

Reversible Selbstorganisation von Metallchalkogenid-Metalloxid-Nanostrukturen basierend auf dem Pearson-Konzept**

Jugal Kishore Sahoo, Muhammad Nawaz Tahir, Aswani Yella, Thomas D. Schladt, Enrico Mugnaoli, Ute Kolb und Wolfgang Tremel*

Professor Bernd Harbrecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Nanotechnologie hat ein Entwicklungsstadium erreicht, in dem nicht mehr einzelne Nanopartikel, sondern komplexere Systeme im Fokus des Interesses stehen.^[1] Solche Strukturen bestehen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Materialien, wie Metall-Halbleiter-Hybride, die die Eigenschaften beider Materialien effektiv vereinen.^[2] Der Aufbau von Nanopartikeln aus mehreren Komponenten mit unterschiedlichen optischen, elektronischen, magnetischen oder chemischen Eigenschaften kann zu neuartigen Funktionalitäten führen, die unabhängig von den einzelnen Komponenten maßgeschneidert werden können, um spezifischen Anforderungen zu genügen. Mögliche Anwendungen liegen in Gebieten wie der Umwandlung von Solarenergie,^[3] biologischen Sensoren,^[4] mechanischen und optischen Bauelementen^[5] sowie Methoden für Wirkstofftransport und medizinische Diagnostik.^[6]

Eine besondere Herausforderung ist der Aufbau von hierarchischen Strukturen aus einzelnen Nanopartikeln. Nanoröhren (NT-MQ₂)^[7] und Zwiebschalen-Fullerene (IF-MQ₂)^[8] aus schichtförmigen Metallchalkogeniden sind die anorganischen Analoga zu Kohlenstoffnanoröhren und -fullerenen. Sie haben teilweise auch vergleichbare mechanische^[9] und elektronische Eigenschaften.^[10] Ihre physikalischen Eigenschaften^[11] lassen sich aufgrund ihrer Kristallstruktur verstehen. Die MQ₂-Schichten werden lediglich

durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Die sterische Abschirmung der Metallatome durch die Chalkogenschichten schützt vor einem nukleophilen Angriff durch Sauerstoff oder organische Liganden und bedingt so die hohe Reaktionsträgheit und schlechte Funktionalisierbarkeit.

Durch den Einsatz chalkophiler Übergangsmetalle in Kombination mit mehrzähligen Oberflächenliganden wurden erhebliche Fortschritte erzielt: Die 3d-Metalle „benetzen“ die Schwefeloberfläche der Chalkogenidnanopartikel, während der mehrzählige Ligand die Koordinationssphäre der Metallatome nach außen hin blockiert. Diese Abschirmung verhindert eine Vernetzung der Chalkogenidnanopartikel.^[12]

Die Fähigkeit, Aggregate aus unterschiedlichen Nanopartikeln zu bilden, hängt von der chemischen Modifizierbarkeit der Partikeloberfläche unter Bildung spezifischer Bindungen ab. Ein difunktionelles organisches Verknüpfungsmolekül mit spezifischen Ankergruppen für jeweils beide Arten von Nanopartikeln wird zunächst mit einer seiner Ankergruppen an die Oberfläche der einen Partikelart gebunden. Anschließend wird die zweite Ankergruppe für die Anbindung der anderen Partikelkomponente genutzt.^[13]

Das Ziel ist dabei die Anbindung einer definierten Zahl an Ligandenmolekülen bei gleichzeitiger Vermeidung der Aggregation durch unspezifische Wechselwirkungen mit Oberflächen und anderen Partikeln in Lösung. Dazu müssen die Nanopartikel mit einer Schutzhülle stabilisiert werden, die gleichzeitig chemische Ankerpunkte für die Modifizierung enthält. Diese kovalente chemische Anbindung gewährleistet eine hohe Stabilität in verschiedenen Lösungsmitteln und in Gegenwart von Ionen. Die gegenwärtigen Strategien für die Funktionalisierung von Nanopartikeln beruhen 1) auf der nichtkovalenten Physisorption von Linkermolekülen auf der Partikeloberfläche,^[14] 2) auf der elektrostatischen Anlagerung einer zusätzlichen Polymerschicht^[15] oder 3) auf kurzen difunktionellen Konnektoren. Diese Verfahren führen in der Regel zu geringen Ausbeuten^[16] oder geringen Oberflächenbedeckungen.^[17]

Alternativ können Nanopartikel durch nasschemische Synthesemethoden direkt auf Nanoröhren aufgebracht werden.^[18] Kolloidale Nanopartikel könnten aufgrund ihrer Säure/Base-Eigenschaften, ihrer funktionellen Gruppen oder ihrer Pearson-Härte^[19] eine Bindungsaffinität hinsichtlich der Nanoröhrenoberfläche aufweisen, sodass eine Anbindung ohne die Hilfe von Linker-Molekülen möglich würde.

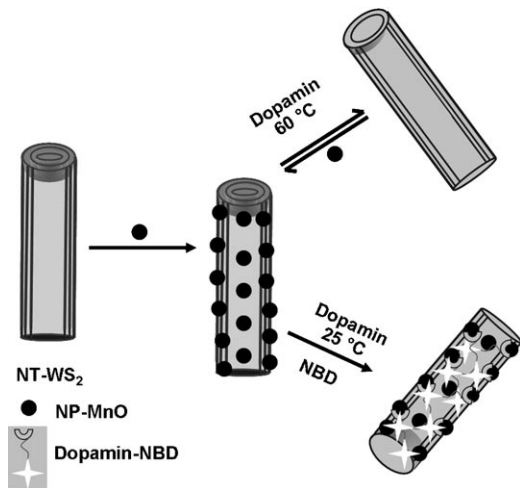
[*] J. K. Sahoo, Dr. M. N. Tahir, Dr. A. Yella, T. D. Schladt, Prof. Dr. W. Tremel
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-25605
E-Mail: tremel@uni-mainz.de

Dr. E. Mugnaoli, Dr. U. Kolb
Institut für Physikalische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität
Welderweg 11, 55099 Mainz (Deutschland)

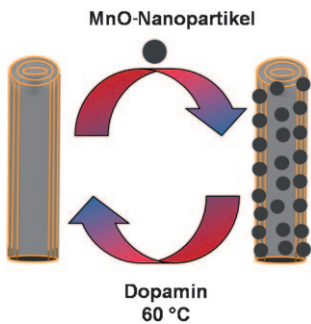
[**] Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1165 „Nanodrähte und Nanoröhren: von kontrollierter Synthese zur Funktion“ durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt (Förderprogrammtitle: „Von einzelnen Molekülen zu nanoskopisch strukturierten Materialien“). A.Y. dankt POLYMAT, der Graduiertenschule der Exzellenz des Landes Rheinland-Pfalz für ein Stipendium. T.D.S. wurde durch ein Stipendium der Carl-Zeiss-Stiftung unterstützt. Wir danken dem Center for Complex Matter (COMATT) für die Förderung des Elektronenmikroskopiezentrums in Mainz (EZMZ).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000774> zu finden.

Hier stellen wir eine neue Strategie auf der Basis des HSAB-Prinzips von Pearson^[19c] vor, welche die Bildung hierarchischer Metallchalkogenid-Metalloxid-Nanostrukturen ermöglicht. Die Metalloxidpartikel können anschließend zur Modifizierung der Chalkogenidoberfläche selektiv bei Raumtemperatur funktionalisiert oder mit einem Ligandenüberschuss reversibel von der Oberfläche abgelöst werden (Schema 1). Die regenerierten Chalkogenidnanopartikel können ihrerseits ohne den Einsatz organischer Liganden erneut verwendet werden (Schema 2).



Schema 1. Reversible Fixierung von MnO-Nanopartikeln auf NT-WS₂ und Oberflächenfunktionalisierung durch fluorophormarkiertes Dopamin.



Schema 2. Reversible Funktionalisierung von WS₂-Nanoröhren mit MnO-Nanopartikeln.

Nach Pearsons HSAB-Prinzip hat eine harte oder weiche Lewis-Säure das Bestreben, an eine harte bzw. weiche Lewis-Base zu binden.^[19c] Folglich hat die weiche Schwefelschicht in den schichtförmigen Metallchalkogeniden eine starke Tendenz zur Bindung an Nanopartikel, die weiche Übergangsmetallionen enthalten. Als Grundbausteine für diese Nanohybride wurden daher MnO-Nanopartikel (MnO-NP) und WS₂-Nanoröhren (NT-WS₂) gewählt, die zunächst einzeln nach publizierten Verfahren hergestellt wurden.^[20] Abbildung 1 zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen beider Bausteine. Synthesebedingt sind die MnO-Nanopartikel von einer Ölsäure-Schutzhülle umgeben und daher leicht löslich

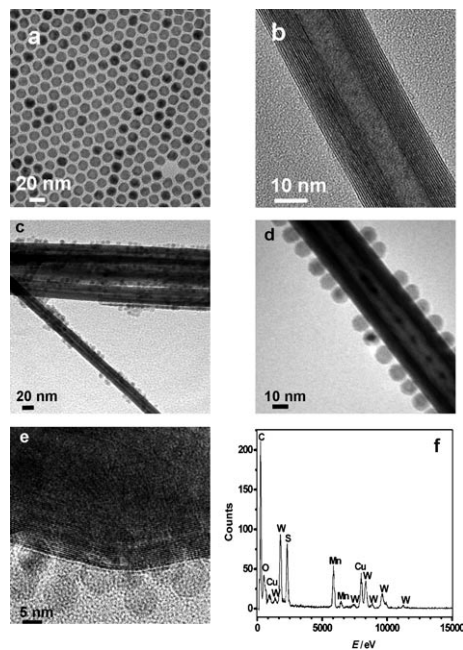


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen von a) MnO-Nanopartikeln, b) NT-WS₂. c-e) Anbindung der MnO-Nanopartikel auf die Oberfläche der WS₂-Nanoröhren. c) Übersichtsbild (TEM-Aufnahme), d,e) HRTEM-Aufnahmen der Grenzfläche von MnO-Nanopartikeln und den Röhrenwänden (d) oder der Spitze (e) der WS₂-Nanoröhren. f) EDX-Spektrum des MnO@NT-WS₂-Komposits.

in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Cyclohexan, Toluol oder THF.^[20a] Die WS₂-Nanoröhren werden dagegen durch Sulfidierung von WO₃-Nanokristallen im Anschluss an deren Hydrothermalsynthese hergestellt.^[20b] Eine hochaufgelöste (HR)TEM-Aufnahme einer solchen WS₂-Nanoröhre ist in Abbildung 1b dargestellt. Der Schichtabstand von 0.65 nm zwischen den Röhrenwänden stimmt mit dem (002)-Netzebenenabstand des 2H-WS₂-Gitters überein.

Die Oxid-Chalkogenid-Nanostrukturen wurden durch Vermischen von Dispersionen der beiden Materialien in Toluol und anschließendes mechanisches Schütteln zusammengefügt. Ein Austausch der Ölsäuremoleküle auf der Oberfläche der Metalloxidnanopartikel gegen die Schwefelatome auf der Oberfläche der WS₂-Nanoröhren führt zur Bildung geordneter Schichten von Oxidpartikeln auf den Chalkogenidnanoröhren. Die erfolgreiche Anbindung der MnO-Nanopartikel ist in den TEM-Aufnahmen in Abbildung 1 c–e erkennbar und wurde durch EDX-Analyse bestätigt (Abbildung 1 f). Für eine erfolgreiche Chemisorption von Ionen oder Molekülen muss deren Acidität/Basizität zu derjenigen der Oberflächenplätze „passen“. Das Übersichtsbild in Abbildung 1 c zeigt, dass fast alle Nanoröhren von MnO-Nanopartikeln bedeckt sind, darüber hinaus bestätigt die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 1 e, dass annähernd alle Nanopartikel auf der Basisfläche der WS₂-Nanoröhren angeordnet sind. Einen weiteren Überblick über die gelungene Fixierung von MnO auf NT-WS₂ liefert die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme in Abbildung S1 (siehe die Hintergrundinformationen). Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an den Nanokompositröhren

(Abbildung 1 f) belegt das Auftreten der Elemente W, S, Mn und O. In Übereinstimmung mit den TEM-Ergebnissen deuten die Analyseergebnisse auf eine erhebliche Menge an MnO-Nanopartikeln auf der Oberfläche der WS₂-Nanoröhren hin.

Wie bereits erwähnt, bedarf es geeigneter Strategien zur effizienten Funktionalisierung von Chalkogenidoberflächen, während sich Metalloxidoberflächen vergleichsweise leicht modifizieren lassen. Daher bieten die oberflächengebundenen MnO-Nanopartikel eine elegante Möglichkeit der indirekten WS₂-Funktionalisierung. Beim Zusatz von Catecholliganden werden die schützenden Ölsäuremoleküle beispielsweise durch freie Catechole ersetzt.

In Abbildung 2a vergleichen wir die UV/Vis-Spektren von MnO@NT-WS₂-Nanokompositen (schwarze Linie) sowie MnO@NT-WS₂, deren MnO-Domänen mit 7-Nitrobenzo-

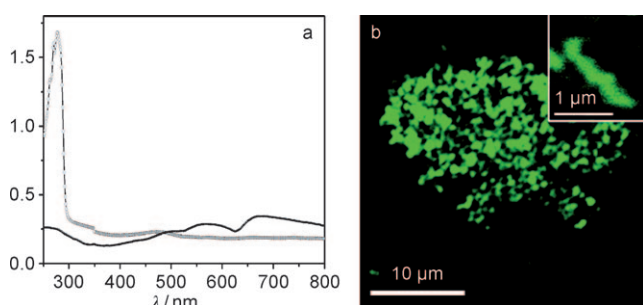


Abbildung 2. a) UV/Vis-Absorptionsspektrum von WS₂-Nanoröhren (schwarze Linie) und MnO@NT-WS₂-Nanokompositen funktionalisiert mit NBD (graue Linie/○). b) Konfokale Lasermikroskopische Aufnahme von WS₂-Nanoröhren bedeckt mit NBD-funktionalisierten MnO-Nanopartikeln. Der Einschub zeigt eine einzelne Nanoröhre. Die Abbildung erfolgte mit einem 40×-Ölimmersionsobjektiv (NA 1.25).

furazan-funktionalisierten Dopamin (NBD) modifiziert wurden (graue Linie/○). Die charakteristische breite Absorption der WS₂-Nanoröhren bei 660 nm ist im Spektrum der nichtfunktionalisierten Nanokomposite deutlich sichtbar, während sie in der NBD-modifizierten Probe schwer zu erkennen ist. Dafür erscheint ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 490 nm, das auf den Farbstoff zurückzuführen ist, sowie ein ausgeprägtes Maximum bei 280 nm, das sich durch die Anregung des Phenylrings von Dopamin erklären lässt. Zusätzlich konnte die Anbindung von NBD-funktionalisierten MnO-Nanopartikeln auf die WS₂-Oberfläche durch konfokale Lasermikroskopie bestätigt werden (Abbildung 2b). Dazu wurde zunächst ein 10-µL-Tropfen der Probe in THF auf einen Glasobjektträger gebracht, und anschließend wurde das Lösungsmittel verdampft. Der Fluoreszenzfarbstoff wurde bei 514 nm angeregt, und die Emission zwischen 520 und 540 nm wurde detektiert. Das Übersichtsbild der NBD-modifizierten MnO@NT-WS₂-Nanokomposite in Abbildung 2b zeigt beinahe isolierte, anisotrope, fluoreszierende Partikel. Anhand dieses Fluoreszenzbilds gehen wir davon aus, dass die Oberfläche der WS₂-Nanoröhren vollständig mit NBD-funktionalisierten MnO-Nanopartikeln bedeckt ist. Aufgrund der optischen Auflösung des Mikroskops können keine genauen Angaben zur Größe der Nanokomposite ge-

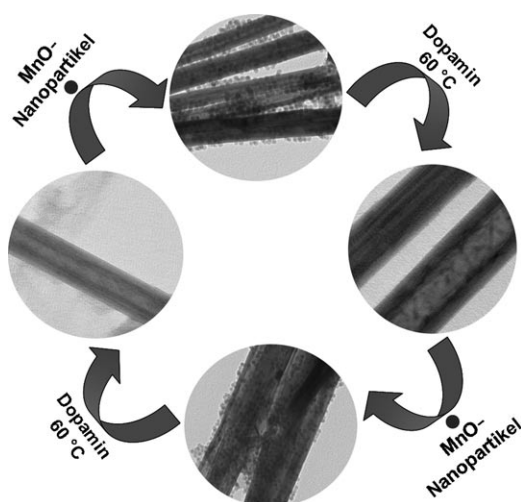
macht werden. Eine Kontrolluntersuchung mit nichtfunktionalisierten MnO-Nanopartikeln und WS₂-Nanoröhren zeigte keine Fluoreszenz.

Pearsons HSAB-Prinzip besagt, dass, aufgrund ihrer thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften, harte Säuren bevorzugt mit harten Basen und weiche Säuren bevorzugt mit weichen Basen koordinieren. Allerdings muss für ein korrektes Verständnis des HSAB-Prinzips die Solvatisierung der Ionen berücksichtigt werden. Da Catechole stabile Chelatkomplexe bilden, können sie erfolgreich mit den Oberflächen-Schwefelatomen um die Bindung an die 3d-Metallatomen konkurrieren. Da das Solvatisierungsvermögen mit steigender Temperatur zunimmt, können oberflächengebundene MnO-Nanopartikel bei 60°C von der WS₂-Oberfläche entfernt werden.

Die Valenztautomerie redoxaktiver Catecholliganden an Metallatomen stellt einen weiteren wichtigen Grund für die Stabilität der Catecholkomplexe auf der Oberfläche dar. Diese Liganden bilden über ihre negativ geladenen Sauerstoffatome ungespannte und ungesättigte fünfgliedrige Ringe mit den Oberflächen-Metallatomen. Komplexe mit solchen Liganden zeigen häufig einen reversiblen intramolekularen Elektronentransfer, der zu einer zusätzlichen Stabilisierung durch interne Ladungsumverteilung führt (Schema S2).^[21]

Schema 2 illustriert die reversible Anbindung und Ablösung von MnO-Nanopartikeln auf der Oberfläche der WS₂-Nanoröhren. Während Oxide von weichen Metallen und Metallen an der Grenze zwischen hartem und weichem Verhalten leicht durch Chemisorption an Oberflächen-Schwefelatome gebunden werden, haben harte Metalle eine geringere Tendenz zur Bindung. Dagegen binden Catecholliganden sehr effizient an harte Metalle und „Grenzfälle“ wie Ti⁴⁺, Fe³⁺, Al³⁺ (hart) und Mn²⁺. Folglich ist die Anbindung von Chalkogenidnanopartikeln und Catecholliganden an Oberflächen-Metallatome von Oxiden der Metalle im Grenzbereich von hart und weich eine dynamische Gleichgewichtsreaktion, deren Lage von den Reaktanten und der Temperatur abhängt. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60°C wird Dopamin zum bevorzugten Oberflächenliganden für die MnO-Nanopartikel. Es verdrängt die Schwefelatome von NT-WS₂, und nichtfunktionalisierte WS₂-Nanoröhren bleiben zurück. Bei der erneuten Zugabe von frischen MnO-Nanopartikeln zu NT-WS₂ werden die Ölsäuremoleküle auf der Metalloxidoberfläche teilweise durch Schwefelatome der Nanoröhren ersetzt, sodass es zur erneuten Anlagerung von MnO an NT-WS₂ kommt. Dieser Zyklus kann problemlos mehrere Male wiederholt werden; die Chalkogenidpartikel können folglich wiederverwendet werden (Schema 3).

Die Kernaussagen des HSAB-Modells beziehen sich auf die Bindungsstärke. Es wird auf Systeme angewendet, in denen kinetische Kontrolle, Entropie der Adduktbildung, Solvatisierungseffekte (enthalpisch und entropisch), Ionenpaarungseffekte (enthalpisch und entropisch) oder Gitterenergieeffekte (enthalpisch und entropisch) die Hauptfaktoren sind. Wenn HSAB-Erwägungen herangezogen werden, setzen wir voraus, dass (kovalente) Weich-weich- oder (ionische) Hart-hart-Wechselwirkungen die chemischen Prozesse diktieren, d.h. die Reaktionen sind entweder orbital- oder ladungskontrolliert.^[22]



Schema 3. Reversible Fixierung von MnO-Nanopartikeln auf WS₂-Nanoröhren und Oberflächenfunktionalisierung durch fluoreszenzmarkiertes Dopamin.

Zusammenfassend haben wir die Prinzipien der Koordinationschemie genutzt, um höchst inerte Chalkogenidnanoröhren (WS₂) mit Metalloxidnanopartikeln (MnO) reversibel zu funktionalisieren. Unsere Modifizierungsstrategie beruht auf Pearsons HSAB-Konzept und der Chalkophilie von Mn²⁺. Die oberflächengebundenen Nanopartikel sind darüber hinaus weiterhin für eine Funktionalisierung mit Dopamin zugänglich. Weil Dopamin mit 3d-Metallatomen stärkere Komplexe bildet als die Oberflächen-Schwefelatomen der Chalkogenidnanoröhren, können die MnO-Nanopartikel bei leicht erhöhter Temperatur von der Nanoröhrenoberfläche abgelöst werden. Zugabe von frischen MnO-Nanopartikeln führt daraufhin zur erneuten Funktionalisierung der WS₂-Nanoröhren mit MnO.

Dieses selbstorganisierte Hybridnanokomposit kann verschiedene selektive Nanopartikel-Substrat-Wechselwirkungen einbinden, die auf bekannten oberflächenchemischen Prozessen beruhen. Es kann außerdem für Schichtchalkogenide und weitere Übergangsmetall- oder Hauptgruppenelementoxide verallgemeinert werden. Außerdem bietet das Verfahren einen preiswerten Zugang zu den Produkten unter Bildung geringer Abfallmengen – Schlüsseleigenschaften in der Entwicklung „grüner“ Nanoherstellungsstrategien.

Die Funktionalisierung von WS₂-Nanoröhren eröffnet auch dieser Materialklasse nun einige Anwendungsgebiete, die in den vergangenen Jahren für die verwandten Kohlenstoffnanoröhren und verschiedene Oxidmaterialien intensiv erforscht wurden: 1) die Funktionalisierung von Chalkogenidnanoröhren für die Anbindung elektronisch aktiver Komponenten (Metall- und Halbleiternanopartikel, Antennenkomplexe für Solarzellen) an die Röhrenwände, 2) Dispergieren der Nanoröhren, etwa zur Einführung in Komposite, für die sie wegen ihrer außerordentlichen mechanischen Eigenschaften von großem Interesse sind. 3) Zusätzlich lassen sich durch die Bindung von Chalkogenidpartikeln an Oxidoberflächen sehr dünne Filme herstellen, die einen Einsatz als Schmiermittel zwischen ansonsten inkompatiblen keramischen Materialien möglich machen.

Eingegangen am 8. Februar 2010,
veränderte Fassung am 26. April 2010
Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Chalkogenide · HSAB-Prinzip · MnO-Nanopartikel · Oberflächenfunktionalisierung · WS₂-Nanoröhren

- [1] a) P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1195; b) H. Zeng, S. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 391; c) J. A. McGuire, J. Joo, J. M. Pietryga, R. Schaller, V. I. Klimov, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1810.
- [2] a) V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 7479; b) T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, 304, 1787; c) T. Mokari, C. G. Sztrum, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 855; d) D. V. Talapin, H. Yu, E. V. Shevchenko, A. Lobo, C. B. Murray, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14049; e) J. Yang, H. I. Elim, Q. Zhang, J. Y. Lee, W. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11921.
- [3] A. Rizzo, C. Nobile, M. Mazzeo, M. De Giorgi, A. Fiore, L. Carbone, R. Cingolani, L. Manna, G. Gigli, *ACS Nano* **2009**, 3, 1506.
- [4] a) K. Sudeep, S. T. S. Joseph, K. G. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6516; b) X. Huang, I. H. El-Sayed, W. Qian, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2115.
- [5] a) M. Thomalla, H. Tributsch, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 12167; b) J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, L. Zuppiroli, *Appl. Phys. A* **1999**, 69, 255.
- [6] a) I. Gorelikov, L. M. Field, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15938; b) A. K. Salem, P. C. Searson, K. W. Leong, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 668; c) M. I. Shukoor, F. Natalio, P. Gupta, M. N. Tahir, H. A. Therese, S. Weber, S. Fischer, N. Metz, P. Theato, L. M. Schreiber, H. C. Schröder, W. E. G. Müller, W. Tremel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3717.
- [7] a) L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Talianker, *Nature* **1993**, 365, 113; b) A. Yella, E. Mugnaioli, M. Panthöfer, H. A. Therese, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6546; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6426.
- [8] a) Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, 267, 222; b) R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3225; c) W. Tremel, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2175.
- [9] a) Y. R. Hachon, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J. L. Hutchison, *Nature* **1998**, 395, 336; b) A. Q. Zhu, T. Sekine, Y. H. Li, W. X. Wang, M. Y. Fay, H. Edwards, P. D. Brown, N. Fleischer, R. Tenne, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1500; c) I. Kaplan-Ashiri, S. R. Cohen, K. Gartsman, R. Rosentsveig, V. Ivanovskaya, T. Heine, G. Seifert, H. D. Wagner, R. Tenne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 523.
- [10] a) L. Scheffer, R. Rosentzweig, A. Margolin, R. Popovitz-Biro, G. Seifert, S. R. Cohen, R. Tenne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 2095; b) M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 690.
- [11] a) F. Hulliger, *Structural Chemistry of the Layer-Type Phases* (Hrsg.: F. Levy), Reidel, **1976**; b) A. Katz, M. Redlich, L. Rapoport, H. D. Wagner, R. Tenne, *Tribol. Lett.* **2006**, 21, 135.
- [12] a) M. N. Tahir, M. Eberhardt, N. Zink, H. A. Therese, U. Kolb, P. Theato, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4809; b) M. N. Tahir, N. Zink, M. Eberhardt, H. A. Therese, U. Kolb, P. Theato, W. Tremel, *Small* **2007**, 3, 829; c) M. N. Tahir, M. Eberhardt, P. Theato, S. Faiß, A. Janshoff, T. Gorelik, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 908; d) M. N. Tahir, M. Eberhardt, H. A. Therese, U. Kolb, P. Theato, W. E. G. Mueller, H. C. Schroeder, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4803; e) M. N. Tahir, F. Natalio, H. A. Therese, A. Yella, N. Metz, M. R. Shah, E. Mugnaioli, R.

- Berger, P. Theato, H. C. Schroeder, W. E. G. Müller, W. Tremel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 285; f) M. N. Tahir, A. Yella, H. A. Therese, E. Mugnaioli, M. Panthöfer, H. U. Khan, W. Knoll, U. Kolb, W. Tremel, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5382.
- [13] a) I. Robel, B. A. Bunker, P. V. Kamat, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2458; b) S. Banerjee, S. S. Wong, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 195; c) L. Sheeney-Haj-Ichia, B. Basnar, I. Willner, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 78.
- [14] D. Spetzler, J. York, D. Daniel, R. Fromme, D. Lowry, W. Frisch, *Biochemistry* **2006**, *45*, 3117.
- [15] A. Gole, C. J. Murphy, *Langmuir* **2005**, *21*, 10756.
- [16] B. F. Pan, L. M. Ao, F. Gao, H. Y. Tian, R. He, D. X. Cui, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1776.
- [17] a) J. Y. Chang, H. Wu, H. Chen, Y. C. Ling, W. Tan, *Chem. Commun.* **2005**, 1092; b) K. K. Caswell, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13914; c) A. K. Salem, M. Chen, J. Hayden, K. W. Leong, P. C. Searson, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1163.
- [18] a) M. Olek, T. Busgen, M. Hilgendorff, M. Giersig, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12901; b) S. Banerjee, S. S. Wong, *Chem. Commun.* **2004**, 1866; c) B. H. Juárez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3564; d) Y. J. Na, H. S. Kim, J. J. Park, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11218.
- [19] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533; b) R. G. Pearson, *Chemical Hardness. Applications from Molecules to Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**; c) F. Umland, G. Wünsch, *Charakteristische Reaktionen Anorganischer Stoffe*, 2. Aufl., Aula Verlag, Wiesbaden, **1991**.
- [20] a) T. D. Schladt, T. Graf, W. Tremel, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3183; b) H. A. Therese, J. Li, U. Kolb, W. Tremel, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 67; c) J. Etzkorn, H. A. Therese, F. Rocker, N. Zink, U. Kolb, W. Tremel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2372.
- [21] a) Die betreffende Valenztautomerie wurde ausgiebig für molekulare Verbindungen untersucht. Erstens stellen sie einzigartige Modellsysteme dar, die Einsicht in die prinzipiellen Faktoren des intramolekularen Elektronentransfers von Koordinationskomplexen geben, und zweitens bieten die großen Veränderungen in den optischen, strukturellen und magnetischen Eigenschaften, welche eine Valenztautomerie oftmals mit sich bringt, vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in bistabilen molekularen Schaltern und Funktionseinheiten; b) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331; c) P. Gülich, A. H. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [22] a) G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 223; b) L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 543; c) L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 553; d) M. Klessinger, *Elektronenstruktur organischer Moleküle: Grundbegriffe quantenchemischer Betrachtungsweisen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1982**.