

Selbstorganisation amphiphiler Nanokristalle

Luigi Carbone, Liberato Manna und Carsten Sönnichsen*

Amphiphile · Nanopartikel · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Selbstorganisation · Vesikel

Der Zusammenbau molekularer Bausteine zu ausgedehnten Nano- und Mikrostrukturen spielt eine wesentliche Rolle bei vielen biologischen Vorgängen. Auch in einigen kommerziellen Produkten wie Kosmetika oder Arzneimitteln ist der selbstorganisierte Zusammenbau molekularer Bausteine zu größeren Komplexen von entscheidender Bedeutung.^[1-4] Eine wichtige Klasse selbstorganisierter Strukturen sind Vesikel, also membranbegrenzte Kompartimente, die einen Teil des Lösungsmittels umschließen. Solche Vesikel bilden die Grundlage für autonomes Leben, indem sie die Grenzen von Zellen und Zellorganellen definieren und das innere chemische Milieu von der Umgebung abgrenzen. Die Membranen biologischer und synthetischer Vesikel sind selbstorganisierte Strukturen aus amphiphilen Bausteinen, den Phosphoglyceriden. Amphiphile Moleküle haben sowohl einen hydrophilen als auch einen hydrophoben Teil. In verdünnten wässrigen Lösungen organisieren sich amphiphile Moleküle zu einer Vielfalt von Strukturen wie Micellen, Doppelmembranen und Vesikeln,^[5] wobei die Geometrie unter anderem von der Molekülform, der Steifheit der Kohlenwasserstoffketten und dem Verhältnis von hydrophoben zu hydrophilen Molekülabschnitten abhängt.

Synthetische amphiphile Moleküle zeigen prinzipiell ein ähnliches Verhalten wie biologische Phospholipide, allerdings ist präparativ eine weitaus größere Bandbreite von Molekulargewichten zugänglich.^[6] Insbesondere ist dem Molekulargewicht von synthetischen amphiphilen Polymeren (Diblockcopolymeren) keine Grenze gesetzt, während biologische Lipide molekulare Massen unter 1000 Dalton aufweisen.^[7] Außer Diblockcopolymeren wurde noch eine Reihe weiterer synthetischer amphiphiler Strukturen hergestellt und untersucht, darunter nicht-ionische, amphiphile Moleküle (Niosomen),^[8] Dendrimere (Dendrisomen)^[9,10] und Fullerene.^[11,12]

Förster und Mitarbeiter berichteten nun über die Vesikelbildung organisch-anorganischer Hybridsysteme aus polymerbeschichteten CdSe/CdS-Nanokristallen.^[13] Diese or-

ganisch-anorganischen Hybridsysteme bestehen aus hydrophilen, polymeren Ketten, die um einen hydrophoben Kern, den fluoreszierenden Nanokristall, angeordnet sind. Dabei werden die hydrophoben Nanopartikel von einer bürstenartigen Schicht aus Polyethylenoxid(PEO)-Ketten umgeben, die über spezifische Ankergruppen über einen unvollständigen Ligandenaustausch an die Partikeloberfläche binden. Die Autoren schlagen einen neuartigen Mechanismus für die Vesikelbildung dieser Hybridstrukturen vor: Kollidieren zwei Partikel, verschieben sich die Polymerketten auf der Oberfläche derart, dass sich die beiden Kerne zusammenlagern können (Abbildung 1).

Die Umordnung der Polymere bedingt eine schwache Verankerung auf der Nanokristalloberfläche, hier durch wenige Aminogruppen (PEO-N3; N3 = Diethylentriamin). Der Selbstorganisationsprozess wird durch eine stärkere Verankerung der Polymere auf der Oberfläche gehemmt, von den Autoren durch Erhöhung der Zahl der oberflächenbindenden Aminogruppen (PEO-N10; N10 = verzweigtes Polyethylenim) oder durch Verwendung thiolterminierter Polymere realisiert.

Die Dichte der Polymerketten auf der Partikeloberfläche hat einen großen Einfluss auf Form der selbstorganisierten Struktur: Verringert man die Polymerdichte, zeigt das System einen Übergang von isolierten, polymerbeschichteten Nanopartikeln mit nach außen zeigenden Polymerketten über zylindrische Aggregate aus maximal zehn Partikeln bis hin zu wurmartigen Ketten. Bei sehr geringen Polymerdichten bilden sich spontane einlagige Vesikel, deren Wand aus einer Schicht CdSe/CdS-Nanokristallen besteht, wie die Autoren mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie und Konfokalmikroskopie zeigten. Die beobachtete Selbstorganisation der organisch-anorganischen Hybrid-„Tenside“ wird überzeugend durch allgemeine thermodynamische Prinzipien und Überlegungen zum geometrischen Packungsverhalten erklärt. Eine Veränderung der Zahl der Polymerketten pro Nanopartikel überträgt sich über geometrische Beziehungen drastisch auf das Volumen der hydrophilen Ketten, das die Gleichgewichtsstruktur bestimmt. Unter Berücksichtigung der Stärke der Verankerung der Polymerkette auf der Partikeloberfläche erklärt die Polymer-Belegungsdichte daher die Bildung von Nanoketten oder von dreidimensionalen Vesikeln.

Diese Arbeit sollte als ein erster Schritt betrachtet werden, die Selbstorganisation polymerbeschichteter anorganischer Nanokristalle zu Nano- und Mikrostrukturen zu erforschen. Weitaus komplexere Formen könnten z. B. auftreten,

[*] Dr. L. Carbone, Prof. Dr. C. Sönnichsen
Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz
Jakob-Welder-Weg 11, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-26747
E-Mail: soennichsen@uni-mainz.de

Dr. L. Manna
National Nanotechnology Laboratory of CNR-INFM
Distretto Tecnologico ISUFI
Via Arnesano km 5, 73100 Lecce (Italien)

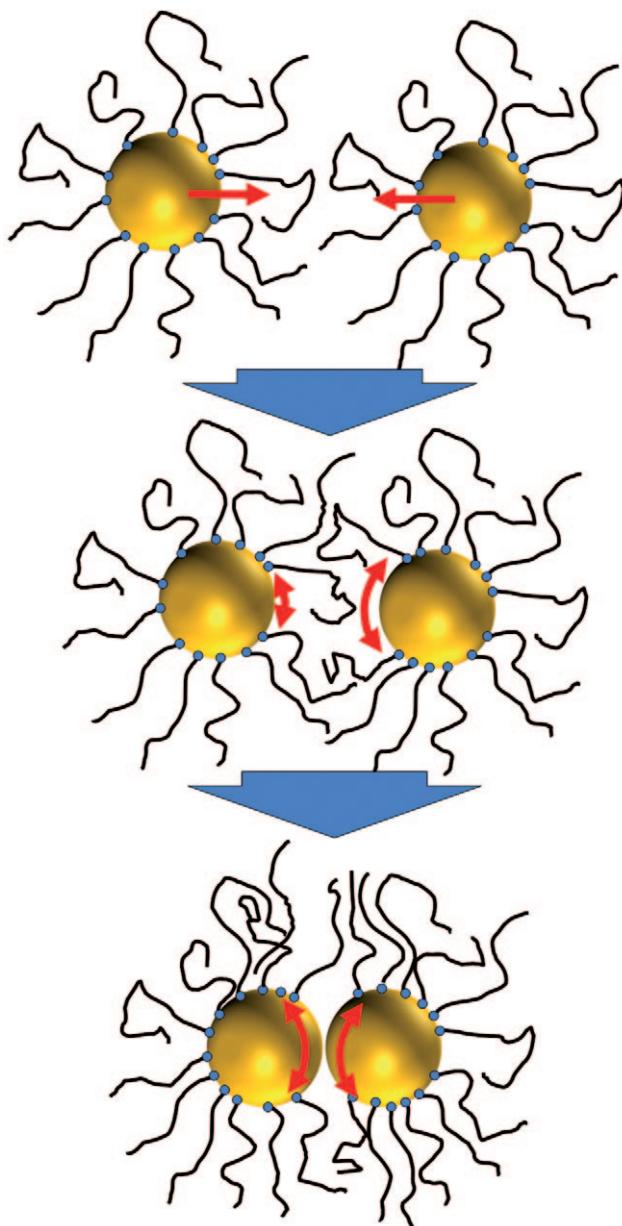


Abbildung 1. Vorgeschlagener Mechanismus für den von Förster et al. beschriebenen Selbstorganisationsprozess: Zunächst sind die hydrophoben Nanopartikel symmetrisch von hydrophilen Polymeren umgeben. Die Polymere sind nur schwach auf den Nanopartikeln verankert. Im Falle eines Aufeinandertreffens zweier Partikel können die Verankerungspunkte sich verschieben, um Platz für die Annäherung der hydrophoben Kerne zu machen. Abhängig von der Dichte der Polymere und der Stärke der Verankerung bilden sich Nanoketten oder Nanovesikel.

wenn statt der hier verwendeten kugelförmigen Nanokristalle anisotrope Formen, wie Stäbchen, verwendet werden. Stäbchen können sich beispielsweise in verschiedenen Konfigurationen wie Kopf-zu-Kopf oder Seite-an-Seite zusammenlagern. Als ein Ausgangspunkt für weiterführende Arbeiten könnten auch polymerbeschichtete Nanokristalle aus zwei verschiedenen Materialien dienen. Seit kurzem ist es z.B. möglich, Goldkugeln selektiv an einem Ende von CdS-Nanostäbchen aufzubringen.^[14] Diese „Streichholz“-Partikel stellen durch ihre inhärente chemische Anisotropie einen faszinierenden Baustein für komplexe Selbstorganisation dar. Ein Polymer, das an einem solchen Streichholzpartikel verankert ist, würde wahrscheinlich verschiedene starke Affinitäten zum Gold- und zum CdS-Teil zeigen, wodurch sich interessante selbstorganisierte Strukturen bilden sollten. Andere komplexe Muster könnten auftreten, wenn man Nanostäbchen verwendet, die aus zwei linearen Abschnitten aus verschiedenen Materialien bestehen. Eine weitere Alternative wären Dimere aus zwei sphärischen Domänen verschiedener Materialien, die jeweils mit einem Molekültyp spezifisch funktionalisiert werden könnten. Bei der Verwendung von Dimeren wäre es möglich, mithilfe der spezifischen Materialien der anorganischen Bausteine unterschiedliche Funktionen (z.B. Fluoreszenz und Magnetismus) gleichzeitig in das entstehende selbstorganisierte System einzuführen. Die Erforschung der Vesikelbildung organisch-anorganischer Hybridsysteme wird daher in den kommenden Jahren mit Sicherheit weitere faszinierende Erkenntnisse bereithalten.

Online veröffentlicht am 17. April 2009

- [1] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151.
- [2] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418.
- [3] M. Brust, C. J. Kiely, *Colloids Surf. A* **2002**, *202*, 175.
- [4] A. K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, V. M. Rotello, *Nature* **2000**, *404*, 746.
- [5] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.
- [6] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- [7] D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967.
- [8] I. F. Uchegbu, S. P. Vyas, *Int. J. Pharm.* **1998**, *172*, 33.
- [9] K. T. Al-Jamal, T. Sakthivel, A. T. Florence, *Colloids Surf. A* **2005**, *268*, 52.
- [10] Z. Q. Shi, Y. F. Zhou, D. Y. Yan, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 412.
- [11] A. M. Cassell, C. Lee Asplund, James M. Tour, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2565; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2403.
- [12] S. Zhou, C. Burger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Togano, U. E. Hackler, H. Isobe, E. Nakamura, *Science* **2001**, *291*, 1944.
- [13] M. S. Nikolic, C. Olsson, A. Salcher, A. Kornowski, A. Rank, R. Schubert, A. Frömsdorf, H. Weller, S. Förster, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2752.
- [14] P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195.