

---

# Fluoreszenzmarkierung mit Fluram bei hoher Funktionalgruppendichte



**Fraunhofer** Institut  
Angewandte  
Polymerforschung

---

Falko Pippig

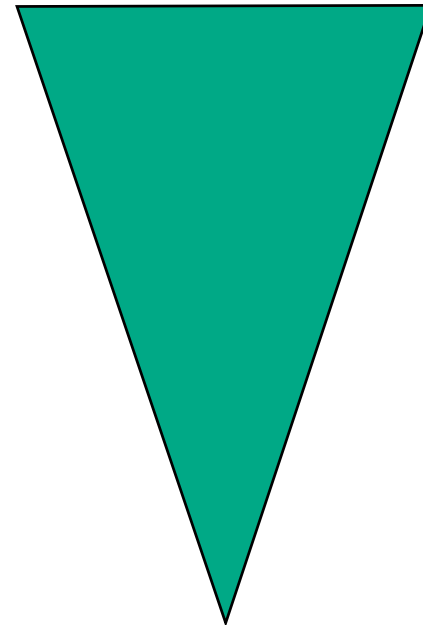
---

# Fluoreszenzmarkierung mit Fluram bei hoher Funktionalgruppendichte

---

## Übersicht

- 1) Bindung organischer Moleküle auf PE
- 2) Fluoreszenzmarkierung
- 3) Fluram
- 4) Einfache Amine
- 5) Polyamine
- 6) Dendrimere
- 7) Zerfallsuntersuchungen
- 8) Zusammenfassung



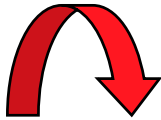


# Nachweis der erfolgreichen Anbindung

Herausforderung:

- polyfunktionelle Oberflächen
- Konzentration im Bereich von  $\text{nmol cm}^{-2}$

Lösung:



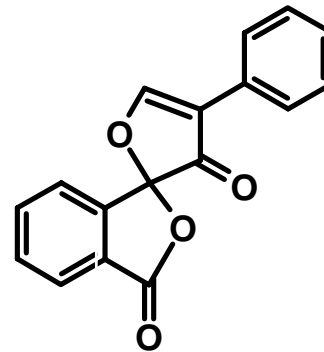
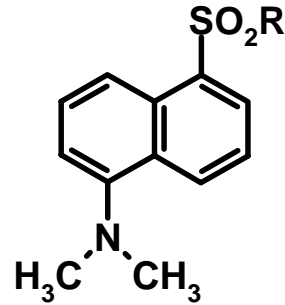
Kombination: selektive chemische Reaktionen (Derivatisierung bzw. Markierung) + instrumentelle Analytik

Fluoreszenzmarkierung:

- Umsetzung zu fluoreszierenden Gruppen
- Nutzung der guten Empfindlichkeit d. Fluoreszenz ( $10^{-16} \text{ mol cm}^{-2} \sim 0,6 \text{ Moleküle } \mu\text{m}^{-2}$ )

# Beispiele für Markierungsfarbstoffe

Nachweisreagenz	Gruppe
Dansylcadaverin (R <sub>1</sub> )	COOH
Dansylchlorid (R <sub>2</sub> )	OH
Dansylhydrazin (R <sub>3</sub> )	C=O
Fluorescamin (Floram)	NH <sub>2</sub>



Floram

Ziel: Funktionalgruppen-selektive Fluorophore



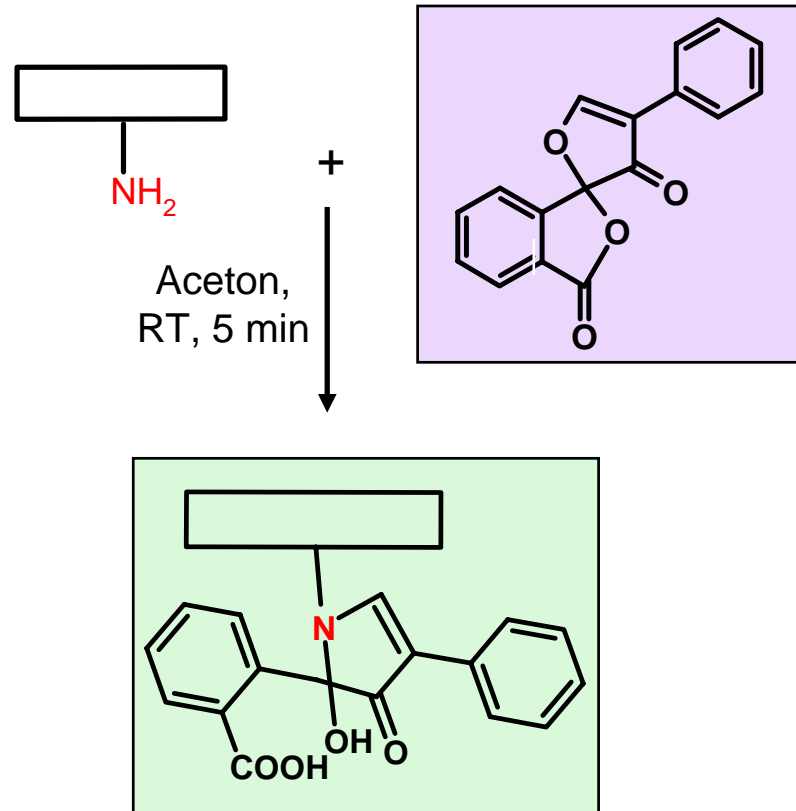
# Markierung primärer Amine mit Fluram

*Ursprung:* Analytik von primären Aminen und Aminosäuren in wässriger Lösung (M. Weigele et al. 1972)

*Exp. Bedingungen:*

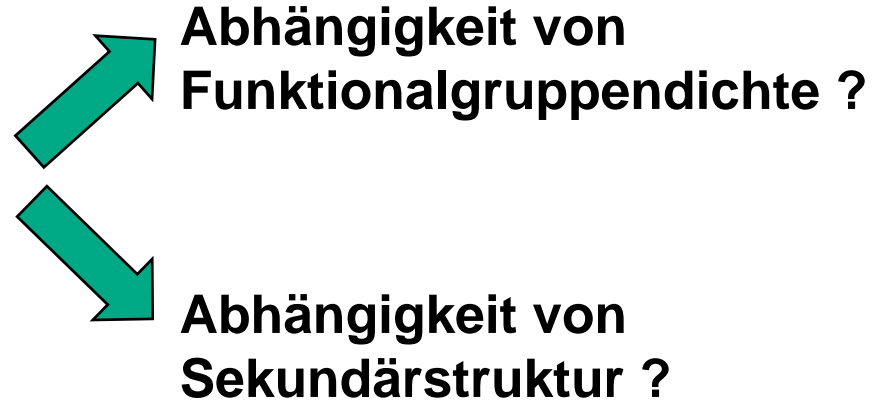
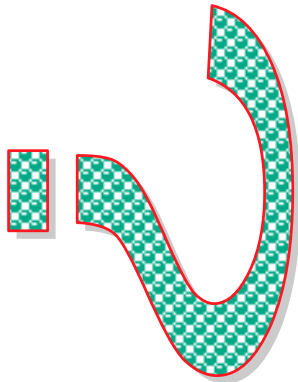
- Anregung: 390 nm
- Emission: 475 – 490 nm
- Messung: Puffer (pH = 9)

*V. B. Ivanov et al. (1996):*  
Derivatisierung von primären Aminen auf PE



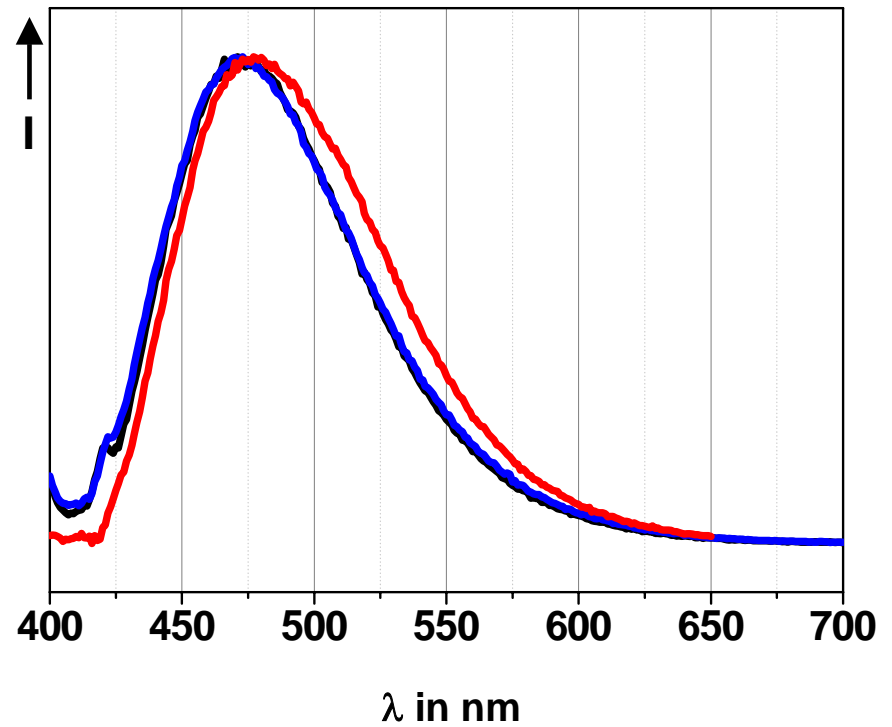
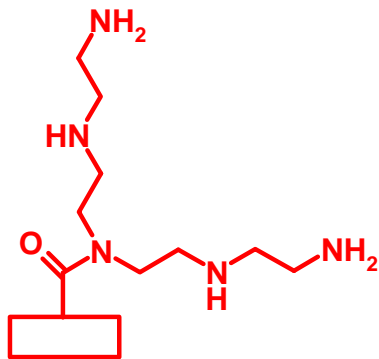
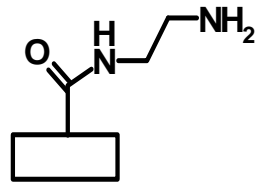
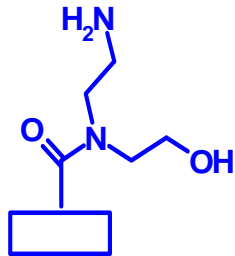
# Beobachtung und systematische Untersuchung

unterschiedliche  
Fluoreszenzbanden  
oberflächengebundener  
Amine

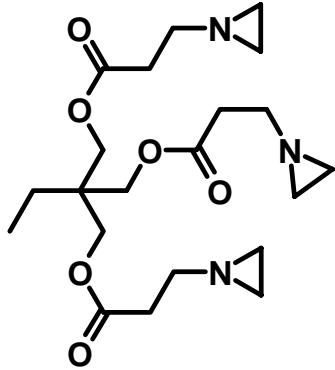


**Strategie:** Anbindung systematisch  
ausgewählter Amine – Analyse durch  
Fluoreszenzspektroskopie + XPS

# Spektren einfacher Amine

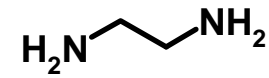


# Poly(amine) – ATA-DAE



Trimethylolpropantris-(β-aziridino)-propionat

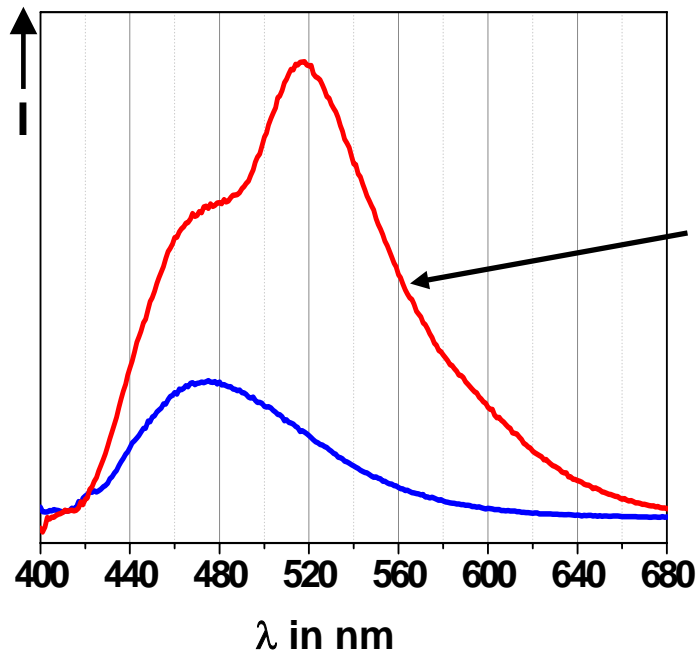
ATA



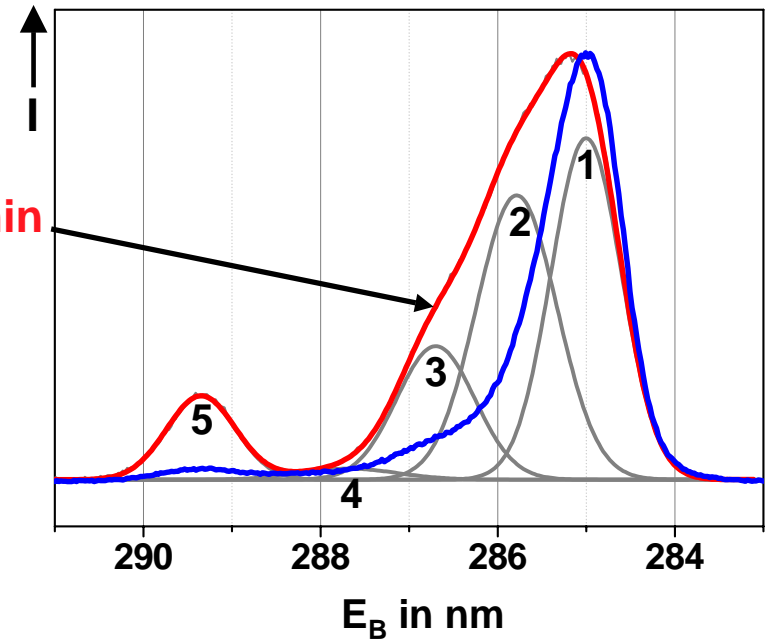
1,2-Diaminoethan

DAE

# Spektren von Polyaminen – poly(ATA-DAE)



Polyamin

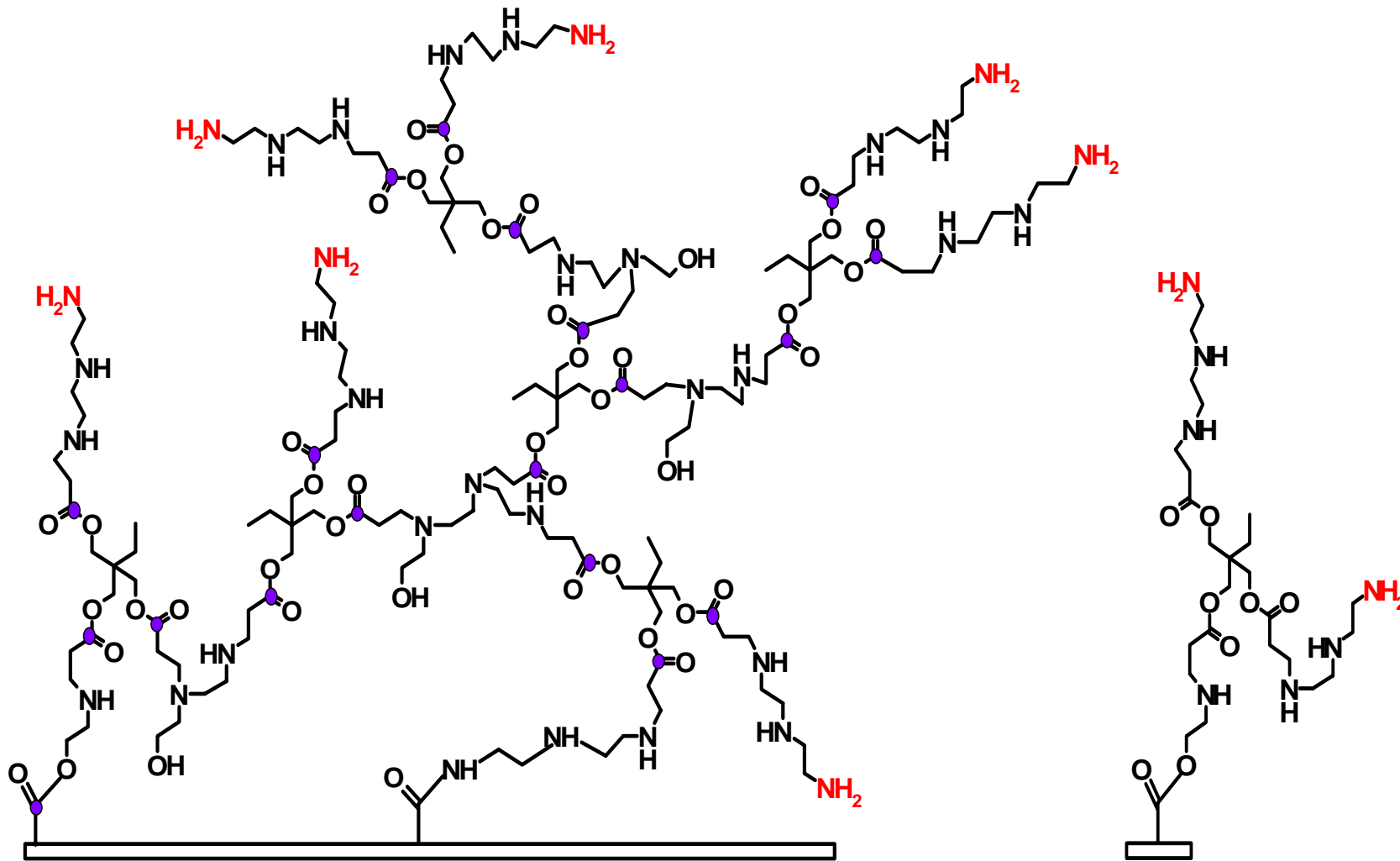


XPS:

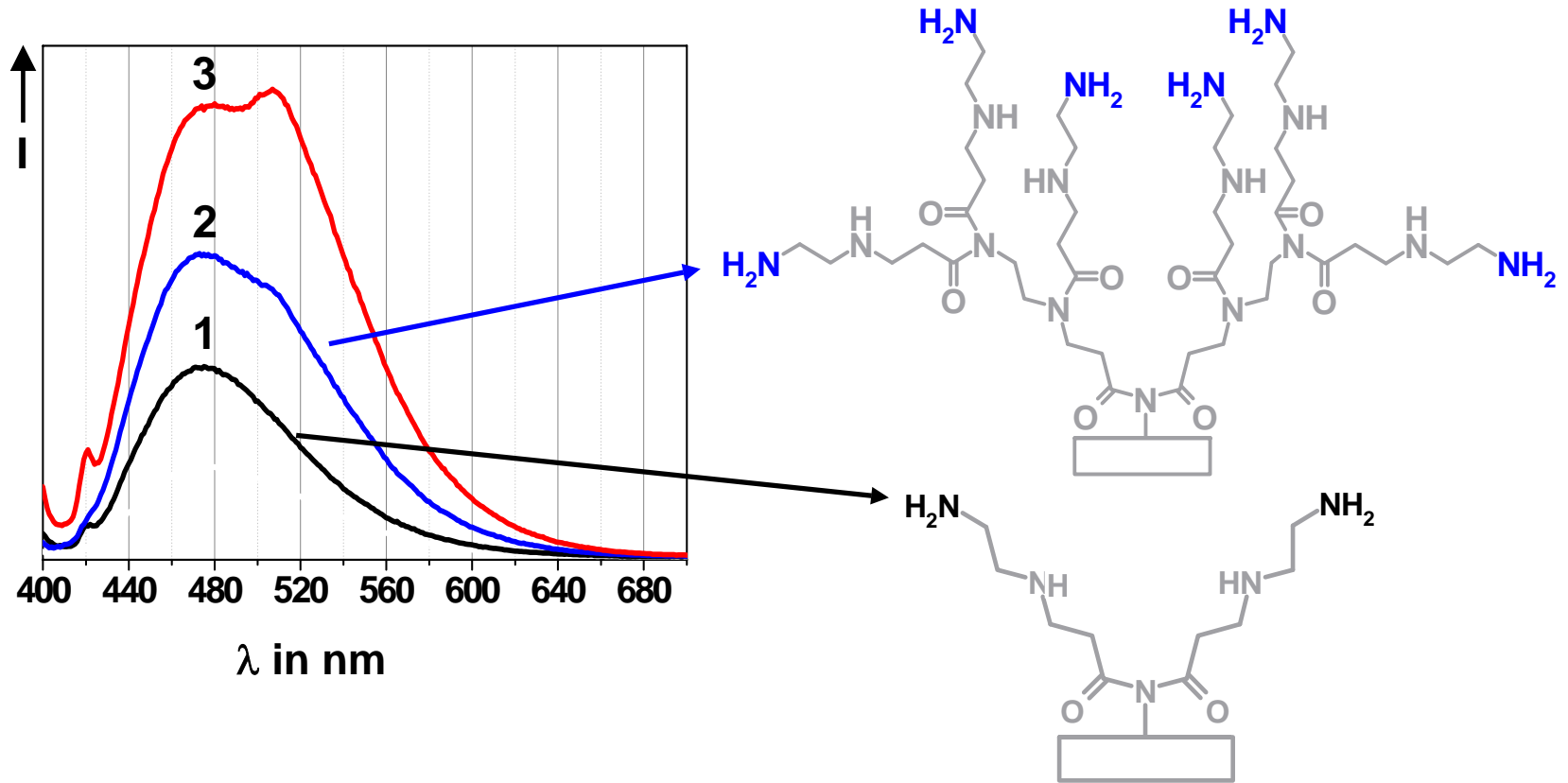
COOR (Polyamin): 10 C-%  
 COOR („Monoamin“): 3 C-%

- 1 C-C/CH
- 2 C-N
- 3 C-O/O=C-O-C
- 4 O=C-NH
- 5 O=C-OR



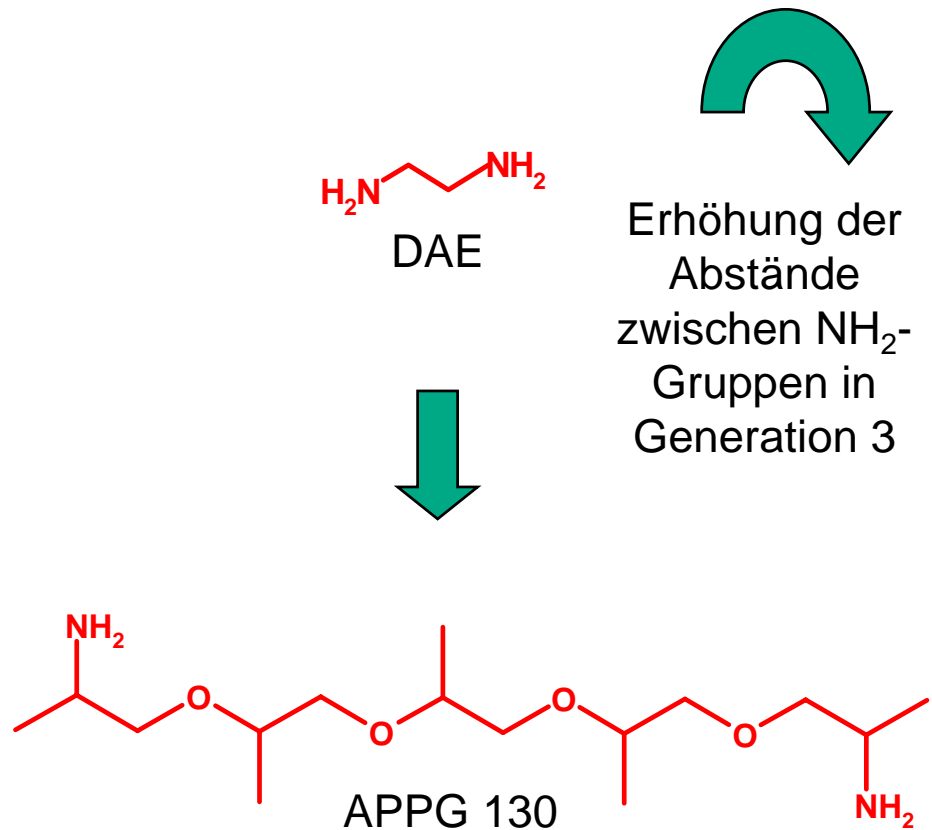
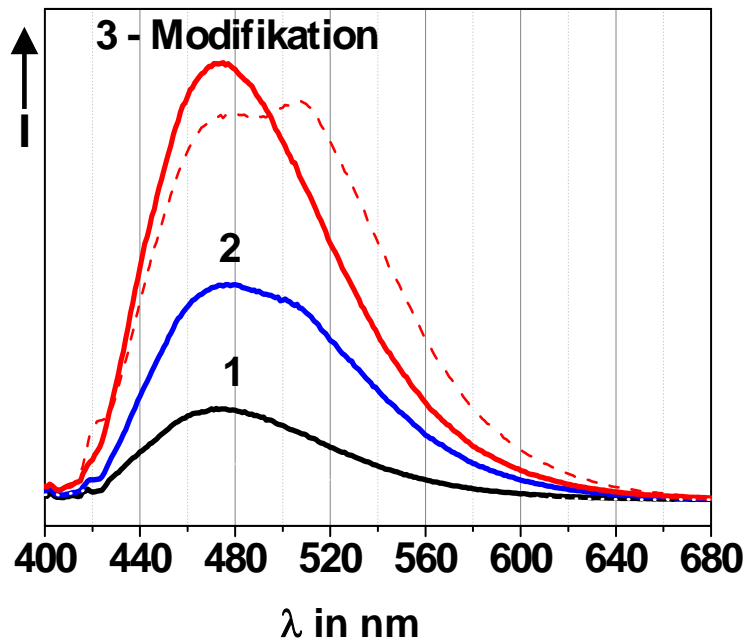


# Schrittweise Erhöhung der Funktionalgruppendichte



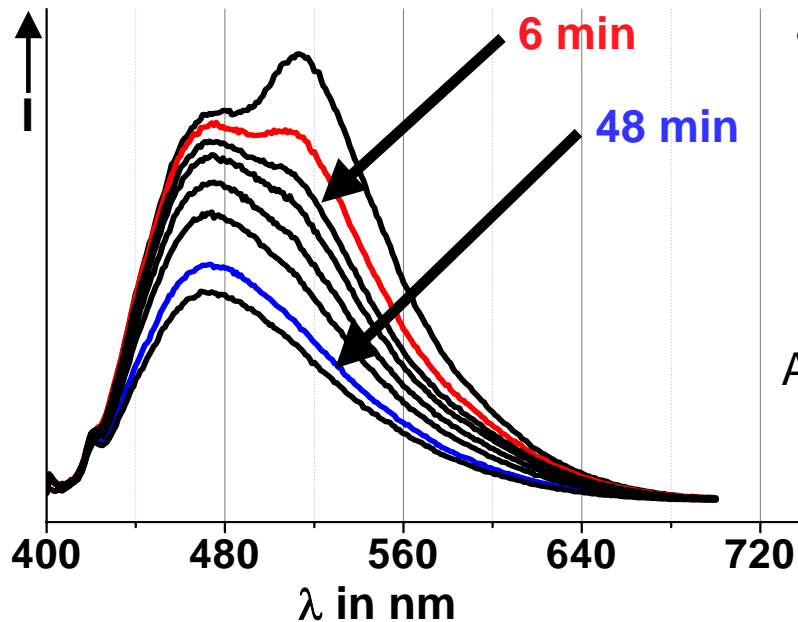
XPS: Anstieg N und O-Konzentration

# Modifiziertes Dendrimer



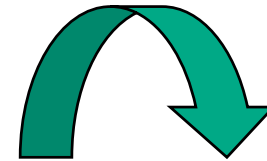
XPS: 3. Generation starker Anstieg der Sauerstoff-konzentration

# Zerfallsuntersuchungen

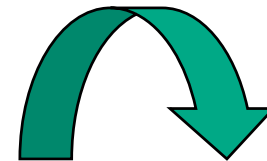


photolytische Dekomposition  
des Markierungsproduktes

- Bandenform ist eine Funktion der Zeit
- schnelle Abnahme der Intensität beim rotverschobenen Maximum



Abnahme der Oberflächenkonzentration  
an Farbstoff



Verminderung der Wechselwirkungen  
zwischen den Molekülen

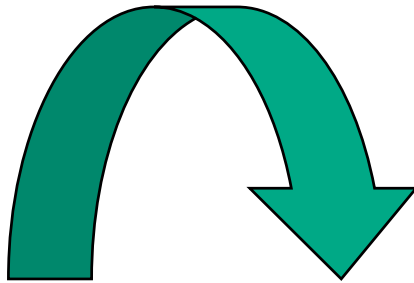
# Zusammenfassung



- geringe Dichte: ähnliche Bandenform
- größere Dichte (Polyamine): Schulter + rotverschobenes Maximum
- Dendrimer: stufenweise Erhöhung der Funktionalgruppendichte
- Erhöhung des Abstandes in 3. Generation → kein rotverschobenes Maximum
- Abnahmegeschwindigkeit der Intensität des rotverschobenen Maximums ist größer

# Schlussfolgerung

quantitative Bestimmung + Indikator für  
regional erhöhte Dichten



kein Quenching

mögliche Erklärung: Wechselwirkung zwischen  
den Fluorophoren (J-Aggregate, Excimere,  
Twistet Intramolecular Charge Transfer (TICT))