

## Zusammenfassung

Zentraler Punkt dieser Arbeit war der Phasentransfer von Nanopartikeln aus unpolaren Lösungsmitteln in wässrige Lösungen. Die zum Phasentransfer gewählte Methode tauscht die ursprünglichen Liganden gegen wasserlösliche Polymere aus. Die verwendeten Polymere basierten auf wasserlöslichem Poly(ethylene oxid), PEO, welches so funktionalisiert wurde, dass es geeignete funktionelle Gruppen zur Bindung an die Nanopartikeloberfläche bekam. Amino- und Mercapto-funktionelle Gruppen wurden als bindende Gruppen verwendet.

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem Phasentransfer von auf CdSe basierenden Halbleiternanopartikeln. Die CdSe Nanopartikel werden durch die „hot-injection“-Technik mittels einer „grüneren“ Methode synthetisiert. Der Einfluss des Anteils an Phosphonsäure (tetradecylphosphonic acid, TDPA), die bei der Synthese von CdSe als koordinierender Ligand wirkt, wurde in Hinblick auf die Kinetik des Wachstums und die Eigenschaften der CdSe Nanopartikel erforscht. Mit sinkendem TDPA Anteil konnte eine Beschleunigung des Partikelwachstums beobachtet werden (wobei ein sehr geringer TDPA Anteil zu einem unkontrollierten Reaktionsverlauf führt), während die Quantenausbeute abnahm. Für alle weiteren, im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Synthesen wurde der höchste TDPA Anteil (0,9 Gew.-%) verwendet. Um robustere CdSe/CdS Nanopartikel herzustellen wurde der CdSe Kern der Nanopartikel mit einer anorganischen CdS Hülle, einem Material mit größerer Bandlücke, beschichtet. Außerdem wurden noch stabilere CdSe/CdS/ZnS core/shell/shell Nanopartikel über eine „one pot synthesis“ hergestellt. Alle synthetisierten Nanopartikel wurden über Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie, XRD und TEM charakterisiert.

Zur Herstellung von Poly(ethyleneoxid) Liganden, die funktionelle Aminogruppen enthalten wurden zwei Synthesewege eingesetzt. Einerseits wurden die Blockcopolymere Poly(ethyleneoxid)-*b*-(ethyleneimin), PEO-*b*-PEI, durch kationische Ringöffnungspolymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin hergestellt, wobei Tosyl-PEO als Makroinitiator wirkte. Drei verschiedene Polymere mit unterschiedlicher Länge des PEI Blocks (5, 10 und 20 PEI Einheiten) wurden synthetisiert. Andererseits wurde PEO durch eine Diisocyanat-Kupplungs-Reaktion mit verschiedenen Aminogruppen enthaltenden Molekülen verbunden. Außerdem wurden, neben linearen Polymeren durch Kupplung von PEO an Diethylentriamin oder Pentaethylenhexamin, auch verzweigte, durch Kupplung von zwei PEOs an einen PEI-Kern mit kleinerem molekularem Gewicht, hergestellt.

Liganden mit Mercaptogruppen als bindende Gruppe wurden ebenfalls über zwei Methoden hergestellt. Bei dem ersten Ansatz wurde Mercaptopropionsäure an PEO-Monomethylether gebunden, was lineare Polymere unterschiedlicher Länge mit einer Mercaptogruppe an einem Ende der Polymerkette ergab. Auf diese Weise wurden auch Liganden mit zwei Mercaptogruppen hergestellt, wobei von PEO mit zwei Hydroxylgruppen an einem Ende der Polymerkette ausgegangen wurde. Auf PEO basierende Liganden mit mehreren Mercaptogruppen und verzweigter Struktur wurden über eine Michael-Reaktion zwischen der Acrylat-Endgruppe von Acrylat-funktionalisiertem PEO und der Mercaptogruppe eines Moleküls mit vier Mercaptogruppen hergestellt. Drei verschiedene Typen von Liganden mit ein, zwei oder drei PEO Verzweigungen, die entsprechend drei, zwei oder eine Mercaptogruppe enthielten wurden synthetisiert. Die Charakterisierung der PEO Liganden mit Mercapto- und Amionfunktionalisierung erfolgte über NMR Spektroskopie und GPC, um die gewünschte Struktur zu bestätigen.

Der Ligandenaustausch wurde bei einem hohen Überschuss an aminofunktionalisierten Liganden durchgeführt. Die Zugabe von Fällungsmittel für die neuen stabilisierenden Liganden ermöglichte eine Abtrennung der ursprünglichen Liganden. Die erhaltenen, mit PEO stabilisierten Nanopartikel sind gut in Wasser löslich, wobei alle ihre Eigenschaften erhalten bleiben. Die kolloidalen Nanopartikel Lösungen sind über Monate stabil und unempfindlich gegenüber der Ionenstärke der Lösung. In Lösungen mit einem niedrigen

pH-Wert haben die Nanopartikel, bedingt durch Protonierung der Aminogruppen, geringere Photolumineszenzen, wodurch die Lösungen eine geringere Stabilität als bei höherem pH-Wert besitzen. Die Photolumineszenz der in Wasser transferierten Nanopartikel sind generell geringer im Vergleich zu denen von Nanopartikeln in Chloroform. Nur im Falle von Liganden mit kleinerem Bindungsblock und kurzen PEO Block wird die Photolumineszenz nicht gesenkt. Sie ist manchmal allerdings sogar höher als jene von in Chloroform gemessenen Partikeln. Die gleiche Methode für den Ligandenaustausch wurde neben Halbleitern auch bei magnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoPt}_3$  Nanopartikeln angewendet um mittels aminofunktionalisierten PEOs wasserlösliche Partikel zu erhalten.

In Abhängigkeit von dem [Amino-funktionalisiertes Polymer]/Nanopartikel Verhältnis während des Ligandenaustausches, was die Anzahl von den an die Nanopartikel bindenden Polymeren angibt, kann die Struktur der Nanopartikel-Polymer Konjugate beeinflusst werden. Bei einem niedrigen Verhältnis bilden sich wurmförmliche, während bei einem hohen Anteil sphärische Konjugate in der wässrigen Lösung beobachtet werden. Die Struktur kann ebenfalls durch den verwendeten Liganden-Typ gesteuert werden. Die Ausbildung von wurmförmlichen Konjugaten wird gefördert, wenn der bindende Aminoblock klein ist. Alle beobachteten Änderungen können qualitativ durch das Packungsparameter Modell beschrieben werden.

Für eine weitere Steigerung der Stabilität von Polymer-Nanopartikel Konjugaten wurde eine vernetzende Reaktion zwischen den die Nanopartikel umgebenden verzweigten PEO2000-PEI Einheiten mit Hexamethylendiisocyanat untersucht. Obwohl die Reaktion, die durch IR-Spektroskopie charakterisiert wurde, erfolgreich verlief ohne Beeinträchtigung der Nanopartikel, konnte die Stabilität, wie nach chemischen und Langzeitstabilitätstests beurteilt werden konnte, nicht gesteigert werden. Eine weitere Optimierung der Ligandenarchitektur und der Einsatz eines geeigneten Vernetzungsmittels sind erforderlich um bessere Charakteristiken von Nanopartikeln mit vernetzter organischer Hülle zu erhalten.

Die gleiche Ligandenaustausch Methode wurde im Fall der Mercapto funktionalisierten PEO Liganden eingesetzt. Wässrige Lösungen von Nanopartikeln, die mit Mono-Mercapto-funktionalisiertem PEO umgeben werden, erwiesen sich als stabiler als die mit Mono-Amino Liganden stabilisierte Nanopartikel. Dieses Verhalten resultiert aus der stärkeren Bindung von Mercaptogruppen und die dadurch schwierigere Dissoziation von der Nanopartikeloberfläche, was ein Resultat der weniger starken Wasserstoffbrückenbindungen von Merkaptogruppen ist. Die Lumineszenz ist geringer für Nanopartikel, die mit Merkapto-funktionalisiertem PEO stabilisiert wurden. Trotzdem ist sie auch in diesem Fall für Nanopartikel noch hoch genug, um sie für weitere interessante Experimente einzusetzen. Die Größe der Nanopartikel-Polymer-Konjugate wurde durch dynamische Lichtstreuung ermittelt und steigt bei längerer Polymerkette. Nanopartikel, stabilisiert mit verzweigten PEO Liganden eines niedrigeren molekularen Gewichtes, weisen in Wasser unwesentlich größere hydrodynamische Radien auf, als in Chloroform gelöste Nanopartikel mit den ursprünglichen Liganden.

Die Photostabilität der Nanopartikel, die mit Mercapto-funktionalisiertem PEO stabilisiert sind wurde untersucht und mit den Eigenschaften von Nanopartikeln, beschichtet mit Mercaptopropionsäure, verglichen. In allen Fällen erwiesen sich Nanopartikel mit einer dichten Polymerhülle als stabiler im Vergleich zu den mit Mercaptopropionsäure stabilisierten Nanopartikeln.

Die Anlagerung von auf PEO basierenden Liganden, welche sich sowohl in Hinblick auf die Bindungsgruppe, als auch durch die Molekulare-Architektur unterscheiden, an Nanopartikel ermöglicht eine Einstellung der Eigenschaften von Nanopartikel-Polymer-Konjugaten. Die unterschiedliche Ligandenarchitektur ermöglicht ebenfalls eine Voraussage und Steuerung der finalen Struktur der Konjugate.