

Supramolekulare organisch-anorganische Hybridaggregate mit variabler Partikelgröße: Zusammenspiel von drei nichtkovalenten Wechselwirkungen**

Jasmin Düring, Anne Hölzer, Ute Kolb, Robert Branscheid und Franziska Gröhn*

Supramolekulare Strukturen inklusive anorganischer Nanopartikel sind derzeit von großem Interesse für Gebiete von der Sensorentechnik über die Krebstherapie bis hin zur Energieumwandlung.^[1] Selbstorganisation ermöglicht es, komplexe Strukturen auf einfache Weise herzustellen,^[2] während sich anorganische Metall- und Halbleiter-Nanocluster durch einzigartige optische, magnetische und elektrische Eigenschaften auszeichnen. Damit sollten Strukturen, die beide Eigenschaften kombinieren, ein großes Potenzial haben. Es gibt verschiedene Ansätze für die nichtkovalente Verknüpfung anorganischer Nanocluster in Lösung.^[3] Eine etablierte Methode ist die supramolekulare Assoziation durch DNA-Basenpaarung.^[4] Nanopartikel sind auch schon über Wasserstoffbrücken oder ionische Wechselwirkungen mit anderen Polymeren verknüpft worden.^[5] Die Aggregation mit entgegengesetzt geladenen Kolloiden liefert so genannte „Superkristalle“.^[6] Die Form der resultierenden Aggregate kann gesteuert werden, indem man amphiphile Bausteine verwendet, die Micellen und Vesikel bilden.^[7] Von einer funktionellen Perspektive aus sind Halbleiterquantenpunkte in Kombination mit Farbstoffen oder konjugierten Polymeren sehr vielversprechend.^[8] Die Steuerung der Aggregatgröße in Lösung ist jedoch schwierig.^[9] Kinetische Kontrolle und ein „Polykondensationsprozess“ sind als Ansätze für eine mögliche Steuerung diskutiert worden.^[10] Die Möglichkeiten sind jedoch begrenzt, und es ist wünschenswert, weitere Konzepte für die Bildung nanoskaliger Hybridaggregate zu entwickeln. Von besonderem Interesse sind Ansätze, die auf die Kombination allgemeiner Wechselwirkungskräfte anstatt auf die Synthese spezifischer Bindungsmotive setzen.

Wir haben gezeigt, dass eine „elektrostatische Selbstorganisation“ organischer Makroionen und mehrwertiger organischer Gegenionen zu gut definierten supramolekularen Aggregaten verschiedener Größen und Formen in wässriger Lösung führt.^[11] Das Konzept beruht auf der Kombination

von ionischen und π - π -Wechselwirkungen und kann deshalb auf zahlreiche chemisch und strukturell unterschiedliche Bausteine angewendet werden. Dies hat auch zu lichtschaltbaren, wirtschaltbaren und katalytisch aktiven Aggregaten geführt,^[12] wobei in allen Fällen organische Moleküle als Bausteine fungierten.

Hier präsentieren wir die Bildung eines neuen Typs von organisch-anorganischen Hybridpartikeln durch Selbstorganisation, angetrieben durch das Zusammenspiel von ionischen, π - π - und Hamaker-Wechselwirkungen: Gut definierte Gold-Dendrimer-Farbstoff- und Cadmiumsulfid-Dendrimer-Farbstoff-Aggregate von bis zu mehreren hundert Nanometern Größe können sich in wässriger Lösung bilden. Der supramolekulare Reaktionsweg ist in Schema 1 gezeigt: Zuerst werden Goldkolloide in Poly(amidoamin)(PAMAM)-Dendrimer der 8. Generation (G8) mit der etablierten Methode der elektrostatischen Nanotemplatierung hergestellt.^[13] Anschließend, und hier zum ersten Mal gezeigt, werden die – wieder positiv geladenen – Gold-haltigen Dendrimere durch ionische Farbstoffmoleküle verknüpft, wobei ionische Wechselwirkungen, wechselseitige π - π -Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle und Hamaker-Wechselwirkungen zwischen den Goldkolloiden eine Rolle spielen.

Im ersten Schritt wird das Gold-haltige G8-Dendrimer hergestellt: Das kationische Dendrimer wird im Verhältnis 1:1 mit AuCl_4^- -Ionen beladen, d.h. theoretisch 1024 Goldionen pro Dendrimer, wobei durch die chemische Reduktion 3 nm große Goldnanopartikel in einem 11 nm großen G8-Dendrimer resultieren.^[13c,14] Diese Hybridpartikel werden anschließend bei pH 11 mit dem ionischen Farbstoff Ar26 gemischt, und die Lösung wird nachfolgend auf pH 7 gebracht, sodass die primären Aminogruppen des Dendrimers wieder protoniert werden: Das Au-G8-Dendrimer trägt 1024 positive Ladungen und das anionische Ar26 ist divalent. Eine substanzliche Verknüpfung zu größeren Aggregaten tritt für Ladungsverhältnisse (molares Verhältnis von Farbstoffsulfonat- zu protonierten Dendrimer-Aminogruppen) $I \geq 0.3$ auf, wie man aus der statischen Lichtstreuintensität erkennen kann (siehe Hintergrundinformationen). Abbildung 1 zeigt Transmissionselektronenmikroskopie(TEM)-Bilder der resultierenden Strukturen: Gold-haltige Dendrimere sind zu großen Aggregaten mit Durchmessern von ca. 120 nm verbunden worden. Im Einschub ist die kristalline Struktur des 3-nm-Goldnanopartikels im Dendrimer sichtbar. Dynamische Lichtstreuung ermöglicht die Messung der Größenverteilung dieser Aggregate direkt in Lösung (Abbildung 2). Die Daten für ein Ladungsverhältnis von $I = 0.38$ (Abbildung 2a) zeigen monomodale Verteilungen (Verteilungsbreite der Relaxa-

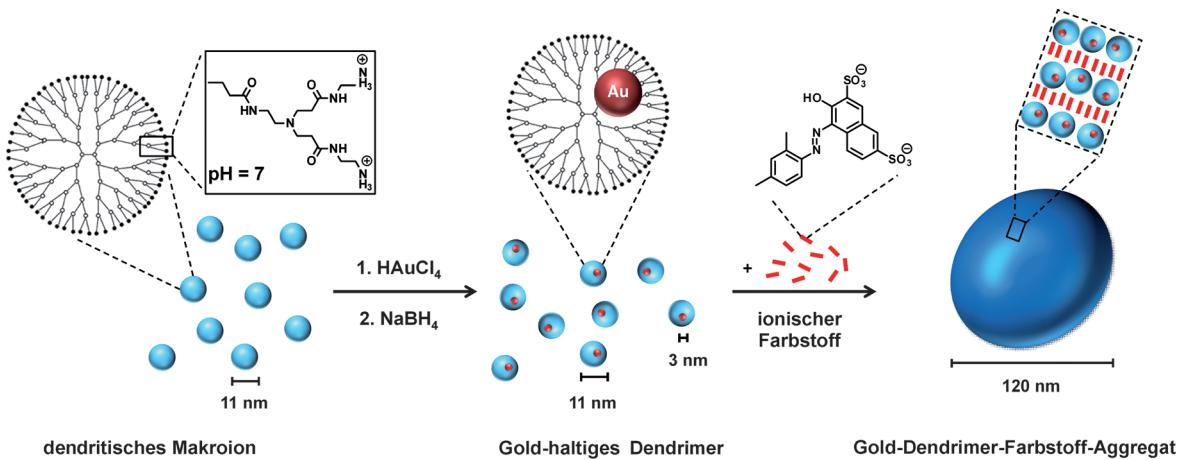
[*] J. Düring, A. Hölzer, Prof. Dr. F. Gröhn

Department Chemie und Pharmazie, Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: franziska.groehn@chemie.uni-erlangen.de

Dr. U. Kolb, R. Branscheid
Institut für Physikalische Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem ICMM und SolTech für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302773> zu finden.



Schema 1. Supramolekulare Strukturbildung, die in dieser Studie untersucht wurde.

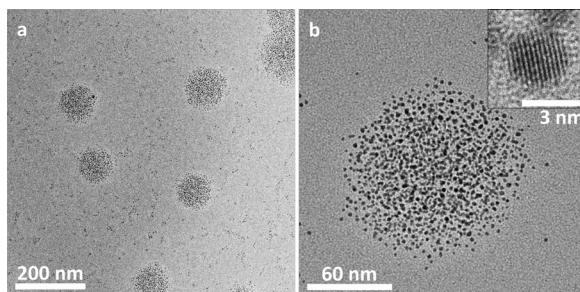


Abbildung 1. TEM-Bilder von supramolekularen Gold-Dendrimer-Farbstoff-Aggregaten ($I(Ar26/G8)=0.35$) bei unterschiedlichen Vergrößerungen (a, b, Einstich).

tionszeiten: $\sigma = 0.11$). Somit bilden sich Hybridaggregate von sehr gut definierter Größe. Diese sind mindestens mehrere Wochen mit konstanter Größe in wässriger Lösung stabil und bleiben dies auch, wenn die Temperatur zwischen 5 und 60 °C variiert wird. Das durchschnittliche Seitenverhältnis, gemessen mit TEM, ist 1.2, d.h., die Partikel sind leicht ellipsoid. Dies ist in Übereinstimmung mit den Lichtstreuergebnissen.^[15] Durch die Wahl des Farbstoff/Hybridpartikel-Ladungsverhältnisses kann die Größe der Aggregate weiter zwischen hydrodynamischen Radien von $R_H = 65$ und 180 nm angepasst werden (Abbildung 2b). Für kleinere Ladungsverhältnisse tritt keine signifikante (durch Lichtstreuung nachweisbare) Aggregatbildung auf, wohingegen das Ausfallen für Ladungsverhältnisse $I \geq 0.5$ beobachtet wird (Faktoren, die die Größe im justierbaren stabilen Bereich steuern, siehe unten). Die Hybridpartikel von variabler Größe sind mindestens einige Monate lang in Lösung stabil.

Die Größe der Aggregate weicht signifikant von denjenigen rein organischer Dendrimer-Farbstoff-Aggregate^[16] ab: $R_H = 48$ nm wird für das Dendrimer-Farbstoff-Aggregat gefunden, für das Gold-Dendrimer-Farbstoff-Aggregat hingegen $R_H = 121$ nm. Dies bedeutet, dass andere oder zusätzliche Effekte bei der Größenkontrolle der Aggregate im ternären System eine Rolle spielen. Das Verhalten kann nur durch die Goldpartikel verursacht werden. Goldkolloide können sich gegenseitig durch Hamaker-Wechselwirkungen („Van-der-

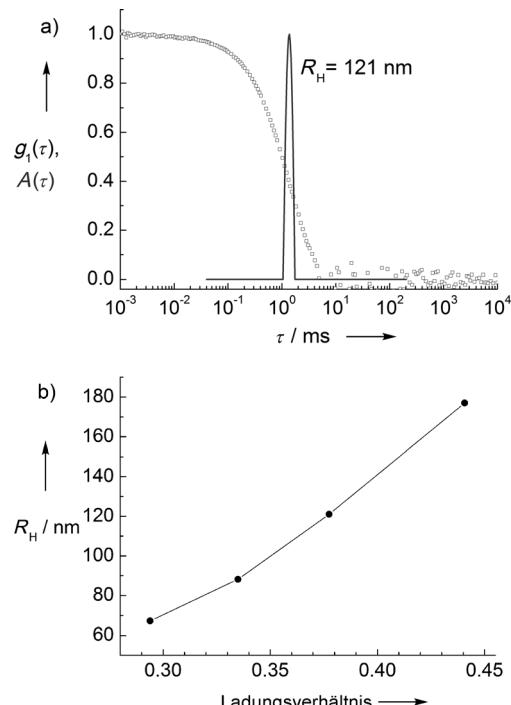


Abbildung 2. a) Dynamische Lichtstreuung von Gold-Dendrimer-Farbstoff-Aggregaten: elektrische Feldautokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$ und Verteilung der Relaxationszeiten $A(\tau)$ bei einem Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$; $I(Ar26/G8) = 0.38$; b) Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius R_H vom Ar26/G8-Ladungsverhältnis.

Waals-Wechselwirkungen auf der kolloidalen Skala“) anziehen. Dies ist eine kurzreichweite Kraft, die in einem verdünnten System erst ins Spiel kommen kann, wenn Partikel durch andere Kräfte nah aneinander heran gebracht wurden. Somit spielt sie in der ursprünglichen Lösung bei hohem pH-Wert keine Rolle, wo das Dendrimer ungeladen ist und keine Aggregation auftritt. Wenn das Dendrimer durch Zugabe von Säure geladen wird, binden entgegengesetzte geladene Farbstoffgegenionen auf kooperative Weise an das Polyelektrolyt-Dendrimer (wie für das bloße Dendrimer-Farbstoff-System^[16]), sodass sie ionische Wechselwirkungen mit dem

Makroion und π - π -Wechselwirkungen untereinander eingehen können und die Dendrimere aufgrund ihrer Multivalenz verknüpfen.^[16,17] Dieser Vorgang bringt die Dendrimere in enge Nachbarschaft und die Goldkolloide in einen Abstand von wenigen Nanometern, wo die Hamaker-Anziehung wirksam wird. (Basierend auf der Architektur der Gold-Dendrimer-Hybridpartikel^[13c] wird ein Abstand von 1–6 nm erwartet.) Die unterschiedlichen attraktiven Wechselwirkungen (ionisch, π - π und Hamaker) und die repulsiven Wechselwirkungen (Abstoßung gleicher Ladungen, geometrische Effekte) gleichen sich bei einer bestimmten Aggregatgröße und Aggregationszahl aus. Aus diesem Grund entstehen definierte Hybridaggregate. Die Bildung von „monodispersen“ Gleichgewichtsaggregaten steht in Analogie zum Dendrimer-Farbstoff-System,^[11c,12a,b] aber auf der anziehenden Seite gibt es einen größeren Beitrag durch Gibbs-Energie als im reinen Dendrimer-Farbstoff-System, sodass größere Aggregate resultieren. Die geladene Natur der Aggregate, die mit ζ -Potentialmessungen detektiert werden kann, ist das, was die Aggregate in Lösung stabilisiert.

Von großem Interesse ist zudem, ob das Konzept auch auf einen breiteren Bereich innerhalb der Chemie angewendet werden kann. Deshalb haben wir ein Beispiel von Halbleiternanopartikeln gewählt (Cadmiumsulfidpartikel), die mit Dendrimerplatten vor der supramolekularen Strukturbildung hergestellt werden. Dies ist eine andere Art von elektrostatischer Nanotemplatierung, da die chemische Reaktion, die die Partikel erzeugt, eine „Ausfällung“ ist statt einer Reduktionsreaktion. Hier zeigen wir das Beispiel eines G8-Dendrimers, das CdS-Nanopartikel mit einer Größe von überwiegend 1.4 nm enthält (plus größere Abmessungen bis hin zu 3.1-nm-Partikeln; CdS-Größencharakterisierung siehe Hintergrundinformationen). Das CdS-haltige Dendrimer wird anschließend wieder mit den divalenten anionischen Farbstoffmolekülen kombiniert. Abbildung 3 zeigt ein TEM-Bild der CdS-Dendrimerpartikel vor und nach Verknüpfung mit dem Farbstoff. Während der TEM-Kontrast der Nanopartikel innerhalb der organischen Matrix für CdS niedriger ist als für Gold, ist sichtbar, dass sich wieder supramolekular verknüpfte Aggregate bilden. Natürlich können Trocknungseffekte bei der TEM-Probenvorbereitung eine Rolle spielen. Die Befunde für die dynamische Lichtstreuung zeigen wieder eine sehr enge Größenverteilung ($R_H = 129$ nm, $\sigma = 0.12$; Abbildung 4).

Zur Herstellung CdS-haltiger Aggregate in Lösung von einer vergleichbaren Größe wie die der oben diskutierten Au-haltigen Aggregate benötigt man ein größeres Ladungsverhältnis $l/(Ar26/G8) = 0.74$. Für Aggregate mit CdS mit $l/(Ar26/G8) = 0.36$ resultiert $R_H = 59$ nm ($\sigma = 0.10$). Dies liegt wahrscheinlich an der stärkeren attraktiven Hamaker-Wechselwirkung im Fall der Goldnanopartikel. Diese Hypothese wird auch dadurch bestätigt, dass sich bei der Trocknung in der TEM-Probenvorbereitung die Au-Dendrimer-Farbstoff-Aggregate weiter verdichten als die CdS-Proben, die größere und lockerere Strukturen bilden.

Abbildung 5 zeigt Photos vor und nach der supramolekularen Strukturbildung durch Farbstoffzugabe. Offensichtlich wird die Fluoreszenz der CdS-Quantenpunkte gelöscht. Folglich „kommunizieren“ der Farbstoff und der Quanten-

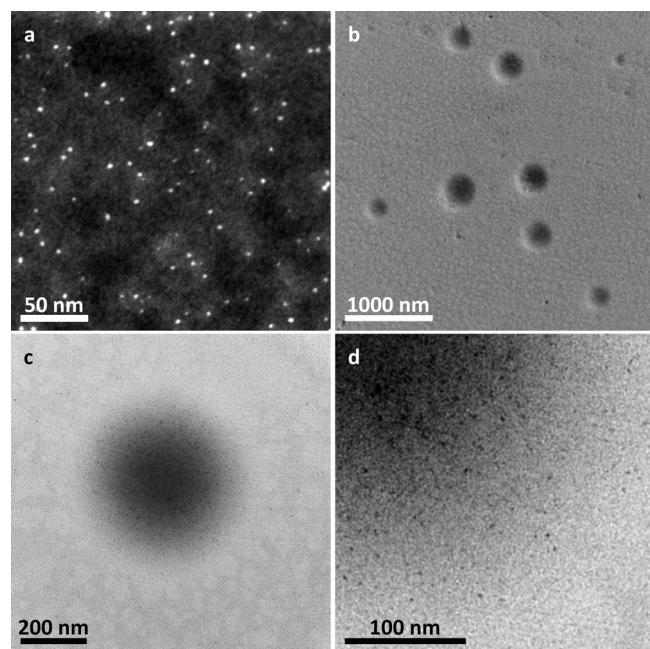


Abbildung 3. Transmissionselektronenmikroskopie von a) CdS-Nanopartikeln in Dendrimerplatten (STEM-Modus, durchschnittlicher CdS-Durchmesser 2.6 nm) und von b),c) supramolekularen CdS-Dendrimer-Farbstoff-Aggregaten; d) Vergrößerung von (c) mit im äußeren Teil des Aggregats sichtbaren CdS-Partikeln ($l/(Ar26/G8) = 0.74$, $c(G8) = 2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹).

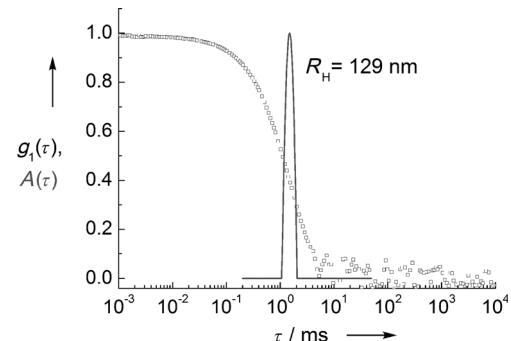


Abbildung 4. Dynamische Lichtstreuung von CdS-Dendrimer-Farbstoff-Aggregaten: elektrische Feldautokorrelationsfunktion $g_1(\tau)$ und Verteilung der Relaxationszeiten $A(\tau)$ bei einem Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$ ($l/(Ar26/G8) = 0.74$, $c(G8) = 2 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹).

punkt miteinander, trotz der Gegenwart des Dendrimers.^[18] Dies ist der Schlüssel für die Produktion einer breiten Vielfalt von potenziell funktionalen Nanopartikel-Farbstoff-Systemen, in denen die makromolekulare Komponente die Konnektivität, strukturelle Kontrolle und Stabilität bereitstellt. Da das Konzept auf dem empfindlichen Zusammenspiel von allgemeinen nichtkovalenten Wechselwirkungen basiert anstatt auf dem spezifischen Design von speziellen Bindungsmotiven, kann es weitgreifend genutzt werden, indem man Bausteine mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften und Strukturen verwendet. Die resultierenden Hybridstrukturen könnten z.B. für die Sonnenenergiemwandlung oder

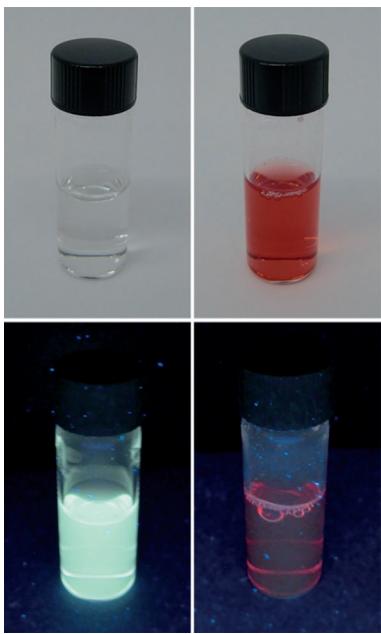


Abbildung 5. Photos der Lösung eines CdS-Dendrimer- (links) und eines CdS-Dendrimer-Farbstoff-Aggregats (rechts), beide an Tageslicht (oben) und unter UV-Bestrahlung (unten); $I(Ar26/G8)=0.1$.

für nanoskalige Apparate in der Optoelektronik von Interesse sein.

Eingegangen am 4. April 2013,
veränderte Fassung am 29. Mai 2013
Online veröffentlicht am 19. Juli 2013

Stichwörter: Kolloide · Nanopartikel ·
Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polyelektrolyte ·
Selbstorganisation

- [1] a) S. Wang, K.-J. Chen, T.-H. Wu, H. Wang, W.-Y. Lin, M. Ohashi, P.-Y. Chiou, H.-R. Tseng, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3777; b) M. Orbach, M. Lahav, P. Milko, S. G. Wolf, M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7142.
- [2] a) S. Zhou, C. Burger, B. Chu, M. Sawamura, N. Nagahama, M. Togano, U. E. Hackler, H. Isobe, E. Nakamura, *Science* **2001**, *291*, 1944; b) J. Du, Y. Chen, Y. Zhang, C. C. Han, K. Fischer, M. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14710; c) T. Fenske, H.-G. Korth, A. Mohr, C. Schmuck, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 738; d) S. Zhang, J. Zou, F. Zhang, M. Elsabahy, S. E. Felder, J. Zhu, D. J. Pochan, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18467.
- [3] a) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576; b) A. B. Descalzo, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5924; c) E. Pösel, S. Fischer, S. Förster, H. Weller, *Langmuir* **2009**, *25*, 13906; d) M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591; e) Y. Mai, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1657; f) M. R. Rasch, C. A. Bosoy, Y. Yu, B. A. Korgel, *Langmuir* **2012**, *28*, 15160.
- [4] a) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607; b) S. Y. Park, A. K. R. Lytton-Jean, B. Lee, S. Weigand, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2008**, *451*, 553; c) M. M. Maye, D. Nykypanchuk, M. Cuisinier, D. van der Lelie, O. Gang, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 388.
- [5] a) K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, V. M. Rotello, *Nature* **2000**, *404*, 746; b) G. Wang, R. W. Murray, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 95; c) J. Fresnais, J.-F. Berret, B. Frka-Petescic, O. Sandre, R. Perzynski, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3877.
- [6] B. Kowalczyk, D. A. Walker, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5873; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5737.
- [7] a) E. R. Zubarev, J. Xu, A. Sayyad, J. D. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15098; b) M. S. Nikolic, C. Olsson, A. Salcher, A. Kornowski, A. Rank, R. Schubert, A. Frömsdorf, H. Weller, S. Förster, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2752; c) R. J. Hickey, A. S. Haynes, J. M. Kikkawa, S.-J. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1517; d) J. He, Y. Liu, T. Babu, Z. Wei, Z. Nie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11342.
- [8] a) T. Ren, P. K. Mandal, W. Erker, Z. Liu, Y. Avlasevich, L. Puhl, K. Müllen, T. Basché, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17242; b) E. B. Pentzer, F. A. Bokel, R. C. Hayward, T. Emrick, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2254; c) G. Santosh, E. Shirman, H. Weissman, E. Shimoni, I. Pinkas, Y. Rudich, B. Rybtchinski, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14389.
- [9] a) C. Durand-Gasselin, N. Sanson, N. Lequeux, *Langmuir* **2011**, *27*, 12329; b) Q. Liang, C. Li, G. Chen, M. Jiang, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *383*, 82.
- [10] a) M. M. Maye, D. Nykypanchuk, D. van der Lelie, O. Gang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14020; b) K. Liu, Z. Nie, N. Thao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva, *Science* **2010**, *329*, 197.
- [11] a) F. Gröhn, K. Klein, S. Brand, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6866; b) F. Gröhn, K. Klein, K. Koynov, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 75; c) I. Willerich, F. Gröhn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20341.
- [12] a) I. Willerich, F. Gröhn, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8104; b) I. Willerich, T. Schindler, H. Ritter, F. Gröhn, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5444; c) S. Frühbeißer, F. Gröhn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14267.
- [13] a) M. Antonietti, F. Gröhn, J. Hartmann, L. Bronstein, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2080; b) M. Q. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364; c) F. Gröhn, B. J. Bauer, C. L. Jackson, E. J. Amis, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042; d) B. I. Lemon, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12886; e) J. Zhang, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7908; f) W. Lesniak, A. U. Bielinska, K. Sun, K. W. Janczak, X. Y. Shi, J. R. Baker, L. P. Balogh, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2123.
- [14] Dies ist in Analogie zu früheren Studien mit TEM, SAXS und SANS gezeigt worden.^[13c]
- [15] Das Verhältnis des Trägheitsradius aus der statischen Lichtstreuung und des hydrodynamischen Radius aus der dynamischen Lichtstreuung ist $R_G/R_H = 1.1$, was auf leicht längliche Partikel schließen lässt.
- [16] a) I. Willerich, F. Gröhn, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9112; b) I. Willerich, H. Ritter, F. Gröhn, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 3339.
- [17] Die $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkung zwischen ursprünglich molekular gelösten Farbstoffmolekülen, die durch die Bindung an den Polyelektrolyt verursacht wird, wird aus dem UV/Vis-Absorptionspektrum ersichtlich; siehe Hintergrundinformationen und Lit. [16].
- [18] Die Fluoreszenzlösung liegt nicht an einer Reabsorption der Emission von CdS-Nanokristallen von unterschiedlicher Größe in enger Nachbarschaft, wie aus der verbleibenden Fluoreszenz einer getrockneten reinen CdS-Dendrimer-Probe (Film) hervorgeht, in der die Nanokristalle sogar noch enger liegen.