

Zusammenfassender Bericht zum Projekt:

**Ultrafeine Metallnetzwerke durch Mineralisation von (Edel) Metallen in
supramolekularen Organogelen**

im Rahmen eines Max-Buchner Forschungsstipendiums (MBFST-Kennziffer 2370)

Projektbearbeiter: Yvonne Noppeney, André Koch

Projektbetreuer: Uwe Beginn

Berichtszeitraum: 1.7.2003 – 30.6.2005

Projektbeschreibung

Poröse Metalle vereinigen Porosität, große innere Oberflächen, eine geringe Dichte sowie niedrige Wärmeleitfähigkeit mit metalltypischen Eigenschaften wie hoher Steifigkeit / Festigkeit und elektrischer Leitfähigkeit. Sie finden industriell Anwendung als Siebe, Filter und Membranen, als Trägermaterialien für Katalysatoren oder sie sind selbst katalytisch aktiv. Weitere Anwendungsgebiete betreffen Schallschutzschichten, Schock- / Stoßabsorber oder Elektrodenmaterialien in der Elektrochemie.^[1]

Ziel des Projekts ist die Herstellung mesoporöser Metallnetzwerke mit hoher Porosität und großer innerer Oberfläche. Die metallischen Netzwerke sollen durch Reduktion von (Edel)-Metallverbindungen im Inneren von supramolekularen Organogelen erzeugt werden. Organogele bestehen zu 90 – 99 % aus einer fluiden Komponente, die durch ein Netzwerk aus supramolekularen Fasern von makroskopischer Länge und 10 – 100 nm Durchmesser fixiert wird.^[2] In der fluiden Phase sollen gelöste Metallprecursoren reduziert werden,^[3] woraufhin sich die entstehenden metallischen Nanopartikel auf dem Netzwerk ablagern. Dadurch werden die Gelfasern mit einem Metallüberzug versehen, wodurch ein metallisches Netzwerk mit großer innerer Oberfläche erzeugt wird. Die Projektarbeiten gliederten sich daher in (i) die Synthese geeigneter Gelatoren und (ii) Experimente zur Metallabscheidung in den erhaltenen Gelen.

Projektarbeiten:

(1) Synthese von metallbindenden Organogelatoren

Das erste Ziel der Arbeit war die Synthese von niedermolekularen Organogelatoren, welche organische Lösungsmittel in geringen Konzentrationen (< 5 wt%) physikalisch gelieren. Dabei assoziieren die Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu Fasern und bilden so ein dreidimensionales, perkolierendes Netzwerk aus. In den entstehenden Kavitäten des Netzwerks wird das Lösungsmittel immobilisiert was makroskopisch zur Gelierung führt. Als Gelator wurden Bis[alkoxybenzoylsemicarbazid]^[4] verwendet, die abhängig von Substitutionsmuster und Molekülform exzellente Gelierungseigenschaften aufweisen. Der Mittelteil der Moleküle besteht aus polaren Semicarbazid-Molekülbausteinen und verursacht eine physikalische Anbindung zu benachbarten Molekülen über Wasserstoffbrückenbindungen. Die Endgruppen der Moleküle werden aus unpolaren, langkettigen Alkylketten gebildet, welche für eine einstellbare Löslichkeit der Moleküle in dem zu gelierenden Medium sorgen (Abb.1). Die Gelierung ist zudem thermoreversibel, d.h. bei Erwärmung brechen die Wasserstoffbrückenbindungen partiell auf und das Gel verflüssigt sich. Beim Abkühlen der Probe formieren sich die Bindungen erneut. Monosemicarbazide (Abb.1, DMSC-n) sind synthetisch leichter zugänglich, weisen aber geringere Gelierungsfähigkeiten als die Bis[semicarbazid]e auf: Ihre minimalen Gelkonzentrationen überschreiten die der Bis[semicarbazid]e und auch die Gelschmelztemperaturen der DMSC – Gele sind geringer.

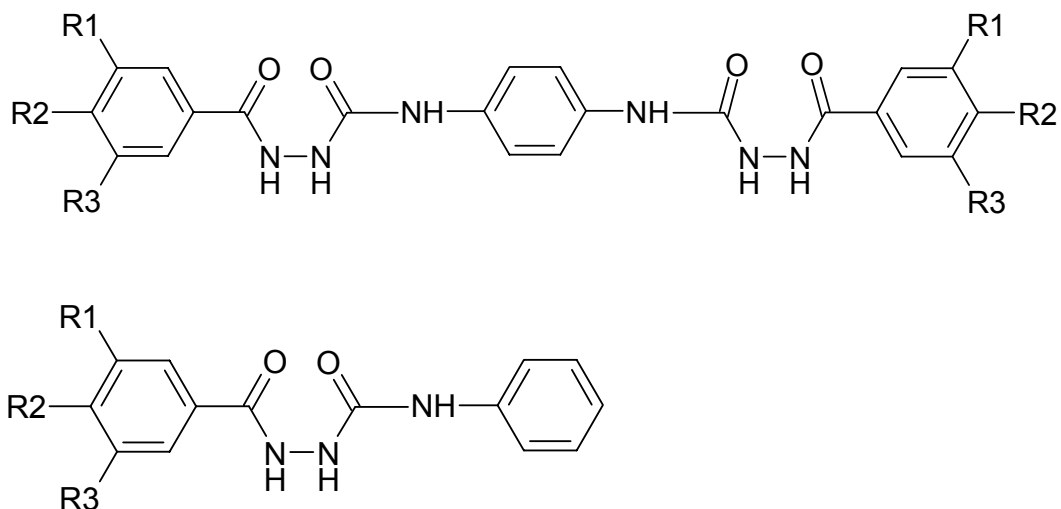


Abb.1: Allgemeine Strukturformel eines Bis[semicarbazid] (=DBSC-n) und eines Monosemicarbazid (DMSC-n) Gelators ($R = C_nH_{2n+1}$ ($6 < n < 14$)).

Gele aus Bis[semicarbazid] Gelatormolekülen sind gegenüber thermischer Belastung bis zu 180 °C sehr stabil, weil pro Molekül bis zu 12 Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Molekülen ausgebildet werden können. Daher erschienen die supramolekularen Semicarbazidfasern als Träger-Gruppierung zur Abscheidung von Metallpartikeln sehr gut geeignet. Die Alkylketten sind auf der Oberfläche der supramolekularen Fasern angeordnet, wodurch der polare Moleküllern gegen das unpolare Lösungsmittel abgeschirmt ist. Mit diesen „unfunktionalisierten Gelatoren“ wurden erste Metallabscheidungsversuche durchgeführt (vergl. Abschnitt 2).

Da die Alkylketten chemisch wenig reaktiv sind und auch die Elektronendichte in der Peripherie der Fasern nur sehr gering ist, wurden funktionale Organogelatoren synthetisiert, welche Funktionalitäten an den Endgruppen tragen, die eine erhöhte Wechselwirkung der supramolekularen Gelfaser mit dem Metallvorläufer (z.B. $[\text{AuCl}_4]^- [\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+$) induzieren. Es wurden Gelatoren mit Alkylketten-terminalen Doppelbindungen und Hydroxygruppen hergestellt (s. Abb. 2). Weil elementares Gold leicht stabile, kovalente Bindung zu Schwefelatomen von Thiolen, Thioethern oder Disulfiden ausbildet, wurde versucht einen Gelator aufzubauen,

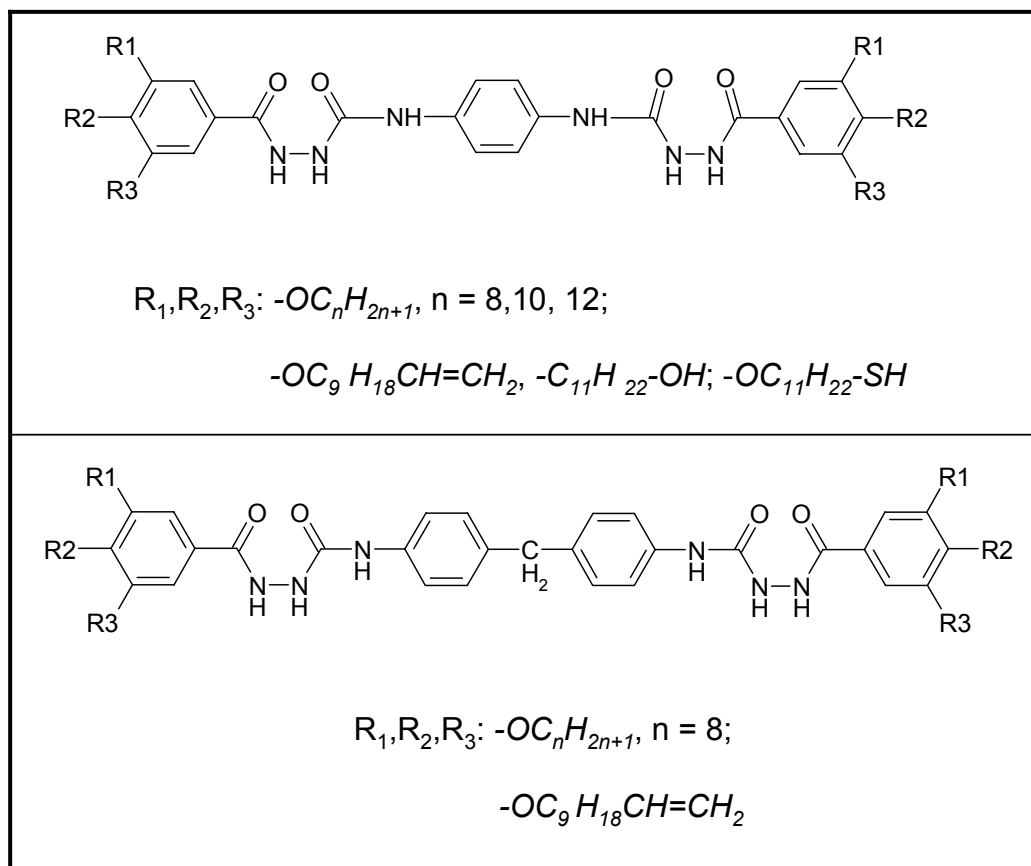


Abb. 2: Synthetisierte Bis[alkoxybenzoylsemicarbazid] - Organogelatoren

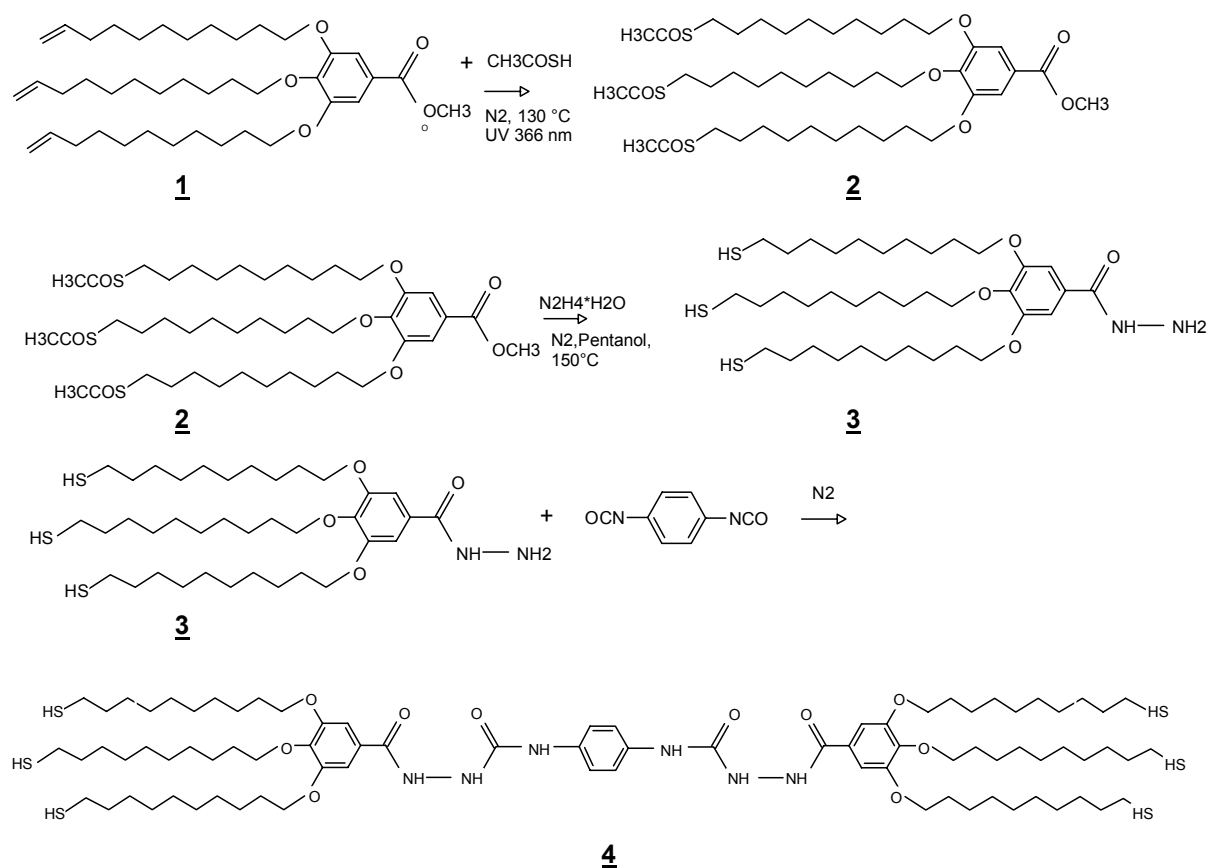


Abb. 3: Reaktionsschema der Synthese des hexathiofunktionalisierten Semicarbazids DBSC-SH (**4**)

der Thiolgruppen an den Enden der Alkylketten aufweist. Auf diese Weise sollen auf der Gelfaser feste Anbindungspunkte für das Gold erzeugt werden und dadurch die homogene Bedeckung der Faser mit Goldpartikeln bei hohen Belegungsdichten ermöglicht werden. In Abbildung 2 sind alle synthetisierten Gelatoren zusammengefasst.

Die Synthese des thiolhaltigen Semicarbazids war aufwendig und hatte unter striktem Sauerstoffausschluss zu erfolgen. In Abbildung 3 ist das Reaktionsschema skizziert: Im ersten Schritt wurde [3,4,5-Tris(undecenyloxy)benzoesäuremethylester (**1**) mit Thioessigsäure unter Bildung von [3,4,5-Tris(thioacetyloxy)benzoesäuremethylester (**2**) zur Reaktion gebracht. In Gegenwart von Hydrazinmonohydrat wird die Esterfunktion zum Monoacylhydrazin hydrazinolytisch, gleichzeitig werden die endständigen Thioacetat-Schutzgruppen abgespalten, wodurch terminale Thiolgruppen entstehen (**3**). Das Zwischenprodukt (**3**) stellt bereits einen interessanten multifunktionellen Baustein dar, der auch in anderen Projekten – etwa zur Oberflächenfunktionalisierung von Gold – eine wichtige Rolle spielen kann. Durch Testreaktionen mit Phenylisocyanat wurden die Reaktionsbedingungen ermittelt, unter denen die Monoacyl-

hydrazinfunktion des Bausteins **3** selektiv zum Semicarbazid abreagiert, ohne die Thiolgruppen mit umzusetzen. Im letzten Reaktionsschritt wurden dann zwei Thiolhydrazinmoleküle (**3**) mit 1,4-Phenylendiisocyanat unter Bildung von Phenyl-1,4-bis[3,4,5-tris(11-thioundecyl-1-oxy)benzoyl]semicarbazid (**4**) gekoppelt.

Gelierungstests zeigen, dass Semicarbazidorganogelatoren mit endständigen Hydroxy- und Thiolgruppen ihre Gelbildungsfähigkeiten weitgehend eingebüßt hatten. In den Lösungen der funktionalen Gelatoren entstanden zwar lokal Gelbröckchen, aber der einheitliche Verbund, der das gesamte Lösungsmittel zu einem Gel immobilisiert und verfestigt hat, war nicht mehr gegeben. Eventuell ist dies dadurch zu erklären, dass durch das Einbringen der polaren Funktionalitäten in das Molekül die Amphiphilie des Moleküls geschwächt wird, da sich nun auch am Ende der Alkylketten polare Gruppen befinden, die sich an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligen können. Möglicherweise wird durch diesen Eingriff in das Wasserstoffbrückennetzwerk die strikte Ordnung der Moleküle in der Faserpackung gestört.

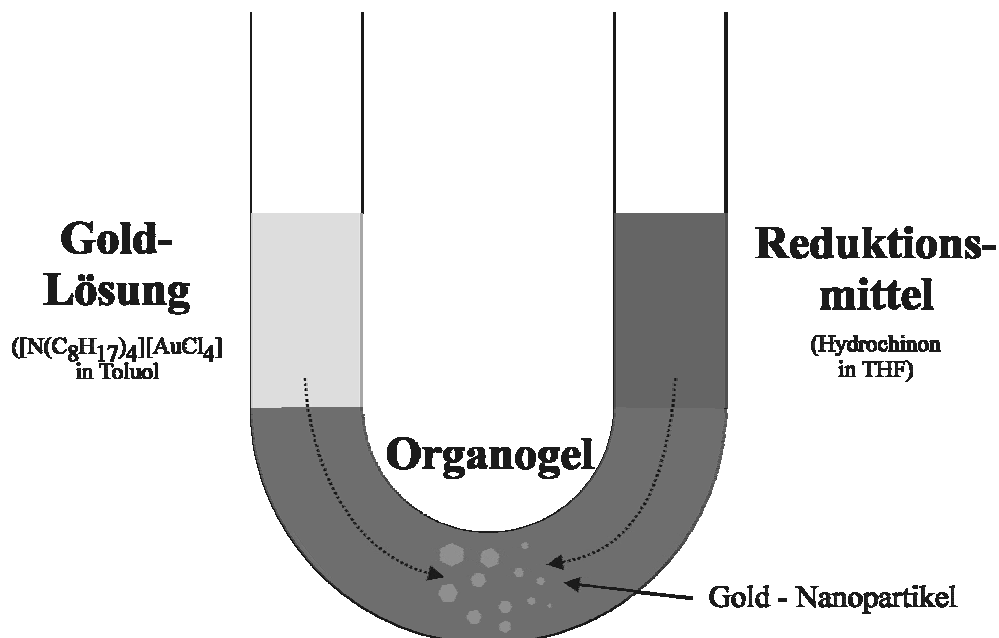
Durch Mischen der thiolhaltigen Verbindung **4** (= DBSC-SH) mit dem unfunktionalisierten Phenyl-1,4-bis[3,4,5-tris(octyloxyl)benzoyl]semicarbazid (= DBSC-8) Gelator konnte die Gelbildung jedoch wieder eingestellt werden. Mit 3 wt% einer Mischung von 3 Teilen DBSC-8 und 2 Teilen DBSC-SH wurde Toluol wieder geliert. Es ist hervorzuheben, dass die Thioalkylketten des DBSC-SH länger sind als die Octylgruppen des DBSC-8. Daher steht zu erwarten, dass die Thiolgruppen aus der Oberfläche der Semicarbazid-Gelfasern herausragen und somit besonders gut zugänglich sein könnten.

(2) Metallabscheidung in Organogelen

Die Metallabscheidung in Organogelen wurde an Gold - Precursoren untersucht, weil dieses Edelmetall leicht reduzierbar ist. Im ersten Schritt wurde nach einer Goldverbindung gesucht, die in ausreichenden Mengen in den von den Semicarbazid - Organogelatoren gelierbaren Lösungsmitteln (Aromaten und Alkylaromaten) gelöst werden kann. Die Versuche wurden schließlich mit Tetraoctylammoniumtetrachloraurat ($[N(C_8H_{17})_4][AuCl_4]$) durchgeführt, welches leicht aus Goldsäure und Tetraoctylammoniumhydroxyd erhältlich ist.^[5]

In einer ersten Versuchsserie wurden in der Krümmung eines U-Rohres Organogele aus DBSC-8 in Toluol hergestellt. Die Gele wurden auf der einen Seite mit einem Reduktionsmittel (Hydrochinon / THF), auf der anderen Seite mit einer goldhaltigen Lösung (12.5 mM $[N(C_8H_{17})_4][AuCl_4]$ in Toluol) überschichtet. Die Reaktanden diffundierten kontinuierlich in

das Gel hinein und trafen sich in der Interdiffusionszone, wo der Goldprecursor zu elementarem Gold reduziert wurde. Die entstandenen Partikel aus metallischem Gold adsorbierten bevorzugt an das Faser-Netzwerk des Gels, um auf die Weise ihre Oberflächenenergie zu reduzieren. Die Partikelgröße und die Belegungsdichte der Fasern mit Goldpartikeln hängen bei diesem Versuchsaufbau von der Position in der Interdiffusionszone ab, weil die Reduktionsgeschwindigkeit, die vom Verhältnis Goldprecursorkonzentration zu Konzentration des Reduktionsmittels abhängt, im Diffusionsraum von Ort zu Ort variiert. Auf der der Goldlösung zugewandten Seite des Gels entstanden wenige Goldpartikel mit Durchmessern von 10 – 30 nm, während auf der dem Reduktionsmittel zugewandten Seite des Gels extrem feinteilige Goldablagerungen beobachtet wurden.



Schema 1: Mineralisation von Gold – Nanopartikeln durch Eindiffusion der Reaktanden in ein Organogel.

Diese Versuche zeigten, dass Goldpartikel in Organogelen bevorzugt auf die Gelfasern adsorbieren und dass die Größe der Goldteilchen auf den Nanometerbereich beschränkt bleibt. In Kontrollexperimenten ohne Organogel fielen erwartungsgemäß makroskopische Goldpartikel in Form eines schwarzen Niederschlages aus.

Zwei unterschiedliche Versuchsansätze wurden verfolgt, um die Metallvorläuferlösung [N(C₈H₁₇)₄][AuCl₄] in das Gel einzubringen um die auf diese Weise goldbeladenen Gele im Anschluss chemisch oder photochemisch zu reduzieren.

- (i) „Diffusionsmethode“: DBSC-8/Toluol Gele wurden mit der Goldvorläuferlösung im Dunkeln überschichtet, wodurch es dem Goldsalz ermöglicht wurde, in das Gel einzudiffundieren.
- (ii) „Gelierungsmethode“: In einem alternativen Ansatz wurde die Goldvorläuferlösung mit einer hochkonzentrierten DBSC-8 Gelatorlösung gemischt und damit direkt geliert.

Durch beide Verfahren konnten goldbeladene Gele erzeugt werden, wobei es bei beiden Methoden sporadisch zu einem Zusammenbruch des Gelnetzwerks und damit zu einer Verflüssigung des Gels kam. Die Ursachen für das statistische Verhalten der Unverträglichkeit von Gel und Goldprecursor sind noch nicht bekannt. Die Fasermorphologie wurde jedoch in beiden Fällen durch die Anwesenheit des Edelmetallvorläufers deutlich verändert. Offenbar werden die assoziierenden Molekülteile der Semicarbazide nicht vollständig gegen die Metallprecursoren abgeschirmt, so dass die ionischen Bestandteile der Goldverbindung das Wasserstoffbrückennetzwerk beschädigen können.

In allen Fällen, in denen die Gelstruktur der Goldbeladung standhielt, konnten Reduktionsversuche durchgeführt werden. Die Reduktion erfolgte entweder durch nachträgliches Eindiffundieren eines Reduktionsmittels (gesättigte Lösung von 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon in Toluol) oder durch UV Bestrahlung der Gele. Im Falle der UV Bestrahlung wurden höhere

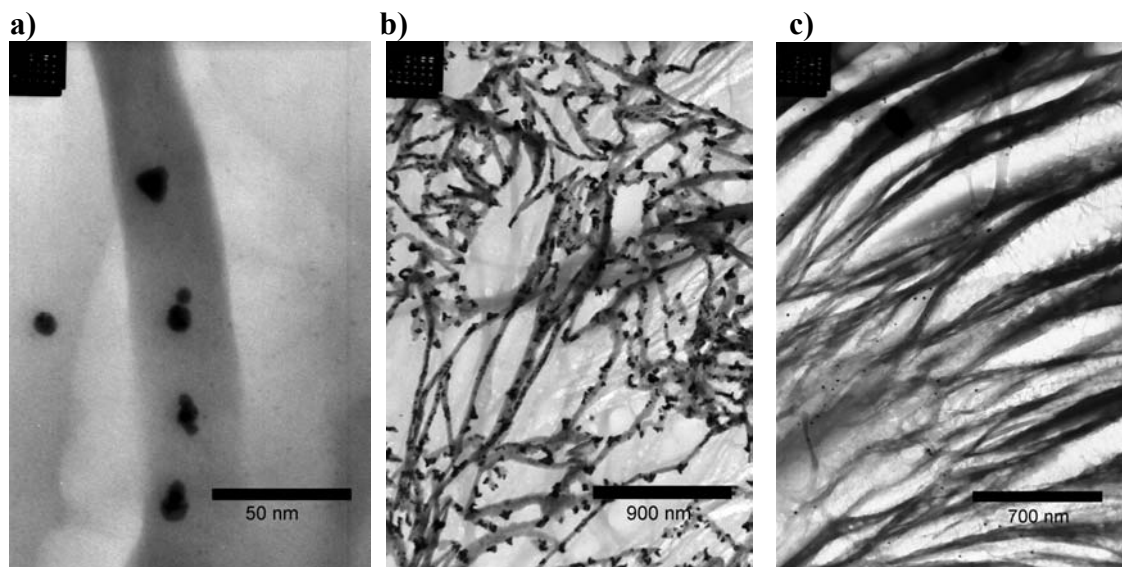


Abb. 4: Gold-Nanopartikel, wie sie an verschiedenen Orten in der Interdiffusionszone eines DBSC-8 Organogels erhalten werden (a: der Goldlösung zugewandte Seite, b: Mitte der Zone, c: dem Reduktionsmittel zugewandte Seite, Goldlösung: 20 mM $[N(Oc)_4][AuCl_4]$ in Toluol, Reduktionslösung: Hydrochinon_{ges.} in THF, Gel: 2 wt% DBSC-8 in Toluol)

Belegungsdichten erhalten als durch Anwendung der chemischen Reduktion. Außerdem führt das Einbringen des Reduktionsmittels in das Gel zu labileren Gelen. Die Belegungsdichte der Fasern mit Goldpartikeln war im Fall der Gelierungsmethode höher als bei Anwendung der Diffusionsmethode.

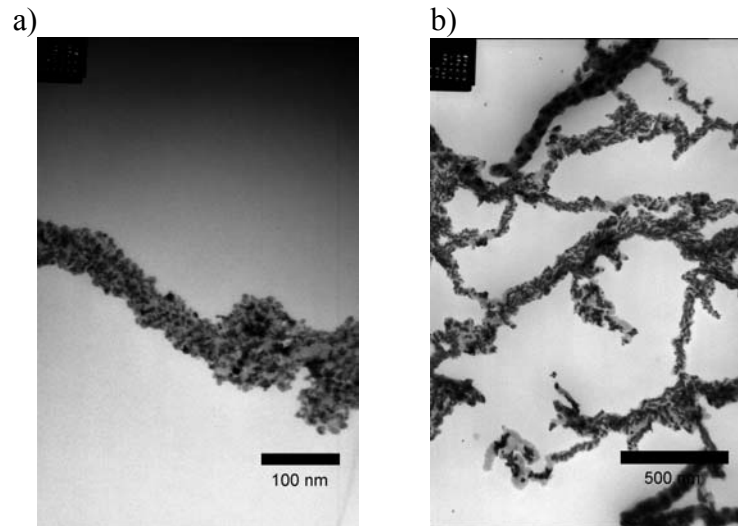


Abb. 4: Gold-Nanopartikel, wie sie durch UV-induzierte Reduktion von $[N(C_8H_{17})_4][AuCl_4]$ in DBSC-8 / Toluol Gelen erhalten werden (5wt% DBSC6 in Toluol, 25 mM $[N(C_8H_{17})_4][AuCl_4]$, „Gelierungsmethode“, UV-Reduktion).

Die vollständige photochemische Reduktion der goldbeladenen Gele durch UV Bestrahlung erwies sich ohne Zugabe eines zusätzlichen Reduktionsmittels als schwierig. Es scheint, dass der Goldvorläuferkomplex nicht genügend Elektronen von der Gelkomponente erhält oder dass die NR_4^+ – Einheit die Elektronenübertragung auf das Goldatom für eine photochemische Reduktion der Gold(III)-Ionen zu elementarem Gold unterbindet. Aus methodischen Gründen ist die Zugabe eines reduzierend wirkenden Stoffes vor der Gelierung unerwünscht (das Gold würde makroskopische Kristallite bilden),- nach der Gelierung aber nicht mehr ohne Weiteres möglich.

Zur Umgehung des Problems wurden den Gelatoren Radikalinitiatoren^[6] zugemischt, die erst bei UV-Bestrahlung oder beim Erhitzen in Radikale zerfallen und somit dem Goldprecursor Elektronen für eine Reduktion zugänglich machen können. Auf diese Weise erreicht man, dass das potentielle Reduktionsmittel direkt im Gel vorhanden ist, aber erst aktiv werden kann, wenn ein goldbeladenes Gel entstanden ist. Bei den untersuchten elektronenliefernden Substanzen handelte es sich um den Photoinitiator Benzoinmonomethylether (= BME) und

die thermisch labilen Verbindungen Benzoylperoxid (=BPO), bzw. Azobis(isobutyronitril) (=AIBN).

Als besonders wirksame Substanz erwies sich Benzoinmonomethylether. Der Photoinitiator konnte dem DBSC-8/Toluol-System bis zu einer Konzentration von 0,6 wt% (25 mM) zugesetzt werden, ohne dass die Gelierfähigkeiten zu stark beeinflusst wurden. In Vorversuchen konnte bereits festgestellt werden, dass die Anwesenheit von BME und Benzoylperoxid die Reduktionsrate von Au(III) zu elementarem Gold erhöht. Ob die Anwesenheit der Photoinitiatoren im goldbeladenen Gel zu einer Erhöhung der Bedeckung der Gelfasern mit Goldpartikeln führt, ist noch nicht vollständig ausgewertet. So ergeben sich interessante Möglichkeiten, die Reduktion entweder photochemisch oder durch Tempern der Proben zu erreichen.

Zusammenfassung

Im Rahmen der von der Max-Buchner Stiftung finanzierten Arbeiten konnten eine Reihe von funktionalen und nicht-funktionalen Bis[alkoxybenzoyl]semicarbazid – Gelatoren hergestellt und bezüglich ihrer Gelierungseigenschaften charakterisiert werden.

Weiterhin wurde die Metallabscheidung in Organogelen am Modellfall Gold in Bis[octyloxybenzoyl]semicarbazid / Toluol - Gelen untersucht. Die Versuche mit diesem unfunktionalen Gelator zeigen, dass es möglich ist, Goldpartikel auf den Fasern supramolekularer Organogele abzuscheiden. Allerdings ist die Belegungsdichte nicht hoch genug, um zu elektrisch leitfähigen Metallnetzwerken zu gelangen.

In weiterführenden Arbeiten wird untersucht werden, ob diese Ergebnisse durch den Einsatz von funktionalen Gelatoren verbessert werden können. Es ist festzustellen, ob z.B. unter Anwendung des Thiol-Gelators (**4**) eine einheitlichere Bedeckung der Fasern mit Goldpartikeln zu erzielen ist.

ABSTRACT:

Es wird ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von mesoskopischen Metallnetzwerken mit großen inneren Oberflächen vorgestellt. Das Verfahren beruht auf der Reduktion von (Edel-)Metallen in supramolekularen Organogelen, wobei *in-situ* gebildete metallische Nanopartikel auf den Oberflächen der Gelfasern adsorbieren. Die Nanopartikel sind nicht von einer Surfactanthülle umgeben und können potentiell zu geschlossenen Metallnetzwerken zusammenwachsen. Die Synthesen funktionaler Gelatoren, sowie Experimente zur Abscheidung von Gold in Toluol/Bis[alkoxybenzoylsemicarbazid] Organogelen werden beschrieben.

Referenzen

- [1] (a) T. W. Clyne, "Composites: MMC, CMC, PMC" in "Encyclopædia of Materials: Science and Technology", § 3.7.12 - A. Mortensen (ed.), Elsevier, **2001**.
(b) P. Asholt, "Manufacturing of Aluminium Foams from PMMC Melts, Material Characteristics and Properties" in "Metal Foams" (J. Banhart, ed.), p. 27 – 37, MIT Publishing, Bremen, **1997**.
- [2] (a) P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **97**, 3133 (1997),
(b) H.-J. Fuhrhop and J. Köning, *Membranes and Molecular Assemblies: the synergetic Approach*, ed. J. F. Stoddart, RSC, Oxford, **1994**
- [3] G. Beck, H.-H. Beyer, W. Gerhartz, J. Haußelt, U. Zimmer (Red.), „Edelmetall – Taschenbuch“, (Degussa AG, Hrsg.), 2. Aufl., S. 307 ff, Hüthig – Verlag, Heidelberg **1995**
- [4] U. Beginn, B. Tartsch, *Chem. Commun.* **2001**, 1924.
- [5] „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, Band „Gold“, B3, System.-Nr. 62, 8. Aufl., S. 693ff, Verlag Chemie, Weinheim **1971**.
- [6] G. Odian, „Principles of Polymerization“, S. 224ff, 3. Auflage, Wiley-Interscience **1991**