

- A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655; e) D. G. I. Petra, J. N. H. Reek, J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, P. Dierkes, P. C. J. Kamer, J. Brussee, H. E. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2818.
- [7] K. U. Wendt, G. E. Schultz, E. J. Corey, D. R. Liu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2812.
- [8] M. Faure, M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2679.
- [9] M. Faure, A. Tesuro Vallina, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 103.
- [10] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 312.
- [11] M. J. Russel, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 427.
- [12] a) E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4063; b) F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 237; c) L. S. Stuhl, M. Rakowski Dubois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleke, A. E. Stevens, M. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2405.
- [13] A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, im Druck.
- [14] a) I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **1997**, 1331; b) V. M. Visciglio, J. R. Clark, M. T. Nguyen, D. R. Mulford, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3490.
- [15] L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 163.
- [16] E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 5.
- [17] P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- [18] D. Durand, G. Hillion, C. Lassau, L. Sajus, US Patent 4271323, **1981**.
- [19] H. Brunner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, p. 216.
- [20] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1682.
- [21] CSD Refcodes FEBLIH, FEBNOP, GEHZIC, HIPKUM, HIPLAT, KIRWEL, PIDVAZ, REKPOM, REKPUS, REPYEQ, REPYIU.
- [22] Die Gasphasengeometrie der Wirt-Gast-Komplexe $[C_6D_6 \subset \mathbf{1}]^+$ und $[C_6D_6 \subset \mathbf{2}]^+$ wurde mit dem ESFF(Extensible Systematic Force Field)-Code optimiert. Bei eingefrorener Clustergometrie wurde der Benzolgast allmählich der offenen Seite des Clusters genähert. Die Gesamtenergie wurde durch Variation der Benzolorientierung bezüglich der $\{Ru_3\text{-Fläche}\}$ minimiert. Siehe S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578.
- [23] K. S. Weddle, J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5653.
- [24] a) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.* **1999**, 535; b) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618.
- [25] P. Foley, R. Di Cosimo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6713.
- [26] R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 137.

Immobilisierte, hochgeladene Kolloidkristalle: ein neuer Weg zu dreidimensional mesoskalig strukturierten Materialien**

Christoph Lellig, Wolfram Härtl, Joachim Wagner und Rolf Hempelmann*

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an makroporösen, mesoskalig strukturierten Materialien ständig gestiegen, und sie sind inzwischen Gegenstand intensiver Forschung. Wegen ihres periodisch, auf einer Längenskala im Bereich der Wellenlänge von sichtbarem Licht variierenden Brechungsindexes haben diese Materialien ganz besondere optische Eigenschaften. Insbesondere können photoni sche Bandlücken auftreten, die Möglichkeiten zur Manipulation von Licht eröffnen.^[1–5] Abgesehen von den Anwendungen in der Optik können diese Materialien auch für den Einsatz in anderen Bereichen optimiert werden, z. B. in der Katalyse.^[6, 7] Bisherige Präparationsmethoden nutzen die Selbstorganisation von Harte-Kugel-Systemen oder Emulsionen, um ein poröses Material mit einer dreidimensionalen Anordnung kugelförmiger Hohlräume herzustellen.^[8–13]

Im folgenden stellen wir eine neue Methode zur Präparation metallischer Mesostrukturen vor, die von hochgeladenen Polymerkolloiden ausgeht. Bei niedriger Ionenstärke des Suspensionsmediums ordnen sich hochgeladene Kolloide von selbst unter Bildung flüssigkeitsähnlicher, glasartiger oder kristalliner Strukturen, die sich in einem vernetzten Polyacrylamid-Hydrogel immobilisieren lassen.^[14, 15] Derartige Hydrogele können unter anderem als chemische Sensoren oder als „entropic traps“ für die Trennung von Makromolekülen Verwendung finden.^[16] Unseren Experimenten zufolge sind solche Hydrogele auch geeignete Template für die Synthese mesoskalig geordneter Metalle. In Kristallen aus hochgeladenen Kolloiden kommt es aufgrund der langreichweiten, abstoßenden Wechselwirkungen zu Interpartikel-Abständen, die von der Teilchenzahldichte der Kolloidpartikel abhängen. Man kann also in solchen Kristallen aus hochgeladenen Teilchen die Gitterkonstante über die Vorgabe der Konzentration der kolloidalen Teilchen gezielt einstellen. Nach der DLVO-Theorie^[17] (DLVO = Derjaguin–Landau–Vervey–Overbeek) wechselwirken die geladenen Partikel über ein abgeschirmtes elektrostatisches Yukawa-Potential miteinander. Die Stärke der Wechselwirkung wird dabei in hohem Maße von der Ionenstärke des Suspensionsmediums beeinflusst. Kristalle aus derartigen hochgeladenen Kolloiden reagieren daher empfindlich auf Verunreinigungen im Dispersionsmedium. Zudem überstehen die kolloidalen Kristalle Erschütterungen und Temperaturschwankungen in der Regel nicht, was die Möglichkeiten ihrer Verwendung als Templat bei der Synthese dreidimensional mesostrukturierter

[*] Prof. Dr. R. Hempelmann, Dipl.-Chem. C. Lellig, Priv.-Doz. Dr. W. Härtl, Dr. J. Wagner
Physikalische Chemie
Universität des Saarlandes, Zentrum für Umweltforschung
Am Markt, Zeile 4, 66125 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 6897-798196
E-mail: r.hempelmann@mx.uni-saarland.de

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (SFB 277) unterstützt.

Materialien stark einschränkt. Dieses Problem kann aber durch Immobilisierung der kolloidalen Kristalle behoben werden. In einem quervernetzten Polyacrylamid-Hydrogel sind die Partikel an ihren Positionen fixiert und die kolloidalen Kristalle somit nicht mehr empfindlich gegenüber Erschütterungen oder Verunreinigungen. Daher können anschließend weitere Syntheseschritte mit diesen Systemen in wässriger Lösung selbst bei hoher Ionenstärke durchgeführt werden.

Um immobilisierte kolloidale Kristalle herzustellen, haben wir zunächst Polymerkolloide aus Polybutylacrylat synthetisiert. Das Monomer Butylacrylat ist kommerziell erhältlich, und seine Emulsionspolymerisation liefert hochgeladene und monodisperse Partikel.^[18] Mit Hilfe dynamischer Lichtstreu(DLS)-Experimente wurde der mittlere Durchmesser unserer Partikel zu 200.5 nm bestimmt (Abbildung 1); die

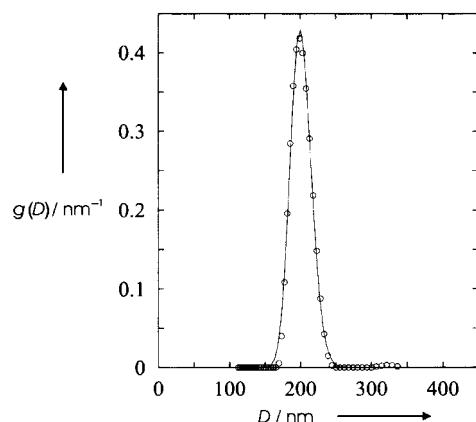


Abbildung 1. Durch DLS bestimmte Größenverteilung $g(D)$ der Polybutylacrylatkolloide. Die Kurve einer logarithmischen Normalverteilung wurde an die Messwerte angepasst. Die Anpassung ergab eine mittlere Größe (Durchmesser D) von 200.5 nm mit einer geometrischen Standardabweichung von $\sigma = 1.08$.

geometrische Standardabweichung der logarithmischen Normalverteilung ihrer Größe beträgt nur $\sigma = 1.08$, unsere Teilchen sind also praktisch monodispers. Die Partikel haben im pH-Bereich von 6–10 ein Zetapotential von -50 mV, was auf die Dissoziation der auf der Oberfläche der Teilchen befindlichen Säuregruppen zurückzuführen ist, also ein klarer Hinweis auf negative Oberflächenladungen. Nach dem Entfernen von Fremdionen und anderen Verunreinigungen aus der Dispersion ordnen sich die Partikel kristallin, was am Auftreten von Opaleszenz leicht zu erkennen ist. Die Ergebnisse der statischen Lichtstreuexperimente bestätigen die Kristallbildung, und durch Indizierung der Bragg-Reflexe wurde für die Kolloidkristalle eine flächenzentrierte kubische (fcc-) Struktur mit einer Gitterkonstanten von 1853 nm bestimmt.

Im nächsten Syntheseschritt wurde eine derartige Probe mit einem hohen Volumenbruch an Teilchen ($\phi \approx 0.1$) in einem Polyacrylamid-Hydrogel immobilisiert (Abbildung 2). Das Auftreten von Bragg-Reflexen bei Einfall von sichtbarem Licht zeigt, dass die Ordnung der Partikel während der Polymerisation erhalten bleibt. Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung dieser Systeme ergab eine Verschiebung des



Abbildung 2. Aufnahme eines quervernetzten Polyacrylamid-Hydrogels mit immobilisierten Polybutylacrylatkolloiden. Die der Opaleszenz zugrunde liegende Bragg-Streuung des einfallenden sichtbaren Lichts beweist die kristalline Ordnung der Partikel.

Absorptionspeaks von 700 nm vor der Polymerisation zu 830 nm nach der Polymerisation, was auf eine gewisse Gitterexpansion des Systems während der Polymerisation hinweist. Diese Hydrogele mit einer periodischen Struktur aus eingeschlossenen Polymerkolloiden dienten dann im anschließenden Syntheseschritt als dreidimensionales Template für die Herstellung von mesoskalig strukturiertem Silber.

Ausgangspunkt ist ein Bericht, demzufolge bei Hartekugel-Systemen die Zwischenräume zwischen den Partikeln elektrochemisch mit einem anderen Material gefüllt werden können.^[19] Um dieses Verfahren auf unsere Systeme zu übertragen, wurde ein Hydrogel direkt auf die Oberfläche einer Elektrode aus Edelstahl polymerisiert. Durch die Verwendung dieser Anordnung als Kathode gelang die Elektroabscheidung von Silber in die Zwischenräume des Hydrogels aus einer wässrigen Silbernitratlösung. Das resultierende feste Silberstück ließ sich leicht von der Elektrodenoberfläche entfernen; es wurde bei Raumtemperatur getrocknet, wobei es etwas schrumpfte. Die Probe wurde dann zerbrochen und ohne weitere Behandlung durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

Die REM-Aufnahmen (Abbildung 3, 4) zeigen die dreidimensionale Fernordnung des Silber/Polybutylacrylat-Kompositmaterials. Die kugelförmigen Latexpartikel sind in hexagonalen Schichten angeordnet, in welchen sie sich allerdings nicht gegenseitig berühren, sondern durch eine Silberschicht mit definierter Dicke auf Abstand gehalten

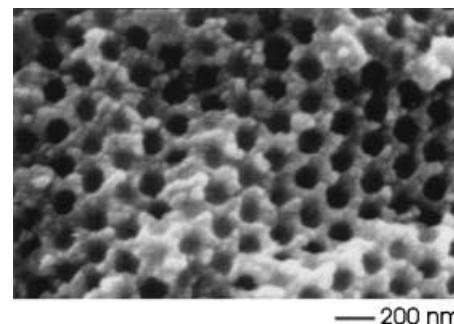


Abbildung 3. REM-Aufnahme der mesostrukturierten Silberprobe. Nach der elektrochemischen Silberabscheidung bleibt die periodische Struktur erhalten. Die aus den REM-Aufnahmen bestimmte Teilchengröße von ca. 160 nm ist etwas kleiner als die durch DLS bestimmte von 200.5 nm. Dies lässt sich durch das Schrumpfen der Probe während des Trocknens erklären.

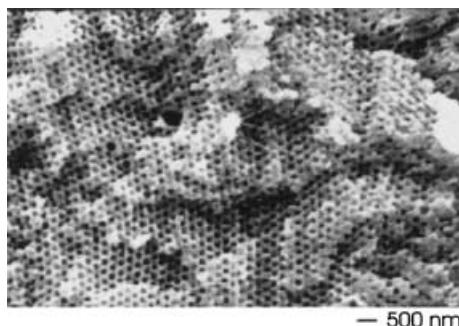


Abbildung 4. REM-Aufnahme der Silberprobe mit geringerer Vergrößerung, an der die langreichweitig geordnete Mesostruktur klarer zu erkennen ist. Monopartikulare Stufen in der Oberfläche des Materials zeigen, dass das Kompositmaterial dreidimensional, d.h. auch senkrecht zur Abbildungsebene, mesostrukturiert ist.

werden. Der Durchmesser der Partikel auf den REM-Aufnahmen beträgt etwa 160 nm. Dieser Wert weicht von dem durch dynamische Lichtstreuung bestimmten Wert geringfügig ab, vermutlich auf Grund des Schrumpfens während der Trocknung. Obwohl die kristalline Struktur einige Defekte aufweist, kann besonders auf der REM-Aufnahme mit der geringeren Vergrößerung (Abbildung 4) die langreichweitige Ordnung im Material klar erkannt werden. An den monopartikularen Stufen in der Oberfläche des Materials ist zu erkennen, dass die periodische Strukturierung auch in der dritten Dimension senkrecht zur Abbildungsebene stattgefunden hat.

Unter Verwendung von kolloidalen Suspensionen geringerer Teilchenzahldichte wurden ähnliche Proben präpariert. In diesen Proben weisen die Partikel jedoch nach Immobilisierung keine langreichweitige Ordnung mehr auf, und noch nicht einmal Nahordnung. Offensichtlich war bei diesen Proben der Abstand zwischen den Partikeln zu groß (d.h. zu schwache Wechselwirkungen), sodass die kolloidalen Kristalle im Verlauf der Polymerisation zerstört wurden.

Dreidimensional mesoskalig strukturiertes Material konnte durch den Einsatz von Suspensionen mit hohem Volumenbruch ($\phi \geq 0.1$) ausgehend von kolloidalen Kristallen aus hochgeladenen Polymerkolloiden hergestellt werden. Diese neue Präparationsroute ist nicht auf die Elektroabscheidung von Silber beschränkt, sondern kann und soll auf andere Materialien erweitert werden, vorzugsweise auf Metalle und Legierungen. Für Anwendungen in der Optik könnten die Leerräume in den Hydrogelen mit Halbleitermaterialien gefüllt werden, so wie es für Harte-Kugel-Systeme bereits realisiert wurde;^[19, 20] eine Adaption dieser Methode auf unsere Systeme ist bereits in Arbeit. Wir haben also einen neuen Syntheseweg für photonische Kristalle erschlossen, bei dem deren Gitterkonstante gezielt über den Volumenbruch der kolloidalen Partikeln im Templat eingestellt werden kann. Für Anwendungen in der Katalyse könnten entsprechend mesostrukturierte Edelmetalle oder anderen Metalle mit katalytischer Aktivität in Betracht gezogen werden. In diesem Fall müssten allerdings die Polymerkugeln aus dem mesostrukturierten Feststoff entfernt werden, um Poren im Produkt zu schaffen. Da die Größe der Polymerkugeln in einem weiten Bereich über die Prozessparameter der Emulsions-

polymerisation eingestellt werden kann, könnte dieses Verfahren zu maßgeschneiderten Katalysatoroberflächen mit genau definierter Porengröße und Wandstärke führen.

Experimentelles

Kolloidale Suspensionen: Die Suspensionen wurden durch Emulsionspolymerisation von Butylacrylat unter Verwendung von $K_2S_2O_8$ als Starter bei einer Temperatur von 80°C hergestellt und durch Dialyse gegen destilliertes Wasser und anschließende Behandlung mit Mischbettionenaustauscher gereinigt.

Hydrogele: Die Hydrogele wurden in Anlehnung an Asher et al. hergestellt.^[15] Die kolloidalen Suspension, Acrylamid, Vernetzer und Photoinitiator wurden gemischt und mit Mischbettionenaustauscher geschüttelt. Das Gemisch wurde anschließend in eine Zelle zwischen einer Quarzplatte und einer Elektrode aus Edelstahl gegeben. Die 1 mm dicke Schicht wurde photochemisch unter Verwendung einer UV-Lampe ($\lambda = 366$ nm, 4 W) in 5 h auf die Elektrode polymerisiert.

Elektroabscheidung: Unter Verwendung dieser Anordnung als Kathode ließen sich die Poren des Hydrogels elektrochemisch mit Silber auffüllen. Die Silberabscheidung erfolgte aus einer 0.5 M $AgNO_3$ -Lösung bei einer Stromdichte von 1.5 mA cm^{-2} über einen Zeitraum von 24 h.

Zetapotential: Das Zetapotential wurde an einem Zetasizer der Firma Malvern, Modell 3000HSA, gemessen.

Eingegangen am 5. Juli 2001 [Z17430]

- [1] E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- [2] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, **1995**.
- [3] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 3152–3155.
- [4] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2486–2489.
- [5] A. Moroz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 5274–5277.
- [6] H. Yan, C. F. Blandford, B. T. Holland, M. Parent, W. H. Smyrl, A. Stein, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1003–1006.
- [7] B. T. Holland, L. Abrams, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4308–4309.
- [8] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* **1999**, *401*, 548.
- [9] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifusd, V. Fornes, *Langmuir* **2000**, *16*, 4405–4408.
- [10] B. T. Holland, C. F. Blandford, A. Stein, *Science* **1998**, *281*, 538–540.
- [11] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, *281*, 802–804.
- [12] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature* **1997**, *389*, 948–951.
- [13] M. Antonietti, C. Göltner, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 944–964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 910–928.
- [14] P. N. Pusey in *Liquids, Freezing and Glass Transition* (Hrsg.: J. P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin), Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [15] G. Pan, A. S. Tse, R. Kesavamoorthy, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6518–6524.
- [16] L. Liu, P. Li, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4040–4046.
- [17] E. J. W. Verwey, T. J. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.
- [18] J. Wagner, W. Härtl, C. Lellig, R. Hempelmann, H. Walderhaug, *J. Mol. Liq.*, im Druck.
- [19] P. V. Braun, P. Wiltzius, *Nature* **1999**, *402*, 603–604.
- [20] A. Y. Vlasov, N. Yao, D. J. Norris, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 165–169.