

# Kontrollierte lichtvermittelte Synthese von Gold-Nanopartikeln über Norrish-Typ-I-Reaktion in photoaktiven Polymeren

Florian Mäsing, Artur Madyukov, Carsten Doerenkamp, Hellmut Eckert, Ursula Markus, Harald Nüsse, Jürgen Klingauf und Armido Studer\*

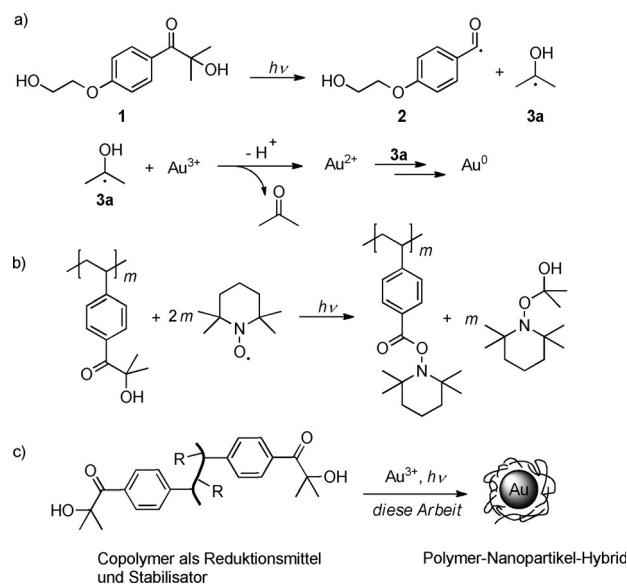
**Abstract:** Gold-Nanopartikel (AuNPs) erfahren zurzeit aufgrund ihrer interessanten physikochemischen Eigenschaften große wissenschaftliche Beachtung. Wir stellen hier eine einfache und kontrollierte lichtvermittelte Synthese von Gold-Nanopartikeln über Norrish-Typ-I-Reaktion in photoaktiven Polymeren vor. Diese funktionell konzipierten Polymere agieren sowohl als Reagentien zur photochemischen Reduktion von Goldionen als auch zur Stabilisierung der *in situ* hergestellten AuNPs. Durch geschickte Variation der Länge und der Zusammensetzung der photoaktiven Polymere kann die Größe der Gold-Nanopartikel in einem Bereich zwischen 1.5 nm und 9.6 nm gezielt eingestellt werden.

Gold-Nanostrukturen von kontrollierter Größe und Morphologie finden unzählige Anwendungen in vielen Bereichen wie der Nanoelektronik,<sup>[1]</sup> der Optik,<sup>[2]</sup> der Nanomedizin<sup>[3]</sup> oder der Katalyse.<sup>[4]</sup> Zur Synthese von Gold-Nanopartikeln wurden bereits viele Methoden publiziert.<sup>[5,6]</sup> Die Entwicklung von Prozessen, die maßgeschneiderte Partikel von definierter Größe und Struktur liefern, stellt jedoch nach wie vor eine Herausforderung dar.<sup>[7]</sup> Hierzu wurden bereits einige Verfahren unter Verwendung von chemischen Reduktionsmitteln<sup>[8]</sup> oder auch elektrochemische<sup>[9]</sup> und photochemische Methoden<sup>[10]</sup> entwickelt.

AuNPs können durch niedermolekulare Liganden oder Polymere stabilisiert werden. In Systemen, in denen anorganische Kolloide durch Polymere stabilisiert sind, verhindert das Polymer die Agglomeration und das Ausfällen der Kolloide und bewirkt so eine hohe Stabilität der Nanostrukturen.<sup>[11]</sup> Ebenso wirken funktionale Polymere durch ihren Einfluss auf entropische und enthalpische Parameter auf ein kontrolliertes Wachstum der Nanopartikel hin.<sup>[12]</sup> Verschiedene Homo- und Copolymere wie Poly(vinylpyrrolidon),<sup>[13]</sup> Polyethenglycol,<sup>[14]</sup> Polystyrol<sup>[15,16]</sup> und Polyacrylamid<sup>[17]</sup> oder dendritische Polymere<sup>[18]</sup> wurden bereits hierfür ver-

wendet. Leider erweist sich die Synthese dieser Polymer-Nanopartikel-Hybride oft als sehr aufwändig. Sie erfordert häufig viele Reaktionsschritte und eine äußerst kontrollierte Zugabe von externen und starken Reduktionsmitteln. Lange Reaktionszeiten, hohe Temperaturen sowie die komplizierte und teure Aufreinigung der Kolloide sind weitere Nachteile dieser Synthesemethoden.<sup>[16,19]</sup>

In den letzten Jahren rückte zur Steuerung organischer Reaktionen Licht immer mehr in den Fokus, da Licht unbegrenzt verfügbar ist und sich sehr einfach in industriellen Prozessen anwenden lässt.<sup>[20]</sup> Die Synthese von Gold-Nanopartikeln in einer Polymermatrix unter Verwendung eines photochemischen Ansatzes wäre hierfür ein wertvoller Ansatz, idealerweise mit einfacher Reaktionsdurchführung. Die Geschwindigkeit der Bildung von Nanopartikeln in lichtinduzierten Prozessen sollte durch die räumliche Anordnung und die Dauer der Bestrahlung sowie durch die Lichtintensität kontrolliert werden können und dem Design von Gold-Nanopartikeln eine große Flexibilität geben.<sup>[21]</sup> 2006 publizierten Scaiano und Mitarbeiter die Synthese von AuNPs unter Verwendung der Norrish-Typ-I-Reaktion durch In-situ-Erzeugung von reduzierenden Ketylradikalen (Schema 1 a).<sup>[22]</sup> Kommerziell erhältliches Irgacure-2959 (**1**) wurde hier zur Synthese von Ketylradikalen **3a** verwendet, die für ihre reduzierende Wirkung auf Metallionen bekannt



**Schema 1.** a) Von Scaiano et al. publizierte Arbeiten unter Verwendung von kommerziell erhältlichem **1** zur photochemischen AuNP-Synthese.<sup>[21,22]</sup> b) Photochemische Polymermodifikation.<sup>[23]</sup> c) Neues Konzept zur Synthese von polymerstabilisierten AuNPs.

[\*] F. Mäsing, Dr. A. Madyukov, Prof. Dr. A. Studer  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Organisch-Chemisches Institut  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
E-Mail: studer@uni-muenster.de

C. Doerenkamp, Prof. Dr. H. Eckert  
Westfälische Wilhelms-Universität  
Physikalisch-Chemisches Institut  
Corrensstraße 28/30, 48149 Münster (Deutschland)

U. Markus, H. Nüsse, Prof. Dr. J. Klingauf  
Institut für Medizinische Physik und Biophysik  
Robert-Koch-Straße 31, 48149 Münster (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505133> zu finden.

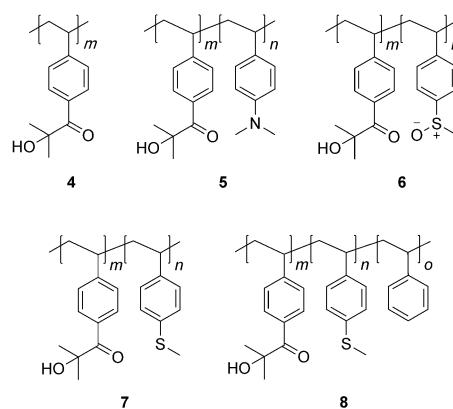
sind.<sup>[21,22]</sup> Mithilfe massenspektrometrischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die gleichzeitig gebildeten Benzoylradikale **2** durch O<sub>2</sub> zu den entsprechenden Benzoesäuren oxidiert werden. Diese tragen dann zur Stabilität der *in situ* hergestellten AuNPs bei.<sup>[21]</sup>

Wir publizierten bereits eine effiziente Methode zur photochemischen Postmodifikation von Polymeren mit  $\alpha$ -Hydroxyalkylketonen als photoaktive Seitenketten. Diese Polymere können durch Norrish-Typ-I-Reaktionen homolytisch gespalten werden, und die resultierenden Acyl- sowie Ketylradikale können in Gegenwart von Nitroxiden effizient abgefangen werden, sodass die entsprechenden Alkoxyamine erhalten werden (Schema 1b).<sup>[23]</sup>

Im Folgenden berichten wir über die Synthese von Homo- und Copolymeren mit photoaktiven  $\alpha$ -Hydroxyalkylketonen (HAK) als Seitenketten, die zur kontrollierten photochemischen Synthese von stabilen und sphärischen AuNPs mit einstellbarer Größe verwendet wurden (Schema 1c). Dem Polymer kommt hierbei eine doppelte Rolle zu: Erstens agiert es als Elektronenquelle in der Photoreduktion von Au-Salzen zu AuNPs, und zweitens stabilisiert das photochemisch modifizierte Polymer die *in situ* hergestellten AuNPs.<sup>[21,24]</sup> Zudem können wir zeigen, dass durch die Länge und die Zusammensetzung des eingesetzten Polymers die Größe der Nanopartikel kontrolliert werden kann, was zu einer programmierbaren Nanopartikelsynthese führt. Die AuNP-Hybide wurden mittels UV/Vis-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-Festkörper-NMR-Spektroskopie, „Attenuated-Total-Reflection“(ATR)-Fourier-Transformations-Infrarot(FTIR)-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dynamischer Lichtstreuung (DLS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht.

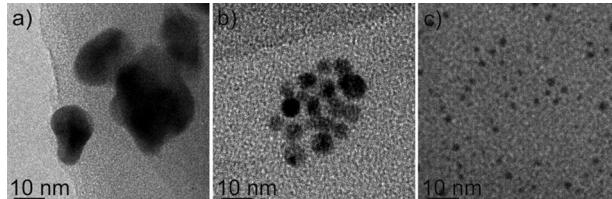
Für die Synthese der Polymere mit definiertem Molekulargewicht nutzten wir die Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation (NMP)<sup>[25]</sup> oder die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs-Polymerisation (RAFT).<sup>[26]</sup> Poly[2-hydroxy-2-methyl-1-(4-vinylphenyl)propan-1-on] (Poly(HAK), **4**) und das statistische Copolymer Poly[2-hydroxy-2-methyl-1-(4-vinylphenyl)propan-1-on-*co*-4-(*N,N*-dimethylamino)styrol] (Poly(HAK-*co*-DMAS), **5**) wurden mithilfe der NMP synthetisiert. Die statistischen Copolymer Poly[2-hydroxy-2-methyl-1-(4-vinylphenyl)propan-1-on-*co*-1-(methylsulfinyl)-4-vinylbenzol] (Poly(HAK-*co*-MSVB), **6**) und Poly[2-hydroxy-2-methyl-1-(4-vinylphenyl)propan-1-on-*co*-methyl(4-vinylphenyl)sulfan] (Poly(HAK-*co*-MVPS), **7**) sowie das Blockcopolymer Poly{[2-hydroxy-2-methyl-1-(4-vinylphenyl)propan-1-on-*co*-methyl-(4-vinylphenyl)sulfan]-block-styrol} (Poly((HAK-*co*-MVPS)-*b*-St), **8**) wurden durch RAFT-Polymerisation erhalten. Alle Polymere wurden durch GPC sowie NMR- und FTIR-Spektroskopie (siehe die Hintergrundinformationen) charakterisiert. Neben den photoaktiven HAK-Seitenketten tragen die Copolymer **5–8** funktionale Seitenketten, die mit der Oberfläche der Gold-Nanopartikel Wechselwirkungen eingehen können (Abbildung 1).

Zuerst untersuchten wir die photochemische AuNP-Synthese mit dem Homopolymer **4** ( $M_n = 14\,200 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 1.2) und HAuCl<sub>4</sub> in einem Verhältnis von 10:1 (Verhältnis von



**Abbildung 1.** Strukturen der verwendeten Homo- (**4**) und statistischen Copolymeren **5–7** sowie des verwendeten Blockcopolymer **8**.

photoaktiven HAK-Einheiten (*m*)/HAuCl<sub>4</sub> 10:1) in Dimethylformamid unter Argonatmosphäre. Während der Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) färbte sich die zuvor farblose Lösung von **4**/HAuCl<sub>4</sub> in 10 Minuten pink/violett, was auf die erfolgreiche Bildung von AuNPs hindeutet. Diese NPs zeigten Oberflächenplasmonenresonanz mit einer Absorptionsbande („surface plasmon band“, SPB) im UV-Spektrum bei  $\lambda = 533 \text{ nm}$ . Die Absorption nahm auch bei längerer Bestrahlung nicht zu, was die vollständige Reduktion von Goldsalzen zu AuNPs belegt. Die Analyse der Kolloide mit TEM zeigte die Bildung von polydispersen nicht-sphärischen AuNPs ( $16.5 \pm 4.8 \text{ nm}$ ; Abbildung 2a; Tabelle 1,



**Abbildung 2.** TEM-Aufnahmen von AuNPs hergestellt mit Polymer **4** ( $M_n = 14\,200 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Polymer **7** ( $M_n = 10\,600 \text{ g mol}^{-1}$ ): a) **4** ohne NaOH:  $16.5 \pm 4.8 \text{ nm}$ , b) **4** mit 6.0 Äquiv. NaOH:  $5.1 \pm 1.0 \text{ nm}$ , c) **7** mit 6.0 Äquiv. NaOH:  $1.8 \pm 0.5 \text{ nm}$ .

Nr. 1). Zudem zeigten diese NPs Reifungseffekte, was anhand einer Verschiebung der SPB zu  $\lambda = 548 \text{ nm}$  nach mehreren Stunden beobachtet werden konnte. Um diese Reifung zu verhindern, wiederholten wir das Experiment mit höherer Konzentration von **4** (Verhältnis von HAK-Einheiten/HAuCl<sub>4</sub> 20:1). Jedoch wurden hier nur AuNPs mit einer breiten SPB bei  $\lambda = 564 \text{ nm}$  erhalten, was auf die Bildung von polydispersen Kolloiden mit großem Durchmesser hindeutet.

Darauf untersuchten wir die AuNP-Synthese mit Polymer **4** in basischem Reaktionsmedium und fanden, dass die Zugabe von NaOH zur Reaktionsmischung einen deutlichen Effekt auf die Stabilität, Größe und Dispersität der hergestellten Kolloide bewirkt. Die Bestrahlung der Reaktionsmischung von **4**/HAuCl<sub>4</sub>/NaOH (Verhältnis von 10 HAK-Einheiten:1:1) in DMF während 5 Minuten lieferte sphärische

**Tabelle 1:** Lichtvermittelte Synthese von polymerstabilisierten AuNPs in DMF/H<sub>2</sub>O mit Polymeren **4–8** (Verhältnis von photoaktiven HAK-Einheiten (*m*) zu HAuCl<sub>4</sub> = 10 zu 1).

Nr.	Polymer	<i>M<sub>n</sub></i> [g mol <sup>-1</sup> ] (PDI) <sup>[a]</sup>	<i>m/n/o</i> <sup>[b]</sup>	Äquiv. NaOH <sup>[c]</sup>	Durchmesser <sup>[d]</sup> [nm]
1 <sup>[e]</sup>	<b>4</b>	14 200 (1.2)	—	0.0	16.5 ± 4.8
2	<b>4</b>	14 200 (1.2)	—	1.0	9.6 ± 1.8
3	<b>4</b>	14 200 (1.2)	—	3.0	7.0 ± 1.3
4	<b>4</b>	14 200 (1.2)	—	6.0	5.1 ± 1.0
5	<b>4</b>	8000 (1.2)	—	6.0	≈ 5 <sup>[f]</sup>
6	<b>4</b>	12 900 (1.2)	—	6.0	≈ 5 <sup>[f]</sup>
7	<b>4</b>	19 500 (1.2)	—	6.0	≈ 5 <sup>[f]</sup>
8	<b>4</b>	26 600 (1.2)	—	6.0	≈ 5 <sup>[f]</sup>
9	<b>5</b>	9400 (1.3)	1:1.0	6.0	5.0 ± 1.1
10	<b>6</b>	5800 (1.2)	1:1.6	6.0	3.5 ± 0.9
11	<b>7</b>	12 500 (1.1)	1:1.3	6.0	2.5 ± 0.7
12	<b>7</b>	29 300 (1.2)	1:1.4	6.0	2.8 ± 0.8
13	<b>7</b>	83 000 (1.5)	1:1.3	6.0	5.4 ± 1.1
14	<b>7</b>	12 800 (1.1)	1:1.6	6.0	2.2 ± 0.5
15	<b>7</b>	10 600 (1.1)	1:1.9	6.0	1.8 ± 0.5
16	<b>7</b>	10 500 (1.1)	1:3.3	6.0	1.5 ± 0.3
17	<b>8</b>	19 000 (1.2)	1:1.4:1.7	6.0	3.0 ± 0.9

[a] *M<sub>n</sub>* und PDI wurden mithilfe von Gelpermeationschromatographie (GPC) in THF bestimmt. [b] Das Verhältnis (*m/n/o*) von HAK zum (funktionalisierten) Styrol CH<sub>2</sub>=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X wurde durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. [c] NaOH-Äquivalente im Verhältnis zu HAuCl<sub>4</sub>.

[d] Durchmesser und Standardabweichung der AuNPs bestimmt mithilfe von TEM, vgl. die Hintergrundinformationen. [e] Reaktion in DMF durchgeführt. [f] Bestimmt durch Messung der SPB.

AuNPs mit geringer Polydispersität (9.6 ± 1.8 nm; Tabelle 1, Nr. 2). Durch Variation der NaOH-Äquivalente konnten wir den durchschnittlichen Durchmesser der AuNPs verändern. Erhöhen der zugesetzten NaOH-Äquivalente im Vergleich zu HAuCl<sub>4</sub> von 1 über 3 zu 6 führte zu AuNPs mit Durchmessern von 9.6 ± 1.8 nm über 7.0 ± 1.3 nm zu 5.1 ± 1.0 nm (Abbildung 2b und Tabelle 1, Nr. 2–4). Alle Experimente lieferten sphärische NPs mit enger Größenverteilung. Die TEM-Analyse der Partikel korrelierte mit den entsprechenden UV/Vis-Spektren. Die SPB der AuNPs verschob sich bei Erhöhen der eingesetzten NaOH-Äquivalente von 1 über 3 nach 6 von  $\lambda = 524$  nm nach  $\lambda = 516$  nm (siehe die Hintergrundinformationen). Ein Vergleich der AuNP-Durchmesser, die mit TEM (5.1 ± 1.0 nm) und DLS (8.2 ± 2.4 nm) bestimmt wurden, deutet auf eine ungefähr 1.5 nm dünne Polymerbeschichtung der AuNP-Oberfläche hin.

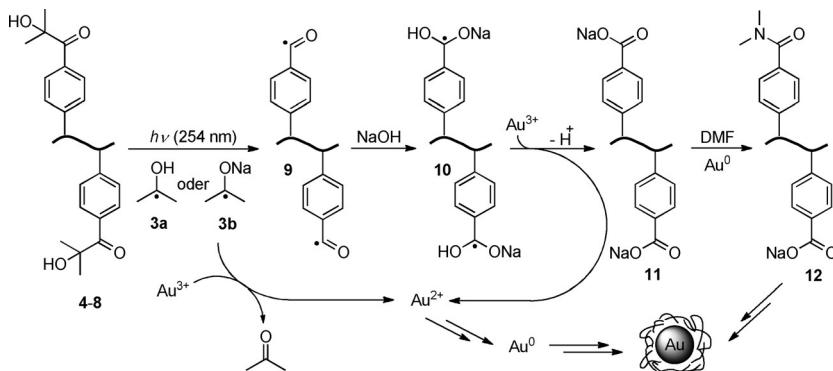
Um einen Effekt des Polymergewichts auf die AuNP-Bildung zu untersuchen, testeten wir unter den optimierten Bedingungen verschiedene Poly(HAK)-Polymere **4** (*M<sub>n = 8000 g mol<sup>-1</sup> bis 26 600 g mol<sup>-1</sup>; Verhältnis der HAK-Einheiten/HAuCl<sub>4</sub>/NaOH 10:1:6; Tabelle 1, Nr. 5–8). Die Photolyse in Gegenwart des Goldsalzes lieferte ausschließlich AuNPs mit einer SPB bei  $\lambda = 516 \pm 1$  nm, was darauf hindeutet, dass das Polymergewicht keinen signifikanten Effekt auf die AuNP-Synthese hat. Zudem üben die Endgruppen von RAFT- und NMP-Poly(HAK) keinen Einfluss auf die AuNP-Synthese aus, da beide Polymere identische Ergebnisse liefern. Weiterhin zeigten die AuNPs bei Lagerung in DMF/H<sub>2</sub>O (5 °C) über Monate keine Aggregation und kein Ausfällen.</sub>*

Wir untersuchten ebenso den Einfluss der Lichtquelle auf die AuNP-Synthese (Verhältnis von HAK-Einheiten/HAuCl<sub>4</sub>/NaOH 10:1:6) und wählten eine 365-nm-UV-Lampe. Unter diesen Bedingungen beobachteten wir eine deutlich langsamere Bildung der AuNPs. Nach zwei Stunden Bestrahlung wurden sehr polydisperse AuNPs mit Durchmessern von 5 bis 70 nm erhalten, was darauf hindeutet, dass die Wellenlänge und die Intensität der Strahlungsquelle die Synthese der AuNPs essenziell beeinflussen.

Weiter gingen wir der Frage nach, ob funktionelle Gruppen im Polymer Einfluss auf die AuNP-Synthese nehmen. Literaturbekannt ist, dass stickstoffhaltige (Amine, Amide)<sup>[27]</sup> und schwefelhaltige (Thiole, Thioether, Sulfoxide)<sup>[28]</sup> Verbindungen Nanopartikel stabilisieren. Daher untersuchten wir die Verwendung der statistischen Copolymere **5–7** und des Blockcopolymers **8** (siehe Abbildung 1 und die Hintergrundinformationen) für die photochemische AuNP-Synthese.

Das aminofunktionalisierte Copolymer **5** lieferte sphärische AuNPs mit einem Durchmesser von 5.0 ± 1.1 nm. Ein Vergleich mit den Ergebnissen für das Homopolymer **4** deutet darauf hin, dass die tertiären Amine in **5** keinen signifikanten Effekt auf das AuNP-Wachstum ausüben (Tabelle 1, Nr. 4 und 9). Das sulfoxidmodifizierte Copolymer **6** hingegen lieferte AuNPs mit einem Durchmesser von 3.5 ± 0.9 nm, was deutlich einen Einfluss der Sulfoxid-Einheit auf das AuNP-Wachstum belegt (Tabelle 1, Nr. 10). Thioether sind für Gold bessere Liganden und sollten stärkere Effekte zeigen. Tatsächlich wurde eine weitere Verminderung des NP-Durchmessers mit dem Copolymer **7** erzielt (2.5 ± 0.7 nm; Tabelle 1, Nr. 11). Mit **7** konnten wir eine deutliche Abhängigkeit der Größe der gebildeten AuNPs von der Polymerlänge feststellen. Mit Vergrößern des *M<sub>n</sub>* von **7** (von 12 500 auf 83 000 g mol<sup>-1</sup>) nahm der Durchmesser der erhaltenen AuNPs ebenfalls von 2.5 auf 5.4 nm zu (Tabelle 1, Nr. 11–13). Ähnliche Abhängigkeiten von der Polymergröße wurden zuvor von Saito et al. beobachtet, die das Wachstum von AgNPs in organischen Medien unter Verwendung von Poly(dihydroxystyrol-block-styrol), Poly(DHSt-*b*-St), als Reduktionsmittel untersuchten,<sup>[29]</sup> und ebenso von Wang et al., die Dodecanthiol(DDT)-terminierte Poly(methacrylsäure) zur Stabilisierung von AuNPs verwendeten.<sup>[30]</sup> Weiter untersuchten wir, wie sich das relative Verhältnis zwischen den stabilisierenden Thioether-Einheiten und den photoaktiven HAK-Einheiten auf die AuNP-Synthese auswirkt. Die Zunahme des relativen Verhältnisses von Thioether-Einheiten im Vergleich zu HAK von 1.3 nach 3.3 verringerte die Größe der resultierenden AuNPs von 2.5 ± 0.7 nm auf 1.5 ± 0.3 nm (Tabelle 1, Nr. 11, 14–16). Das Blockcopolymer **8** lieferte AuNPs (Au@**8\***) mit einem Durchmesser von 3.0 ± 0.9 nm. Der zusätzliche Polystyrolblock im Blockcopolymer steuert die NP-Synthese somit nur geringfügig (im Vergleich mit Tabelle 1, Nr. 11).

Löslichkeitsstudien mit unseren Gold-Polymer-Hybridnen zeigten, dass Au@**4\*** (5.1 nm) ausschließlich in DMF löslich ist. Für unsere Copolymer-stabilisierten AuNPs erwarteten wir jedoch gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln, da sie mit einer eher hydrophoben Beschichtung umgeben sind. Hierzu wurde zuerst Au@**7\*** (2.5 nm) durch Entfernen



**Schema 2.** Vorgeschlagener Mechanismus zur AuNP-Synthese unter Verwendung der (Co)Polymere 4–8, NaOH und Licht.

von DMF/H<sub>2</sub>O im Vakuum isoliert. Das Au-Polymer-Hybrid wurde dann mit deionisiertem Wasser mehrmals gewaschen, um NaCl zu entfernen. Au@7\* konnte dann in DMF, DMSO, THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CHCl<sub>3</sub> gelöst werden. Diese NPs zeigten nach wochenlanger Lagerung bei 5 °C keinerlei Aggregation. Das Blockcopolymer-stabilisierte Au@8\* zeigte identische Löslichkeitseigenschaften.

Um zu belegen, dass das Polymer als Stabilisator für die AuNPs dient, führten wir TGA-Experimente mit isoliertem Au@7\* ( $2.5 \pm 0.7$  nm) durch. Diese zeigten eine Goldbeladung im Hybridmaterial von 21 Gew.-%. Zudem schieden wir einen Au@7\*-Film auf einem Kohlenstoff-beschichteten TEM-Gitter ab.<sup>[31]</sup> Das beschichtete TEM-Gitter wurde über 13 h im Hochvakuum auf 150 °C erhitzt, wonach keine signifikante Veränderung des Durchmessers der AuNPs beobachtet ( $2.6 \pm 0.7$  nm) wurde, was darauf hindeutet, dass das Polymer als Stabilisator der Nanopartikel dient (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[32]</sup>

Organische Lösungsmittel wie DMF und verschiedene Polymere sind dafür bekannt, für Goldsalze als Reduktionsmittel auch ohne Bestrahlung zu dienen.<sup>[33]</sup> In unserem Fall war innerhalb von fünf Minuten keine AuNP-Bildung in der Gegenwart von **4** ohne Bestrahlung zu beobachten. Um auszuschließen, dass die AuNPs durch das Lösungsmittel reduziert werden, führten wir ein Experiment ohne Polymer **4** durch. Während der Bestrahlung von HAuCl<sub>4</sub>/NaOH (Verhältnis von 1:6) in DMF/H<sub>2</sub>O wurde der Beginn von Nanopartikelbildung nach > 2 min beobachtet. Die vollständige Photolyse der HAK-Einheiten sollte bei einer Triplettlebensdauer von 0.37–13 ns und einer Quantenausbeute von 0.29–0.67 – je nach Substituenten in *para*-Position der Arylgruppe – nach wenigen Minuten abgeschlossen sein.<sup>[34]</sup> Tatsächlich war die AuNP-Bildung bei UV-Bestrahlung in der Gegenwart von **4** (Verhältnis von HAK-Einheiten/HAuCl<sub>4</sub>/NaOH 10:1:6) in ≤ 2 min abgeschlossen, was zeigt, dass **4** und nicht DMF als Reduktionsmittel in unserem Prozess dient.<sup>[35]</sup>

Unser postulierter Mechanismus zur AuNP-Synthese ist in Schema 2 abgebildet. Wie wir bereits zeigen konnten, spielt NaOH in der Nanopartikelsynthese eine wichtige Rolle. Wir nehmen an, dass NaOH die AuNP-Bildung dreifach beeinflusst: Erstens verändert sich bekanntermaßen das Redoxpotential von Au<sup>3+</sup> in Gegenwart von Hydroxidionen

(HAuCl<sub>4</sub> wird in M<sup>+</sup>AuCl<sub>n</sub>(OH)<sub>4-n</sub> umgewandelt), was Einfluss auf das Nanopartikelwachstum hat.<sup>[36]</sup> Zweitens kann nach der Photolyse das Ketylradikal **3a** von NaOH einfach deprotoniert werden. Das deprotonierte Ketylradikal-anion **3b** hat ein niedrigeres Oxidationspotential.<sup>[37]</sup> Schließlich sollten Hydroxidionen die Polybenzoylradikale **9** abfangen können und dabei die reduzierten Poly(carbonsäure)-Radikal-anionen **10** bilden, die wiederum einfach von Goldsalzen zu den entsprechenden Polycarboxylaten **11** oxidiert werden können.<sup>[38]</sup> Wir vermuten nicht, dass die Polysäuren durch Luftoxidation von Acylradikalen zu den entsprechenden Per-säuren und anschließende Reduktion ge-

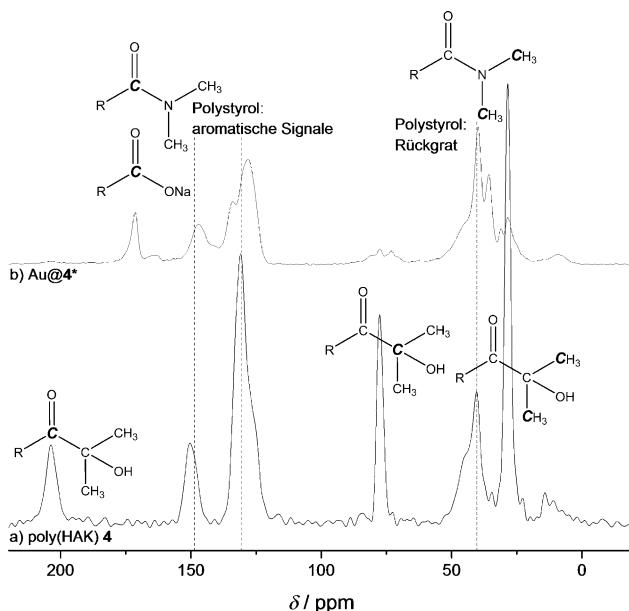
bildet werden, wie von Scaiano et al.<sup>[21]</sup> vorgeschlagen, da die AuNP-Synthese unter Argonatmosphäre durchgeführt werden muss (O<sub>2</sub> beeinträchtigt den Prozess).

Um die Bildung der Säurefunktionen zu beweisen, lösten wir die AuNPs (Au@4\*) mit KCN auf und charakterisierten das resultierende Polymer. Die Bildung der Polycarboxylate konnte mit NMR-Spektroskopie belegt werden. Neben den Säurefunktionen wurde jedoch auch noch die *N,N*-Dimethylamid-Einheit (ca. 50 %) als Polymerseitenkette identifiziert, die vermutlich durch die Reaktion von Au@4\* mit Dimethylamin (aus DMF) gebildet wird. Die Struktur dieses Polymers wurde durch unabhängige Synthese belegt (siehe die Hintergrundinformationen). Weiterhin nimmt der Amidanteil im Copolymer **12** mit längerer Bestrahlung zu, was darauf hindeutet, dass zuerst die Polysäure **11** gebildet wird (wie in unserem Mechanismus postuliert), die dann einfach mit DMF zum Copolymer **12** weiterreagiert (Schema 2).

Außerdem führten wir Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen mit Poly(HAK) **4** ( $M_n = 12\,900 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 1.2) und mit den entsprechenden polymerbeschichteten AuNPs (Au@4\*) durch. Die vollständige Abwesenheit von charakteristischen Signalen der HAK-Einheit ( $\delta = 204 \text{ ppm}$ ,  $\delta = 78 \text{ ppm}$ ,  $\delta = 29 \text{ ppm}$ ) deutet auf einen kompletten Abbau der HAK-Einheit nach der Bestrahlung hin (Abbildung 3). Zudem identifizierten wir ein neues Signal bei  $\delta = 172 \text{ ppm}$ , das wir den Carboxylat- und Amid-Kohlenstoffatomen zuordneten, was die These von der Bildung des Polymers **12** unter den gewählten Bedingungen (Licht, NaOH, DMF) stützt.<sup>[39]</sup>

Die Oxidationsstufe der Gold-Nanopartikel wurde mit XPS bestimmt; diese Analyse zeigte die vollständige photochemische Reduktion der Goldionen zu Au<sup>0</sup>. Das XPS-Spektrum zeigt zwei Signale mit charakteristischen Bindungsenergien für Au<sup>0</sup> (Au4f<sub>7/2</sub>, Au4f<sub>5/2</sub>; siehe die Hintergrundinformationen). Weitere für Goldionen charakteristische Signale wurden nicht beobachtet.<sup>[5,40]</sup> Für größere ( $5.1 \pm 1.0$  nm; Tabelle 1, Nr. 4) und kleinere ( $2.5 \pm 0.7$  nm; Tabelle 1, Nr. 11) Gold-Nanopartikel wurden analoge Resultate erhalten.

Schließlich testeten wir die katalytische Aktivität der Gold-Nanopartikel (Au@4\*, 1 Mol-%) in der Oxidation von



**Abbildung 3.**  $^{13}\text{C}$ - $\text{J}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren von a) Poly-(HAK) 4 ( $M_n = 12\,900 \text{ g mol}^{-1}$ , PDI = 1.2) und b) dem entsprechenden polymerstabilisierten Au@4\*. Signalintensitäten normalisiert auf das Polystyrolrückgrat (ca. 44 ppm).

1-(4-Methoxyphenyl)ethan-1-ol zu 1-(4-Methoxyphenyl)-ethan-1-on unter der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2.5 Äquiv.) als Oxidationsmittel.<sup>[41]</sup> Nach 6 h Reaktionszeit bei 90 °C wurde das Keton quantitativ gebildet. Hervorzuheben ist, dass der Katalysator in Wasser dispergiert vorliegt und das Keton einfach und sauber durch Extraktion mit Dichlormethan isoliert werden kann. Die wässrige Phase mit Au@4\* wurde über drei Zyklen ohne signifikanten Verlust an katalytischer Aktivität wiederverwendet (Zyklen 1–3: 97%). Erst im vierten Zyklus wurde ein leichter Rückgang der Ausbeute beobachtet (91%).

Zusammengefasst haben wir eine effiziente lichtvermittelte Synthese von polymerstabilisierten AuNPs unter Verwendung von einfach herzustellenden Homo- und Copolymeren vorgestellt, die dabei auch als Reduktionsmittel dienen. Durch Photooxidation wurden die Polymere in Poly(carboxylat-co-amid)-Copolymere umgewandelt, welche die in situ hergestellten AuNPs stabilisieren. Durch Variation des pH-Wertes der Reaktionslösung und der Zusammensetzung sowie der Länge des Polymers konnte der Durchmesser der sphärischen AuNPs gezielt zwischen 1.5 nm und 9.6 nm eingestellt werden. Die AuNPs sind löslich in vielen organischen Lösungsmitteln und zeigen über Wochen keine Aggregation. Weiterhin sind sie wiederverwendbare Katalysatoren für die Oxidation von Benzylalkoholen.

Unsere Methode zur kontrollierten und programmierbaren AuNP-Synthese ist experimentell sehr einfach durchzuführen und somit ein „Instant“-Fertigungsprozess für AuNPs: Photoaktives Polymer,  $\text{Au}^{3+}$ -Salz und NaOH werden in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und für einige Minuten mit UV-Licht bestrahlt: Fertig! Isolieren erfolgt durch einfaches Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. Folglich sollte unser Prozess auch auf die Herstellung von polymerstabilisierten Nanopartikeln

anderer Metalle übertragbar sein. Experimente auf diesem Gebiet werden zurzeit durchgeführt.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 858) für die Finanzierung dieser Arbeit. Ebenfalls danken wir der Nanoanalytics GmbH, Münster, für die Durchführung von XPS-Messungen. Zudem danken wir einem anonymen Gutachter für viele hilfreiche Kommentare.

**Stichwörter:** Gold · Kontrollierte radikalische Polymerisation · Metall-Nanopartikel · Photochemie · Radikale

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12612–12617  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12803–12808

- [1] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458.
- [2] a) H. S. Oh, S. Liu, H. S. Jee, A. Baev, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17346–17348; b) S. Zeng, X. Yu, W.-C. Law, Y. Zhang, R. Hu, X.-Q. Dinh, H.-P. Ho, K.-T. Yong, *Sens. Actuators B* **2013**, *176*, 1128–1133.
- [3] T. Sun, Y. S. Zhang, B. Pang, D. C. Hyun, M. Yang, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12320–12364; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12520–12568.
- [4] a) M. Stratakis, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4469–4506; b) Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2467–2505.
- [5] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [6] a) L. M. Liz-Marzán, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 16–18; b) N. G. Bastús, J. Comenge, V. Puntes, *Langmuir* **2011**, *27*, 11098–11105; c) M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346; d) I. Pastoriza-Santos, R. A. Alvarez-Puebla, L. M. Liz-Marzán, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4288–4297; e) A. Jimenez-Ruiz, P. Perez-Tejeda, E. Grueso, P. M. Castillo, R. Prado-Gotor, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9596–9609.
- [7] a) M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791; b) T. Sakai, P. Alexandridis, *Langmuir* **2004**, *20*, 8426–8430; c) T. K. Sau, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8648–8649.
- [8] M. K. Corbierre, N. S. Cameron, R. B. Lennox, *Langmuir* **2004**, *20*, 2867–2873.
- [9] a) S. Singh, D. V. S. Jain, M. L. Singla, *Anal. Methods* **2013**, *5*, 1024–1032; b) D. F. Yancey, E. V. Carino, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10988–10989.
- [10] a) K. L. McGilvray, J. C. Scaiano, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Bd. 2, 3 Aufl. (Hrsg.: A. Griesbeck, M. Oelgemöller, F. Ghetti), CRC-Press, Boca Raton, **2012**, S. 881–910; b) M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2089–2097; c) T. Itakura, K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir* **1995**, *11*, 4129–4134.
- [11] a) J. Shan, H. Tenhu, *Chem. Commun.* **2007**, 4580–4598; b) P. Xu, X. Han, B. Zhang, Y. Du, H.-L. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1349–1360.
- [12] a) M. Stamm, J.-U. Sommer, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 260–261; b) A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, *Science* **2006**, *314*, 1107–1110.
- [13] a) C. Xiao, S. Chen, L. Zhang, S. Zhou, W. Wu, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11751–11753; b) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Langmuir* **2002**, *18*, 2888–2894; siehe auch Lit. [10c].
- [14] a) T. Azzam, A. Eisenberg, *Langmuir* **2007**, *23*, 2126–2132; b) L. Longenberger, G. Mills, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 475–478.

- [15] C.-U. Lee, D. Roy, B. S. Sumerlin, M. D. Dadmun, *Polymer* **2010**, *51*, 1244–1251.
- [16] A. Buonerba, C. Cuomo, S. Ortega Sánchez, P. Canton, A. Grassi, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 709–715.
- [17] K. Kusolkamabot, P. Sae-ung, N. Niamnont, K. Wongravee, M. Sukwattanasinitt, V. P. Hoven, *Langmuir* **2013**, *29*, 12317–12327.
- [18] J. P. Hermes, F. Sander, U. Fluch, T. Peterle, D. Thompson, R. Urbani, T. Pfohl, M. Mayor, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14674–14677.
- [19] a) L. Gomez, V. Sebastian, S. Irusta, A. Ibarra, M. Arruebo, J. Santamaría, *Lab Chip* **2014**, *14*, 325–332; b) J. Shan, M. Nuopponen, H. Jiang, T. Viitala, E. Kauppinen, K. Kontturi, H. Tenhu, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2918–2926; c) H. Tsunoyama, H. Sakurai, Y. Negishi, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374–9375.
- [20] K. Dietligner, A. Braig, A. Ricci, *Photochemistry*, Bd. 38 (Hrsg.: A. Albini), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2011**, S. 344–368.
- [21] J. C. Scaiano, K. G. Stamplecoskie, G. L. Hallett-Tapley, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4798–4808.
- [22] K. L. McGilvray, M. R. Decan, D. Wang, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15980–15981.
- [23] A. Mardyukov, A. Studer, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 94–101.
- [24] Zu Polymeren, die als Reduktionsmittel und Stabilisator dienen, vgl. Lit. [7b] und [14b]; siehe auch: a) C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Pardinas-Blanco, M. A. López-Quintela, *Langmuir* **2006**, *22*, 7027–7034; b) S. Kracht, M. Messerer, M. Lang, S. Eckhardt, M. Lauz, B. Grobety, K. M. Fromm, B. Giese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2912–2916; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2954–2958; c) P. Alexandridis, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 15–28.
- [25] V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126.
- [26] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133–1142.
- [27] a) Z. Shi, F. Guo, Y. Li, Z. Hou, *J. Polym. Sci. Part A* **2015**, *53*, 5–9; b) M. Aslam, L. Fu, M. Su, K. Vijayamohanan, V. P. Dravid, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1795–1797; c) Z. He, A. Zhong, H. Zhang, L. Xiong, Y. Xu, T. Wang, M. Zhou, K. Huang, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10220–10225.
- [28] a) M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656; b) H. Häkkinen, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455; c) T. Peterle, A. Leifert, J. Timper, A. Sologubenko, U. Simon, M. Mayor, *Chem. Commun.* **2008**, 3438–3440; d) J. Liu, N. Ruffini, P. Pollet, V. Llopis-Mestre, C. Dilek, C. A. Eckert, C. L. Liotta, C. B. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 8174–8179.
- [29] Y. Saito, H. Yabu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3743–3746.
- [30] Z. Wang, B. Tan, I. Hussain, N. Schaeffer, M. F. Wyatt, M. Brust, A. I. Cooper, *Langmuir* **2007**, *23*, 885–895.
- [31] S. Chen, J. M. Sommers, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8816–8820.
- [32] M. Yoo, S. Kim, J. Lim, E. J. Kramer, C. J. Hawker, B. J. Kim, J. Bang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3570–3575.
- [33] a) I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 679–688; b) T. Sakai, P. Alexandridis, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7766–7777; siehe auch Lit. [7b], [14b], [24a] und [24c].
- [34] a) S. Jockusch, M. S. Landis, B. Freiermuth, N. J. Turro, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1619–1626; b) M. L. Marin, K. L. McGilvray, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16572–16584.
- [35] Im Standardexperiment haben wir die Reaktionslösung immer 5 Minuten bestrahlt. Kontrollexperimente zeigten, dass sich die Größe der Partikel nach zwei Minuten Bestrahlung nicht mehr verändert.
- [36] a) D. V. Goia, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 451–458; b) D. V. Goia, E. Matijević, *Colloids Surf. A* **1999**, *146*, 139–152.
- [37] P. S. Rao, E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1287–1294.
- [38] a) H. Zhang, R. Shi, A. Ding, L. Lu, B. Chen, A. Lei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12542–12545; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12710–12713; b) H. Matsubara, C. T. Falzon, I. Ryu, C. H. Schiesser, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1920–1926.
- [39] a) T. Ishizone, S. Wakabayashi, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5015–5022; b) T. Ishizone, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2895–2901.
- [40] X. Zhang, H. Shi, B.-Q. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7132–7135; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7294–7297.
- [41] a) J. Ni, W.-J. Yu, L. He, H. Sun, Y. Cao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Green Chem.* **2009**, *11*, 756–759; b) G. L. Hallett-Tapley, M. J. Silvero, M. González-Béjar, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10784–10790; c) G. L. Hallett-Tapley, M. J. Silvero, C. J. Bueno-Alejo, M. González-Béjar, C. D. McTiernan, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12279–12288.

Eingegangen am 5. Juni 2015,  
veränderte Fassung am 20. Juli 2015  
Online veröffentlicht am 28. August 2015