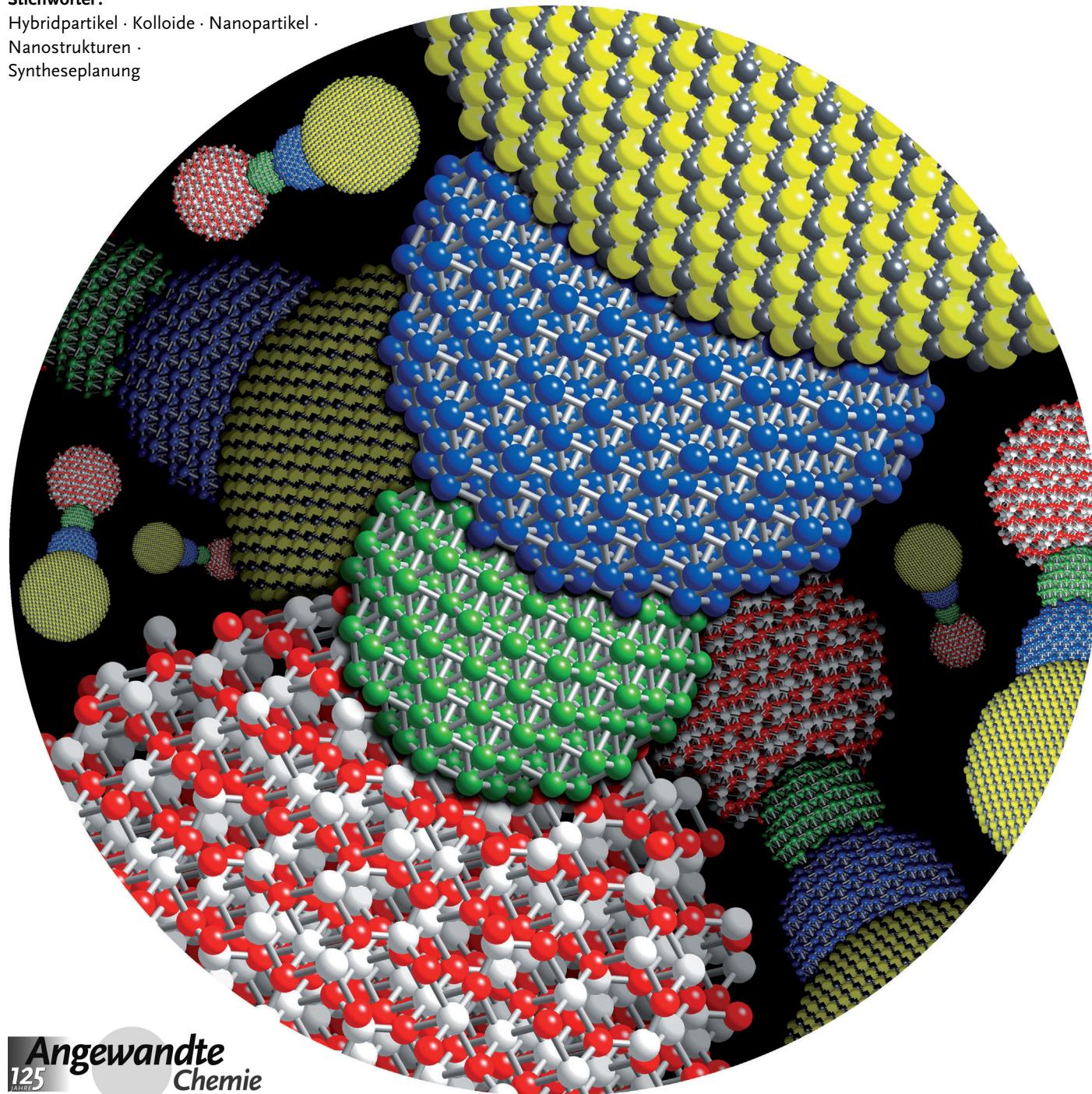


Neue Strategien zur Totalsynthese von anorganischen Nanostrukturen

Matthew R. Buck und Raymond E. Schaak*

Stichwörter:

Hybridpartikel · Kolloide · Nanopartikel ·
Nanostrukturen ·
Syntheseplanung



Die rege Nachfrage nach komplexen Nanomaterialien mit präzise kontrollierten Architekturen und Grenzflächen hat zu einer enormen Entwicklung bei innovativen Syntheseverfahren geführt. Dieser Aufsatz beleuchtet Schlüsselstrategien für die chemische Umwandlung und schrittweise Synthese von anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen, wobei existierende Umwandlungsreaktionen im Nanobereich in Klassen eingeordnet werden, die den bei der Synthese von organischen Molekülen verwendeten entsprechen. Ein Schwerpunkt liegt auf der Übertragung von Konzepten aus der Molekülsynthese auf nanoskalige Systeme: Dazu gehören unter anderem Ortsselektivität, Regio- und Chemoselektivität, orthogonale Reaktivität, Kupplungsreaktionen, Strategien zum Schützen und Entschützen sowie Verfahren zur Trennung und Aufreinigung. Das so geschaffene Regelwerk stellt ein neues Modell für die „Totalsynthese“ von komplexen anorganischen Nanostrukturen dar, dem die Prinzipien von mehrstufigen Totalsynthesen komplexer organischer Molekülverbindungen und Naturstoffe zugrundeliegen.

1. Einleitung

Mit der kontinuierlichen Ausdehnung der Anwendungen von hochentwickelten, zunehmend komplexeren Architekturen anorganischer Nanostrukturen werden solche Materialien immer interessanter. Die Anforderungen an die Genauigkeit von Abmessungen, Homogenität und Funktionalität werden immer höher, sodass eine äußerst sorgfältige Entwicklung im Nanometerbereich erforderlich wird. Zu den einfachsten Nanostrukturen gehören solche, die nur eine anorganische Komponente enthalten, und allein um die Entwurfskriterien für solche Systeme in den verschiedensten Forschungsbereichen zu erfüllen, ist eine immer strengere Synthesesteuerung notwendig. Zum Beispiel sind durch hochindizierte Kristallflächen begrenzte Nanokristalle aus einem Metall,^[1–6] mehreren Metallen,^[7,8] und Metalloxiden^[9–12] erwünschte Katalysatoren, da sie Oberflächen mit hohen Dichten von reaktiven Stufen-, Knick- und Versetzungsstellen aufweisen.^[13,14] Dies erfordert die Herstellung von Nanokristallen mit Nichtgleichgewichtsgeometrien,^[15–17] was eine Herausforderung darstellt, denn hochindizierte Oberflächen haben inhärent eine hohe Energie. Desgleichen sind magnetische Einkomponenten-Nanopartikel beispielsweise für Anwendungen in der In-vivo-Theranostik vielversprechend, jedoch muss die Oberfläche jedes Partikels sorgfältig konstruiert werden, um einerseits physiologische Stabilität und dirigierende Motive zu gewährleisten und andererseits eine hohe magnetische Energiedichte für eine klare Bildgebung aufrechtzuerhalten.^[18–20] Darüber hinaus können sich Nanopartikel mit ausgezeichneter Homogenität selbst zu periodischen kristallinen Übergittern organisieren, was zu „künstlichen Feststoffen“ geführt hat, die für elektronische und Energieumwandlungsbauteile von größtem Interesse sind.^[21–25] Diese und viele weitere Beispiele machen deutlich, wie sehr sich Komplexität und Stringenz zu zentralen Themen der Nanomaterialsynthese entwickelt haben, und das schon

für Systeme mit nur einer einzigen anorganischen Komponente.

Da der Trend auch weiterhin zu komplexen nanoskaligen Materialien geht, ist der Übergang von Einkomponentensystemen zu Nanostrukturen aus mehreren anorganischen Komponenten nur folgerichtig. Von besonderem Interesse sind Mehrkomponentenstrukturen, die durch Festkörpergrenzflächen charakterisiert sind, die eine elektronische und magnetische Kommunikation zwischen anorganischen Domänen erleichtern.^[26–34] Grenzflächenphänomene dieser Art, z.B. Ladungsübertragung und Spinaustausch, führen zu nützlichen Eigenschaften, die in physikalischen Mischungen der Komponenten nicht beobachtet werden. Elektronische Bauteile der nächsten Generation können zum Beispiel zahlreiche nanoskalige Heteroübergänge enthalten, einschließlich Metall-Halbleiter-, Halbleiter-Halbleiter- und Metall-Metalloxid-Kontakten. Bauteilkomponenten wie p-n-Übergänge, Schottky-Dioden und Logikgatter beruhen auf solchen Kontakten.^[35] Neue und unerwartete Eigenschaften können auch aus der Schaffung von engen Kontakten zwischen komplementären Feststoffen entstehen. Au-Nanopartikel werden zum Beispiel zu hoch aktiven Katalysatoren für die CO-Oxidation, wenn sie auf verschiedenen Metalloxidträgern dispergiert werden, obwohl sie in isolierter Form oder auf einem Kohlenstoffträger chemisch inert sind.^[36,37] Erst kürzlich wurden enorme Anstrengungen unternommen, um nanostrukturierte Materialien zu entwickeln, die Solarenergie effizient gewinnen, speichern und nutzen.^[38–41] Eine räumlich kontrollierte Anordnung von anorganischen Do-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6271
2. Arbeitsprinzipien der Totalsynthese molekularer Verbindungen	6274
3. Nanopartikelreaktionsbibliotheken	6275
4. Reaktionen für anorganische Mehrkomponenten-Nanostrukturen	6279
5. Stufenweiser Aufbau von anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen höherer Ordnung	6289
6. Reinigung, Trennung und Ausbeute	6292
7. Zusammenfassung und Ausblick	6293

mänen, die zu einer vorgeschriebenen Abfolge von Heteroübergängen führt, ist charakteristisch für viele neue photoaktive Materialien.^[42–44] Zum Beispiel werden programmierte Anordnungen von Metall- und Halbleiter-Domänen konzipiert, um den Fluss der getrennten Ladungen energetisch zu steuern, wie bei der kürzlich vorgeschlagenen Pt-TiO₂-IrO₂-Heterostruktur,^[45] aber die Herstellung solcher komplexen Strukturen ist nach wie vor eine Herausforderung.

Anorganische Mehrkomponenten-Nanostrukturen ähneln in gewisser Weise Molekülen, wobei die Festkörpergrenzflächen den chemischen Bindungen entsprechen. Dies wurde bereits von einer ganzen Reihe von anderen Forschern festgestellt.^[46,47] Ein elektrochemisches Potential führt zwischen zwei in Kontakt stehenden Feststoffen zu einer Ladungsübertragung, und die Größe dieses Potentials bestimmt die Menge der übertragenen Ladung und die Reversibilität. Dies ist ähnlich den Elektronegativitätsunterschieden zwischen zwei Atomen, die sich Elektronen teilen, was die Polarität einer Bindung oder ihren Ionenbindungsanteil charakterisiert. Selbst die einfachste Ansammlung von Atomen, ein zweiatomiges Molekül wie H₂ oder O₂, hat Eigenschaften, die sich erheblich von denen der isolierten Atome unterscheiden. Ebenso weisen Mehrkomponenten-Nanostrukturen modulierte Eigenschaften auf, die im Zusammenhang mit den konstituierenden anorganischen Domänen stehen.

Ein komplexes Molekül wie ein organischer Naturstoff kann als Konstruktion aus einfacheren Molekülfragmenten und funktionellen Gruppen aufgefasst werden, dem lokale Geometrien, Ladungsverteilungen und Konnektivitäten gemeinsam sein globale Funktion verleihen. Bestimmte Teile eines Moleküls können als Gerüst dienen, das den funktionellen Gruppen strukturellen und geometrischen Halt verleiht. Eine funktionelle Gruppe kann unter bestimmten Bedingungen aktiver sein als eine andere oder direkter für die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Moleküls verantwortlich sein. Das Vorhandensein eines bestimmten Elements oder einer bestimmten Gruppe kann zudem andere Teile eines Moleküls entweder durch sterische oder induktive Effekte signifikant beeinflussen. Anorganische Mehrkomponenten-Nanostrukturen, die durch Zusammensetzen einfacher Festkörperbaueinheit zu komplexeren funktionellen Architekturen geschaffen werden, können als Mehrdomänenkonstrukte betrachtet werden, die konzeptuell analog zu organischen Molekülen sind. (Wobei auch anisotrope Nano-

kristalle mit mehreren ausgeprägten Kristallflächen für sich gegebenenfalls als konzeptuell analog zu organischen Molekülen betrachtet werden können, wenn die spezifische Reaktivität von jeder Kristallfläche zu einer flächenselektiven Abscheidung und Funktionalisierung führen kann.) Nanopartikel, die durch Festkörpergrenzflächen miteinander verbunden sind, verhalten sich häufig anders als ihre isolierten individuellen Domänen mit ausgeprägten Eigenschaften, Oberflächenchemie, Reaktivitäten und Affinitäten gegenüber Umwandlungen. Viele werden als multifunktionell betrachtet, insbesondere wenn die verschiedenen Domänen bei der gleichzeitigen Ausführung mehrerer Aufgaben eindeutige Rollen spielen. Dabei ist hervorzuheben, dass benachbarte Domänen über Festkörper-Heteroübergänge einen beträchtlichen Einfluss auf die gegenseitigen Eigenschaften ausüben können. Eine solche Klasse von Nanostrukturen sind die kolloidalen Hybridnanopartikel (Abbildung 1 a–c),^[26–30] bei denen die Heteroübergänge als Plattform für die Untersuchung synergistischer Prozesse dienen können, wie der lichtinduzierten Ladungstrennung^[48–51] und Trägerdynamik.^[52,53] Photokatalyse,^[54–56] Metall-Träger-Wechselwirkungen^[57–59] und „Exchange-Bias“-Magnetismus.^[60–62] Eindimensional segmentierte Nanodrähte, die durch sequenzielle Elektroabscheidung innerhalb eines porösen Templatz hergestellt werden, stellen eine andere Art von Nanostruktur dar, in der Segmente aus verschiedenen Materialien in einer linearen Anordnung miteinander verbunden sind (Abbildung 1 d).^[31,63,64] Diese segmentierten Nanodrähte wurden intensiv als Grundlage für eine breite Vielfalt physikalischer Phänomene und Anwendungen genutzt, darunter Fortbewegung,^[65–67] Selbstorganisation,^[68–70] Photoleitfähigkeit,^[71] biologisches Abtasten^[72–74] und Katalyse.^[75–77]

Zwar existieren eindeutig konzeptuelle Analogien zwischen Molekülen und anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen, jedoch gibt es auch wichtige Unterschiede. In einer gereinigten Probe einer gegebenen molekularen Verbindung ist jedes Molekül identisch. Die Größe und Form eines Moleküls sowie die Anordnung seiner konstituierenden Atome werden durch energieminimierte Hybridisierung und räumlich ausgerichtete Wechselwirkungen von Orbitalen definiert, was zu vorhersagbaren Bindungswinkeln und Geometrien führt. Atome und funktionelle Gruppen sind im Molekül räumlich angeordnet, und das zum Teil als Folge des Synthesewegs. Im Unterschied zu Molekülen weisen die Na-



Matthew R. Buck wuchs im Orange County, NY (USA) auf und erwarb 2007 einen Bachelor in Chemie an der State University of New York New Paltz. Derzeit promoviert er unter Prof. Raymond E. Schaar an der Pennsylvania State University in Chemie. Seine Forschung beschäftigt sich hauptsächlich mit der chemischen Synthese von geplanten anorganischen Nanostrukturen, unter anderem von formgesteuerten Metalloxiden und Chalkogenidnanokristallen, Nichtgleichgewichtsfeststoffen und komplexen Hybridnanokristallen mit gestalteten Grenzflächen.



Raymond E. Schaar wuchs in Palmyra, PA (USA) auf und erwarb seinen Bachelor in Chemie 1998 am Lebanon Valley College. 2001 promovierte er bei Prof. Thomas Mallouk an der Penn State University in Chemie. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. Robert Cava an der Princeton University arbeitete er seit 2003 als Assistant Professor für Chemie an der Texas A&M University. 2007 wechselte er an die Penn State University, wo er derzeit eine Professur für Chemie innehat. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Entwicklung von neuen Ansätzen zur Synthese von anorganischen Feststoffen und Nanostrukturen.

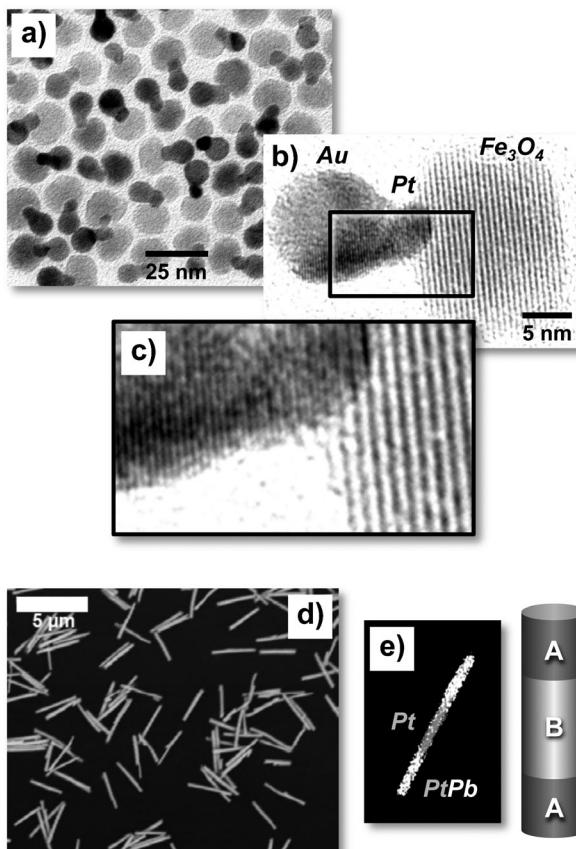


Abbildung 1. a–c) TEM-Aufnahmen in drei verschiedenen Vergrößerungen von kolloidalen Au-Pt- Fe_3O_4 -Heterotrimeren, hergestellt durch Addition einer Fe_3O_4 -Domäne an Pt-Nanopartikel unter Bildung von Pt- Fe_3O_4 -Heterodimere. d,e) REM-Aufnahmen und Schema von segmentierten PtPb-Pt-PtPb-Nanodrähten, hergestellt durch chemische Umwandlung der Enden von Pt-Nanodrähten, die innerhalb einer anodischen Aluminiumoxid-Membran eingeschlossen waren. Nachdruck von (a–c) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [174] (Copyright 2011, Macmillan Publishers Limited) und Nachdruck von (d,e) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [180] (Copyright 2008, American Chemical Society).

nopartikel in einer Probe nach der Herstellung bestenfalls eine Streuung des Durchmessers um eine oder mehrere Atomlagen auf. Durch solch eine Streuung auf der Ebene des „künstlichen Atoms“ kommt es unweigerlich zu Größen- schwankungen bei jedem „künstlichen Molekül“, und dies ist insbesondere bei Nanopartikeln problematisch, die größen- abhängige Eigenschaften aufweisen. Sphärische Nanopartikel haben Oberflächen, die ungeachtet der räumlichen Orientierung weitestgehend äquivalent sind. Daher wird ein zweites Nanopartikel auf so einer Oberfläche typischerweise an willkürlichen Stellen und mit zufälligen „Bindungswinkeln“ binden, es sei denn, die Nanopartikel verfügen über definierte Kristallflächen mit jeweils unterschiedlichen Oberflächen- energien und Tendenzen zur Bindung oder zum Wachstum einer nachfolgenden Domäne.^[30,78,79] Moleküle mit mehreren funktionellen Gruppen, die in mehrstufigen Reaktionsfolgen synthetisiert werden, sind nur selten in annähernd 100 %

Ausbeute zugänglich, aber es stehen chromatographische Verfahren zur Trennung und Aufreinigung zur Verfügung, die auch routinemäßig eingesetzt werden. Für anorganische Mehrkomponenten-Nanostrukturen, bei denen Unregelmäßigkeiten inhärent sind, zeichnen sich jedoch gerade erst Strategien zur Trennung und Aufreinigung ab.^[80–84] Diese Techniken befinden sich noch weitestgehend im Entwicklungsstadium und sind demzufolge nur begrenzt einsatzfähig. Jede Veränderung der morphologischen Eigenschaften und der Zusammensetzung der Hybridnanopartikelpopulation findet sich typischerweise im Endprodukt wieder.

Schließlich kann man bei der Konstruktion von komplexen Molekülen auf eine umfassende Bibliothek chemischer Reaktionen zurückgreifen, die gezielte Modifizierungen und das Verbinden kleinerer molekularer Baueinheiten ermöglichen. Mehrstufige Reaktionen werden schrittweise und vorhersagbar unter Verwendung eines Syntheseregelwerks durchgeführt, das sich sowohl am mechanistischen Verständnis als auch an empirischen Erkenntnissen orientiert. Dies bildet einen krassen Gegensatz zu dem eingeschränkten Reaktionsrepertoire und mechanistischen Verständnis beim Aufbau von anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen; aufeinanderfolgende mehrstufige Reaktionen sind auf diesem Gebiet selten. Ein „Totalsynthese“-Konzept, das analog zu der Vorgehensweise bei der Synthese komplexer Moleküle und Naturstoffe ist, würde unsere Fähigkeiten zum gezielten Aufbau von komplexen anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen mit vorher definierten morphologischen Merkmalen, und demzufolge vorgeplanten Eigenschaften und Funktionen, außerordentlich erweitern. Solch ein Konzept würde sowohl eine erweiterte Reaktionsbibliothek als auch vertiefte mechanistische Kenntnisse erfordern.

In den folgenden Abschnitten beschreiben wir zunächst einige der wichtigsten Konzepte bei der chemischen Synthese von organischen Molekülen. Anschließend diskutieren wir das derzeit verfügbare Reaktionsrepertoire für Nanopartikel, wobei der Schwerpunkt auf einem Klassifizierungssystem für diese Nanopartikelumwandlungsreaktionen liegt, das sie explizit mit Molekülreaktionen in Zusammenhang bringt. Denn fasst man individuelle Nanopartikel als konzeptuell analog zu den funktionellen Gruppen eines Moleküls auf, können Nanopartikel modifizierende Reaktionen als konzeptuell analog zu den organischen Reaktionen betrachtet werden. Danach beschäftigen wir uns mit der Anwendung solcher Reaktionen auf anorganische Mehrkomponenten-Nanostrukturen, analog zu Umwandlungen, die auf eine spezifische funktionelle Gruppe oder Einheit eines größeren, mehrere reaktive Stellen aufweisenden Moleküls zielen. Im nächsten Schritt betrachten wir dann einige Schlüsselstrategien, die dem Aufbau von sowohl komplexen Molekülen als auch komplexen anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen zugrundeliegen, wie ortsspezifische Reaktivität, orthogonale Reaktivität und Schützen/Entschützen. In diesem Zusammenhang diskutieren wir anschließend, wie ein „Totalsynthese“-Ansatz verwendet werden könnte, um organische Hybridnanostrukturen höherer Ordnung durch aufeinanderfolgende mehrstufige Reaktionen aufzubauen. Schließlich erörtern wir die Notwendigkeit einer Reinigung und Trennung sowie von detaillierten Berichten über Ausbeuten.

Diese Methoden und die durch sie erhaltenen Informationen sind in der organischen Synthese allgegenwärtig, sind für anorganische Nanostrukturen jedoch nicht etabliert, trotz der Möglichkeiten, die sich als direkte Folge solcher Aufarbeitungen und Analysen nach der Synthese ergeben könnten.

2. „Arbeitsprinzipien“ der Totalsynthese molekularer Verbindungen

Die erfolgreiche Implementierung von Totalsynthese-strategien zum Aufbau komplexer Moleküle wird von vielen wichtigen Details beeinflusst, und diese werden ausführlich in Lehrbüchern und Publikationen beschrieben.^[85–87] Sieht man jedoch von diesen Details ab – die sich selbstverständlich von denen bei der Synthese und chemischen Umwandlung von Nanopartikeln unterscheiden – findet sich eine ganze Reihe von Konzepten oder „Arbeitsprinzipien“, die bei einer möglichen Anwendung auf Nanopartikelsysteme berücksichtigt werden sollten (Abbildung 2). Zunächst ist es wünschenswert, mit einfachen Molekülfragmenten zu beginnen, die leicht hergestellt werden können oder kommerziell verfügbar sind und die einer Teilstruktur des Zielmoleküls entsprechen (Abbildung 2 a).^[88,89] Solche molekularen Baueinheiten enthalten typischerweise reaktive funktionelle Gruppen an spezifischen Orten, die eine Ausführung der gewünschten chemischen Modifizierungen auf eine systematische und schrittweise Art ermöglichen. Das Angebot an chemischen Reaktionen zum Aufbau und zur Modifizierung dieser molekularen Vorstufen ist sowohl umfangreich als auch vielseitig, und nach wie vor wird über neue Reaktionen mit erweiterten Möglichkeiten berichtet (Abbildung 2 b).^[90] Viele dieser Reaktionen sind nach ihren Erfindern benannt und werden aufgrund ihrer weit verbreiteten Anwendung häufig als Lehrbuchreaktionen betrachtet. Zu den wichtigsten Reaktionsklassen zählen Oxidation, Reduktion, Addition, Substitution, Elimination, Kondensation, Spaltung, Metathese,

Kupplung, Cyclisierung, Cycloaddition, Gruppentransfer und Ringöffnung.

Bei der Durchführung von Umwandlungen an Molekülen, in denen mehrere reaktive funktionelle Gruppen vorhanden sein können oder bei denen eine bestimmte Reaktion an mehreren Orten ablaufen kann, gibt es gewisse Grundprinzipien (Abbildung 2c). Ein Verständnis der Selektivitätsbestimmenden Prinzipien ermöglicht es, die Reaktionen so zu steuern, dass sie an spezifischen Orten eines Moleküls auftreten und zu einem gewünschten Produkt führen.^[91–93] Chemoslektive Reaktionen laufen zum Beispiel nur an einer funktionellen Gruppe ab, wenn auch andere vorhanden sind. Ein Beispiel dafür wäre die Reduktion von Ketonen und Aldehyden zu Alkoholen durch Borhydrid. Diese Reduktion kann in Gegenwart einer Carbonsäure oder eines Esters durchgeführt werden, die nicht mit dem Borhydrid reagieren. Ein weiteres Arbeitsprinzip ist Regioselektivität, durch die vorzugsweise Produkte erzeugt werden, die eine bestimmte Konnektivität aufweisen, wenn andere Isomere auch möglich sind, zum Beispiel bei elektrophilen aromatischen Substitutionen. Hier üben elektronenschiebende und -ziehende Gruppen einen beträchtlichen Einfluss darauf aus, ob die Substitution an den *ortho*-, *meta*- oder *para*-Positionen eines Benzolrings auftritt. Ist Selektivität erforderlich, aber für einen bestimmten Satz funktioneller Gruppen und verfügbarer Reagenzien nicht möglich, können unerwünschte Reaktionswege manchmal versperrt werden, indem Schutzgruppen an einer oder mehreren reaktiven Einheiten angebracht werden, sodass die nachfolgenden Reaktionen nur an solchen Einheiten durchgeführt werden, die nicht geschützt wurden.^[94] Nachdem solch eine Reaktion durchgeführt wurde, kann die Schutzgruppe entfernt werden, um die andere(n) funktionelle(n) Gruppe(n) wieder zugänglich zu machen. Strategien zum Schützen/Entschützen sind wirkungsvoll, um gewünschte Reaktionsorte anzusteuern und Selektivität in komplexen oder multifunktionellen Systemen zu erreichen. Zusammengenommen begünstigen solche

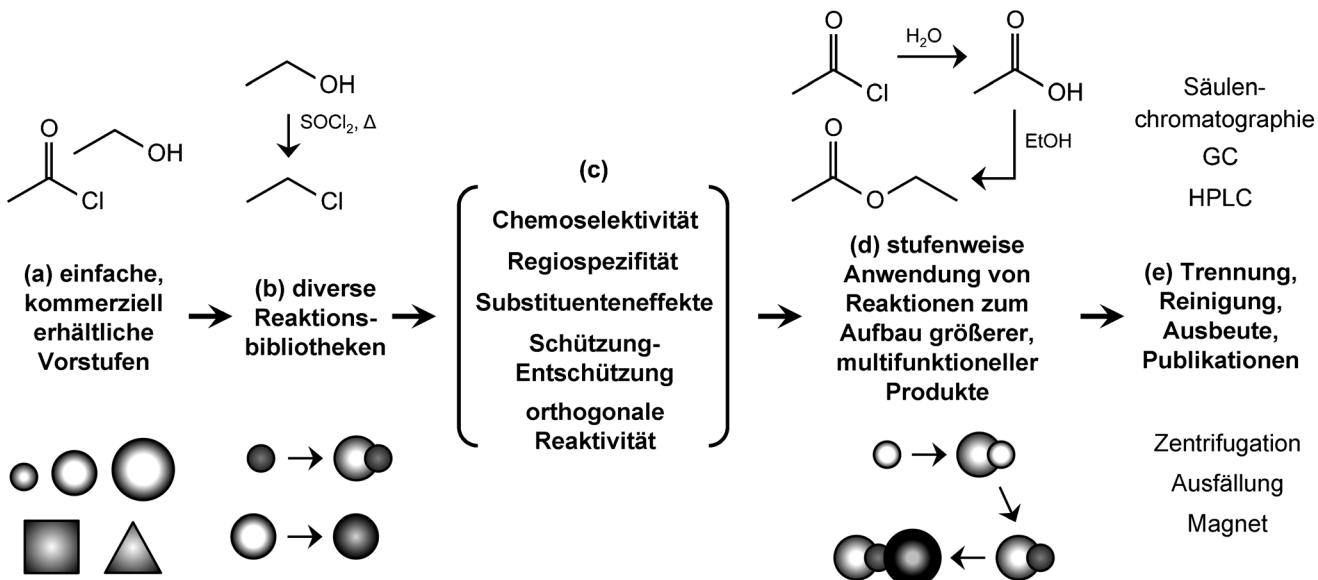


Abbildung 2. Mehrstufige Syntheseansätze für Moleküle (oben) und Nanopartikel (unten) sowie chemische Strukturen und graphische Skizzen als Beispiele.

Strategien eine orthogonale Reaktivität, wobei eine funktionelle Gruppe an einem multifunktionellen Molekül unter gegebenen Bedingungen mit einem bestimmten Reagens auf eine gewünschte Weise reagiert, während andere funktionelle Gruppen am gleichen Molekül dies nicht tun.

Totalsynthesen beruhen auf der schrittweisen Ausführung von chemischen Reaktionen, wobei funktionelle Gruppen an spezifischen Orten in einem Molekül gezielt angesteuert werden (Abbildung 2 d).^[85,87] Tatsächlich liegt die Leistungsfähigkeit von Totalsynthesen aber nicht einfach in den Reaktionen und deren Mechanismen (obwohl dies selbstverständlich wichtig ist), sondern eher in der Fähigkeit, mehrere Reaktionen auf vorhersagbare Weise zu Reaktionsfolgen zusammenzuschließen, um beliebige Moleküle mit vorbestimmten Geometrien, Bindungen, funktionellen Gruppen und räumlicher Organisation zu synthetisieren. Eine weitere wichtige praktische Konsequenz ist die Verfügbarkeit von vielen Reaktionen, die alle ihre individuellen Möglichkeiten und einzigartigen Vor- und Nachteile bieten, aber zum gleichen Produkt führen können. Zum Beispiel gibt es zahlreiche Ansätze zur Einführung einer OH-Gruppe in ein Molekül. Überlegungen zu Reaktionsbedingungen, Stabilität und Reaktivität der Reagentien, möglichen Nebenreaktionen und den für jeden Ansatz denkbaren Produkten sowie zu Arten und Orten von anderen (möglicherweise konkurrierenden) funktionellen Gruppen bestimmen zusammen mit empirischen Leitlinien, ob eine der verfügbaren Reaktionen einer anderen vorzuziehen ist. Ein weiterer praktischer Aspekt von mehrstufigen Synthesewegen zu komplexen Molekülen ist schließlich die abnehmende Ausbeute mit jeder zusätzlichen Reaktion. In einer Hinsicht ist dies kein Problem, da Trennungs- und Reinigungsverfahren zur Verfügung stehen (Abbildung 2 e). Gleichzeitig werden Ausbeuten jedoch maximiert, wenn Reaktionen so vollständig wie möglich ablaufen und so selektiv und effizient wie möglich durchgeführt werden, sodass Nebenprodukte und unerwünschte Isomere vermieden werden und die Zahl der Stufen in einer Synthese minimiert wird.^[95–97] Eine der wesentlichen Kennzahlen einer erfolgreichen mehrstufigen Synthese ist die Produktausbeute, und Daten zum Nachweis der Reinheit des fertigen Produkts (NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie, GC-MS, Schmelzpunkt, usw.) müssen ohne Weiteres zugänglich sein. Diese „Arbeitsprinzipien“ der Totalsynthese molekularer Verbindungen sind auch auf den Aufbau von Mehrkomponenten-Nanostrukturen anwendbar, auch wenn die Details, wie diese Konzepte umgesetzt werden, sehr verschieden sind (Abbildung 2). Im folgenden Abschnitt konzentrieren wir uns sowohl auf die Ähnlichkeiten als auch auf die Unterschiede.

3. Nanopartikelreaktionsbibliotheken

Bei der Planung der Synthese eines komplexen molekularen Ziels identifiziert man zunächst einfache Baueinheiten, die zusammengefügt, getrennt oder modifiziert werden können, wobei man sich auf Bibliotheken etablierter chemischer Reaktionen stützt. Diese Umwandlungen werden häufig nach der Art des Synthons klassifiziert. Beispielsweise ist bekannt, dass Acylchloride mit Alkoholen zu Estern rea-

gieren, einer Hydrolyse unter Bildung von Carbonsäuren unterliegen, mit Aminen unter Bildung von Amiden reagieren und mit Carbonsäuren unter Bildung von Säureanhydriden reagieren. Alternativ können verallgemeinerte Reaktionstypen zusammengefasst werden, einschließlich der nukleophilen Substitution, Eliminierung, Addition, elektrophilen aromatischen Substitution und Kondensation. Im Verlauf der letzten zehn Jahre wurden analog Bibliotheken von chemischen Transformationen für Nanopartikel erzeugt, die Baueinheiten für Mehrkomponenten-Nanostrukturen darstellen. Dieser Ansatz zeigt, dass ein zuvor gebildeter Nanopartikel als Synthon verwendet werden kann, um ein komplexeres Derivat auf eine Weise zu erzeugen, die ähnlich der Umwandlung von funktionellen Gruppen in der organischen Synthese ist.^[98] Nanopartikelumwandlungen können ebenso wie Molekülreaktionen entweder nach der Art des Synthons (Metallnanopartikel, ionische Nanokristalle usw.; siehe Abbildung 3) oder nach der Reaktionsart (z. B. Oxidation,

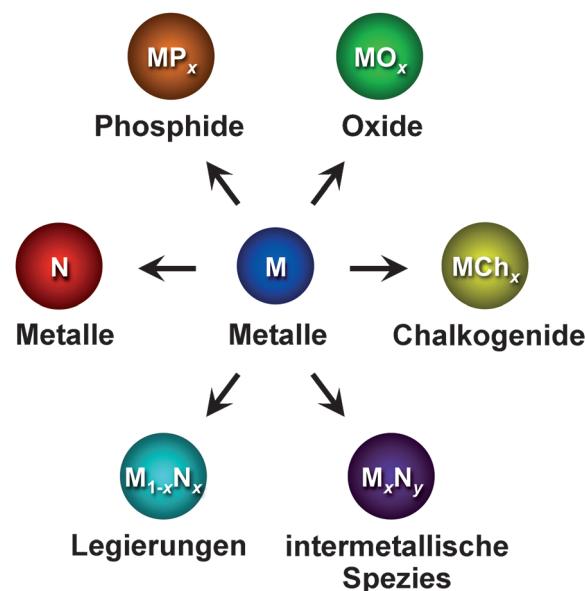


Abbildung 3. Verbindungsklassen, die üblicherweise durch chemische Umwandlungsreaktionen von Metallnanopartikel-Synthons in Lösung zugänglich sind.

Kupplung usw.; siehe Abbildung 4) klassifiziert werden. Im Folgenden werden wir die wichtigsten Arten von Nanopartikelreaktionen beschreiben, nämlich die oxidative Diffusion, die reduktive Diffusion, Metalldiffusion, Kationenaustausch, Anionenaustausch, keiminduziertes heterogenes Wachstum (Addition), Auflösung (Eliminierung), den galvanischen Austausch und Kupplungsreaktionen. Detaillierte Übersichten über Nanopartikelumwandlungsreaktionen wurden bereits veröffentlicht^[99,100] und werden hier nicht wieder aufgenommen; es finden sich im Folgenden jedoch wichtige und aktuellere Highlights.

Für viele Systeme lassen sich auf unkomplizierte Weise Metallnanopartikel aus nur einem Element herstellen, die anschließend auf vielfältigen Wegen weiter zur Reaktion gebracht werden können. Durch oxidative Diffusionsreaktionen

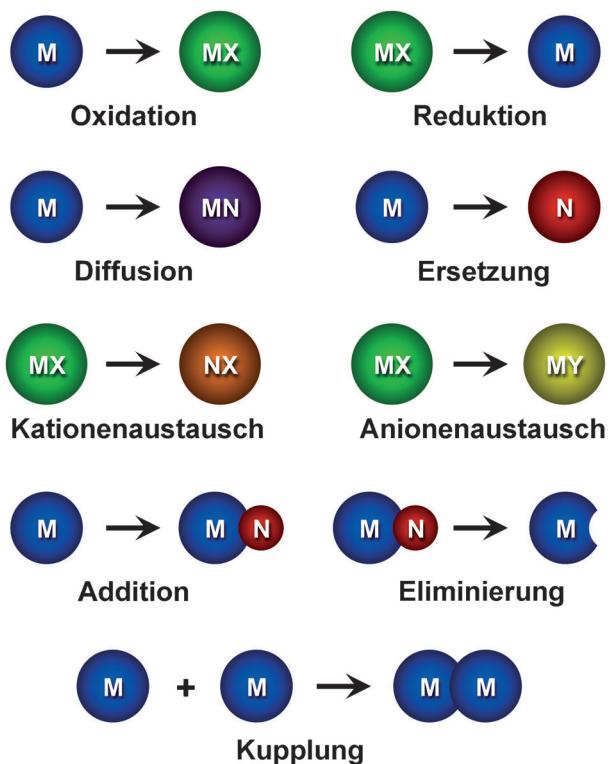


Abbildung 4. Kategorien von chemischen Umwandlungsreaktionen in Lösung, die üblicherweise zur Umwandlung einer Nanopartikelart in eine andere genutzt werden.

können Metallnanopartikel in die entsprechenden Metalloxide, Chalkogenide, Phosphide und Nitride überführt werden. Cobaltnanopartikel oxidieren zum Beispiel spontan in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von CoO ,^[101] reagieren ohne Weiteres mit molekularen Schwefel- oder Selenquellen unter Bildung einer Vielzahl von Co_xS_y - bzw. Co_xSe_y -Phasen^[101,102] und wandeln sich in Gegenwart von thermisch zersetzenem Trioctylphosphoran (TOP) in CoP oder Co_2P um.^[103,104] Ebenso können Metallnanopartikel, wenn kationische Metallvorstufen in Gegenwart von Metallnanopartikeln reduziert werden, durch metallurgische Diffusionsreaktionen zu Legierungen und Intermetallphasen umgewandelt werden.^[105] Die Diffusionsgeschwindigkeit ist signifikant erhöht, wenn das elementare Produkt der Metallsalzreduktion einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt hat, wie bei Pb, Sn, Bi oder In. Darüber hinaus wird der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Fest-fest-Diffusion in metallurgischen Massenprozessen bei Reaktionen mit kleinen Metallnanopartikeln umgangen, da die verringerten Abmessungen zu kurzen Diffusionswegen führen. Intermetall- und Legierungsnanopartikel von FePt , FePt_3 , CoPt , PtPb , PtSn , PtBi , PtSb , Cu_3Pt und anderen Derivaten können zum Beispiel alle in Lösung unter Verwendung von Pt-Nanopartikeln als reaktive Vorstufe hergestellt werden.^[105–107]

Diffusionsreaktionen, die eine Oxidation von Metallnanopartikeln umfassen, sind weit häufiger als Umwandlungen, die eine Reduktion von ionischen Nanokristallen umfassen, aber es gibt einige wichtige Beispiele. Die Reduktion von Metalloxidpartikeln ist eine übliche Methode, um Metallna-

nopartikel-Trägerkatalysatoren herzustellen, und dies wird üblicherweise durch eine thermische Behandlung in Wasserstoff oder durch ein chemisches Reagens wie Formaldehyd oder Hydrazin erreicht.^[108] Zudem wurde kürzlich gezeigt, dass TOP beim Erhitzen in Gegenwart von binären Metallchalkogenidnanopartikeln eine partielle Reduktion unter selektiver Extraktion von Schwefel oder Selen induziert.^[109] Bei den frisch hergestellten Partikeln handelte es sich typischerweise um chalcogenidreiche Phasen wie SnSe_2 , FeS_2 , NiSe_2 und CoSe_2 , die durch Erhitzen in TOP auf 65 bis 270 °C bequem in die metallreichsten Phasen umgewandelt werden (SnSe , FeS , Ni_3Se_2 bzw. Co_9Se_8).

Ionische Nanokristalle, einschließlich so genannter Quantenpunkte, lassen sich leicht mithilfe nützlicher Kationenaustauschreaktionen umwandeln (Abbildung 5), deren Triebkraft typischerweise in einer höheren Löslichkeit der zuvor gebildeten Nanopartikel im umgebenden Medium als die der Zielverbindung liegt.^[110–119] Zum Beispiel reagieren CdS - und CdSe -Nanopartikel bei Raumtemperatur rasch mit Cu^+ - oder Ag^+ -Ionen in Methanol/Toluol-Mischungen unter Bildung von Ag_2S , Ag_2Se , Cu_2S oder Cu_2Se .^[110,112,114] Es wurde auch ein partieller Kationenaustausch realisiert, der ausgehend von CdS -Nanostäben zu segmentierten $\text{CdS}-\text{Ag}_2\text{S}$ -^[112] und $\text{CdS}-\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanostäben^[115] führte (Abbildung 5 a,b). Bezeichnenderweise verlaufen viele dieser Umwandlungen aufgrund der Konservierung des Anionenuntergitters während des Austausches unter Beibehaltung der Morphologie des Substratpartikels^[116] reversibel, basierend auf der Konzentration und den Solvatationsenergien der ausgetauschten Ionen. Erst kürzlich wurden CdSe -Nanokristalle in mehreren Kationenaustauschreaktionen nacheinander zunächst mit Cu^+ unter Bildung von Cu_{2-x}Se ($0 \leq x < 1$) und anschließend mit Zn^{2+} unter Bildung von ZnSe zur Reaktion gebracht (Abbildung 5 c–e).^[117] In diesem Fall wurde die Umwandlung vom stabileren Cu_{2-x}Se zu ZnSe mit geringerer Gitterenergie durch hohe Temperaturen (250 °C) sowie starke Wechselwirkungen zwischen den Lösungssphasenliganden und Cu^+ , das aus dem Gitter extrahiert wurde, begünstigt. Eine weitere wichtige Folge der Konservierung des Anionenuntergitters ist die Übertragung der Kristallstruktur auf die Produktnanokristalle, was einen Zugang zu Nichtgleichgewichtsfeststoffen ermöglicht, die sonst schwer herzustellen sind. Im vorherigen Beispiel wurden hexagonale (hcp) CdSe -Nanokristalle vom Wurtzit-Typ in die metastabile hcp-Phase von Cu_{2-x}Se (die stabile hcp-Phase ist 1:1-CuSe) und wieder in den metastabilen hcp-Wurtzit-ZnSe umgewandelt (Abbildung 5 f). ZnSe kristallisiert typischerweise in der kubischen (fcc) Sphalerit-Phase.

Auch der Anionenaustausch ist eine leistungsstarke Reaktion für ionische Nanokristalle (Abbildung 6). ZnO -Nanopartikel vom Wurtzit-Typ sind zum Beispiel Intermediate bei der Reaktion zwischen ZnCl_2 und Thio- oder Selenoharnstoff in hydroxidionenhaltigem Polyol-Lösungsmittel.^[120] Die intermediären ZnO -Partikel dienen als Strukturtemplate für die Bildung von metastabilem ZnS und ZnSe vom Wurtzit-Typ (Abbildung 6b), wobei wiederum die konservierte Kristallstruktur des Untergitters während der Umwandlung hervorzuheben ist (Abbildung 6a). Aufbauend auf dieser Beobachtung wurden einkristalline Wurtzit-ZnS-Schalen mit

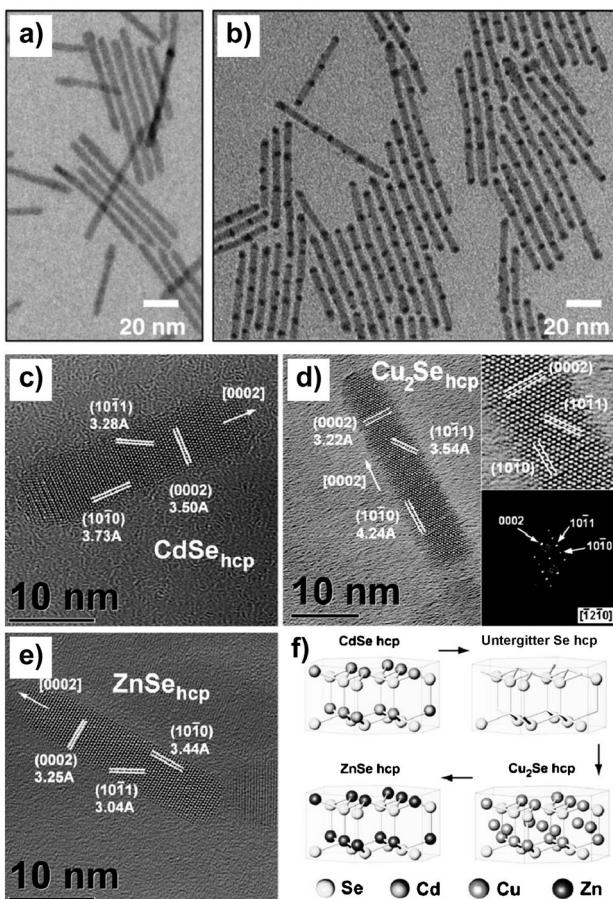


Abbildung 5. Repräsentative Beispiele für nanoskalige Kationenaustauschreaktionen: TEM-Aufnahmen von a) CdS-Nanostab-Vorstufen und b) CdS-Ag₂S-Übergitternanostäben nach partiellem Ionenaustausch der CdS-Nanostäbe durch Ag⁺, und HRTEM-Aufnahmen von c) CdSe-Nanostäben mit Wurtzit-Struktur, d) Cu₂Se-Nanostäben mit Wurtzit-Struktur nach Ionenaustausch der CdSe-Nanostäbe von (c) durch Cu⁺, und e) ZnSe-Nanostäbe mit Wurtzit-Struktur nach Ionenaustausch der Cu₂Se-Nanostäbe von (d) durch Zn²⁺. f) zeigt das konservierte Anionengitter, das zur Aufrechterhaltung des Wurtzit-Strukturtyps führt. Nachdruck von (a,b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [112] (Copyright 2007, American Association for the Advancement of Science) und Nachdruck von (c-f) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [117] (Copyright 2011, American Chemical Society).

hohlem Inneren durch eine Reaktion von kolloidalen ZnO-Nanokristallen mit Hexamethyldisilathian erzeugt (Abbildung 6c,d).^[121] Im Kern von jedem ZnS-Partikel wurde infolge des Kirkendall-Effekts ein nanoskaliger Hohlraum erzeugt, wobei die O²⁻-Diffusion nach außen schneller war als die S²⁻-Diffusion nach innen, und die hexagonal-pyramidalen Form der ZnO-Nanokristalle wurde bei dem Prozess konserviert. Erst vor kurzem wurde CdS vom Wurtzit-Typ mit Tri-*n*-octylphosphantellurid (TOP-Te) zur Reaktion gebracht, um CdTe-Nanokristalle vom Zinkblende-Typ zu bilden.^[122] Ließ man diese Reaktion nur partiell ablaufen, wurden aufgrund der durch die verschiedenen Kristallstrukturen an der CdS-CdTe-Grenzfläche erzeugten Spannung CdS-CdTe-Heterodimere mit anisotroper Phasensegregation isoliert.

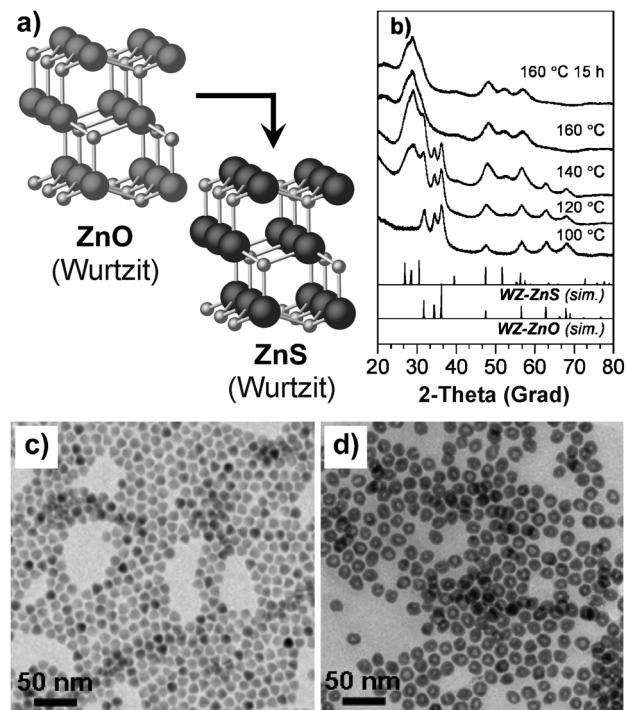


Abbildung 6. Repräsentative Beispiele für nanoskalige Anionenaustauschreaktionen: a) Pulverbeugungsdaten, die den Übergang von ZnO mit Wurtzit-Struktur zu ZnS mit Wurtzit-Struktur kennzeichnen, b) Kristallstrukturen der ZnO-Vorstufe und des ZnS-Produkts, wobei das konservierte Kationenuntergitter hervorgehoben ist, und TEM-Aufnahmen von c) ZnO-Nanopartikeln und d) hohlen Einkristall-ZnS-Nanopartikeln, die durch Reaktion der ZnO-Nanopartikel von (c) mit Hexamethyldisilathian in Trioctylphosphoran erhalten wurden. Nachdruck von (a,b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [120] (Copyright 2009, American Chemical Society) und Nachdruck von (c,d) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [121] (Copyright 2009, American Chemical Society).

Durch keiminduzierte heterogene Wachstumsreaktionen wurden Bibliotheken mit kolloidalen Mehrkomponenten-Hybridnanostrukturen erzeugt, einschließlich einer Vielfalt von Kern-Schale-Partikeln und einer kleineren (aber zunehmenden) Zahl an nichtkonzentrischen Geometrien vom Heterooligomertyp (Abbildung 7). Diese innovative Syntheseform beruht auf zwei Hauptmotivationen: 1) auf der Fähigkeit, zusätzliche Funktionalität in eine bereits funktionelle Einheit einzuführen, was zu multifunktionellen Nanostrukturen mit nützlichen Eigenschaftskombinationen führt, mit denen womöglich mehrere Aufgaben gleichzeitig ausgeführt werden können, und 2) auf dem Wunsch, zu untersuchen, wie anorganische Domänen synergistisch kommunizieren, wenn sie über eine Fest-fest-Grenzfläche aneinandergrenzen. Konzeptuell ist die Einführung einer neuen Funktionalität in eine vorbestehende Einheit analog zu einer Additionsreaktion in der organischen Synthese, z. B. zur Epoxidierung von Olefinen. Die Untersuchung des keiminduzierten heterogenen Wachstums hat bereits zu zahlreichen Metall-Metall-, Metall-Metallocid-, Metall-Halbleiter-, Metallocid-Halbleiter- und Halbleiter-Halbleiter-Hybridnanostrukturen mit einer ganzen Bandbreite von Zweikomponenten-Architek-

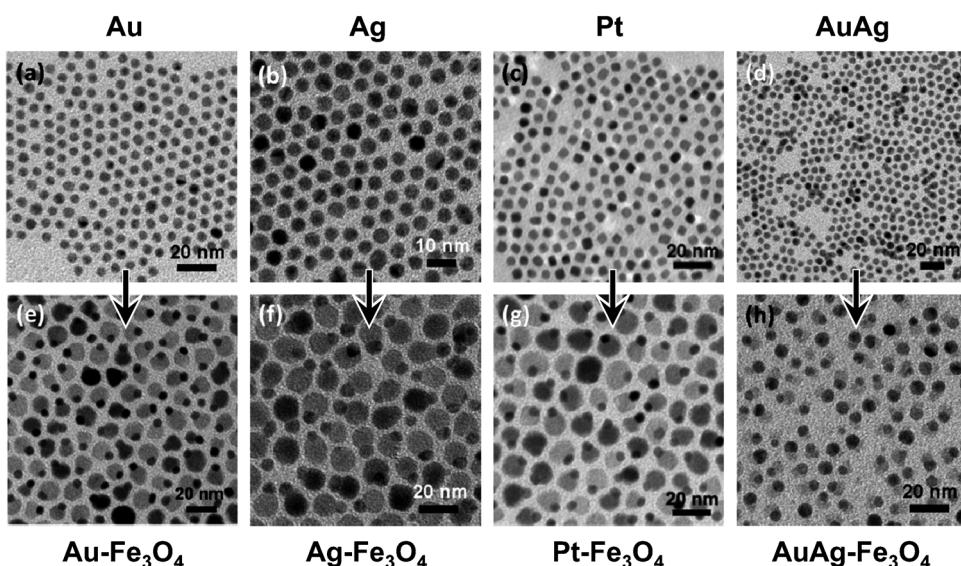


Abbildung 7. Repräsentative Beispiele für nanoskalige Additionsreaktionen: TEM-Aufnahmen von a) Au, b) Ag, c) Pt und d) AuAg-Nanopartikelkeimen und e) Au- Fe_3O_4 , f) Ag- Fe_3O_4 , g) Pt- Fe_3O_4 und h) AuAg- Fe_3O_4 -Hybridnanopartikeln, die durch impfkristallinduziertes, heterogenes Wachstum von Fe_3O_4 gebildet wurden. Wiedergabe nach Lit. [59] mit freundlicher Genehmigung (Copyright 2010, American Chemical Society).

turen geführt und die Bibliothek wächst rasant weiter. Diese Ergebnisse sind in zahlreichen aktuellen Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[26–30]

Wie der Name schon andeutet, erfordert die „Addition“ durch keimvermitteltes Wachstum, das eine zweite anorganische Domäne direkt auf der Oberfläche eines zuvor gebildeten Nanopartikelkeims wächst, was üblicherweise durch eine Wahl von Reaktionsbedingungen erreicht wird, die eine homogene Nukleation von isolierten Nanopartikeln unterdrücken. Bedingungen, die eine heterogene Nukleation begünstigen, umfassen viel geringere Konzentrationen der molekularen Vorstufen und geringere Temperaturen als normalerweise zur Nukleation von Einkomponenten-Nanopartikeln erforderlich. Die endgültige Morphologie der kolloidalen Hybridnanostrukturen (Kern-Schale, anisotrop, mehrere Domänen usw.) wird jedoch durch eine Vielzahl von Variablen beeinflusst. In vielen Fällen werden diese Variablen weitestgehend basierend auf empirischen Beobachtungen ermittelt, und sie können systemabhängig sein. Beispiele umfassen Gitterpassung, Lösungsmittelpolarität, Heizgeschwindigkeit, Verhältnis von Keim zur Vorstufe, Tensidkonzentration und die Verfügbarkeit von reaktiven Kristallflächen auf den Keimen. Trotz fehlender genereller Beobachtungen darüber, was die Morphologie von kolloidalen Hybridnanostrukturen steuert, werden ständig komplexe Hypothesen entwickelt, die durch eingehende Charakterisierungen von Fest-fest-Grenzflächen und mechanistische Erkenntnisse gestützt werden.^[123–125] Zum Beispiel führten Cao und Mitarbeiter umfassende Untersuchungen an heterodimeren FePt- In_2O_3 -Nanopartikeln mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HRTEM) durch und zeigten, dass in ihren Proben sowohl Übergänge von FePt(110) nach In_2O_3 (222) als auch von FePt(200) nach In_2O_3 (440) vorhanden waren, wobei der erste Übergang

häufiger anzutreffen war. Dies war überraschend, da das Gitterpaar FePt(200)/ In_2O_3 -(440) besser zueinander passt als das Paar FePt(110)/ In_2O_3 -(222), was darauf hindeutet, dass die Koordinationsumgebung der Atome an der FePt- In_2O_3 -Grenzfläche und die Bindungsstärken eine wichtigere Rolle spielen als die Minimierung der Gitterfehlpasung.^[124]

Ein Analogon zur organischen Eliminierungsreaktion anstelle der Addition ist für Nanostruktursynthesen ebenfalls von Nutzen und kann als einfaches Auflösen oder Ätzen eines anorganischen Feststoffs betrachtet werden. Es gibt eine ganze Reihe von Beispielen für die Modifizierung von Nanopartikeln (d.h. Au, Ag, Pt, Pd), sowohl in situ

als auch nach der Synthese, unter Verwendung von kristallographisch selektiven Nassätzmitteln, die zu ungewöhnlichen Nichtgleichgewichtsmorphologien führen.^[126–129] Metallnanopartikel können auch von Metallkationen mit höherem Reduktionspotential oxidiert und dabei galvanisch in neue Metall- und Legierungsstrukturen um gewandelt werden, die häufig ein hohles Inneres aufweisen.^[130–133] Zum Beispiel können Ag-Nanokristalle mit einer breiten Vielfalt von Formen ohne Weiteres hergestellt und anschließend mit AuCl_4^- -Ionen zur Reaktion gebracht werden, um hohle Au- und AuAg-Legierungsstrukturen zu bilden.

Des Weiteren kann mithilfe von „Kupplungsprozessen“ die Positionierung von zuvor gebildeten Nanopartikeln gesteuert werden, oder sie können zu Clustern kontrollierter stöchiometrischer Zusammensetzung angeordnet werden. Darüber wurden bereits mehrere Übersichten zusammengestellt.^[46, 47, 134] Kupplungsreaktionen ermöglichen eine räumliche und geometrische Anordnung von Nanopartikeln in nächster Nachbarschaft zueinander, um zu untersuchen, wie die Eigenschaften der Anordnung von deren Abmessungen abhängen und sich von denen der isolierten Partikel unterscheiden. Dies ist insbesondere interessant für die Kupplung von plasmonisch aktiven Nanopartikeln (Au, Ag, Cu), da eine Hybridisierung der Oberflächenplasmonresonanz stark vom Abstand zwischen den Partikeln abhängt, was wiederum wichtige Auswirkungen auf die Überwachung von biologischen Prozessen unter Nutzung von Mikroskopie und Spektroskopie hat.^[134] Die Kupplung von anorganischen Nanopartikeln wird häufig durch molekulare Wechselwirkungen mit einem hohen Grad an chemischer Erkennung, wie DNA-Basenpaarung, Antikörper-Rezeptor-Bindung, vorhersagbare Lewis-Säure-Base-Paarung (wie Au-Thiol) und Oberflächen-Liganden-Polymerisation begünstigt. In einigen Fällen wird die Kupplung durch eine orientierte Bindung erreicht,

bei der zwei oder mehr Nanopartikel mit einer kristallographischen Ausrichtung zusammenkommen, um eine Fest-fest-Grenzfläche über einer bestimmten Kristallfläche zu bilden. Dieser Prozess beseitigt einen beträchtlichen Anteil der unterkoordinierten Oberflächenatome und wird daher durch eine Oberflächenenergieminimierung getrieben.^[135] Alternativ können Nanopartikelgruppierungen auch innerhalb von anorganischen Glas- und/oder Polymermatrices verkapselt werden oder können bei größeren Kolloiden durch kontrollierte Entnetzungs- oder Flüssigphasenverkapselungstechniken gebildet werden. Eine ganze Bandbreite von Architekturen, einschließlich Dimeren, Trimeren, Tetrameren, linearen Ketten, verzweigten Ketten und anderen Netzwerkgeometrien, wurde über eine kontrollierte Kupplung erreicht. Eine weitere Strategie für eine Nanopartikelkupplung umfasst die thermisch getriebene Interdiffusion von zwei oder mehr vorbestehenden Domänen. Bei Anwendung auf Mehrdomänen-Nanostrukturen, die in Abschnitt 4.2. diskutiert werden, können Oligomere höherer Ordnung und komplexe Festkörpernetzwerke gebildet werden, ohne dass molekulare oder biologische Linker erforderlich sind.

4. Reaktionen für anorganische Mehrkomponenten-Nanostrukturen

Im vorherigen Abschnitt ging es um chemische Umwandlungsreaktionen für die Modifizierung von Nanopartikeln mit nur einer Domäne und deren Analogie zu Umwandlungsreaktionen für organische Moleküle. Über die Verwendung von analogen Reaktionen zur Modifizierung von anorganischen Nanostrukturen mit mehreren Domänen gibt es jedoch weit weniger Berichte. Besteht das zu modifizierende Substrat aus mehr als einer Komponente, stellen sich eine Reihe interessanter Fragen: Ist die gegebene Reaktion für eine der Komponenten selektiv, oder werden unter diesen Bedingungen mehrere Domänen reagieren? Können Reaktionsbedingungen gefunden werden, welche eine bevorzugte Umwandlung einer Komponente begünstigen? Reagiert die zu modifizierende Komponente in der Heterostruktur vielleicht anders, als wenn sie isoliert vorliegt? Wie ist die mechanische und strukturelle Integrität des von der Reaktion betroffenen Heteroübergangs: robust oder schwach? In vielfacher Hinsicht ähneln diese Fragen und die damit verbundenen Herausforderungen denen, auf die Organiker bei der Planung der Synthese einer komplexen molekularen Verbindung stoßen. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf Synthesekonzepte, die für Mehrkomponentenstrukturen spezifisch sind, also unter anderem orthogonale Reaktivität, ortsselektive Transformationen, Kupplungsreaktionen und Strategien zum Schützen/Entschützen, und zudem auf Reaktionen, mit denen sich diese Konzepte in nanoskaligen Systemen nachweislich realisieren lassen.

4.1. Orthogonale Reaktivität und ortsselektive Transformationen

Einige der leistungsstärksten Verfahren zur Umwandlung von Mehrkomponenten-Nanostrukturen sind Reaktionen,

die ortsselektiv verlaufen, was eine gesteuerte Positionierung einer spezifischen Funktionalität innerhalb eines multifunktionalen Objekts ermöglicht. Einfach gesagt, wandeln ortsselektive Reaktionen eine Domäne entweder vollständig oder partiell in eine Mehrdomänen-Nanostruktur um, während andere nicht modifiziert werden. Ortsselektive Transformationen werden möglich, wenn die Reaktivitäten von verschiedenen Komponenten innerhalb einer Heterostruktur *orthogonal* zueinander sind, das heißt, wenn an einer (oder einem Teil einer) Komponente unter bestimmten Bedingungen eine Transformation abläuft, während die anderen Komponenten nicht reagieren. Ortsselektivität ist in einige Fällen vorhersagbar: Zum Beispiel diktieren das Standardreduktionspotential ($E^\circ, M^{n+}/M$) über einen weiten Bereich von relevanten Reaktionsbedingungen, dass bestimmte Komponenten (wie Fe, Co, Ni, Cu) innerhalb einer Heterostruktur ohne Weiteres mit einem Oxidationsmittel reagieren, während andere (wie Au, Pt, Fe_2O_3) dies nicht tun. Eine orthogonale Reaktivität ist jedoch nicht immer intuitiv, und solche ortsselektiv verlaufenden Transformationen stellen eine gute Basis für eingehende mechanistische Untersuchungen und Entwicklungen dar.

Oxidative, reduktive und metallurgische, diffusionsvermittelte Reaktionen sind für die Modifizierung von Ein-komponenten-Nanopartikeln von Nutzen, aber die Anwendung dieser Arten von Transformationen auf Mehrdomänen-Nanostrukturen sind vergleichsweise selten. In vielen Fällen können Diffusionsreaktionen jedoch eine gewünschte Komponente ortsselektiv umwandeln, ohne die heterostrukturierte Morphologie signifikant zu verändern. Um dieses Prinzip zu zeigen, haben Leonard et al. einige metallurgische Diffusionsreaktionen von physikalischen Mischungen von Metallnanopartikeln (Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au und Sn) mit Metallsalzen unter reduzierenden Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht und dabei eine Reihe von orthogonalen Zusammenhängen beobachtet.^[107] Verschiedene Nanopartikel reagierten mit der gleichen Metallsalzlösung, allerdings bei signifikant unterschiedlichen Temperaturen, was einen Ausgangspunkt für Reaktionen einer gewünschten Komponente in Gegenwart von mehreren reaktiven Spezies darstellt. Zum Beispiel reagieren viele Metallnanopartikel mit Sn unter Bildung von binären Intermetallverbindungen, aber AuSn bildete sich nahe Raumtemperatur, Ni_3Sn_4 bildete sich bei 100°C, Ag_4Sn bildete sich bei 175°C und $PdSn_2$ sowie $PtSn$ bildeten sich bei 200°C. Diese Beobachtungen sowie das Wissen, dass einige Kombinationen aus Metallnanopartikeln und Metallsalzen nicht reagieren, ermöglichen einen Nachweis einer orthogonalen Ein-Topf-zwei-Komponenten-Reaktivität in mehreren Systemen. Beispielsweise wurde eine Mischung aus Ag- und Ni-Nanopartikeln bei 100°C mit $SbCl_3$ unter Bildung von Intermetallpartikeln NiSb zur Reaktion gebracht, wobei Ag nicht reagierte, und die Mischung aus Ag- und NiSb-Nanopartikeln wurde dann bei 175°C mit $SnCl_2$ unter Bildung einer Mischung aus Ag_4Sn - und nicht umgesetzten NiSb-Nanopartikeln zur Reaktion gebracht.

Diese und andere davon abgeleitete, orthogonale Beziehungen wurden dann auf die kontrollierte Modifizierung von elektrochemisch abgeschiedenen segmentierten Nanodrähten

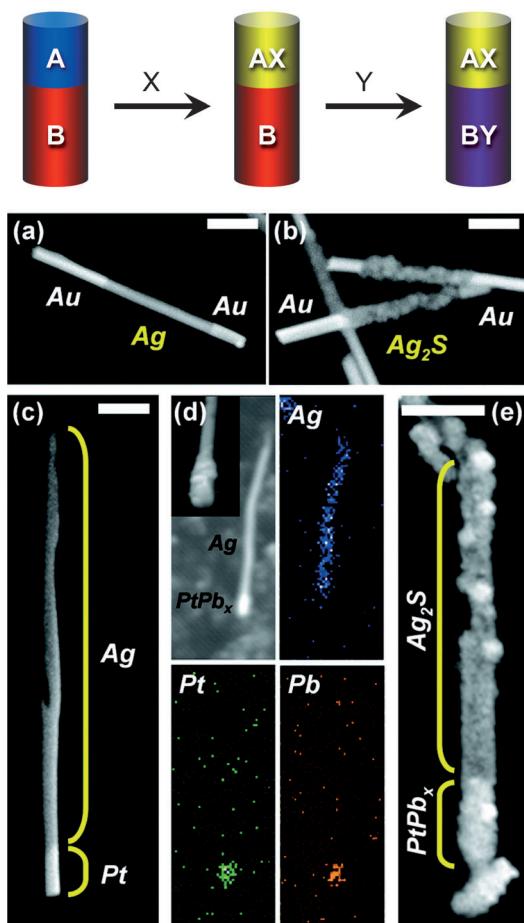


Abbildung 8. Oben: Schematische Darstellung der orthogonalen Reaktivität von segmentierten Metallnanodrahtsystemen: Reagens X reagiert mit A unter Bildung von AX, reagiert jedoch nicht mit B; Reagens Y reagiert mit B unter Bildung von BY, reagiert jedoch nicht mit AX. REM-Aufnahmen a) eines segmentierten Au-Ag-Au-Metallnanodrahts und b) Au-Ag₂S-Au-Nanodrähte, die sich nach Reaktion mit Schwefel bildeten. REM-Aufnahmen c) eines segmentierten Ag-Pt-Metallnanodrahts, d) eines segmentierten Ag-PtPb_x-Nanodrahts nach Reaktion des Ag-Pt-Nanodrahts mit Pb (die Elementkarten zeigen den Einbau von Pb in das Pt-Segment, nicht jedoch in das Ag-Segment) und e) eines segmentierten Ag₂S-PtPb_x-Nanodrahts nach Reaktion des Ag-PtPb_x-Nanodrahts mit Schwefel. Maßstab: 1 µm. Wiedergabe von (a–e) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [107] (Copyright 2009, American Chemical Society).

ten angewendet, was zur Synthese von verschiedenen linear strukturierten Mehrelement-Mehrdomänen-Nanostrukturen führte (Abbildung 8). Zum Beispiel wurden segmentierte Au-Ag-Au-Nanodrähte mit drei Domänen mit Schwefel zur Reaktion gebracht, um Au-Ag₂S-Au-Nanodrähte zu erzeugen, wobei Schwefel selektiv mit den Ag-Domänen reagierte und nicht mit Au (Abbildung 8a,b).^[107] Ebenso haben Seo und Mitarbeiter gezeigt, dass kolloidal gewachsene Ag-Au-Ag-Nanostäbe, die homogen in Wasser dispergiert sind (Abbildung 9a–c), durch Reaktion mit Na₂S in Ag₂S-Au-Ag₂S umgewandelt werden können (Abbildung 9d–g).^[136] Elektrolytisch abgeschiedene Nanodrähte aus Ag- und Pt-Segmenten reagierten unter reduzierenden Bedingungen mit Pb(CH₃COO)₂ unter Bildung von Ag-PtPb_x-Nanodrähten

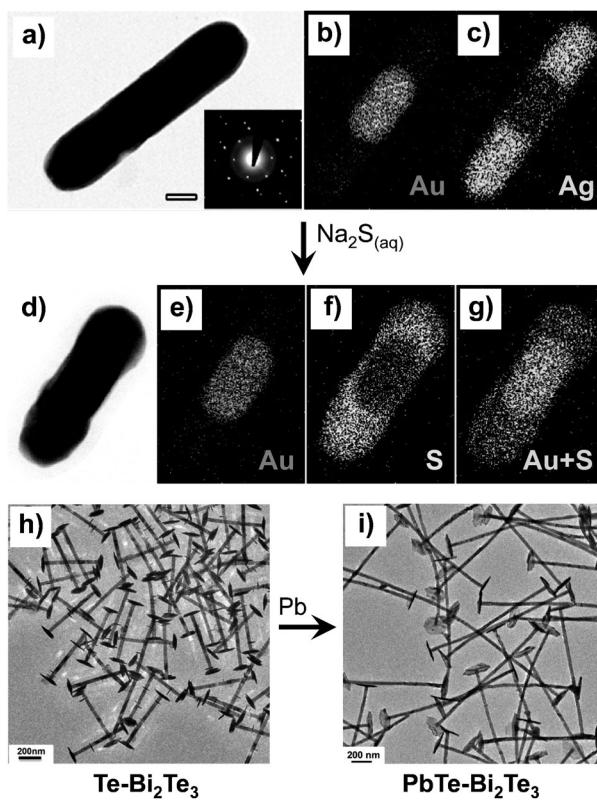


Abbildung 9. a) TEM-Aufnahme (Maßstab: 50 nm), Elektronenbeugungsdiagramm und Elementkarte an einem kolloidalen Ag-Au-Ag-Nanostab für b) Au und c) Ag. d) TEM-Aufnahme und Elementkartierung von segmentierten Ag₂S-Au-Ag₂S-Nanostäben für e) Au, f) S und g) Au + S. Die Nanostäbe wurden aus Ag-Au-Ag-Nanostäben durch Reaktion mit wässrigem Na₂S gebildet. TEM-Aufnahmen von h) Bi₂Te₃-Nanodrähten mit Te-Spitzen und i) Bi₂Te₃-Nanodrähten mit PbTe-Spitzen nach Reaktion der Bi₂Te₃-Te-Nanodrähte mit Pb. Wiedergabe von (a–g) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [136] (Copyright 2008, American Chemical Society) und Wiedergabe von (h,i) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [140] (Copyright 2012, American Chemical Society).

(PtPb_x ist eine Mischung der PtPb- und der Pt₄Pb-Phase) und anschließend mit Schwefel unter Bildung von segmentierten Ag₂S-PtPb_x-Nanodrähten (Abbildung 8c–e).^[107] Diese zweistufige Synthese beruhte auf der Tatsache, dass Pb⁰ mit Pt über einen breiten Temperaturbereich ohne Weiteres reagiert, nicht aber mit Ag, während PtPb_x gegenüber einer Sulfidierung beständig ist, was eine aufeinanderfolgende, ortsselektive Umwandlung der einzelnen Domänen ermöglicht. Diffusionsreaktionen in der Lösungsphase stellen eine Alternative zu der mühsamen systemspezifischen Optimierung dar, die für eine elektrochemische Coabscheidung solcher Strukturen aus mehreren Elementen und nicht leitfähigen Segmenten erforderlich wäre. Andere räumlich organisierte Mehrdomänen-Nanostrukturen, wie lithographisch strukturierte Oberflächen und Drähte, stellen ebenfalls brauchbare Substrate für eine stufenweise Modifizierung über eine Diffusionsreaktion dar.^[107]

Anders als mit Temperaturen gezüchtete segmentierte Nanodrähte und strukturierte Oberflächen können kolloidale Hybridnanopartikel homogen in einer Vielzahl von Lösungen

dispergiert werden und scheinen sich daher als ideale Substrate für chemische Modifizierungen unter Verwendung von ortsselektiven Diffusionsreaktionen anzuzeigen. Dafür gibt es jedoch überraschend wenige Beispiele. Heterodimere von $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4$ werden typischerweise durch eine thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von Pt-Nanopartikelkeimen hergestellt, die intermediente Pt-Fe-Heterodimere bilden, deren Fe-Domäne anschließend mit O_2 zur Reaktion gebracht werden muss. Ebenso wurde eine winkeltreue Fe-Schale um Au-Keime herum abgeschieden und anschließend oxidiert, indem Luft durch die Produktmischung geleitet wurde, um Kern-Hohlschale-Nanopartikel aus $\text{Au/Fe}_3\text{O}_4$ zu ergeben (auch Dotter-Schale-Nanopartikel oder „yolk-shell nanoparticles“ genannt).^[137] Andere Dotter-Schale-Strukturen, die im Hinblick auf biologische Bildgebung und Wirkstofftransport interessant sind, umfassen Pt/CoO ,^[101] $\text{FePt/Fe}_3\text{O}_4$ ^[138] und FePt/CoS_2 ,^[139] die jeweils durch Reaktionen von Pt/Co-, FePt/Fe- bzw. FePt/Co-Kern-Schale-Nanopartikeln entweder mit O_2 oder mit Schwefel hergestellt werden. Dabei führte der Kirkendall-Effekt zur Bildung von Hohlräumen zwischen Kern und Schale. Erst vor kurzem wurden $\text{Te-Bi}_2\text{Te}_3$ -Hybridnanopartikel mit einer hantelähnlichen Morphologie für thermoelektrische Untersuchungen synthetisiert, wobei Bi_2Te_3 -Stäbe von plattenähnlichen Spitzen aus Te flankiert werden (Abbildung 9h). Die Te-Enden wurden dann selektiv unter reduzierenden Bedingungen mit Pb^{2+} zur Reaktion gebracht, um $\text{PbTe-Bi}_2\text{Te}_3$ -Hybridpartikel mit der gleichen Morphologie zu bilden (Abbildung 9i), und die Autoren vermuteten, dass Pb möglicherweise durch eine Reihe anderer, mit Te reagierender Metalle ersetzt werden könnte, z.B. durch Ag, Sn und Sb.^[140]

Orthogonale Reaktivität bei Kationenaustauschreaktionen wurde bei mehreren Systemen ionischer Nanokristalle beobachtet und zur Synthese von Mehrdomänen-Nanostrukturen verwendet. Informationen hinsichtlich der Synthese von dimensional kontrollierten Cadmiumchalcogenid-Nanokristallen sind zahlreich, sodass Quantenpunkte, Stäbe und verzweigte Strukturen aus CdX ($\text{X} = \text{S, Se, Te}$) sich ideal als Startmaterialien für die Untersuchung von Kationenaustauschreaktionen eignen. Während Cd^{2+} -Kationen in polaren Lösungsmittelmischungen (Methanol/Toluol, wässrig/organisch) ohne weiteres extrahiert und durch „weiche“ Metallkationen (Ag^+ , Cu^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+}) ersetzt werden,^[110,113,119] lassen sich Bedingungen für den Austausch von Cd^{2+} durch andere Metallkationen (Pb^{2+} , Zn^{2+}) wesentlich schwerer finden. Um diese Herausforderung zu umgehen, entwickelten Luther et al. eine zweistufige Synthese von PbS-Nanokristallen, die auf der Bildung von Trialkylphosphoran-Kupfer(I)- und -Silber(I)-Komplexen basierte, um entweder Cu^+ oder Ag^+ in Gegenwart von Pb^{2+} effizient aus ihren jeweiligen Gittern zu extrahieren.^[114] Im vorhergehenden Abschnitt haben wir eine ähnliche, durch aufeinanderfolgenden Kationenaustausch ermöglichte Synthese von ZnSe-Nanokristallen unter Verwendung von CdSe als Templat und über eine intermediente Cu_2Se -Phase beschrieben.^[117] Anders ausgedrückt sind die Reaktivitäten von CdX und Cu_2X (oder Ag_2X) bei Kationen wie Pb^{2+} und Zn^{2+} über einen weiten Bereich von Reaktionsbedingungen orthogonal. Sadler et al. untersuchten einen partiellen Kationenaustausch zwischen CdS-Nano-

stäben und Cu^+ im Detail und fanden, dass die Energie der $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ -Grenzflächenbildung minimal war, wenn die Cu_2S -Nukleation an den Nanostäben und dann ein nach innen gerichtetes Wachstum erfolgte.^[115] Darüber hinaus war die Reaktion an den Cd-reichen Enden der Nanostäbe kinetisch begünstigt, sodass CdS-Nanostäbe mit entweder einem oder zwei Cu_2S -Segmenten synthetisiert werden konnten (Abbildung 10a). Die orthogonale Reaktivität von CdS und Cu_2S

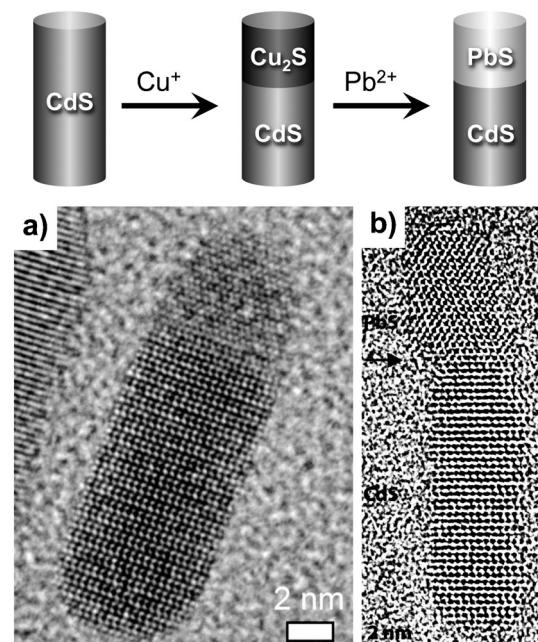


Abbildung 10. Oben: Schematische Darstellung der schrittweisen Umwandlung eines CdS-Nanostabs zu einem segmentierten PbS-CdS-Nanostab über zwei aufeinanderfolgende Ionenaustauschreaktionen und einem intermediären $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ -Nanostab. HRTEM-Aufnahmen a) eines segmentierten $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ -Nanostabs, gebildet durch Reaktion von CdS-Nanostäben mit Cu^+ , und b) eines segmentierten PbS-CdS-Nanostabs, gebildet durch Reaktion von $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ -Nanostäben mit Pb^{2+} . Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [115] (Copyright 2009, American Chemical Society) und Wiedergabe von (b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [114] (Copyright 2009, American Chemical Society).

ermöglicht eine ortsselektive Modifizierung der Cu_2S -Domänen über einen Kationenaustausch durch Pb^{2+} , wobei die CdS-Domänen nicht reagierten, und die templatgesteuerte Bildung einer Vielzahl von CdS-PbS -Nanostab-Heterostrukturen (Abbildung 10b).^[114] Nanostäbe mit alternierenden CdS- und Ag_2S -Segmenten wurden ebenfalls mit Pb^{2+} zur Reaktion gebracht, was zu einem topologisch kontrollierten, ortsselektiven Kationenaustausch mit Ag_2S sowie einer Mehrdomänen-Nanostruktur mit einer Vielzahl von in CdS-Nanostäben eingebetteten PbS-Segmenten führte.

Keiminduzierte, heterogene Wachstumsreaktionen sind ortsselektiv, wenn die Abscheidung an einer bestimmten Stelle auf einem Keimpartikel begünstigt ist, der mehrere Stellen aufweist, an denen die Addition einer neuen Domäne stattfinden könnte. Zum Beispiel kann das Wachstum bei einer Nanopartikeladdition an hoch facettierte oder aniso-

trop geformte Keime in einem bestimmten Bereich wie dem Ende eines Nanostabs begünstigt sein. Nanokristalle mit der hcp-Wurtzit-Struktur (d.h. CdX, ZnO, ZnS) werden routinemäßig in hoch anisotropen Formen gezüchtet, einschließlich Nanostäbe und verzweigter Multipoden, was eine Folge der unvollständigen Passivierung der hochenergetischen (001)-Oberfläche ist, die zu einem bevorzugten Wachstum entlang der *c*-Achse führt.^[141,142] In einer grundlegenden Veröffentlichung von Mokari et al. erfolgte das Wachstum von Au-Domänen ortsselektiv an entweder einem oder beiden Enden von CdSe-Nanostäben, was ebenfalls durch die hohe Oberflächenenergie und die schwache Ligandenadsorption an den (001)-terminierten Spitzen erklärt wurde.^[143] Die Selektivität wurde einem Mechanismus zugeschrieben, bei dem lösliche Au-Komplexe bevorzugt an den CdSe-Nanostäben absorbiert und dann reduziert wurden. Ein weiteres interessantes Merkmal der Wurtzit-Struktur ist das Fehlen von Inversionssymmetrie senkrecht zur *c*-Achse, was die (001)- und (001)-Flächen hinsichtlich Zusammensetzung und Energie inäquivalent macht und eine Triebkraft für ein endselektives, heterogenes Wachstum ausgehend von den Wurtzit-Nanostäben darstellt. Kudera et al. nutzten diese Nichtäquivalenz für eine gezielte Abscheidung von PbSe-Domänen auf einer oder beiden Spitzen von CdS- und CdSe-Nanostäben (Abbildung 11).^[144] Außer durch Kristallstruktur-

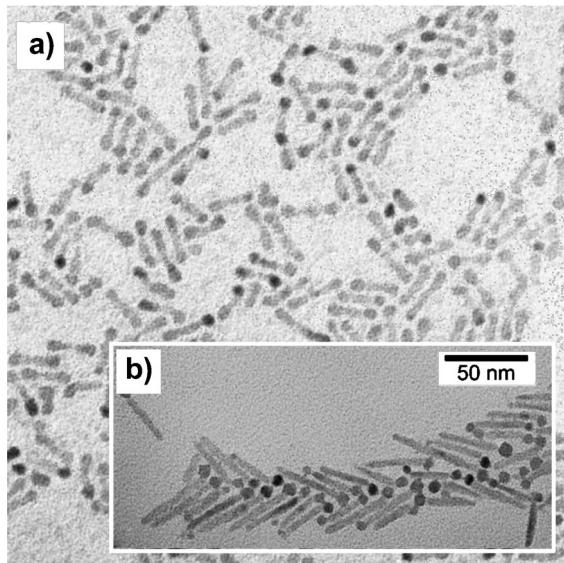


Abbildung 11. TEM-Aufnahmen von CdSe-Nanostäben, die selektiv an a) beiden Enden (PbSe-CdSe-PbSe) bzw. b) einem Ende (PbSe-CdSe) mit PbSe überkappt wurden. Wiedergabe nach Lit. [144] mit freundlicher Genehmigung (Copyright 2005, American Chemical Society).

tureffekte wird die mit der ortsselektiven Addition an anisotrope Keime im Zusammenhang stehenden Oberflächenenergetik durch viele Variablen kompliziert, unter anderem Ligandendynamik, Oberflächenkrümmung, Verjüngung und Epitaxie. Diese Problematik wurde von Carbone et al. umfassend behandelt.^[26] Unser Schwerpunkt liegt daher auf keiminduzierten, heterogenen Wachstumsreaktionen, bei denen eine neue Domäne an eine Mehrdomänen-Nano-

struktur addiert wurde, wobei die durch den heterostrukturierten Keim begünstigte Ortsselektivität im Mittelpunkt steht.

Die von Manna et al. entwickelten exzentrischen CdSe/CdS-Kern-Stabschale-Hybridnanokristalle stellen eine interessante Plattform für die Untersuchung des keiminduzierten, ortsselektiven Wachstums an einer Mehrdomänen-Nanostruktur dar.^[145] Metallorganische Vorstufen werden in Gegenwart von CdSe/CdS-Keimen zersetzt, um Metall-Halbleiter-Nanostrukturen für eine Ladungstrennung und Untersuchungen zum Lichtsammeln herzustellen. Dukovic et al. haben zum Beispiel gezeigt, dass die photochemische Abscheidung von Pt auf CdS-Einkomponentennanostäben zu einer zufälligen Dekoration der seitlichen Flächen mit mehreren Pt-Domänen führt. Wurden stattdessen CdSe/CdS-Kern-Stabschale-Strukturen als Keime verwendet, wuchs nur eine große Pt-Domäne an der Stelle, die dem eingebetteten CdSe-Kern entsprach (Abbildung 12a).^[146] Die Autoren vermuteten, dass photoangeregte Elektronen und Löcher aufgrund eines Potentialminimums in der CdSe-Domäne festgehalten wurden, was das ortsselektive Wachstum beeinflusst haben könnte. Ebenso berichteten Menagen et al. über das Wachstum von Au-Domänen, die sich auf dem verdeckten

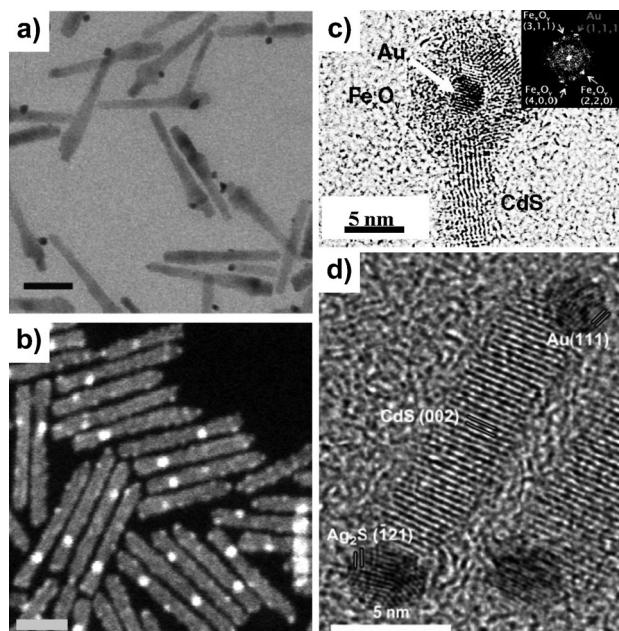


Abbildung 12. TEM-Aufnahmen von a) Pt-Nanopartikeln, die selektiv auf den CdSe-Kernregionen von CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanostäben photochemisch abgeschieden wurden (Maßstab: 20 nm), b) Au-Nanopartikeln, die selektiv auf den CdSe-Kernregionen von CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanostäben abgeschieden wurden (HAADF-STEM-Aufnahme, Maßstab: 20 nm), c) Eisenoxid, das selektiv auf dem Au-Ende von CdS-Nanostäben mit Au-Spitzen abgeschieden wurde, und d) Au und Ag₂S, die selektiv an entgegengesetzten Enden eines CdS-Nanorohrs abgeschieden wurden (Au-CdS-Ag₂S). Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [146] (Copyright 2008, Wiley-VCH), Wiedergabe von (b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [147] (Copyright 2008, American Chemical Society), Wiedergabe von (c) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [149] (Copyright 2010, American Chemical Society) und Wiedergabe von (d) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [150] (Copyright 2010, Wiley-VCH).

CdSe-Kern befanden (Abbildung 12b).^[147] Anfangs beobachteten sie eine zufällige Dekoration der Nanostab-Seitenwände mit kleinen Au-Clustern. Die Neigung von Leitungselektronen, von der CdS-Domäne zum CdSe-Keim mit dem geringeren Potential zu fließen, verursachte eine Oxidation der Au-Cluster, was die Wahrscheinlichkeit erhöhte, dass größere Au-Domänen an der Keimposition wuchsen und dort verblieben. Laut einem nachfolgenden Bericht von Carbone et al. wurde die Tendenz eines Wachstums nahe der Kernregion der Keime überwunden, indem die Au^{III}-Reduktion mit UV-Photoanregung unterstützt wurde, wodurch eine große plasmonisch aktive Au-Domäne räumlich zu einem Ende der CdSe/CdS-Nanostäbe dirigiert werden konnte.^[148] Erst kürzlich wurde die UV-Anregung von CdSe/CdS-„Nanostreichhölzern“ mit Au-Spitzen verwendet, um Pd und Fe selektiv auf der Au-Domäne photochemisch abzuscheiden.^[149] Die heterogene Abscheidung und anschließende Oxidation von Fe führte dazu, dass jeder Nanostab mit Au/Fe_xO_y-Dotter-Schale-Domänen terminiert wurde (Abbildung 12c), was den Beobachtungen von Schevchenko et al. während der thermischen Zersetzung von [Fe(CO)₅] über Au-Keimen ähnelt.^[137] Die UV-Photoabscheidung von Pd führte zu einer Legierungsbildung zwischen den Au-Domänen und Pd anstelle der heterostrukturierten Termini.^[149]

Eine thermisch induzierte Zersetzung von [Co₂(CO)₁₀] über den aus einem Punkt im Stab bestehenden CdSe/CdS-Keimen erzeugte streichholzähnliche Hybridnanopartikel, wobei eine Co-Domäne selektiv mit dem Ende verknüpft ist, das am weitesten vom CdSe-Kern entfernt ist.^[62] Dagegen führte der Austausch von Kern-Stabschale-Keimen durch CdS-Einzeldomänenanostäbe zu einer zufälligen Dekoration der lateralen Seitenwände mit Co. Das ortsselektive Co-Wachstum wurde basierend auf einem Unterschied im permanenten Dipolmoment (der aus einer Asymmetrie senkrecht zur Wurtzit-*c*-Achse resultiert) zwischen den CdSe/CdS-Kern-Schale-Keimen und reinen CdS-Nanostäben erklärt, das potenziell aus einer Gitterspannung rund um die CdSe-CdS-Grenzfläche stammt. Desgleichen wiesen Einzeldomänen-Co-Nanokristalle, die unter identisch kontrollierten Bedingungen synthetisiert wurden, die kubische ϵ -Co-Kristallstruktur auf, während die Co-CdSe/CdS-Streichhölzer hcp-Co enthielt, was vermutlich eine Folge der Addition an die hcp-CdS-Spitze ist. Die synergistische Wechselwirkung am Heteroübergang zwischen Co und CdS führte auch zu einem unerwarteten Ferromagnetismus bei Raumtemperatur.

Chakrabortty et al. untersuchten die Reduktion von Au^{III}-Salzen in Gegenwart von CdSe/CdS-Kern-Stabschale-Keimen und berichteten über eine ortsselektive Abscheidung von Au-Domänen basierend auf systematischen Veränderungen der Vorstufenkonzentration.^[150] Bei geringen Au^{III}-Konzentrationen wurde Au-CdSe/CdS mit einer Streichholz-Hybridstruktur erhalten, wobei sich die Au-Domäne, ähnlich wie bei der Abscheidung von Co, an der Nanostabspitze befand, die am weitesten vom CdSe-Kern entfernt war. Die Bildung des Kern-Schale-Nanostabsubstrats resultiert aus der heterogenen Nukleation von CdS über CdSe-Keimen gefolgt von einem kinetisch begünstigten Wachstum der (001)-Fläche, die vorwiegend durch Schwefelatome terminiert wird. (Die (001)-Fläche ist Cd-reich.) Au-CdSe/CdS-„Nanostreichhölzer“ ergeben sich wahrscheinlich aus der schnellen Bindung von Au-Atomen an die S-reiche (001)-Fläche, allerdings nur bei niedrigen Vorstufenkonzentrationen. Eine systematische Erhöhung der Au^{III}-Konzentration ergab Au-CdSe/CdS-Hanteln mit symmetrischen Spitzen und oberhalb einer Schwellenkonzentration eine zufällige Dekoration. Insbesondere wiesen viele zufällig dekorierte Nanostäbe eine größere Au-Domäne auf, die mit dem CdSe-Kern zusammenfiel, was mit vorher genannten Berichten übereinstimmt. Der Austausch von Au^{III} durch Ag^I in ähnlich geringen Konzentrationen induzierte einen ortsselektiven Kationenaustausch an einem Ende des Nanostabs, wodurch sich Ag₂S-CdSe/CdS-„Streichhölzer“ bildeten. Der hohe Grad an Selektivität beim Wachstum von Au und Ag₂S ermöglichte eine sequenzielle Reaktion von CdSe/CdS-Nanostäben zuerst mit Au^{III} und dann mit Ag^I, was zu hantelähnlichen Ag₂S-CdSe/CdS-Au-Hybridnanostrukturen mit asymmetrischen Spitzen mit vier verschiedenen anorganischen Domänen führte (Abbildung 12d).

Um durch Gitterfehlpassung induzierte Spannung zu verringern, die zu Grenzflächendefekten und Ladungsträgerfallen-Zustände in Kern-Schale-Nanopartikeln führen kann, wurden nacheinander Reaktionen mit keiminduziertem Wachstum durchgeführt, um mehrere konzentrische Schalen rund um einen Nanokristallkern zu züchten. Selbst bei Kern-Schale-Systemen mit mäßiger Gitterfehlpassung, wie CdSe/CdS (3.9 %) führt das Wachstum von mehr als zwei Monoschichten des Schalenmaterials zu einer beträchtlichen Spannung.^[151] In zwiebelähnlichen Nanostrukturen mit Kern und mehreren Schalen dehnen sich mehrere Heteroübergänge radial vom Zentrum weg aus, was durch einen Gradienten einer allmählich zunehmenden Gitterfehlpassung und einer Bandlückenversetzung gekennzeichnet und das Wachstum von dickeren Schalen ermöglicht, die Exzitonen besser innerhalb des Kerns beschränken. Beispiele für Kern-Mehrschalen-Nanostrukturen, die durch ein stufenweises keiminduziertes Wachstum hergestellt wurden, umfassen InAs/CdSe/ZnSe,^[152] CdSe/CdS/ZnS^[153-155] und das Quantenpunkt-Quantentopf-System CdS/HgS/CdS.^[156,157] Auf die gleiche Weise schieden Xu et al. nacheinander mehrere metallische Schalen um einen magnetischen Fe₃O₄-Kern ab.^[158] Das Wachstum dickerer Au-Schalen aus Fe₃O₄/Au-Kern-Schale-Keimen führte zu einer Rotverschiebung des sichtbaren Absorptionsgrads aufgrund einer Oberflächenplasmonenresonanz (SPR), während das Wachstum einer Ag-Schale Fe₃O₄/Au/Ag-Kern-Mehrschalen-Strukturen bildeten, die eine Blauverschiebung der SPR-Bande verursachten.

Im Vergleich zu Situationen, in denen Kern-Schale-Keime verwendet werden, gestalten sich keiminduzierte heterogenen Wachstumsreaktionen komplexer, wenn mehrere chemisch unterschiedliche Oberflächen aufweisende Substratkeime der umgebenden Wachstumslösung ausgesetzt werden. Bei Verwendung von Zweikomponenten-Heterodimeren als Keime stellt sich zum Beispiel die Frage, an welcher Oberfläche die dritte Komponente wächst und wieso? Obwohl bei solchen Reaktionen möglicherweise komplexe Mischungen aus Mehrkomponentenprodukten zu erwarten sind, ist häufig eine heterogene Nukleation auf einer bestimmten Oberfläche bevorzugt. Eines der ersten Beispiele

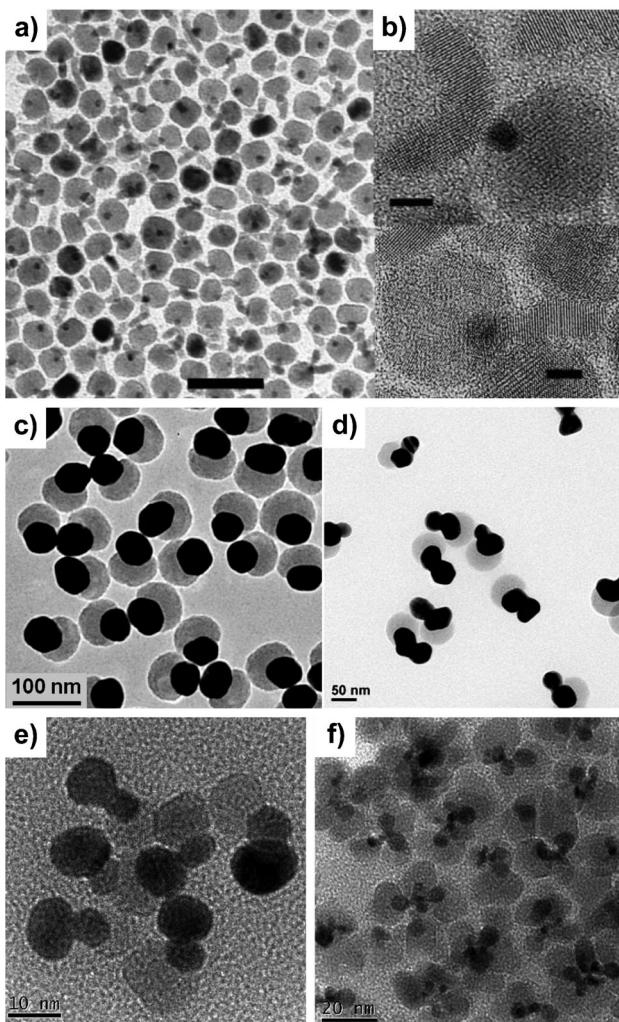


Abbildung 13. TEM-Aufnahmen von a,b) PbSe-Nanostäben, die selektiv auf der Au-Domäne von Au- Fe_3O_4 -Heterodimeren gewachsen sind, um PbSe-Au- Fe_3O_4 -Heterotrimere zu erzeugen, c) Au-SiO₂-Heterodimere und d) Ag-Au-SiO₂-Heterotrimere, die durch selektives Wachstum von Ag auf den Au-Domänen gebildet wurden, und e,f) verschiedene Au-Pt- Fe_3O_4 -Heterotrimere, die durch selektives Wachstum von e) Au auf den Pt-Domänen von Pt- Fe_3O_4 -Heterodimeren und von f) Fe_3O_4 auf den Au-Domänen von Au-Pt-Heterodimeren gebildet wurden. Wiedergabe von (a,b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [160] (Copyright 2006, Wiley-VCH), Wiedergabe von (c,d) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [161] (Copyright 2010, American Chemical Society) und Wiedergabe von (e,f) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [163] (Copyright 2008, American Chemical Society).

betraf das Wachstum von Bleichalkogenid-Domänen auf heterodimeren Au- Fe_3O_4 -Keimen, die kolloidale ternäre Halbleiter-Metall-Magnet-Hybridnanopartikel bildeten (Abbildung 13a,b).^[159,160] Die heterogene Nukleation der Bleichalkogenide trat stets ortsselektiv an der Au-Oberfläche und niemals an Fe_3O_4 auf, was ausschließlich zu Mehrdomänen-Nanopartikeln mit PbX-Au- Fe_3O_4 -Konnektivität (X = S, Se) führte. Die Autoren schlugen vor, dass die ortsselektive Addition von PbS-Domänen durch die rasche Adsorption von S-Atomen auf den lösungsexponierten Au-Oberflächen und die nachfolgende Reaktion solcher S-Atome mit dem Pb-Oleat-Vorstufenkomplex getrieben wurde.^[159] Eindeutige mecha-

nistische Unterschiede zwischen der Reaktion des Pb-Oleat-Komplexes mit Schwefel- und Selenvorstufen (Trialkylphosphor-Selen-Komplex, TOP-Se) deuteten darauf hin, dass für die heterogene Nukleation von PbSe eine andere Triebkraft verantwortlich war.^[160] Mehrere Experimente deuteten darauf hin, dass Au- Fe_3O_4 -Keime einfach eine Au-Oberfläche mit geringer Energie boten, auf denen kleine PbSe-Keime hafteten, koaleszieren und wuchsen. Die PbSe-Morphologie konnte gesteuert werden, indem das Keim-zu-Vorstufe-Verhältnis von Au- Fe_3O_4 zu Pb-Oleat variiert wurde, wobei höhere Keim-zu-Vorstufe-Verhältnisse zu sphärischen PbSe-Domänen führten und geringere Verhältnisse stabförmige PbSe-Domänen erzeugten. Bei Verwendung von Einkomponenten-Au-Nanopartikeln als Keime in einem weiten Bereich von Keim-zu-Vorstufe-Verhältnissen bildeten sich jedoch Au/PbSe-Hybridpartikel mit einer Kern-Schale-Morphologie und es wurden keine stabförmigen PbSe-Domänen beobachtet. Interessanterweise resultierte das nanostabförmige PbSe-Wachstum aus der Gegenwart der Fe_3O_4 -Domäne, die die exponierte und für eine Nukleation von PbSe zur Verfügung stehende Au-Oberfläche einschränkte. Dies gewährleistete, dass nach der Nukleation signifikante Mengen Pb- und Se-Vorstufe weiter zur Verfügung stand, was mit anisotropem Wachstum und den resultierenden stabähnlichen Domänen konsistent ist. Darüber hinaus führten noch geringere Konzentrationen von Au- Fe_3O_4 -Keimen zu PbSe-Domänen mit mehreren stabähnlichen und verzweigten Domänen.

Auf eine zur Synthese von organischen Molekülen ähnliche Weise ist häufig eine bestimmte Abfolge der Umwandlungen erforderlich, um eine Mehrdomänen-Nanostruktur mit einer gezielten Morphologie oder Konnektivität aufzubauen. Die Reihenfolge, in der die aufeinander folgenden Additionen durch keimvermitteltes Wachstum ausgeführt werden, hat einen tiefgreifenden Einfluss darauf, ob eine ortsselektive, heterogene Nukleation beobachtet wird oder nicht. Zum Beispiel wurden kolloidale Ag-Au-SiO₂-Hybridnanopartikel durch eine partielle Verkapselung von sphärischen Au-Nanopartikeln in Siliciumdioxid, gefolgt von einem ortsselektiven Wachstum von Ag auf der exponiert gebliebenen Au-Oberfläche gebildet (Abbildung 13c,d).^[161] Die partielle Verkapselung wurde durch zwei Liganden, 4-Mercaptophenylsäure (4-MPAA) und Poly(acrylsäure) (PAA), begünstigt, die miteinander konkurrierten, um die ursprünglichen Citratliganden auf der Au-Oberfläche zu ersetzen. Der Teil der Au-Oberfläche, der mit 4-MPAA beschichtet wurde, war einer Verkapselung mit Siliciumdioxid zugänglich, während die mit PAA beschichtete Oberfläche dies nicht war, was zu der partiellen Verkapselung führte. (Dabei ist zu beachten, dass die Reaktivität von 4-MPAA- und PAA-funktionalisierten Au-Oberflächen in Bezug auf die Siliciumabscheidung *orthogonal* ist.) Die resultierende Ag-Au-SiO₂-Konnektivität hätte sich kaum erhalten lassen, wäre zuerst Ag auf Au und dann Siliciumdioxid abgeschieden worden. Zunächst führte die Abscheidung von Ag auf Au-Keimen aufgrund der ähnlichen Gitterkonstanten von Au und Ag typischerweise zu Kern-Schale-Strukturen. Insbesondere führte die hier erhaltene nichtkonzentrische Morphologie zu einer neuen SPR-Bande bei 674 nm, zusätzlich zu

den SPR-Banden für Au und Ag im sichtbaren Bereich (bei 525 und 405 nm). Dies wurde einer longitudinalen Plasmonenkopplung zwischen den Au- und Ag-Domänen zugeschrieben. Zweitens ist eine ortsselektive Verkapselung von Au in Gegenwart von Ag unwahrscheinlich, da sowohl Au- als auch Ag-Kolloide für ein Wachstum einer Siliciumdioxid-Schale zur Verfügung stehen.^[162]

Zhang et al. untersuchten verschiedene Sequenzen von keimvermittelten Wachstumsreaktionen unter Beteiligung von Pt, Au und Fe_3O_4 und erhielten eine breite Vielfalt ternärer Morphologien (Abbildung 13e,f).^[163] Mehrdomänen-Nanostrukturen, die verzweigte Pt-Nanostäbe mit entweder einer oder mehreren, aus Au bestehenden Spitzen umfassten, wurden als Keime für die Addition von Fe_3O_4 -Domänen über thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ verwendet. Die endgültige Morphologie der Pt-Au- Fe_3O_4 -Heterostrukturen wurde Schwankungen bei der Zersetzungsgeschwindigkeit von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ zugeschrieben, die offensichtlich von dessen Konzentration und der Reaktionstemperatur abhing. Vorausgesetzt, dass die Temperatur und das Vorstufe-zu-Keim-Verhältnis ausreichen niedrig waren, ergab das Wachstum von Fe_3O_4 eine ortsselektive Addition an entweder eine oder mehrere Au-Domänen, wenn diese unterhalb einer bestimmten Größe lagen. Dagegen wurde die Verkapselung der verzweigten Pt-Domänen mit Fe_3O_4 begünstigt, wenn die Au-Domänen relativ groß waren. Oberhalb einer Schwellenkonzentration von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ oder oberhalb einer Schwellentemperatur wurden die Au-Pt-Keime vollständig von Fe_3O_4 verkapselt. Wurden stattdessen zuvor gebildete Pt- Fe_3O_4 -Heterodimere als Keime verwendet, wuchsen die Au-Domänen ortsselektiv auf der Pt-Oberfläche und nicht auf Fe_3O_4 , was zeigte, dass die Reihenfolge der Reaktionen eine signifikante Rolle bei der Festlegung der Heterostrukturmorphologie spielt.

Genau wie keimvermitteltes Wachstum ein Analogon zu organischen Additionsreaktionen für den „Bottom-up“-Aufbau von anorganischen Nanostrukturen darstellt, entsprechen Eliminierungsreaktionen der „Top-down“-Modifizierung von Mehrkomponenten-Nanostrukturen über Rückbau. Dies wird durch Verwendung von Oxidationsmitteln erreicht, die eine oder mehrere Komponenten auf ortsselektive Weise entweder partiell oder vollständig auflösen. Ein prominentes Beispiel, die Lithographie auf einem Draht oder „On-wire“-Lithographie, umfasste das nasschemische Ätzen von templatvermittelt gezüchteten Nanodrähten mit entweder alternierenden Au-Ag- oder Au-Ni-Segmenten (Abbildung 14a).^[164] Die selektive Eliminierung von Ag oder Ni wurde durch Behandlung mit entweder HNO_3 oder einer Lösung von H_2O_2 und NH_4OH in Methanol erreicht, wodurch die Au-Segmente intakt gelassen wurden. Diese Nanodrähte wurden dadurch zu Anordnungen von Au-Scheiben umgewandelt, die durch Lücken mit abstimmbarer Größe senkrecht zur Nanodraht-Längsachse voneinander getrennt waren. Isolierende Lücken in einem ansonsten leitfähigen Nanodraht sind interessant für die Untersuchung von Lückenfunktionalität und deren Wirkung auf den elektrischen Ladungstransport,^[165] oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)^[166] und biomolekulare Sensorik.^[167] Ein weiteres Beispiel für eine selektive Auflösung umfasste die Verwen-

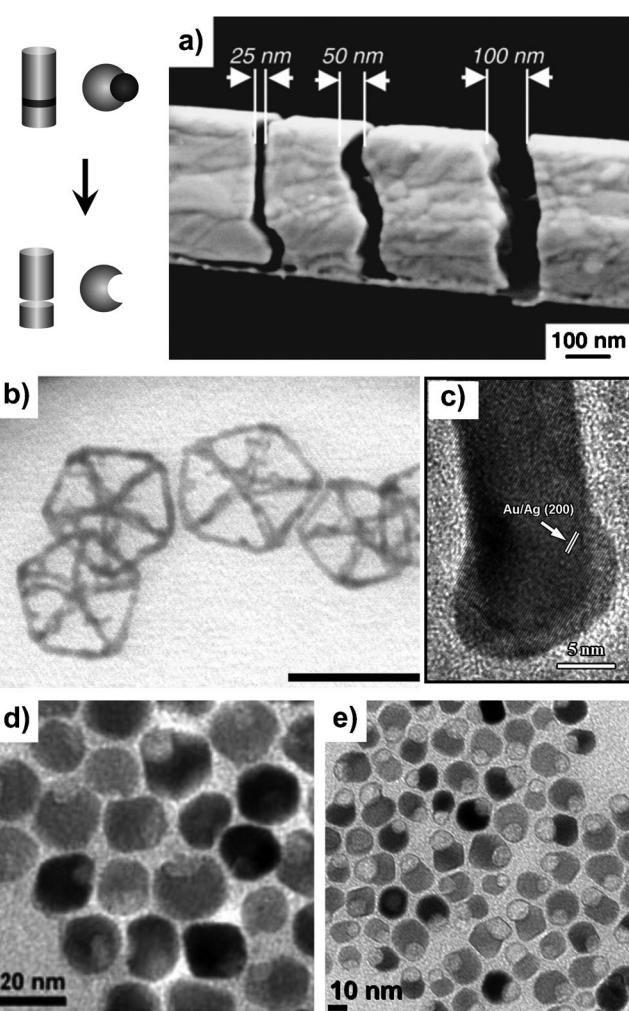


Abbildung 14. Oben links: Schematische Darstellung einer nanoskaligen Eliminierungsreaktion über selektive Auflösung. a) FEREM-Aufnahme eines Au-Nanodrahts mit 25, 50 bzw. 100 nm breiten Lücken, die durch selektive Lösung der Ni-Komponenten eines Nanodrahts aus mehreren Au-Ni-Segmenten erzeugt wurden. TEM-Aufnahmen von b) Au-Nanogerüsten, die durch eine facettenselektive Überwachung von Au auf Ag-Nanodrahten und selektiver Auflösung von Ag gebildet wurden (Maßstab: 50 nm), c) Au-Nanostäbe mit Ag-Spitzen, die durch selektives Ätzen von Ag von den Seiten von Au@Ag-Kern-Schale-Nanostäben erhalten wurden, d) eingedellte Fe_3O_4 -Nanopartikel, die durch eine selektive Auflösung der Au-Domänen von Au- Fe_3O_4 -Heterodimeren gebildet wurden, und e) Fe_3O_4 -Nanocontainern, die durch selektive Auflösung der Au-Domäne von Au- Fe_3O_4 -Heterodimeren mit zusätzlicher Bedeckung von Au durch Fe_3O_4 gebildet wurden. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [164] (Copyright 2005, American Association for the Advancement of Science), Wiedergabe von (b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [168] (Copyright 2011, American Chemical Society), Wiedergabe von (c) mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [170] (Copyright 2012, American Chemical Society), Wiedergabe von (d) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [171] (Copyright 2010, Wiley-VCH) und Wiedergabe von (e) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [172] (Copyright 2011, American Chemical Society).

dung von mehrfach verdrillten Ag-Nanopartikeln als morphologische Template und führte zu beachtenswerten, weniger als 2 nm dünnen Nanogerüsten aus Au (Abbildung 14b).^[168] Unter optimierten Bedingungen wurde

HAuCl₄ mit Ascorbinsäure reduziert, wobei Au selektiv auf den Ecken und Kanten der Ag-Nanodekaeder abgeschieden wurde. Dann wurde eine Wasserstoffperoxidlösung verwendet, um die Ag-Komponente aufzulösen, wodurch Au-Nanodekaeder-Gerüste zurückblieben. Andere facettierte Ag-Nanopartikel wie pentagonale Nanostäbe und Ikosaeder erweisen sich ebenfalls als brauchbare Template für die Bildung von Au-Nanogerüsten. Insbesondere wurden die gleichen Techniken auch verwendet, um selektiv ein Metall aus Dimetallnanopartikeln abzulegieren, wie bei der Auflösung von Ag aus AuAg-Legierungsnanostrukturen.^[169]

Erst kürzlich führte die selektive Auflösung von Ag von den Seitenwänden von Au/Ag-Kern-Schale-Nanostäben zu hantelähnlichen Nanostrukturen, wobei die Au/Ag-Kern-Schale-Domänen nur an den Spitzen verblieben (Abbildung 14c).^[170] Ag wurde durch Fe³⁺-Ionen oxidiert, wobei das Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) den Ätzprozess durch eine starke Bindung an Ag⁺ begünstigte. Die Silberatome entlang der Seitenflächen wurden schneller oxidiert als die auf den Nanostabspitzen, was einen Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen bildet, die sich mit nasschemischem Ätzen von reinen Au-Nanostäben beschäftigten. Wahrscheinlich verleiht dabei die Adsorption von CTAB auf den Nanostab-Seitenwänden, die bei fcc-Metallen den {110}-Kristallflächen entsprechen, eine günstige Reaktionskinetik an den Spitzen. Zeta-Potentialmessungen und thermogravimetrische Analysen deuteten darauf hin, dass CTAB die Oberfläche der Au/Ag-Kern-Schale-Nanostäbe zu einem sehr viel geringeren Maße besiedelt als die reiner Au-Nanostäbe. Daraus wurde geschlossen, dass die Ag-Auflösungsgeschwindigkeit proportional zur intrinsischen Oberflächenenergie war [bei fcc, 110 > 100 > 111]. Die Au-Nanostäbe mit Ag-Spitzen zeigen eine höhere katalytische Aktivität bei einer Raumtemperatur-Reduktion von p-Nitrophenol als Au/Ag-Kern-Schale- oder reine Au-Nanostäbe, was die Autoren einem synergetischen elektronischen Effekt zwischen Au und Ag zuschrieben. Ebenso wurde die selektive Eliminierung von entweder Au oder Fe₃O₄ aus Au-Fe₃O₄-Heterodimeren verwendet, um nachzuweisen, dass Au-Fe₃O₄-Partikel eine synergetische Verbesserung bei der Katalyse der Reduktion von H₂O₂ zeigen.^[171] Au- und Fe₃O₄-Einkomponentennanopartikel wurden erhalten, indem entweder die Au-Domäne unter Verwendung von KI/I₂-Lösung oder die Fe₃O₄-Domäne mit H₂SO₄ aufgelöst wurde (Abbildung 14d). Danach konnten die Autoren die katalytische Aktivität von Au, Fe₃O₄ und den ursprünglichen Au-Fe₃O₄-Heterodimeren getrennt und unter identischen Bedingungen vergleichen.

Das selektive Ätzen von Au mit I₂ wurde auch von George et al. gezeigt, die die Au-Domäne aus einer Reihe von unsymmetrischen Kern-Schale- und Au/Fe₃O₄-Heterodimeren entfernten (Abbildung 14e).^[172] Die thermische Zersetzung von [Fe(CO)₅] in Gegenwart von Au-Nanopartikeln bei 180–200 °C führte zu einem langsamen keiminduzierten Wachstum von Fe₃O₄-Schalen. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt jedoch, dass Kern und Schale zunehmend nichtzentrosymmetrisch werden und die Au- und Fe₃O₄-Oberfläche schließlich räumlich zu der heterodimeren Morphologie segregieren. Die Autoren fanden, dass I₂-Moleküle Au selektiv aus den unsymmetrischen Au/Fe₃O₄-Kern-Schale-

Partikeln oder den Au-Fe₃O₄-Heterodimeren extrahierten, während die verbliebene Fe₃O₄-Domäne morphologisch nicht verändert wurde. Die Kern-Schale-Domänen wurden in poröse Schalen mit einem großen inneren Hohlraum umgewandelt (so genannte Nanocontainer), während die Heterodimere sich zu Nanopartikeln mit einem großen konkaven Bereich entwickelten. Anorganische Strukturen mit derartigen Hohlräumen sind für Anwendungen erwünscht, die eine Lagerung und kontrollierte Freisetzung von Gastspezies erfordern, und die Autoren zeigten, dass der Hohlraum der Hybridnanocontainer aus „dichtem Fe₃O₄/Schalen-Fe₃O₄“ tatsächlich mit dem molekularen Antikrebsmittel Cisplatin beladen werden konnten. Nach der Beschichtung der mit Cisplatin beladenen Nanocontainer aus dichtem Fe₃O₄/Schale-Fe₃O₄ mit einem Polymer, um die Partikel in Wasser dispergierbar zu machen, wurde die poröse schalenähnliche Domäne durch Ultraschallbehandlung aufgebrochen und der Wirkstoff so in die Lösung freigesetzt. Selektives Ätzen von Au mit I₂ wurde auch an AuPt-Fe₃O₄-Heterostrukturen durchgeführt, wodurch die AuPt-Domänen durch eine vollständige Extraktion von Au abgebaut wurden, was zu 1–3 nm kleinen Pt-Domänen führte, die im Hohlraum oder dem konkaven Bereich gefangen waren. Die Pt/Fe₃O₄-Nanocontainer erwiesen sich als effiziente Photokatalysatoren für die Reduktion eines organischen Farbstoffs und waren zudem durch Anwendung eines Magnetfelds aus der Produktmischung zurückgewinnbar.

4.2. Partielles Verschmelzen von Mehrdomänen-Nanostrukturfragmenten: „Kupplungsreaktionen“

Um große Moleküle aufzubauen, verbinden Chemiker häufig kleinere Molekülfragmente unter Verwendung von Kupplungsreaktionen. Ebenso könnten Reaktionen zum Verbinden von Nanopartikeln zu Hybridstrukturen höherer Ordnung unsere Fähigkeiten, größere Mehrdomänen-Nanostrukturen zu entwerfen und auf eine vorhersagbare Weise zu synthetisieren, beträchtlich erweitern. Als ein Beispiel verwendeten Gao et al. eine nanoskalige Löttechnik, um Nanodrähte mit mehreren Segmenten miteinander zu verschweißen, wobei der Schwerpunkt auf umweltverträglichen, bleifreien Zusammensetzungen lag.^[173] Das/die Endsegmente der jeweiligen segmentierten Nanodrähte bestand(en) aus Sn-Lötmetall, das beim Erhitzen in einer Flüssigkeit unter Röhren zu einer Nahtbildung zwischen den segmentierten Nanodrähten beitrug. Auf diese Weise wurden verschiedene Kombinationen aus Nanodrähten mit mehreren Segmenten aus Au, Ni und Sn zu komplexen Netzwerken verschmolzen, was eine interessante Technik für die Herstellung von elektronischen Bauteilen sein könnte, die robuste und elektrisch leitfähige Verbindungen benötigen.

Eine Reihe von Beispielen beschäftigt sich mit der Kupplung von Festkörpern zu kolloidalen Hybridnanopartikeln über lösungsvermitteltes Verschmelzen und thermisches Sintern von dem Lösungsmittel ausgesetzten Au-Domänen. Zum Beispiel wurden Au-Fe₃O₄-Heterodimere in Gegenwart von Spuren von Schwefel erhitzt, was eine Koaleszenz des Au zu einer einzigen Domäne verursachte und so zwei oder drei

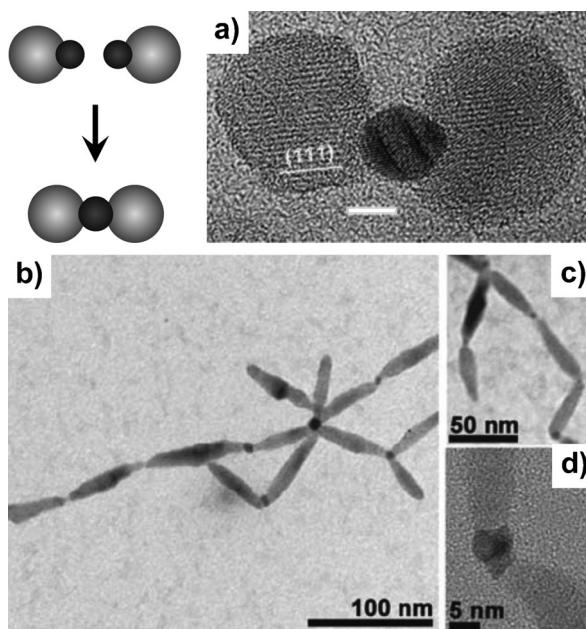


Abbildung 15. Oben links: Schematische Darstellung von Hybridnanopartikel-Kupplungsreaktionen. TEM-Aufnahmen von a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au-Fe}_3\text{O}_4$ -Heterotrimeren, die durch Erhitzen von $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ -Heterodimeren mit Spuren von Schwefel erhalten wurden, und b-d) lineare $(\text{Au-CdSe})_n$ -Ketten, die durch eine Reaktion von Au-CdSe-Au -Nanostäben mit I_2 gebildet wurden. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [159] (Copyright 2006, American Chemical Society) und Wiedergabe von (b-d) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [176] (Copyright 2009, Wiley-VCH).

Fe_3O_4 -Domänen zusammenbrachte (Abbildung 15 a).^[159] Die Kupplung der $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ -Heterodimere zu Oligomeren höherer Ordnung wurde nur beobachtet, wenn Schwefel zu der Reaktionsmischung gegeben wurde. Dabei war eine spontane Adsorption von Schwefelatomen für die Entfernung der hydrophoben Oberflächenliganden vom Au verantwortlich, was in nichtpolaren Medien zu einer kolloidalen Destabilisierung und Aggregation der Au-Domänen führte. Unsere Gruppe nutzte diese Strategie, um lineare $\text{Au-Pt-Fe}_3\text{O}_4$ -Heterotrimeren zu kuppeln, und wir erhielten eine Vielzahl von oligomeren Hybridstrukturen aus zwei bis sechs durch verschmolzene Au-Domänen verbrückten Heterotrimeren.^[174] Die Au-Domänen waren in den $\text{Au-Pt-Fe}_3\text{O}_4$ -Heterotrimeren um einiges größer als in $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ (ungefähr 8 nm bei $\text{Au-Pt-Fe}_3\text{O}_4$ verglichen mit 2 nm bei $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$), was jedoch zu einer unvollständigen, partiellen Diffusion der gekuppelten Au-Domänen und einer zufälligen Verteilung der Morphologien führte. Dies legt den Schluss nahe, dass diese Kupplungsprozesse optimal verlaufen, wenn die Fest-fest-Diffusionsabstände minimiert werden und die Oberflächen für eine Selbstregulierung des morphologischen Ergebnisses klein genug sind (z.B. wenn die die Kupplung begünstigenden Domänen klein sind).

Metall-Halbleiter-Netzwerke aus alternierenden Au-Punkten und CdSe-Nanostäben wurden erhalten, indem hantelförmige Au-CdSe-Au -Hybridnanopartikel in Gegenwart von Spuren von molekularem I_2 erhitzt werden (Abbildung 15 b-d).^[175, 176] Die Rolle des I_2 ist die Destabilisierung

der Au-Oberfläche, was zu einer kontrollierten Aggregation führt, und entspricht demzufolge der Rolle der Spuren von Schwefel. Die kettenähnlichen Netzwerke werden dielektrophoretisch zu Bauteilen zusammengesetzt, die für die Messung einer Spannung-Strom-Antwort entworfen wurden. Thermisches Tempern der Bauteile führte dazu, dass (frisch hergestellte) CdSe-Nanostäbe, die zufällig mit kleinen Au-Nanopartikeln dekoriert waren, eine Umlagerung ihrer Morphologie erfuhren, was in einer früheren Untersuchung unter Verwendung von In-situ-TEM beobachtet worden war.^[177] Au-Atome und kleine Au-Cluster diffundierten beim Erhitzen entlang der Nanostab-Seitenflächen und koaleszierten an den Au-CdSe-Heteroübergängen unter Bildung viel größerer Au-Domänen. Im Unterschied zu zufällig dekorierten Au-CdSe-Komponenten, die sich bei einer Tieftemperatur-Abscheidung von Au kinetisch bildeten, wies die getemperte Heterostruktur hochwertige, epitaxial wohldefinierte Au-CdSe-Grenzflächen mit zunehmender Flächengröße auf, was für die Anwendung solcher Metall-Halbleiter-Nanostrukturen in der Elektronik wichtig ist.

Teranishi et al. zeigten, dass die unvollständige Oberflächenpassivierung, ähnlich wie die Destabilisierung von Au-Domänen durch Schwefelatome oder I_2 , zu einer Feststoff-Kupplung von Hybridnanopartikeln führt. Impfkristallinduziertes Wachstum von $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-PdS}_x$ -Heterodimeren wurde erreicht, indem $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ in Gegenwart von PdS_x -Impfkristallen mit 1-Octadecanthiol zur Reaktion gebracht wurde (Abbildung 16 a-d). Bei langen Reaktionszeiten bestand das Hauptprodukt jedoch aus zwei PdS_x -Domänen, die durch Co_9S_8 verbrückt wurden, was zu einer erdnussförmigen Morphologie mit drei Domänen führte.^[178] Da 1-Octadecanthiol sich als oberflächenstabilisierender Ligand verhielt, aber in der Reaktion mit $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ auch verbraucht wurde, schrieben die Autoren die Bildung von $\text{PdS}_x\text{-Co}_9\text{S}_8\text{-PdS}_x$ -Heterostrukturen der diffusionsvermittelten Koaleszenz der Co_9S_8 -Domänen zu, die durch eine unzureichende Oberflächenpassivierung getrieben wurde. Eine Erhöhung der Konzentration von Alkanthiol in der Reaktionsmischung unterdrückte die Kupplung und das morphologische Hauptprodukt waren dann die eichelähnlichen $\text{Co}_9\text{S}_8\text{-PdS}_x$ -Heterodimere. Ebenso wurden stabförmige CdS-Domänen durch die thermisch induzierte Kupplung von CdS-PdS_x-Heterodimeren verbrückt, wodurch hantelförmige und blumenförmige CdS-PdS_x-Heterostrukturen aufgrund der Verschmelzung der PdS_x-Domänen gebildet wurden (Abbildung 16 e-g).^[179]

4.3. Strategien zum Schützen/Entschützen

Schutzgruppen ermöglichen die Durchführung von ortsselektiven Modifizierungen an Molekülen mit mehreren reaktiven Zentren. Eine gezielte temporäre Abschirmung von funktionellen Gruppen innerhalb eines Moleküls erleichtert die gezielte Umwandlung der ungeschützten Gruppen. Obwohl Strategien zum Schützen/Entschützen in der organischen Synthese allgegenwärtig sind, ist die bewusste Anwendung solcher Strategien zum Aufbau von anorganischen Nanostrukturen weitestgehend unerforscht. Ein einfaches Beispiel wurde in einem vorhergehenden Abschnitt disku-

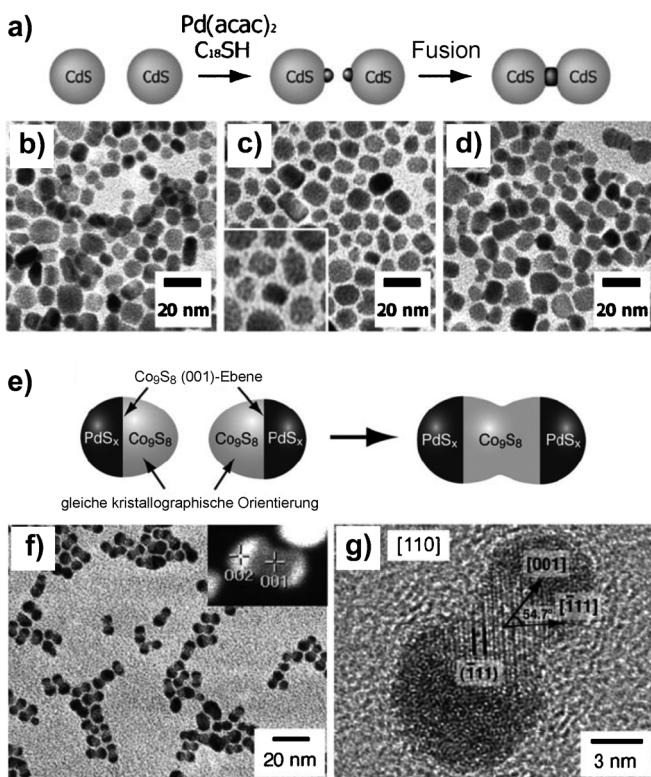


Abbildung 16. a) Schematische Darstellung und b-d) TEM-Aufnahmen, die die Bildung von CdS-PdS_x-CdS-Hybridpartikel zeigen, wobei eine PdS_x-Domäne auf b) CdS-Nanopartikeln aufgebracht werden, um c) CdS-PdS_x-Dimere zu bilden und anschließend zu verschmelzen, um d) die CdS-PdS_x-CdS-Produkte zu bilden. e) Schematische Darstellung sowie f) TEM- und g) HRTEM-Aufnahmen von PdS_x-Co₉S₈-PdS_x-Hybridpartikeln, die durch Verschmelzung der Co₉S₈-Domänen auf PdS_x-Co₉S₈-Dimerpartikeln gebildet wurden. Wiedergabe von (a-d) mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [178] (Copyright 2009, The Royal Society of Chemistry) und Wiedergabe von (e-g) mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [179] (Copyright 2007, Wiley-VCH).

tiert, wo die Herstellung von Arrays aus Au-Nanoscheiben mit größtmäßig abstimmbaren Lücken durch eine selektive Eliminierung von gegenüber einer Aulösung anfälligen Ag- und Ni-Segmenten erreicht wurde.^[164] Vor dem Nassätzschritt wurden die streifenförmig aufgebauten Nanodrähte auf einem Glassubstrat dispergiert und es wurde eine korrosionsbeständige Beschichtung entweder aus SiO₂ oder einer Au/Ti-Doppelschicht aufgebracht. Die nach oben weisenden Nanodrahtseitenwände wurden beschichtet, und die Seitenwände im Kontakt mit dem Substrat waren physikalisch geschützt. Dies ermöglichte im nächsten Schritt ein Wegätzen der halbexponierten Ag- und Ni-Segmente, während die korrosionsbeständig beschichtete Seite dem Au-Nanoscheiben-Array einen strukturellen Halt boten.

Unsere Gruppe verwendete elektrochemisch abgeschiedene Nanodrähte, um eine ähnliche Strategie eines physikalischen Schützens vorzustellen (Abbildung 17).^[180] Die Elektroabscheidung von Metallnanodrähten umfasst die Verwendung eines steifen, isolierenden Templat wie poröses Polycarbonat oder Membranen aus anodischem Aluminiumoxid (AAO), bei denen eine Seite mit leitfähigem Metall beschichtet sein muss. Dann wurden in dem Templat einge-

schlossene Pt-Nanodrähte unter reduzierenden Bedingungen mit verschiedenen Metallsalzen zur Reaktion gebracht, um eine ortsselektive Umwandlung in Intermetallphasen zu induzieren (PtPb, PtBi, PtSn, PtCo). Da die Seitenwände der Membran einen physikalischen Schutz boten, waren die metallurgischen Diffusionsreaktionen gezwungen, an den Spitzen zu beginnen, um dann nach innen fortzuschreiten. Diese physikalische Einschränkung ermöglichte uns, Nanodrähte mit mehreren Segmenten schrittweise und rational zu modifizieren, wobei Reaktionsparameter verwendet wurden, die Diffusionsgeschwindigkeit und Abstand (Konzentration, Temperatur, Reaktionsdauer) kontrollierten.^[107] Pt-Ni-Zweikomponentennanodrähte wurden partiell mit Trioctylphosphat unter Bildung von Pt-Ni-Ni₂P zur Reaktion gebracht und dann partiell mit Pb(CH₃COO)₂, um Vierkomponenten-PtPb_x-Pt-Ni-Ni₂P-Nanodrähte herzustellen (Abbildung 17a). Ein Ende der im Templat eingeschränkten Nanodrähte konnte ebenfalls selektiv zur Reaktion gebracht werden, indem die leitfähige Rückseitenschicht als Schutzgruppe verwendet wurde.

Das oxidative Ätzen von CTAB-funktionalisierten Au-Nanostäben ist ein bequemer Ansatz, deren Aspektverhältnis zu verringern, da die Aulösung an den Nanostabenden begünstigt ist, was eine einfache Einstellung der longitudinalen SPR-Absorption ermöglicht.^[181] Der ortsselektive Verlauf dieser Umwandlung impliziert, dass die Oxidation an den Seitenwänden von Au-Nanostäben eine Herausforderung darstellen könnte. Bao et al. entwickelten ein chemisches Schutzschema, um die Chemoselektivitätsbarriere zu überwinden, indem sie schützende Ag₂O-Domänen selektiv auf Au-Nanostabspitzen abschieden.^[182] Eine Oxidation an diesen Stellen wurde so verhindert und stattdessen wurden Vertiefungen und eine beträchtliche Aufrauung entlang der Au-Nanostabseitenwände erzeugt, was für die SPR von Interesse ist. Durch Variieren der Ätzdauer wurde eine einstellbare Rotverschiebung der longitudinalen SPR-Bande um bis zu 250 nm erreicht.

Chemischer Schutz wurde auch bei einer Umwandlung von kolloidalen Nanokristallen angewendet, um „Nanoschüsseln“ zu synthetisieren, d.h. halbkugelförmige Metallpartikel mit einer tiefen Aushöhlung.^[183] Heterodimere Nanopartikel von Ag-Fe₃O₄ wurden dafür mit AuCl zur Reaktion gebracht, was eine Oxidation und einen galvanischen Austausch der Ag-Atome durch Au induzierte. Die Autoren schlugen vor, dass der Schüsselprozess in der Bildung einer gleichförmigen Au-Schale um die Ag-Domäne bestand, wobei der Teil der Ag-Oberfläche ausgenommen war, der dem Fe₃O₄ benachbart und dadurch geschützt war. Die nachfolgende Ablösung der Ag/Au-Kern-Teilschalen-Domäne von der Fe₃O₄-Schutzgruppe ermöglichte eine Eliminierung der Ag-Ionen, die zunächst Bindungen mit Fe₃O₄ gebildet hatten, aus dem Nanokristall sowie eine gleichzeitige Verdickung der Au-Schale. Dieser Prozess führte zu einer Vergrößerung der inneren Höhlung und des Partikeldurchmessers. Die Autoren zeigten auch, dass die Nanoschüsseln eine Fracht transportieren konnten, indem sie kleine Au-Nanopartikel in die Aushöhlungen einbrachten.

Ein letztes Beispiel für einen chemischen Schutz ermöglichte eine Manipulation des hierarchischen Aufbaus von

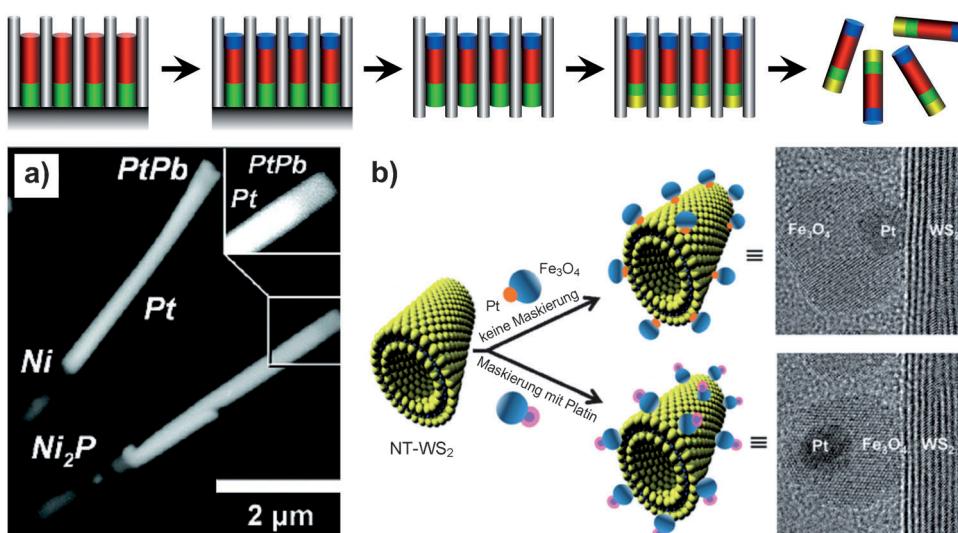


Abbildung 17. Oben: Schematische Darstellung der Synthese von segmentierten Metallnanodrähten mit asymmetrischen Spitzen, die durch eine schrittweise chemische Umwandlung innerhalb einer anodischen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung einer physikalischen Schützen/Entschützen-Strategie synthetisiert wurden. a) REM-Aufnahme von segmentierten Vierkomponenten- Ni_2P - Ni - Pt - PtPb -Nanodrähten, die wie im Schema dargestellt synthetisiert wurden. b) Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen einer domänenselektiven Bindung von Pt - Fe_3O_4 -Heterodimeren an WS_2 -Nanoröhren über molekulare Oberflächenmodifizierungen. Wiedergabe von (a) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [170] (Copyright 2009, American Chemical Society) und Wiedergabe von (b) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [184] (Copyright 2011, Wiley-VCH).

kolloidalen Pt - Fe_3O_4 -Heterodimeren auf der Oberfläche von WS_2 -Nanoröhren (Abbildung 17b).^[184] Ohne die Verwendung von Schutzgruppen waren Pt - Fe_3O_4 -Heterodimere, wie Sahoo et al. zeigten, so orientiert, dass die Pt -Domänen an WS_2 gebunden waren und die magnetischen Domänen nach außen gerichtet waren. Diese chemoselektiv getriebene Bindung wurde günstigen Wechselwirkungen zwischen der nach Pearson „weichen“ Säure und „weichen“ Base, d.h. zwischen Pt und der schwefelreichen WS_2 -Oberfläche, zugeschrieben. Dann wurde eine Schutzschicht aus sperrigen Liganden mit Thiolendgruppen [O -[2-(3-Mercaptopropionylamino)ethyl]- O' -methylpolyethylenglycol 5000; (SH-PEG-OCH₃)] auf die Pt -Domänen aufgebracht, worauf sich die Ausrichtung der Anordnung umkehrte, vermutlich durch Verringerung der Wirkung dieser Weich-weich-Wechselwirkungen. Nach dem Austausch der nativen Oberflächenliganden auf Pt (Ölsäure, Oleylamin) durch das schützende SH-PEG-OCH₃ trat die Bindung an WS_2 beinahe ausschließlich über die Fe_3O_4 -Domäne auf.

Diese Berichte zeigen die Anwendbarkeit und Vielseitigkeit von Schutzstrategien für die Nanostruktursynthese und es ist zu erwarten, dass noch viele weitere Beispiele bekannt werden. Letztlich könnten Strategien zum Schützen/Entschützen dabei helfen, die kontrollierte Platzierung von Nanopartikeln in einer beliebigen, willkürlichen Abfolge zu erleichtern, was zu Hybridnanopartikelanaloga von molekularen Isomeren mit jeweils verschiedenen Heteroübergängen und Materialverbindungen führt, was sich wiederum auf Eigenschaften wie der Richtung des Elektronentransfers, der Selektivität einer katalytischen Reaktion und der Kopplung von Oberflächenplasmonen auswirkt.

5. Stufenweiser Aufbau von anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen höherer Ordnung

Werden die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Syntheseverfahren zusammengeführt, entwickelt sich ein „Totalsynthese“-Konzept für den vorhersagbaren Aufbau größerer Moleküle aus kleineren Molekülfragmenten. So ein Ansatz ergibt sich ganz natürlich aus den verfügbaren funktionellen Gruppen, der großen Bibliothek chemischer Reaktionen sowie Strategien, die deren Implementierung auf eine logische Weise erleichtern. Die Verfügbarkeit von Nanopartikel-„Synthons“, eine wachsende Bibliothek chemischer Reaktionen, die vorhersagbare Modifizierungen von Nanopartikeln ermöglichen,

sowie der Nachweis von orthogonaler Reaktivität, Ortsselektivität und der Möglichkeit des Schützens/Entschützens geben Anlass für Überlegungen, dass ein ähnlicher Ansatz für den Aufbau von anorganischen Mehrkomponenten-Nanostrukturen höherer Ordnung realisierbar sein sollte. In der Tat bietet ein Totalsynthese-Konzept für Mehrkomponenten-Nanostrukturen die Möglichkeit, auf die zunehmend strengeren Entwurfskriterien für funktionelle Nanomaterialien zu reagieren. Die effiziente Sammlung von Sonnenlicht für die nachhaltige Produktion von Solarbrennstoffen und Elektrizität ist zum Beispiel eines der zentralen Themen der modernen anwendungsbezogenen Forschung.^[185] Erfolge auf diesem Gebiet hängen entscheidend von unseren Fähigkeiten zur geplanten Synthese von Nanostrukturen ab. Acharya et al. erklären, dass geplante Halbleitermaterialien Solarphotonen effizient absorbieren und die Energie in langlebige Ladungstrennungszustände umwandeln müssen, dass der Grundzustand aber auch mit einer Geschwindigkeit regeneriert werden muss, der mit Oxidation und Abbau des Lichtabsorptionsmittels aufgrund von im Valenzband verbliebenen Elektronenleerstellen (Löchern) konkurriert kann. Dazu entwickelten die Autoren eine kolloidale Hybridnanostruktur, die Löcher in einer ihrer Domänen bei Potentialen effizient lokalisieren kann, die einen Lochtransfer auf die Liganden des umgebenden Mediums begünstigen.^[55]

Bekannte keiminduzierte Wachstumsreaktionen wurden auf eine schrittweise Art durchgeführt (Abbildung 18a-d), um einen ZnSe/CdS-Kern-Stabschale-Nanokristall mit einer metallischen Pt -Domäne an dem Ende, das am weitesten von ZnSe entfernt ist, zu erzeugen. Die vierstufige Synthese erforderte die Abscheidung von sehr dünnen CdS-Schalen auf

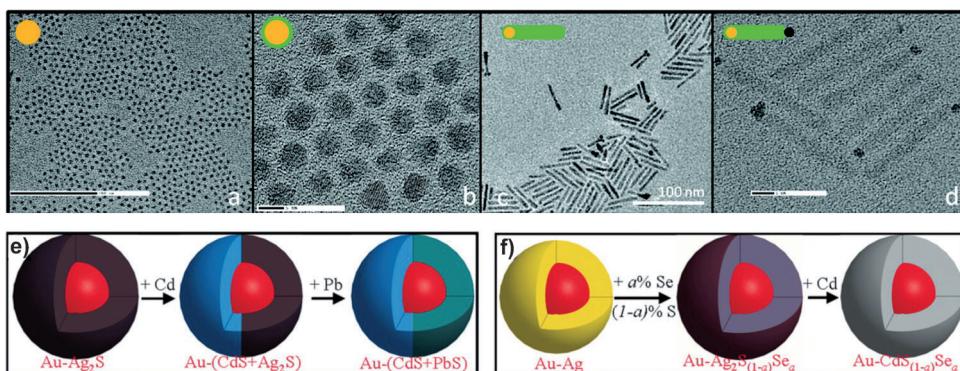


Abbildung 18. a-d) TEM-Aufnahmen einer vierstufigen Synthese von kolloidalen ZnSe-CdS-Pt-Nanostäben: a) ZnSe-Keimnanopartikel, b) mit einer dünnen Schicht CdS beschichtete ZnSe-Nanopartikel, c) ZnSe/CdS-Nanostäbe, die aus den ZnSe/CdS-Kern-Schale-Nanopartikeln gewachsen sind, und (d) ZnSe-CdS-Pt-Nanostäbe nach einer ortsselektiven Pt-Abscheidung. e,f) Schematische Darstellungen der mehrstufigen Wege zu Kern-Schale-Nanopartikeln mit kontrollierten Metall-, Anionen- und Kationenzusammensetzungen. Wiedergabe von (a-d) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [55] (Copyright 2011, American Chemical Society) und Wiedergabe von (e,f) mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [189] (Copyright 2010, American Association for the Advancement of Science).

zuvor gebildeten ZnSe-Keimen, gefolgt von einem keiminduzierten Wachstum auf den stabförmigen CdS-Domänen sowie eine ortsselektive Addition von Pt-Spitzen. Zusammen bilden die Bandstrukturen der zusammengefügten Komponenten einen Energiegradienten, der einen Transfer photoerzeugter Elektronen in den CdS-Nanostäben zur Pt-Domäne und eine Lokalisierung der Löcher im ZnSe-Kern ermöglicht. Photoerzeugte, in die ZnSe-Domäne mit niedrigerer Energie überführte Löcher wurden anschließend durch Elektronendonatorliganden, nämlich Mercaptoundecansäure (MUA) oder Mercaptopropionsäure (MPA) reduziert. Der lokalisierte Lochtransfer wurde durch vollständige Photolumineszenzlösung in den intermediären ZnSe/CdS-Kern-Stabschale-„Keimen“ nachgewiesen, und nach dem keiminduzierten Wachstum von Pt waren die Hybridnanostrukturen in der Lage, mithilfe von katalytischer Photoreduktion den Brennstoff H₂ aus Wasser zu erzeugen. Die Wasserstoffproduktion konnte über längere Zeiträume aufrechterhalten werden, vorausgesetzt, die Lösung wurde periodisch mit frischen Elektronendonatorliganden regeneriert. Interessanterweise erzeugten isomorphe Hybridnanokristalle mit ZnTe-Kern, bei denen die Valenzbandenergie rund 0.3 eV über der Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) von MUA und MPA liegt, kein H₂.

Das keimvermittelte Wachstum einer anorganischen Schale, insbesondere bei lumineszierenden Quantenpunkten, war eine Neuerung, die entwickelt wurde, um Leistungsverluste durch unterkoordinierte Atome und Fehlstellen an der Oberfläche eines Nanokristallkerns abzuschwächen.^[186,187] Eine gezielt konstruierte Kern-Schale-Bandstruktur trennt Exzitonenwellenfunktionen im Kern effizient von der Nanokristalloberfläche, was zu verbesserten Quantenemissionsausbeuten und verbesserter Stabilität führt. Dieser Ansatz ist jedoch durch die Epitaxie zwischen Kern- und Schalenmaterial beschränkt, da keimvermitteltes Wachstum von mehr als einigen wenigen Atomschichten eine durch Fehlpassung induzierte Spannung erzeugt, die zu Korngrenzen, Versetzung-

gen und anderen Defekten führt. Solche Fehlstellen erzeugen Fallenzustände, die sich negativ auf die Leistung auswirken, und daher sollten Schalenmaterialien idealerweise dick und defektfrei sein.^[188] Um diese Anforderung zu erfüllen, wurde eine eindrucksvolle, dreistufige Synthese entwickelt, mit der zahlreiche Metall/Halbleiter-Kern-Schale-Nanokristalle mit hochwertigen, einkristallinen Schalen mit einstellbarer Dicke erzeugt wurden (Abbildung 18e,f).^[189] Zunächst wurde durch keiminduziertes, heterogenes Wachstum eine kristalline Ag-Schale über einem metallischen Kern (Au, Pt, FePt, Pd) abgeschieden und dann durch oxidative Diffusion in amorphes Ag₂X (X = S, Se, Te) umgewandelt. Die amorphe Ag₂X-Domäne diente dann als Ausgangspunkt für einen Kationenaustausch, mit dem Schalen aus einkristallinem M_nX_y (M = Cd, Zn, Pb) erzeugt wurden, womit den Autoren eine direkte Abscheidung von dicken einkristallinen Schalen auf Kern-Schale-Systemen mit signifikanter Gitterfehlpassung gelang. Dabei war wesentlich, dass die Thermodynamik des Kationenaustauschs durch Wechselwirkungen zwischen nach Pearson „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen an der Nanokristalloberfläche und im umgebenden Medium vermittelt wurde, was der Schlüssel zum Erhalt von einkristallinen Schalen unabhängig von der Kristallinität des Kerns war. Die Autoren fanden auch Bedingungen für eine partielle Reaktion der amorphen Ag₂S-Schalen mit Cd²⁺, worauf ein Kationenaustausch des verbliebenen Ag⁺ durch Pb²⁺ folgte. Dabei resultierten CdS/PbS-Zweidomäenschalen im Verhältnis von etwa 50:50, die einen kugelförmigen Au-Kern umgaben, was einen wichtigen Beleg für eine Zusammensetzungssplanung im Nanomaßstab darstellt (Abbildung 18e). Die Kontrolle der Zusammensetzung der anionischen Komponente innerhalb der Schalendomäne wurde auch durch eine Reaktion der intermediären Ag-Schalen mit einem vorbestimmten Verhältnis von Schwefel- und Selenkomplexen während des oxidativen Diffusionsschritts erreicht. Dann wurden amorphe Ag₂S_(1-a)Se_a-Schalen mit einem steuerbaren Verhältnis *a* mit Cd²⁺ zur Reaktion gebracht, was einkristalline Schalen einer ternären CdS_(1-a)Se_a-Legierung ergab (Abbildung 18f).

Unsere Gruppe hat daran gearbeitet, ein Konzept zum Aufbau von Mehrdomänen-Nanostrukturen zu entwickeln, das dem Totalsynthesekonzept in der organischen Chemie entspricht (Abbildung 19a-d). Kürzlich haben wir entdeckt, dass ein Nanopartikelanalogon der molekularen Chemoselektivität eine starke, für Materialien allgemeine Triebkraft zur Etablierung von Konnektivität in kolloidalen Hybridnanopartikeln darstellt.^[174] Wir untersuchten die Addition von Übergangsmetalldomänen (M = Au, Ag, Ni und Pd) an Pt-

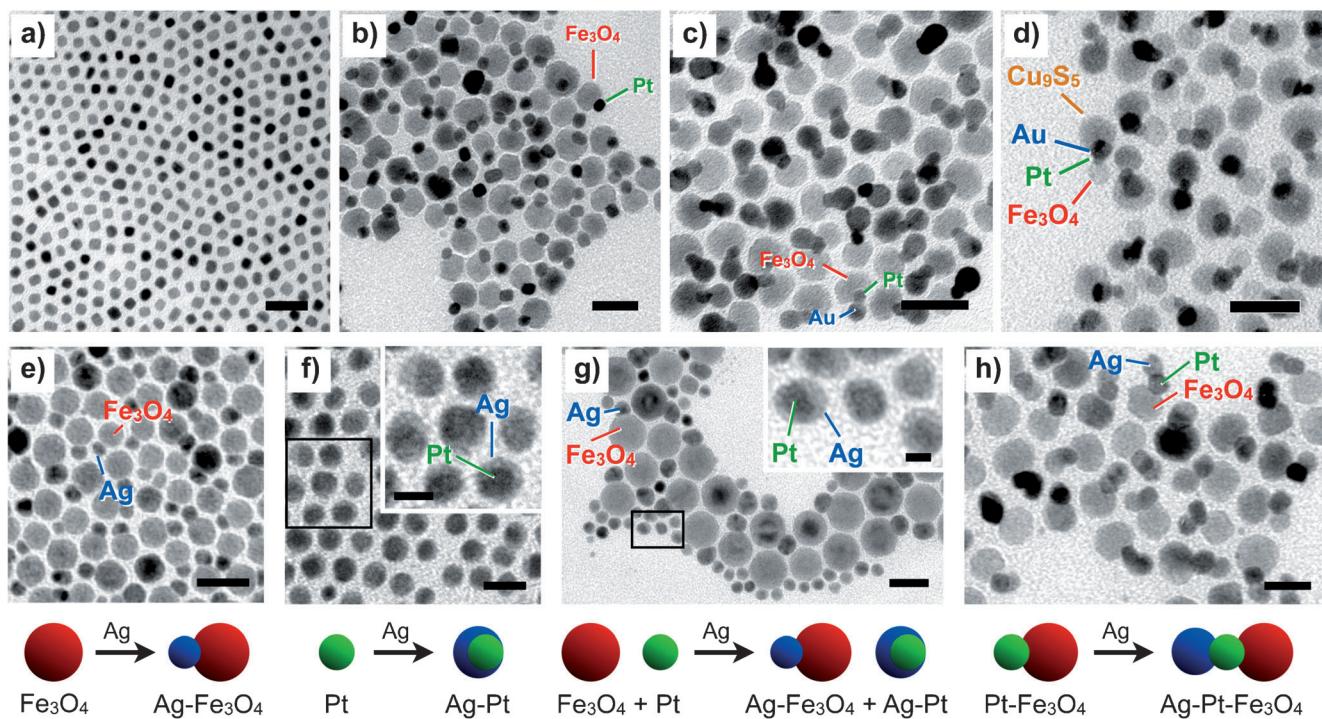


Abbildung 19. a-d) TEM-Aufnahmen des schrittweisen Aufbaus von linearen Nanopartikel-Heterotetrameren: a) Pt-Nanopartikel, b) Pt- Fe_3O_4 -Heterodimere, c) Au-Pt- Fe_3O_4 -Heterotrimere und d) Cu_9S_5 -Au-Pt- Fe_3O_4 -Heterotetramere. e-h) TEM-Aufnahmen und schematische Darstellungen einer Reihe von Kontrollexperimenten (gleiche Synthesebedingungen für alle Schritte) zum Verständnis der ortsselektiven Abscheidung von Ag auf Pt- Fe_3O_4 -Heterodimeren: e) auf Fe_3O_4 -Nanopartikeln gewachsesenes Ag, f) auf Pt-Nanopartikeln gewachsesenes Ag, g) willkürlich auf sowohl Fe_3O_4 - als auch Pt-Nanopartikeln gewachsesenes Ag, wenn beide als physikalische Mischung vorliegen, und h) ausschließlich auf der Pt-Domäne gewachsesenes Ag, wenn Pt und Fe_3O_4 direkt als Heterodimere miteinander verbunden sind. Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung nach Lit. [174] (Copyright 2011, Macmillan Publishers Limited).

Fe_3O_4 -Heterodimerkeimen, die zwei chemisch unterschiedliche Oberflächen aufwiesen, an denen ein Wachstum von M vorstellbar war. Zu Beginn sagten wir voraus, dass sich am wahrscheinlichsten eine Mischung von Hybridnanopartikelprodukten mit M-Pt- Fe_3O_4 -, Pt- Fe_3O_4 -M- und M-Pt- Fe_3O_4 -M-Heteroübergängen ergeben würde, da sowohl Pt-M- als auch M- Fe_3O_4 -Hybridnanopartikel stabil sind und unter ähnlichen Bedingungen hergestellt werden können. Stattdessen ergab jede Reaktion Dreikomponenten-Heterotrimere mit nur M-Pt- Fe_3O_4 -Verknüpfungen, wobei Au, Ag, Ni und Pd ausnahmslos auf der Pt-Oberfläche wuchsen, während die Fe_3O_4 -Oberfläche nicht reagierte (Abbildung 19c). Dieses allgemeine Ergebnis kann mit der Regiospezifität in molekularen Systemen verglichen werden, da sich hier eine bestimmte M-Pt- Fe_3O_4 -Konnektivität ergab.

Um die Chemoselektivität beim keiminduzierten Wachstum des prototypischen Heterotrimersystems Ag-Pt- Fe_3O_4 zu untersuchen, wurde eine Reihe von Kontrollexperimenten entwickelt, wobei das Wissen genutzt wurde, dass Ag unter identischen Reaktionsbedingungen an Pt- bzw. Fe_3O_4 -Keime addiert (Abbildung 19e-h).^[190] Bei Verwendung einer physikalischen Mischung aus Fe_3O_4 - und Pt-Keimen wurden in der gleichen Reaktion sowohl Ag- Fe_3O_4 - als auch Ag-Pt-Heterodimere ohne jede Chemoselektivität erzeugt: Ag zeigte keine Präferenz für ein Wachstum auf entweder Fe_3O_4 oder Pt (Abbildung 19g). Wurden unter identischen Bedingungen jedoch Pt- Fe_3O_4 -Heterodimere genutzt, wuchs Ag aus-

schließlich auf der Pt-Oberfläche, ohne jeden Hinweis eines Wachstums von Ag auf der Fe_3O_4 -Domäne (Abbildung 19h). Dies zeigt eindeutig, dass die Hybridpartikel mit zusammengefügten Pt- und Fe_3O_4 -Domänen im Vergleich zu getrennten Pt- und Fe_3O_4 -Domänen eine signifikant unterschiedliche Reaktivität bei einem keimvermittelten Wachstum von Ag aufweisen. Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Messungen zeigten bei den Pt-4 f-Elektronen eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien (ca. 0.5 eV) in den Pt- Fe_3O_4 -Heterodimeren im Vergleich zu Pt-Impfkristallen. Dies deutet darauf hin, dass die Pt-Domäne bei der Verbindung mit Fe_3O_4 eine höhere negative Ladung erwarb, was einem Elektronentransfer vom Fe_3O_4 zugeschrieben wird. Die modifizierte Pt-Domäne sollte eine verbesserte Polarisierbarkeit und „Weichheit“ aufweisen, was Metallkationen angezogen oder deren Reduktion unterstützt haben könnte, was letztlich die Wahrscheinlichkeit erhöhte, dass eine heterogene Nukleation auf der Pt-Oberfläche auftrat. Es ist interessant, diese Überlegung als Nanopartikel-analogon eines molekularen Substituenteneffekts zu betrachten, da das Vorhandensein von Fe_3O_4 einen starken Einfluss auf die Reaktivität der Pt-Domäne ausübt, vermutlich über einen Elektronendonatorprozess.

Nach der ortsselektiven Addition von Au-Domänen an Pt- Fe_3O_4 -Impfkristalle ergab eine weitere impfkristallvermittelte Wachstumsreaktion die ersten bekannten Beispiele für Heterotetramere: kolloidale Hybridnanopartikel mit vier

verschiedenen funktionellen Komponenten (Abbildung 19d). Das Wachstum von Kupfersulfiddomänen (Cu_9S_5) auf Au-Pt- Fe_3O_4 -Impfkristallen war ebenfalls ortsselektiv und führte ausschließlich zu linearen Heterotetrameren mit Cu_9S_5 -Au-Pt- Fe_3O_4 -Konnektivität, wobei Cu_9S_5 nur auf der Au-Oberfläche wuchs (Abbildung 19d). Ersetzen der Kupfervorstufe durch Bleikomplexe erzeugte analoge PbS-Au-Pt- Fe_3O_4 -Hybridpartikel. Um den zugrundeliegenden Mechanismus zu untersuchen, wurden Au- und Pt- Fe_3O_4 -Untereinheiten der Au-Pt- Fe_3O_4 -Impfkristalle separat in die Wachstumslösung eingetaucht. Nach mehreren Wasch-Zentrifugations-Zyklen fanden sich in beiden Proben signifikante Mengen Schwefel, was darauf hindeutet, dass Schwefel ohne eine Bevorzugung der Au- oder Pt- Fe_3O_4 -Einheiten an die Heterotrimer-Impfkristalle adsorbiert. In Kontrollreaktionen wuchs die Cu_9S_5 -Domäne jedoch ohne Weiteres auf den Au-Impfkristallen, nicht aber auf den Pt- Fe_3O_4 -Heterodimeren, was dort zu einer Mischung aus getrenntem Cu_9S_5 und Pt- Fe_3O_4 führte. Wir schlugen vor, dass die ortsspezifische Addition von Cu_9S_5 an Au-Pt- Fe_3O_4 -Heterotrimere wahrscheinlich das Ergebnis einer kinetisch begünstigten Adsorption von Schwefelatomen auf der Au-Oberfläche mit einer anschließenden Reaktion mit Cu^+ war, was mit der von Prasad et al. für die Bildung von Au-PbS-Heterodimeren vorgestellten Hypothese übereinstimmt.^[159]

6. Reinigung, Trennung und Ausbeute

Die Möglichkeiten, komplexe Mehrkomponenten-Nanostrukturen zu entwerfen und zu synthetisieren, nehmen rasant zu, und die Zusammenhänge zwischen Synthese und Eigenschaften von molekularen und nanoskaligen Systemen sind offensichtlich. Beim Aufbau komplexer Moleküle unter Verwendung von mehrstufigen Wegen führen aufeinanderfolgende Reaktionen, selbst wenn mit ihnen hohe Ausbeuten erzielt werden können, zu einer beträchtlichen Abnahme der Gesamtausbeute des Endprodukts. Betrachten wir nur einmal die bewährte Festphasensynthese von Polypeptiden,^[191] die im Hinblick auf hohe Ausbeuten optimiert ist: Beim Aufbau eines Polypeptids mit 26 Aminosäuren erhielt man eine Endausbeute von 77%, wenn jeder einzelne Aminosäure-Kupplungsschritt mit einer Ausbeute von 99% durchgeführt werden könnte. Sinkt die Ausbeute eines jeden Schritts auf 95%, würde die Gesamtausbeute für das Peptid nur noch 25% betragen.^[192] Dies macht zwei wichtige Aspekte deutlich: 1) Je größer die Zahl an Reaktionen oder Stufen ist, die zur Synthese eines Zielprodukts erforderlich sind, desto größer ist die Zahl möglicher Nebenprodukte und desto niedriger ist die Ausbeute an gewünschtem Produkt, und 2) eine Abtrennung des Zielprodukts von den Nebenprodukten ist zur Erzeugung von reinen Proben unabdingbar. Dies gilt sowohl für Moleküle als auch für Nanostrukturen.

Eine Trennung und Reinigung von Molekülen ist bereits Routine, was auch für die Nennung der Produktausbeuten gilt. Die Verfahren dafür haben sich ebenfalls gut bewährt und stehen den meisten Chemikern ohne Weiteres zur Verfügung. Bei nanoskaligen Systemen sieht das Bild ganz anders aus. Meistens werden Aufarbeitungsverfahren und rudimen-

täre Reinigungsverfahren durchgeführt, mit denen Partikel von löslichen Nebenprodukten, im Überschuss eingesetzten Liganden und nicht verbrauchten Vorstufen sowie von anderen Partikeln, die sich signifikant in der Größe unterscheiden, abgetrennt werden. Dabei helfen einfache Fällungs- und Zentrifugationsverfahren, aber auch die Platzierung eines starken Magneten neben einem Reaktionsgefäß kann bei der Abtrennung von bei Raumtemperatur magnetischen Partikeln von nichtmagnetischen Partikeln hilfreich sein. Es ist jedoch weit schwieriger und keineswegs Routine, Trennungen durchzuführen, wenn die Partikeln nur geringfügige Unterschiede aufweisen, z. B. bezüglich der Größe (in einer nominell einheitlichen Probe mit wenig Polydispersität), der Form oder der Zusammensetzung, aber auch der Nuklearität und der räumlichen Anordnung in Mehrkomponenten-Nanostrukturen. Auch die Validierung solcher Reinigungstechniken als erfolgreich stellt eine Herausforderung dar.

Existierende Techniken für die Trennung und Reinigung von Molekülen, einschließlich Membranfiltration, Größenausschlusschromatographie, Lösungsextraktion, Dichtegradientenzentrifugation und Elektrophorese, können an nanoskalige Systeme angepasst werden,^[82] allerdings nur mit einigen wesentlichen Einschränkungen. Dichtegradientenzentrifugation hat sich zur Trennung von Partikeln in unterschiedlichen Größen, Formen, Materialien und Polymorphen als effizient erwiesen.^[193–196] Bei Hybridpartikeln, die mehrere anorganische Domänen enthalten, hat die Dichtegradientenzentrifugation auch die Trennung von Anordnungen mit unterschiedlicher Zahl von konstituierenden Partikeln ermöglicht, zum Beispiel Monomere – Dimere – Trimere – Tetramere – Oligomere höherer Ordnung (Abbildung 20).^[83,197] Differentielles magnetisches Fangen und Freisetzen („differential magnetic catch and release“, DMCR), eine Flüssigphasen-Kapillarchromatographietechnik, mit der magnetische Partikel basierend auf Unterschieden ihrer magnetischen Momente getrennt werden,^[80,81] wurde erfolgreich zur Trennung von Mischungen kolloidaler Hybridnanopartikel in Fraktionen eingesetzt.^[84] Zum Beispiel wurde DMCR verwendet, um zwei verschiedene Größen von Fe_3O_4 -Nanopartikeln zu identifizieren, die sich zusammen mit kolloidalen Au- Fe_3O_4 -Hybridpartikeln bilden, sie schließlich abzutrennen und eine Probe mit einer signifikant höheren Ausbeute der angestrebten Au- Fe_3O_4 -Partikel zu erzeugen (Abbildung 21). DMCR wurde auch verwendet, um zwei verschiedene Populationen von FePt- Fe_3O_4 -Heterodimeren zu trennen, die im TEM statistisch identisch zu sein schienen, die jedoch aufgrund geringfügiger Unterschiede des Fe-Gehalts der FePt-Domäne unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufwiesen.^[84] Solche Trennverfahren sind sowohl für die Erzeugung reiner Proben von Mehrkomponentenprodukten, bei denen viele konkurrierende Nebenprodukte möglich sind, als auch für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften entscheidend, die einer einzelnen Partikelpopulation und nicht der gesamten Mischung zuzuordnen sind.

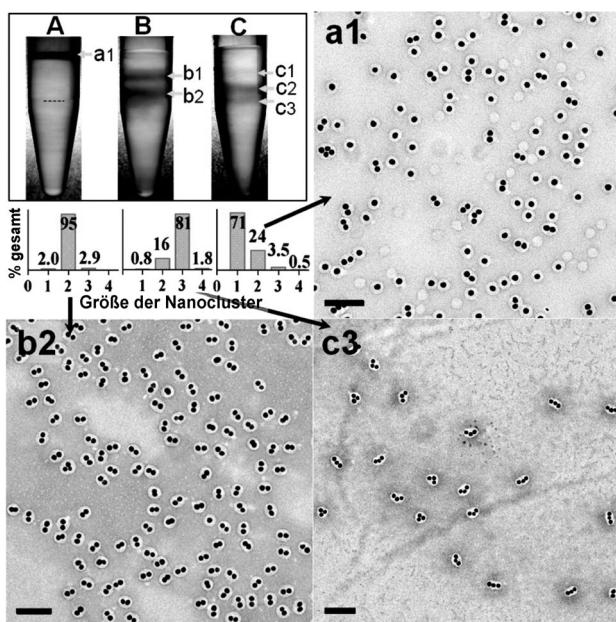


Abbildung 20. Photographien von Zentrifugengläsern, die zur Erzeugung eines Dichtegradienten geschichtete Lösungsmittel enthalten, sowie TEM-Aufnahmen und Nanoclustergrößenverteilungen, die den angegebenen Fraktionen entsprechen (Maßstab: 100 nm). Wiedergabe nach Lit. [83] mit freundlicher Genehmigung (Copyright 2009, American Chemical Society).

7. Zusammenfassung und Ausblick

Für immer mehr Anwendungen und grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen werden hochwertige multifunktionelle Nanostrukturen benötigt, und die Synthese dieser Nanostrukturen erfordert eine streng kontrollierte Platzierung und Konnektivität der nanoskaligen Komponenten auf eine Weise, die synergistische Wechselwirkungen erleichtert. Solche Mehrkomponentensysteme erfordern auch robuste, leistungsstarke und hoch entwickelte Syntheseverfahren. Das „Totalsynthese“-Konzept, das zum Aufbau komplexer Moleküle zum Einsatz kommt, dient hierbei als Inspirationsquelle für den Aufbau von Mehrkomponenten-Nanostrukturen, denn Analogien zwischen Molekülen und Hybridnanopartikeln sind offensichtlich. Zudem nehmen die Möglichkeiten einer vorhersagbaren nanoskaligen Synthese und Modifizierung zu, und es gibt Belege für Analogien zu Aspekten der mehrstufigen Synthese von komplexen Molekülen auf der Nanoskala. Die Synthese von „künstlichen Atomen“, also hochwertigen Nanopartikeln mit einstellbarer Größe, Form und Zusammensetzung, reift immer weiter heran, und es steht nun eine große Bibliothek potenzieller Nanopartikel-„Synthons“ zur Verfügung. Nanopartikel können leicht unter Beibehaltung der Morphologie chemisch zu sekundären Materialien umgewandelt werden, und dies führt zu einer sich rasch erweiternden Reaktionsbibliothek für Nanopartikel, die Analogien zu der großen und vielfältigen Reaktionsbibliothek aufweist, die den Organikern zur Verfügung steht. Konzepte, die dem Aufbau großer Moleküle zugrundeliegen, wie chemoselektive und regiospezifische Reaktionen, orthogonale Reaktivität, Substituenteneffekte

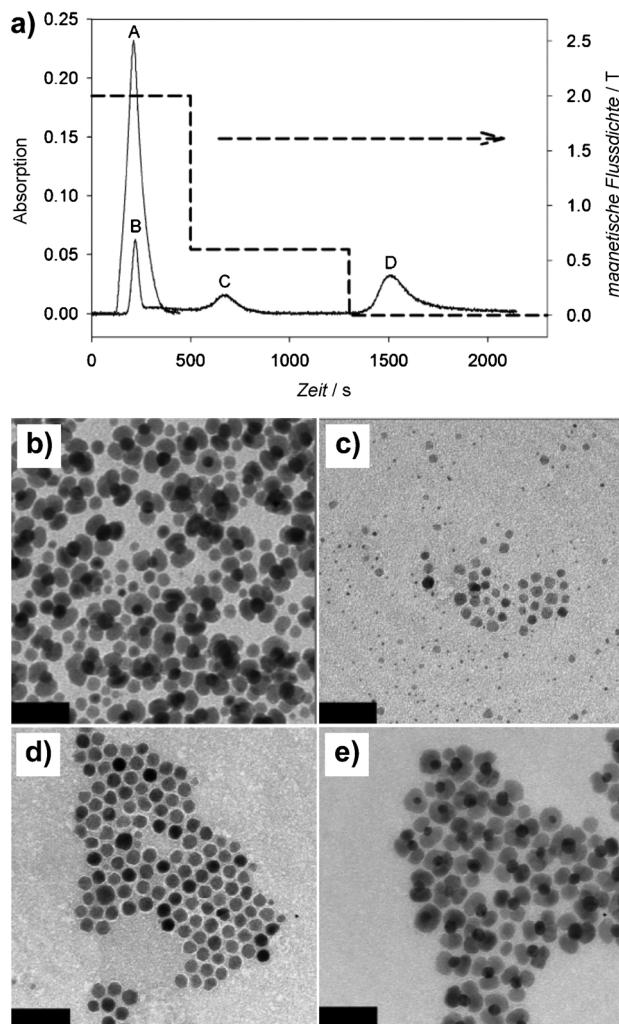


Abbildung 21. a) Typisches DMCR-Chromatogramm, das die angelegte magnetische Flussdichte (gestrichelte Linie) sowie die optische Dichte zeigt, wobei Peaks den eluierten Fraktionen entsprechen. Peak A und Abbildung (b) entsprechen der optischen Dichte bzw. der TEM-Aufnahme der hergestellten $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$ -Heterodimere, die ohne angelegtes Magnetfeld eluiert wurden. Die Peaks B, C und D entsprechen den Peaks, die bei den angegebenen, angelegten magnetischen Flussdichten eluiert wurden; die TEM-Aufnahmen der entsprechenden Fraktionen sind in (c), (d) bzw. (e) dargestellt. Wiedergabe nach Lit.[84] mit freundlicher Genehmigung (Copyright 2011, Wiley-VCH).

oder Strategien zum Schützen/Entschützen, werden erstmals auch für Mehrkomponenten-Nanostrukturen beschrieben, was neue Möglichkeiten für die leistungsstarke Synthese von komplexen Nanostrukturen durch mehrstufige Verfahren eröffnet. Diese Entwicklung ermöglicht die Etablierung eines „Totalsynthese“-Konzepts für Hybridnanostrukturen, mit dem komplexe Mehrdomänen-Nanostrukturen mit präzise definierten Verknüpfungen durch eine sequenzielle Anwendung der verfügbaren Umwandlungsreaktionen für Nanopartikel auf eine schrittweise Art aufgebaut werden können. Schließlich werden auch Methoden zur Abtrennung von Zielprodukten von unerwünschten Nebenprodukten entwickelt. Solche Reinigungsstrategien sind im Hinblick auf die abnehmende Produktausbeute von Bedeutung, die sich mit

zunehmender Zahl an Syntheseschritten nicht vermeiden lässt.

Auch wenn ein „Totalsynthese“-Ansatz zum Aufbau von Mehrkomponenten-Nanostrukturen offensichtlich realisierbar ist und sich die notwendigen Verfahren dafür allmählich entwickeln, gilt es doch noch viele Herausforderungen zu meistern. Fortschritte bei der Synthese von hochwertigen Nanopartikeln, einschließlich eines tiefgehenden Verständnisses hinsichtlich einer rigorosen Kontrolle von Größe und Form, werden einen direkten Einfluss auf Mehrkomponenten-Nanopartikel haben, da die Qualität der Nanopartikel-Synthons direkt die obere Qualitätsgrenze definiert, die für die aus ihnen aufgebauten Hybridnanostrukturen erreicht werden kann. Dringend benötigt wird eine erweiterte Nanopartikelreaktionsbibliothek mit neuen Klassen von chemischen Umwandlungsreaktionen und einer größeren Allgemeingültigkeit über einen erweiterten Materialbereich sowie ein tieferes Verständnis, wie diese Reaktionen unter weitestgehender Beibehaltung der Morphologie durchgeführt werden können. Vorbereitende Untersuchungen zur orthogonalen Reaktivität und Strategien zum Schützen/Entschützen sowie zunehmend komplexere Beispiele für ortsselektive Reaktivität sind vielversprechende Entwicklungen, müssen jedoch noch signifikant ausgeweitet werden, sowohl was die Diversität der Materialien als auch das mechanistische Verständnis angeht. So bleibt noch viel über die Integration und schrittweise Anwendung von mehreren Nanopartikelreaktionen in mehrstufigen Sequenzen zu lernen: die Identifizierung von Kreuzreaktivität und konkurrierenden Reaktionen, die Aufrechterhaltung einer Grenzflächenstabilität, Minimierung von unerwünschten Nebenprodukten und die Erzeugung von Zielprodukten mit höchster Qualität in hohen Ausbeuten. Die Fähigkeiten zum Aufbau neuer Mehrkomponenten-Nanostrukturen mit hoch entwickelten Architekturen und Anwendungen in vielfältigen Bereichen wie Energieumwandlung und Medizin existieren bereits. Mit einer Weiterentwicklung der wissenschaftlichen Hilfsmittel, die einem „Totalsynthese“-Konzept für Mehrkomponenten-Nanostrukturen zugrundeliegen, werden sich jedoch noch weitere Anwendungen erschließen, und die Möglichkeiten für eine geplante Synthese werden immer komplexer, vielfältiger und etablierter.

Die Autoren danken der U.S. National Science Foundation für finanzielle Unterstützung in den Förderprogrammen CHE-0845258 und CHE-1213475.

Eingegangen am 7. September 2012
Online veröffentlicht am 22. April 2013

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen.

- [1] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732.
- [2] T. Yu, D. Y. Kim, H. Zhang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2773.
- [3] X. Huang, Z. Zhao, J. Fan, Y. Tan, N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4718.
- [4] M. Jin, H. Zhang, Z. Xie, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7850.

- [5] N. Tian, Z.-Y. Zhou, N.-F. Yu, L.-Y. Wang, S.-G. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7580.
- [6] J. Zhang, M. R. Langille, M. L. Personick, K. Zhang, S. Li, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14012.
- [7] L. Zhang, J. Zhang, Q. Kuang, S. Xie, Z. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17114.
- [8] Y.-J. Deng, N. Tian, Z.-Y. Zhou, R. Huang, Z.-L. Liu, J. Xiao, S.-G. Sun, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1157.
- [9] X. Han, M. Jin, S. Xie, Q. Kuang, Z. Jiang, Y. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9180.
- [10] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Nature* **2008**, *453*, 638.
- [11] H. G. Yang, G. Liu, S. Z. Qiao, C. H. Sun, Y. G. Jin, S. C. Smith, J. Zou, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4078.
- [12] W.-C. Huang, L.-M. Lyu, Y.-C. Yang, M. H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1261.
- [13] B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1972**, *30*, 454.
- [14] M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1980**, *92*, 489.
- [15] Z. Quan, Y. Wang, J. Fang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 191.
- [16] M. H. Huang, P.-H. Lin, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 14.
- [17] Z.-Y. Zhou, N. Tian, J.-T. Li, I. Broadwell, S.-G. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4167.
- [18] J.-H. Lee, Y.-M. Huh, Y. Jun, J. Seo, J. Jang, H.-T. Song, S. Kim, E.-J. Cho, H.-G. Yoon, J.-S. Suh, J. Cheon, *Nat. Med.* **2007**, *13*, 95.
- [19] D. Ho, X. Sun, S. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 875.
- [20] J. Xie, G. Liu, H. S. Eden, H. Ai, X. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 883.
- [21] F. X. Redl, K.-S. Cho, C. B. Murray, S. O'Brien, *Nature* **2003**, *423*, 968.
- [22] Z. Chen, S. O'Brien, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1219.
- [23] M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, W. Heiss, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11967.
- [24] J. Henzie, M. Grunwald, A. Widmer-Cooper, P. L. Geissler, P. Yang, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 131.
- [25] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389.
- [26] L. Carbone, P. D. Cozzoli, *Nano Today* **2010**, *5*, 449.
- [27] R. Costi, A. E. Saunders, U. Banin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4878.
- [28] P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195.
- [29] C. Wang, C. Xu, H. Zeng, S. Sun, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3045.
- [30] M. Casavola, R. Buonsanti, G. Caputo, P. D. Cozzoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 837.
- [31] A. J. Miesawska, R. Jalilian, G. U. Sumanasekera, F. P. Zamborini, *Small* **2007**, *3*, 722.
- [32] J. Hu, Y. Bando, D. Golberg, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 330.
- [33] X. Feng, G. Hu, J. Hu, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2099.
- [34] R. G. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2373.
- [35] R. Agarwal, *Small* **2008**, *4*, 1872.
- [36] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* **1993**, *144*, 175.
- [37] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- [38] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. X. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446.
- [39] I. Mora-Seró, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3046.
- [40] S. Y. Reece, J. A. Hamel, K. Sung, T. D. Jarvi, A. J. Esswein, J. J. H. Pijpers, D. G. Nocera, *Science* **2011**, *334*, 645.
- [41] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655.
- [42] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 663.
- [43] G. I. Koleilat, X. Wang, E. H. Sargent, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3043.

- [44] J. Gao, C. L. Perkins, J. M. Luther, M. C. Hanna, H.-Y. Chen, O. E. Semonin, A. J. Nozik, R. J. Ellingson, M. C. Beard, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3263.
- [45] B. H. Meekins, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2304.
- [46] C. L. Choi, A. P. Alivisatos, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 369.
- [47] E. Duguet, A. Desert, A. Perro, S. Ravaine, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 941.
- [48] R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmalem, A. Salant, U. Banin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 637.
- [49] R. Costi, G. Cohen, A. Salant, E. Rabani, U. Banin, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2031.
- [50] S. Kumar, M. Jones, S. S. Lo, G. D. Scholes, *Small* **2007**, *3*, 1633.
- [51] S. Kim, B. Fisher, H. J. Eisler, M. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11466.
- [52] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov, H. Htoon, *Nature* **2011**, *479*, 203.
- [53] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon, V. I. Klimov, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 908.
- [54] L. Amirav, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1051.
- [55] K. P. Acharya, R. S. Khnayzer, T. O'Connor, G. Diederich, M. Kirsanova, A. Klinkova, D. Roth, E. Kinder, M. Imboden, M. Zamkov, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2919.
- [56] P. Li, Z. Wei, T. Wu, Q. Peng, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5660.
- [57] H. Yin, C. Wang, H. G. Zhu, S. H. Overbury, S. Sun, S. Dai, *Chem. Commun.* **2008**, 4357.
- [58] C. Wang, H. Daimon, S. Sun, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1493.
- [59] C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3277.
- [60] A. Figuerola, A. Fiore, R. Di Corato, A. Falqui, C. Giannini, E. Micotti, A. Lascialfari, M. Corti, R. Cingolani, T. Pellegrino, P. D. Cozzoli, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1477.
- [61] M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, H. Groiss, R. Resel, M. Reissner, G. Hesser, R. T. Lechner, W. Steiner, F. Schaffler, W. Heiss, *Small* **2009**, *5*, 2247.
- [62] S. Deka, A. Falqui, G. Bertoni, C. Sangregorio, G. Poneti, G. Morello, M. De Giorgi, C. Giannini, R. Cingolani, L. Manna, P. D. Cozzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12817.
- [63] C. D. Keating, M. J. Natan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 451.
- [64] T. R. Kline, M. Tian, J. Wang, A. Sen, M. W. H. Chan, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7555.
- [65] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424.
- [66] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 744.
- [67] W. Wang, L. A. Castro, M. Hoyos, T. E. Mallouk, *ACS Nano* **2012**, *6*, 6122.
- [68] A. K. Salem, J. Chao, K. W. Leong, P. C. Searson, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 268.
- [69] J. C. Love, A. R. Urbach, M. G. Prentiss, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12696.
- [70] B. D. Smith, D. J. Kirby, C. D. Keating, *Small* **2011**, *7*, 781.
- [71] D. J. Peña, J. K. N. Mbindyo, A. J. Carado, T. E. Mallouk, C. D. Keating, B. Razavi, T. S. Mayer, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7458.
- [72] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan, *Science* **2001**, *294*, 137.
- [73] S. E. Brunker, K. B. Cederquist, C. D. Keating, *Nanomedicine* **2007**, *2*, 695.
- [74] R. L. Stoermer, K. B. Cederquist, S. K. McFarland, M. Y. Sha, S. G. Penn, C. D. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16892.
- [75] F. Liu, J. Y. Lee, W. Zhou, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17959.
- [76] F. Liu, J. Y. Lee, W. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1459.
- [77] F. Liu, J. Y. Lee, W. Zhou, *Small* **2006**, *2*, 121.
- [78] M. Casavola, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, E. F. Pinel, M. A. Garcia, L. Manna, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1386.
- [79] R. Buonsanti, V. Grillo, E. Carlino, C. Giannini, F. Gozzo, M. Garcia-Hernandez, M. A. Garcia, R. Cingolani, P. D. Cozzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2437.
- [80] A. H. Latham, R. S. Freitas, P. Schiffer, M. E. Williams, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 5055.
- [81] J. S. Beveridge, J. R. Stephens, A. H. Latham, M. E. Williams, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9618.
- [82] B. Kowalczyk, I. Lagzi, B. A. Grzybowski, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 135–148.
- [83] G. Chen, Y. Wang, L. H. Tan, M. Yang, L. S. Tan, Y. Chen, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4218.
- [84] J. S. Beveridge, M. R. Buck, J. F. Bondi, R. Misra, P. Schiffer, R. E. Schaak, M. E. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9875.
- [85] K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44.
- [86] W. A. Smit, A. F. Bochkov, R. Caple, *Organic Synthesis: The Science Behind the Art*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [87] K. C. Nicolaou, C. R. H. Hale, C. Nilewski, H. A. Ioannidou, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5185.
- [88] E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, **1989**.
- [89] E. J. Corey, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 111.
- [90] S. D. Roughley, A. M. Jordan, *Med. Chem.* **2011**, *54*, 3451.
- [91] B. M. Trost, *Science* **1983**, *219*, 245.
- [92] R. A. Shenvi, D. P. O’Malley, P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 530.
- [93] N. A. Afagh, A. K. Yudin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 262.
- [94] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, T. W. Greene, *Greene’s Protective Groups in Organic Synthesis*, 4. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, **2007**.
- [95] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [96] T. Newhouse, P. S. Baran, R. W. Hoffmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3010.
- [97] T. Gaich, P. S. Baran, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4657.
- [98] D. V. Talapin, Y. Yin, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11454.
- [99] Y. Vasquez, A. E. Henkes, J. C. Bauer, R. E. Schaak, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1509.
- [100] G. D. Moon, S. Ko, Y. Min, J. Zeng, Y. Xia, U. Jeong, *Nano Today* **2011**, *6*, 186.
- [101] Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez, S. Hughes, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *304*, 711.
- [102] Y. Yin, C. K. Erdonmez, A. Cabot, S. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1389.
- [103] A. E. Henkes, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4234.
- [104] H. Zhang, D.-H. Ha, R. Hovden, L. F. Kourkoutis, R. D. Robinson, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 188.
- [105] R. E. Schaak, A. K. Sra, B. M. Leonard, R. E. Cable, J. C. Bauer, Y. F. Han, J. Means, W. Teizer, Y. Vasquez, E. S. Funck, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3506.
- [106] J. C. Bauer, X. Chen, Q. Liu, T.-H. Phan, R. E. Schaak, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 275.
- [107] B. M. Leonard, M. E. Anderson, K. D. Oyler, T.-H. Phan, R. E. Schaak, *ACS Nano* **2009**, *3*, 940.
- [108] F. Pinna, *Catal. Today* **1998**, *41*, 129.
- [109] I. T. Sines, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1294.
- [110] D. H. Son, S. M. Hughes, Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Science* **2004**, *306*, 1009.
- [111] P. H. C. Camargo, Y. H. Lee, U. Jeong, Z. Q. Zou, Y. Xia, *Langmuir* **2007**, *23*, 2985.

- [112] R. D. Robinson, B. Sadtler, D. O. Demchenko, C. K. Erdonmez, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *Science* **2007**, *317*, 355.
- [113] S. E. Wark, C.-H. Hsia, D. H. Son, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9550.
- [114] J. M. Luther, H. Zheng, B. Sadtler, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16851.
- [115] B. Sadtler, D. O. Demchenko, H. Zheng, S. M. Hughes, M. G. Merkle, U. Dahmen, L.-W. Wang, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5285.
- [116] P. K. Jain, L. Amirav, S. Aloni, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9997.
- [117] H. Li, M. Zanella, A. Genovese, M. Povia, A. Falqui, C. Giannini, L. Manna, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4964.
- [118] M. Casavola, M. A. van Huis, S. Bals, K. Lambert, Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 294.
- [119] H. Li, R. Brescia, R. Krahne, G. Bertoni, M. J. P. Alcocer, C. D'Andrea, F. Scotognella, F. Tassone, M. Zanella, M. De Giorgi, L. Manna, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1637.
- [120] F. Dawood, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 424.
- [121] J. Park, H. Zheng, Y.-W. Jun, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13943.
- [122] M. Saruyama, Y.-G. So, K. Kimoto, S. Taguchi, Y. Kanemitsu, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17598.
- [123] Y. Wei, R. Klajn, A. O. Pinchuk, B. A. Grzybowski, *Small* **2008**, *4*, 1635.
- [124] H. Wu, O. Chen, J. Zhuang, J. Lynch, D. LaMontagne, Y. Nagaoka, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14327.
- [125] G. Krylova, L. J. Giovanetti, F. G. Requejo, N. M. Dimitrijevic, A. Prakapenka, E. V. Shevchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4384.
- [126] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60.
- [127] C. M. Cobley, M. Rycenga, F. Zhou, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4918; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4824.
- [128] M. J. Mulvihill, X. Y. Ling, J. Henzie, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 268.
- [129] B. Lim, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 78; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 76.
- [130] Y. Sun, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3892.
- [131] X. Lu, H.-Y. Tuan, J. Chen, Z.-Y. Li, B. A. Korgel, Y. N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1733.
- [132] S. E. Skrabalak, L. Au, X. D. Li, Y. N. Xia, *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 2182.
- [133] H. Zhang, M. Jin, J. Wang, W. Li, P. H. C. Camargo, M. Kim, D. Yang, Z. Xie, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6078.
- [134] N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link, P. Nordlander, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3913.
- [135] M. Niederberger, H. Colfen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3271.
- [136] D. Seo, C. Il Yoo, J. Jung, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2940.
- [137] E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, D. V. Talapin, R. K. Smith, S. Aloni, W. Heiss, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4323.
- [138] J. Gao, G. Liang, J. S. Cheung, Y. Pan, Y. Kuang, F. Zhao, B. Zhang, X. Zhang, E. X. Wu, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11828.
- [139] J. Gao, G. Liang, B. Zhang, Y. Kuang, X. Zhang, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1428.
- [140] G. Zhang, H. Fang, H. Yang, L. A. Jauregui, Y. P. Chen, Y. Wu, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3627.
- [141] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.
- [142] Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.
- [143] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787.
- [144] S. Kudera, L. Carbone, M. F. Casula, R. Cingolani, A. Falqui, E. Snoeck, W. J. Parak, L. Manna, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 445.
- [145] L. Carbone et al., *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2942.
- [146] G. Dukovic, M. G. Merkle, J. H. Nelson, S. M. Hughes, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4306.
- [147] G. Menagen, D. Mocatta, A. Salant, I. Popov, D. Dorfs, U. Banin, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6900.
- [148] L. Carbone, A. Jakab, Y. Khalavka, C. Sonnichsen, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3710.
- [149] X. Li, J. Lian, M. Lin, Y. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 672.
- [150] S. Chakraborty, J. A. Yang, Y. M. Tan, N. Mishra, Y. Chan, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2888.
- [151] X. Chen, Y. Lou, A. C. Samia, C. Burda, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 799.
- [152] A. Aharoni, T. Mokari, I. Popov, U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 257.
- [153] L. Manna, E. C. Scher, L.-S. Li, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7136.
- [154] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Gotzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18826.
- [155] S. Deka, A. Quarta, M. G. Lupo, A. Falqui, S. Boninelli, C. Giannini, G. Morello, M. De Giorgi, G. Lanzani, C. Spinella, R. Cingolani, T. Pellegrino, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2948.
- [156] A. Eychmüller, A. Mews, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 59.
- [157] D. Schooss, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 17072.
- [158] Z. Xu, Y. Hou, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8698.
- [159] W. Shi, H. Zeng, Y. Sahoo, T. Y. Ohulchansky, Y. Ding, Z. L. Wang, M. Swihart, P. N. Prasad, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 875.
- [160] W. Shi, Y. Sahoo, H. Zeng, Y. Ding, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1889.
- [161] T. Chen, G. Chen, S. Xing, T. Wu, H. Chen, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3826.
- [162] T. Ung, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney, *Langmuir* **1998**, *14*, 3740.
- [163] H.-T. Zhang, J. Ding, G.-M. Chow, Z.-L. Dong, *Langmuir* **2008**, *24*, 13197.
- [164] L. Qin, S. Park, L. Huang, C. A. Mirkin, *Science* **2005**, *309*, 113.
- [165] X. Chen, Y.-M. Jeon, J.-W. Jang, L. Qin, F. Huo, W. Wei, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8166.
- [166] L. Qin, S. Zou, C. Xue, A. Atkinson, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 13300.
- [167] L. Qin, M. J. Banholzer, J. E. Millstone, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3849–3853.
- [168] M. McEachran, D. Keogh, B. Pietrobon, N. Cathcart, I. Gourevich, N. Coombs, V. Kitaev, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8066.
- [169] X. Lu, L. Au, J. McLellan, Z.-Y. Li, M. Marquez, Y. Xia, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1764.
- [170] X. Guo, Q. Zhang, Y. Sun, Q. Zhao, J. Yang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1165.
- [171] Y. Lee, M. A. Garcia, N. A. F. Huls, S. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1271.
- [172] C. George, D. Dorfs, G. Bertoni, A. Falqui, A. Genovese, T. Pellegrino, A. Roig, A. Quarta, R. Comparelli, M. L. Curri, R. Cingolani, L. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2205.
- [173] F. Gao, S. Mukherjee, Q. Cui, Z. Gu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9546.
- [174] M. R. Buck, J. F. Bondi, R. E. Schaak, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 37.
- [175] R. Lavieille, Y. Zhang, A. Casu, A. Genovese, L. Manna, E. Di Fabrizio, R. Krahne, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2940.
- [176] A. Figuerola, I. R. Franchini, A. Fiore, R. Mastria, A. Falqui, G. Bertoni, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. Kudera, R. Cingolani, L. Manna, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 550.

- [177] A. Figueroa, M. van Huis, M. Zanella, A. Genovese, S. Marras, A. Falqui, H. W. Zandbergen, R. Cingolani, L. Manna, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3028.
- [178] T. Teranishi, M. Saruyama, M. Nakaya, M. Kanehara, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1713.
- [179] M. Saruyama, M. Kanehara, T. Teranishi, *Chem. Commun.* **2009**, 2724.
- [180] M. E. Anderson, M. R. Buck, I. T. Sines, K. D. Oyler, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14042.
- [181] N. R. Jana, L. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Murphy, *Langmuir* **2002**, *18*, 922.
- [182] Z. Bao, Z. Sun, M. Xiao, H. Chen, L. Tian, J. Wang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11537.
- [183] Y. Ridelman, G. Singh, R. Popovitz-Biro, S. G. Wolf, S. Das, R. Klajn, *Small* **2012**, *8*, 654.
- [184] J. K. Sahoo, M. N. Tahir, F. Hoshayargar, B. Nakhjavan, R. Branscheid, U. Kolb, W. Tremel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12271.
- [185] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20142.
- [186] M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 468.
- [187] X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019.
- [188] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov, J. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5026.
- [189] J. Zhang, Y. Tang, K. Lee, M. Ouyang, *Science* **2010**, *327*, 1634.
- [190] L. Zhang, Y.-H. Dou, H.-C. Gu, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 660.
- [191] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [192] A. A. Tseng, *Nanofabrication: Fundamentals and Applications*, World Scientific, Singapore, **2008**.
- [193] D. Steinigeweg, M. Schutz, M. Salehi, S. Schlucker, *Small* **2011**, *7*, 2443.
- [194] L. Bai, X. Ma, J. Liu, X. Sun, D. Zhao, D. G. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2333.
- [195] P. Qiu, C. Mao, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4880.
- [196] X. Ma, Y. Kuang, L. Bai, Z. Chang, F. Wang, X. Sun, D. G. Evans, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3242.
- [197] X. Xu, S. Stottinger, G. Battagliarin, G. Hinze, E. Mugnaioli, C. Li, K. Mullen, T. Basche, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18062.