung“ der Fluoreszenz ^[35, 36]. Die Polarität der Umgebung hat einen Einfluss auf die Aggregation von Rylen-Farbstoffen. Unpolare Lösungsmittel begünstigen deren Aggregation ^[37, 38]. Durch entsprechende Substitution der Rylen-Farbstoffe, z. B. mit Phenoxysubstituenten, lässt sich die Aggregation unterdrücken ^[34].

2.2 Lanthanoide

Zu den Lanthanoiden (Ln) gehören die Elemente Lanthan (La), Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Th), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Man bezeichnet diese Elemente auch als die „Seltene Erdmetalle“ bzw. „Seltenerdmetalle“, wobei diese beiden Begriffe nicht nur für die Lanthanoide gelten, sondern auch die Elemente Scandium (Sc) und Yttrium (Y) einschließen.

2.2.1 Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung

2.2.1.1 Entdeckung

Im Jahr 1794 entdeckte *Gadolin* in dem bei Ytterby, nahe Stockholm gelegen, gefundenen Mineral Ytterbit ein Oxid des neuen Elements Yttrium. Dieses Oxid wurde fortan als Yttererde bezeichnet. Einige Jahre später (1803) erkannten *Berzelius*, *Hisinger* und *Klaproth* im Mineral Cerit ein Oxid des neuen Elements Cer. Entsprechend dem Yttrium wurde dieses Oxid als Ceriterde bezeichnet. Bis zum Jahr 1839 ging man davon aus, dass es sich sowohl bei Yttererde als auch bei Ceriterde um einheitliche Stoffe handelt. Jedoch *Mosander* war es zwischen 1839 und 1843 gelungen, die Ceriterde in die Oxide der Elemente Cer und Lanthan und die Yttererde in die Oxide der Elemente Yttrium, Terbium, Erbium zu zerlegen. Im Jahr 1878 wurde von *Marignac* aus Yttererde außerdem ein Oxid des Elements Ytterbium

und von *Boisbaudran* wurden 1886 aus Ytterbit die Oxide der Elemente Scandium und Dysprosium abgetrennt. Das Element Dysprosium trägt seinen Namen aufgrund seiner schweren Zugänglichkeit und ist abgeleitet vom griechischen Wort *dyspros*, das übersetzt schwierig bedeutet. Ebenfalls aus Yttererde wurde 1907 das Oxid von Lutetium durch *Urbain* isoliert. Die Bezeichnung Lutetium ist von Lutetia, dem alten Namen von Paris, abgeleitet. Aus dem von *Mosander* isolierten Erbiumoxid wurden durch *Cleve* und *Soret* die Oxide der Elemente Holmium und Thulium gewonnen, die nach ihren Fundorten Stockholm und Thule (= alte Bezeichnung für Skandinavien) benannt wurden. Die Entdeckung der Oxide von Praseodym und Neodym geht auf *Auer von Welsbach* zurück. Die Bezeichnung für Praseodym stammt vom griechischen Begriff *praseos* für lauchgrün. Die Oxide der Elemente von Samarium (*Boisbaudran*, 1879), Gadolinium (*Marignac*, 1880) und Europium (*Demarcay*, 1901) wurden aus einem in Norwegen gefundenen Mineral (Uranotantalit), das auch unter dem Namen Samarskit bekannt ist, isoliert. Das Element Samarium verdankt seinen Namen diesem Mineral. Gadolinium wurde nach dem Pionier der Lanthanoidforschung, *Gadolin*, benannt und Europium nach dem Kontinent Europa. Im Jahr 1945 haben *Marinsky*, *Glendenin* und *Coryell* das Element Promethium entdeckt und nachgewiesen, dass es bei der Uranspaltung entsteht. Als Vorlage für die Namensgebung diente Prometheus und die Entdecker wollten damit auf „die Kühnheit und den möglichen Missbrauch menschlichen Geistes“ bei der Synthese neuer Elemente hinweisen ^[39].

Anhand der geschichtlichen Entwicklung auf dem Gebiet der Lanthanoide bzw. der „Seltenerdmetalle“ lässt sich folgern, dass die anfangs entdeckten Erze Yttererde und Ceriterde nicht nur aus Yttriumoxid bzw. Ceriumoxid bestehen, sondern eine Vielzahl von Lanthanoidoxiden enthalten. Aus diesem Grund wurden die Begriffe Ytter- und Ceriterde in ihrer Bedeutung erweitert. Die Bezeichnung Ceriterden umfasst die Oxide der Lanthanoide (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm und Eu). Mit dem Begriff Yttererden werden die Oxide der Lanthanoide (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu) sowie Yttriumoxid beschrieben ^[39, 40].

2.2.1.2 Vorkommen

Um die Häufigkeit der Lanthanoide beurteilen zu können, ist es hilfreich, den Aufbau der Erde zu betrachten. Das schmelzflüssige Erdmagma trennte sich zunächst in Eisenschmelze, Sulfidschmelze, Silikatschmelze und Dampföhle^[39]. Daraus bildeten sich im Zuge der Erstarrung Siderosphäre, Chalkosphäre, Lithosphäre und Atmosphäre. Diese Einteilung ist auf *Goldschmidt* zurückzuführen. Die Lanthanoide reicherten sich als lithophile (= gesteinsbildende) Elemente in der Lithosphäre in Form von Mineralien an. In dieser an die Erdoberfläche angrenzenden Schicht befinden sich hauptsächlich Elemente, die eine hohe Affinität zu Sauerstoff ausweisen, so dass neben den Lanthanoiden auch Elemente, wie z. B. Silizium, Aluminium oder Calcium dort vorliegen^[41].

China, Russland, USA, Australien und Indien gelten als die größten Vorkommen für Lanthanoide. Die wichtigsten Lanthanoidmineralien sind der Bastnäsit und der Monazit. Beim Bastnäsit handelt es sich um $\text{Ln}[\text{CO}_3\text{F}]$ und bei Monazit um $(\text{Ln}, \text{Th})[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$ (Ln = Ceriterden) (siehe 2.2.1.1). Monazit enthält neben den Ceriterden auch 20% Thorium (Th) und ist im Gestein sehr unregelmäßig verteilt, wodurch die technische Gewinnung von Monazit wenig ertragreich ist. Für industrielle Zwecke von wesentlich größerer Bedeutung ist die Förderung von Monazitsand. Dabei handelt es sich um sekundäre Ablagerungen, die durch natürliche Verwitterungs- und Schlammungsprozesse aus den primären Monazitlagerstätten entstanden sind und Monazit in angereicherter Form enthalten. Die Yttererden, d. h. die Lanthanoide (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu) und Yttrium (siehe 2.2.1.1) kommen z. B. in den Mineralien, Gadolinit $(\text{Be}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Ln}^{3+}, \text{Y}^{3+})_2[\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ und Thalenit $\text{Y}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ vor^[39].

Die relative Häufigkeit der Lanthanoide in der Erdkruste folgt der *Harkinschen* Regel. Die Lanthanoide, die eine gerade Ordnungszahl aufweisen, sind häufiger (Anteil an der Erdkruste 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%) als die mit ungeraden Ordnungszahlen (Anteil an der Erdkruste 10^{-4} bis 10^{-5} Gew.-%). Die Lanthanoide sind entgegen ihrer Bezeichnung keine seltenen Elemente. Das relativ häufigste Lanthanoid, Cer, weist einen höheren Anteil in der Erdkruste auf als z. B. Blei, Quecksilber oder Cadmium. Selbst eines der selteneren Lanthanoide, Europium, liegt fast so häufig vor wie Silber und häufiger als

Gold oder Platin. Zusammengefasst beträgt der Gehalt der Lanthanoide in der Erdkruste etwa 0.01 Gew.-%^[39, 40].

2.2.1.3 Gewinnung

Wie aus den beiden vorherigen Abschnitten 2.2.1.1 und 2.2.1.2 deutlich wird, liegen die Lanthanoide in Erzen vergesellschaftet vor. Um die Lanthanoide aus den Mineralien gewinnen zu können, müssen zunächst die übrigen Elemente, z. B. Th, Fe, Ti, Si, abgetrennt werden. Dazu werden die Mineralien mit konzentrierter Schwefelsäure bei 120 bis 200 °C aufgeschlossen, wobei die Lanthanoide in lösliche Sulfate umgewandelt werden und somit von den unlöslichen Oxiden, SiO_2 , TiO_2 und FeTiO_3 , abgetrennt werden können. Die schwefelsaure Lanthanoidlösung wird mit Ammoniak teilweise neutralisiert, wodurch basische Thorium-Salze ausfallen. Durch anschließende Zugabe von Oxalsäure ist es möglich, die Lanthanoide als Oxalate zu fällen und durch Erhitzen in Oxide zu überführen. Das erhaltene Oxidgemisch der Lanthanoide lässt sich durch fraktionierte Kristallisation, Fällung bzw. Zersetzung geeigneter Verbindungen auftrennen. Jedoch müssen die einzelnen Trennoperationen vielfach wiederholt werden und deshalb ist dieses Verfahren nur noch von historischem Interesse^[39, 40].

Heute erfolgt die Trennung von Lanthanoidlösungen in die einzelnen Lanthanoide mittels Ionenaustausch. Das Prinzip beruht darauf, dass die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen abhängig von ihrem Ionenradius unterschiedlich mit dem Ionentauscher wechselwirken. Je größer der Ionenradius, desto stärker ist der Austausch mit dem Kationentauscher, d. h. die größeren Lanthanoidionen reichern sich am oberen Ende und die kleineren am unteren Ende des Ionentauschers an. Um die Trennung zu verstärken, werden zudem Komplexbildner, z. B. Pufferlösung von Zitronensäure/Ammoniumcitrat bei pH \sim 5, eingesetzt. Dabei nutzt man ebenfalls den Ionenradius, denn kleinere Lanthanoidionen neigen stärker zur Komplexbildung als größere. Aufgrund der ausgeprägteren Tendenz der kleineren Lanthanoidionen zur Komplexbildung werden diese leichter in lösliche Komplexsalze überführt und somit besser eluiert als größere Lanthanoidionen. Die Kombination beider Effekte (Wechselwirkung mit dem Ionentauscher und Komplexbildung) bewirkt, dass kleinere

Lanthanoidionen zuerst eluiert werden und man deshalb eine Trennung der einzelnen Lanthanoide anhand ihrer Größe vornehmen kann ^[39].

2.2.2 Eigenschaften

2.2.2.1 Elektronenkonfiguration und Gruppeneigenschaften

Die Reihe der Lanthanoide gehört zur III. Nebengruppe im Periodensystem der Elemente (PSE) und beginnt mit Lanthan und endet mit Lutetium (siehe Tabelle 1). Bei der Betrachtung der Elektronenkonfiguration der Lanthanoidatome, erkennt man, dass alle Elemente zwei s-Elektronen in der äußersten (6.) Schale und jeweils zwei s-Elektronen und sechs p-Elektronen in der zweitäußersten (5.) Schale enthalten. Mit Ausnahme der Elemente Gadolinium und Lutetium besitzen die Lanthanoide kein d-Elektron in der 5. Schale ^[39, 40]. Dieses befindet sich aus energetischen Gründen in der drittäußersten (4.) Schale, die ab dem Element Cer auch mit 4f-Elektronen gefüllt ist. Das abweichende Verhalten von Gadolinium und Lutetium ist auf die bevorzugte Ausbildung einer halb- bzw. vollbesetzten 4f-Schale zurückzuführen, wodurch eine höhere Stabilität erzielt wird ^[42]. Aufgrund der Tatsache, dass bei den Lanthanoiden die drittäußerste (4.) Schale aufgefüllt wird, ändert ein neu hinzukommendes Elektron die Eigenschaften kaum, so dass die Lanthanoide sich sehr ähnlich verhalten ^[40]. Darüber hinaus werden die 4f-Elektronen von den 5s- und 5p-Elektronen effektiv gegen ihre chemische Umgebung abgeschirmt, wodurch sie nicht an chemischen Bindungen beteiligt sind oder im Zuge der Ionenbildung entfernt werden. Außerdem zeigen die 4f-Elektronen keine ausgeprägte Ligandenfeldaufspaltung und tragen deshalb keinen signifikanten Beitrag zur Ligandenfeldstabilisierungsenergie der Komplexe bei im Gegensatz zu den d-Elektronen der Übergangsmetallkomplexe (siehe 2.1.2.1). Die 4f-Elektronen haben nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Eigenschaften der Lanthanoide, aber sie bestimmen in entscheidendem Maße deren optisches und magnetisches Verhalten (siehe 2.2.2.3) ^[42, 43].

Tabelle 1: Elektronenkonfiguration der Lanthanoide.

Kernladungszahl	Name	Symbol	Elektronenkonfiguration	
			Atom	Ln ³⁺ -Ion
57	Lanthan	La	5d ¹ 6s ²	[Xe]
58	Cer	Ce	4f ² 6s ²	4f ¹
59	Praseodym	Pr	4f ³ 6s ²	4f ²
60	Neodym	Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ³
61	Promethium	Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁴
62	Samarium	Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁵
63	Europium	Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁶
64	Gadolinium	Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷
65	Terbium	Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁸
66	Dysprosium	Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹
67	Holmium	Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰
68	Erbium	Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹¹
69	Thulium	Th	4f ¹³ 6s ²	4f ¹²
70	Ytterbium	Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³
71	Lutetium	Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴

Die Lanthanoide sind weiche, silberglänzende Metalle, deren Reaktivität mit zunehmender Ordnungszahl abnimmt, da schwere Lanthanoide eine Oxidschicht auf der Oberfläche bilden ^[39, 42]. Sie kristallisieren mit Ausnahme von Samarium (rhomboedrisch) und Europium (kubisch raumzentriert) in dichtesten Kugelpackungen. Ihre physikalischen Eigenschaften sind weitgehend periodischer Natur. Die Dichten, Schmelzpunkte und Sublimationsenthalpien weisen Minima und die Atomradien Maxima bei Europium und Ytterbium auf. Die Ausnahmestellung dieser beiden Elemente ist auf Unterschiede im metallischen Zustand zurückzuführen. Während die anderen Lanthanoide drei Elektronen je Atom an das Elektronengas abgeben, sind es im Fall von Europium und Ytterbium jeweils nur zwei. Sie erreichen damit in ihren Ionenrümpfen die stabile f⁷- bzw. f¹⁴-Konfiguration, d. h. eine halb- bzw. vollbesetzte 4f-Schale. Die Abgabe von zwei Elektronen im Fall von Europium und Ytterbium bedingt eine geringere Anziehung zwischen Elektronengas und Metallionen und daraus resultieren die Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften ^[39, 40]. Die beständigste Oxidationsstufe der Lanthanoide ist +3 (siehe Tabelle 1). Die Radien der Ln³⁺-Ionen nehmen mit zunehmender Ordnungszahl ab.

Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Lanthanoid-Kontraktion. Dieses Verhalten lässt sich dadurch begründen, dass innerhalb der Reihe der Lanthanoidionen, d. h. vom La^{3+} bis zum Lu^{3+} , die Kernladung ansteigt und damit 4f-Elektronen zunehmend fester und kernnäher gebunden werden ^[39]. Die Lanthanoid-Kontraktion beeinflusst auch die chemischen Eigenschaften der Lanthanoidionen. Die Hydratationsenthalpien der Ln^{3+} -Ionen steigen mit zunehmender Ordnungszahl. Bei den resultierenden Aquakomplexen, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, handelt es sich um Kationensäuren, die umso stärker sauer wirken, je kleiner der Radius des Ln^{3+} -Ions ist. Die Hydratationszahl beträgt in der Regel acht oder neun ^[39, 40, 44]. Auf das Koordinationsverhalten der Lanthanoide wird im folgenden Abschnitt 2.2.2.2 genauer eingegangen. Die Kationensäuren sind nur in schwach saurem Milieu gegen Hydrolyse, d. h. die Bildung von hydratisierten Hydroxiden z. B. $\text{Ln}(\text{OH})_2^{2+}$ oder $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$ beständig. Im Vergleich zur Säurestärke lässt sich bei der Basizität der Hydroxide der umgekehrte Trend beobachten. Mit zunehmender Ordnungszahl und sinkendem Ionenradius nimmt die Basizität ab, da die Hydroxid-Gruppe stärker an das Ln^{3+} -Ion gebunden wird. Aus diesem Grund zeigen die Hydroxide von Yb und Lu das schwächste basische Verhalten mit bereits amphoteren Charakter und sind in ihrer Basizität vergleichbar mit Aluminium. Die stärkste Basizität zeigen die Hydroxide von La und Ce, sie sind in ihrer Basizität mit Calcium vergleichbar ^[39, 40].

2.2.2.2 Koordinationsverhalten und Komplexbildung

Ein Metallkomplex ist definiert als eine Verbindung aus einer *Lewis*-Säure und einer *Lewis*-Base. Dabei wirkt die *Lewis*-Säure als Elektronenpaarakzeptor und die *Lewis*-Base als Elektronenpaardonator ^[45, 46]. Eine qualitative Klassifizierung der *Lewis*-Säuren und *Lewis*-Basen in „harte“ und „weiche“ Säuren und Basen erfolgte im Jahr 1963 durch *Pearson*. Die Härte einer Säure steigt mit abnehmender Größe, kleinerer Polarisierbarkeit und zunehmender Ladung des Säureteilchens ^[45]. Die Ln^{3+} -Ionen zählen zu den harten Säuren ^[39] und aufgrund ihrer hohen Ladung neigen sie zur Komplexbildung. Jedoch ist diese bei den Ln^{3+} -Ionen infolge der größeren Ionenradien eingeschränkter als bei den kleineren Ionen der Übergangsmetalle ^[42]. Die Härte einer Base ist größer, wenn das Basenteilchen klein, wenig polarisierbar

und schwer oxidierbar ist. Als „harte“ Basen gelten z. B. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , H_2O oder O^{2-} . „Weiche“ Basen sind z. B. CN^- , S^{2-} oder CO . Da die Ln^{3+} -Ionen als „harte“ Säuren gelten, führt die Reaktion mit „harten“ Basen zu stabileren Verbindungen als mit „weichen“ Basen ^[45]. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen erfolgt keine Komplexierung mit CN^- und CO , denn die abgeschirmten 4f-Orbitale der Lanthanoide können nicht wie die d-Orbitale der Übergangsmetalle an der π -Rückbindung teilnehmen. Außerdem bilden die Lanthanoidionen in wässrigen Medien keine Komplexe mit Aminen, weil Wasser als stärkerer Ligand wirkt. Generell gibt es nur wenige Beispiele für die Komplexierung von Lanthanoiden mit stickstoffhaltigen Donorliganden ^[42]. Im Besonderen komplexieren die Lanthanoidionen mit chelatisierenden O-Liganden. Neben Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) sind auch Zitronen- und Oxalsäure gängige Chelatbildner für Ln^{3+} -Ionen ^[42]. Die beiden letztgenannten werden auch bei der Trennung und Gewinnung der verschiedenen Lanthanoide eingesetzt (siehe 2.2.1.3). Eine andere Gruppe von chelatisierenden O-Liganden, die mit Ln^{3+} -Ionen stabile Komplexe bilden, sind β -Diketone. In Abbildung 5 sind die Strukturformeln einiger β -Diketone dargestellt. Es handelt sich dabei um 2,4-Pentandion (acac), 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion (tmhd) und 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (dbm).

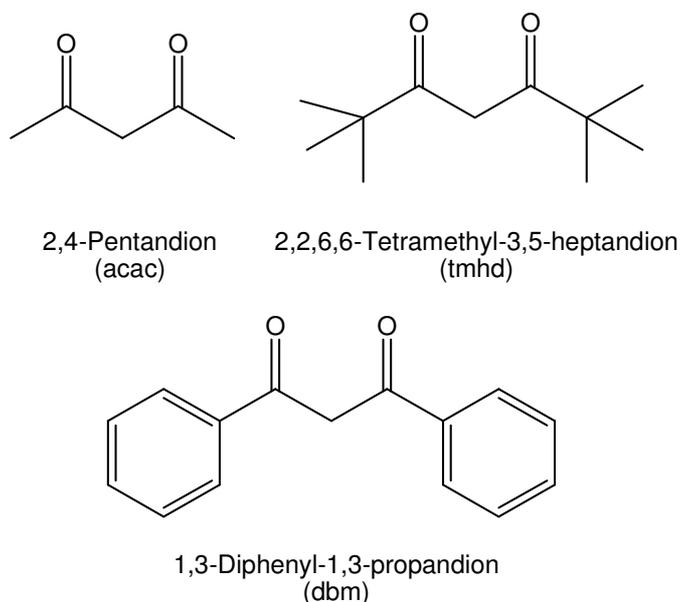


Abbildung 5: Strukturformeln von β -Diketonen.

Durch die Behandlung mit Natriumhydroxid deprotonieren β -Diketone unter Bildung von β -Diketonaten. Diese Anionen sind schließlich für die Komplexbildung der Ln^{3+} -Ionen verantwortlich ^[44]. Die Wechselwirkungen sind dabei vor allem elektrostatischer Natur ^[47, 48]. Von besonderer Bedeutung sind die tmhd-Komplexe der Ln^{3+} -Ionen, sie finden vielfach Einsatz als NMR-Shiftreagenzien. Die $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe liegen im kristallinen Zustand teils in dimerer Form ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$) (siehe Abbildung 6) und teils in monomerer Form ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) vor und besitzen eine trigonal-prismatische Koordination ^[39, 44].

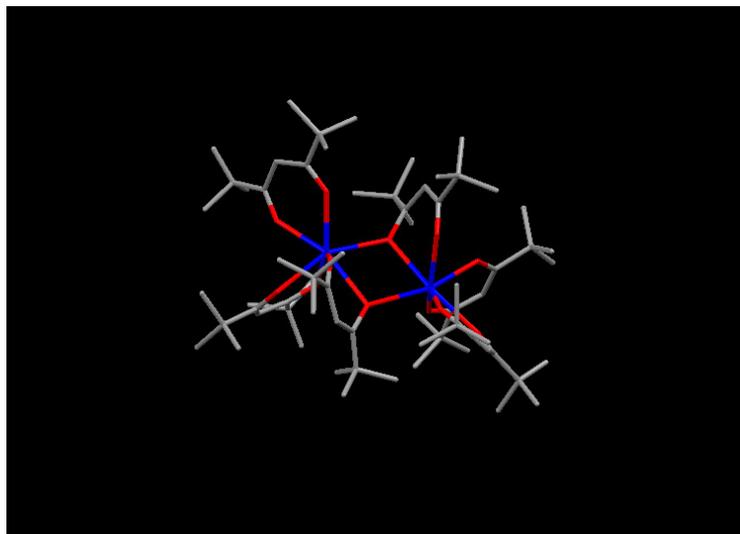


Abbildung 6: Kristallstruktur von $\text{Pr}_2(\text{tmhd})_6$ (dimere Form) ^[49].

In Lösung hingegen weisen die $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe ausschließlich die monomere Form auf ^[44]. Lanthanoidkomplexe besitzen in der Regel Koordinationszahlen von acht oder neun. Da in $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexen die drei tmhd-Liganden nur sechs Koordinationsstellen des Lanthanoidions belegen, besitzen diese Komplexe eine ungesättigte Koordinationssphäre ^[50]. Aus diesem Grund bilden $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe Addukte mit *Lewis*-Basen, um die freien Koordinationsstellen zu belegen. Aufgrund ihrer Fähigkeit zur Adduktbildung und ihren paramagnetischen Eigenschaften eignen sich $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe als NMR-Shiftreagenzien. Der Paramagnetismus der Ln^{3+} -Ionen resultiert aus den ungepaarten Elektronen, so dass mit Ausnahme von La^{3+} und Lu^{3+} alle anderen Ln^{3+} -Ionen paramagnetisch sind ^[51]. Die Einführung von $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ als NMR-Shiftreagenzien erfolgte im Jahr 1969 durch *Hinckley* mit dem

Ziel, die spektrale Auflösung von NMR-Spektren und damit die Strukturaufklärung von organischen Molekülen (Substraten) zu verbessern, indem sie Addukte mit den Lanthanoidkomplexen bilden ^[52-54]. Für das Addukt aus Komplex und Substrat können sich stöchiometrische Verhältnisse von 1:1 oder 1:2 ergeben, abhängig von den sterischen Faktoren von Komplex und Substrat ^[44, 55].

2.2.2.3 Optische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, werden die optischen Eigenschaften der Lanthanoide durch die 4f-Elektronen bestimmt (siehe 2.2.2.1). So sind die durch Lichtabsorption hervorgerufenen Farben der Ln^{3+} -Ionen auf f-f-Übergänge zurückzuführen. Da die 4f-Elektronen wirksam durch die 5s- und 5p-Elektronen abgeschirmt werden, sind die Farben der Ln^{3+} -Ionen unabhängig von ihrer chemischen Umgebung und somit unabhängig von der Art und Anzahl der Liganden und deren Schwingungen. Aus diesem Grund verändert sich die Position der Absorptionsbanden der Ln^{3+} -Ionen nicht durch die Variation der Liganden. Ein weiteres Charakteristikum der Ln^{3+} -Ionen sind die scharfen Absorptionsbanden. Damit unterscheiden sich die Lanthanoide grundlegend von den Übergangmetallen, denn deren d-d-Spekten enthalten breite Absorptionsbanden aufgrund der Ligandenschwingungen. Darüber hinaus wird im Fall der Übergangsmetalle die Position der Absorptionsbanden entscheidend durch den Liganden beeinflusst (siehe 2.1.2.1) ^[39, 40, 51]. Neben den scharfen Absorptionsbanden zeichnen sich die Lanthanoidionen aufgrund der paritätsverbotenen f-f-Übergänge auch durch scharfe Emissionslinien und lange Lebenszeiten (im Bereich von Mikro- bis Millisekunden) der angeregten Zustände aus ^[56]. Anhand dieser Eigenschaften unterscheiden sich die Lanthanoidionen auch deutlich von konventionellen fluoreszierenden Farbstoffen, z. B. Fluorescein. Die organischen Fluorophore haben in der Regel breite Emissionsbanden und Lebenszeiten im Bereich von Nanosekunden. Neben den scharfen Emissionslinien und ihrer längeren Lebenszeit verfügen die Lanthanoide auch über eine große Stokes-Verschiebung (siehe 2.1.3.1.1) und somit über einen weiteren Vorteil gegenüber organischen Fluorophoren ^[57]. Da aber die f-f-Übergänge anhand der *Laporte*-Auswahlregel paritätsverboten sind, besitzen die Ln^{3+} -Ionen nur geringe Absorptionskoeffizienten

im sichtbaren und ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ^[58-60]. Aus diesem Grund ist die Emissionsintensität gering und eine direkte Anregung der Ln^{3+} -Ionen ist nur durch intensive Strahlungsquellen, z. B. Laser möglich ^[61-63]. Um diese Problematik zu beheben, werden die Lanthanoidionen in Form von Lanthanoidkomplexen eingesetzt. Durch die Komplexbildung der Ln^{3+} -Ionen mit organischen Liganden oder organischen Chromophoren ist es möglich, mittels Energieübertragung die Emissionsintensität der Lanthanoidionen zu erhöhen ^[56]. Abgesehen von β -Diketonaten ^[64] werden auch Phenanthroline ^[65] oder Kryptanden ^[60] für den Energietransfer eingesetzt. Da sie als „Antennen“ fungieren, spricht man in diesem Zusammenhang auch von „Antennen-Effekt“ (siehe Abbildung 7).

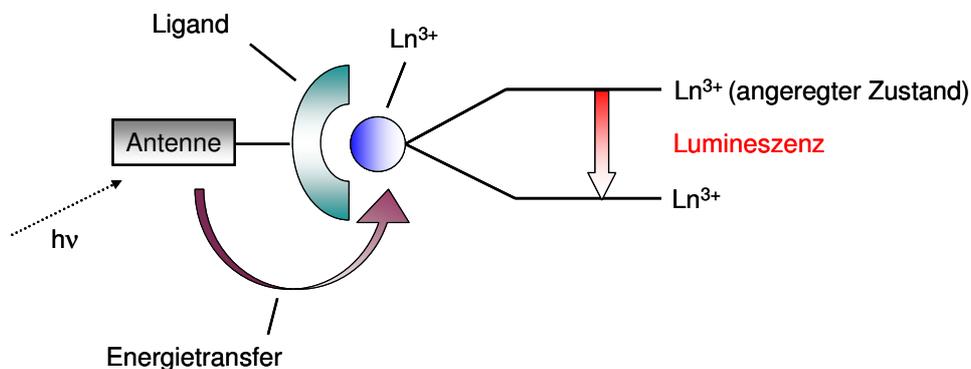


Abbildung 7: Prinzip des „Antennen-Effekts“.

Der Energietransfer vom Ligand zum Ln^{3+} -Ion ist in Abbildung 8 dargestellt. Entscheidend für die Emission des Lanthanoidkomplexes ist der strahlungslose Energietransfer aus dem angeregten Triplett-Zustand des Liganden in den angeregten Zustand des Ln^{3+} -Ions. Durch den anschließenden f-f-Übergang in den Grundzustand erfolgt die Emission von Strahlung. Da sich dieser Mechanismus von den in Abschnitt 2.1.3.1 beschriebenen Formen der strahlenden Desaktivierung, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, unterscheidet, wird die Emission von Lanthanoidverbindungen auch als Lumineszenz bezeichnet ^[51]. Die Energieübertragung kann nach dem *Dexter*- oder *Förster*-Mechanismus (siehe 2.1.3.2.1) erfolgen, wobei letzterer im Fall der Ln^{3+} -Ionen bevorzugt ist ^[66].

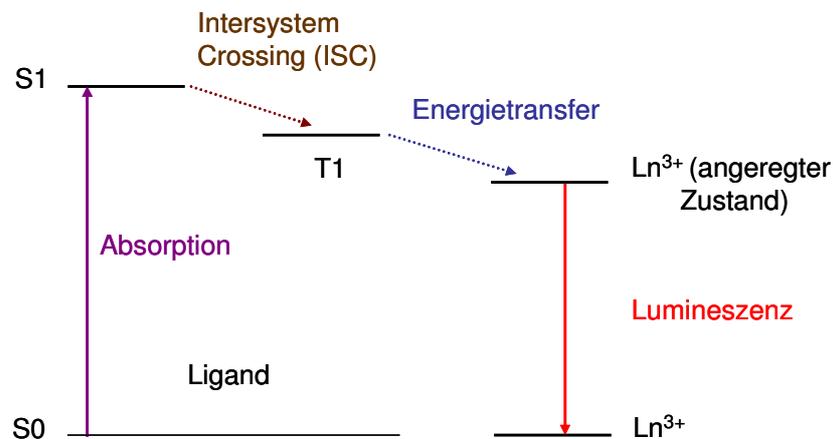


Abbildung 8: Energietransfer und Lumineszenz in Lanthanoidkomplexen.

Auch im Fall der Lumineszenz von Lanthanoidkomplexen kann es zu Quenching-Effekten und damit zu strahlungsloser Desaktivierung kommen. Vor allem in wässrigem Medium unterliegt die Lanthanoid-Lumineszenz deutlichen Quenching-Effekten aufgrund der Wechselwirkung von Ln³⁺-Ionen und hochenergetischen O-H Streckschwingungen des Wassers. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn die Lanthanoidkomplexe eine ungesättigte Koordinationssphäre aufweisen, denn dadurch können Wassermoleküle die freien Koordinationsstellen belegen. Insofern ist die Komplexierung von Ln³⁺-Ionen mit organischen Liganden, die eine Sättigung der Koordinationssphäre bewirken, eine geeignete Maßnahme, um Quenching-Effekte zu unterdrücken ^[66]. Daneben besteht auch die Möglichkeit, Wassermoleküle am Ln³⁺-Ion z. B. durch Anionen zu ersetzen. In wässrigen Lösungen von Ln³⁺-Ionen (Eu³⁺, Tb³⁺) konnte gezeigt werden, dass durch die Zugabe des anionischen Tensids, Natriumdodecylsulfat (SDS), eine Wechselwirkung zwischen dem Ln³⁺-Ion und dem Dodecylsulfat-Anion resultiert, wodurch am Ln³⁺-Ion Wassermoleküle durch Dodecylsulfat-Anionen ersetzt werden. Infolgedessen werden Quenching-Effekte und somit eine strahlungslose Desaktivierung verringert ^[67, 68]. Aber nicht nur das Wasser innerhalb, sondern auch außerhalb der Koordinationssphäre kann Quenching-Effekte induzieren ^[66]. Eine effektive Möglichkeit, Lanthanoidkomplexe vor Wechselwirkungen mit wässrigen Medien zu schützen und damit Quenching-Effekten vorzubeugen, bietet deren Einbettung in eine Polymermatrix. Neben Polystyrol (PS) und

Polymethacrylaten eignen sich dafür auch Poly- β -hydroxybutyrat (PHB) und Polyacrylsäure (PAA) ^[69-72]. Die dabei entstehenden Hybrid-Nanomaterialien werden in den beiden folgenden Abschnitten ausführlich behandelt.

2.3 Funktionelle (Hybrid)-Nanomaterialien – Strukturbildung, Lumineszenz und magnetische Eigenschaften

Die Synthese von strukturierten Nanomaterialien ist ein wichtiger Bereich der Nanotechnologie, weil die mit der Strukturbildung einhergehende Vergrößerung der Oberfläche deutlich verbesserte Materialeigenschaften, z. B. höhere katalytische Aktivität, bewirkt ^[73].

Aufgrund ihrer optischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften sind Lanthanoid- und Yttriumverbindungen geeignete Kandidaten für die Synthese strukturierter Nanomaterialien ^[10]. Nanostrukturen auf der Basis von Ln-phosphonaten besitzen besondere optische Eigenschaften, so dass sie Einsatz in Displays, Lasern oder als Marker in biologischen Systemen finden ^[74]. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch hohe Gitterenergien und eine hohe Stabilität gegenüber Oxidation und Strahlung aus, wodurch sie auch als Speicher für Atommüll geeignet sind ^[75]. „Nanodrähte“ oder „Nanostäbe“ auf der Basis von Ln-fluoriden wurden durch Hydrothermal-Synthese hergestellt und finden unter anderem als Wirtsstrukturen Verwendung. Durch Dotierung mit Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen können diese Nanomaterialien für die Abwärtskonvertierung (Down-conversion) und durch Dotierung mit Yb^{3+} - und Er^{3+} -Ionen für die Aufwärtskonvertierung (Up-conversion) genutzt werden ^[76]. Eine andere Gruppe von Ln-Verbindungen, die sich für die Bildung von Nanomaterialien mit „Nanostab“-Struktur eignen, sind Ln-Hydroxid und Ln-oxide. Die Hydroxide können durch Hydrothermal-Verfahren synthetisiert werden und durch anschließende Kalzinierung lassen sich die entsprechenden Oxide erzeugen. Sowohl die Hydroxide, als auch die Oxide lassen sich durch Dotierung, z. B. mit Eu^{3+} -Ionen, als lumineszierende Materialien einsetzen ^[77].

Die Bildung von Nanostrukturen ist jedoch nicht nur auf Lanthanoide beschränkt. Auch Übergangsmetalle, wie z. B. Fe oder Ni, werden aufgrund ihrer magnetischen

Eigenschaften für die Synthese von strukturierten Nanomaterialien eingesetzt ^[78]. Ni(acac)₂ wurde verwendet, um magnetische und oxidationsbeständige Kern-Schale Nanostrukturen auf der Basis von Ni/Ni₂P zu erzeugen ^[79]. Das Kern-Schale-Prinzip wurde auch genutzt, um Nanostrukturen mit magnetischen und antibakteriellen Eigenschaften herzustellen. Die Schale besteht dabei aus Eisenoxid und der Kern aus Silber-Nanopartikeln ^[80].

Die bisher betrachteten strukturierten Nanomaterialien sowohl auf der Basis von Lanthanoiden, als auch auf der Grundlage von Übergangsmetallen bestehen aus anorganischen Komponenten. In den letzten Jahren hat sich aber die Synthese von anorganisch-organischen Nanostrukturen als vielsprechender Bereich in der Nanotechnologie herausgestellt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Hybrid-Nanomaterialien. Sie zeichnen sich nicht nur dadurch aus, dass sie die Eigenschaften der anorganischen und organischen Komponenten in sich vereinigen, sondern durch die Verbindung ergeben sich neue Eigenschaften und Anwendungsfelder, z. B. in der Biomedizin ^[13]. So wurde festgestellt, dass die Eigenschaften von Lanthanoidkomplexen in Hybrid-Nanomaterialien deutlich besser zum Tragen kommen. Im Vergleich zu Ln³⁺-Komplexen besitzen die auf der Basis dieser Komplexe gebildeten Ln³⁺-haltige Hybrid-Nanomaterialien verbesserte mechanische Eigenschaften und eine höhere thermische und photochemische Stabilität ^[81, 82]. Darüber hinaus können durch die Einbettung konzentrationsbedingte Selbst-Quenching-Effekte der Ln³⁺-Komplexe vermieden werden ^[83]. *Kawa* und *Fréchet* untersuchten diesen Effekt anhand der Wechselwirkung zwischen carboxylat-funktionalisierten Dendrimeren und Ln³⁺-Ionen und stellten fest, dass sich die Dendrimere durch Selbstorganisation um die Ln³⁺-Ionen anordnen. Die dadurch entstehenden Hybridmaterialien besitzen verbesserte Lumineszenz-Eigenschaften, denn die Dendrimere bewirken aufgrund des „Antennen-Effekts“ einen Energietransfer auf das Ln³⁺-Ion. Darüber hinaus schirmen die Dendrimer-Liganden die Ln³⁺-Ionen ab, so dass sie nicht miteinander wechselwirken können und somit die Selbst-Quenching-Rate reduziert wird ^[84]. Eine andere Gruppe von strukturierten Hybrid-Nanomaterialien, die sich durch Selbstorganisationsprozesse zwischen Gd³⁺-Ionen und carboxylatfunktionalisierten Liganden bilden, sind metal-organic frameworks (MOFs) ^[85, 86]. Basierend auf den paramagnetischen Eigenschaften der

Gd³⁺-Ionen werden MOFs in der Magnetresonanztomographie zur Kontrastverbesserung eingesetzt ^[13]. Aufgrund ihres ausgeprägten Koordinationsverhaltens tendieren Lanthanoidionen zu Selbstorganisationsprozessen und zur Strukturbildung ^[10]. Unter Selbstorganisation versteht man die spontane Anordnung von Materialien durch nichtkovalente Wechselwirkungen, z. B. *van der Waals*-Kräfte, elektrostatische Wechselwirkungen, π - π Wechselwirkungen oder Koordinationswechselwirkungen. Die Grundlage hierfür liefern in der Regel asymmetrische Moleküle, die aufgrund ihrer Templatwirkung die Ausbildung von wohldefinierten strukturierten Hybrid-Nanomaterialien ermöglichen. Als Template werden häufig amphiphile Tensidmoleküle oder Polymere, die aus hydrophoben und hydrophilen Teilen bestehen, eingesetzt ^[87, 88]. Diesen Ansatz der Selbstorganisation nutzten *Yada et al.* Durch die Verwendung von anionischen Tensiden, z. B. SDS, als Templat wurden strukturierte Yttrium-basierte Hybrid-Nanomaterialien erzeugt, die aus alternierenden Schichten von Yttriumoxid und Dodecylsulfat aufgebaut sind. Das Tensid ist dabei in Form einer Doppelschicht zwischen dem anorganischen Yttriumoxid angeordnet. Die resultierenden Hybrid-Nanomaterialien können als Wirtsstruktur dienen ^[89], z. B. durch die Dotierung mit Yb³⁺- und Er³⁺-Ionen eignen sich diese Nanostrukturen zur Umwandlung von Infrarot (IR)-Strahlung in sichtbares Licht durch Aufwärtskonvertierung (Up-conversion) ^[90]. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Yttrium-basierten Hybrid-Nanomaterialien mit einer lamellaren Struktur bietet die „Benzylalkohol-Route“. Bei diesem nichtwässrigen Sol-Gel-Prozess reagieren Benzylalkohol und Yttriumisopropoxid bei hohen Temperaturen zu anorganisch-organischen Nanomaterialien, die aus alternierenden Schichten von Yttriumoxid und Benzoatmolekülen, die als Doppelschicht vorliegen, aufgebaut sind. Durch die Dotierung mit Eu³⁺-Ionen zeigen diese Hybrid-Nanomaterialien die für Europiumverbindungen charakteristische rote Lumineszenz. Der Energietransfer auf die Eu³⁺-Ionen erfolgt über Phenylringe der organischen Schicht ^[91]. Anhand der „Benzylalkohol-Route“ lassen sich nicht nur Yttrium-basierte Nanohybride darstellen, sondern dieser Prozess ist auch auf Lanthanoide übertragbar. So lassen sich damit auch Gadolinium-, Samarium- und Neodym-basierte strukturierte Hybrid-Nanomaterialien erzeugen. Neben der Dotierung mit Eu³⁺-Ionen ist es auch möglich Tb³⁺-Ionen einzusetzen, um somit grünlumineszierende Hybrid-Nanomaterialien zu

erzeugen. Allgemein lässt sich für die dotierten Hybrid-Nanomaterialien folgern, dass im Vergleich zu den entsprechenden reinen anorganischen Ln-Oxiden mit gleicher Dotierung weniger Energie für die Anregung der Eu^{3+} - oder Tb^{3+} -Ionen benötigt wird. Den Grund hierfür liefern die organischen Schichten, die einen effektiven Energietransfer gewährleisten^[92]. Die Neodym- und Erbium-basierten strukturierten Hybrid-Nanomaterialien werden als Emitter im Nahinfrarot (NIR)-Bereich (NIR) eingesetzt^[93]. Neben der Variation des Lanthanoidoxids in der anorganischen Schicht und der Art der Dotierung können die optischen Eigenschaften der strukturierten Hybrid-Nanomaterialien auch durch die Veränderung der organischen Schicht beeinflusst werden. So führt der Einsatz von 4-Biphenylmethanol anstatt Benzylalkohol zu einem größeren Anregungsbereich, einer Verschiebung des Anregungsmaximums zu höheren Wellenlängen, einer größeren Lumineszenz-Intensität und einer verbesserten UV-Photostabilität^[94]. Die Verwendung von Phenylphosphonsäure anstelle von Benzylalkohol eröffnet zudem die Möglichkeit, die resultierenden Ln-phosphonate aufgrund ihrer Biokompatibilität als fluoreszierende Marker einzusetzen^[95].

Bei all den Vorzügen und der Anwendungsvielfalt, die strukturierte Nanomaterialien bzw. strukturierte Hybrid-Nanomaterialien mit sich bringen, muss aber berücksichtigt werden, dass deren Synthese in der Regel spezielle Reaktionsbedingungen erfordert. Hydrothermal-Verfahren, die auf hohen Temperaturen und Drücken und damit auf einer Reaktionsführung im Autoklaven beruhen, sind meistens unumgänglich. Yu et al. untersuchten die sonochemische Synthese von Ln-phosphaten und konnten dabei zeigen, dass die Ultraschall-Anwendung eine Alternative zu den etablierten hydrothermal Synthesen darstellt^[96]. Ein weiteres Beispiel für milde Reaktionsbedingungen liefert die polymer-gestützte Methode, die eingesetzt wurde, um „donut- oder ringförmige“ Cobalt-basierte Nanomaterialien zu synthetisieren. Bei diesem Verfahren dient Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Templat auf dessen Oberfläche Co-Nanopartikel adsorbiert werden. Wenn das Polymer anschließend herausgewaschen wird, erhält man die „donut- oder ringförmige“ Co-Nanostrukturen^[97].

Obwohl im letztgenannten Beispiel das Polymer nur als Templat fungiert und schließlich entfernt wurde, gewinnt die Synthese von strukturierten Hybrid-Nanomaterialien auf Polymerbasis zunehmend an Bedeutung. Speziell vor dem Hintergrund der Härte und der Festigkeit von strukturierten Nanomaterialien auf

anorganischer Basis, spielt die Verwendung von Polymeren eine entscheidende Rolle, denn dadurch können strukturierte und weiche Hybrid-Nanomaterialien erzeugt werden. Durch die Wahl des Polymers lassen sich zudem die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Hybrid-Nanomaterialien steuern ^[98]. Darüber hinaus bietet die Copolymerisation die Möglichkeit, „zwiebelartig“-strukturierte Nanomaterialien ausschließlich auf Polymerbasis zu synthetisieren ^[99-101]. Durch Behandlung mit anorganischen Komponenten können daraus wiederum strukturierte Hybrid-Nanomaterialien gewonnen werden. Diesen Ansatz verwendeten *Zhang et al.*, indem sie „zwiebelartig“-strukturierte Diblockcopolymer nachträglich mit Natriumtetrachloraurat (NaAuCl_4) und Natriumborhydrid (NaBH_4) behandelten, um damit Gold-Nanopartikel in die Schichten der strukturierten Copolymer einzulagern ^[102]. Eine weitere Art der Strukturierung von Hybrid-Nanomaterialien beschrieben *Saladino et al.* Sie untersuchten die Einbettung von Ce:YAG in eine Polymethylmethacrylat (PMMA)-Matrix mittels in-situ-Polymerisation. Bei Ce:YAG handelt es sich um einen mit Ce^{3+} -Ionen dotierten Yttrium-Aluminium-Granat. Mit dieser Methode lässt sich Ce:YAG homogen in der PMMA-Matrix verteilen und induziert dabei eine lamellare Strukturierung im amorphen Polymer. Die transparenten Ce:YAG@PMMA-Nanopartikel können für gelbe Leuchtdioden (LEDs) eingesetzt werden. Besonders interessant ist ihre Verwendung in Kombination mit Galliumnitrid (GaN), das in LEDs als Emitter für blaues Licht Einsatz findet, denn dadurch lassen sich aufgrund der Komplementärfarben gelb und blau weiße LEDs konstruieren ^[103]. Eine erfolgreiche und vielfach eingesetzte Methode zur Synthese von polymerbasierten Hybrid-Nanomaterialien ist die Miniemulsionspolymerisation ^[15, 16]. Das Prinzip und die Vorzüge dieser Technik werden im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt. An dieser Stelle soll aber gezeigt werden, dass die Miniemulsionspolymerisation auch für die Bildung von strukturierten Hybrid-Nanomaterialien genutzt werden kann. Die Anwendung von $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexen in Kombination mit esterhaltigen Monomeren, z. B. Butylacrylat, führt via Miniemulsionspolymerisation zu hoch organisierten „zwiebelartig“-strukturierten Hybrid-Nanomaterialien ^[17]. *Pereira et al.* untersuchten die Einbettung von oleylaminfunktionalisierten Europiumsulfid (EuS)-Nanokristallen mittels Miniemulsionspolymerisation. Allgemein dienen Europiumchalkogenide als magnetische Halbleiter und EuS wird vermehrt als ferromagnetischer Halbleiter

eingesetzt. Die resultierenden Hybrid-Nanomaterialien weisen eine „himbeerartige“ Struktur auf und magnetische Vergleichsmessungen zwischen EuS-Nanokristallen und EuS@PS belegen, dass EuS homogen verteilt in der PS-Matrix vorliegt^[104].

2.4 Prinzip der Miniemulsionspolymerisation

Anhand von einigen Beispielen in den beiden vorhergehenden Abschnitten wurde bereits auf das Potential der Miniemulsionspolymerisation zur Synthese von strukturierten und lumineszierenden Hybrid-Nanomaterialien hingewiesen. An dieser Stelle werden deshalb die Grundlagen dieser Polymerisationsmethode erläutert.

Bei der Miniemulsion handelt es sich um ein Heterophasensystem, das aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten besteht. Man unterscheidet dabei zwischen der direkten und der inversen Miniemulsion. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich die direkte Miniemulsion verwendet. Darunter versteht man eine Öl-in-Wasser-Miniemulsion. Die Ölphase besteht in der Regel aus Monomer und wird auch als disperse Phase bezeichnet. Die sie umgebende wässrige Phase trägt die Bezeichnung kontinuierliche Phase. Die Herstellung der Miniemulsion erfolgt durch hohe Scherkräfte, z. B. Ultraschall-Anwendung, wodurch die Ölphase in Form von stabilen Öltröpfchen in der kontinuierlichen Phase dispergiert wird (siehe Abbildung 9). Es können dabei Öltröpfchen in der Größenordnung von 50 – 500 nm erzeugt werden^[105].

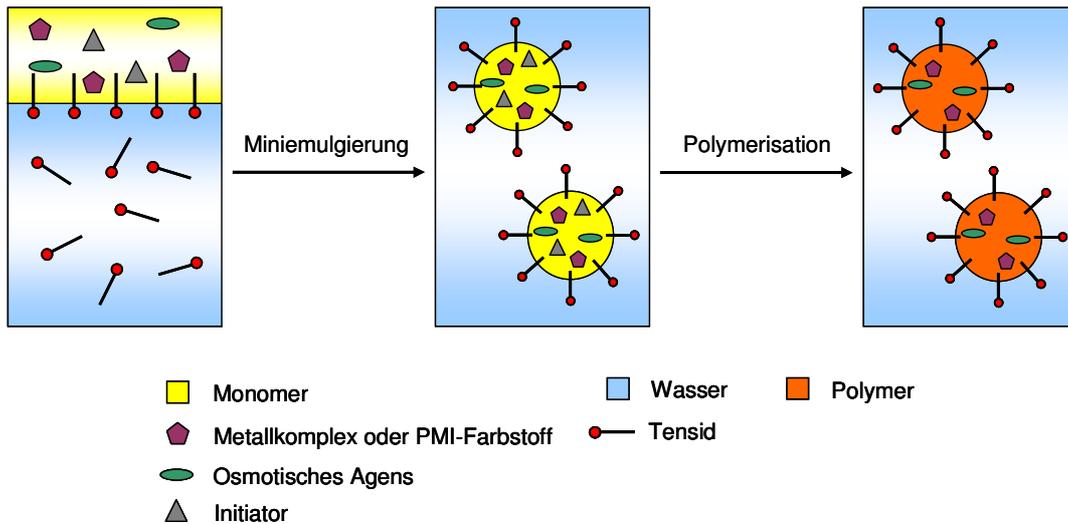


Abbildung 9: Schema der Miniemulsionspolymerisation.

Um die Stabilität der Miniemulsion zu gewährleisten, müssen die Öltröpfchen zum einen gegen Koaleszenz und zum anderen gegen *Ostwald*-Reifung geschützt werden ^[106]. Die Koaleszenz beschreibt das Zusammenfließen der Öltröpfchen infolge von Kollisionsprozessen. Durch den Einsatz von Tensiden lassen sich die Öltröpfchen gegen Koaleszenz stabilisieren. Dabei unterscheidet man zwischen ionischen und nichtionischen Tensiden. Während ionische Tenside die Öltröpfchen elektrostatisch stabilisieren, erfolgt die Stabilisierung durch nichtionische Tenside aufgrund sterischer Effekte ^[107, 108]. Bei den ionischen Tensiden unterscheidet man zwischen anionischen Tensiden, z. B. Natriumdodecylsulfat (SDS), und kationischen Tensiden, z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB). Ein häufig eingesetztes nichtionisches Tensid ist Lutensol AT50. Dabei handelt es sich um einen Polyethylenoxid-hexadecylether mit einer Ethylenoxid (EO) Blocklänge von 50 Einheiten.

Unter der *Ostwald*-Reifung versteht man das Anwachsen der größeren Öltröpfchen auf Kosten der kleineren durch Diffusionsprozesse. Die Triebkraft dafür ist der *Laplace*-Druck im Inneren der Öltröpfchen. Durch Verwendung eines osmotischen Agens, z. B. Hexadekan, das aufgrund seiner geringen Wasserlöslichkeit ausschließlich in der dispersen Phase enthalten ist, wird in den Öltröpfchen ein osmotischer Druck aufgebaut, der dem *Laplace*-Druck entgegen wirkt und damit die *Ostwald*-Reifung unterdrückt ^[106].

Die Polymerisation der Miniemulsion kann unter anderem radikalisch durch öllösliche Initiatoren erfolgen (siehe Abbildung 9). Die Initiierung findet dann direkt in den Monomertröpfchen statt. Charakteristisch für die Miniemulsionspolymerisation ist das Nanoreaktorkonzept, d. h. die Monomertröpfchen reagieren unabhängig voneinander, es erfolgt keine Monomerdiffusion und somit tritt idealerweise keine Veränderung der Tröpfchenidentität während des gesamten Miniemulsionsprozesses ein. In der entstehenden Polymerdispersion sind die Polymerpartikel, die im Idealfall eine 1:1 Kopie der Monomertröpfchen darstellen, in der kontinuierlichen Phase dispergiert. Aufgrund dieses Nanoreaktorkonzepts ist die Miniemulsionspolymerisation hervorragend geeignet, um z. B. hydrophobe Verbindungen, die in der Monomerphase löslich sind, homogen verteilt in die Polymermatrix einzubetten. Der hydrophobe Fluoreszenzfarbstoff PMI lässt sich molekular im Monomer lösen und ist nach der Polymerisation homogen in den Polymerpartikeln verteilt ^[109]. Infolgedessen wurden diese fluoreszierenden Polymer-Nanopartikel vielfach als Marker für Zellexperimente eingesetzt ^[31-33]. Neben organischen Molekülen ist es aber auch möglich, hydrophobe Metallkomplexe, z. B. $\text{Pt}(\text{acac})_2$ oder $\text{Ln}(\text{acac})_3$, in eine Polymermatrix einzubetten und damit monodisperse Hybrid-Nanopartikel zu erzeugen ^[110], die für die Nanolithographie eingesetzt werden können ^[111]. Nicht nur Komplexe von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen, sondern auch von Lanthanoiden lassen mittels Miniemulsionspolymerisation in eine Polymermatrix einbetten. Dabei wird durch die homogene Verteilung in der Polymermatrix auch gewährleistet, dass die Lanthanoidkomplexe gegenüber Quenching-Effekten in der kontinuierlichen Phase Wasser geschützt werden ^[69, 70]. Speziell die Tatsache, dass durch die Einbettung in eine Polymermatrix und durch die Dispergierung in Wasser die Eigenschaften der Ln-Komplexe erhalten bleiben, eröffnet diesen Komplexen neue Anwendungsfelder, z. B. in der Biomedizin ^[112] oder in der Materialwissenschaft ^[70]. Für die Anwendung von metallhaltigen Polymerdispersionen ist der Metallgehalt von entscheidender Bedeutung, um z. B. Aufnahme von Polymer-Nanopartikel in Zelllinien quantifizieren zu können. *Vogel* et al. entwickelten auf der Basis der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (siehe 3.8) eine Methode, um den exakten Metallgehalt von Polymerdispersionen bestimmen zu können ^[113].

Neben dem Vorteil der direkten Miniemulsionspolymerisation hydrophobe Verbindungen homogen verteilt und unter Erhalt ihrer Eigenschaften in eine Polymermatrix einbetten zu können, bietet diese Technik auch die Möglichkeit sehr hydrophobe Monomere, wie z. B. Laurylmethacrylat (LMA) oder Stearylmethacrylat (SMA), die aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit keine Diffusion in der kontinuierlichen Phase zeigen, polymerisieren zu können ^[98]. Den Grund hierfür liefert das Nanoreaktorkonzept der Miniemulsionspolymerisation, das unabhängig von Diffusionsprozessen ist.

3 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die relevanten Analysenmethoden für die Charakterisierung der synthetisierten Nanomaterialien vorgestellt. Neben der Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS) und der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) werden die mikroskopischen Methoden, Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie beschrieben. Darüber hinaus werden die dynamische Differentialkalorimetrie (DSC), Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung, die UV-Vis- und die Fluoreszenz-Spektroskopie sowie die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) erläutert.

3.1 Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS)

Mit Hilfe der PCCS ist es möglich, Partikelgrößen, deren Verteilung und die Stabilität von opaken kolloidalen Systemen, z. B. Polymerdispersionen, im Bereich von 1 nm bis hin zu einigen μm messen zu können. Diese Technik wurde auf der Basis der dynamischen Lichtstreuung (DLS) entwickelt ^[114]. Aus diesem Grund wird zunächst das Prinzip der DLS erklärt, und anschließend werden die Unterschiede zur PCCS herausgearbeitet.

In einem Heterophasensystem kollidieren die dispergierten Teilchen mit Molekülen des Dispergiermediums aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegung.

Das Prinzip der DLS basiert auf der Diffusion von Kolloiden und den damit verbundenen Veränderungen der Streuintensität pro Zeit ^[115, 116]. Dabei gilt, je größer das dispergierte Teilchen ist, desto langsamer verlaufen die zeitlichen Veränderungen ^[117].

Wird ein kolloidales System mit einer Lichtquelle, z. B. Laserlicht, bestrahlt, wirken die dispergierten Teilchen als Streuzentren und senden Sekundärwellen aus, welche miteinander interferieren. Jede Position dieser einzelnen Streuzentren führt zu einem typischen Interferenzbild. Infolge der *Brownschen* Molekularbewegung unterliegen die Teilchen ständigen Positionsveränderungen, wodurch ein fluktuierendes Interferogramm entsteht ^[115, 118]. Diese Intensitätsfluktuationen, welche auch als

Frequenzverschiebungen zu verstehen sind, können durch den *Doppler*-Effekt erklärt werden. Darunter versteht man allgemein die Frequenzverschiebung eines sich bewegenden Senders, wenn sich dieser auf den Empfänger zu- oder von ihm fortbewegt ^[115]. Die Frequenzverschiebung des gestreuten Licht ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit der Streuzentren. Da sich diese mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in alle Raumrichtungen bewegen, resultiert ein ganzes Spektrum von verschobenen Frequenzen in Bezug auf die eingestrahlte Frequenz. Dieses Spektrum wird als optisches *Doppler*-Shift-Spektrum bezeichnet. Im Prinzip lässt sich durch die experimentelle Bestimmung des optischen Spektrums $S(q, \omega)$ mit einem *Fabry-Perot*-Interferometer die Bewegung von Molekülen verfolgen. Da aber die Geschwindigkeit von dispergierten Teilchen in kolloidalen Systemen im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sehr gering ist, liegt die Frequenzverschiebung, abhängig von der Größe der Streuzentren, in einem Bereich zwischen 10 Hz und 1000 Hz. Im Vergleich dazu beträgt die Frequenz des eingestrahlten Laserlichts ungefähr 10^{14} Hz, und deshalb stößt in diesen Fällen die interferometrische Ermittlung der Frequenzverschiebung auf Schwierigkeiten ^[119].

Experimentell genauer zu bestimmen ist die Autokorrelationsfunktion $g(t)$. Dabei werden anstatt der Frequenzverschiebung die zu verschiedenen Zeiten von der Signalquelle (Teilchen) ankommenden Photonen mit einem Photonen-zähler gemessen. Die Bestimmung der gestreuten Photonen erfolgt unter einem oder mehreren Streuwinkeln. Damit lassen sich Veränderungen der Streulichtintensität in Abhängigkeit von der Zeit messen. Die Intensität eines Signals zum Zeitpunkt τ , $I(\tau)$, wird mit der Intensität desselben Signals zu einer um t Zeiteinheiten verschobenen Zeit, $I(\tau+t)$, verglichen. Die Autokorrelationsfunktion ist dann der Mittelwert des Produkts aus $I(\tau)$ und $I(\tau+t)$ und setzt somit die momentane Teilchenanordnung innerhalb eines beobachteten Volumens mit einem Ausgangszustand in Verbindung ^[115, 119].

Im mathematischen Sinne ist der Zusammenhang zwischen der Autokorrelationsfunktion $g(t)$ und dem optischen Spektrum $S(q, \omega)$ durch das *Wiener-Khinchine*-Theorem gegeben, und die Autokorrelationsfunktion $g(t)$ ist die Fourier-transformierte Form des optischen Spektrums $S(q, \omega)$. Für monodisperse Systeme

mit kugelförmigen Teilchen, die keiner Wechselwirkung unterliegen, gilt die Autokorrelationsfunktion $g(t)$:

$$g(t) = P_{00}(X) \exp(-q^2 Dt) \quad (1)$$

mit $P_{00}(X)$ = Formfaktor für kugelförmige Teilchen, q = Streuvektor, D = Diffusionskoeffizient.

Somit lässt sich mittels der Autokorrelationsfunktion der Diffusionskoeffizient der streuenden Teilchen experimentell bestimmen, und anhand der *Stokes-Einstein-Beziehung* kann damit unter Berücksichtigung der Messtemperatur und der Viskosität des Dispergiermediums der hydrodynamische Radius R_h kugelförmiger Teilchen, z. B. polymere Nanopartikel, berechnet werden ^[115, 118-120]:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2)$$

mit k_B = Boltzmann-Konstante, T = Messtemperatur, η = Viskosität des Dispergiermediums, D = Diffusionskoeffizient.

In konzentrierten kolloidalen Systemen wechselwirken dispergierte Teilchen, wodurch deren Diffusionsvermögen erheblich beeinflusst wird. Darüber hinaus kommt es in konzentrierten Heterophasensystemen zu einer signifikanten Mehrfachstreuung. Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des hydrodynamischen Radius mittels DLS ist jedoch nur gültig, sofern die dispergierten Teilchen keiner Wechselwirkung unterliegen und Einfachstreuung erfolgt. Aus diesem Grund müssen DLS-Messungen an sehr verdünnten Proben durchgeführt werden. Die hohe Verdünnung führt aber zu geringen Zählraten, ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnissen und langen Messzeiten. Zudem wirken sich bei sehr verdünnten Proben Verunreinigungen, z. B. Staubpartikel, deutlicher auf das Messergebnis aus ^[115, 118, 121].

Angesichts der Einschränkungen der DLS wurde die Photonenkreuzkorrelationspektroskopie (PCCS) entwickelt ^[122-125]. Das Prinzip dieser Methode ist in Abbildung 10 dargestellt. Im Gegensatz zur DLS wird der Laserstrahl nicht direkt auf die Probe gerichtet, sondern in zwei einzelne Strahlen aufgespalten, die anschließend mittels einer Linse fokussiert und als zwei einzelne Strahlen auf die Probe gerichtet werden. Das entstehende Streulicht wird unter einem Streuwinkel $\theta = 90^\circ$ von zwei Photodetektoren gemessen. Im Vergleich zur DLS werden anstatt einem Streulichtsignal zwei einzelne Streulichtsignale detektiert, die identisch sind in Bezug auf einfach gestreutes Licht, aber unterschiedliche Anteile an Rauschsignalen und Mehrfachstreuung aufweisen. Mit Hilfe der Kreuzkorrelation ist es möglich, aus beiden Signalen nur das einfach gestreute Licht herauszufiltern und zu quantifizieren. Die Auswertung des Messergebnisses erfolgt ebenfalls über den mittels Autokorrelation experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten und der *Stokes-Einstein*-Beziehung (siehe Gleichung 2) ^[114, 121].

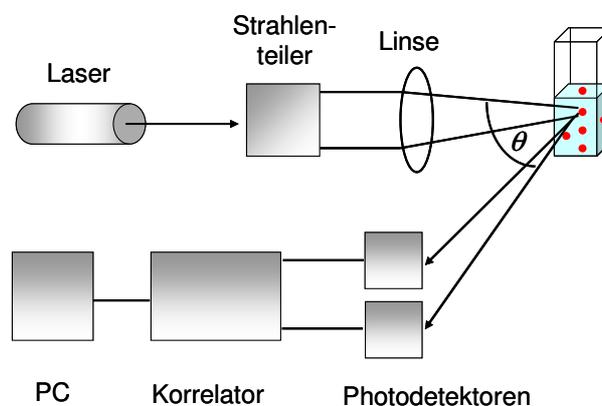


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Photonenkreuzkorrelationssensors.

Durch den Vorteil der PCCS, Anteile an Rauschsignalen und Mehrfachstreuung effektiv und zuverlässig ausschließen zu können, ist die Messung von konzentrierten oder opaken Proben bei hohen Zählraten und kurzen Messzeiten realisierbar. Aufgrund der Möglichkeit, mittels PCCS konzentrierte Systeme untersuchen zu können, lässt sich der Einfluss von Verunreinigungen auf das Messergebnis erheblich reduzieren, und damit entfallen spezielle Anforderungen, z. B. besonders

gereinigte Lösungsmittel, im Zuge der Probenpräparation ^[114, 121]. Darüber hinaus ermöglicht die PCCS, Wechselwirkungen von dispergierten Teilchen und damit die Stabilität von Heterophasensystemen untersuchen zu können. Im Gegensatz zur DLS, die nicht in der Lage ist, zwischen wechselwirkenden Teilchen und Mehrfachstreuung zu unterscheiden. Somit bietet die PCCS neben der Messung der Partikelgrößenverteilung auch die Untersuchung der Stabilität von kolloidalen Systemen, denn darin stattfindende Veränderungen, z. B. durch Koagulation, können durch Abweichungen der Amplitude der Streulichtintensität festgestellt werden ^[114].

3.2 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung ermöglicht es, die Struktur von Materialien im Nanometer-Maßstab zu untersuchen. Diese Technik basiert auf der elastischen Streuung zwischen Röntgenstrahlen und Elektronen und hat in verschiedene Forschungs- und Technologiezweige, z. B. Polymerwissenschaften, Metallurgie, Biophysik und Biochemie, Einzug gehalten ^[126]. Besonders für die Charakterisierung von anorganisch-organischen Hybrid-Nanomaterialien, die im letzten Jahrzehnt zunehmend an Bedeutung gewonnen haben, ist SAXS eine nützliche und aufschlussreiche Methode ^[127].

Röntgenstrahlung wurde erstmals 1895 von *Röntgen* entdeckt. Dabei handelt es sich um elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 10 pm und 10 nm. Die Erzeugung von Röntgenstrahlung erfolgt, indem eine Metalloberfläche mit hochenergetischen Elektronen beschossen wird. Die Elektronen werden beim Auftreffen abrupt abgebremst, und dabei entsteht Strahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum von Wellenlängen. Diesem Kontinuum, das als Bremsstrahlung bezeichnet wird, sind einige intensive, scharfe Linien überlagert, die durch Kollision der Elektronen mit den Rumpfelektronen des Metalls entstehen. Dabei wird ein Elektron aus der inneren Schale herausgeschlagen und die entstandene Lücke durch ein Elektron aus einem höheren Niveau gefüllt, das infolgedessen seine überschüssige Energie in Form eines Röntgenphotons abgibt. Die scharfen Linien im Röntgenbremsspektrum sind charakteristisch für das verwendete Metall und führen deshalb eine spezielle Bezeichnung, z. B. Cu-K_α-Strahlung. Dabei handelt es sich um

eine charakteristische Röntgenstrahlung für das Element Kupfer (Cu), die entsteht, wenn im Cu-Atom ein Elektron von der höherliegenden L-Schale in die tiefere K-Schale „springt“. Neben Kupfer werden auch die Elemente Wolfram und Molybdän zur Erzeugung von Röntgenstrahlung eingesetzt ^[128, 129].

Von Laue erkannte, dass die Atomabstände im Kristallgitter in der Größenordnung der Wellenlängen von Röntgenstrahlen liegen und dass damit Kristalle wie dreidimensionale Beugungsgitter wirken. Bragg fasste die Atome in einem Kristallgitter zu Gitterebenen mit dem Netzebenenabstand d zusammen und erklärte die Röntgenbeugung als Reflexion an diesen Ebenen (siehe Abbildung 11) ^[128-130].

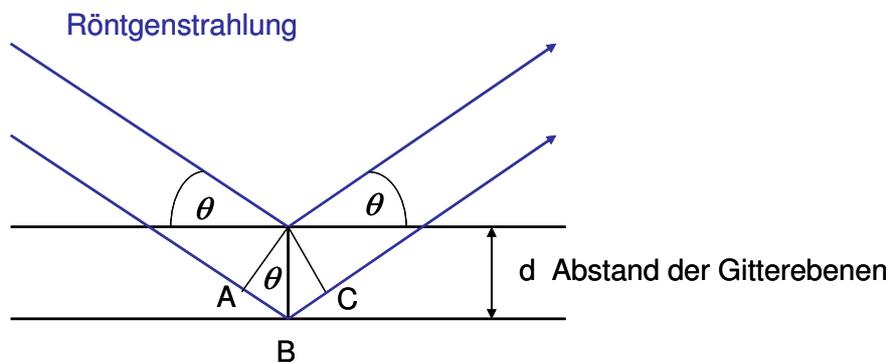


Abbildung 11: Reflexion von Röntgenstrahlen an Gitterebenen.

Treffen Röntgenstrahlen in einem Winkel θ auf die Gitterebenen, gilt anhand des Sinussatzes $AB = BC = d \sin \theta$. Der Winkel θ wird als Glanzwinkel oder Bragg'scher Winkel bezeichnet. Es ergibt sich somit für die Weglängendifferenz der an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen $AB + BC = 2d \sin \theta$. Beträgt die Wellenlängendifferenz für einen Winkel θ ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , d. h. $AB + BC = n\lambda$, sind die gebeugten Wellen in Phase und interferieren konstruktiv. Für den Fall, dass kein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge für einen Winkel θ vorliegt, findet destruktive Interferenz statt. Daraus lässt sich folgern, dass Reflexion nur unter bestimmten Winkeln eintritt. Die Bedingungen für konstruktive Interferenz bzw. Reflexion werden durch das Bragg'sche Gesetz beschrieben ^[128, 130].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

mit n = eine natürliche Zahl, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d = Netzebenenabstand, θ = Glanzwinkel oder *Braggscher Winkel*.

Die Hauptanwendung des *Braggschen Gesetzes* besteht in der Ermittlung des Netzebenenabstandes, da d berechnet werden kann, wenn der Winkel θ eines Reflexes gemessen wurde. Dazu wird die Probe im SAXS-Experiment einer parallelgerichteten, monochromatischen Röntgenstrahlung ausgesetzt und die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlen mittels eines Detektors gemessen. Der Streuwinkel zwischen einfallendem und gestreutem Röntgenstrahl ist 2θ . Im Röntgendiffraktogramm erfolgt die Auftragung der Streuintensität gegen den Streuwinkel 2θ , und durch Einsetzen des Winkels für den intensivsten Reflex in das *Braggsche Gesetz* lässt sich der Netzebenenabstand d berechnen ^[128, 131, 132]. Somit bietet SAXS nicht nur die Möglichkeit im Bereich der Nanotechnologie, Materialien hinsichtlich Struktur, Morphologie und Größe zu charakterisieren ^[133], sondern mittels SAXS kann auch der Schichtabstand von strukturierten Nanomaterialien ermittelt werden.

3.3 Mikroskopische Methoden

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit verschiedenen mikroskopischen Methoden, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden, um die synthetisierten Nanomaterialien hinsichtlich Morphologie, Form, Größe und Größenverteilung zu untersuchen.

3.3.1 Elektronenmikroskopie

Ein entscheidendes Kriterium in der Mikroskopie ist das Auflösungsvermögen. Das Prinzip von *Abbe* formuliert den Zusammenhang zwischen dem Auflösungsvermögen (minimaler unterscheidbarer Abstand zweier Punkte) eines Mikroskops und der Wellenlänge der verwendeten elektromagnetischen Strahlungsquelle ^[134]:

$$d_A = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (4)$$

mit d_A = Auflösungsvermögen, λ = Wellenlänge der Strahlungsquelle, $n \sin \alpha$ = numerische Apertur.

Anhand der Gleichung von *Abbe* lässt sich folgern, dass die Verwendung von Strahlung mit geringer Wellenlänge zu einer höheren Auflösung führt ^[134].

Da Lichtmikroskope sichtbares Licht (400 bis 700 nm) für die Bilderzeugung verwenden, ist deren maximales Auflösungsvermögen ungefähr durch die halbe Lichtwellenlänge ($\lambda/2$) vorgegeben und liegt bei 250 nm ^[135]. Ein besseres Auflösungsvermögen bieten Elektronenmikroskope, die anstelle von sichtbarem Licht Elektronen als Strahlungsquelle einsetzen. Damit können Strukturen im Ångström-Bereich aufgelöst werden ^[134].

Das Elektron wurde 1897 von *Thomson* entdeckt, und 1924 postulierte *de Broglie*, dass Elektronen neben Teilchen- auch Welleneigenschaften aufweisen. Somit ordnet die *de Broglie*-Relation allen Elektronen mit dem Impuls p eine Wellenlänge λ zu ^[136, 137].

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5)$$

mit h = *Plancksches Wirkungsquantum*.

Die Wellenlänge, die man anhand der *de Broglie*-Relation (Gleichung 5) der Elektronenwelle zuschreibt, lässt sich mit Hilfe der Beschleunigungsspannung U_B berechnen. Ein Elektron mit der Ladung e besitzt durch die Spannung U_B die kinetische Energie E_{kin} ^[136, 137].

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{p^2}{2m_e} = eU_B \quad (6)$$

mit m_e = Elektronenmasse, v = Geschwindigkeit der Elektronen.

Folglich gilt für den Impuls p der Elektronen:

$$p = \sqrt{2m_e U_B} \quad (7)$$

und für ihre Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e U_B}} \quad (8)$$

Für Elektronen, die z. B. mit einer Spannung von 80 kV beschleunigt werden, ergibt sich anhand Gleichung 8 eine Wellenlänge von 0,0043 nm. Vergleicht man diesen Wert mit der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, so ist die Wellenlänge der Elektronen um den Faktor 100 000 kleiner. Unter Berücksichtigung des Gesetzes von Abbe, das besagt, dass eine kleine Wellenlänge der Strahlungsquelle gleichbedeutend ist mit einem hohen Auflösungsvermögen des Mikroskops, lässt sich somit auch das bessere Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen gegenüber Lichtmikroskopen erklären. Grundsätzlich gilt, dass das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen durch die Wellenlänge der Elektronen und damit durch deren Geschwindigkeit bestimmt wird. Folglich ist es durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung möglich, das Auflösungsvermögen zu verbessern ^[134, 136]. Jedoch begrenzen Linsenfehler das theoretische Auflösungsvermögen im Elektronenmikroskop, so dass keine 100 000-fache sondern maximal eine 1000-fache Verbesserung der Auflösung im Vergleich zu Lichtmikroskopen erzielt werden kann (siehe auch 3.3.1.1).

Im Bereich der Elektronenmikroskopie sind die Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie die am häufigsten eingesetzten Verfahren. Im Folgenden werden Aufbau und Funktionsweise dieser beiden Methoden näher erläutert.

3.3.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Knoll und *Ruska* entwickelten 1931 das erste Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und im Jahr 1939 brachte die Firma *Siemens* das erste kommerzielle TEM auf den Markt ^[134].

In Abbildung 12 ist der Aufbau eines TEM dargestellt. Der Strahlengang gleicht dem eines Durchlichtmikroskops, jedoch bestehen Unterschiede bezüglich der Strahlenquelle, des Linsensystems und der Bildgebung.

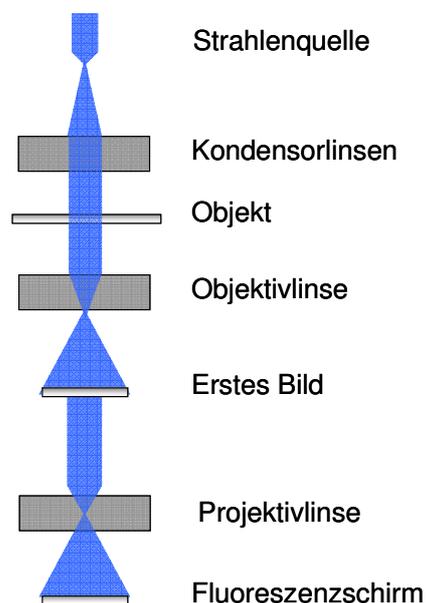


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

Anstelle von Licht werden Elektronen verwendet, die beim Anlegen einer Emissionsspannung aus der Strahlenquelle (Kathode) freigesetzt werden. Als Elektronenstrahlquellen werden im Wesentlichen vier verschiedene Arten eingesetzt: Wolframkathoden, LaB_6 (Lanthanhexaborid) –Einkristallkathoden, Feldemitterkathoden und Schottky-Feldemitterkathoden. Die durch die Elektronenquelle gebildeten freien Elektronen werden im Hochspannungsfeld zur Anode hin beschleunigt. Standard-TEM verwenden Beschleunigungsspannungen zwischen 80-200 kV, Geräte der neueren Generation arbeiten mit Beschleunigungsspannungen von 300 bis 400 kV und ermöglichen damit, Strukturen mit einer Dimension bis zu 0.2

nm aufzulösen. Diese hochauflösenden TEM besitzen somit eine 1000-fach bessere Auflösung gegenüber Lichtmikroskopen ^[134, 135].

Die durch die Anode hindurch beschleunigten Elektronen durchlaufen anschließend die elektromagnetischen Kondensorlinsen. Deren Aufgabe ist vergleichbar mit den Glaslinsen im Lichtmikroskop. Sie sorgen dafür, dass der Elektronenstrahl gebündelt und auf das Objekt fokussiert wird. Um zu gewährleisten, dass der Elektronenstrahl die zu untersuchende Probe durchstrahlen kann, muss deren Schichtdicke kleiner als 100 nm sein ^[134].

Damit die Elektronen nicht an Gasmolekülen gestreut oder absorbiert werden und sich ungehindert ausbreiten können, muss das gesamte TEM unter Hochvakuum stehen ^[134].

Im Lichtmikroskop beruht der Bildkontrast im Wesentlichen auf der Absorption des Lichts im Probenmaterial. Der Kontrast im Elektronenmikroskop dagegen resultiert aus elastischen und inelastischen Streueffekten. Wenn die Strahlelektronen mit den Atomkernen der Probe wechselwirken, werden sie elastisch gestreut. Dabei wird das Elektron ohne wesentlichen Energieverlust in einem relativ großen Winkel abgelenkt. Die Ablenkung des Elektrons ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Je langsamer das Elektron den Kern passiert und je geringer dabei der Abstand zum Kern ist, desto ausgeprägter ist die Ablenkung. Zudem wird das Elektron in einem größeren Winkel abgelenkt, wenn eine höhere Kernladungszahl vorliegt. Die Auflösung des entstehenden Bilds hängt vom Streuwinkel der Elektronen ab, denn stark gestreute Elektronen werden durch die Objektivaperturblende ausgeblendet, sind nicht an der Abbildung des Objekts beteiligt und wirken somit kontrastfördernd ^[134, 135].

Erfolgt hingegen eine Wechselwirkung der Strahlelektronen mit den Hüllenelektronen der Probenatome, resultieren daraus inelastische Streueffekte. Da beide Stoßpartner die gleiche Masse und Ladung aufweisen, erfahren die Strahlelektronen aufgrund Impulsübertragung einen elementspezifischen Energie- und damit auch Geschwindigkeitsverlust. Dieser Energieverlust ist mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) nachweisbar, und somit lassen sich Aussagen über die Element-Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe treffen. Das Elektronen-

energieverlustspektrometer ist im TEM in der Regel unterhalb des Probenhalters integriert. Strahlelektronen, die inelastischen Streueffekten unterliegen, werden nur in kleinem Winkel ablenkt und infolgedessen nicht von der Objektivaperturblende ausgeblendet. Das Gleiche gilt auch für nichtgestreute Strahlelektronen ^[134, 135].

Nach der Objektivaperturblende gelangen die Strahlelektronen zur Objektivlinse, welche ein Bild der Probe erzeugt. Die nachgeschalteten Linsen vergrößern das Bild und projizieren es auf den Fluoreszenzschirm. Um von dem Bild eine dauerhafte Aufzeichnung zu erhalten, werden heutzutage standardmäßig hochempfindliche Digitalkameras eingesetzt ^[134].

3.3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die erste Theorie für ein Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde ebenfalls von *Knoll* 1935 vorgestellt. Jedoch erst mit der Entwicklung von geeigneten Sekundärelektronendetektoren im Jahr 1960 durch *Everhart* und *Thornley* erfolgte die Weichenstellung für die Markteinführung des ersten kommerziellen REM Mitte der sechziger Jahre ^[134].

Die Rasterelektronenmikroskopie wird vielfach eingesetzt, um Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit von Materialien zu erhalten. Die Funktionsweise eines REM ähnelt dem eines Auflichtmikroskops. In Abbildung 13 ist der schematische Aufbau eines REM dargestellt ^[134, 135].

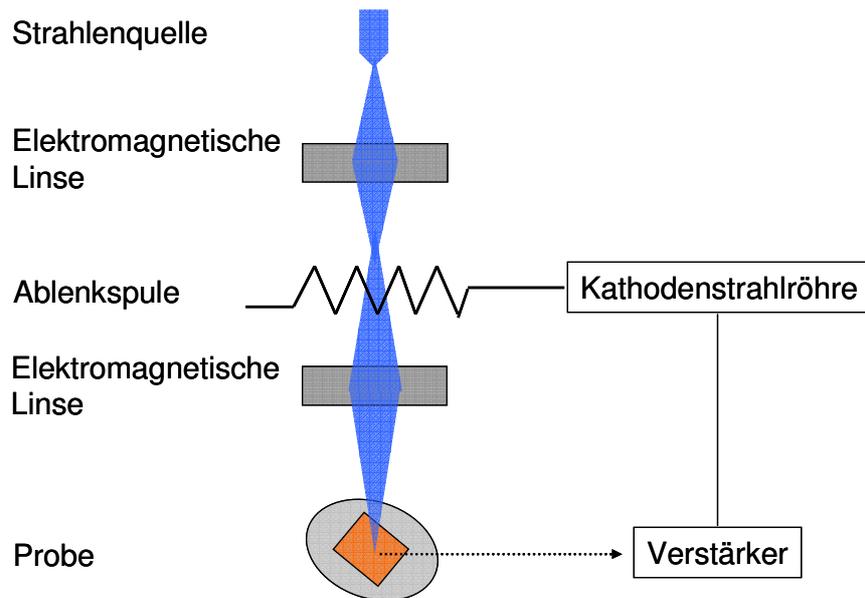


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

Die Erzeugung von Elektronen erfolgt mittels Wolfram- oder LaB_6 -Kathode. Die thermisch emittierten Elektronen werden durch eine angelegte Beschleunigungsspannung (200 V bis 50 kV) in Richtung Probenoberfläche beschleunigt. Auf diesem Weg passieren die Elektronen das Linsensystem. Die Kondensoren-linsen bündeln den Elektronenstrahl und die nachgeschalteten Objekt-linsen fokussieren ihn mit einem Durchmesser von 1-10 nm auf die Probenoberfläche. Der entscheidende Unterschied im Aufbau und in der Funktionsweise zwischen REM und TEM wird durch die Ablenkspulen im REM hervorgerufen. Diese erzeugen ein Magnetfeld, wodurch der Elektronenstrahl zeilenweise über die Oberfläche der Probe bewegt (gerastert) wird ^[134]. Im Vergleich dazu durchstrahlt im TEM der Elektronenstrahl die Probe und dessen Transmission und Streueffekte sind verantwortlich für die Bildgebung. Im REM hingegen sind Sekundär- und Rückstreu-elektronen hauptverantwortlich für die Bildentstehung. Sie werden freigesetzt, wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft. Die Sekundärelektronen resultieren aus der inelastischen Streuung der Strahlelektronen mit den Hüllenelektronen der Probenatome und besitzen nur eine geringe Energie (3-5 eV). Aufgrund ihrer niedrigen Energie werden die erzeugten Sekundärelektronen größtenteils von der Probe absorbiert und nur Sekundärelektronen, die in oberflächennahen Schichten gebildet wurden, können die

Probe verlassen. Die Topographie des entstehenden Bildes hängt entscheidend davon ab, wie viele Sekundärelektronen zum Detektor gelangen. Probenbereiche, deren Sekundärelektronen nicht den Detektor erreichen, erscheinen als Schatten oder dunkler im Kontrast ^[135]. Unter Rückstreuelektronen versteht man Strahlelektronen, die nach mehrfach elastischer Streuung mit den Kernen der Probenatome die Probe mit bis zu 80% ihrer Eintrittsenergie wieder verlassen. Sie entstehen hauptsächlich in tieferen Probenschichten, und die Intensität, mit der sie emittiert werden, ist abhängig von der Kernladungszahl der Probenatome. Elemente mit höheren Kernladungszahlen begünstigen die Emission von Rückstreuelektronen und erscheinen somit heller im entstehenden Bild im Vergleich zu benachbarten Elementen mit geringer Kernladungszahl ^[134, 135].

Für die Detektion werden die von der Probe emittierten Sekundär- und Rückstreuelektronen durch ein Beschleunigungspotential zum Detektor (*Everhart-Thornley*-Detektor) angesaugt und verstärkt. Dabei wird das Detektorsignal in eine Spannung umgewandelt und dient zur Helligkeitsmodulation einer Kathodenstrahlröhre. Es ergibt sich damit eine Verbindung zwischen der Helligkeit eines Bildpunkts und der Anzahl der von einem Bildpunkt der Probe emittierten Sekundärelektronen. Das topographische Abbild der Probe ergibt sich folglich aus einer Vielzahl von Punkten mit unterschiedlicher Intensität. Dabei gilt, dass Probenerhebungen eine höhere Signalausbeute besitzen als Vertiefungen und deshalb heller erscheinen. Moderne REM arbeiten heute computergesteuert und das zeilenweise aufgebaute Bild wird in ein digitales Bild umgewandelt ^[134].

3.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Das erste Rasterkraftmikroskop (AFM) wurde 1986 von *Binnig, Quate* und *Gerber* beschrieben. Die Rasterkraftmikroskopie gehört neben der Rastertunnelmikroskopie zu den Rastersondenverfahren. Der Vorteil dieser Methoden im Vergleich zu anderen mikroskopischen Verfahren liegt in der Auflösung. Es können damit Strukturen in atomarer Größenordnung charakterisiert werden. Während es mittels Rastertunnelmikroskopie nur möglich ist, elektrisch leitfähige Materialien abzubilden, können mit

Hilfe der Rasterkraftmikroskopie alle Arten von festen Materialien untersucht werden [134].

Der Aufbau eines AFM ist in Abbildung 14 dargestellt. Im Prinzip wird dabei durch Messung von atomaren Kräften ein Abbild der Probenoberfläche erzeugt. Die Detektion dieser Kräfte erfolgt zwischen einer Spitze, die am Ende eines biegsamen Trägers, eines Cantilevers, angebracht ist, und der Probenoberfläche. Entsprechend der Größe der Kräfte, die zwischen Spitze und Probenoberfläche herrschen, wird der Cantilever ausgelenkt. Mittels eines Laserstrahls lassen sich diese Auslenkungen detektieren und damit ist es möglich, ein Abbild der Oberflächentopographie zu erzeugen [134, 138].

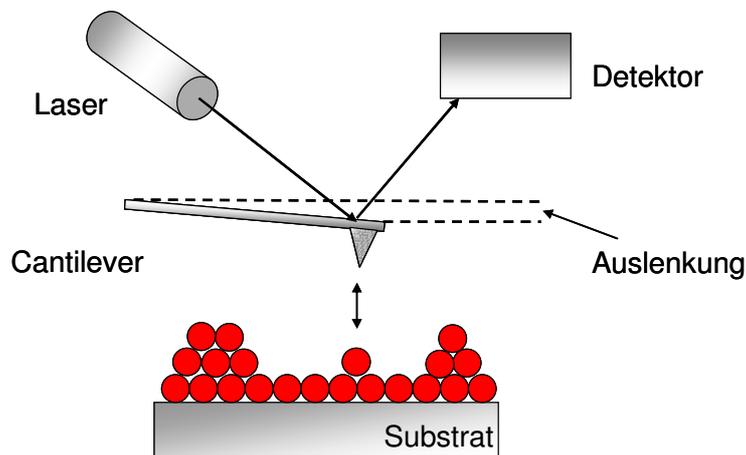


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops.

Grundsätzlich unterscheidet man im Bereich der Rasterkraftmikroskopie verschiedene Arten der Betriebsführung. Zu den gebräuchlichsten Varianten gehören der Kontakt- und der Nichtkontakt-Modus. Bei ersterem befindet sich die Spitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche. Die daraus resultierenden repulsiven Kräfte führen zur Auslenkung des Cantilevers und somit zum Abbild der Oberflächentopographie. Im Nichtkontakt-Modus hingegen wird die Spitze 5-15 nm über der Probenoberfläche bewegt. Hier wirken zwischen Spitze und Probe anziehende Kräfte. In diesem Modus unterliegt der Cantilever einer bestimmten Frequenz. Durch Wechselwirkungen zwischen der Spitze und der Probe erfolgt eine

Frequenzverschiebung, welche detektiert werden kann und damit Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe liefert. Der Nichtkontakt-Modus eignet sich vor allem für Proben, die sich durch direkten Kontakt mit der Spitze verändern könnten ^[138].

3.4 Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Mit Hilfe der dynamischen Differentialkalorimetrie lässt sich das thermische Verhalten von polymeren Nanomaterialien analysieren. Dabei werden die zu untersuchende Probe und eine thermisch inerte Referenzsubstanz einem gemeinsamen linearen Temperaturprogramm unterworfen und die Unterschiede im Wärmestrom $\frac{dQ}{dt}$ ($Q =$ Wärmemenge, $t =$ Zeit) zur Probe und zur Referenzsubstanz in Abhängigkeit von der Proben temperatur gemessen ^[139, 140].

Der Aufbau einer DSC-Apparatur ist in Abbildung 15 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass das Kalorimeter aus zwei unabhängigen miniaturisierten Öfen, die zur Erwärmung der Probe und der Referenzsubstanz dienen, besteht. Für die Messung befinden sich die Probe und die Referenzsubstanz in der Regel in Aluminiumtiegel. Oftmals wird als Referenz der leere Tiegel verwendet. Die Öfen sind in einem Thermostaten eingebaut und wiegen ungefähr ein Gramm, wodurch schnelle Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten und somit rasche Gleichgewichtseinstellungen gewährleistet sind. Mit Hilfe von Platinwiderstandsthermometern, die oberhalb der Öfen an Proben- und Referenzhalter angebracht sind, ist es möglich, die Temperatur in beiden Materialien kontinuierlich und unabhängig voneinander zu messen ^[140].

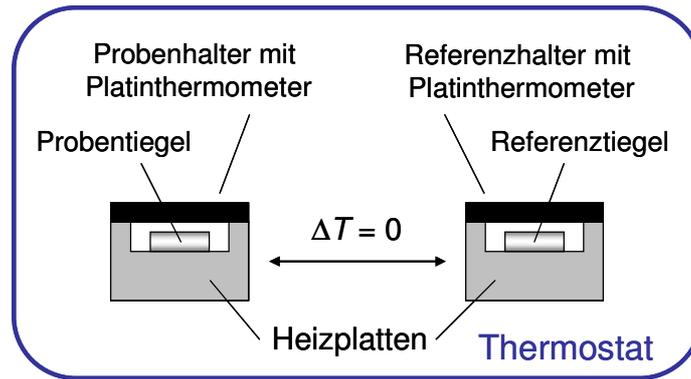


Abbildung 15: Schematischer Aufbau einer DSC-Apparatur.

Beide Öfen werden mit der gleichen konstanten Rate aufgeheizt bzw. abgekühlt. Wenn im Zuge des Aufheizprozesses in der Probe eine Phasenumwandlung, z. B. Schmelzen, stattfindet, führt das zu einer Temperaturdifferenz zwischen der Probe und der Referenz. Damit während des gesamten Messvorgangs zwischen Probe und Referenz isotherme Bedingungen vorliegen, wird diese Temperaturdifferenz durch entsprechende Heizleistung kompensiert. Der Heizleistungsunterschied, der dem Wärmestrom zur Probe entspricht und etwa im Milliwattbereich liegt, wird in einer DSC-Kurve am häufigsten gegen die Probentemperatur aufgetragen (siehe Abbildung 16) ^[140].

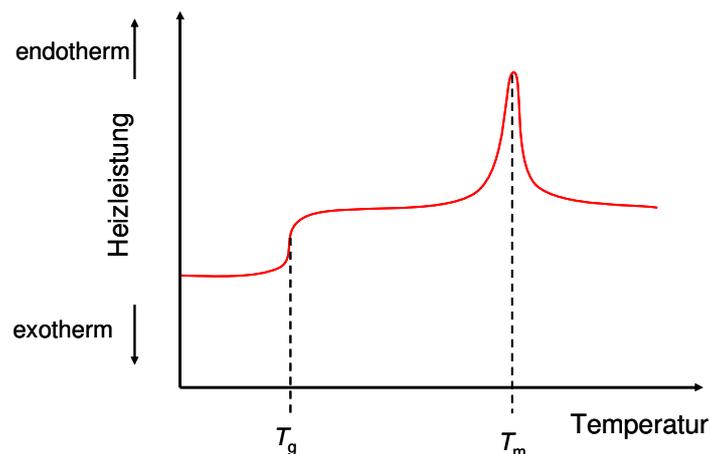


Abbildung 16: DSC-Aufheizkurve, T_g = Glasübergangstemperatur, T_m = Schmelzpunkt.

Üblicherweise bezeichnet in der DSC-Kurve ein negatives Signal einen exothermen Prozess, d. h. einen von der Probe nach außen abgegebenen Wärmestrom.

Darunter fallen z. B. Kristallisationsprozesse oder exotherme chemische Reaktionen. Ein Wärmestrom in die Probe hinein äußert sich durch ein positives Signal. Man spricht in diesem Fall von einem endothermen Prozess, z. B. Schmelzen ^[140]. Schmelz- und Kristallisationsprozesse gehören zu den thermodynamischen Umwandlungen 1. Ordnung. Bei dieser Art der Umwandlung befindet sich eine Substanz sowohl unterhalb als auch oberhalb der Umwandlungstemperatur im thermischen Gleichgewicht. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Glasübergangstemperatur (T_g) um keine echte thermodynamische Umwandlung, da kein Gleichgewicht zu beiden Seiten der Glasübergangstemperatur besteht. Folglich erscheint die Glasübergangstemperatur in der DSC-Kurve als Stufe. Anstelle von thermischer Umwandlung wird die Glasübergangstemperatur als thermische Relaxation bezeichnet. Es handelt sich dabei vielmehr um einen kinetischen Effekt. Infolgedessen wird die Glasübergangstemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit und der Temperzeit der Probe beeinflusst ^[139, 141].

3.5 Methoden zur Messung der Grenzflächenspannung

Der folgende Abschnitt beinhaltet die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Methoden zur Bestimmung der Grenzflächenspannung. Da bei der Beschreibung der Grenzfläche zwischen zwei nichtmischbaren Phasen neben der allgemeinen Bezeichnung Grenzflächenspannung auch häufig der Begriff Oberflächenspannung verwendet wird, erfolgt vorab eine Definition beider Termini. Der Begriff Oberflächenspannung σ beschreibt im Verlauf dieser Arbeit ausschließlich die Grenzfläche flüssig/gasförmig. Während hingegen der Begriff Grenzflächenspannung γ nur für die Grenzfläche flüssig/flüssig gebraucht wird. Für die Bestimmung der Oberflächenspannung wurde die Ringmethode nach *Du Noüy* und für die Grenzflächenspannung die Spinning-Drop-Methode verwendet.

3.5.1 Ringmethode nach *Du Noüy*

Das Prinzip der Ringmethode nach *Du Noüy* ist in Abbildung 17 dargestellt. Für die Bestimmung der Oberflächenspannung wird der Ringkörper, der aus einer Platin-

Iridium-Legierung besteht, in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht. Beim Eintauchen ist darauf zu achten, dass der Ring vollständig von der Flüssigkeit benetzt wird. Die Eintauchtiefe beträgt in der Regel einige Millimeter. Anschließend wird der Ring aus der Flüssigkeit gezogen, so dass sich an der Oberfläche eine Flüssigkeitslamelle ausbildet. Die dazu notwendige Kraft F wird mittels eines Kraftaufnehmers, an dem der Ringkörper befestigt ist, gemessen. Als Kraftaufnehmer werden bei modernen kommerziellen Ringensimetern digitale Elektrowaagen verwendet ^[142, 143].

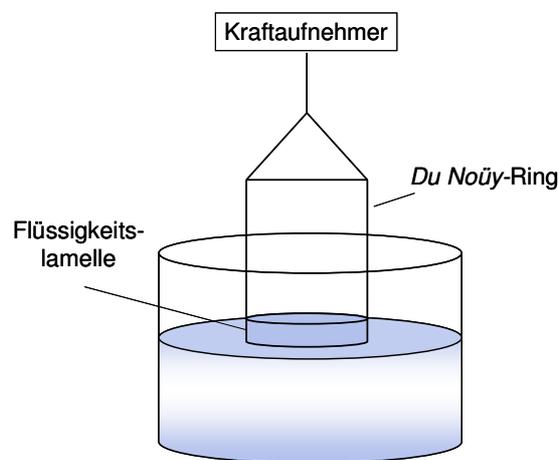


Abbildung 17: Ringmethode nach *Du Noüy*.

Anhand der gemessenen Kraft F und der Ringgeometrie lässt sich die Oberflächenspannung σ wie folgt berechnen ^[143]:

$$\sigma = \frac{F}{2 \cdot 2\pi r} \quad (9)$$

mit r = Ringradius, $2\pi r$ = Ringumfang.

Für die Berechnung der Oberflächenspannung muss der doppelte Ringumfang berücksichtigt werden, da die Flüssigkeit sowohl die Innen- als auch die Außenseite des Rings benetzt ^[142].

Mit Hilfe der Ringmethode nach *Du Noüy* können Oberflächenspannungen im Bereich von $\sigma = 1\text{-}80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ gemessen werden ^[142].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ringmethode nach *Du Noüy* eingesetzt, um die Oberflächenspannung von Polymethacrylat-Dispersionen vor und nach der Dialyse zur ermitteln.

3.5.2 Spinning-Drop-Methode

Im Jahr 1942 wurde die Spinning-Drop-Methode erstmals von *Vonnegut* präsentiert und damit der Grundstein für die Entwicklung von Spinning-Drop-Tensiometern (SDT) gelegt ^[144]. Das Prinzip der Spinning-Drop-Methode zeigt Abbildung 18. Um damit die Grenzflächenspannung zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten A und B zu messen, wird eine Glaskapillare zuerst mit der Flüssigkeit A befüllt und anschließend ein Tropfen der Flüssigkeit B eingebracht. Dabei gilt, dass die umgebende Flüssigkeit A eine größere Dichte aufweisen muss als die innere Flüssigkeit B. Wird die mit den Flüssigkeiten A und B befüllte Glaskapillare in Rotation um die horizontale Achse versetzt, wandert der Tropfen der Flüssigkeit B infolge der durch die Rotation resultierenden Zentrifugalkraft in das Zentrum der Kapillare und stabilisiert sich entlang der Rotationsachse. Durch Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit dehnt sich der Tropfen entlang der horizontalen Achse aus. Während der Tropfen bei niedrigen Drehzahlen kugelförmig vorliegt, führt eine Zunahme der Drehzahl zur Ausbildung von elliptischen Tropfen oder zylinderförmigen Tropfen mit abgerundeten Enden. Die Form des Tropfens bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Grenzflächenspannung und ist somit charakteristisch für die jeweilige Drehzahl ^[142, 144, 145].

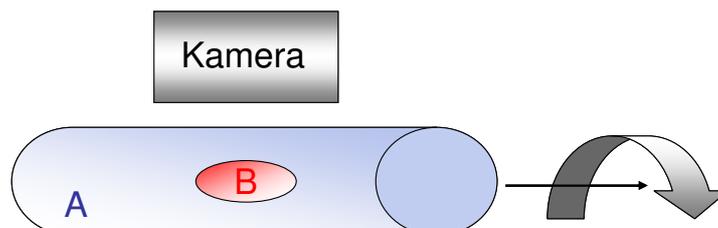


Abbildung 18: Prinzip der Spinning-Drop-Methode.

Das Tropfenprofil wird mittels einer Kamera aufgenommen, woraus sich dann die Grenzflächenspannung berechnen lässt. Abhängig von der Tropfenform werden unterschiedliche Algorithmen für die Berechnung eingesetzt. Die Gleichung nach *Vonnegut* wird für zylinderförmige Tropfen mit abgerundeten Ecken und die Gleichung nach *Young-Laplace* für kugelförmige Tropfen verwendet ^[144, 145].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Bestimmung der Grenzflächenspannung γ zwischen Methacrylat-Monomeren und Wasser die Gleichung nach *Cayias-Schechter-Wade* (CSW) für elliptische Tropfen angewendet ^[146]:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho\omega^2}{4C} \quad (10)$$

mit $\Delta\rho = \rho_A - \rho_B$, ω = Rotationsgeschwindigkeit, C = Formfaktor.

3.6 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie verwendet elektromagnetische Strahlung im ultravioletten (UV) bzw. sichtbaren (Vis) Spektralbereich, um das Absorptionsverhalten von Chromophoren (siehe 2.1) in anorganischen und organischen Verbindungen zu untersuchen. Der Arbeitsbereich von kommerziellen UV-Vis-Spektrometern liegt somit im Wellenlängenabschnitt von $\lambda = 200\text{--}800$ nm. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Einstrahlspektrometer, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 19 dargestellt ist, verwendet.

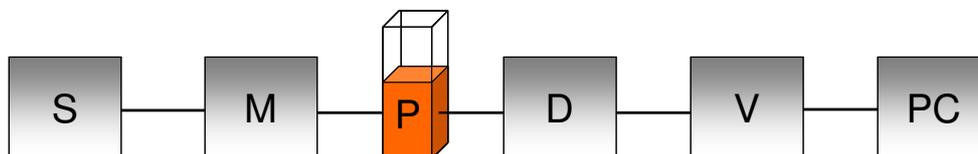


Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines Einstrahlspektrometers, S = Strahlungsquelle, M = Monochromator, P = Probe, D = Detektor, V = Verstärker.

Als Strahlungsquelle im sichtbaren Spektralbereich dienen Wolframhalogenlampen. Für den UV-Bereich werden Deuterium-Entladungslampen eingesetzt. Bei der Aufnahme eines UV-Vis-Spektrums erfolgt der Wechsel der Lampe automatisch. Im Anschluss an die Strahlungsquelle folgt der Monochromator. Dabei handelt es sich um ein Prisma aus Glas oder Quarz, das aus der polychromatischen Strahlung eine monochromatische erzeugt. Glasprismen können bis zu einer Wellenlänge von 400 nm und Quarzprismen bis zu einer Wellenlänge von 180 nm verwendet werden. Um eine mögliche Absorption der Strahlung durch das Prisma zu vermeiden, werden zunehmend Beugungsgitter als Monochromator eingesetzt. Die monochromatische Strahlung gelangt anschließend in den Probenraum und durchläuft die Küvette. Die Strahlung, die die Küvette verlässt, wird durch einen Detektor (Photodiode) in ein elektrisches Signal umgewandelt, verstärkt und mittels einer Datenverarbeitungseinheit registriert. Bei einem Einstrahlspektrometer werden Referenz (reines Lösungsmittel) und Probenlösung nicht parallel gemessen, sondern es wird zunächst ein Spektrum des reinen Lösungsmittels aufgenommen und abgespeichert. Dieses dient als Vergleichsspektrum für die im Anschluss zu messende Probelösung. Die Absorption A der Probe ergibt sich somit aus dem Vergleich der Intensitäten der transmittierten Strahlung für das reine Lösungsmittel und der Probelösung auf der Grundlage des *Lambert-Beerschen* Gesetzes ^[21, 147]:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot b = A \quad (11)$$

mit I_0 = Intensität der Strahlung nach dem Verlassen des reinen Lösungsmittels, I = Intensität der Strahlung nach dem Verlassen der Probelösung, ε = molare Absorptionskoeffizient, c = Konzentration der Probelösung, b = Schichtdicke der Probenlösung.

Die UV-Vis-Spektroskopie diente in der vorliegenden Arbeit dazu, anhand der Absorption von N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (PMI) dessen Gehalt in Polymethacrylat-Nanopartikeln zu ermitteln.

3.7 Fluoreszenz-Spektroskopie

Mit Hilfe der Fluoreszenz-Spektroskopie kann die Fluoreszenz von gasförmigen, flüssigen oder festen Stoffen untersucht werden. Unter Fluoreszenz versteht man die spontane Emission von Licht hervorgerufen durch Übergänge aus angeregten Singulettzuständen, z. B. S_1 , in den elektronischen Grundzustand S_0 (siehe 2.1.3.1.1) [24]. Für die Charakterisierung von fluoreszierenden Materialien werden in der Regel Fluoreszenz-Spektrometer eingesetzt (siehe Abbildung 20).

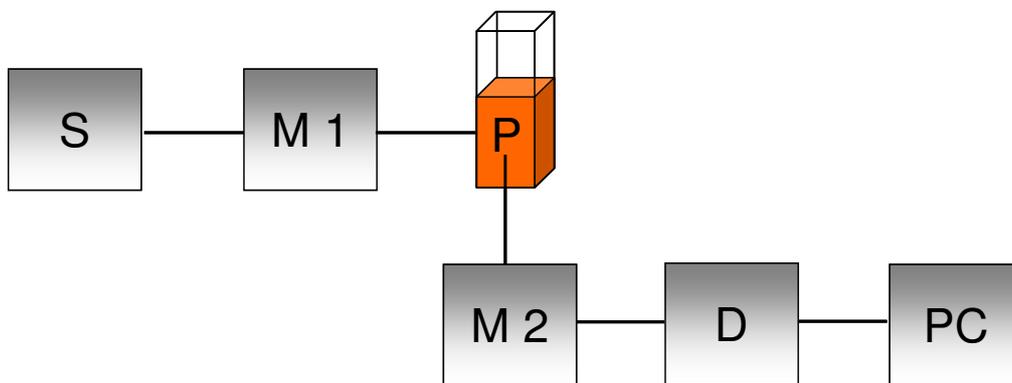


Abbildung 20: Schematischer Aufbau eines Fluoreszenz-Spektrometers, S = Strahlungsquelle, M1 und M2 = Monochromator, P = Probe, D = Detektor.

Als Strahlungsquellen dienen dabei Xenondampflampen, deren polychromatische Strahlung durch einen Monochromator (M1) in Strahlung einzelner Wellenlängen zerlegt wird. Als Monochromatoren werden Beugungsgitter verwendet. Das von der Probe emittierte Fluoreszenzlicht durchläuft einen zweiten Monochromator (M2) und wird mittels einer Photodiode detektiert. Für die Aufnahme eines Emissionsspektrums wird am Monochromator (M1) eine bestimmte Anregungswellenlänge eingestellt und der Monochromator (M2) durchgestimmt, so dass die emittierte Strahlung spektral zerlegt wird [25].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Fluoreszenz-Spektroskopie verwendet, um den fluoreszenzaktiven PMI-Gehalt in Polymethacrylat-Dispersionen und die Lumineszenz von Polymerfilmen zu untersuchen.

3.8 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ^[148]

Seit Beginn der neunziger Jahre gehört die ICP-OES zu den etablierten Methoden in analytischen Laboratorien und wird vorwiegend in der Umweltanalytik, z. B. für die Untersuchung von Trinkwasser, eingesetzt. Diese Technik ermöglicht den qualitativen und quantitativen Nachweis von chemischen Elementen in einem Konzentrationsbereich von $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ bis zu $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Hauptsächlich werden mittels ICP-OES flüssige Proben untersucht. Dazu wird die flüssige Probe zunächst durch einen Zerstäuber in ein Aerosol überführt und anschließend ins Plasma geleitet. Beim Plasma handelt es sich um ein ionisiertes Gas. Da es eine höhere Entropie aufweist als nichtionisierte Gase, bezeichnet man es auch als vierten Aggregatzustand. In der Regel wird für das Plasma in der ICP-OES Argon (Ar) als Betriebsgas eingesetzt. Es lässt sich aufgrund seiner höheren Kernladungszahl leichter ionisieren (Ar^+ -Ionen und freie Elektronen) als Helium und Neon. Gegenüber den Edelgasen Krypton und Xenon, die zwar eine höhere Kernladungszahl als Argon besitzen, hat Argon den Vorteil, dass es wesentlich kostengünstiger ist. Im Plasma herrschen Temperaturen von 6000 K bis zu 10 000 K, und mittels eines elektrischen Wechselfeldes werden die Ladungsträger, d.h. die Ar^+ -Ionen und freien Elektronen, in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt. Gelangt das Probenaerosol in das Plasma, durchläuft es verschiedene Zustände. Das Probenaerosol wird zunächst durch das Plasma getrocknet. Der sich dabei bildende Feststoff wird dann geschmolzen und schließlich verdampft. Im Anschluss daran zerfallen die Gasmoleküle in Atome und durch Kollision mit den freien Elektronen des Plasmas werden aus den Gasatomen der Probe Ionen gebildet. Angesichts der herrschenden Temperaturen im Plasma werden in der Probe enthaltene Metalle ionisiert, während hingegen Nichtmetalle nur teilweise ionisiert werden und somit auch atomar vorliegen. Die entstandenen Ionen bzw. Atome werden im Plasma angeregt, d. h. eines der äußeren Elektronen wird aus seinem Grundzustand in ein energetisch höher liegendes Orbital gehoben. Wenn das Elektron wieder in seinen Grundzustand zurückkehrt, wird die Anregungsenergie in Form elektromagnetischer Strahlung emittiert. Durch Beugungsgitter wird das emittierte Licht spektral zerlegt, und die einzelnen Wellenlängen werden durch

Photomultiplier oder Halbleiter detektiert. Anhand der Wellenlängen der emittierten Strahlung können die in der Probe enthaltenen Elemente identifiziert werden. Zudem ist es aufgrund der Kalibrierung mit unterschiedlich konzentrierten Einzelement-Standardlösungen möglich, aus der Intensität der Wellenlängen die Konzentration der entsprechenden Elemente in der Probe zu ermitteln ^[148].

Während die ICP-OES routinemäßig für den Nachweis und die Quantifizierung von Metallionen in wässrigen Lösungen eingesetzt wird ^[149], gibt es mittlerweile auch Beispiele, in denen die ICP-OES für die Charakterisierung von metallhaltigen Polymerdispersionen angewendet wurde ^[112, 113].

4 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die Synthesen der verschiedenen Nanomaterialien (metallhaltige Nanostrukturen, lumineszierende Polymerdispersionen und fluoreszierende Polymethacrylat-Dispersionen) mittels direkter Miniemulsionspolymerisation beschrieben. Außerdem werden die Präparation von Polymerfilmen und die Dialyse von Polymerdispersionen erläutert. Darüber hinaus wird in diesem Kapitel die Probenpräparation für die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden erklärt.

4.1 Synthesevorschriften

Eine detaillierte Aufstellung der Chemikalien, die für die Synthesen der Nanomaterialien verwendet wurden, befindet sich im Anhang 7.3. Die im Rahmen der Synthesen eingesetzten Monomere wurden vor ihrer Verwendung über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid gereinigt, um den Inhibitor zu entfernen. Die anderen Chemikalien wurden direkt und ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurde demineralisiertes Wasser für die Synthesen und Präparationsschritte verwendet.

4.1.1 Synthese von strukturierten, metallhaltigen Nanomaterialien

Gemäß der Vorschrift von *Ramírez* et al. wurden für die disperse Phase 0.3 g Monomer und die entsprechende Menge an Metallkomplex ($\text{Me} = \text{Metall}$), $\text{Me}(\text{tmhd})_n$ ($\text{tmhd} = 2,2,6,6\text{-Tetramethyl-3,5-heptandion}$) für 30 min bei 72 °C getempert^[17]. Das molare Verhältnis zwischen Komplex und Monomer betrug 1:50. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 16 mg Hexadekan hinzugefügt.

Für die Herstellung der kontinuierlichen Phase wurden unterschiedliche anionische Tenside und 17 Gew.-% Lutensol AT50 (bezogen auf die Monomermenge) in 2.7 g Wasser gelöst. Natriumalkylsulfate und Natriumdodecylphosphate wurden in einem molaren Verhältnis $\text{Me}(\text{tmhd})_n$:Tensid von 1:2 eingesetzt. Natriumcarboxylate wurden äquimolar zu $\text{Me}(\text{tmhd})_n$ verwendet.

Nach der Zugabe der dispersen zur kontinuierlichen Phase wurde die entstandene Emulsion für 1 h bei $1800 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ gerührt, und anschließend wurden 24 mg des öllöslichen Initiators, V59 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)), hinzugefügt.

Die Herstellung der Miniemulsion erfolgte mittels Ultraschall-Anwendung für 120 s (jeweils 5 s Puls und 10 s Pause) bei 70% Amplitude mit einem Branson Sonifier W450 digital ($1/8$ -Zoll-Spitze) unter Eisbadkühlung. Abschließend wurde die Miniemulsion für 12 h bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert.

4.1.2 Synthese von lumineszierenden Polymerdispersionen

Für die disperse Phase wurden entweder 2 Gew.-% oder 10 Gew.-% Ln-Cluster (bezogen auf die Monomermenge) in 0.2 g Monomer und 10 mg Hexadekan gelöst. Die Herstellung der kontinuierlichen Phase erfolgte, indem 53 mg Natriumdocylsulfat (SDS) in 1.8 g Wasser gelöst wurden.

Nach der Zugabe der dispersen zur kontinuierlichen Phase wurde die gebildete Emulsion für 1 h bei $1800 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ gerührt. Anschließend wurde die Emulsion mit 16 mg V59 versetzt.

Die Miniemulgierung erfolgte mittels Ultraschall-Anwendung für 150 s (jeweils 5 s Puls und 5 s Pause) bei 70% Amplitude mit einem Branson Sonifier W450 digital ($1/8$ -Zoll-Spitze) unter Eisbadkühlung. Abschließend wurde die Miniemulsion für 12 h bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert. Die Herstellung der reinen Polymerdispersionen erfolgte nach demselben Verfahren jedoch ohne Zusatz des Ln-Cluster.

Nach abgeschlossener Polymerisation wurde eine weiße (ohne Zusatz des Ln-Cluster) oder eine milchig-gelbe Dispersion (mit Zusatz des Ln-Cluster) erhalten.

4.1.3 Synthese von fluoreszierenden Polymethacrylat-Dispersionen

Für die disperse Phase wurde 1 mg N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (PMI) in 6 g Monomer und 250 mg Hexadekan gelöst. Die Herstellung der kontinuierlichen Phase erfolgte, indem unterschiedliche Mengen an SDS (siehe Tabelle 2) in 24 g Wasser gelöst wurden.

Nach der Zugabe der kontinuierlichen zur dispersen Phase wurde das Gemisch für 1 h bei $1800 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ voremulgiert und anschließend wurden 100 mg V59 hinzugefügt.

Die Herstellung der Miniemulsion erfolgte durch Ultraschall-Anwendung für 120 s bei 90% Amplitude mit einem Branson Sonifier W450 digital ($1/2$ -Zoll-Spitze) unter Eisbadkühlung. Im Anschluss wurde die Miniemulsion für 12 h bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert. Die im Zuge der Polymerisation entstandenen farbigen Dispersionen wurden in braunen PE-Flaschen aufbewahrt, um das Ausbleichen des PMI-Farbstoffs zu vermeiden.

Tabelle 2: Menge an SDS für die Synthese unterschiedlicher Polymethacrylat-Dispersionen.

Probe	Monomer	Abkürzung	SDS-Menge bezogen auf Monomermenge [%]
CH109-1	Methylmethacrylat	MMA	0.6
CH157	Propylmethacrylat	PMA	1.2
CH114-1	<i>iso</i> -Propylmethacrylat	ⁱ PMA	0.6
CH109-2	Butylmethacrylat	BMA	0.6
CH112-2	<i>tert</i> -Butylmethacrylat	^t BMA	0.6
CH109-3	Hexylmethacrylat	HMA	0.6
CH112-1	Cyclohexylmethacrylat	cHMA	0.6
JF025-1	Benzylmethacrylat	BenzylMA	0.6
JF025-2	Benzylmethacrylat	BenzylMA	1.2
JF025-3	Benzylmethacrylat	BenzylMA	2.4
CH114-4	Laurylmethacrylat	LMA	5.4
CH113-2	Stearylmethacrylat	SMA	3.0

4.2 Präparation von lumineszierenden Polymerfilmen

4.2.1 Präparation der Glasobjektträger (76 x 26 mm, Menzel-Glaser)

Die Glasobjektträger wurden in eine Lösung aus Milli-Q Wasser/ NH_3 / H_2O_2 50:25:25 v/v/v eingetaucht, für 1 h bei $73 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert und anschließend 10mal mit Milli-Q Wasser (Elix/Gradient, Millipore) und abschließend 2mal mit Ethanol gespült. Die behandelten Glasobjektträger wurden in Ethanol aufbewahrt.

4.2.2 Präparation von dünnen Polymerfilmen

Die Polymerdispersionen auf der Grundlage des Eu-Cluster wurden im Verhältnis 1:2 mit Wasser verdünnt. Von der verdünnten Dispersion wurden 100 µL auf einen behandelten Glasobjektträger gebracht. Anschließend erfolgte die Filmbildung mittels Rotationsbeschichtung (spin coating) bei verschiedenen Drehzahlen (1000, 2000 und 4000 min⁻¹) für 20 s (EC-101D/PM-101D Series, Headway Research Inc.).

4.2.3 Präparation von „dicken“ Polymerfilmen

Dafür wurden die Polymerdispersionen mit Hilfe eines Spatels auf unbehandelte Objektträger aufgestrichen (doctor-blading).

4.3 Dialysevorschriften

4.3.1 Dialyse von strukturierten, metallhaltigen Nanomaterialien

Für die Dialyse wurden die Dispersionen zunächst auf einen Feststoffgehalt von 1% mit Wasser verdünnt. Anschließend wurden 30 mL der verdünnten Dispersion in einem Dialyseschlauch VISKING Typ 20/32 (Carl Roth GmbH & Co) mit 2 L Wasser über 2 h dialysiert. Die Probennahme erfolgte in 15 min-Schritten, und nach 1 h wurde das Wasser ausgewechselt. Die einzelnen Proben wurden auf ihren Gadolinium- und Schwefel-Gehalt mittels ICP-OES untersucht.

4.3.2 Dialyse von fluoreszierenden Polymethacrylat-Dispersionen

Die fluoreszierenden Polymethacrylat-Dispersionen wurden auf einen Feststoffgehalt von 3% mit Wasser verdünnt. Von der verdünnten Dispersion wurden 30 mL in einem Dialyseschlauch VISKING Typ 20/32 gegen 5 L Wasser für 5 Tage dialysiert. Das Dialysegewässer (1 L) wurde pro Tag einmal gewechselt, und die Probennahme erfolgte vor und nach der Dialyse. Die entnommenen Proben wurden mittels ICP-OES auf ihren Schwefel-Gehalt untersucht.

4.4 Probenpräparation für die Charakterisierung

Photonkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS)

Die Messung der Partikelgrößen erfolgte mittels Photonkreuzkorrelationsspektroskopie unter Verwendung eines Nanophox Photonkreuzkorrelationssensors (Sympatec GmbH) mit einem HeNe-Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) bei einem Streuwinkel von 90° . Für die Bestimmung wurden $35 \mu\text{L}$ der Dispersion mit 1.5 mL Wasser verdünnt und bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Partikelgröße wurde als Durchschnittswert aus drei Einzelmessungen ermittelt und als x_{50} -Wert angegeben. Dieser Wert besagt, dass 50% der Partikel eine Größe aufweisen, die unter dem x_{50} -Wert liegt. Als Auswertalgorithmus wurde der auto-NNLS-Modus verwendet, wodurch auch multimodale Verteilungen aufgelöst werden können, sofern sich die verschiedenen Partikeldurchmesser mindestens um den Faktor 4 unterscheiden.

Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Analyse von metallbasierten Miniemulsionen vor dem Polymerisationsschritt und von Lyophilisaten metallbasierter Polymerdispersionen erfolgte mit einem Bruker Nano-STAR mit einem HI-STAR-Detektor (2 dimensional) bei Raumtemperatur und unter Anwendung von Cu-K_α -Strahlung $\lambda = 0.154 \text{ nm}$.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Aufnahmen erfolgten mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM 400, Philips) bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV . Dazu wurden die Dispersionen mit Wasser im Verhältnis $1:1000$ verdünnt, auf ein kohlenstoffbeschichtetes, 400 mesh Kupfernetz aufgebracht und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

Für die Ermittlung der Element-Zusammensetzung wurde ein TecnaiTM F20 (FEI) mit einem EEL-Spektrometer (Gatan) eingesetzt.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (Leo Gemini 1530, Zeiss) bei einer Beschleunigungsspannung von 0.1 keV durchgeführt. Für die Präparation wurden die Dispersionen im Verhältnis 1:1000 mit Wasser verdünnt, 4 μL der verdünnten Dispersion wurden auf einen Silicon-Wafer gebracht und bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

Rasterkraftmikroskopie

Die morphologische Untersuchung der dünnen Polymerfilme (siehe 4.2.2) erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie (Dimension 3100 CL, Veeco). Es wurde ein Cantilever (OMCL-AC160TS-W2, Olympus) im Nichtkontakt-Modus mit einer Resonanzfrequenz von etwa 300 kHz und einer Kraftkonstante von etwa $42 \text{ N}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet.

Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC)

Das thermische Verhalten der Polymer-Nanopartikel wurde mittels dynamischer Differentialkalorimetrie (DSC 7, Perkin Elmer) untersucht. Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen (T_g) erfolgte, indem die gefriergetrockneten Polymer-Nanopartikel von $-140 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $+140 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Rate von $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ thermisch behandelt wurden. Aus der erhaltenen DSC-Kurve wurde für die Auswertung der Mittelpunkt des Glasübergangstemperaturbereichs verwendet.

Zeta-Potentialmessungen

Das Zeta-Potential von Polymer-Nanopartikeln wurde mit einem NICOMP™ 380 Submicron Particle Sizer (PSS-NICOMP) bestimmt. Dazu wurden 50 μL der Dispersion mit einer wässrigen Lösung von KCl (10^{-3} M) auf ein Gesamtvolumen von 2.5 mL verdünnt. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt und die Messtemperatur betrug $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bestimmung der Filmdicke

Die Dicke der Polymerfilme wurde mit einem Step Profiler (P-16+, KLA-Tencor) bestimmt, indem zunächst mit einer Nadel ein dünner Streifen des Polymerfilms entfernt und anschließend dessen Profil abgerastert wurde. Das Rasterprofil wurde unter den folgenden Bedingungen (Rastergeschwindigkeit $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, Rasterrate 200 Hz, angewendete Kraft 1 mg) aufgenommen.

Lumineszenz- Spektroskopie

Photolumineszenz-Messungen der Lanthanoid (Ln)-Cluster und der Ln-haltigen Polymerdispersionen wurden mit einem Fluorolog3 Spektrofluorometer F13-22 (Horiba Jobin Yvon), das mit einem Czerny-Turner, einer 450 W Xenon-Lampe und einem R928P Photomultiplier ausgestattet ist, durchgeführt. Aufgrund der Empfindlichkeit der Proben gegenüber Luft erfolgten die Messungen in Ampullen aus Quarzglas mit hoher Reinheit.

Lumineszenz von Polymerfilmen

Die Lumineszenzspektren der dünnen Polymerfilme wurden mit einem hochauflösenden Fluoreszenzspektrometer (Spex Fluorolog II, Konfiguration 2.1.2) aufgenommen.

Die Aufnahme der Lumineszenzspektren „dicker“ Polymerfilme wurde an einem Fluoreszenzspektrometer (TIDAS FL3095 SL, J&M) durchgeführt.

Lebenszeit-Messung

Für die Bestimmung der Lebenszeit wurden die Proben bei einer Wellenlänge von $\lambda = 390 \text{ nm}$ mittels eines „Q-switched“ Nd:YVO₄-Lasers (AOT Ltd. MOPA) angeregt. Die Detektion erfolgte anhand eines Spektrographen (250IS, Chromex) in Kombination mit einem Streak-System (C5680 mit einer M5677-Einheit, Hamamatsu).

Paramagnetische Elektronenresonanz (EPR)-Spektroskopie

Die Aufnahme der EPR-Spektren erfolgte mit einem Miniscope 200 Spektrometer (Magnettech GmbH) ausgestattet mit einem rechteckigen Resonator (TE102). Die Messungen wurden bei konstanter Mikrowellen (MW)-Frequenz von 9.1–9.8 GHz (X-Band) durchgeführt. Dieser Modus wird auch als CW EPR-Spektroskopie bezeichnet (CW = continuous wave). Die Messtemperatur betrug 25 °C und wurde mit einem TC HO2 Temperaturregler (Magnettech GmbH) kontrolliert. Für die Analyse wurden die Miniemulsionen in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 1.5 mm (ringcap H[®], Hirschmann Laborgeräte) gefüllt. Die MW-Leistung betrug 10 µW. Die Modulationsamplitude wurde auf 0.02 mT mit einer Breite von 1 mT bezogen auf die zentrale Linie des Nitroxid-Spektrums eingestellt. Die Veränderung des Magnetfelds betrug 10 mT. Für die Aufnahme eines CW EPR-Spektrums wurden abhängig vom Signal-Rausch-Verhältnis zwischen 10 und 99 Einzelmessungen durchgeführt und daraus der Durchschnitt ermittelt. Die Messzeit für jede einzelne Messung betrug 60 s und es wurden dabei jeweils 4096 Datenpunkte aufgenommen. Die Hintergrundkorrektur der CW EPR-Spektren erfolgte mit einem selbstgeschriebenen MATLAB-Programm.

Messung der Oberflächenspannung

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung wurden die Polymethacrylat-Dispersionen im Verhältnis 1:10 mit Wasser verdünnt. Die Messung wurde mit einem Ringtensiometer DCAT 21 (dataphysics) bei 20 °C unter Verwendung eines *Du Noüy*-Rings mit einem Durchmesser von 4.85 mm und einem Drahtdurchmesser von 0.15 mm durchgeführt.

Messung der Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung zwischen Methacrylaten und Milli-Q Wasser wurde mit einem Spinning-Drop-Video-Tensiometer SVT 20 (dataphysics) bei 20 °C bestimmt. Die Messung der Grenzflächenspannung erfolgte bei 10000 U·min⁻¹ und unter Anwendung der *CSW* (*Cayias, Schechter, Wade*)-Gleichung.

UV-Vis-Spektroskopie

Die Bestimmung des PMI-Gehalts der Polymethacrylat-Dispersionen erfolgte mittels UV-Vis-Spektroskopie. Dazu wurden 20 mg der gefriergetrockneten Dispersion in 5 mL Chloroform gelöst. Das Absorptionsspektrum der Lösung wurde mit einem Lambda 25 UV/Vis-Spektrometer (Perkin-Elmer) im Bereich von 250 nm bis 750 nm mit einer Scangeschwindigkeit von $240 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ aufgenommen. Die Quantifizierung des PMI-Gehalts erfolgt anhand einer Kalibriergerade. Dazu wurden die Absorptionsspektren von unterschiedlich konzentrierten PMI-Lösungen in Chloroform aufgenommen und die Absorption bei der Anregungswellenlänge von $\lambda = 488 \text{ nm}$ gegen die jeweilige PMI-Konzentration aufgetragen. Anhand der experimentell ermittelten Absorption der Chloroform-basierten Polymethacrylat-Lösung bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ und der Kalibriergeraden lässt sich der PMI-Gehalt in μg pro mg Polymer für die jeweilige Polymethacrylat-Dispersion berechnen.

Fluoreszenz-Spektroskopie

Die Fluoreszenz-Spektren der Polymethacrylat-Dispersionen wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer (TIDAS FL3095 SL, J&M) aufgenommen. Dazu wurden die Polymerdispersionen in verschiedenen Verhältnissen 1:10, 1:50, 1:100, 1:500 und 1:1000 mit Wasser verdünnt. Die Anregung der verdünnten Polymerdispersionen erfolgte bei $\lambda = 420 \text{ nm}$ und $\lambda = 488 \text{ nm}$ und die Fluoreszenz-Intensität wurde bei $\lambda = 530 \text{ nm}$ aus den Emissionsspektren entnommen.

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Allgemeine Vorschrift

Die Bestimmung der Elementkonzentration erfolgte mit einem ICP-OES (Activa M, Hobriba Jobin Yvon) unter folgenden Bedingungen (Plasmaleistung 1250 W, Plasmagasfluss $12 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, Argonfluss im Zerstäuber $0.89 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ und Argondruck 2.90 bar). Für die Kalibrierung wurden Einzelelement-Standardlösungen verwendet. Diese wurden durch Verdünnung von reinen Einzelelement-Standardlösungen (1000

mg·L⁻¹) mit Milli-Q Wasser hergestellt. Der experimentelle Fehler zwischen unterschiedlichen Detektionswellenlängen und Messungen beträgt 5%.

Metallhaltige, strukturierte Polymerdispersionen

Für die Bestimmung des Gadolinium- und Schwefel-Gehalts wurden die Dispersionen im Verhältnis 1:10 mit einer wässrigen Triton X100-Lösung (5 Gew.-%) verdünnt.

Lumineszierende Polymerdispersionen

Um die Menge an Ln-Cluster mittels ICP-OES zu ermitteln, wurden die Polymerdispersionen im Verhältnis 1:100 mit Milli-Q Wasser verdünnt.

Fluoreszierende Polymethacrylat-Dispersionen

Die Polymethacrylat-Dispersionen wurden für die Schwefel-Bestimmung mit einer wässrigen Triton X100-Lösung (5 Gew.-%) auf ein Verhältnis von 1:20 verdünnt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthese und Charakterisierung von metallhaltigen, strukturierten, weichen Nanomaterialien

In einer früheren Arbeit wurde festgestellt, dass durch die Verwendung von Lanthanoid (Ln)- β -Diketonat-Komplexen in Gegenwart von esterhaltigen Monomeren mittels Miniemulsionspolymerisation hochgeordnete, lamellare Strukturen, die eine „zwiebelartige“ Morphologie aufweisen, erzeugt werden können ^[17]. *Ramírez* et al. vermuteten, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Monomer und den freien Koordinationsstellen des Ln-Komplexes als Ursache für die Strukturformation formuliert werden kann. Dabei wurde neben den Hybrid-Nanopartikeln auch die Miniemulsion vor der Polymerisation untersucht. Jedoch konnte nicht abschließend beurteilt werden, in welchem Schritt des Miniemulsionsprozesses die Ausbildung der lamellaren Schichten erfolgt, ob es sich dabei um einen Trocknungseffekt handelt und welche Komponenten an der Strukturformation beteiligt sind.

Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit weitergehende Untersuchungen vorgenommen, die sich nicht nur auf die Polymerdispersion und deren Lyophilisat, sondern auch auf die Miniemulsion vor dem Polymerisationsschritt konzentrierten, mit dem Ziel, einen detaillierteren Einblick in die Strukturformation zu erhalten. Vor allem war es von Bedeutung herauszufinden, zu welchem Zeitpunkt die Strukturformation erfolgt, denn die Ergebnisse von *Ramírez* et al. deuten daraufhin, dass die Ausbildung von lamellaren Schichten bereits in der Miniemulsion stattfindet. Darüber hinaus sollte untersucht werden, von welchen Parametern die Strukturformation abhängt. Aus diesem Grund wurde zunächst die Miniemulsion mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden im Folgeschritt eingesetzt, um die Strukturformation und die Eigenschaften der Nanomaterialien gezielt steuern zu können. Somit wurde neben der Tensidart und dessen Kettenlänge auch die Art des Monomers variiert. Darüber hinaus erfolgte nicht nur die Einbettung von Ln(tmhd)₃-Komplexen, sondern es wurden auch tmhd-Komplexe von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen eingesetzt

und deren Eignung zur Strukturbildung untersucht.

Im bisherigen Verlauf der Arbeit wurde das Tensid Natriumdodecylsulfat als SDS abgekürzt. Für dieses Kapitel wird dafür die Abkürzung C12S verwendet, um die Struktur des Tensids zu verdeutlichen und damit zum besseren Verständnis der Ergebnisse beizutragen. Der Teil „C12“ beschreibt dabei die Anzahl an C-Atomen und „S“ steht für die Sulfat-Kopfgruppe. Folglich werden die in diesem Kapitel verwendeten Alkylsulfate als CN_cS (N_c = Anzahl der C-Atome in der Kohlenstoffkette) abgekürzt. Dementsprechend trägt das Tensid Natriumdodecylphosphat die Abkürzung C12P. Die im Rahmen dieses Kapitels verwendeten Natriumcarboxylate werden als CN_cC abgekürzt. So wird z. B. Natriumlaurat als C12C abgekürzt. C12 beschreibt die Anzahl an C-Atomen im Natriumlaurat, wobei ein C-Atom davon Bestandteil der Carboxyl-Gruppe ist.

5.1.1 Charakterisierung der Strukturbildung

5.1.1.1 Untersuchung der Miniemulsion vor der Polymerisation

Um beurteilen zu können, ob eine lamellare Ordnung bereits in der Miniemulsion oder erst im Zuge der Polymerisation bzw. Trocknung erfolgt, wurde die Miniemulsion mittels paramagnetischer Elektronenresonanz (EPR)-Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. Neben der Bestimmung des Zeitpunkts sollten auch Informationen über die Zusammensetzung der Lamellen gewonnen werden.

5.1.1.1.1 Untersuchung der Miniemulsion mittels EPR-Spektroskopie

Die Untersuchung der Miniemulsion mittels CW EPR-Spektroskopie, d. h. bei konstanter Mikrowellen-Frequenz (CW = continuous wave) wurde von Frau Dr. Jeannine Heller im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführt ^[150]. Um einen detaillierteren Einblick in den Mechanismus der Strukturbildung und die dabei ablaufenden Prozesse zu erhalten, wurde die Miniemulsion für die CW EPR-Messung mit der spinmarkierten Fettsäure 5-DOXYL-stearinsäure (5-DSA) versetzt (siehe Abbildung 21).

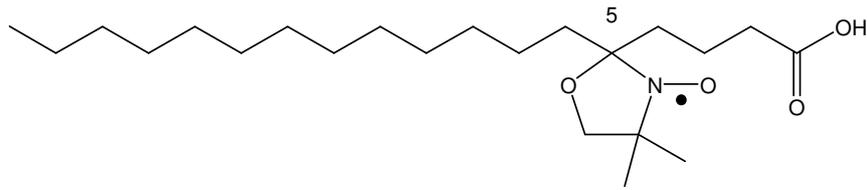


Abbildung 21: Strukturformel von 5-DOXYL-stearinsäure (5-DSA).

Bei diesem stabilen freien Radikal handelt es sich um ein Nitroxid-Derivat. Allgemein werden Nitroxide in der EPR-Spektroskopie eingesetzt, um Informationen über strukturelle und dynamische Änderungen in einem System zu erhalten. Aufgrund des amphiphilen Charakters kann 5-DSA bei der Herstellung der Miniemulsion (ME) (siehe Abschnitt 2.4 und 4.1.1) dem Tensid beigemischt werden und dient somit als Spinsonde ^[150, 151]. Als Tenside wurden Natriumstearat (C18C) bzw. Natriumoctadecylsulfat (C18S) verwendet und jeweils 5 Mol.-% der eingesetzten Tensidmenge wurden durch 5-DSA ersetzt. Zudem wurden für die Herstellung der Miniemulsion der Ln-Komplex $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und das Monomer Methylmethacrylat (MMA) eingesetzt. In Abbildung 22 (A) sind die CW EPR-Spektren von 5-DSA in Miniemulsionen, die mit C18C und sowohl mit (rot) als auch ohne $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ (schwarz) hergestellt wurden, dargestellt. Der Vergleich beider Spektren zeigt, dass das CW EPR-Spektrum von 5-DSA mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ -Komplex zwei Spezies (1 und 2) aufweist im Gegensatz zum Spektrum ohne Komplex, das nur die Spezies 1 besitzt. Die Spezies 1 und 2 von 5-DSA unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Rotationsdynamik - 1 steht für die schnell rotierende und 2 für die langsam rotierende Spezies. Das Auftreten der in ihrer Rotationsdynamik eingeschränkten Spezies 2 ist auf die Anwesenheit des Komplexes und einer damit verbundenen Wechselwirkung zurückzuführen. Daraus lässt sich auch folgern, dass das anionische Tensid C18C mit dem Komplex wechselwirkt. Auch die CW EPR-Spektren von 5-DSA in Miniemulsionen, die mit C18S hergestellt wurden (siehe Abbildung 22 (B)), zeigen bei Anwesenheit von $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ zwei Spezies für 5-DSA. Die Spezies 2 rotiert langsamer und aus der eingeschränkten Rotationsdynamik lässt sich auf eine Wechselwirkung mit dem Komplex schließen. Somit liegt auch im Fall von C18S eine Wechselwirkung mit dem $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ -Komplex vor.

Vergleicht man aber die CW EPR-Spektren von 5-DSA mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ für C18C und C18S zeigen sich deutliche Unterschiede, die nahe legen, dass Carboxylat (C18C) und Alkylsulfat (C18S) unterschiedlich mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ wechselwirken ^[150].

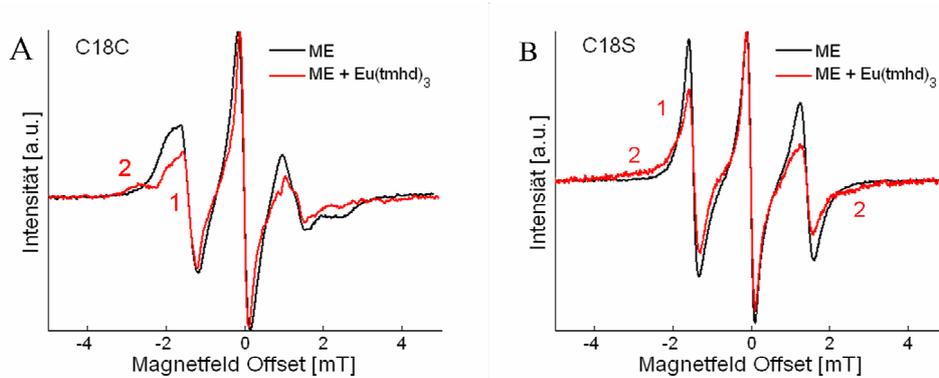


Abbildung 22: CW EPR-Spektren von 5-DSA in MMA-Miniemulsionen, hergestellt mit Natriumstearat (C18C) (A) und Natriumoctadecylsulfat (C18S) (B) ohne (schwarz) und mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ (rot).

5.1.1.1.2 Untersuchung der Miniemulsion mittels SAXS

Die mittels EPR-Spektroskopie untersuchte Miniemulsion, bestehend aus $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$, Methylmethacrylat (MMA) und Natriumstearat (C18C), wurde zudem mit Hilfe von SAXS untersucht. Das entsprechende Diffraktogramm, das in Abbildung 23 dargestellt ist, enthält Reflexe bei $2\theta=1.8^\circ$, 3.6° und 5.4° , die auf eine 1., 2 und 3. Ordnung der lamellaren Struktur zurückzuführen sind. Daraus kann gefolgert werden, dass bereits in den Monomertröpfchen der Miniemulsion eine lamellare Anordnung vorliegt.

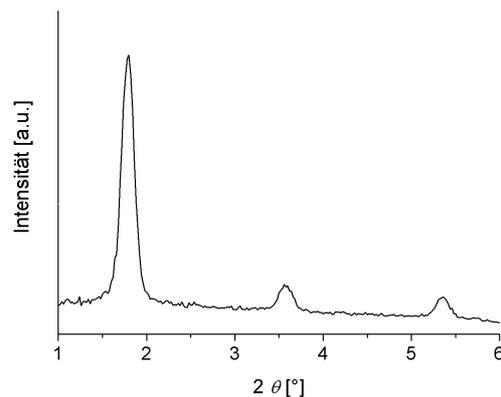


Abbildung 23: SAXS-Diffraktogramm einer Miniemulsion, hergestellt mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$, MMA und C18C.

Basierend auf diesem Ergebnis wurden Miniemulsionen auf der Grundlage des Monomeren MMA mit unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert, um eruiert zu können, welche Komponenten und welche Wechselwirkungen für die Ausbildung von lamellaren Strukturen verantwortlich sind. Es wurden eine MMA-Miniemulsion mit Natriumdodecylsulfat (C12S), eine mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und Lutensol AT50 und eine mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und C12S hergestellt und mittels SAXS untersucht. Die Diffraktogramme der MMA-Miniemulsionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung sind in Abbildung 24 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass nur das Diffraktogramm der MMA-Miniemulsion, die mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und C12S hergestellt wurde, einen Reflex ($2\theta=2.5^\circ$) aufweist. Weder die MMA-Miniemulsion, die nur mit C12S ohne Komplex, noch die MMA-Miniemulsion, die mit Eu-Komplex und Lutensol AT50 synthetisiert wurden, weisen einen Reflex im Diffraktogramm auf. Folglich tritt eine Strukturbildung nur dann auf, wenn sowohl der Eu-Komplex, als auch das anionische Tensid, C12S, für die Herstellung der Miniemulsion verwendet werden. Mit der Kombination aus Eu-Komplex und dem nichtionischen Tensid Lutensol AT50 ist es nicht möglich, die Strukturbildung einzuleiten. Diese Ergebnisse untermauern die EPR-Messungen, aus denen eine Wechselwirkung zwischen Eu-Komplex und anionischem Tensid hervorgeht. Zudem stimmen diese Beobachtungen sehr gut mit den Ergebnissen von *Ramírez* et al. überein, denn die in dieser Arbeit beschriebenen strukturierten Hybrid-Nanopartikel auf der Basis von Ln- β -diketonat-Komplexen und esterhaltigen

Monomeren (Polymeren) wurden auch in Gegenwart von C12S synthetisiert und mittels SAXS vor und nach der Polymerisation untersucht [17].

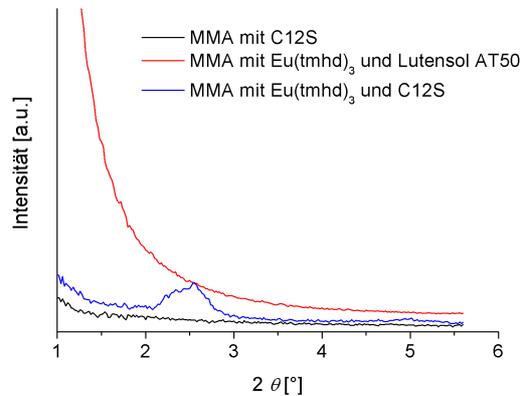


Abbildung 24: SAXS-Diffraktogramme von MMA-Miniemulsionen unterschiedlicher Zusammensetzung.

Jedoch darf nicht außer Acht gelassen werden, dass auch das MMA als Elektronendonator wirken und damit, wie von *Ramírez et al.* vermutet, auch an die freien Koordinationsstellen der Lewis-Säure, $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$, binden und an der Strukturbildung beteiligt sein kann. Um die Rolle des Monomeren bei der Strukturbildung erfassen zu können, wurde zudem eine Miniemulsion mit Styrol, $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und C12S synthetisiert und mittels SAXS untersucht. Bei Styrol handelt es sich um ein Vinyl-Monomer, jedoch enthält es keine zur Koordination befähigte Ester-Gruppe. Die Diffraktogramme der Styrol- und MMA-Miniemulsion mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und C12S sind in Abbildung 25 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass die Styrol-Miniemulsion, verglichen mit der MMA-Miniemulsion, auch einen Reflex bei $2\theta=2.5^\circ$ aufweist. Somit lässt sich folgern, dass auch im Fall der Styrol-Miniemulsion eine lamellare Ordnung vorliegen muss und die Strukturbildung nicht auf esterhaltige Monomere beschränkt ist.

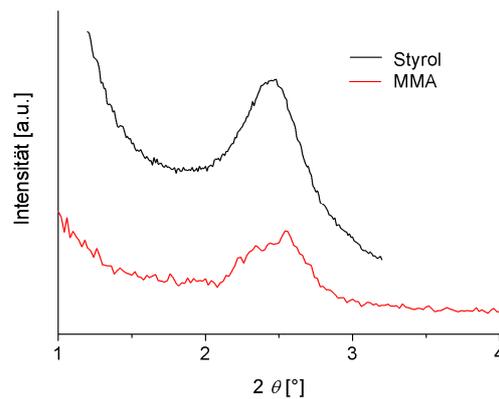


Abbildung 25: SAXS-Diffraktogramme von Miniemulsionen, hergestellt mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$, C12S und verschiedenen Monomeren.

Neben Styrol wurde zudem eine Miniemulsion mit dem nicht polymerisierbaren Lösungsmittel Ethylbenzol, das strukturelle Ähnlichkeiten zu Styrol aufweist, $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und C12S hergestellt und mittels SAXS analysiert. Das entsprechende Diffraktogramm in Abbildung 26 weist ebenfalls einen Reflex bei $2\theta=2,5^\circ$ auf und verdeutlicht, dass die Strukturbildung unabhängig von der Art des Monomeren bzw. des organischen Lösungsmittels ist. Darüber hinaus kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die Ausbildung einer lamellaren Ordnung nicht nur auf einer Koordination zwischen dem $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ -Komplex und dem MMA beruht. Vielmehr belegen diese Ergebnisse, dass die Strukturbildung auf eine Wechselwirkung zwischen $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und C12S zurückzuführen ist. Die SAXS-Messungen unterstreichen somit die Resultate der EPR-Spektroskopie, dass die Strukturbildung auf eine Koordination zwischen $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ und anionschem Tensid zurückzuführen ist.

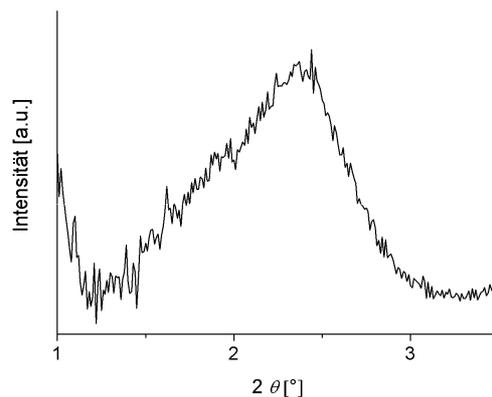


Abbildung 26: SAXS-Diffraktogramm einer Miniemulsion, hergestellt mit $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$, Ethylbenzol und C12S.

Als Schlussfolgerung lässt sich erkennen, dass die Strukturbildung bereits in den Monomertröpfchen der Miniemulsion vorliegt und nicht im Zuge von Phasenseparation während der Trocknung oder der Polymerisation erfolgt.

5.1.1.2 Untersuchung der Polymerdispersion mittels ICP-OES

Anhand der EPR- und SAXS-Messungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Strukturbildung um eine Wechselwirkung zwischen $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ -Komplex und anionischem Tensid handelt. Aus den EPR-Messungen geht zudem hervor, dass Carboxylate und Alkylsulfate ein unterschiedliches Koordinationsverhalten mit dem Eu-Komplex aufweisen. Diese Unterschiede können dadurch begründet werden, dass Carboxylate meist als zweizählige ^[152, 153] und Alkylsulfate üblicherweise als einzählige ^[154] Liganden angebunden werden. Jedoch ist es anhand der EPR-Experimente nicht möglich, eine Aussage über die Stöchiometrie der entstehenden Verbindung aus Eu-Komplex und anionischem Tensid zu treffen. Um die Art der Koordination (einzählige oder zweizählige) beschreiben zu können, ist es notwendig, das molare Verhältnis zwischen Komplex und Tensid zu ermitteln.

Diese Untersuchung erfolgte mittels ICP-OES, denn diese Methode erlaubt es, die Konzentration einzelner Elemente in Dispersion zu bestimmen. Es ist damit möglich, anhand der experimentell detektierten Konzentrationen von Lanthanoid und

Schwefel, das molare Verhältnis von Ln-Komplex und C12S zu berechnen. Dafür wurden eine Gd(tmhd)₃-haltige Polymerdispersion und eine reine Polymerdispersion, die beide mit MMA und C12S unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, dialysiert und der Gd- und S-Gehalt mittels ICP-OES bestimmt. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen kann man davon ausgehen, dass die Strukturbildung auf einer Wechselwirkung zwischen Ln-Komplex und anionischem Tensid beruht und bereits in den Monomertröpfchen der Miniemulsion erfolgt. Die anschließende Polymerisation stellt eine 1:1 Kopie der Miniemulsion dar, d. h. es bilden sich strukturierte Hybrid-Nanopartikel, wie sie bereits von *Ramírez* et al. beschrieben wurden^[17]. Demzufolge muss C12S, das für die Strukturbildung verantwortlich ist, im Monomertröpfchen bzw. im Hybrid-Nanopartikel lokalisiert sein. Neben dem C12S, das sich im Tröpfchen bzw. Partikel befindet und mit dem Komplex koordiniert, gibt es auch C12S, das sich auf der Tröpfchen- bzw. Partikeloberfläche befindet und ausschließlich der Stabilisierung dient. Aus diesem Grund erfüllt das C12S im Fall der Gd-haltigen PMMA-Dispersion zwei Funktionen – Strukturierung und Stabilisierung (siehe Abbildung 27 (A)). Um den Anteil an C12S bestimmen zu können, der ausschließlich für die Strukturbildung verantwortlich ist, wurden die Polymerdispersionen dialysiert. Dabei wird C12S, das sich auf der Partikeloberfläche befindet und zur Stabilisierung der Dispersion benötigt wird, entfernt. Darüber hinaus trägt die Dialyse auch dazu bei, frei vorliegendes C12S aus der Dispersion zu entfernen.

In der reinen PMMA-Dispersion hingegen befindet sich das C12S auf der Partikeloberfläche und kann ausschließlich für die Stabilisierung genutzt werden (siehe Abbildung 27 (B)). Infolgedessen müsste die Dialyse der Gd-haltigen PMMA-Dispersion verglichen mit der Dialyse der reinen PMMA-Dispersion schneller zur Koagulation der Partikel führen, da weniger C12S für die Stabilisierung vorhanden ist.

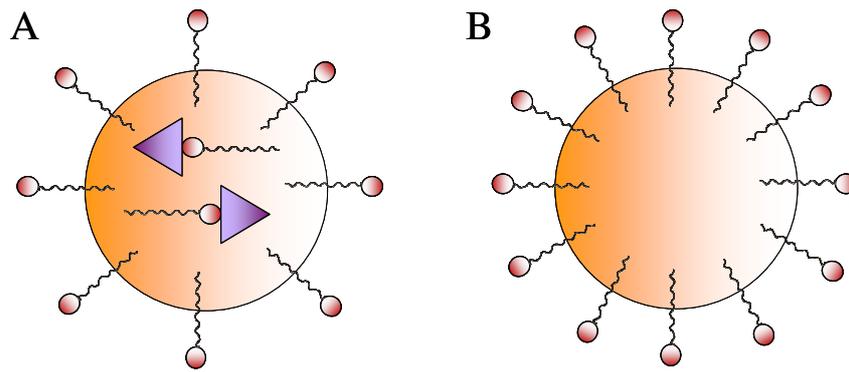


Abbildung 27: Anordnung von C12S im Polymerpartikel: Gd-haltige Polymerdispersion (A), reine Polymerdispersion (B).

Die Gd-haltige Polymerdispersion koagulierte bereits nach wenigen Dialyseschritten. Während hingegen die reine Polymerdispersion über einen Dialysezeitraum von mehreren Tagen stabil war. Die Koagulation der Gd-haltigen Polymerdispersion kann auch anhand der Partikelgröße belegt werden, denn während der Dialyse erfolgte eine Zunahme von 59 auf 139 nm. Die Partikelgröße der reinen Polymerdispersion dagegen veränderte sich im Zuge der Dialyse nur unwesentlich (von 63 auf 62 nm). Die dialysierten Proben wurden anschließend mittels ICP-OES auf ihren Schwefel- und Gadolinium-Gehalt untersucht, um daraus das molare Verhältnis zwischen $\text{Gd}(\text{tmhd})_3$ und C12S berechnen zu können. Jedoch wurden nur dialysierte Proben bis kurz vor der Koagulation mittels ICP-OES analysiert, weil in diesen Proben noch eine homogene Verteilung vorliegt und somit eine Aussage über die gesamte Probe vorgenommen werden kann. Für die dialysierte Gd-haltige Polymerdispersion wurde ein Schwefel-Gehalt von 85% der Theorie gemessen. Im Fall der reinen Polymerdispersion ergab die ICP-Bestimmung nach der gleichen Anzahl an Dialyseschritten ebenfalls einen Schwefel-Gehalt von 84% der Theorie. Zudem wurde der Schwefel-Gehalt der reinen PMMA-Dispersion nach einem Dialysezeitraum von 6 Tagen bestimmt (10% der Theorie). Dieses Ergebnis verdeutlicht, dass nur 10 bis 15% des eingesetzten C12S für die Stabilisierung der reinen PMMA-Partikel benötigt werden und zwischen 85 und 90% mittels Dialyse entfernt werden können. Im Fall der Gd-haltigen Polymerdispersion dagegen ist es nur möglich, 15% der eingesetzten C12S-Menge durch Dialyse zu entfernen, bevor die Dispersion

koaguliert. Daraus kann gefolgert werden, dass diese 15% C12S für die Stabilisierung der Partikel verantwortlich sind. Die restlichen 85% C12S sind für die Partikelstabilisierung nicht zugänglich, da sie in die Strukturbildung eingebunden sind. Zusammen mit dem ebenfalls mittels ICP-OES bestimmten Gd-Gehalt lässt sich für die dialysierte Gd-haltige Polymerdispersion (vor der Koagulation) ein molares Verhältnis zwischen $\text{Gd}(\text{tmhd})_3$ und C12S von ca. 1:3 berechnen. Aufgrund dieses Ergebnisses lässt sich folgern, dass C12S mehr als eine freie Koordinationsstellen des Gd-Komplexes belegt. Somit fungiert das C12S vermutlich als einzähniger Ligand.

5.1.1.3 Untersuchung der Polymerdispersion im getrockneten Zustand

Die SAXS-Messungen haben gezeigt, dass die Strukturbildung bereits in der Miniemulsion vorliegt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass Polymerisations- oder Trocknungseffekte die Ausbildung einer lamellaren Ordnung induzieren. Deshalb wurden für die weitergehende Charakterisierung der Strukturbildung auch Polymerdispersionen im getrockneten Zustand bzw. deren Lyophilisate verwendet.

Die Partikelgrößen und Feststoffgehalte der metallhaltigen Polymerdispersionen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Daraus kann gefolgert werden, dass die Metall(Me)-Komplexe, $\text{Me}(\text{tmhd})_n$, den Miniemulsionspolymerisationsprozess nicht stören.

Anhand der SAXS-Messungen in Miniemulsion konnte gezeigt werden, dass die Strukturbildung nicht nur auf esterhaltige Monomere beschränkt ist. Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl von Monomeren eingesetzt, um Gd-haltige, strukturierte Nanomaterialien unter Verwendung von anionischen Tensiden zu erzeugen. Obwohl die Polymermatrix an der Strukturbildung unbeteiligt ist, beeinflusst sie in entscheidendem Maße die Morphologie der strukturierten Nanomaterialien aufgrund verschiedener Glasübergangstemperaturen (T_g s) der Polymere ^[70, 98]. Unter Verwendung von Polymeren mit einem T_g höher als Raumtemperatur, z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA), Polybenzylmethacrylat (PBenzylMA) oder Polystyrol (PS) bleibt die partikuläre Struktur erhalten und die Nanostrukturen werden im Partikel eingeschlossen (Abbildung 28). Im Fall von Poly-laurylmethacrylat (PLMA),

das aufgrund seines geringen T_g (-55 °C) zur Filmbildung neigt, können die Nanostrukturen in einen Polymerfilm eingebettet werden (siehe Abbildung 30 (C)).

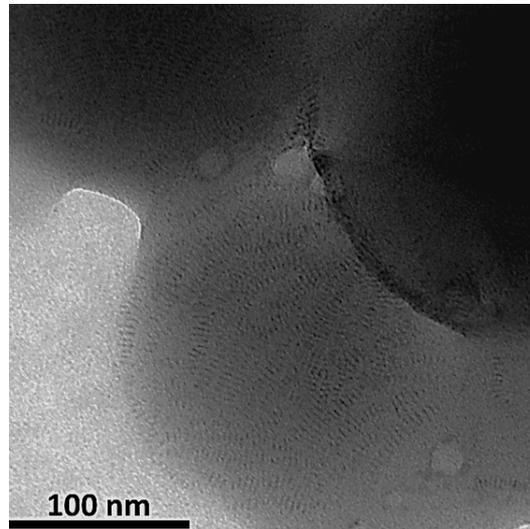


Abbildung 28: TEM-Aufnahme von Gd-haltigen, strukturierten Nanopartikeln aus PBenzylMA hergestellt mit Natriumlaurat (C12C).

Die Element-Zusammensetzung der Nanostrukturen wurde im getrockneten Zustand mittels Transmissionselektronenmikroskopie in Kombination mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht. In der TEM-Aufnahme in Abbildung 29 ist die Elementverteilung für Gd-haltige Nanostrukturen auf der Basis von PBenzylMA und Natriumlaurat (C12C) dargestellt. Die Aufnahme im normalen Kontrast zeigt die lamellare Struktur, die charakteristisch für Carboxylat-basierte Tenside ist (siehe Abbildung 30 (C)). Die Elementverteilung (Abbildung 29, kleines Bild) verdeutlicht, dass die Lamellen aus abwechselnden Gd- und Kohlenstoffschichten bestehen und die Gd-Komplex-Moleküle somit durch eine Schicht aus Tensid, Polymer oder beidem voneinander getrennt werden. Diese Beobachtung unterstützt die Ergebnisse der SAXS- und EPR-Messungen, dass der Komplex eine entscheidende Rolle bei der Strukturbildung einnimmt.

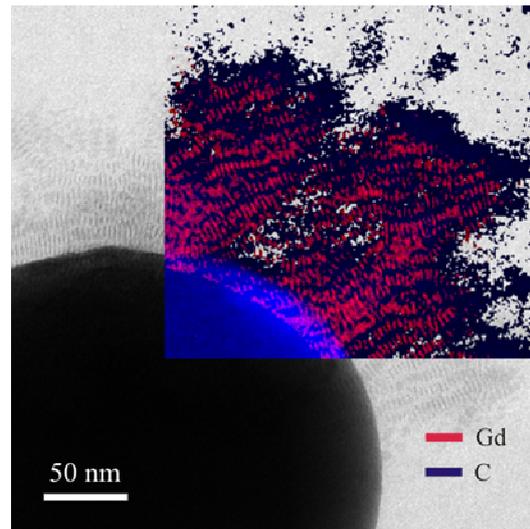


Abbildung 29: TEM-Aufnahme mit Elementverteilung für $\text{Gd}(\text{tmhd})_3/\text{PBenzylMA}/\text{C12C}$ -Nanostrukturen.

5.1.2 Design von metallhaltigen, strukturierten, weichen Nanomaterialien

Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Strukturbildung und die dafür verantwortlichen Parameter genauer untersucht. Die daraus gewonnen Erkenntnisse sollen im folgenden Abschnitt gezielt eingesetzt werden, um metallhaltige Nanostrukturen mit unterschiedlichen Morphologien, Schichtabständen und Metallzentren zu synthetisieren.

5.1.2.1 Einfluss der Tensidart und deren Kettenlänge

Wie bereits aus den SAXS-Messungen in Miniemulsion hervorgeht, sind anionische Tenside, z.B. langkettige Carboxylate und Alkylsulfate, für die Ausbildung von lamellaren Phasen in den Monomertröpfchen der Miniemulsion nötig (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24). Zudem belegen die SAXS-Messungen, dass unter Verwendung des nichtionischen Tensids, Lutensol AT50 keine Strukturbildung erfolgt. Die Ausbildung von lamellaren Phasen ist somit auf anionische Tenside beschränkt, denn auch die Anwendung des kationischen Tensids, Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) führt zu keiner Strukturbildung.

Aus diesem Grund wurden in diesem Abschnitt anionische Tenside mit unterschiedlichen Kopfgruppen (Carboxylate, Sulfate und Phosphate) eingesetzt und deren Einfluss auf die Morphologie und den Schichtabstand der Nanostrukturen untersucht. Die Charakterisierung mittels TEM und SAXS beschränkte sich auf die Polymerdispersion im getrockneten Zustand bzw. auf deren Lyophilisat.

Anhand der SAXS- und EPR-Ergebnisse ist die Wechselwirkung zwischen Ln-Komplex und Tensid maßgeblich für die Strukturbildung. Entscheidend dabei ist die Geometrie der Ln- β -Diketonat-Komplexe, die in Abschnitt 2.2.2.2 ausführlich beschrieben wurde. Aufgrund ihrer ungesättigten Koordinationssphäre reagieren diese Komplexe bevorzugt mit Elektronendonatoren, die die freien Koordinationsstellen am Komplex belegen können ^[50]. Das Koordinationsverhalten von Ln- β -Diketonaten wurde in der Vergangenheit hinsichtlich ihres Einsatzes als NMR-Shift-Reagenzien vielfach untersucht ^[47, 53, 155]. Dabei konnten unterschiedliche Koordinationsmuster festgestellt werden. Substratmoleküle, wie z.B. Dimethylsulfoxid (DMSO), Hexamethylphosphoramid (HMP) oder Dimethylformamid (DMF) koordinieren mit Ln- β -Diketonaten in einem molaren Verhältnis Komplex:Substrat von 1:2 ^[156]. Die Anbindung von Dimethoxyethan (DME) an Gd(tmhd)₃ hingegen führt zu einem Addukt mit dem molaren Verhältnis 1:1, DME wirkt somit als zweizähliger Ligand ^[157]. Für die Synthese der metallhaltigen Nanostrukturen mit unterschiedlichen anionischen Tensiden wurde das Verhältnis Gd(tmhd)₃:Tensid gemäß diesen Ergebnissen gewählt. Natriumalkylsulfate und Natriumdodecylphosphat (C12P) wurden in einem molaren Verhältnis Gd(tmhd)₃ zu Tensid von 1:2 eingesetzt. Im Fall der Natriumcarboxylate wurde ein äquimolares Verhältnis gewählt, da Carboxylate vorrangig bidentat koordinieren ^[152, 153].

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 30 zeigen Gd-haltige, strukturierte, weiche Nanomaterialien, die mit Sulfat-, Phosphat- und Carboxylat-basierten Tensiden synthetisiert wurden. Diese Tenside weisen alle dieselbe Anzahl an C-Atomen in der Kohlenstoffkette auf. Unter Verwendung von C12S (A) und C12P (B) ergeben sich strukturierte Nanomaterialien mit einer „zwiebelartigen“ Morphologie, die einen Durchmesser von 200 nm aufweisen. Die Anwendung von C12C (C) führt zu „kebartigen“ Strukturen, die eine Breite von 100 nm und eine Länge von 400 nm besitzen und aus einzelnen Lamellen mit einer Breite von 15 – 20 nm aufgebaut sind.

Obwohl all diese Tenside zu einer lamellaren Struktur führen, zeigen sich deutliche Unterschiede bei der Anordnung der Lamellen. Da die verwendeten anionischen Tenside dieselbe Anzahl an C-Atomen aufweisen, müssen die Unterschiede in der Morphologie auf die Kopfgruppe der Tenside und auf die daraus resultierenden Wechselwirkungen mit dem Komplex zurückzuführen sein ^[158]. C12S und C12P besitzen eine ähnliche Kopfgruppengeometrie und –fläche im Vergleich zu C12C. Aus Untersuchungen geht hervor, dass C12S über eine größere Kopfgruppenfläche verfügt im Gegensatz zu C12C ^[159, 160]. Die Größe der Kopfgruppe und das unterschiedliche Koordinationsverhalten der Tenside beeinflussen die Aggregation und damit das entstehende Addukt aus Komplex und Tensid. Die EPR- und ICP-OES Ergebnisse legen nahe, dass Carboxylate bidentat und Alkylsulfate hingegen monodentat an den Komplex koordinieren. Unter Berücksichtigung dieser Resultate lässt sich folgern, dass C12S mehr als eine Koordinationsstelle am Gd-Komplex belegt. Anhand des Koordinationsverhaltens von C12S und dessen Kopfgruppenfläche resultieren aus der Koordination mit dem Gd-Komplex Addukte mit einer trapezförmigen Geometrie, die zur Ausbildung von gekrümmten „zwiebelartigen“ Nanostrukturen führen (siehe Abbildung 31). Die geringe Krümmung der „kebartigen“ Nanostrukturen kann auf die chelatisierende Koordination, d. h. nur ein Carboxylat koordiniert an den Gd-Komplex, und auf die geringe Kopfgruppenfläche von C12C zurückgeführt werden. Aufgrund dieser beiden Faktoren führt die Koordination zwischen Gd-Komplex und C12C zu einem Addukt mit zylinderförmiger Geometrie, wodurch die Ausbildung von Nanostrukturen mit geringer Krümmung begünstigt ist ^[161-163].

Somit lässt sich folgern, dass die Morphologie der metallhaltigen Nanomaterialien durch Wahl des anionischen Tensids gesteuert werden kann.

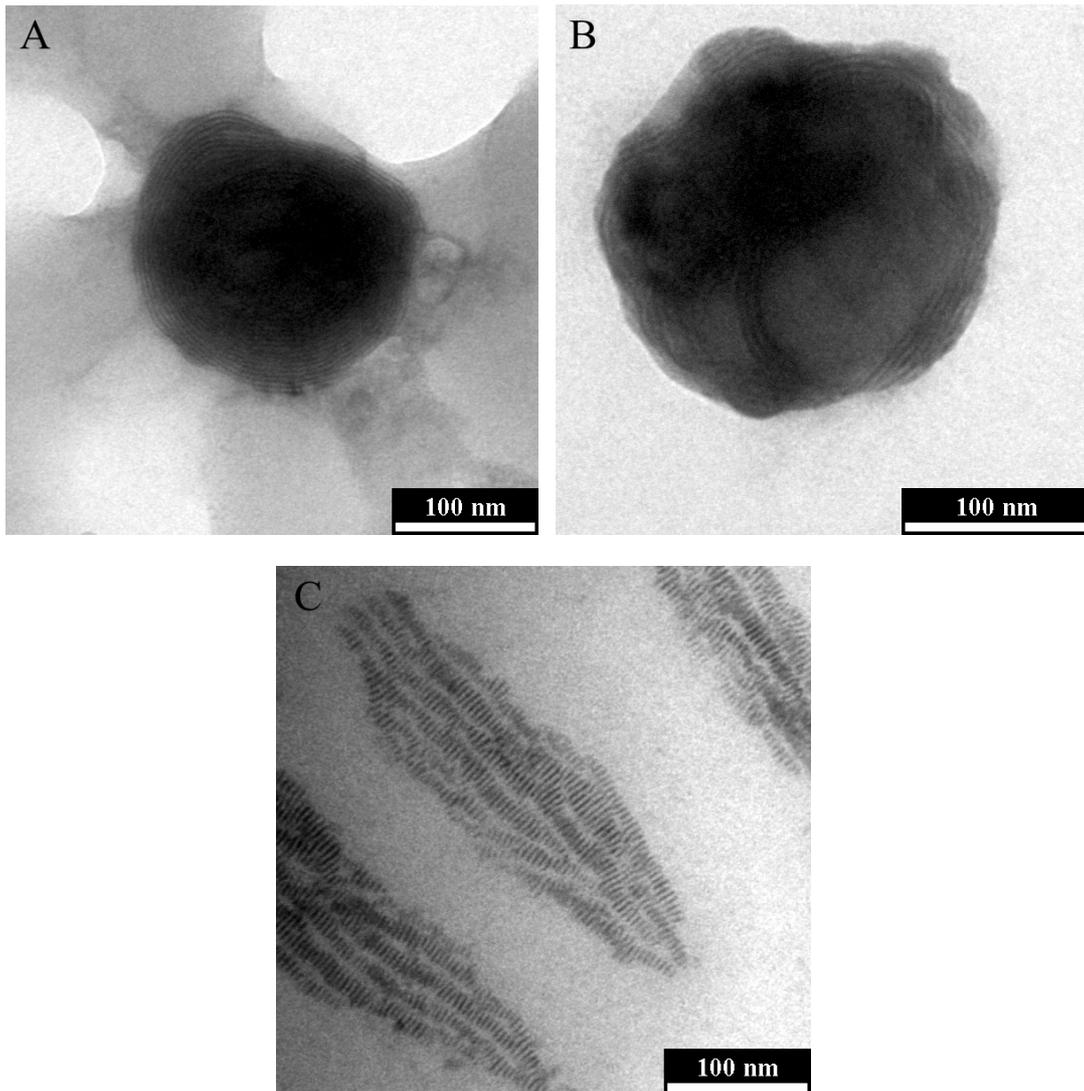


Abbildung 30: TEM-Aufnahmen von Gd-haltigen Nanomaterialien hergestellt mit verschiedenen anionischen Tensiden C12S (A), C12P (B) und C12C (C).

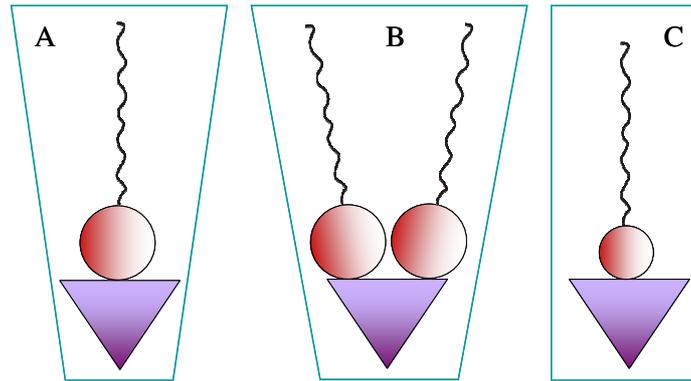


Abbildung 31: Wahrscheinliche Addukt-Geometrien: Komplex:C12S 1:1 (A), Komplex:C12S 1:2 (B), Komplex:C12C 1:1 (C).

Die Lyophilisate der Gd-haltigen Nanomaterialien wurden zudem mittels SAXS untersucht. Die entsprechenden Diffraktogramme sind in Abbildung 32 dargestellt und zeigen Reflexe im Winkelbereich $2\theta=2.2 - 2.5^\circ$. Damit bestätigen die SAXS-Messungen der Lyophilisate die in den TEM-Aufnahmen (Abbildung 30) beobachtete Strukturbildung. Anhand der Reflexmaxima der Diffraktogramme lässt sich mit Hilfe der *Bragg*-Gleichung (siehe Abschnitt 3.2, Gleichung 3) der Schichtabstand der Nanostrukturen errechnen. Die Schichtabstände der Gd-haltigen Nanomaterialien, die mit unterschiedlichen anionischen Tensiden hergestellt wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet.

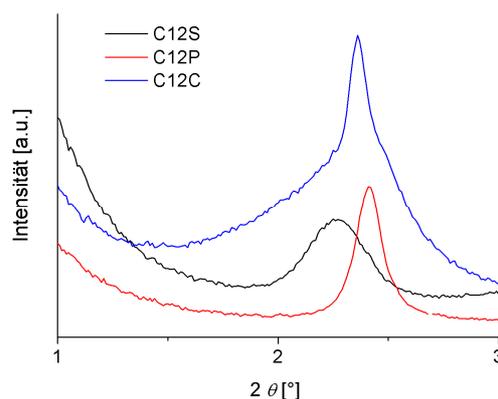


Abbildung 32: SAXS-Diffraktogramme von Gd-haltigen Nanomaterialien hergestellt mit anionischen Tensiden.

Tabelle 3: Schichtabstände von Gd-haltigen Nanostrukturen hergestellt mit anionischen Tensiden.

Probe	Anionisches Tensid	Schichtabstand d [nm]
Gd-C12S	Natriumdodecylsulfat	3.9
Gd-C12P	Natriumdodecylphosphat	3.7
Gd-C12C	Natriumlaurat	3.6

Die berechneten Schichtabstände liegen für die verwendeten anionischen Tenside im Bereich von 4 nm. Unter Berücksichtigung von Gleichung 12 lässt sich die Länge der Kohlenstoffkette im Tensidmolekül berechnen. Für C12P beträgt diese 1.7 nm. Daraus kann gefolgert werden, dass der ermittelte Schichtabstand auf einer Tensid-Doppelschicht basiert. Dieses Ergebnis wird durch die Adsorption von C12P auf einer Aluminiumoxidoberfläche unterstützt. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass C12P in Form einer Doppelschicht auf der Aluminiumoxidoberfläche adsorbiert und daraus Schichten von 4 nm resultieren ^[164].

Da die verwendeten anionischen Tenside alle eine C12-Kohlenstoffkette besitzen und die damit erzeugten Nanostrukturen einen Schichtabstand von 4 nm aufweisen, scheint ein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des Tensids und des Schichtabstands der strukturierten Nanomaterialien vorzuliegen. Um diese Abhängigkeit und das Modell der Tensid-Doppelschicht genauer untersuchen zu können, wurden zudem Alkylsulfate und Carboxylate mit unterschiedlichen Kettenlängen für die Synthese von Nanostrukturen eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass kurzkettige Natriumalkylsulfate und -carboxylate (C1 bis C8) aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in der wässrigen Phase nicht in der Lage sind, eine Stabilisierung der Miniemulsionstöpfchen und der entstehenden Polymerpartikel zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde Lutensol AT50 mit 17 Gew.-% bezogen auf die disperse Phase für alle Experimente eingesetzt, um für eine kolloidale Stabilisierung zu sorgen. Da bereits mit den SAXS-Messungen in Miniemulsion gezeigt wurde, dass Lutensol AT50 keinen Einfluss auf die Strukturbildung ausübt, kann es für die Stabilisierung der Tröpfchen bzw. Partikel verwendet werden.

Die Analyse der gefriergetrockneten Gd-haltigen Nanomaterialien, die mit Natriumalkylsulfaten und -carboxylaten unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlänge hergestellt wurden, erfolgte mittels SAXS, anhand der Reflexmaxima der

Diffraktogramme wurde mit Hilfe der *Bragg*-Gleichung deren Schichtabstand ermittelt (siehe Tabelle 4). Die Länge der Kohlenstoffkette (L_c) der Natriumalkylsulfate und –carboxylate wurde unter Anwendung von Gleichung 12 berechnet ^[165].

$$L_c = (N_c \cdot 0.127) + 0.154 \quad (12)$$

mit N_c = Anzahl der C-Atome in der Kohlenstoffkette.

Tabelle 4: Schichtabstände von Gd-haltigen Nanostrukturen hergestellt mit Natriumalkylsulfaten und –carboxylaten unterschiedlicher Kettenlänge.

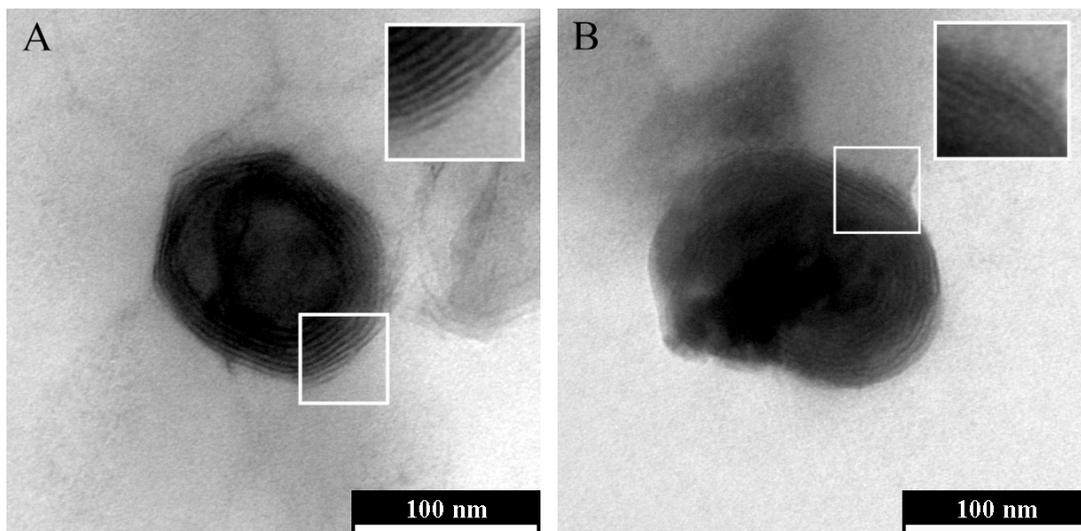
Probe	Anionisches Tensid	Kettenlänge l_c [nm]	Schichtabstand d [nm]
Gd-C1S	Natriummethylsulfat	0.3	n. b.
Gd-C6S	Natriumhexylsulfat	0.9	1.9
Gd-C7S	Natriumheptylsulfat	1.0	2.2
Gd-C12S	Natriumdodecylsulfat	1.7	3.9
Gd-C13S	Natriumtridecylsulfat	1.8	4.3
Gd-C18S	Natriumoctadecylsulfat	2.5	5.3
Gd-C1C	Natriumformiat	0.3	n. b.
Gd-C6C	Natriumhexanoat	0.9	n. b.
Gd-C7C	Natriumheptanoat	1.0	n. b.
Gd-C8C	Natriumoktanoat	1.2	n. b.
Gd-C9C	Natriumnonanoat	1.3	2.8
Gd-C10C	Natriumdekanoat	1.4	2.9
Gd-C12C	Natriumlaurat	1.7	3.7
Gd-C18C	Natriumstearat	2.5	5.2

n. b. = nicht beobachtet.

Neben der SAXS-Analyse wurden die Proben auch mittels TEM untersucht. Im Fall von kurzkettigen Natriumcarboxylaten ($C < 8$) und Natriummethylsulfat lassen sich keine lamellaren Strukturen mittels SAXS und TEM nachweisen. Es gibt zwei Gründe, die für dieses Verhalten verantwortlich sein können. Entweder ist aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der kurzkettigen Carboxylate und Alkylsulfate keine Wechselwirkung mit dem $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplex möglich, oder eine Wechselwirkung findet statt, aber das entstehende Addukt erfüllt nicht die Anforderungen hinsichtlich Geometrie und Aspektverhältnis, um lamellare Strukturen auszubilden. Diese

Vermutung wird durch die Untersuchungen von *Yada et al.* gestützt. Dabei wurde festgestellt, dass die Aggregation von Tensidmizellen mit Aluminiumverbindungen zur Ausbildung von Mesophasen durch Tenside mit längeren Alkylketten gefördert wird, denn mit zunehmender Kettelänge des Tenids erhöht sich die Aggregationsenergie [166].

Für die längerkettigen Vertreter der homologen Reihe der Natriumalkylsulfate bzw. der Natriumcarboxylate hingegen werden Nanostrukturen erhalten, deren Morphologie vergleichbar ist mit den Nanomaterialien, die unter Anwendung von C12-Tensiden synthetisiert wurden. So ergeben sich mit Natriumalkylsulfaten partikuläre, „zwiebelartige“ Strukturen und die Verwendung von Natriumcarboxylaten führt zu „kebapartigen“ Nanostrukturen (siehe Abbildung 33).



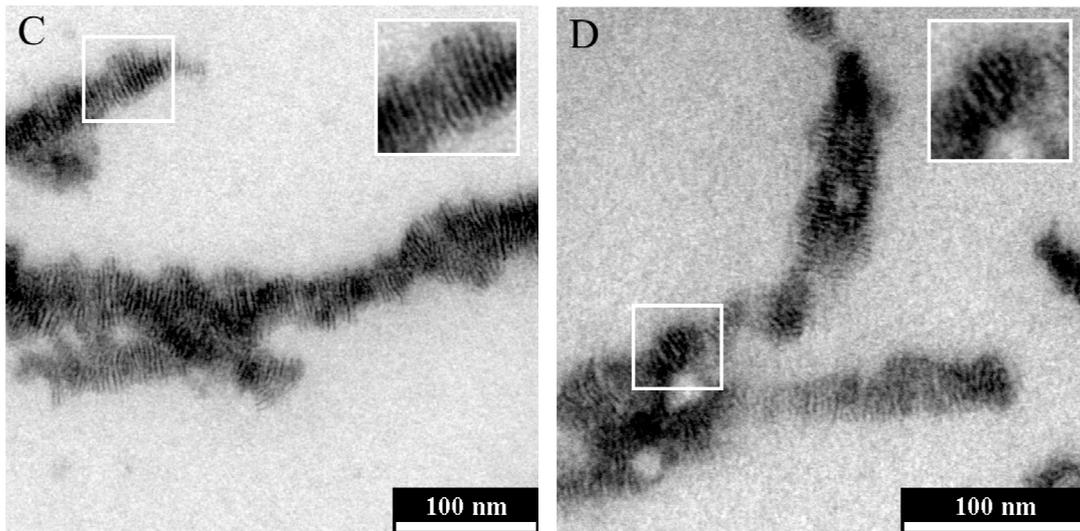


Abbildung 33: TEM-Aufnahmen von Gd-haltigen Nanostrukturen hergestellt mit anionischen Tensiden C13S (A), C18S (B), C9C (C) und C10C (D).

Betrachtet man den Schichtabstand der Gd-haltigen Nanostrukturen, die mit verschiedenen Natriumalkylsulfaten und –carboxylaten hergestellt wurden, zeigt sich im Fall der Alkylsulfate, dass der Schichtabstand ansteigt von 1.9 nm (Hexylsulfat, C6S) auf 5.3 nm (Octylsulfat, C18S). Für die carboxylat-basierten Nanomaterialien erfolgt ebenfalls eine Zunahme des Schichtabstands von 2.8 nm (Nonanoat, C9C) auf 5.2 nm (Stearat, C18C). Unabhängig von der Kopfgruppe der Tensidarten, ergibt sich somit ein nahezu linearer Anstieg des Schichtabstands der Nanostrukturen mit zunehmender Kohlenstoffkettenlänge des Tensids (siehe Abbildung 34). Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass die ermittelten Schichtabstände vergleichbar sind mit der zweifachen Kohlenstoffkettenlänge der Tenside.

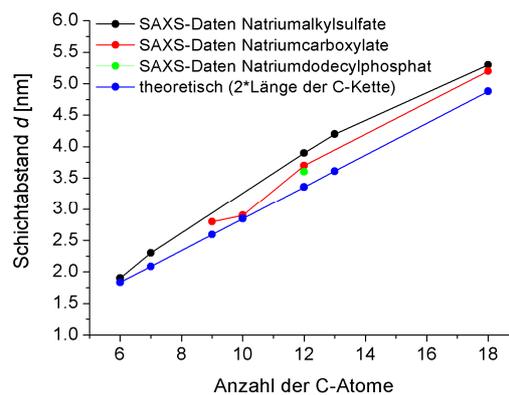


Abbildung 34: Schichtabstände von Gd-haltigen Nanomaterialien abhängig von der Kohlenstoffkettenlänge anionischer Tenside.

Diese Ergebnisse bestätigen die Ausbildung einer Tensid-Doppelschicht, wie sie bereits bei den C12-Tensiden angenommen wurde. In Kombination mit den EPR-Resultaten, die eine Wechselwirkung zwischen Ln-Komplex und anionischem Tensid belegen, der Tatsache, dass Sulfate und Carboxylate mit Ln^{3+} -Ionen koordinieren können und der Elementverteilung, die auf wechselnde Gd- und C-Schichten in den Nanostrukturen hinweist, kann nun ein Modell konstruiert werden, das die Strukturbildung beschreibt. Die Grundeinheit, die in Abbildung 35 schematisch dargestellt ist, kann somit als eine Abfolge von Ln-Komplex•Tensid-Doppelschicht•Ln-Komplex aufgefasst werden. Da der Komplex und die Kopfgruppe ebenfalls zum Schichtabstand zu zählen sind, können somit die geringen Abweichungen zwischen experimentell ermitteltem Schichtabstand und theoretisch errechnetem erklärt werden.

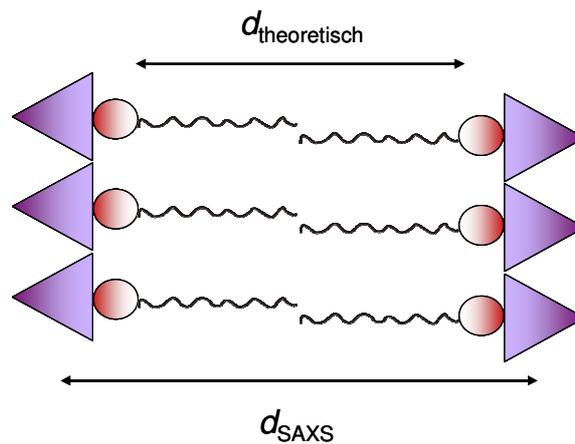


Abbildung 35: Modell für die Strukturbildung.

Diese Ergebnisse und das daraus resultierende Modell für die Strukturbildung zeigen eine gute Übereinstimmung mit Literaturbeispielen. *Liu et al.* untersuchten die Bildung und Selbstorganisation von Lanthanoid(III)oleaten. Es kommt zu Ausbildung von Lanthanoid-Oleat-Doppelschichten, in denen die Ln-Ionen durch eine Oleat-Doppelschicht voneinander getrennt sind. Die Oleat-Gruppen weisen dabei eine Schwanz-Schwanz-Anordnung auf ^[167]. Dasselbe Verhalten wurde für Lanthanoid(III)laurate beobachtet ^[152]. Der Einfluss von größeren und sterisch anspruchsvolleren Verbindungen auf den interlamellaren Abstand wurde für Yttrium-basierte lamellare Nanostrukturen beschrieben. Die Verwendung von 4-*tert*-Butylbenzylalkohol anstatt Benzylalkohol führt zu einem Anstieg des interlamellaren Abstands. *Pinna et al.* folgerten daraus, dass der Benzylalkohol zwischen den Yttriumoxid-Schichten lokalisiert sein muss ^[91].

Abschließend lässt sich formulieren, dass die Ln-basierten Nanostrukturen am besten als wechselnde Abfolge von Ln-Komplex und Tensid-Doppelschichten aufgefasst werden können.

5.1.2.2 Einfluss des Zentralions

Die im Rahmen dieser Arbeit bisher synthetisierten und analysierten Ln-haltigen Nanomaterialien basieren auf dem Komplex $\text{Gd}(\text{tmhd})_3$. $\text{Eu}(\text{tmhd})_3$ wurde lediglich für die Charakterisierung der Miniemulsion eingesetzt und es wurden damit noch keine Hybrid-Nanopartikel erzeugt, d. h. die Wahl des Zentralions für die Herstellung von metallbasierten Nanomaterialien beschränkte sich bislang auf Gd^{3+} -Ionen. Um jedoch das Spektrum der Eigenschaften von strukturierten Nanomaterialien ausdehnen zu können, wurden in diesem Abschnitt weitere Ln^{3+} -Ionen in Form von tmhd-Komplexen eingesetzt und deren Einfluss auf die Strukturbildung untersucht. Darüber hinaus wurden tmhd-Komplexe von Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen verwendet und deren Eignung zur Ausbildung von lamellaren Strukturen untersucht.

5.1.2.2.1 Lanthanoide

Da innerhalb der Lanthanoide die einzelnen Elemente untereinander chemisch sehr ähnlich sind, gibt es nur wenige Merkmale, in denen sie sich unterscheiden. Dazu gehören der Ionenradius ^[168], der bezogen auf die Koordinationszahl (KZ) 8 vom Lanthan (La^{3+})-Ion (130 nm) zum Ytterbium (Yb^{3+})-Ion (113 nm) abnimmt (siehe Tabelle 5) und die physikalischen Eigenschaften der Lanthanoide. So können z. B. Gd-haltige Nanomaterialien als Kontrastmittel eingesetzt werden ^[169]. Die Ln-Ionen Terbium (Tb^{3+}) und Eu^{3+} eignen sich aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften für lumineszierende Materialien ^[170]. Yb^{3+} kann im Nahinfrarotbereich und als Sensibilisator für Erbium (Er^{3+}) verwendet werden ^[171].

Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit kann davon ausgegangen werden, dass die tmhd-Komplexe aller Lanthanoide mit anionischen Tensiden wechselwirken und lamellare Strukturen ausbilden. Um den Einfluss des Ionenradius auf die Strukturbildung untersuchen und Nanomaterialien mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften herstellen zu können, wurden verschiedene $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$) für die Synthese eingesetzt. La als erstes Element in der Reihe der Lanthanoide weist den größten Ionenradius auf, Eu und Tb

befinden sich in der Mitte und Yb besitzt von den verwendeten Lanthanoiden den kleinsten Ionenradius (siehe Tabelle 5). C12S wurde als koordinierendes Tensid eingesetzt.

Tabelle 5: Eigenschaften von Ln-haltigen Nanomaterialien mit unterschiedlichen Lanthanoidionen.

Probe	Lanthanoidion	Ionenradius [pm]	Schichtabstand d [nm]
La-C12S	La ³⁺	130	4.0
Eu-C12S	Eu ³⁺	121	4.0
Gd-C12S	Gd ³⁺	119	3.9
Tb-C12S	Tb ³⁺	118	3.8
Yb-C12S	Yb ³⁺	113	4.0

Die Strukturbildung wurde mittels SAXS untersucht, die entsprechenden Diffraktogramme der Ln-haltigen Nanomaterialien mit verschiedenen Lanthanoiden sind in Abbildung 36 dargestellt und weisen alle einen Reflex bei $2\theta=2.2^\circ$ auf. Das bedeutet, dass alle untersuchten Ln-Komplexe in der Lage sind, strukturierte Nanomaterialien zu bilden. Da die verwendeten Lanthanoide den gesamten Bereich der Ionenradien repräsentieren, kann davon ausgegangen werden, dass die Strukturbildung für alle Ln(tmhd)₃-Komplexe beobachtet werden kann. Obwohl der Ionenradius von La³⁺ zu Yb³⁺ abnimmt, weisen alle untersuchten Ln-haltigen Nanomaterialien einen Schichtabstand im Bereich von 4 nm auf (siehe Tabelle 5).

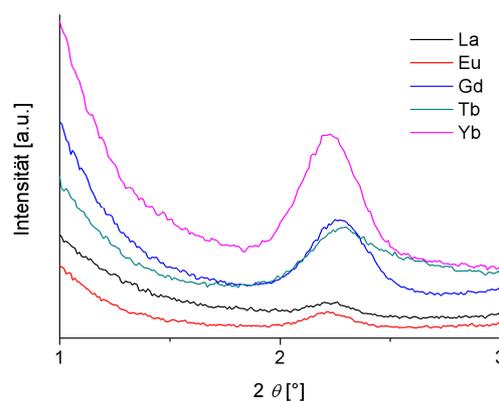


Abbildung 36: SAXS-Diffraktogramme von Ln-haltigen Nanomaterialien hergestellt mit verschiedenen Ln(tmhd)₃-Komplexen.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 37 zeigen exemplarisch Ln-haltige Nanomaterialien mit $\text{Tb}(\text{tmhd})_3$ und $\text{Yb}(\text{tmhd})_3$, bestätigen die „zwiebelartige“ Morphologie der lamellaren Strukturen und unterstreichen, dass C12S die Morphologie und den Schichtabstand der Nanostrukturen bestimmt und nicht der Ln-Komplex oder der Radius des Zentralions. *Binnemanns* et al. beobachteten ebenfalls, dass sich der Schichtabstand von Lanthanoid(III)lauraten nicht verändert, obwohl verschiedene Ln^{3+} -Ionen verwendet wurden ^[152].

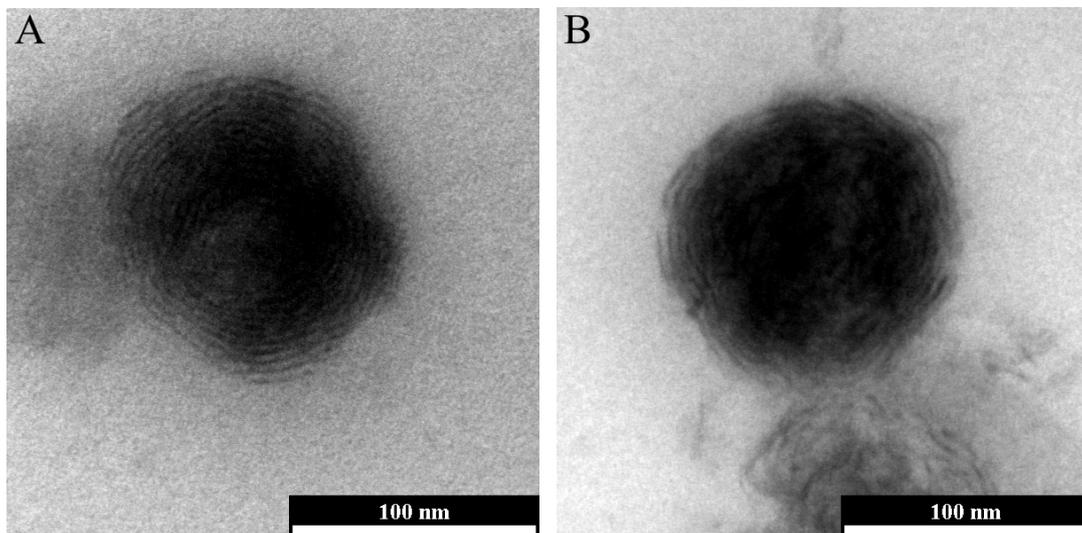


Abbildung 37: TEM-Aufnahmen von Ln-haltigen Nanostrukturen hergestellt mit $\text{Tb}(\text{tmhd})_3$ (A) und $\text{Yb}(\text{tmhd})_3$ (B).

5.1.2.2.2 Übergangs- und Hauptgruppenmetalle

Die trigonal-prismatische Geometrie der $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe und die zur Verfügung stehenden freien Koordinationsstellen scheinen die entscheidenden Voraussetzungen für die Koordination mit anionischen Tensiden und die daraus resultierende Strukturbildung zu sein. *Ramírez* et al. zeigten, dass unter Verwendung von $\text{Al}(\text{tmhd})_3$ keine Strukturbildung erfolgt, da der oktaedrische $\text{Al}(\text{tmhd})_3$ -Komplex keine freien Koordinationsstellen aufweist und somit für die Ausbildung von lamellaren Strukturen nicht geeignet ist ^[17].

Um die Notwendigkeit von freien Koordinationsstellen für die Strukturbildung genauer untersuchen zu können, wurden weitere tmhd-Komplexe von Übergangs- und Hauptgruppenmetallen eingesetzt. Darüber hinaus sollte damit auch überprüft werden, ob die Ausbildung von lamellaren Strukturen nur auf Ln-Komplexe beschränkt ist oder ob auch mit anderen Metallkomplexen strukturierte Nanomaterialien erzeugt werden können.

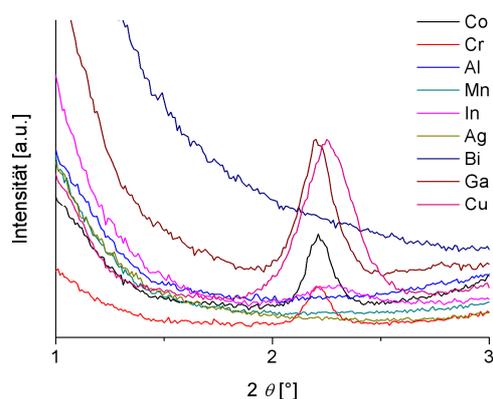
Für diese Untersuchungen wurden Co(tmhd)_3 , Cr(tmhd)_3 , Mn(tmhd)_3 , Al(tmhd)_3 , Ga(tmhd)_3 , In(tmhd)_3 und Bi(tmhd)_3 verwendet. Diese tmhd-Komplexe sind vergleichbar mit den Ln(tmhd)_3 -Komplexen, da sie ebenfalls ein dreiwertiges Zentralion aufweisen, an das drei tmhd-Liganden gebunden sind. Mit der Verwendung von Bi(tmhd)_3 konnte der Einfluss der Koordinationsgeometrie untersucht werden, denn der Radius von Bi^{3+} liegt im Größenbereich der dreiwertigen Ln-Ionen (siehe Tabelle 6), allerdings weist dieser Bi-Komplex eine andere Koordinationsgeometrie auf. Im vergleichbaren Komplex Bismut(III)tris(1-methoxy-2-methyl-2-propanolat), $\text{Bi(OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe)}_3$ ist das Bi durch drei chelatisierende $(\text{OCMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})$ -Liganden sechsfach koordiniert, wodurch ein verzerrter Oktaeder entsteht ^[172]. Zudem wurde der Einfluss des Ionenradius überprüft, indem die tmhd-Komplexe der unterschiedlich großen dreiwertigen Hauptgruppenelemente Al, Ga und In verwendet wurden. Zusätzlich wurden der Einfluss der Ladung des Zentralions, die Anzahl der gebundenen tmhd-Liganden und die unterschiedliche Koordinationsgeometrie durch die Anwendung des zweifach koordinierten Cu(tmhd)_2 - und des einfach koordinierten Ag(tmhd) -Komplexes untersucht. Die Eigenschaften der metallhaltigen Nanomaterialien, die mit C12S hergestellt wurden sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Eigenschaften von metallhaltigen Nanomaterialien mit verschiedenen Metallionen.

Probe	Metallion	Ionenradius [pm]	Koordinationszahl (KZ)	Schichtabstand d [nm]
In-C12S	In ³⁺	94	6	3.8
Ga-C12S	Ga ³⁺	76	6	3.9
Cr-C12S	Cr ³⁺	76	6	4.0
Co-C12S	Co ³⁺	69	6	4.0
Cu-C12S	Cu ²⁺	71	4	3.9
Bi-C12S	Bi ³⁺	117	6	n. b.
Mn-C12S	Mn ³⁺	72	6	n. b.
Al-C12S	Al ³⁺	68	6	n. b.
Ag-C12S	Ag ⁺	116	4	n. b.

n. b. = nicht beobachtet.

Die SAXS-Diffraktogramme der metallhaltigen Nanomaterialien sind in Abbildung 38 dargestellt und zeigen einen Reflex bei $2\theta=2.2^\circ$ für Co-, Cr-, In-, Ga-, und Cu-basierte Nanomaterialien.

**Abbildung 38:** SAXS-Diffraktogramme von metallhaltigen Nanomaterialien hergestellt mit verschiedenen $\text{Me}(\text{tmhd})_n$ -Komplexen.

Anhand der Reflexmaxima der SAXS-Diffraktogramme lässt sich für diese Materialien ein Schichtabstand im Bereich von 4 nm ermitteln, der auf eine C12S-Doppelschicht hinweist, wie sie bereits bei den Ln-haltigen Nanomaterialien beobachtet werden konnte. Aber es ergeben sich Abweichungen hinsichtlich der Strukturbildung abhängig von der Wahl Metall-Komplexes. Im Fall der Übergangsmetallkomplexe lässt sich der Einfluss des Zentralions beobachten, denn nur für die

Co- und Cr-basierten Nanomaterialien ist ein Reflex im SAXS-Diffraktogramm ersichtlich. Die Verwendung von $\text{Mn}(\text{tmhd})_3$ führt hingegen zu keiner Strukturbildung. Dieses unterschiedliche Verhalten der Übergangsmetallkomplexe kann anhand deren Koordinationssphäre erklärt werden. Chrom(III)- und Cobalt(III)- β -Diketonat-Komplexe besitzen fünf Hohlräume zwischen den drei Liganden. Lösungsmittel- oder Substratmoleküle können in diese Hohlräume eintreten und mit dem Metallkomplex wechselwirken ^[173, 174]. Das SAXS-Diffraktogramm des Bi-haltigen Nanomaterials weist keinen Reflex auf, obwohl der Ionenradius von Bi^{3+} gleich den Radien der Ln^{3+} -Ionen ist und damit eine flexible Koordinationssphäre erwartet wird. Jedoch ist es im Fall von $\text{Bi}(\text{tmhd})_3$ nicht möglich, eine abschließende Aussage vornehmen zu können, weil die Bi-haltige Miniemulsion durch die Ultraschall-Anwendung ein rheopexes Verhalten zeigt. Dieser rheologische Prozess könnte dafür verantwortlich sein, dass keine Strukturbildung beobachtet werden kann. Um dieses Verhalten genauer beschreiben zu können, müssten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Die Anwendung der Hauptgruppenmetallkomplexe $\text{Ga}(\text{tmhd})_3$, $\text{In}(\text{tmhd})_3$ und $\text{Al}(\text{tmhd})_3$ führt nur im Fall von Ga- und In-haltigen Nanomaterialien zu Reflexen in den SAXS-Diffraktogrammen. Für $\text{Al}(\text{tmhd})_3$ bestätigt sich das Ergebnis von *Ramírez* et al., dass dieser Komplex keine Strukturbildung bewirken kann ^[17]. Die Metalle Ga und In besitzen größere Ionenradien und damit eine flexiblere Koordinationssphäre im Gegensatz zu Al. Durch die Verwendung von $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ und $\text{Ag}(\text{tmhd})$ wurde untersucht, inwieweit sich die Ladung des Zentralions, die Anzahl der Liganden und die Koordinationsgeometrie auf die Strukturbildung auswirken können. Das SAXS-Diffraktogramm des Cu-basierten Nanomaterials weist einen Reflex bei $2\theta=2.2^\circ$ auf und daraus lässt sich ein Schichtabstand von 3.9 nm berechnen. Demzufolge liegt eine Wechselwirkung zwischen $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$ und C12S vor, welche wahrscheinlich als Koordination von C12S in axialer Position zum Cu(II)-Ion beschrieben werden kann ^[175, 176]. Eine solche (4+2) Koordination mit 4 Koordinationsstellen quadratisch-planar ($2 \times \text{tmhd}$) und zwei Stellen, mit größerer Entfernung, an den Spitzen des tetragonal verzerrten Oktaeders ist aufgrund des Jahn-Teller-Effekts des Cu(II)-Ions zu erwarten ^[177]. Obwohl es in der Literatur einige Beispiele für Addukte von $\text{Ag}(\text{tmhd})$ mit Phosphinliganden ^[178-180] gibt, in denen das Silberion dreifach koordiniert ist, lässt

sich im SAXS-Diffraktogramm von Ag-haltigen Nanopartikeln kein Reflex beobachten.

Abschließend kann für die Bildung von metallhaltigen Nanostrukturen auf der Basis von Hauptgruppen- und Übergangsmetallkomplexen festgehalten werden, dass die Strukturbildung unabhängig von der Größe und der Ladung des Zentralions ist. Darüber hinaus wird die Ausbildung von lamellaren Strukturen auch nicht durch die Anzahl der Liganden, die an das Zentralion koordinieren, beeinflusst. Vielmehr hängt die Bildung von metallhaltigen Nanostrukturen vom Zentralion und dessen Fähigkeit, mit anionischen Tensiden koordinieren zu können, ab. Deshalb sind nur Zentralionen mit freien Koordinationsstellen oder Hohlräumen, die eine Wechselwirkung mit C12S erlauben, geeignet.

5.1.3 Zusammenfassung für metallhaltige, strukturierte, weiche Nanomaterialien

In diesem Kapitel wurde die Bildung von metallhaltigen, strukturierten, weichen Nanomaterialien untersucht. Der erste Abschnitt (5.1.1) beschreibt detailliert den Mechanismus, der für die Bildung von metallhaltigen Nanostrukturen verantwortlich ist. Es konnte gezeigt werden, dass eine Wechselwirkung zwischen freien Koordinationsstellen oder Hohlräumen des Metallkomplexes mit koordinierenden anionischen Tensiden die Strukturbildung bedingt. Die Koordination führt zu einer lamellaren Struktur mit einer wechselnden Abfolge von Metallkomplex und Tensid-Doppelschicht. Die Metallkomplexe sind somit durch zwei Tensidmoleküle, die eine Schwanz-Schwanz-Anordnung eingehen, voneinander getrennt. Im zweiten Abschnitt (5.1.2) wurden diese Erkenntnisse gezielt eingesetzt, um metallhaltige Nanostrukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften zu synthetisieren. Die Morphologie der Nanostrukturen kann durch die Art des anionischen Tensids beeinflusst werden. Durch die Verwendung von Natriumalkylsulfaten und Natriumdodecylphosphat können „zwiebelartige“ Nanopartikel erzeugt werden. Im Fall von Natriumcarboxylaten ergeben sich „kebapartige“ Nanostrukturen. Der Schichtabstand der entsprechenden Nanomaterialien lässt sich durch die Länge der Kohlenstoffkette im Tensidmolekül zwischen 2 und 5 nm einstellen. Dabei gilt, je

länger die Kohlenstoffkette ist, desto größer ist der Schichtabstand. Außerdem ist das Konzept der Strukturbildung nicht nur auf Ln(tmhd)₃-Komplexe beschränkt. Es lässt sich auch auf bestimmte tmhd-Komplexe von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen übertragen. Nicht nur durch die Wahl des Metallzentrums lassen sich die Eigenschaften der strukturierten Nanomaterialien variieren, auch durch die Veränderung der Polymermatrix lassen sich die Eigenschaften beeinflussen. So können z. B. unter Verwendung von weichen Polymeren ($T_g < \text{Raumtemperatur}$) die metallhaltigen Nanostrukturen in einen Polymerfilm eingebettet werden.

5.2 Synthese von lumineszierenden Polymerdispersionen auf der Grundlage von hydrophoben, mehrkernigen Lanthanoidclustern und deren Anwendung für lumineszierende Filme

Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass neben bestimmten Hauptgruppen- und Übergangsmetallkomplexe vor allem Ln(tmhd)₃-Komplexe sehr gut geeignet sind, um strukturierte Nanomaterialien zu erzeugen. Neben der Eignung dieser Verbindungsklasse speziell für die Strukturbildung zeichnen sich Lanthanoide und deren Verbindungen allgemein durch ihre optischen Eigenschaften aus. Aus diesem Grund sind sie potentielle Kandidaten für die Herstellung lumineszierender Materialien. Jedoch liegen sie in der Regel als Feststoffe oder Pulver vor und damit ist ihr Anwendungsfeld begrenzt. Darüber hinaus sind Lanthanoide und ihre Verbindungen in wässrigen Medien Quenching-Effekten unterworfen, wodurch ihre Anwendung in biologischen Systemen eingeschränkt ist.

Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, ob mittels Miniemulsionspolymerisation hydrophobe, mehrkernige lumineszierende Ln-cluster in eine Polymermatrix eingebettet und somit in Wasser dispergiert werden können. Dabei wurden vorrangig zwei Ziele verfolgt – zum einen sollten die Ln-Cluster durch die Einbettung in eine Polymermatrix gegen Quenching-Effekte in Wasser geschützt und zum anderen sollten durch die Dispergierung und die damit verbundene Herstellung von wasserbasierten Polymerdispersionen den Ln-Clustern zusätzliche Anwendungsfelder, z. B. für die Filmbildung ^[70] oder als Marker in der Biomedizin ^[112], geöffnet werden. Die Einbettung der Ln-Cluster in eine Polymermatrix wurde hinsichtlich

verschiedener Kriterien untersucht. Neben der Art und Menge des eingesetzten Ln-Cluster wurde auch die Art des Monomeren variiert. Die verwendeten vier- und fünfkernigen Ln-Cluster $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$) und $[\text{Ln}_5(\text{OH})_5(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Y}$) (siehe Abbildung 39) stammen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter W. Roesky (KIT, Karlsruhe) und wurden mit 2 und 10 Gew.-% bezogen auf die Monomermenge eingesetzt. Als Monomere dienten Styrol, MMA, LMA und als Comonomer diente Butylacrylat (BA):MMA (Einwaageverhältnis 1:1), wodurch Polymere mit unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen, T_g , erzeugt wurden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Glaspunkte wurden Polymerdispersionen auf Basis von 2 Gew.-% Eu-Cluster verwendet, um lumineszierende, dünne Polymerfilme mit verschiedenen Morphologien zu bilden.

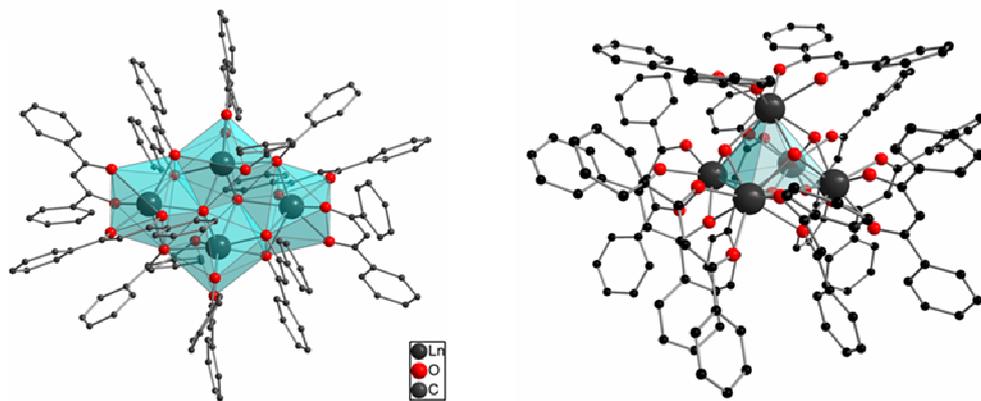


Abbildung 39: Kristallstruktur von $[\text{Ln}_4(\text{OH})_2(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$ (links) und $[\text{Ln}_5(\text{OH})_5(\text{Ph}_2\text{acac})_{10}]$ (rechts).

5.2.1 Untersuchung der Miniemulsion mittels Lebenszeitmessung

Wie bereits beschrieben, besteht in wässrigen Medien die Problematik, dass die Ln-Lumineszenz Quenching-Effekten unterworfen ist, wodurch sich die Lebenszeit der angeregten Zustände verringert (siehe 2.2.2.3) ^[181]. Um nachvollziehen zu können, ob sich die optischen Eigenschaften der Ln-Cluster im Zuge der Dispergierung in Wasser verändern, wurden deshalb exemplarisch für die Ln-Cluster Lumineszenz- und Lebenszeitmessungen für den Eu-Cluster durchgeführt. Für das Experiment wurden 2 Gew.-% Eu-Cluster in der entsprechenden Menge der Monomermischung BA-MMA gelöst und die Lebenszeit bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{ex}} = 355$

nm und einer Emissionswellenlänge von $\lambda_{em} = 625$ nm gemessen. Im Vergleich dazu wurde die Eu-Cluster/BA-MMA Lösung mittels Miniemulgierung in Wasser dispergiert und die Lebenszeit unter gleichen Bedingungen gemessen. Die Emissionsspektren für den Eu-Cluster im Monomer bzw. in der Miniemulsion, die bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 355$ nm aufgenommen wurden, sind in Abbildung 40 dargestellt. In beiden Emissionsspektren ist die charakteristische $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Eu-Emission bei ungefähr 625 nm mit einer vergleichbaren Intensität zu erkennen.

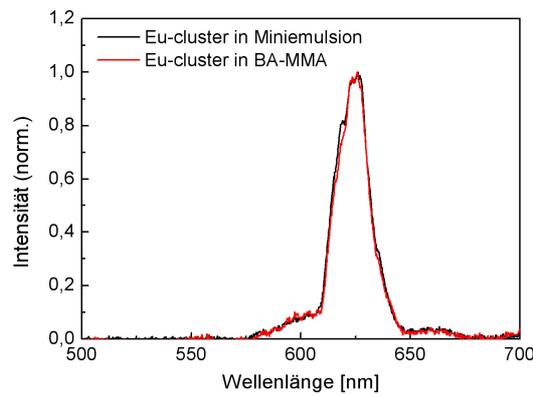


Abbildung 40: Emissionsspektren von Eu-Cluster in BA-MMA und Eu-Cluster in Miniemulsion.

Die entsprechenden Lebenszeitmessungen besitzen zudem einen nahezu identischen Verlauf. Für die Berechnung der Lebenszeit τ wurden die Daten durch eine monoexponentielle Funktion angepasst (siehe Abbildung 41).

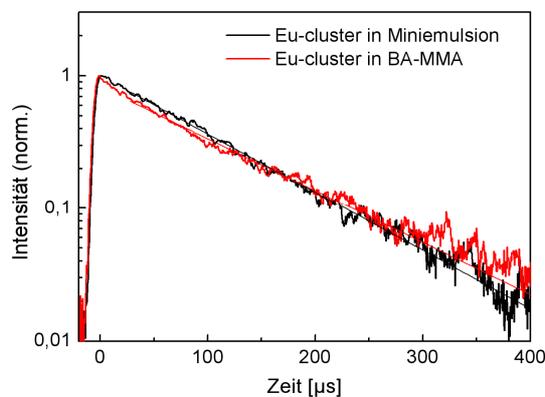


Abbildung 41: Lebenszeitmessungen von Eu-Cluster in BA-MMA und Eu-Cluster in Miniemulsion.

Die Lebenszeit des Eu-Cluster in BA-MMA beträgt $\tau = 111 \pm 2 \mu\text{s}$, und der Eu-Cluster in Miniemulsion besitzt eine Lebenszeit $\tau = 99 \pm 2 \mu\text{s}$. Obwohl die Lebenszeit des Eu-Cluster in Miniemulsion um ungefähr 10% geringer ist als in der Monomermischung, belegen die Lumineszenz- und Lebenszeitmessungen, dass sich nur ein sehr geringer Anteil an Wassermolekülen in den Monomertröpfchen befindet. Andernfalls wäre die Eu-Emission stärkeren Quenching-Effekten unterworfen, was sich in einer deutlich geringeren Lebenszeit ausdrücken würde. Daraus kann gefolgert werden, dass die im Zuge der Miniemulgierung erzeugten Monomertröpfchen den hydrophoben Eu-Cluster „umschließen“ und gegenüber Wasser abschirmen, so dass dessen optische Eigenschaften nahezu erhalten bleiben.

5.2.2 Synthese und Charakterisierung von lumineszierenden Polymerdispersionen

Aus dem vorhergehenden Abschnitt geht hervor, dass die Dispergierung des Ln-Cluster in Wasser mittels Miniemulgierung zu keiner maßgeblichen Veränderung in dessen optischen Eigenschaften führt. Die Einbettung des Ln-Cluster in die Monomertröpfchen bewirkt somit, dass der Kontakt mit Wasser und daraus resultierende Quenching-Effekte nahezu vollständig unterdrückt werden. Aufgrund der erhaltenen optischen Eigenschaften des Ln-Cluster trotz Dispergierung in Wasser wurden die Miniemulsionen im Anschluss polymerisiert, um daraus lumineszierende Polymerdispersionen zu erhalten. Deren Synthese und Charakterisierung wird in diesem Abschnitt genauer beschrieben.

5.2.2.1 Partikelgröße und Morphologie

Die Ln-haltigen Polymerpartikel wurden hergestellt, indem zunächst unterschiedliche Mengen an Ln-Cluster in der Monomerphase gelöst wurden. Entweder 2 Gew.-% oder 10 Gew.-% des entsprechenden Ln-Cluster bezogen auf die Monomermenge wurden eingesetzt. Während die geringere Menge an Cluster komplett im Monomer löslich war, führte der Versuch, 10 Gew.-% des Ln-Cluster im Monomer zu lösen, zu gesättigten Lösungen mit einer zum Teil geringen Menge an nicht gelöstem Cluster.

Die Ln-haltige Monomerphase wurde mittels Ultraschall-Anwendung in Wasser dispergiert und die dabei entstandene Miniemulsion anschließend polymerisiert. Obwohl 10 Gew.-% Ln-Cluster nicht komplett im Monomer löslich waren, konnten für alle verwendeten Ln-Cluster langzeitstabile Polymerdispersionen erzeugt werden, die über ein Jahr hinweg kein Anzeichen von Koagulation zeigten. Die Ln-haltigen Polymerdispersionen und ihre Eigenschaften sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 7: Ln-haltige Polymerdispersionen und deren Eigenschaften.

Nr.	Probe	Clustermenge bezogen auf das Polymer [Gew.-%]	Partikelgröße x_{50} [nm]	Feststoffgehalt experimentell [%]	Ln- Atome/Partikel #
1	PS	0	73	12.4	
2	PS-Eu2	2	69	12.0	2400
3	PMMA	0	77	11.4	
4	PMMA-Eu2	2	67	6.6	4700
5	PBA-co-PMMA*	0	74	11.1	
6	PBA-co-PMMA*-Eu2	2	61	10.5	2400
7	PLMA	0	154	12.5	
8	PLMA-Eu2	2	154	11.8	36200
9	PS-Eu10	10	69	11.8	11800
10	PMMA-Eu10	10	62	6.5	n. b.
11	PBA-co-PMMA*-Eu10	10	107	9.6	84700
12	PLMA-Eu10	10	167	10.1	169000
13	PS-Nd2	2	66	12.3	2000
14	PMMA-Nd2	2	72	11.4	3600
15	PBA-co-PMMA*-Nd2	2	73	11.6	3900
16	PLMA-Nd2	2	142	11.6	26000
17	PS-Nd10	10	77	12.2	11500
18	PBA-co-PMMA*-Nd10	10	74	11.0	18600
19	PS-Pr2	2	68	n. b.	n. b.
20	PS-Pr10	10	65	n. b.	n. b.
21	PS-Sm2	2	66	n. b.	n. b.
22	PS-Sm10	10	74	n. b.	n. b.
23	PS-Y2	2	63	n. b.	n. b.
24	PS-Y10	10	90	n. b.	n. b.

* = synthetisiert aus BA und MMA (Einwaageverhältnis 1:1)

n. b. = nicht bestimmt.

= Lanthanoidgehalt bestimmt mittels ICP-OES.

Mit Ausnahme der Eu-haltigen PMMA-Dispersionen (Nr. 4 und 10, Tabelle 7) stimmen die Feststoffgehalte der Ln-haltigen Dispersionen gut mit den theoretischen Werten überein. Das bedeutet, dass die Anwesenheit der Ln-Cluster sich nicht störend auf den Miniemulsionsprozess auswirkt und dass speziell im Fall des Eu-Cluster die Verwendung von hydrophoberen Monomeren, z. B. Styrol oder LMA, zu höheren Feststoffgehalten führt als die Anwendung von MMA. Dies bestätigt sich, wenn MMA mit dem hydrophoberen Monomer BA im Verhältnis 1:1 gemischt und

somit die Hydrophobizität erhöht wird, denn die Feststoffgehalte der resultierenden Eu-haltigen PBA-co-PMMA-Dispersionen liegen im Bereich der theoretisch zu erwartenden.

Der Vergleich zwischen reinen Polymerpartikeln und Ln-Polymer-Hybridnanopartikeln verdeutlicht, dass Art und Menge des Ln-Cluster ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$) die Partikelgröße, die mittels Photonkreuzkorrelationsspektroskopie (PCCS) gemessen wurde, nicht beeinflussen. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die Durchmesser der Polymerpartikel auf PS-, PMMA- und PBA-co-PMMA-Basis in derselben Größenordnung liegen und kein nennenswerter Trend beobachtet werden kann.

Unter Verwendung von PLMA als Polymermatrix erhält man hingegen mit und ohne Clusterzugabe größere Partikeldurchmesser im Vergleich zu den anderen Polymer-typen. So beträgt z. B. die Partikelgröße für reine PMMA-Partikel 77 nm (Nr. 3) und für reine PLMA-Partikel 154 nm (Nr. 7). Diese Abweichungen hinsichtlich der Partikelgröße können mit der höheren Hydrophobizität von (P)LMA begründet werden, die zu einer größeren Grenzflächenspannung zwischen Monomer- und Wasserphase führt und durch eine höhere Belegung der Monomertröpfchen mit Tensidmolekülen ausgeglichen werden muss. Da somit mehr Tensidmoleküle pro Monomertröpfchen benötigt werden, können im Fall von LMA bei gleicher Tensidmenge weniger Tröpfchen stabilisiert werden als für MMA. Infolgedessen werden für LMA weniger Tröpfchen erzeugt, die deshalb einen größeren Tröpfchendurchmesser aufweisen und in der Konsequenz zu größeren Polymerpartikeln führen ^[98, 182].

Basierend auf den gemessenen Partikelgrößen für die verschiedenen Polymerpartikel lässt sich folgern, dass ausschließlich die Art des Monomers bzw. Polymers den Partikeldurchmesser der Ln-Polymer-Hybridnanopartikel bestimmt, während dagegen Art und Menge des Ln-Cluster diesen nicht beeinflussen. Diese Schlussfolgerungen werden auch durch die TEM-Analyse bestätigt. Die in Abbildung 42 dargestellten TEM-Aufnahmen zeigen reine PS-Partikel und PS-Partikel mit unterschiedlichen Arten und Mengen an Ln-Cluster. Im Vergleich zu den reinen PS-Partikeln können durch die Einbettung von verschiedenen Arten und Mengen an Ln-Cluster in die PS-Matrix keine Unterschiede im Bezug auf Größe und Morphologie festgestellt werden. Die Partikel sind kugelförmig, besitzen eine enge Größenver-

teilung und weisen keine Anzeichen einer interlamellaren Struktur auf, wie sie für $[\text{Me}(\text{tmhd})_n]/\text{Polymethacrylat-Nanopartikel}$ (siehe Kapitel 5.1) beobachtet wurden ^[17]. Das deutet darauf hin, dass die Ln-Cluster innerhalb der Polymermatrix homogen verteilt sind.

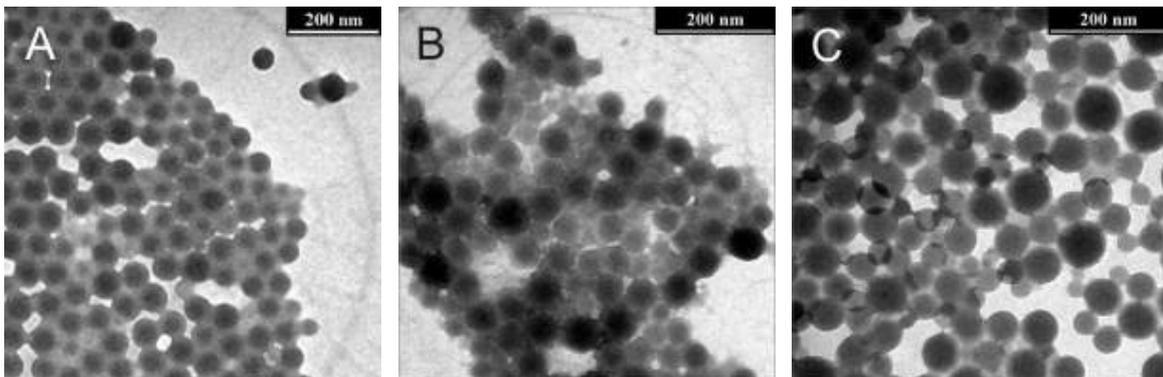


Abbildung 42: TEM-Aufnahme von reinen PS-Partikeln (PS (A)), PS-Partikeln mit 2 Gew.-% Eu-Cluster (PS-Eu2 (B)) und PS-Partikel mit 10 Gew.-% Nd-Cluster (PS-Nd10 (C)).

5.2.2.2 Lanthanoidgehalt

Im vorhergehenden Abschnitt konnte gezeigt werden, dass mittels der Miniemulsionstechnik hydrophobe Ln-Cluster homogen verteilt in Polymerpartikel eingebettet und dabei stabile Polymerdispersionen erzeugt werden können. Um die homogene Verteilung der Ln-Cluster in den Partikeln quantifizieren zu können, wurde die eingebettete Menge an Ln-Cluster mittels ICP-OES bestimmt. Exemplarisch für die Ln-Cluster wurden die Eu- und Nd-haltigen Polymerdispersionen auf ihren Ln-Gehalt untersucht. Diese beiden Ln-Cluster wurden ausgewählt, denn der Nd-Cluster repräsentiert einen vierkernigen und der Eu-Cluster einen fünfkernigen Ln-Cluster. Somit sind beide Strukturtypen berücksichtigt worden. Für die Untersuchung der Einbettungseffizienz, d. h. der Ln-Atome pro Partikel, wurden der Feststoffgehalt der Polymerdispersionen und der Ln-Gehalt der verdünnten Dispersionen (1:100) (mittels ICP-OES) bestimmt.

Mit Hilfe der Partikelgröße, die mittels PCCS bestimmt wurde und der Lanthanoidmenge, die via ICP-OES gemessen wurde, können die Ln-Atome pro

Partikel berechnet werden (siehe Tabelle 7). Unter Verwendung von 2 Gew.-% Ln-Cluster ergeben sich aus der Berechnung 2000 bis 5000 Ln-Atome pro Partikel (Nr. 2, 4, 6, und 13-15). Aufgrund des wesentlich größeren Partikeldurchmessers der PLMA-Nanopartikel sind in den entsprechenden PLMA-Dispersionen weniger Partikel vorhanden verglichen mit PS- und PMMA-Dispersionen. Infolgedessen sind somit in den einzelnen PLMA-Partikeln mehr Ln-Atome enthalten (Nr. 8 und 16). Entsprechend den Erwartungen verfügen die Hybridnanopartikel, die mit 10 Gew.-% Ln-Cluster hergestellt wurden, über mehr Ln-Atome pro Partikel (Nr. 9, 11, 12, 17, und 18). Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der Eu-Cluster fünf Eu-Atome und der Nd-Cluster vier Nd-Atome besitzt, können 500 bis 1000 Ln-Cluster-Moleküle pro Partikel berechnet werden, wenn 2 Gew.-% Ln-Cluster eingesetzt wurden. Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung zu den Werten, die von *Vancaezyele et al.* ermittelt wurden ^[112].

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse kann festgehalten werden, dass Eu-Cluster und Nd-Cluster erfolgreich und mit hohen Anteilen in verschiedene Polymermatrizes eingebettet werden können. Durch diese Art der Einbettung in Polymer-Nanopartikel ist es möglich, mehr als $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ an hydrophobem Ln-Cluster in Wasser zu dispergieren.

5.2.2.3 Optische Eigenschaften

Die Lebenszeitmessungen in 5.2.1 haben gezeigt, dass die optischen Eigenschaften des im Monomer gelösten Ln-Cluster auch nach der Dispergierung in Wasser erhalten bleiben. Die sich dabei bildende Miniemulsion mit Ln-haltigen Monomertröpfchen in der kontinuierlichen wässrigen Phase wurde anschließend polymerisiert. Um nachvollziehen zu können, ob sich im Zuge des Polymerisationsprozesses die optischen Eigenschaften der Ln-Cluster verändern, wurden neben den reinen Ln-Clustern auch die entsprechenden Ln-haltigen Polymerdispersionen bezüglich ihrer optischen Eigenschaften untersucht. Für die Untersuchung der optischen Eigenschaften wurden wiederum der Eu- und der Nd-Cluster und PS-Dispersionen auf der Basis dieser beiden Ln-Cluster ausgewählt. Die Lumineszenz-Spektren der Ln-Cluster und ihrer Polymerdispersionen wurden in der

Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Claudia Wickleder (Universität Siegen) aufgenommen und sind in Abbildung 43 dargestellt.

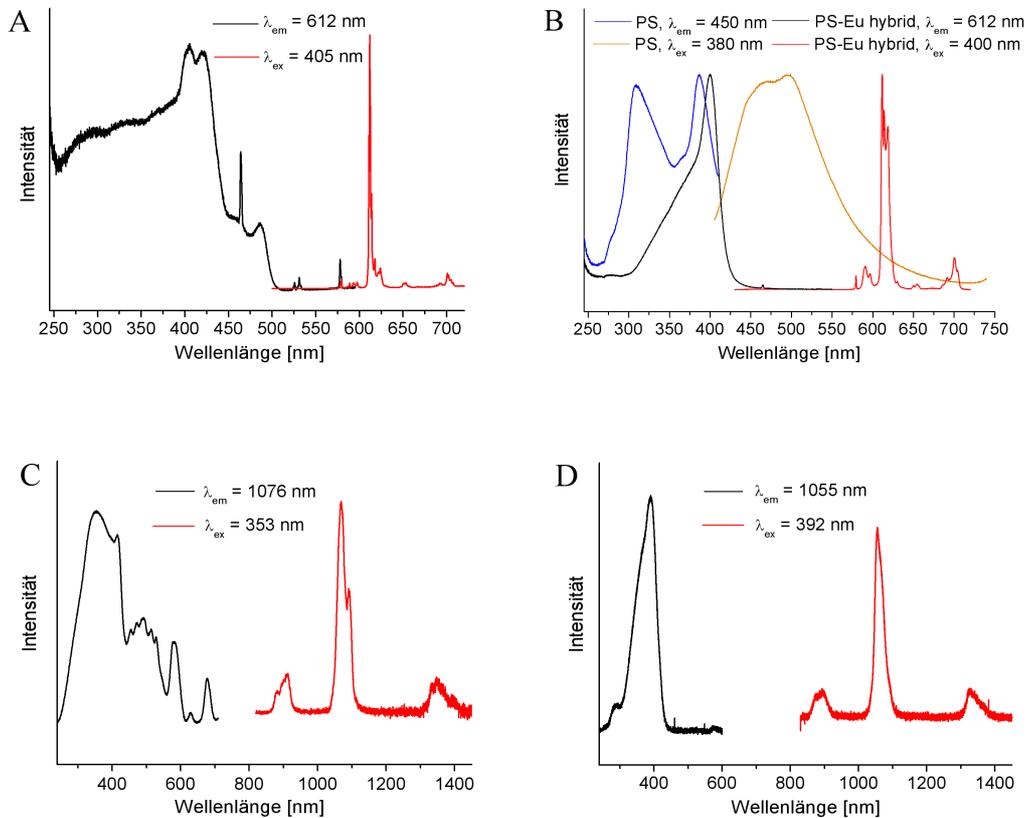


Abbildung 43: Lumineszenz-Messungen von reinem Eu-Cluster (A), reinem PS und Eu-PS-Dispersion (B), reinem Nd-Cluster (C), Nd-PS-Dispersion. λ_{em} bezeichnet die Wellenlänge, bei der die Anregungsspektren aufgenommen wurden (schwarze und blaue Kurve(n)), λ_{ex} die Wellenlänge, die für die Aufnahme der Emissionsspektren verwendet wurde (rote und orange Kurve(n)).

Das Lumineszenz-Spektrum des Eu-Clusters verdeutlicht die charakteristische Lumineszenz auf der Basis eines $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ -Übergangs^[183]. Die hohe Intensität des Übergangs $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ verglichen mit dem sehr empfindlichen $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ -Übergang belegt die geringe Punktsymmetrie von Eu^{3+} -Ionen im Cluster. Der Nd-Cluster zeigt 3 Banden bei 880, 1076 (höchste Intensität) und 1330 nm aufgrund der $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2-}$, $^4I_{11/2-}$ und $^4I_{13/2-}$ -Übergänge^[184]. In den Anregungsspektren werden scharfe Eu und Nd 4f-4f-Übergänge zusammen mit breiten Banden detektiert, die von 250 nm bis ungefähr 500 nm reichen und auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der Liganden zurückgeführt

werden können. Da die Emission der Lanthanoidionen kontrolliert wird, findet ein Energietransferprozess vom Ligand auf das Lanthanoidion statt, der im Fall des Eu-Cluster effizienter ist. Die Anregungsbanden von Eu- und Nd-Cluster unterscheiden sich geringfügig aufgrund der verschiedenen Koordinationssymmetrien und Bindungslängen in beiden Verbindungen. Daraus resultieren die Unterschiede im Energietransfer.

Die Lumineszenz-Eigenschaften der Ln-haltigen Polymerdispersionen wurden ebenfalls untersucht und mit denen des reinen Ln-Cluster verglichen. Grundsätzlich ist in wässrigen Medien die Ln³⁺-Emission aufgrund der Wechselwirkung des Ln³⁺-Ion und hochenergetischen O-H Streckschwingungen des Wassers vollständig Quenching-Effekten unterworfen [66]. Dieser Effekt wird besonders im Fall von Ionen beobachtet, die im Nahinfrarot (NIR)-Bereich emittieren, z. B. Nd³⁺. Es ist somit umso beachtlicher, dass die Ln-Emission in den vorliegenden Fällen nur in geringem Maße Quenching-Effekten unterworfen ist und infolgedessen die Eu³⁺-Emission im sichtbaren Bereich sowohl in Miniemulsion als auch in Dispersion beobachtet werden kann. Sogar die Nd³⁺-Emission konnte als NIR-Strahlung in Dispersion detektiert werden. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Ln-Cluster in die Polymermatrix eingebettet und somit wirkungsvoll gegenüber Wassermolekülen abgeschirmt sind.

Im Emissions-Spektrum können ausschließlich Eu³⁺ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Übergänge, die bereits bei Raumtemperatur gut aufgelöst sind, und keine Banden aufgrund von Liganden oder Polymereinheiten beobachtet werden. Die Messung der reinen PS-Polymerdispersion ergibt unerwartete Absorptionsbanden (310 und 385 nm) und eine breite Emissionsbande mit Maxima bei ungefähr 470 und 495 nm. Da im Fall von PS bekannt ist, dass es nur unter 400 nm absorbiert und emittiert [185, 186], kann dieses Verhalten nicht abschließend erklärt werden und bedarf deshalb weiterer Untersuchungen. Das Anregungsspektrum der Eu-Polymerdispersion weist einen breiten Peak bei 400 nm mit einer Schulter bei höheren Energien auf. Dieses Verhalten lässt sich auf eine gemischte Anregung von Ligand und Polymer zurückführen, die durch einen Vergleich der Anregungsspektren des reinen Eu-Cluster (siehe Abbildung 43 (A)) und des PS ohne Cluster (siehe Abbildung 43 (B), blaue Kurve) belegt werden kann. Die Tatsache, dass nach der Ligand/Polymer-Anregung nur die Eu³⁺-Emission beobachtet wird, beinhaltet einen vollständigen

Energietransfer auf die Eu-Ionen. Die Intensität der roten Emission beweist die geringe Quenching-Rate. Um die Langzeitstabilität der Ln-haltigen Polymerdispersion zu überprüfen, wurden die Proben nach einigen Monaten erneut gemessen. Jedoch konnte keine Veränderung in den Spektren festgestellt werden.

Das Emissionsspektrum der Nd-haltigen Polymerdispersion ist dem Emissionsspektrum des reinen Nd-Cluster sehr ähnlich. Aber die fehlende Auflösung der Kristallfeld-Aufspaltung legt nahe, dass in der Polymermatrix verschiedene Geometrien des Cluster vorliegen. Das Anregungsspektrum verdeutlicht, dass ausschließlich die Banden mit einer Energie größer als 400 nm zu einem Energietransfer auf die Nd-Ionen führen.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich folgern, dass die Ln-Cluster durch die Polymermatrix gegenüber Quenching-Effekten in Wasser geschützt werden und damit ihre optischen Eigenschaften erhalten bleiben. Darüber hinaus ergeben sich durch die Dispergierung von Ln-Clustern in wässrigen Medien neue Anwendungsfelder für diese Ln-Verbindungen. Unter anderem können die resultierenden Ln-haltigen Polymerdispersionen für die Filmbildung eingesetzt werden (siehe Abschnitt 5.2.3).

5.2.3 Bildung von lumineszierenden Polymerfilmen

Die unter 5.2.2 synthetisierten und charakterisierten Ln-haltigen Polymerdispersionen auf der Basis von mehrkernigen Ln-Clustern zeigen, dass die optischen Eigenschaften der Ln-Cluster auch in wässrigen Medien erhalten bleiben und infolgedessen lumineszierende Polymerdispersionen hergestellt werden können. Ausgehend davon werden im Folgenden die Bildung und Charakterisierung von lumineszierenden Polymerfilmen auf der Grundlage der lumineszierenden Polymerdispersionen beschrieben.

5.2.3.1 Morphologie

Exemplarisch wurden für die Untersuchung der Filmbildung Polymerdispersionen mit 2 Gew.-% Eu-Cluster verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen der Polymere wurden die Dispersionen PS-Eu₂ und PBA-co-PMMA-

Eu₂ eingesetzt. Die Präparation dünner Polymerfilme erfolgte auf vorbehandelten Glasobjektträgern mittels Spin Coating bei unterschiedlichen Drehzahlen (1000, 2000 und 4000 min⁻¹). Die morphologische Untersuchung der Filme wurde mittels Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskopie durchgeführt.

In Abbildung 44 sind die REM- und AFM-Aufnahmen des Polymerfilms PS-Eu₂, der mittels Spin Coating bei einer Drehzahl von 4000 min⁻¹ auf einem vorbehandelten Glasobjektträger präpariert wurde, dargestellt. Die REM- und AFM-Aufnahmen zeigen PS-Nanopartikel und keinen einheitlichen Polymerfilm. Unter Berücksichtigung der Glasübergangstemperatur von PS (78 °C)¹ ist zu erwarten, dass die partikuläre Struktur im Polymerfilm erhalten bleibt. Die quadratische Rauheit des Polymerfilms, die mittels AFM erhalten wurde, beträgt 9.9 nm. Neben der Untersuchung der Morphologie wurde auch die Dicke des Polymerfilms bestimmt. Dazu wurde zunächst mit Hilfe einer Nadel ein dünner Streifen des Films entfernt und anschließend das Profil des Polymerfilms mit einem Step Profiler abgerastert. Die aus dem Rasterprofil erhaltene Filmdicke des Polymerfilms beträgt 80 nm (siehe Abbildung 45). Da dieser Wert gut mit den Partikelgrößen übereinstimmt, die anhand PCCS, REM, TEM und AFM erhalten wurden, lässt sich folgern, dass der Polymerfilm als eine Monolage von PS-Eu₂-Nanopartikel aufgefasst werden kann.

Es konnte zudem festgestellt werden, dass unterschiedliche Drehzahlen die Filmbildung nicht beeinflussen.

¹ Das im Rahmen des Miniemulsionsprozesses zur Unterdrückung der *Ostwald*-Reifung eingesetzte Hexadekan ist für den geringeren T_g der PS-Nanopartikel im Vergleich zu reinem PS (100 °C) verantwortlich.

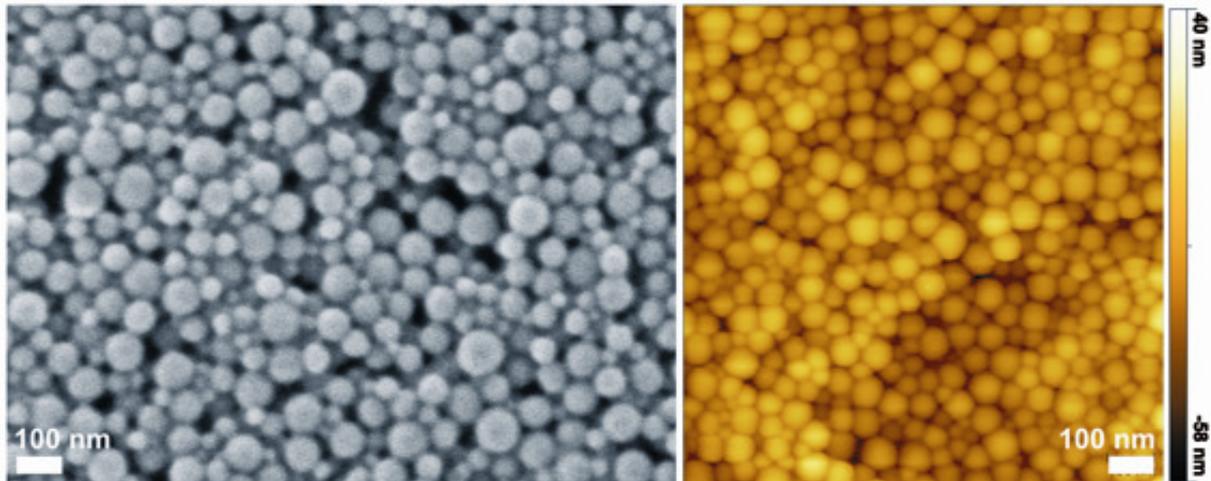


Abbildung 44: REM-Aufnahme (links) und AFM-Aufnahme (rechts) des Polymerfilms PS-Eu2.

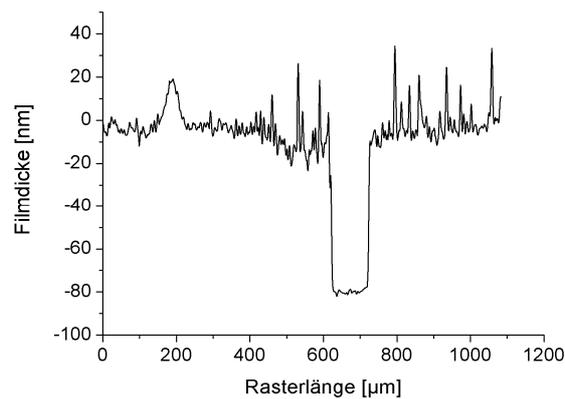


Abbildung 45: Rasterprofil des Polymerfilms PS-Eu2 aufgenommen mittels Step Profiler.

Der Polymerfilm PBA-co-PMMA-Eu2 wurde ebenfalls mittels Spin Coating bei einer Drehzahl von 4000 min^{-1} auf einem vorbehandelten Objektträger präpariert. Die morphologische Untersuchung erfolgte mit REM und AFM. Die entsprechenden Aufnahmen in Abbildung 46 belegen beide, dass keine partikuläre Struktur zu erkennen ist. Vielmehr bildet sich ein einheitlicher Polymerfilm. Die quadratische Rauheit des Polymerfilms, die mit AFM ermittelt wurde, beträgt 2.3 nm. Neben der Morphologie des Films wurde auch dessen Dicke mit dem Step Profiler bestimmt. Aus dem Rasterprofil kann eine Filmdicke von 45 nm entnommen werden (siehe

Abbildung 47). Diese ist um 16 nm geringer als die Partikelgröße, die mittels PCCS gemessen wurde.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen für PS-Eu2, zeigen sich deutliche Unterschiede in der Filmbildung, die auf die verschiedenen Glasübergangstemperaturen der Polymere zurückzuführen sind. Anhand dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde für die PS-Partikel ein $T_g = 78 \text{ °C}$ und für die PBA-co-PMMA-Partikel ein $T_g = 9 \text{ °C}$ ermittelt. Die Glasübergangstemperatur von PBA-co-PMMA, die deutlich unter Raumtemperatur liegt, bewirkt die Filmbildung und die damit verbundenen Unterschiede in der Morphologie der Monolage verglichen mit PS. Während im Fall von PS die partikuläre Struktur erhalten bleibt und sich eine Monolage von PS-Partikeln ausbildet, verflachen die PBA-co-PMMA-Partikel im Zuge der Filmbildung, wodurch auch die unterschiedlichen Filmdicken erklärt werden können. Die Ergebnisse, die sich aus den Filmbildungsexperimenten ergeben, unterstreichen, dass die thermischen Eigenschaften von Hybrid-Nanopartikeln in entscheidendem Maße von der Polymermatrix bestimmt werden.

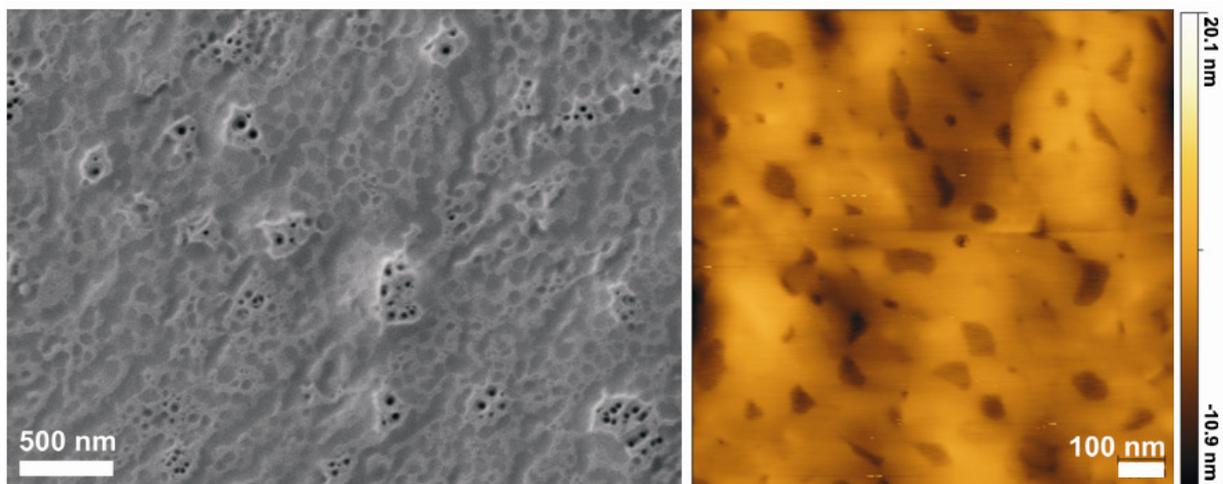


Abbildung 46: REM-Aufnahme (links) und AFM-Aufnahme (rechts) des Polymerfilms PBA-co-PMMA-Eu2.

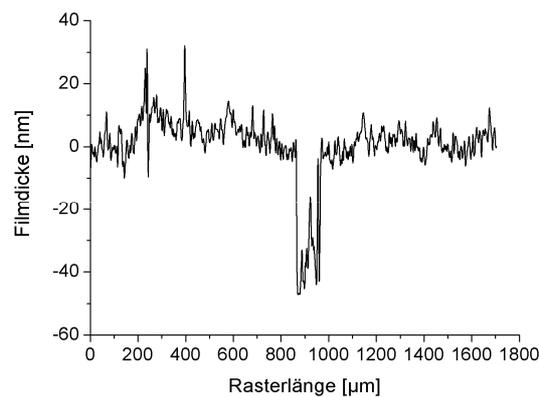


Abbildung 47: Rasterprofil des Polymerfilms PBA-co-PMMA-Eu2 aufgenommen mittels Step Profiler.

5.2.3.2 Optische Eigenschaften

Im Folgeschritt wurden die dünnen Polymerfilme PS-Eu2 und PBA-co-PMMA-Eu2 auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die Lumineszenz-Messungen sind in Abbildung 48 dargestellt. In beiden Fällen kann im Emissionsspektrum eine breite Bande bei 420 nm beobachtet werden, die vermutlich auf das Polymer zurückzuführen ist (siehe auch Abbildung 43 (B)). Jedoch bedarf es weiterer Untersuchungen, um dieses Verhalten abschließend beurteilen zu können. Anhand der Emissionsspektren kann zudem für beide Polymerfilme eine schwache, aber charakteristische $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -Eu-Emission bei ungefähr 610 nm beobachtet werden, wie sie bereits für den reinen Eu-Cluster und die Eu-haltige Polymerdispersion gezeigt werden konnte (siehe Abbildung 43 (A) und (B)). Jedoch verdeutlicht die vorhandene Eu-Emission das Potential dieser Eu-Polymer-Hybride als lumineszierende Materialien, wenn man berücksichtigt, dass die untersuchten Polymerfilme lediglich aus einer Monolage von Hybrid-Nanopartikeln bestehen und nur einige Tausend Eu-Atome in einem Partikel eingebettet sind.

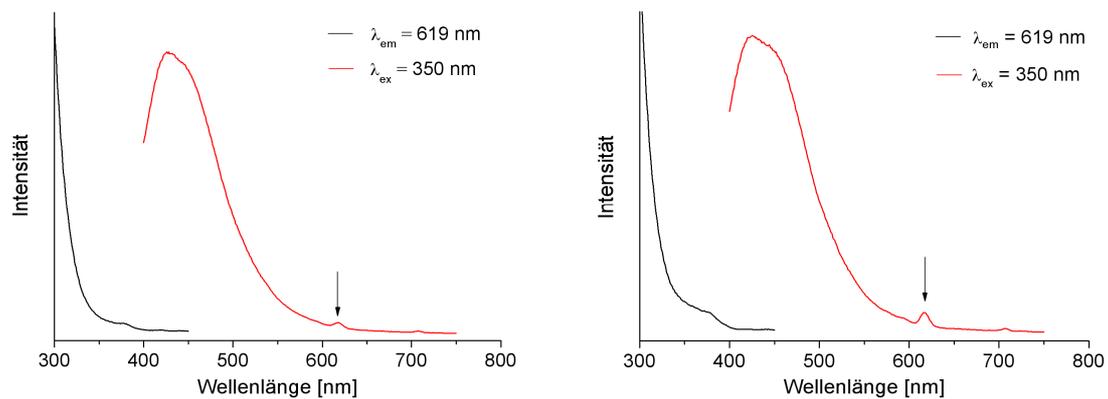


Abbildung 48: Lumineszenz-Messungen von dünnen Eu-haltigen Polymerfilmen PS-Eu2 (links) und PBA-co-PMMA-Eu2 (rechts). λ_{em} bezeichnet die Wellenlänge, bei der die Anregungsspektren aufgenommen wurden (schwarze Kurven), λ_{ex} die Wellenlänge, die für die Aufnahme der Emissionsspektren verwendet wurde (rote Kurven).

Zum Zwecke der Visualisierung wurden zudem „dickere“ Polymerfilme auf der Basis von PBA-co-PMMA-Eu2 und PBA-co-PMMA-Eu10 auf einem nicht behandelten Glasobjektträger durch Aufstreichen (doctor-blading) hergestellt. Unter Anregung mittels UV-Licht ($\lambda_{ex} = 366$ nm) zeigen die Polymerfilme eine für das bloße Auge sichtbare, intensive und rote Emission (siehe Abbildung 49). Die entsprechenden Emissionsspektren, die bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm aufgenommen wurden, sind ebenfalls dargestellt und zeigen die charakteristische ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ -Eu-Emission bei ungefähr 610 nm.

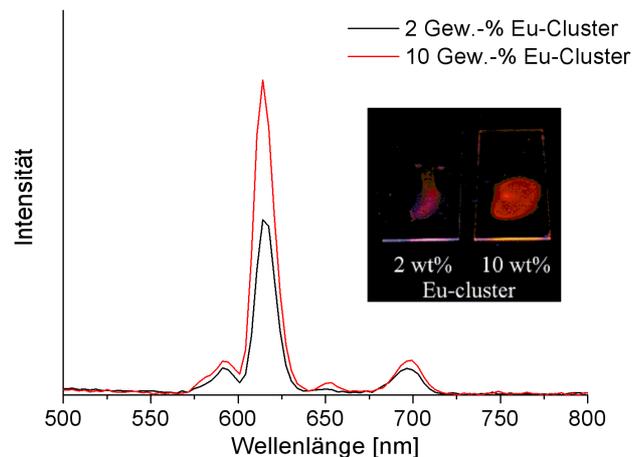


Abbildung 49: Lumineszierende Eu-haltige Polymerfilme von PBA-co-PMMA-Eu2 und PBA-co-PMMA-Eu10 unter UV-Licht ($\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$) und ihre entsprechenden Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 390 nm.

5.2.4 Zusammenfassung für lumineszierende Polymerdispersionen und -filme auf der Grundlage mehrkerniger Ln-Cluster

Die in diesem Kapitel vorgestellte Einbettung von verschiedenen Ln-Clustern in unterschiedliche Polymermatrizes mittels der Miniemulsionstechnik beinhaltet zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist es durch die Einbettung in eine Monomer- bzw. Polymermatrix möglich, die Ln-Cluster vor Quenching-Effekten in Wasser zu schützen. Der Erhalt der optischen Eigenschaften der Ln-Cluster im Zuge der Miniemulsionspolymerisation konnte sowohl in der Miniemulsion (5.2.1) als auch in der Polymerdispersion (5.2.2.3) nachgewiesen werden. Zum anderen führen die Einbettung in eine Polymermatrix und die Dispergierung in Wasser dazu, das Anwendungsgebiet der pulverförmigen Ln-Cluster zu erweitern. Die durch die Miniemulsionspolymerisation synthetisierten Ln-haltigen Polymerdispersionen eignen sich sehr gut als lumineszierende Materialien. Dies wurde anhand der Bildung von lumineszierenden Polymerfilmen untersucht (5.2.3).

Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Ln-Cluster homogen verteilt und mit hoher Effizienz eingebettet werden. Somit können mehr als $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ an hydrophobem Ln-Cluster in Wasser dispergiert werden. Darüber hinaus lässt sich

belegen, dass Art und Menge des Ln-Cluster die Partikelgröße und –morphologie nicht beeinflussen, vielmehr werden diese Eigenschaften durch die Polymermatrix bestimmt. Außerdem hängen die thermischen Eigenschaften der Ln-haltigen Hybrid-Nanopartikel entscheidend von der Art des Polymers und dessen Glasübergangstemperatur ab. Unter Verwendung von PBA-*co*-PMMA-Partikeln, die einen T_g unter Raumtemperatur aufweisen, können dünne, lumineszierende Polymerfilme erzeugt werden.

5.3 Synthese fluoreszierender Poly(methacrylat)-Nanopartikel und deren Aufnahme in verschiedene Zelllinien

In Kapitel 5.2 wurde gezeigt, dass mittels Miniemulsionspolymerisation lumineszierende Nanomaterialien auf der Grundlage von Ln-Clustern synthetisiert werden können. Neben der Markierung von Nanopartikeln mit Hilfe von Ln-Verbindungen besteht auch die Möglichkeit, hydrophobe, organische Farbstoffe in eine Polymermatrix einzubetten. Dadurch können fluoreszierende polymere Nanopartikel, z. B. für biomedizinische Anwendungen hergestellt werden [31, 187, 188]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Miniemulsionspolymerisation fluoreszierende Polymethacrylat-Nanopartikel auf der Grundlage verschiedener Methacrylat-Monomere synthetisiert. Bei dieser Art von Monomeren handelt es sich um Ester der Methacrylsäure, die sich hinsichtlich des Kohlenwasserstoffrests in der Ester-Gruppe unterscheiden. Es wurden Methacrylate mit linearen Alkylketten unterschiedlicher Länge (C1 bis C18), d. h. Methylmethacrylat (MMA), Propylmethacrylat (PMA), Butylmethacrylat (BMA), Hexylmethacrylat (HMA), Laurylmethacrylat (LMA) und Stearylmethacrylat (SMA) eingesetzt. Darüber hinaus wurden *iso*-Propylmethacrylat (*i*PMA), *tert*-Butylmethacrylat (*t*BMA) und Cyclohexylmethacrylat (cHMA) als Vertreter für Methacrylate mit verzweigten bzw. cyclischen Alkylketten verwendet. Zudem wurde Benzylmethacrylat (BenzylMA) als Methacrylat-Monomer mit aromatischem Rest in Seitenkette der Ester-Gruppe eingesetzt. Diese Vielzahl an Methacrylat-Monomeren wurde verwendet, um Polymer-Nanopartikel unterschiedlicher Eigenschaften zu synthetisieren, denn je länger die Seitenkette der Ester-Gruppe ist, desto hydrophober ist das Monomer und somit auch das resultierende Polymer. Darüber

hinaus bestimmt die Länge der Seitenkette auch die Glasübergangstemperatur des Polymers und damit seine thermischen und mechanischen Eigenschaften. Polymethacrylate mit mehr als vier C-Atomen (linear) in der Seitenkette besitzen Glasübergangspunkte unterhalb der physiologischen Temperatur und liegen in biologischen Systemen in „weichem“ Zustand vor, verglichen mit kurzkettigen Polymethacrylaten ($C < 4$), deren Glasübergangstemperaturen über 37 °C liegen. Aufgrund dieser Unterschiede eignen sich Polymethacrylate sehr gut, den Einfluss von Hydrophobizität und Glasübergangspunkt von Polymer-Nanopartikeln auf die Zellaufnahme zu untersuchen. Deshalb wurde das Zellaufnahmeverhalten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymethacrylat-Nanopartikel auf der Grundlage unterschiedlicher Methacrylat-Monomer für vier klinisch relevante Zelllinien untersucht. Bei den verwendeten Zelllinien handelte es sich um einen primären Zelltyp (mesenchymale Stammzellen, (MSC)) und drei bösartige Zelllinien (HeLa, Jurkat, KG1a). Um die Zellaufnahme der Nanopartikel überprüfen zu können, wurden diese unter Zusatz des Fluoreszenzfarbstoffs N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid (PMI) hergestellt. Das Zellaufnahmeverhalten und die Zytotoxizität der fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikel wurden anhand Durchflusszytometrie mit einem FACS (Fluorescence activated cell sorter) quantifiziert. Für die Bestimmung der Lebensfähigkeit der Zellen nach der Partikelinkubation wurde 7-Aminoactinomycin D (7-AAD) eingesetzt, das die Unterscheidung zwischen lebenden, apoptotischen und toten Zellen ermöglicht. Außerdem wurde die Zellaufnahme der Nanopartikel mittels konfokaler Laser-Raster-Mikroskopie (CLSM) untersucht. Da Perylenfarbstoffe in unpolaren Medien zur Aggregation neigen und dadurch ihre photophysikalischen Eigenschaften verändern, wurde zudem im Rahmen dieser Arbeit eine relative Quantifizierungsmethode entwickelt, die auf Fluoreszenzmessungen in Dispersion basiert.

5.3.1 Synthese und Charakterisierung von fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikeln

Mit Hilfe der Miniemulsionspolymerisation wurden fluoreszierende Polymethacrylat-Nanopartikel auf der Grundlage verschiedener Methacrylate hergestellt. Die

verwendeten Monomere unterscheiden sich hinsichtlich ihres Kohlenwasserstoffrests in der Seitenkette der Ester-Gruppe und damit in ihrer Hydrophobizität. Aus diesem Grund sind Heterophasenpolymerisationen, die auf dem Prinzip der Diffusion beruhen, z. B. Emulsionspolymerisation, nicht geeignet, da Monomere mit einer hohen Hydrophobizität, z. B. LMA oder SMA, und geringer Wasserlöslichkeit nur einer eingeschränkten Diffusion durch die Wasserphase unterliegen und damit die Polymerisation erschwert wird. Da die Miniemulsionspolymerisation hingegen nicht auf Diffusionsprozessen basiert, sondern auf dem Nanoreaktor-Prinzip, d. h. die Monomertröpfchen polymerisieren unabhängig voneinander, ist es auch möglich, Fluoreszenzfarbstoffe oder andere monomerlösliche Komponenten in Nanopartikel einzubetten. Darüber hinaus ermöglicht die Miniemulsionstechnik, monodisperse Nanopartikel mit einer bestimmten Partikelgröße und einer engen Partikelgrößenverteilung zu synthetisieren. Besonders für die Untersuchung des Zellaufnahmeverhaltens sind diese Vorteile von Bedeutung, denn Nanopartikel im Größenbereich unter 50 nm bzw. über 200 nm unterliegen unterschiedlichen Aufnahmemechanismen, so dass sich deren Größe entscheidend auf die Zellaufnahme auswirkt. In der Größenordnung zwischen 50 und 200 nm wird der Aufnahmemechanismus der Nanopartikel nicht durch deren Partikeldurchmesser beeinflusst ^[189]. Aus diesem Grund wurden die fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikel mit einer Größe im Bereich von 140 nm hergestellt, um den Einfluss der Partikelgröße auf die Zellaufnahme auszuschließen. Die Einstellung der Partikelgröße erfolgte durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen an SDS im Rahmen der Partikelsynthese. Die SDS-Mengen in Gew.-% bezogen auf die Monomermenge und die Eigenschaften der fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikel sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Eigenschaften fluoreszierender Polymethacrylat-Nanopartikel.

Probe	Monomer	SDS-Menge bezogen auf Monomermenge [%]	Partikelgröße x_{50} [nm]	Feststoffgehalt experimentell [%]	T_g [°C]	Zeta-potential [mV]	Grenzflächen-spannung Monomer/H ₂ O [mN·m ⁻¹]	Farbe der Polymerdispersion
CH109-1	MMA	0.6	129	18.9	102	-37.21	13.2	Orange
CH157	PMA	1.2	126	18.2	51	-39.92	19.8	Gelb
CH114-1	ⁱ PMA	0.6	129	19.3	73	-39.67	18.8	Gelb
CH109-2	BMA	0.6	142	18.7	33	-40.95	22.0	Gelb
CH112-2	^t BMA	0.6	138	19.6	85	-42.18	23.4	Gelb
CH109-3	HMA	0.6	142	18.7	-3	-48.45	31.1	Rosa
CH112-1	cHMA	0.6	147	20.5	78	-43.82	26.2	Rosa
JF025-1	BenzylMA	0.6	146	21.3	47	-44.21	23.0	Rosa
JF025-2	BenzylMA	1.2	131	20.6	52	-45.82	23.0	Rosa
JF025-3	BenzylMA	2.4	133	20.3	52	-41.11	23.0	Rosa
CH114-4	LMA	5.4	156	22.0	-55	-41.20	29.8	Rosa
CH113-2	SMA	3.0	162	20.1	-65	-42.18	28.0	Rosa

Unter Verwendung von Methacrylaten mit linearen und verzweigten Seitenketten bis zu sechs C-Atomen sowie für cHMA und BenzylMA sind für die Partikelsynthese 0.6 oder 1.2 Gew.-% SDS bezogen auf die Monomermenge nötig, um Partikeldurchmesser in einer Größenordnung von 140 nm zu erzeugen, während für die hydrophoben Monomere LMA 5.4 Gew.-% SDS und SMA 3.0 Gew.-% SDS erforderlich sind. Diese Abweichungen im Bezug auf die SDS-Menge für LMA und SMA resultieren aus den höheren Grenzflächenspannungen zwischen diesen Monomeren und der Wasserphase, die durch eine stärkere Bedeckung der Monomertröpfchen mit SDS ausgeglichen werden müssen (siehe auch 5.2.2.1) ^[182]. Da somit für die Synthese von PLMA- bzw. PSMA-Nanopartikel weitaus größere Mengen an SDS eingesetzt werden müssen, um die gewünschte Partikelgröße einzustellen, muss in diesem Zusammenhang auch untersucht werden, ob die SDS-Menge das Zellaufnahmeverhalten der Partikel beeinflusst. Im Fall der PBenzylMA-Nanopartikel wurden verschiedene SDS-Mengen verwendet. Die Partikeldurchmesser unterscheiden sich nur geringfügig und liegen alle im gewünschten Größenbereich. Aus diesem Grund wurden die PBenzylMA-Nanopartikel eingesetzt, um den Einfluss der SDS-Menge auf das Zellaufnahmeverhalten der Partikel zu

untersuchen. Darüber hinaus wurde die Zellaufnahme dialysierter Polymethacrylat-Nanopartikel untersucht. Dafür wurden die PMMA- und PSMA-Nanopartikel ausgewählt, da sie hinsichtlich der Länge ihrer linearen Kohlenwasserstoffkette und ihrer Glasübergangstemperatur (siehe Tabelle 8) die größten Unterschiede aufweisen. Mit der Dialyse sollte der SDS-Gehalt der PMMA- und PSMA-Nanopartikel reduziert werden. Um dies zu überprüfen, wurde jeweils der Schwefelgehalt der Dispersion vor und nach der Dialyse mittels ICP-OES bestimmt, um daraus den SDS-Gehalt berechnen zu können. Durch die Dialyse reduziert sich die SDS-Konzentration für PMMA von 62 auf 26 mg·L⁻¹ und für PSMA von 246 auf 102 mg·L⁻¹. Zudem steigt die Oberflächenspannung der PMMA-Dispersion von 69.6 mN·m⁻¹ und der PSMA-Dispersion von 66.2 mN·m⁻¹ an und erreicht nach der Dialyse den Wert von reinem Wasser (>72 mN·m⁻¹). Somit kann gefolgert werden, dass nach der Dialyse sehr wenig freies SDS in der Dispersion vorliegt.

Die Feststoffgehalte der fluoreszierenden Polymethacrylat-Dispersionen stimmen gut mit den theoretischen Werten überein und belegen somit, dass sich der Fluoreszenzfarbstoff PMI nicht störend auf die Miniemulsionspolymerisation auswirkt und dass das Konzept der Miniemulsionstechnik auch erfolgreich auf hydrophobe Monomere (LMA und SMA) angewendet werden kann. Das negative Zeta-Potential der Polymethacrylat-Dispersionen liegt im Bereich von -40 mV und kann im Wesentlichen auf das anionische Tensid SDS zurückgeführt werden.

Wie zu erwarten, nehmen die Glasübergangstemperaturen der Polymethacrylat-Nanopartikel mit linearen Alkylsubstituenten in der Seitenkette der Ester-Gruppe mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrests ab. Aus Abbildung 50 ist ersichtlich, dass durch Variation des linearen Alkylrests Glasübergänge zwischen 102 °C (-CH₃, PMMA) und -65 °C (-C₁₈H₃₇, PSMA) erhalten werden und damit der T_g gesteuert werden kann.

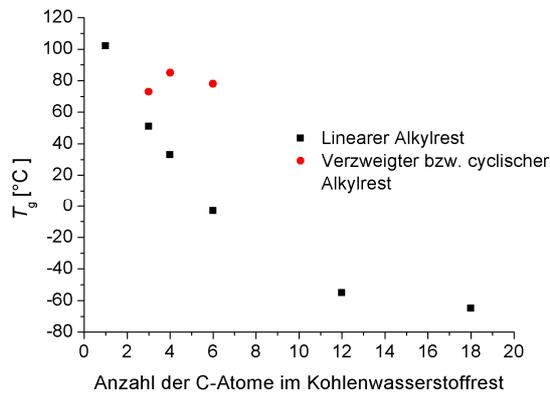


Abbildung 50: Experimentell bestimmte Glasübergangstemperaturen der fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Struktur des Kohlenwasserstoffrests.

Exemplarisch für die Polymethacrylate mit linearen Alkylsubstituenten in der Ester-Gruppe sind die PPMA und PBMA-Nanopartikel in Abbildung 51 dargestellt. Anhand der Aufnahmen für PPMA (A) und PBMA (B) lässt sich folgern, dass die Nanopartikel eine kugelförmige Morphologie aufweisen. Im Fall der PBMA-Partikel, deren T_g bei 33 °C und somit nur gering über Raumtemperatur liegt, zeigt sich, dass im Zuge der REM-Präparation die Partikel schon zusammenhängen. Dieser Effekt verstärkt sich für Polymethacrylat-Nanopartikel mit einem T_g unter Raumtemperatur. Im Fall von PLMA liegt keine partikuläre Struktur sondern ein Polymerfilm vor.

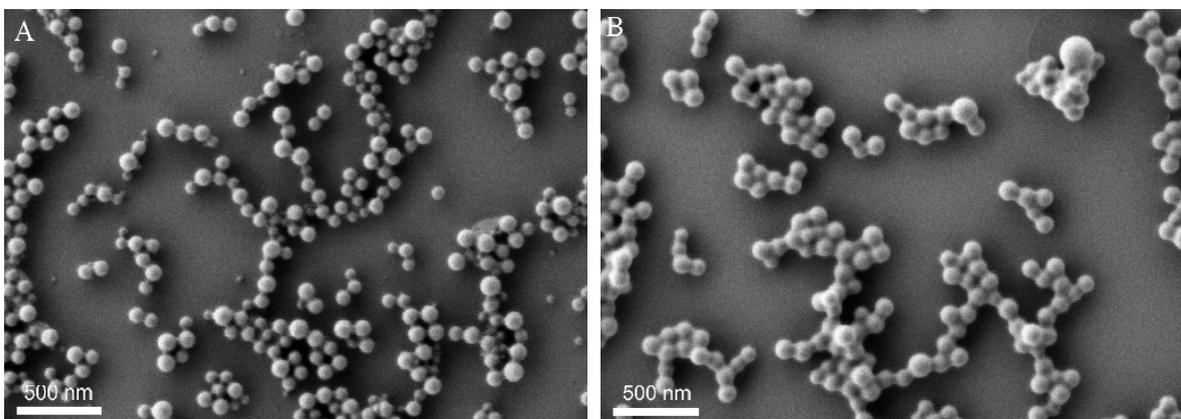


Abbildung 51: REM-Aufnahmen von Polymethacrylaten: PPMA (A) und PBMA (B).

Unter Verwendung von Polymethacrylaten mit verzweigten Alkylsubstituenten ergeben sich höhere Glasübergangstemperaturen verglichen mit Polymethacrylaten, die lineare Alkylreste mit der gleichen Anzahl an C-Atomen enthalten (z. B. P^tBMA $T_g = 85 \text{ °C}$ und PBMA $T_g = 33 \text{ °C}$) (siehe Abbildung 50). Die ermittelten Glasübergangstemperaturen für Polymethacrylat-Nanopartikel mit linearen und verzweigten Substituenten stimmen gut mit den Werten überein, die von *Gao* und *Harmon* veröffentlicht wurden ^[190]. Neben den verzweigten Alkylsubstituenten erhöhen auch der Cyclohexyl- und Benzyl-Substituent den T_g im Vergleich zu linearen Alkylresten mit derselben Anzahl an C-Atomen (z. B. PcHMA $T_g = 78 \text{ °C}$ und PHMA $T_g = -3 \text{ °C}$) (siehe Abbildung 50). Anhand der bisherigen Ergebnisse wird deutlich, dass die thermischen und mechanischen Eigenschaften, die Morphologie und die Größe der Polymethacrylat-Nanopartikel entscheidend durch die Länge und die Struktur des Kohlenwasserstoffrests in der Seitenkette der Ester-Gruppe beeinflusst werden.

Um zu überprüfen, ob der Substituent in der Ester-Gruppe auch die Hydrophobizität des Polymethacrylates bestimmt, wurden die Grenzflächenspannungen zwischen den Monomeren und Wasser ermittelt. Die Messungen ergeben, dass die Grenzflächenspannungen für Methacrylate mit kurzen Kohlenstoffwasserresten in der Ester-Gruppe (<C3) unter $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ liegen (siehe Tabelle 8). Methacrylate mit längeren Seitenketten in der Ester-Gruppe besitzen größere Grenzflächenspannungen bis zu $30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Die höchsten Grenzflächenspannungen werden für HMA, LMA und SMA erhalten. Damit belegen diese Ergebnisse, dass der hydrophobe Charakter des Monomers bzw. Polymers durch die Kettenlänge des Substituenten in der Ester-Gruppe zunimmt.

Ein Zusammenhang zwischen der Hydrophobizität der Polymethacrylat-Dispersionen und deren Farbgebung lässt sich ebenfalls erkennen. Während die Dispersionen auf der Grundlage kurzkettiger Methacrylate einen gelben oder orangen Farbton aufweisen, besitzen die Dispersionen, die mit langkettigen Monomeren hergestellt wurden, eine rosa Färbung. Dieser Farbwechsel kann durch das Aggregationsverhalten des Farbstoffs in unterschiedlich polaren Medien erklärt werden. *Würthner* et al. berichteten, dass die Polarität des Lösungsmittels die Aggregation von Perylen-Farbstoffen beeinflusst. In unpolaren Medien wird die

Aggregation gefördert und daraus resultiert ein Anstieg der Aggregationskonstanten [37, 38]. Basierend auf diesen Erkenntnissen ist zu erwarten, dass die Aggregation von PMI in den längerkettigen, hydrophoberen Methacrylaten begünstigt ist, im Vergleich zu den kurzkettigen Monomeren. Infolgedessen liegt der eingebettete PMI-Farbstoff in den verschiedenen Polymethacrylat-Nanopartikeln in mehr oder weniger aggregierter Form vor, wodurch der fluoreszenzaktive PMI-Gehalt beeinflusst werden kann. Um dem unterschiedlichen Aggregationsverhalten von PMI Rechnung zu tragen, wurde dessen Gehalt neben der bislang verwendeten Quantifizierung mittels UV-Vis-Spektroskopie zudem durch Fluoreszenz-Spektroskopie bestimmt. Eine detaillierte Darstellung beider Methoden wird im nächsten Abschnitt vorgenommen.

5.3.2 Bestimmung des PMI-Gehalts von fluoreszierenden Poly(methacrylat)-Nanopartikeln mittels spektroskopischer Methoden

Für die Untersuchung des Zellaufnahmeverhaltens der in Abschnitt synthetisierten und charakterisierten Polymethacrylat-Nanopartikel wurde im Rahmen der Partikelsynthese der Fluoreszenz-Farbstoff PMI als Marker in die Nanopartikel eingebettet. Um das Zellaufnahmeverhalten der Polymethacrylat-Nanopartikel quantifizieren können, ist es von entscheidender Bedeutung, den fluoreszenzaktiven PMI-Gehalt der Nanopartikel zu kennen. Neben der bislang durchgeführten Quantifizierung des PMI-Farbstoffs mittels UV-Vis-Spektroskopie (siehe 5.3.2.1) wird in diesem Abschnitt eine weitere Quantifizierungsmethode vorgestellt, die auf der Fluoreszenz-Spektroskopie beruht (siehe 5.3.2.2).

5.3.2.1 Bestimmung von PMI mittels UV-Vis-Spektroskopie

Für die Bestimmung des PMI-Gehaltes wurden die Lyophilisate der Polymethacrylate in Chloroform gelöst und davon UV-Vis-Absorptionsspektren aufgenommen. Da die Zellaufnahme mittels FACS bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm untersucht wird, wurde die Absorption entsprechend bei $\lambda = 488$ nm gemessen, und mit Hilfe einer Kalibriergerade wurde die Menge an Farbstoff in μg pro mg Polymer berechnet. Dieser experimentell bestimmte PMI-Gehalt und der theoretische PMI-Gehalt, der

sich anhand der eingesetzten PMI-Menge für die Partikelsynthese berechnen lässt, sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die experimentellen PMI-Gehalte von Polymethacrylaten mit kurzkettigen Alkylresten (PMMA, PPMA, P^tBMA) liegen über den theoretisch zu erwartenden PMI-Gehalten. Im Fall der Polymethacrylate, PLMA, PSMA und PBenzylMA sind die durch UV-Vis-Spektroskopie ermittelten PMI-Gehalte geringer als die theoretischen Werte. Die Unterschiede zwischen den experimentellen und theoretischen PMI-Gehalten könnten auf das Aggregationsverhalten des Farbstoffs in den verschiedenen Monomeren bzw. Polymeren zurückgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine elegantere Quantifizierungsmethode auf Basis der Fluoreszenz-Spektroskopie entwickelt werden. Diese Methode bietet die Möglichkeit, die Polymerdispersionen direkt und ohne weitere Präparationsschritte untersuchen zu können. Durch direkte Messung und den Verzicht auf zusätzliche Behandlungsschritte vermeidet man eine mögliche Veränderung des PMI-Farbstoffs und dessen Gehalts. Somit ergibt sich ein entscheidender Vorteil hinsichtlich der Vergleichbarkeit, denn auch für die Untersuchung des Zellaufnahmeverhaltens werden die Polymethacrylat als Dispersionen eingesetzt.

Tabelle 9: Theoretischer und experimenteller PMI-Gehalt von Poly(methacrylat)-Nanopartikeln.

Probe	Polymer	c_{PMI} (theoretisch) $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ Polymer	c_{PMI} (experimentell) $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ Polymer
CH109-1	PMMA	167	210
CH157	PPMA	183	251
CH114-4	PLMA	167	146
CH113-2	PSMA	150	119
CH112-2	P ^t BMA	183	243
JF025-1	PBenzylMA	167	135
JF025-2	PBenzylMA	167	132

5.3.2.2 Bestimmung von PMI mittels Fluoreszenz-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, ist für die Beurteilung und Quantifizierung der Zellaufnahme von fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikeln die Kenntnis des tatsächlichen Gehalts an Fluoreszenz-Farbstoff von entscheidender Bedeutung. Im vorhergehenden Abschnitt wurden die Bestimmung des PMI-Gehalts mittels UV-Vis-

Spektroskopie und die damit verbundenen Schwierigkeiten dargestellt. Ausgehend davon wurde eine relative Quantifizierungsmethode auf der Basis der Fluoreszenz-Spektroskopie entwickelt, um die Fluoreszenz-Intensität der PMI-haltigen Polymethacrylat-Nanopartikel direkt in Dispersion messen zu können.

Dazu wurden die Polymerdispersionen in einer Größenordnung von 1:10 bis 1:1000 (v/v) verdünnt und davon Emissionsspektren bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm aufgenommen. Die Fluoreszenz-Intensität wurde bei 530 nm gemessen. Es zeigte sich, dass bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm die PMI-Emission vom Streupeak überlagert wird (siehe Abbildung 52). Aus diesem Grund wurden die Polymerdispersionen bei 420 nm angeregt, um eine Überlagerung der PMI-Emission durch den Streupeak ausschließen zu können.

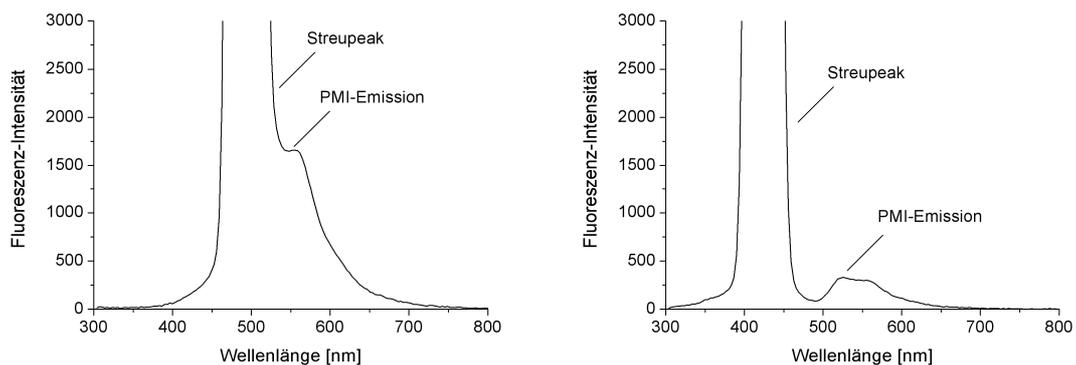


Abbildung 52: Emissionsspektren von Polydispersionen bei verschiedenen Anregungswellenlängen: 488 nm (links) und 420 nm (rechts).

Zudem wurden die Feststoffgehalte der verdünnten Polymerdispersionen gemessen, um daraus die Polymermenge in mg pro g verdünnter Dispersion berechnen zu können. Anschließend erfolgte die Auftragung der Fluoreszenzintensität bei 530 nm gegen die Polymermenge in mg pro g verdünnter Dispersion für die Verdünnungen 1:50 bis 1:500 berücksichtigt. In Abbildung 53 ist exemplarisch die Auftragung der Fluoreszenz-Intensität bei 530 nm gegen die Polymermenge in mg pro g verdünnter Dispersion für PHMA und P-BenzylMA dargestellt. Beide Auftragungen zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Fluoreszenz-Intensität und der Konzentration der

Polymerdispersion. Für die Ermittlung der Steigung wurde die Gerade durch den Nullpunkt gelegt, denn nur die Anwesenheit von fluoreszierenden Polymethacrylat-Nanopartikeln führt zu einer Fluoreszenz. Die Steigung, die sich für PHMA-Nanopartikel ergibt, ist größer als die Steigung der PBenzylMA-Nanopartikel. Infolgedessen weisen die PHMA-Nanopartikel eine höhere Fluoreszenz-Intensität auf als die PBenzylMA-Nanopartikel. Dieses Verfahren wurde entsprechend für die weiteren Polymethacrylate angewendet.

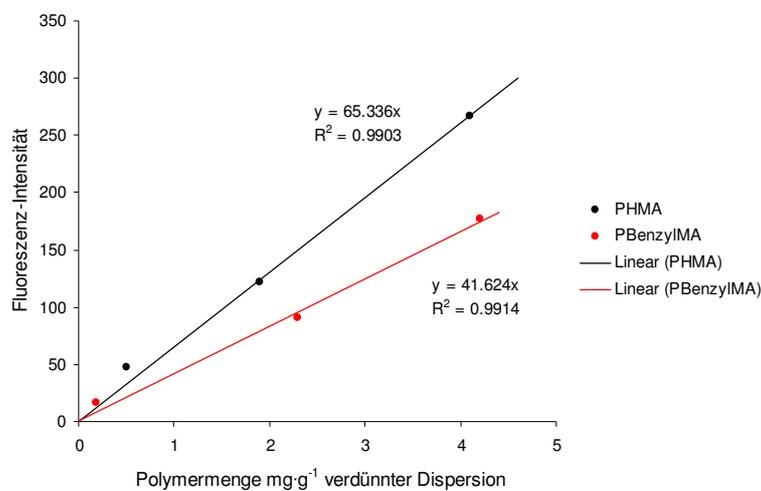


Abbildung 53: Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz-Intensität und der Polymermenge in mg pro g verdünnter Dispersion für unterschiedlich verdünnte PHMA- und PBenzylMA-Nanopartikel.

Die resultierenden Steigungen für die verschiedenen Polymethacrylat-Nanopartikel sind in Tabelle 10 aufgelistet und verdeutlichen, dass kurzkettige Polymethacrylate, z. B. PMMA, PPMA, eine höhere Fluoreszenz-Intensität aufweisen als langkettige Polymethacrylate, z. B. PLMA, PSMA. Damit bestätigen die Fluoreszenz-Messungen den Trend, der bereits bei den UV-Vis-Bestimmungen beobachtet werden konnte. Die anhand der Fluoreszenz-Messung ermittelten Steigungswerte wurden auf die Steigung des Referenzpartikels PMMA bezogen und die daraus berechneten Faktoren (Steigung Polymethacrylate/Steigung PMMA) dienen als Normierungswerte für die Quantifizierung des Zellaufnahmeverhaltens mittels FACS (siehe 5.3.3.1).

Tabelle 10: Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz-Intensität und der Polymermenge in mg pro g verdünnter Dispersion für unterschiedliche Polymethacrylat-Nanopartikel.

Probe	Polymer	Steigung	Steigung (Polymethacrylate)/ Steigung (PMMA)
CH109-1	PMMA	87.22	1.00
CH157	PPMA	81.59	0.94
CH114-.1	P ⁱ PMA	159.16	1.82
CH109-2	PBMA	62.58	0.72
CH112-2	P ⁱ BMA	75.81	0.87
CH109-3	PHMA	65.34	0.75
CH112-1	PcHMA	102.96	1.18
JF025-1	PBenzylMA	41.62	0.48
JF025-2	PBenzylMA	34.61	0.40
CH114-4	PLMA	41.94	0.48
CH113-2	PSMA	15.15	0.17

5.3.3 Untersuchung des Zellaufnahmeverhaltens fluoreszierender Poly(methacrylat)-Nanopartikel

In Abschnitt 5.3.1 konnte gezeigt werden, dass die Eigenschaften von Polymethacrylat-Nanopartikeln durch die Wahl des Monomers, genauer gesagt durch die Länge und Struktur des Kohlenwasserstoffrests in der Ester-Gruppe des Monomers geprägt werden. Aufgrund ihrer Unterschiede bezüglich Hydrophobizität, Glasübergangstemperatur, thermischer und mechanischer Eigenschaften sind Polymethacrylat-Nanopartikel somit geeignete Kandidaten, um den Einfluss dieser Faktoren auf das Zellaufnahmeverhalten untersuchen zu können. Die Untersuchung des Zellaufnahmeverhaltens der verschiedenen Polymethacrylat-Nanopartikel mittels FACS (siehe 5.3.3.1) und CLSM (siehe 5.3.3.2) wurde von Herrn Dr. Steffen Lorenz im Rahmen seiner Doktorarbeit durchgeführt ^[191]. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind in diesem Abschnitt zusammengefasst.

5.3.3.1 Untersuchung der Zellaufnahme mittels FACS

Im Rahmen der Zellexperimente wurde zunächst geprüft, ob die Inkubation mit unterschiedlichen Polymethacrylat-Nanopartikeln einen Einfluss auf die Lebensfähigkeit der Zellen ausübt. Um lebende, apoptotische und tote Zellen unterscheiden

zu können, wurde die 7-AAD-Färbung verwendet. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass unterschiedliche Polymethacrylat-Nanopartikel die Lebensfähigkeit der Zellen in allen getesteten Zelllinien nicht beeinflussen und dass nach einer Inkubationszeit von 18 h mehr als 95% lebende Zellen vorliegen. Da auch das für die Partikelsynthese eingesetzte Tensid, SDS die Denaturierung von Proteinen hervorrufen kann ^[192], ist es notwendig, den Einfluss des SDS-Gehalts auf die Zytotoxizität zu überprüfen, zumal für die Synthese der Polymethacrylat-Nanopartikel verschiedene SDS-Mengen eingesetzt wurden, um für alle Nanopartikel vergleichbare Partikelgrößen zu erhalten. Für die P-BenzylMA-Nanopartikel ergibt sich nur ein geringer Unterschied in der Partikelgröße (15 nm), obwohl für die Synthese verschiedene SDS-Mengen (0.6 Gew.-% bis 2.4 Gew.-%) verwendet wurden. Daher wurde für die P-BenzylMA-Nanopartikel bei nahezu gleicher Partikelgröße der Einfluss verschiedener SDS-Mengen auf die Lebensfähigkeit der Zellen untersucht. Die Zytotoxizität der P-BenzylMA-Nanopartikel mit unterschiedlichen SDS-Gehalten wurde für verschiedenen Zelllinien (HeLa, KG1a und Jurkat) mittels FACS unter Verwendung von 7-AAD überprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt und verdeutlichen, dass die verschiedenen SDS-Gehalte die Lebensfähigkeit der Zellen in allen getesteten Zelllinien nicht beeinträchtigen. Nur im Fall der HeLa-Zelllinie liegen mehr (ca. 20%) apoptotische und tote Zellen vor, jedoch unabhängig von der SDS-Konzentration. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse konnten die Partikel, so wie sie nach der Polymerisation vorliegen, ohne weitere Reinigungsschritte verwendet werden.

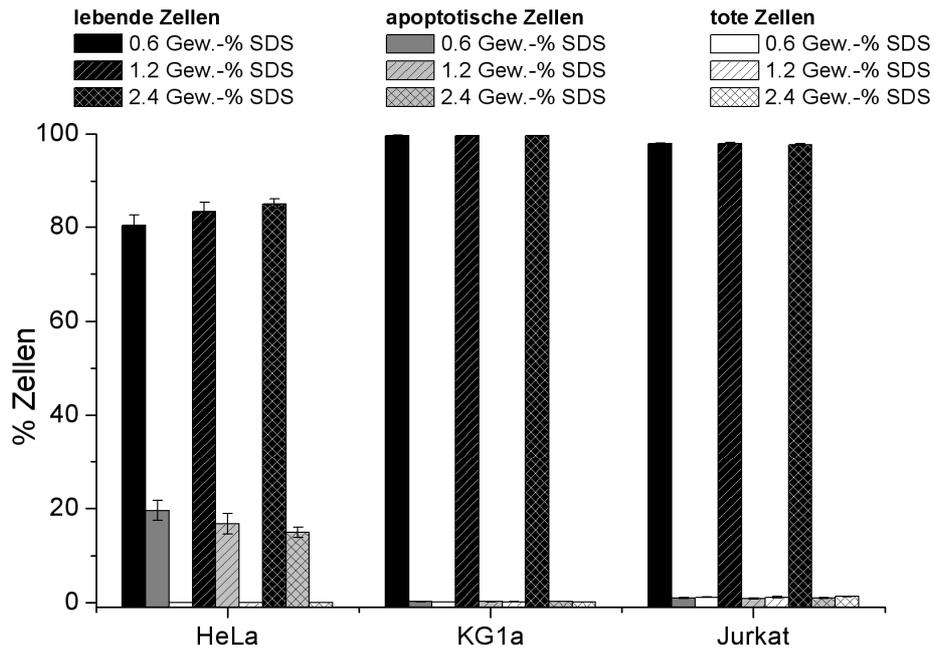


Abbildung 54: Zytotoxizität von PBenzyIMA-Nanopartikeln mit unterschiedlichen SDS-Gehalten nach 18 h Inkubationszeit in HeLa-, KG1a- und Jurkat-Zellen untersucht mittels FACS unter Verwendung von 7-AAD.

Das Zellaufnahmeverhalten der verschiedenen Polymethacrylat-Nanopartikel wurde in vier klinisch relevanten Zell-Typen (MSC, HeLa, Jurkat und KG1a) mit Hilfe der Durchflusszytometrie untersucht.

Die PBenzyIMA-Nanopartikel mit ihren unterschiedlichen SDS-Gehalten eignen sich auch, um den Einfluss der SDS-Menge auf die Zellaufnahme zu untersuchen. Die FACS-Ergebnisse in Abbildung 55 belegen, dass das Aufnahmeverhalten der PBenzyIMA-Nanopartikel in jeder Zelllinie nicht durch die SDS-Menge, die im Zuge der Partikelsynthese verwendet wurde, beeinflusst wird.

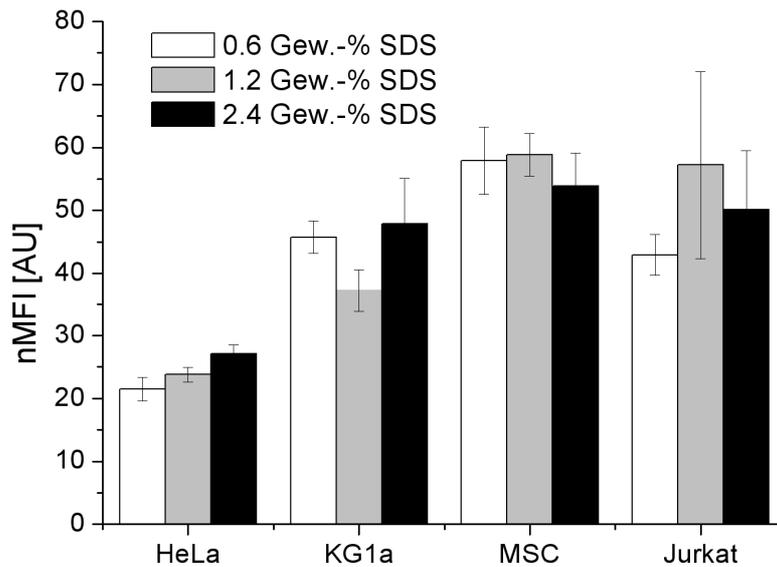


Abbildung 55: Zellaufnahme von PBenzylMA-Nanopartikeln mit unterschiedlichen SDS-Mengen in verschiedene Zelllinien (HeLa, KG1a, MSC und Jurkat) untersucht mittels Durchflusszytometrie.

Außerdem wurde der Einfluss der SDS-Menge auf die Zellaufnahme der Partikel anhand von dialysierten Polymethacrylat-Dispersionen untersucht. Um das Zellaufnahmeverhalten von PMMA- und PSMA-Nanopartikeln vor und nach der Dialyse zu untersuchen, wurden die Zelllinien HeLa und MSC verwendet. Die Auswertung dieser Zellexperimente zeigt, dass die Dialyse und die damit verbundene Abnahme der SDS-Konzentration keinen Einfluss auf das Zellaufnahmeverhalten haben, obwohl durch die Dialyse der SDS-Gehalt in der Dispersion jeweils um die Hälfte reduziert wurde (siehe 5.3.1).

Vergleicht man das Zellaufnahmeverhalten der Polymethacrylat-Nanopartikel mit linearen Alkylketten anhand der relativen, normierten Fluoreszenzintensitäten, zeigt sich für alle Zelltypen, dass Polymethacrylate mit längeren Alkylketten (>C3) besser aufgenommen werden als PMMA- und PPMA-Nanopartikel (siehe Abbildung 56). PBMA-, PHMA- und PLMA-Nanopartikel besitzen eine 4-fach höhere Fluoreszenz-Intensität als PMMA und PPMA, im Fall von PSMA sogar 15-fach. Polymethacrylate mit verzweigten Alkylketten weisen für alle Zellarten Fluoreszenz-Intensitäten auf, die vergleichbar zu PMMA und PPMA sind. Eine Ausnahme stellt die Zellaufnahme von

P^tBMA-Nanopartikeln im Zelltyp MSC dar (siehe Abbildung 57 (B)). Die Fluoreszenz-Intensität ist in diesem Fall um den Faktor 12 höher als für PMMA-Nanopartikel. Daraus kann gefolgert werden, dass P^tBMA-Nanopartikel sehr gut von MSC aufgenommen werden, während deren Aufnahme in den anderen Zelllinien vergleichbar zu den übrigen Polymethacrylat-Nanopartikeln ist. Dieses Verhalten könnte auf eine teilweise stattfindende Hydrolyse der *tert*-Butyl-Ester-Gruppen auf der Partikeloberfläche zurückgeführt werden. Aus Untersuchungen von P^tBMA-Filmen geht hervor, dass Hydrolyseprozesse auf der Oberfläche bereits in schwach sauren Medien (pH 4.0) ablaufen können ^[193]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete P^tBMA-Polymerdispersion weist einen pH-Wert von 3.2 auf, so dass die Umwandlung von Ester- in Carbonsäure-Gruppen stattfinden kann. Da Carboxylat-funktionalisierte Nanopartikel besser von MSC aufgenommen werden als reine Polymerpartikel ^[194], könnte die Hydrolyse ein Grund für die bevorzugte Aufnahme von P^tBMA-Nanopartikeln in MSC sein.

Wie bereits ausführlich diskutiert, werden die Hydrophobizität und die Glasübergangstemperatur von Polymethacrylaten entscheidend durch den Kohlenwasserstoffrest in der Seitenkette der Ester-Gruppe bestimmt. Die Hydrophobizität beeinflusst die Wechselwirkung der Partikel mit Proteinen, der Zellmembran und somit auch deren Zellaufnahme. Unter Berücksichtigung der Glasübergangstemperaturen lässt sich folgern, dass PBMA- (33 °C), PHMA- (-3 °C), PLMA- (-55 °C), und PSMA-Nanopartikel (-65 °C) während der Zellexperimente, die bei 37 °C durchgeführt wurden, „weich“ vorliegen. Die anderen Polymethacrylate, die ebenfalls untersucht wurden, besitzen Glasübergangstemperaturen höher als 37 °C. Anhand des untersuchten Zellaufnahmeverhaltens zeigt sich, dass diese Polymethacrylate, die bei 37 °C in „weicher“ Form vorliegen, besser aufgenommen werden (Abbildung 56). Es kann somit vermutet werden, je „weicher“ das Polymer, desto besser wird es von Zellen aufgenommen. Obwohl dazu noch keine Untersuchungen bekannt sind, wäre es durchaus möglich, dass die Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Zellmembrane bevorzugt ist, wenn sich der Nanopartikel während der Anhaftung und der Aufnahme leicht verformen lässt.

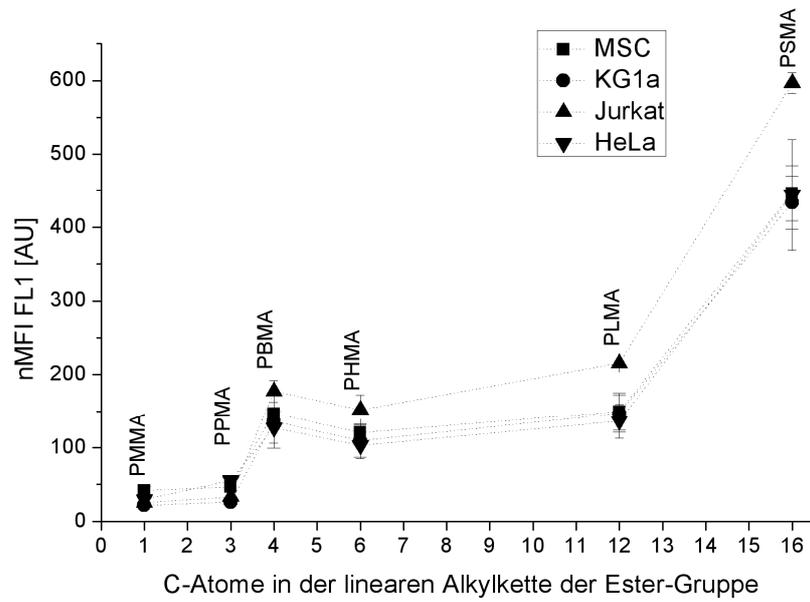


Abbildung 56: Zellaufnahme von Polymethacrylaten mit linearen Alkylketten in verschiedenen Zelllinien (MSC, KG1a, Jurkat und HeLa) untersucht mittels Durchflusszytometrie. Partikel sind gegen die entsprechende Anzahl an C-Atomen in der Ester-Gruppe aufgetragen.

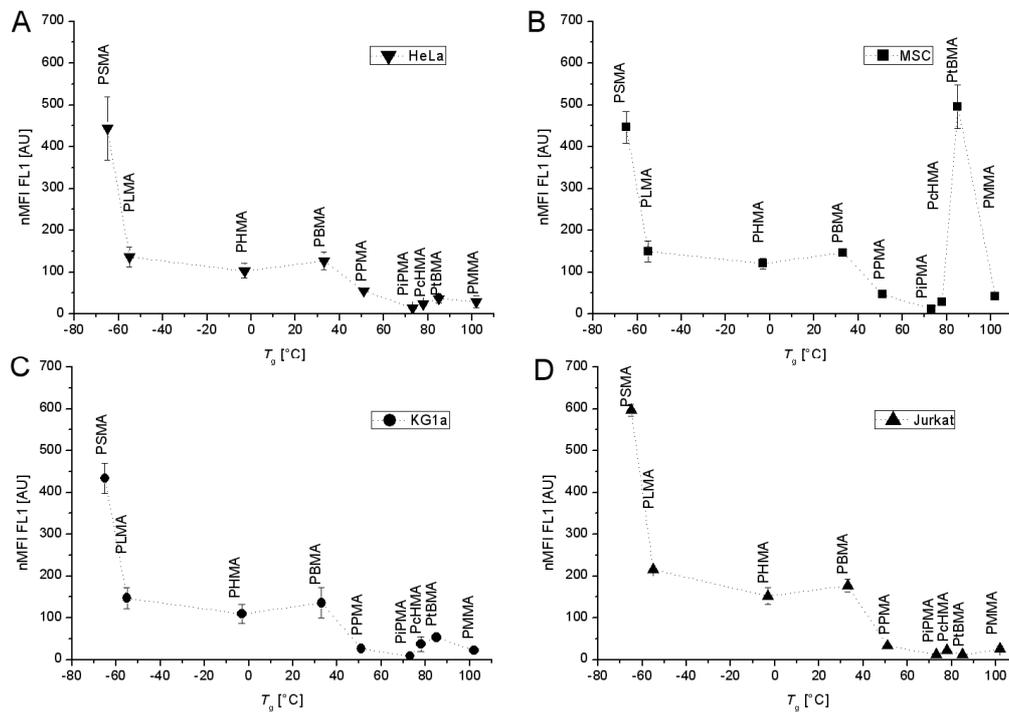


Abbildung 57: Zellaufnahme von Polymethacrylaten mit linearen und verzweigten Alkylketten in verschiedenen Zelllinien HeLa (A), MSC (B), KG1a (C) und Jurkat (D) untersucht mittels Durchflusszytometrie. Partikel sind gegen den entsprechenden T_g aufgetragen.

5.3.3.2 Untersuchung der Zellaufnahme mittels CLSM

Da mittels Durchflusszytometrie nicht zwischen Nanopartikeln, die an der Zelle anhaften, und Nanopartikeln, die von der Zelle aufgenommen wurden, unterschieden werden kann, wurde das Zellaufnahmeverhalten der Polymethacrylat-Nanopartikel zudem mit Hilfe von CLSM untersucht. Mit dieser Methode ist es möglich, die fluoreszierenden Partikel lokalisieren und eine Unterscheidung von anhaftenden oder aufgenommenen Partikeln vornehmen zu können. In Abbildung 58 sind exemplarisch PMMA-, P^tBMA- und PLMA-Nanopartikel dargestellt, denn sie repräsentieren Partikel, die nur in geringem Maße aufgenommen werden (PMMA), Partikel, die bevorzugt in einem Zelltyp aufgenommen werden (P^tBMA), und Partikel, die in allen getesteten Zelllinien gut aufgenommen werden (PLMA). Vergleichbare Aufnahmen wurden auch für die Experimente mit den anderen Polymerdispersionen erhalten.

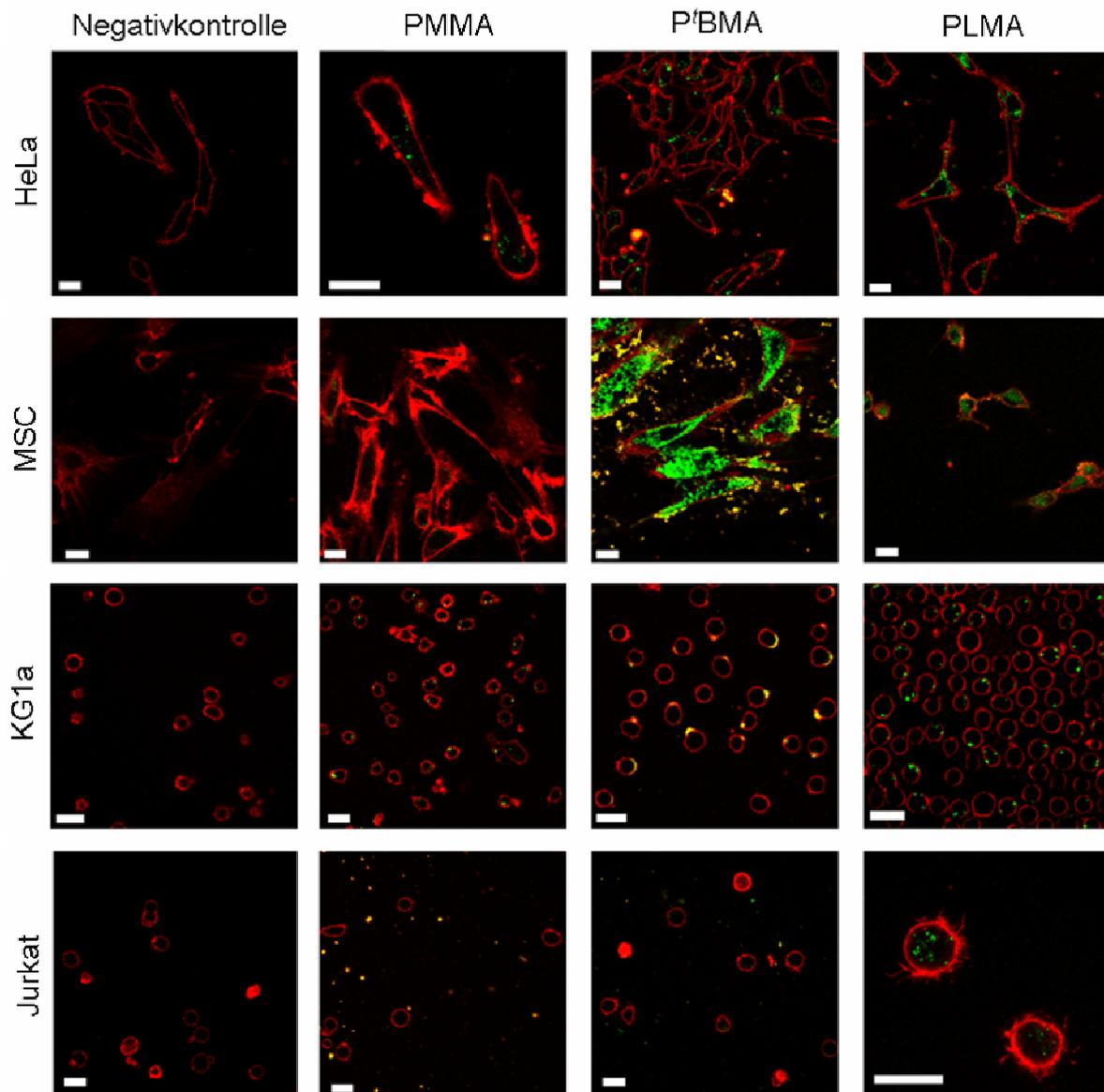


Abbildung 58: Zellaufnahmeverhalten von PMMA-, P^tBMA- und PLMA-Nanopartikeln in verschiedenen Zelllinien (HeLa, MSC, KG1a und Jurkat) untersucht mittels CLSM. Partikel erscheinen grün, die Zellmembran rot. Maßstab 20 µm.

Im Fall der HeLa-Zellen liegen die alle getesteten Nanopartikel nach der Zellaufnahme im Inneren der Zelle. Während die PMMA-Partikel in den MSC kaum detektierbar sind, ist die Aufnahme der P^tBMA in diesem Zelltyp sehr ausgeprägt. Damit bestätigen die CLSM-Messungen die hohen Fluoreszenz-Intensitäten der P^tBMA-Partikel in dieser Zellart. Alle Polymethacrylat-Nanopartikel werden von KG1a-Zellen aufgenommen, wobei die P^tBMA vorrangig in der Zell-Membran

lokalisiert sind. Im Fall der Jurkat-Zellen befinden sich alle getesteten Partikel im Inneren der Zelle in unterschiedlichen Konzentrationen. Zusammenfassend lässt sich formulieren, dass die Ergebnisse der FACS-Messungen durch die CLSM-Aufnahmen unterstützt und bestätigt werden. Die Partikel sind weitestgehend in den Zellen enthalten und nur wenige Partikel haften an der Zellmembran.

5.3.4 Zusammenfassung für fluoreszierende Polymethacrylat-Nanopartikel

In diesem Kapitel wurde die Synthese und Charakterisierung fluoreszierender Polymethacrylat-Nanopartikel mittels Miniemulsionspolymerisation vorgestellt (siehe 5.3.1). Die dafür eingesetzten Methacrylat-Monomere unterscheiden sich hinsichtlich des Kohlenwasserstoffrests in der Seitenkette der Ester-Gruppe und damit in ihren Eigenschaften. Es wurden Methacrylate mit linearen, verzweigten und cyclischen Alkylketten, sowie mit aromatischem Kohlenwasserstoffrest eingesetzt. Neben der Struktur des Kohlenwasserstoffrests wurde auch dessen Länge variiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass mit zunehmender Kettenlänge des Substituenten eine Erhöhung der Hydrophobizität einhergeht. Außer dem Einfluss des Substituenten auf die Hydrophobizität des Monomers bzw. resultierenden Polymers, bestimmt dieser auch die Glasübergangstemperatur des Polymers und somit dessen thermische und mechanische Eigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass Polymethacrylat-Nanopartikel mit längeren, linearen Alkylketten in der Ester-Gruppe (C6, C12 oder C18) Glasübergangstemperaturen aufweisen, die unterhalb der Raumtemperatur liegen, und somit als Polymerfilme vorliegen. Polymethacrylat-Nanopartikel mit kurzen, linearen Alkylketten (C1, C3 oder C4) hingegen besitzen Glasübergangstemperaturen oberhalb Raumtemperatur und eine partikuläre Struktur.

Die verschiedenen Polymethacrylat-Nanopartikel wurden anschließend hinsichtlich ihres Zellaufnahmeverhaltens in unterschiedlichen Zelllinien (MSC, HeLa, KG1a und Jurkat) untersucht. Durch Verwendung unterschiedlicher SDS-Mengen wurde der Partikeldurchmesser der verschiedenen Polymethacrylate in der Größenordnung 140 nm eingestellt, um den Einfluss der Partikelgröße auf die Zellaufnahme zu minimieren. Als Marker für die Nanopartikel wurde der Fluoreszenz-Farbstoff PMI eingesetzt. Für die Beurteilung und Quantifizierung des Zellaufnahmeverhaltens der

Partikel mittels CLSM und FACS ist es notwendig, den tatsächlichen PMI-Gehalt der Nanopartikel bzw. deren Fluoreszenz-Intensität zu kennen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine relative Quantifizierungsmethode auf der Grundlage der Fluoreszenz-Spektroskopie entwickelt, die es ermöglicht, die Fluoreszenz-Intensität der PMI-haltigen Nanopartikel direkt in Dispersion ohne weitere Präparationsschritte zu bestimmen (siehe 5.3.2.2). Aus den Zellexperimenten geht hervor, dass die Zellaufnahme der Polymethacrylat-Nanopartikel entscheidend durch die Kettenlänge der linearen Alkylkette in der Ester-Gruppe beeinflusst wird. Mit der Zunahme der Kettenlänge steigt die Aufnahmefähigkeit der Partikel in den getesteten Zelllinien deutlich an. Dieses Verhalten kann auf den hydrophoberen Charakter und höhere Formbarkeit („Weichheit“) von Polymethacrylaten mit längeren Alkylketten zurückgeführt werden. Besonders auffällig ist die ausgeprägte Aufnahme von P⁴BMA-Nanopartikeln im Zelltyp MSC. Als Ursache für diesen Effekt kann die partielle Hydrolyse der Ester-Gruppen auf der Partikeloberfläche herangezogen werden. Die sich dabei bildenden Carbonsäure-Gruppen besitzen die Eigenschaft, die Zellaufnahme der Partikel zu begünstigen. Da die ausgeprägte Zellaufnahme der P⁴BMA-Nanopartikel ausschließlich auf den Zelltyp MSC beschränkt ist, eignen sich diese Partikel damit hervorragend als Transportsysteme, um z. B. Wirkstoffe in MSC einzubringen. Dieses Ergebnis verdeutlicht auch, dass für das Zellaufnahmeverhalten nicht nur die Art des Nanopartikels eine Rolle spielt, sondern dass auch der Zelltyp einen entscheidenden Einfluss besitzt und somit immer die Wechselwirkung beider Komponenten für die Beurteilung des Zellaufnahmeverhaltens berücksichtigt werden muss.

6 Zusammenfassung

6.1 Zusammenfassung

Die Miniemulsionstechnik eignet sich zur Bildung von metallhaltigen, strukturierten, weichen Nanomaterialien auf der Basis von $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexen. Neben der Synthese von Nanostrukturen mit unterschiedlichen Eigenschaften war es im Rahmen dieser Arbeit von vorrangiger Bedeutung, den Mechanismus für diese Strukturbildung aufzuklären. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Wechselwirkung zwischen freien Koordinationsstellen oder Hohlräumen des Metallkomplexes mit koordinierenden anionischen Tensiden zur Ausbildung von lamellaren Strukturen führt. Die Koordination erfolgt bereits in den Monomertröpfchen der Miniemulsion und bewirkt eine wechselnde Abfolge von Metallkomplex und Tensid-Doppelschicht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden im Folgeschritt einzelne Parameter variiert, um strukturierte Nanomaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften zu erzeugen. So führt die Verwendung von verschiedenen anionischen Tensiden zu unterschiedlichen Morphologien. Während Natriumalkylsulfate und Natriumdodecylphosphat „zwiebelartig“-strukturierte Nanopartikel ermöglichen, bewirkt die Anwendung von Natriumcarboxylaten „kebapartig“-strukturierte Nanomaterialien. Die Variation des Tensids beeinflusst nicht nur die Morphologie, sondern auch den Schichtabstand der resultierenden lamellaren Ordnung. Durch die Länge der Kohlenstoffkette im Tensidmolekül ist es möglich, den Schichtabstand zwischen 2 und 5 nm einzustellen. Es gilt dabei folgender Zusammenhang: Je länger die Kohlenstoffkette ist, desto größer ist der Schichtabstand. Neben der Art des anionischen Tensids und dessen Kettenlänge können die Eigenschaften der strukturierten Nanomaterialien auch durch die Wahl des Metallkomplexes beeinflusst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Strukturbildung nicht nur durch $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -Komplexe, sondern auch durch tmhd-Komplexe von Übergangs- (Cr, Co, Cu) und Hauptgruppenmetallen (Ga, In) induziert wird. Darüber hinaus bietet die Wahl des Polymers die Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften der strukturierten Nanomaterialien zu steuern. Die Verwendung von „harten“ Polymeren ($T_g > \text{Raumtemperatur}$), z. B. PS, PMMA, PBenzyIMA, führt zu strukturierten Nanopartikeln, d. h. lamellare Anordnung ist im Polymerpartikel lokalisiert. Im

Vergleich dazu liegt bei „weichen“ Polymeren ($T_g < \text{Raumtemperatur}$) keine partikuläre Struktur vor, sondern ein Polymerfilm, in dem die Nanostrukturen eingebettet sind.

Abschließend kann festgehalten werden, dass ausgehend vom Prinzip der Miniemulsionpolymerisation im Rahmen dieser Arbeit eine elegante Methode entwickelt wurde, die es erlaubt strukturierte (Hybrid)-Nanomaterialien mit unterschiedlichen Eigenschaften zu synthetisieren.

Neben der erläuterten Strukturbildung wurde in der vorliegenden Dissertation auch die Einbettung von hydrophoben, mehrkernigen Ln-Clustern in eine Polymermatrix untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass aufgrund des Nanoreaktorkonzepts der Miniemulsionstechnik verschiedene Ln-Cluster mit hoher Effizienz homogen verteilt in unterschiedliche Polymermatrices eingebettet werden und somit bis zu $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ an hydrophobem Ln-Cluster in Wasser dispergiert werden können. Nicht nur die Einbettung von Ln-Clustern in eine Polymermatrix und deren Dispergierung in Wasser werden durch die Miniemulsionspolymerisation ermöglicht, sondern es werden dadurch auch die optischen Eigenschaften der Ln-Cluster erhalten. Die lumineszierenden Eigenschaften der Ln-Cluster konnten sowohl in der Miniemulsion, als auch in der Polymerdispersion nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurden die lumineszierenden Polymerdispersionen zur Bildung von dünnen, lumineszierenden Polymerfilmen verwendet. Abhängig von der Glasübergangstemperatur der Polymermatrix ergeben sich einheitliche Polymerfilme (PBA-co-PMMA, T_g 9 °C) oder Polymerfilme, die eine partikuläre Struktur aufweisen (PS, T_g 78 °C) und aus einer Partikelmonolage aufgebaut sind. Neben dem Einfluss der Polymermatrix auf die Partikelmorphologie wird auch die Partikelgröße durch die Art des Polymers und nicht durch die Art und die Menge des Ln-Clusters bestimmt.

Als Schlussfolgerung lässt sich formulieren, dass mittels Miniemulsionspolymerisation hydrophobe, mehrkernige Ln-Cluster homogen verteilt in verschiedenen Polymermatrices eingebettet werden können und dabei wirkungsvoll unter Erhalt ihrer optischen Eigenschaften gegen Quenching-Effekte in Wasser geschützt werden. Darüber hinaus verleihen die resultierenden Hybrid-Nanomaterialien den pulverförmigen Ln-Clustern neue mechanische Eigenschaften und eröffnen ihnen weitere Anwendungsfelder, z. B. Bildung von lumineszierenden Polymerfilmen.

Neben Metallkomplexen und Ln-Clustern wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit auch der Fluoreszenzfarbstoffs PMI mittels Miniemulsionspolymerisation in verschiedene Polymethacrylate eingebettet. Der PMI-Farbstoff diente dabei als Marker, um das Zellaufnahmeverhalten der unterschiedlichen Polymethacrylate in verschiedenen Zelllinien (MSC, HeLa, KG1a und Jurkat) zu untersuchen. Dabei sollten durch Variation der Methacrylat-Monomere hinsichtlich Länge und Struktur des Kohlenwasserstoffrests in der Ester-Gruppe die Eigenschaften der resultierenden Polymethacrylate beeinflusst werden. Es wurden deshalb Methacrylate mit linearen, verzweigten, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffresten verwendet. Durch die Charakterisierung der verschiedenen Methacrylate bzw. Polymethacrylate konnte festgestellt werden, dass deren Hydrophobizität und Glasübergangstemperatur entscheidend durch die Länge und die Struktur des Kohlenwasserstoffrests der Ester-Gruppe beeinflusst werden. Für Polymethacrylate mit linearen Kohlenwasserstoffresten gilt, dass deren Hydrophobizität mit ansteigender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrests zu- und deren Glasübergangstemperatur abnimmt. Das Zellaufnahmeverhalten der Polymethacrylate wurde mittels FACS und CLSM untersucht. Um quantitative Aussagen darüber treffen zu können, muss der fluoreszenzaktive PMI-Gehalt der Polymethacrylate bekannt sein. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ausgehend von der Fluoreszenz-Spektroskopie eine Methode entwickelt, die es ermöglicht die Fluoreszenz-Intensität der PMI-haltigen Polymethacrylate direkt in Dispersion und ohne weitere Präparationsschritte zu bestimmen. Aus den Zellexperimenten lässt sich folgern, dass die Hydrophobizität und die Formbarkeit („Weichheit“) das Zellaufnahmeverhalten der Polymethacrylate begünstigen, d. h. das „weiche“ und hydrophobe PSMA, mit einer linearen C18-Kohlenwasserstoffkette, wird besser in den verschiedenen Zelllinien aufgenommen als das „harte“ und weniger hydrophobe PMMA, mit einer C1-Kette. Es konnte zudem festgestellt werden, dass P^fBMA-Nanopartikel ausgezeichnet vom Zelltyp MSC aufgenommen werden und somit als geeignete Transportsysteme für diese Zellen eingesetzt werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten PMI-haltigen Polymethacrylate unterstreichen die Vielseitigkeit der Miniemulsionspolymerisation, denn diese Technik

ermöglicht auch die Polymerisation von hydrophoben Methacrylaten, wie z. B. LMA und SMA.

6.2 Summary

The miniemulsion technique is suitable for the preparation of metal-containing structured soft nanomaterials based on $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ complexes. Besides the synthesis of nanostructures with different properties it was preferential to clarify the mechanism of the structure formation in the context of this work. It was observed that an interaction between free coordination sites or hollows of the metal-complex and coordinating anionic surfactants leads to the formation of lamellar structures. The coordination already takes place in the monomer droplets of the miniemulsion and leads to self-assembly of alternating metal-complex and surfactant bilayer. Based on these results the parameters were changed in order to synthesize structured nanomaterials with different properties. The morphology of the nanostructures is influenced by the type of anionic surfactant. The application of sodium alkylsulfates or sodium dodecylphosphate induces "onion-like" nano-structures. By using sodium carboxylates "kebap-like" structured nanomaterials are formed. The variation of the surfactant does not only influence the morphology, but also the layer distance of the resulting lamellar order. It is possible to adjust the layer distance between 2 and 5 nm by changing the carbon chain length of the surfactant. The longer the chain length, the larger the layer distance. In addition to the type and chain length of the surfactant, the properties of the structured nanomaterials are also influenced by the metal-complex. It was shown that the structure formation is not limited to $\text{Ln}(\text{tmhd})_3$ -complexes. Additionally to the application of tmhd-complexes of transition metals (Cr, Co, Cu) and main group metals (Ga, In) structured nanomaterials can be generated. Moreover the choice of the polymer offers the possibility to control the mechanical properties of the structured nanomaterials. By using hard polymers ($T_g >$ room temperature) like PS, PMMA, PBenzyIMA structured nanoparticles are formed and the nanostructures are localized within the particle. With the application of soft polymers ($T_g <$ room temperature), no particulate structure can be observed and the metal-based nanostructures are embedded in a polymer film.

In summary, an elegant method based on the miniemulsion polymerisation was developed to synthesize structured (hybrid) nanomaterials with different properties.

Furthermore, the embedding of hydrophobic, oligonuclear Ln-clusters in a polymeric matrix was also investigated. It was shown that the nanoreactor concept of the miniemulsion technique enables the embedding of different Ln-clusters in various polymeric matrices with a high efficiency and consequently 1000 mg·L⁻¹ of the hydrophobic Ln-cluster can be dispersed in water. It is not only possible to prepare water-based dispersions of Ln-clusters in a polymeric matrix but also their optical properties can be retained. The luminescent properties of the Ln-clusters were observed in miniemulsion as well as in the polymerdispersion. Therefore the luminescent polymer dispersions were used to prepare thin, luminescent polymer films. Depending on the glass transition temperature of the polymeric matrix uniform polymer films (PBA-co-PMMA, T_g 9 °C) or polymerfilms with monolayers of nanoparticles are obtained (PS, T_g 78 °C). The polymeric matrix determines the morphology and the size of the particles. In contrast, the Ln-cluster does not affect the particle size as well as the particle morphology.

In the present thesis, it was shown that the miniemulsion polymerisation enables the homogeneous distribution of hydrophobic, oligonuclear Ln-clusters in different polymeric matrices, the protection against quenching in water and the retention of their optical properties. Moreover the resulting hybrid nanomaterials give the powderous Ln-clusters new mechanical properties and further possibilities for their applications like luminescent polymer films.

Besides metal-complexes and Ln-clusters, the fluorescent dye PMI was also embedded via miniemulsion polymerization in various polymethacrylates in the context of this work. The dye PMI was used as a marker in order to investigate the cellular uptake of different polymethacrylates in various cell lines (MSC, HeLa, KG1a and Jurkat). The aim was to adjust the properties of the polymethacrylat nanoparticles by changing the length and the structure of the hydrocarbon chain in the ester group. Thus methacrylates with linear, branched, cyclic and aromatic hydrocarbon chains were used. By characterizing the methacrylate monomers and the resulting polymethacrylates it was observed that the hydrophobicity and the glass transition temperature are influenced crucially by the length and the structure of

the hydrocarbon chain in the ester group. The hydrophobicity of polymethacrylates with linear hydrocarbon chains increases and their glass transition temperature decreases with the length of the hydrocarbon chain. The cellular uptake behavior was investigated by FACS and CLSM. In order to quantify the cellular uptake it is indispensable to determine the fluorescent active PMI-content of the polymethacrylates. Therefore a method was developed which is based on fluorescence spectroscopy. Here, the fluorescence intensity of the PMI-containing polymethacrylates was measured directly in dispersion without further preparation steps. The cell experiments exhibit that the hydrophobicity and the softness of the polymethacrylates promote their cellular uptake in different cell lines. Hence the soft and hydrophobic PSMA with the linear C18 hydrocarbon chain shows a better uptake behavior than the hard and less hydrophobic PMMA with a C1 chain. Moreover, it was observed that the P¹BMA nanoparticles show an excellent cellular uptake in the cell type MSC and therefore these particles are suitable carrier systems for this cell line.

The synthesized PMI-containing polymethacrylates underline the versatility of the miniemulsionpolymerisation because this technique also enables the polymerization of hydrophobic methacrylates like LMA.

7 Anhang

7.1 Allgemeine Abkürzungen

7-AAD	7-Aminoactinomycin
A	Akzeptor im Grundzustand
A*	Akzeptor im angeregten Zustand
acac	2,4-Pentandion
AFM	Rasterkraftmikroskop
BenzylMA	Benzylmethacrylat
BMA	Butylmethacrylat
C1C	Natriumformiat
C6C	Natriumhexanoat
C7C	Natriumheptanoat
C8C	Natriumoktanoat
C9C	Natriumnonanoat
C10C	Natriumdekanoat
C12C	Natriumlaurat
C18C	Natriumstearat
C12P	Natriumdodecylphosphat
C1S	Natriummethylsulfat
C6S	Natriumhexylsulfat
C7S	Natriumheptylsulfat
C12S	Natriumdodecylsulfat
C13S	Natriumtridecylsulfat
C18S	Natriumoctadecylsulfat
cHMA	Cyclohexylmethacrylat

CLSM	konfokale Laser-Raster-Mikroskopie
CSW	<i>Cayias-Schechter-Wade</i>
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CW	konstante Mikrowellen-Frequenz (continuous wave)
D	Donor im Grundzustand
D*	Donor im angeregten Zustand
dbm	1,3-Diphenyl-1,3-propandion
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DLS	dynamische Lichtstreuung
DME	Dimethoxymethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	dynamische Differentialkalorimetrie
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EO	Ethylenoxid
EPR	paramagnetische Elektronenresonanz
eV	Elektronenvolt
FACS	Fluorescence activated cell sorter
FRET	<i>Förster</i> -Resonanzenergietransfer
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid-Lösung
HMA	Hexamethylacrylat
HMP	Hexamethylphosphoramid
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
iPMA	<i>iso</i> -Propylmethacrylat

ISC	Intersystem Crossing
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
KZ	Koordinationszahl
L_c	Länge der Kohlenstoffkette
LED	light-emitting diode (Leuchtdiode)
LMA	Laurylmethacrylat
Ln	Lanthanoide
M	Molarität
Me	Metall
ME	Miniemulsion
MMA	Methylmethacrylat
mN	Millinewton
MOF	metal-organic framework
MSC	mesenchymale Stammzellen
MW	Mikrowellen
N_c	Anzahl der C-Atome in der Kohlenstoffkette
NH ₃	Ammoniak-Lösung
NIR	Nahinfrarot
PAA	Polyacrylsäure
PE	Polyethylen
PCCS	Photonenkreuzkorrelationsspektroskopie
PHB	Poly- β -hydroxybutyrat
phen	Phenanthrolin
PMA	Propylmethacrylat
PMI	N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid

PS	Polystyrol
PSE	Periodensystem der Elemente
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskop
S_0	Singulett-Grundzustand
S_1, S_2, S_3	angeregte Singulett-Zustände
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
SDS	Natriumdodecylsulfat
SDT	Spinning-Drop-Tensiometer
SMA	Stearylmethacrylat
T_1, T_2	angeregte Triplett-Zustände
tBMA	<i>tert</i> -Butylmethacrylat
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
tmhd	2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion
SPP	Schwerpunktprogramm
U	Umdrehung
UV	ultraviolett
V	Volt
V59	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)
Vis	sichtbar
W	Watt
X-Band	Mikrowellen-Frequenz im Bereich 9.1-9.8 GHz
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

7.2 Symbole

A	Absorption
---	------------

b	Schichtdicke
c	Konzentration
C	Formfaktor
d	Schichtabstand bzw. Netzebenenabstand
d_A	Auflösungsvermögen
D	Diffusionskoeffizient
Δ_O	Ligandenaufspaltung im Oktaeder
Δ_T	Ligandenfeldaufspaltung im Tetraeder
e	Elektronenladung
E_{kin}	kinetische Energie
ε	molare Absorptionskoeffizient
F	Kraft
$g(t)$	Autokorrelationsfunktion
γ	Grenzflächenspannung
h	<i>Plancksches</i> Wirkungsquantum
η	Viskosität
I	Intensität
k_B	Boltzmann-Konstante
λ	Wellenlänge
m_e	Elektronenmasse
n	natürliche Zahl
p	Impuls
$P_{00}(X)$	Formfaktor
q	Streuvektor
θ	Winkel
Q	Wärmemenge

r	Radius
R_h	hydrodynamische Radius
ρ	Dichte
$S(q, \omega)$	optisches Spektrum
σ	Oberflächenspannung
τ, t	Zeit
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelzpunkt
U_B	Beschleunigungsspannung
v	Geschwindigkeit
ω	Rotationsgeschwindigkeit

7.3 Chemikalienverzeichnis

Metallkomplexe (kommerziell erhältlich bei STREM Chemicals)

Chemikalie	Abkürzung	Reinheit [%]	Molekulargewicht [g·mol ⁻¹]
Aluminium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Al(tmhd) ₃	99	576.80
Bismut(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Bi(tmhd) ₃	98	758.74
Chrom(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Cr(tmhd) ₃	99	601.82
Cobalt(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Co(tmhd) ₃	99	608.74
Europium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Eu(tmhd) ₃	99	701.78
Gadolinium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Gd(tmhd) ₃	99	707.07
Gallium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Ga(tmhd) ₃	99	619.54
Indium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	In(tmhd) ₃	99	664.63
Kupfer(II) bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Cu(tmhd) ₂	99	430.05
Lanthan(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	La(tmhd) ₃	99	688.72
Mangan(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Mn(tmhd) ₃	99	604.74
Silber(I) (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Ag(tmhd)	99	291.14
Terbium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Tb(tmhd) ₃	99	708.74
Ytterbium(III) tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat)	Yb(tmhd) ₃	99	722.86

Tenside

Chemikalie	Abkürzung	Hersteller	Reinheit [%]	Molekulargewicht [g·mol⁻¹]
Cetytrimethylammoniumbromid	CTAB	Fluka	99	364.45
Lutensol AT50		BASF		
Natriumdecanoat	C10C	TCI Europe	99	194.24
Natriumdodecylphosphat	C12P	TCI Europe		288.30
Natriumdodecylsulfat	C12S	Merck	99	288.40
Natriumformiat	C1C	Fluka	98	68.01
Natriumheptanoat	C7C	TCI Europe	97	152.17
Natriumheptylsulfat	C7S	Alfa Aesar	99	218.24
Natriumhexanoat	C6C	TCI Europe	99	138.14
Natriumhexylsulfat	C6S	TCI Europe	98	204.22
Natriumlaurat	C12C	TCI Europe	97	222.30
Natriummethylsulfat	C1S	TCI Europe	98	134.09
Natriumnonanoat	C9C	TCI Europe	98	180.22
Natriumoctadecylsulfat	C18S	Alfa Aesar	99	372.54
Natriumoctanoat	C8C	Fluka	98	166.19
Natriumstearat	C18C	TCI Europe	95	306.46
Natriumtridecylsulfat	C13S	Alfa Aesar	99	302.40

Monomere

Chemikalie	Abkürzung	Hersteller	Reinheit [%]	Molekulargewicht [g·mol⁻¹]
Benzylmethacrylat	BenzylMA	Sigma Aldrich	96	176.22
Butylacrylat	BA	Merck	99	128.17
Butylmethacrylat	BMA	Fluka	99	142.20
Cyclohexylmethacrylat	cHMA	Sigma Aldrich	97	168.23
Hexylmethacrylat	HMA	Sigma Aldrich	98	170.25
<i>iso</i> -Propylmethacrylat	ⁱ PMA	TCI Europe	98	128.17
Laurylmethacrylat	LMA	Fluka	95	254.42
Methylmethacrylat	MMA	Merck	99	100.12
Propylmethacrylat	PMA	Alfa Aesar	95	128.17
Stearylmethacrylat	SMA	Sigma Aldrich	95	338.58
Styrol	S	Merck	99	104.15
<i>tert</i> -Butylmethacrylat	^t BMA	Sigma Aldrich	98	142.20

Sonstige

Chemikalie	Abkürzung	Hersteller	Reinheit [%]
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	V59	Wako Chemicals	
Aluminiumoxid 90 neutral		VWR	
Ammoniak-Lösung	NH ₃	VWR	28
Chloroform		VWR	p. a.
Ethanol		Sigma Aldrich	p. a.
Hexadekan		VWR	99
Kaliumchlorid	KCl	VWR	p. a.
N-(2,6-diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid	PMI	BASF	
Wasserstoffperoxid-Lösung	H ₂ O ₂	Sigma Aldrich	35

ICP-OES Einzelement-Standardlösungen (1000 mg·L⁻¹)

Element	Hersteller
Europium	Spex Ceritprep
Gadolinium	Spex Ceritprep
Neodym	ACROS Organics
Schwefel	Chemlab-NV

8 Literaturverzeichnis

- [1] T. Justel, H. Nikol, C. Ronda, *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, *37*, 3085.
- [2] R. Grossinger, R. Krewenka, R. Eibler, H. R. Kirchmayr, J. Ormerod, K. H. J. Buschow, *Journal of the Less-Common Metals* **1986**, *118*, 167.
- [3] J. Fang, H. You, J. Chen, J. Lin, D. Ma, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3701.
- [4] V. I. Vlaskin, S. I. Vlaskina, O. Y. Koval, V. E. Rodionov, G. S. Svechnikov, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **2007**, *10*, 16.
- [5] P. Caravan, J. J. Ellison, T. J. McMurry, R. B. Lauffer, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2293.
- [6] L. Nickels, *Metal Powder Report* **2010**, *65*, 6.
- [7] F. T. Edlmann, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1995**, *34*, 2466.
- [8] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, H. Schumann, T. J. Marks, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 8111.
- [9] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1857**, *147*, 145.
- [10] W. Feng, L. D. Sun, Y. W. Zhang, C. H. Yan, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1038.
- [11] S. J. Lee, D. R. Bae, W. S. Han, S. S. Lee, J. H. Jung, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, 1559.
- [12] C. N. R. Rao, *The Chemistry of Nanomaterials, Kapitel 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [13] K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, R. C. Huxford, W. B. Lin, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 5832.
- [14] A. M. Schwartzberg, J. Z. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 10323.
- [15] K. Landfester, *Angewandte Chemie-International Edition* **2009**, *48*, 4488.
- [16] C. K. Weiss, K. Landfester, *Advances in Polymer Science* **2010**, *233*, 185.
- [17] L. P. Ramirez, M. Antonietti, K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 160.
- [18] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Kapitel 17*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [19] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie, Kapitel 2.4.2*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1998**.
- [20] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Kapitel 5.4*, 5. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, **2002**.
- [21] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Lexikon Chemie, Band 6*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1999**.

- [22] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie, Kapitel 2.6*, Wiley-VCH Verlag, GmbH, Weinheim, **1998**.
- [23] M. Y. Berezin, S. Achilefu, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2641.
- [24] M. Hof, R. Hutterer, V. Fidler, *Fluorescence spectroscopy in biology, Kapitel 1*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2005**.
- [25] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Lexikon Chemie, Band 2*, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [26] T. Forster, *Annalen Der Physik* **1948**, *2*, 55.
- [27] D. L. Dexter, *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836.
- [28] C.-P. Jellen, *Dissertation*, **2002**, Universität Düsseldorf.
- [29] A. Bohnen, K. H. Koch, W. Luttke, K. Mullen, *Angewandte Chemie-International Edition* **1990**, *29*, 525.
- [30] A. C. Grimsdale, K. Mullen, *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5592.
- [31] C. K. Weiss, M. R. Lorenz, K. Landfester, V. Mailander, *Macromolecular Bioscience* **2007**, *7*, 883.
- [32] V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Landfester, M. R. Lorenz, V. Mailander, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 2440.
- [33] M. R. Lorenz, M.-V. Kohnle, M. Dass, P. Walther, A. Höcherl, U. Ziener, K. Landfester, V. Mailänder, *Macromolecular Bioscience* **2008**, *8*, 711.
- [34] T. Weil, T. Vosch, J. Hofkens, K. Peneva, K. Mullen, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 9068.
- [35] H. Langhals, R. Ismael, O. Yuruk, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5435.
- [36] O. Krotz, *Dissertation*, **2006**, LMU München.
- [37] F. Würthner, *Chemical Communications* **2004**, 1564.
- [38] Z. J. Chen, A. Lohr, C. R. Saha-Moller, F. Wurthner, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 564.
- [39] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Kapitel 35*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1995**.
- [40] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Kapitel 5.11*, 5. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, **2002**.
- [41] V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 999.
- [42] J. D. Lee, *Concise Inorganic Chemistry, Kapitel 29*, 5. Auflage, Blackwell Science Ltd, Oxford, **1996**.
- [43] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry, Kapitel 2*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**.
- [44] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry, Kapitel 4*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**.
- [45] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Kapitel 3.7.14*, 5. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, **2002**.

- [46] C. J. Jones, *d- and f-Block Chemistry, Kapitel 4.2*, Wiley-Interscience, Royal Society of Chemistry, **2002**.
- [47] B. C. Mayo, *Chemical Society Reviews* **1973**, 2, 49.
- [48] A. Szyzewski, R. Krzyminiewski, S. Lis, J. Pietrzak, M. Elbanowski, *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, 45, 935.
- [49] C. S. Erasmus, J. C. A. Boeyens, *Acta Crystallographica B* **1970**, 26, 1843.
- [50] K. Binnemans, K. Lodewyckx, *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, 40, 242.
- [51] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry, Kapitel 5*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2006**.
- [52] C. C. Hinckley, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, 91, 5160.
- [53] J. K. M. Sanders, D. H. Williams, *Nature* **1972**, 240, 385.
- [54] F. A. Hart, G. P. Moss, M. L. Staniforth, *Tetrahedron Letters* **1971**, 3389.
- [55] H. G. Brittain, F. S. Richardson, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1976**, 2253.
- [56] B. C. Barja, A. Remorino, P. F. Aramendia, *Photochemistry and Photobiology* **2006**, 82, 43.
- [57] R. C. Leif, L. M. Vallarino, M. C. Becker, S. Yang, *Cytometry Part A* **2006**, 69A, 767.
- [58] N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, M. N. Luwang, S. D. Singh, R. K. Vatsa, *Chemical Physics Letters* **2009**, 480, 237.
- [59] A. Aebischer, F. Gummy, J. C. G. Bunzli, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, 11, 1346.
- [60] N. Sabbatini, M. Guardigli, F. Bolletta, I. Manet, R. Ziessel, *New Journal of Chemistry* **1993**, 17, 323.
- [61] N. S. Baek, M. K. Nah, Y. H. Kim, S. G. Roh, H. K. Kim, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2004**, 25, 443.
- [62] J. C. G. Bunzli, C. Piguet, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 1897.
- [63] C. J. Jones, *d- and f-Block Chemistry, Kapitel 7.2.4*, Wiley-Interscience, Royal Society of Chemistry, **2002**.
- [64] M. Albrecht, S. Schmid, S. Dehn, C. Wickleder, S. Zhang, A. P. Bassett, Z. Pikramenou, R. Frohlich, *New Journal of Chemistry* **2007**, 31, 1755.
- [65] S. S. Dudar, E. B. Sveshnikov, V. L. Ermolaev, *Journal of Optical Technology* **2006**, 73, 76.
- [66] J. C. G. Bunzli, C. Piguet, *Chemical Society Reviews* **2005**, 34, 1048.
- [67] A. J. M. Valente, H. D. Burrows, R. F. Pereira, A. C. F. Ribeiro, J. Pereira, V. M. M. Lobo, *Langmuir* **2006**, 22, 5625.
- [68] A. C. S. Neves, A. J. M. Valente, H. D. Burrows, A. C. F. Ribeiro, V. M. M. Lobo, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 306, 166.

- [69] K. Ando, H. Kawaguchi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *285*, 619.
- [70] C. P. Hauser, D. T. Thielemann, M. Adlung, C. Wickleder, P. W. Roesky, C. K. Weiss, K. Landfester, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 286.
- [71] J. Kai, D. F. Parra, H. F. Brito, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4549.
- [72] M. Flores, R. Rodriguez, R. Arroyo, *Materials Letters* **1999**, *39*, 329.
- [73] Z. G. Yan, C. H. Yan, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 5046.
- [74] E. Suljoti, M. Nagasono, A. Pietzsch, K. Hickmann, D. M. Trots, M. Haase, W. Wurth, A. Fohlich, *Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*.
- [75] G. J. McCarthy, W. B. White, D. E. Pfoertsch, *Materials Research Bulletin* **1978**, *13*, 1239.
- [76] Z. H. Xu, C. X. Li, P. P. Yang, C. M. Zhang, S. S. Huang, J. Lin, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 4752.
- [77] N. Zhang, R. Yi, L. B. Zhou, G. H. Gao, R. R. Shi, G. Z. Qiu, X. H. Liu, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *114*, 160.
- [78] J. Yuan, Y. Xu, A. H. E. Muller, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 640.
- [79] X. F. Zheng, S. L. Yuan, Z. M. Tian, S. Y. Yin, J. H. He, K. L. Liu, L. Liu, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 4839.
- [80] S. Li, E. Wang, C. Tian, B. Mao, Z. Kang, Q. Li, G. Sun, *Journal of Solid State Chemistry* **2008**, *181*, 1650.
- [81] P. P. Lima, R. A. S. Ferreira, R. O. Freire, F. A. A. Paz, L. S. Fu, S. Alves, L. D. Carlos, O. L. Malta, *Chemphyschem* **2006**, *7*, 735.
- [82] T. Pagnot, P. Audebert, G. Tribillon, *Chemical Physics Letters* **2000**, *322*, 572.
- [83] D. Zhang, X. Wang, Z. Qiao, D. Tang, Y. Liu, Q. Huo, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 12505.
- [84] M. Kawa, J. M. J. Frechet, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 286.
- [85] X. J. Zhang, M. A. Ballem, M. Ahren, A. Suska, P. Bergman, K. Uvdal, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 10391.
- [86] K. M. L. Taylor, A. Jin, W. B. Lin, *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47*, 7722.
- [87] C. J. Brinker, Y. F. Lu, A. Sellinger, H. Y. Fan, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 579.
- [88] D. K. Smith, A. R. Hirst, C. S. Love, J. G. Hardy, S. V. Brignell, B. Q. Huang, *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 220.
- [89] M. Yada, H. Kitamura, M. Machida, T. Kijima, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 6470.
- [90] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, *Journal of Luminescence* **2006**, *119-120*, 258.
- [91] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, M. Antonietti, *Small* **2005**, *1*, 112.

- [92] M. Karmaoui, R. A. S. Ferreira, A. T. Mane, L. D. Carlos, N. Pinna, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4493.
- [93] M. Karmaoui, R. A. S. Ferreira, L. D. Carlos, N. Pinna, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2007**, *27*, 1368.
- [94] M. Karmaoui, L. Mafra, R. A. S. Ferreira, J. Rocha, L. D. Carlos, N. Pinna, *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 2539.
- [95] W. H. Di, R. A. S. Ferreira, M. G. Willinger, X. G. Ren, N. Pinna, *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 6290.
- [96] C. C. Yu, M. Yu, C. X. Li, X. M. Liu, J. Yang, P. P. Yang, J. Lin, *Journal of Solid State Chemistry* **2009**, *182*, 339.
- [97] L. Guo, F. Liang, N. Wang, D. S. Kong, S. M. Wang, L. He, C. P. Chen, X. M. Meng, Z. Y. Wu, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 5163.
- [98] S. Lorenz, C. P. Hauser, B. Autenrieth, C. K. Weiss, K. Landfester, V. Mailänder, *Macromolecular Bioscience* **2010**, *10*, 1034.
- [99] H. W. Shen, A. Eisenberg, *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39*, 3310.
- [100] L. Sun, L. Zhu, L. X. Rong, B. S. Hsiao, *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45*, 7373.
- [101] Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, M. Okubo, *Langmuir* **2010**, *26*, 7029.
- [102] K. Zhang, L. Gao, Y. M. Chen, Z. Z. Yang, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 23.
- [103] M. L. Saladino, A. Zanotto, D. C. Martino, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, *Langmuir* **2010**, *26*, 13442.
- [104] A. S. Pereira, P. Rauwel, M. S. Reis, N. J. O. Silva, A. Barros-Timmons, T. Trindade, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 4572.
- [105] K. Landfester, *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 171.
- [106] K. Landfester, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 896.
- [107] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.
- [108] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2679.
- [109] A. Musyanovych, R. Rossmannith, C. Tontsch, K. Landfester, *Langmuir* **2007**, *23*, 5367.
- [110] E. Schreiber, U. Ziener, A. Manzke, A. Plettl, P. Ziemann, K. Landfester, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1750.
- [111] A. Manzke, C. Pfahler, O. Dubbers, A. Plettl, P. Ziemann, D. Crespy, E. Schreiber, U. Ziener, K. Landfester, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1337.
- [112] C. Vancaeyzeele, O. Ornatsky, V. Baranov, L. Shen, A. Abdelrahman, M. A. Winnik, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13653.
- [113] N. Vogel, C. P. Hauser, K. Schuller, K. Landfester, C. K. Weiss, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211*, 1355.

- [114] W. Witt, L. B. Aberle, H. Geers, *Particulate Systems Analysis* **2003**.
- [115] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Kapitel 18.10*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2002**
- [116] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science, Kapitel 3.6.6*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**.
- [117] G. Lagaly, O. Schulz, R. Ziemehl, *Dispersionen und Emulsionen, Kapitel 8.6*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, GmbH & Co. KG, Darmstadt, **1997**.
- [118] W. Schärfl, *Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions, Kapitel 1.3*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.
- [119] M. D. Lechner, K. Gehrke, *Makromolekulare Chemie, Kapitel 4.3.4*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**.
- [120] K.-F. Arndt, G. Müller, *Polymercharakterisierung, Kapitel 4.6*, Carl Hanser Verlag, München Wien, **1996**.
- [121] W. Laemmle, *Nanofair 2008: New Ideas for Industry* **2008**, 2027, 97.
- [122] L. B. Aberle, P. Hulstede, S. Wiegand, W. Schroer, W. Staude, *Applied Optics* **1998**, 37, 6511.
- [123] C. Urban, P. Schurtenberger, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 207, 150.
- [124] C. Sinn, R. Niehuser, E. Overbeck, T. Palberg, *Particle & Particle Systems Characterization* **1999**, 16, 95.
- [125] K. Schätzel, *Journal of Modern Optics* **1991**, 38, 1849.
- [126] E. Dainese, A. Sabatucci, I. Cozzani, *Current Organic Chemistry* **2005**, 9, 1781.
- [127] H. Peterlik, P. Fratzl, *Monatshefte Fur Chemie* **2006**, 137, 529.
- [128] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Kapitel 21*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [129] H. J. Paus, *Physik in Experimenten und Beispielen, Kapitel 53*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, **2002**.
- [130] E. Riedel, *Anorganische Chemie, Kapitel 2.7.2*, 5. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin New York, **2002**.
- [131] D. I. Svergun, *Biological Chemistry* **2010**, 391, 737.
- [132] C. D. Putnam, M. Hammel, G. L. Hura, J. A. Tainer, *Quarterly Reviews of Biophysics* **2007**, 40, 191.
- [133] B. Chu, B. S. Hsiao, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 1727.
- [134] M. Mulisch, U. Welsch, *Romeis mikroskopische Technik, Kapitel 1.2*, 18. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [135] M. Hoppert, *Microscopic techniques in biotechnology, Kapitel 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [136] H. J. Paus, *Physik in Experimenten und Beispielen, Kapitel 60*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, **2002**.

-
- [137] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Kapitel 11*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [138] M. Hoppert, *Microscopic techniques in biotechnology, Kapitel 3*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [139] H.-G. Elias, *Kapitel 13, Band 2*, 6. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**, p. 132.
- [140] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Kapitel 24*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2002**.
- [141] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie, Kapitel 4.2*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1997**.
- [142] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme, Kapitel 3*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, **2002**.
- [143] H. J. Paus, *Physik in Experimenten und Beispielen, Kapitel 16*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München Wien, **2002**.
- [144] B. Vonnegut, *Review of Scientific Instruments* **1942**, 13, 6.
- [145] J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, 302, 549.
- [146] J. L. Cayias, R. S. Schechter, W. H. Wade, *Advances in Chemistry Series* **1975**, 234.
- [147] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie, Kapitel 16*, 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [148] J. Nölte, *ICP emission spectrometry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [149] J. W. Olesik, *Analytical Chemistry* **1991**, 63, A12.
- [150] J. Heller, *Dissertation*, **2010**, Universität Mainz.
- [151] G. Jeschke, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 227.
- [152] K. Binnemans, L. Jongen, C. Gorller-Walrand, W. D'Olieslager, D. Hinz, G. Meyer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 1429.
- [153] E. F. Marques, H. D. Burrows, M. D. Miguel, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **1998**, 94, 1729.
- [154] M. S. Wickleder, *Chemical Reviews* **2002**, 102, 2011.
- [155] D. H. Williams, *Pure and Applied Chemistry* **1974**, 40, 25.
- [156] D. F. Evans, M. Wyatt, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1973**, 339.
- [157] I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. McAleese, D. J. Otway, J. C. Plakatouras, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 1384.
- [158] N. Vlachy, M. Drechsler, J. M. Verbavatz, D. Touraud, W. Kunz, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 319, 542.
- [159] C. Carnero Ruiz, *Colloid & Polymer Science/Colloid & Polymer Science* **1995**, 273, 1033.

- [160] A. Rodriguez-Pulido, A. Casado, M. Munoz-Ubeda, E. Junquera, E. Aicart, *Langmuir*, **26**, 9378.
- [161] S. Manne, T. E. Schaffer, Q. Huo, P. K. Hansma, D. E. Morse, G. D. Stucky, I. A. Aksay, *Langmuir* **1997**, *13*, 6382.
- [162] D. Myers, *Surfactant Science and Technology, Kapitel 4*, 3. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2006**.
- [163] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces, Kapitel 17*, 2. Auflage, Elsevier Ltd., San Diego, **1992**.
- [164] P. M. Karlsson, M. W. Anderson, A. E. C. Palmqvist, *Corrosion Science* **2010**, *52*, 1103.
- [165] C. Tanford, *Journal of Physical Chemistry* **1972**, *76*, 3020.
- [166] M. Yada, H. Hiyoshi, K. Ohe, M. Machida, T. Kijima, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 5565.
- [167] G. Z. Liu, C. E. Conn, C. J. Drummond, *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 15949.
- [168] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 751.
- [169] M. Ahren, L. Selegard, A. Klasson, F. Soderlind, N. Abrikosova, C. Skoglund, T. Bengtsson, M. Engstrom, P. O. Kall, K. Uvdal, *Langmuir* **2010**, *26*, 5753.
- [170] Y. Chen, Y. M. Chi, H. M. Wen, Z. H. Lu, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 960.
- [171] J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, F. van Veggel, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4604.
- [172] P. A. Williams, A. C. Jones, M. J. Crosbie, P. J. Wright, B. J. F., A. Steiner, H. O. Davies, T. J. Leedham, G. W. Critchlow, *Chemical Vapor Deposition* **2001**, *7*, 205.
- [173] K. Saitoh, S. Tsukahara, N. Suzuki, *Analytical Letters* **1988**, *21*, 599.
- [174] M. Kanakubo, H. Ikeuchi, G. P. Sato, H. Yokoyama, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 3827.
- [175] T. Murakami, M. Hatano, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 999.
- [176] J. H. Adriaanse, S. H. C. Askes, Y. van Bree, S. van Oudheusden, E. D. van den Bos, E. Gunay, I. Mutikainen, U. Turpeinen, G. A. van Albada, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3143.
- [177] B. Murphy, B. Hathaway, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *243*, 237.
- [178] N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 765.
- [179] S. C. Ngo, K. K. Banger, P. J. Toscano, J. T. Welch, *Polyhedron* **2002**, *21*, 1289.
- [180] Z. Yuan, N. H. Dryden, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 1696.
- [181] R. M. Supkowski, W. D. Horrocks, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *340*, 44.
- [182] K. Landfester, J. Eisenblätter, R. Rothe, *JCT Research* **2004**, *1*, 65.

-
- [183] R. G. Xiong, J. L. Zuo, Z. Yu, X. Z. You, W. Chen, *Inorganic Chemistry Communications* **1999**, *2*, 490.
- [184] A. Beeby, S. Faulkner, *Chemical Physics Letters* **1997**, *266*, 116.
- [185] T. Li, C. L. Zhou, M. Jiang, *Polymer Bulletin* **1991**, *25*, 211.
- [186] L. J. Basile, *Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 2204.
- [187] M. R. Lorenz, V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Nothelfer, P. Walther, H. Frank, K. Landfester, H. Schrezenmeier, V. Mailänder, *Biomaterials* **2006**, *27*, 2820.
- [188] V. Mailänder, K. Landfester, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2379.
- [189] J. Rejman, V. Oberle, I. S. Zuhorn, D. Hoekstra, *Biochemical Journal* **2004**, *377*, 159.
- [190] H. Gao, J. P. Harmon, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 507.
- [191] S. Lorenz, *Dissertation*, **2011**, Universität Ulm.
- [192] K. L. Gudiksen, I. Gitlin, G. M. Whitesides, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 7968.
- [193] J. A. Gardella, F. P. Novak, D. M. Hercules, *Analytical Chemistry* **1984**, *56*, 1371.
- [194] V. Mailänder, M. R. Lorenz, V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Fuchs, M. Wiesneth, P. Walther, K. Landfester, H. Schrezenmeier, *Molecular Imaging and Biology* **2008**, *10*, 138.

Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen Mitgliedern der Abteilung Organische Chemie III der Universität Ulm und des Arbeitskreises Physikalische Chemie der Polymere am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (MPI-P) in Mainz für die sehr gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Katharina Landfester für die Möglichkeit, in ihrem Arbeitskreis promovieren zu können, die interessante und vielfältige Aufgabenstellung, die hilfreichen Diskussionen und die sehr gute Betreuung.

Meinem Projektleiter Herrn Dr. Clemens Weiß gebührt ein großes Dankeschön für die zahlreichen Diskussionen, Ideen, Anregungen und Ratschläge nicht nur auf fachlicher Ebene. Darüber hinaus danke ich Dir für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. Tanja Weil danke ich sehr für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiterhin danke ich PD Dr. Volker Mailänder, Steffen Lorenz und Jens Cramer (MPI-P) für die hervorragende Zusammenarbeit bei der zellulären Aufnahme von Nanopartikeln. Steffen und Jens vielen Dank für die Einführung in die „Welt der Zellen“ und die Beantwortung biologischer Fragestellungen. Benjamin Autenrieth danke ich für die tolle Unterstützung bei der Aufnahme von UV-Vis- und Fluoreszenzspektren.

Außerdem gilt mein Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)* für die finanzielle Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogramms *SPP 1166*. Ein spezieller Dank geht dabei an die Kooperationspartner Prof. Dr. Peter W. Roesky und Dominique Thielemann (KIT, Karlsruhe) für die Bereitstellung von Ln-Clustern, sowie an Prof. Dr. Claudia und Dr. Matthias Adlung (Universität Siegen) für die Lumineszenz-Messungen und die sehr gute Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Jochen Gutmann und Michael Bach (MPI-P) danke ich für die SAXS-Messungen und für ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Mein Dank gebührt auch Daniela Mannes und Samuel Blessing (Universität Ulm) für die zahlreichen SAXS- und XRD-Messungen.

Den Mitgliedern der Elektronenmikroskopie am MPI-P, Dr. Ingo Lieberwirth, Gunnar Glaßer und Katrin Kirchhof danke ich vielmals für die Untersuchung von zahlreichen Proben mittels TEM und REM.

Prof. Paul Walther, Reinhard Weih und Eberhard Schmid (Universität Ulm) danke ich ebenfalls für die sehr gute Unterstützung bei TEM-Messungen.

Ein großes Dankeschön geht an Dr. Dariush Hinderberger und Dr. Jeannine Heller (MPI-P) für die Untersuchung der Nanomaterialien mittels EPR, die Diskussion der Ergebnisse und die sehr gute Zusammenarbeit.

Weiterhin danke ich Dr. Rüdiger Berger und Helma Burg (MPI-P) für die Unterstützung und die AFM-Messungen.

Außerdem gilt mein Dank Dr. Frédéric Laquai und Valentin Kamm (MPI-P) für die Hilfestellung bei der Messung der Lebenszeit und die angenehme Zusammenarbeit.

Hansjörg Menges (MPI-P) danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme von Fluoreszenzspektren und für die Diskussion der Ergebnisse. Ebenfalls gilt mein Dank Gabi Herrmann (MPI-P) für die Hilfestellung bei der Arbeit mit dem Step Profiler.

Sandra Seywald, Ute Heinz, Petra Räder, Beate Müller, Christine Rosenauer und Rainer Lösch danke ich vielmals für die Messung zahlreicher Proben, für die Hilfe bei Computerproblemen und die angenehme Zusammenarbeit.

Ein großes Dankeschön an meine Laborkollegen Elke Muth, Matthias Maier, Julien Andrieu, Eugen Aschenbrenner und Niki Vogel für die tolle Zusammenarbeit. Elke vielen Dank für die IR- und PCD-Messungen.

Außerdem danke ich dem ICP-OES Team, Niki Vogel, Kilian Schuller und Michael Steiert für die tolle Zusammenarbeit.

Vielen Dank an Johannes Fickert für die Synthese von Nanomaterialien während seines Mitarbeiterpraktikums – gute Arbeit Johannes.

Bei Magdalene Zimmermann, Christine Munz, Marlies Fritz, Dr. Carola Hoffmann-Richter, Günther Weber, Mike Wendel und PD Dr. Ulrich Ziener bedanke ich mich herzlich für die schöne Zeit in Ulm.

Ein herzliches Dankeschön an meine Bürokollegen Anke, Nermeen, Max, Daniel und Niki für die schöne Zeit – besser geht es nicht.

An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bedanken bei Anke, Eugen, Anika, Eva, Renate, Grit, Daniela, Steffen, Hendrik, Max, Rüdiger, Umaporn, Daniel, Nermeen, Niki, Kilian, Frieda, Caro, Johannes, Carlos, Christian, Viktor, Niklas Ivonne, Mela, Birger, Katrin, Matthias, Steffi und Julien für die gemeinsame und wunderbare Zeit in Ulm und Mainz – sie wird mir immer in Erinnerung bleiben. Besonders für die Unterstützung und die aufbauenden Worte in den letzten Wochen möchte ich mich nochmal bedanken – das werde ich euch nicht vergessen.

Zum Schluss ist es mir besonders wichtig, meiner Familie zu danken, ohne deren Unterstützung das Studium und die Doktorarbeit nicht möglich gewesen wären. Vielen Dank.

Lebenslauf**Christoph Paul Hauser****Hechtsheimer Straße 37 a****55131 Mainz****geboren am 01.07.1979****in Augsburg*****Hochschulausbildung***

08/08 – 06/11 Fortsetzung der Promotion am Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Arbeitskreis Physikalische Chemie der Polymere, Prof. Dr. Katharina Landfester)

11/07 – 07/08 Beginn der Promotion an der Universität Ulm (Institut für Organische Chemie III – Makromolekulare Chemie und organische Materialien, Prof. Dr. Katharina Landfester)

Thema der Dissertation:

Strukturbildung und optische Eigenschaften von Hybrid-Nanomaterialien synthetisiert via Miniemulsionspolymerisation

10/02 – 08/07 Studium der Chemie an der Universität Ulm
Diplomarbeit im Arbeitskreis Organische Chemie III – Makromolekulare Chemie und organische Materialien, Prof. Dr. Katharina Landfester

Thema der Diplomarbeit:

Mikrowellengestützte Polymerisation in Heterophasensystemen

Berufsausbildung und berufliche Tätigkeit

- 09/96 – 01/99 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Hoechst Trevira GmbH & CoKG und der Johns Manville GmbH in Bobingen
- 02/99 – 03/99 Praktikum bei der Opti – Pack GmbH & CoKG in Aretsried
- 04/99 – 08/99 Tätigkeit als Laborant bei der Molkerei Müller GmbH & Co in Aretsried

Schulbildung

- 09/99 – 07/01 Besuch der Staatlichen Berufsoberschule in Scheyern
- Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Veröffentlichungen, Vorträge und Poster

Veröffentlichungen

N. Vogel, C. P. Hauser, K. Schuller, K. Landfester, C. K. Weiss

Accurate Elemental Analysis of Metal-containing Polymer Latexes Using ICP-Optical Emission Spectrometry

Macromolecular Chemistry and Physics 2010, 211, 1355

S. Lorenz, C. P. Hauser, B. Autenrieth, C. K. Weiss, K. Landfester, V. Mailänder

The Softer and More Hydrophobic the Better: Influence of the Side Chain of Polymethacrylate Nanoparticles for Cellular Uptake

Macromolecular Bioscience 2010, 10, 1034

C. P. Hauser, Dominique T. Thielemann, M. Adlung, C. Wickleder, P. W. Roesky, C. K. Weiss, K. Landfester

Luminescent Polymeric Dispersions and Films Based on Oligonuclear Lanthanide Clusters

Macromolecular Chemistry and Physics 2011, 212, 286

L. Borchardt, M. Oschatz, R. Frind, E. Kocknick, C. P. Hauser, C. K. Weiss, K. Landfester, S. Kaskel

Ceria/silicon carbide core shell materials prepared via miniemulsion technique

Eingereicht Mai 2011

C. P. Hauser, J. Heller, D. Hinderberger, H. W. Spiess, C.K. Weiss, K. Landfester

The miniemulsion technique – an elegant method to synthesize metal-based structured soft nanomaterials

in Vorbereitung

C. R. van den Brom, N. Vogel, C. P. Hauser, S. Goerres, M. Wagner, K. Landfester, C. K. Weiss

Interfacial activity of uncharged, highly symmetric metal β -diketonato complexes – in situ generation of amphiphiles by water coordination

Langmuir 2011, 27, 8044

Vorträge

C. Hauser, C. K. Weiss, K. Landfester

Design of onion-like inorganic-polymer hybrid nanoparticles prepared with the miniemulsion technique

Luminescence Clustermeeting, 10. Juli 2008, Siegen, Deutschland

C. Hauser, C. K. Weiss, N. Jagielski, K. Landfester

*Lanthanide-polymer hybrid nanoparticles prepared with the miniemulsion technique-
Design and application*

Terrae Rarae, 4. – 6. Dezember 2008, Bochum, Deutschland

C. Hauser, C. K. Weiss, K. Landfester

From powders to polymeric films: Preparation of functional lanthanide containing soft nanomaterials

Terrae Rarae, 6. – 8. Oktober 2010, Bayreuth, Deutschland

Poster

C. Hauser, N. Jagielski, C. K. Weiss, K. Landfester

Design of onion-like inorganic-polymer hybrid nanoparticles prepared with the miniemulsion technique

MPI-P Meeting, 28. – 30. April 2008, Naurod-Wiesbaden, Deutschland

C. Hauser, C. K. Weiss, K. Landfester

Design of onion-like inorganic-polymer hybrid nanoparticles prepared with the miniemulsion technique

Polymeric Materials, 24. – 26. September 2008, Halle, Deutschland

C. Hauser, R. Schiller, N. Vogel, E. Schreiber, A. Manzke, A. Plettl, P. Ziemann, U. Ziener, C. K. Weiss, K. Landfester

The miniemulsion technique as versatile instrument for the preparation of nanocomposites

Frontiers in polymer Science – International Symposium celebrating the 50th anniversary of the journal “polymer”, 7. – 9. Juni 2009, Mainz, Deutschland

R. Schiller, C. Hauser, C. K. Weiss, K. Landfester

Hybrid nanoparticles prepared by miniemulsion technique

25 Jahre Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 15. – 16. Juni 2009, Deutschland

C. Hauser, C. K. Weiss, J. Heller, D. Hinderberger, H. W. Spiess, K. Landfester

Lanthanide-polymer hybrid nanoparticles prepared by the miniemulsion technique – Design, characterization and application

International Conference on f-Elements (ICfE), 23. – 27. August 2009, Köln, Deutschland

C. Hauser, C. K. Weiss, J. Heller, D. Hinderberger, H. W. Spiess, K. Landfester

Functional lanthanide containing soft nanomaterials

Soft Matter, 5. – 8. Juli 2010, Granada, Spanien

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 01.07.2007 bis 31.07.2008 am Institut für Organische Chemie III – Makromolekulare Chemie und Organische Materialien – der Universität Ulm und vom 01.08.2008 bis 28.02.2011 im Arbeitskreis Physikalische Chemie der Polymere am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Ulm, den 28.02.2011

Christoph Paul Hauser