

# Metallnanopartikel: von „künstlichen Atomen“ zu „künstlichen Molekülen“<sup>\*\*</sup>

Dmitrii F. Perepichka\* und Federico Rosei\*

### Stichwörter:

Gold · Ligandenaustausch · Nanostrukturen · Selbstorganisation

**N**anostrukturierte Materialien haben häufig andere Eigenschaften als ein Bulk-Material der gleichen Zusammensetzung.<sup>[1]</sup> Wenn die Größe der Nanostrukturen unter einen bestimmten Grenzwert sinkt, können die Strukturen sich beispielsweise wie Quantenpunkte verhalten, d.h. wie eindimensionale Systeme, in denen sich die Ladungsträger in quasi-atomaren Potentialen befinden.<sup>[2]</sup> Um die „Nanoeigenschaften“ für Anwendungen nutzbar zu machen, muss man sowohl die Größe der Nanostrukturen als auch ihre Anordnung zu makroskopischen Strukturen (z.B. zu Arrays oder Filmen) steuern können.<sup>[3–5]</sup>

Edelmetall-Nanopartikel verfügen über einzigartige elektronische und op-

tische Eigenschaften, die entscheidend von ihrer Größe und ihrer Gestalt abhängen.<sup>[6]</sup> Metall-Nanopartikel werden in Lösung durch chemische Reduktion von Metallsalzen in Gegenwart funktionalisierter Tenside synthetisiert, die den Nanopartikelkern mit einer vollständigen Monoschicht umhüllen und eine Koaleszenz verhindern.<sup>[7]</sup> Diese molekulare Monoschicht hat eine Schutzfunktion und bestimmt die Art der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und ihrer Umgebung und steuert so beispielsweise die Löslichkeit in unterschiedlichen Medien.<sup>[8]</sup> Die am häufigsten verwendeten Tensidmoleküle sind langketige Thiole, insbesondere bei Gold-Nanopartikeln. Ihre Selbstorganisation auf Metallocberflächen beruht auf der Bildung einer kovalenten Metall-Schwefel-Bindung (etwa 50 kcal mol<sup>-1</sup>) und auf anziehenden Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffketten, deren Stärke mit der Länge der Kette steigt (ca. 1.5 kcal mol<sup>-1</sup> pro Methylengruppe).<sup>[9]</sup> Auf glatten Metallocberflächen führen diese Wechselwirkungen zur Bildung von hochgeordneten, selbstorganisierten Monoschichten (SAMs),<sup>[10]</sup> die auf Goldoberflächen (überwiegend die Au-(111)-Fläche) zuerst beobachtet und ausführlich untersucht wurden.

Eine sehr ähnliche Architektur wird allgemein bei SAMs auf Gold-Nanopartikeln vermutet, obwohl gängige Überlegungen und experimentelle Beobachtungen dafür sprechen, dass Molekül-Oberflächen-Wechselwirkungen, die von der kristallographischen Orientierung der Oberflächenfacetten abhängen, an den Eckpunkten eines Nanopartikel-Polyeders besonders gering sind.<sup>[9,11–13]</sup>

Die Funktionalität der Moleküle, aus denen sich die SAM an einer Nanopartikel-Oberfläche zusammensetzt, ist der Hauptfaktor, der nahezu jede Anwendung von Metall-Nanopartikeln bestimmt. Zwar setzen die stark reduzierenden Bedingungen, die bei der Synthese von Nanopartikeln angewendet werden, dem Einbau von funktionalen Gruppen an den Thiolliganden zu diesem Zeitpunkt enge Grenzen, doch kann durch eine anschließende Ligandenaustauschreaktion nahezu jede Funktionalität an den Nanopartikeln eingeführt werden.<sup>[14]</sup>

Kovalente und starke nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den SAM-Molekülen wurden zum Aufbau verschiedenartiger Nanostrukturen genutzt, zu denen Mono- und Multischichten sowie Nanokomposite mit leitenden Poly- oder Oligomeren gehören.<sup>[8,15]</sup> Ferner wurden Gold-Nanopartikel als „mehrwertige“ Kerne zur Herstellung organischer dendritischer Strukturen verwendet.<sup>[8]</sup> Der isotrope Charakter einer solcher Bindungsbildung stellt allerdings ein Problem für die Bottom-up-Erzeugung von komplexeren, auf Nanopartikeln basierenden Architekturen dar.

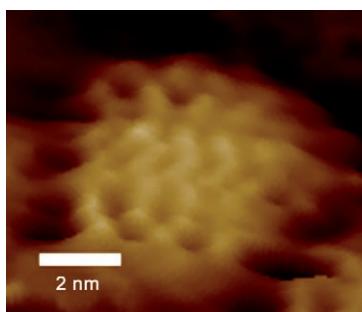
Mehrere Arbeitsgruppen erforschten monofunktionalisierte Nanopartikel, die an mehrzählige Moleküle mit bekannten gerichteten Wechselwirkungen gebunden waren, welche die Organisation der Nanopartikel steuern. Die erforderlichen monofunktionalisierten Nanopartikel wurden durch Umsetzung mit einem funktionalisierten Thiol hergestellt, das an ein festes Trägermaterial gebunden war.<sup>[16]</sup> Diese Methode wird häufig bei der Anwendung von Gold-Nanopartikeln als Elektrodengrenzflä-

[\*] Prof. D. F. Perepichka  
Department of Chemistry  
McGill University  
801 Sherbrooke Street West  
Montréal, QC H3A2K6 (Canada)  
Fax: (+1) 514-398-3797  
E-Mail: dmitrii.perepichka@mcgill.ca  
Prof. Dr. F. Rosei  
INRS-Énergie, Matériaux et  
Télécommunications  
Université du Québec  
Varennes, QC J3X1S2 (Canada)  
Fax: (+1) 450-929-8102  
E-Mail: rosei@emt.inrs.ca

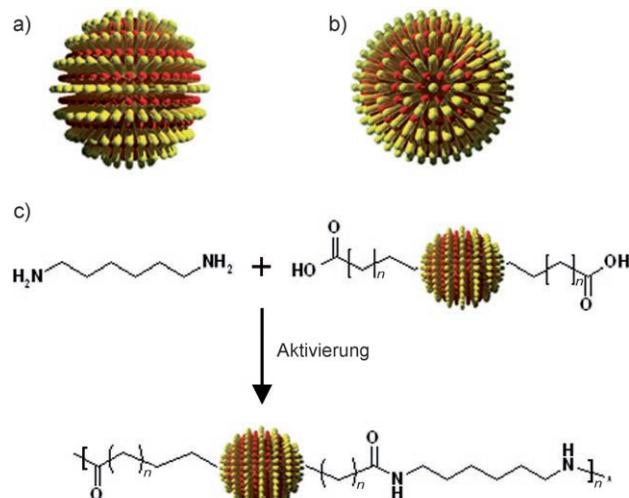
[\*\*] Unsere Arbeit wird durch den kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) gefördert. Wir danken dem Petroleum Research Fund (AC-type grant) und dem Air Force Office of Scientific Research. D.F.P. wird durch einen DuPont Young Investigator Award unterstützt. F.R. erhält finanzielle Unterstützung vom FQRNT (programme stratégique nouveaux professeurs-chercheurs) und vom Canada Research Chairs Program.

che in molekularen Kontakten verwendet. Durch Nutzung der hochgenauen Wechselwirkung zwischen DNA-Strängen als Liganden wurden lineare, cyclische und diskrete verzweigte Anordnungen aus monofunktionalisierten Gold-Nanopartikeln hergestellt.<sup>[17-19]</sup> Der „einwertige“ Charakter solcher monofunktionalisierten Nanopartikel macht diese allerdings eher zu angehängten „Beobachter“gruppen als zu Synthesebausteinen bei den Bemühungen um ein Nano-Engineering.

Neuere Arbeiten der Gruppe von Stellacci, die zeigten, dass die Oberflächenkrümmung eine Schlüsselrolle bei der molekularen Selbstorganisation spielt,<sup>[20-22]</sup> eröffnen neue Perspektiven. Die Gruppe führte eingehende Rastertunnelmikroskopie (STM)-Untersuchungen durch, die nahelegen, dass die Oberflächenkrümmung unterhalb bestimmter Nanopartikeldimensionen zu einem Kristallisationsvorgang führt, in dem sich geordnete alternierende Domänen von zwei verschiedenen Thiolen bilden können. Abbildung 1 zeigt die STM-Abbildung eines einzelnen Nanopartikels mit deutlichen Wellen, wahrscheinlich aufgrund von alternierenden Domänen längerer (1-Octanthiol (OT)) und kürzerer Moleküle (3-Mercapto-propionsäure (MPA)). Zwar ist die Phasentrennung von nichtähnlichen Liganden bei SAMs ein wohlbekanntes Phänomen, doch wurde ein derart hoher Ordnungsgrad von Thiolen in parallelen Ringen (welche den Breitengraden eines Globus ähneln; Schema 1 a,b) auf ebenen Oberflächen noch nicht beobachtet.



**Abbildung 1.** Topographische STM-Abbildung eines Goldnanopartikels (auf einer Goldfolie), beschichtet mit OT und MPA in einem Molverhältnis von 2:1 (aus Lit. [21]). Die vertikal verlaufenden Wellen resultieren aus der Trennung der beiden Liganden in geordnete Phasen. Erhöhte Domänen von OT wechseln mit MPA-Domänen ab.



**Schema 1.** a) Seitenansicht und b) Draufsicht eines gewellten Goldnanopartikels. Zwei polare Defekte ermöglichen ein alternierendes Anordnen von parallelen Ringen der beiden Thiolliganden OT (gelb) und MPA (rot). c) Polymerisation der Carboxy-funktionalisierten Nanopartikel mit DAH. Zu Einzelheiten siehe Text. (Aus Lit. [25].)

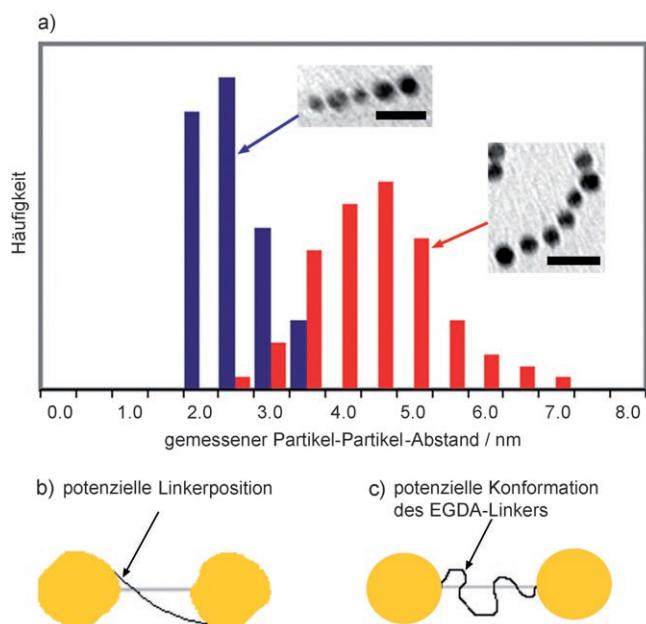
Das unerwartete Verhalten wurde außerdem topologisch im Sinne des „Satzes vom Igel“ (Hairy-Ball-Theorem) erklärt: Demnach ist es nicht möglich, auf einer pelzbedeckten Kugel alle Haare flach zu bürsten, ohne dabei zwei diametral entgegengesetzte Singularitäten zu erzeugen, die als Pole bezeichnet werden.<sup>[23]</sup> Anders ausgedrückt ist die Bildung einer zweidimensionalen Ordnung topologisch nur möglich, wenn zwei „Pole“ oder Defekte an entgegengesetzten Enden des Nanopartikels vorhanden sind. Diese Singularitäten treten als einzelne, hervorstehende Thiolmoleküle in Erscheinung. Wie Moleküldynamiksimulationen kürzlich ergaben,<sup>[24]</sup> sind die Moleküle an den Polen im Unterschied zu den Molekülen in den Ringen nur schwach durch ihre Nachbarn stabilisiert und werden leichter in Ligandenaustauschreaktionen ersetzt.

In ihrer neuesten Veröffentlichung baut die Arbeitsgruppe von Stellacci in eleganter Weise auf diesem Konzept auf<sup>[25]</sup> und beschreibt den Ersatz der Thiolmoleküle an den Polen durch längerkettige „Handgriffe“, die Carboxygruppen an ihren äußeren Enden tragen. Die Pole werden somit als reaktive Zentren zur Bindung eines funktionellen Liganden genutzt, der als „Faden“ fungiert und die Goldcluster über starke kovalente Bindungen verknüpft, wie Schema 1 c veranschaulicht.

Dieses Verfahren verleiht den Nanopartikeln eine neue Funktionalität;

sie verhalten sich nun wie zweiwertige Moleküle und können in zwei definierten Richtungen an andere Moleküle oder Partikel gebunden werden. Die Nanopartikel werden so gewissermaßen in molekulare Bausteine verwandelt. Die Carboxy-funktionalisierten Nanopartikel wurden durch eine klassische Amidbindungsbildung mit entweder 1,6-Diaminohexan (DAH) oder *O,O'*-Bis(2-aminoethyl)octadeca(ethylenglycol) (EGDA) polymerisiert und liefern Ketten von unterschiedlicher Länge. Kurz gesagt, gelang es Stellacci et al. durch Funktionalisierung der Nanopartikel mit geeigneten chemischen Handgriffen, „Nanopartikelmonomere“ zu Ketten aus mehr als einem Dutzend Einheiten zu polymerisieren. Die resultierenden Ketten wurden mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gründlich charakterisiert. Die statistische Verteilung der Abstände zwischen den Partikeln stellte sich aufgrund der Polydispersität der Nanopartikel, der konformativen Flexibilität der Linker und der geometrischen Anordnung der gekoppelten Nanopartikel als relativ breit heraus (Abbildung 2).

Die Entwicklung einer solchen regioselektiven Chemie an Nanopartikeln kann den Weg zu einer großen Auswahl an Strukturen eröffnen, die mit den klassischen Methoden der supramolekularen Chemie zugänglich sind. Trotz der Beispiele, die es für die regioselektive Funktionalisierung eindimensionaler Nanomaterialien gibt,<sup>[26]</sup> darunter



**Abbildung 2.** a) Verteilung der Abstände zwischen Partikeln in Nanopartikelketten mit DAH- (blau) oder EGDA-Linkern (rot). Der Abstand zwischen den Partikeln korreliert eindeutig mit der Art des Linkers. Einschübe: TEM-Abbildungen der zugehörigen Nanopartikelketten (Balkenlänge: 20 nm). b) Eine mögliche geometrische Anordnung von gekoppelten Nanopartikeln, die dazu führen würde, dass der gemessene Abstand (graue Linie) zwischen den Partikeln kleiner ist als die Länge des Linkers. c) Die konformativen Flexibilität von EGDA, die zur beobachteten breiten Verteilung der Abstände zwischen den Partikeln bei dieser Art von Linker führt. (Aus Lit. [25].)

auch die asymmetrische Funktionalisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren,<sup>[27]</sup> ist die selektive Funktionalisierung von nulldimensionalen Nanomaterialien (Nanopartikeln) sehr überraschend. Die Gold-Nanopartikel wurden zu Äquivalenten eines zweiwertigen Moleküls gemacht, allerdings sollten das Ausmaß der Regioselektivität der Funktionalisierung und die „regiochemische“ Stabilität der disubstituierten Nanopartikel in weiteren Studien untersucht werden. Mit starreren Linkern und Liganden (zum Beispiel aromatischen Molekülen) für das Verbinden der Nanopartikel könnte es möglich sein, komplexe und wohl definierte Nanostrukturen mit maßgeschneiderter Architektur aus diesen Bausteinen aufzubauen. Diese Ergebnisse sind für die große Gemeinschaft der Wissenschaftler, die sich mit der Selbstorganisation und Funktionalisierung von Nanopartikeln beschäftigen, von hohem Interesse, denn für sie ist es entscheidend, solche Strukturen gezielt manipulieren zu können. Da sich das hier vorgestellte Konzept auf die Oberflächenkrümmung und die Topologie im Allgemeinen bezieht, ist es ferner wahrscheinlich, dass es die künf-

tige Entwicklung der Chemie von Nanopartikeln anderer Art beeinflusst.

Online veröffentlicht am 6. Juli 2007

- [1] F. Rosei, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, S1373.
- [2] a) H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 41; b) A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, *271*, 933.
- [3] F. Stellacci, C. A. Bauer, T. Meyer-Friedrichsen, W. Wenseleers, V. Alain, S. M. Kuebler, S. J. K. Pond, Y. Zhang, S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 194.
- [4] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrian, *Nature* **1998**, *396*, 444.
- [5] C. V. Cojocaru, C. Harnagea, F. Rosei, A. Pignolet, M. A. F. van den Boogaart, J. Brugger, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 183107.
- [6] a) J. F. Hicks, F. P. Zamborini, A. Osisek, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7048; b) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55; c) C. P. Collier, T. Vossmeier, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 371; d) C. C. You, M. De, G. Han, V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12873.
- [7] a) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrian, R. Whyman, *Chem. Commun.* **1994**, 801; b) A. Templeton, M. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27.
- [8] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- [9] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Muzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- [10] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151.
- [11] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.
- [12] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- [13] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *71*, 95.
- [14] a) Y. Song, T. Huang, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11694; b) V. J. Gandubert, R. B. Lennox, *Langmuir* **2005**, *21*, 6532; c) A. Kassam, G. Bremner, B. Clark, G. Ulibarri, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3476.
- [15] B. C. Sih, M. O. Wolf, *Chem. Commun.* **2005**, 3375.
- [16] a) K.-M. Sung, D. W. Mosley, B. R. Pelle, S. Zhang, J. M. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5064; b) J. G. Worden, A. W. Shaffer, Q. Huo, *Chem. Commun.* **2004**, 518; c) F. Huo, A. K. R. Lytton-Jean, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2304.
- [17] Z. Deng, Y. Tian, S.-H. Lee, A. E. Ribbe, C. Mao, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3582.
- [18] F. A. Aldaye, H. F. Sleiman, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2262; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2204.
- [19] A. Shelley, S. L. Claridge, J. Goh, M. J. Frechet, S. C. Williams, C. M. Micheal, A. P. Alivisatos, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1628.
- [20] A. M. Jackson, J. W. Myerson, F. Stellacci, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 330.
- [21] A. M. Jackson, Y. Hu, P. Silva, F. Stellacci, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11135.
- [22] A. Centrone, Y. Hu, A. M. Jackson, G. Zerbi, F. Stellacci, *Small* **2007**, *3*, 814.
- [23] H. Poincaré, *J. Math. Pure Appl.* **1885**, *1*, 167.
- [24] S. Rapino, F. Zerbetto, *Small* **2007**, *3*, 386.
- [25] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsh, F. Stellacci, *Science* **2007**, *315*, 358.
- [26] R. G. S. Goh, N. Motta, J. M. Bell, E. R. Waclawik, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 053101.
- [27] a) K. M. Lee, L. Li, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4122; b) Z. Wei, M. Kondratenko, L. H. Dao, D. F. Perekhka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3134.