

Thermosensitive Au-PNIPA-Nanopartikel mit „Dotter-Schale“-Architektur: Katalysatoren mit einstellbarer Selektivität**

Shuang Wu, Joachim Dzubiella, Julian Kaiser, Markus Drechsler, Xuhong Guo, Matthias Ballauff und Yan Lu*

Metallnanopartikel werden mit Blick auf ihre katalytischen Eigenschaften intensiv untersucht, weil sie sich beträchtlich von Metall in herkömmlicher Form unterscheiden können.^[1-3] Freie Nanopartikel neigen zur Aggregation und sind bei der Katalyse schwierig in der Handhabung. Daher wurden kolloidale Trägersysteme entwickelt, um die Partikel zu umschließen und zu stabilisieren.^[4,5] Ein jüngster Forschungsschwerpunkt sind „intelligente“ Trägersysteme, wie z.B. thermosensitive Mikrogele.^[6-9] Diese hybriden Systeme reagieren auf externe Trigger und bieten daher die Möglichkeit, katalytische Eigenschaften gezielt zu verändern. So fanden thermosensitive Kern-Schale-Mikrogele aus Polystyrol (PS) und Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPA) Verwendung als aktive „Nanoreaktoren“ zur Immobilisierung von Metallnanopartikeln.^[10] Dabei kann die katalytische Aktivität immobilisierter Metallnanopartikel durch Quellung und Schrumpfung des Mikrogels eingestellt werden.^[11] Liz-Marzán et al.^[12] entwickelten Au-PNIPA-Kolloide mit Kern-Schale-Morphologie. Wie die Autoren fanden, kann durch eine moderat vernetzte thermosensitive PNIPA-Schale die katalytische Aktivität der umhüllten Au-Nanopartikel besonders effizient kontrolliert werden.^[13]

Dotter-Schale-Strukturen, die aus einem einzelnen metallischen Nanopartikel innerhalb einer anorganischen^[14-17] oder polymeren^[18,19] Hülle bestehen, werden derzeit intensiv untersucht. Bei geeigneter Beschaffenheit der Schale ermöglichen es diese Systeme, die katalytische Aktivität des Metallnanopartikels gezielt einzustellen. Dotter-Schale-Strukturen zeichnen sich dadurch aus, dass der Einschluss einzelner Metallnanopartikel eine Aggregation mit anderen Nanopartikeln verhindert. Hinzu kommt, dass die Oberfläche

der eingebetteten Goldnanopartikel frei zugänglich ist, weil keine funktionellen Gruppen oder Polymere die Oberfläche bedecken, wie im Falle der Au-PNIPA-Systeme mit Kern-Schale Morphologie. Darüber hinaus kann die Porosität der Schale zu einem gewissen Grad eingestellt werden. Daher erscheint es legitim, Dotter-Schale-Strukturen als Nanoreaktoren anzusehen, mit deren Hilfe wir die katalytische Aktivität einzelner Nanopartikel in definierter Umgebung untersuchen können.

Hier stellen wir ein thermosensitives System mit Dotter-Schale-Struktur vor, das auf Temperatur als externen Trigger reagiert. Abbildung 1a zeigt das zugrundeliegende Prinzip dieses Systems: Ein einzelnes Au-Nanopartikel wird in eine

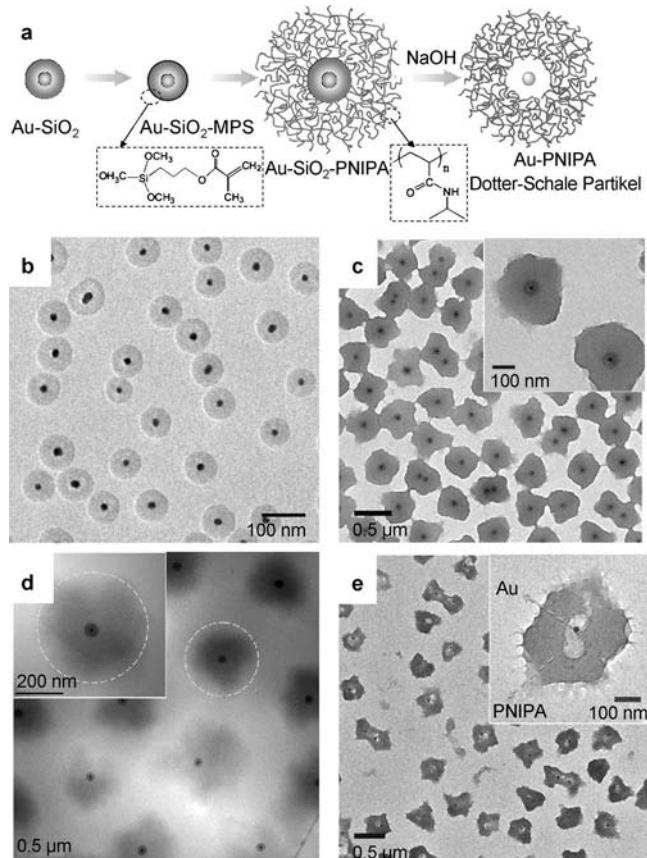


Abbildung 1. a) Prinzip der Synthese von Au-PNIPA-Kompositpartikeln mit Dotter-Schale-Morphologie. b, c) TEM-Bilder von b) Au-SiO₂-Kern-Schale Nanopartikeln und c) dreischichtigen Au-SiO₂-PNIPA-Kompositen. d) Kryo-TEM-Bild von Au-SiO₂-PNIPA-Kompositen. e) TEM-Bild von Au-PNIPA-Partikeln mit Dotter-Schale-Morphologie nach Entfernung des SiO₂.

[*] S. Wu, X. Guo

State-Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, 200237 Shanghai (China)

S. Wu, J. Dzubiella, J. Kaiser, Prof. M. Ballauff, Dr. Y. Lu
F-12 Soft Matter and Functional Materials, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 14109 Berlin (Deutschland)
und

Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin
12489 Berlin (Deutschland)
E-Mail: yan.lu@helmholtz-berlin.de

Dr. M. Drechsler
Makromolekulare Chemie II, Universität Bayreuth
95440 Bayreuth (Deutschland)

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Schwerpunktprogramm „Hydrogele“ (SPP1259) und 111 Projekt Grant B08021 für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106515> zu finden.

hohle thermosensitive PNIPA-Schale eingeschlossen. Die Einstellung der Porosität und der hydrophoben Eigenschaften der Schale ist präzise durch die Temperatur möglich, wobei die kolloidale Stabilität des Gesamtpartikels vollständig erhalten bleibt. Wir zeigen dies anhand der Reduktion von hydrophilem 4-Nitrophenol^[20] und des relativ hydrophoben Nitrobenzols mittels Natriumborhydrid.^[21] Darüber hinaus kann durch die Kombination dieser Reaktionen die Selektivität des Katalysators untersucht werden. Wie unsere Daten belegen, sind die thermosensitiven Dotter-Schale-Partikel ein neuartiges System, in dem die Selektivität des eingeschlossenen Metallnanopartikels mittels Temperatur reguliert werden kann.

Die Au-PNIPA-Dotter-Schale-Partikel wurden wie in Abbildung 1a gezeigt in drei Schritten hergestellt. Die Au-SiO₂-Kern-Schale-Partikel und die Modifizierung mit 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (MPS) erfolgte nach dem von Liz-Marzán et al.^[22,23] sowie Hellweg et al.^[24] beschriebenen Verfahren (siehe Hintergrundinformationen). Wie in Abbildung 1b gezeigt, wurden Au-Partikel mit einem Durchmesser von 15 ± 3 nm homogen mit einer 26 ± 2 nm dicken Schicht aus SiO₂ beschichtet. Die Bildung einer PNIPA-Schale auf der Oberfläche der Au-SiO₂-Partikel wurde zunächst anhand von TEM-Aufnahmen bestätigt (Abbildung 1c). Abbildung 1d zeigt eine Kryo-TEM-Aufnahme der Partikel. Die Dicke der PNIPA-Schale von ungefähr 270 nm stimmt gut mit der Dicke aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen (DLS) bei Raumtemperatur überein (gestrichelte Linie in Abbildung 1d). Weiterhin kann die Zwischenlage der Au-SiO₂-PNIPA-Kompositpartikel selektiv durch einen Ätzvorgang mit konzentrierter Natronlauge entfernt werden.^[17] Die TEM-Aufnahme in Abbildung 1e bestätigt die Dotter-Schale-Struktur der Au-PNIPA-Partikel. DLS-Messungen brachten den Nachweis für das temperaturabhängige Verhalten der PNIPA-Schale (siehe Abbildung S4, Hintergrundinformationen).

Die UV/Vis-Spektren während der katalytischen Reduktion von 4-Nitrophenol (4-NP) und der Reduktion von Nitrobenzol (NB) sind in Abbildung S5 (Hintergrundinformationen) gezeigt. Für 4-NP nimmt der Peak bei 400 nm für die 4-NP-Anionen stufenweise mit der Zeit ab; der neue Peak bei 300 nm ist der Bildung von 4-Aminophenol zuzuordnen. Hingegen nimmt für die Reduktion von Nitrobenzol (NB) durch NaBH₄^[21] die charakteristische Absorption bei 275 nm mit der Reaktionszeit ab, während der Peak von Aminobenzol (AB) bei 232 nm ansteigt, was die Reduktion von NB zu AB belegt. Die Reaktionskinetik kann für beide Reaktionen gemäß dem zeitlichen Abfall der Peakhöhen durch eine Geschwindigkeitskonstante k_1 beschrieben werden, die auf die Gesamtmetalloberfläche S im System normiert wurde (vgl. Lit. [20] und Abbildung S5).

Die katalytische Aktivität der Au-PNIPA-Partikel mit Dotter-Schale-Aufbau wurde als Funktion der Temperatur T für die Reduktionen von 4-NP und NB gemessen. Wie Abbildung 2a zeigt, lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten nicht mit einem einfachen Arrhenius-Ansatz mit konstanter Aktivierungsenergie beschreiben. Dieses Verhalten muss auf die starke Temperaturabhängigkeit sowohl der Gesamttausdehnung des Netzwerkes (vgl. Abbildung 2a) als auch seine

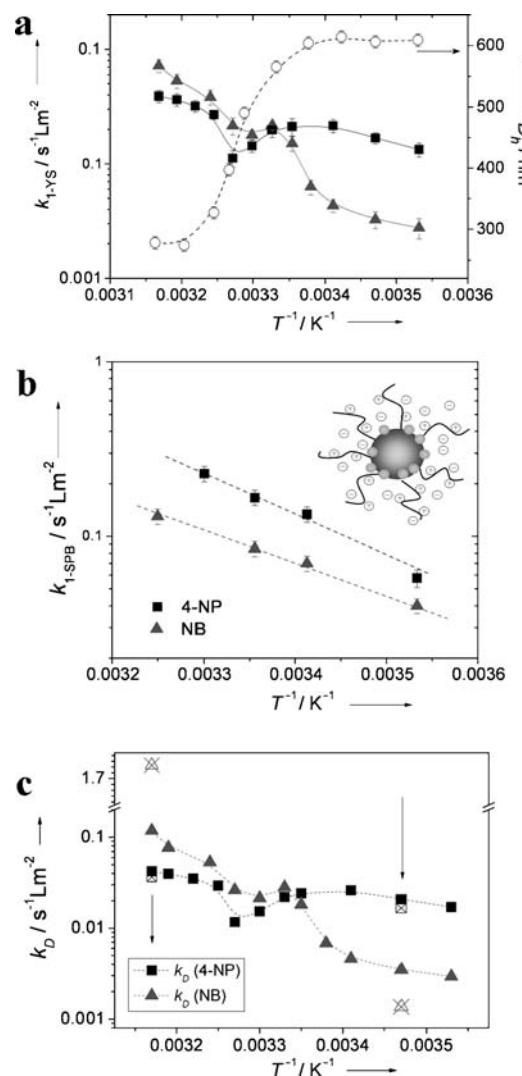


Abbildung 2. Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstante k_1 (der effektiven Geschwindigkeitskonstante k_{app} normiert auf die Oberfläche der Au-Nanopartikel) für die Immobilisierung in a) Trägerpartikeln mit Dotter-Schale-Struktur (diese Arbeit) und b) in nicht thermosensitiven sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPBs). Quadrate: Reduktion von 4-NP; Dreiecke: Reduktion von NB; Kreise: hydrodynamischer Durchmesser (D_h) der Au-PNIPA-Partikel mit Dotter-Schale-Struktur. c) Diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante k_D [Gl. (1)] als Funktion von T^{-1} . Kreuzsymbole auf Drei- und Vierencken markieren die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktionsmischung aus NB und 4-NP bei $T=15$ bzw. 42.5°C (siehe Diskussion zu Abbildung 4). $[4\text{-NP}]=0.1\text{ mm}$, $[NB]=0.1\text{ mm}$, $[\text{NaBH}_4]=10\text{ mm}$.

physikalischen Eigenschaften zurückgeführt werden. Namentlich genau bei der unteren kritischen Lösungstemperatur (LCST) der PNIPA-Schale verläuft die Geschwindigkeitskonstante durch ein lokales Minimum. Gleichermaßen wurde für Metallnanopartikel berichtet, die in PS-PNIPA-Kern-Schale-Partikeln immobilisiert waren.^[25,26] Hingegen nimmt die Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion von NB drastisch oberhalb der LCST zu, wobei es zu einer beachtlichen Tрендumkehr kommt: Während für niedrige Temperaturen $T < \text{LCST}$ die Reduktion von 4-NP begünstigt ist, läuft für $T > \text{LCST}$ bevorzugt die Reduktion von NB ab.

Um dieses Verhalten genauer zu analysieren, vergleichen wir die Reaktionsgeschwindigkeiten mit denen von Goldnanopartikeln, die in sphärischen Polyelektrolytbürsten (SPBs) immobilisiert wurden. Anders als Mikrogele zeigen SPBs kein temperaturabhängiges Verhalten. Der Aufbau eines Au-SPB-Partikels ist in Abbildung 2b gezeigt. Die Nanopartikel sind über Polyelektrolytketten auf der Oberfläche der Kernpartikel immobilisiert. Frühere Arbeiten legen nahe,^[20] dass innerhalb dieser Systeme Diffusionslimitierung praktisch keine Rolle spielt. Für die Reduktion von 4-NP und NB wurde eine einfache lineare Abhängigkeit nach Arrhenius gefunden (Abbildung 2b). Des Weiteren sind die Geschwindigkeitskonstanten deutlich größer als im Fall der Dotter-Schale-Strukturen (vgl. Abbildung 2a). Dieser Befund deutet auf eine eingeschränkte Diffusion innerhalb des Dotter-Schale-Systems hin.

Um den Vergleich beider Systeme noch genauer zu diskutieren, wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{1\text{-YS}}$ in einen diffusionslimitierten Anteil, k_D , und einen durch die Oberflächenreaktion am freien Nanopartikel bestimmten Anteil aufgegliedert. Der letzte Anteil kann durch die an SPB gemessene Geschwindigkeitskonstante $k_{1\text{-SPB}}$ angenähert werden:^[13]

$$k_{1\text{-YS}}^{-1} = k_{1\text{-SPB}}^{-1} + k_D^{-1} = k_{1\text{-SPB}}^{-1} + S \cdot \tilde{k}_D^{-1} \quad (1)$$

Dabei ist \tilde{k}_D die diffusionskontrollierte Geschwindigkeitskonstante normiert auf S , die Gesamtoberfläche der Au-Nanopartikel pro Liter Lösung. Abbildung 2c zeigt die mit Gleichung (1) berechneten Werte für k_D . \tilde{k}_D ist allgemein durch den Smoluchowski-Debye-Ausdruck gegeben.^[27]

$$\tilde{k}_D^{-1} = \int_{R_0}^{\infty} \frac{\exp[G(r)/k_B T]}{4\pi D(r)r^2} dr \quad (2)$$

$D(r)$ ist der abstandsabhängige Diffusionskoeffizient der sich dem „Nanoreaktor“ nähern Partikel, und $G(r)$ ist die Freie Solvatisierungsenergie der Reaktanten entlang ihrem Weg zum Goldpartikel mit Radius R_0 . Wir nehmen an, dass der Diffusionskoeffizient der Reaktanten innerhalb des Mikrogels D_g deutlich kleiner ist als im reinen Lösungsmittel (also $D_g \ll D_0$) und dass es eine Freie Transferenergie ΔG_T für den Übergang vom reinen Lösungsmittel zum Mikrogel mit dem Innen- und Außenradius R_1 bzw. R_2 gibt (Abbildung 3). Mit diesen Annahmen kann Gleichung (1) gelöst werden:

$$\tilde{k}_D \simeq 4\pi D_g R_1 \exp(-\Delta G_T/k_B T) \quad (3)$$

Dabei werden Terme der Form $1/R_2$ vernachlässigt, weil $R_0, R_1 \ll R_2$. Nach Gleichung (3) wird die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten teilweise durch die Änderung von D_g innerhalb des Netzwerks bestimmt, hängt aber exponentiell von ΔG_T ab.

Die Moleküle 4-NP und NB sind ähnlich groß, daher sind ihre Diffusionskonstanten D_g innerhalb des Gels von der gleichen Größenordnung. Die größere Änderung der Geschwindigkeitskonstanten beim Überschreiten der LCST muss daher für NB auf erhebliche Affinitätsunterschiede bei der Wechselwirkung mit dem hydrophilen (gequollenen)

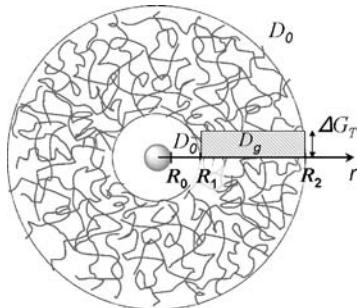


Abbildung 3. Modell zur reaktionskinetischen Analyse nach Gleichung (2)–(4).

Mikrogel im Vergleich zum hydrophoben (kollabierten) Zustand zurückgeführt werden. Diese Annahme ist im Einklang mit dem hydrophoberen Charakter von NB als von 4-NP. So wird eine größere Teilchenzahldichte für NB als für 4-NP im kollabierten Hydrogel, und in der Nähe des Goldpartikels, erwartet.

Wegen $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$ folgt für \tilde{k}_D die Gleichung (4),

$$\ln[\tilde{k}_D] = \ln(4\pi D_g R_1) + \Delta S_T/k_B - \Delta H_T/k_B T, \quad (4)$$

die zur Analyse der Daten in Abbildung 2c verwendet werden kann. Nach Gleichung (4) entspricht die Steigung im Diagramm der Enthalpiebarriere für die Diffusion der Reaktanten durch das Netzwerk, und der Ordinatenabschnitt (k -Achse) gibt qualitativ die Änderung der Solvatisierungsentropie wieder.

Die Steigungen sind jeweils für hohe oder niedrige Temperaturen gering und entsprechen lediglich $+1\text{--}2 \text{ kJ mol}^{-1}$ Transfer- (oder Adsorptions-)enthalpie ΔH_T . Für Temperaturen knapp unterhalb der LCST deuten negative Steigungen auf eine völlig unterschiedliche Thermodynamik der Adsorption des Gels am Phasenübergang hin, wo die Energiefluktuationen maximal sind. Für den Ordinatenabschnitt (k -Achse) zeigt sich die größte Änderung beim Vergleich der Moleküle NB und 4-NP bei hohen und niedrigen Temperaturen, was auf eine Veränderung der Transferentropie ΔS_T zurückgeführt werden muss. Bekanntermaßen stellt die Entropie die Triebkraft für hydrophobe Wechselwirkungen dar, d. h., die Freie Transferenergie ΔG_T wird vollständig von $\Delta S > 0$ bestimmt.^[28] Dies deckt sich vollkommen mit unserer Vorstellung, dass die Geschwindigkeitskonstanten im kollabierten Netzwerk für NB durch hydrophobe Wechselwirkungen bestimmt sind. Wie aus den vorausgehenden Ausführungen folgt, ist die Reaktion wegen der langsamten Diffusion der Reaktanten durch das Netzwerk und der einhergehenden Solvatisierungsbarrieren diffusionskontrolliert, welche sich für das hydrophobere NB und das hydrophile 4-NP stark unterscheiden. Hervorzuheben ist, dass das beschriebene Modell nicht nur auf das Dotter-Schale-System dieser Arbeit angewendet werden kann, sondern auch für die Kern-Schale-Systeme von Liz-Marzán et al.^[12,13]

Die Selektivität des Katalysatorsystems mit Dotter-Schale-Morphologie wurde in einem weiteren Experiment untersucht, bei dem eine Mischung aus 4-NP und NB in der Gegenwart des Katalysators reduziert wurde. Die Reakti-

onskinetik kann für beide Reaktanten gleichzeitig in UV/Vis-Messungen untersucht werden, da die charakteristischen Peaks für 4-NP und NB gut voneinander getrennt sind (Abbildung 4a). Zudem liegt der Peak bei 275 nm, der für die

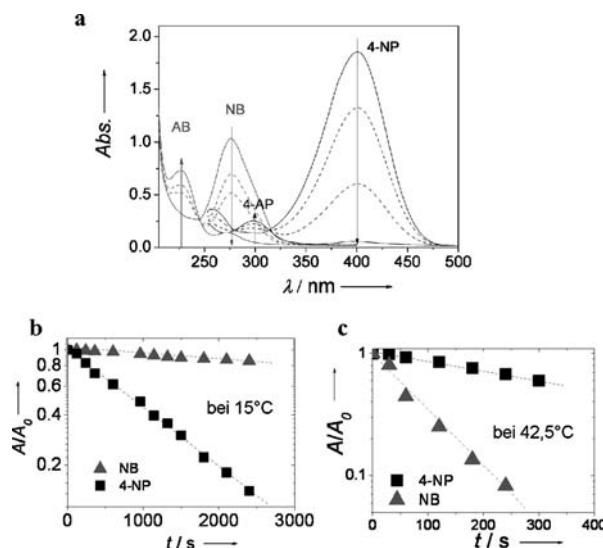


Abbildung 4. Konkurrierende Reduktion einer Mischung aus 4-NP und NB mit NaBH_4 durch katalytisch aktive Au-PNIPA-Dotter-Schale-Partikel. a) Absorptionsspektren (UV/Vis) bei unterschiedlichen Umsätzen. Für die Messungen wurde die Tatsache ausgenutzt, dass sich das Maximum der NB-Absorption bei 275 nm direkt oberhalb eines isosbestischen Punkts von 4-NP befindet. b, c) Reaktionskinetische Analyse der konkurrierenden Reduktion von 4-NP und NB. Die normierten Absorptionsen von 4-NP und NB sind als Funktion der Zeit t bei b) 15°C und c) 42.5°C aufgetragen. $[4\text{-NP}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{NB}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{NaBH}_4] = 10 \text{ mM}$.

kinetische Untersuchung von NB herangezogen wurde, direkt oberhalb eines der isosbestischen Punkte für die Reduktion von 4-NP. Dadurch stört die Reaktion von 4-NP die Analyse der NB-Konzentration als Funktion der Zeit nicht. Für eine quantitative Analyse müssen wir folglich nur die Absorption am isosbestischen Punkt von 4-NP (0.15 bei 275 nm) vom Spektrum des NB subtrahieren (siehe Abbildung S6, Hintergrundinformationen).

Die auf diese Weise erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 4b und c dargestellt. Offensichtlich ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten beider Substrate mit der Temperatur in der gleichen Weise wie schon in Abbildung 2 gezeigt. Bei niedrigeren Temperaturen wird 4-NP viel schneller reduziert, während bei hohen Temperaturen die Reduktion von NB bevorzugt ist. Jedoch ist die Geschwindigkeitskonstante bei 15°C für die Reduktion von 4-NP ($k_{\text{app}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) jetzt um den Faktor zehn größer als von NB ($k_{\text{app}} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Das bedeutet, dass die Selektivität der Reaktion in der Mischung drastisch erhöht ist. Eine ähnliche Steigerung der Selektivität wird ebenso bei 42.5°C beobachtet. Die diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstanten wurden aus Gleichung (1) berechnet und sind in Abbildung 2c als durchkreuzte Vier- und Dreiecke dargestellt. Dabei ist der Katalysator im Hinblick auf 4-NP allein genauso selektiv wie für 4-NP in der Mischung mit NB. Hingegen ist

die Selektivität der Reaktion für NB sehr stark in der Mischung mit 4-NP erhöht, wie Abbildung 2c zeigt. Interessanterweise ist bei 42.5°C der berechnete Wert k_D für das hydrophobere Molekül NB sogar noch größer als $k_{1-\text{YS}}$. Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion nicht mehr diffusionskontrolliert verläuft. Dafür können Cosolvatisierungseffekte verantwortlich sein, wenn sich beide Substrate im PNIPA-Netzwerk befinden. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich die Selektivität für konkurrierende Reaktionen durch Katalysatoren mit Dotter-Schale-Struktur drastisch ändern kann. Dies ist der erste Schritt auf dem Weg zu interessanten Anwendungen.

Wir haben ein organisch-anorganisches Hybridnanopartikel mit Dotter-Schale-Struktur mit einem nanoskopischen Kern aus metallischem Gold in einem thermosensitiven Mikrogel aus PNIPA vorgestellt. Die Hybridpartikel erwiesen sich als ein effektiver Katalysator für die Reduktion von 4-Nitrophenol und Nitrobenzol in wässriger Lösung. Die Temperatur diente als Trigger, um die Selektivität der katalytischen Reaktion für eines der beiden Substrate zu steigern: 4-NP reagiert viel schneller bei niedrigen Temperaturen, wohingegen bei höheren Temperaturen die Reduktion von NB bevorzugt wird. Die Selektivität ist in einer Mischung aus 4-NP und NB sogar noch ausgeprägter. Daher bieten Dotter-Schale-Systeme viele Möglichkeiten, um die katalytische Aktivität von Metallnanopartikeln im Hinblick auf eine gegebene Reaktion maßzuschneidern.

Experimenteller Teil

Synthese von $\text{Au-SiO}_2\text{-MPS}$ -Nanopartikeln. AuSiO_2 -Kern-Schale-Partikel wurden nach einem von Liz-Marzán et al. beschriebenen Verfahren hergestellt.^[22,23] Für einen typischen Ansatz wurden 0.5 mL einer wässrigen Lösung (1 mM) von (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) zu 50 mL des Goldsols (0.5 mM HAuCl_4) gegeben, das mit der Methode der Citrat-Reduktion hergestellt worden war. 2 mL einer frisch hergestellten Lösung von Natriummetasilicat (1.08 Gew.-%) wurden dann unter kräftigem Rühren zum oberflächenmodifizierten Goldsol gegeben. Eine Zugabe von 200 mL Ethanol nach 24 h zur oben beschriebenen Goldlösung ergab ein Wasser/Ethanol-Gemisch im Verhältnis 1:4. Das Gemisch wurde mit 0.15 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS) und 1 mL wässriger Ammoniaklösung (30 Gew.-%) versetzt und 48 h gerührt. Die SiO_2 -Oberfläche wurde anschließend mit 1.6 mL 3-(Trimethoxysilyl)propylmethacrylat (MPS) modifiziert. Die so hergestellten oberflächenmodifizierten Au-SiO_2 -Nanopartikel wurden durch mehrfaches Ultrazentrifugieren gereinigt und in 2.5 mL Ethanol redispergiert. Die Menge an MPS wurde so angepasst, dass sich eine berechnete Besetzungsdichte von einem Molekül MPS pro 0.4 nm^2 ergab.^[24]

Synthese von dreilagigen $\text{Au-SiO}_2\text{-PNIPA}$ -Kompositpartikeln. In einem typischen Ansatz wurden 0.6 mL einer Lösung der $\text{Au-SiO}_2\text{-MPS}$ -Kern-Schalepartikel in Ethanol (0.085 Gew.-%) in 12 mL einer wässrigen PVP-Lösung (Polyvinylpyrrolidon, $M_w = 10000$; 2 Gew.-%) unter Rühren redispergiert. Nach 15 Minuten wurden *N*-Isopropylacrylamid (NIPA; 1.36 Gew.-% bezogen auf das System) und *N,N'*-Methylenbisacrylamid (BIS) (5 Mol.-% bezogen auf NIPA) in 4 mL Wasser hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 35°C temperiert und 15 min gerührt. Danach wurde die Temperatur auf 70°C erhöht und die Polymerisation durch die Zugabe von Initiator (4.8 mg $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (KPS) in 1 mL Wasser) gestartet. Nach zehn Minuten färbte sich die rote Emulsion violett. Die Polymerisation dauerte 4 h bei 70°C. Die Kompositpartikel wurden in

mehreren Zyklen aus Ultrazentrifugation und Redispergieren in Ethanol gereinigt.

Katalytische Reduktion von 4-Nitrophenol und Nitrobenzol. 4.5 mL einer Lösung von 4-NP oder NB (0.11 mM) wurden mit 0.5 mL wässriger NaBH₄-Lösung (0.1M) versetzt und mit N₂ durchspült, um Sauerstoff auszutreiben. Anschließend wurde eine bestimmte Menge an Au-PNIPA-Partikeln hinzugefügt. Unmittelbar nach der Zugabe der Kompositpartikel wurden UV/Vis-Spektren der Probe jede Minute im Wellenlängenbereich 250–550 nm (4-NP) bzw. 200–400 nm (NB) aufgenommen.

Charakterisierung: Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Lambda650-Spektrometer (Perkin-Elemer) mit einem thermostabilen Probenhalter aufgenommen ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Ein CM30-Mikroskop (Philips) lieferte die Aufnahmen für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV. Das Vorgehen für Kryo-TEM ist in Lit. [10] beschrieben. Das Quellungsverhalten der PNIPA-Mikrogele wurde mit dem Zetasizer Nano ZS ZEN 3500 (Malvern) bei einem Streuwinkel von 173° zwischen 285 und 340 K untersucht.

Eingegangen am 14. September 2011,
veränderte Fassung am 10. November 2011
Online veröffentlicht am 23. Januar 2012

Stichwörter: Dotter-Schale-Strukturen · Metallnanopartikel · Nanopartikelkatalyse · Selektivität · Thermosensitive Mikrogele

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [2] R. Sardar, M. A. Funston, P. Mulvaney, R. W. Murray, *Langmuir* **2009**, *25*, 13840–13851.
- [3] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] M. Karg, T. Hellweg, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 8714–8727.
- [5] J. E. Wong, A. K. Gaharwar, D. Müller-Schulte, D. Bahadur, W. Richtering, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *324*, 47–54.
- [6] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ocer, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- [7] L. A. Lyon, Z. Meng, N. Singh, C. D. Sorrell, A. St. John, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 865–874.
- [8] a) M. Das, L. Mordoukhovski, E. Kumacheva, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2371–2375; b) M. Das, H. Zhang, E. Kumacheva, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, *36*, 117–142.
- [9] R. Pelton, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *348*, 673–674.
- [10] a) Y. Lu, M. Ballauff, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 767–792; b) N. Welsch, M. Ballauff, Y. Lu, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *234*, 129–163.
- [11] a) Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 827–830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 813–816; b) Y. Lu, S. Proch, M. Schrinner, M. Drechsler, R. Kempe, M. Ballauff, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3955–3961; c) Y. Lu, J. Yuan, F. Polzer, M. Drechsler, J. Preussner, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7078–7086.
- [12] R. Contreras-Cácares, A. Sánchez-Iglesias, M. Karg, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, J. Pacifico, T. Hellweg, A. Fernández-Barbero, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1666–1670.
- [13] S. Carregal-Romero, N. J. Buurma, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, P. Hervés, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3051–3059.
- [14] K. Kamata, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2384–2385.
- [15] a) P. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8404–8407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8224–8227; b) R. Güttil, M. Paul, F. Schüth, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 65–68.
- [16] J. Lee, J. C. Park, H. Song, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1523–1528.
- [17] I. Lee, M. A. Albiter, Q. Zhang, J. Ge, Y. Yin, F. Zaera, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2449–2456.
- [18] G. Liu, H. Ji, X. Yang, Y. Wang, *Langmuir* **2008**, *24*, 1019–1025.
- [19] G. L. Li, C. A. Tai, K. G. Neoh, E. T. Kang, X. L. Yang, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1368–1374.
- [20] a) S. Wunder, F. Polzer, Y. Lu, Y. Mei, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8814–8820; b) S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 908–916.
- [21] C. Yuan, W. Luo, L. Zhong, H. Deng, J. Liu, Y. Xu, L. Dai, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3577–3581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3515–3520.
- [22] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, F. J. García de Abajo, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2006**, *22*, 7007–7010.
- [23] L. M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- [24] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, T. Hellweg, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2298–2301.
- [25] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3930–3937.
- [26] Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Drechsler, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1062–1069.
- [27] P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.* **1942**, *82*, 265–272.
- [28] *Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry and Biology* (Hrsg.: K. A. Dill, S. Bromberg, D. Stigter), Taylor Francis, New York, **2003**.