

Goldnanopartikel mit kovalent angebundenen Polymerketten**

Stefan Nuß, Henrik Böttcher, Hellmuth Wurm und
Manfred L. Hallensleben*

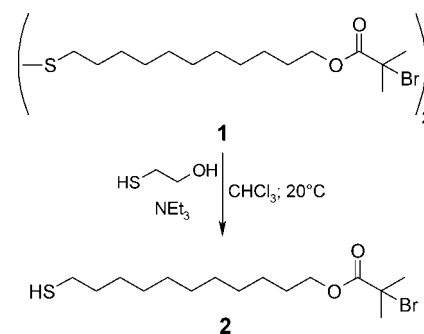
Thiostabilisierte Goldnanopartikel (Au-NPs) finden seit einigen Jahren ein großes Interesse^[1] aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten in so unterschiedlichen Gebieten wie der Nanoelektronik und -optik oder der DNA-Diagnostik.^[2]

Präparativ leicht zugänglich sind alkanthiostabilisierte Au-NPs, die man mit enger Teilchengrößenverteilung herstellen kann und die sich durch eine relativ hohe Stabilität auszeichnen.^[3] Über Platzwechselvorgänge ist es möglich, die Hülle dieser organisch-anorganischen Hybridmaterialien unterschiedlich zu funktionalisieren, um so die Eigenschaften der Teilchen kontrolliert zu verändern und die Oberfläche für weitere Reaktionen zugänglich zu machen.^[4]

Au-NPs mit einer kovalent über einen „Grafting-from“-Mechanismus angebundenen Polymerhülle sind bisher lediglich zweimal beschrieben worden.^[5] Die seit Mitte der 90er Jahre bekannte^[6] „lebende“-kontrollierte radikalische Polymerisation nach dem Mechanismus der Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP), ist bisher noch nicht für die Synthese von polymerumhüllten Au-NPs angewendet worden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die ATRP zur Herstellung von kovalent angebundenen Polymerschichten und sogar zur Erzeugung von Blockcopolymeren auf unterschiedlichen Oberflächen eingesetzt werden kann.^[7]

Eine Polymerhülle ist interessant für die Steuerung von Oberflächeneigenschaften, für eine chemische und thermische Stabilitätssteigerung sowie – bei Verwendung von funktionellen Monomeren – für die Bereitstellung von funktionellen Gruppen in den angebundenen Polymerketten zur weiteren Modifizierung. Hier zeigen wir, dass bei Anwendung der ATRP eine Pfropfung mit Polymerketten auf einfache Weise durchgeführt werden kann.

Der C₁₂S-Rest an dodecanthiostabilisierten Au-NPs lässt sich, über Platzwechselvorgänge, durch das Thiol **2** ersetzen. Dieses kann aus der literaturbekannten Verbindung **1**^[7d] durch Spaltung der Disulfidbindung synthetisiert werden (Schema 1). **2** enthält als Bausteine eine Thiolgruppe zur Anbindung an die Goldoberfläche und eine α -Bromostereinheit, die als Initiatorgruppe für eine ATRP-Polymerisation geeignet ist. Die Platzwechselvorgänge führen somit zu Au-NPs, die an der Oberfläche mit Initiatoren für die Auslösung einer „lebenden“-kontrollierten radikalischen Polymerisation



Schema 1. Synthese des Thiolinitiators **2**. Dieses Molekül kann über die Thiolgruppe an die Goldoberfläche angebunden werden und weist außerdem mit der α -Bromostereingruppe eine Initiatoreinheit für die ATRP-Polymerisation auf.

funktionalisiert sind. Das Verhältnis von **2** zu Dodecanthiol kann auf der Oberfläche in engen Grenzen eingestellt und durch ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft werden. Durch Kombination mit thermogravimetrischer Analyse (TGA) lässt sich die Zahl der Initiatorgruppen pro mg Au-Kolloid berechnen, was bei der Polymerisation die Einstellung eines definierten Initiator-Katalysator-Verhältnisses erlaubt.

Die ATRP-Polymerisation ausgehend von initiatorderivatisierten Au-NPs wird mit CuBr/Me₆tren (Me₆tren = Tris(2-dimethylaminoethyl)amin) durchgeführt (Abbildung 1). Mit diesem Katalysatorsystem gelingt die Polymerisation von *n*-Butylacrylat bei Raumtemperatur.^[8] Dynamische Vorgänge



Abbildung 1. Erzeugung der Polymerhülle auf den Au-NPs; *n*BuA = *n*-Butylacrylat.

auf der Oberfläche wie das Ablösen von Initiator-molekülen oder thermische Initiierung des Monomers werden bei diesen Reaktionsbedingungen weitgehend unterdrückt. Der organische Anteil dieser neuartigen organisch-anorganischen Hybridverbindungen beträgt nach der Polymerisation z. B. 90 % (TGA). Das ¹H-NMR-Spektrum und die mit Dynamischer Differenzkalorimetrie erhaltene Glasübergangstemperatur der Au-NP-gebundenen Polymerketten ähneln den Ergebnissen, die man bei Untersuchungen an freiem Poly(*n*-butylacrylat) erhält.

TEM-Aufnahmen zeigen, dass auch nach der Pfropfpolymerisation die Au-NPs als individuelle Partikel vorliegen (Abbildung 2). Die beobachteten Goldkerne weisen vor und nach der Pfropfung eine ähnliche Größenverteilung mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2 nm auf.

Da durch den hohen Energieeintrag das Polymer zerstört wird, gelingt es mit dieser Methode nicht, die Polymerhülle

[*] Prof. Dr. M. L. Hallensleben, Dipl.-Chem. S. Nuß,
Dipl.-Chem. H. Böttcher, Dr. H. Wurm
Institut für Makromolekulare Chemie
Universität Hannover
Am Kleinen Felde 30, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-4996
E-mail: hallensleben@mbox.imc.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Weller, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, für die Anfertigung der TEM-Bilder und Herrn Prof. Dr. M. Möller und Dipl.-Chem. Bernd Tartsch, Abteilung Organische Chemie III der Universität Ulm, für die SFM-Untersuchungen.

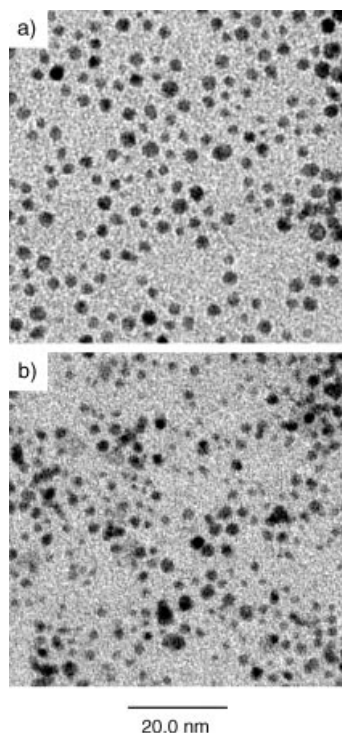


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von a) dodecanthiolstabilisierten und b) polymerumhüllten Au-NPs.

abzubilden, um so Hinweise über deren Dicke oder Beschaffenheit zu erhalten. Daher wurden Rasterkraftmikroskopie(SFM)-Untersuchungen an den polymergepfropften Au-NPs durchgeführt (Abbildung 3). Die Goldkerne erscheinen in den Aufnahmen als weiße Erhebungen; die Polymerketten sind grau dargestellt. Die Abbildungen 3a und b zeigen, dass Polymerstränge an die Goldkerne angebunden sind, was die erfolgreiche ATRP-Polymerisation ausgehend von den Au-

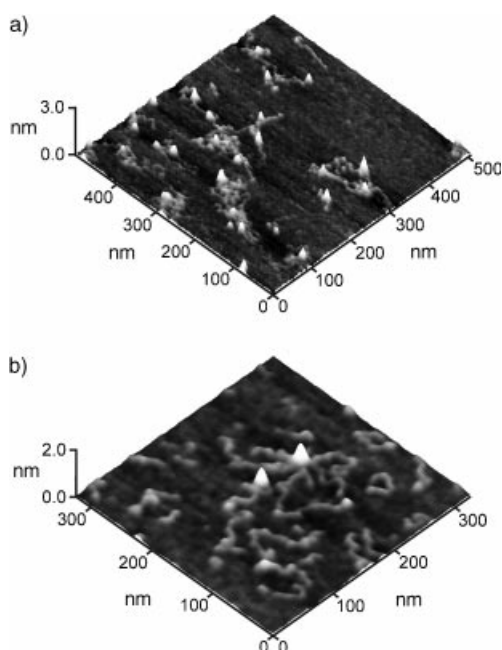


Abbildung 3. SFM-Aufnahmen von Au-NPs mit angebundenen Polymerketten, aufgeschleudert auf Glimmer aus a) CHCl_3 - und b) THF-Lösung.

NPs belegt. In Abbildung 3b sieht man aber auch, dass die Partikel Polymerketten unterschiedlicher Zahl und Länge sowie ungebundene Polymerstränge aufweisen.

Die unterschiedliche Zahl der Polymerketten an den Au-NPs ist plausibel, einerseits wegen der Größenunterschiede der Goldkerne, andererseits wegen des teilweise auftretenden, statistischen Austausches von Dodecanthiol gegen den Thiol-initiator **2**. Dieses SFM-Ergebnis steht mit GPC-Messungen in Einklang (Abbildung 4). So erhält man für die Polymergepfropften Goldkerne eine breitere Verteilung und damit

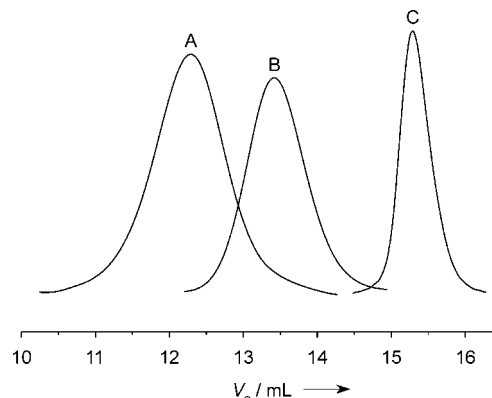


Abbildung 4. GP-Chromatogramme von A) den polymergepfropften Au-NPs ($\bar{M}_n = 206\,000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.63), B) dem von der Oberfläche abgespaltenen Polymer ($\bar{M}_n = 75\,000 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.25) und C) den dodecanthiolstabilisierten Au-NPs ($\bar{M}_n = 4700 \text{ g mol}^{-1}$, PDI = 1.14); Molmassen relativ zu Polystyrolstandard; V_e = Elutionsvolumen.

einen größeren Polydispersitätsindex (Chromatogramm A, PDI = 1.63) als im Falle des von den Goldkernen abgespaltenen Polymers (Chromatogramm B, PDI = 1.25). Es handelt sich somit durchaus um ein kontrolliertes Wachstum von einzelnen Polymerketten auf der Oberfläche. Da die monomodale Verteilung des Chromatogramms A gegen das Vorliegen von ungebundenem Polymer spricht, sind die beobachteten, ungebundenen Polymerstränge (Abbildung 3b) wahrscheinlich auf das Aufschleudern bei der Probenpräparation zurückzuführen.

Die GP-Chromatogramme dürfen untereinander nur qualitativ verglichen werden, da einheitlich mit Polystyrolstandards kalibriert wurde, die chemische Struktur der Proben jedoch verschieden ist. Dennoch ist aus der kürzeren Elutionszeit der polymergepfropften Au-NPs (Chromatogramm A) das im Vergleich zu den mit Dodecanthiol belegten Partikeln (Chromatogramm C) oder zum abgespaltenen vorliegenden Polymer (Chromatogramm B) deutlich größere hydrodynamische Volumen und damit die höhere Molmasse zu ersehen. Aus den erhaltenen Molmassen lässt sich eine durchschnittliche Pfropfung mit ca. 3 Polymerketten pro Goldkern abschätzen, was mit den Ergebnissen der SFM-Untersuchung in Einklang steht.

Wir haben hier gezeigt, dass die Anbindung von Polymerketten an Au-NPs über den ATRP-Mechanismus in einfachen Schritten möglich ist. Das gebildete Polymer ist dabei vollständig auf der Goldoberfläche angebunden und der Goldkern wird während der einzelnen Schritte nicht verändert.

Experimentelles

Dodecanthiolstabilisierte Goldkolloide wurden entsprechend den Angaben in Lit. [3] hergestellt. Die Synthese wird bei Raumtemperatur und einem dreifachen molaren Überschuss des Dodecanthiols bezogen auf die Tetrachlorogoldsäure durchgeführt. **1** wurde nach den Angaben in Lit. [7d] synthetisiert.

2: Zu einer Lösung von 1.69 g (2.4 mmol) **1** in 40 mL entgastem Chloroform werden 12 mL (0.14 mol) Thioethanol und 0.6 mL (4.3 mmol) Triethylamin gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mehrmals mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und das Rohprodukt durch Säulenfiltration mit Petroether über Kieselgel gereinigt. Man erhält **2** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1.02 g (2.9 mmol, 60 %). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 4.17$ (t, $J = 7$ Hz, 2H; OCOCH_2), 2.52 (q, $J = 7$ Hz, 2H; HSCCH_2), 1.94 (s, 6H; CH_3), 1.70–1.57 (m, 4H; CH_2), 1.40–1.24 (m, 14H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , APT, 100 MHz): $\delta = 171.72$, 66.12, 55.99, 34.01, 30.78, 29.43, 29.42, 29.41, 29.12, 29.03, 28.34, 28.32, 25.75, 24.62; MS: m/z (%): 354 (2) [M^+], 87 (100).

Platzwechselsvorgang: 385 mg C_{12} -Kolloid und 69 mg (0.2 mmol) Thiolinitiator **2** werden in 190 mL Toluol gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt mehrmals mit Ethanol gewaschen. Es werden 390 mg des Initiatorkolloids erhalten.

Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me_6tren) wurde entsprechend den Angaben in Lit. [9] hergestellt.

ATRP mit anschließender Abspaltung des Polymers: 66 mg Initiatorkolloid werden in 1 mL Toluol und 2 mL (14.0 mmol) *n*-Butylacrylat, 3.8 mg (26 μmol) CuBr und 7.0 mg (30 μmol) Me_6tren in 3 mL (20.9 mmol) *n*-Butylacrylat gelöst. Beide Lösungen werden mit Argon entgast und anschließend vereinigt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Produkt in Methanol in Form einer dunkelbraunen, viskosen Substanz abgeschieden. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rest mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden 527 mg Produkt erhalten. 38 mg der polymerumhüllten Au-NPs werden in 20 mL Toluol gelöst und 2 mL *n*-Butanol sowie 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend über Kieselgel filtriert und das abgespaltene Polymer im Vakuum getrocknet.

Die TEM-Bilder wurden mit einem Philips-CM-300-Mikroskop bei einer Betriebsspannung von 300 kV aufgenommen. Die SFM-Messungen wurden mit einem Digital-Instruments-Multimode-SPM mit einem Nanoscope-IIIa-Controller durchgeführt, welches als Rasterkraftmikroskop im Tapping-Modus betrieben wurde. Die Resonanzfrequenz wurde in Abhängigkeit vom Si-Träger ($k \approx 42 \text{ N m}^{-1}$, Nanosensors) auf ca. 330 kHz eingeregelt. Die Proben wurden durch Aufschleudern einer verdünnten CHCl_3 - oder THF-Lösung der Konzentration 0.01 mg mL^{-1} bei 2000 U min^{-1} auf Glimmer als Substrat hergestellt. Die GP-Chromatogramme wurden auf einem Flüssigchromatograph des Typs SP8100 der Firma Spectra-Physics vermessen (Polystyrolkalibrierung). Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Gerät des Typs TG 209 der Firma Netzsch durchgeführt.

Eingegangen am 6. Februar 2001,
ergänzte Fassung am 1. Juni 2001 [Z16568]

- [1] a) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27–36; b) M. J. Hostetler, R. W. Murray, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, 2, 42–50; c) R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428–433.
- [2] a) L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, C. D. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9071–9077; b) W. P. McConnell, J. P. Novak, L. C. Brousseau III, R. R. Fuieler, R. C. Tenent, D. L. Feldheim, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8925–8930; c) J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4640–4650; d) S.

Chen, R. S. Ingram, M. J. Hostetler, J. J. Pietron, R. W. Murray, T. G. Schaaff, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Science* **1998**, 280, 2098–2101.

- [3] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glush, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, 14, 17–30.
- [4] a) M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, 15, 3782–3789; b) A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4845–4849; c) M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4212–4213.
- [5] a) R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y.-M. Chou, O. Nuyken, *Macromolecules* **2001**, 34, 1606–1611; b) K. J. Watson, J. Zhu, T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 462–463.
- [6] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 901–915.
- [7] a) H. Böttcher, M. L. Hallensleben, H. Wurm, DE Patent 19838241, **1998**; b) H. Böttcher, M. L. Hallensleben, S. Nuß, H. Wurm, *Polym. Bull.* **2000**, 44, 223–229; c) J.-B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7616–7617; d) R. R. Shah, D. Mecerreyes, M. Husemann, I. Rees, N. L. Abbott, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2000**, 33, 597–605; e) M. Husemann, E. E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, 32, 1424–1431.
- [8] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, 31, 5958–5959.
- [9] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 41–44.

Polymerisation mit Metallocenen in Wasser: Ein Vorurteil ist widerlegt**

Bart Manders,* Luigi Sciandrone, Gerhard Hauck und Marc O. Kristen*

Die Emulsionspolymerisation ist ein sehr wichtiger industrieller Prozess.^[1] Besonders die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium lässt ihr im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung eine große Bedeutung zukommen. Wichtige Industrieprodukte wie Lacke und Farben werden mit diesem Prozess, der im Allgemeinen auf einer radikalischen Polymerisation basiert, in großem Maßstab hergestellt. In jüngster Zeit interessiert man sich stark für die kontrollierte radikalische Polymerisation und deren Anwendung zur gezielten Steuerung der Eigenschaften von Polymerdispersionen.^[2] Allerdings ist die Steuerung der Polymerkettenstruktur mit

[*] Dr. B. Manders, Dr. M. O. Kristen, L. Sciandrone, G. Hauck
BASF Aktiengesellschaft
Polymerforschung
67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Fax: (+49) 621-60-56574
E-mail: marc.kristen@basf-ag.de

[**] Wir danken Dr. A. Haunschild und Dr. M. Geprägs für wertvolle Anregungen sowie Dr. W. Heckmann (REM), Dr. I. Hennig (DSC) und Dr. S. Lehmann (NMR) für die Durchführung der Polymeranalytik.