

**Fundamentale Studien zur
Photofunktionalisierung von Gold- und
Siliciumdioxid-Nanopartikeln mit di- und
trivalenten Lanthanoid-Komplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Laura Christine Straub

aus Aschaffenburg

Dezember 2022

Erster Gutachter:
Zweiter Gutachter:
Tag der Disputation:

Prof. Dr. Mathias S. Wickleder
Prof. Dr. Dr. (h.c.) Sanjay Mathur
06. März 2023

"It always seems impossible until it's done"

- Nelson Mandela -

Zusammenfassung

Zur Photofunktionalisierung von Nanopartikeln (NP) werden Lanthanoid (Ln)-Komplexe durch kovalente Bindungsknüpfung an eine Siliciumdioxid (SiO_2)-Oberfläche gebunden. Als verbrückende Liganden dienen die modifizierten N-Donorliganden Bipyridin (Bipy) und Phenanthrolin (Phen), welche zusammen mit der Oberflächenfunktionalisierung der Partikel den Linker zwischen Nanostruktur und Komplex bilden. Die Liganden dienen zur Komplexierung trivalenten Europium- und Terbium-Ionen, die ein charakteristisches Emissionsspektrum im Bereich des sichtbaren Lichts aufweisen. Diese Emission kann durch die Interaktion mit der Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *surface plasmon resonance*) (SPR) von Gold-Nanopartikeln (AuNP) beeinflusst werden. Die Untersuchung von photofunktionalisierten SiO_2 -beschichteten Gold-Nanopartikeln (Au@SiO_2) zeigt, dass dies der Fall ist, wenn die Emission der Ln^{3+} -Komplexe und die SPR der AuNP überlappen. Die Lage der SPR lässt sich durch die Variation von Form und Größe der Gold-Nanostruktur variieren, um eine gezielte Überlappung mit der Emission einer Vielzahl von Emitttern zu erzielen. Ein Beispiel hierfür ist die in dieser Arbeit etablierte Synthese zur Beschichtung von SiO_2 -NP mit einer sternförmigen Goldschale, welche eine einstellbare SPR im Nahinfrarot (NIR)-Bereich zeigt.

Die etablierte Verknüpfung von Nanopartikel und Komplex wird ebenfalls genutzt, um die Komplexierung oxidationsempfindlicher Lanthanoide zugänglich zu machen. Dazu werden die bisher unbekanntenen Koordinationsverbindungen der divalenten Europium-Halogenide mit Phen Liganden strukturell, elektrochemisch und photophysikalisch charakterisiert. Die Komplexreihe zeichnet sich durch eine starke Farbigkeit der Verbindungen und ein ambivalentes Verhalten bezüglich der Oxidationsstufe des Europiums aus. Zudem werden Aza-Kronenether eingesetzt, um die divalente Europium-Spezies auf der Oberfläche der Partikel zu immobilisieren.

Qualitativ werden die Komplexe durch UV/Vis- und Lumineszenzmessungen sowie der Bestimmung des Zeta-Potentials auf der Partikeloberfläche nachgewiesen. TG und ICP-MS Messungen ermöglichen eine quantitative Aussage über die Anzahl der Liganden bzw. der Lanthanoid-Ionen an der Partikeloberfläche.

Abstract

In order to functionalize nanoparticles (NP) with luminescent complexes we use a covalent approach to link lanthanide (Ln) complexes to a silicon dioxide (SiO₂) surface. Bipyridine (Bipy) and Phenanthroline (Phen) act as bridging N-donor ligands. After reaction with the functional groups of the particle's surface modification, the actual linker is formed. These ligands coordinate the trivalent europium and terbium ions with characteristic emission spectra in the visible light region. The complex emission is influenced in presence of gold nanoparticles (AuNP) due to their surface plasmon resonance (SPR). The investigation of photofunctionalized SiO₂ coated gold nanoparticles (Au@SiO₂) shows, that the overlap of the complex emission and the SPR causes an influence on the luminescent properties of the complex.

The variation of shape and size of the gold nanostructure allows us to tailor the surface plasmon resonance (SPR) and opens up a variety of potential interactions with luminescent complexes. Therefore, we established a facile and reliable route to coat SiO₂-NP with a spiky gold shell which exhibits a tunable SPR in the near infrared (NIR) region.

The elaborated linking is extended to oxygen sensitive oxidation states. Therefore, a whole family of divalent europium complexes with Phen ligands has been investigated regarding their structural, photophysical and electrochemical properties. These complexes are deeply colored and show an ambivalent behavior as a result of the intermediate valence of the europium center. In addition, an Aza-crown ether was used to complex divalent europium on the particle surface.

The immobilized species is identified via UV/Vis, luminescence and zeta-potential measurements qualitatively, while the ligands and the lanthanide ion can be also quantified performing TG or ICP-MS measurements.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Nanopartikel	1
1.1.1. Eigenschaften von Nanopartikeln	4
1.1.2. Metallische Nanopartikel	5
1.1.3. Nicht-metallische Nanopartikel	6
1.1.4. Anwendung	6
1.2. Lanthanoid-Komplexe	7
1.3. Verknüpfung von Nanopartikeln und Lanthanoid-Komplexen	10
2. Photofunktionalisierung mit trivalenten Lanthanoid-Komplexen	13
2.1. Gold-Nanopartikel	14
2.1.1. Synthese der Gold-Nanopartikel	14
2.1.2. Beschichtung der Gold-Nanopartikel	16
2.2. Siliciumdioxid-Nanopartikel	18
2.2.1. Synthese der Siliciumdioxid-Nanopartikel nach der Stöber-Methode	18
2.2.2. Synthese der Siliciumdioxid-Nanopartikel nach der Mikroemulsionsmethode	21
2.3. Synthese und Charakterisierung der trivalenten Lanthanoid-Komplexe	22
2.3.1. Europium-Komplexe	24
2.3.2. Terbium-Komplexe	27
2.3.3. Photophysikalische Eigenschaften der Lanthanoid-Komplexe	30
2.4. Linkerdesign der heterozyklischen Liganden	33
2.5. Verknüpfung der Nanopartikeln mit den Komplexen	37
2.5.1. Verknüpfung der Nanopartikel mit den Liganden	37
2.5.2. Komplexierung der trivalenten Lanthanoide an der Oberfläche der Nano- partikel	40
2.6. Fazit	52
3. Sternförmigen Gold-Nanostrukturen	53
3.1. Synthese und Charakterisierung der sternförmigen Gold-Nano- strukturen	53
3.2. Synthese und Charakterisierung der sternförmigen Gold-Beschichtung	55
3.3. Fazit	84
4. Photofunktionalisierung mit divalenten Europium-Komplexen	85
4.1. Synthese der divalenten Europium-Halogenide	86

4.2.	Synthese divalenter Europium-Komplexe	87
4.2.1.	Makrozyklische Liganden	87
4.2.2.	Heterozyklische Liganden	90
4.2.3.	Kristallstrukturen weiterer Europium-Komplexe ausgehend von EuX ₂ (X = Br, I)	93
4.3.	Verknüpfung der Siliciumdioxid-Nanopartikel mit divalenten Europium-Komplexen	97
4.3.1.	Verknüpfung über makrozyklische Liganden	97
4.3.2.	Verknüpfung über heterozyklische Liganden	103
4.4.	Fazit	106
5.	Zusammenfassung und Ausblick	108
6.	Experimenteller Teil	113
6.1.	Chemikalien und Materialien	113
6.1.1.	Umgang mit Nanopartikeln	113
6.1.2.	Arbeitsweisen unter Inertbedingungen	114
6.1.3.	Weitere Laborgeräte	114
6.2.	Analytische Methoden und Auswertung	114
6.2.1.	NMR-Spektroskopie	114
6.2.2.	IR-Spektroskopie	115
6.2.3.	UV/Vis-Spektroskopie	115
6.2.4.	TEM-Aufnahmen	115
6.2.5.	Zeta-Potential Messungen	116
6.2.6.	Elementaranalyse	116
6.2.7.	TG-Analyse	116
6.2.8.	ICP-MS-Analyse	117
6.2.9.	Lumineszenz-Spektroskopie	117
6.2.10.	Bestimmung der Lebensdauer	118
6.2.11.	SCXRD	118
6.2.12.	PXRD	118
6.3.	Photofunktionalisierung mit trivalenten Lanthanoid-Komplexen	119
6.3.1.	Synthese und Beschichtung der Gold-Nanopartikel	119
6.3.2.	Synthese der Siliciumdioxid-Nanopartikel	120
6.3.3.	Synthese der trivalenten Europium- und Terbium-Komplexe	121
6.3.4.	Funktionalisierung der heterozyklischen Liganden	123
6.3.5.	Photofunktionalisierung der Nanopartikel	124
6.4.	Sternförmige Gold-Nanostrukturen	129
6.5.	Photofunktionalisierung mit divalenten Europium-Komplexen	130
6.5.1.	Synthese der divalenten Europium-Halogenide	130
6.5.2.	Synthese divalenter Europium-Komplexe	131
6.5.3.	Verknüpfung über makrozyklische Liganden	131

6.5.4. Verknüpfung über heterozyklische Liganden	134
A. Literaturverzeichnis	135
B. Anhang	142
B.1. NMR-Spektren	142
B.2. IR-Spektren	150
B.3. UV/Vis-Spektren	155
B.4. TEM-Aufnahmen	163
B.5. TG-Analysen	165
B.6. ICP-MS Daten	167
B.7. Lumineszenz-Spektren	169
B.8. Lebensdauer	174
B.9. SCXRD Daten	178
B.10.PXRD Daten	180
C. Weiterführende Informationen zu den Publikationen	181
D. Danksagung	184
E. Eidesstattliche Versicherung	186

Abkürzungsverzeichnis

15K5	15-Krone-5
18K6	18-Krone-6
A-18K6	Aza-18-Krone-6
APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
AuNP	Gold-Nanopartikel
AuNS	Gold-Nanosterne
Bipy	2,2'-Bipyridin
Bipy-CHO	4-Formyl-4'methyl-2,2-bipyridin
Bipy-COOH	4-Carboxyl-4'methyl-2,2'-bipyridin
Bipy-Me	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
CCDC	engl. <i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Cp	Cyclopentadien
cps	Zählrate (engl. <i>counts per second</i>)
CPTMS	3-Chlorpropyltrimethoxysilan
DCM	Dichlormethan
DEA	Diethanolamin
DLS	dynamische Lichtstreuung (engl. <i>dynamic light scattering</i>)
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
engl.	englisch
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol

Hacac	Acetylaceton
HSAB	Harte und Weiche Säuren und Basen (engl. <i>hard and soft acids and bases</i>)
Htta	2-Thenoyl-trifluoraceton
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
ICSD	engl. <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IR	Infrarot
ISC	Interkombination (engl. <i>Intersystem Crossing</i>)
KOH	Kaliumhydroxid
KZ	Koordinationszahl
Ln	Lanthanoide
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NaOH	Natriumhydroxid
NEt₃	Triethylamin
NIR	Nahinfrarot
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NP	Nanopartikel
NP-Eu	Europium-funktionalisierte Nanopartikel
NP-Ln	Lanthanoid-funktionalisierte Nanopartikel
NP-Tb	Terbium-funktionalisierte Nanopartikel
PDI	Polydispersitätsindex
Phen	1,10-Phenanthrolin
Phen-CHO	4,7-Diformyl-1,10-phenanthrolin
Phen-COOH	4,7-Dicarboxyl-1,10-phenanthrolin
Phen-Me	4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
p-TsCl	<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid

PVP	Polyvinylpyrrolidon
PXRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. <i>powder X-ray diffraction</i>)
SCXRD	Einkristall-Röntgendiffraktometrie (engl. <i>single crystal X-ray diffraction</i>)
SI	Weiterführenden Informationen (engl. <i>Supporting Information</i>)
SiO₂(sm)-NP	Siliciumdioxid-Nanopartikel mit geringerem Durchmesser
SiO₂-NP	Siliciumdioxid-Nanopartikel
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz (engl. <i>surface plasmon resonance</i>)
TEG4	Tetraethylenglycol
TEG4-OTs	Tetraethylenglycol-di-(<i>p</i> -toluolsulfonat)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEOS	Tetraethylorthosilicat
Terpy	Terpyridin
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilan
UCNP	<i>upconversion nanoparticle</i>
ÜS	Überstand
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (engl. <i>visible</i>)

1 | Einleitung

1.1. Nanopartikel

Das Präfix Nano leitet sich von dem griechischen $\nu\tilde{\alpha}\nu\omicron\varsigma$ (nános) ab, was übersetzt „Zwerg“ bedeutet. Als Einheitsvorsatz steht Nano für den milliardsten Teil, sprich 10^{-9} , einer Maßeinheit. Daher ist es nicht verwunderlich, dass Nanostrukturen definitionsgemäß eine Größenordnung von maximal 1 nm–100 nm in mindestens einer Dimension besitzen.^[1] Diese Strukturen können zu bemerkenswerten Effekten führen, die sich die Natur bereits seit langer Zeit zunutze macht. Das bekannteste Beispiel ist wohl der Lotus-Effekt, welcher auf den nanoskaligen Aufbau der Blätter der Lotuspflanze zurückzuführen ist. Diese sind mit Noppen besetzt, welche aus Wachskristallen bestehen und das Anhaften von Wassertropfen oder Schmutzteilchen verhindern. Makroskopisch ist für das menschliche Auge das charakteristische Abperlen der Wassertropfen auf der Blattoberseite erkennbar. Ein weiteres Beispiel sind die nanoskaligen Härchen, die sich an den Zehen eines Geckos oder den Beinen eines Wasserläufers befinden. Diese erlauben dem Gecko, an Wänden hochzulaufen bzw. dem Wasserläufer, sich über die Wasseroberfläche zu bewegen.^[2]

Bereits im 4. Jahrhundert machte sich der Mensch unbewusst die Nanotechnologie zunutze. Metallische Nanopartikel aus Gold, Silber und Kupfer wurden eingesetzt, um Glas zu färben. Erst mehr als ein Jahrtausend später, im Jahre 1852, erkannte Michael Faraday den Zusammenhang zwischen der Größe der Goldpartikel und den optischen Eigenschaften. Inspiriert durch Faradays Erkenntnis schlossen sich um 1900 die ersten theoretischen Arbeiten von Gustav Mie an.^[3] Mit seinem Vortrag „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ gab Richard Feynman schließlich, im Jahre 1959, den Anstoß zur Nanotechnologie, wie wir sie heute kennen.^[4] Norio Taniguchi und Erik Drexler verwendeten und prägten dann erstmals den eigentlichen Begriff.^[5,6] Das Gebiet der Nanotechnologie umfasst unter anderem Partikel, Schichten und einzelne Atome oder Moleküle im nanoskaligen Bereich. Vor allem das Interesse an Nanopartikeln in verschiedenen Formen und Größen ist in den vergangenen Jahrzehnten dramatisch gestiegen.

Abbildung 1.1 zeigt die Treffer zur Schlagwortsuche „*Nanoparticles*“ in der Datenbank CAS SciFinder[®] für die Jahre 1980 bis 2021. Mit der erstmaligen Benennung der Nanotechnologie 1974 stieg das Forschungsinteresse langsam, bis die Anzahl der Veröffentlichungen ab dem Jahr 2000 sprunghaft zunahm. Dies zeigt deutlich das enorme Potential, das von dieser Technologie ausgeht.

Während Nanostrukturen großtechnisch häufig über einen Top-down-Ansatz hergestellt werden, d. h. durch Verkleinerung eines Bulk-Materials, findet im Labormaßstab meist der Bottom-up-Ansatz Anwendung. Letzterer geht von der Synthese aus molekularen oder atomaren Strukturen aus und erlaubt es, Nanopartikel verschiedenster Formen mit einer engen Größenverteilung

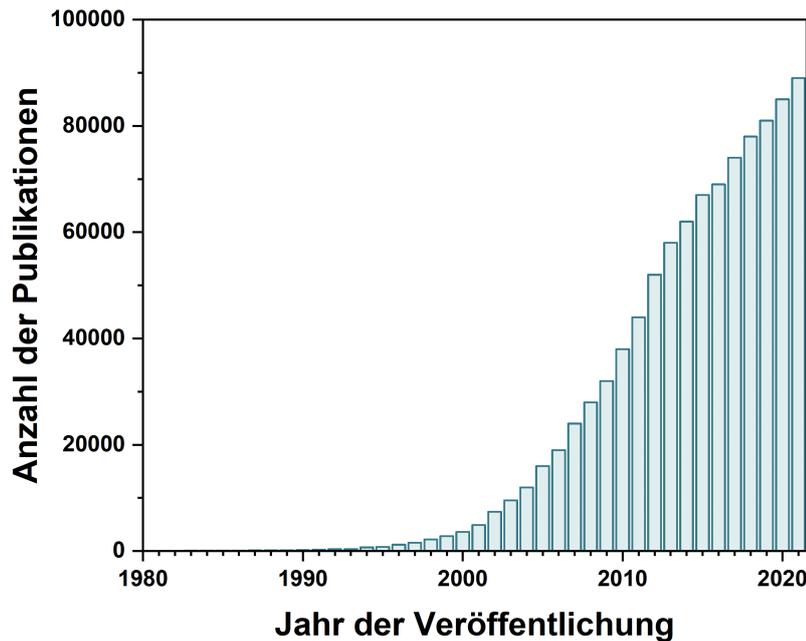


Abbildung 1.1.: Anzahl der Veröffentlichungen der Jahre 1980 bis 2021, die das Schlagwort „Nanoparticles“ beinhalten (CAS SciFinder^m, Stand: September 2022).

zu synthetisieren.^[7] Die Größenverteilung, auch als Dispersität bezeichnet, wird durch den PDI angegeben. Dieser ist, nach Gleichung 1.1, als Quadrat des Quotienten aus der Standardabweichung σ und dem Durchmesser d definiert.^[8] Liegt der PDI unter 0,1 spricht man von einer monodispersen Partikelverteilung. Umgekehrt werden Partikel mit einem $PDI > 0,1$ als polydispers bezeichnet.

$$PDI = \left(\frac{\sigma}{d}\right)^2 \quad (1.1)$$

Um monodisperse Partikel mit definierter Größe und Form herstellen zu können, ist es erforderlich, den Mechanismus der Partikelbildung zu verstehen. Dieser wurde 1950 von Victor LaMer und Robert Dinigar für die Herstellung von monodispersen Schwefel-Solen ausgehend von Vorläufermolekülen beschrieben.^[9] Das LaMer-Modell ist eine kinetische Betrachtung, die das Partikelwachstum in drei Phasen unterteilt und sich auf die Herstellung verschiedenster Nanoteilchen übertragen lässt. Abbildung 1.2 zeigt die Konzentration des Vorläufermoleküls in Abhängigkeit der Zeit unter Angabe der durchlaufenen Phasen. In Phase I werden die Vorläufermoleküle in Lösung gebildet. Daher steigt die Konzentration zunächst kontinuierlich an und überschreitet die Sättigungskonzentration ($c_{sätt}$). Phase II setzt ein, wenn die Konzentration der Vorläufermoleküle eine kritische Nukleationskonzentration (c_{krit}) erreicht hat. Es bilden sich innerhalb kurzer Zeit viele Nukleationskeime, sodass die Konzentration der Vorläufermoleküle die kritische Konzentration (c_{krit}) unterschreitet, was ein Ausbleiben der Keimbildung zur Folge hat. In Phase III wachsen die in Phase II gebildeten Nukleationskeime unter Verbrauch der Vorläufer-

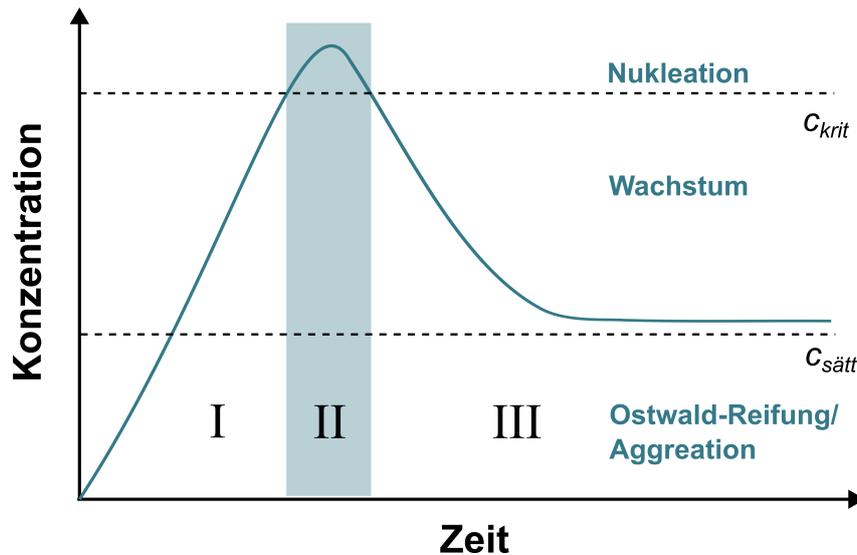


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Konzentration des Vorläufermoleküls in Abhängigkeit der Zeit. Dabei werden folgende Phasen durchlaufen: (I) Bildung des Vorläufermoleküls, (II) Nukleation und (III) Wachstum.

moleküle zu größeren Partikeln. Ein monodisperses Wachstum ist dann gewährleistet, wenn die Nukleation und das Wachstum getrennt voneinander ablaufen. Dies ist der Fall, wenn die Konzentration der Vorläufermoleküle langsam und kontrolliert ansteigt und so eine Übersättigung von 10%–20% erreicht werden kann.^[9,10] Im Idealfall stoppt das Wachstum mit dem Erreichen der Sättigungskonzentration. Allerdings können Prozesse wie die Ostwald-Reifung oder Aggregation der gebildeten Partikel auftreten. Bei der Ostwald-Reifung handelt es sich um eine Umverteilung der Vorläufermoleküle. Während kleine Partikel Vorläufermoleküle abgeben, werden diese von den großen Partikeln aufgenommen. So findet ein Wachstum der größeren Partikel auf Kosten der kleineren Partikel statt, was zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führt.^[10,11] Lagern sich mehrere Partikel aneinander an, spricht man von Aggregation. Die Triebkraft für beide Prozesse ist die Minimierung der Oberfläche (Absenkung des Oberfläche/Volumen-Verhältnisses) und die damit verbundene Erlangung eines energetisch günstigeren Zustandes.^[12] Beide Prozesse können durch den Einsatz von Stabilisatoren verlangsamt bzw. verhindert werden. Dies ist häufig erforderlich, um die monodisperse Partikelverteilung beizubehalten. Die Stabilisatoren binden an die Oberfläche der Partikel und erschweren durch elektrostatische und/oder sterische Faktoren die Ostwald-Reifung oder die Aggregation.^[13]

Die Stabilität der Partikel kann durch die DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschrieben werden.^[14,15] Diese stellt die attraktiven (Van-der-Waals Kräfte) und repulsiven (elektrostatische Abstoßung) Wechselwirkungen zwischen dispergierten Teilchen in Relation. Demnach erhält man eine stabile Partikeldispersion, wenn der Anteil repulsiver Wechselwirkungen gegenüber den attraktiven Wechselwirkungen dominiert.

Die Nukleation und das Partikelwachstum hängen von verschiedenen Faktoren, beispielsweise von der Temperatur, der Konzentration der Reaktanden, dem pH -Wert, der Reaktionszeit oder den Additiven, ab. Diese Stellschrauben können genutzt werden, um monodisperse Nanostruk-

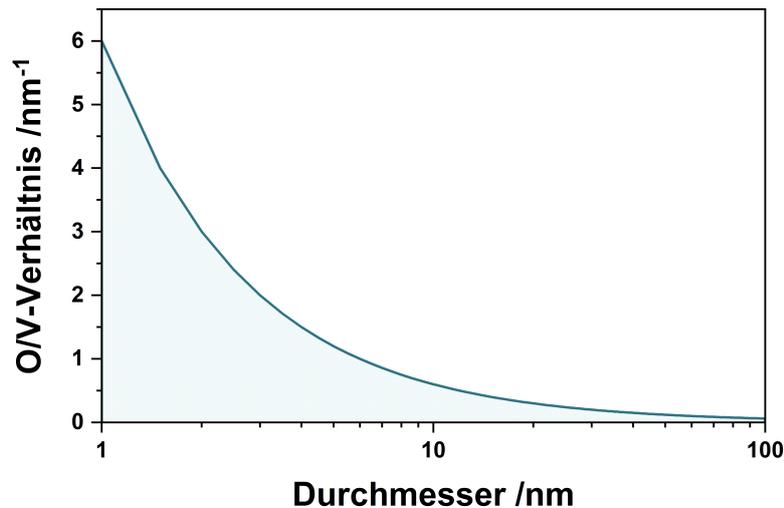


Abbildung 1.3.: Oberflächen/Volumen (O/V)-Verhältnis von sphärischen Nanopartikeln in Abhängigkeit des Durchmessers.

turen in der gewünschten Größe zu synthetisieren.^[16]

1.1.1. Eigenschaften von Nanopartikeln

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel werden neben dem eigentlichen Material (metallisch oder nicht-metallisch) insbesondere von der Form und der Größe bestimmt und unterscheiden sich häufig vom Bulk-Material. Der Größeneffekt basiert unter anderem auf dem Oberflächen/Volumen-Verhältnis, welches in Abbildung 1.3 exemplarisch für sphärische Nanopartikel in einem Bereich von 1 nm–100 nm dargestellt ist. Der Graph zeigt die erwartete $1/r$ Zunahme des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses bei abnehmendem Durchmesser. Für die Nanopartikel bedeutet dies wiederum, dass ein großer Prozentsatz der Atome/Moleküle an der Oberfläche zu finden ist. Dadurch werden Festkörpereigenschaften zunehmend vernachlässigbar, während die Oberflächenladung und elektrostatische Wechselwirkungen an Bedeutung gewinnen.^[17]

Ein bemerkenswerter Unterschied zum Bulk-Material ist die Wechselwirkung der Nanoteilchen mit Licht. Dieser beruht auf der Tatsache, dass sich der Durchmesser d der Nanostrukturen und die Wellenlänge des Lichtes in der gleichen Größenordnung befinden ($d \approx \lambda$). Während sich die Wechselwirkung von Licht und Partikeln mit $d < \lambda$ durch die Rayleigh Streuung beschreiben lässt, ist für $d \approx \lambda$ die winkelabhängige Mie-Streuung zu beobachten.^[18] Vor allem metallische Nanostrukturen zeigen optische Eigenschaften, die aus dem Bulk-Material bisher nicht bekannt sind. So sehen die tief gefärbten Dispersionen von Metallnanopartikeln dem Festkörper in keinsten Weise ähnlich. Gustav Mie gelang es 1908, die Maxwell Gleichung für die Interaktion von elektromagnetischem Licht mit einem metallischen, sphärischen Nanopartikel, deren Durchmesser in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liegt, zu lösen.^[19] Aus der Mie Theorie geht hervor, dass in einem externen Feld die an der Oberfläche des Partikels

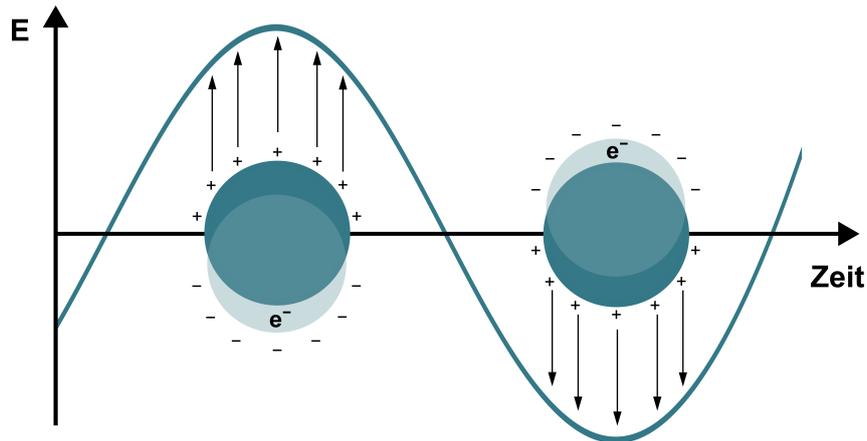


Abbildung 1.4.: Induktion der SPR eines metallischen Nanopartikels im elektromagnetischen Feld.

lokalisierten Elektronen relativ zum Kern verschoben werden (Abbildung 1.4). Die Rückstellkraft wirkt dieser Verschiebung entgegen und verursacht eine Oszillation der Oberflächenenergie, welche als Oberflächenplasmonenresonanz (engl. *surface plasmon resonance*) (SPR) bezeichnet wird. Die Deaktivierung kann strahlend und nicht-strahlend erfolgen. Ersteres beinhaltet die Aussendung elektromagnetischer Strahlung, welche auch als Streuung bezeichnet wird. Der nicht-strahlende Übergang kann durch die Absorption und die Umwandlung der Energie in Wärme erfolgen. Die Resonanzwellenlänge tritt als Extinktionsbande im UV/Vis-Spektrum auf und beschreibt die Summe der Absorption und der Streuung des eingestrahlt Lichts. Diese Bande ist verantwortlich für die Farbigkeit von Dispersionen metallischer Nanopartikel. Sie ist abhängig von der Elektronendichte, der effektiven Elektronenmasse und der Form bzw. Größe der Partikel und der daraus resultierenden Ladungsverteilung.^[20,21]

1.1.2. Metallische Nanopartikel

Gold-Nanopartikel (AuNP) gehören zu den metallischen Partikeln, die im nanoskaligen Bereich eine SPR aufweisen. Wie auch für Silber und Kupfer ist die zugehörige SPR-Bande im sichtbaren Spektralbereich zu finden. Da Kupfer sehr oxidationsempfindlich ist, beschäftigt sich ein Großteil der Arbeiten mit Silber- und Gold-Nanopartikeln. Die Abhängigkeit der SPR vom Material zeigt sich im UV/Vis-Spektrum. Während dispergierte Nanopartikel aus Silber eine SPR bei $\lambda \approx 430$ nm und damit eine gelbe Färbung aufweisen, ist die SPR von Gold-Nanopartikeln im Bereich von $\lambda \approx 530$ nm zu finden und führt zu einer tiefroten Färbung.^[22]

Zur Synthese monodisperser AuNP hat sich die von Turkevich beschriebene Citrat-Reduktionsmethode etabliert.^[23] Durch Zugabe von Na_3Cit ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) zu einer wässrigen Tetrachlorogoldsäure-Lösung ($(\text{H}_3\text{O})\text{AuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, abgekürzt als HAuCl_4) wird die Au^{3+} -Spezies reduziert. Das Citrat dient dabei zugleich als Reduktionsmittel und als Ligand. Ersteres erfordert erhöhte Temperaturen, um ein ausreichend großes Redoxpotential des Citrats zu erreichen. Letzteres ist für die Bildung stabiler und monodisperser AuNP obligatorisch, um die gebildeten AuNP von einander abzuschirmen. Das Citrat ist dennoch relativ schwach gebunden und ermöglicht einen

einfachen Austausch durch Liganden mit höherer Goldaffinität. Die Synthesebedingungen wurden stetig weiterentwickelt, um monodisperse AuNP in verschiedenen Größen zu erhalten.^[24,25]

Wie bereits erwähnt, ist die SPR nicht nur abhängig vom Material, sondern auch von der Größe und Form der Nanostruktur. Während sich die SPR von sphärischen Partikeln mit der Größe geringfügig ändert (ca. 20 nm bei einem Größenunterschied von 60 nm), kann die SPR durch die Variation der Form stark verschoben werden. Goldbeschichtungen oder Gold-Nanosterne (AuNS) zeigen beispielsweise ein SPR im langwelligen Vis- bzw. Nahinfrarot (NIR)-Bereich.^[25,26]

1.1.3. Nicht-metallische Nanopartikel

Neben den metallischen Nanopartikeln sind zahlreiche oxidische Nanopartikel, wie z.B. Fe₃O₄-, TiO₂-, ZrO₂- oder SiO₂-NP, bekannt. Diese zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und sind die Grundlage zahlreicher Gerüst- und Hybridstrukturen.^[27] Besonders das natürlich vorkommende SiO₂ hat sich als Material zur Partikelbildung und -beschichtung bewährt. Silicium ist, nach Sauerstoff, das zweithäufigste Element in unserer Erdkruste und liegt, bedingt durch seine hohe Affinität zu Sauerstoff, in der Natur als SiO₂ in zahlreichen kristallinen und amorphen Formen vor.^[28] In SiO₂ ist das Silicium tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, welche wiederum an das nächste Siliciumatom gebunden sind. So entsteht eine starke dreidimensionale Vernetzung, welche äußerst stabil gegenüber Säuren, Laugen und Lösemitteln ist. Zudem lassen sich Siliciumdioxid-Nanopartikel (SiO₂-NP) kostengünstig in großem Maßstab herstellen und eignen sich somit auch für industrielle Prozesse.

Die klassische SiO₂-NP-Synthese nach Stöber basiert auf der basekatalysierten Hydrolyse und Kondensation von Tetraethylorthosilicat (TEOS) unter Abspaltung von Ethanol (EtOH) und H₂O.^[29] In einem sogenannten Sol-Gel-Prozess wird TEOS zunächst hydrolysiert und kondensiert anschließend mit einem weiteren Molekül zu einem Dimer, welches wiederum hydrolysiert und zu einem immer größer werdenden Kolloid dreidimensional vernetzt. Die basische Umgebung (pH > 7) begünstigt dabei die Kondensation an eine bereits verknüpfte Struktur, sodass es zum Partikelwachstum kommt (Sol). Diese Primärpartikel aggregieren mit fortschreitendem Wachstum zu Sekundärpartikeln, welche die sphärischen SiO₂-NP ergeben. Dagegen würde ein pH < 7 zur Kondensation der Partikel untereinander führen, wodurch es zur Bildung eines Gels kommen würde.^[30]

1.1.4. Anwendung

Auch wenn es sich um ein noch sehr junges Forschungsfeld handelt, finden einige Technologien bereits Anwendung.^[31-33] So werden ZnO₂- und TiO₂-NP als UV-Absorber in Lebensmittelverpackungen und Sonnenschutzmitteln eingesetzt.^[34] Für medizinische Zwecke haben erste, auf Nanomaterialien basierende Medikamente die Zulassung erhalten.^[35] Diese werden beispielsweise zum gesteuerten Wirkstofftransport eingesetzt. Sie tragen zudem zur Stabilisierung und dem Erreichen hoher lokaler Wirkstoffdosen bei.^[36] Weitere Beispiele sind in den Bereichen der Katalyse, der Oberflächenbeschichtung oder der Sensortechnik zu finden.^[34] Ein aktuelles Beispiel ist der Nachweis des Corona-Virus mittels Antigen-Schnelltest. Dieser enthält mit Antikörpern

verknüpfte AuNP, welche letztendlich die Test- und Kontrolllinie erzeugen und somit das Testergebnis anzeigen.^[37] Die Anwendung von Nanopartikeln in zahlreichen Bereichen ist Gegenstand aktueller Forschung, um weitere Einsatzgebiete z.B. in der medizinischen Therapie oder der Bildung zugänglich zu machen. Letzteres erfordert eine entsprechende Photofunktionalisierung der Nanopartikel. Für eine Immobilisierung auf der Partikeloberfläche eignen sich die Verbindungen der Lanthanoide (Ln) besonders gut. Dies ist auf ihre besondere Stellung im Periodensystem zurückzuführen.^[38–40]

1.2. Lanthanoid-Komplexe

Die Reihe der Lanthanoide (aus dem griechischen: „Lanthanähnliche“) bezeichnet die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente der Ordnungszahlen 58–71. Innerhalb der Gruppe werden von Cer bis Luthetium die $4f$ -Orbitale schrittweise aufgefüllt. Die Lanthanoide gehören zu den Seltenen Erden, welche neben den Lanthanoiden zusätzlich die Elemente Scandium und Yttrium mit einschließen. Namensgebend waren die zuerst als selten eingestuft Mineralien, aus denen die Metalle in Form von Oxiden (früher als „Erden“ bezeichnet) gewonnen wurden. Allerdings ist das Vorkommen der stabilen Seltenerdmetalle häufiger als beispielsweise das von Gold und Platin.^[41]

Ihre Charakteristik verdanken die Lanthanoide der besonderen Stellung der $4f$ -Orbitale. Diese liegen in einer der inneren Elektronenschalen des Atoms und werden durch die $5s$ - und $5p$ -Orbitale von der Umgebung abgeschirmt. Diese Abschirmung führt dazu, dass sich die Lanthanoide bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Als Beispiel hierfür ist vor allem die Wertigkeit zu nennen. So ist die dreiwertige Oxidationsstufe die beständigste

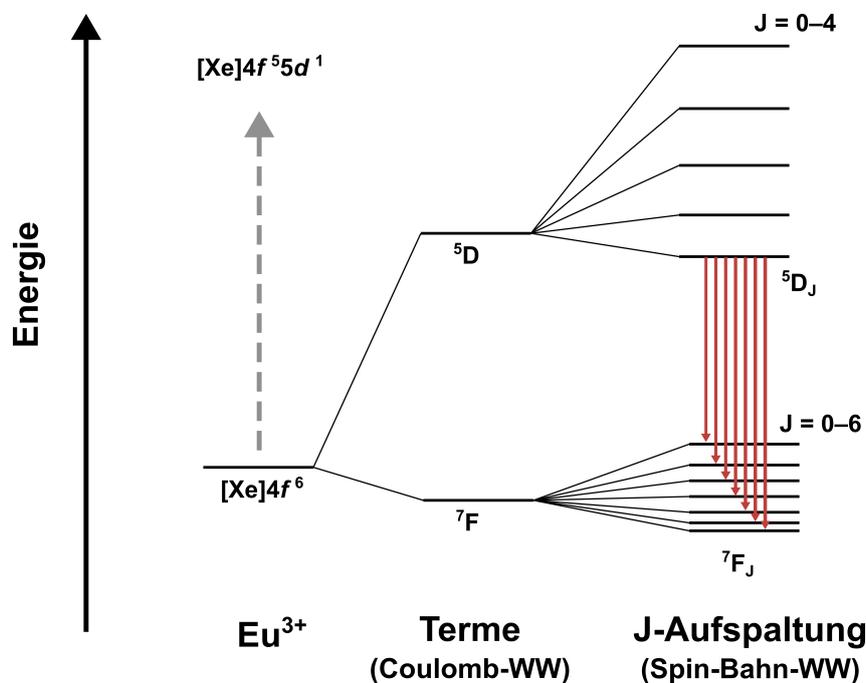


Abbildung 1.5.: Schematische Darstellung der Mehrelektronenzustände des Eu^{3+} -Ions. Die Aufspaltung erfolgt durch Coulomb- bzw. Spin-Bahn-Wechselwirkung.

Form aller Lanthanoide. Die trivalenten Lanthanoid-Ionen zeichnen sich durch ihre besonderen Lumineszenz-Eigenschaften aus. Die Emission basiert auf den $4f$ - $4f$ -Übergängen, welche sich aus den Mehrelektronenzuständen (Terme ^{2S+1}L) ergeben. Nach der Judd-Ofelt-Theorie werden diese durch Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufen und beinhalten die Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl L und die Multiplizität $(2S+1)$. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung erfahren die Terme eine weitere Aufspaltung unter Berücksichtigung der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J . Abbildung 1.5 zeigt diese Aufspaltung am Beispiel des Eu^{3+} -Ions.^[42,43] Da die $4f^5 5d^1$ -Zustände der trivalenten Spezies sehr energiereich sind, erfolgt die Anregung in die $4f$ -Zustände (5D_J). Die Übergänge vom 5D_0 -Niveau in die 7F_J -Zustände sind somit verantwortlich für die charakteristische Emission des Eu^{3+} -Ions. Durch die eingangs erwähnte Abschirmung der f -Zustände zeichnet sich die Emission der Lanthanoide durch definierte Linienpektren aus, welche eine vernachlässigbare Ligandenfeldaufspaltung zeigen und nahezu unabhängig von dem umgebenden Medium (z.B. Liganden oder Lösemittel) sind. Aufgrund der verbotenen f - f -Übergänge weisen die Emissionsbanden der Lanthanoid-Verbindungen eine geringe Intensität und lange Lebensdauern auf.^[44]

Die Lage der Emissionsbande kann durch die Wahl des Ln^{3+} -Ions bestimmt werden. So lässt sich der gesamte Spektralbereich von UV (Gd^{3+}) über Vis (Eu^{3+} , Tb^{3+}) bis hin zum NIR-Bereich (Yb^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+}) abdecken. Die Abstände der f -Zustände und die daraus resultierenden Übergänge gehen aus dem Dieke Diagramm hervor.^[46] Vor allem die im sichtbaren Bereich emittierenden Lanthanoid-Ionen (Eu^{3+} und Tb^{3+}) sind zahlreich in der Literatur beschrieben und bezüglich ihrer Lumineszenz-Eigenschaften eingängig untersucht worden. Da die f - f -Übergänge verboten sind, ist eine direkte Anregung der Lanthanoid-Ionen unwahrscheinlich und mit geringen Quantenausbeuten verbunden. Daher ist es essenziell, einen geeigneten Liganden zu wählen, der die Energie effektiv auf das Zentralatom übertragen kann, um die Population des angeregten Zustandes des Lanthanoid-Ions zu steigern. Dieser Effekt wird auch als sogenannter Antennen-Effekt bezeichnet. Somit nehmen die Liganden zwar keinen Einfluss auf die Lage der Emissionslinien, können aber die Intensität der Emission bzw. die Quantenausbeute steigern.^[47]

Als Liganden der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe dienen häufig Acetylacetonat-Derivate. Die bidentaten O-Donoren binden aufgrund der hohen Oxophilie der Lanthanoide stark an die trivalenten Lanthanoid-Ionen. Nach dem HSAB-Prinzip (von engl. *hard and soft acids and bases*) handelt es sich bei den Ln^{3+} -Ionen um harte Lewis-Säuren, welche durch eine harte Lewis-Base, wie beispielsweise Sauerstoff, gut komplexiert werden. Die Auswahl des Acetylacetonat-Derivats erfolgt unter Berücksichtigung der Energiezustände der Lanthanoid-Ionen und der Liganden. Abbildung 1.6 stellt vereinfacht die Energieübertragung der Liganden auf (A) die Eu^{3+} - und (B) die Tb^{3+} -Ionen dar. Nach der Anregung in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 des Liganden wird die Energie durch Interkombination (engl. *Intersystem Crossing*) (ISC) auf den Triplettzustand des Liganden (T_1) übertragen. Von diesem Zustand aus findet ein erlaubter Übergang auf den angeregten Zustand des Lanthanoid-Ions statt. Durch strahlende Relaxation wird die Energie in Form von Licht mit der für das Ln^{3+} -Ion charakteristische Wellenlänge der $4f$ - $4f$ -Übergänge abgegeben.^[45] Tatsächlich finden zahlreiche weitere Energieübertragungen statt, die zur Emission der Liganden, vibronischen Relaxationen oder Rücktransfer führen und die Quantenausbeute

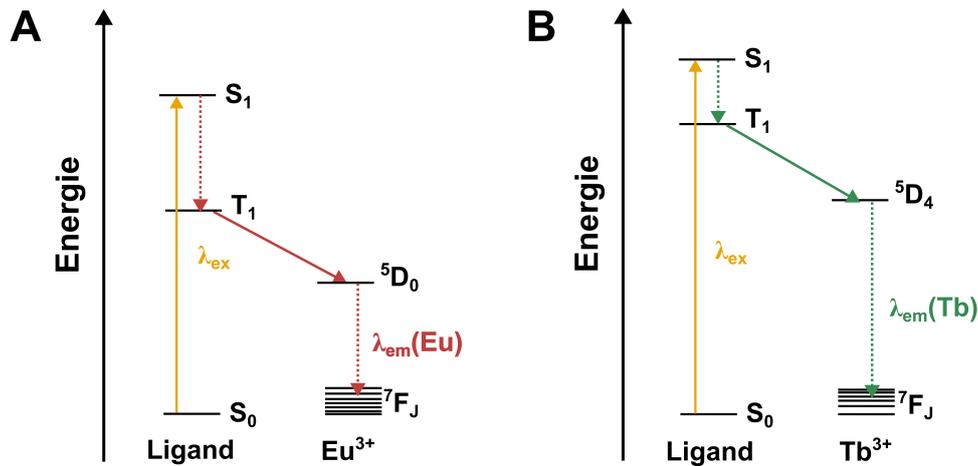


Abbildung 1.6.: Vereinfachte Darstellung des Energieübertrags der Anregungsenergie von den Antennen-Liganden auf (A) das Eu^{3+} -Ion und (B) das Tb^{3+} -Ion.^[45]

der $4f$ - $4f$ -Übergänge herabsetzen. Um einen effizienten Energieübertrag zu gewährleisten, muss deshalb der T_1 -Zustand des Liganden oberhalb des angeregten f -Zustandes liegen. Dies jedoch in ausreichend großem Abstand, um einen Rücktransfer durch beispielsweise thermische Anregung zu vermeiden.^[48] Nach Latvas empirischer Regel liegt der optimale Abstand zwischen den Energieniveaus im Bereich von 2000 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} ($0,25\text{ eV}$ – $0,50\text{ eV}$).^[49] Da sich die angeregten Zustände der Eu^{3+} - und der Tb^{3+} -Ionen energetisch stark unterscheiden, hat sich für das Eu^{3+} -Ion 2-Thenoyl-trifluoraceton (Htta) und für das Tb^{3+} -Ion Acetylaceton (Hacac) als guter Ligand erwiesen.^[50]

Neben den trivalenten Spezies sind für einige Elemente zusätzlich die Oxidationsstufen +2 (Sm, Eu, Tm, Yb) und +4 (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) bekannt. Dabei ist das Eu^{2+} -Ion aufgrund seines halb besetzten $4f$ -Orbitals das stabilste nicht-trivalente Lanthanoid-Ion. Während die divalenten Verbindungen von Yb, Sm und Tm durch ihre starke Reduktionskraft Wasser unter H_2 -Entwicklung zersetzen, sind die Eu^{2+} -Spezies aufgrund des vergleichsweise positiven Redoxpotentials in wässriger Lösung stabil ($E^\circ_{(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+})} = -0,35\text{ V}$). In Kontakt mit Sauerstoff wird es jedoch rasch zu Eu^{3+} oxidiert. Im Vergleich zu den definierten f - f -Übergängen der Eu^{3+} -Spezies unterscheiden sich die photophysikalischen Eigenschaften der Eu^{2+} -Verbindungen deutlich. Die angeregten f -Zustände (${}^6\text{P}_J$) des Eu^{2+} sind im Gegensatz zum Eu^{3+} sehr energiereich und liegen wesentlich höher als die ebenfalls unbesetzten $4f^6 5d^1$ -Zustände (Abbildung 1.7). Das außen liegende $5d$ -Orbital erfährt, anders als die $4f$ -Orbitale, keine Abschirmung, wodurch auch die Emission stark umgebungsabhängig ist. Deshalb zeigt die Emission aus dem $5d$ - $4f$ -Übergang eine breite Bande, wie sie auch für die Übergangsmetalle üblich ist und unter-

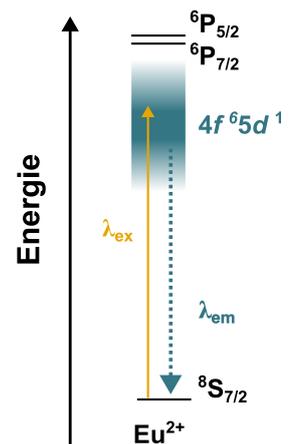


Abbildung 1.7.

scheidet sich somit deutlich vom Linienspektrum der Eu^{3+} -Emission.

Verglichen mit den trivalenten Europium-Komplexen sind aufgrund der Sensitivität gegenüber Sauerstoff deutlich weniger divalente Europium-Komplexe bekannt. Die ersten Eu^{2+} -Komplexe wurden in den 60er Jahren synthetisiert. Angefangen mit der Synthese des Sandwich-Komplexes EuCp_2 wurden vor allem makrozyklische Liganden wie Kronenether und Kryptanden in Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften untersucht.^[51,52] Bis heute sind eine Reihe weiterer divalenter Europium-Komplexe mit verschiedensten Liganden beschrieben, allerdings sind nur wenige davon ausreichend photophysikalisch charakterisiert.^[53]

Die Lanthanoide finden aufgrund ihrer hohen Photostabilität, langen Lebensdauern und scharfen Emissionsbanden in zahlreichen Gebieten Anwendung. Vor allem Europium in seiner trivalenten Form ist beispielsweise in Leuchtmitteln oder als Sicherheitsmarker in Geldscheinen zu finden.^[44]

1.3. Verknüpfung von Nanopartikeln und Lanthanoid-Komplexen

Um die Lanthanoide für weitere Anwendungen zugänglich zu machen, können Hybridmaterialien aus Komplex und Nanopartikel eingesetzt werden, um beispielsweise die Stabilität der Komplexe zu steigern oder die photophysikalischen Eigenschaften zu optimieren. Die Verknüpfung kann durch (i) das Einbetten in eine, meist oxidische, Partikelstruktur, (ii) elektrostatische Interaktion mit der Oberfläche bzw. der Oberflächenfunktionalisierung oder (iii) kovalente Bindungsknüpfung an die Partikeloberfläche erfolgen.^[40,54–57] Neben der Immobilisierung wird für die Hybridmaterialien unter anderem der Effekt der Lumineszenz-Auslöschung bzw. -Verstärkung adressiert. Dazu haben sich plasmonenaktive metallische Nanopartikel aus Gold und Silber bewährt.^[32] In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass sich die Plasmonenresonanz signifikant auf die Emission von Lanthanoid-Komplexen auswirken kann.^[58–60] Dabei unterscheidet man zwei Arten der Interaktion. Zum einen kann die Anregungswellenlänge mit der SPR wechselwirken und zum anderen ist die Interaktion der Emission mit der SPR in Betracht zu ziehen. Ersteres führt zu einer erhöhten Population der angeregten Zustände, welche die Zahl der emittierten Photonen erhöht. Die Wechselwirkung von Emission und SPR führt zu einer veränderten Lebensdauer der angeregten Zustände und nimmt somit ebenfalls Einfluss auf die Emission.^[61–63] Ob es bei Letzterem zur Lumineszenz-Verstärkung oder -Auslöschung kommt hängt von der Wechselwirkung des eingestrahnten Lichtes und der plasmonenaktiven Nanostruktur ab. Je nach Größe und Form des Partikels wird das einfallende Licht gestreut und/oder absorbiert.^[64] Ein hoher Absorptionsanteil führt im Allgemeinen zu einer Schwächung bzw. Auslöschung der Lumineszenz, da eine strahlungslose Relaxation stattfindet. Eine Verstärkung der Lumineszenz wird erreicht wenn das eingestrahlte Licht vom Nanopartikel elastisch und winkelabhängig gestreut wird (Mie-Streuung).

Zahlreiche dieser Ergebnisse stützen sich auf die Untersuchung eines einzelnen Moleküls, das in die Nähe eines plasmonenaktiven Partikels gebracht wird.^[58,60] Um die Interaktion unter realen Bedingungen (z.B. in Lösung) untersuchen zu können, ist es notwendig, die Komplexe in definiertem Abstand auf den Partikeln zu immobilisieren. Dies erfordert sowohl die Synthese plasmonenaktiver Nanopartikel als auch geeigneter Komplexe. Letztere müssen über die entspre-

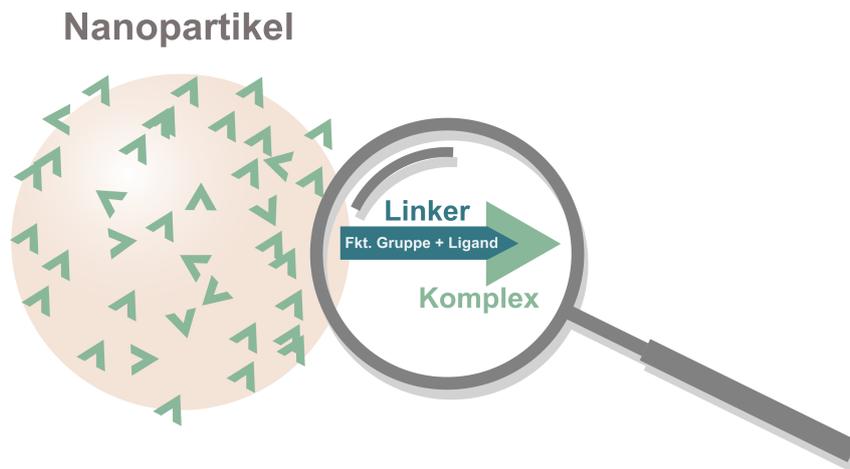


Abbildung 1.8.: Schematische Darstellung der photofunktionalisierten Nanopartikel. Der Nanopartikel und die Komplexe sind dabei über eine kovalente Bindung verknüpft. Der Linker besteht aus dem Liganden und der Funktionalisierung des Nanopartikels.

chenden Liganden verfügen, welche eine kovalente Bindung des lumineszenten Komplexes an die Nanopartikel gewährleisten. Abbildung 1.8 zeigt schematisch den Aufbau des funktionalisierten Nanopartikels. Der Partikel ist über einen Linker mit dem Komplex verknüpft, welcher aus der Funktionalisierung der Partikeloberfläche und dem Liganden des Komplexes gebildet wird.

Aufgrund ihrer Größe und der geringen Probenmenge ist es häufig herausfordernd, die Hybridmaterialien zu untersuchen. Dennoch haben sich zahlreiche Methoden zur Charakterisierung von funktionalisierten Nanopartikeln bewährt.^[65] Die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden werden im Folgenden kurz erläutert. Um die Partikelform, -größe und die Dispersität der Nanostrukturen zu bestimmen, werden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen durchgeführt. Die Aufnahme von TEM-Bildern ermöglicht es, Strukturen < 1 nm aufzulösen. Das Verfahren beruht auf der Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit der Probe. Diese wird möglichst dünn auf einen Kohlenstoff-Film aufgetragen, der eine geringe Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl zeigt. Wie der Name der Methode bereits andeutet, kommt der Kontrast durch die Durchlässigkeit des Elektronenstrahls nach Wechselwirkung mit der Probe zustande. Atome mit höherer Ordnungszahl streuen dabei den Elektronenstrahl deutlich stärker als Atome mit geringer Ordnungszahl. Somit können beispielsweise oxidische Beschichtungen von metallischen Nanopartikeln wie SiO_2 auf AuNP sichtbar gemacht werden. Zudem eignet sich für die Untersuchung der metallischen Nanostrukturen die Aufnahme von UV/Vis-Spektren. Die SPR tritt im UV/Vis-Spektrum als Extinktionsbande auf, welche die Summe der Absorption und Streuung darstellt. Durch die Breite und die Lage der Bande können Aussagen über die Dispersität, die Größe und die Form der metallischen Nanostrukturen getroffen werden.

Um die Oberfläche der Partikel zu charakterisieren, haben sich vor allem die UV/Vis- und die Lumineszenz-Spektroskopie sowie die Zeta-Potential Messung bewährt. Während bei der UV/Vis-Spektroskopie die Intensitätsschwächung von Licht (ultraviolett (UV) und sichtbar (engl. *visible*) (Vis)) in Abhängigkeit der Wellenlänge detektiert wird, werden bei der Lumineszenz-Spektroskopie die Banden strahlender Übergänge nach Anregung mit einer definierten Wellen-

länge aufgenommen. Verbindungen, die eine starke Absorption im UV- oder Vis-Bereich zeigen oder lumineszente Eigenschaften aufweisen, können auch in geringen Konzentrationen auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden. Die Messung des Zeta-Potentials (ζ) gibt zudem Auskunft über die elektrostatische Wechselwirkung in der Partikeldispersion und somit auch über die Oberflächenladung bzw. die Stabilität der Dispersion. Gemäß der DLVO-Theorie ist die Stabilität einer Dispersion dann gewährleistet, wenn die abstoßenden Wechselwirkungen gegenüber den anziehenden Wechselwirkungen überwiegen. Per Definition liegt für $\zeta < -25$ mV bzw. $\zeta > +25$ mV eine stabile Dispersion vor, in der die Partikel voneinander getrennt sind.^[66]

Quantitative Aussagen über die Funktionalisierung werden mittels ICP-MS-Analyse oder Thermogravimetrie (TG) getroffen. ICP-MS ist eine Kopplungstechnik, welche ein induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) zur Ionisierung nutzt und die Ionen anschließend durch Massenspektrometrie (MS) detektiert. Für die ICP-MS Untersuchung wird das gelöste Probenmaterial in einem Argon-Plasma atomisiert, anschließend ionisiert und massenspektrometrisch detektiert. Die Methode erlaubt eine Multi-elementanalyse der gelösten Bestandteile. Vor allem schwere Elemente wie die Übergangsmetalle oder die Lanthanoide lassen sich unter Einbeziehung eines Standards gut analysieren. Die Nachweisgrenze dieser Methode ist äußerst gering und erlaubt somit auch die Quantifizierung von sehr niedrig konzentrierten Proben und eignet sich daher gut für die Nanopartikel-Analytik. Bei der TG-Analyse wird die Probenmasse in Abhängigkeit der Temperatur aufgenommen. Dies eignet sich vor allem für die thermisch stabilen, oxidischen Partikel hervorragend, um die Liganden von der Oberfläche zu entfernen und über die Verringerung der Masse Rückschlüsse auf die Ligandenanzahl ziehen zu können.

In der vorliegenden Arbeit wird die Verknüpfung von Nanopartikeln mit lumineszenten Komplexen eingehend untersucht. Kapitel 2 beschäftigt sich mit der Synthese und der Beschichtung sphärischer Gold-Nanopartikel, der Synthese von Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexen sowie der Herstellung geeigneter Linker zur Verknüpfung des plasmonenaktiven Systems mit den Emitttern. In Kapitel 3 wird die Variation der Partikelform und die Auswirkung auf das SPR umfassend diskutiert. Abschließend behandelt Kapitel 4 die Übertragung der eingeführten Funktionalisierungsmöglichkeiten auf die Immobilisierung von weniger stabilen Eu^{2+} -Komplexen auf der SiO_2 -Oberfläche.

Die in den folgenden Kapiteln dargestellten Ergebnisse werden unter Einbeziehung der drei bereits veröffentlichten Publikationen und einem noch unveröffentlichten Manuskript diskutiert. Diese werden an entsprechender Stelle eingefügt und in Zusammenhang mit dem jeweiligen Kapitel gestellt. Der Eigenanteil sowie die Bedeutung der Publikationen für die Doktorarbeit wird jeweils im Voraus erläutert.

2 | Photofunktionalisierung mit trivalenten Lanthanoid-Komplexen

Dieses Kapitel beinhaltet die Photofunktionalisierung von Nanopartikeln mit trivalenten Lanthanoid-Komplexen. Durch Kombination von sphärischen AuNP und trivalenten Lanthanoid-Komplexen werden geeignete Systeme zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen der SPR und der Komplexemission synthetisiert. Diese Systeme sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Zum einen werden Referenzsysteme hergestellt, die eine identische Photofunktionalisierung besitzen, jedoch keinen plasmonenaktiven Kern tragen. Somit kann gewährleistet werden, dass die Eigenschaften tatsächlich auf die Interaktion des Emitters mit der SPR der Nanopartikel zurückzuführen sind. Zum anderen wird ein Kontrollexperiment durchgeführt, welches identische Partikel mit verschiedenen Emittoren gegenüber stellt. Die Komplexe werden so gewählt, dass die Emission des einen Emitters nicht mit der SPR überlappt (Eu^{3+} -Komplex), während der zweite Komplex (Tb^{3+} -Komplex) eine gute Überlappung mit der SPR zeigt.

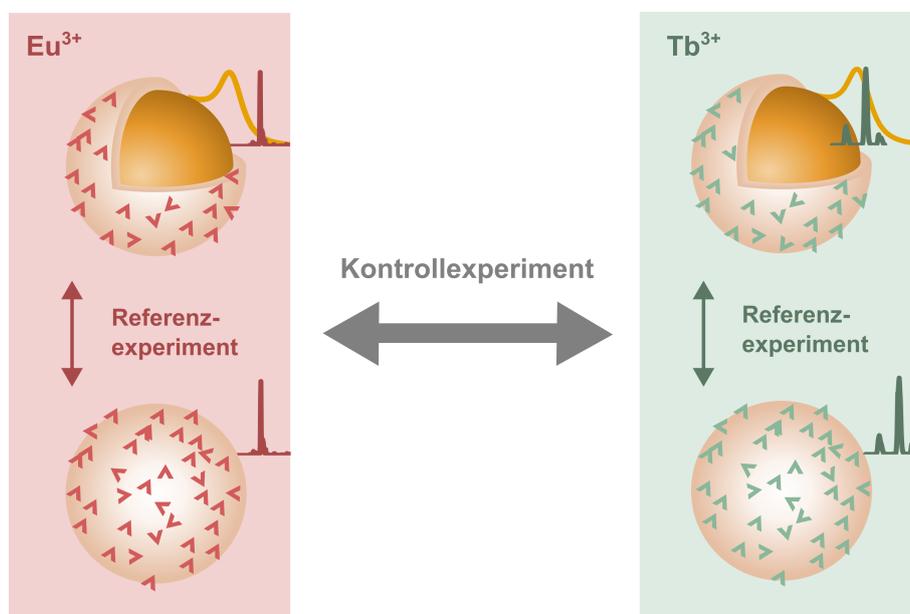


Abbildung 2.1.: Angestrebter Vergleich der photofunktionalisierten Partikel mithilfe der Durchführung von Referenz- und Kontrollexperimenten. Die angedeuteten Spektren stellen schematisch die Überlappung der Emission der Eu^{3+} - (rot) bzw. Tb^{3+} -Komplexe mit der Absorption der AuNP (gelb) dar.

2.1. Gold-Nanopartikel

Um die Wechselwirkung der SPR mit der Emission der Lanthanoid-Komplexe untersuchen zu können, werden folgende Anforderungen an die Partikel gestellt: Sie sollen eine (i) Plasmonenaktivität im sichtbaren Spektralbereich aufweisen, um mit der Emission der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe zu überlappen, (ii) eine gut funktionalisierbare Oberfläche besitzen, um die Komplexe kovalent immobilisieren zu können und (iii) stabil gegenüber organischen Lösemitteln sein, sodass eine gute Löslichkeit der Komplexe gewährleistet werden kann bzw. die Lumineszenzmessungen im nicht-wässrigen Medium durchgeführt werden können.

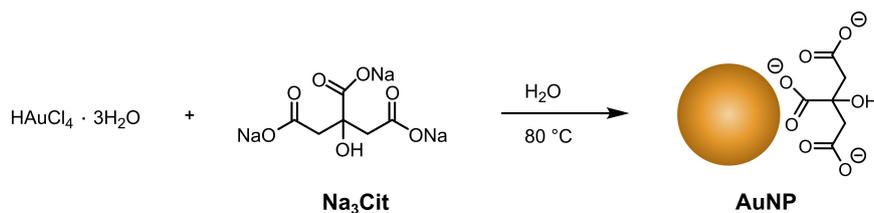
Zur Synthese plasmonenaktiver Nanopartikel fällt die Wahl auf Gold, da es inert und somit wenig anfällig für Oxidation ist und eine SPR im sichtbaren Spektrum aufweist.^[59] Aufgrund dieser Eigenschaften sind sowohl die Synthese als auch die Eigenschaften von AuNP ausführlich in der Literatur beschrieben.^[21,22,25,67,68] Darüber hinaus sind zahlreiche Beschichtungs- und Funktionalisierungsmöglichkeiten bekannt, die der Stabilisierung und der Modifikation der AuNP dienen.^[69-71]

2.1.1. Synthese der Gold-Nanopartikel

Zur Synthese der AuNP wird eine wässrige Lösung von Tetrachlorogoldsäure HAuCl_4 zum Sieden erhitzt und eine Lösung von Na_3Cit in H_2O injiziert (engl. *hot-injection*). Anschließend wird die Temperatur für 2 h konstant bei 80°C gehalten (Schema 2.1).^[72] Die zunächst gelbliche Lösung (bedingt durch die gelöste HAuCl_4) verfärbt sich nach Zugabe des Reduktionsmittels Natriumcitrat innerhalb weniger Minuten zunächst blau und anschließend tiefrot. Die charakteristische Färbung der gebildeten AuNP ist auf die SPR der Partikel zurückzuführen. Abbildung 2.2 zeigt das UV/Vis-Spektrum der AuNP mit einem Maximum von $\lambda_{max} = 521,5\text{ nm}$ sowie ein Foto der tiefroten AuNP-Dispersion.

Die TEM-Aufnahmen der monodispersen zeigen meist sphärische AuNP in verschiedenen Vergrößerungen (A und B) sowie die Größenverteilung des ermittelten Durchmessers (C) (Abbildung 2.3). Die Partikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von $d = 12,8\text{ nm}$ und zeigen zunächst keine Aggregation oder organische Ablagerungen zwischen den Partikeln. Somit sind die AuNP für eine Oberflächenfunktionalisierung geeignet.

Auch das stark negative Zeta-Potential ($\zeta = -28,2\text{ mV}$) spricht für eine stabile Partikeldispersion im wässrigen Medium, und zwar bedingt durch die (teilweise) deprotonierten Carboxylat-Gruppen des stabilisierenden Citrats. Die AuNP lassen sich nicht zentrifugieren oder trocknen,



Schema 2.1.: Synthese von AuNP mit Citrat als Reduktionsmittel und Stabilisierungsreagenz.

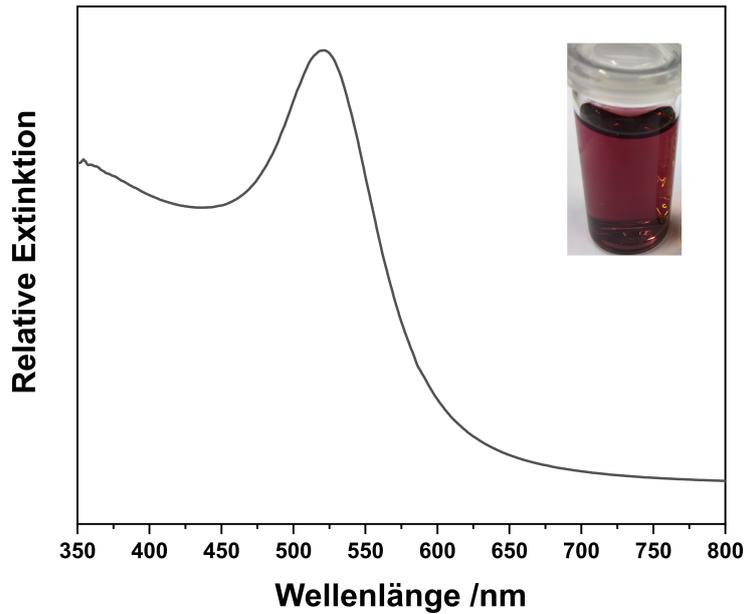


Abbildung 2.2.: UV/Vis-Spektrum der Citrat-stabilisierten AuNP zeigt die SPR mit einem Maximum von $\lambda_{max} = 521,5$ nm. Das Foto zeigt die SPR induzierte Farbigkeit der AuNP Dispersion.

da dies eine Aggregation der Nanopartikel zur Folge hätte. Um die Partikel über eine längere Zeit aufbewahren zu können, werden diese bei 4 °C gelagert.

Durch die Synthese der AuNP werden Partikel erhalten, die eine Plasmonenaktivität im sichtbaren Bereich zeigen und sich bedingt durch die schwach gebundenen Citrat-Liganden leicht funktionalisieren lassen. Allerdings sind die Partikel weder stabil gegenüber organischen Lösemitteln noch ermöglichen sie ein Referenzsystem, das keine Plasmonenaktivität aufweist. Daher wird die Gold-Oberfläche zunächst beschichtet, um anschließend die Photofunktionalisierung durchführen zu können.

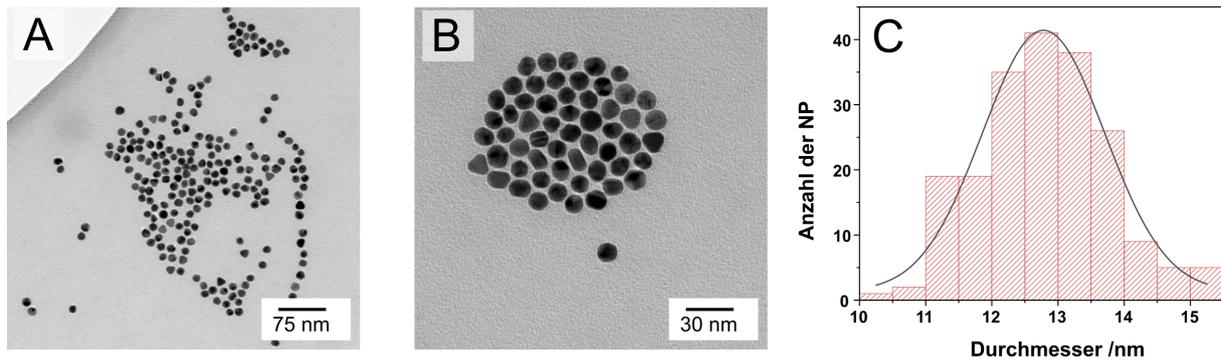
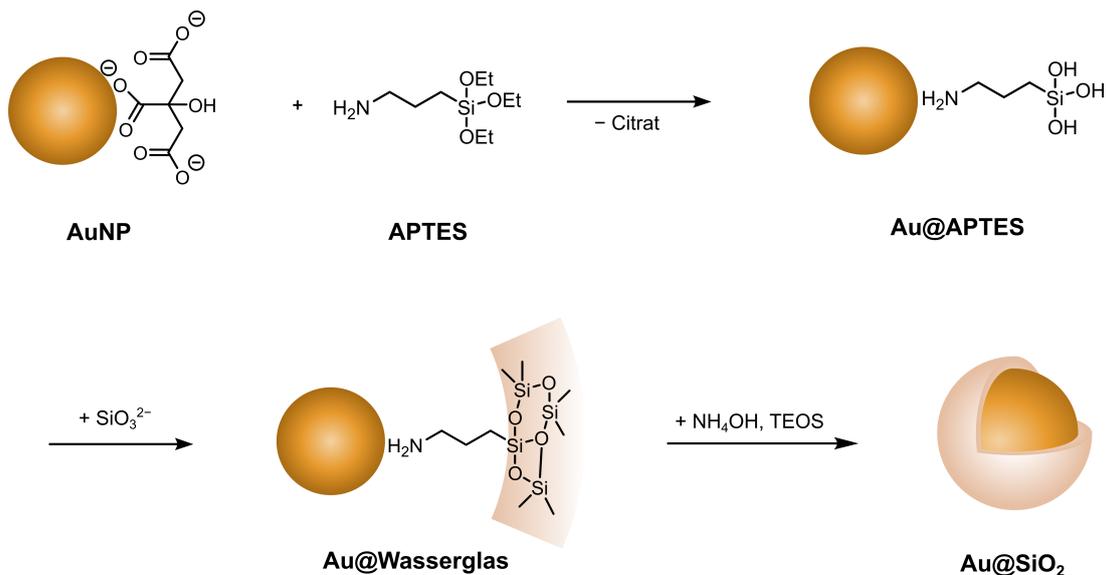


Abbildung 2.3.: TEM-Aufnahmen der AuNP in verschiedenen Vergrößerungen (A und B) sowie die Größenverteilung der Partikel (C).

2.1.2. Beschichtung der Gold-Nanopartikel

Die Funktionalisierung der Oberfläche soll neben der Stabilisierung der Partikel die Möglichkeit bieten, Komplexe kovalent an die Partikel zu binden. Die Gold-Oberfläche eignet sich dafür nur bedingt. Zwar werden häufig Thiole eingesetzt, um eine Verknüpfung durch die Wechselwirkung von Gold und Schwefel zu erhalten. Allerdings ist die Natur der Au-S-Bindung nicht abschließend geklärt.^[73-75] Besser eignet sich in diesem Fall eine SiO₂-Beschichtung, deren Oberfläche mit freien Hydroxyl-Gruppen besetzt ist. Diese kann durch Kondensationsreaktionen mit Organosilicaten leicht funktionalisiert werden. Die SiO₂-Beschichtung trägt maßgeblich zur Stabilisierung der AuNP, sowohl in Wasser als auch in organischen Lösemitteln, bei. Zudem ist SiO₂ inert und in einem weiten Spektralbereich transparent. Somit wird die Interaktion zwischen Partikel und Komplex weder durch Nebenreaktionen mit anderen Reaktanden noch durch optische Interferenzen behindert. Die Schichtdicke kann dabei genutzt werden, um den Abstand von Partikel und Komplex einzustellen. Um eine gute Interaktion des lumineszenten Komplexes mit der SPR zu gewährleisten, soll die Dicke der SiO₂-Schale nicht mehr als 5 nm betragen.

Da die Affinität von Gold gegenüber SiO₂ sehr gering ist, kommt es bei der Beschichtung häufig zur Destabilisierung der AuNP. Aufgrund dessen ist es üblich, die Oberfläche der AuNP im ersten Schritt zu stabilisieren, wie beispielsweise mit einem Liganden oder einem Polymer, und erst im Anschluss mit SiO₂ zu beschichten.^[76] Liz-Marzán et al. haben eine elegante Synthese entwickelt, um die Stabilisierung der AuNP direkt mit der Einführung einer Organosilan-Gruppe an der Oberfläche der AuNP kombiniert.^[77] Schema 2.2 zeigt die SiO₂-Beschichtung der AuNP nach der Stabilisierung durch 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES). Das Amin bindet aufgrund der höheren Gold-Affinität von Stickstoff im Vergleich zum Sauerstoff an die Oberfläche und verdrängt so das Citrat. Die nun freien Organosilan-Gruppen werden in Anwesenheit von H₂O hydrolysiert und bieten nun einen gezielten Ausgangspunkt für die SiO₂-Beschichtung. Dies hat



Schema 2.2.: SiO₂-Beschichtung der AuNP durch Stabilisierung mittels APTES.

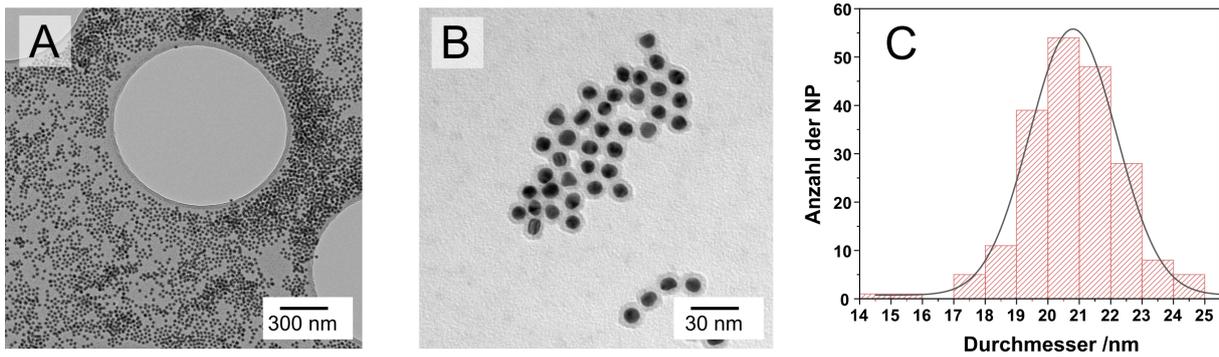


Abbildung 2.4.: TEM-Aufnahmen der Au@SiO₂ in verschiedenen Vergrößerungen (A und B) sowie die Größenverteilung der Partikel (C).

zusätzlich den Vorteil, dass das SiO₂-Wachstum bevorzugt an den AuNP erfolgt und sich keine freien SiO₂-NP bilden. Nach der Zugabe von Wasserglaslösung (SiO₃²⁻) und dem anschließenden Altern über Nacht bildet sich eine sehr dünne SiO₂-Schicht auf der Oberfläche der AuNP. Diese ist in der TEM-Aufnahme nicht sichtbar (siehe Anhang, Abbildung B.30) schützt aber die Oberfläche der AuNP durch die effektive Abstoßung der Hydroxyl-Gruppen, vor Aggregation. Dies erlaubt das Überführen der Partikel in H₂O/EtOH, um anschließend das Wachstum der SiO₂-Schale zu initiieren. Dazu werden nacheinander TEOS und NH₄OH zugegeben, um die Kondensation an der Oberfläche der AuNP fortzusetzen. Eine detaillierte Beschreibung der Kondensationsreaktion erfolgt in Abschnitt 2.2. Die Dicke der SiO₂-Beschichtung lässt sich durch das Verhältnis von H₂O und EtOH sowie der Menge an TEOS bzw. NH₄OH einstellen. Mit einem H₂O/EtOH-Verhältnis von 1:4 und der Zugabe von TEOS (80 µL) und NH₄OH (346 µL) werden SiO₂-beschichtete AuNP (Au@SiO₂) mit einer Schichtdicke von 4 nm erhalten. Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 2.4 (A und B) zeigen die gleichmäßig beschichteten, sphärischen Au@SiO₂ mit einer engen Größenverteilung (C) und einem Gesamtdurchmesser von $d = 20,8$ nm. Zudem sind keine SiO₂-NP ohne Goldkern erkennbar, was für ein selektives SiO₂-Wachstum auf der Gold-Oberfläche spricht.

Das Zeta-Potential beträgt nach der SiO₂-Beschichtung $\zeta = -24,2$ mV und ist verglichen mit dem Zeta-Potential der AuNP nahezu unverändert. Die freien, (teilweise) deprotonierten Hydroxyl-Gruppen der gebildeten SiO₂-Schale führen ebenso wie die freien Carboxyl-Gruppen zu einem stark negativen Potential. Die Absorptionsbande der beschichteten Au@SiO₂ zeigt eine leichte bathochrome Verschiebung ($\Delta\lambda = 8$ nm) mit einem Maximum von $\lambda_{max} = 530$ nm im Vergleich zu den Citrat-stabilisierten AuNP (Abbildung 2.5) und ist auf die Änderung des umgebenden Mediums der AuNP zurückzuführen. Der höheren Brechungsindex (n) von SiO₂ ($n = 1.456$) im Vergleich zu dem des Lösemittels EtOH ($n = 1.362$) bedingt eine Änderung der SPR.^[77]

Die gleichmäßige SiO₂-Beschichtung stabilisiert die sphärischen AuNP gegenüber Lösemitteln und ermöglicht eine kovalente Bindungsknüpfung durch die Einführung der aktiven SiO₂-Oberfläche. Die SPR liegt im sichtbaren Spektralbereich und wird durch die SiO₂-Beschichtung nur geringfügig beeinflusst. Dies ermöglicht die Photofunktionalisierung der Au@SiO₂ mit lumi-

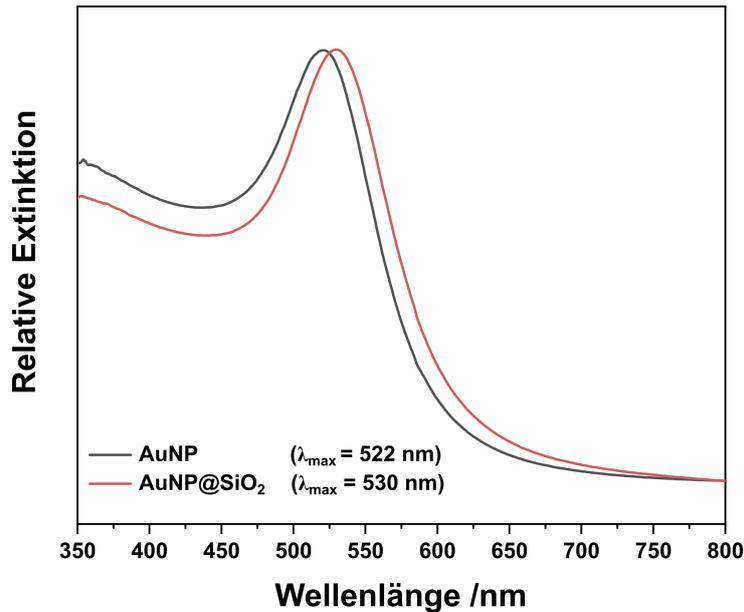


Abbildung 2.5.: UV/Vis-Spektren der AuNP (schwarz) und Au@SiO₂ (rot).

neszenten Komplexen und die Überlappung einer Emission im Bereich $\lambda \approx 520 \text{ nm}$ mit der SPR der Partikel. Ebenso bietet die SiO₂-Beschichtung die Möglichkeit SiO₂-NP ohne Goldkern als Referenz herzustellen, welche die gleiche Oberfläche wie auch die Au@SiO₂ besitzen und sich nach dem gleichen Prinzip funktionalisieren lassen. Somit sind alle in Abschnitt 2.1 genannten Kriterien erfüllt und die Au@SiO₂ Kern-Schale (engl. *core-shell*)-Partikel sind geeignete Kandidaten für eine anschließende Photofunktionalisierung.

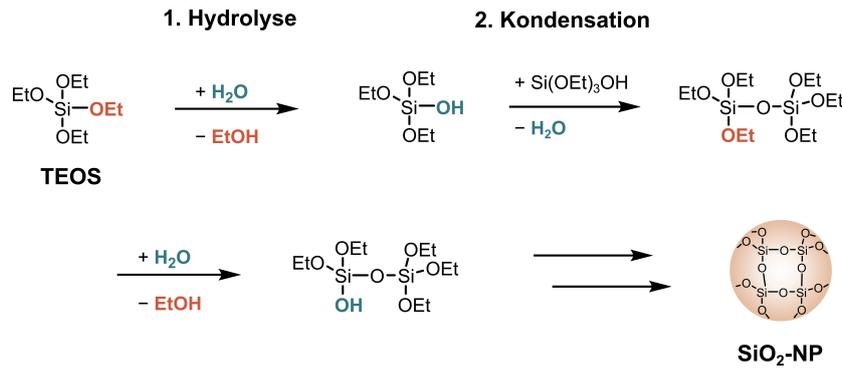
2.2. Siliciumdioxid-Nanopartikel

Die SiO₂-NP dienen als Referenzpartikel, um die Emission der Lanthanoid-Komplexe auf der Partikeloberfläche ohne Wechselwirkung mit der Plasmonenaktivität zu untersuchen. Aus diesem Grund beschäftigt sich der nächste Abschnitt mit der Synthese von SiO₂-NP, die in der gleichen Größenordnung wie die Au@SiO₂ liegen.

2.2.1. Synthese der Siliciumdioxid-Nanopartikel nach der Stöber-Methode

Nach der klassischen Stöber-Methode wird unter heftigem Rühren TEOS tropfenweise zu einer Mischung aus EtOH, H₂O und NH₄OH gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.^[29] Die Partikelbildung erfolgt durch Hydrolyse und Kondensation des Orthosilicats TEOS. Abbildung 2.3 zeigt die schrittweise Vernetzung der TEOS Moleküle unter Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes. Es bildet sich eine opaleszente Dispersion, welche unter reduziertem Druck eingengt und anschließend zentrifugiert wird. Der Überstand mit den unreaktierten Edukten wird verworfen und der Rückstand mehrfach mit EtOH gewaschen und anschließend getrocknet. Die SiO₂-NP werden quantitativ als farbloses Pulver erhalten.

Die Vollständigkeit der Kondensation lässt sich mittels Infrarot (IR)-Spektroskopie und TG-



Schema 2.3.: Synthese der SiO₂-NP nach der Stöber Methode ausgehend von TEOS.

Analyse überprüfen. Das IR-Spektrum der Partikel, dargestellt in Abbildung 2.6, zeigt die Banden der SiO₂-NP nach der Synthese (schwarz) und nach dem Erhitzen auf 700 °C (rot). Letztere werden im Folgenden als SiO₂(T)-NP bezeichnet. Nach der Synthese sind zunächst die Banden der Si–O–Si- ($\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$ und 750 cm^{-1}), Si–OH- ($\nu = 1000 \text{ cm}^{-1}$) und OH-Schwingungen ($\nu = 3500 \text{ cm}^{-1}$ – 3000 cm^{-1}) zu erkennen, wie sie für SiO₂ typisch sind. Die schwache Bande im Bereich 3000 cm^{-1} ist den CH₃- und CH₂-Gruppen der nicht hydrolysierten Ethoxy-Gruppen (OEt) und eingeschlossenen Lösemittelmolekülen zuzuordnen. Nach dem Tempern auf 700 °C sind die Si–OH- und OH-Banden im roten Spektrum der SiO₂(T)-NP nicht mehr erkennbar, was für eine vollständige Kondensation spricht. Die Bande im Bereich $\nu \approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ besteht weiterhin und lässt vermuten, dass entweder noch Lösemittelmoleküle oder Ethoxy-Gruppen vorhanden sind, welche bis zu einer Temperatur von 700 °C nicht ausgetrieben werden bzw. kondensieren.

Die TG-Analyse komplettiert die Ergebnisse der IR-Analytik mit einer zweistufigen Reduktion

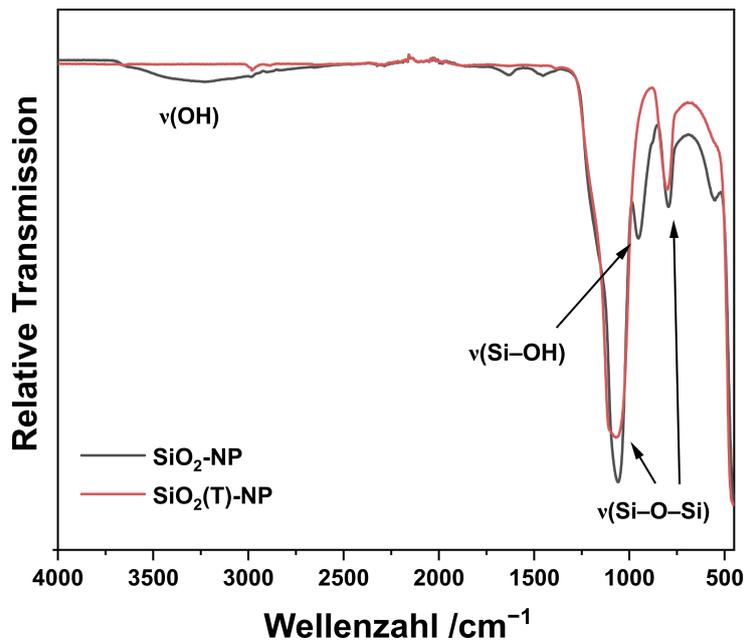


Abbildung 2.6.: IR-Spektren der SiO₂-NP vor (schwarz) und nach dem Erhitzen auf 700 °C (rot).

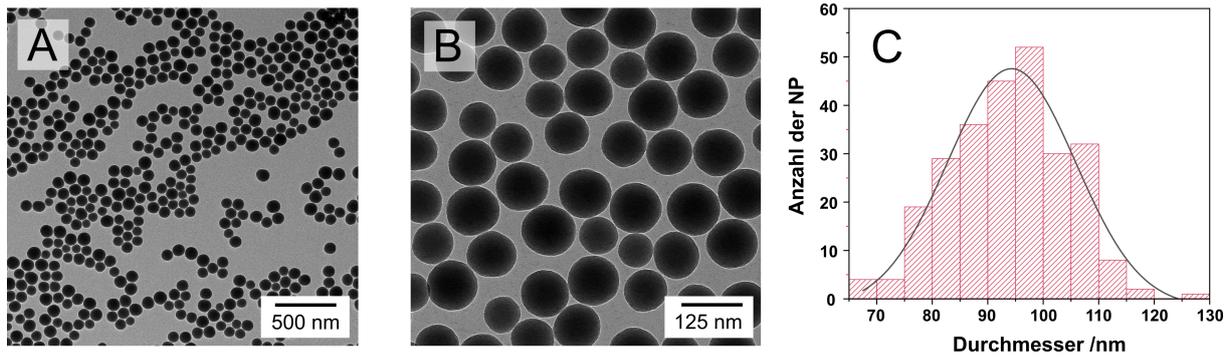


Abbildung 2.7.: TEM-Aufnahme von den SiO₂-NP in verschiedenen Vergrößerungen (A und B), sowie die Größenverteilung der Partikel (C).

der Masse (siehe Anhang, Abbildung B.34). Die erste Stufe, bis ca. 200 °C, ist vermutlich auf anhaftendes bzw. eingeschlossenes Lösemittel (EtOH) zurückzuführen. Die Massenreduktion bis zu einer Temperatur von 700 °C wird der Kondensation der übrigen Hydroxyl- bzw. Ethoxy-Gruppen im Inneren der Partikel zugesprochen.^[78] Somit wird deutlich, dass eine vollständige Kondensation des Orthosilicats erst nach dem Erhitzen auf 700 °C erfolgt.

Abbildung 2.7 zeigt die synthetisierten SiO₂-NP mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $d = 94,3$ nm. Die TEM-Aufnahmen (A und B) zeigen gleichmäßig verteilte, sphärische Partikel, welche nicht zur Aggregation neigen. Die Größenverteilung (C) zeigt Partikel mit einer etwas breiten, aber dennoch monodispersen Größenverteilung mit einem PDI von 0,06. Im Allgemeinen variiert die durchschnittliche Größe der Nanopartikel trotz gleicher Ansatzgröße und Konzentration der Reaktanden zwischen 60 nm und 100 nm. Ursache dafür können *pH*-Wert Schwankungen im Wasser sein, da der *pH*-Wert einen erheblichen Einfluss auf die Hydrolysegeschwindigkeit des Precursors TEOS und somit auf die Partikelbildung hat. Um die Konzentration der Fremdionen und somit auch die *pH*-Schwankungen möglichst gering zu halten, wird zur Partikel-Synthese Reinstwasser (18,2 MΩ cm) eingesetzt.

Die TEM-Aufnahmen der SiO₂(T)-NP zeigen ebenfalls vereinzelte Partikel (siehe Anhang, Abbildung B.33). Daher ist davon auszugehen, dass beim Tempern ausschließlich die Hydroxyl-Gruppen innerhalb eines Partikels jedoch nicht zwischen den Partikeln kondensieren. Somit können die SiO₂(T)-NP für weitere Funktionalisierungen eingesetzt werden.

Das Zeta-Potential liegt aufgrund der (teilweise) deprotonierten Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche im negativen Bereich ($\zeta = -38,7$ mV). Der stark negative Wert des Zeta-Potentials spricht für eine effektive Abstoßung der Oberfläche und somit für eine hohe Stabilität der Partikel. Da die Oberfläche der SiO₂-NP durch die Hydroxyl-Gruppen eine negative Oberflächenladung besitzt, ist eine Stabilisierung durch Polymere oder Liganden nicht notwendig. Dies führt dazu, dass sich die Partikel sogar trocknen und redispersieren lassen. Nach dem Erhitzen auf 700 °C liegt das Zeta-Potential ($\zeta = -46,5$ mV) nach wie vor im stark negativen Bereich, was für eine weiterhin aktive Oberfläche und eine stabile Dispersion spricht.

Die Stöber-Synthese stellt somit eine einfache und schnelle Methode dar, um SiO₂-NP im Gramm Maßstab herzustellen. Allerdings liegt der durchschnittliche Durchmesser der SiO₂-NP

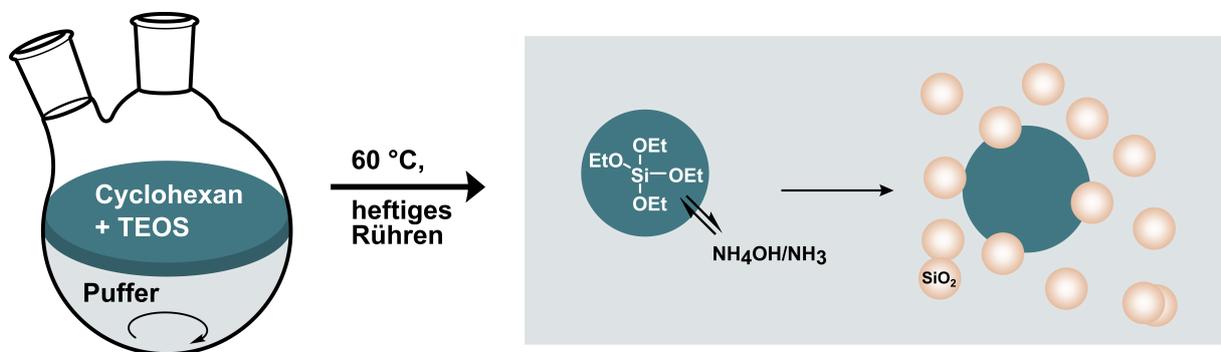
($d = 94,3 \text{ nm}$) deutlich über dem der Au@SiO_2 ($d = 20,8 \text{ nm}$). Zwar kann eine Größenkontrolle über die TEOS-Konzentration, den pH-Wert und die Temperatur erfolgen, allerdings bewegt sich die Partikelgröße der klassischen Stöber Methode zwischen 50 nm und $2 \mu\text{m}$.^[79] Daher eignet sich diese Methode aufgrund der großen Ansatzgröße und der leichten Handhabbarkeit gut um eine Photofunktionalisierung zu etablieren. Allerdings ist die Vergleichbarkeit mit den Au@SiO_2 nur bedingt gegeben. Um kleinere Partikel zu erhalten, welche einen ähnlichen Durchmesser wie die beschichteten Au@SiO_2 aufweisen, werden üblicherweise Additive oder Zweiphasensysteme eingesetzt.^[80] Diese Synthesen werden in kleineren Maßstäben durchgeführt und erzielen deutlich geringere Ausbeuten. Die hergestellten Partikel mit geringerem Durchmesser werden im Folgenden als $\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NP}$ (von engl. *small*) bezeichnet.

2.2.2. Synthese der Siliciumdioxid-Nanopartikel nach der Mikroemulsionsmethode

Die Mikroemulsionsmethode ist eine Weiterentwicklung des klassischen Sol-Gel-Prozesses. Die Reaktanden werden durch nicht-mischbare Lösemittel voneinander separiert und können somit nur langsam an der Grenzfläche reagieren. Zusätzlich verlangsamen Additive oder Puffer die Geschwindigkeit der Hydrolyse und tragen somit zur kontrollierten Synthese kleiner, monodisperser Partikel bei.^[81-84]

Die Mikroemulsionsmethode nach Quan et al. nutzt ein $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Puffersystem, um eine gleichmäßige Hydrolyse zu garantieren, sowie die räumliche Trennung der Reaktanden durch das Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{Cyclohexan}$.^[84] Schema 2.4 zeigt die Bildung der $\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NP}$ ausgehend von TEOS, welches in der organischen Phase getrennt von der wässrigen Pufferlösung vorliegt. An der Grenzfläche findet die Hydrolyse statt, gefolgt von der Kondensation des Orthosilicats. Aufgrund der hydrophilen Oberfläche befinden sich die $\text{SiO}_2\text{-NP}$ nach der Partikelbildung in der wässrigen Phase. Die organische Phase kann mit den unreaktierten Edukten nach der Reaktion abgetrennt werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass im Anschluss keine Additive abgetrennt werden müssen und vergleichsweise große Ansätze möglich sind.

Basierend auf der beschriebenen Mikroemulsionsmethode wird ein $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Puffer auf 60°C erhitzt und anschließend TEOS in Cyclohexan zugegeben. Um die Mikroemulsion zu erzeugen



Schema 2.4.: Synthese der kleinen $\text{SiO}_2\text{-NP}$ nach der Mikroemulsionsmethode ausgehend von TEOS in einem Zweiphasen-System.

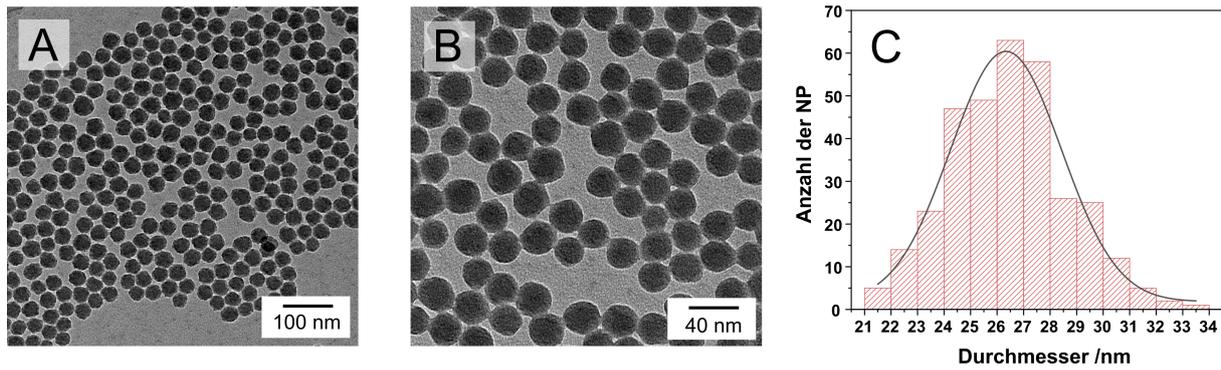


Abbildung 2.8.: TEM-Aufnahme von den SiO₂(sm)-NP in verschiedenen Vergrößerungen (A und B) sowie die Größenverteilung der Partikel (C)

gen, wird das Reaktionsgemisch für 24 h heftig gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird ein opaleszentes Reaktionsgemisch erhalten. Die organische Phase wird entfernt und die wässrige Phase durch Zentrifugation aufgearbeitet. Durch geeignete Zentrifugationsgeschwindigkeit werden zunächst größere Partikel entfernt. Die TEM-Aufnahme (Anhang in Abbildung B.31) zeigt die abgetrennten Partikel im ersten Waschschrift. Es ist erkennbar, dass neben Partikeln mit großem Durchmesser auch SiO₂(sm)-NP entfernt werden. Dies trägt zur deutlich geringeren Ausbeute (14 %) der SiO₂(sm)-NP bei. Ein Herabsetzen der Zentrifugationsgeschwindigkeit bzw. -dauer liefert keine höheren Ausbeuten, da die großen Partikel in Folge dessen unvollständig abgetrennt werden. Nach dem Waschen der übrigen Partikel werden SiO₂(sm)-NP mit einem durchschnittlichen Durchmesser von $d = 26,4$ nm erhalten. Abbildung 2.8 zeigt die TEM-Aufnahmen der Partikel in verschiedenen Vergrößerungen (A und B) sowie die Größenverteilung (C). Die TEM-Aufnahmen zeigen eine Gleichverteilung sphärischer, monodisperser Partikel, und zwar übereinstimmend mit der Größenverteilung. Der durchschnittliche Durchmesser ist deutlich geringer im Vergleich zu den SiO₂-NP. Das Zeta-Potential der SiO₂(sm)-NP ist vergleichbar ($\zeta = -36,3$ mV) mit dem der SiO₂-NP ($\zeta = -38,7$ mV) und deutet auch hier auf eine effektive Abstoßung und somit auf stabile Partikel hin. Das farblose Pulver lässt sich ebenfalls leicht redispergieren.

Die SiO₂(sm)-NP stellen mit einem Durchmesser von $d = 26,4$ nm ein geeignetes Referenzsystem ohne plasmonenaktiven Kern dar. Zusätzlich stehen die SiO₂-NP zur Verfügung, um eine geeignete Funktionalisierung der Oberfläche zu etablieren. Diese kann anschließend auf die, in der Herstellung deutlich aufwendigeren, Au@SiO₂ und SiO₂(sm)-NP übertragen werden.

2.3. Synthese und Charakterisierung der trivalenten Lanthanoid-Komplexe

Nachdem geeignete plasmonenaktive Nanopartikel synthetisiert und beschichtet wurden, sind im nächsten Schritt geeignete Emitter für die Photofunktionalisierung der Partikeloberfläche erforderlich. Um die Wechselwirkung der SPR mit der Emission optimal untersuchen zu können, werden zwei Emitter gesucht, die (i) möglichst ähnliche Koordinationseigenschaften be-

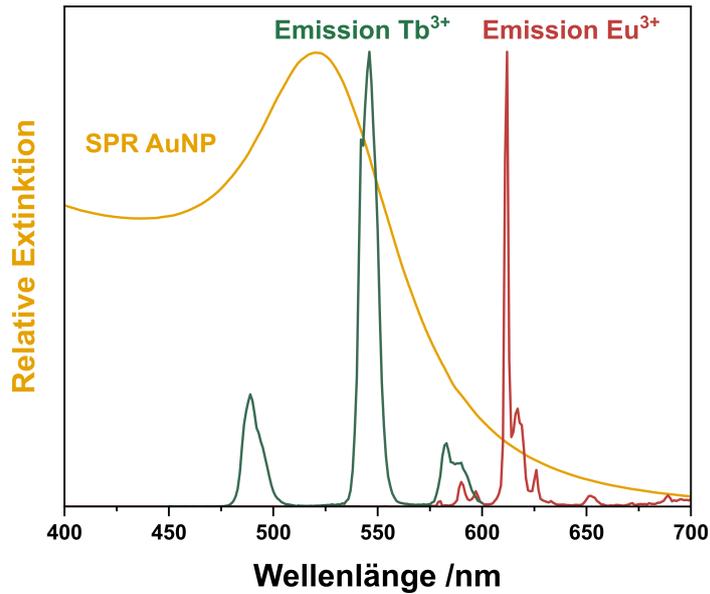


Abbildung 2.9.: Überlappung der AuNP-induzierten SPR mit der Emission von Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen.

sitzen, um vergleichbare Kontrollexperimente durchführen zu können, (ii) gute identifizierbare/charakteristische Emissionsbanden aufweisen, sodass die Emittter auf der Partikeloberfläche leicht identifiziert werden können und (iii) unterschiedlich gute Überlappung mit der SPR ($\lambda \approx 520 \text{ nm}$) zeigen. Letzteres wurde eingangs als Kontrollexperiment eingeführt und erlaubt es, eindeutige Rückschlüsse auf die Wechselwirkung von Emission und SPR zu ziehen.

Besonders geeignet sind die Komplexe der chemisch eng verwandten Lanthanoide. Neben den ähnlichen Komplexbildungseigenschaften zeigen die Ln^{3+} -Ionen nach Anregung im UV-Bereich scharfe Emissionslinien in verschiedenen Spektralbereichen. Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, wird die Lage der Emissionslinien hauptsächlich durch das Lanthanoid-Ion und nur geringfügig von der Umgebung beeinflusst. Somit bleibt die Emission auch von der Funktionalisierung weitestgehend unbeeinflusst, was eine gute Identifizierbarkeit auf der Partikeloberfläche erlaubt. Die Emissionsbanden der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen liegen im sichtbaren Bereich und eignen sich hervorragend für die Untersuchung der Wechselwirkung der SPR mit der Komplex-Emission. Während die rote Emission der Eu^{3+} -Spezies nur eine geringe Überlappung mit der SPR der AuNP zeigt, liegt die grüne Emission des Tb^{3+} -Ions im Bereich des SPR der zuvor hergestellten AuNP (Abbildung 2.9).

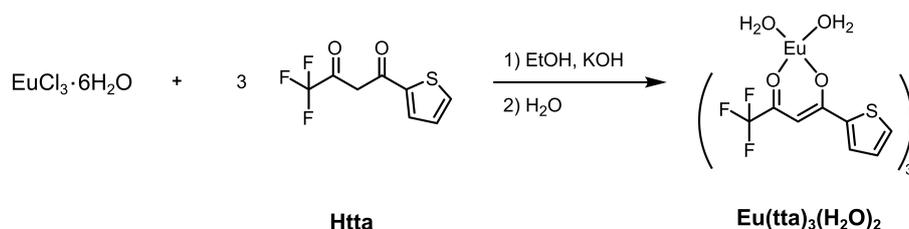
Zur Photofunktionalisierung sollen Acetylacetonat-Komplexe dienen, welche einen effizienten Energieübertrag auf das Zentralion gewährleisten. Üblicherweise koordinieren jeweils drei Acetylacetonat-Liganden an ein Zentralatom, was eine Koordinationszahl (KZ) von sechs ergibt. Die KZ der Lanthanoid-Ionen liegt typischerweise bei 7–9, sodass durch die Acetylacetonat-Liganden nicht alle Koordinationsstellen besetzt sind. Die freien Koordinationsstellen werden häufig aufgrund der Oxophilie der Ln^{3+} -Ionen durch Aqua-Liganden besetzt. Diese monodentaten Liganden können allerdings leicht ausgetauscht werden, wie beispielsweise durch die Einführung eines weiteren bidentaten Liganden. Mit einem Ln/Ligand-Verhältnis von 1:1 bietet dieser

einen idealen Verknüpfungspunkt von Partikel und Zentralatom. Geeignete Kandidaten hierfür sind die heterozyklischen Liganden 2,2'-Bipyridin (Bipy) und 1,10-Phenanthrolin (Phen). Beide Liganden zeigen aufgrund ihres aromatischen Charakters eine starke Absorption im UV-Bereich, wodurch der Energieübertrag auf das Zentralion und somit die Quantenausbeute nochmals gesteigert werden kann.^[85]

Im Folgenden werden die Synthese und Charakterisierung sowie die photophysikalischen Eigenschaften der literaturbekannten Eu^{3+} -Komplexe $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ und der Tb^{3+} -Komplexe $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ im Detail beschrieben.^[86–89]

2.3.1. Europium-Komplexe

Die Synthese der trivalenten Eu-Komplexe erfolgt ausgehend von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dieses wird mit der dreifachen Menge des deprotonierten Acetylaceton-Derivat Htta in EtOH zur Reaktion gebracht, um $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ zu erhalten (siehe Schema 2.5). Der Komplex ist sehr gut in EtOH löslich, allerdings unlöslich in H_2O und kann daher durch H_2O -Zugabe als pulveriger Feststoff ausgefällt werden.

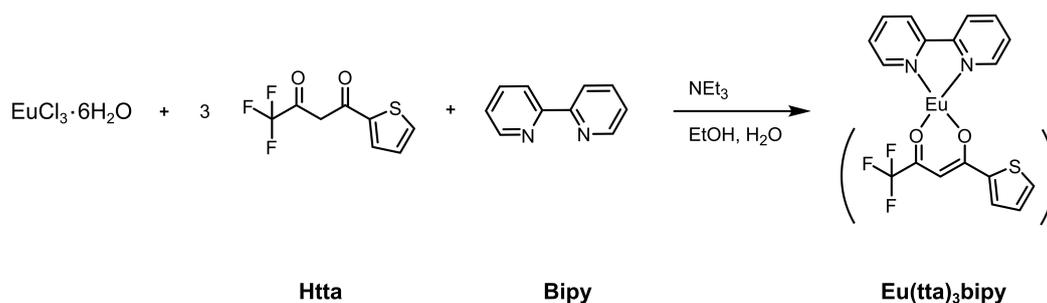


Schema 2.5.: Darstellung von $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ausgehend von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Htta.

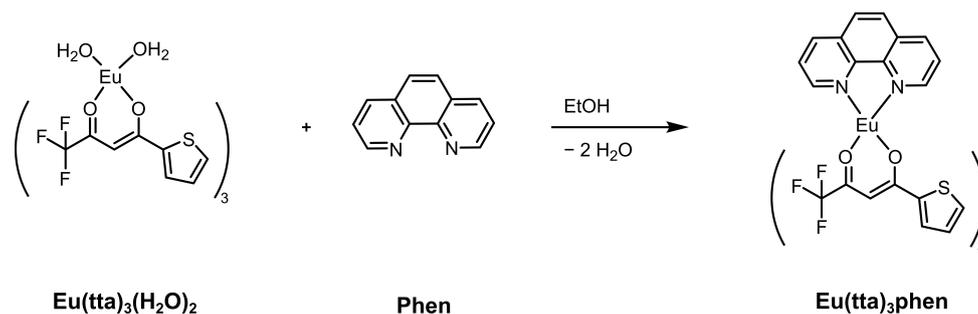
Die Komplexe $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ können entweder ausgehend von $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ durch den Austausch der H_2O Liganden oder alternativ durch die stöchiometrische Reaktion von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit den Liganden hergestellt werden. Es wird jeweils der Reaktionstyp gewählt, welcher höhere Ausbeuten liefert. Im Falle von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ wird der Komplex ausgehend von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und den Liganden Htta und Bipy synthetisiert. Die Deprotonierung des Htta erfolgt durch die Zugabe der Base Triethylamin (NEt_3) (Schema 2.6). Im Gegensatz zu dem Aqua-Komplex ist der gebildete $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ Komplex in EtOH schwer löslich und fällt direkt nach der Bildung als pulveriger Feststoff aus.

Zur Synthese von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ wird der Aqua-Komplex $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ in EtOH gelöst und in stöchiometrischem Verhältnis mit Phen versetzt (Schema 2.7). Auch $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ ist in EtOH schwer löslich und fällt direkt nach der Bildung als pulveriger Feststoff aus.

Die erfolgreiche Bildung der Komplexe kann durch Kernspinresonanz (engl. *nuclear magnetic resonance*) (NMR)-Spektroskopie verfolgt werden (siehe Anhang, Abbildungen B.1, B.2 und B.3). Im ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ sind ausschließlich Protonen des Acetylaceton-Liganden (tta) zu finden. Die drei Signale im Bereich $\delta = (7,44\text{--}6,32)$ ppm werden jeweils den drei Protonen des Thiophens zugeordnet. Das Singulett ($\delta = 3,74$ ppm) stammt von der Methylen-Gruppe zwischen den beiden Carbonyl-Gruppen des tta-Liganden. Die Signale der



Schema 2.6.: Darstellung von $\text{Eu(tta)}_3\text{bipy}$ ausgehend von $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und den Liganden Htta und Bipy.



Schema 2.7.: Darstellung von $\text{Eu(tta)}_3\text{phen}$ ausgehend $\text{Eu(tta)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ durch den Austausch der H_2O -Liganden mit Phen.

Aqua-Liganden lassen sich aufgrund des H_2O -Anteils im Lösemittel nicht integrieren. $\text{Eu(tta)}_3\text{bipy}$ und $\text{Eu(tta)}_3\text{phen}$ weisen neben den tta-Signalen auch die Protonensignale der aromatischen Bipy- und Phen-Liganden im Tieffeld auf ($\delta = (8,70-7,46)$ ppm für Bipy und $\delta = (9,11-7,70)$ ppm für Phen). Die Integrale der Signale ergeben ein Ligandenverhältnis tta/Bipy bzw. Phen von 3:1.

Die erfolgreiche Synthese der Komplexe wird durch die IR-Spektroskopie bestätigt. Die Spektren der Komplexe sowie der nicht-komplexierenden Liganden Htta, Bipy und Phen sind im Anhang in Abbildung B.14 dargestellt. Tabelle 2.1 zeigt die Lage der IR-Banden der relevanten Schwingungen. Der freie Acetylacetonat-Ligand weist eine Keto-Enol-Tautomerie auf, welche im Fall von Htta durch eine gesplittete $\text{C}=\text{O}$ -Bande ($\nu = 1651 \text{ cm}^{-1}$ und 1635 cm^{-1}) erkennbar ist. Die $\text{C}=\text{O}$ -Bande der Ketonform ist im Komplex nicht mehr erkennbar, wohingegen die $\text{C}=\text{O}$ -Bande der Enolform bei allen Komplexen vorhanden ist und auf eine erfolgreiche Komplexierung des Zentralions schließen lässt. Die Verschiebung der Bande (ca. 30 cm^{-1}) zu geringeren Wellenzahlen resultiert aufgrund der Koordination ans Zentralatom aus der Bindungsschwächung und ist für alle Eu^{3+} -Komplexe deutlich erkennbar. Außerdem sind nach der Umsetzung mit Htta, Bipy und Phen sowohl Banden der $\text{Eu}-\text{O}$ ($\nu \approx 580 \text{ cm}^{-1}$) als auch der $\text{Eu}-\text{N}$ ($\nu \approx 640 \text{ cm}^{-1}$) Schwingung zu erkennen. Alle weiteren Banden sind den jeweiligen Liganden zuzuordnen. Eine Verschiebung der Bandenlage tritt hauptsächlich an der koordinierenden Funktionalität (hier: $\text{C}=\text{O}$) auf, während alle anderen Schwingungen weitestgehend unbeeinflusst bleiben.

Zusätzlich geben die TG- und die Elementaranalyse Aufschluss über die Zusammensetzung der Verbindungen. Tabelle 2.2 zeigt die Massendifferenz und die Zuordnung der Liganden für die Eu^{3+} -Komplexe. Der temperaturabhängige Verlauf der Masse ist für alle Komplexe im An-

Tabelle 2.1.: IR-Banden (Wellenzahlen in cm^{-1}) des Htta Liganden und der hergestellten Eu^{3+} -Komplexe.

	C=O _{Keto}	C=O _{Enol}	C=C	C=N	C=S	C-F	C-O	CH _{oop}	Eu-N	Eu-O
Htta	1651	1635	1580	-	1259	1255 - 1142	1065	745	-	-
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1601	1582	-	1290	1231 - 1132	1061	752	-	578
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$	-	1597	1579	1539	1250	1232 - 1136	1061	763	641	580
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$	-	1597	1577	1538	1249	1231 - 1124	1063	769	640	580

hang in Abbildung B.35 dargestellt. Für $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ist eine Reduktion der Masse um 4,0 % bis 125 °C zu erkennen. Diese ist dem Ausbau der Aqua-Liganden zuzuordnen. Die berechnete Masseabnahme von 4,2 % stimmt mit der Anwesenheit zweier H_2O -Liganden überein. Die Reduktion der Masse bis 1000 °C ist auf den Ausbau der tta-Liganden zurückzuführen. Der Rückstand wird mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. *powder X-ray diffraction*) (PXRD) als EuOF indentifiziert. Das PXRD-Diffraktogramm des erhaltenen Rückstandes stimmt mit dem aus Einkristall-Röntgendiffraktometrie (engl. *single crystal X-ray diffraction*) (SCXRD)-Daten berechneten Diffraktogrammen von mono- und triklinem EuOF überein (siehe Anhang, Abbildung B.55).^[90,91] Die O- und F-Atome, die zur Bildung von EuOF führen, stammen aus den tta-Liganden. Die gemessene Massendifferenz für den Ausbau des Acetylacetonat-Liganden weicht etwas von der berechneten Differenz ab. Dementsprechend stimmen auch die prozentualen Massen des Rückstandes nicht überein. Möglicherweise ist aufgrund der großen Oxophilie des Europiums der Ausbau der tta-Liganden bei 1000 °C nicht vollständig abgeschlossen, weshalb die Massendifferenz bei dieser Temperatur geringer (10 %) als die berechnete ist. Somit ist auch der prozentuale Anteil des Rückstandes um ca. 10 % zu hoch. Für die Komplexe $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ ist kein Ausbau von Wasser erkennbar, demzufolge ist davon auszugehen, dass die H_2O -Liganden vollständig ausgetauscht werden bzw. keine H_2O -Liganden an das Eu^{3+} -Zentrum koordinieren. Der Ausbau der Acetylacetonat-Liganden und der Heterozyklen erfolgt stufenweise. Dabei wird der tta-Ligand in beiden Komplexen bis zu einer Temperatur von 370 °C bzw. 380 °C mit Massendifferenzen von 61,3 % bzw. 61,4 % ausgebaut, während die Zersetzung von Bipy bzw. Phen bis 1000 °C mit Massendifferenzen von 20,9 % bzw. 16,5 % einher geht. Diese stimmen mit den berechneten Massendifferenzen überein. Aus der Elementaranalyse geht ebenfalls hervor, dass es sich um die erwarteten Verbindungen handelt. Auch wird die Anwesenheit zweier Aqua-Liganden in $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ bestätigt (siehe Kapitel 6, Abschnitt 6.3.3).

Die UV/Vis-Spektren aller Komplexe zeigen Banden im UV-Bereich (siehe Anhang, Abbildung B.21). Die Absorptionsbanden bei $\lambda \approx 270 \text{ nm}$ und 350 nm sind dem tta-Liganden zuzuordnen, da diese für alle Komplexe auftreten. Weitere Banden ($\lambda \approx 300 \text{ nm}$ und 230 nm) der Komplexe $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ bzw. $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ sind auf die heterozyklischen Liganden zurückzuführen. Die Banden werden durch ligandenzentrierte $\pi\text{-}\pi^*$ - und $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge hervorgerufen.^[92] Die Intensitäten der Banden sowie die Bandenlage variieren in Abhängigkeit von den koordinierenden Liganden.

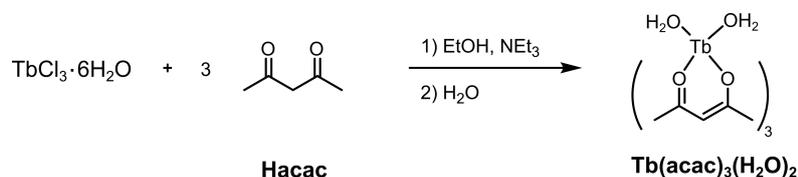
Tabelle 2.2.: Thermogravimetrische Analyse der Eu^{3+} -Komplexe unter Angabe der Temperatur, bei der eine Massendifferenz (gemessene) auftritt sowie der berechneten Massendifferenz und der Zuordnung der abgespaltenen Komplexbestandteile.

	Temperatur /°C	Massendifferenz /%		Zuordnung
		gemessen	berechnet	
$\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	125	4,0	4,2	2 H_2O
	1000	65,5	74,3	3 tta – O, F
	- ^a	30,7	22,0	EuOF
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$	370	61,3	62,4	3 tta – O, F
	1000	20,9	18,7	Bipy
	- ^a	18,7	18,6	EuOF
$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$	380	61,4	64,2	3 tta – O, F
	1000	16,5	18,1	Phen
	- ^a	22,1	18,8	EuOF

^a Rest nach TG, analysiert mittels PXRD

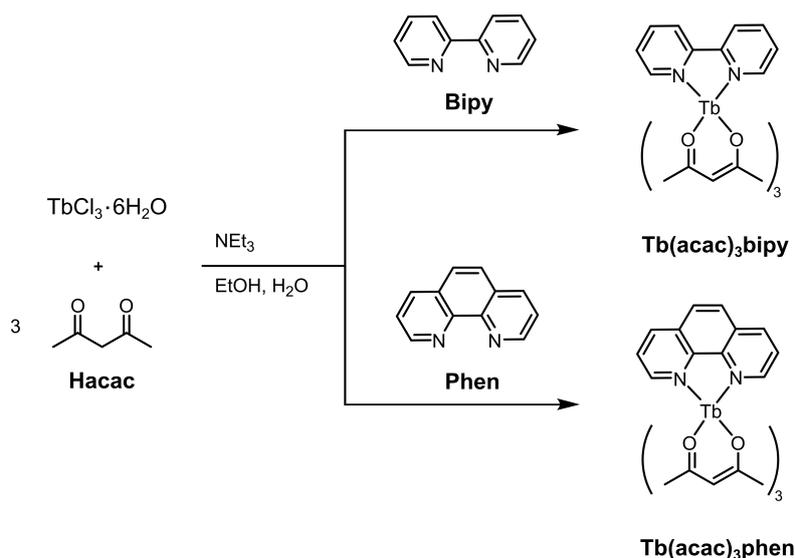
2.3.2. Terbium-Komplexe

Die Synthese der Tb^{3+} -Komplexe erfolgt in Anlehnung an die Synthesebedingungen der Eu^{3+} -Komplexe ausgehend von $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Zur Herstellung von $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ wird zunächst der Hacac-Ligand deprotoniert und anschließend mit dem gelösten Terbiumchlorid zur Reaktion gebracht (Schema 2.8). Nach Zugabe von H_2O fällt der Komplex als farbloser Feststoff aus.

Schema 2.8.: Darstellung von $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ausgehend von $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die Komplexe $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ werden ebenfalls ausgehend von $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. Der N-Donor Ligand (Bipy oder Phen) wird dabei im stöchiometrischen Verhältnis (Tb/Bipy bzw. Tb/Phen 1:1) zugegeben (Schema 2.9). Die Hacac-Liganden werden in EtOH gelöst und mit der Base versetzt. Anschließend wird der heterozyklische Ligand in EtOH gelöst und zu dem tta-Liganden zugetropft, gefolgt von $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, welches zuvor in H_2O gelöst wird. Beide Komplexe sind schlecht löslich in EtOH und H_2O und fallen direkt nach der Bildung aus der Reaktionslösung aus.

Eine Auswertung der NMR-Spektren ist für die Tb^{3+} -Komplexe nicht möglich, da mit den Standardmethoden keine Spektren mit ausreichend guter Qualität erzeugt werden können. Die paramagnetischen Eigenschaften der Lanthanoide führen häufig zu einer Verbreiterung der NMR-Signale und machen somit eine Zuordnung oder Integration unmöglich.^[93] Im Anhang in Abbildung B.4 ist beispielhaft das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ dargestellt. Es sind Signale sowohl im Hoch- als auch im Tieffeld erkennbar. Allerdings sind diese sehr breit und weisen



Schema 2.9.: Darstellung von $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ ausgehend von $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 2.3.: IR-Banden (Wellenzahlen in cm^{-1}) des Hacac-Liganden und der hergestellten Tb^{3+} -Komplexe.

	C=O _{Keto}	C=O _{Enol}	C=C	C=N	CH ₃ (as)	CH ₃ (s)	C-O	CH ₃	CH _{oop}	Tb-N	Ln-O
Hacac	1729	1708	1614	-	1458	1420	1157	1000	780	-	-
$\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1669	1583	-	1452	1398	1017	919	769	-	532
$\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$	-	1627	1594	1520	1452	1393	1014	918	759	659	535
$\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$	-	1619	1592	1510	1452	1360	1014	917	756	638	527

eine geringe Intensität auf. Zudem kann es zu Verschiebungen der Signale kommen, sodass keine Zuordnung möglich ist. In diesem Fall stützt sich die Analytik der Tb^{3+} -Komplexe auf die IR-Spektren und die TG- und die Elementaranalyse.

Die IR-Spektren der Komplexe und der nicht-komplexierenden Liganden Hacac, Bipy und Phen sind im Anhang in Abbildung B.15 dargestellt. Tabelle 2.3 zeigt die Lage der IR-Banden der relevanten Schwingungen aller Tb^{3+} -Komplexe und des Hacac-Liganden. Die nicht-komplexierenden Hacac-Liganden weisen eine Keto-Enol-Tautomerie auf, welche durch eine Aufspaltung der C=O-Bande ($\nu = 1729 \text{ cm}^{-1}$ und 1708 cm^{-1}) erkennbar ist. Wie auch für die Eu-Komplexe beobachtet, wird die erfolgreiche Koordination durch das Ausbleiben der Keto-Bande identifiziert. Die Anwesenheit der Bipy- und Phen-Liganden ist durch die C=N-Schwingungen bei $\nu \approx 1520 \text{ cm}^{-1}$ erkennbar. Ebenso wird die erfolgreiche Komplexierung durch die Tb-N- und Tb-O-Banden bei $\nu \approx 560 \text{ cm}^{-1}$ und 530 cm^{-1} bestätigt. Alle weiteren Schwingungen sind dem acac-Liganden zuzuordnen. Die Schwingungen des koordinierten Liganden (acac) unterscheiden sich deutlich von der nicht koordinierten Spezies (Hacac). Dies kann möglicherweise auf die Abwesenheit der elektronenziehenden und -schiebenden funktionellen Gruppen am acac-Liganden zurückgeführt werden.

Tabelle 2.4 zeigt die Ergebnisse der TG Analysen der Tb^{3+} -Komplexe. Die temperaturabhängige Änderung der Masse ist im Anhang in Abbildung B.36 dargestellt. Für $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ist der Ausbau von zwei H_2O Molekülen bis 115°C mit einer Massendifferenz von 8,7% erkennbar.

Tabelle 2.4.: Thermogravimetrische Analyse der Tb³⁺-Komplexe unter Angabe der Temperatur, bei der eine Massendifferenz (gemessen) auftritt sowie der berechneten Massendifferenz und der Zuordnung der abgespaltenen Komplexbestandteile.

	Temperatur /°C	Massendifferenz /%		Zuordnung
		gemessen	berechnet	
Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₂	115	8,7	7,3	2 H ₂ O
	1000	51,7	55,3	3 acac – 1,5 O
	- ^a	39,6	37,2	0,5 Tb ₂ O ₃
Tb(acac) ₃ bipy	425	46,2	44,6	3 acac – 1,5 O
	1000	17,4	25,5	Bipy
	- ^a	36,4	29,9	0,5 Tb ₂ O ₃
Tb(acac) ₃ phen	385	47,8	42,9	3 acac – 1,5 O
	1000	26,7	28,3	Phen
	- ^a	25,5	28,7	0,5 Tb ₂ O ₃

^a Rest nach TG, analysiert mittels PXRD

Der Ausbau des acac-Liganden erfolgt bis 1000 °C unter der Bildung von Tb₂O₃, welches durch PXRD Analyse nach dem Abkühlen identifiziert wird (siehe Anhang, Abbildung B.56).^[94,95] Abzüglich des Sauerstoffs, der zur Bildung des Oxids benötigt wird, liegt die berechnete Massendifferenz bei 55,3 % . Diese stimmt mit der gefundenen Massendifferenz von 51,7 % überein. Die Elementaranalyse zeigt ebenfalls eine gute Übereinstimmung der C- und H-Anteile, sodass auch hier die Koordination zweier Aqua-Liganden ermittelt wird. Dies unterstreicht nochmals das ähnliche Koordinationsverhalten der Lanthanoidionen.

Für Tb(acac)₃bipy und Tb(acac)₃phen wird zusätzlich der Ausbau des Bipy- bzw. Phen-Liganden erwartet. Im Fall des Tb(acac)₃bipy ist der Anteil des heterozyklischen Liganden deutlich geringer als erwartet. Auch das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt einen geringen N-Anteile der Probe. Durch eine geänderte Syntheseroute (Ligandenaustausch des H₂O) kann ebenfalls kein besseres Ergebnis erzielt werden. Es ist davon auszugehen, dass die Koordination des Bipy-Liganden nicht vollständig erfolgt ist. Welcher Ligand stattdessen koordiniert, ist unklar, da die TG-Analyse keinen Ausbau von H₂O zeigt. Für Tb(acac)₃phen wird dagegen zunächst der Ausbau der acac-Liganden mit der anschließenden Zersetzung des Phen-Liganden beobachtet. Die ermittelte Reduktion der Masse stimmt jeweils mit den berechneten Werten überein. In allen Fällen wird Tb₂O₃ als Rückstand mittels PXRD identifiziert. Die Elementaranalyse bestätigt die Bildung des erwarteten Produktes.

Die UV/Vis-Spektren aller Komplexe zeigen Banden im UV-Bereich (siehe Anhang, Abbildung B.22). Die Absorptionsbande bei $\lambda \approx 300$ nm ist für alle Komplexe zu finden. Hierbei handelt es sich um die Absorption des acac-Liganden. Nach der Komplexierung mit Bipy und Phen verschiebt sich diese Bande zu $\lambda = 275$ nm, während der Phen-Komplex eine zusätzliche Absorptionsbande bei $\lambda = 250$ nm aufweist. Die ligandenzentrierten π - π^* - und n- π^* -Übergänge sind im Vergleich zu den analogen Eu-Komplexen jeweils verschoben ($\lambda = 300$ nm und 230 nm).^[92]

2.3.3. Photophysikalische Eigenschaften der Lanthanoid-Komplexe

Die Komplexe werden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht, um geeignete Systeme für die anschließende Partikelfunktionalisierung zu identifizieren. Dazu werden im Folgenden die typischen $4f-4f$ -Übergänge der Lanthanoide näher betrachtet. Durch die Abschirmung der $4f$ -Zustände sind konkrete Energieübergänge zu erwarten, welche in Form von Linienspektren auftreten. Diese Übergänge sind sowohl unabhängig vom Liganden als auch vom gewählten Lösemittel.

Zunächst wird die Lumineszenz der Komplexe im Feststoff und in Lösung betrachtet. Abbildung 2.10 (A und B) zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ im Feststoff und gelöst in Acetonitril (MeCN). Wie bereits vermutet, wirkt sich der Lösungsvorgang nicht auf die Lage der Emissionslinien (durchgezogene Linie) aus. Sowohl

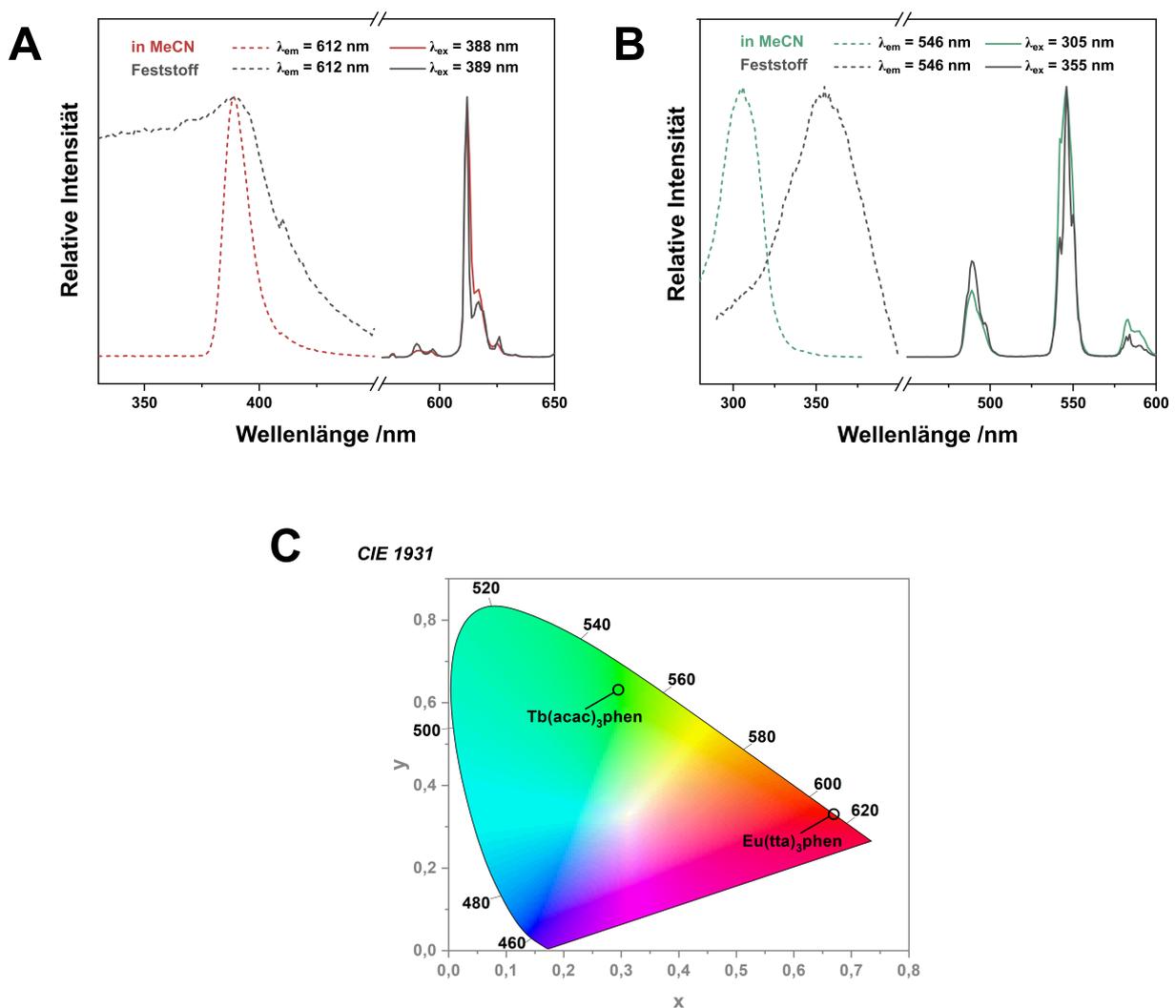


Abbildung 2.10.: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (A) und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ (B) im Feststoff und gelöst in MeCN. Illustration der Emissionsfarben für $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ in der CIE 1931 Darstellung (C).

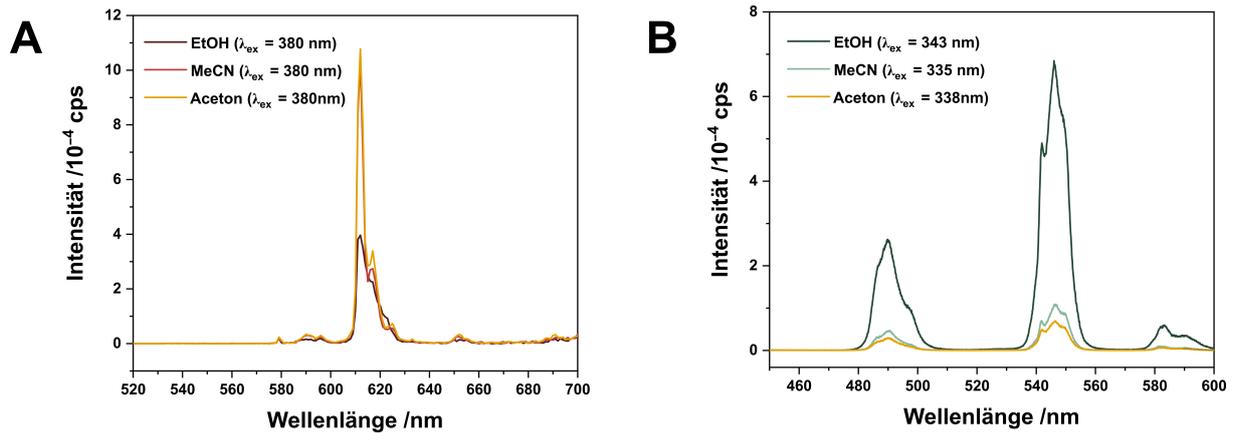


Abbildung 2.11.: Intensität der Emission von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ in Abhängigkeit vom Lösemittel.

die Emissionsbanden des Eu^{3+} - als auch des Tb^{3+} -Komplexes weisen im Feststoff und in Lösung identische Emissionsmaxima auf. Diese Emissionslinien sind im Falle der Eu-Komplexe den ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) Übergängen zuzuordnen. Die intensivste Emission bei $\lambda_{em} = 612$ nm ist dem ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ -Übergang, der verantwortlich für die rote Emission des Komplexes ist, zuzuordnen. Die Emission der Tb^{3+} -Komplexe ist den ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$) Übergängen zuzuordnen. Hier liegt die intensivste Emissionsbande bei $\lambda_{em} = 546$ nm, was dem ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_5$ -Übergang und der Emission von grünem Licht entspricht. Abbildung 2.10 (C) zeigt die Farbigkeit der Komplex-Emissionen im CIE-Diagramm. Betrachtet man die Anregungsspektren, hier in gestrichelten Linien dargestellt, ist ein deutlicher Unterschied der Bandenlage erkennbar. Dies basiert maßgeblich darauf, dass die Anregung der Komplexe über die Liganden erfolgt. Dieser ligandenzentrierte Übergang ist, im Gegensatz zu den $4f$ - $4f$ -Übergängen nicht abgeschirmt und kann somit durch die Umgebung z.B. Lösemittel beeinflusst werden.

Anschließend wird die lösemittelabhängige Emission der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe untersucht, um ein geeignetes Lösemittel für die folgenden Lumineszenz-Untersuchungen zu identifizieren. Die Komplexe lösen sich gut in MeCN und Aceton sowie bedingt in EtOH. Abbildung 2.11 zeigt die Emission von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (0,2 mM) und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ (1,0 mM) in den genannten Lösemitteln. Die Komplexe zeigen in allen Lösemitteln eine intensive Lumineszenz, wobei die Lage der Emissionslinien für beide Komplexe von der Wahl des Lösemittels unbeeinflusst bleibt. Die Lösemitteländerung wirkt sich lediglich auf die Intensität der Emission aus, sodass zunächst kein Lösemittel für die Untersuchung der Lumineszenz ausgeschlossen werden kann. Da sich Aceton am schlechtesten eignet, um die polaren NP zu dispergieren, werden im folgenden EtOH und MeCN näher betrachtet.

Als nächstes werden die gelösten Komplexe auf Stabilität gegenüber UV-Bestrahlung getestet. Dazu werden die in EtOH und MeCN gelösten Komplexe über 15 min mit der Anregungswellenlänge bestrahlt. Über den gesamten Zeitraum der Bestrahlung werden Emissionsspektren aufgenommen. Abbildung 2.12 zeigt die zeitabhängige Intensität am Emissionsmaximum von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ sowie $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ in MeCN. Die zeitab-

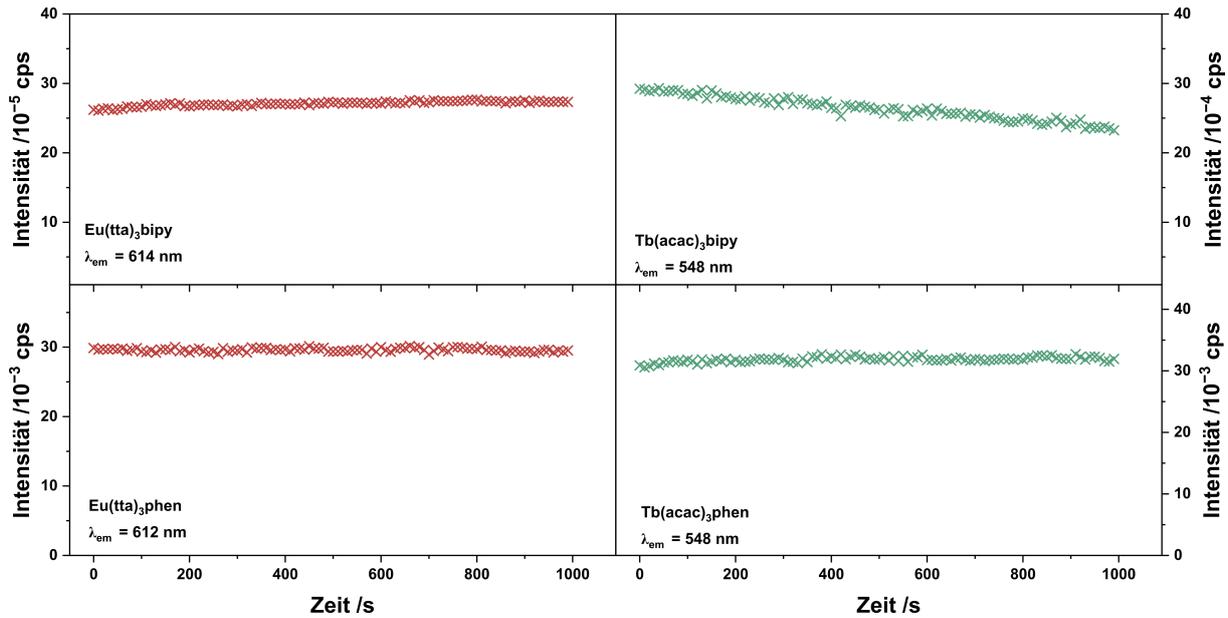


Abbildung 2.12.: Stabilität der Komplexe in MeCN bei einer Bestrahlung mit der Anregungswellenlänge über einen Zeitraum von 15 min.

hängigen Emissionsspektren sind im Anhang in Abbildung B.38 dargestellt. Alle Komplexe erweisen sich in MeCN über den gezeigten Zeitraum gegenüber der Anregungswellenlänge als stabil. Lediglich $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ zeigt einen geringen Intensitätsverlust von 20 %. Die gleiche Messung wird in EtOH durchgeführt (siehe Anhang, Abbildung B.39 und B.40). $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ zeigt in EtOH einen deutlichen Intensitätsverlust von 94 % nach 15 min, weshalb EtOH als Lösemittel für Lumineszenz-Untersuchungen ausgeschlossen wird.

Basierend auf den hier gewonnen Erkenntnissen wird MeCN als Lösemittel gewählt, da die Komplexstabilität während der Anregung gewährleistet ist und die Komplexe eine gute Löslichkeit in MeCN zeigen. In Abbildung 2.13 sind die Anregungs- und Emissionsspektren der in MeCN gelösten Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe mit verschiedenen Liganden zusammenfassend dargestellt. Die Emissionsspektren der Eu-Komplexe zeigen die gleiche Bandenlage unabhängig vom Liganden. Die Anregungsspektren unterscheiden sich nur minimal, wenn die aromatischen Liganden Bipy und Phen eingeführt werden. Diese führen jedoch zu einer zusätzlichen Intensitätssteigerung, durch einen effektiven Energieübertrag vom Liganden auf das Zentralteilchen. Für die Tb^{3+} -Komplexe werden ähnlich vergleichbare Anregungs- und Emissionsspektren beobachtet. Allerdings findet man veränderte Intensitätsverhältnisse vor. Die intensivste Emission wird in Anwesenheit der Aqua-Liganden beobachtet, während der Tb^{3+} -Komplex mit dem Phen-Liganden zu der geringsten Intensität führt. Hier scheint der effektive Energieübertrag des acac-Liganden auf das Tb^{3+} -Ion von den aromatischen Liganden verhindert zu werden. Die Tatsache, dass sich die Anregungsspektren der Eu^{3+} -Komplexe bzw. der Tb^{3+} -Komplexe kaum voneinander unterscheiden, lässt vermuten, dass die Population des angeregten Zustandes der Ln^{3+} -Ionen hauptsächlich über die tta- bzw. acac-Liganden erfolgt (vgl. Abbildung 1.6). Diese Beobachtung deckt sich mit den gemessenen Absorptionen der Komplexe. Sowohl die Anregungswellenlänge des

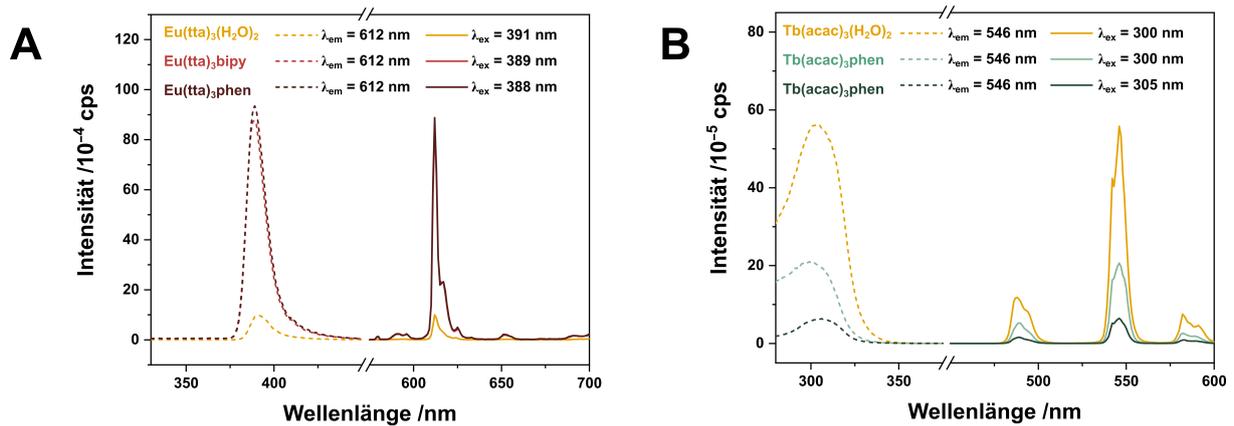


Abbildung 2.13.: Anregungs- und Emissionsspektren der Eu^{3+} - (0,2 mM in MeCN) und Tb^{3+} -Komplexe (1,0 mM in MeCN) mit verschiedenen Liganden.

$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ Komplexes als auch des $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ Komplexes kann einer Absorptionsbande des acac-Liganden zugeordnet werden (siehe Anhang, Abbildungen B.21 und B.22).

Die untersuchten Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe stellen sich als geeignete Kandidaten für die Photofunktionalisierung heraus. Die Bipy- und Phen-Liganden koordinieren im Ln/L-Verhältnis 1:1 und sind somit für die Verknüpfung an die Partikel geeignet. In MeCN zeigen alle Komplexe eine ausreichend gute Löslichkeit und Stabilität des Emissionssignals. Zudem ist das Lösemittel ausreichend polar und eignet sich, um die Partikel mit der polaren SiO_2 -Oberfläche zu dispergieren.

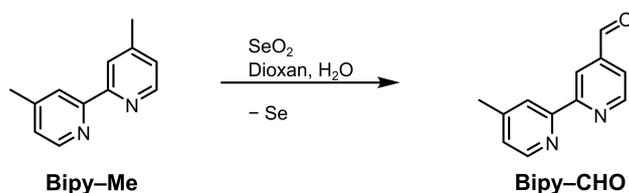
2.4. Linkerdesign der heterozyklischen Liganden

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, koordiniert jeweils ein heterozyklischer Aromat, Bipy oder Phen, an die Ln^{3+} -Ionen. Um die heterozyklischen Liganden an der Partikeloberfläche zu immobilisieren, ist eine entsprechende Funktionalisierung notwendig.

Ausgehend von den methylierten, heterozyklischen Verbindungen 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (Bipy-Me) und 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (Phen-Me) werden die analogen Aldehyde 4-Formyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (Bipy-CHO) und das Phen-Analoga 4,7-Diformyl-1,10-phenanthrolin (Phen-CHO) synthetisiert.^[96,97] Diese sind in der Lage über eine Imin-Bindung an die Amin-funktionalisierten Nanopartikel zu binden, um so eine kovalente Bindung zwischen Ligand und Partikel zu knüpfen.^[40,56]

Dazu werden die Methyl-Derivate in einer so genannten Riley Oxidation mit SeO_2 umgesetzt. SeO_2 ist als vergleichsweise mildes Oxidationsmittel in der Lage, Methyl-Gruppen nur bis zum Aldehyd zu oxidieren, während starke Oxidationsmittel immer zur Bildung der Carbonsäure führen. Dabei macht man sich die gesteigerte Oxidationskraft des SeO_2 bei erhöhter Temperatur zunutze, um die Reaktion kontrolliert ablaufen zu lassen.^[98] Allerdings fallen die entsprechenden Carbonsäuren häufig, so auch hier, als Nebenprodukte an.^[99] Diese können in Aufreinigungsschritten abgetrennt werden, was sich allerdings negativ auf die Ausbeute auswirkt.

Nach diesem Prinzip werden Bipy-Me bzw. Phen-Me in 1,4-Dioxan (im Folgenden als Dioxan bezeichnet) und H_2O mit SeO_2 umgesetzt. Schema 2.10 zeigt die Reaktion beispielhaft für die



Schema 2.10.: Darstellung von Bipy-CHO ausgehend von Bipy-Me durch Oxidation mit SeO_2 .

Synthese von Bipy-CHO. Der H_2O -Anteil im Lösemittel dient der Hydrolyse von SeO_2 , welche unter Bildung der selenigen Säure (H_2SeO_3) die aktive Spezies im Redox-Prozess darstellt. Nach der Erhöhung der Reaktionstemperatur werden die Methyl-Gruppen unter Bildung von elementarem Selen zum Aldehyd oxidiert. Das gebildete Selen fällt als unlöslicher, schwarzer Feststoff aus. Während Bipy-Me wenig reaktiv ist und die Umsetzung Reaktionszeiten von 16 h erfordert, findet die vollständige Umsetzung von Phen-Me bereits nach 2 h statt. Durch stöchiometrische Zugabe von SeO_2 wird im Falle des Bipy-CHO eine asymmetrische Oxidation durchgeführt. Diese hat den Nachteil, dass die Bildung des Nebenproduktes 4-Carboxyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin (Bipy-COOH) zu einem unvollständigen Umsatz von Bipy-Me führt und das Edukt ebenfalls nach Beendigung der Reaktion im Reaktionsgemisch vorliegt. Für Phen-CHO wird eine symmetrische Oxidation durchgeführt. Allerdings wird hier überschüssiges H_2SeO_3 in die Festkörperstruktur eingebaut (siehe Publikation 1).

Aufgrund der Löslichkeitsunterschiede lässt sich Bipy-CHO von den Nebenprodukten Bipy-COOH und Selen gut abtrennen. Zunächst wird das Selen durch Filtration des heißen Reaktionsgemisches abgetrennt, während Bipy-COOH in kaltem Dioxan ausfällt und abgetrennt werden kann. Bipy-CHO ist auch in kaltem Dioxan gut löslich und verbleibt im Filtrat. Dieses wird anschließend unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Ethylacetat (EtOAc) aufgenommen. Verbleibendes Bipy-COOH wird mit wässrigem Na_2CO_3 extrahiert und verworfen. Die organische Phase wird mit NaHSO_3 extrahiert, um das SO_3 -Addukt des gewünschten Produktes in die wässrige Phase zu überführen. Weitere Nebenprodukte und nicht umgesetzte Edukte wie das Bipy-Me verbleiben in der organischen Phase und werden so entfernt. Außerdem wird überschüssige selenige Säure zu rotem Selen reduziert, welches sich zwischen den Phasen abscheidet und abgetrennt werden kann. Die wässrige Phase mit dem gewünschten Produkt wird zuletzt mit Dichlormethan (DCM) extrahiert und Bipy-CHO nach Entfernung des Lösemittels unter vermindertem Druck als farbloser Feststoff erhalten. Die Reinheit des Produktes wird mittels NMR und IR bestätigt. Sowohl die ^1H - als auch die ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Anhang, Abbildungen B.5 und B.6) zeigen jeweils ein Signal im Tieffeld (10,20 ppm und 191,77 ppm), welches auf die erfolgreiche Oxidation der Methyl-Gruppe zur Aldehyd-Gruppe hinweist. Das Signal im ^{13}C -NMR kann eindeutig einer CHO-Funktionalität zugeordnet werden. Hätte eine weitere Oxidation zur Carbonsäure stattgefunden, dann müsste dieses Signal ein quartäres C-Atom widerspiegeln und wäre deutlich weniger intensiv. Dass die Oxidation asymmetrisch erfolgt ist, kann durch die ^1H - und ^{13}C -Signale im Hochfeld (2,47 ppm und 21,22 ppm) belegt werden. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Bande der C=O-Schwingung, welche ebenfalls die erfolgreiche Oxidation bestätigt (siehe Anhang, Abbildung B.16). Im UV/Vis-Spektrum ist

eine leichte Verschiebung der drei Absorptionsbanden zu höheren Wellenlängen erkennbar (siehe Anhang, Abbildung B.23).

Wie bereits erwähnt, wird für die Synthese von Phen-CHO eine symmetrische Oxidation gewählt und SeO_2 im Überschuss zugegeben. Dies hat den Vorteil, dass das gesamte Phen-Me umgesetzt wird. Allerdings wird hier die Bildung von H_2SeO_3 -Einschlüssen beobachtet. Im Gegensatz zu Bipy-CHO, welches sich in warmen und kaltem Dioxan löst, fällt Phen-CHO bereits bei ca. 80°C aus dem Reaktionsgemisch aus. Somit ist nur das Abtrennen des elementaren Selen vor der Kristallisation möglich. Alle anderen Nebenprodukte wie das 4,7-Dicarboxyl-1,10-phenanthrolin (Phen-COOH) und das überschüssige H_2SeO_3 liegen noch im Reaktionsgemisch vor. Die folgende Publikation 1 befasst sich umfassend mit der sich bildenden Spezies. Neben dem gewünschten Produkt befindet sich Phen-COOH sowie eingelagerte selenige Säure und das Lösemittel Dioxan in der Kristallstruktur. Durch Umkristallisation in Aceton (oder EtOH) wird das reine Produkt Phen-CHO erhalten. Die Synthese sowie ergänzende Analytik sind in Publikation 1 und in Kapitel 6 Abschnitt 6.3.4 zu finden.

Analog zu Bipy-CHO zeigt sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Anhang, Abbildungen B.7 und B.8) jeweils ein Signal im Tieffeld (10,70 ppm und 194,12 ppm), welches auf die erfolgreiche Oxidation der Methyl-Gruppe zur Aldehyd-Gruppe hinweist. Im ^{13}C -NMR kann das Signal eindeutig einer CHO-Funktionalität zugeordnet werden, da es sich auch hier um kein quartäres C-Atom handelt. Die erfolgreiche symmetrische Oxidation wird anhand der Integrale im ^1H -NMR bestätigt. Im IR-Spektrum ist eine starke Bande der C=O-Schwingung sichtbar, welche ebenfalls die erfolgreiche Oxidation bestätigt (siehe Anhang, Abbildung B.17). Im UV/Vis-Spektrum ist eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der Absorptionsbanden erkennbar (siehe Anhang, Abbildung B.24).

Die Aldehyd-funktionalisierten, heterozyklischen Liganden Bipy-CHO und Phen-CHO werden im Folgenden als verbrückende Liganden zwischen Nanopartikel und Lanthanoid-Komplex eingesetzt.

Publikation 1

Selenous Acid in an Aromatic Framework: Insights Into a Temperature-Sensitive Internal Redox System from the Solid State

Inorganic Chemistry **2022**, *61*, 3641–3648

Die folgende Publikation beinhaltet die strukturelle, elektrochemische und thermische Charakterisierung der Phen-CHO Struktur, welche sich aus der Riley Oxidation ausgehend von Phen-Me gebildet hat. Neben den oxidierten Spezies Phen-CHO und Phen-COOH werden H_2SeO_3 und Dioxan zwischen dem organischen Gerüst identifiziert, welche das elektrochemische und thermisch Verhalten der Struktur maßgeblich beeinflussen. Ersteres wird durch den Einbau der selenigen Säure bestimmt. Dabei agieren Phen-CHO und die selenige Säure unter der Bildung von Phen-COOH und elementarem Selen als internes Redoxsystem. Durch das eingelagerte Dioxan zeigt die Struktur ein reversibles, topotaktisches Verhalten. Beim Erhitzen findet eine strukturelle Veränderung durch den Ausbau von Dioxan statt, welche durch erneute Zugabe von Dioxan wieder rückgängig gemacht werden kann.

Die zugehörigen Weiterführenden Informationen (engl. *Supporting Information*) (SI) beinhalten die umfassenden kristallografischen Daten, Mikroskopaufnahmen, PXRD und Rietveld Daten, NMR-Spektren und zusätzliche elektrochemische Experimente sowie die TG-MS Daten.

Der Eigenanteil umfasst die Konzeption der Publikation, die Durchführung der Experimente sowie deren Auswertung bzw. die graphische Darstellung und die Anfertigung des Manuskriptes, unterstützt durch die Mitautoren sowie die in der Danksagung (engl. *Acknowledgements*) genannten Kollegen.

2.5. Verknüpfung der Nanopartikeln mit den Komplexen

Nachdem geeignete Partikel (Au@SiO_2), Emitter (Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe) und verbrückende Liganden (Bipy-CHO bzw. Phen-CHO) dargestellt wurden, erfolgt nun die Verknüpfung der einzelnen Bausteine. Die SiO_2 -Oberfläche der Partikel bietet die Möglichkeit, mit Organosilanen zu reagieren, welche nach Reaktion mit den modifizierten Bipy- und Phen-Liganden den Linker bilden. Dieser ist in der Lage, die Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Komplexe an der Partikeloberfläche zu komplexieren.

Die Funktionalisierung wird zunächst am Beispiel der SiO_2 -NP gezeigt und anschließend auf die $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP und die Au@SiO_2 übertragen.

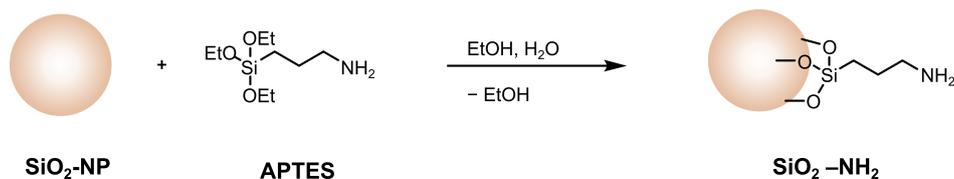
2.5.1. Verknüpfung der Nanopartikel mit den Liganden

Die Oberfläche der SiO_2 -NP ist unabhängig vom Syntheseweg mit Hydroxyl-Gruppen versehen und ermöglicht daher eine Vielzahl an Funktionalisierungen durch Kondensation mit einem funktionalisierten Organosilan. Zahlreiche Reagenzien dieser Art sind kommerziell erhältlich, wie beispielsweise APTES, welches eine Amin-Funktionalisierung der Partikel ermöglicht. Während die Silan-Gruppen kovalent an die SiO_2 -Oberfläche binden, trägt das freie Ende eine Amino-Gruppe, die eine umfangreiche Folgechemie ermöglicht.

Für die Amin-Funktionalisierung werden SiO_2 -NP in Ethanol dispergiert, mit APTES versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. APTES wird durch das vorhandene Wasser zunächst hydrolysiert und kondensiert anschließend mit den freien Hydroxyl-Gruppen an der Partikeloberfläche (Schema 2.11).^[100] Die Amin-funktionalisierten SiO_2 -NP ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$) werden mit EtOH gewaschen, getrocknet und als farbloses Pulver erhalten. Analog dazu werden die $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP mit Amin-Gruppen versehen ($\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NH}_2$). Das Verhältnis Partikel/APTES wird entsprechend dem Oberflächen/Volumen-Verhältnisses und der daraus resultierenden aktiven Oberfläche pro Gramm angepasst. $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ und $\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NH}_2$ werden getrocknet gelagert und lassen sich zur weiteren Funktionalisierung leicht in z.B. EtOH redispersieren.

Für SiO_2 -NP ist eine Analyse der Oberflächenfunktionalisierung mittels IR-Spektroskopie herausfordernd, da die Si-O-Si-Banden sehr stark ausgeprägt sind, sodass die Banden des Linkers häufig überlagert werden. Selbst für die $\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NH}_2$, welche ein deutlich höheres Oberflächen/Volumen-Verhältnis und somit eine größere Beladung aufweisen, ist eine Charakterisierung mittels IR nicht möglich, da die NH- und CN-Banden sowohl von der OH-Schwingung als auch der intensiven Si-O-Si-Bande überlagert werden (siehe Anhang, Abbildung B.18).

Ein guter Anhaltspunkt für eine erfolgreiche Funktionalisierung liefert daher das Zeta-Potential.



Schema 2.11.: Amin-Funktionalisierung der SiO_2 -NP.

Die SiO₂-NP besitzen zunächst aufgrund der (teilweise) deprotonierten Hydroxyl-Gruppen auf der Partikeloberfläche eine negative Oberflächenladung ($\zeta \approx -35$ mV). Nach der Amin-Funktionalisierung werden Zeta-Potentiale von $\zeta = +42,7$ mV bzw. $+49,1$ mV für die SiO₂- bzw. SiO₂(sm)-NP bestimmt. Die stark positiven Potentiale geben einen Hinweis darauf, dass die Hydroxyl-Gruppen mit dem Orthosilicat kondensieren und die (teilweise) protonierten NH₂-Funktionalitäten nun für die Oberflächenladung verantwortlich sind. Die stark positiven Zeta-Potentiale sprechen aufgrund der starken Abstoßung zwischen den Nanoteilchen wiederum für die hohe Stabilität der Partikel.

Zudem eignen sich Nachweisreagenzien gut, um die funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche zu identifizieren. Ninhydrin bildet in Anwesenheit eines primärenamins einen violetten Farbstoff, das sogenannte ‚Ruhemannsche Purpur‘, und erlaubt eine einfache, visuelle Identifizierung.^[101,102] Der Nachweis der Amino-Gruppen auf der Partikeloberfläche erfolgt nach einem etablierten Protokoll des Arbeitskreises *Capobianco* (Concordia University, Montreal). Dazu wird ein Tropfen der aufgereinigten Partikeldispersion auf ein Filterpapier getropft und getrocknet. Auf die gleiche Stelle wird ein Tropfen

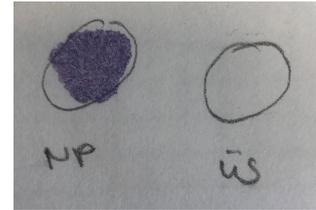


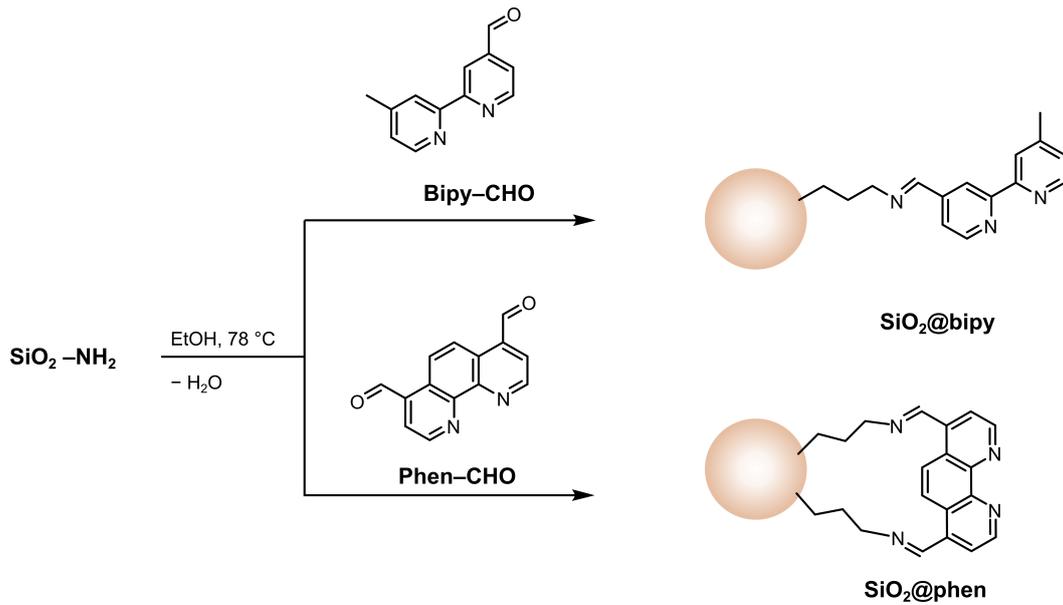
Abbildung 2.14.: Überstand (ÜS)

Ninhydrin-Lösung gegeben. Das Filterpapier wird vorsichtig erhitzt und zeigt die Anwesenheit von Amino-Gruppen durch eine Violett-färbung an (Abbildung 2.14). Zur Kontrolle wird analog mit dem Überstand des letzten Waschschrittes verfahren. Tritt hier keine Violett-färbung mehr auf, kann sicher gestellt werden, dass das überschüssige APTES entfernt ist und sich die nachgewiesenen Amino-Gruppen auf der Partikeloberfläche und nicht in Lösung befinden.

Die Amin-Funktionalisierung der Au@SiO₂ erfolgte analog der für die SiO₂-NP etablierten Methode. Die in EtOH dispergierten Au@SiO₂ werden mit APTES versetzt und über Nacht gerührt. Die Aufreinigung erfolgt durch mehrfaches Waschen mit EtOH und der Abtrennung durch Zentrifugation. Nach dem Entfernen des überschüssigen APTES durch Zentrifugation kann die erfolgreiche Funktionalisierung mittels Zeta-Potential Messung überprüft werden. Das Zeta-Potential nimmt für die Au@SiO₂-NH₂ einen positiven Wert an ($\zeta = +18,2$ mV), was für eine erfolgreiche Funktionalisierung spricht. Allerdings geht aus dem weniger positiven Zeta-Potential hervor, dass die Au@SiO₂-NH₂ deutlich instabiler sind als beispielsweise die SiO₂-NH₂. Des Weiteren geben die UV/Vis-Spektren der Au@SiO₂-NH₂ Aufschluss über eine Veränderung der Oberfläche. Die Verschiebung der SPR ($\lambda = 535,5$ nm) um 5 nm im Vergleich zu den Au@SiO₂ deutet auf die Immobilisierung des Amins hin. Bedingt durch die starke Farbigekeit der Au@SiO₂-NH₂ (tiefrot) wird kein Ninhydrin-Nachweis durchgeführt.

Bei der Funktionalisierung der Au@SiO₂ ist zu beachten, dass die Menge an APTES nicht zu hoch gewählt werden darf, da die Partikel sonst ausflocken. Die Ursachen hierfür sind die Bildung von großen SiO₂-Strukturen sowie die Vernetzung einzelner Au@SiO₂ durch die Ausbildung eines SiO₂-Netzwerks welche mittels TEM-Aufnahmen beobachtet werden (siehe Anhang, Abbildung B.32).

Die eingeführte NH₂-Funktionalität wird nun genutzt, um mit den Liganden (Bipy und Phen) den Linker zu bilden. Dazu werden die Aldehyd-funktionalisierten heterozyklischen Liganden



Schema 2.12.: Funktionalisierung der SiO₂-NP mit den heterozyklischen Liganden Bipy-CHO und Phen-CHO.

Bipy-CHO und Phen-CHO mit den Amin-funktionalisierten Partikeln SiO₂-NH₂ und SiO₂(sm)-NH₂ in EtOH unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Die Iminbildung verläuft als Kondensationsreaktion unter der Abspaltung von H₂O (Schema 2.12).^[40,56]

Die Funktionalisierung kann über die Änderung des Zeta-Potentials verfolgt werden. Das stark positive Potential der SiO₂-NH₂ ($\zeta = +42,7$ mV) nimmt nach der Umsetzung mit den Liganden für SiO₂@bipy weniger positive ($\zeta = +22,8$ mV) und für SiO₂@phen negative ($\zeta = -15,4$ mV) Werte an. Bestätigt wird die Immobilisierung der heterozyklischen Liganden durch die Anwesenheit der starken Absorptionsbanden im UV-Bereich. Dazu werden UV/Vis-Spektren der aufgereinigten und in EtOH dispergierten Partikel SiO₂@bipy/phen (1,0 mg/mL) und SiO₂(sm)@bipy/phen (0,5 mg/mL) aufgenommen. Die erhaltenen Spektren der Partikel sind in Abbildung 2.15 mit den modifizierten Liganden Bipy-CHO bzw. Phen-CHO als Referenz dargestellt. Sowohl die funktionalisierten SiO₂-NP (rot) als auch die funktionalisierten SiO₂(sm)-NP (grün) zeigen alle Banden des freien Liganden (gestrichelte Linie), zum Teil mit einer leichten Verschiebung des lokalen Maximums. Die Bandenverbreiterung ist charakteristisch für eine immobilisierte Spezies auf der Partikeloberfläche. Diese wird durch die unterschiedlichen Umgebungen des Liganden und die damit leicht unterschiedlichen Absorptionseigenschaften verursacht. Zudem wird das eingestrahelte Licht an der SiO₂-Oberfläche gestreut, was zu einem schlechteren Signal/Rausch-Verhältnis führt und somit eine geringere Auflösung der Banden bedingt. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima weist zusätzlich darauf hin, dass eine Modifikation der eingesetzten Spezies stattgefunden hat. Die geknüpfte Imin-Bindung führt zu einer Änderung der elektronischen Verhältnisse im Molekül und somit auch zur Verschiebung der Absorptionsbanden, welche der Energieabstände der Niveaus entsprechen. Durch die Abwesenheit der Absorptionsbanden im Überstand kann sichergestellt werden, dass die identifizierten Liganden auf der Oberfläche der Partikel immobilisiert sind.

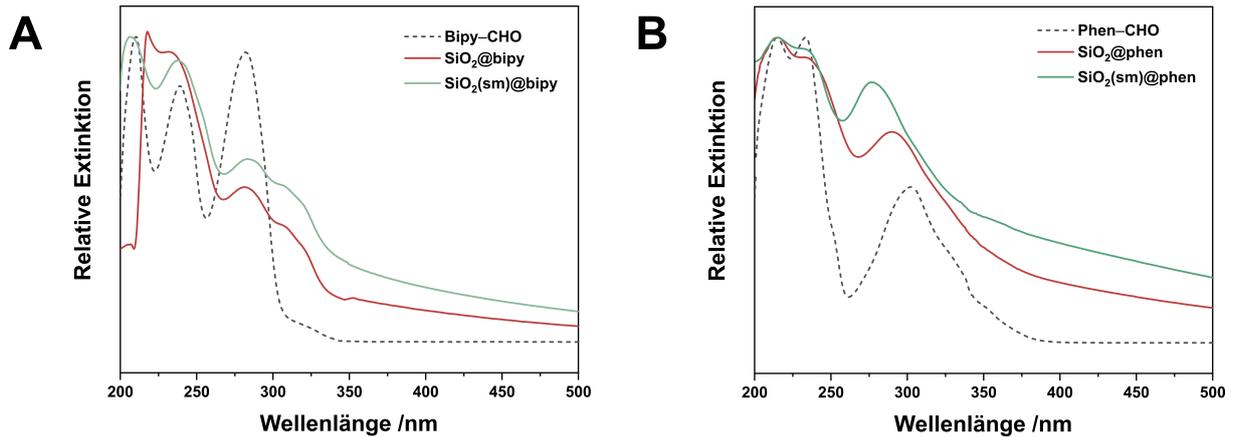
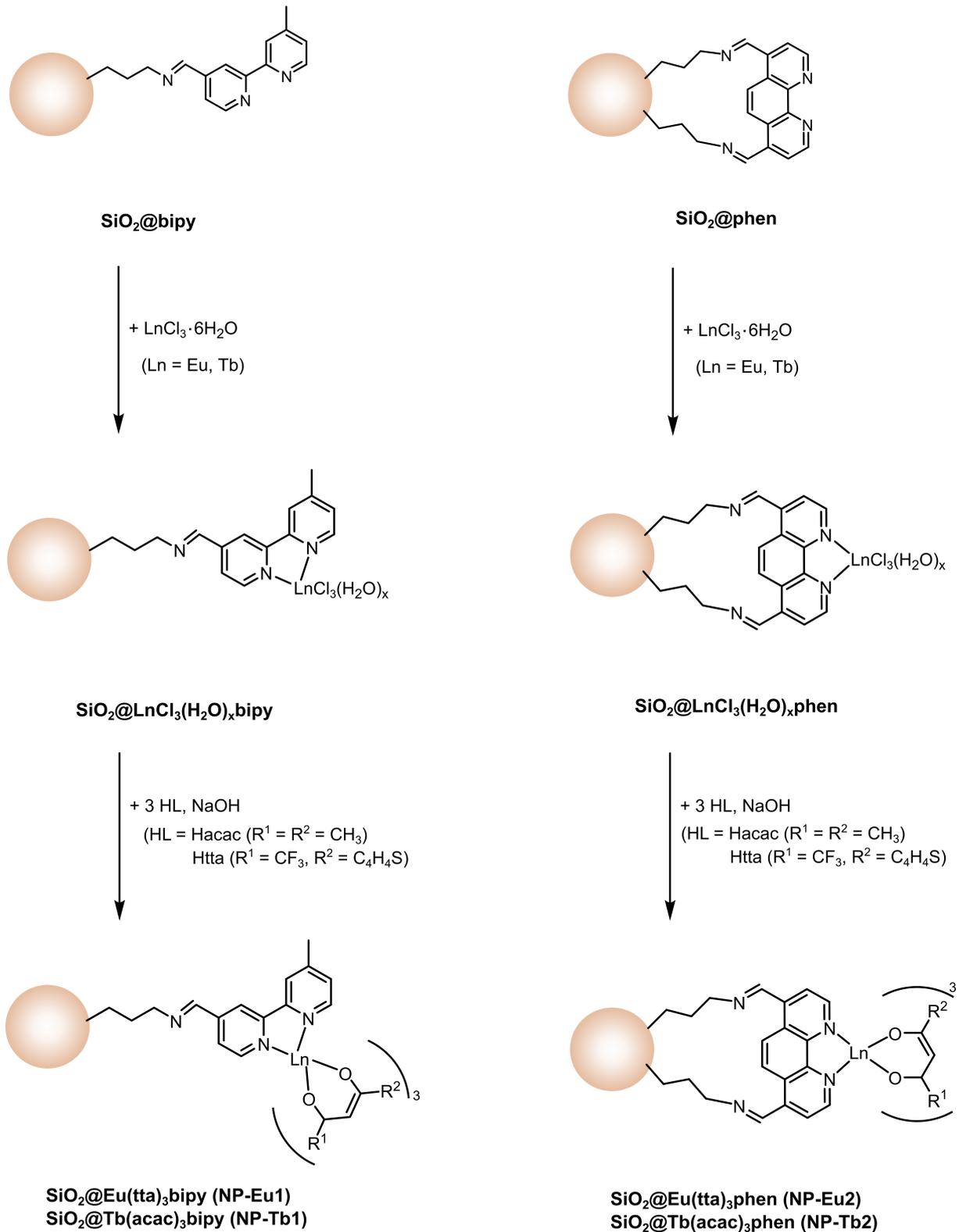


Abbildung 2.15.: UV/Vis-Spektren von $\text{SiO}_2\text{@bipy}$ (A) und $\text{SiO}_2\text{@phen}$ (B) beider Partikelgrößen. Der freie Ligand ist jeweils als Referenz in gestrichelten Linien dargestellt.

Die Umsetzung der $\text{Au@SiO}_2\text{-NH}_2$ mit Bipy-CHO und Phen-CHO erfolgt analog zu den $\text{SiO}_2\text{-NP}$. Dazu werden die in EtOH dispergierten $\text{Au@SiO}_2\text{-NH}_2$ mit Bipy-CHO bzw. Phen-CHO bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Anschließend wird der überschüssige Ligand durch Zentrifugation abgetrennt und $\text{Au@SiO}_2\text{@bipy}$ bzw. $\text{Au@SiO}_2\text{@phen}$ als rote Dispersionen erhalten. Die UV/Vis Banden der Liganden sind aufgrund der SPR deutlich schlechter erkennbar. Verglichen mit den AuNP und den modifizierten, heterozyklischen Liganden Bipy-CHO und Phen-CHO kann kein Unterschied zu den Citrat-stabilisierten AuNP festgestellt werden, da die Banden der heterozyklischen Liganden im UV-Bereich mit breiten Banden der AuNP überlappen (siehe Anhang, Abbildung B.25). Bedingt durch die Ergebnisse, die für die $\text{SiO}_2\text{-NP}$ Funktionalisierung erzielt werden, ist davon auszugehen, dass die Reaktionen an der Au@SiO_2 -Oberfläche analog ablaufen.

2.5.2. Komplexierung der trivalenten Lanthanoide an der Oberfläche der Nanopartikel

Die mit dem jeweiligen heterozyklischen Liganden versehenen Partikel können nun zur Komplexierung der Lanthanoid-Ionen eingesetzt werden. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, geht die Funktionalisierung der Partikel immer vom gleichen Ansatz aus. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Größenverteilung der Partikel und somit auch die Ligandenanzahl vergleichbar sind. Schema 2.13 zeigt die zweistufige Synthese zur Photofunktionalisierung von $\text{SiO}_2\text{@bipy}$ und $\text{SiO}_2\text{@phen}$. Dazu werden $\text{SiO}_2\text{@bipy}$ bzw. $\text{SiO}_2\text{@phen}$ in EtOH dispergiert und anschließend mit dem entsprechenden Trichlorid des Europiums bzw. des Terbioms versetzt. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur werden $\text{SiO}_2\text{@LnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x\text{bipy/phen}$ zentrifugiert, um überschüssige, nicht-kordinierte Lanthanoid-Ionen abzutrennen. Die Partikel werden dreimal mit EtOH gewaschen und in EtOH redispergiert. So kann gewährleistet werden, dass sich im Anschluss keine freien Acetylacetonat-Komplexe in Lösung bilden, sondern nur die Ln^{3+} -Ionen an der Partikeloberfläche zur Verfügung stehen. Im zweiten Schritt werden die Acetylacetonat-Liganden (HL) zunächst mit NaOH deprotoniert und anschließend



Schema 2.13.: Zweistufige Komplexierung der trivalenten Lanthanoide durch die an der Partikeloberfläche immobilisierten, heterozyklischen Liganden sowie die Absättigung der Koordinationssphäre mit den Acetylacetonat-Liganden in EtOH.

Tabelle 2.5.: Bezeichnung der photofunktionalisierten Partikel; abhängig von der Partikelgröße, -material und dem immobilisierten Komplex.

NP	Funktionalisierung	Bezeichnung
SiO ₂	@Eu(tta) ₃ bipy	NP-Eu1
	@Tb(acac) ₃ bipy	NP-Tb1
	@Eu(tta) ₃ phen	NP-Eu2
	@Tb(acac) ₃ phen	NP-Tb2
SiO ₂ (sm)	@Eu(tta) ₃ bipy	NP-Eu3
	@Tb(acac) ₃ bipy	NP-Tb3
	@Eu(tta) ₃ phen	NP-Eu4
	@Tb(acac) ₃ phen	NP-Tb4
Au@SiO ₂	@Eu(tta) ₃ bipy	NP-Eu5
	@Tb(acac) ₃ bipy	NP-Tb5
	@Eu(tta) ₃ phen	NP-Eu6
	@Tb(acac) ₃ phen	NP-Tb6

zu den dispergierten SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xbipy bzw. SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xphen gegeben. Nach Beendigung der Reaktionszeit werden die Partikel wiederum dreimal mit EtOH gewaschen und anschließend getrocknet. So werden vier verschiedene photofunktionalisierte Partikel erhalten: SiO₂@Eu(tta)₃bipy (NP-Eu1), SiO₂@Tb(acac)₃bipy (NP-Tb1), SiO₂@Eu(tta)₃phen (NP-Eu2) und SiO₂@Tb(acac)₃phen (NP-Tb2). Dieser schrittweise Aufbau der Komplexe an der Partikeloberfläche hat den Vorteil, dass nur an immobilisierte Ln³⁺-Ionen ein Acetylacetonat-Ligand binden kann. Somit wird gewährleistet, dass sich die Komplexe ausschließlich auf der Oberfläche bilden.

Analog dazu werden die Partikel SiO₂(sm)@bipy bzw. SiO₂(sm)@phen sowie Au@SiO₂@bipy bzw. Au@SiO₂@phen funktionalisiert. Es besteht jedoch der Unterschied, dass die funktionalisierten AuNP nicht getrocknet werden, sondern direkt in eine definierte Menge MeCN überführt und bei 4 °C gelagert werden. Die Bezeichnungen für die daraus resultierenden Partikel sind Tabelle 2.5 zu entnehmen.

Abbildungen 2.16 und 2.17 zeigen die TEM-Aufnahmen der photofunktionalisierten Partikel NP-Eu(1–6) und NP-Tb(1–6) nach der Aufreinigung durch Zentrifugation. Die Nanostrukturen liegen in allen Proben vereinzelt vor und zeigen keine Aggregation. Die glatte Partikeloberfläche sowie der gleichmäßige Hintergrund deuten darauf hin, dass sich kein Material (freie Komplexe, Liganden, Lösemittel, usw.) in großen Mengen zwischen den Partikeln eingelagert hat. Die Schale der NP-Eu(5/6) sowie der NP-Tb(5/6) ist nach wie vor gleichmäßig und separiert die Gold-Kerne voneinander. Aufgrund dessen wird davon ausgegangen, dass die im Folgenden gezeigten Eigenschaften auf die Funktionalisierung der Partikel zurückzuführen sind.

Die Partikel werden anschließend für die photophysikalische Charakterisierung in MeCN dispergiert. Die Konzentrationen werden so gewählt, dass die Streuung durch die Partikel gering gehalten wird, aber eine ausreichende Partikelmenge vorliegt, um die Lumineszenz detektieren zu können. Dazu werden Dispersionen mit Konzentrationen von 1,0 mg/mL der SiO₂-NP

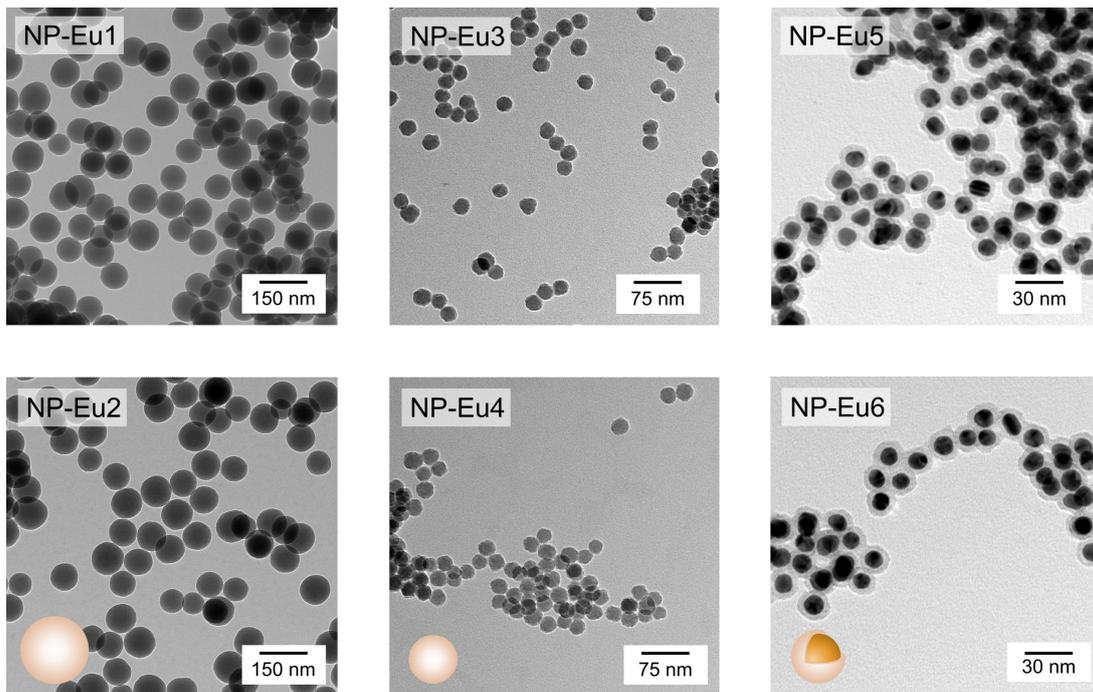


Abbildung 2.16.: TEM-Aufnahmen der Partikel NP-Eu nach der Photofunktionalisierung mit den Europium-Komplexen.

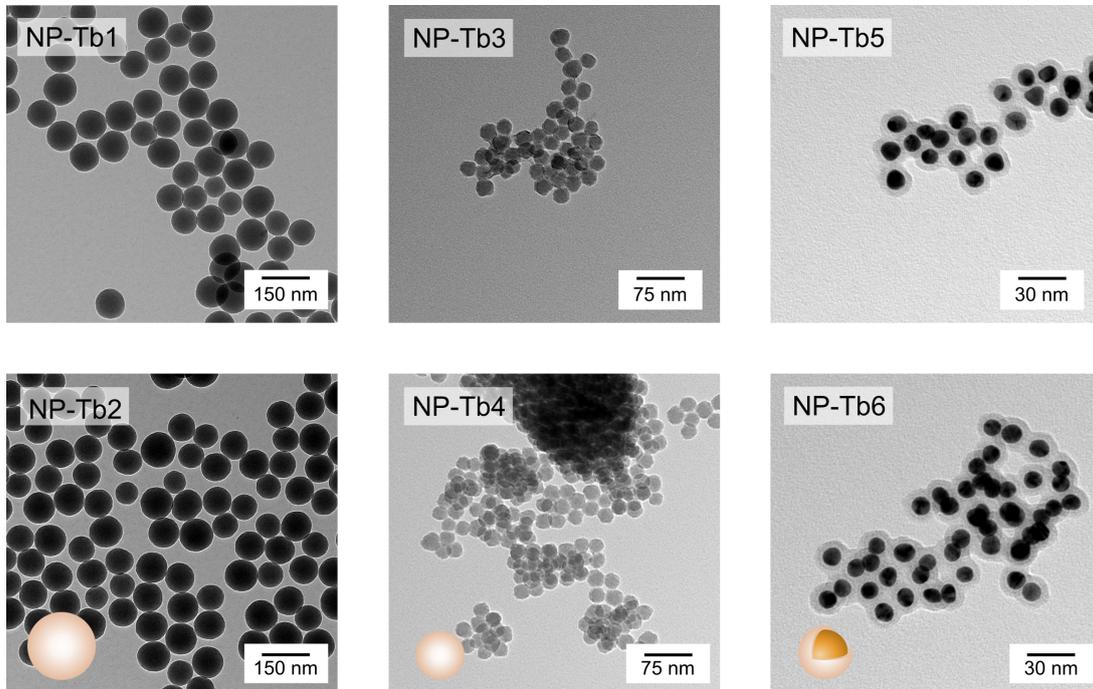


Abbildung 2.17.: TEM-Aufnahmen der Partikel NP-Tb nach der Photofunktionalisierung mit den Terbium-Komplexen.

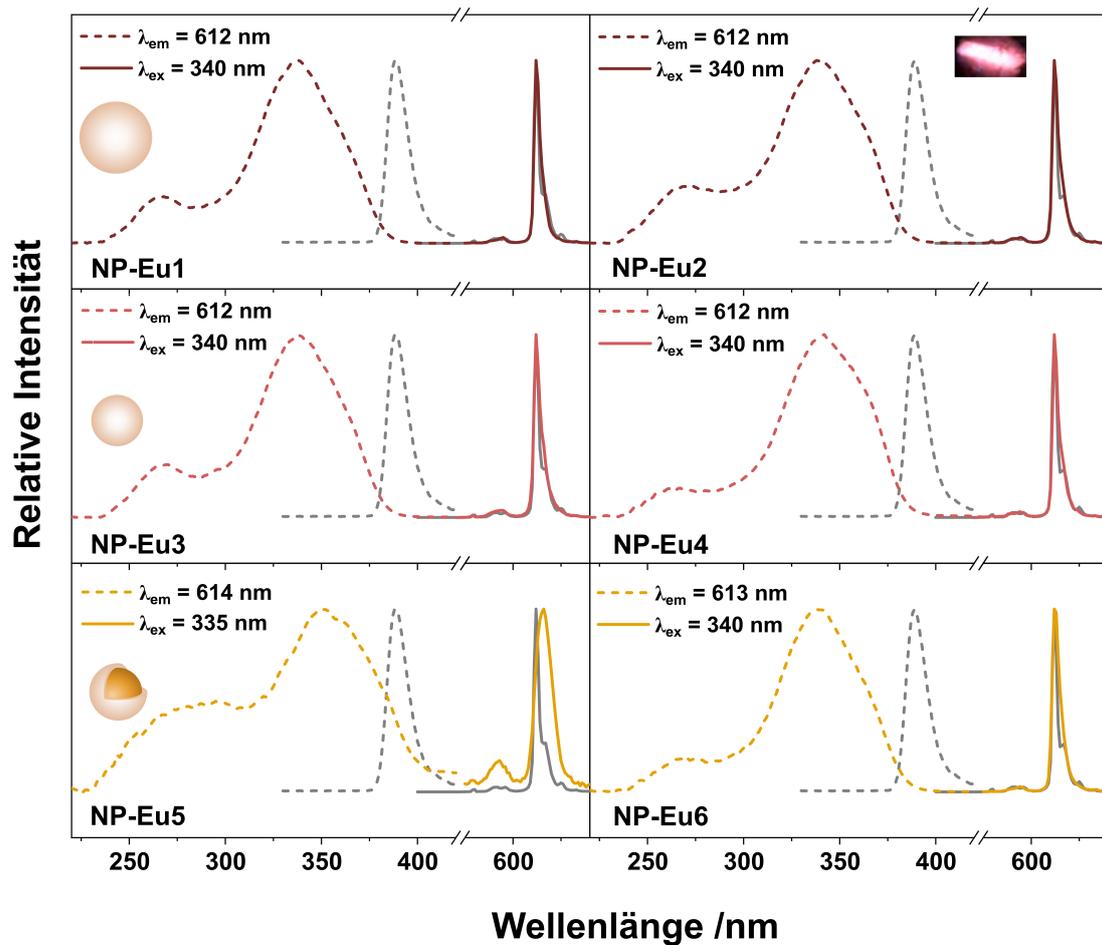


Abbildung 2.18.: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der mit Europium funktionalisierten NP (NP-Eu(1–6)) sowie ein Foto der roten Lumineszenz der SiO_2 -NP. Die jeweilige Anregungs- und Detektionswellenlänge ist in der Abbildung angegeben. Die Spektren des gelösten Komplexes (links: $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$; rechts: $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$) in MeCN ist zum Vergleich angegeben (grau).

und 0,5 mg/mL der $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP hergestellt. Die $\text{Au}@\text{SiO}_2$ liegen nach dem Waschen bereits in MeCN vor und werden ohne weitere Verdünnung vermessen (Konzentration ca. $7,4 \cdot 10^{12}$ NP/mL).

Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren der photofunktionalisierten Partikel und den jeweiligen Vorstufen (Funktionalisierung mit dem heterozyklischen Liganden, gestrichelte Linien) ist im Anhang in Abbildungen B.26 und B.27 dargestellt. Die UV/Vis-Spektren der photofunktionalisierten SiO_2 -NP (NP-Ln(1–4)) zeigen Banden im UV-Bereich. Für die Funktionalisierung mit Bipy und Europium sind ausschließlich sehr breite Banden erkennbar, die nicht zugeordnet werden können. Für alle anderen NP-Ln sind Verschiebungen der Banden erkennbar. Außerdem treten zusätzliche Banden auf, die den Acetylacetonat-Liganden zugeordnet werden können. Die funktionalisierten $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (NP-Ln(5/6)) zeigen nach der Photofunktionalisierung eine zusätzliche Bande bzw. Schulter im Bereich $\lambda = 280 \text{ nm} - 300 \text{ nm}$. Diese ist den nicht aufgelösten Banden der verschiedenen Liganden zuzuordnen. Die SPR bleibt nahezu unverändert mit geringer Verschiebung des Absorptionsmaximums.

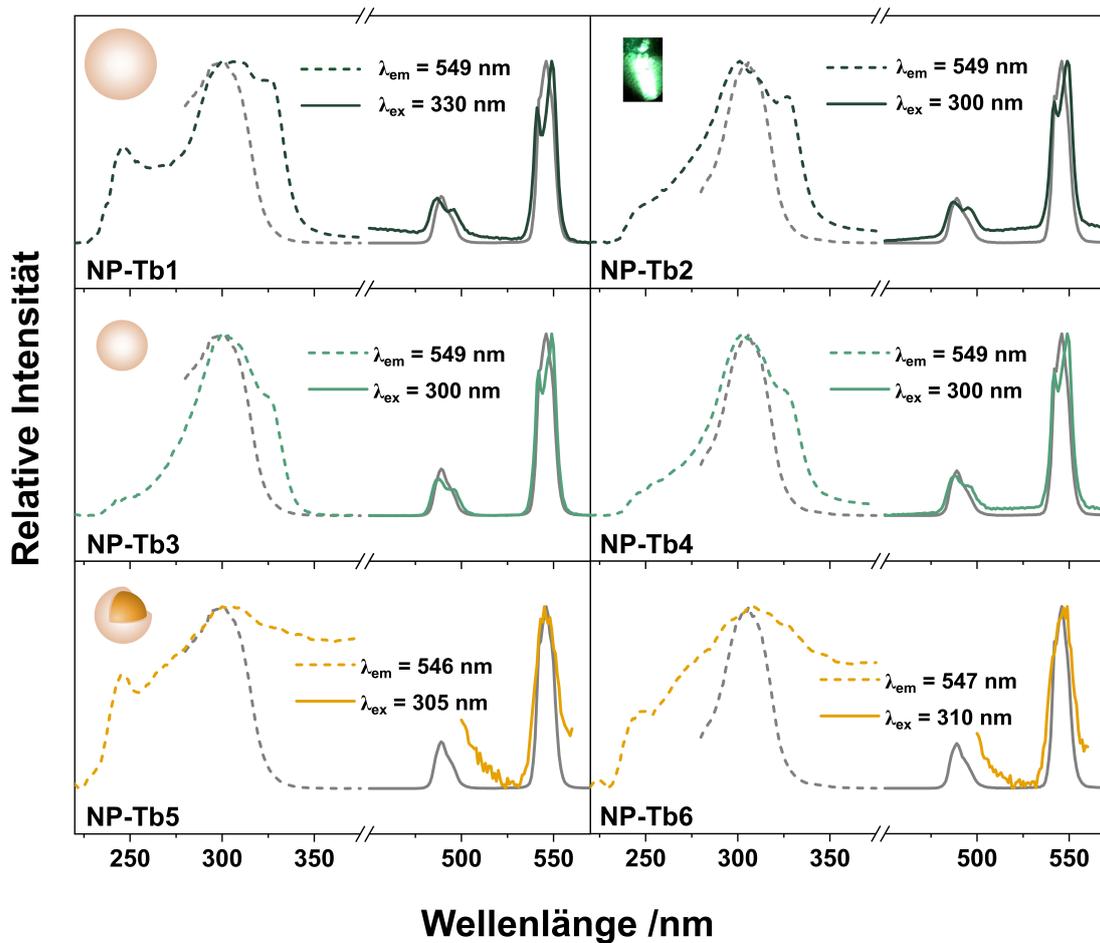


Abbildung 2.19.: Normierte Anregungs- und Emissionsspektren der mit Terbium funktionalisierten NP (NP-Tb(1–6)) sowie ein Foto der grünen Lumineszenz der SiO_2 -NP. Die jeweilige Anregungs- und Detektionswellenlänge ist in der Abbildung angegeben. Die Spektren des gelösten Komplexes (links: $Tb(acac)_3bipy$; rechts: $Tb(acac)_3phen$) in MeCN ist zum Vergleich angegeben (grau).

Den eindeutigen Beweis für die Immobilisierung der Komplexe auf der Partikeloberfläche liefert die Lumineszenz-Spektroskopie. Abbildung 2.18 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der NP-Eu(1–6) und der gelösten Komplexe im Vergleich (grau). Die Spektren der NP-Eu zeigen sowohl für die Bipy-Komplexe (links; NP-Eu1, NP-Eu3 und NP-Eu5) als auch für die Phen-Komplexe (rechts; NP-Eu2, NP-Eu4 und NP-Eu6) ähnliche Emissionslinien, wie sie typischerweise auch für die Komplexe $Eu(tta)_3bipy$ und $Eu(tta)_3phen$ bekannt sind (siehe Abschnitt 2.3). Das Emissionsmaximum liegt für alle NP zwischen $\lambda_{ex} = 612$ nm und 614 nm und ist für die charakteristische, rote Emission (siehe Foto, Abbildung 2.18), die alle Partikel aufweisen, verantwortlich. Die Anregungsspektren sind dagegen im Vergleich zu den gelösten Komplexen deutlich breiter und blauverschoben. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis auf eine erfolgreiche Verknüpfung von Nanopartikel und Komplex.

Gleichermaßen werden die Spektren der NP-Tb aufgenommen. Abbildung 2.19 zeigt die Spektren der Bipy-Komplexe (links; NP-Tb1, NP-Tb3 und NP-Tb5) und der Phen-Komplexe (rechts;

NP-Tb2, NP-Tb4 und NP-Tb6) im Vergleich zu den gelösten Komplexen (grau). Auch hier sind ähnliche Emissionslinien für alle Partikel erkennbar, die der Emission der Komplexe $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ gleichen (siehe Kapitel 2.3). Das Maximum liegt zwischen $\lambda_{em} = 546 \text{ nm}$ und 549 nm und ist verantwortlich für die charakteristische, grüne Lumineszenz der Terbium-Komplexe (siehe Foto, Abbildung 2.19). Die Anregungsbanden der NP-Ln unterscheiden sich leicht in der Form sowie der Bandenlage. Im Vergleich zu den Anregungsspektren der gelösten Komplexe (grau) ist für die NP-Ln eine Schulter im höherwelligen Bereich erkennbar. Für die $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (NP-Tb5 und NP-Tb6) kann im Vergleich zu den analog funktionalisierten SiO_2 -NP eine sehr schwache Emission detektiert werden. Aufgrund des niedrigen Signal/Rausch-Verhältnis wird hier ausschließlich der Bereich der maximalem Emission gezeigt. Ein vollständiges Emissionsspektrum ist im Anhang in Abbildung B.41 zu finden. Da diese Intensitätsschwächung für die Eu^{3+} -funktionalisierten AuNP nicht auftritt, wird dies als Hinweis für eine Wechselwirkung der Tb^{3+} -Emission und der SPR interpretiert. Die Intensitätsschwächung wird sowohl für NP-Tb5 als auch für NP-Tb6, also unabhängig vom heterozyklischen Liganden, beobachtet.

Um auszuschließen, dass sich die NP während der Messung absetzen, wird die Stabilität der Partikeldispersion für NP-Eu6 und NP-Tb5 untersucht. Dazu wird die Intensität der Lumineszenz am Emissionsmaximum in Abhängigkeit von der Zeit betrachtet. Für den Fall, dass sich die Partikel absetzen, würde man eine Abnahme der Intensität durch die Verringerung des Anteils an dispergierten Partikeln erwarten. Es werden sowohl für die Eu^{3+} - als auch für die Tb^{3+} -funktionalisierten Partikel über den gemessenen Zeitraum konstante Intensitäten detektiert (siehe Anhang, Abbildungen B.42 und Abbildung B.43). Daher wird davon ausgegangen, dass die NP eine stabile Dispersion in MeCN bilden und somit die geringe Intensität der NP-Tb5 und NP-Tb6 nicht auf die Sedimentation der Nanopartikel zurückzuführen ist.

Ein weiterer Grund für die geringe Emissionsintensität könnte die Terbium-Beladung der entsprechenden Partikel darstellen. Um eine quantitative Aussage über die Funktionalisierung treffen zu können, wird eine ICP-MS Analyse der immobilisierten Lanthanoid-Ionen durchgeführt. Ein Vorteil der ICP-MS Analyse ist die hohe Sensitivität der Methode. Es wird eine externe Kalibrierung mithilfe von Lanthanoid-Standards durchgeführt, welche bis in den ppb-Bereich ($\mu\text{g/L}$) eine lineare Abhängigkeit von Signalintensität und Konzentration aufweisen. Allerdings können ausschließlich gelöste Proben analysiert werden. Daher ist es erforderlich, die Funktionalisierung der Partikel zu zerstören und die Ln^{3+} -Ionen in Lösung zu überführen. Dazu werden definierte Mengen der photofunktionalisierten SiO_2 -NP (NP-Ln(1–4)) mit einem Gemisch aus konzentrierter HCl und HNO_3 versetzt. Das SiO_2 wird von den Säuren nicht angegriffen und verbleibt als Feststoff. Nach der sogenannten ‚chemischen Verdauung‘ werden die Proben bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit einer definierten Menge verdünnter HNO_3 aufgenommen. So werden die gebildeten, gut löslichen Lanthanoid-Salze in Lösung überführt und die verbleibenden Partikel können durch Zentrifugation entfernt werden. Nach der Abtrennung der Partikel werden die Probelösungen so verdünnt, dass die gemessene Konzentration im Bereich der Kalibrierung liegt. Zur Quantifizierung der Ln^{3+} -Ionen auf der Oberfläche der AuNP (NP-Ln(5/6)) wird analog verfahren. Jedoch mit dem Unterschied, dass zunächst eine Dispersion mit definierter Partikelkonzentration eingedampft und anschließend mit HCl und HNO_3 versetzt wird. Es wird

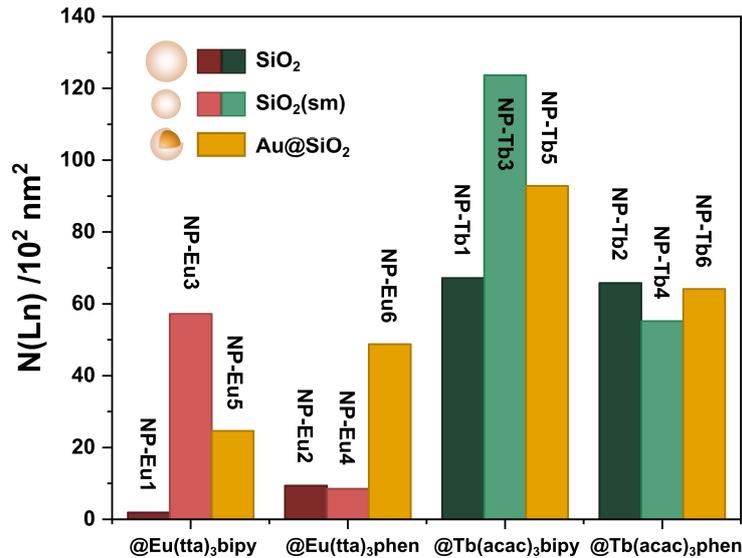


Abbildung 2.20.: Anzahl der Immobilisierten Lanthanoid-Ionen ($N(\text{Ln})$) pro nm^2 für die Komplexbildung mit Bipy bzw. Phen und $\text{Eu}(\text{tta})_3$ bzw. $\text{Tb}(\text{acac})_3$ auf der Oberfläche der SiO_2 -NP, $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP sowie der $\text{Au}@\text{SiO}_2$.

für jede Probe eine zweifach Bestimmung durchgeführt, indem unabhängige Duplikate eingewogen werden. Die Messergebnisse werden durch den Mittelwert der beiden Nullproben korrigiert. Die Nullproben durchlaufen jeden Schritt zur Probenvorbereitung (chemische Verdauung, Eindampfen, Zentrifugation und Verdünnung). Hier wird jedoch kein Probenmaterial zugegeben. Diese werden am Anfang und Ende jeder Probenvorbereitung eingefügt und stellen zusätzlich sicher, dass es zu keiner Verschleppung von Probenmaterial kommt. Die Probenliste der Messung einschließlich der Einwaagen, den Verdünnungsfaktoren und den gemessenen Konzentrationen ist im Anhang in Tabelle B.1 dargestellt.

Die quantifizierten Ln^{3+} -Ionen werden jeweils mit einer erfolgreichen Komplexbildung von $\text{Eu}(\text{tta})_3$ sowie $\text{Tb}(\text{acac})_3$ mit Bipy bzw. Phen gleichgesetzt. Bei bekannter Partikelgröße (TEM-Analyse) und eingesetzter Menge kann die Beladung (Anzahl der Ln^{3+} -Ionen pro nm^2) unter Einbeziehung der Dichte ermittelt werden. Sie ist unabhängig vom Partikelmaterial und eignet sich somit gut für den Vergleich von SiO_2 -NP und $\text{Au}@\text{SiO}_2$. Abbildung 2.20 stellt die Beladung der NP-Ln(1–6) graphisch dar. Die zugehörigen Zahlenwerte sind im Anhang in Tabelle B.2 angegeben. Aus der Quantifizierung geht hervor, dass Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Ionen gleichermaßen auf der Oberfläche der Nanopartikel immobilisiert sind. Die errechnete Beladung liegt zwischen $1,91 N(\text{Ln})/10^2 \text{ nm}^2$ und $123 N(\text{Ln})/10^2 \text{ nm}^2$ und variiert in Abhängigkeit des Ln^{3+} -Ions und des Liganden. Die Anzahl der Tb^{3+} -Ionen pro Fläche ist verglichen mit der Europium-Beladung unabhängig vom Linker und der Partikelart signifikant größer. Der Einfluss des Linkers zwischen Komplex und Nanopartikel ist weniger stark ausgeprägt. Je nach Partikelart bzw. Ln^{3+} -Ion variiert die Menge der immobilisierten Spezies unsystematisch. Da sich die Linker weniger in ihrer Größe, sondern hauptsächlich hinsichtlich ihrer Flexibilität unterscheiden, ist zu erwarten, dass diese keinen signifikanten Einfluss auf die Komplexbildung der Ln^{3+} -Ionen haben. Die Beladung ist für alle Partikelarten im Schnitt relativ homogen. Dies ist zu erwarten, da sich die Oberfläche der

Partikel bei gleicher Funktionalisierung ähnlich verhalten sollte. Aufgrund des ähnlichen Durchmessers sind jedoch die $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP im Vergleich zu den SiO_2 -NP besser als Modellsysteme für die $\text{Au}@\text{SiO}_2$ geeignet.

Da mittels ICP-MS Analyse sowohl Eu^{3+} - als auch Tb^{3+} -Ionen auf der Oberfläche der Nanopartikel identifiziert werden, kann eine zu geringe Beladung nicht die Ursache für die schwache Lumineszenz der NP-Tb5/6 sein. Durch die hohe Beladung der Tb^{3+} -Komplexe könnte es vermehrt zu Konzentrationsauslöschungen (engl. *quenching*) kommen, da sich die Moleküle näher kommen und somit die Interaktion untereinander stärker ist. Diese Möglichkeit kann jedoch ausgeschlossen werden, da NP-Eu6/Tb6 eine ähnliche Beladung aufweisen. Der Effekt der Lumineszenz-Auslöschung müsste somit ebenfalls für NP-Eu6 auftreten, was nicht der Fall ist. Jedoch wird für die Referenzpartikel NP-Tb3 und NP-Tb4 keine Schwächung der Lumineszenz beobachtet, die ebenfalls ähnliche Beladungen aufweisen wie die photofunktionalisierten $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (NP-Tb5 und NP-Tb6).

Da die Vergleichbarkeit der Ln^{3+} -Funktionalisierungen untereinander gewährleistet ist und mit den analog funktionalisierten $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP geeignete Referenzsysteme zur Verfügung stehen, werden im Folgenden die Lumineszenz-Eigenschaften der photofunktionalisierten $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP mit denen der analog funktionalisierten $\text{Au}@\text{SiO}_2$ verglichen. Basierend auf der Quantifizierung werden Dispersionen der photofunktionalisierten $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP und $\text{Au}@\text{SiO}_2$ in MeCN hergestellt, welche die gleichen Ln^{3+} -Konzentrationen besitzen. Nach Anregung werden die Emis-

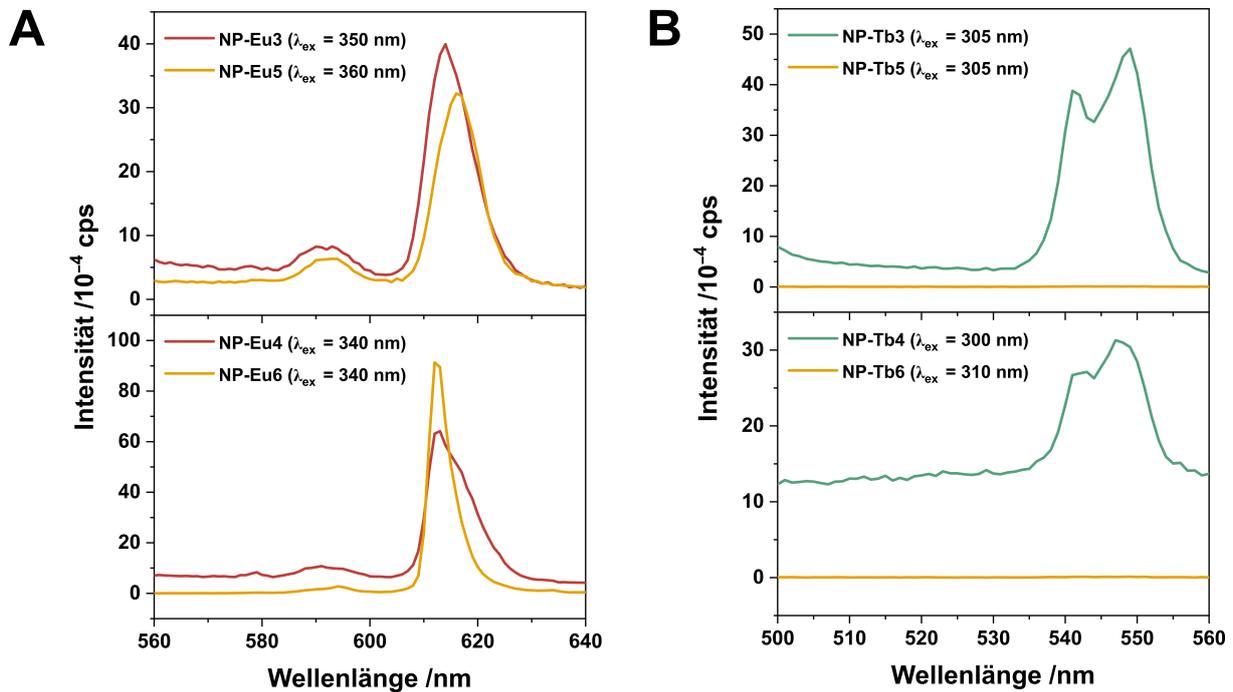


Abbildung 2.21.: Vergleich der Emissionsspektren der Eu^{3+} - (A) und Tb^{3+} -funktionalisierten $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP mit den analog funktionalisierten $\text{Au}@\text{SiO}_2$ bei gleicher Komplexkonzentration. Für die Tb^{3+} -Emission ist in Anwesenheit des AuNP eine deutliche Intensitätsschwächung erkennbar, während das Kontrollexperiment für die analoge Funktionalisierung mit Europium bei gleicher Konzentration vergleichbare Intensitäten zeigt.

onsintensitäten der NP mit und ohne Goldkern verglichen. Abbildung 2.21 zeigt den Vergleich der Emissionsintensitäten für die Funktionalisierung mit den Eu^{3+} -Komplexen $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}(\text{A})$ sowie den Tb^{3+} -Komplexen $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}(\text{B})$. Die NP-Eu zeigen vergleichbare Emissionsintensitäten, wohingegen die NP-Tb deutliche Intensitätsunterschiede der Emissionsbanden aufweisen. Durch die Immobilisierung der Komplexe auf der Oberfläche der $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (NP-Tb(5/6)) wird, wie bereits vermutet, die Emission deutlich geschwächt. Die mit Tb^{3+} -Komplexen funktionalisierten $\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP (NP-Tb(3/4)) zeigen dagegen eine intensive Emissionsbande. Das SPR der AuNP wirkt sich deutlich auf die Emission beider Tb^{3+} -Komplexe aus. Für das Kontrollexperiment (NP-Eu(5/6)) wird diese Beobachtung nicht gemacht. Daher wird die Schwächung der Intensität auf die Überlappung der SPR mit der Emission zurückgeführt.

Um die Interaktion der AuNP mit der Tb^{3+} -Emission weiter zu untersuchen, wird die Lebensdauer der Phen-Komplexe mit der Lebensdauer der photofunktionalisierten Partikel verglichen. Im Gegensatz zur Emission ist die Lebensdauer in verdünnter Lösung konzentrationsunabhängig. Demnach stellt die Lebensdauer eine von der Quantifizierung unabhängige Methode dar, um die Wechselwirkung des SPR mit der Ln^{3+} -Emission zu untersuchen. Dazu werden Lösungen bzw. Dispersionen mit Komplexkonzentrationen von ca. 10^{-4} mM hergestellt. Die funktionalisierten $\text{Au}@\text{SiO}_2$ (NP-Ln6) werden für die Messung nicht weiter verdünnt. Abbildung 2.22 zeigt die zeitabhängige Intensitätsabnahme der Emission für die verschiedenen Eu^{3+} -Phen-Spezies (A) und die Tb^{3+} -Phen-Spezies (B). Für die NP-Eu ist eine ähnlich schnelle Abklingrate der Emissionsintensität zu erkennen. Der Eu^{3+} -Komplex $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ dagegen zeigt ein langsames Abklingen der Emission. Dieser Trend wird ebenfalls für die Tb^{3+} -Spezies beobachtet. Zusätzlich unterscheiden sich die NP-Tb6 ($\text{Au}@\text{SiO}_2$) durch eine signifikant kürzere Abklingrate von den Abklingkurven der NP-Tb2 (SiO_2 -NP) und NP-Tb4 ($\text{SiO}_2(\text{sm})$ -NP).

Um die Lebensdauer der Komplexe zu bestimmen, wird eine logarithmische Auftragung vorgenommen (siehe Anhang, Abbildung B.47–B.54) und der Kurvenverlauf mithilfe einer passenden Exponentialfunktion angepasst. Bis auf den Komplex $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ zeigen alle untersuchten Pro-

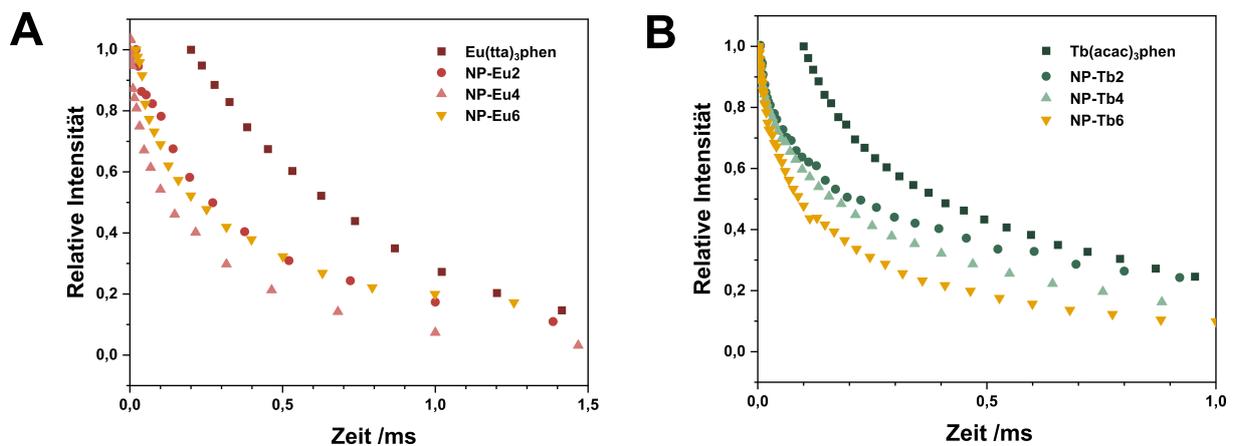


Abbildung 2.22.: Zeitabhängige Intensitäten der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Emissionen der verschiedenen Komplexe sowie der photofunktionalisierten Nanopartikel.

Tabelle 2.6.: Lebensdauer (engl. *lifetime*) der Phen-Komplexe sowie der photofunktionalisierten NP mit Phen-Liganden in MeCN nach Anregung mit $\lambda_{ex} = 355$ nm.

Eu ³⁺ -Spezies	Lebensdauer /ms	Tb ³⁺ -Spezies	Lebensdauer /ms
Eu(tta) ₃ phen	1,48 ± 0,01	Tb(acac) ₃ phen	0,087 ± 0,005 0,39 ± 0,08 1,0 ± 0,4
NP-Eu2	0,16 ± 0,04 0,7 ± 0,1	NP-Tb2	0,029 ± 0,005 0,29 ± 0,09 1,5 ± 0,5
NP-Eu4	0,0012 ± 0,0006 0,07 ± 0,04 0,47 ± 0,05	NP-Tb4	0,0081 ± 0,0008 0,098 ± 0,006 0,71 ± 0,02
NP-Eu6	0,0049 ± 0,0007 0,39 ± 0,03	NP-Tb6	0,012 ± 0,003 0,087 ± 0,007 0,59 ± 0,03

ben multi-exponentielle Zerfälle. Die Anpassungen sind jeweils durch eine Kurve dargestellt, welche die Komponenten der Lebensdauer (t_1 , t_2 und t_3) beinhalten (siehe Anhang, Abbildungen B.47 - B.54). Die Lebensdauern sind in Tabelle 2.6 für die Eu³⁺- und Tb³⁺-Spezies zusammengefasst. Die längste Komponente der Lebensdauer ist jeweils markiert und in Abbildung 2.23 graphisch dargestellt. Wie auch schon in Abbildung 2.22 (A) erkennbar, unterscheiden sich die Lebensdauern der NP-Eu4 und NP-Eu6 kaum. Für die Tb³⁺-Emission der NP-Tb4 und NP-Tb6 ist ein geringer, signifikanter Unterschied der Lebensdauern zu erkennen. Wie in Abbildung 2.22 (B) erkennbar, nimmt die Intensität der Emission von NP-Tb6 schneller ab als die der SiO₂-NP (NP-Tb(2/4)).

Durch den Vergleich der Emissionsintensitäten und den Lebensdauern kann gezeigt werden, dass das kovalent verknüpfte System von AuNP und Ln³⁺-Komplex eine Wechselwirkung zeigt. Die AuNP nehmen Einfluss auf die Emission des Komplexes, wenn die SPR- und die Emissionsbande überlappen, was für die Emission der Tb³⁺-Komplexe der Fall ist. Im hier gezeigten Beispiel führt die Interaktion zu einer deutlichen Abnahme der Lumineszenz-Intensität. Verantwortlich dafür sind die Größe und Form der Gold-Nanostruktur. Für sphärische AuNP mit einem Durchmesser von 13 nm dominiert die Absorption gegenüber der Streuung.^[64] Dies führt dazu, dass die AuNP die emittierte Strahlung der Komplexe aufnehmen und in Wärme umwandeln. Die daraus resultierende, nicht-strahlende Relaxation wird durch die Abschwächung der Emissionsintensität detektiert.

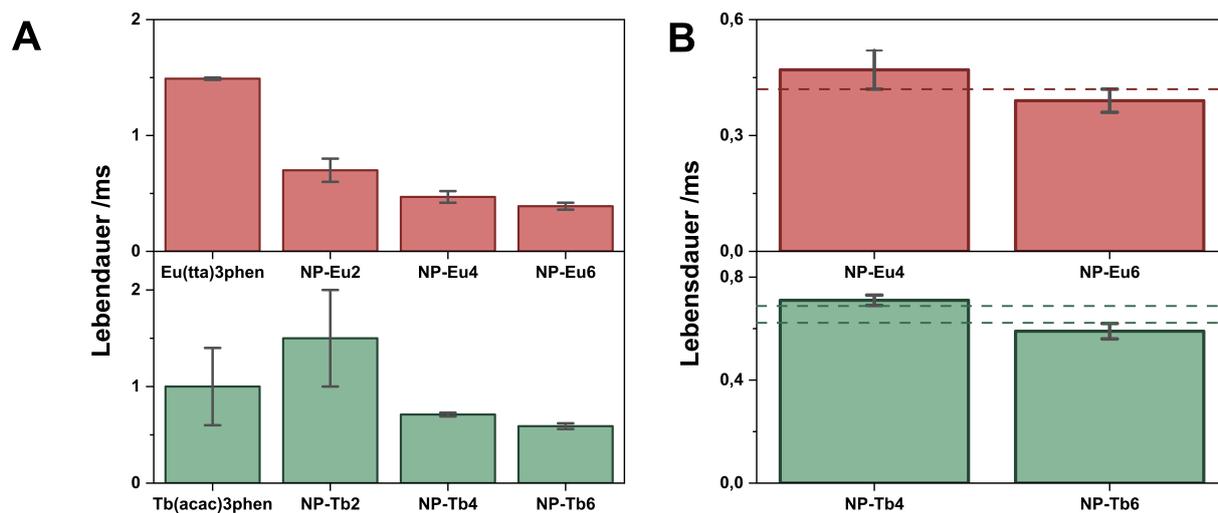


Abbildung 2.23.: Lebensdauer der Eu^{3+} - und Tb^{3+} -Spezies in MeCN nach Anregung mit $\lambda_{ex} = 355 \text{ nm}$ im Vergleich.

2.6. Fazit

Ausgehend von AuNP ($d = 13$ nm) und einer SiO₂-Beschichtung mit einer Schichtdicke von 4 nm werden stabile, photofunktionalisierte Partikel hergestellt, welche über kovalente Bindungen mit den Ln³⁺-Komplexen verknüpft sind. Dabei ermöglicht es die SiO₂-Schale, einen definierten Abstand zwischen Emitter und Goldkern zu realisieren. Als Referenzsystem dienen SiO₂-NP ohne Goldkern, welche analog funktionalisiert werden können und einen ähnlichen Partikeldurchmesser aufweisen. Die Quantifizierung mittels ICP-MS ermöglicht es, eine umfassende Aussage über die Komplexierung der Ln³⁺-Ionen in Abhängigkeit der Partikelart und des Linkers zu treffen. Während sich die Variation des Linkers nicht linear auf die Komplexierung auswirkt, ist die Art des Ln³⁺-Ions ausschlaggebend. Im Vergleich zu den Eu³⁺-Ionen werden die Tb³⁺-Ionen deutlich besser von den gewählten Liganden immobilisiert. Die Lumineszenz-Spektroskopie erlaubt zunächst einen qualitativen Nachweis der immobilisierten Ln³⁺-Komplexe. In Kombination mit der Quantifizierung wird eine umfassende Charakterisierung der verknüpften Komplexe erzielt. So werden die Ln³⁺-beladenen Au@SiO₂ mit ihren jeweiligen Referenzsystemen SiO₂(sm)-NP verglichen. Während die Referenzsysteme des Kontrollexperiment, die Eu³⁺-funktionalisierten Partikel (SiO₂(sm)@Eu und Au@SiO₂@Eu), vergleichbare Emissionsintensitäten zeigen, wird die Emission der Tb³⁺-funktionalisierten AuNP@SiO₂ im Vergleich zum Referenzexperiment (analoge Funktionalisierung der SiO₂(sm)-NP) deutlich geschwächt.

Unabhängig von der Quantifizierung zeigt auch die Lebensdauer der Tb³⁺-funktionalisierten Au@SiO₂ eine verkürzte Abklingrate im Vergleich zum Referenzsystem der Tb³⁺-funktionalisierten SiO₂(sm)-NP. Das Kontrollexperiment dagegen zeigt keinen signifikanten Unterschied in den Abklingraten für die Eu³⁺-funktionalisierten Au@SiO₂ und die analog funktionalisierten SiO₂(sm)-NP. Somit kann durch die Wahl von Referenz- und Kontrollexperiment gezeigt werden, dass die Überlappung der Emission der Komplexe mit der SPR für die Wechselwirkung verantwortlich ist. Die Tb³⁺-Komplexe zeigen eine deutliche Interaktion mit den AuNP durch Absorption der emittierten Wellenlänge und der daraus resultierenden Lumineszenz-Schwächung.

Um eine Lumineszenz-Verstärkung zu adressieren, muss der Streuanteil der Extinktion erhöht werden. Dies kann entweder durch einen größeren Durchmesser der AuNP erfolgen oder durch die Variation der Partikelform.^[64] Die Herausforderung der Synthese von sphärischer AuNP mit größerem Durchmesser liegt in der Stabilität der Partikel. AuNP mit größerem Durchmesser neigen stärker zur Aggregation und müssen somit in geringer Konzentration synthetisiert werden.^[25] Dagegen zeigen Gold-Nanostrukturen in Form von Nanostäbchen (engl. *nanorods*), sternförmigen Partikeln oder Gold-Beschichtungen auch in kleineren Dimensionen einen höheren Streuanteil durch die Bildung sogenannter ‚Hotspots‘. Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und Funktionalisierung sternförmiger Gold-Nanostrukturen um eine Optimierung der hier gezeigten Systeme zu erreichen.

3 | Sternförmigen Gold-Nanostrukturen

Im Folgenden wird der Einfluss der Partikelform auf die SPR diskutiert. Es hat sich gezeigt, dass sternförmige Gold-Nanopartikel aufgrund ihrer Geometrie einen höheren Streuanteil besitzen und somit vielversprechende Kandidaten für die Lumineszenz-Verstärkung sind.^[64] Es werden AuNS vorgestellt, die sich in der Größe und Form unterscheiden. Zudem wird eine neuartige Synthese der AuNS-Beschichtung vorgestellt, welche neue Möglichkeiten der Funktionalisierung von Nanopartikeln bietet.

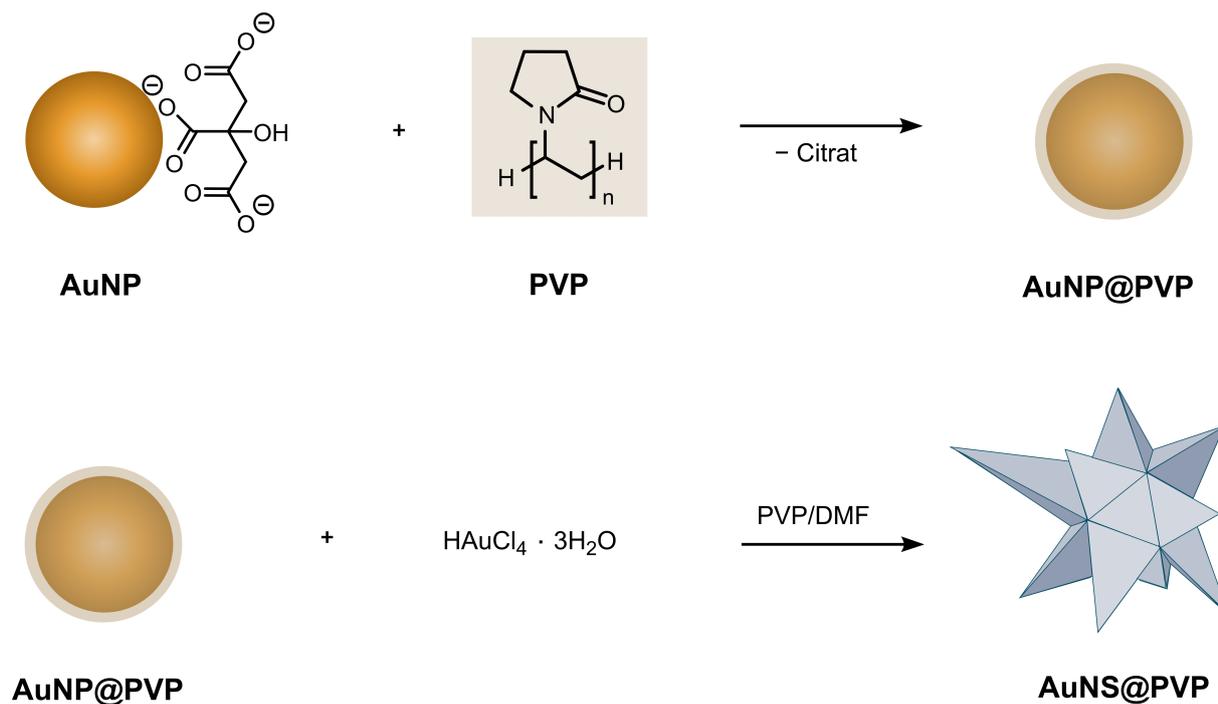
3.1. Synthese und Charakterisierung der sternförmigen Gold-Nanostrukturen

Die AuNS werden nach bekannter Vorschrift hergestellt.^[103] Dazu werden die Citrat-stabilisierten Gold-Nanopartikel (AuNP) im ersten Schritt mit dem Polymer Polyvinylpyrrolidon (PVP) stabilisiert und in EtOH überführt.^[104] Anschließend wird PVP in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) gelöst und mit HAuCl_4 versetzt. Gleich im Anschluss erfolgt die Zugabe der AuNP@PVP (Schema 3.1). Nach einigen Minuten färbt sich die zuvor farblose Dispersion blau und zeigt die erfolgreiche Synthese der AuNS an. Es werden drei unterschiedliche Ansätze (a–c) hergestellt, die sich in der Menge der AuNP@PVP Keimpartikel unterscheiden (vgl. Tabelle 3.1). Das PVP dient zum einen der Stabilisierung der gebildeten AuNS. Zum anderen wirkt es in Kombination mit dem Lösemittel DMF als Reduktionsmittel und Formgeber für die sternförmigen Nanostrukturen.^[105] Die Au^{3+} -Ionen der HAuCl_4 werden im DMF/PVP-Gemisch reduziert und lagern sich an die AuNP-Keime an. Daher muss die Zugabe der AuNP@PVP direkt nach der HAuCl_4 -Zugabe erfolgen, da sich sonst unkontrolliert weitere Au-Strukturen aus der Lösung bilden.^[106]

Abbildung 3.1 zeigt die TEM-Aufnahmen und die UV/Vis-Spektren der hergestellten AuNS der drei verschiedenen Ansätze. Die TEM-Aufnahmen zeigen ausschließlich AuNS, daher wird davon ausgegangen, dass alle sphärischen AuNP zu sternförmigen Gold-Nanostrukturen umgesetzt

Tabelle 3.1.: Ansätze zur Herstellung AuNS unterschiedlicher Größe durch Variation der AuNP@PVP Menge. Außerdem wird der durchschnittliche Durchmesser der Partikel und das Extinktionsmaximum λ_{max} angegeben.

Ansatz	AuNP@PVP	Größe (TEM)	λ_{max} (UV/Vis)
a)	40 μL	92,4 nm	778,0 nm
b)	80 μL	77,6 nm	775,0 nm
c)	120 μL	67,3 nm	829,5 nm



Schema 3.1.: Synthese der AuNS ausgehend von Citrat-stabilisierten AuNP in einer zweistufigen Synthese.

werden. Die AuNS zeigen jeweils eine monodisperse Größenverteilung, was auf ein gleichmäßiges Wachstum der ebenfalls monodispersen AuNP-Keime zurückzuführen ist. Die Größe der AuNS nimmt mit zunehmender Menge an AuNP@PVP ab, da eine größere Anzahl an AuNP-Keimen vorhanden ist und sich die gleiche Menge HAuCl_4 auf die Oberfläche mehrere Partikel verteilt. Die Partikelgrößen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Die UV/Vis-Spektren der plasmonenaktiven AuNS zeigen breite Extinktionsbanden im NIR-Bereich. Das Maximum verschiebt sich je nach Größe und Form der AuNS (Tabelle 3.1). Das Foto zeigt exemplarisch die Färbung einer AuNS Dispersion während der Synthese. Im Vergleich zu den sphärischen AuNP ($\lambda \approx 520 \text{ nm}$), in gestrichelter Linie dargestellt, hat eine deutliche Rotverschiebung der SPR für die AuNS ($\lambda = 775 \text{ nm} - 830 \text{ nm}$) stattgefunden. Die Schulter bei $\lambda \approx 550 \text{ nm}$ ist der SPR der Kernstruktur zuzuordnen. Die Intensität der SPR ist im Vergleich zu den sphärischen AuNP deutlich gestiegen. Während die Zugabe der AuNP keine Färbung des Reaktionsgemischs bewirkt, ist dieses nach der Bildung der AuNS tief gefärbt (bei gleichbleibender Partikelanzahl). Dies ist auf den hohen Streuanteil der Extinktion zurückzuführen.^[107,108]

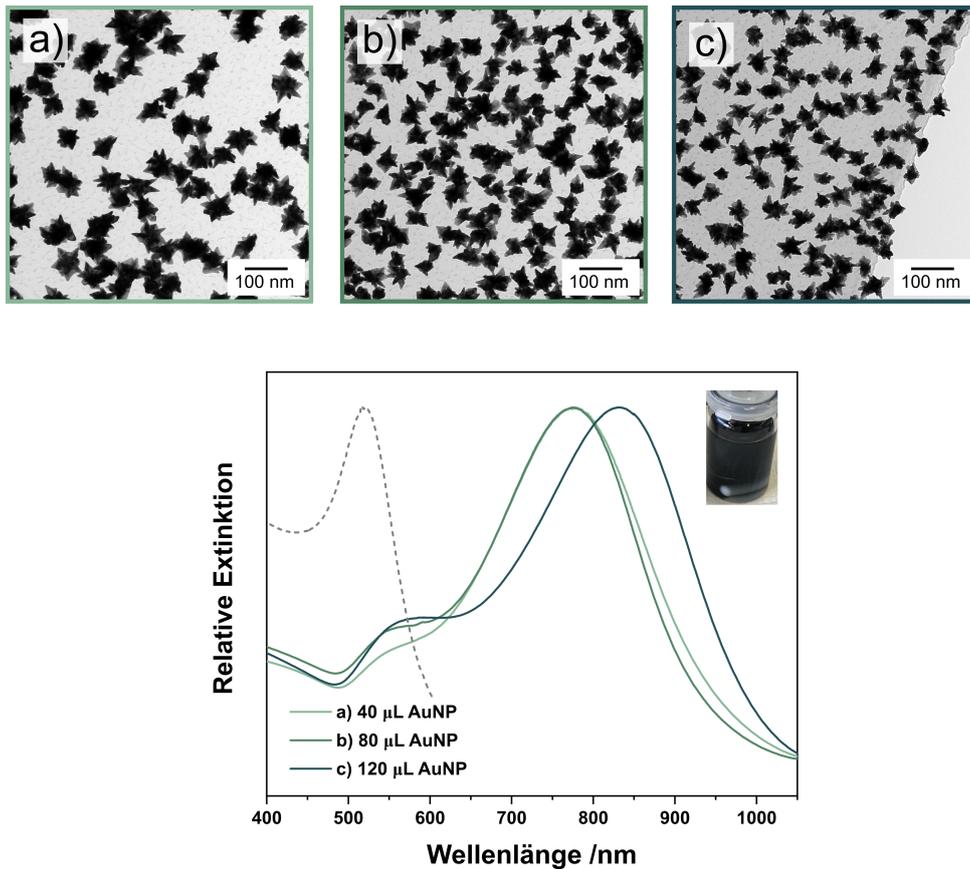


Abbildung 3.1.: Oben: TEM-Aufnahmen der AuNS der verschiedenen Ansätze (a–c). Die AuNS zeigen jeweils eine monodisperse Verteilung. Unten: UV/Vis-Spektren der PVP-stabilisierten AuNS verschiedener Größen und der sphärischen AuNP im Vergleich (gestrichelte Linie). Das Foto zeigt beispielhaft die SPR induzierte Farbigekeit einer AuNS Dispersion.

3.2. Synthese und Charakterisierung der sternförmigen Gold-Beschichtung

Basierend auf der Herstellung der AuNS wird eine neuartige Synthese zur Herstellung von sternförmige Gold-Beschichtung entwickelt, welche das Wachstum einer Goldschale mit der Synthese der AuNS vereint. Publikationen 2 und 3 beschreiben umfassend die Synthese der sternförmige Gold-Beschichtung sowie den Einfluss von Größe und Beschaffenheit auf die SPR. Dabei wird sowohl das Material als auch die Größe der Kernpartikel variiert.

Publikation 2

Growing Gold Nanostars on SiO₂ Nanoparticles: Easily Accessible, NIR Active Core-Shell Nanostructures from PVP/DMF Reduction

Chemistry **2022**, *4*, 647–654

Bei der folgenden Publikation handelt es sich um ein *Communication*, welches eine neuartige Synthese von AuNS vorstellt. Es werden sternförmige Schalen (engl. *spiky shells*) hergestellt welche im Inneren einen SiO₂-Kern tragen und starke SPR-induzierte Absorptionsbanden zeigen. Die Synthese erfolgt an der Oberfläche von SiO₂-NP, die zuvor mit kleinen AuNP-Keimen beschichtet werden. Durch Reduktion von HAuCl₄ mittels PVP und DMF wächst eine sternförmige Goldschale an den Keimpartikeln. Die Variation der Keimpartikelmenge erlaubt es, die Größe der gebildeten SiO₂@AuNS zu kontrollieren.

Die zugehörigen SI beinhalten weiterführende Analytik wie Pulverdiffraktogramme, TEM-Aufnahmen, Extinktionsspektren, die Histogramme der Größenverteilung und die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung (engl. *dynamic light scattering*) (DLS).

Der Eigenanteil umfasst die Konzeption der Publikation, die Durchführung der Experimente sowie deren Auswertung bzw. die graphische Darstellung und die Anfertigung des Manuskriptes, unterstützt durch die Mitautoren sowie die in der Danksagung (engl. *Acknowledgements*) genannten Kollegen.

Publikation 3

Tuning the Optical Properties of Star-shaped Gold Nanoshells on a Silica Nanoparticle Template

Eingereichtes Manuskript

Das folgende Manuskript wurde aufbauend auf Publikation 2 (*Communication*) verfasst und beschreibt das Sternwachstum auf der SiO₂-NP Oberfläche im Detail. Es wird die Beschichtung verschiedener SiO₂-NP Größen betrachtet. Ebenso werden SiO₂-beschichtete AuNP zur Beschichtung mit einer sternförmiger Goldschale herangezogen (AuNP@SiO₂@AuNS). Die sternförmigen Partikel werden in Hinblick auf die Größe, die Form und die Rolle der Keimpartikel sowie die PVP Konzentration betrachtet, um Rückschlüsse auf die optischen Eigenschaften der Gold-Nanostrukturen ziehen zu können.

Die zugehörigen SI befinden sich in Kapitel C und beinhalten weitere graphische Darstellungen, die eine Korrelation zwischen der Größe bzw. dem Winkel der Sternspitze und den Extinktionsmaxima der Nanostrukturen herstellen.

Der Eigenanteil umfasst die Konzeption der Publikation, die Durchführung der Experimente sowie deren Auswertung bzw. die graphische Darstellung und die Anfertigung des Manuskriptes, unterstützt durch die Mitautoren sowie die in der Danksagung (engl. *Acknowledgements*) genannten Kollegen.

Tuning the Optical Properties of Star-shaped Gold Nanoshells on a Silica Nanoparticle Template

Laura C. Straub and Mathias S. Wickleder*

Institute of Inorganic Chemistry, University of Cologne, Greinstraße 6, 50939 Cologne

E-mail: mathias.wickleder@uni-koeln.de

Abstract

A reliable method towards small sized star-shaped gold nanoshells with tunable surface plasmon resonance (SPR) bands is presented using the reduction potential of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and *N-N*-dimethylformamide (DMF). In order to tune the optical properties of the star-shaped nanoshells we modify the size, the shape, the shell thickness and the core material by changing the precursor to seed ratio, the core size and the PVP concentration. A careful choice of the core material in combination with a specific shell thickness and shape allows us to synthesize small sized nanostructures with SPR bands centered in the region of the first biological window, overcoming the otherwise observed blue-shift with decreasing size.

Introduction

The anisotropic growth of metal nanostructures opens a wide field of applications due to their tunable optical properties. Metal nanorods, nanostars, bipyramids, decahedral and

octahedral shaped nanostructures have been reported previously.¹⁻³ The origin of the extinction behavior of those nanostructures is the so-called surface plasmon resonance (SPR). The SPR results from the coherent oscillation of the conduction band electrons interacting with an electromagnetic field and depends mainly on the material, the size and the shape of the nanostructure.⁴⁻⁶ The SPR of metallic, anisotropically grown nanostructures exhibits red-shifted bands compared to the isotropically grown spheres of the same size. Considering the extinction range of metal nanostructures, the impact of sharp edges and tips becomes evident. For spherical gold nanoparticles (AuNP) the SPR bands span a range of about 80 nm in wavelength due to the loss of defined extinction bands for larger diameters.⁷ In contrast, anisotropic structures possess geometry dependent plasmon modes over a wide spectral range of several hundred nanometers where single or multiple bands can be observed.⁸ Such tunable nanostructures are attractive for a variety of applications. Especially nanostructures with SPR bands in the NIR region are promising candidates for biological applications. Matching the first biological window (600 - 1000 nm) a higher tissue penetration can be obtained.⁹

Nanostars are branched nanostructures with tips and sharp edges. The most common synthesis procedure for metallic nanostars is the so-called seeded-growth method.¹⁰ In a two-step process spherical seeds are formed, followed by the growth of star-shaped structures on the surface of those seeds. This process requires dissolved precursor molecules and a reducing agent. In order to form the star-shaped structure, additives are used in order to promote the anisotropic growth. These additives act as capping agents which interact with the seed structure along preferential crystallographic faces and allow a growth in a defined direction forming e.g. star-shaped structures. For the nanostar synthesis cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), silver nitrate (AgNO_3) or poly(vinylpyrrolidone) (PVP) are common additives.⁶ In order to tune the SPR band in broad spectral range, a modification can be achieved by a variation of the synthesis conditions such as the reducing agent, the reaction temperature, the [precursor]/[seed] ratio or the use of additives.^{8,11-13} The formation of nanostars has been mainly reported for gold, but also for other metals like silver,

platinum and palladium.^{12,14-21} Gold Nanostars (AuNS) are synthesized by reacting the precursor HAuCl_4 with *N,N*-dimethylformamide (DMF) and PVP as the reducing agent and additive, respectively. This procedure has been proved to be a reliable method under ambient conditions.²²⁻²⁵ Furthermore, the DMF/PVP reduction method provides AuNS with a good control of the size and shape by adjusting the $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratio and the PVP concentration.^{8,25-27}

In order to make the star-shaped nanostructures accessible for non-metallic nanostructures, we recently reported the synthesis of star-shaped nanoshells on a silica nanoparticle (SiO_2 -NP) surface ($\text{SiO}_2@$ AuNS).²⁸ From $\text{SiO}_2(82\text{nm})$ -NP cores, $\text{SiO}_2@$ AuNS with 108 nm and 146 nm in size were obtained. A red-shift of the SPR band was observed when the size of the nanostructure increases. With regard to biological applications (e.g. the cell uptake) the size of the nanostructure plays a crucial role. For spherical AuNP, the maximum uptake was achieved with 50 nm AuNP, while bigger nanostructures showed a lower cell penetration.²⁹ The challenge is to reduce the size of the spiky nanoshells by keeping the SPR band low in energy. It has been reported that the tissue penetration increases with increasing wavelength within the first biological window (600 - 1000 nm).^{9,30} Therefore, small sized star-shaped nanostructures with highly red-shifted SPR bands are required.

In this work, we present systematic studies of $\text{SiO}_2@$ AuNS synthesis by changing the core size and material as well as the PVP concentration in order to tune the size and the shape of the star-shaped nanoshells, resulting in a modification of the optical properties .

Experimental

Materials

Gold(III) chloride trihydrate ($(\text{H}_3\text{O})\text{AuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, abbreviated as “ HAuCl_4 ”, Sigma-Aldrich), trisodium citrate dihydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), sodium borohydride (NaBH_4 , Sigma-Aldrich), tetraethyl orthosilicate (TEOS, Merck), ammonium hydroxide (NH_4OH ,

28 %, Merck), hydrochloric acid (HCl, 37 %, Acros), (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES, abcr), poly(vinylpyrrolidone) (PVP, weight-average molecular weight (M_w) 24000, Carl Roth), sodium silicate (27 % SiO₂, Sigma Aldrich), ammonium chloride (NH₄Cl, Merck), ethanol (EtOH, Fisher), N-N-dimethylformamide (DMF, Fisher) and cyclohexane (Fisher) were all used as received without further purification. The glassware was cleaned with aqua regia and rinsed several times with water prior to use (Caution: Strong oxidizer).

Characterization.

Transmission electron microscopy (TEM) micrographs were recorded by using a *LEO912* (ZEISS) microscope operated at an acceleration voltage of 120 kV. A carbon film supported by a standard copper grid was used as sample carrier for TEM characterization. For the size determination of the nanostars we considered in total 100 nanoparticles for each value, measured in two dimensions each. UV/Vis spectroscopy was performed on a *UV-1600PC* (VWR) in order to record the extinction spectra. Zeta-potential data was recorded using a *Zetasizer* (MALVERN) with samples dispersed in water at pH 6.

Preparation of the nanostructures

SiO₂(82nm)-NP.³¹ SiO₂(82nm)-NP were prepared according a modified Stoeber synthesis. By adding TEOS (7.75 mL) dropwise to a solution containing EtOH (90.5 mL), H₂O (32.5 mL) and NH₄OH (1.35 mL), SiO₂-NP were formed after stirring the reaction mixture for 24 h at room temperature. Half of the solvent was removed under reduced pressure and the particles were collected by centrifugation (8700 rpm, 30 min). The clear supernatant was discarded and the formed pellet was redispersed in fresh EtOH under sonification followed by another centrifugation step. This washing procedure was repeated three times and the particles were dried at 60 °C for 12 h.

SiO₂(36nm)-NP.³² The reaction was carried out in a two-phase system consisting of an aqueous NH₄Cl/NH₃ buffer (pH 8.8) and an organic cyclohexane phase. Therefore, the buffer (40 mL) was heated to 60 °C and a cyclohexene/TEOS mixture (1:2) with a total amount of 17.1 mL was added. The particles were formed during 24 h under vigorous stirring at 60 °C. After cooling the reaction mixture to room temperature the two phases were separated and the aqueous phase (containing the SiO₂-NP) was further purified. Bigger aggregates were removed by centrifugation (8700 rpm, 20 min) and monodisperse SiO₂-NP were collected from the supernatant (13000 rpm, 30 min) and washed three times with EtOH. The spheres were dried at 60 °C for 12 h.

AuNP(13nm).³³ AuNP(13 nm) cores were synthesized according a hot-injection method starting from HAuCl₄ and sodium citrate as reduction and stabilization agent. Therefore, HAuCl₄ (50.0 mg, 0.13 mmol) was dissolved in H₂O (195 mL) and heated to reflux for 20 min. Sodium citrate (200 mg, 0.68 mmol) was dissolved in H₂O (5 mL) and quickly injected into the aqueous HAuCl₄ solution under vigorous stirring. The temperature was kept constant at 80 °C under moderate stirring. After 2 h the reaction was cooled to room temperature in an ice bath and the clear, red dispersion was stored at 4 °C. Final concentration of the AuNP was calculated to be 5.9·10¹² NP/mL.

Au@SiO₂.³⁴ Au@SiO₂ synthesis was proceeded in a modified two-step procedure presented by Liz-Marzán et al. AuNP(13nm) (50 mL) were mixed with APTES (425 μL, 1 mM) under vigorous stirring and allow to stand for 15 min in order to exchange citrate the ligand. A sodium silicate solution (0.54 %, pH 10) was prepared by adjusting the pH with HCl (0.01 mM). After adding the sodium silicate (3.4 mL) the active silica polymerizes during 24 h on the AuNP surface. The stabilized particles were transferred into a mixture of EtOH and H₂O (4:1). For the shell growth TEOS (80 μL) and NH₄OH (346 μL) were successively added under vigorous stirring to the dispersion. To complete the reaction the mixture was stirred slowly overnight. The formed core-shell nanoparticles were separated by centrifuga-

tion (8700 rpm, 1 h), washed with EtOH three times and redispersed in EtOH (10 mL). The final concentration of the Au@SiO₂ was calculated to be 2.9·10¹³ NP/mL.

SiO₂(82nm)-NH₂ and SiO₂(36nm)-NH₂.²⁸ SiO₂(82 nm)-NP (500 mg) were dispersed in EtOH (60 mL) and APTES (3 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred over night and the particles were separated by centrifugation (8700 rpm, 10 min), washed three times with water and dried at 60 °C for 12 h. The same reaction was proceeded using SiO₂(36 nm)-NP (400 mg) and APTES (2 mL).

Au@SiO₂-NH₂. The core-shell nanoparticles Au@SiO₂ (2.5 mL) were diluted with H₂O (10 mL) and stirred with APTES (7 μL) overnight. Au@SiO₂-NH₂ were collected by centrifugation and washed three times with ethanol (8700 rpm, 1 h). The particles were redispersed in EtOH (12.5 mL) to obtain a final concentration of 5.9·10¹² NP/mL.

AuNP(4nm).³⁵ Small AuNP(4nm) seeds were prepared using NaBH₄ as a stronger reduction agent. Briefly, HAuCl₄ (9.60 mg, 0.03 mmol) was dissolved in H₂O (90 mL). An aqueous sodium citrate solution (12 mL, 1 %) was added to the solution cooled down at 4 °C. After 1 min a freshly prepared NaBH₄ solution(1 mL, 0.075 %) was added and allowed to react for five more minutes. The red dispersion was stored at 4 °C. Final concentration was calculated to be 4.0·10¹³ NP/mL.

SiO₂(82nm)@AuNP.³⁶ SiO₂(82nm)-NH₂ (25 mg) were dispersed in H₂O (5 mL) and the as prepared AuNP(4nm) (15 mL) were added dropwise and the mixture was sonicated for 15 min. The decorated particles were separated by centrifugation (8700 rpm, 15 min), washed three times with water and dispersed in H₂O (5 mL). The colorless SiO₂ nanoparticles became red after reaction.

SiO₂(36nm)@AuNP.³⁶ SiO₂-NH₂(36nm) (7.5 mg) were dispersed in H₂O (5 mL) and combined with of AuNP(4nm) (15 mL). The mixture was sonicated for 15 min. The decorated

particles were separated by centrifugation (8700 rpm, 15 min), washed three times with water and dispersed in H₂O (7.5 mL). The colorless SiO₂ nanoparticles turned red after reaction.

Au@SiO₂@AuNP.³⁶ Au@SiO₂-NH₂ (12.5 mL) were separated from the ethanolic supernatant via centrifugation and sonicated with the AuNP(4nm) (10 mL) dispersion for 15 min. The particles were allowed to interact overnight. The decorated particles were separated by centrifugation (8700 rpm, 15 min), washed three times with water and redispersed in H₂O (12.5 mL)

SiO₂@AuNS.²⁸ Preparation of the star-shaped core-shell structures SiO₂(82nm)@AuNS(1-2), SiO₂(36nm)@AuNS(1-3) and AuNP@SiO₂@AuNS(1-5) were synthesized according to the procedure reported in a previous work. SiO₂@AuNP and AuNP@SiO₂@AuNP acting as seeds for the AuNS growth. PVP (*M_w* 24000) was dissolved in DMF (15 mL) under sonication to obtain a final concentrations of [PVP] = 10 mM. An aqueous HAuCl₄ solution (82 μL, 50 mM) was added and react for 1 min until various amounts of the SiO₂@AuNP or AuNP@SiO₂@AuNP seed solutions were added. After reacting for 1 h at room temperature the reaction was quenched by collecting the resulting nanostars via centrifugation (8700 rpm, 15 min). The clean-up procedure contained repeating cycles of redispersing the particles in EtOH and separating via centrifugation (8700, 10 min) to remove an excess of PVP and DMF. Finally, gold coated SiO₂(82nm)@AuNS(1-2), SiO₂(36nm)@AuNS(1-3), and Au@SiO₂@AuNS(1-5), were dispersed in EtOH and stored at 4 °C. Analytical data are listed and discussed in the following chapter.

AuNS.²⁶ The as-synthesized AuNP(13nm) solution (5 mL) was stirred overnight with an aqueous solution of PVP (125 μL; 25 mg/mL; *M_w* 24000) to obtain PVP-coated AuNP (AuNP@PVP). An excess of PVP was removed by centrifugation (13000rpm, 30 min) the AuNP@PVP were transferred in EtOH (5 mL). The solution (40 μL) was added to the PVP/DMF/HAuCl₄ mixture and proceeded the same way like the star-shaped nanoshells.

Results and discussion

Combining two different kinds of nanostructures - nanoshells and nanostars - the influence factors of both structure types need to be considered, which are: (i) the total diameter of the nanostructure (d_{total}), (ii) the shell thickness of the coating (d_{shell}), and (iii) the shape (tip angle and number).^{8,26,37,38}

The dimensions of the here presented nanostructures are determined by analyzing the TEM images. The overall diameter d_{total} is defined as the distance from tip to tip of the star shaped structure which encloses the core nanostructure with the diameter d_{core} . The shell thickness d_{shell} is defined as the difference of d_{total} and d_{core} (Equation 1):

$$d_{shell} = d_{total} - d_{core} \quad (1)$$

The tip angle (α_{tip}) is measured and the tip number (N_{tip}) is counted from different nanostars.

These factors define the structure and shape of the star-shaped nanoshells and can be tuned by varying the $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratio (R), the core size (d_{core}) and the PVP concentration ($[\text{PVP}]$). The impact of the size, the shape and the core material of star-shaped nanoshells on the optical properties will be discussed in the following sections.

Synthesis and Characterization of $\text{SiO}_2(36\text{nm})@\text{AuNS}$

Following the already described synthesis route towards $\text{SiO}_2@\text{AuNS}$ core-shell nanoparticles,²⁸ we synthesize star-shaped structures with smaller seed particles. The Stoeber synthesis is a widely used method to prepare SiO_2 nanoparticles between 50 nm and $2\ \mu\text{m}$.³¹ However, for nanoparticles smaller than 50 nm, the Stoeber method is not suitable. In order to synthesize smaller core particles, we proceed a modified Stoeber method including a microemulsion approach where the reactants are separated using a two phase system. The reaction takes place at the interface of the organic and the aqueous phase and results in a slow and controlled growth of smaller SiO_2 -NP. The reaction is proceeded by dissolving

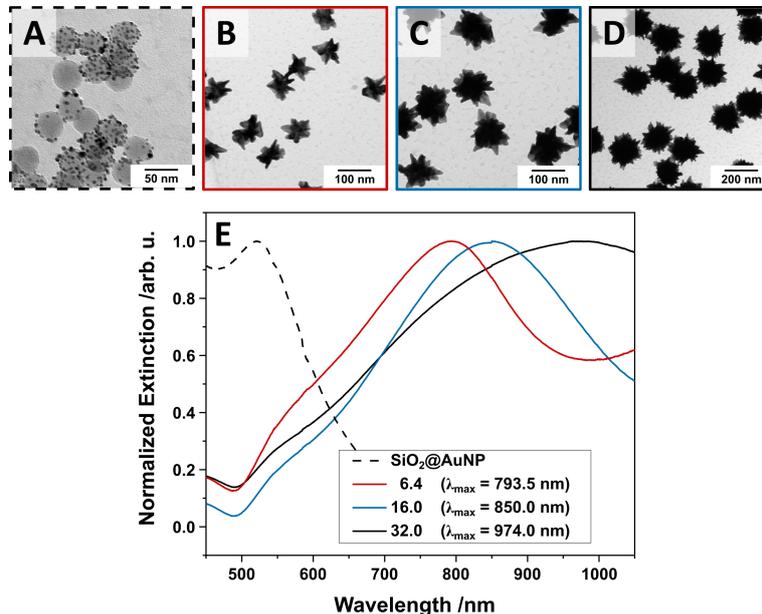


Figure 1: Gold nanostructures immobilized on a SiO₂ surface. TEM images of (A) SiO₂(36nm)@AuNP, (B-D) SiO₂(36nm)@AuNS(1-3) and extinction spectra of SiO₂(36nm)@AuNS (dotted line) and SiO₂(36nm)@AuNS(1-3) with different [HAuCl₄]/[seed] ratios (solid lines).

TEOS in cyclohexane and mixing it with a buffer solution (pH \sim 8.8) under vigorous stirring over night.³² The particles are separated from the reaction mixture and washed with EtOH. We obtain SiO₂(36nm)-NP with $d = (35.7 \pm 3.0)$ nm, in contrast to the SiO₂(82nm)-NP prepared via the Stober method. The particles are stepwise amine-functionalized, decorated with AuNP and gold coated with a star-shaped nanoshell as described previously for the SiO₂(82nm)-NP.²⁸

Figure 1 shows the TEM images (A-D) of the SiO₂(36nm)@AuNP seed particles and the formed star-shaped nanostructures SiO₂(36nm)@AuNS(1-3) as well as the resulting extinction spectra of the nanostructures (E). The SiO₂(36nm)@AuNP show a high AuNP(4nm) loading (68 %) and a extinction maximum at 520 nm which can be attributed to the immobilized AuNP(4nm). With a minimum [HAuCl₄]/[seed] ratio being $R_{min} = 6.4$ nm a complete shell is formed. Compared to SiO₂(82nm)@AuNP ($R_{min} = 64$ nm) it is reasonable that smaller particles have smaller surface areas and therefore tolerate higher seed con-

Table 1: Characteristics of $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNP}$ and $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(1-5)$ for different $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratios (R). The total diameter of the formed nanostructure (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the tip angle (α_{tip}), the tip number (N_{tip}), the extinction maxima (λ_{max}) and the full width at half maximum ($FWHM$) is presented. The data of $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNP}$ and $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNS}(1-2)$ is given as a reference.²⁸

	R	d_{total} /nm	d_{shell} /nm	α_{tip} /°	N_{tip}	λ_{max} /nm ^a	$FWHM$ /nm
$\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNP}$	-	81.8 ± 7.6^b	-	-	-	515.0	168
$\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNS}(1)^{28}$	64.0 ^c	107.8 ± 12.8	13.0 ± 7.4	26.4 ± 6.7	25.4 ± 2.7	814.0	350
$\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNS}(2)^{28}$	128	146.4 ± 17.2	32.3 ± 9.4	30.1 ± 7.3	26.5 ± 2.8	879.0	460
$\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNP}$	-	35.7 ± 3.0^b	-	-	-	520.0	187
$\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(1)$	6.40 ^c	79.1 ± 11.3	21.7 ± 5.8	30.8 ± 12.6	10.8 ± 1.3	793.5	382
$\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(2)$	16.0	117.0 ± 17.4	40.7 ± 8.8	33.3 ± 10.6	22.0 ± 2.0	850.0	387
$\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(3)$	32.0	181.0 ± 23.3	72.7 ± 11.7	40.0 ± 6.8	31.3 ± 2.4	974.0	628

^a measured in EtOH, ^b size of the core structure, ^c R_{min}

centrations for the shell formation. $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(1-3)$ are formed in different sizes and shapes by varying the $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratio (R). The smaller $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(1)$ show star-like structures with prominent tips compared to the core of the nanostars. For $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(3)$ the core dominates over the tips resulting in a flower-like structure. Table 1 summarizes the size of the nanostructures (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the tip angle (α_{tip}), the tip number (N_{tip}), the extinction maxima (λ_{max}) and the full width at half maximum ($FWHM$) of the $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(1-3)$ depending on the $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratio (R). The data of $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNP}$ and $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNS}(1-2)$ are given as a reference.²⁸ Star-shaped core-shell nanostructures with diameters between 79 nm and 181 nm are synthesized. The size (d_{total}) and the shell thickness (d_{shell}) increase with increasing $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratio (R). This goes along with a gradual red-shift of the extinction band. With 793.5 nm $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(1)$ is showing the highest energy extinction band, while the extinction bands of $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(2)$ and $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNS}(3)$ are further red-shifted and therefore lower in energy (850.0 nm and 974 nm). The same trend was previously reported for $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNS}(1-2)$.²⁸ Furthermore, the bands are broadened (increasing $FWHM$) with increasing $[\text{HAuCl}_4]/[\text{seed}]$ ratio (R).

Compared to the $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNS}$, a smaller star-shaped nanostructure with 79.1 nm

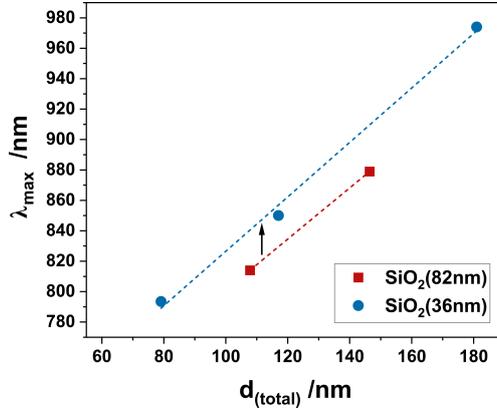


Figure 2: Gold nanostructures immobilized on a SiO₂ surface. TEM images of (A) SiO₂(36nm)@AuNP, (B-D) SiO₂(36nm)@AuNS(1-3) and extinction spectra of SiO₂(36nm)@AuNS (dotted line) and SiO₂(36nm)@AuNS(1-3) with different [HAuCl₄]/[seed] ratios (solid lines).

in size is synthesized (SiO₂(36nm)@AuNS(1)). However, the extinction band of this nanostructure is blue-shifted compared to the larger SiO₂(82nm)@AuNS due to its reduced diameter. Figure 2 shows the size dependent extinction maxima of both SiO₂(82nm)@AuNS and SiO₂(36nm)@AuNS in comparison. It can be seen that the SPR band of the SiO₂@AuNS red-shifts in a linear fashion (dashed lines) when the total diameter is increased for both core sizes independently. The centering of the SPR band is slightly influenced by the different core sizes. The black arrow gives the expected red-shift for nanostars of the same size but with different core sizes. This shift can be attributed to the varying shell thicknesses caused by the different core sizes and will be discussed in the following section.

Influence of the shell thickness and size.

The optical properties of the star-shaped nanoshells can not only be modified by changing the size (d_{total}) but also by changing the thickness of the gold shell (d_{shell}). The total diameter (d_{total}) and consequently the shell thickness (d_{shell}) are influenced by the [HAuCl₄]/[seed] ratio (R) and the core size (d_{core}). In order to investigate the shell thickness, we compare two core-shell nanostars of similar size (d_{total}) with different core sizes (d_{core}). Figure 3

shows the TEM images (A and B) of the nanostructures and the extinction spectra in direct comparison. Table 2 summarizes the size (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}) the shape (α_{tip} and N_{tip}) as well as the optical properties (λ_{max} and $FWHM$) of the nanostructures. The core-shell nanostars are comparable in size and shape, while the shell thickness varies due to the different size of the core particles. Therefore, the red-shift of 36 nm can be attributed to the increasing shell thickness. This trend is beneficial for the synthesis of small sized star-shaped nanoshells with low energy SPR bands because the shell thickness induced red-shift counteracts the blue-shift tendency with decreasing size.

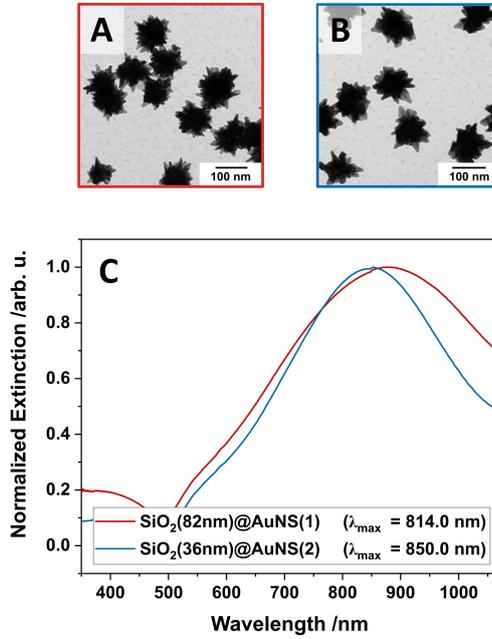


Figure 3: Comparison of the $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNP}(1)$ and the $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNP}(2)$ nanostructures with different core sizes. TEM images of (A) $\text{SiO}_2(82\text{nm})\text{@AuNP}(1)$ and (B) $\text{SiO}_2(36\text{nm})\text{@AuNP}(2)$ show nanostructures, which are similar in size and shape. The resulting excitation spectra are slightly shifted with $\Delta\lambda = 36$ nm (C).

The shell thickness dependent extinction maxima for the different core sizes are shown in Figure 4. It can be observed that the SPR band is red-shifted with increasing shell thickness for star-shaped nanostructures of both core sizes in a linear fashion. The same shell thickness results in a red-shifted SPR band for the $\text{SiO}_2(82\text{nm})$ core particles compared to $\text{SiO}_2(36\text{nm})$

Table 2: Characteristics of $\text{SiO}_2(82\text{nm})@\text{AuNS}(1)$ and $\text{SiO}_2(36\text{nm})@\text{AuNS}(2)$. The total diameter of the formed nanostructures (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the tip angle (α_{tip}), the tip number (N_{tip}) as well as the extinction maxima (λ_{max}) and the $FWHM$ are compared.

	d_{total} /nm	d_{shell} /nm	α_{tip} /°	N_{tip}	λ_{max} /nm ^a	$FWHM$ /nm
$\text{SiO}_2(82\text{nm})@\text{AuNS}(1)$	107.8 ± 12.8	13.0 ± 7.4	26.4 ± 6.7	25.4 ± 2.7	814.0	350
$\text{SiO}_2(36\text{nm})@\text{AuNS}(2)$	117.0 ± 17.4	40.7 ± 8.8	33.3 ± 10.6	22.9 ± 2.0	850.0	387

^a measured in EtOH

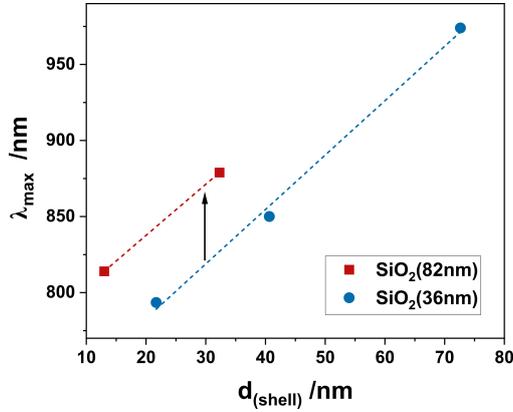


Figure 4: Shell thickness dependent extinction maxima for the $\text{SiO}_2(82\text{nm})@\text{AuNS}$ (red) and $\text{SiO}_2(36\text{nm})@\text{AuNS}$ (blue).

(black arrow) which reflects the size dependency of the extinction maxima. With the same shell thickness, a larger core particle results in a larger sized nanostructure compared to the star-shaped nanostructure grown from a smaller core particle. As the extinction wavelength increases with the size of the nanostructure it is conceivable that the SPR band of the star-shaped coated $\text{SiO}_2(82\text{nm})$ cores is red-shifted compared to the $\text{SiO}_2(36\text{nm})$ cores with the same shell thickness. This observation is in agreement with the results for hollow gold shells. Schwartzberg et al. investigated the optical properties of smooth gold shells of varying sizes with a constant shell thickness of 3 – 6 nm. With increasing size a gradual red-shift was observed.³⁹

However, the dependency of the optical properties on the shell thickness of smooth gold shells differs from the here presented results. According to literature a blue-shift of the SPR

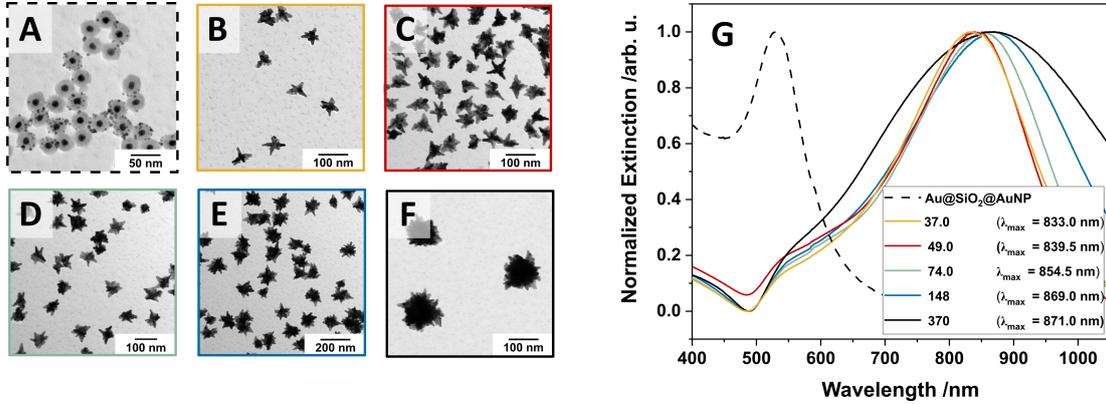


Figure 5: Gold nanostructures immobilized on a SiO₂ surface with (A) Au@SiO₂@AuNP and (B-F) Au@SiO₂@AuNS(1-5).

band has been observed with increasing shell thickness for thin shells ($d_{shell} < 32$ nm), while thicker shells ($d_{shell} > 32$ nm) lead to a red-shift with increasing shell thickness.^{37,40} This implies that the SPR band is not only influenced by the size and the shell thickness but also by other factors e.g. the shape. This issue will be discussed in the following sections.

Synthesis and Characterization of Au@SiO₂@AuNS

In order to vary the core material of the nanostars we consider Au@SiO₂@AuNS core-shell-shell nanostructures. Small sized SiO₂ coated AuNP are synthesized according to a standard procedure.³⁴ AuNP(13nm) are formed starting from HAuCl₄ in a citrate reduction process and coated with SiO₂ in a second step. This Stober-like coating procedure yields Au@SiO₂ core-shell particles ($d = 33.3$ nm) in good agreement with the size of the SiO₂(36nm) cores. The core-shell particles are stepwise amine functionalized, loaded with AuNP(4nm) followed by the shell formation with DMF/PVP and HAuCl₄. Figure 5 shows the TEM images of the resulting Au@SiO₂@AuNP seed particles (A), the star-shaped nanostructures Au@SiO₂@AuNS(1-5) (B-F) and the corresponding extinction spectra (G).

From TEM we determine a 43 % AuNP(4nm) loading for the Au@SiO₂ (Figure 5 (A)) which is comparable to the SiO₂(82nm)-NP synthesized via the Stober method. With a

Table 3: Characteristics of Au@SiO₂@AuNP and Au@SiO₂@AuNS(1-5) for different [HAuCl₄]/[seed] ratios (R). The total diameter of the formed nanostructure (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the tip angle (α_{tip}), the tip number (N_{tip}), the extinction maxima (λ_{max}) and the full width at half maximum ($FWHM$) is presented.

	R	d_{total} /nm	d_{shell} /nm	α_{tip} /°	N_{tip}	λ_{max} /nm ^a	$FWHM$ /nm
Au@SiO ₂ @AuNP	-	33.3 ± 2.4 ^b	-	-	-	530.0	103
Au@SiO ₂ @AuNS(1)	37.0 ^c	62.6 ± 8.5	14.7 ± 4.4	30.2 ± 6.7	7.8 ± 1.4	833.0	236
Au@SiO ₂ @AuNS(2)	49.0	66.8 ± 9.2	16.8 ± 4.8	31.3 ± 5.0	8.8 ± 1.2	839.5	227
Au@SiO ₂ @AuNS(3)	74.0	75.1 ± 10.6	20.9 ± 5.4	28.8 ± 7.3	9.7 ± 1.4	854.5	247
Au@SiO ₂ @AuNS(4)	148	97.6 ± 10.7	32.2 ± 5.5	30.4 ± 8.2	15.5 ± 2.0	869.0	307
Au@SiO ₂ @AuNS(5)	370	128.5 ± 16.3	47.6 ± 8.2	25.3 ± 7.8	28.7 ± 2.8	871.0	427

^a measured in EtOH, ^b size of the core structure, ^c R_{min}

minimum [HAuCl₄]/[seed] ratio being $R_{min} = 37.0$ nm a complete shell is formed. Figure 5 (B-F) shows the star-shaped structures which are highly versatile in size and shape depending on [HAuCl₄]/[seed] ratio (R). While small Au@SiO₂@AuNS have a few long tips (star-like shape), numerous short tips (flower-like shape) are identified for the nanostars with larger diameter. The extinction spectra of the Au@SiO₂@AuNP show a defined band at 530.0 nm resulting from the AuNP(13nm) cores and the immobilized AuNP(4nm). A strong red-shift is observed when Au@SiO₂@AuNS(1-5) are formed. With an increasing [HAuCl₄]/[seed] ratio (R) the SPR bands are slightly red-shifted and the extinction bands are significantly broadened.

Table 3 summarizes the size (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the shape (α_{tip} and N_{tip}) of the formed nanostructures as well as the optical properties (λ_{max} and $FWHM$) depending on the [HAuCl₄]/[seed] ratio (R). Similar to SiO₂(82nm)@AuNS and SiO₂(36nm)@AuNS, d_{total} and d_{shell} increase when the [HAuCl₄]/[seed] ratio (R) is increased. This goes hand in hand with a red-shifted and broadened extinction band of the star-shaped nanostructures.

In contrast to the SiO₂@AuNS core-shell particles, the dependency of the Au@SiO₂@AuNS size on the SPR-Band is not linear. We observed a constant extinction maxima (870 nm) when a total diameter of approximately 100 nm is observed (Figure S1). We attribute this to the presence of the plasmon active core of the Au@SiO₂@AuNS core-shell-shell structure

Table 4: Characteristics of AuNS, SiO₂(36nm)@AuNS(2) and Au@SiO₂@AuNS(4). The total diameter of the formed nanostructure (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the tip angle (α_{tip}), the tip number (N_{tip}), the extinction maxima (λ_{max}) and the full width at half maximum ($FWHM$) is presented.

	d_{total} /nm	d_{shell} /nm	α_{tip} /°	N_{tip}	λ_{max} /nm ^a	$FWHM$ /nm
AuNS	104.9 ± 14.3	-	32.7 ± 6.5	15.2 ± 1.7	778.0	228
SiO ₂ (36nm)@AuNS(2)	117.0 ± 17.4	40.7 ± 8.8	33.3 ± 10.6	22.9 ± 2.0	850.0	387
Au@SiO ₂ @AuNS(4)	97.6 ± 10.7	32.2 ± 5.5	30.4 ± 8.2	15.5 ± 2.0	869.0	307

^a measured in EtOH

in contrast to the SiO₂@AuNS core-shell structure. This implies, that the core material influences the optical properties of the star-shaped nanostructure.

Influence of the core material.

In order to investigate the influence of the core material we synthesize AuNS, grown from AuNP(13nm) cores without a SiO₂ shell. The reaction is carried out under the same condition as the core-shell structures in a 10 mM PVP-solution (M_w 24000). We compare those AuNS with SiO₂(36nm)@AuNS(2) core-shell and Au@SiO₂@AuNS(4) core-shell-shell particles of similar size, shape and shell thickness. Table 4 summarizes the dimensions (d_{total} , d_{shell} , α_{tip} and N_{tip}) of the grown nanostructures as well as the corresponding extinction maxima and the $FWHM$. The TEM images and the resulting extinction spectra of the star-shaped particles are shown in Figure 6.

The extinction maxima of both core-shell structures, SiO₂(36nm)@AuNS (850.0 nm) and Au@SiO₂@AuNS(4) (869.0 nm), are significantly red-shifted compared to the plasmon modes of the AuNS (778.0 nm). This is attributed to the presence of a star-shaped gold shell in contrast to a gold nanostar with a gold core. These results are in accordance with the investigation of hollow gold shells compared to spherical gold nanoparticles where a strong red-shift (approx. 130 nm) is observed for gold coated SiO₂-NP compared to gold nanospheres.⁴¹ Moreover, the extinction spectra of the core-shell-shell structure Au@SiO₂@AuNS(4) show

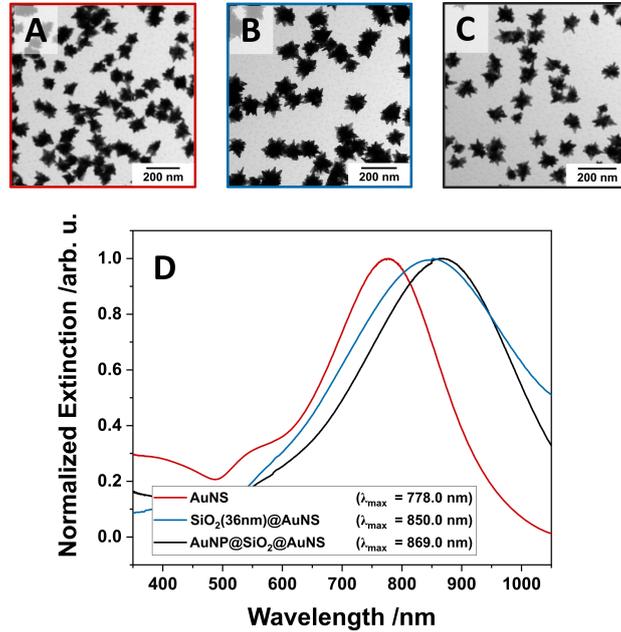


Figure 6: TEM images of gold nanostars with different core materials. (A) AuNS with a gold core, (B) AuNP@SiO₂@AuNS with a AuNP@SiO₂ core and (C) extinction bands of the AuNS (red) and AuNP@SiO₂@AuNS(4) (blue) respectively (color coded).

an additional red-shift of 19 nm compared to SiO₂(36nm)@AuNS(2). This can be attributed to the interaction of the plasmon active core and the plasmon active shell.⁴² Thus, the core material is a powerful tool in order to tune the SPR band of the star-shaped structures within the first biological window. The SiO₂ or Au@SiO₂ cores lead to an additional red-shift which contribute to the low energy SPR band of the small sized star-shaped nanoshells.

Influence of the shape.

Beside the already discussed factors (size, shell thickness and core material) the shape has also a strong influence on optical properties of the star-shapes nanoshells. It has been reported that an increasing surface roughness results in a red-shifted SPR band compared to a smooth gold shell due to the sharp edges and tips.^{8,38,43} The shape of the nanostars is defined by the tip angle (α_{tip}) and the tip number (N_{tip}).

In the DMF/PVP reduction process, the shape is substantially influenced by the reduc-

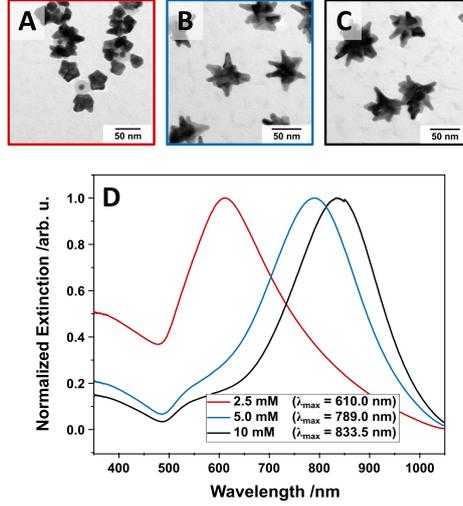


Figure 7: (A-C) TEM images and correlating (D) extinction spectra (color coded) of Au@SiO₂@AuNS formed with different PVP concentrations using the same amount of Au@SiO₂@AuNP seeds.

tion strength (PVP concentration) as well as the [HAuCl₄]/[seed] ratio R which defines the size and therefore the available surface area for the tip growth. First of all, the influence of the PVP concentration will be discussed. Therefore, we synthesize Au@SiO₂@AuNS from 2.5, 5.0 and 10 mM PVP solutions (M_w 24000) by keeping R constant ($R = 49$). Figure 7 shows the TEM images (A-C) and the extinction spectra (D) of the differently shaped AuNS caused by the varying PVP concentration. Table 5 gives an overview of the dimensions (d_{total} , d_{shell} , α_{tip} , N_{tip}) and the optical properties (λ_{max} and $FWHM$) of the formed star-shaped nanoshells.

Using a 2.5 mM PVP-solution we obtain some nanostars with few, blunt tips while other core particles are not fully coated with the star-shaped shell. It has been reported, that a huge excess of PVP is necessary to reduce Au³⁺ under ambient conditions.²⁶ Therefore, this concentration seems to be the lower limit for the formation of the star-shaped shells. In contrast, the star-shaped shells synthesized from 5 and 10 mM PVP solutions show fully coated Au@SiO₂ nanoparticles with numerous, sharp tips.

The difference in shape has a significant impact on the SPR band of those star-shaped

Table 5: Characteristics of Au@SiO₂@AuNS(1-5) for different PVP concentrations ([PVP]). The total diameter of the formed nanostructure (d_{total}), the shell thickness (d_{shell}), the tip angle (α_{tip}), the tip number (N_{tip}), the extinction maxima (λ_{max}) and and full width at half maximum ($FWHM$) is presented.

[PVP] /mM	d_{total} /nm	d_{shell} /nm	α_{tip} /°	N_{tip}	λ_{max} /nm ^a	$FWHM$ /nm
2.5	36.9 ± 4.7	1.8 ± 2.6	98.2 ± 7.3	5.1 ± 0.5	610.0	233
5.0	65.8 ± 8.9	16.3 ± 4.6	28.0 ± 5.6	7.4 ± 1.2	789.0	219
10.0	65.9 ± 8.3	16.6 ± 4.3	23.8 ± 9.9	8.5 ± 1.2	833.5	206

^a measured in EtOH

nanoshells (Figure 7(D)). The extinction band of the star-shaped nanostructures with blunt tips (PVP concentration 2.5 mM) is only slightly red-shift compared to the AuNP(4nm) decorated seed particles. This mimics the SPR band of spherical gold nanoparticles with larger diameter without tips or sharp edges. The highly branched nanostructures with sharp tips (PVP concentrations 5 and 10 mM) show a strong red-shift compared to the seed particles. Those star-shaped nanostructures are similar in size (d_{total}) and shell thickness (d_{shell}). Therefore, the additional red-shift of 44.5 nm for the higher PVP concentration (10 mM) is attributed to the smaller tip angle.

For the synthesis of SiO₂(82nm)@AuNS, SiO₂(36nm)@AuNS and Au@SiO₂@AuNS we use high PVP concentrations (10 mM) and yield star-shaped nanoshells with sharp tips. The angle of the formed tips ranges from 25° and 40° resulting in a extinction maxima in a spectral range between 800 – 850 nm. The extinction maxima of the SPR bands is slightly decreased when the tip angle increases. This trend is exemplary shown for Au@SiO₂@AuNS (Figure S2) and in good agreement with the data reported in literature.⁴⁴

While the tip angle is mainly influenced by the PVP concentration, the tip number depends on the size of the star-shaped nanoshell. The latter increases for larger sized nanostructures due to a higher available surface area. Therefore, small nanostructures show star-like shapes with less tips (Figure 5(B)), while larger nanostructures show flower-like shapes with numerous tips (Figure 5(F)). As all tips are slightly different shaped, the broadening of the

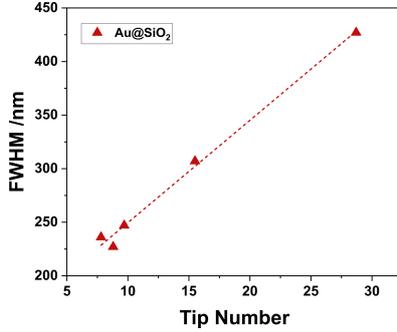


Figure 8: Tip number dependent $FWHM$ of the extinction bands for the core-shell-shell nanostructures $Au@SiO_2@AuNS(1-5)$.

bands is attributed to the rising number of tips in accordance with the work of Sanchez-Gaytan et al.³⁸ We observe a band broadening from $FWHM = 236$ nm to $FWHM = 427$ nm when comparing $Au@SiO_2@AuNS(1)$ and $Au@SiO_2@AuNS(5)$. The $FWHM$ increases in a linear fashion with the tip number for $Au@SiO_2@AuNS(1-5)$ (Figure 8).

Beside the size, the shell thickness and the core material, the shape of the star-shaped nanoshells strongly influence the optical properties of the nanostructures. The sharp tip angle is found to be crucial the synthesis of small sized nanoshells with a SPR band centering in the NIR region and can be tuned by the PVP concentration. The tip number corresponds with the total size of the nanostructure and mainly affects the $FWHM$.

Conclusion

In summary, we presented a reliable procedure for the synthesis of small sized star-shaped nanoshells with well-defined extinction bands within the first biological window. In order to obtain small sized nanostars with low energy SPR bands we demonstrated several factors to tune the extinction behavior, overcoming the size dependency of the nanostructures. We demonstrated that a change of the core material, an increase of the shell thickness and a smaller tip angle contribute to a red-shift of the SPR band of small sized star-shaped nanoshells. These results help to provide a deeper understanding regarding the correlation of

the SPR bands and the dimensions of the core-shell nanostructures, opening the application to all SiO₂-coated nanostructures.

Acknowledgement

We want to acknowledge Dr. Stefan Roitsch for his help recording the TEM images.

References

- (1) Gole, A.; Murphy, C. J. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods: Role of the Size and Nature of the Seed. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3633–3640.
- (2) Niu, C.; Song, Q.; He, G.; Na, N.; Ouyang, J. Near-Infrared-Fluorescent Probes for Bioapplications Based on Silica-Coated Gold Nanobipyramids with Distance-Dependent Plasmon-Enhanced Fluorescence. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 11062–11069.
- (3) Sánchez-Iglesias, A.; Pastoriza-Santos, I.; Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; García De Abajo, F. J.; Liz-Marzán, L. M. Synthesis and Optical Properties of Gold Nanodecahedra with Size Control. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2529–2534.
- (4) Willets, K. A.; Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 267–297.
- (5) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- (6) Guerrero-Martínez, A.; Barbosa, S.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. Nanostars Shine Bright for You. Colloidal Synthesis, Properties and Applications of Branched Metallic Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 118–127.

- (7) Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puentes, V. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105.
- (8) Barbosa, S.; Agrawal, A.; Rodríguez-Lorenzo, L.; Pastoriza-Santos, I.; Alvarez-Puebla, R. A.; Kornowski, A.; Weller, H.; Liz-Marzán, L. M. Tuning Size and Sensing Properties in Colloidal Gold Nanostars. *Langmuir* **2010**, *26*, 14943–14950.
- (9) Richards-Kortum, R.; Sevick-Muraca, E. Quantitative Optical Spectroscopy for Tissue Diagnosis. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 555–606.
- (10) Li, N.; Zhao, P.; Astruc, D. Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1756–1789.
- (11) Morla-Folch, J.; Guerrini, L.; Pazos-Perez, N.; Arenal, R.; Alvarez-Puebla, R. A. Synthesis and Optical Properties of Homogeneous Nanoshurikens. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 1237–1244.
- (12) Niu, W.; Chua, Y. A. A.; Zhang, W.; Huang, H.; Lu, X. Highly Symmetric Gold Nanostars: Crystallographic Control and Surface-Enhanced Raman Scattering Property. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10460–10463.
- (13) Khoury, C. G.; Vo-Dinh, T. Gold Nanostars for Surface-Enhanced Raman Scattering: Synthesis, Characterization and Optimization. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 18849–18859.
- (14) Chen, S.; Wang, Z. L.; Ballato, J.; Foulger, S. H.; Carroll, D. L. Monopod, Bipod, Tripod, and Tetrapod Gold Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 16186–16187.
- (15) Nehl, C. L.; Liao, H.; Hafner, J. H. Optical Properties of Star-Shaped Gold Nanoparticles. *Nano Letters* **2006**, *6*, 683–688.

- (16) Wang, Y.; Camargo, P. H.; Skrabalak, S. E.; Gu, H.; Xia, Y. A Facile, Water-Based Synthesis of Highly Branched Nanostructures of Silver. *Langmuir* **2008**, *24*, 12042–12046.
- (17) Lu, L.; Kobayashi, A.; Tawa, K.; Ozaki, Y. Silver Nanoplates with Special Shapes: Controlled Synthesis and Their Surface Plasmon Resonance and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4894–4901.
- (18) Garcia-Leis, A.; Garcia-Ramos, J. V.; Sanchez-Cortes, S. Silver Nanostars with High SERS Performance. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 7791–7795.
- (19) Chen, Y. H.; Hung, H. H.; Huang, M. H. Seed-Mediated Synthesis of Palladium Nanorods and Branched Nanocrystals and Their Use as Recyclable Suzuki Coupling Reaction Catalysts. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 9114–9121.
- (20) Lim, B.; Lu, X.; Jiang, M.; Camargo, P. H.; Cho, E. C.; Lee, E. P.; Xia, Y. Facile Synthesis of Highly Faceted Multioctahedral Pt Nanocrystals through Controlled Overgrowth. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4043–4047.
- (21) Mahmoud, M. A.; Tabor, C. E.; El-Sayed, M. A.; Ding, Y.; Zhong, L. W. A New Catalytically Active Colloidal Platinum Nanocatalyst: The Multiarmed Nanostar Single Crystal. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 4590–4591.
- (22) Hoppe, C. E.; Lazzari, M.; Pardiñas-Blanco, I.; López-Quintela, M. A. One-Step Synthesis of Gold and Silver Hydrosols Using Poly(N-vinyl-2-Pyrrolidone) as a Reducing Agent. *Langmuir* **2006**, *22*, 7027–7034.
- (23) Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, M. Formation and Stabilization of Silver Nanoparticles through Reduction by N,N-Dimethylformamide. *Langmuir* **1999**, *15*, 948–951.
- (24) Kedia, A.; Senthil Kumar, P. Precursor-Driven Nucleation and Growth Kinetics of Gold Nanostars. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 1679–1686.

- (25) Pastorizo-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. N,N-dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 679–688.
- (26) Senthil Kumar, P.; Pastoriza-Santos, I.; Rodríguez-González, B.; García de Abajo, F. J.; Liz-Marzán, L. M. High-Yield Synthesis and Optical Response of Gold Nanostars. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015606.
- (27) Seo, D.; Yoo, C. I.; Chung, I. S.; Park, S. M.; Ryu, S.; Song, H. Shape Adjustment between Multiply Twinned and Single-Crystalline Polyhedral Gold Nanocrystals: Decahedra, Icosahedra, and Truncated Tetrahedra. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 2469–2475.
- (28) Straub, L. C.; Capobianco, J. A.; Wickleder, M. S. Growing Gold Nanostars on SiO₂ Nanoparticles: Easily Accessible, NIR Active Core–Shell Nanostructures from PVP/DMF Reduction. *Chemistry* **2022**, *4*, 647–654.
- (29) Chithrani, B. D.; Ghazani, A. A.; Chan, W. C. Determining the Size and Shape Dependence of Gold Nanoparticle Uptake into Mammalian Cells. *Nano Letters* **2006**, *6*, 662–668.
- (30) Algorri, J. F.; Ochoa, M.; Roldán-Varona, P.; Rodríguez-Cobo, L.; López-Higuera, J. M. Light Technology for Efficient and Effective Photodynamic Therapy: A Critical Review. *Cancers* **2021**, *13*, 3484.
- (31) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- (32) Quan, B.; Lee, C.; Yoo, J. S.; Piao, Y. Facile Scalable Synthesis of Highly Monodisperse Small Silica Nanoparticles Using Alkaline Buffer Solution and Their Application for Efficient Sentinel Lymph Node Mapping. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *5*, 586–594.

- (33) Gasiorek, F.; Pouokam, E.; Diener, M.; Schlecht, S.; Wickleder, M. S. Effects of Multivalent Histamine Supported on Gold Nanoparticles: Activation of Histamine Receptors by Derivatized Histamine at Subnanomolar Concentrations. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9984–9992.
- (34) Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- (35) Ignacio-De Leon, P. A. A.; Zharov, I. SiO₂@Au Core-Shell Nanospheres Self-Assemble to Form Colloidal Crystals That Can Be Sintered and Surface Modified to Produce pH-controlled Membranes. *Langmuir* **2013**, *29*, 3749–3756.
- (36) Lu, L.; Randjelovic, I.; Capek, R.; Gaponik, N.; Yang, J.; Zhang, H.; Eychmüller, A. Controlled Fabrication of Gold-Coated 3D Ordered Colloidal Crystal Films and Their Application in Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5731.
- (37) Zhang, X.; Ye, S.; Zhang, X.; Wu, L. Optical Properties of SiO₂@M (M = Au, Pd, Pt) Core-Shell Nanoparticles: Material Dependence and Damping Mechanisms. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2282–2290.
- (38) Sanchez-Gaytan, B. L.; Qian, Z.; Hastings, S. P.; Reca, M. L.; Fakhraai, Z.; Park, S. J. Controlling the Topography and Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoshells by a Templated Surfactant-Assisted Seed Growth Method. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8916–8923.
- (39) Schwartzberg, A. M.; Olson, T. Y.; Talley, C. E.; Zhang, J. Z. Synthesis, Characterization, and Tunable Optical Properties of Hollow Gold Nanospheres. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19935–19944.
- (40) Oldenburg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. Nanoengineering of Optical Resonances. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 243–247.

- (41) Chaffin, E. A.; Bhana, S.; O'Connor, R. T.; Huang, X.; Wang, Y. Impact of Core Dielectric Properties on the Localized Surface Plasmonic Spectra of Gold-Coated Magnetic Core-Shell Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118*, 14076–14084.
- (42) Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **2003**, *302*, 419–422.
- (43) Wang, H.; Goodrich, G. P.; Tam, F.; Oubre, C.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Controlled Texturing Modifies the Surface Topography and Plasmonic Properties of Au Nanoshells. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 11083–11087.
- (44) Pazos-Perez, N.; Guerrini, L.; Alvarez-Puebla, R. A. Plasmon Tunability of Gold Nanostars at the Tip Apexes. *ACS Omega* **2018**, *3*, 17173–17179.

3.3. Fazit

Die sternförmigen Gold-Nanostrukturen zeigen im Vergleich zu sphärischen AuNP eine deutliche Rotverschiebung der SPR bis in den NIR-Bereich. Somit nimmt die Form der Gold-Nanostruktur einen deutlichen Einfluss auf die SPR. Die Lage der SPR-Bande lässt sich durch die Variation der Größe und der Form der Sternstruktur einstellen.

Die etablierte sternförmige Gold-Beschichtung bietet zudem einen vielversprechenden Ausgangspunkt, um die Nanostrukturen mit geeigneten Emitttern zu verknüpfen. Hier lässt sich neben der Größe und der Form der AuNS zusätzlich das Material des Kernpartikels variieren. Dies bietet eine weitere Stellschraube, um die SPR an die jeweilige Anwendung anzupassen. Wie in den Publikationen 2 und 3 bereits angedeutet, eignen sich sternförmige Beschichtungen zur Funktionalisierung aller SiO₂-beschichteten Partikel und bieten damit eine umfassende Möglichkeit die AuNS mit weiteren Partikeln zu verknüpfen.

4 | Photofunktionalisierung mit divalenten Europium-Komplexen

Die in Kapitel 2 etablierten Methoden zur Photofunktionalisierung von Nanostrukturen sollen nun auf die Immobilisierung von Komplexen mit weniger stabilen Oxidationsstufen übertragen werden. Als Nanostruktur dienen SiO_2 -NP, da diese leicht in der Handhabung sind, verschiedene Lösemittel tolerieren und zudem inert sind. Als emittierende und oxidationsempfindliche Spezies eignet sich divalentes Europium besonders gut. Dieses zeigt neben der hohen Stabilität in wässriger Lösung intensive Emissionsbanden im sichtbaren Bereich, die sich in der Charakteristik deutlich von den Banden der trivalenten Spezies unterscheiden. Wie bereits in Kapitel 2 gezeigt, stellt die Messung der Lumineszenz eine geeignete Methode dar, um die Immobilisierung der Komplexe auf der Partikeloberfläche zu bestätigen. Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Funktionalisierung der SiO_2 -NP mit einer divalenten Spezies. Unter Argon-Atmosphäre ist durch den $5d-4f$ -Übergang eine breite Emissionsbande zu erwarten. Die Oxidation an Luft-Sauerstoff soll im Anschluss zur trivalenten Spezies führen, die das typische Linienspektrum der $4f-4f$ -Übergänge zeigt.

Um die Komplexierung an der Partikeloberfläche zu realisieren sind geeignete Liganden erforderlich. Kronenether haben sich bereits als gute Liganden für divalentes Europium erwiesen. Daher soll dieser Ligand der Partikelfunktionalisierung zugänglich gemacht und anschließend die Eu^{2+} -Ionen an der Oberfläche komplexiert werden. Des Weiteren werden die heterozyklischen Liganden (Bipy und Phen) eingesetzt, da sich diese bereits für die Komplexierung trivalenter Lanthanoide bewährt haben.

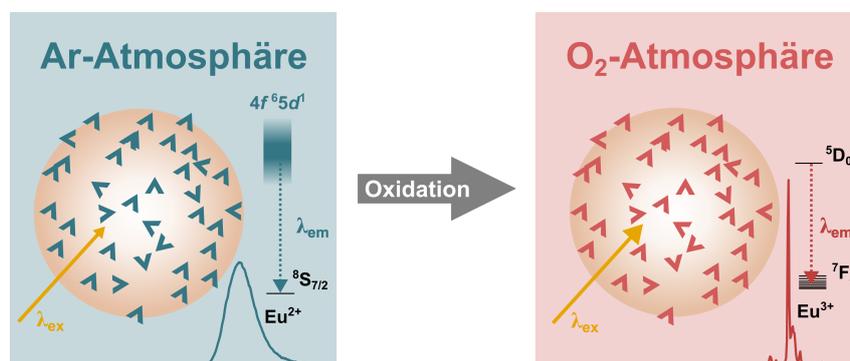


Abbildung 4.1.: Angestrebte photofunktionalisierte Partikel der SiO_2 -NP mit divalentem Europium. Unter Argon-Atmosphäre ist die breite Bande eines $4f^6 5d^1-4f^7$ -Übergangs zu erwarten, während nach der Oxidation die typischen Linienspektren der $4f-4f$ -Übergänge der trivalenten Spezies vorliegen sollen.

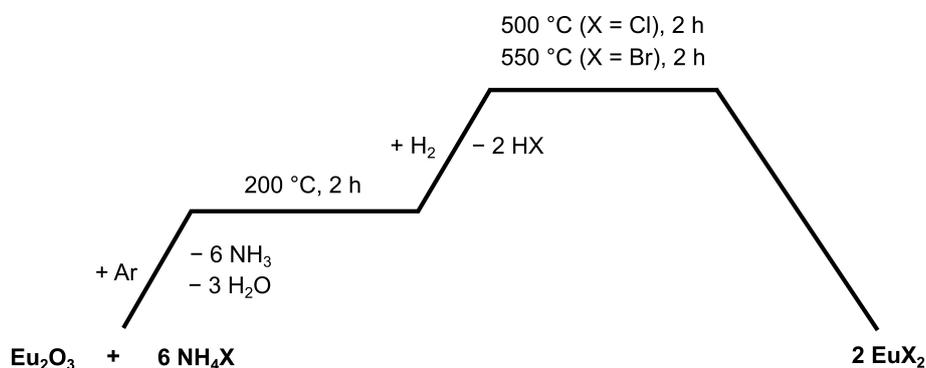
In vorangegangenen Arbeiten wird das Einbetten von divalentem Europium in SiO_2 -Nanopartikeln bzw. die elektrostatische Wechselwirkung von Eu^{2+} -Ionen mit der SiO_2 -Oberfläche diskutiert.^[109–111] Eine kovalente Bindungsknüpfung von divalenten Europium-Komplexen an eine SiO_2 -Oberfläche ist, unseres Wissens nach, nicht literaturbekannt.

4.1. Synthese der divalenten Europium-Halogenide

Im Allgemeinen unterscheidet man, basierend auf dem Redoxzustand der verwendeten Europium-Quelle, zwischen drei Synthesewegen zur Darstellung von Eu^{2+} -Komplexen. Hierzu kann (i) elementares Europium, (ii) eine trivalente oder (iii) divalente Europium-Spezies eingesetzt werden. Die ersten beiden Reaktionen gehen mit einer Redoxreaktion einher, während letztere eine Metathese-Reaktion erfordert.^[53] In dieser Arbeit werden die divalenten Europium-Komplexe ausgehend von den Dihalogeniden EuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert. Schema 4.1 zeigt die zweistufige Synthese zur Darstellung von EuX_2 .^[112]

Im ersten Schritt wird ein Gemisch aus dem trivalenten Europiumoxid Eu_2O_3 und einem Überschuss des jeweiligen Ammoniumsalzes NH_4X ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) in einem Korundtiegel im Argonstrom auf 200°C erhitzt, um wasserfreies EuX_3 zu erhalten. Dieses wird im zweiten Schritt im H_2 -Strom bei 500°C bzw. 550°C zum entsprechenden divalenten EuX_2 reduziert. Als Nebenprodukt bildet sich der jeweilige Halogenwasserstoff HX . Diese Synthese bietet den Vorteil, dass das überschüssige Edukt (NH_4X) sowie die Nebenprodukte (NH_3 , H_2O und HX) im Reaktionsverlauf ausgetrieben werden. Somit werden nach Beendigung der Reaktion die reinen Produkte (EuX_2) ohne weitere Reinigungsschritte als farblose Feststoffe erhalten.

Die erfolgreiche Umsetzung wird mittels PXRD bestätigt. Abbildung 4.2 zeigt die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme von EuCl_2 (A) und EuBr_2 (B) jeweils im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen aus den SCXRD-Daten der Halogenide. Auf diese Weise lassen sich alle Reflexe indizieren, was für ein phasenreines Produkt spricht. Dies spiegelt sich auch in den hohen Ausbeuten ($> 90\%$) wieder. Im IR-Spektrum sind jeweils zwei mittelstarke Banden bei geringen Wellenzahlen erkennbar, welche die $\text{Eu}-\text{X}$ Valenzschwingungen beschreiben. Diese werden für EuCl_2 bei $\nu = 544\text{ cm}^{-1}$ und 352 cm^{-1} bzw. für EuBr_2 bei $\nu = 573\text{ cm}^{-1}$ und 357 cm^{-1}



Schema 4.1.: Darstellung von EuCl_2 und EuBr_2 ausgehend von Eu_2O_3 und dem jeweiligen Ammoniumsalz in einer zweistufigen Synthese.

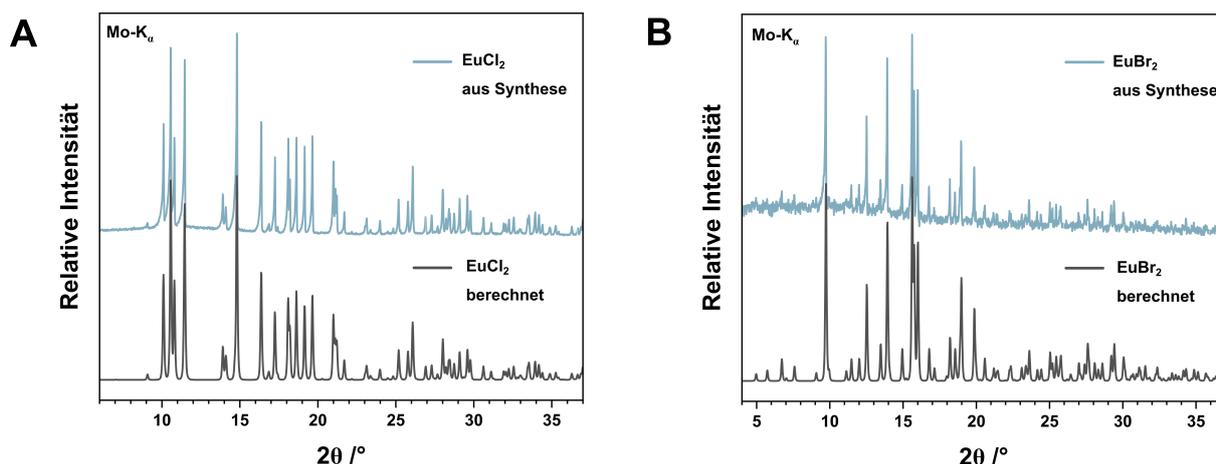


Abbildung 4.2.: Pulverdiffraktogramme der synthetisierten divalenten Europium-Halogenide EuCl_2 (A) und EuBr_2 (B) im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen aus literaturbekannten SCXRD-Daten.^[113]

identifiziert (siehe Anhang, Abbildung B.19).

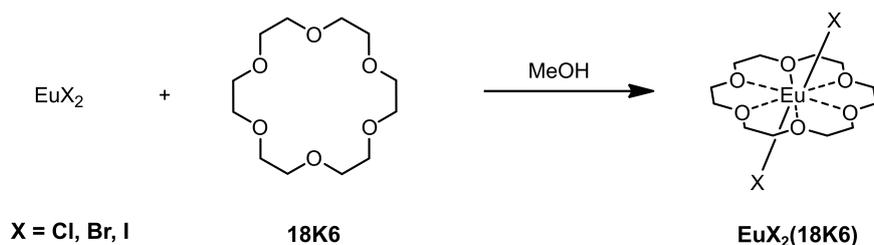
Die Herstellung des EuI_2 erfolgt aus den Elementen. Da elementares Iod als Feststoff vorliegt, kann EuI_2 leicht in der Kugelmühle hergestellt werden. Zudem ist EuI_2 gegenüber EuI_3 stabil, daher kann Iod im Überschuss zugegeben werden um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Das hier eingesetzte EuI_2 wird nach einer Vorschrift des Arbeitskreises *Wickleder* (D. Badea) dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese ist in Publikation 4 zu finden.

Die divalenten Europium-Halogenide werden zunächst mit makrozyklischen und heterozyklischen Liganden zur Reaktion gebracht und die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe untersucht. Anschließend werden die Komplexe mit den Partikeln verknüpft, um mithilfe von Lumineszenzmessungen die divalente Spezies auf der Partikeloberfläche zu identifizieren.

4.2. Synthese divalenter Europium-Komplexe

4.2.1. Makrozyklische Liganden

Die Reaktion von EuCl_2 mit makrozyklischen Liganden wurde bereits eingängig untersucht.^[52] Dabei haben sich zur Komplexierung von divalentem Europium vor allem 18-Krone-6 (18K6) und 15-Krone-5 (15K5) bewährt, da der Ionenradius von Eu^{2+} zwischen den Kavitäten der beiden Kronenether liegt. Die Intensität der Emission von EuX_2 ist durch die Komplexierung mit 15K5 deutlich gesteigert, da das Europium durch ein Eu/Ligand -Verhältnis von 1:3 vollständig gegenüber dem umgebenden Medium abgeschirmt wird. Dies hat zu Folge, dass nicht-strahlende Relaxationen durch Interaktion mit beispielsweise dem Lösemittel verhindert werden. Im Gegensatz dazu bildet sich der $\text{EuX}_2(18K6)$ Komplex im Eu/L -Verhältnis 1:1.^[114] Zwar ist hier die Abschirmung weniger effektiv und somit auch die Intensitätssteigerung im Vergleich zu EuX_2 geringer, allerdings könnte sich das stöchiometrische Verhältnis von Zentralion und Ligand positiv auf die Komplexierung an der Partikeloberfläche auswirken. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ligand auf der Partikeloberfläche optimal angeordnet ist, um das Eu^{2+} -Ion zu koordinieren,

Schema 4.2.: Komplexierung von EuX_2 mit 18K6 in MeOH.

ist deutlich höher als eine optimale Anordnung dreier Liganden. Aus diesem Grund wird im Folgenden die Reaktion der Europium-Dihalogenide mit dem Ligand 18K6 beschrieben.

Zur Komplexierung wird das entsprechende Dihalogenid EuX_2 mit einem geringen Überschuss an 18K6 in Methanol (MeOH) umgesetzt, um eine vollständige Komplexierung zu erreichen (siehe Schema 4.2).^[115] MeOH hat sich bereits als Lösemittel aufgrund geringer vibronischer Relaxation durch die kurze Alkylkette für Lumineszenzuntersuchungen bewährt.^[114] Im 18K6-Komplex werden die Eu^{2+} -Ionen 6-fach vom Kronenether koordiniert, während die Halogenid-Liganden axial angeordnet sind.^[116] Die axialen Positionen können allerdings leicht, z.B. durch Lösemittelmoleküle, ausgetauscht werden. Vor allem durch die hohe Sauerstoffaffinität des Europiums ist eine Koordination der Lösemittelmoleküle (wie z.B. MeOH) sehr wahrscheinlich. Die $\text{EuX}_2(\text{18K6})$ Komplexe werden ohne weitere Aufreinigung direkt in methanolischer Lösung untersucht.

Die UV/Vis-Spektren der Dihalogenide EuX_2 , der gebildeten Komplexe $\text{EuX}_2(\text{18K6})$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) und der oxidierten Komplexe sind im Anhang in Abbildung B.28 dargestellt. Die Bandenlagen von EuX_2 und $\text{EuX}_2(\text{18K6})$ unterscheiden sich kaum, was auf das geringe Absorptionsvermögen des Kronenethers zurückzuführen ist. Daher ist davon auszugehen, dass die Absorptionsbanden bei $\lambda \approx 270 \text{ nm}$ und 340 nm von den Dihalogeniden hervorgerufen werden. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass diese Banden nach der Oxidation durch den Luftsauerstoff nicht mehr auftreten. Ausschließlich $\text{EuI}_2(\text{18K6})$ zeigt nach der Oxidation deutliche Absorptionsbanden. Diese stammen vermutlich von der nicht identifizierten, gelb gefärbten Iod-Spezies, die sich an Luft bildet. Da sich das Absorptionsverhalten der Komplexe nicht von dem der Dihalogenide unterscheidet, ist die UV/Vis-Spektroskopie als Methode ungeeignet um die erfolgreiche Komplexierung zu identifizieren.

Aufschlussreicher ist die Betrachtung der Emissionsbanden von EuX_2 und der Komplexe

Tabelle 4.1.: Emissionsmaxima λ_{em} der divalenten Europium-Spezies in Abhängigkeit vom Halogenid nach Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$, gemessen in MeOH unter Angabe der Verschiebung der Emissionsmaxima nach der Komplexierung $\Delta\lambda_{em}$.

	λ_{em}		
	X = Cl	X = Br	X = I
EuX_2	487 nm	486 nm	485 nm
$\text{EuX}_2(\text{18K6})$	444 nm	442 nm	443 nm
$\Delta\lambda_{em}$	43 nm	44 nm	42 nm

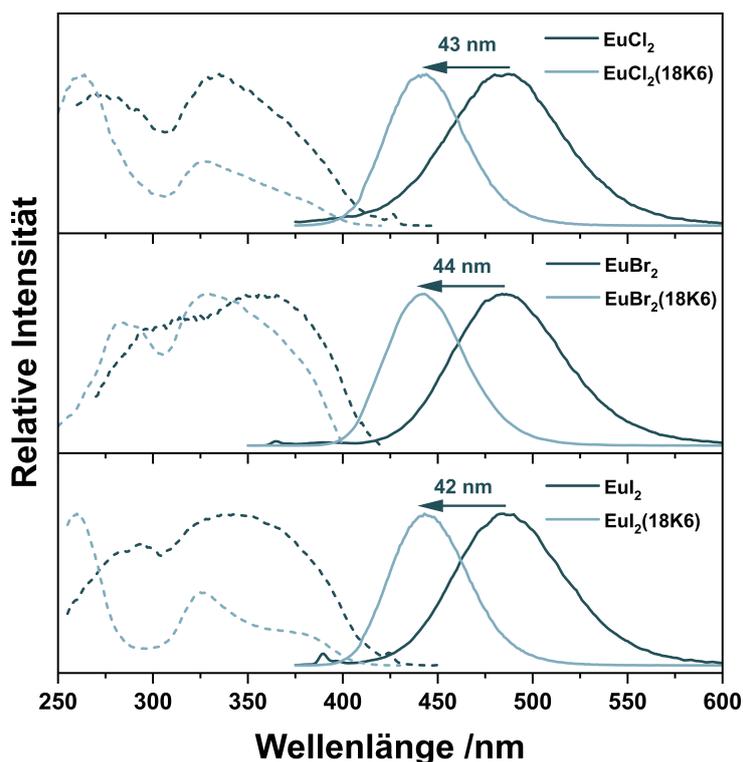


Abbildung 4.3.: Anregungs- und Emissionsspektren von EuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und der gebildeten Komplexe $\text{EuX}_2(18\text{K6})$ in MeOH . Die Aufnahme der Anregungsspektren erfolgt bei der Detektion der maximalen Emissionswellenlänge. Die Emissionsspektren werden nach Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$ aufgenommen.

$\text{EuX}_2(18\text{K6})$. Tabelle 4.1 fasst die Emissionsmaxima der Dihalogenide (EuX_2) sowie der Komplexe ($\text{EuX}_2(18\text{K6})$) zusammen und gibt die Blauverschiebung der Emissionsbanden ($\Delta\lambda_{em}$) nach der Komplexbildung an. Sowohl die Halogenide als auch die Komplexe zeigen nach Anregung ($\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$) eine intensive blaue Lumineszenz in methanolischer Lösung. Abbildung 4.3 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der jeweiligen Europium-Halogenide und der gebildeten 18K6-Komplexe in MeOH . Nach erfolgreicher Komplexbildung der Dihalogenide mit dem Kronenether tritt neben der deutlichen Intensitätssteigerung eine Blauverschiebung der Emissionsbande von ca. 40 nm auf. Ersteres ist im Anhang in Abbildung B.44 dargestellt. Die Bandenlage und somit auch die hypsochrome Verschiebung ist dabei unabhängig vom eingesetzten Dihalogenid. Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen aus der Arbeit von Merzlyakova et al. Die untersuchten Feststoffe der Kronenether-Komplexe zeigen ebenfalls nahezu identische Emissionsmaxima ($\lambda_{max} \approx 414 \text{ nm}$) für alle Halogenide.^[116] Die unterschiedliche Bandenlage von Feststoff und gelösten Komplexen ist zudem ein weiteres Indiz dafür, dass die axialen Positionen durch Lösemittelmoleküle ausgetauscht werden, wodurch sich die Koordinationssphären der gelösten Komplexe von den Feststoffen unterscheiden.

Der Unterschied in der Farbigkeit des emittierten Lichtes von EuBr_2 und $\text{EuBr}_2(18\text{K6})$ ist im CIE-Diagramm dargestellt (Abbildung 4.4). Die Tatsache, dass sich die Emissionen des Halogenids und die des Komplexes signifikant voneinander unterscheiden, ist eine gute Voraussetzung, um

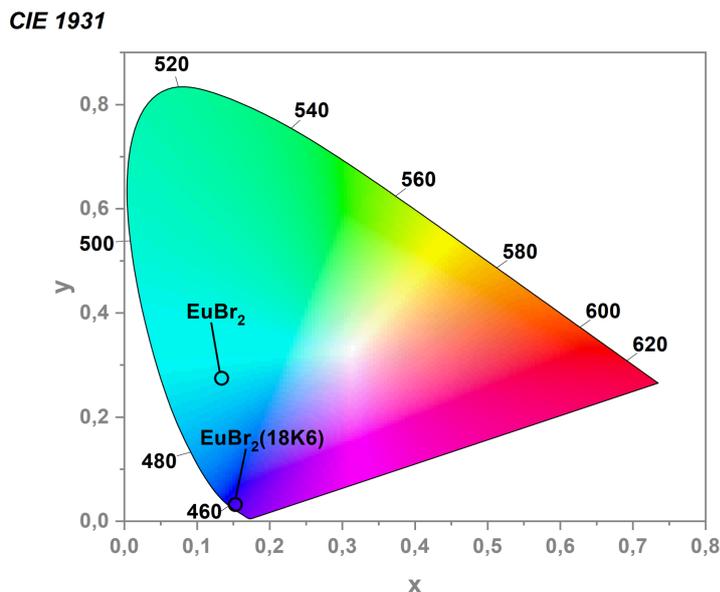


Abbildung 4.4.: Illustration der Emissionsfarben für EuBr_2 und $\text{EuBr}_2(18\text{K}6)$ in der CIE 1931 Darstellung.

die Komplexbildung auf der Partikeloberfläche zu identifizieren.

4.2.2. Heterozyklische Liganden

Die bereits zur Komplexbildung der trivalenten Lanthanoid-Ionen eingesetzten heterozyklischen Aromaten Bipy und Phen sollen nun auch genutzt werden, um an divalente Europium-Ionen zu koordinieren. Divalente Europium-Komplexe mit Bipy-Ligand wurden bereits beschrieben, ebenso wie die Reaktion von EuCl_2 und Phen.^[117–119] Die Lumineszenzeigenschaften dieser Komplexe und somit auch die Eignung der Komplexe zur Funktionalisierung von Nanopartikeln sind allerdings nicht bekannt. Aufgrund dessen wird im Folgenden die Komplexbildung von Europium-Halogeniden EuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit Phen eingängig untersucht. Für die Komplexbildung mit Bipy werden erste Experimente durchgeführt.

Publikation 4

The Impact of 1,10-Phenanthroline Induced Intermediate Valence on the Luminescence of Divalent Europium Halides

Inorganic Chemistry **2023**, *62*, 497–507

Bei der folgenden Publikation handelt es sich um die strukturelle und photophysikalische Charakterisierung einer Reihe von divalenten Europium-Komplexen mit Phen-Liganden. Ausgehend von den Dihalogeniden des Europiums (EuX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) werden sieben Komplexe mit unterschiedlichsten Koordinationssphären synthetisiert. Abhängig von dem EuX_2/Phen -Verhältnis werden mono-, di- und polynukleare Komplexe erhalten, welche ungewöhnliche Lumineszenzeigenschaften zeigen. Die Valenz des Zentralatoms wird basierend auf photophysikalischen und elektrochemischen Messungen diskutiert und mit anderen divalenten Lanthanoid-Komplexen, die ähnliches Verhalten zeigen, in Zusammenhang gebracht. Diese Publikation zeigt erstmalig Lumineszenz-Spektren derartiger Komplexe und trägt zum Verständnis von der Wechselwirkung zwischen divalenten Lanthanoid-Ionen und sogenannten ‚nicht-unschuldigen Liganden‘ (engl. *non-innocent ligands*) bei.

Die zugehörigen SI beinhalten die umfassenden kristallografischen Daten, Lumineszenzspektren, CV-Daten sowie UV/Vis-Spektren.

Der Eigenanteil umfasst die Konzeption der Publikation, die Durchführung der Experimente sowie deren Auswertung bzw. die graphische Darstellung und die Anfertigung des Manuskriptes, unterstützt durch die Mitautoren sowie die in der Danksagung (engl. *Acknowledgements*) genannten Kollegen.

Komplexierung von EuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Bipy

Analog zur Komplexierung mit Phen können die Dihalogenide EuX_2 ebenfalls mit Bipy komplexiert werden. Auch hier führt die Komplexierung von EuBr_2 mit Bipy in MeCN im Verhältnis $\text{EuBr}_2/\text{Bipy}$ 1:2 (links) und 1:1 (rechts) zu tief violett bzw. rot gefärbten Komplexen (siehe Abbildung 4.5). Für die Reaktion von EuCl_2 mit Bipy in MeCN wird keine Komplexbildung beobachtet, da allem Anschein nach die



Abbildung 4.5.

Löslichkeit von EuCl_2 und Bipy in MeCN zu gering ist. Dagegen ist in MeOH eine Rotfärbung erkennbar, wie sie auch für die Phen-Analogen beobachtet wird. Erste Untersuchungen weisen darauf hin, dass es sich hier ebenfalls um Komplexe mit einer uneindeutigen Valenz des Zentralteilchens handelt. Die Lumineszenzspektren der Komplexe zeigen analog zu den Phen-Spezies typische Emissionsbanden von di- und trivalentem Europium in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge (siehe Abbildung 4.6). Im Unterschied zu den Phen-Komplexen lässt sich für die Bipy-Komplexe die divalente und die trivalente Spezies nahezu getrennt voneinander anregen, da die Maxima der Anregungsspektren leicht verschoben sind (siehe Anhang, Abbildung B.45). Die Maxima der Emissionsbanden liegen für den $5d-4f$ -Übergang bei $\lambda_{em} = 490 \text{ nm}$ und für den $4f-4f$ -Übergang bei $\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$ bzw. 622 nm . Nach Oxidation an Luftsauerstoff liegt, wie erwartet, ausschließlich die trivalente Spezies vor ($\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$ bzw. 622 nm). Der Eu^{3+} -Charakter scheint, im Vergleich zum Phen-Analogen, weniger stark ausgeprägt zu sein. Dies kann mit der besseren Mesomeriestabilisierung des reduzierten Phen-Liganden begründet werden.

Die Emissionsmaxima der Komplexe mit heterozyklischen Liganden unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Dihalogenide. Tabelle 4.2 fasst die Maxima der Emissionsbanden von EuX_2 , $\text{EuX}_2\text{bipy}_2$ und $\text{EuX}_2\text{phen}_2$ zusammen und gibt die Verschiebungen der Emissionsmaxima ($\Delta\lambda_{em}$) an. Aufgrund der geringen hypsochromen Verschiebung der Emissionsbanden von nur 3 nm – 7 nm und der Tatsache, dass die Emission der Europium-Komplexe mit heterozyklischen Liganden die uneindeutige Valenz widerspiegelt, ist die Identifizierung der Komplexe auf der

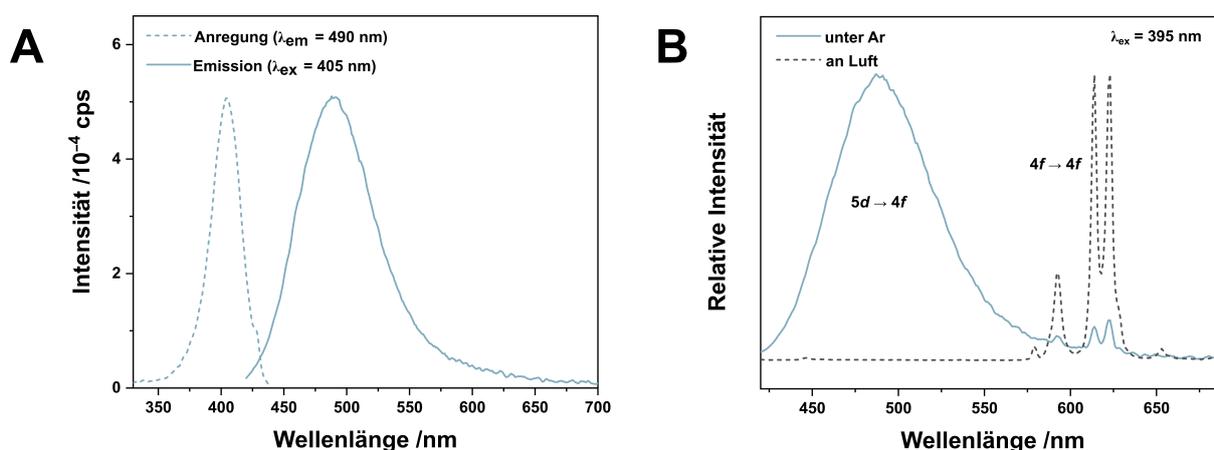


Abbildung 4.6.: (A) Anregungs- und Emissionsspektren des gebildeten Komplexes ausgehend von $\text{EuBr}_2/\text{Bipy}$ 1:2 in MeOH sowie (B) die Emissionsbande des Komplexes unter Argon und nach der Oxidation an Luft nach Anregung mit $\lambda_{ex} = 395 \text{ nm}$.

Partikeloberfläche mithilfe von Lumineszenz-Messungen herausfordernd. (Zur Erinnerung: Die Verschiebung nach der Komplexbildung mit dem makrozyklischen Liganden 18K6 beträgt ca. 40 nm.)

Dagegen unterscheiden sich die heterozyklischen Komplexe deutlich hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens von den Dihalogeniden. Wie bereits in Publikation 4 diskutiert, zeigen die gebildeten Komplexe eine intensive Farbe. Im UV/Vis-Spektrum ist daher eine breite Bande im sichtbaren Spektralbereich zu erkennen. Die Dihalogenide sind dagegen farblose Verbindungen, die ausschließlich Absorptionsbanden im UV-Bereich aufweisen. Die Farbe bzw. die Absorptionsbande kann somit genutzt werden, um die Komplexbildung auf der Partikeloberfläche zu identifizieren.

4.2.3. Kristallstrukturen weiterer Europium-Komplexe ausgehend von EuX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)

Aus der Darstellung der divalenten Europium-Komplexe werden durch Oxidation zwei bisher unbekannte, trivalente Europium-Komplexe $\text{EuBr}_3(\text{phen})_2 \cdot \text{MeCN}$ und $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ erhalten. Die Strukturen dieser Komplexe werden im Folgenden näher beschreiben. Die Strukturdaten wurden in der Datenbank der CCDC unter den Identifizierungsnummern 2217030 und 2217031 veröffentlicht.

$\text{EuBr}_3(\text{phen})_2 \cdot \text{MeCN}$

$\text{EuBr}_3(\text{phen})_2 \cdot \text{MeCN}$ wird aus der Reaktion von EuBr_2 und Phen im Verhältnis 1:2 in MeCN in einer Autoklavenreaktion bei 120 °C bzw. 150 °C erhalten. Im Gegensatz zum tief gefärbten Eu^{2+} -Komplex $[\text{EuBr}_2(\text{phen})_2]_2$ (Publikation 4) wird der Eu^{3+} -Komplex als farbloser, kristalliner Feststoff isoliert und mittels SCXRD untersucht. Die Verbindung kristallisiert, anders als $[\text{EuBr}_2(\text{phen})_2]_2$, in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33) mit $Z = 4$ (siehe Anhang, Tabelle B.3). Abbildung 4.7 zeigt die Koordinationssphäre des mononuklearen Eu^{3+} -Komplexes (A) sowie die Anordnung der Moleküle im Einkristall (B). An das Eu^{3+} -Zentrum koordinieren zwei bidentate Phen-Liganden sowie drei Bromido-Liganden, was eine Koordinationszahl von sieben für den ungeladenen Komplex ergibt. Die Eu–N-Abstände liegen zwischen 252,4(9) pm und 255,9(9) pm, während die Eu–Br-Abstände mit 280,03(13) pm–284,58(12) pm deutlich größer sind. Die Eu–N-Bindungslängen stimmen mit bekannten Eu–N-Abständen von trivalenten

Tabelle 4.2.: Emissionsmaxima (λ_{em}) der divalenten Europium-Spezies in Abhängigkeit vom Halogenid nach Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda_{ex} = 350$ nm, gemessen in MeOH, ebenso wie Verschiebung der Emissionsmaxima ($\Delta\lambda_{em}$) nach der Komplexbildung mit Bipy bzw. Phen.

	X = Cl		X = Br	
	λ_{em}	$\Delta\lambda_{em}$	λ_{em}	$\Delta\lambda_{em}$
EuX_2	487 nm	-	486 nm	-
$\text{EuX}_2\text{bipy}_2$	490 nm	3 nm	490 nm	4 nm
$\text{EuX}_2\text{phen}_2$	483 nm	7 nm	480 nm	6 nm

Europium-Komplexen überein (siehe Diskussion in Publikation 4). Die einzelnen Komplexe liegen isoliert voneinander vor und sind entlang der kristallographischen a -Achse in einem zickzack Muster angeordnet. Parallele π -Systeme können nicht identifiziert werden, sodass eine π - π -Wechselwirkung der Phen-Liganden unwahrscheinlich ist. Die MeCN-Moleküle sind jeweils in den Lücken zu finden, welche durch die Anordnung der Phen-Liganden entstehen. Kurze Abstände zwischen den Stickstoff-Atomen des MeCN sowie der Bromido-Liganden und den Wasserstoff-Atomen benachbarter Phen-Liganden deuten auf eine $\text{CH} \cdots \text{N}$ bzw. $\text{CH} \cdots \text{Br}$ Interaktion hin, welche für die Anordnung der Komplexe im Einkristall verantwortlich sein könnte. Die analoge Cl-Verbindung ist bereits in der Literatur beschrieben. $\text{EuCl}_3(\text{phen})_2$ kristallisiert aus ethanolischer Lösung in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ ohne den Einschluss von Lösemitteln.^[120]

Die Bildung der farblosen Kristalle kann in einem Röhrenofen mit Fenster während des Abkühlens beobachtet werden. Dazu wird anstelle eines Autoklaven ein Glasröhrchen mit Schraubdeckel verwendet. Abbildung 4.8 zeigt das Reaktionsgemisch bei der Reaktionstemperatur von 120°C und während des Abkühlvorgangs bei 110°C , 100°C und 50°C . Beim Erreichen der Reaktionstemperatur haben sich ausschließlich Kristalle der violett gefärbten Spezies $([\text{EuBr}_2(\text{phen})_2]_2)$ gebildet. Mit dem Abkühlen setzt die Bildung der farblosen Kristalle ein. Bereits bei 110°C ist die Bildung der trivalenten Spezies zu erkennen. Die farblosen Kristalle wachsen während des gesamten Abkühlvorgangs neben den bereits vorhandenen violetten Kristallen. Wird die gleiche Reaktion in einer abgeschmolzenen Ampulle durchgeführt, erhält man ausschließlich die divalente Spezies. Daher ist davon auszugehen, dass die Oxidation des Eu^{2+} -Zentrums auf die Undichtigkeit der Reaktionsgefäße (Autoklav und Glasröhrchen) zurückzuführen ist. Während des Erhitzens steigt der Dampfdruck von MeCN und das Lösemittel geht vermehrt in die Gasphase über, wodurch sich der Druck im Glasröhrchen erhöht und MeCN im undichten Reaktionsgefäß teilweise entweicht, bis ein Druckausgleich mit der Umgebung stattgefunden hat. Beim Abkühlen kondensiert das gasförmige MeCN, der Druck im Reaktionsgefäß sinkt und es findet wiederum ein Druckausgleich mit der Umgebung durch eindringende Luft statt. Der Sauerstoff

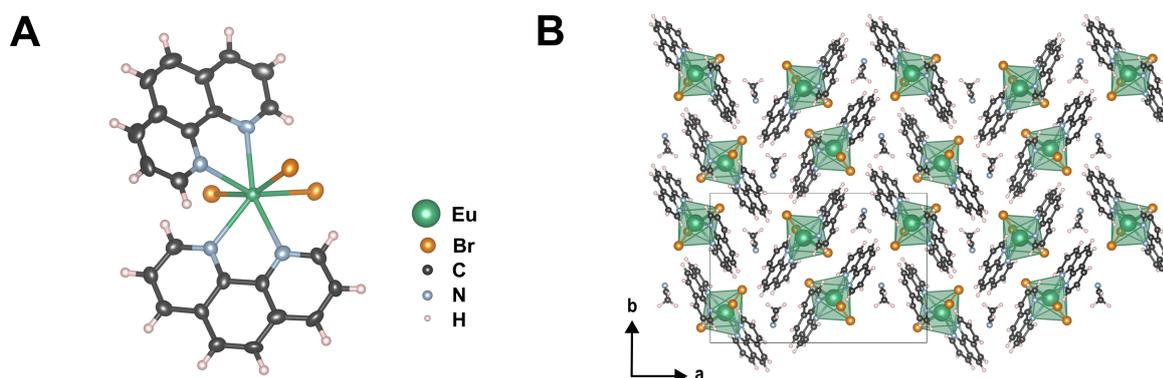


Abbildung 4.7.: (A) Koordinationssphäre des Komplexes $\text{EuBr}_3(\text{phen})_2 \cdot \text{MeCN}$ und (B) Anordnung der Komplexe im Einkristall in Blickrichtung der kristallographischen c -Achse. Die Ellipsoide in (A) sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

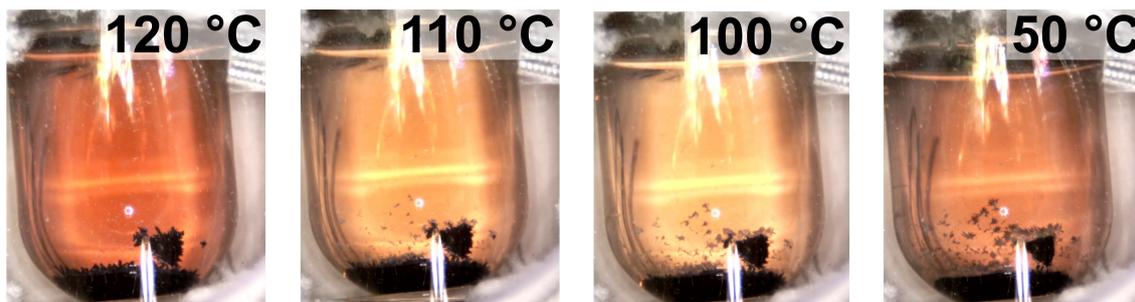


Abbildung 4.8.: Die Bilder zeigen das Reaktionsgemisch bei 120 °C, 110 °C, 100 °C und 50 °C. Während des Abkühlvorgangs bilden sich farblose Kristalle in dem undichten Glasröhrchen.

erreicht die gelöste Spezies und ist für die Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} verantwortlich. Je weiter das Gemisch abkühlt, umso mehr Sauerstoff gelangt in das Reaktionsgefäß und umso mehr $\text{EuBr}_3(\text{phen})_2 \cdot \text{MeCN}$ bildet sich in Form farbloser Kristalle. Der gleiche Reaktionsablauf ist im Autoklaven zu erwarten, wenn dieser nicht vollständig abgedichtet ist.

$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$

Eine zweite Verbindung $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ wird als Nebenprodukt der dimeren Iod-Spezies $[\text{EuI}_2(\text{phen})_2]_2$ erhalten. Dazu wird EuI_2 mit Phen im Verhältnis EuI_2/Phen 1:2 in MeCN zur Reaktion gebracht (Publikation 4). Nach dem Abtrennen des Rückstandes fallen aus dem roten Überstand nach einigen Tagen sowohl rote als auch farblose Kristalle aus. Die SCXRD Analyse ergibt, dass es sich bei den roten Kristallen um $[\text{EuI}_2(\text{phen})_2]_2$ handelt, während die farblosen Kristalle als $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ identifiziert werden.

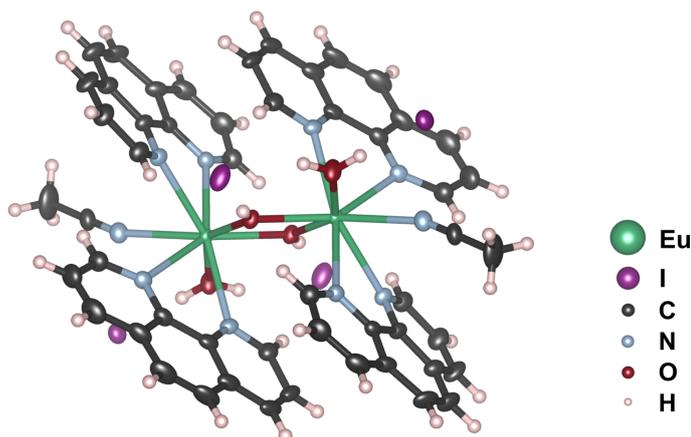


Abbildung 4.9.: Koordinationssphäre des dreiwertigen Europium-Komplexes $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$. Die Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt.

$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$ kristallisiert, wie auch $[\text{EuI}_2(\text{phen})_2]_2$, als Dimer in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit $Z = 1$ (siehe Anhang, Tabelle B.4). Abbildung 4.9 zeigt die Koordinationssphäre des Eu^{3+} -Komplexes. Die Eu^{3+} -Zentren sind anstelle der I^- -Liganden mit OH^- -Liganden verbrückt. Des Weiteren koordinieren jeweils zwei Phen-Liganden, ein Aqua-Ligand sowie ein Lösemittelmolekül (MeCN) an das Koordinationszentrum, was einer Koordinationszahl von acht entspricht. Die Iodid-Ionen liegen in der äußeren Koordinationssphäre als Gegenionen vor. Zusätzlich sind zwei weitere MeCN Moleküle pro Elementarzelle eingelagert. Die $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstände der Phen-Liganden liegen zwischen 256,2(2) pm und 260,1(3) pm. Der $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstand des Eu -Zentrums zum MeCN-Liganden liegt mit 257,9 pm ebenfalls in diesem Bereich. Die $\text{Eu}-\text{O}$ -Abstände sind mit 241,7(3) pm (H_2O) und 226,3(3) pm bzw. 228,5(3) pm ($\mu\text{-OH}^-$) deutlich kürzer, was auf die Oxophilie des Europiums zurückzuführen ist. Demnach ist der $\text{Eu}\cdots\text{Eu}$ Abstand mit 371,64(5) pm wesentlich geringer als der aller Dimerkomplexe $[\text{EuX}_2(\text{phen})_2]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und der $\text{Eu}-\text{O}-\text{Eu}$ -Winkel mit $70,4(1)^\circ$ größer.

Abbildung 4.10 zeigt die Anordnung der Komplexe im Kristall entlang der kristallographischen a -, b - und c -Achsen. Im Einkristall sind die Dimermoleküle in allen Raumrichtungen durch die Gegenionen und die MeCN Moleküle voneinander separiert. Es sind keine parallelen, überlappenden π -Systeme erkennbar, was für die Abwesenheit von π - π -Wechselwirkungen spricht. Die Abstände zwischen dem Iodid-Ion und den Wasserstoffatomen der Phen-, MeCN- bzw. Aqua-Liganden sind vergleichsweise kurz. Demnach sind schwache $\text{CH}\cdots\text{I}$ bzw. $\text{OH}\cdots\text{I}$ Wechselwirkungen denkbar, die zur Ausrichtung der Liganden führen.

Die Tatsache, dass es sich um eine trivalente Europium-Spezies handelt wird zunächst aufgrund der Farbigkeit vermutet. Bestätigt wird diese Vermutung durch die ermittelten $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstände. Im Durchschnitt beträgt der $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstand (259 ± 2) pm. Wie bereits in Publikation 4 ausführlich diskutiert, liegt der $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstand für die dreiwertige Spezies bei ca. 260 nm, während aufgrund des größeren Radius des Eu^{2+} -Ion der $\text{Eu}-\text{N}$ -Abstand ebenfalls größer ist und bei ca. 280 pm liegt. Daher ist davon auszugehen, dass ein dreiwertiger Europium-Komplex vorliegt. Dies bestätigt ebenfalls die Anwesenheit der OH^- -Liganden, da diese aus röntgenographischer Sicht auch H_2O sein könnten.

Die Bildung der trivalenten Spezies ist auf die Anwesenheit von (i) elementarem Europium oder (ii) elementarem Iod zurückzuführen. Beide Verbindungen sind Edukte der EuI_2 -Synthese

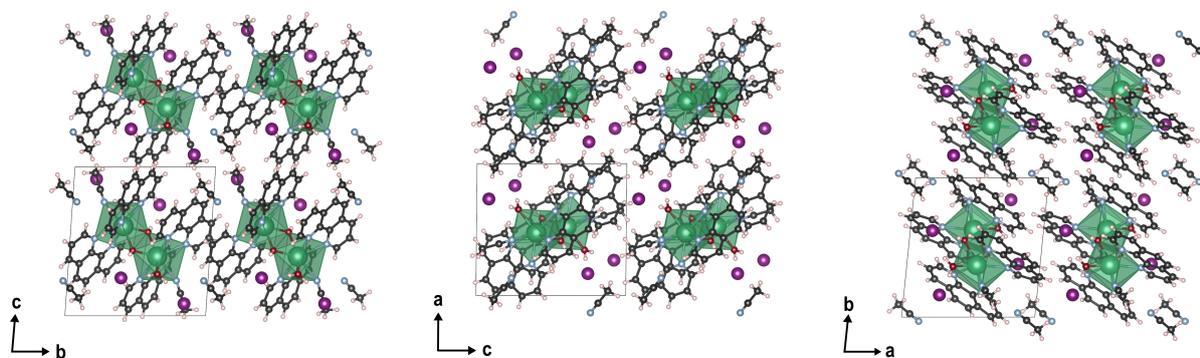
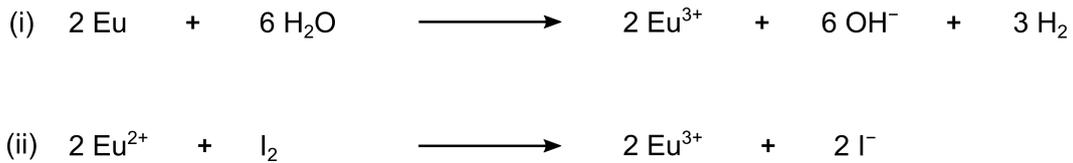


Abbildung 4.10.: Anordnung im Einkristall entlang der kristallographischen a -, b - und c -Achsen.



Schema 4.3.: Redoxreaktionen zur Bildung von Eu^{3+} in Anwesenheit von elementarem Eu (i) bzw. I_2 (ii).

und können durch eine unvollständige Umsetzung in der Ausgangsverbindung vorliegen. Elementares Europium wird in der Anwesenheit von Wasser zu $\text{Eu}(\text{OH})_3$ oxidiert. Ebenso ist elementares Iod in der Lage Eu^{2+} zu Eu^{3+} zu oxidieren (Schema 4.3). Dies führt dazu, dass neben der divalenten Spezies ebenfalls das trivalente Europium zur Komplexierung zur Verfügung steht. Ebenso befinden sich OH^- -Ionen in Lösung, welche allem Anschein nach für die Verbrückung der Eu^{3+} -Zentren verantwortlich sind. Zwar lässt die Röntgenstrukturanalyse keine eindeutige Identifizierung der OH^- -Liganden zu, jedoch liegt es im Reaktionsgemisch vor und sorgt für den Ladungsausgleich des trivalenten Europium-Zentrums.

4.3. Verknüpfung der Siliciumdioxid-Nanopartikel mit divalenten Europium-Komplexen

Während die Funktionalisierung von SiO_2 -NP mit trivalenten Lanthanoid-Komplexen anhand zahlreicher Beispiele beschrieben wurde, ist über die Verknüpfung der sauerstoffempfindlichen divalenten Europium-Komplexe mit SiO_2 -NP wenig bekannt.^[109–111]

Aufgrund der Tatsache, dass der $5d-4f$ -Übergang von der Komplex-Umgebung beeinflusst wird, könnte eine unvollständige Hydrolyse der Orthosilicat-Bausteine der SiO_2 -NP zur Lumineszenz-Auslöschung aufgrund vibronischer Relaxation führen. Aufgrund dessen werden ausschließlich getemperte Nanopartikel $\text{SiO}_2(\text{T})$ -NP eingesetzt (siehe Abschnitt 2.2.1), die zuvor auf 700°C erhitzt werden.

4.3.1. Verknüpfung über makrozyklische Liganden

Da alle Dihalogenide ähnliche Eigenschaften aufweisen (siehe Kapitel 4.2.1), werden die folgenden Experimente aufgrund der guten Löslichkeit mit EuBr_2 durchgeführt. EuCl_2 ist deutlich schlechter löslich und EuI_2 ist aufgrund des vergleichsweise geringen Redoxpotentials von $E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)} = +0,54 \text{ V}$ anfällig für oxidative Prozesse.^[121] Für Letzteres wurde bereits nach der Exposition an Luft eine Gelbfärbung der Lösung sowie die Anwesenheit von Absorptionsbanden (siehe Anhang, Abbildung B.28) beobachtet.

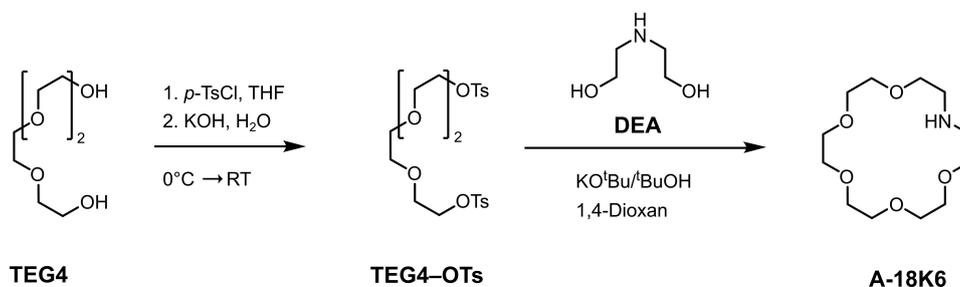
Um den Kronenether auf der Partikeloberfläche zu immobilisieren, bietet sich der Einsatz eines Aza-Kronenethers an, welcher anstelle eines Sauerstoffatoms ein Stickstoffatom in der Ringstruktur trägt. Dieses kann durch geeignete Synthesebedingungen gezielt elektrophil angegriffen werden, um so als Linker zwischen Partikel und Europium-Ion zu fungieren.

Der Aza-Kronenether Aza-18-Krone-6 (A-18K6) wird ausgehend von Tetraethylenglycol (TEG4)

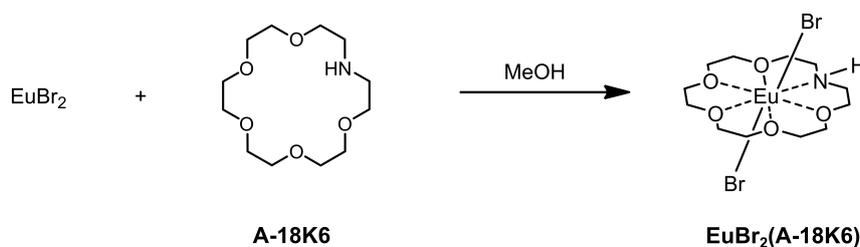
in einer zweistufigen Synthese hergestellt (Schema 4.4).^[122] Dazu wird unter Ausschluss von Sauerstoff eine symmetrische Tosylierung durch die Zugabe von *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (*p*-TsCl) und KOH in trockenem Tetrahydrofuran (THF) initiiert. Das Zwischenprodukt Tetraethylenglycol-di-(*p*-toluolsulfonat) (TEG4-OTs) wird nach Aufreinigung durch die Extraktion mit DCM mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. In den NMR-Spektren (siehe Anhang, Abbildungen B.9 und B.10) ist die erfolgreiche Tosylierung durch die ¹H- und ¹³C-Signale im Tieffeld erkennbar, welche durch die aromatische Struktur des Tosylrests hervorgerufen wird. Im IR-Spektrum sind die charakteristischen SO₂-O-Banden ($\nu = 1356 \text{ cm}^{-1}$ und 1173 cm^{-1}) deutlich erkennbar (siehe Anhang, Abbildung B.20).

Der Ringschluss erfolgt durch die Zugabe von Diethanolamin (DEA), KO^tBu und ^tBuOH in Dioxan (Schema 4.4). Dabei wird *p*-Toluolsulfonsäure abgespalten, welche als farbloser Feststoff nach Beendigung der Reaktion abgetrennt wird. Nach der Aufreinigung mittels Extraktion wird die Produktbildung durch die Abwesenheit der aromatischen Signale im ¹H-NMR bestätigt (siehe Anhang, Abbildungen B.11 und B.12). Zudem ist ein breites NH-Signal ($\delta = 2,16$) und ein Multiplett der CH₂-O-Gruppen ($\delta = 3,55 \text{ ppm}$) zu sehen. Das IR-Spektrum zeigt durch die Abwesenheit der SO₂-O-Signale sowie die Anwesenheit einer breiten CH₂-Bande unterhalb von 3000 cm^{-1} und der ausgeprägten C-O-C-Bande ($\nu = 1114 \text{ cm}^{-1}$) die erfolgreiche Synthese des gewünschten Produktes (siehe Anhang, Abbildung B.20).

Die Komplexierung von EuBr₂ mit dem Aza-Kronenether (A-18K6) erfolgt analog zur Synthese von EuBr₂(18K6) unter Bildung von EuBr₂(A-18K6) (siehe Schema 4.5). Im Vergleich zum UV/Vis-Spektrum des Komplexes EuBr₂(18K6) tritt für EuBr₂(A-18K6) eine weitere Absorptionsbande bei $\lambda = 223,0 \text{ nm}$ auf, welche nach der Oxidation an Luft erhalten bleibt und somit dem modifizierten Kronenether zugeordnet werden kann (siehe Anhang, Abbildung B.29).



Schema 4.4.: Darstellung von A-18K6 ausgehend von TEG4 durch eine Reaktion des tosylierten Polyglycols mit DEA.



Schema 4.5.: Komplexierung von EuBr₂ mit A-18K6 in MeOH.

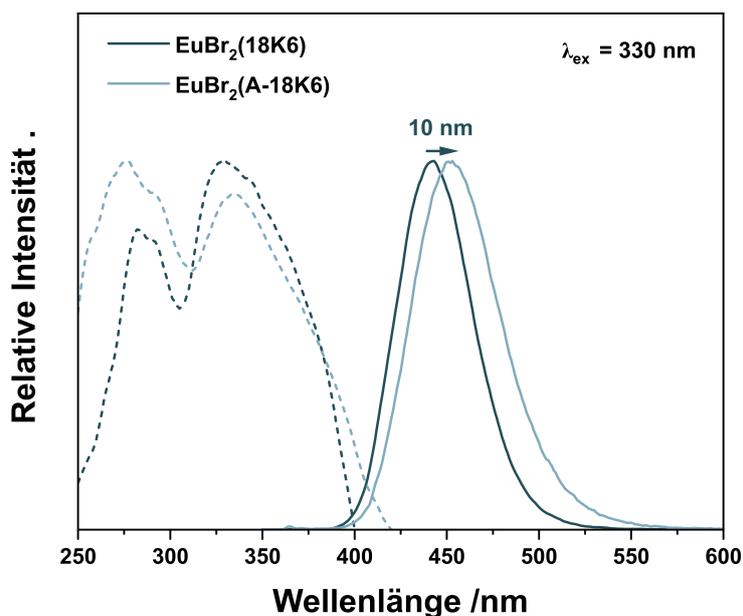
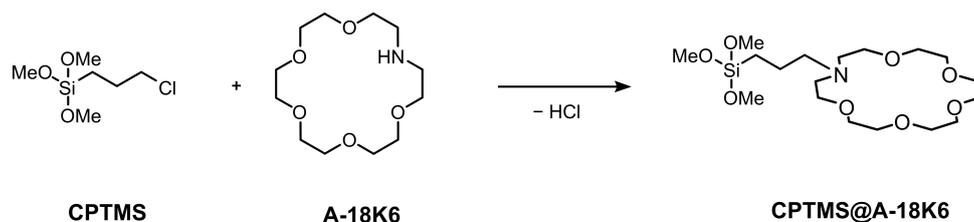


Abbildung 4.11.: Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{EuBr}_2(18\text{K6})$ und $\text{EuBr}_2(\text{A-18K6})$ im Vergleich. Die Emissionsspektren werden mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 330$ nm aufgenommen. Zur Aufnahme der Anregungsspektren wird jeweils an den Emissionsmaxima detektiert.

Vergleicht man die Lumineszenz-Spektren des Aza-Kronenether-Komplexes $\text{EuBr}_2(\text{A-18K6})$ mit denen des Kronenether-Komplexes $\text{EuBr}_2(18\text{K6})$ (Abbildung 4.11), so ist eine Ähnlichkeit bezüglich der Anregungs- und auch der Emissionsspektren erkennbar. Das Maximum der Emissionsbande zeigt eine Rotverschiebung um 10 nm und liegt nun bei $\lambda_{em} = 452$ nm. Somit verringert sich die Blauverschiebung in Bezug auf das EuBr_2 von 44 nm auf 34 nm, was allerdings ausreichend ist, um die Emission des Komplexes von der Emission des Dihalogenids zu unterscheiden. Daher eignet sich auch der Komplex des Aza-Kronenethers für die Funktionalisierung der Partikel und die anschließende photophysikalische Untersuchung.

Um den Liganden kovalent an die SiO_2 -Oberfläche zu binden, wird das Organosilan 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (CPTMS) eingesetzt.^[123] Allerdings erweist es sich aufgrund der hohen Reaktivität des Chloralkans in Anwesenheit von Feuchtigkeit als äußerst schwierig, die Stabilität der Cl-Funktionalität auf der Partikeloberfläche zu gewährleisten. Aufgrund dessen wird zunächst der Linker als Produkt des Silans und dem Liganden hergestellt und dieser anschließend auf der Partikeloberfläche immobilisiert (siehe Schema 4.6).

Dazu werden beide Edukte in trockenem DMF unter Rückfluss zur Reaktion gebracht. Die zunächst farblose Lösung färbt sich nach 24 h gelb. Da die Hydrolyse des Organosilans vermieden werden soll, wird auf eine aufwändige Aufreinigung verzichtet und stattdessen nach dem Entfernen des Lösemittels einige Male mit Hexan gewaschen. Das NMR-Spektrum des Produktes weist deshalb ungewöhnlich viele Lösemittelsignale auf (siehe Anhang, Abbildung B.13). Neben den Protonensignalen des Kronenethers werden auch die CH_2 -Protonen der Alkylkette und die Protonen der Methoxy-Gruppen identifiziert. Ein breites NH-Signal ist nicht erkennbar, was ebenfalls für eine erfolgreiche Umsetzung spricht, jedoch ist dieses häufig schwach ausgeprägt und



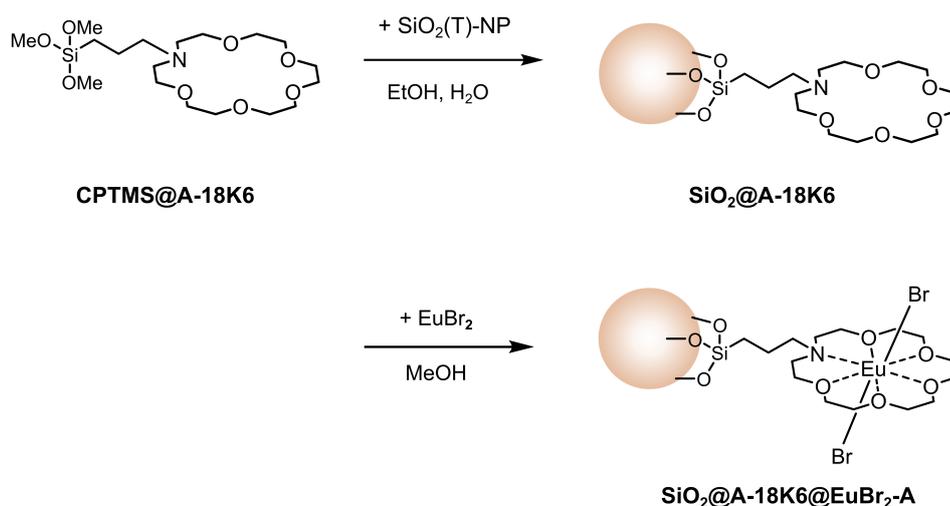
Schema 4.6.: Synthese des Linkers CPTMS@A-18K6 bestehend aus dem Orthosilicat CPTMS und dem A-18K6.

ist deshalb nur wenig aussagekräftig. Eine IR-Analyse ist hier ebenfalls wenig aufschlussreich, da weder die NH- noch die C–Cl-Schwingung eine starke, charakteristische Bande aufweisen.

Die Verknüpfung des divalenten Europiums und der Partikel kann nun auf zwei Arten erfolgen: (A) Der Linker wird zuerst mit den SiO₂-NP verknüpft und anschließend das Eu²⁺-Ion mit dem funktionalisierten Partikel komplexiert. (B) Das Eu²⁺-Ion wird zuerst komplexiert und erst dann auf dem Nanopartikel immobilisiert. Zur Komplexierung wird MeOH eingesetzt, da es sich nicht nur als Lösemittel für die Komplex-Synthese, sondern auch als Dispersionsmedium für die SiO₂-NP eignet.

Schema 4.7 zeigt die schrittweise Funktionalisierung der SiO₂(T)-NP nach Syntheseweg A. Im ersten Schritt wird der Linker auf der SiO₂-Oberfläche immobilisiert und im zweiten Schritt erfolgt die Komplexierung mit EuBr₂. Die Kondensation des Linkers an die SiO₂-Oberfläche erfolgt dabei analog zu der SiO₂-Funktionalisierung mit APTES in wässrigem EtOH unter der Abspaltung von EtOH. Das Zeta-Potential beträgt nach der Funktionalisierung mit CPTMS@A-18K6 $\zeta = -4,38$ mV im Vergleich zu $\zeta = -38,7$ mV der SiO₂(T). Der Anstieg des Zeta-Potentials impliziert eine partielle Kondensation der Hydroxyl-Gruppen mit dem Linker und eine Destabilisierung der Dispersion durch die Funktionalisierung. Ein Vergleich der TG-Analysen der SiO₂(T)-NP und

Syntheseweg A



Schema 4.7.: Syntheseweg A: Immobilisierung des CPTMS@A-18K6 Linkers auf der Oberfläche der SiO₂-NP gefolgt von der Komplexierung des EuBr₂.

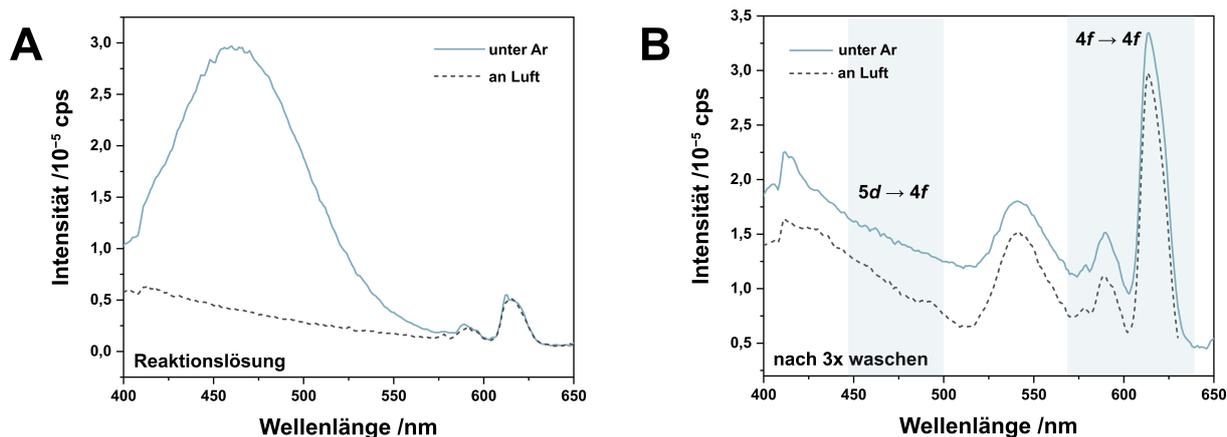
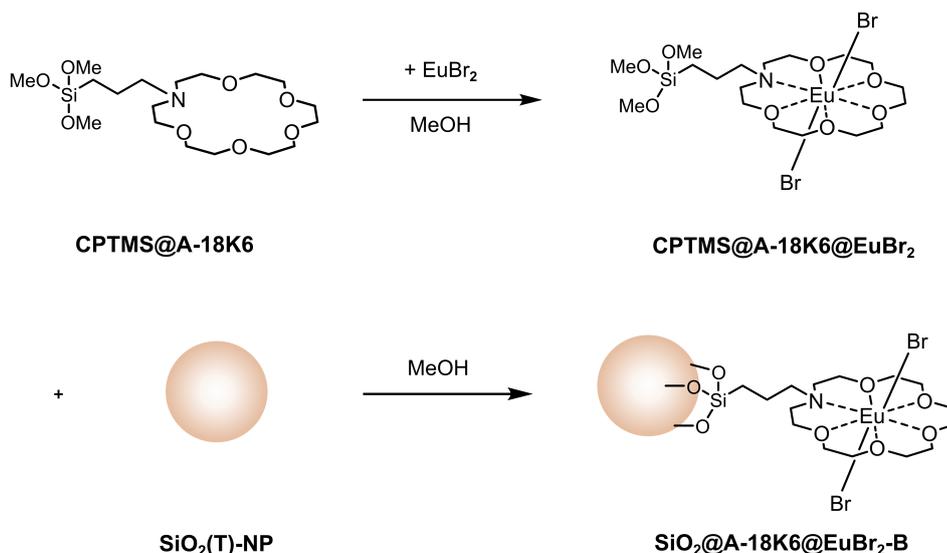


Abbildung 4.12.: (A) Emissionsspektren der $\text{SiO}_2\text{@EuBr}_2(18\text{K6})\text{-A}$ direkt aus der Reaktionslösung unter Argon-Atmosphäre und an Luft. (B) Emissionsspektren der gewaschenen Partikel dispergiert in MeOH unter Argon-Atmosphäre und an Luft. Alle Spektren werden nach Anregung bei $\lambda_{ex} = 393\text{ nm}$ aufgenommen.

der $\text{SiO}_2\text{@A-18K6}$ erlaubt eine Quantifizierung des Linkers auf der Partikeloberfläche. Im Anhang in Abbildung B.37 sind die TG-Kurven der beiden Proben dargestellt. Die $\text{SiO}_2(\text{T})\text{-NP}$ zeigen trotz der vorherigen Temperaturbehandlung eine geringe aber stetige Abnahme des Massesignals, welche durch die Verringerung der Dichte des Materials beim Erhitzen bedingt sein könnte. Dagegen zeigt der Kurvenverlauf der funktionalisierten $\text{SiO}_2\text{@A-18K6-NP}$ eine deutliche Abnahme der Masse zwischen $200\text{ }^\circ\text{C}$ und $600\text{ }^\circ\text{C}$. Der Massenunterschied nach dem Erhitzen auf $1000\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt $2,1\%$. Aufgrund des bestimmten Masseunterschiedes und unter Berücksichtigung der Partikelgröße ergibt sich eine Beladung von ca. 47000 Liganden pro NP, was $1,7$ Liganden pro nm^2 entspricht. Dieser Wert stimmt mit einer Beladung überein, wie sie ebenfalls für das Organosilan APTES beschrieben wird ($1,2 - 2,2$ Liganden pro nm^2).^[100] Im Vergleich zur Beladung mit Eu^{3+} und Tb^{3+} (siehe Kapitel 2) werden deutlich mehr Liganden pro nm^2 immobilisiert. Es ist allerdings davon auszugehen, dass nicht alle Linker eine erfolgreiche Komplexbildung mit Eu^{3+} und Tb^{3+} eingehen und somit die Beladung mit Lanthanoid-Ionen deutlich geringer ist. Zur Komplexbildung von EuBr_2 mit den funktionalisierten Partikeln werden die $\text{SiO}_2(\text{T})\text{@A-18K6}$ in einer methanolischen Lösung von EuBr_2 dispergiert. Die Dispersion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Partikel durch Zentrifugation abgetrennt und mit MeOH gewaschen. Abbildung 4.12 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der $\text{SiO}_2\text{@A-18K6@EuBr}_2\text{-A}$ in dem Reaktionsgemisch (A) und nach dem Waschen (B) in MeOH. Das Reaktionsgemisch zeigt nach Anregung mit $\lambda_{ex} = 330\text{ nm}$ eine breite Emissionsbande mit einem Maximum von $\lambda_{em} = 470\text{ nm}$, welche dem im Überschuss zugegebenen EuBr_2 zuzuordnen ist. Außerdem sind Linienspektren einer trivalenten Europium-Spezies mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{em} = 613\text{ nm}$ zu erkennen. Das Emissionsspektrum nach dem Waschvorgang (B) unterscheidet sich deutlich von dem des Reaktionsgemischs (A). Die breite Bande des EuBr_2 ist nicht mehr zu erkennen, was auf eine vollständige Entfernung des Eduktes hindeutet. Stattdessen zeigen die Partikel Emissionsbanden bei $\lambda_{em} = 541\text{ nm}$ und 613 nm , welche nach der Exposition an Luft erhalten bleiben. Dieses Verhalten lässt den Rückschluss zu, dass zwar Europium auf der

Syntheseweg B



Schema 4.8.: Syntheseweg B: Komplexierung des CPTMS@A-18K6 Linkers und anschließende Immobilisierung des gebildeten Komplexes auf der SiO_2 -Oberfläche.

Partikeloberfläche immobilisiert wird, jedoch ausschließlich eine trivalente Spezies identifiziert werden kann.

Eine Ursache für das Ausbleiben der breiten Emissionsbande der divalenten Spezies ist die Oxidation während des Waschvorgangs. Daher wird der Überstand nach dem ersten Waschvorgang nochmals photophysikalisch untersucht. Das Emissionsspektrum des Überstandes ist identisch mit dem Spektrum des Reaktionsgemisches vor der Zentrifugation (siehe Anhang, Abbildung B.46) und bestätigt die Abwesenheit von Luftsauerstoff während der Aufreinigung.

Um auszuschließen, dass sich die Immobilisierung des Linkers auf die Komplexierung des Eu^{2+} -Ions auswirkt, werden die Funktionalisierung nach Syntheseweg B (Schema 4.8) und analoge Lumineszenz-Messungen durchgeführt. Dazu wird zuerst der Linker CPTMS@A-18K6 mit EuBr_2 in stöchiometrischem Verhältnis zur Reaktion gebracht. Im zweiten Schritt wird CPTMS@A-18K6@ EuBr_2 zu einer Dispersion der $\text{SiO}_2(\text{T})\text{-NP}$ gegeben und über Nacht gerührt. Die Aufreinigung erfolgt ebenfalls durch Zentrifugation und Waschen mit MeOH.

Abbildung 4.13 zeigt die Anregungs- und Emissionsspektren der funktionalisierten Partikel ($\text{SiO}_2\text{@18K6@EuBr}_2\text{-B}$) in der Reaktionslösung (A) sowie die Emissionsspektren der gewaschenen Partikel unter Argon-Atmosphäre und an Luft (B). Die Reaktionslösung zeigt eine breite Emissionsbande mit einem Maximum von $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$. Dieses entspricht der Emissionswellenlänge des $\text{EuBr}_2(\text{A-18K6})$ Komplexes und wird dem komplexierten Linker CPTMS@A-18K6@ EuBr_2 zugeordnet, welcher im Überschuss zugegeben wird. Außerdem ist eine schwache Bande ($\lambda_{em} = 613 \text{ nm}$) erkennbar, welche den Linienspektren von Eu^{3+} zugeordnet werden kann. Die gewaschenen Partikel werden ebenfalls auf ihr Lumineszenz-Verhalten untersucht, um die immobilisierte Europium-Spezies zu identifizieren. Das Emissionsspektrum der Partikel zeigt im Gegensatz zum Reaktionsgemisch ausschließlich das Linienspektrum einer trivalenten Europium-

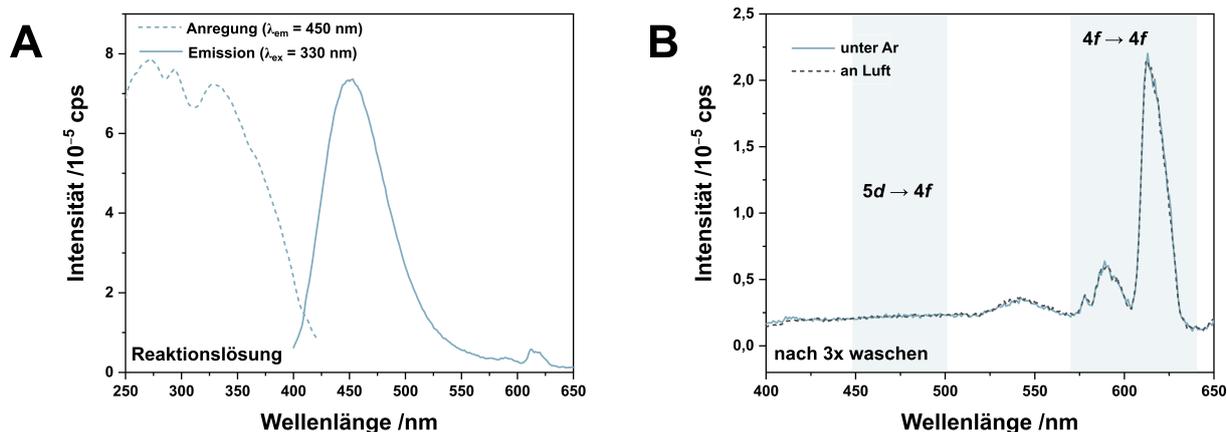


Abbildung 4.13.: (A) Anregungs- und Emissionsspektren von $\text{SiO}_2(\text{T})@\text{EuBr}_2(18\text{K6})$ direkt aus der Reaktionslösung. (B) Die Emissionsspektren der gewaschenen $\text{SiO}_2(\text{T})@\text{EuBr}_2(18\text{K6})$ dispergiert in MeOH unter Argon-Atmosphäre und an Luft, nach Anregung bei $\lambda_{ex} = 330$ nm.

Spezies ($\lambda_{em} = 613$ nm). Wie auch für $\text{SiO}_2@\text{EuBr}_2(18\text{K6})$ -A tritt eine weitere Bande mit einem Maximum von $\lambda_{em} = 541$ nm auf. Diese, wie auch alle weiteren Banden, bleibt nach der Oxidation an Luft unverändert, sodass eine Eu^{2+} -Spezies als Ursprung dieser Bande unwahrscheinlich ist. Die Eu^{2+} -Emission ist also auf den Überstand, d.h. auf den komplexierten Linker zurückzuführen und nicht auf die immobilisierte Spezies auf den Partikeln. Somit kann zwar bestätigt werden, dass der komplexierte Linker CPTMS@A-18K6@EuBr₂ die gewünschte Lumineszenz zeigt, jedoch kann auch hier keine Eu^{2+} -Spezies auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden.

Die Emissionslinien mit einem Maximum von $\lambda_{em} = 613$ nm liefern einen indirekten Nachweis, dass unabhängig vom Syntheseweg eine Europium-Spezies auf der Oberfläche immobilisiert werden kann, jedoch lässt die Funktionalisierung keine photophysikalischen Untersuchungen der divalenten Spezies auf der SiO_2 -Oberfläche zu. Eine Lumineszenz-Auslöschung der Eu^{2+} -Spezies durch Interaktion mit beispielsweise den Hydroxyl-Gruppen auf der SiO_2 -Oberfläche scheint ebenfalls unwahrscheinlich, da sich die Intensität der Emissionslinie ($\lambda_{em} = 613$ nm) nach der Oxidation an Luft nicht verstärkt.

Um die Immobilisierung des divalenten Europiums näher zu untersuchen, wird im Folgenden der Linker variiert. Da es sich gezeigt hat, dass Eu^{2+} -Komplexe mit heterozyklischen Liganden eine starke Farbigkeit aufweisen, bietet die UV/Vis-Spektroskopie bei dieser Art der Verknüpfung eine zusätzliche Möglichkeit der Identifizierung.

4.3.2. Verknüpfung über heterozyklische Liganden

Die Komplexbildung divalenten Europium-Halogenide mit dem heterozyklischen Liganden Phen wurde in Publikation 4 umfassend diskutiert. Dabei wird für die Komplexbildung ausgehend von EuBr_2 die flexibelste Koordinationsumgebung beobachtet. Somit ist die Bromid-Spezies für die Funktionalisierung der Partikel am besten geeignet. Im Gegensatz zu den charakterisierten $\text{EuBr}_2(\text{phen})_x$ -Komplexen steht an der SiO_2 -Oberfläche voraussichtlich nur ein Phen pro Europium-Zentrum zur Verfügung. Neben dem Phen-Liganden stehen die beiden Bromido-

Liganden, welche durch das Dihalogenid eingeführt werden, zur Verfügung. Weitere Koordinationsstellen können durch Lösemittelmoleküle besetzt werden. Schema 4.9 zeigt die Umsetzung der funktionalisierten Partikel $\text{SiO}_2\text{@bipy}$ bzw. $\text{SiO}_2\text{@phen}$ mit EuBr_2 in MeOH.

Zur Komplexierung werden die $\text{SiO}_2\text{@bipy}$ bzw. $\text{SiO}_2\text{@phen}$ Partikel in einer Lösung von EuBr_2 in MeOH dispergiert. Nach Beendigung der Reaktion werden $\text{SiO}_2\text{@bipy@EuBr}_2$ bzw. $\text{SiO}_2\text{@phen@EuBr}_2$ durch Zentrifugation abgetrennt und mit MeOH gewaschen. Die so erhaltenen Partikel sind im Rückstand violett gefärbt, während der Überstand eine farblose Lösung darstellt (siehe Abbildung 4.14). Die Färbung erinnert an die entsprechenden $\text{EuBr}_2/\text{Phen}$ -Komplexe, die ebenfalls eine tief violette Färbung aufweisen. In Dispersion ist die Färbung allerdings nicht zu erkennen. Nach der Exposition mit Luft entfärben sich die Partikel auch im Rückstand, was für die Oxidation des Eu^{2+} -Ions spricht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine erfolgreiche Eu^{2+} -Funktionalisierung der SiO_2 -NP.

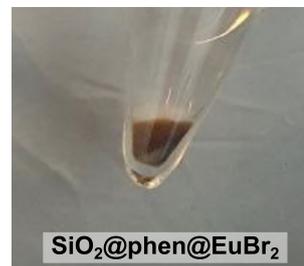
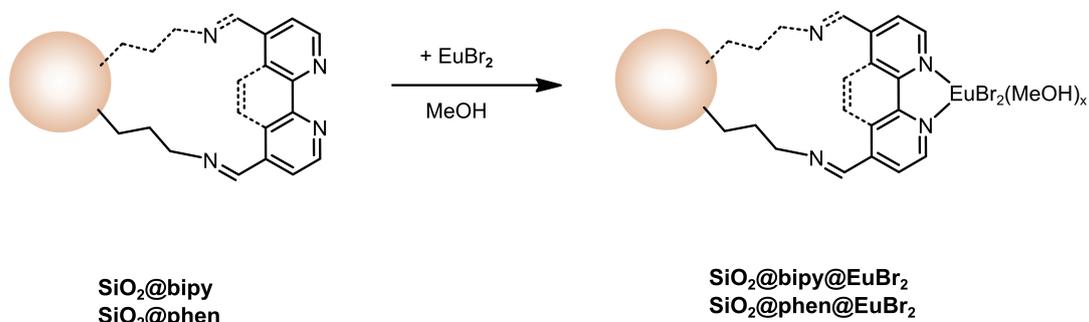


Abbildung 4.14.

Die in Abbildung 4.15 gezeigten UV/Vis-Spektren der in MeOH dispergierten $\text{SiO}_2\text{@phen@EuBr}_2$ (oben) unter Argon-Atmosphäre (durchgezogene Linie) unterscheiden sich in ihrem Absorptionsverhalten von der gleichen Probe an Luft (gestrichelte Linie). Ähnliche UV/Vis-Spektren werden für den freien Komplex $\text{EuBr}_2/\text{Phen}$ 1:1 (unten) unter gleichen Bedingungen erhalten. Die breite Bande beider Spezies mit einem Maximum von $\lambda = 330$ nm verschwindet jeweils in Anwesenheit von Luft. Diese wurde bereits in Kapitel 4 der divalenten Europium-Spezies zugeordnet und spricht für eine Oxidation der an der Oberfläche immobilisierten Eu^{2+} -Ionen. Die Verbreiterung der Absorptionsbande der Partikel im Vergleich zum Komplex ist auf die Immobilisierung der Emitter zurückzuführen. Die Absorptionsbande im Vis-Bereich ist weder in MeOH noch in MeCN zu beobachten. Es ist davon auszugehen, dass die Konzentration des farbigen Komplexes auf der Partikeloberfläche zu gering ist, um detektiert zu werden.

Die Farbigkeit und die UV/Vis-Spektren der funktionalisierten Partikel sprechen für eine erfolgreiche Funktionalisierung der SiO_2 -NP mit einer divalenten Europium-Spezies. Betrachtet man das Lumineszenz-Verhalten der $\text{SiO}_2\text{@bipy@EuBr}_2$ bzw. $\text{SiO}_2\text{@phen@EuBr}_2$ dispergiert in MeOH, sind ausschließlich die Linienspektren der $4f-4f$ -Übergänge mit einem Emissionsmaximum von $\lambda_{em} = 613$ nm erkennbar, wie sie für die trivalente Spezies charakteristisch sind (Abbildung 4.16). Breite Emissionsbanden der $5d-4f$ -Übergänge im niederwelligen Bereich, welche



Schema 4.9.: Komplexierung von EuBr_2 mit $\text{SiO}_2\text{@bipy}$ bzw. $\text{SiO}_2\text{@phen}$ in MeOH.

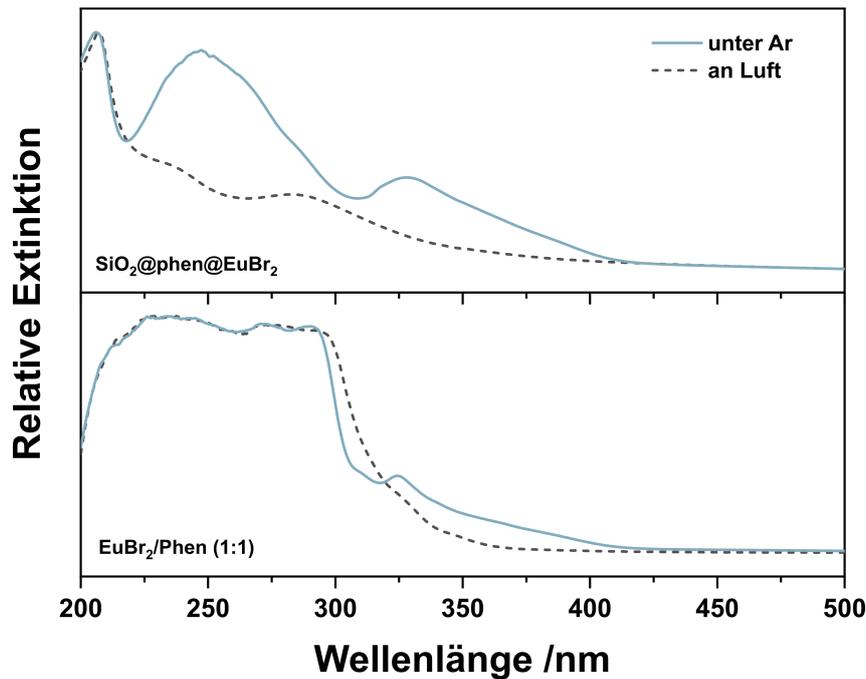


Abbildung 4.15.: UV/Vis-Spektren der $\text{SiO}_2\text{@phen@EuBr}_2$ unter Argon-Atmosphäre und nach Oxidation an Luft (oben) sowie den analogen UV/Vis-Spektren des Komplexes $\frac{1}{\infty}[\text{EuBr}_2(\text{phen})]$ mit dem $\text{EuBr}_2/\text{Phen}$ -Verhältnis 1:1 (unten).

typischerweise für divalente Europium-Spezies auftreten, werden auch nach Anregung bei $\lambda_{ex} = 280 \text{ nm}$, 305 nm , 360 nm , 370 nm und 400 nm für keine der beiden Verbindungen beobachtet. Die Spektren der Partikel in Argon-Atmosphäre und an Luft unterscheiden sich kaum.

Wie bereits für die Phen-Komplexe der Dihalogenide beschrieben (Publikation 4), tritt eine uneindeutige Valenz des Europium-Zentrums in Anwesenheit der heterozyklischen Liganden auf. Diese verursacht durch die (partielle) Delokalisierung des Elektrons die Farbigkeit der Komplexe. Die gelösten Komplexe zeigen sowohl $5d-4f$ - als auch $4f-4f$ -Übergänge, während im Feststoff ausschließlich die Linienspektren der $4f-4f$ -Übergänge identifiziert werden. Daher ist davon auszugehen, dass sich die Komplexe auf der Partikeloberfläche analog zum Feststoff verhalten, da sich die immobilisierten Koordinationsverbindungen auf der Oberfläche sehr nahe kommen und miteinander wechselwirken. Im Vergleich zu dem makrozyklischen 18K6-Liganden sind die $4f-4f$ -Übergänge stärker ausgeprägt, da Bipy bzw. Phen als Antennenliganden fungieren, die im UV-Bereich absorbieren. Der 18K6-Ligand zeigt dagegen keine nennenswerte Absorption im UV-Bereich und ist somit nicht in der Lage, die Anregungsenergie effektiv auf das Europium-Zentrum zu übertragen.

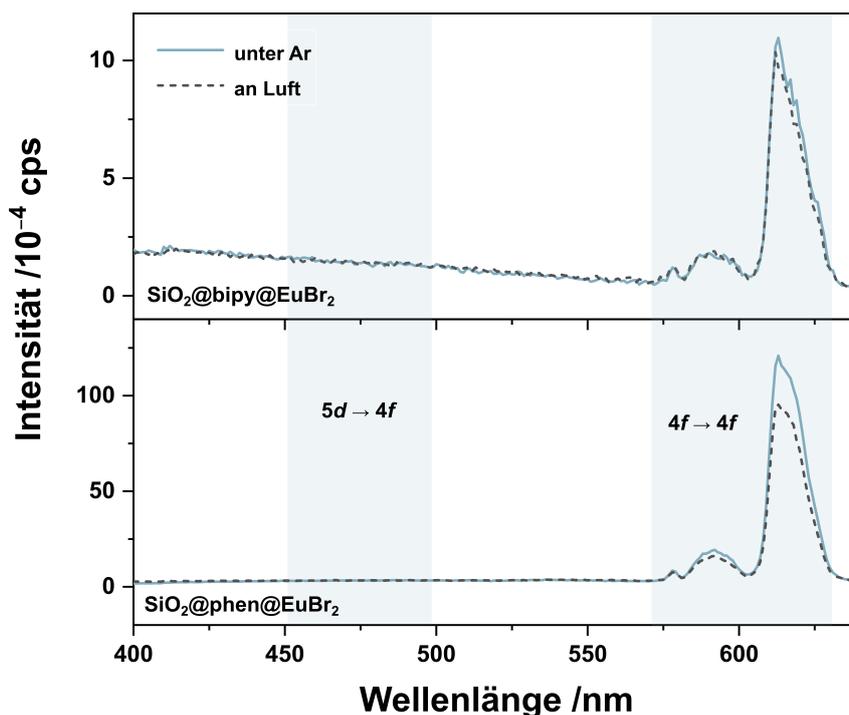


Abbildung 4.16.: Emissionsspektren der $\text{SiO}_2@\text{bipy}@\text{EuBr}_2$ (oben) und $\text{SiO}_2@\text{phen}@\text{EuBr}_2$ (unten) dispergiert in MeOH unter Argon-Atmosphäre (durchgezogene Linie) und nach Oxidation an Luft (gestrichelte Linie) nach Anregung mit $\lambda_{ex} = 330 \text{ nm}$.

4.4. Fazit

Die Funktionalisierung der SiO_2 -NP mit divalenten Europium-Spezies konnte mithilfe makrozyklischer und heterozyklischer Liganden realisiert werden. Die literaturbekannten, makrozyklischen Komplexe des Eu^{2+} -Ions konnten in Form von $\text{EuX}_2(18\text{K}6)$ mit den Dihalogeniden EuCl_2 , EuBr_2 und EuI_2 dargestellt werden. Die Komplexe zeigen den zu erwartenden $5d-4f$ -Übergang durch Emission von blauem Licht. Die Komplexbildung ist im Vergleich zum Dihalogenid mit einer Blauverschiebung der Emissionsbande von ca. 40 nm gut identifizierbar.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass sowohl Bipy- als auch Phen-Liganden in der Lage sind, neben den trivalenten auch divalente Europium-Ionen zu komplexieren. In diesem Zuge wird eine Reihe bisher unbekannter, divalenter Eu^{2+} -Komplexe strukturell aufgeklärt und photophysikalisch charakterisiert. Während die Lumineszenz der trivalenten Lanthanoid-Ionen durch das Einbringen der Bipy- und Phen-Liganden verstärkt wird, zeigt die Komplexbildung mit divalentem Europium ungewöhnliche Lumineszenz-Eigenschaften. Neben den erwarteten $5d-4f$ -Übergängen werden $4f-4f$ -Übergänge beobachtet, die typischerweise für Eu^{3+} -Spezies auftreten. Daher wird von einer uneindeutigen Valenz des Europium-Ions ausgegangen, welche durch partiellen Elektronenübertrag vom Zentralatom auf die Liganden verursacht wird. Dies könnte die Identifizierung der divalenten Spezies auf der SiO_2 -Oberfläche erschweren. Hinzu kommt, dass die Verschiebung der Emissionsmaxima der Komplexe im Vergleich zu den jeweiligen Dihalogeniden sehr gering ist. In MeOH wird für $\text{EuBr}_2/\text{Phen}$ eine Blauverschiebung von 6 nm und für $\text{EuBr}_2/\text{Bipy}$ eine Rotverschiebung von 4 nm beobachtet. Vielversprechend für die Identifizierung auf der Parti-

keloberfläche ist dagegen die ausgeprägte Farbigeit und die damit verbundene Absorption im UV/Vis-Bereich, die derartige Komplexe zeigen.

Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Systemen von divalentem Europium und SiO₂-NP kann bei der hier gezeigten kovalenten Bindungsknüpfung keine Emission der 5*d*-4*f*-Übergänge detektiert werden.^[109-111] Die Eu²⁺-Spezies kann in beiden Fällen nur indirekt über die oxidierte Form des Eu³⁺ und die Farbigeit der heterozyklischen Komplexe nachgewiesen werden. Lumineszenz-Untersuchungen liefern ausschließlich die Linienspektren der 4*f*-4*f*-Übergänge, wie sie für die trivalenten Spezies zu erwarten sind. Für die heterozyklischen Linker ist diese Beobachtung nicht überraschend, da der Feststoff des freien Komplexes identische Emissionseigenschaften aufweist. Grund hierfür ist die Redoxaktivität des Liganden, welcher in der Lage ist ein Elektron des Eu²⁺ (teilweise) aufzunehmen. Die Verknüpfung über den makrozyklischen Ligand A-18K6 zeigt ein ähnliches Verhalten. Allerdings mit dem Unterschied, dass eine zusätzliche, luftstabile Emissionsbande ($\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 541 \text{ nm}$) auftritt, welche nicht zugeordnet werden kann. Um diese Beobachtungen aufzuklären, bedarf es weiterer Experimente, die den Umfang dieser Arbeit übertreffen. Ansätze zur näheren Untersuchung der gewonnenen Erkenntnisse werden unter anderem im folgenden Kapitel diskutiert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In den vorangegangenen Kapiteln wurden verschiedene Möglichkeiten der Verknüpfung von Emittern und Nanopartikeln ausführlich diskutiert. Basierend auf der Charakterisierung durch TEM-Aufnahmen, Zeta-Potential Messungen, UV/Vis- und Lumineszenz-Messungen sowie der Quantifizierung durch ICP-MS und TG-Messungen kann ein umfassendes Bild der funktionalisierten Nanopartikel erstellt werden.

Die in Kapitel 2 beschriebene Photofunktionalisierung von Au@SiO₂ mit trivalenten Lanthanoid-Ionen wird durch den Einsatz von Bipy- und Phen-Derivaten, die mit dem Organosilan APTES als Linker fungieren, realisiert. Aus der Oxidation des Phen-Derivates geht eine außergewöhnliche Struktur hervor, welche sowohl ein internes Redoxsystem als auch ein toptaktisches Verhalten zeigt (Publikation 1). Mithilfe der Linker werden die Lanthanoid-Komplexe kovalent mit den Partikeln verknüpft. Dies ermöglicht den Vergleich von Tb³⁺- und Eu³⁺-funktionalisierten Au@SiO₂, die jeweils unterschiedlich starke Überlappungen mit der SPR der AuNP zeigen. Als Referenz dienen analog funktionalisierte SiO₂(sm)-NP, die einen ähnlichen Durchmesser wie die Au@SiO₂ aufweisen und keine SPR zeigen. Die Quantifizierung mittels ICP-MS ermöglicht den Vergleich mit den Referenzpartikeln bei gleicher Lanthanoid-Konzentration. Dies liefert im Fall von Tb³⁺ eine Schwächung der Emissionsintensität, welche für die analogen Eu³⁺-Verbindungen nicht beobachtet wird (Abbildung 5.1). Die konzentrationsunabhängigen Messungen der Lebensdauer in verdünnter Dispersion bestätigen dieses Ergebnis. Auch hier wird ausschließlich für die Terbium-Spezies mit Goldkern eine verkürzte Abklingrate der Emission detektiert, welche eindeutig für die Interaktion der SPR und der Tb³⁺-Komplexe spricht. Die Schwächung der Lumineszenz-Intensität ist sowohl für den Bipy- als auch den Phen-Liganden zu beobachten. Im Falle der hier eingesetzten AuNP mit einem Durchmesser von 13 nm dominiert die Absorption gegenüber der Streuung und somit resultiert die Interaktion von SPR und Emission in einer Schwächung der Lumineszenz.

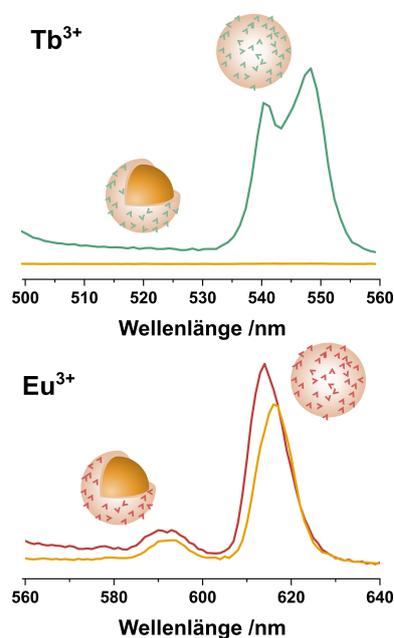


Abbildung 5.1.

Eine Möglichkeit, den Anteil der Streuung zu erhöhen und damit vermehrt die Lumineszenz-Verstärkung zu adressieren, sind die in Kapitel 3 vorgestellten, sternförmigen Gold-Nanostrukturen. Im Vergleich zu den sphärischen AuNP ist die SPR der AuNS bzw. SiO₂@AuNS stark rotverschoben. Um die sternförmigen Strukturen für die Verknüpfung von Emittern (z.B. lumineszente Partikel) zugänglich zu machen, wird ein einfaches und schnelles Verfahren zur Beschichtung von SiO₂-Oberflächen mit der sternförmigen Goldstruktur entwickelt (Publikation 2). Die Synthese basiert auf der Oxidation von HAuCl₄ durch DMF/PVP an der Oberfläche kleiner AuNP. Diese werden auf der SiO₂-Oberfläche immobilisiert und dienen als Wachstumskeime für die Bildung der Goldschale. Abbildung 5.2 zeigt die daraus resultierende SPR, welche stark abhängig von der Form, der Größe bzw. Schichtdicke der Goldstruktur und der Größe des Kernpartikel ist (Publikation 3).

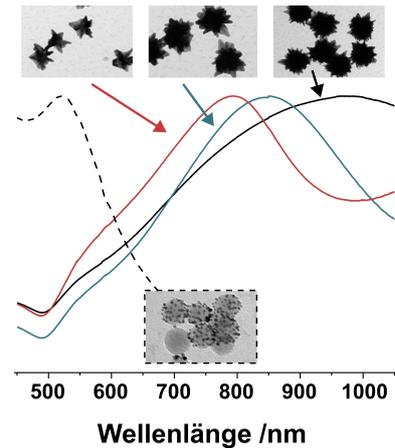


Abbildung 5.2.

In Kapitel 4 wird die Oberflächenfunktionalisierung von SiO₂-NP mit divalentem Europium diskutiert. Neben den bereits etablierten Linkern basierend auf heterozyklischen Liganden finden zudem makrozyklische Liganden zur Verknüpfung von Eu²⁺-Komplex und Nanopartikel Anwendung. Als makrozyklischer Ligand dient der Kronenether 18K6, der nach Komplexbildung des Europium-Dihalogenids eine intensive Emissionsbande zeigt und sich durch seine sechsfache Koordination als stabiler Komplex bewährt hat. Über die Komplexe des divalenten Europiums mit Bipy- und Phen-Liganden ist dagegen nur wenig bekannt. Daher werden die Europium-Dihalogenide systematisch mit dem Phen-Liganden zur Reaktion gebracht. Insgesamt werden sieben bisher unbekannte, divalente Europium-Komplexe mit Phen-Liganden strukturell charakterisiert. Durch die Variation des EuX₂/Phen-Verhältnisses und den Einsatz verschiedener Europium-Dihalogenide werden monomere, verbrückende und kettenartige Komplexe erhalten. Alle Komplexe zeigen eine intensive violette oder rote Farbe. Photophysikalische und elektrochemische Untersuchungen der Verbindungen deuten darauf hin, dass es sich um Komplexe mit uneindeutiger Valenz der Zentralteilchen handelt. Aufgrund dessen zeigen die Komplexe neben der zu erwartenden Emissionsbande der divalenten Spezies hauptsächlich die für Eu³⁺ typischen Linienspektren (Publikation 4).

Die Verknüpfung der Bipy und Phen Liganden mit der Oberfläche der SiO₂-NP ist bereits aus der Komplexbildung der Eu³⁺- und Tb³⁺-Ionen bekannt. Die Verknüpfung über den makrozyklischen Liganden wird über die Synthese eines Aza-Kronenethers realisiert, welcher mit dem Orthosilan CPTMS den Linker bildet. Im Anschluss werden die mit dem Linker verknüpften Partikel mit EuBr₂ versetzt und die Photofunktionalisierung mittels UV/Vis- und Lumineszenz-Spektroskopie untersucht.

Die Lumineszenz-Spektren der photofunktionalisierten Nanopartikel liefern ausschließlich Banden der $4f$ - $4f$ -Übergänge, und zwar unabhängig vom gewählten Linker. Diese Linienspektren sind charakteristisch für die 5D_0 - 7F_J -Übergänge des Eu^{3+} -Ions (Abbildung 5.3). Die für Eu^{2+} -Verbindungen typischen $5d$ - $4f$ -Übergänge können dagegen nicht auf der Partikeloberfläche identifiziert werden. Somit wird die Immobilisierung von divalentem Europium auf der SiO_2 -Oberfläche mithilfe von Lumineszenzmessungen nur indirekt über die Anwesenheit einer Eu^{3+} -Spezies nachgewiesen. Für die heterozyklische Verknüpfung kann jedoch durch die Farbigekeit der Partikel vermutet werden, dass sich die divalente Spezies auf der SiO_2 -Oberfläche befindet. Auch die UV/Vis-Spektren der komplexierten Partikel zeigen im Vergleich zur oxidierten Spezies eine Veränderung der Bandenlage, welche möglicherweise auf die Anwesenheit von divalentem Europium zurückzuführen ist.

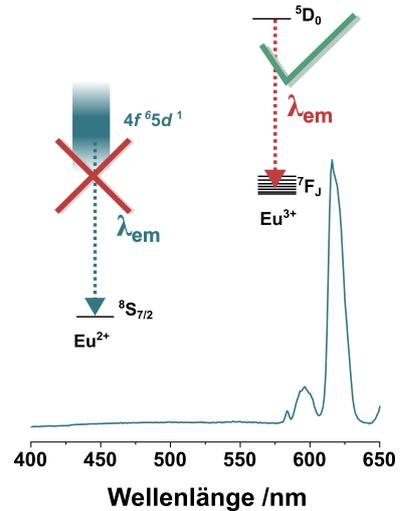


Abbildung 5.3.

Die in Kapitel 2–4 vorgestellten Methoden zur Photofunktionalisierung von Nanostrukturen zeigen umfassende Möglichkeiten, die plasmonenaktiven Nanopartikel mit verschiedenen Komplexen zu verknüpfen. Die kovalente Bindungsknüpfung ermöglicht es, die Interaktion von Partikel und Komplex in Lösung zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass es durch die Variation von Größe und Form der Partikel sowie der Linker bzw. Komplexe möglich ist, eine Vielzahl verschiedener Hybridmaterialien herzustellen und diese an die gestellten Anforderungen anzupassen. Die SPR wirkt sich signifikant auf die Emission der verknüpften Komplexe aus, und zwar für den Fall, dass beide überlappen. Dies bietet zahlreiche Anknüpfungspunkte um weitere Systeme photophysikalisch zu charakterisieren. Beispielsweise eröffnen die heterozyklischen Linker die Möglichkeit, weitere Komplexe an der Oberfläche von sowohl SiO_2 -NP als auch Au@SiO_2 zu binden. Bipy und Phen haben sich bereits als Liganden für die Komplexierung einer Vielzahl an Übergangsmetall- und Lanthanoid-Komplexen bewährt.^[124–128] Dies erlaubt eine umfassende Untersuchung der Wechselwirkung der Emission verschiedenster Emittier mit der SPR der AuNP. Zudem kann die Dicke der SiO_2 -Schale variiert werden, um so den abstandsabhängigen Einfluss der Interaktion zu untersuchen.

Um den Anteil der Streuung zu erhöhen und somit die Lumineszenz-Verstärkung zu adressieren, können sphärische AuNP mit größerem Durchmesser eingesetzt werden. Die SPR verschiebt sich durch die Erhöhung des Durchmessers nur geringfügig, wohingegen der Streuanteil gegenüber der Absorption deutlich ansteigt.^[64] Somit bleibt die Überlappung mit der Tb^{3+} -Emission erhalten, lediglich die Art der Wechselwirkung kann modifiziert werden. Nach analoger Funktionalisierung ist eine Verstärkung der Lumineszenz, für den Fall, dass die SPR mit der Emissionsbande überlappt, zu erwarten. Die Herausforderung der Synthese größerer AuNP liegt in der zunehmenden Instabilität der AuNP-Dispersion mit wachsendem Durchmesser.^[25] Daher muss die Partikel-Konzentration deutlich herabgesetzt werden, um die Interaktion der Partikel untereinander zu verringern.

Eine weitere Möglichkeit, den Anteil der Streuung zu erhöhen, ist die Variation der Parti-

kelform. Durch den Einsatz sternförmiger Gold-Nanostrukturen wird sowohl die Lage der SPR verschoben als auch der Streuanteil erhöht. Hier gilt es nun, die Bausteine zusammen zu setzen und die sternförmigen Gold-Nanostrukturen mit geeigneten Lanthanoid-Komplexen oder -partikeln in Verbindung zu bringen. Als Möglichkeiten der Verknüpfung wird die sternförmige Gold-Beschichtung vorgestellt. Die etablierte Beschichtungsmethode kann auf alle Partikel, die mit einer SiO_2 -Schicht versehen sind, übertragen werden und bietet somit die Möglichkeit eine Verknüpfung von lumineszenten Partikeln und sternförmigen Gold-Nanostrukturen herzustellen. Ein Beispiel hierfür sind die *upconversion nanoparticle* (UCNP). Diese Partikel bestehen aus einem Wirtsgitter (beispielsweise NaGdF_4), welches mit Lanthanoid-Ionen dotiert ist. Dabei entscheidet die Auswahl der Dotierung über die Lumineszenz-Eigenschaften der Partikel. Durch die Wahl des Lanthanoid-Ions kann die Emission vom UV- bis hin zum NIR-Bereich den gesamten Spektralbereich abdecken. Ausblickend ist es denkbar, dass UCNP@SiO_2 mit einer sternförmigen Schale unter Bildung von $\text{UCNP@SiO}_2\text{@AuNS}$ versehen werden. Die Einstellung der Schichtdicke ermöglicht auch hier eine Abstandskontrolle zwischen Gold-Nanostruktur und der lumineszenten Komponente, um die Wechselwirkung der SPR der AuNS und der Emission der UCNP zu untersuchen. Die Einstellung des SPR kann dabei durch die Größe des UCNP@SiO_2 -Kerns, die Schichtdicke der Goldschale sowie Form der Nanosterne erfolgen, um eine optimale Überlappung mit der Emissionswellenlänge zu gewährleisten. Zudem erfolgt die Anregung der UCNP durch eine Zweiphotonen-Anregung, und zwar typischerweise im NIR-Bereich ($\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$). Dies bietet zusätzlich die Möglichkeit die Überlappung der Anregungswellenlänge mit der SPR der Gold-Nanostruktur zu untersuchen.^[129,130] Des Weiteren ist es denkbar, die AuNS durch SiO_2 -Beschichtung einer kovalente Bindungsknüpfung zugänglich zu machen.^[131] Anschließend kann eine Funktionalisierung analog zu den in Kapitel 2 beschriebenen Partikeln erfolgen. Um eine Überlappung der Emission mit der SPR zu gewährleisten, eignen sich beispielsweise die trivalenten Lanthanoide wie Ho, Sm, Pr, Nd oder Yb, die im NIR-Bereich emittieren und für die bereits Komplexe mit Bipy oder Phen Liganden bekannt sind.^[132–135]

Der Einsatz von AuNS bietet also eine Vielzahl an Möglichkeiten, die Wechselwirkung mit der Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge eines Emitters mit der SPR zu untersuchen. Die Funktionalisierung sowie die photophysikalische Charakterisierung der Systeme stehen noch aus. Es gilt dabei herauszufinden, ob sich die Lumineszenz durch den höheren Streuanteil der sternförmigen Gold-Nanostrukturen, im Gegensatz zur Lumineszenz-Schwächung, die in Kapitel 2 für sphärische AuNP beobachtet wurde, verstärken lässt.

Die Variation der Oxidationsstufe des Zentralteilchens führt zur Synthese bisher unbekannter Eu^{2+} -Komplexe. In Abhängigkeit des EuX_2/Phen -Verhältnisses und dem Halogenid zeigen die Verbindungen unterschiedliche Koordinationssphären und weisen eine uneindeutige Valenz auf. Die vorgestellten Komplexe stellen eine neue Klasse von Eu^{2+} -Komplexen dar, welche maßgeblich zum Verständnis der bisher wenig untersuchten Koordinationschemie des divalenten Europiums beiträgt. Erste Versuche zeigen, dass sich analoge Verbindungen mit dem Bipy-Liganden herstellen lassen. Daher ist davon auszugehen, dass sich zahlreiche weitere Koordinationsverbindungen mit ähnlichen Liganden, wie beispielsweise Terpyridin (Terpy), synthetisieren lassen. Die Komplexe sind sowohl von strukturellem als auch photophysikalischem Interesse. Die hohen Koordi-

nationszahlen und die flexible Komplexumgebung des Europiums ermöglichen es, eine Vielzahl verschiedener Verbindungen darzustellen. Dies bietet die Möglichkeit, die Lumineszenz der divalenten Europium-Komplexe und den Einfluss der Liganden umfassend zu untersuchen. Zudem stellt die Lumineszenz des Europiums eine einzigartige Möglichkeit dar, die uneindeutige Valenz der Lanthanoid-Ionen durch die Komplexierung mit nicht-unschuldigen Liganden zu beschreiben, da sich die Emissionsbanden der divalenten und trivalenten Spezies deutlich unterscheiden.

Perspektivisch kann die Eigenschaft der uneindeutigen Valenz in der Katalyse oder aufgrund der Farbigkeit als Sensor Anwendung finden. Durch die Immobilisierung der Komplexe auf der Partikeloberfläche bietet sich die Möglichkeit, hohe lokale Konzentrationen zu erreichen oder die aktive Spezies einfach abzutrennen. Erste Experimente haben gezeigt, dass eine Funktionalisierung der SiO₂-NP mit divalentem Europium potentiell möglich ist. Allerdings bleibt die Problematik bestehen, dass für die auf der Partikeloberfläche immobilisierten Komplexe ausschließlich die *f-f*-Übergänge in der Lumineszenz beobachtet werden. Um photofunktionalisierte SiO₂-NP zu erhalten, die charakteristische *d-f*-Übergänge zeigen, bedarf es daher weiterer Experimente. Beispielsweise kann die Messung der Lebensdauer Aufschluss über die Art der Übergänge liefern, um die Bande im Bereich $\lambda_{em} = 541$ nm zuordnen zu können. Zudem können elektrochemische Experimente an der Partikeloberfläche analog zu den freien Komplexen dazu beitragen, die Valenz der Europium-Spezies aufzuklären. So kann auch für die makrozyklische Verknüpfung untersucht werden, ob der Europium-Komplex an der SiO₂-Oberfläche vollständig oxidiert ist oder auch hier eine nicht-eindeutige Valenz vorliegt.

Die sowohl diskutierten Ergebnisse der kovalenten Verknüpfung von Nanopartikeln und Emittern als auch die sternförmige Beschichtung von Partikeln mit SiO₂-beschichteter Oberfläche sind grundlegende Bausteine auf die weiterführende Untersuchungen aufgebaut werden können. Durch die Variation der Nanopartikel (in Form, Material und Größe) und der Emitter ergeben sich zahlreiche Optionen neue photofunktionale Hybridmaterialien gezielt darzustellen.

6 | Experimenteller Teil

Der Experimentelle Teil beinhaltet die gewählten Synthesebedingung sowie die Angaben zu den verwendeten Geräten, Materialien und Chemikalien. Methoden, die bereits in einer Publikation oder dem Manuskript umfassend behandelt wurden, sind im Folgenden nicht mehr aufgeführt. Dazu zählen die Synthese und die Charakterisierung der Eu^{2+} -Komplexe und der AuNS in verschiedenen Größen und Varianten.

6.1. Chemikalien und Materialien

Alle Chemikalien wurden von den Herstellern SIGMA-ALDRICH, FISHER SCIENTIFIC, ACROS ORGANICS, ALFA AESAR, CARL ROTH, MERCK, ABCR oder TCI bezogen (Reinheit $\geq 97\%$) und wurden, wenn nicht abweichend beschrieben, ohne weitere Aufreinigung zur Synthese eingesetzt. Eine Reinheitsprüfung erfolgte gegebenenfalls mittels PXRD oder NMR.

Die zur ICP-MS Analyse eingesetzten Säuren und Standards wurden von SCP SCIENCE in der Reinheit *PlasmaPURE* bezogen (Spurenmittelgehalt < 1 ppb).

6.1.1. Umgang mit Nanopartikeln

Der Umgang mit den AuNP erforderte zusätzliche Anforderungen an die verwendeten Glasgeräte. Da AuNP sehr schnell zur Aggregation neigen, wurden mögliche Keimstellen, unter anderem auch anhaftende Goldreste, vor der Reaktion entfernt. Dazu wurden alle Glasgeräte vor dem Einsatz zur AuNP Synthese mit Königswasser (HCl/HNO_3 3:1, bezogen auf das Volumen) gewaschen und anschließend mit H_2O gut ausgespült. Bei Bedarf wurde dieser Vorgang mit Caroscher Säure ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) wiederholt.

Für alle Nanopartikel-Synthesen und -Funktionalisierungen wurde ausschließlich H_2O mit einer Reinheit von $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$ aus einer *arium[®] mini* Reinstwasseranlage (SATORIUS) eingesetzt. Alle anderen Lösemittel, die zur Synthese oder Aufreinigung der Nanopartikel verwendet wurden, besaßen ebenfalls eine Reinheit von mindestens $99,9\%$, um Fremdkörpereinschlüssen oder Aggregation vorzubeugen.

Die Aufreinigung der SiO_2 -NP erfolgte durch Zentrifugation in einer *Megafuge 8* (HERAEUS) mit anschließender Redispersion im Ultraschallbad *USC 600 THD*, 45 kHz (VWR INTERNATIONAL) in Kombination mit einem Vortex-Schüttler *VORTEX 2* (IKA).

Die Berechnung der NP-Konzentration erfolgte unter der Annahme, dass eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat und basierte auf dem durchschnittlichen Durchmesser (ermittelt durch TEM-Messungen) und der literaturbekannten Dichte des Materials.

6.1.2. Arbeitsweisen unter Inertbedingungen

Synthesen unter Ausschluss von Sauerstoff wurden in Schutzgashandschuhboxen (engl. *glovebox*) der Firma MBRAUN oder mithilfe der Schlenktechnik in einer Argonatmosphäre (99,9999 %, AIR PRODUCTS) durchgeführt. Die Lösemittel wurden vor der Reaktion für 30 min mit Argon entgast.

Für die Umsetzung hydrolyseempfindlicher Substanzen wurden die Lösemittel zuvor mit einem Molekularsieb (3 Å) getrocknet.

Die Lumineszenz-Messungen sowie die Zentrifugation unter Schutzatmosphäre wurden in Küvetten bzw. Zentrifugenröhrchen mit Gewinde (GL14) und Schraubverschlusskappen mit PTFE-beschichteten Dichtungen durchgeführt, welche in der Schutzgashandschuhbox befüllt wurden.

6.1.3. Weitere Laborgeräte

Zur lösemittelfreien Reaktionen zweier Feststoffe sowie zur Durchmischung und Zerkleinerung von Feststoffen kam eine Schwingmühle *MM 400* des Herstellers RETSCH zum Einsatz. Die Wahl des Mahlbeckers (10 mL; Zirkon oder Stahl) erfolgte in Abhängigkeit des Mahlgutes.

Zur Entfernung des Lösemittels unter reduziertem Druck wurde ein Rotationsverdampfer *RV 3 V (IKA)* mit einem Chemie-Pumpstand *PC 520 NT (VA CUUBRAND)* verwendet.

Pipettierarbeiten, welche höhere Präzision oder Mengen im Mikroliter-Maßstab erforderten, wurden mit *Eppendorf Research[®] plus* Pipetten (EPPENDORF) durchgeführt.

Um Reaktionstemperaturen oberhalb von 150 °C und kontrollierte Abkühlraten zu erreichen, wurden Muffel- und Rohrwiderstandsöfen eingesetzt. Die Muffelöfen der Firma NABERTHERM erreichten eine Maximaltemperatur von 1100 °C und wurden über einen *Controller C 250* gesteuert. Die Rohrwiderstandsöfen bestanden aus Pythagoras-Röhren, welche mit einem Kanthaldraht umwickelt und mit Steinwolle isoliert wurden. Diese wurden mit einer Steuereinheit von EUROTHERM (Modell 2416) und einem Temperaturfühler (pT-Element) verbunden. Dieser Aufbau ermöglichte es, Temperaturen bis zu 1300 °C zu erreichen.

6.2. Analytische Methoden und Auswertung

Die Datenauswertung und graphische Darstellung erfolgte mit *OriginLab 2021* Version 9.8.0. Chemische Strukturen wurden mit *ChemDraw Prime* Version 20.0.0 dargestellt. Die schematischen Darstellungen bzw. Skizzen wurden mit *Inkscape* Version 1.1.2 erstellt.

Referenzierte Strukturdaten wurden aus hinterlegten Einkristalldatensätzen der ICSD und CCDC entnommen.

6.2.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an einem *Avance II 300 (BRUKER)* aufgenommen. Die Datenaufnahme erfolgte bei unterschiedlichen Frequenzen: 300,1 MHz (¹H-NMR) und 75,5 MHz (¹³C-NMR). Dazu wurden die Substanzen in geeigneten deuterierten Lösemitteln gelöst und in einem NMR-Röhrchen (*Precision*, 5 mm, WILMAD[®]) bei Raumtemperatur gemessen. Die chemische

Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf das Signal des internen Standards Trimethylsilan (TMS). Die Auswertung erfolgte mit *MestReNova* Version 9.0.1.

Die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren erfolgt unter Angabe der Multiplizität. Dazu werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multipllett. Die Aufspaltung der Signale wird durch die Kopplungskonstante J in Hz angegeben. Signale, die auf Protonen der verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen sind, wurden jeweils mit einem Stern gekennzeichnet.

6.2.2. IR-Spektroskopie

Zur IR-Analyse wurde ein *Spectrum TwoTM* FT-IR-Spektrometer mit UATR-Einheit (PERKINELMER), einem LiTaO_3 Detektor und KBr Fenstern eingesetzt. Die Datenaufnahme erfolgte bei Raumtemperatur mit einer maximalen Auflösung von 1 cm^{-1} mithilfe der *Spectrum* Software Version 10.6.1. Für luftempfindliche Proben wurde ein IR-Spektrometer *Alpha* von BRUKER verwendet, welches in einer Schutzgashandschuhbox (engl. *glovebox*) mit Argon-Atmosphäre betrieben wurde und mit einer Platinum-ATR-Einheit ausgestattet war. Die Datenaufnahme erfolgte bei Raumtemperatur mit einer maximalen Auflösung von 1 cm^{-1} mithilfe der *Opus* Software Version 6.5.

Die Transmissionswerte der dargestellten Spektren wurden normiert und bei Bedarf wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt (*OriginLab*), um die Spektren besser vergleichen zu können. Zur Beschreibung der Intensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s - stark, m - mittel, w - schwach (engl. *weak*), b - breit, oop - aus der Ebene (engl. *out of plane*). Die Einteilung erfolgte nach der Transmission in %, basierend auf den normierten Spektren (0%–100%): s von 0%–30%, m von 30%–70%, w von 70%–100%.

6.2.3. UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Einstrahlspektrometer *UV-1600PC* (VWR INTERNATIONAL) mit einem Silizium-Photodiodendetektor mit einer maximalen Auflösung von 0,5 nm aufgenommen. Als Lichtquelle dienten eine Deuterium- und eine Wolframlampe, um den Spektralbereich von 190 nm–1100 nm abzudecken. Dazu wurde die gelöste/dispergierte Probe in eine Quarzküvette gefüllt. Die Datenaufnahme erfolgte mit der Software *M.Wave Professional* Version 1.0. Die Extinktionswerte wurden anschließend normiert (0–1), um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

6.2.4. TEM-Aufnahmen

Zur Bestimmung von Größe und Form der Nanopartikel wurden TEM-Aufnahmen gemacht. Dazu wurde ein *LEO 912* (ZEISS) mit Beschleunigungsspannung 120 kV und einer maximalen Auflösung von 0,34 nm verwendet. Die Datenaufnahme erfolgte mit der Software *ImageSP* Version 1.2.9.

Für die Probenvorbereitung wurden die zu untersuchenden Nanopartikel in H_2O oder EtOH dispergiert und anschließend 10 μL der Dispersion auf ein mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfer-

netz (engl. *grid*) getropft. Es wurden *Multi A auf Cu 200 mesh grids* (QUANTIFOIL) verwendet, welche zur Präparierung mit einer Invers-Pinzette (PLANO) mit dünner Spitze fixiert waren. Nachdem das Lösemittel an der Luft verdampft war, konnten die Proben zur TEM-Analyse eingesetzt werden. Die Bestimmung des Partikeldurchmessers erfolgte mithilfe der Software *Image J* Version 1.52i, indem mindestens 100 unabhängige Partikel von verschiedenen Positionen in zwei Richtungen ausgemessen wurden.

6.2.5. Zeta-Potential Messungen

Das Zeta-Potential wurde mit einem *Zetasizer NanoZS* von MALVERN PANALYTICAL ermittelt. Die Datenaufnahme erfolgte bei 25 °C durch die Einstrahlung eines Lasers (4 mW; 633 nm) mit der Software *Zetasizer* Version 7.11.

Die Proben wurden in H₂O (18,2 MΩ cm, pH = 6) dispergiert. Um bessere Messergebnisse zu erzielen, wurden die Probe mehrfach verdünnt, um Aggregation auszuschließen. Die Messung erfolgte in speziellen Einweg-Kapillarzellen aus Polystyrol mit eingearbeiteten Metallkontakten (MALVERN PANALYTICAL).

6.2.6. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (Elemente: C, H, N und S) wurden von Dirk Pullem an einem *Euro EA 300* Elementaranalysator (HEKATECH) durchgeführt und mit der Software *Vallidus* Version 5.1 ausgewertet.

Die Proben wurden dazu als Pulver zur Analyse gegeben. Luftempfindliche Proben wurden in der Schutzgashandschuhbox in einen zuvor ausgewogenen, flexiblen Aluminiumtiegel eingewogen. Dieser konnte durch zusammendrücken verschlossen und in ein Schraubdeckelglas gegeben werden. Die Proben waren so für kurze Zeit vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt. Die Proben wurden erst kurz vor der Messung aus der Schutzgasatmosphäre an Luft gebracht und direkt in das Gerät überführt.

6.2.7. TG-Analyse

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einer *STA6000* des Herstellers PERKINELMER durchgeführt, welche mit einem Autosampler für bis zu 45 Proben ausgestattet war. Die Datenaufnahme erfolgte mit der *Pyris* Software Version 13.3.2.

Vor der Messung wurde zunächst die Masse des Korund-Tiegels bestimmt. Anschließend wurde dieser mit der Probe bestückt (üblicherweise 5 mg–50 mg) und die Messung gestartet. Die exakte Startmasse wurde vor der jeweiligen Messung automatisch aufgezeichnet. Die Heizrate betrug 5 K min⁻¹ bzw. 10 K min⁻¹.

6.2.8. ICP-MS-Analyse

Die Daten zur Quantifizierung mittels ICP-MS wurden von Dr. Sabine Metzger und Sabine Ambrosius im Departement für Biologie an der Universität Köln erhoben. Die Multielement-Analyse wurde mit einem ICP-MS Gerät der Serie 7700 von AGILENT durchgeführt. Die Datenaufnahme erfolgte mit der Software *MassHunter Workstation*. Die Probenvorbereitung wurde in Zusammenarbeit mit Alain Tessier (Concordia Universität, Montreal, Kanada) etabliert.

Für die Probenvorbereitung wurde das zu untersuchende Material zunächst chemisch zersetzt, da nur gelöste Proben analysiert werden konnten. Dies erfolgte in einem extra dafür angefertigten Aufsatz für die Heizplatte. Dieser wurde von der hauseigenen Werkstatt nach dem Vorbild des Aufbaus des Arbeitskreises *Capobianco* (Concordia Universität, Montreal, Kanada) angefertigt und fasste insgesamt 10 Probengefäße. Diese wurden jeweils mit maximal vier Proben belegt (jeweils Duplikate und zwei Nullproben). Abbildung 6.1 zeigt den Aufbau zur Vorbereitung des Probematerials. Die Probe wurde als Feststoff in ein Reagenzglas eingewogen und die exakte Masse notiert. Anschließend wurde jeweils 1 mL HCl (34 %–37 %, PLASMAPURE) und HNO₃ (67 %–70 %, PLASMAPURE) zugegeben. Die Reagenzgläser wurden mit einer Murmel abgedeckt und über Nacht zum Sieden erhitzt. Die Murmel schützte die Proben vor der Eintragung von Fremdmaterial, während die eingebaute Wasserkühlung eine Kondensation am oberen Rand des Reagenzglases gewährleistete. Nach der chemischen Verdauung des Materials wurden die Proben bis zur Trockne eingedampft und anschließend mit HNO₃ (5 %, 2 mL) aufgenommen und im Ultraschallbad gelöst. Eventuell ungelöste Substanz (beispielsweise SiO₂) wurde durch Zentrifugation abgetrennt (2 × 13000 rpm; 15 min). Der Überstand wurde abgenommen, um nun die entsprechende Verdünnung mit HNO₃ (5 %) zur Analyse herzustellen. Die Nullproben wurden analog hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, dass keine Probensubstanz zugegeben wurde. Eventuelle Matrixeffekte konnten so zurückverfolgt werden.



Abbildung 6.1.

Die Quantifizierung erfolgte über eine externe Kalibrierung mit entsprechenden Europium- und Terbium-Standards (1000 µg mL⁻¹) des Herstellers SCP SCIENCE und unter Berücksichtigung der Menge/Volumen der eingesetzten Substanz.

6.2.9. Lumineszenz-Spektroskopie

Die Lumineszenz-Messungen wurden an einem *FLS980* (EDINBURGH INSTRUMENTS) durchgeführt. Als Anregungsquelle diente eine Xenon-Lampe (450 W), welche in Kombination mit dem Monochromator einen Wellenlängenbereich von 230 nm bis 1000 nm abdeckte. Die maximale Auflösung betrug mit diesem Aufbau 0,05 nm. Die Datenaufnahme erfolgte mithilfe eines PMT Detektors und der Software *F980* Version 1.4.4.

Die gelösten/dispergierten Proben wurden in Lumineszenz-Küvetten aus Quarz vermessen. Feststoffe wurden zwischen zwei Quarzglasplatten in den dafür vorgesehenen Feststoffhalter ge-

spannt. Luftempfindliche Proben in Lösung wurden jeweils in den verschraubbaren Quarzküvetten mit Teflondichtung vermessen. Sensitive Feststoffe wurden in ein Quarzrohr (ilmasil PS, QSIL) eingeschmolzen, um den Ausschluss von Sauerstoff zu gewährleisten.

6.2.10. Bestimmung der Lebensdauer

Zur Messung der Lebensdauer wurden die Proben mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (Spitlight 300, INNOLAS GMBH) angeregt. Zur Optimierung der Intensität und der Unterdrückung des Streulichts wurden passende Filter (THORLABS) eingesetzt. Das Lumineszenz-Signal wurde nach dem Fokussieren durch ein Linsensystem auf einen Monochromator (Acton Spectra Pro 2300i, TELEDYNE) geleitet und schließlich von einem ICCD (PIMAX4, TELEDYNE) detektiert. Die Messungen wurden von Dr. Dirk Hertel (Arbeitskreis *Meerholz*, Universität zu Köln) durchgeführt.

6.2.11. SCXRD

Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen erfolgte mit den Diffraktometern *IPDS II-T* (STOE) mit einer Detektor Bildplatte (340 mm) und *D8 Venture* des Herstellers BRUKER mit einem Photon 100 CMOS Detektor. Zur Datenaufnahme und -reduktion wurden die Programme *XArea* Version 1.55 (STOE) oder *APEX3* bzw. *APEX4* (BRUKER) genutzt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen *ShelXL2014* und *Olex2* Version 1.5.^[136] Die Strukturen wurden mit *VESTA* Version 3.5.5 graphisch dargestellt.^[137] Die Messungen wurden von den Operatoren Silke Kremer, Dr. Jörg Neudörfl sowie Dr. Bertold Rasche, Dr. David van Gerven und Dr. Markus Zegke durchgeführt.

Die Präparierung der Einkristalle erfolgte in der Schutzgashandschuhbox. Das kristalline Material wurde in inertes *Fomblin*[®] Y Öl überführt, welches sich auf einem Objektträger befand. So konnten die Einkristalle kurzzeitig vor Oxidation an Luftsauerstoff geschützt und unter dem Lichtmikroskop *Stemi 508* (CARL ZEISS) für die Messung vorbereitet werden. Der ausgewählte Einkristall wurde mit einem *MicroMount*[™] (MiTEGEN) in passender Größe (10 µm–200 µm) aufgenommen und in den Stickstoffstrom des Diffraktometers eingebracht.

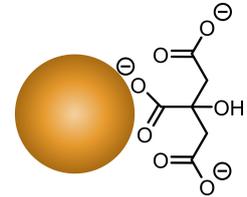
6.2.12. PXRD

Die PXRD Daten wurden an einem *Stadi-P* Diffraktometer von STOE erhoben. Dieses wurde mit einer Mo-K_{α1} Strahlungsquelle in Debye-Scherrer-Geometrie betrieben. Als Detektor diente ein *Mythen 1K*. Die Daten wurden mittels der *XArea* Software Version 3.6.0.1 aufgenommen. Die Datenverarbeitung erfolgte mit *WinXPOW* Version 3.12. Des Weiteren wurden Messungen an einem *MiniFlex* Diffraktometer von RIGAKU aufgenommen. Die Diffraktogramme wurden mit einer Cu-K_α Strahlungsquelle in Reflektionsgeometrie betrieben. Die Datenverarbeitung erfolgte mit *SmartLab Studio II* Version 4.4. Die Messungen führten die Operatoren Daniel Moog und Dr. Bertold Rasche durch.

6.3. Photofunktionalisierung mit trivalenten Lanthanoid-Komplexen

6.3.1. Synthese und Beschichtung der Gold-Nanopartikel

AuNP^[72] Die AuNP wurden nach der Citrat-Reduktionsmethode hergestellt. Dazu wurde $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (50 mg; 0,13 mmol, 1,0 Äq.) in H_2O (195 mL) gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach 20-minütigem Refluxieren wurde in H_2O (5 mL) gelöstes $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (220 mg; 0,68 mmol; 5,2 Äq.) möglichst schnell in die heiße Lösung injiziert (engl. *hot injection*). Während der Zugabe wurde heftig gerührt und anschließend für 2 h bei 80 °C langsam weiter gerührt. Die Reaktion wurde nach erfolgter Reaktionszeit durch das Abkühlen im Eisbad beendet. Die so erhaltene rote Dispersion von Citrat-stabilisierten AuNP wurde bei 4 °C aufbewahrt.



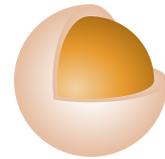
NP-Konzentration: $5,9 \cdot 10^{12}$ NP/mL

TEM: $d = (12,8 \pm 1,85)$ nm; $PDI = 0,02$

UV/Vis (in H_2O): $\lambda = 521,5$ nm

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (-28,2 \pm 5,42)$ mV

Au@SiO₂^[77] Für die SiO₂-Beschichtung wurden die synthetisierten Citrat-stabilisierten AuNP (50 mL) in einen Erlenmeyerkolben gegeben und mit H_2O auf 80 mL verdünnt. Unter heftigem Rühren wurde anschließend APTES (425 μL ; 1 mM) zugegeben. Das Rühren wurde gestoppt und die Partikel für 15 min stehen gelassen. Wiederum unter heftigem Rühren wurde eine Wasser-glaslösung (3,4 mL; 0,54 % bezogen auf die Masse)^[138] zugegeben und das Reaktionsgemisch einen Tag stehen gelassen. Die Partikel wurden zentrifugiert (6000 rpm; 8 h), der Überstand verworfen und der Rückstand mit $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (1:4) in gleichem Volumen aufgenommen. Nach der direkt aufeinanderfolgenden Zugabe von TEOS (80 μL) und NH_4OH (346 μL) wurde das Reaktionsgemisch für 24 h langsam bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltenen Au@SiO₂ wurden abzentrifugiert, der Überstand entfernt und die Partikel mit EtOH (2×10 mL) gewaschen (8700 rpm; 1 h). Die Au@SiO₂ wurden anschließend in 10 mL EtOH aufgenommen und die rote Dispersion bei 4 °C gelagert.



NP-Konzentration: $2,9 \cdot 10^{13}$ NP/mL

TEM: $d = (20,8 \pm 2,77)$ nm; $PDI = 0,02$; Schichtdicke ($4,00 \pm 0,46$) nm

UV/Vis (in H_2O): $\lambda = 530,0$ nm

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (-24,2 \pm 0,60)$ mV

6.3.2. Synthese der Siliciumdioxid-Nanopartikel

SiO₂-NP^[29] In einer modifizierten Stöber-Synthese wurden EtOH (90,50 mL), H₂O (32,50 mL) und NH₄OH (1,35 mL) in einem Erlenmeyerkolben gemischt und TEOS (7,75 mL; 35,0 mmol) unter heftigem Rühren langsam und gleichmäßig zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufreinigung wurde zunächst unter vermindertem Druck das Lösemittel bis auf 40 mL eingengt und die Dispersion anschließend zentrifugiert (8700 rpm; 1 h). Der Überstand wurde entfernt und der Rückstand mit EtOH (30 mL) aufgenommen, dispergiert und erneut zentrifugiert (8700 rpm; 30 min). Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt und die SiO₂-NP bei 60 °C getrocknet. Das Produkt wurde als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,89 g (90 %)

TEM: $d = (94,3 \pm 23,1)$ nm; $PDI = 0,06$

Zeta-Potential (H₂O, pH 6): $\zeta = (-38,7 \pm 1,95)$ mV

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3284$ (b, OH); 1066 (Si–O–Si); 951 (Si–OH); 798 (Si–O–Si); 559 (Si–OH)

SiO₂(T)-NP Die SiO₂-NP (185 mg) wurden gemörsert und in einem Korundschiffchen für 4 h bei 700 °C erhitzt, um SiO₂(T)-NP zu erhalten.

Ausbeute: 165 mg (90 %)

TEM: $d = (58,9 \pm 5,4)$ nm (vor Temperaturbehandlung: $d = (58,7 \pm 5,7)$ nm)

Zeta-Potential (H₂O, pH 6): $\zeta = (-46,5 \pm 0,65)$ mV

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 1076$ und 801 (Si–O–Si)

SiO₂(sm)-NP^[84] Die SiO₂(sm)-NP mit geringerem Durchmesser wurden mittels Mikroemulsionsmethode hergestellt. Dazu wurde ein NH₄Cl/NH₃-Puffer (40 mL, 10 mM, pH 9.3) auf 60 °C erhitzt und mit TEOS (11,4 mL; 51,4 mmol) und Cyclohexan (5,7 mL) vermischt, sodass sich ein Zwei-Phasensystem bildete. Das Gemisch wurde für 24 h heftig gerührt. Nach anschließendem Abkühlen wurde die organische Phase entfernt und die wässrige Phase zentrifugiert (8700 rpm; 20 min), um größere Nanopartikel abzutrennen. Der Rückstand wurde verworfen und der Überstand erneut zentrifugiert (16000 rpm; 30 min). Nach dem Entfernen des Überstandes wurden die SiO₂(sm)-NP mit EtOH aufgenommen, redispergiert und erneut zentrifugiert. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt, die Nanopartikel anschließend bei 60 °C getrocknet und das Produkt als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

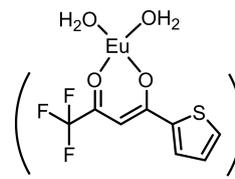
Ausbeute: 422 mg (14 %)

TEM: $d = (26,3 \pm 4,19)$ nm; $PDI = 0,03$

Zeta-Potential (H₂O, pH 6): $\zeta = (-36,3 \pm 1,85)$ mV

6.3.3. Synthese der trivalenten Europium- und Terbium-Komplexe

Eu(tta)₃(H₂O)₂^[86–89] Zur Komplexierung wurden Htta (666 mg; 3 mmol; 3 Äq.) und KOH (170 mg; 3 mmol; 3 Äq.) jeweils in EtOH (2 mL) gelöst, anschließend vereinigt und für 30 min gerührt. Im Anschluss wurde EuCl₃·6 H₂O (366 mg; 1 mmol; 1 Äq.) in H₂O (10 mL) gelöst, langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und mit H₂O (3 × 5 mL) gewaschen. Der Rückstand wurde bei 60 °C über Nacht getrocknet, um Eu(tta)₃(H₂O)₂ als pulverigen, gelblichen zu Feststoff erhalten.



Ausbeute: 802 mg (94 %)

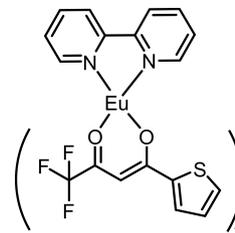
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ (ppm) = 7,44 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 6,50 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 6,32 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 3,74 (s; 3H; CH); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 3,35 (H₂O); 2,50 (DMSO)

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3700 - 3230 (b, OH); 3117 und 3095 (w, CH_{sp2}); 1601 (s, C=O); 1582 und 1538 (s, C=C); 1508 (m); 1460 (w); 1406 (s); 1357 (m); 1290 (s, C=S); 1231 / 1188 / 1132 (m - s, C-F); 1080 (m), 1061 (m, C-O); 1037 (m, CH₃); 1013 (s); 929 (m); 860 (m); 787 (m); 769 (w); 752 (m, CH_{oop}); 734 (m); 712 (m); 695 (m); 681 (m); 641 (m); 605 (w); 578 (m) Eu-O; 483 (w); 457 (w)

Elementaranalyse (berechnet): C 33,4 % (33,5 %); H 1,9 % (2,9 %); S 11,3 % (11,2 %)

UV/Vis (in MeCN): λ = 270,0 nm; 339,0 nm

Eu(tta)₃(bipy)^[86–89] Zur Synthese von Eu(tta)₃(bipy) wurden Htta (666 mg; 3 mmol; 3 Äq.), Bipy (156 mg; 1 mmol; 1 Äq.) und NEt₃ (418 μL; 3 mmol; 3 Äq.) in EtOH (15 mL) gelöst und für 30 min gerührt. EuCl₃·6 H₂O (366 mg; 1 mmol; 1 Äq.) wurde in H₂O (5 mL) gelöst und langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Niederschlag wurde abgetrennt und mit EtOH (2 × 5 mL) gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Eu(tta)₃(bipy) wurde als pulveriger, farbloser Feststoff isoliert.



Ausbeute: 893 mg (92 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ (ppm) = 8,70 (d; *J* = 4,8 Hz; 2H; CH_{Bipy}); 8,40 (d; *J* = 8,0 Hz; 2H; CH_{Bipy}); 7,96 (td; *J* = 7,7 Hz und 1,8 Hz; 2H; CH_{Bipy}); 7,46 (m; 5H; CH_{Bipy} und CH_{Thiophen}); 6,51 (s; 3 H; CH_{Thiophen}); 6,34 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 3,76 (s; 3H; CH); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 3,32 (H₂O); 2,50 (DMSO)

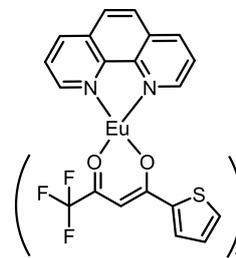
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3113 (w, CH_{sp2}); 3089 (w, CH_{sp2}); 2980 (w, CH_{sp3}); 1597 (s, C=O); 1579 und 1579 (m - s, C=C und C=N_{Bipy}); 1508 (m); 1465 (w); 1442 (w); 1411 (m); 1356 (m); 1302 (s); 1250 (m, C=S); 1232 / 1188 / 1136 (m - s, CF); 1086 (w); 1061 (m, C-O); 1036 (w); 1013 (w); 934 (w); 862 (w); 788 (m); 763 (m, CH_{oop}); 724 (m); 682 (m); 641 (m, Eu-N); 581 (m, Eu-O); 495 (w); 462 (w)

Elementaranalyse (berechnet): C 42,0 % (42,0 %); H 2,0 % (2,1 %); N 3,6 % (2,9 %); S 9,0 %

(9,9 %)

UV/Vis (in MeCN): $\lambda = 245,0 \text{ nm}; 272,0 \text{ nm}; 305,0 \text{ nm}; 339,0 \text{ nm}$

Eu(tta)₃(phen)^[86–89] Die Synthese des Komplexes Eu(tta)₃(phen) erfolgte durch den Austausch der Aqua-Liganden ausgehend von Eu(tta)₃(H₂O)₂. Dazu wurde Eu(tta)₃(H₂O)₂ (165 mg; 0,19 mmol; 1 Äq.) in EtOH (10 mL) gelöst und anschließend Phen (38 mg; 0,19 mmol; 1 Äq.) in EtOH (5 mL) zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abgetrennt und mit EtOH (2 × 5 mL) gewaschen und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet, um Eu(tta)₃(phen) als pulvrigen, leicht rosafarbenen Feststoff zu erhalten.

**Ausbeute:** 178 mg (94 %)

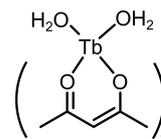
¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K): δ (ppm) = 9,11 (s; 2H; CH_{Phen}); 8,50 (d; $J = 8,1 \text{ Hz}$; 2H; CH_{Phen}); 8,01 (s; 2H; CH_{Phen}); 7,70 (s; 2H; CH_{Phen}); 7,45 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 6,51 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 6,34 (s; 3H; CH_{Thiophen}); 3,76 (s; 3H; CH); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 3,33 (H₂O); 2,50 (DMSO)

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3074$ (w, CH_{sp2}); 1627 (m, C=C_{Phen}); 1597 (s, C=O); 1577 und 1358 (m, C=C und C=N_{Phen}); 1507 (m); 1468 (w); 1412 (m); 1355 (m); 1306 (s); 1290 (m); 1249 (m, C=S); 1231 / 1182 / 1145 / 1124 (m - s, CF); 1103 (m); 1084 (m); 1063 (m, C–O); 1035 (m); 1015 (w); 933 (m); 860 (m); 844 (m, Ringdeformation); 787 (s); 769 (m, CH_{oop}); 751 (w); 728 (m); 712 (s); 683 (m); 640 (s, Eu–N); 604 (w); 580 (m, Eu–O); 493 (w); 461 (w)

Elementaranalyse (berechnet): C 43,3 % (43,4 %); H 2,0 % (2,0 %); N 2,6 % (2,8 %); S 8,9 % (9,7 %)

UV/Vis (in MeCN): $\lambda = 201,0 \text{ nm}; 227,0 \text{ nm}; 271,0 \text{ nm}; 339,0 \text{ nm}$

Tb(acac)₃(H₂O)₂^[86–89] Zur Synthese von Tb(acac)₃(H₂O)₂ wurden Hacac (148 μL ; 1,33 mmol; 3 Äq.) und NEt₃ (182 μL ; 1,33 mmol; 3 Äq.) in EtOH (5 mL) für 30 min gerührt. Nach der Zugabe von TbCl₃·6 H₂O (165 mg; 0,44 mmol 1 Äq.) in H₂O (10 mL) bildete sich ein farbloser Feststoff. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt und mit H₂O (2 × 5 mL) gewaschen und getrocknet, um Tb(acac)₃(H₂O)₂ als pulvrigen, farblosen Feststoff zu erhalten.

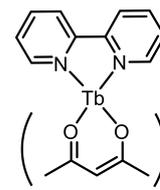
**Ausbeute:** 120 mg (58 %)

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3650 - 3000$ (b, OH); 3078 (w, CH_{sp2}); 2983 (w, CH_{sp3}); 2921 (w, CH_{sp3}); 1669 (w, C=C); 1583 (m, C=O); 1518 (s); 1452 (m, CH₃); 1389 (s); 1353 (s); 1260 (m); 1191 (w); 1017 (m, C–O); 919 (m); 781 (w); 762 (m); 655 (m); 564 (w); 532 (m, Tb–O)

Elementaranalyse (berechnet): C 37,7 % (36,6 %); H 4,4 % (5,1 %)

UV/Vis (in MeCN): $\lambda = 291,0 \text{ nm}$

Tb(acac)₃(bipy)^[86–89] Bipy (42 mg; 0,27 mmol; 1 Äq.), Hacac (84 µL; 0,81 mmol; 3 Äq.) und NaOH (32 mg; 0,81 mmol; 3 Äq.) in EtOH (5 mL) wurden für 30 min gerührt. TbCl₃·6 H₂O (100 mg; 0,27 mmol 1 Äq.) wurde in H₂O (2 mL) gelöst, langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der gebildete Feststoff entfernt, mit EtOH (2× 5 mL) gewaschen und getrocknet, um das Produkt als pulverigen, farblosen Feststoff zu erhalten.



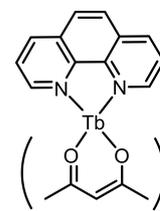
Ausbeute: 102 mg (60 %)

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3083$ (w, CH_{sp²}); 2964 (w, CH_{sp³}); 2922 (w, CH_{sp³}); 1627 (w, C=C); 1594 (s, C=O); 1520 (s); 1469 (s, CH₃); 1398 (s); 1262 (m); 1191 (w); 1014 (m, C–O); 918 (m); 759 (m, CH_{oop}); 659 (m); 535 (m, Tb–O)

Elementaranalyse (berechnet): C 40,1 % (49,0 %); H 4,7 % (4,8 %); N 0,08 % (4,6 %)

UV/Vis (in MeCN): $\lambda = 271,5$ nm

Tb(acac)₃(phen)^[86–89] Der Phen-Komplex wurde analog zur Synthese von Tb(acac)₃(bipy) hergestellt. Dazu wurden Phen (69 mg; 0,35 mmol; 1 Äq.), Hacac (107 µL; 1,01 mmol; 3 Äq.), NaOH (40 mg; 1,01 mmol; 3 Äq.) und TbCl₃·6 H₂O (130 mg; 0,35 mmol 1 Äq.) eingesetzt. Nach dem Waschen und Trocknen wurde Tb(acac)₃(phen) ebenfalls als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 117 mg (53 %)

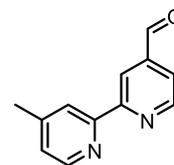
IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3077$ (w, CH_{sp²}); 2983 (w, CH_{sp³}); 2917 (w, CH_{sp³}); 1619 (w, C=C); 1592 (s, C=O); 1510 (s); 1452 (m, CH₃); 1393 (s); 1360 (m); 1257 (m); 1190 (w); 1152 (w); 1106 (w); 1014 (m, C–O); 917 (m); 852 (s); 779 (w); 756 (m, CH_{oop}); 733 (s); 655 (m); 638 (m); 527 (m, Tb–O)

Elementaranalyse (berechnet): C 50,4 % (51,0 %); H 4,6 % (4,6 %); N 4,1 % (4,4 %)

UV/Vis (in MeCN): $\lambda = 230,0$ nm; 267,5 nm

6.3.4. Funktionalisierung der heterozyklischen Liganden

4-Formyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin^[96] Zur Synthese von Bipy-CHO wurde in einem 100 mL Rundkolben Bipy-Me (1,80 g; 9,68 mmol, 1,00 eq.) mit SeO₂ (1,10 g; 9,90 mmol, 1,02 eq.) in 1,4-Dioxan (50 mL) umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Argon entgast und anschließen unter Rückfluss für 24 h erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das gebildete, elementare Selen direkt aus heißer Lösung abfiltriert und das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein gelblicher Feststoff (Bipy-COOH) ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und mit kaltem Dioxan gewaschen. Das so erhaltene Filtrat wurde unter reduziertem Druck bis zur Trockne eingedampft und mit EtOAc (500 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit wässriger Na₂CO₃-Lösung (1× 20 mL; 0,1 M) extrahiert. Anschließend wurde das Produkt durch Extraktion mit NaHSO₃-Lösung (3× 20 mL; 0,2 M) in die wässrige Phase überführt und anschließend durch Rückextraktion mit DCM (3× 30 mL) wieder in die organische Phase überführt. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt als pulveriger, beiger Feststoff erhalten.



Ausbeute: 400 mg (21 %)

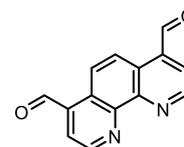
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ (ppm) = 10,20 (s; 1H, CHO); 8,90 (d; $J = 4,9$ Hz; 1H); 8,83 (s; 1H); 8,58 (d; $J = 4,8$ Hz; 1H); 8,28 (s, 1H); 7,73 (d; $J = 4,9$ Hz; 1H); 7,20 (d; $J = 4,9$ Hz; 1H); 2,47 (s; 3H, CH_3); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 7,26 (CHCl_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ (ppm) = 191,77 (CHO); 158,30 (C_q); 154,72 (C_q); 150,29 (CH); 149,19 (CH); 148,43 (C_q); 142,65 (C_q); 125,39 (CH); 122,39; 122,09 (CH); 121,39 (CH); 120,57 (CH); 21,22 (CH_3) Lösemittelsignale: δ (ppm) = 7,26 (CHCl_3)

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1702 \text{ cm}^{-1}$

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 210,0 \text{ nm}$; 239,0 nm; 281,5 nm

4,7-Diformyl-1,10-phenanthrolin^[97] Wie bereits in Publikation 1 beschrieben, erfolgte die Synthese von Phen-CHO durch Oxidation von Phen-Me (250 mg; 1,2 mmol; 1,0 Äq.) in Anwesenheit von SeO_2 (630 mg; 5,7 mmol; 4,75 Äq.) in 1,4-Dioxan (20 mL) mit 4% H_2O -Anteil. Dazu wurden alle Startmaterialien in einem Rundkolben unter Rückfluss für 2 h erhitzt. Anschließend



wurde die heiße Lösung filtriert, um das gebildete Selen abzutrennen. Aus dem heißen Filtrat fiel nun das in Publikation 1 umfassend charakterisierte Produkt aus. Dieses enthielt neben der Zielstruktur Phen-CHO die höher oxidierten Spezies Phen-CHO/COOH und Phen-COOH sowie die interkalierten Spezies H_2SeO_3 und Dioxan. Die Nebenprodukte konnten durch Umkristallisation in Aceton oder Ethanol abgetrennt werden und Phen-CHO wurde als pulveriger, beiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 160 mg (57 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6 , 300 K): δ (ppm) = 10,70 (s; 2H, CHO); 9,47 (d; $J = 4,4$ Hz; 2H); 9,14 (s; 2H); 8,30 (d; $J = 4,4$ Hz; 2H); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 2,50 (DMSO)

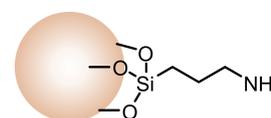
$^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, DMSO-d_6 , 300 K): δ (ppm) = 194,12 (CHO); 151,19 (CH); 126,14 (CH); 124,50 (CH); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 39,52 (DMSO)

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1698 \text{ cm}^{-1}$

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 210,0 \text{ nm}$; 226,5 nm; 278 nm

6.3.5. Photofunktionalisierung der Nanopartikel

$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ^[100] Zur Funktionalisierung wurden die SiO_2 -NP der Stöber-Synthese (700 mg) in EtOH (60 mL) dispergiert und anschließend mit APTES (3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und anschließend zentrifugiert (8700 rpm; 30 min). Der Überstand wurde verworfen und die $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ gewaschen. Dazu wurden die Partikel in EtOH ($3 \times 30 \text{ mL}$) redispersiert und anschließend zentrifugiert (8700 rpm; 15 min). Sowohl die letzte Waschlösung als auch die gewaschenen $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ wurden einem Ninhydrin-Test zum Nachweis primärer Amine unterzogen. Dazu wurden die zu untersuchenden Probelösungen auf ein Filterpapier getropft und das Lösemittel verdampft. Nach dem Trocknen wurden die gleichen Stellen mit einer Ninhydrin-Lösung (2 g Ninhydrin in 100 mL EtOH und 0,5 g Essigsäure 20 %) versetzt. Das Filterpapier wurde vorsichtig erhitzt und zeigte bei Anwesenheit von Aminen eine



Violettfrarbung an. Anschließend wurden die $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ bei Raumtemperatur getrocknet und das Produkt als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

Auswaage: 690 mg (99 %)

Ninhydrin-Nachweis: positiv

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (+42,7 \pm 1,70)$ mV

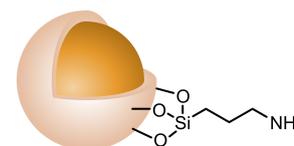
$\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NH}_2$ Die $\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NH}_2$ wurden analog zu den $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ mit größerem Durchmesser hergestellt. Aufgrund der geringen Ausbeute wurden weniger $\text{SiO}_2(\text{sm})\text{-NP}$ (400 mg) zur Reaktion eingesetzt. Diese wurden in EtOH (40 mL) dispergiert und mit APTES (2 mL) versetzt. Die Aufreinigung und Analytik erfolgte analog zu den oben beschriebenen $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Auch hier wurden die Partikel bei Raumtemperatur getrocknet und als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

Auswaage: 400 mg (100 %)

Ninhydrin-Nachweis: positiv

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (+49,1 \pm 0,20)$ mV

$\text{Au@SiO}_2\text{-NH}_2$ Die Au@SiO_2 in EtOH (10 mL) wurden mit EtOH auf 20 mL verdünnt und anschließend mit APTES (20 μL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert, der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH (3×10 mL) gewaschen (8700 rpm; 30 min).



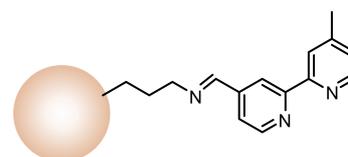
Die $\text{Au@SiO}_2\text{-NH}_2$ wurden in EtOH dispergiert und auf ein Gesamtvolumen von 10 mL gebracht. Die rote Dispersion wurde bei 4 $^\circ\text{C}$ aufbewahrt.

NP-Konzentration: $2,9 \cdot 10^{13}$ NP/mL

UV/Vis (in H_2O): $\lambda = 535,0$ nm

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (+18,2 \pm 0,91)$ mV

$\text{SiO}_2\text{@bipy}^{[40]}$ Zur Immobilisierung des Liganden Bipy-CHO an der $\text{SiO}_2\text{-NP}$ -Oberfläche wurden $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ (250 mg) in EtOH (25 mL) dispergiert. Bipy-CHO (12 mg; 0,06 mmol) wurde in EtOH (5 mL) gelöst und langsam zur Dispersion zugetropft und unter Rückfluss für 4 h gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen.



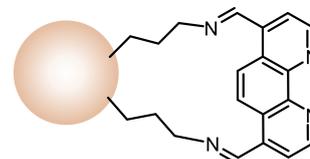
Die Nanopartikel wurden anschließend abzentrifugiert und in EtOH (20 mL) redispersiert und wieder durch Zentrifugation abgetrennt (8700 rpm; 15 min). Dieser Vorgang wurde 6–8 \times wiederholt, um überschüssiges Bipy-CHO zu entfernen. Die vollständige Entfernung des freien Liganden wurde durch die Aufnahme von UV/Vis-Spektren des Überstandes verfolgt. Anschließend wurden die Partikel bei Raumtemperatur getrocknet und ein pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

Auswaage: 243 mg (97 %)

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (+22,8 \pm 0,35) \text{ mV}$

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 217,5 \text{ nm}; 232,5 \text{ nm}; 281,5 \text{ nm}; 305,0 \text{ nm}$

SiO₂@phen^[40] Gleichmaßen wurde der Phen-Ligand auf der Partikeloberfläche immobilisiert. Dafür wurden SiO₂-NH₂ (250 mg) in EtOH (25 mL) dispergiert und mit Phen-CHO (17 mg; 0,07 mmol) in EtOH (5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h unter Rückfluss gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Aufreinigung erfolgte durch abzentrifugieren der Partikel (8700 rpm; 15 min) von der Reaktionslösung und mehrmaliges Waschen mit EtOH. Der Rückstand wurde bei Raumtemperatur getrocknet und ein pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.



Auswaage: 243 mg (97 %)

Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (-15,4 \pm 0,93) \text{ mV}$

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 215,0 \text{ nm}; 233,0 \text{ nm}; 290,5 \text{ nm}$

SiO₂(sm)@bipy^[40] Die Partikel mit geringerem Durchmesser wurden analog funktionalisiert. SiO₂(sm)-NH₂ (150 mg) wurden in EtOH (15 mL) dispergiert und Bipy-CHO (15 mg; 0,08 mmol) in EtOH (5 mL) zugegeben. Die Reaktion und Aufreinigung erfolgte analog zu den SiO₂@bipy. Auch hier wurde SiO₂(sm)@bipy als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

Auswaage: 87 mg (58 %)

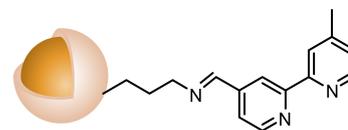
UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 206,5 \text{ nm}; 237,5 \text{ nm}; 284,0 \text{ nm}; 305,5 \text{ nm}$

SiO₂(sm)@phen^[40] Die Funktionalisierung der Partikel mit kleinerem Durchmesser erfolgte ausgehend von SiO₂(sm)-NH₂ (150 mg) dispergiert in EtOH (15 mL) und Phen-CHO (16 mg; 0,07 mmol) in EtOH (5 mL) in gleicher Weise, wie zuvor für die Synthese von SiO₂@bipy beschrieben. Es wurde ebenfalls ein farbloser Feststoff erhalten.

Auswaage: 91 mg (61 %)

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 215,0 \text{ nm}; 232,5 \text{ nm}; 277,0 \text{ nm}$

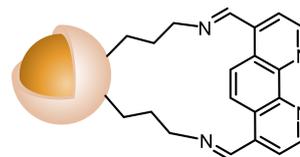
Au@SiO₂@bipy Zu den in EtOH (5 mL) dispergierten Au@SiO₂-NH₂ wurde Bipy-CHO (1,5 mg) in EtOH (5 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation abgetrennt (6000 rpm; 1,5 h), der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH (2 × 10 mL) gewaschen. Redispergiert in EtOH (10 mL) wurden die Au@SiO₂@bipy als rote Dispersion erhalten und bei 4 °C gelagert.



NP-Konzentration: $1,5 \cdot 10^{13} \text{ NP/mL}$

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 527,5 \text{ nm}$

Au@SiO₂@phen Analog zur Synthese von Au@SiO₂@bipy, wurden Au@SiO₂-NH₂ in EtOH (5 mL) dispergiert und Phen-CHO (2,0 mg) in EtOH (5 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation abgetrennt (6000 rpm; 1,5 h), der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH (2 × 10 mL) gewaschen. Die Au@SiO₂@phen wurden in EtOH (10 mL) redispersiert und als rote Dispersion bei 4 °C gelagert.

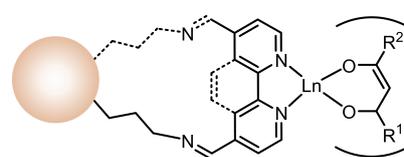


NP-Konzentration: $1,5 \cdot 10^{13}$ NP/mL

UV/Vis (in EtOH): $\lambda = 535,5$ nm

SiO₂@LnL₃bipy (NP-Ln1) und SiO₂@LnL₃phen (NP-Ln2)^[40]

Zur Immobilisierung der Lanthanoid-Komplexe auf der Partikeloberfläche wurden SiO₂@bipy bzw. SiO₂@phen (80 mg) in EtOH (12 mL) dispergiert. LnCl₃·6H₂O (25 mg) wurde in H₂O gelöst, zur Dispersion zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die funktionalisierten Nanopartikel wurden zentrifugiert (6000 rpm; 30 min), der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH (3 ×, 10 mL) gewaschen. Anschließend wurden die SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xbipy bzw. die SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xphen in EtOH (7 mL) redispersiert. Die Acetylaceton-Liganden (Htta: 47 mg; Hacac: 21 µL) wurden in EtOH (2 mL) mit NaOH (210 µL; 1 M) versetzt und 30 min gerührt. Die Nanopartikel-Dispersion wurde zum deprotonierten Liganden getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die SiO₂@LnL₃bipy bzw. SiO₂@LnL₃phen zentrifugiert, der Überstand entfernt und der Rückstand mit EtOH (3 × 10 mL) gewaschen und anschließend über Nacht bei 60 °C getrocknet. So wurden SiO₂@Eu(tta)₃bipy (NP-Eu1), SiO₂@Tb(acac)₃bipy (NP-Tb1), SiO₂@Eu(tta)₃phen (NP-Eu2) und SiO₂@Tb(acac)₃phen (NP-Tb2) als pulverige, farblose Feststoffe erhalten.



	NP-Eu1	NP-Tb1	NP-Eu2	NP-Tb2
Auswaage	73 mg (91 %)	69 mg (86 %)	77 mg (96 %)	78 mg (98 %)
UV/Vis /nm ^a	258; 333	309	267; 345	204; 270; 309
Emission /nm ^a	612	549	612	549

^a dispergiert in MeCN

SiO₂(sm)@LnL₃bipy (NP-Ln3) und SiO₂(sm)@LnL₃phen (NP-Ln4)^[40] Zur Synthese wurden SiO₂(sm)@bipy bzw. SiO₂(sm)@phen (30 mg) in EtOH (5 mL) dispergiert. LnCl₃·6H₂O (10 mg) wurde in H₂O gelöst und zur Dispersion zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die funktionalisierten Nanopartikel zentrifugiert (8700 rpm; 30 min), der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH (3 × 5 mL) gewaschen. Die SiO₂(sm)@LnCl₃(H₂O)_xbipy bzw. die SiO₂(sm)@LnCl₃(H₂O)_xphen wurden in EtOH (6 mL) redispersiert. Die Acetylaceton-Liganden (Htta: 20 mg; Hacac: 9 µL) wurden in EtOH (2 mL) mit NaOH (210 µL; 1 M) versetzt und 30 min gerührt. Die Nanopartikel-Dispersion wurde zum depro-

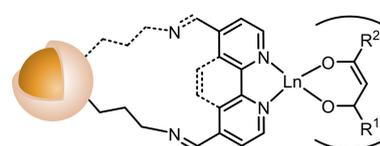
tonierten Liganden getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die $\text{SiO}_2(\text{sm})@\text{LnL}_3\text{bipy}$ bzw. $\text{SiO}_2(\text{sm})@\text{LnL}_3\text{phen}$ zentrifugiert, der Überstand entfernt und der Rückstand mit EtOH ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und anschließend über Nacht bei 60°C getrocknet. So wurden $\text{SiO}_2(\text{sm})@\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ (NP-Eu3), $\text{SiO}_2(\text{sm})@\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ (NP-Tb3), $\text{SiO}_2(\text{sm})@\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (NP-Eu4) und $\text{SiO}_2(\text{sm})@\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ (NP-Tb4) als pulverige, farblose Feststoffe erhalten.

	NP-Eu3	NP-Tb3	NP-Eu4	NP-Tb4
Auswaage	12 mg (40 %)	17 mg (57 %)	10 mg (33 %)	19 mg (63 %)
UV/Vis /nm ^a	335	309	233; 276; 338	204; 270; 309
Emission /nm ^a	612	549	612	549

^a dispergiert in MeCN

Au@SiO₂@LnL₃bipy (NP-Ln5) und Au@SiO₂@LnL₃phen

(NP-Ln6) Zur Synthese wurden Au@SiO₂@bipy bzw. Au@SiO₂@phen (5 mL) in EtOH auf 10 mL verdünnt. LnCl₃·6H₂O (3 mg) wurde in H₂O gelöst, zur Dispersion zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die funktionalisierten Nanopartikel wurden zentrifugiert (6000 rpm; 60 min), der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH ($2 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen. Anschließend wurden die Au@SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xbipy bzw. die Au@SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xphen in EtOH (8 mL) redispergiert. Die Acetylaceton-Liganden (Htta: 6 mg; Hacac: 2,8 μL) wurden in EtOH (2 mL) mit NaOH (27 μL; 1 M) versetzt und 30 min gerührt. Die Dispersion wurde zum deprotonierten Liganden getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Au@SiO₂@LnL₃bipy bzw. Au@SiO₂@LnL₃phen zentrifugiert, der Überstand entfernt und der Rückstand mit EtOH ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und in MeCN (5 mL) überführt. So wurden Au@SiO₂@Eu(tta)₃bipy (NP-Eu5), Au@SiO₂@Tb(acac)₃bipy (NP-Tb5), Au@SiO₂@Eu(tta)₃phen (NP-Eu6) und Au@SiO₂@Tb(acac)₃phen (NP-Tb6) als rote Dispersionen erhalten und bei 4 °C gelagert.



Die funktionalisierten Nanopartikel wurden zentrifugiert (6000 rpm; 60 min), der Überstand verworfen und der Rückstand mit EtOH ($2 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen. Anschließend wurden die Au@SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xbipy bzw. die Au@SiO₂@LnCl₃(H₂O)_xphen in EtOH (8 mL) redispergiert. Die Acetylaceton-Liganden (Htta: 6 mg; Hacac: 2,8 μL) wurden in EtOH (2 mL) mit NaOH (27 μL; 1 M) versetzt und 30 min gerührt. Die Dispersion wurde zum deprotonierten Liganden getropft und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Au@SiO₂@LnL₃bipy bzw. Au@SiO₂@LnL₃phen zentrifugiert, der Überstand entfernt und der Rückstand mit EtOH ($3 \times 10 \text{ mL}$) gewaschen und in MeCN (5 mL) überführt. So wurden Au@SiO₂@Eu(tta)₃bipy (NP-Eu5), Au@SiO₂@Tb(acac)₃bipy (NP-Tb5), Au@SiO₂@Eu(tta)₃phen (NP-Eu6) und Au@SiO₂@Tb(acac)₃phen (NP-Tb6) als rote Dispersionen erhalten und bei 4 °C gelagert.

NP-Konzentration: $7,4 \cdot 10^{12}$ NP/mL

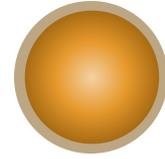
	NP-Eu5	NP-Tb5	NP-Eu6	NP-Tb6
UV/Vis /nm ^a	260; 340; 536	258; 338; 529	532	222; 530
Emission /nm ^a	614	546	613	547

^a dispergiert in MeCN

6.4. Sternförmige Gold-Nanostrukturen

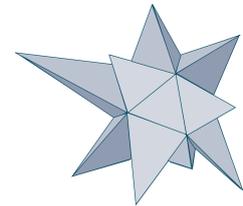
Die Synthese der SiO₂@AuNS wurde ausführlich in Publikation 2 und 3 behandelt.

AuNP@PVP^[104] Zur PVP Beschichtung wurden die Citrat-stabilisierten AuNP (5 mL) aus Abschnitt 6.3.1 mit PVP ($M_w = 24000$; 125 μ L, 25 mg/mL) versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zentrifugation (8700 rpm; 10 min) und dem Waschen mit EtOH (3×5 mL) wurden die AuNP@PVP in EtOH (5 mL) aufgenommen und die rote Dispersion bei 4 °C gelagert.



NP-Konzentration: $5,9 \cdot 10^{12}$ NP/mL

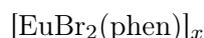
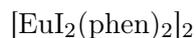
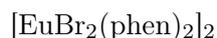
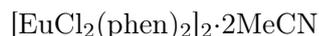
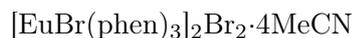
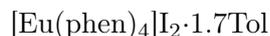
AuNS^[103] Die Synthese der AuNS erfolgte in drei Ansätzen, die sich in der Menge der AuNP@PVP unterscheiden. Dazu wurde für jeden Ansatz PVP ($M_w = 24000$; 3,6 g) in DMF (15 mL) gelöst und HAuCl₄ (82 μ L; 50 mM) zugegeben. Direkt im Anschluss wurden verschiedene Mengen an AuNP@PVP zugetropft: a) 40 μ L, b) 80 μ L und c) 120 μ L. Die Reaktionsgemische wurden für 1 h heftig gerührt, anschließend zentrifugiert (8700 rpm; 1 h) und mit EtOH (3×10 mL) gewaschen (8700 rpm; 10 min). Die AuNS wurden in EtOH (5 mL) dispergiert und die blau gefärbten Dispersionen bei 4 °C gelagert.



	a)	b)	c)
NP-Konzentration	$4,7 \cdot 10^{10}$ NP/mL	$9,4 \cdot 10^{10}$ NP/mL	$1,4 \cdot 10^{11}$ NP/mL
TEM	(92,4 \pm 14,1) nm, <i>PDI</i> = 0,02	(77,6 \pm 15,2) nm, <i>PDI</i> = 0,04	(67,3 \pm 12,0) nm, <i>PDI</i> = 0,03
UV/Vis (in EtOH)	778,0 nm	775,0 nm	829,5 nm

6.5. Photofunktionalisierung mit divalenten Europium-Komplexen

Alle Experimente und Aufreinigungsschritte, die das Arbeiten mit divalentem Europium beinhalten, wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Synthese und Charakterisierung folgender Komplexe wurde in Publikation 4 umfassend behandelt:



6.5.1. Synthese der divalenten Europium-Halogenide

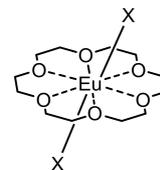
EuX₂ (X = Cl, Br)^[112] Zur Synthese der divalenten Europium-Halogenide EuCl₂ und EuBr₂ wurde das trivalente Europiumoxid Eu₂O₃ mit dem jeweiligen Ammoniumhalogenid (NH₄Cl bzw. NH₄Br) im H₂-Strom umgesetzt. Eu₂O₃ (1,2 g; 3,4 mmol; 1 Äq.) wurde mit NH₄Cl (2,6 g; 48,6 mmol; 14 Äq.) zunächst für 5 min in der Kugelmühle bei 15 Hz gemahlen. Anschließend wurde das Gemisch in ein Korund-Schiffchen gegeben und in einem Quarzrohr im Argon-Strom auf 200 °C für 2 h erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur für 2 h auf 500 °C erhöht und H₂ über das Reaktionsgemisch geleitet. Analog wurde mit NH₄Br (4,8 g; 49,0 mmol; 14 Äq.) verfahren, und zwar mit dem einzigen Unterschied, dass die Reaktionstemperatur während der Reduktion bei 550 °C lag. Nach dem Abkühlen wurden sowohl EuCl₂ als auch EuBr₂ als farblose Feststoffe erhalten.

	EuCl ₂	EuBr ₂
Ausbeute	1,4 g (90 %)	2,0 g (94 %)
IR (ATR) /cm⁻¹	544; 352	573; 352
UV/Vis /nm^a	257; 323	206; 256; 326
Emission /nm^a (λ_{ex} = 330 nm)	444	442

^a gelöst in MeOH

6.5.2. Synthese divalenter Europium-Komplexe

EuX₂(18K6) (X = Cl, Br, I)^[115] Zur Synthese wurden jeweils EuX₂ (X = Cl, Br, I) in MeOH (1,5 mL; 2,0 μM; 1,0 Äq.) und 18K6 in MeOH (0,7 mL; 2,6 μM; 1,3 Äq.) gelöst. Beide Lösungen wurden vereinigt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung direkt in eine Lumineszenz-Küvette überführt und bezüglich der photophysikalischen Eigenschaften untersucht.



	EuCl ₂ (18K6)	EuBr ₂ (18K6)	EuI ₂ (18K6)
UV/Vis /nm ^a	257; 323	206; 256; 326	229; 287; 355
Emission /nm ^a (λ _{ex} = 330 nm)	444	442	443

^a gelöst in MeOH

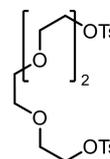
EuBr₂bipy_x (x = 1,2) Zur Synthese wurde jeweils EuBr₂ (30 mg; 0,1 mmol; 1,0 Äq.) in MeCN (3 mL) mit Bipy (19 mg; 0,1 mmol; 1,0 Äq.) bzw. der doppelten Menge zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Überstand wurde entfernt (5000 rpm; 10 min) und der Rückstand mit MeCN gewaschen (2 × 5 mL).

UV/Vis (in MeOH): λ_{max} = 228,0 nm, 274,0 nm und 329,5 nm (x = 2)

Emission (in MeOH, λ_{ex} = 330 nm): λ_{em} = 490 nm (x = 2)

6.5.3. Verknüpfung über makrozyklische Liganden

Tetraethylglycol-di-(p-toluolsulfonat)^[122] Für die Tosylierung wurde TEG4 (14,2 g; 0,07 mol; 1,0 Äq.) unter Schutzgasatmosphäre mit trockenem THF (250 mL) in einem Schlenkkolben gemischt. Im Argon-Gegenstrom wurde p-TsCl (42,0 g; 0,22 mol; 3,0 Äq.) portionsweise zugegeben. Anschließend wurde KOH (20,0 g; 0,36 mol; 5,0 Äq.) in Wasser (25 mL) gelöst und über 2,5 h zum eisgekühlten Reaktionsgemisch zuge-



tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen.

Anschließend wurde das Gemisch zu einer Mischung aus Eis und DCM (200 mL, Verhältnis 7:3) gegeben. Nachdem das Eis geschmolzen war, wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (4 × 50 mL). Die organischen Phasen wurden vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt TEG4-OTs wurde in Form eines gelben Öls erhalten.

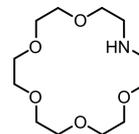
Ausbeute: 34,1 g (97 %)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K): δ (ppm) = 7,79 (d; J = 8,3 Hz, 4H); 7,33 (d; J = 8,1 Hz; 4H); 4,21 – 4,08 (m; 4H); 3,74 – 3,60 (m; 4H); 3,56 (s; 8H); 2,44 (s, 6H). Lösemittelsignale: δ (ppm) = 7,26 (CHCl₃)

¹³C-NMR (75,5 MHz, CDCl₃, 300 K): δ (ppm) = 144,95 (C_{Ar}); 133,11 (C_{Ar}); 130,36 (CH_{Ar}); 129,96 (CH_{Ar}); 128,09 (CH_{Ar}); 127,18 (CH_{Ar}); 70,86 (CH₂, TEG4); 70,67 (CH₂, TEG4); 69,39 (CH₂, TEG4); 68,82 (CH₂, TEG4); 21,77 (CH₃, OTs); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 77,16 (CHCl₃)

IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3076$ (w, CH_{Ar}); 2959 – 2873 (w, CH_3/CH_2); 1598 (m, $\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$); 1453 (m, CH_3/CH_2); 1356 (s, SO_2-O); 1173 (s, SO_2-O); 1097 (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 1019 (s); 979 (s); 920 (s); 815 (m, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 777 (s, CH_{Ar}); 653 (s); 571 (s); 551 (s); 488 (m)

Aza-18-Krone-6^[122] Zur Synthese von A-18K6 wurde in einem Rundkolben $t\text{BuOH}$ (160 mL) auf 40 °C erhitzt und anschließend KO^tBu (2,94 g; 26,0 mmol; 2,90 Äq) zugegeben. Nachdem sich der Feststoff vollständig gelöst hatte, wurden Lösungen von TEG4-OTs (4,4 g; 8,8 mmol; 1,00 Äq) in 1,4-Dioxan (32 mL) und DEA (0,95 g; 9,0 mmol; 1,02 Äq) in $t\text{BuOH}$ (34 mL) hergestellt und jeweils in einen Tropftrichter überführt und gleichzeitig zum Reaktionsgemisch zugetropft. Die Zugabe sollte so langsam und gleichmäßig wie möglich erfolgen. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 18 h bei 40 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde der gebildete Feststoff abgetrennt und das Lösemittel des Filtrates unter reduziertem Druck entfernt. Nach der Zugabe von Wasser (15 mL) wurde mit n -Hexan (15 mL) extrahiert und die organische Phase verworfen. Das Produkt wurde anschließend aus der wässrigen Phase mit DCM (4×15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde als gelbliches Öl erhalten.



Ausbeute: 632 mg (27 %)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ (ppm) = 3,72 – 3,43 (m, 20H); 2,90 – 2,65 (m, 4H); 2,16 (s, NH); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 7,26 (CHCl_3); 1,19 ($t\text{BuOH}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ (ppm) = 71,33 (CH_2); 70,79 (CH_2); 70,73 (CH_2); 70,60 (CH_2); 70,56 (CH_2); 49,38 (CH_2-NH); Lösemittelsignale: δ (ppm) = 77,16 (CHCl_3); 27,64 (CH_3 ; $t\text{BuOH}$)

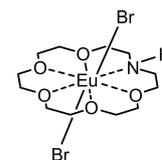
IR (ATR): $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 3334$ (w, NH); 2872 (b, CH_2); 1459 (m, CH_2); 1351 (m); 1251 (m); 1200 (m, NH); 1114 (s, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 956 (m); 819 (m, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 732 (s); 566 (m)

EuBr₂(A-18K6) In Anlehnung an die Synthese der $\text{EuX}_2(18\text{K6})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Komplexe wurde $\text{EuBr}_2(\text{A-18K6})$ ausgehend von EuBr_2 (5,3 mg; 0,017 mmol; 1 Äq.) und A-18K6 (5,3 mg; 0,020 mmol; 1,2 Äq.) in MeOH (2,5 mL) hergestellt.

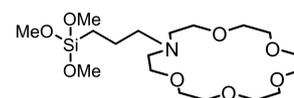
Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

UV/Vis (in MeOH): $\lambda = 204,0$ nm; 223,0 nm; 253,5 nm und 330,5 nm

Emission (in MeOH, $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm): $\lambda = 452$ nm



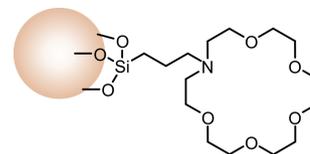
CPTMS@A-18K6 Die Synthese wurde unter Ausschluss von Wasser durchgeführt, um eine Hydrolyse des Orthosilicats zu vermeiden. Dazu wurde A-18K6 (112 mg; 0,43 mmol; 1 Äq) in trockenem DMF gelöst und CPTMS (0,45 mmol; 1,05 Äq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde im Schlenk Kolben bei 80 °C für 24 h gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit n -Hexan gewaschen. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten



Ausbeute: 130,7 mg; 65 %

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): δ (ppm) = 3,78 - 3,44 (m, 24H, CH_2 , Kronenether); 1,96 - 1,85 (m, 4H, CH_2 , Alkyl); 1,19 (s, 4H, CH_3 , SiOMe); 0,78 (m, 2H, CH_3 , Alkyl) Lösemittelsignale: δ (ppm) = 7,26 (CHCl_3); 3,75 - 3,68 (m, CH_3 , EtOH); 2,95 und 2,88 (DMF); 2,17 (Aceton); 1,24 (t, CH_3 , EtOH)

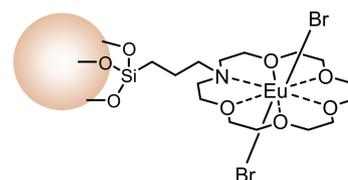
$\text{SiO}_2\text{@A-18K6}$ Zur Funktionalisierung wurden $\text{SiO}_2(\text{T})\text{-NP}$ (100 mg) in EtOH (10 mL) dispergiert und CPTMS@A-18K6 (54 mg) gelöst in MeCN (ca. 1 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Zentrifugation (4000 rpm; 15 min). Dazu wurden die Nanopartikel abgetrennt und mit EtOH (3×10 mL) gewaschen und durch Zentrifugation separiert. Der Rückstand wurde über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet und $\text{SiO}_2\text{@A-18K6}$ als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.



Ausbeute: 70 mg

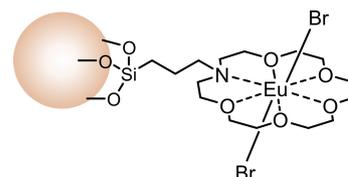
Zeta-Potential (H_2O , pH 6): $\zeta = (-4, 38 \pm 1, 40)$ mV

$\text{SiO}_2\text{@A-18K6@EuBr}_2\text{-A}$ Die zuvor hergestellten $\text{SiO}_2\text{@A-18K6}$ (10 mg) wurden direkt in einer methanolischen EuBr_2 Lösung (5 mL; 0,1 mg/mL) dispergiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurden die Partikel zentrifugiert (4000 rpm; 15 min) und mit MeOH gewaschen (3×5 mL). Die getrockneten Partikel $\text{SiO}_2\text{@A-18K6@EuBr}_2\text{-A}$ wurden als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.



Emission (in MeOH, $\lambda_{ex} = 330$ nm): $\lambda = 541$ nm; 613 nm

$\text{SiO}_2\text{@A-18K6@EuBr}_2\text{-B}$ Zur Komplexierung des Linkers wurde CPTMS (42 mg; 0,1 mmol; 1 Äq.) und EuBr_2 (30 mg; 0,1 mmol; 1 Äq.) in MeCN (1 mL) zur Reaktion gebracht. Das gelbliche Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt und direkt für die weitere Funktionalisierung eingesetzt.



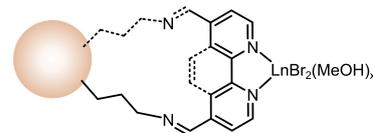
Zur Immobilisierung auf den Nanopartikeln wurden $\text{SiO}_2(\text{T})\text{-NP}$ (6 mg) in MeOH (6 mL) dispergiert und mit CPTMS@A-18K6 (100 μL) versetzt. Die Dispersion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zentrifugation (4000 rpm; 15 min) und dem Waschen mit MeOH (3×5 mL) wurde $\text{SiO}_2\text{@A-18K6@EuBr}_2\text{-B}$ als pulveriger, farbloser Feststoff erhalten.

Emission (in MeOH, $\lambda_{ex} = 330$ nm): $\lambda = 613$ nm

6.5.4. Verknüpfung über heterozyklische Liganden

SiO₂@bipy@EuBr₂ und SiO₂@phen@EuBr₂ Zur Synthese von SiO₂@bipy/phen@EuBr₂ wurde EuBr₂ in MeOH gelöst (1 mg/mL) und anschließend SiO₂@bipy bzw. SiO₂@phen (jeweils 20 mg) in 3 mL der Lösung des Dibromids dispergiert. Die Dispersion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel wurden durch Zentrifugation von der Reaktionslösung abgetrennt (5000 rpm; 10 min) und anschließend unter Argon-Atmosphäre mit MeOH (6 × 5 mL) gewaschen. Die Partikel wurden bei Raumtemperatur getrocknet und SiO₂@bipy@EuBr₂ bzw. SiO₂@phen@EuBr₂ als pulveriger, violetter Feststoff erhalten.

Emission (in MeOH, $\lambda_{ex} = 330$ nm): $\lambda = 613$ nm



A | Literaturverzeichnis

- [1] R. G. Jones, C. K. Ober, T. Hayakawa, C. K. Luscombe, N. Stingelin, *Pure Appl. Chem.* **2020**, *92*, 1861–1891.
- [2] T. Darmanin, F. Guittard, *Mater. Today* **2015**, *18*, 273–285.
- [3] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, M. A. Iatì, *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29*, 203002.
- [4] R. P. Feynman, *Eng. sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- [5] N. Taniguchi, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo Part II* **1974**.
- [6] K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Reprint Edition, Anchor, New York, **1987**.
- [7] M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220–11289.
- [8] K. N. Clayton, J. W. Salameh, S. T. Wereley, T. L. Kinzer-Ursem, *Biomicrofluidics* **2016**, *10*, 054107.
- [9] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [10] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
- [11] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22U*, 289–330.
- [12] S. Shrestha, B. Wang, P. Dutta, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *279*, 102162.
- [13] S. J. Amina, B. Guo, *Int. J. Nanomedicine* **2020**, *15*, 9823–9857.
- [14] B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **1941**, *14*, 633–662.
- [15] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, **1962**.
- [16] J. Polte, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6809–6830.
- [17] A. Klinkova, H. Therien-Aubin, K. J. Klabunde, G. B. Sergeev, *Nanochemistry*, Newnes, **2013**.
- [18] X. Fan, W. Zheng, D. J. Singh, *Light Sci. Appl.* **2014**, *3*, e179–e179.
- [19] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- [20] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668–677.
- [21] J. R. Navarro, F. Lerouge, *Nanophotonics* **2017**, *6*, 71–92.

-
- [22] L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 32–41.
- [23] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [24] G. Frens, *Nat. Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20–22.
- [25] N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puentes, *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105.
- [26] N. Pazos-Perez, L. Guerrini, R. A. Alvarez-Puebla, *ACS Omega* **2018**, *3*, 17173–17179.
- [27] G. R. Patzke, Y. Zhou, R. Kontic, F. Conrad, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 852–889.
- [28] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Band 1 Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, De Gruyter, **2016**.
- [29] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [30] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
- [31] A. G. Cuenca, H. Jiang, S. N. Hochwald, M. Delano, W. G. Cance, S. R. Grobmyer, *Cancer* **2006**, *107*, 459–466.
- [32] J. Krajczewski, K. Kołataj, A. Kudelski, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 17559–17576.
- [33] T. Singh, S. Shukla, P. Kumar, V. Wahla, V. K. Bajpai, I. A. Rather, *Front. Microbiol.* **2017**, *8*, 1–7.
- [34] W. J. Stark, P. R. Stoessel, W. Wohlleben, A. Hafner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5793–5805.
- [35] EUON, Nanoarzneimittel auf dem EU-Markt, <https://euon.echa.europa.eu/de/url>.
- [36] M. L. Etheridge, S. A. Campbell, A. G. Erdman, C. L. Haynes, S. M. Wolf, J. McCullough, *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.* **2013**, *9*, 1–14.
- [37] Inhaltsstoffe von Corona (SARS-CoV-2)-Antigen-Schnelltests, Techn. Ber., Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), **2012**.
- [38] D. Zhang, X. Wang, Z.-a. Qiao, D. Tang, Y. Liu, Q. Huo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12505–12510.
- [39] S. Comby, E. M. Surender, O. Kotova, L. K. Truman, J. K. Molloy, T. Gunnlaugsson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1867–1879.
- [40] A. M. Mutti, J. A. Santos, D. G. Cavalcante, A. S. Gomes, A. E. Job, A. M. Pires, S. A. Lima, *Opt. Mater.* **2019**, *90*, 57–63.
- [41] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Band 2 Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide*, De Gruyter, **2016**.
- [42] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750–761.
- [43] K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 1–45.
- [44] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4283–4374.
- [45] S. Susumu, W. Masanobu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1955–1962.
-

-
- [46] G. H. Dieke, Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, **1968**.
- [47] M. Hasegawa, H. Ohmagari, H. Tanaka, K. Machida, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2022**, *50*, 100484.
- [48] R. Ishimatsu, E. Kunisawa, K. Nakano, C. Adachi, T. Imato, *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 2815–2831.
- [49] M. Latva, H. Takalo, V.-M. Mukkala, C. Matachescu, J. C. Rodríguez-Ubis, J. Kankare, *J. Lumin.* **1997**, *75*, 149–169.
- [50] Y. S Yang, M. L Gong, Y. Y Li, H. Y Lei, S. L Wu, *J. Alloys Compd.*, Proceedings of the 20th Rare Earth Research Conference **1994**, *207/208*, 112–114.
- [51] E. O. Fischer, H. Fischer, *Angw. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 132–133.
- [52] J. Jiang, N. Higashiyama, K.-i. Machida, G.-y. Adachi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 1–29.
- [53] J. Garcia, M. J. Allen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 4550–4563.
- [54] C. Philippot, A. Bourdolle, O. Maury, F. Dubois, B. Boury, S. Brustlein, S. Brasselet, C. Andraud, A. Ibanez, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18613–18622.
- [55] A. Molkenova, Z. Oteulina, T. S. Atabaev, *Results Mater.* **2021**, *11*, 100209.
- [56] A. M. Mutti, J. A. Santos, D. G. Cavalcante, A. S. Gomes, A. E. Job, G. R. Teixeira, A. M. Pires, S. A. Lima, *Mater. Today Chem.* **2019**, *14*, 100204.
- [57] S. Lechevallier, J. Jorge, R. M. Silveira, N. Ratel-Ramond, D. Neumeyer, M. J. Menu, M. Gressier, A. L. Marçal, A. L. Rocha, M. A. Martines, E. Magdeleine, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 1–11.
- [58] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 113002.
- [59] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1578–1586.
- [60] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, V. Sandoghdar, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 017402.
- [61] P. Bharadwaj, L. Novotny, *Opt. Express* **2007**, *15*, 14266–14274.
- [62] J. T. van Wijngaarden, M. M. van Schooneveld, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, *EPL* **2011**, *93*, 57005.
- [63] H. Zhao, F. Song, F. Wang, J. Liu, Y. Liu, J. Zhang, G. Chen, S. Liu, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14*, 4357–4362.
- [64] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7238–7248.
- [65] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh, *Nanoscale* **2018**, *10*, 12871–12934.
- [66] M. Kaszuba, J. Corbett, F. M. Watson, A. Jones, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 4439–4451.
-

-
- [67] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [68] P. Zhao, N. Li, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 638–665.
- [69] M.-A. Neouze, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2008**, *139*, 183–195.
- [70] H. Kang, J. T. Buchman, R. S. Rodriguez, H. L. Ring, J. He, K. C. Bantz, C. L. Haynes, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 664–699.
- [71] K. Mahato, S. Nagpal, M. A. Shah, A. Srivastava, P. K. Maurya, S. Roy, A. Jaiswal, R. Singh, P. Chandra, *3 Biotech* **2019**, *9*, 1–19.
- [72] F. Gasiorek, E. Pouokam, M. Diener, S. Schlecht, M. S. Wickleder, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 9984–9992.
- [73] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [74] A. H. Pakiari, Z. Jamshidi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 9212–9221.
- [75] M. S. Inkpen, Z.-F. Liu, H. Li, L. M. Campos, J. B. Neaton, L. Venkataraman, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 351–358.
- [76] S. Liu, M. Y. Han, *Asian J. Chem.* **2010**, *5*, 36–45.
- [77] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [78] J. M. Kim, S. M. Chang, S. M. Kong, K. S. Kim, J. Kim, W. S. Kim, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 1015–1019.
- [79] G. H. Bogush, M. A. Tracy, C. F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *104*, 95–106.
- [80] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *211*, 210–220.
- [81] K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, *Colloids Surf.* **1990**, *50*, 321–339.
- [82] T. M. Davis, M. A. Snyder, J. E. Krohn, M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5814–5816.
- [83] T. Yokoi, T. Karouji, S. Ohta, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3900–3908.
- [84] B. Quan, C. Lee, J. S. Yoo, Y. Piao, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *5*, 586–594.
- [85] F. R. G. e Silva, J. F. S. Menezes, G. B. Rocha, S. Alves, H. F. Brito, R. L. Longo, O. L. Malta, *J. Alloys Compd.* **2000**, *303/304*, 364–370.
- [86] W. Dong, C. D. Flint, *J. Chem. Soc. Faraday trans.* **1992**, *88*, 3435–3439.
- [87] S. Misumi, N. Iwasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 550–554.
- [88] S. Zhao, L. Zhang, W. Li, L. Li, *Polym. J.* **2006**, *38*, 523–526.
- [89] C. S. de Oliveira, J. Bettini, F. A. Sigoli, I. O. Mazali, *Cryst. Growth Des* **2017**, *17*, 5398–5405.
- [90] S. E. Dutton, D. Hirai, R. J. Cava, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 714–718.
- [91] T. Wen, Y. Zhou, B. Yang, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 5121–5126.
-

-
- [92] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1690–1700.
- [93] M. A. Ahmed, M. S. Attia, M. M. Abd-Elzaher, A. B. Farag, A. O. Youssef, S. M. Sheta, *J. Sci. Res.* **2015**, *32*, 291–307.
- [94] G. J. McCarthy, *J. Appl. Crystallogr.* **1971**, *4*, 399–400.
- [95] A. A. Kashaev, L. V. Ushchapovskii, A. G. Il'in, *Sov. Phys. - Crystallogr.* **1975**.
- [96] G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. J. Jones, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 473–487.
- [97] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 599–601.
- [98] P. Wang, J. S. Lindsey, *Molecules* **2020**, *25*, 1–34.
- [99] N. Rabjohn, *Org. React.* **1948**, *5*, 331–386.
- [100] H. S. Jung, D. S. Moon, J. K. Lee, *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 1–8.
- [101] V. J. Harding, R. M. MacLean, *J. Biol. Chem.* **1916**, *25*, 337–350.
- [102] M. Friedman, *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 385–406.
- [103] P. Senthil Kumar, I. Pastoriza-Santos, B. Rodríguez-González, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015606.
- [104] C. Graf, D. L. J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir* **2003**, *19*, 6693–6700.
- [105] A. Kedia, P. S. Kumar, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4540–4549.
- [106] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 679–688.
- [107] C. L. Nehl, H. Liao, J. H. Hafner, *Nano Letters* **2006**, *6*, 683–688.
- [108] S. Barbosa, A. Agrawal, L. Rodríguez-Lorenzo, I. Pastoriza-Santos, R. A. Alvarez-Puebla, A. Kornowski, H. Weller, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2010**, *26*, 14943–14950.
- [109] J. García, M. A. Mondragón, O. Maya, A. Campero, *J. Alloys Compd.* **1998**, *275–277*, 273–275.
- [110] A. Ishii, M. Hasegawa, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–8.
- [111] A. Ishii, M. Hasegawa, *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 1265–1267.
- [112] N. Higashiyama, K. Takemura, K. Kimura, G.-y. Adachi, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *194*, 201–206.
- [113] J. P. Sanchez, J. M. Friedt, H. Baernighausen, A. J. Van Duynveldt, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 408–415.
- [114] G. Adachi, H. Fujikawa, J. Shiokawa, *J. less-common metals*, Proceedings of the Seventeenth Rare Earth Research Conference - Part 1 **1986**, *126*, 147–153.
- [115] G.-Y. Adachi, K. Tomokiyo, K. Sorita, J. Shiokawa, *J.C.S. Chem. Comm.* **1980**, *93*, 81–87.
-

- [116] E. Merzlyakova, S. Wolf, S. Lebedkin, L. Bayarjargal, B. L. Neumeier, D. Bartenbach, C. Holzer, W. Klopper, B. Winkler, M. Kappes, C. Feldmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 798–804.
- [117] T. D. Tilley, A. Zalkin, R. A. Andersen, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 551–554.
- [118] M. Schultz, J. M. Boncella, D. J. Berg, T. D. Tilley, R. A. Andersen, *Organometallics* **2002**, *21*, 460–472.
- [119] F. A. Hart, W. Zhu, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, 275–276.
- [120] J. Lhoste, N. Henry, T. Loiseau, F. Abraham, *Polyhedron* **2011**, *30*, 1289–1294.
- [121] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics 84th - David R Lide*, Eighty-fourth, CRC Press, **2003**.
- [122] F. Fallouh, D. Bernier, D. Virieux, H. J. Cristau, J. L. Pirat, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2006**, *181*, 219–225.
- [123] D. Li, J. Wang, F. Chen, H. Jing, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 4237–4242.
- [124] A. S. Batsanov, C. Bilton, R. M. K. Deng, K. B. Dillon, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, H. J. Shepherd, S. Simon, I. Tembwe, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *365*, 225–231.
- [125] K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169–4179.
- [126] S. A. Cotton, J. M. Harrowfield, L. I. Semenova, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, S. A. Cotton, J. M. Harrowfield, L. I. Semenova, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2019**, *73*, 434–446.
- [127] T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 1787–1797.
- [128] J. M. Miller, K. Balasanmugam, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1496–1500.
- [129] M. Haase, H. Schäfer, *Angw. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5808–5829.
- [130] G. Tessitore, G. A. Mandl, M. G. Brik, W. Park, J. A. Capobianco, *Nanoscale* **2019**, *11*, 12015–12029.
- [131] A. M. Fales, H. Yuan, T. Vo-Dinh, *Langmuir* **2011**, *27*, 12186–12190.
- [132] S. Dang, L.-N. Sun, S.-Y. Song, H.-J. Zhang, G.-L. Zheng, Y.-F. Bi, H.-D. Guo, Z.-Y. Guo, J. Feng, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 531–534.
- [133] D. A. Medina, J. M. Contreras, F. J. López-Carrasquero, E. J. Cardozo, R. R. Contreras, *Polym. Bull.* **2018**, *75*, 1253–1263.
- [134] Y. Xiao, R. Sun, J. Liang, Y. Fang, Z. Liu, S. Jiang, B. Wang, S. Gao, W. Huang, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2591–2602.
- [135] P. Lenaerts, E. Ryckeboosch, K. Driesen, R. Van Deun, P. Nockemann, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, *J. Lumin.* **2005**, *114*, 77–84.
- [136] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. a. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.

- [137] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [138] J. F. Li, X. D. Tian, S. B. Li, J. R. Anema, Z. L. Yang, Y. Ding, Y. F. Wu, Y. M. Zeng, Q. Z. Chen, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Nat. Protoc.* **2013**, *8*, 52–65.

B | Anhang

B.1. NMR-Spektren

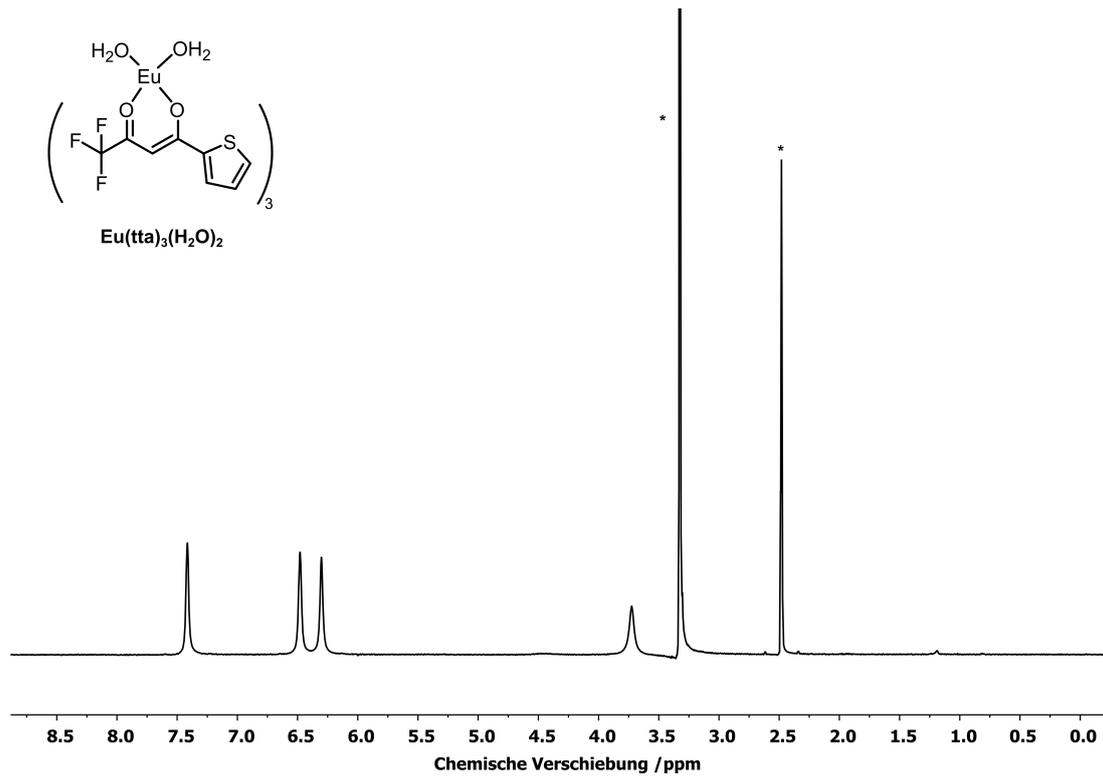
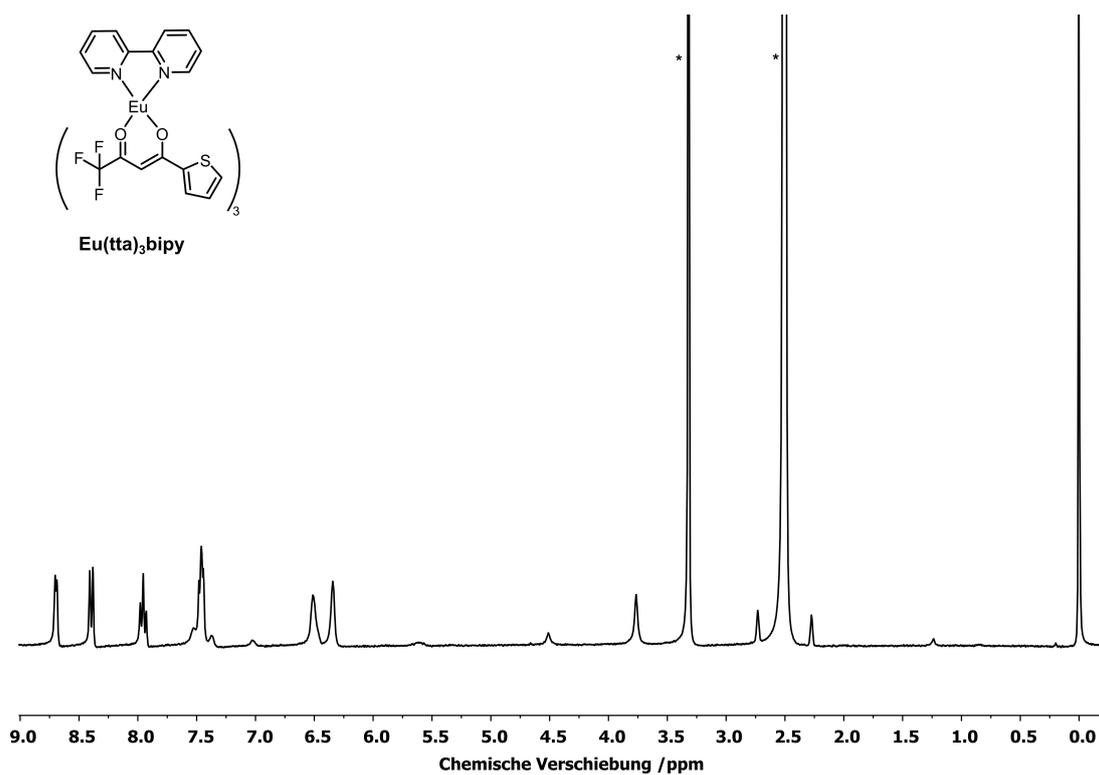
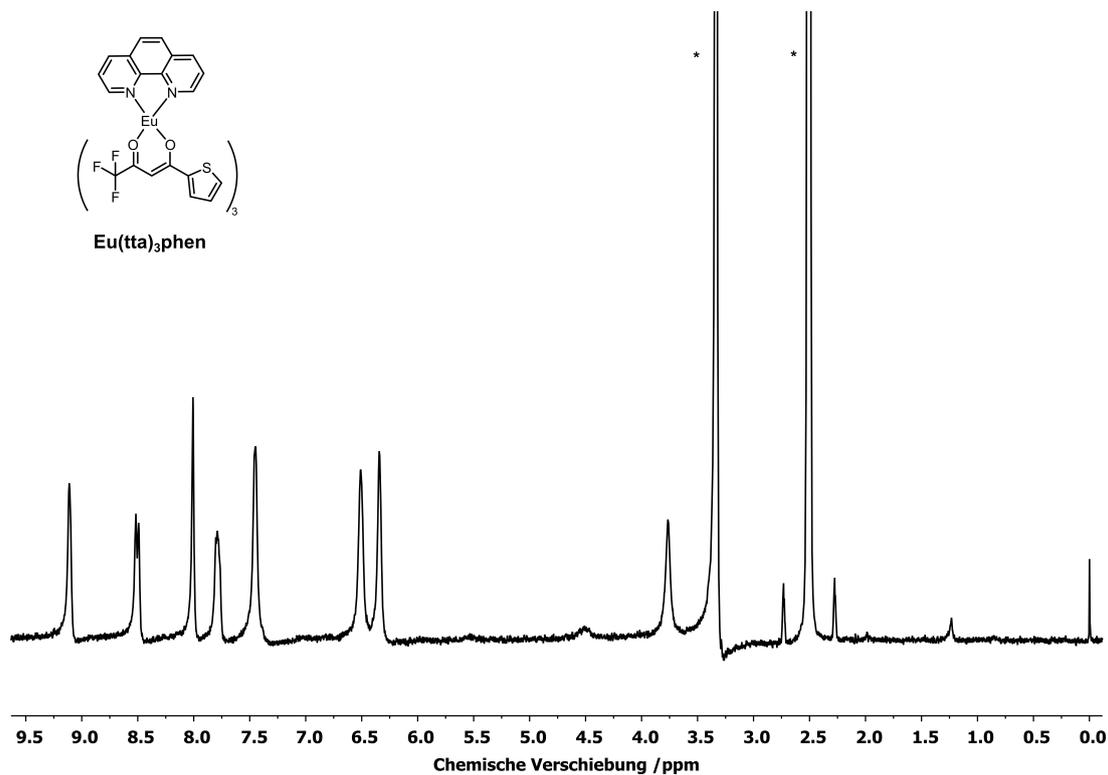


Abbildung B.1.: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ in DMSO-d_6 .

Abbildung B.2.: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ in DMSO-d_6 .Abbildung B.3.: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ in DMSO-d_6 .

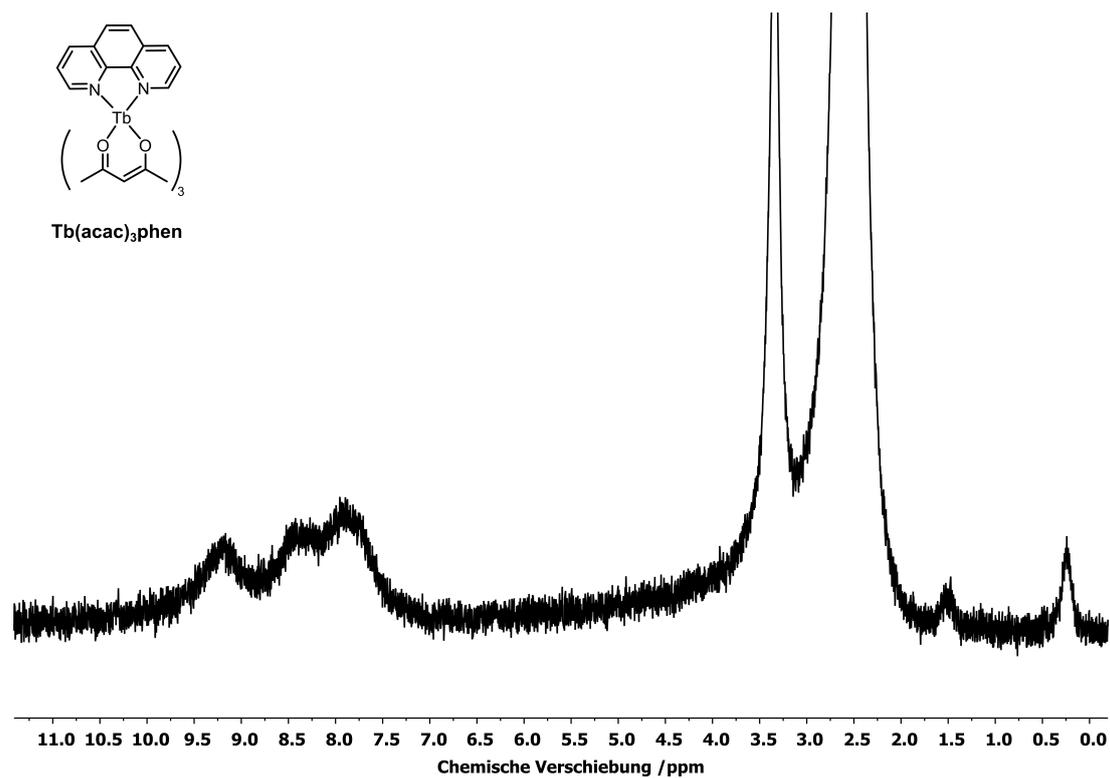
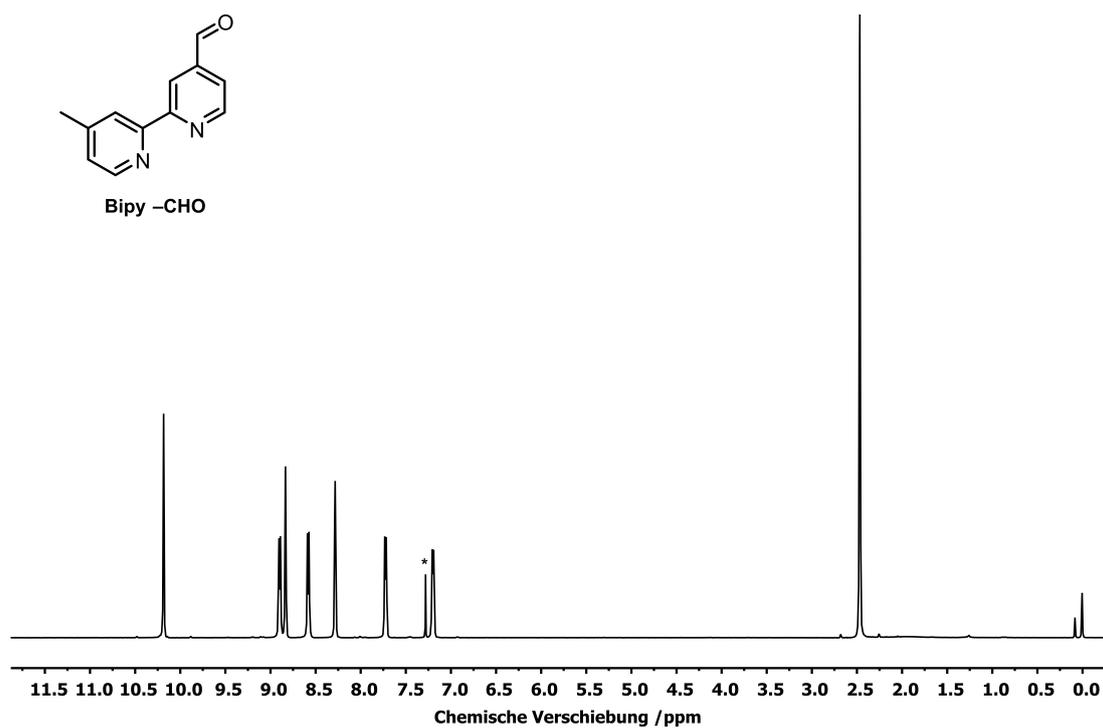
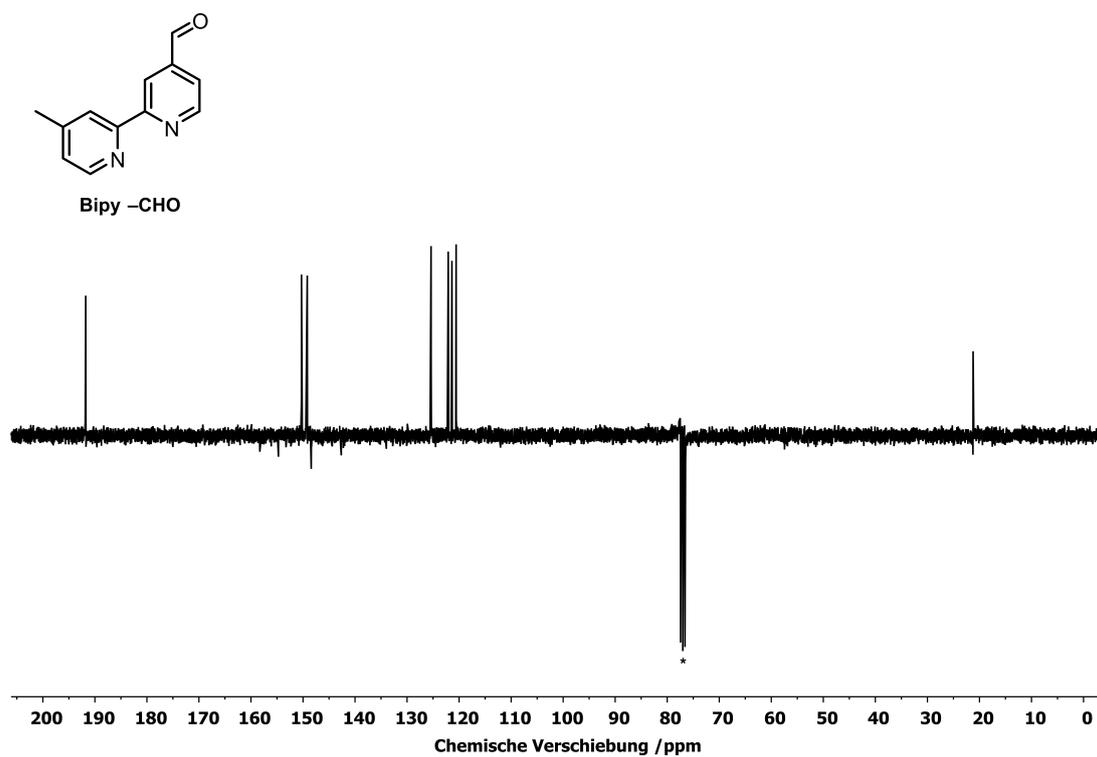
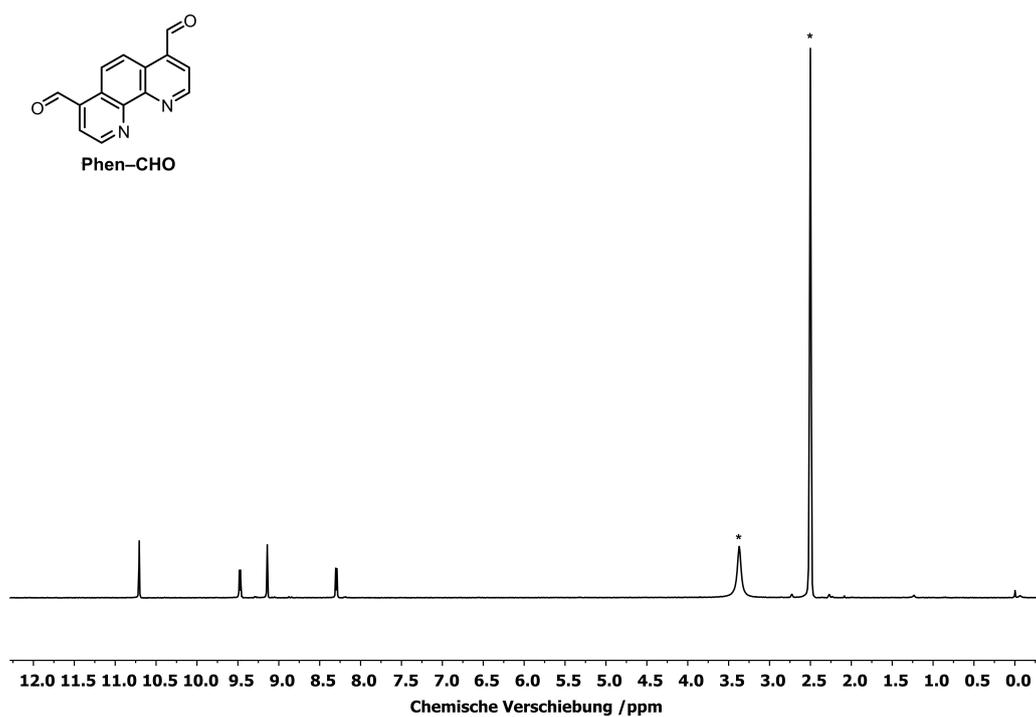
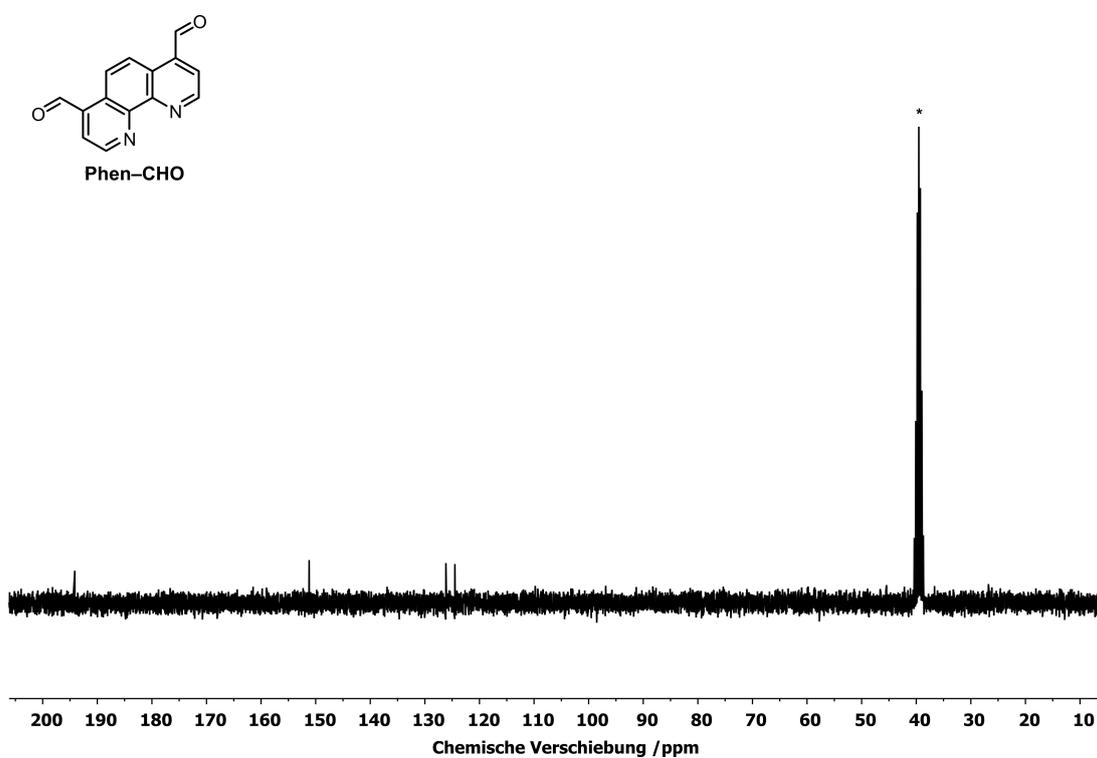
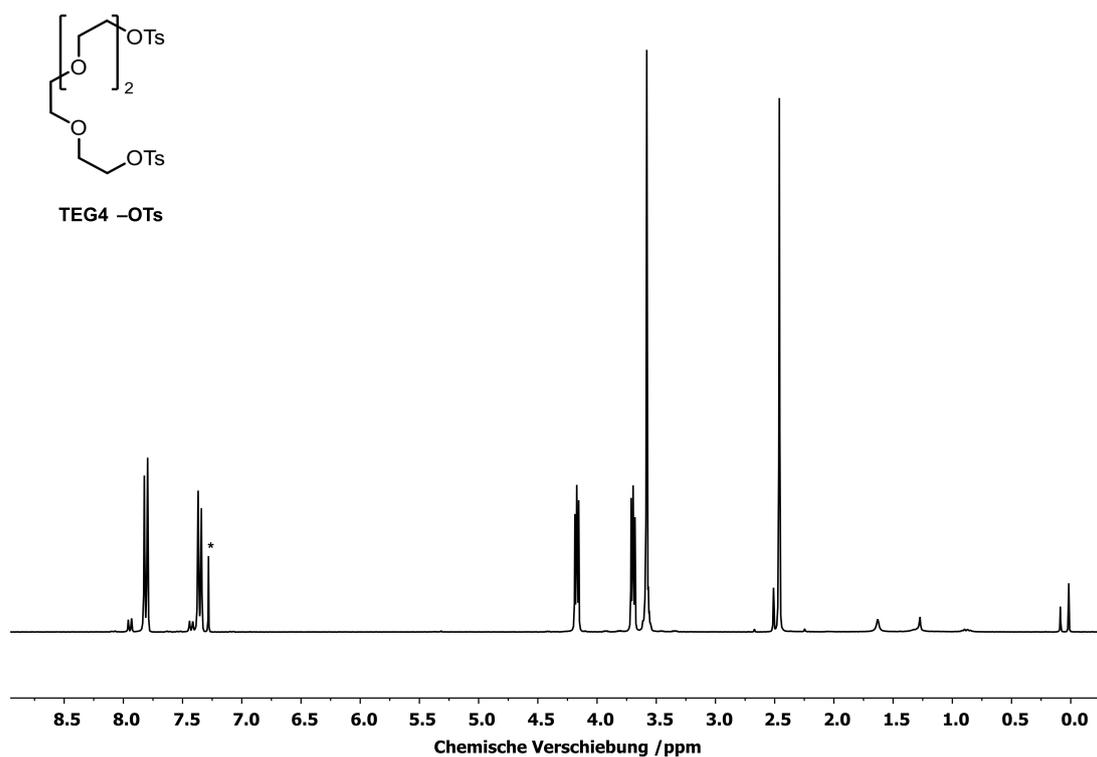
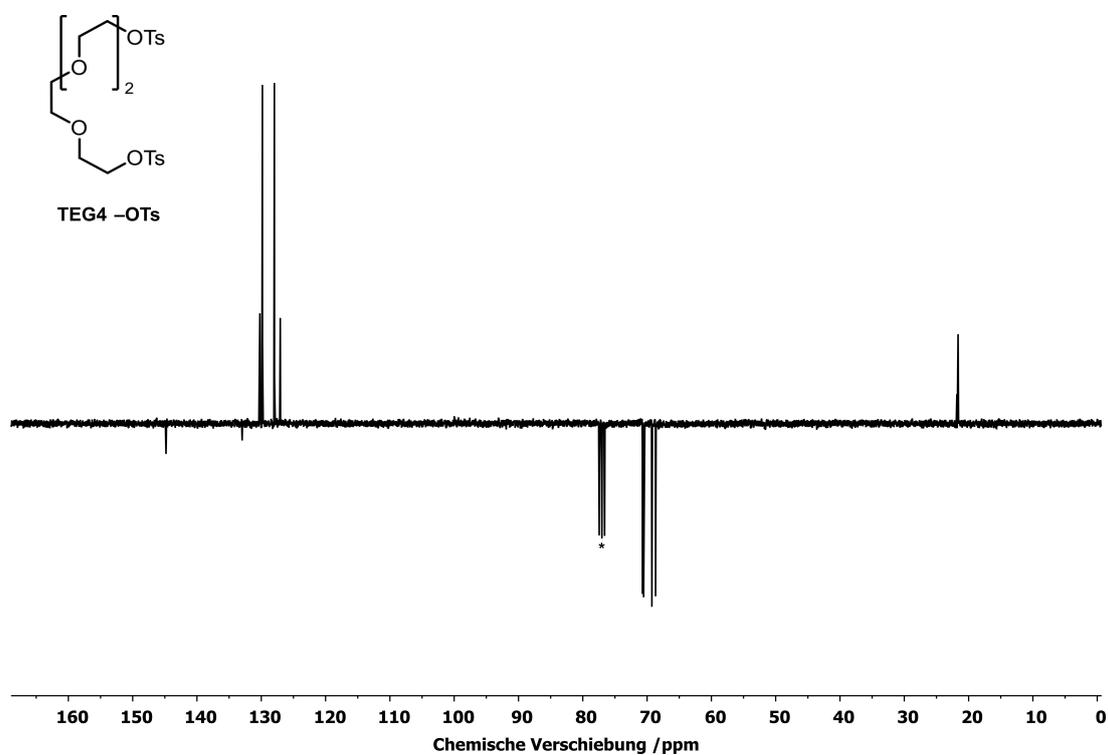
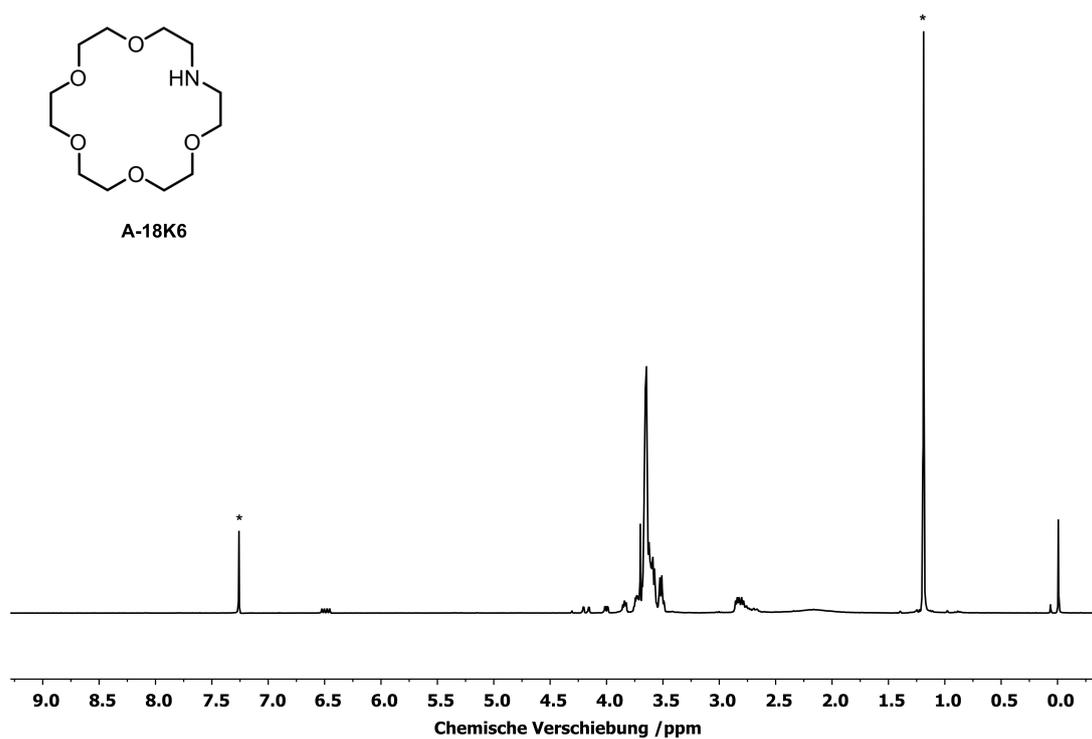
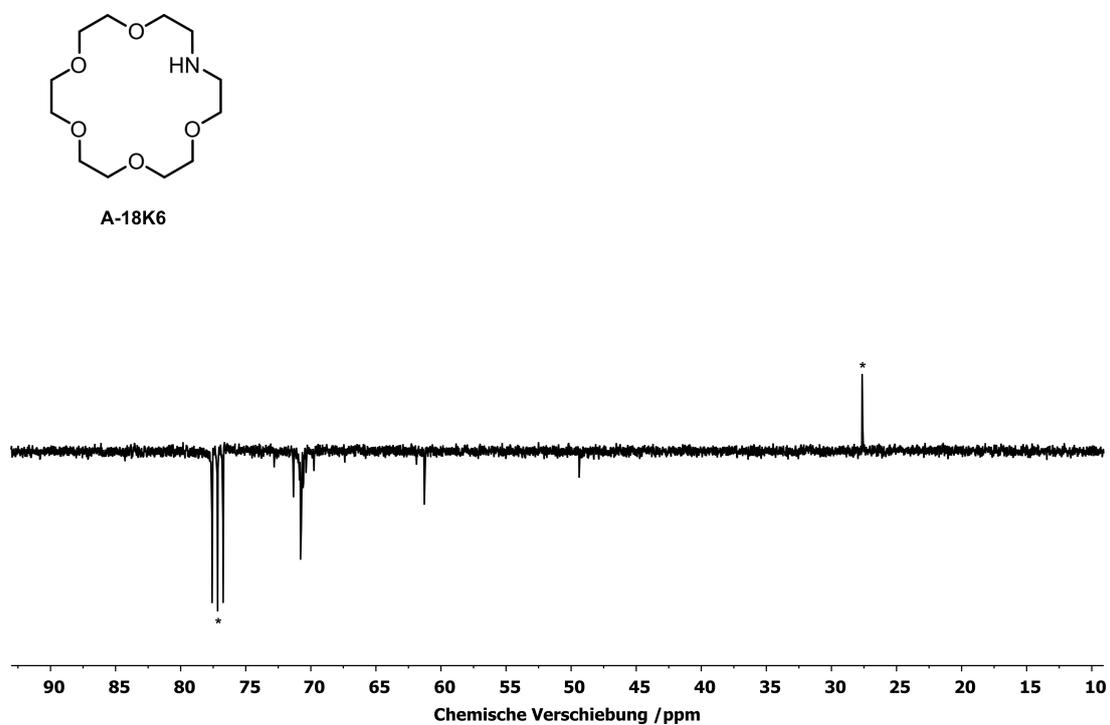


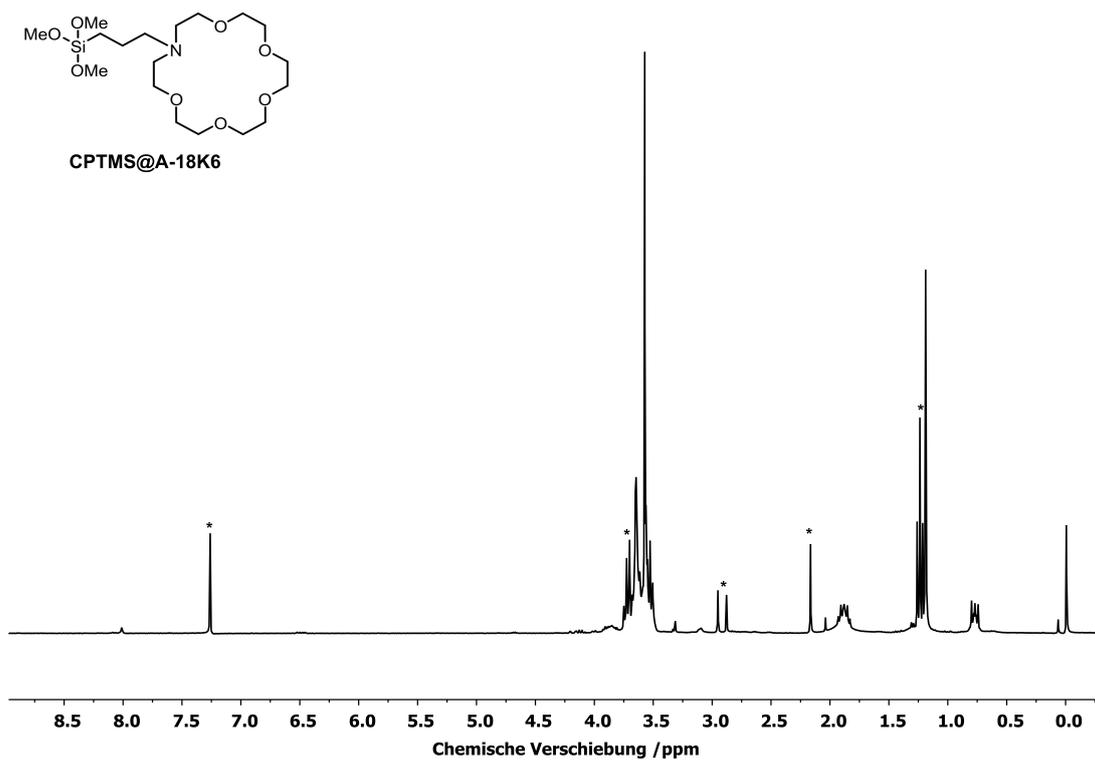
Abbildung B.4.: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ in DMSO-d_6 zeigt starke Bandenverbreiterung und erlaubt keine Zuordnung der Signale.

Abbildung B.5.: ¹H-NMR von Bipy-CHO in CDCl₃.Abbildung B.6.: ¹³C-NMR von Bipy-CHO in CDCl₃.

Abbildung B.7.: $^1\text{H-NMR}$ von Phen-CHO in DMSO-d_6 .Abbildung B.8.: $^{13}\text{C-NMR}$ von Phen-CHO in DMSO-d_6 .

Abbildung B.9.: ¹H-NMR von TEG4-OTs in CDCl₃.Abbildung B.10.: ¹³C-NMR von TEG4-OTs in CDCl₃.

Abbildung B.11.: $^1\text{H-NMR}$ von A-18K6 in CDCl_3 .Abbildung B.12.: $^{13}\text{C-NMR}$ von A-18K6 in CDCl_3 .

Abbildung B.13.: $^1\text{H-NMR}$ von CPTMS@A-18K6 in CDCl_3 .

B.2. IR-Spektren

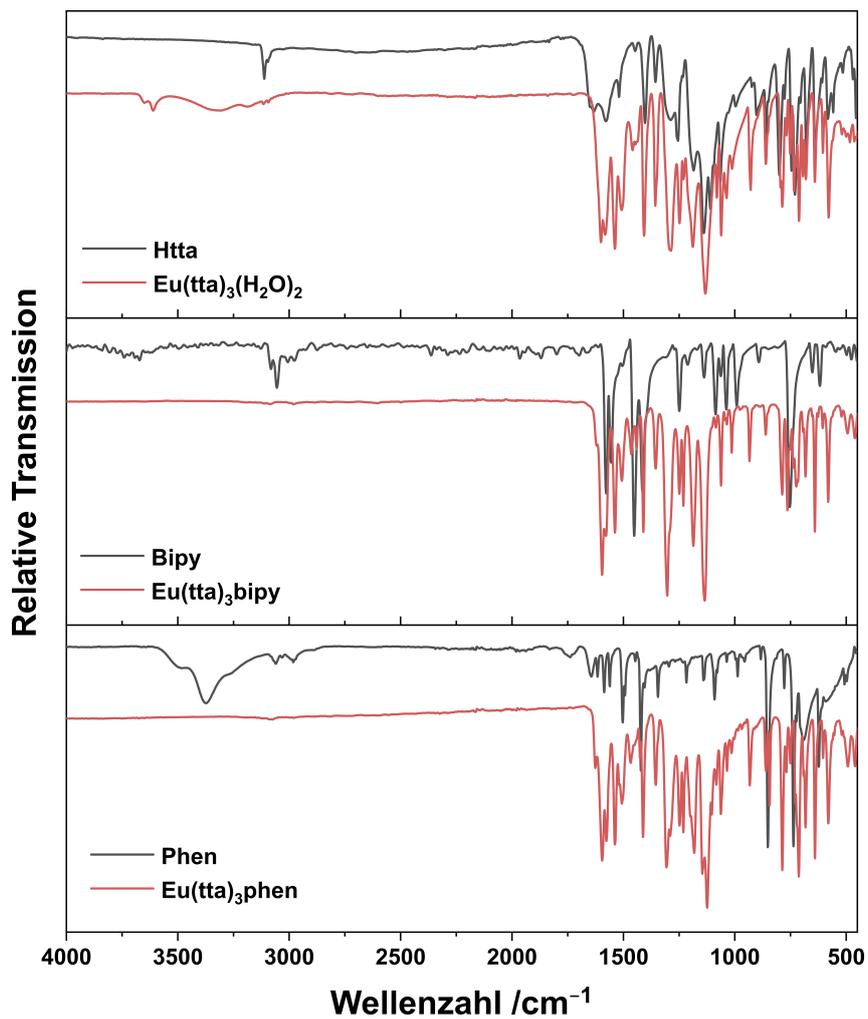


Abbildung B.14.: IR-Spektrum von $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (oben), $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ (mitte) und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (unten) im Vergleich mit dem jeweiligen Liganden.

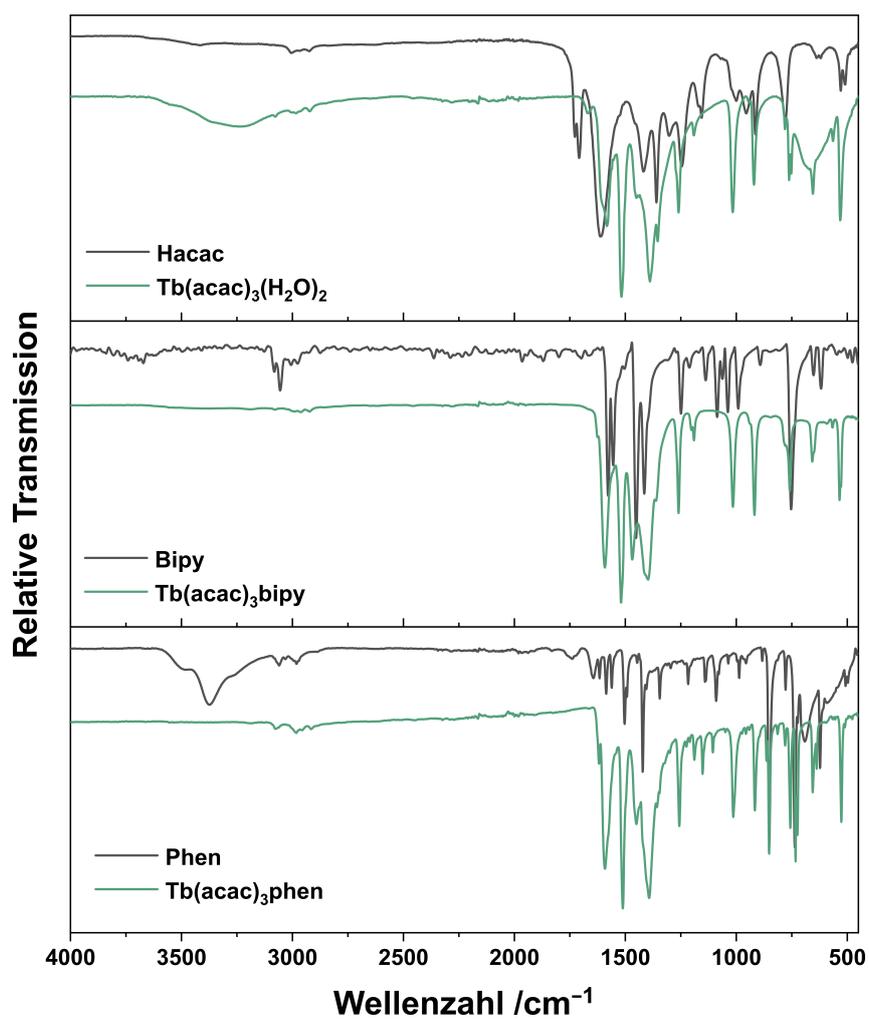


Abbildung B.15.: IR-Spektrum von $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (oben), $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ (mitte) und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ (unten) im Vergleich mit dem jeweiligen Liganden.

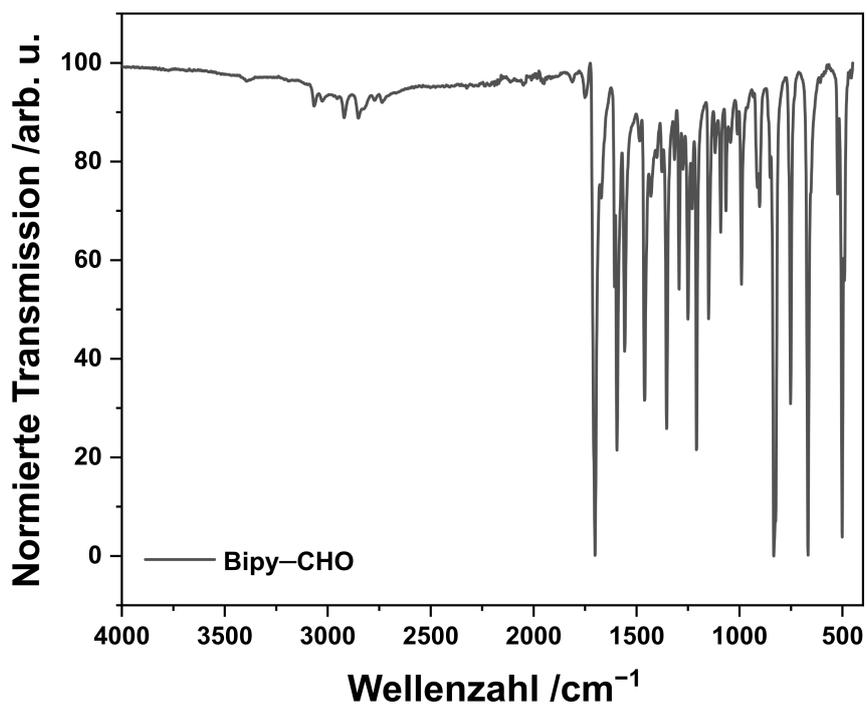


Abbildung B.16.: IR-Spektrum von Bipy-CHO.

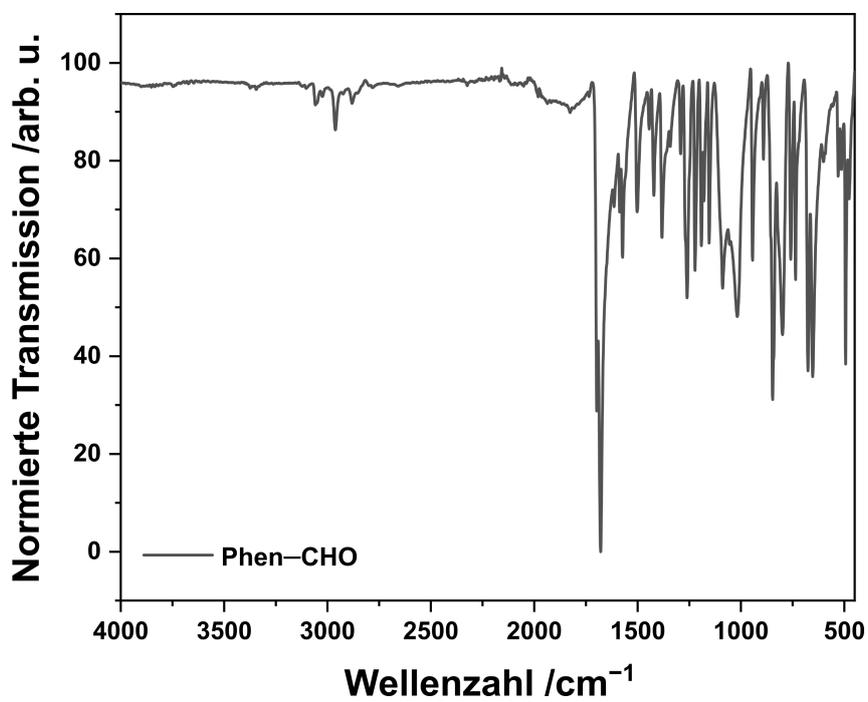


Abbildung B.17.: IR-Spektrum von Phen-CHO.

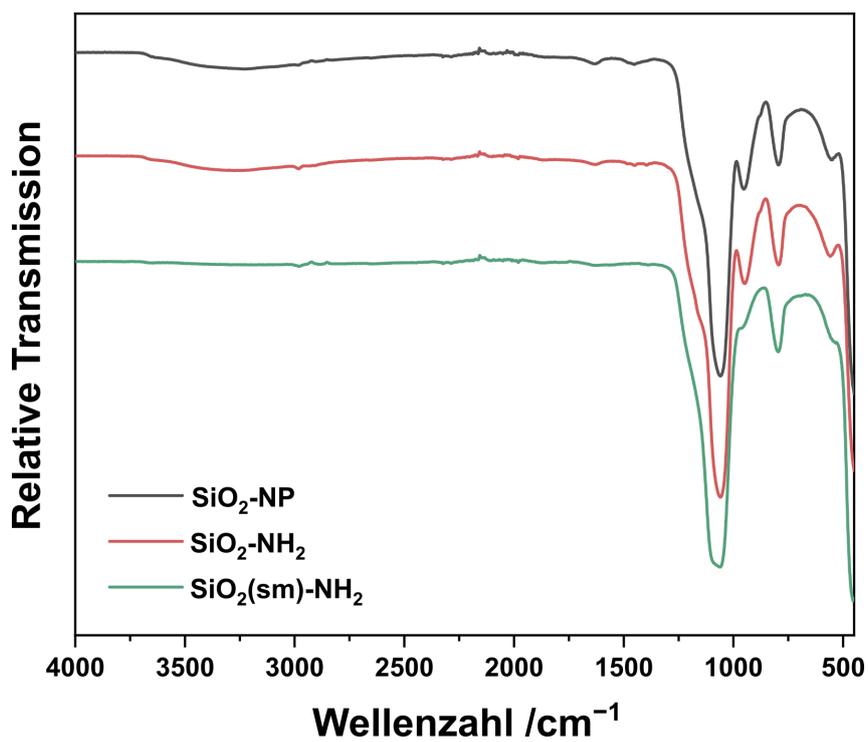


Abbildung B.18.: IR-Spektren von SiO₂-NP (schwarz), SiO₂-NH₂ (rot) und SiO₂(sm)-NH₂ (grün).

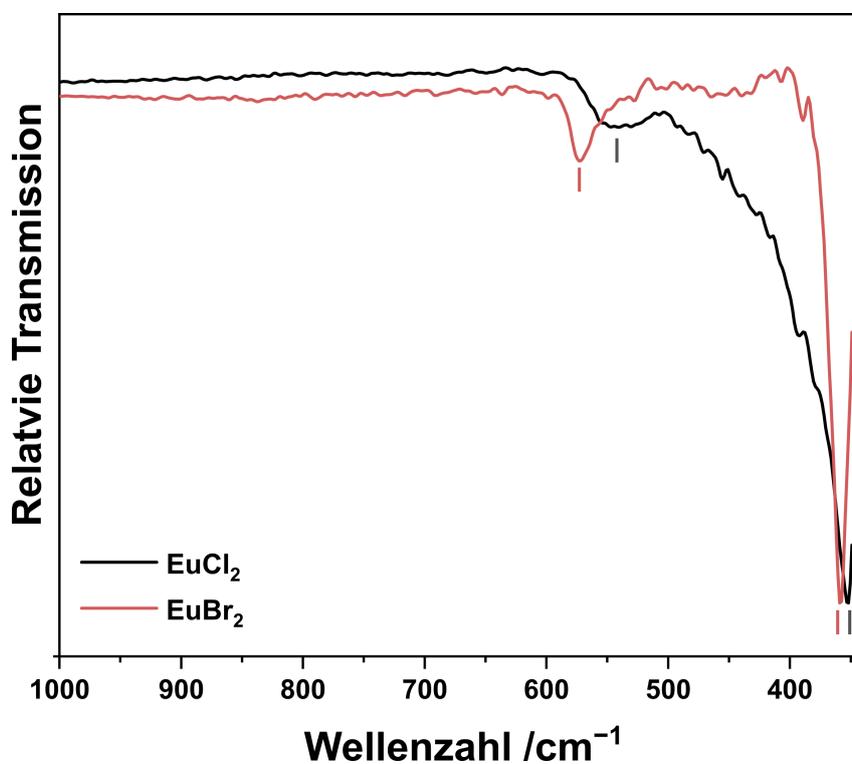


Abbildung B.19.: IR-Spektren von EuX₂ mit X = Cl (schwarz) und X = Br (rot).

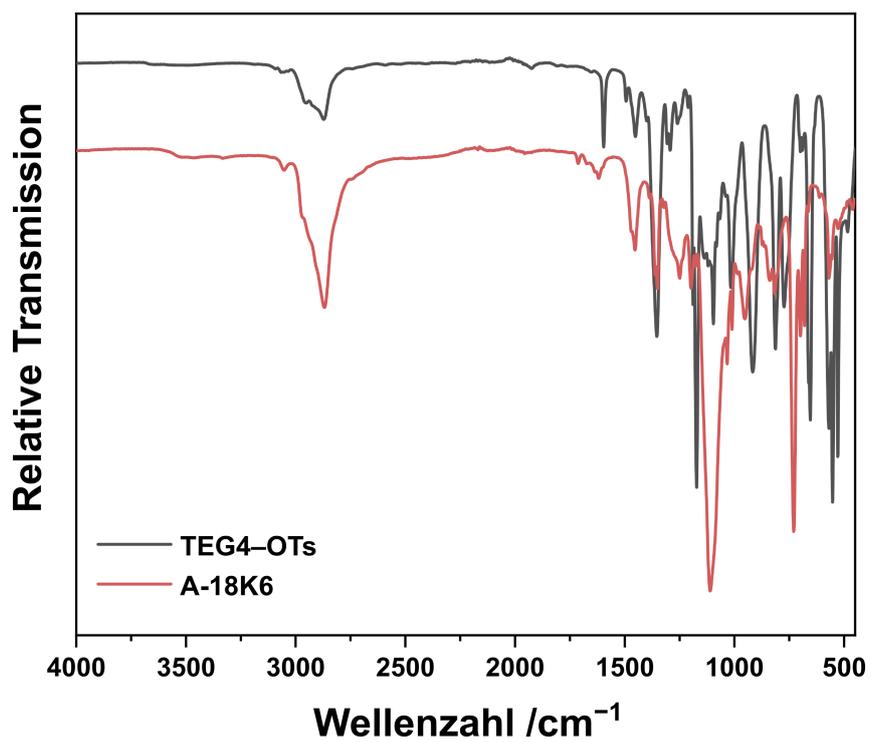


Abbildung B.20.: IR-Spektren von A-18K6 (rot) und der Ausgangsverbindung TEG4-OTs (schwarz) als Referenz.

B.3. UV/Vis-Spektren

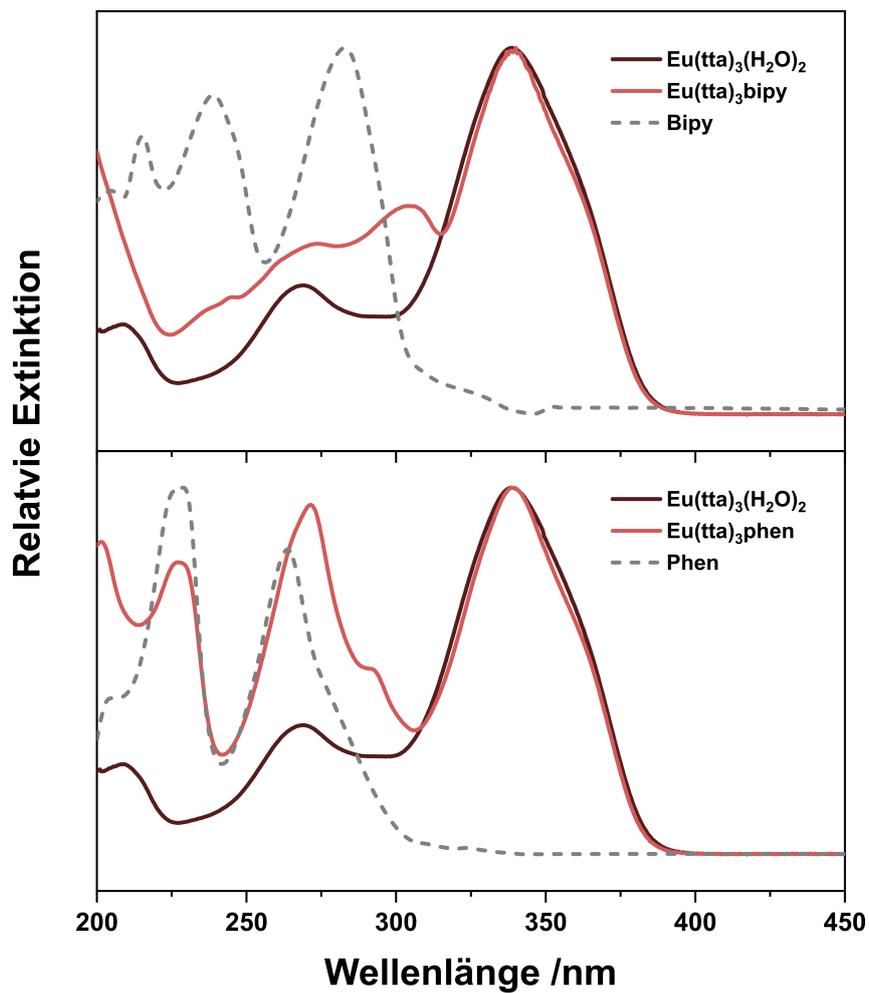


Abbildung B.21.: Normierte UV/Vis-Spektren der Komplexe $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ (oben) und $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (unten) mit den Spektren von $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, Bipy und Phen im Vergleich. Die Verbindungen werden für die Messung in MeCN gelöst.

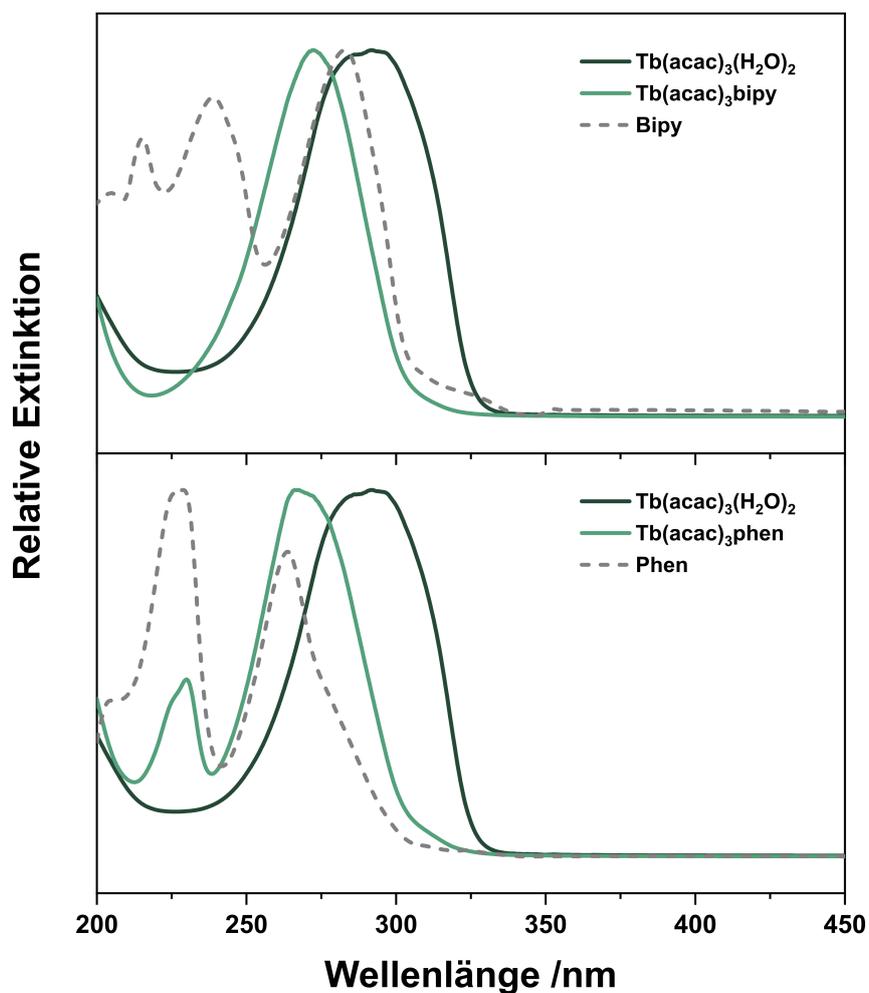


Abbildung B.22.: Normierte UV/Vis-Spektren der Komplexe $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ (oben) und $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{phen}$ (unten) mit den Spektren von $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$, Bipy und Phen im Vergleich. Die Verbindungen werden für die Messung in MeCN gelöst.

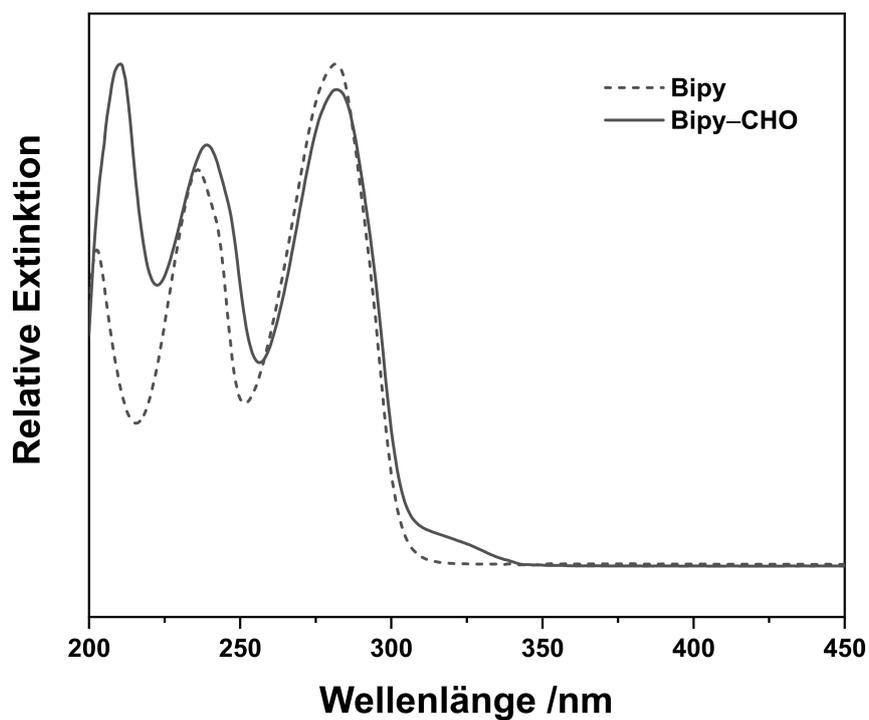


Abbildung B.23.: Normierte UV/Vis-Spektren von Bipy und Bipy-CHO in EtOH.

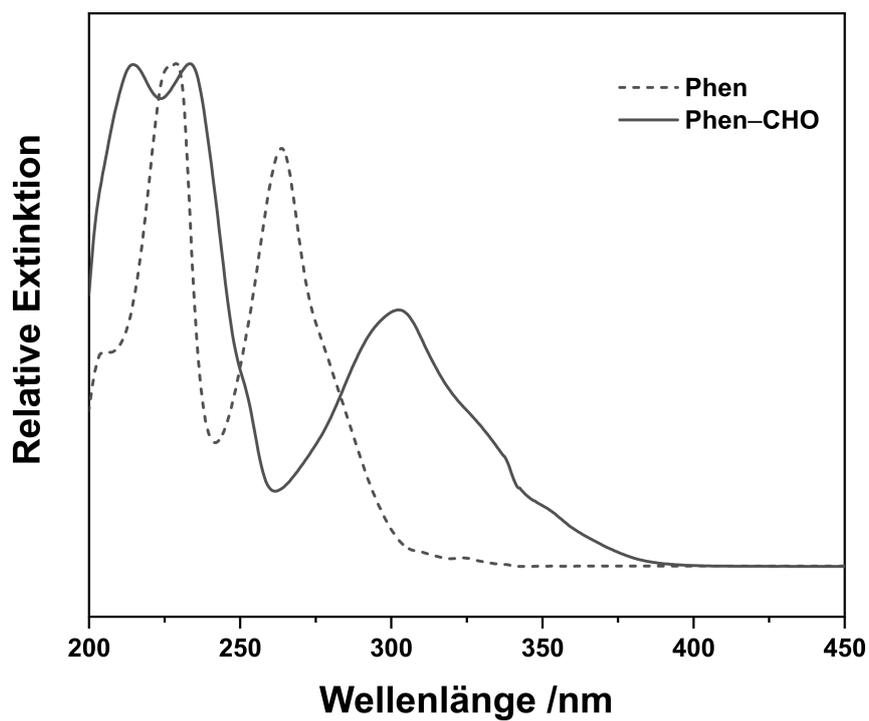


Abbildung B.24.: Normierte UV/Vis-Spektren von Phen und Phen-CHO in EtOH.

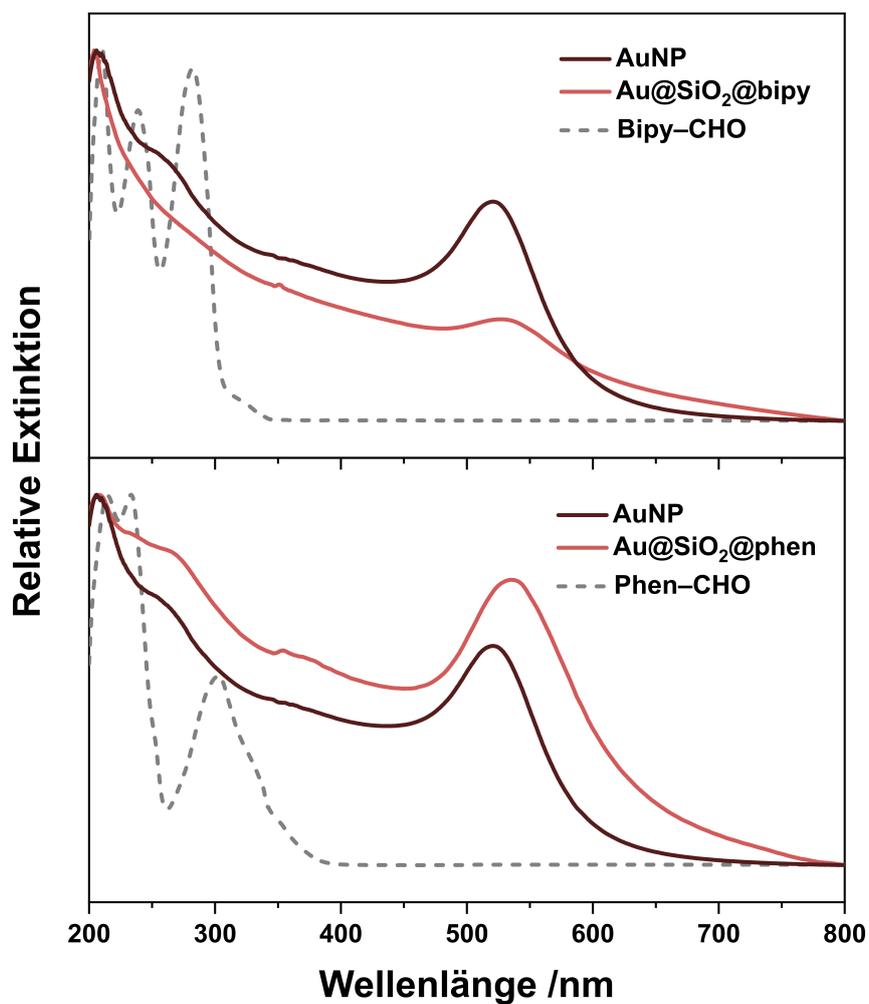


Abbildung B.25.: Normierte UV/Vis-Spektren der Au@SiO₂@bipy (oben) und Au@SiO₂@phen (unten) mit den Spektren der modifizierten Liganden Bipy-CHO bzw. Phen-CHO und der AuNP zum Vergleich. Die Spektren wurden in EtOH aufgenommen.

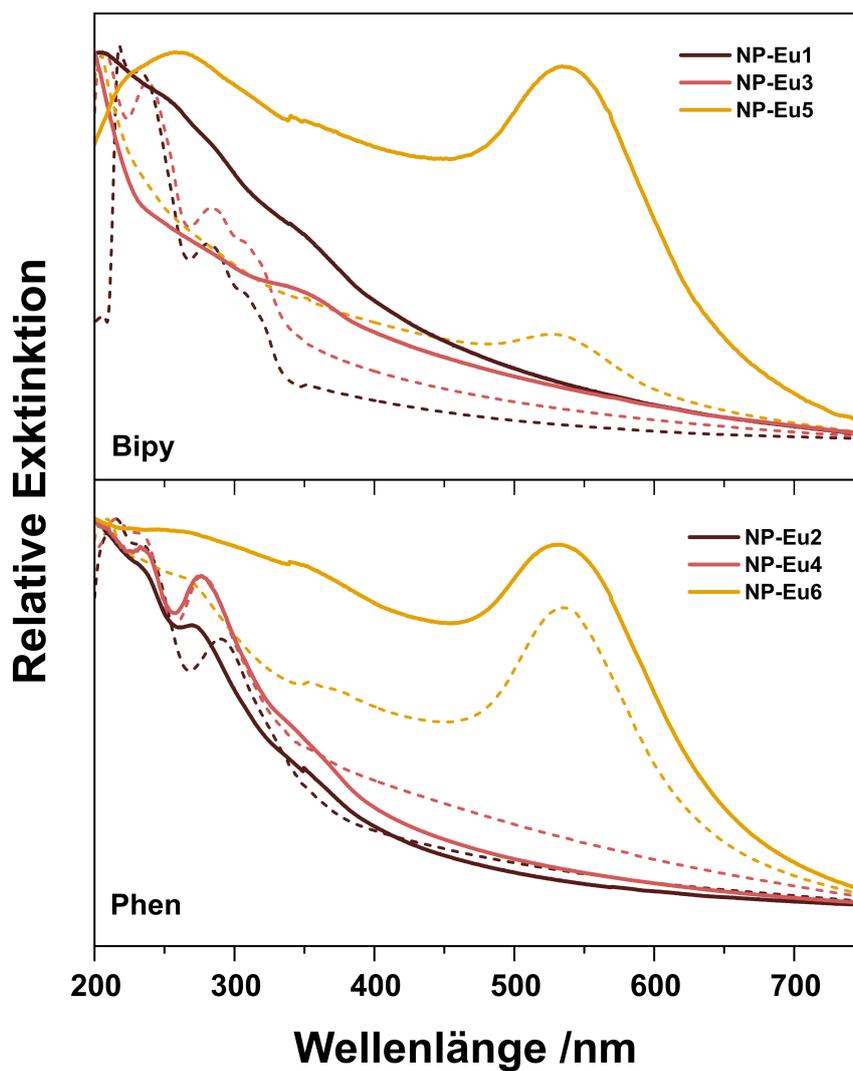


Abbildung B.26.: Normierte UV/Vis-Spektren der in MeCN dispergierten, photofunktionalisier-ten NP-Eu(1-6) verknüpft über Bipy (oben) und Phen (unten). In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Vorstufen, der Partikel mit dem heterozyklischen Liganden, dargestellt.

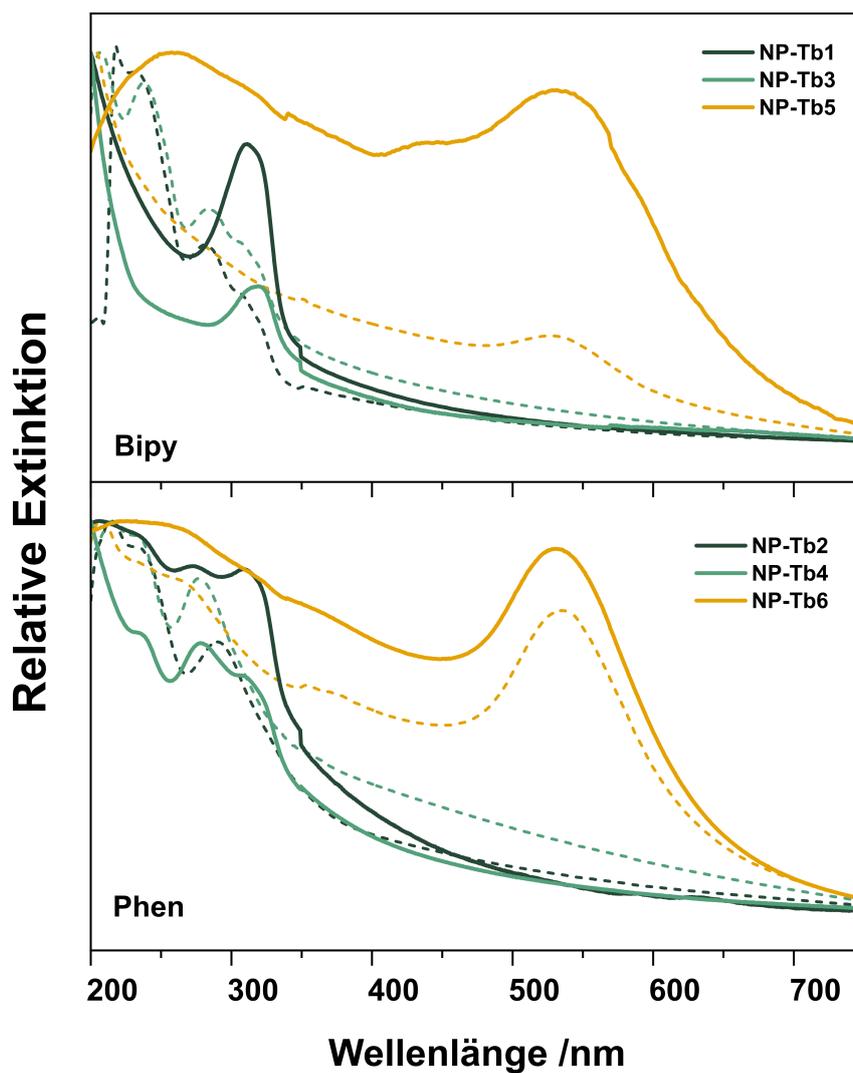


Abbildung B.27.: Normierte UV/Vis-Spektren der in MeCN dispergierten, photofunktionalisierten NP-Tb(1-6) verknüpft über Bipy (oben) und Phen (unten). In gestrichelten Linien sind die jeweiligen Vorstufen, der Partikel mit dem heterozyklischen Liganden, dargestellt.

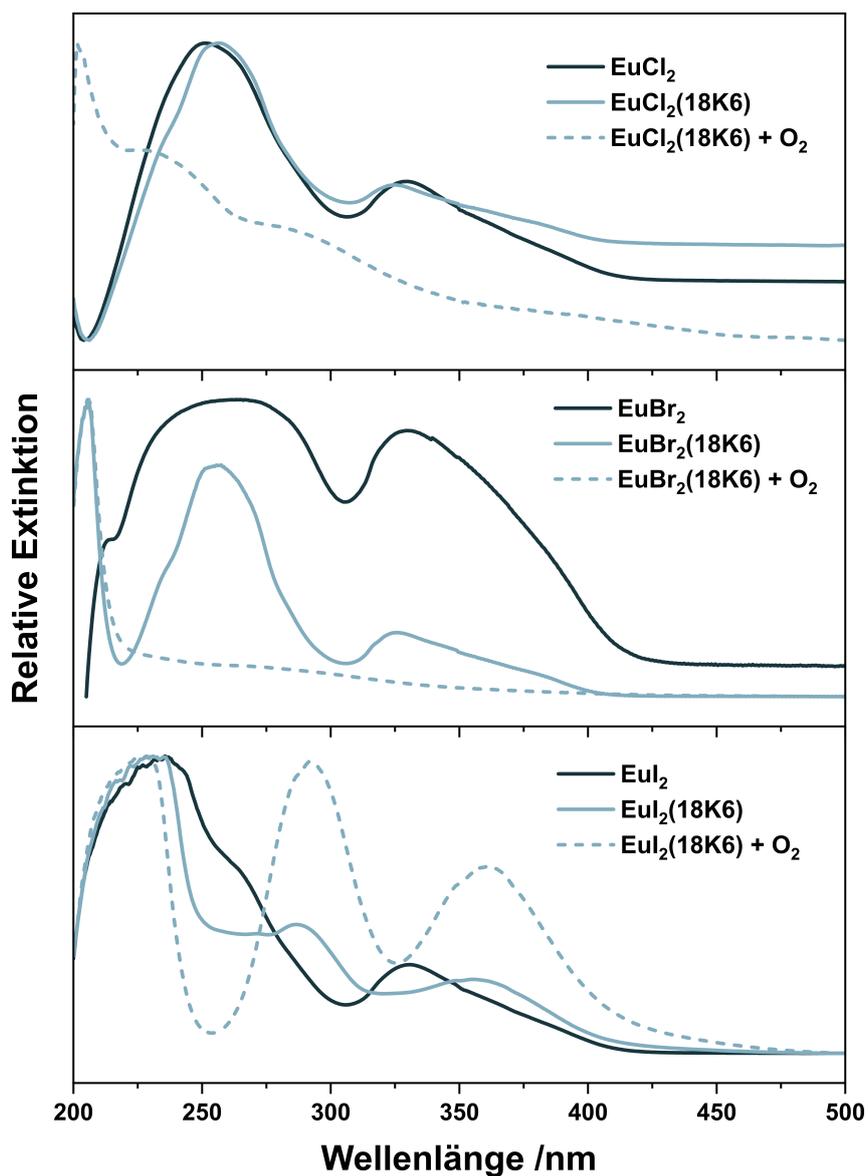


Abbildung B.28.: Normierte UV/Vis-Spektren der Eu^{2+} -Halogenide EuX_2 und der Komplexe $\text{EuX}_2(18\text{K6})$ in MeOH (durchgezogene Linien). Die normierten UV/Vis-Spektren der Komplexe nach der Exposition mit Sauerstoff sind in gestrichelten Linien dargestellt.

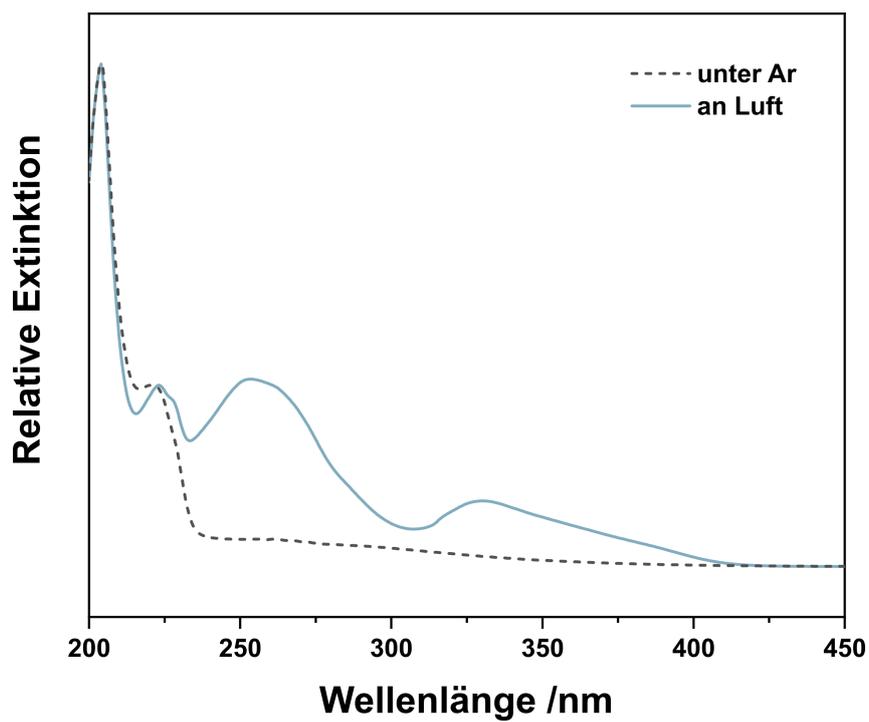


Abbildung B.29.: Normierte UV/Vis-Spektren des Komplexes $\text{EuBr}_2(\text{A-18K6})$ in MeOH unter Argon-Atmosphäre (durchgezogene Linie) und nach der Exposition mit Sauerstoff (gestrichelten Linie).

B.4. TEM-Aufnahmen

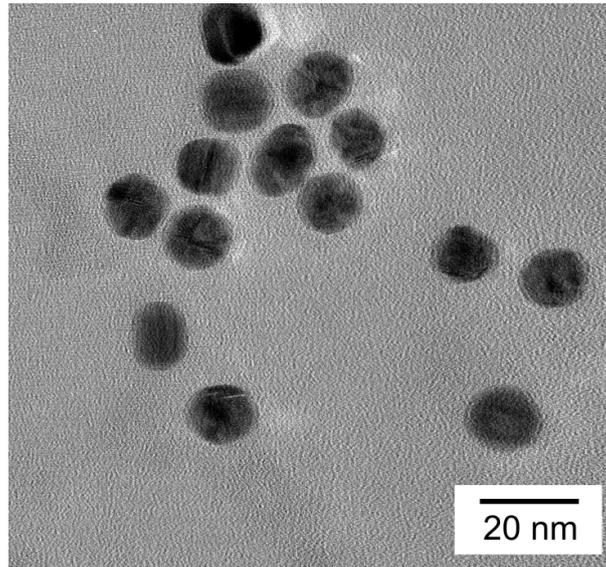


Abbildung B.30.: TEM-Aufnahme der AuNP@Wasserglas mit einer dünnen SiO₂-Schicht, welche auf der TEM-Aufnahme nicht erkennbar ist.

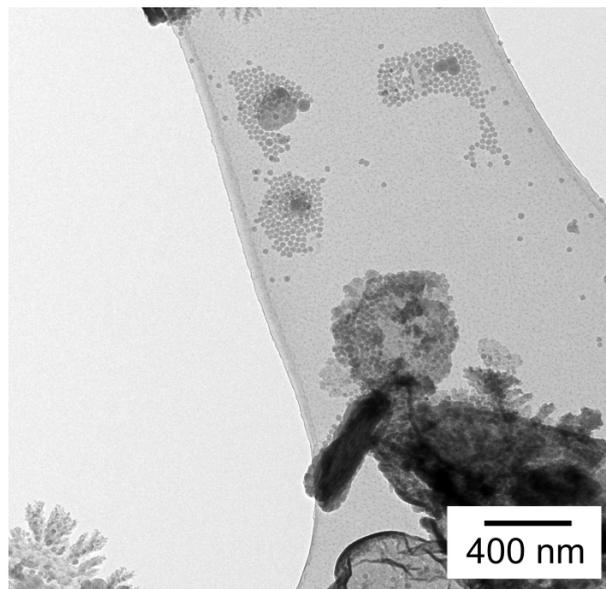


Abbildung B.31.: TEM-Aufnahme des abgetrennten Rückstandes nach der SiO₂(sm)-NP Synthese enthält zum Teil großer Partikel.

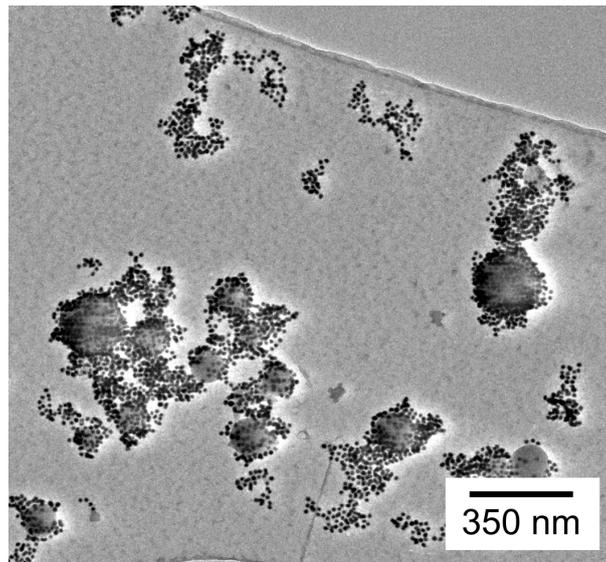


Abbildung B.32.: TEM-Aufnahme der Au@SiO₂-NP nach der Zugabe eines großen Überschusses an APTES zeigt unkontrolliertes Wachstum von SiO₂-Strukturen.

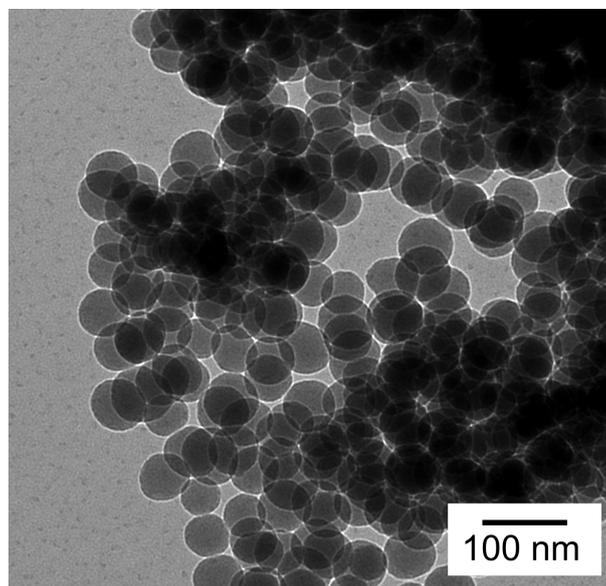
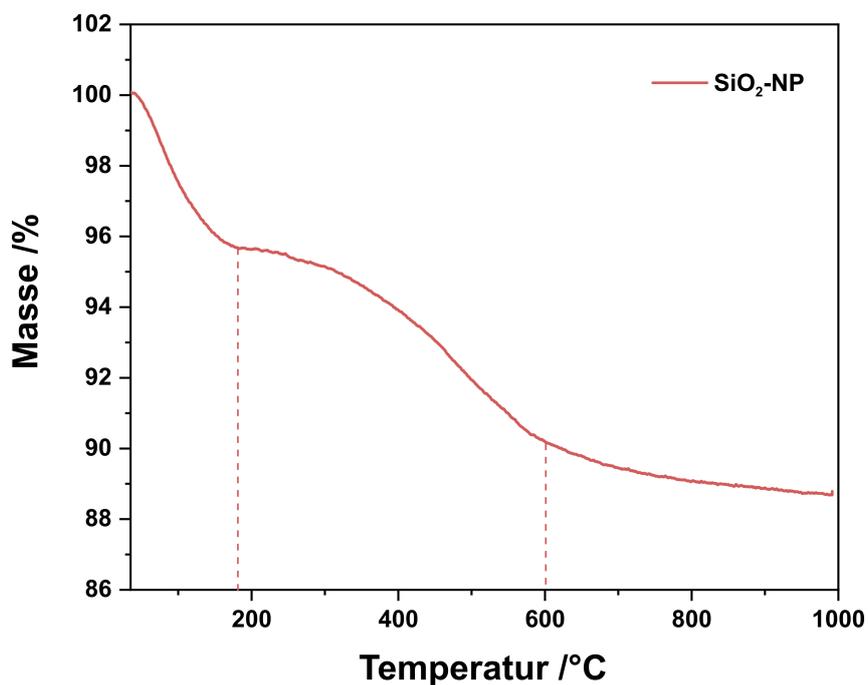
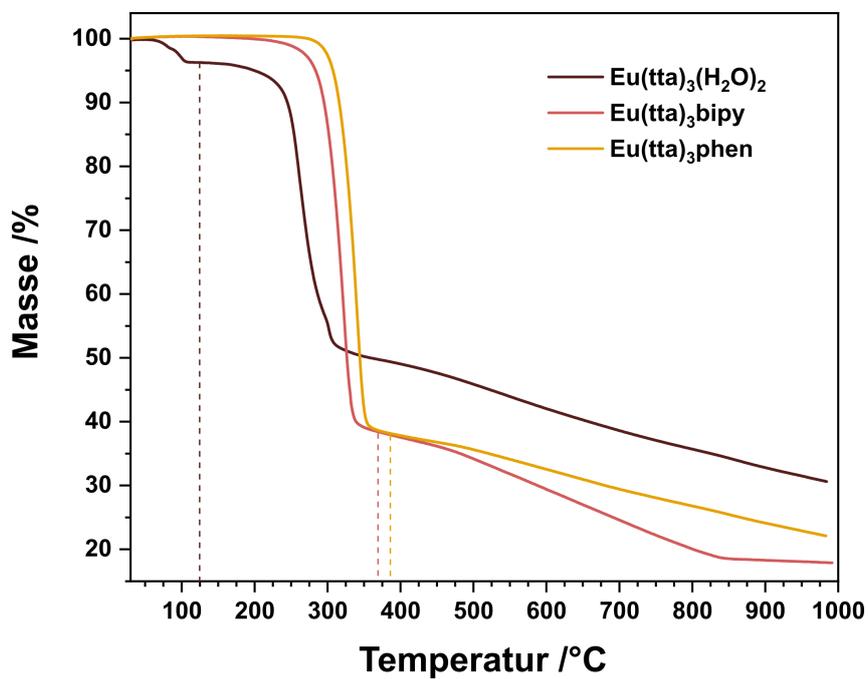
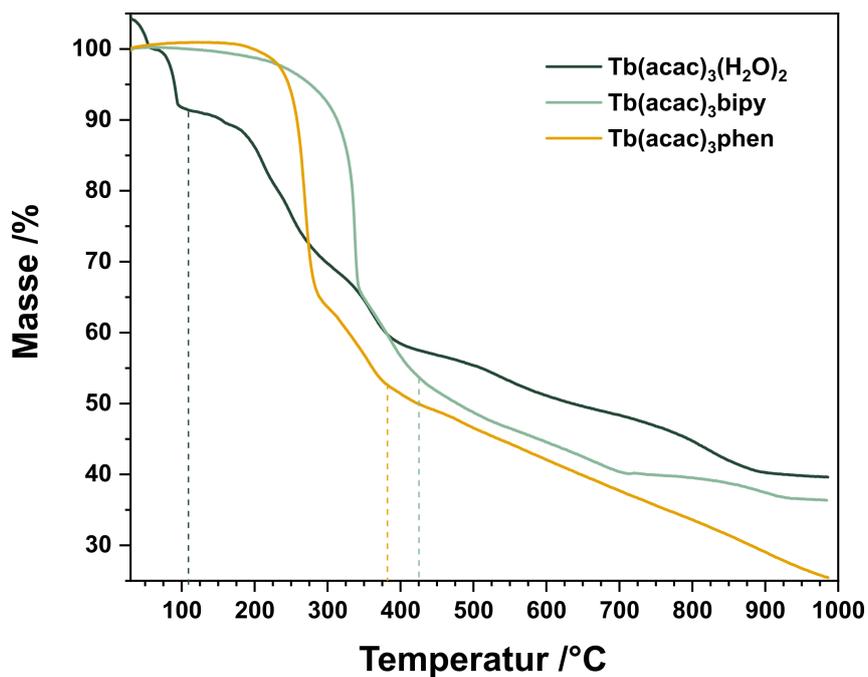
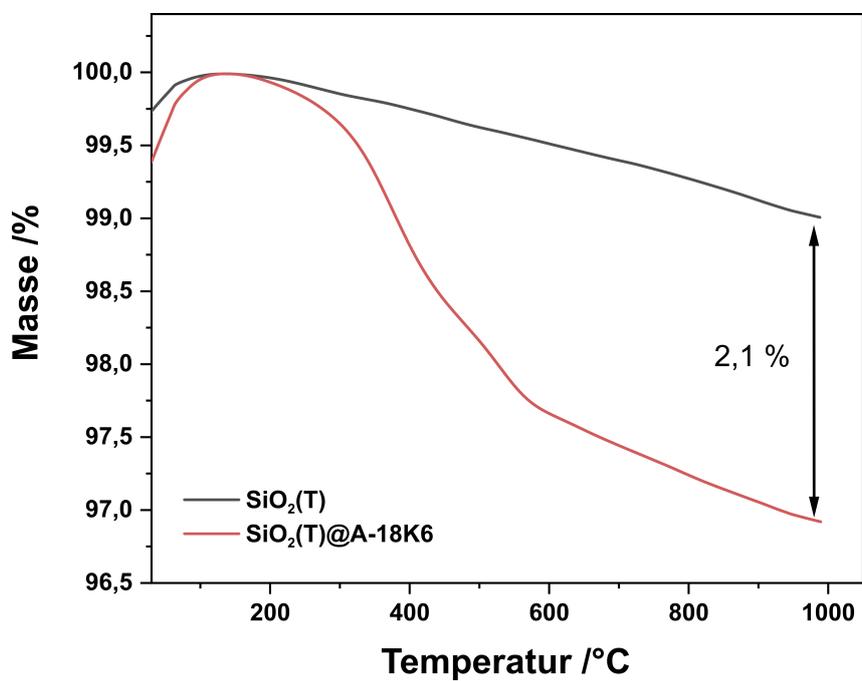


Abbildung B.33.: TEM-Aufnahmen der getemperten SiO₂(T)-NP.

B.5. TG-Analysen

Abbildung B.34.: TG-Analyse der SiO₂-NP synthetisiert nach der Stöber-Methode.Abbildung B.35.: TG-Analysen der Eu³⁺-Komplexe im Vergleich.

Abbildung B.36.: TG-Analysen der Tb³⁺-Komplexe im Vergleich.Abbildung B.37.: TG-Analyse der SiO₂(T)@A-18K6 im Vergleich zu den unfunktionalisierten SiO₂(T)-NP.

B.6. ICP-MS Daten

Tabelle B.1.: Probenliste der Quantifizierung von Europium und Terbium in der Probelösungen. Vor und nach jedem Probenset (4 Proben jeweils mit Duplikat) wurde zwei Leermessungen (engl. *blank*) durchgeführt. Zwischen den Waschvorgängen erfolgten Waschschrte (engl. *wash*) und eine Qualitätskontrolle (engl. *quality control* (QC)). Die Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

Probenname	Einwaage/Volumen	Verdünnungs- faktor	153 Eu [No Gas] Conc. [mg/l]	159 Tb [No Gas] Conc. [mg/l]
Standard 0	-	-	0,000986776	0,000103716
Standard 1	-	-	0,010466739	0,001069571
Standard 2	-	-	0,102788935	0,010326076
Standard 3	-	-	1,005137492	0,103118975
Standard 4	-	-	5,037911691	0,501600596
Standard 5	-	-	9,980502050	0,998884474
wash	-	-	0,000669128	0,000075166
QC	-	-	0,106327980	0,010723750
wash	-	-	0,000144143	0,000022858
Blank	-	30	0,000140943	0,000230722
NP-Eu1-1	2,17 mg	30	0,003556324	0,000005805
NP-Eu1-2	1,25 mg	30	0,002887277	0,000013139
NP-Tb1-1	1,71 mg	30	0,000046628	0,070778497
NP-Tb1-2	2,94 mg	30	0,000027085	0,253586712
NP-Eu2-1	1,72 mg	30	0,014338312	0,000075865
NP-Eu2-2	1,18 mg	30	0,012186115	0,000031392
NP-Tb2-1	1,14 mg	30	0,000024995	0,102987637
NP-Tb2-2	1,82 mg	30	0,000020477	0,088730622
Blank	-	30	0,000023794	0,000013665
QC	-	-	0,104670940	0,010587530
wash	-	-	0,000084265	0,000016713
Blank	-	30	0,000035557	0,000023720
NP-Eu3-1	1,67 mg	30	0,270108864	0,000015843
NP-Eu3-2	1,41 mg	30	0,334485434	0,000007499
NP-Tb3-1	1,22 mg	30	0,000100042	0,558591429
NP-Tb3-2	1,67 mg	30	0,000053366	0,747810385
NP-Eu4-1	1,67 mg	30	0,054070394	0,000167748
NP-Eu4-2	2,46 mg	30	0,065868254	0,000032668
NP-Tb4-1	1,65 mg	30	0,000077387	0,352383174
NP-Tb4-2	2,17 mg	30	0,000338763	0,439721121
Blank	-	30	0,000032117	0,000038305

Probenname	Einwaage/Volumen	Verdünnungs- faktor	153 Eu [No Gas] Conc. [mg/l]	159 Tb [No Gas] Conc. [mg/l]
QC	-	-	0,104199725	0,010507846
wash	-	-	0,000095672	0,000023495
Blank	-	3	0,000044077	0,000025502
NP-Eu5-1	1000 μ L	3	0,048673463	0,000181848
NP-Eu5-2	1000 μ L	3	0,052707753	0,000195216
NP-Tb5-1	1000 μ L	3	0,000218697	0,208157922
NP-Tb5-2	1000 μ L	3	0,000203868	0,189057552
NP-Eu6-1	1000 μ L	3	0,106049813	0,000106126
NP-Eu6-2	1000 μ L	3	0,092656187	0,0000551
NP-Tb6-1	1000 μ L	3	0,000122442	0,132665952
NP-Tb6-2	1000 μ L	3	0,000127535	0,1523826
Blank	-	3	0,000356088	0,000072344
QC	-	-	0,104450445	0,010579630

Tabelle B.2.: Ergebnisse der Quantifizierung mittels ICP-MS der photofunktionalisierten Partikel unter Angabe der Beladung (Anzahl der Ln³⁺-Ionen pro nm²).

NP	Bezeichnung	Beladung N(Ln)/10 ² nm ²
SiO ₂	NP-Eu1	1,91
	NP-Tb1	9,37
	NP-Eu2	67,2
	NP-Tb2	65,8
SiO ₂ (sm)	NP-Eu3	57,2
	NP-Tb3	8,52
	NP-Eu4	123
	NP-Tb4	55,2
Au@SiO ₂	NP-Eu5	24,6
	NP-Tb5	48,8
	NP-Eu6	92,8
	NP-Tb6	64,1

B.7. Lumineszenz-Spektren

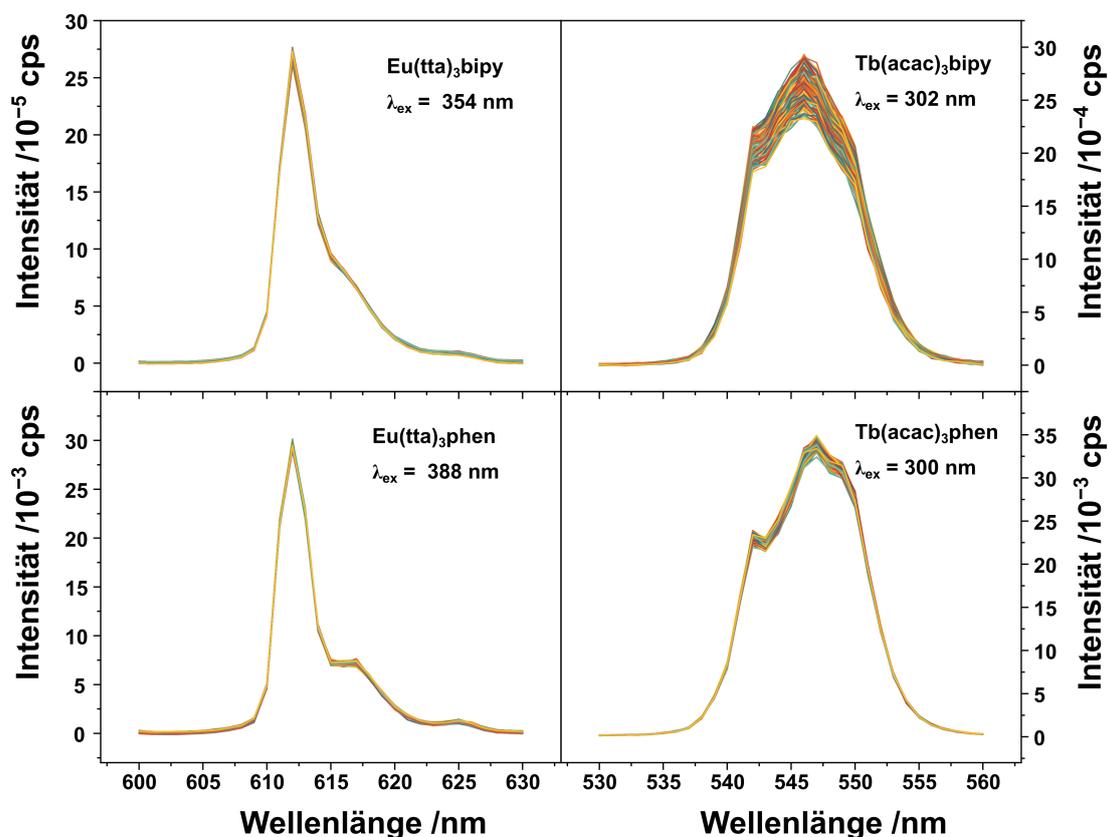


Abbildung B.38.: Emissionsspektren der Komplexe in MeCN bei einer Bestrahlung mit der Anregungswellenlänge über einen Zeitraum von 15 min.

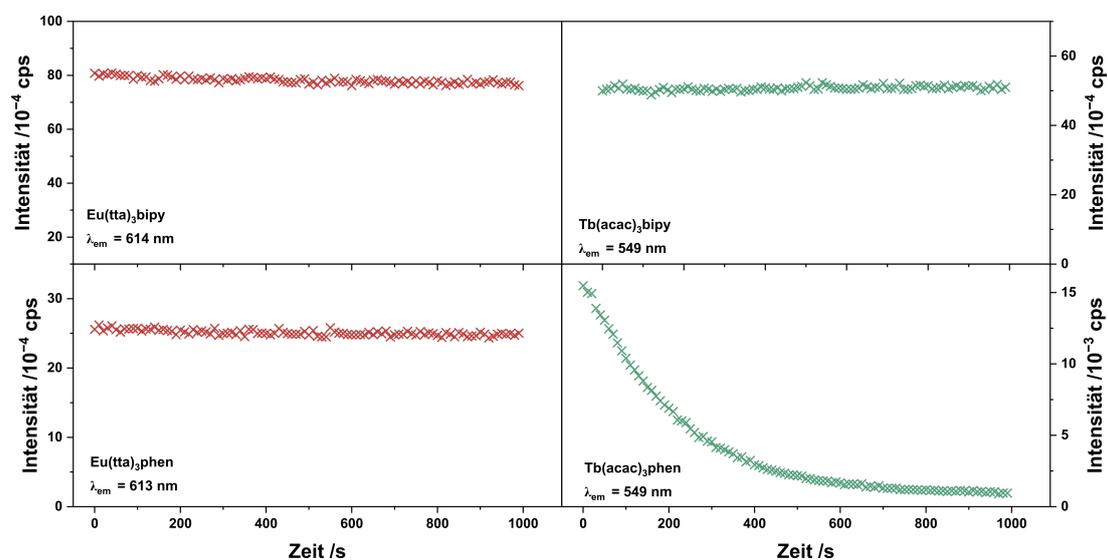


Abbildung B.39.: Stabilität der Komplexe in EtOH bei einer Bestrahlung mit der Anregungswellenlänge über einen Zeitraum von 15 min.

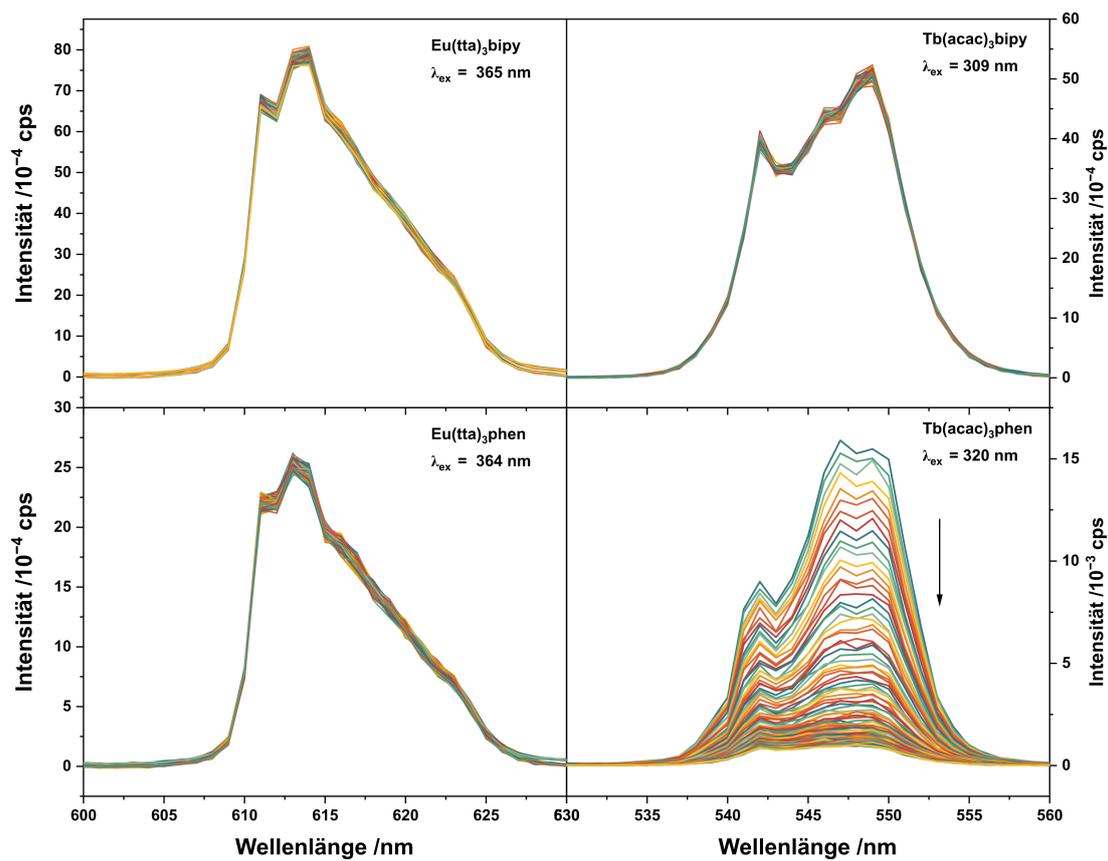


Abbildung B.40.: Emissionsspektren der Komplexe in EtOH bei einer Bestrahlung mit der Anregungswellenlänge über einen Zeitraum von 15 min.

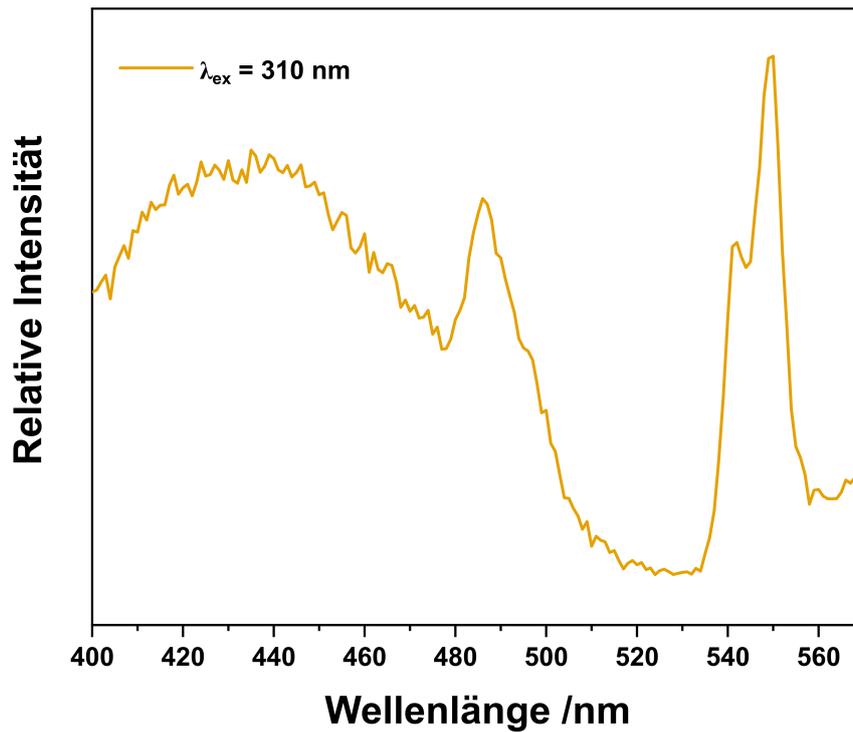


Abbildung B.41.: Normiertes Emissionsspektrum von NP-Tb6 zeigt geringes Signal-Rausch-Verhältnis aufgrund geringer Intensität der Emissionsbande.

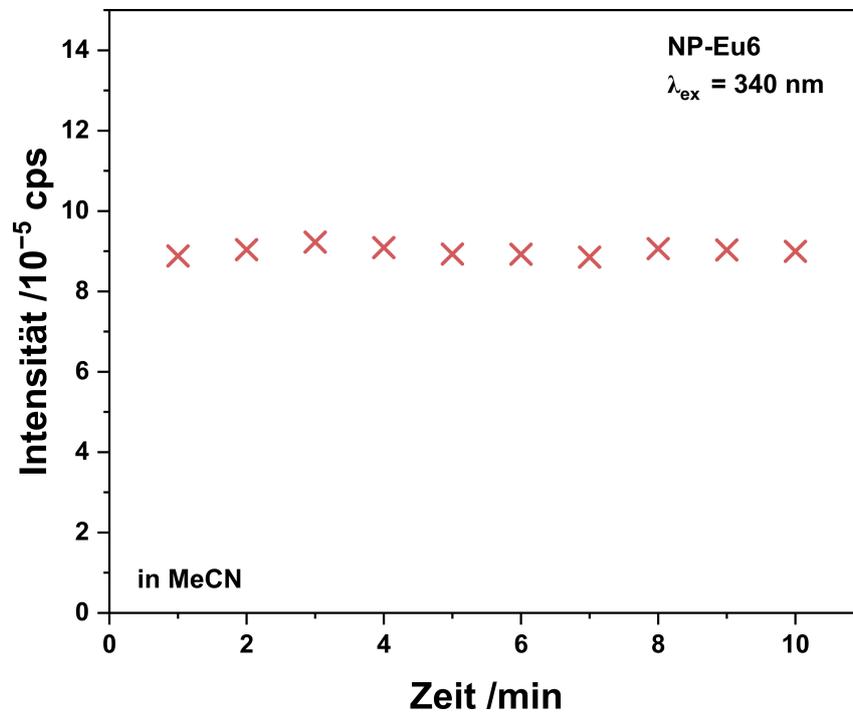


Abbildung B.42.: Intensität am Emissionsmaximum der NP-Eu6 über 10 min nach Anregung der Eu^{3+} -Emission.

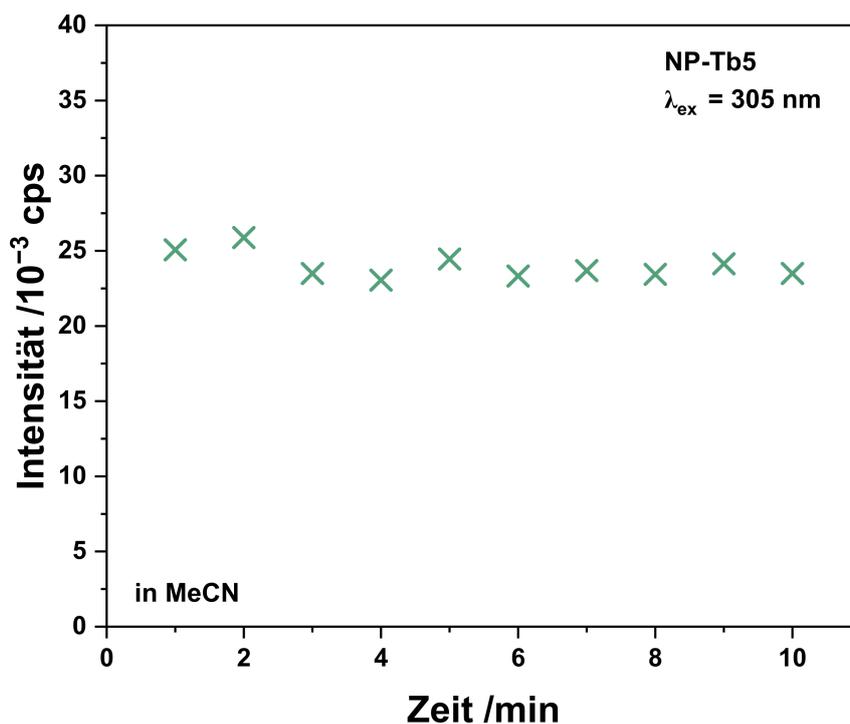


Abbildung B.43.: Intensität am Emissionsmaximum der NP-Tb5 über 10 min nach Anregung der Tb^{3+} -Emission.

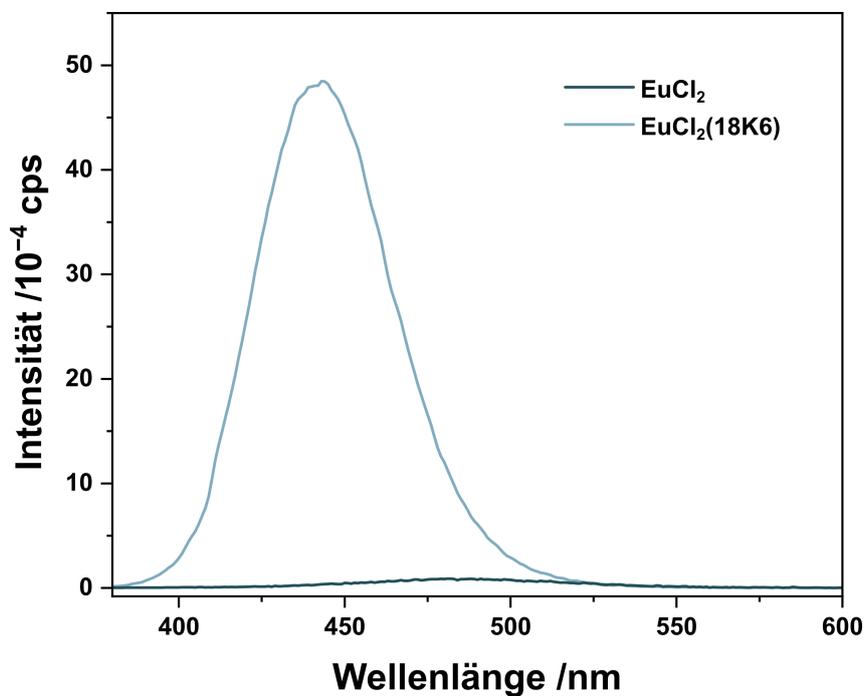


Abbildung B.44.: Emissionsspektren von EuCl_2 und $\text{EuCl}_2(18\text{K}6)$ im Vergleich ($\lambda_{\text{ex}} = 330 \text{ nm}$). Durch die Komplexbildung des Kronenethers wird die Intensität der Emission deutlich gesteigert.

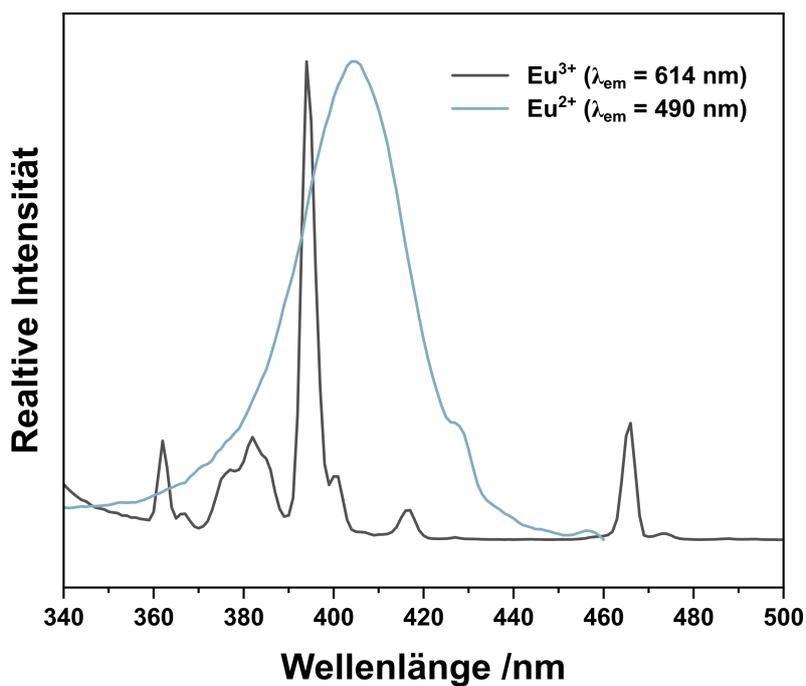


Abbildung B.45.: Anregungsspektren der Eu^{2+} - und Eu^{3+} -Spezies von $\text{EuBr}_2/\text{Bipy}$ 1:2 zeigen leicht verschobene Maxima.

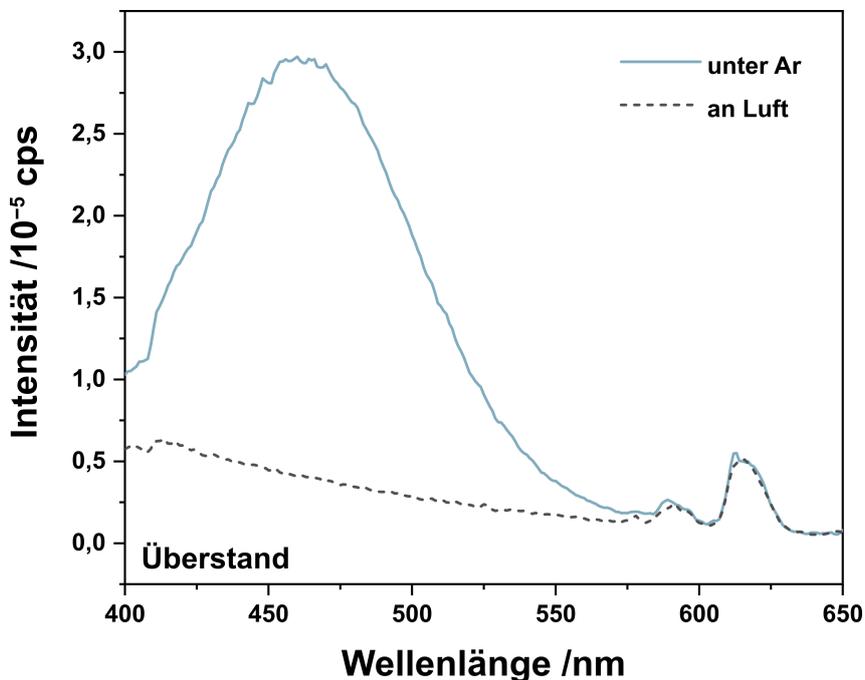


Abbildung B.46.: Emissionsspektren des Überstandes der Synthese von $\text{SiO}_2@A-18K6@EuBr_2-A$ unter Argon-Atmosphäre und nach der Exposition mit Luft nach Anregung mit $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$.

B.8. Lebensdauer

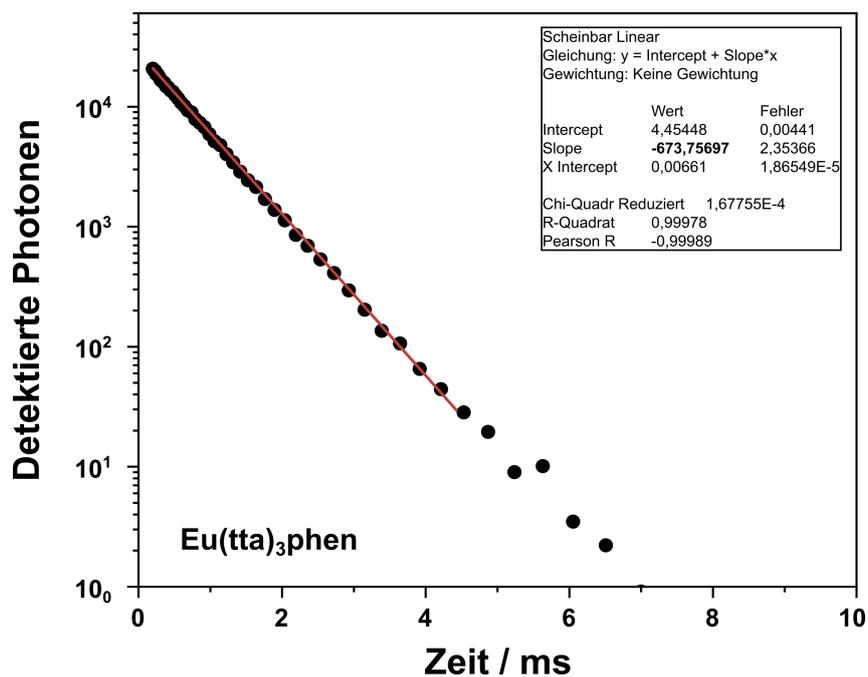


Abbildung B.47.: Zeitabhängige Messung der Emission des Komplexes $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

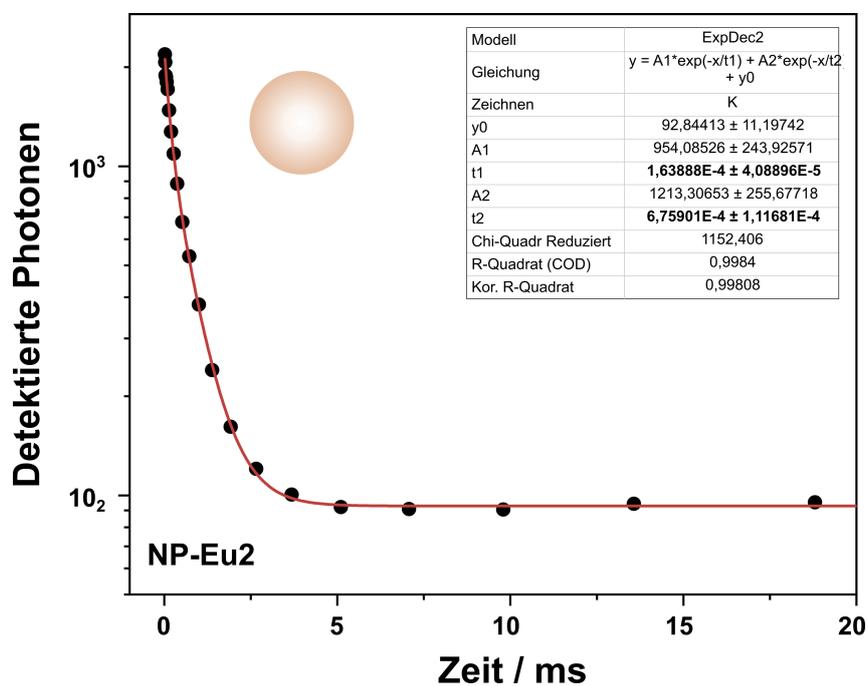


Abbildung B.48.: Zeitabhängige Messung der Emission der Partikel NP-Eu2. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

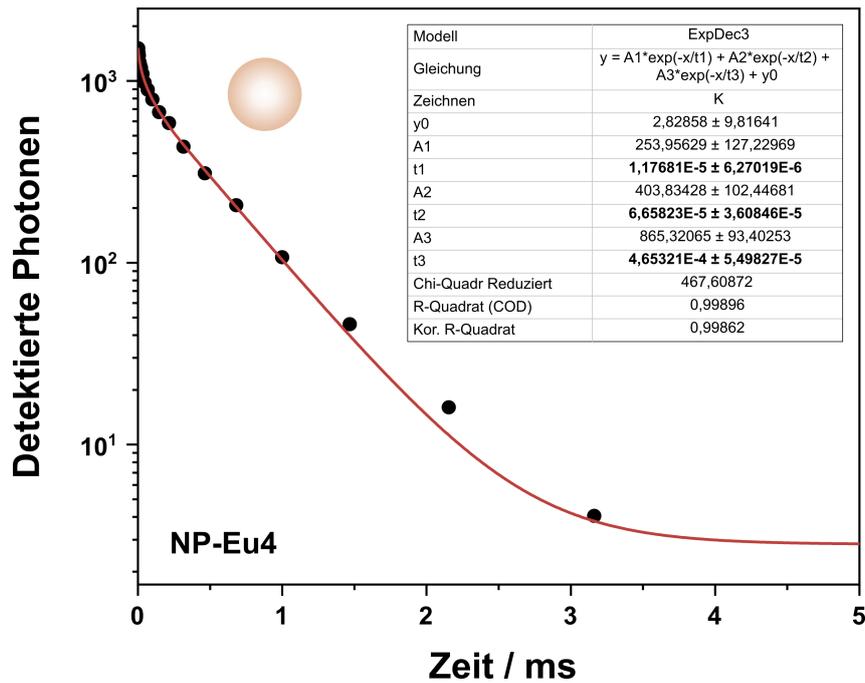


Abbildung B.49.: Zeitabhängige Messung der Emission der Partikel NP-Eu4. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

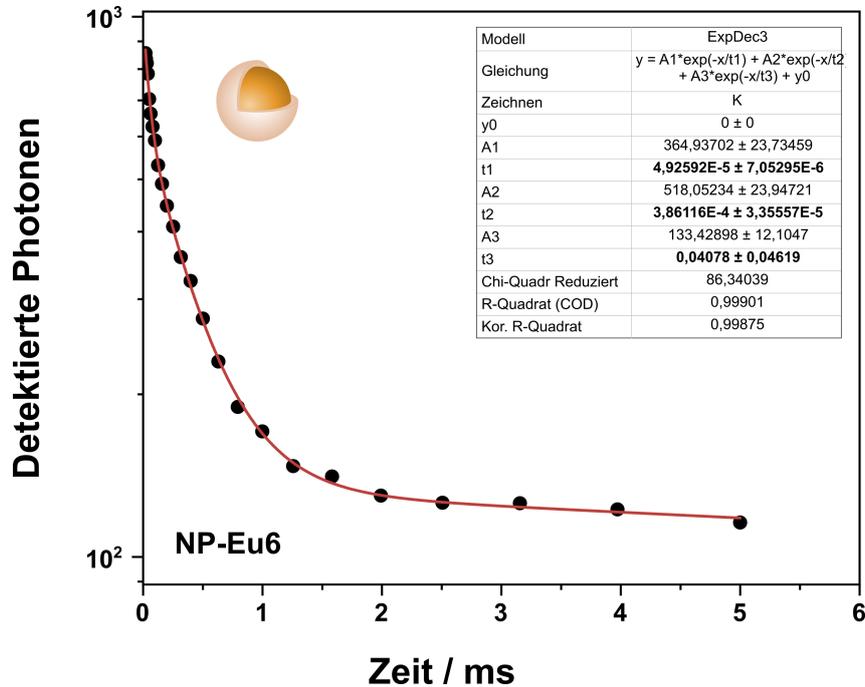


Abbildung B.50.: Zeitabhängige Messung der Emission der Partikel NP-Eu6. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

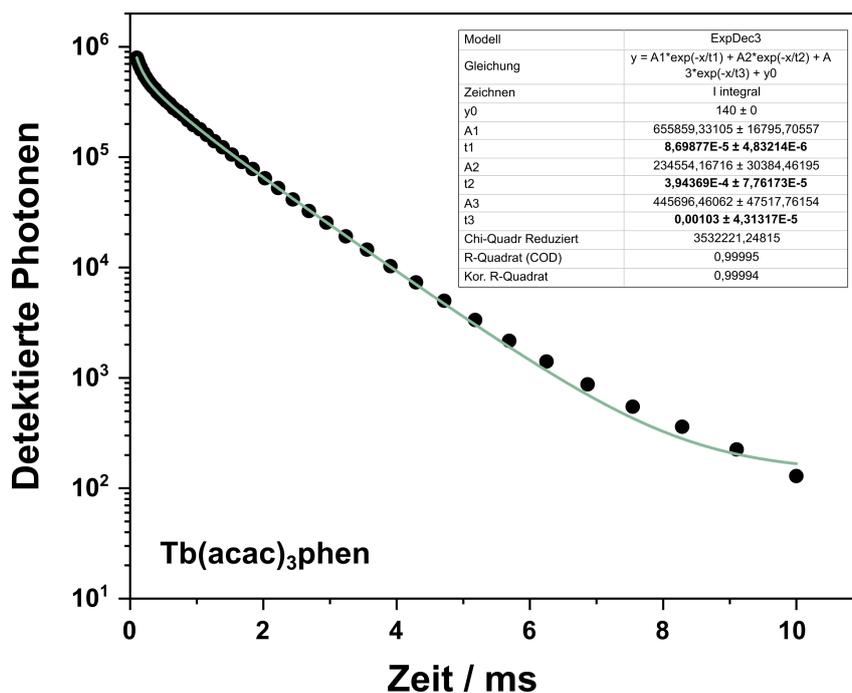


Abbildung B.51.: Zeitabhängige Messung der Emission des Komplexes Tb(acac)₃phen. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm.

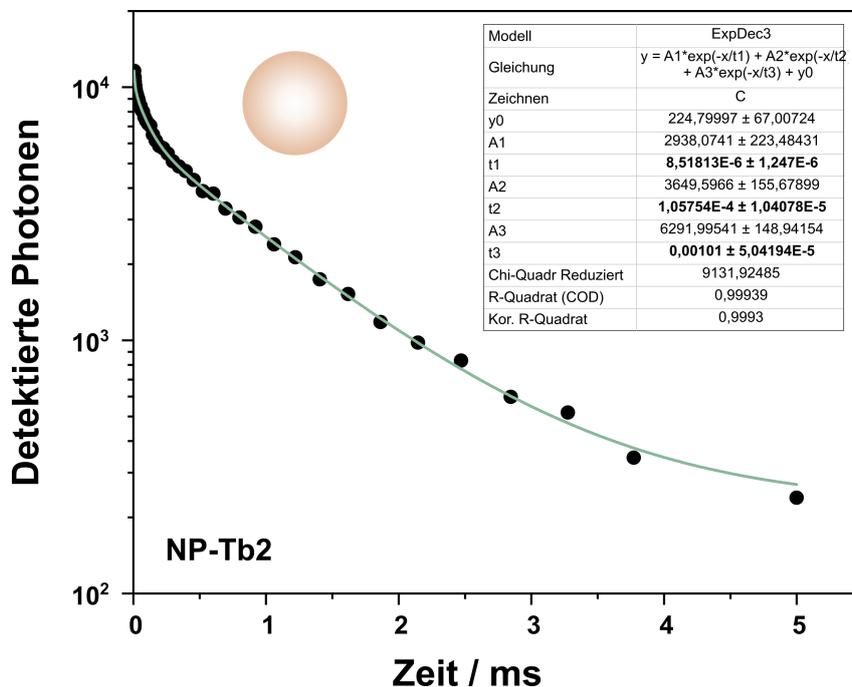


Abbildung B.52.: Zeitabhängige Messung der Emission der Partikel NP-Tb2. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm.

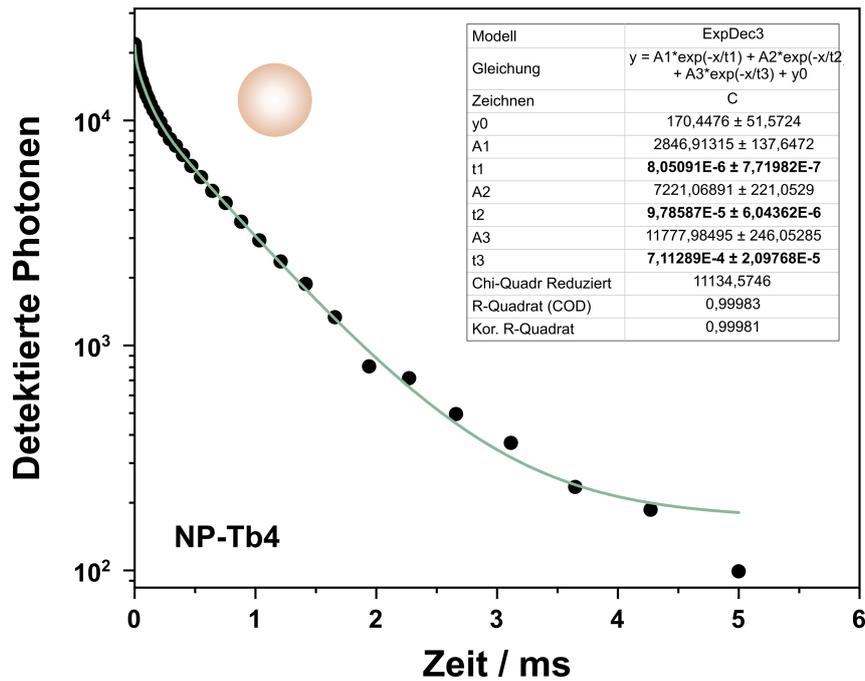


Abbildung B.53.: Zeitabhängige Messung der Emission der Partikel NP-Tb4. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

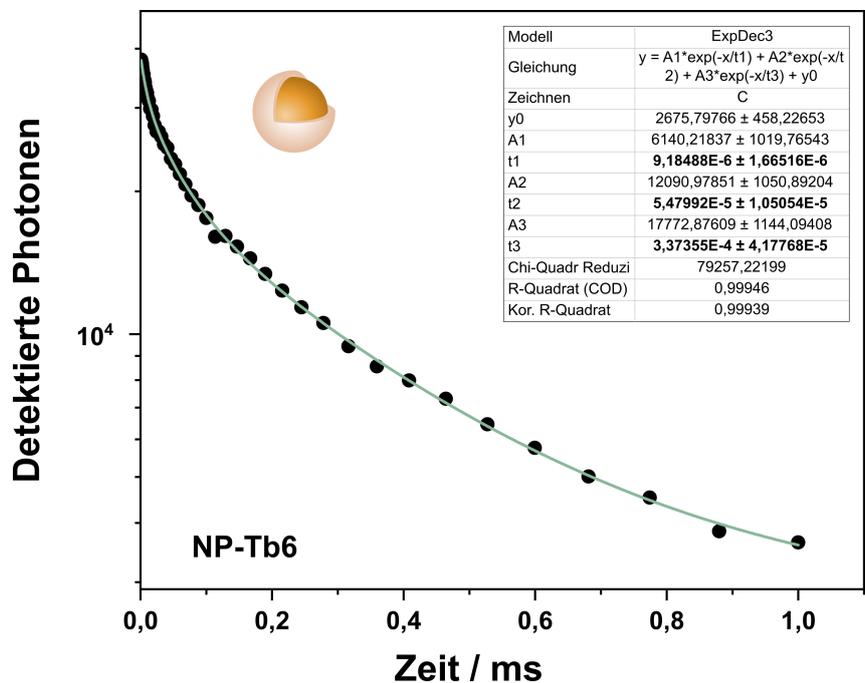


Abbildung B.54.: Zeitabhängige Messung der Emission der Partikel NP-Tb6. Die Photonen wurden am Emissionsmaximum detektiert nach Anregung mit $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$.

B.9. SCXRD Daten

EuBr₃(phen)₂·MeCN

Tabelle B.3.: Kristallographische Daten und Verfeinerungsdetails der SCXRD-Analyse des Komplexes EuBr₃(phen)₂·MeCN. Weitere Daten sind in der Datenbank der CCDC unter der Identifizierungsnummer 2217030 zu finden.

Formel	EuBr ₃ (phen) ₂ ·MeCN
Molare Masse /g·mol ⁻¹	C ₂₆ H ₁₉ Br ₃ EuN ₅
Kristallgröße	793,15
Farbe	0,50 × 0,05 × 0,05
Temperatur /K	farblos
Kristallsystem	150(2)
Raumgruppe	Orthorhombisch
a /ppm	<i>Pna</i> 2 ₁ (no. 33)
b /ppm	2039.33(14)
c /ppm	1418.14(7)
α /°	881.84(5)
β /°	90
γ /°	90
V /pm ³	90
Z	2550,3(3)·10 ⁶
Diffraktometer	4
Strahlung	IPDS 2T
Dichte (berechnet) /Mg·m ⁻³	Mo-K _α 1
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	2,066
F(000)	7,185
Messbereich	1512
Indexbereich	1,749 to 26,748° -25<=h<=25 -17<=k<=17 -9<=l<=11
Aufgenommene Reflexe	24641
Unabhängige Reflexe	5006 [R(int) = 0,0760]
Vollständigkeit	100,0 % (25,242°)
Absorptionskorrektur	Nummerisch ^a
Max./min. Transmission	0,8143 und 0,4535
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Beschränkungen / Parameter	5006 / 1 / 328
Goodness-of-fit on F ²	1,063
R Indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0654
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0678
Max./Min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0,783 and -0,829

^a ausgehend von einem optimierten Modell der Kristallgestalt

$$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$$

Tabelle B.4.: Kristallographische Daten und Verfeinerungsdetails der SCXRD-Analyse des Komplexes $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$. Weitere Daten sind in der Datenbank der CCDC unter der Identifizierungsnummer 2217031 zu finden.

	$[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})(\text{MeCN})(\text{OH})(\text{phen})_2]_2\text{I}_4 \cdot 2\text{MeCN}$
Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{Eu}_2\text{I}_4\text{N}_{12}\text{O}_4$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1764,58
Kristallgröße	$0,12 \times 0,113 \times 0,081$
Farbe	gelblich
Temperatur /K	100(1)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (no. 2)
a /ppm	1090,67(5)
b /ppm	1157,37(5)
c /ppm	1229,03(6)
α /°	86,052(2)
β /°	89,115(2)
γ /°	84,196(2)
V / pm^3	$1539,74(12) \cdot 10^6$
Z	1
Diffraktometer	D8 Venture
Strahlung	Mo- $\text{K}_{\alpha}1$
Dichte (berechnet) / $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1,903
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	4,076
F(000)	838
Messbereich	1,877 to 30,556°
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-17 \leq l \leq 17$
Aufgenommene Reflexe	97205
Unabhängige Reflexe	9415 [R(int) = 0,0559]
Vollständigkeit	99,9 % (25,242°)
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max./min. Transmission	0,7461 und 0,6342
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Beschränkungen / Parameter	9415 / 0 / 355
Goodness-of-fit on F^2	1,095
R Indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0717
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0743
Max./Min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1,695 and -1,109

B.10. PXRD Daten

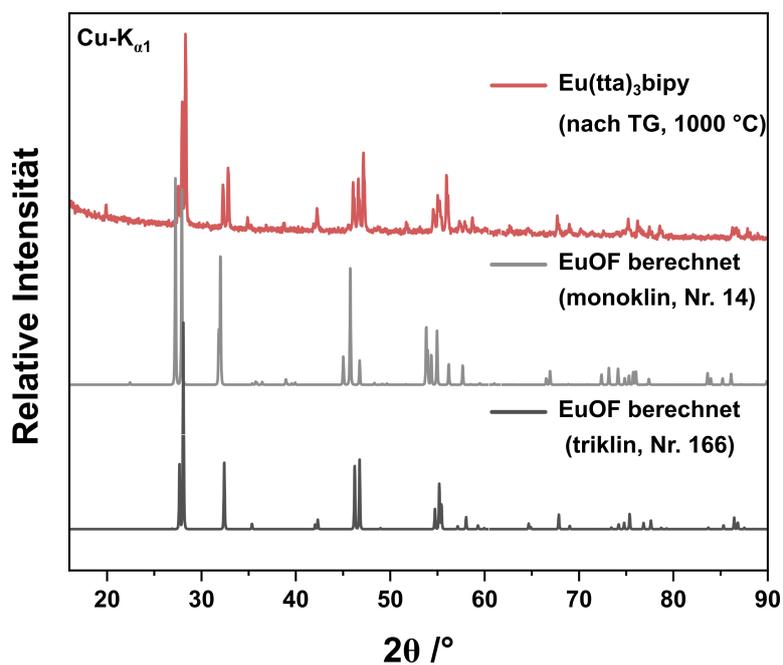


Abbildung B.55.: PXRD von $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{bipy}$ nach TG-Analyse bis 1000 °C im Vergleich mit den simulierten PXRD-Daten von mono- und triklinem EuOF .^[90,91]

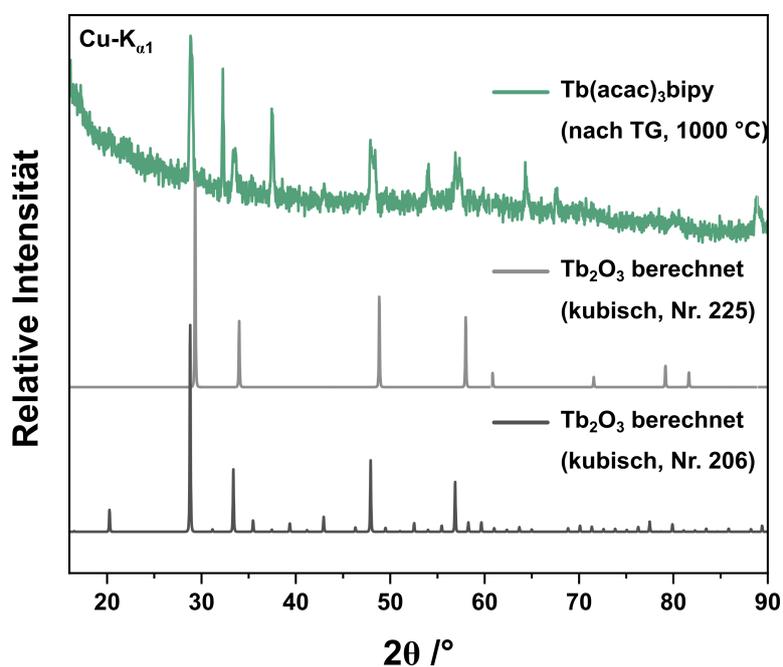


Abbildung B.56.: PXRD von $\text{Tb}(\text{acac})_3\text{bipy}$ nach TG-Analyse bis 1000 °C im Vergleich mit den simulierten PXRD-Daten von kubischem Tb_2O_3 .^[94,95]

C | Weiterführende Informationen zu den Publikationen

Publikation 3

Eingereichtes Manuskript

Supporting Information -

Tuning the Optical Properties of Star-shaped
Gold Nanoshells on a Silica Nanoparticle
Template

Laura C. Straub and Mathias S. Wickleder*

Institute of Inorganic Chemistry, University of Cologne, Greinstraße 6, 50939 Cologne

E-mail: mathias.wickleder@uni-koeln.de

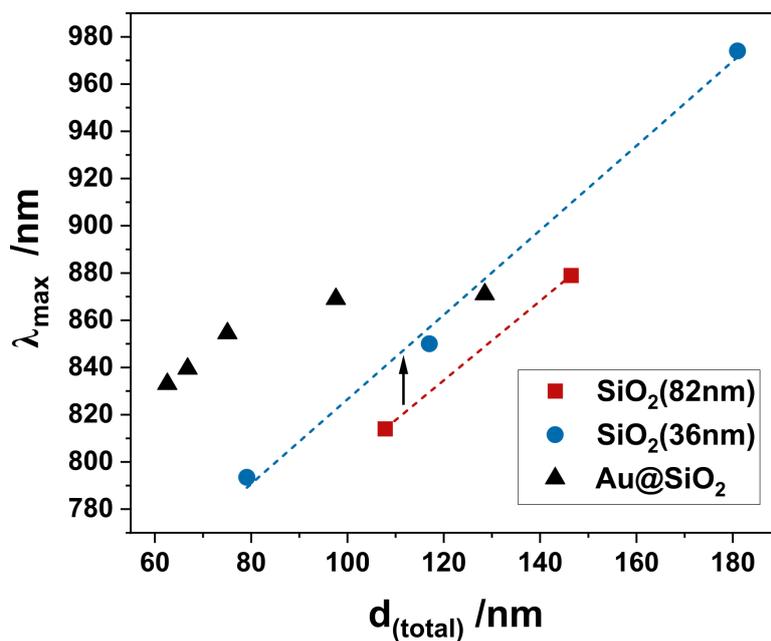


Figure S1: Shell thickness dependent extinction maxima for the SiO₂(82nm)@AuNS (red), SiO₂(36nm)@AuNS (blue) and Au@SiO₂@AuNS (black) nanostructures.

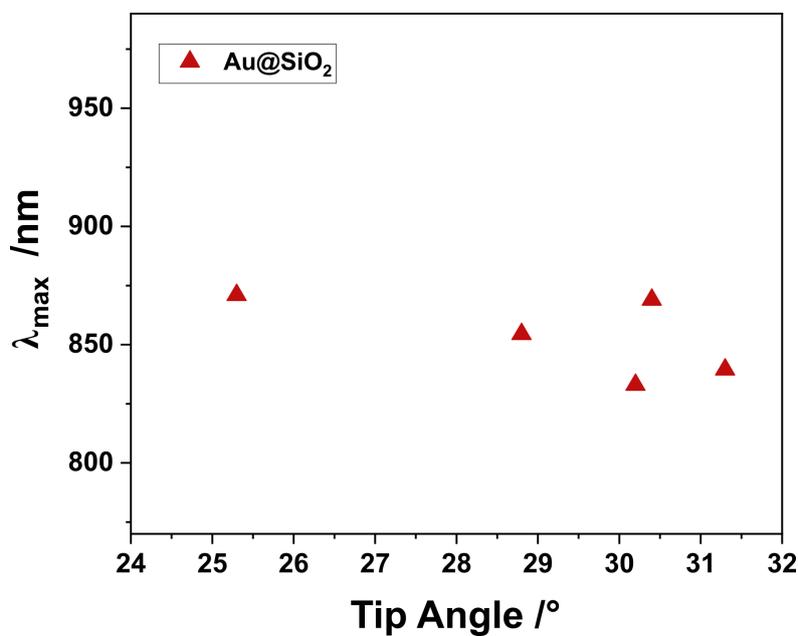


Figure S2: Tip angle dependent excitation maxima of the SPR bands for the core-shell-shell nanostructures AuNP@SiO₂@AuNS(1-5).

D | Danksagung

Zunächst möchte mich bei allen herzlich bedanken, die mich in der Zeit meines Studiums und der Promotion sowohl fachlich als auch persönlich unterstützt haben und somit zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Mathias Wickleder bedanken. Wicky hat mir die Möglichkeit geben, mich stets frei zu entfalten und meine Ideen umzusetzen. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Dr. (h.c.) Sanjay Mathur für die Betreuung und die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises *Wickleder*, die auf unterschiedlichste Weisen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danken möchte ich in diesem Zuge Dr. Alexander Weiz, Dr. Christian Logemann, Dr. Christopher James und Dr. David van Gerven für die chaotische aber dennoch schöne Anfangszeit meiner Promotion in Köln. An dieser Stelle vielen Dank an Petra Lux, die mich vom ersten Tag an begleitet und unterstützt hat. Ein großes Dankeschön geht an Alisha Mertens und Dr. Bertold Rasche für die fachfremden Diskussionen aller Art, die unterhaltsamen Kaffeepausen und vor allem das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit. Bertold danke ich zudem für den wertvollen Input und seine Begeisterungsfähigkeit, ohne die einige Projekte im Sande verlaufen wären. Für die Unterstützung bei den praktischen Arbeiten danke ich all meinen Praktikanten und Absolventen. Besonders danken möchte ich Tabea und Uxi für die gute Zusammenarbeit und die schöne gemeinsame Zeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Arbeitskreisen des Anorganischen Institutes bedanken, vor allem bei dem Arbeitskreis *Ruschewitz* für die kollegiale und hilfsbereite Atmosphäre. Ganz besonders danke ich Dr. Melanie Schmidt (ehem. Werker) für eine unvergessliche Zeit am Institut. Mit dir hat sogar die Praktikumsbetreuung Spaß gemacht und ich bin sehr dankbar, dich kennengelernt zu haben.

Vielen Dank an alle Mitglieder und Operatoren der Geräteplattformen des Departments, die mir den Zugang zu zahlreichen Messmethoden ermöglicht haben. Ich danke vor allem Dr. Stefan Roitsch für die Einweisung und Unterstützung am TEM-Mikroskop. Ich möchte mich bei Silke Kremer, Dr. Ingo Pantenburg, Dr. David van Gerven und Dr. Bertold Rasche für die Messungen und die Unterstützung bei der Aufnahme von Einkristalldaten bedanken. Vor allem nochmals vielen Dank an Bertold für die Auswertung der Einkristalldaten und die endlose Geduld, mir die Festkörperchemie doch noch näher zu bringen. Ebenso danke ich Daniel Moog und Dr. Bertold Rasche für die Aufnahme der PXRD Daten, Dr. Sabine Metzger und Sabine Ambrosius für ihren unermüdlichen Einsatz zur Messung der ICP-MS Proben und Dr. Dirk Hertel für die Bestimmung der Lumineszenz-Lebensdauer. Zudem bedanke ich mich für die Unterstützung in

den verschiedensten Bereichen bei dem Team der Chemikalienausgabe, Herrn Küchenberg und Herrn Volberg sowie Dr. Corinna Hegemann, Thomas Dautert und Jonny. Vielen Dank an Dr. Volker von der Gönna für die stets gute Zusammenarbeit und sein immer offenes Ohr.

Ich danke allen Kooperationspartnern, so auch dem Arbeitskreis *Wickleder* in Siegen. Vor allem vielen Dank an Dr. Matthias Adlung für die Unterstützung bei den Lumineszenz-Messungen. Ein herzliches Dankeschön geht an Prof. Dr. John Capobianco für Möglichkeit einen Auslandsaufenthalt in seinem Arbeitskreis in Montreal zu verbringen. Ich danke allen Mitglieder des Arbeitskreises *Capobianco*, die mich herzlich aufgenommen und immer unterstützt haben. Tausend Dank an Gabrielle Mandl für dein immer offenes Ohr und deine großartige Hilfe vom ersten Tag an. Ich bedanke mich bei Alain Tessier für die wertvollen Tipps und die zahlreichen ICP-MS Messungen.

Vor allem möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken. Ihr habt mich über die Promotion hinaus immer unterstützt, mir zugehört und mich in meinen Entscheidungen bestärkt. Ich danke dem Aparillonensemble (Ines, Finja und Hanna) und Pauli, dass ihr seit dem ersten Semester immer an meiner Seite wart und das Bachelorstudium in jeglicher Hinsicht bereichert habt. Ich bin unendlich dankbar euch alle, trotz der Distanzen die mittlerweile zwischen uns liegen, immer noch in meinem Leben zu haben. Pauli, vielen Dank für deine Unterstützung beim Korrekturlesen (vor allem von korrekter Aussprache her).

Zuletzt möchte ich Sebastian vielmals für seine sowohl fachliche als auch emotionale Unterstützung danken. Du warst mir immer eine große Stütze und mit dir war geteiltes Leid immer halbes Leid. Vielen Dank dafür!

... *it's done.*

E | Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere an Eides statt, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen und eingebundenen Artikeln und Manuskripten - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine Veröffentlichung der Dissertation vor Abschluss der Promotion nicht ohne Genehmigung des Promotionsausschusses vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Ordnung sind mir bekannt. Darüber hinaus erkläre ich hiermit, dass ich die Ordnung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und zum Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten der Universität zu Köln gelesen und sie bei der Durchführung der Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten und der schriftlich verfassten Dissertation beachtet habe und verpflichte mich hiermit, die dort genannten Vorgaben bei allen wissenschaftlichen Tätigkeiten zu beachten und umzusetzen. Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht.

Köln, den 17.12.2022

Laura Christine Straub

Teilpublikationen:

Laura C. Straub, Mathias S. Wickleder, Bertold Rasche

Selenous Acid in an Aromatic Framework: Insights Into a Temperature-Sensitive Internal Redox System from the Solid State

Inorganic Chemistry **2022**, *61*, 3641–3648

Laura C. Straub, John A. Capobianco, Mathias S. Wickleder

Growing Gold Nanostars on SiO₂ Nanoparticles: Easily Accessible, NIR Active Core–Shell Nanostructures from PVP/DMF Reduction

Chemistry **2022**, *4*, 647–654

Laura C. Straub, Mathias S. Wickleder, Bertold Rasche

The Impact of 1,10-Phenanthroline Induced Intermediate Valence on the Luminescence of Divalent Europium Halides

Inorganic Chemistry **2023**, *62*, 497–507