

Abstract

The synthesis of water-soluble gold nanoparticles was primarily reported by Turkevich *et al.* using HAuCl_4 as the gold source and trisodium citrate as reducing as well as protecting agent. Given the ever-increasing interest in the synthesis, functionalization and application of gold nanoparticles, a number of methods have been developed to perform size and shape-controlled products of gold nanostructures. In majority of the reports, HAuCl_4 remained the favored starting material due to its ready availability, despite the limitation of less control over nucleation process and possible chloride contamination in the resulting particles.

In order to achieve a more efficient precursor-to-nanostructure transformation, one of the objectives of this work was to develop new molecular precursors for the syntheses of gold and goldsilver alloy nanoparticles. For this purpose, synthesis and hydrolytic decomposition of $[\text{NMe}_4][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ were precisely investigated leading to a reproducible fabrication of monodisperse gold nanoparticles by facile microwave assisted hydrolysis. All intermediates formed during the decomposition process were identified by spectroscopic methods to elucidate the chemical transformation. The uncoated and chloride-free nanoparticles were stabilized by different sulfur containing ligands and appear to be of high interest for biomedical and catalytic applications. The stability of such nanoparticles was studied in cooperation with FU Berlin and showed a high resistance under different simulated biochemical conditions (small nucleophiles, high salt concentrations, and exchanging molecules).

Furthermore, a novel series of single-source precursors for Au-Ag alloy nanoparticles were synthesized. The silver aurate $[\text{Ag}(\text{Py})_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ exhibited an extremely light-sensitive behavior decomposing into elemental silver and the gold(II)-derivative, $[\text{Au}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{Py}]_2$, which represents the first gold(II)-perfluoroalkyl species with a significantly short Au-Au bond of 250.6 pm.

Microwave assisted hydrolytic decomposition of $[\text{Ag}(\text{Py})_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$, $[\text{Ag}(\text{biPy})_x][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ and $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ led to monodisperse and reproducible Au-Ag alloyed nanoparticles. The phosphine-stabilized silver aurate derivatives,

namely $[\text{Ag}(\text{P}^t\text{Bu})_3]_2[\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ and $[\text{Ag}(\text{TPP})_4][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$, served as convenient precursors for the synthesis of alloy particles by hot-injection method.

Besides the synthesis of completely ligand-free metal nanoparticles, the chemical interaction between metallic nanomaterials and sulfur containing ligands was investigated by NMR spectroscopy. Incorporation of fluorine in the ligand back-bone allowed to study the metal-ligand interaction by ^{19}F -NMR spectroscopy. This enabled the demonstration of the strong coordinative bonding between ligands and material shown by changes in the chemical shift and signal broadening of the coordinating ligands.

Suspensions of gold nanoparticles were used as inorganic inks in a commercial printing machine to fabricate high-resoluted patterns. Such manufactured substrates could be successfully used as catalytic structures for regioselective growing of metal oxide nanowires by chemical vapor deposition of appropriated precursors.

Kurzzusammenfassung

Die Standardmethode zur Herstellung wasserlöslicher Gold-Nanopartikel wurde von Turkevich *et al.* entwickelt und verwendet Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4) als Goldquelle sowie Citrat-Anionen als Reduktions- und Schutzmittel. Angesichts des stetig wachsenden Interesses an Synthese, Funktionalisierung und Anwendung von Gold-Nanopartikeln wurden eine Reihe an Methoden entwickelt, um die Größe und Form nanoskaliger Goldmaterialien kontrollieren zu können. In nahezu allen Berichten blieb jedoch HAuCl_4 auf Grund der leichten Verfügbarkeit die molekulare Goldausgangsverbindung, trotz der Einschränkung einer limitierten Kontrolle über die Keimbildung und möglichen Chlorid-Verunreinigungen der resultierenden Goldmaterialien.

Um eine effizientere und sauberere Precursor-basierte Nano-Metallurgie zu ermöglichen, war die Synthese neuer molekularer Vorstufen für Gold und Goldsilberlegierungs-Nanopartikel eines der Ziele dieser Arbeit. Hierzu wurden die Synthese und hydrolytische Zersetzung der Verbindung $[\text{NMe}_4][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ präzise

untersucht und führten zu reproduzierbaren und monodispersen Gold-Nanopartikeln durch eine einfache hydrolytische Zersetzungsreaktion in einer Mikrowellenapparatur. Alle Zwischenstufen, die während der Zersetzung gebildet wurden, konnten durch verschiedene spektroskopische Untersuchungen identifiziert werden. Die „nackten“, Chlorid-freien Nanopartikel konnten durch den Einsatz schwefelhaltiger Liganden stabilisiert werden und sind von hohem Interesse für biomedizinische und katalytische Anwendungen. Die Stabilität dieser Nanopartikel wurde in Zusammenarbeit mit der FU Berlin untersucht und zeigte unter verschiedenen simulierten biochemischen Bedingungen (gegenüber kleinen Nukleophilen, hohen Salzkonzentrationen und austauschenden Molekülen) eine hohe Resistenz.

Desweiteren konnten auf Basis des Aurates eine Reihe neuer Single-Source-Precursoren für die Synthese von Goldsilberlegierungs-Nanopartikeln hergestellt werden. Das Silberaurat $[\text{Ag}(\text{Py})_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ zeigte hierbei eine hohe Lichtempfindlichkeit und zersetzte sich nach UV-Bestrahlung in elementares Silber und in das Gold(II)-Derivat, $[\text{Au}(\text{CF}_3)_2\text{Py}]_2$, welches die erste Gold(II)perfluoralkyl-Spezies darstellt und eine signifikant kurze Au-Au-Bindung von 250,6 pm aufweist.

Durch Mikrowellen-assistierte hydrolytische Zersetzung von $[\text{Ag}(\text{Py})_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$, $[\text{Ag}(\text{biPy})_x][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ und $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ konnten monodisperse und reproduzierbare Goldsilberlegierungs-Nanopartikel hergestellt werden. Die Phosphan-stabilisierten Silberaurate, $[\text{Ag}(\text{P}(\text{tBu})_3)_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$ und $[\text{Ag}(\text{TPP})_4][\text{Au}(\text{CF}_3)_2]$, konnten zudem als geeignete Single-Source-Precursoren zur Herstellung nanoskaliger Goldsilberlegierungs-Nanopartikel mittels Hot-Injection Verfahren eingesetzt werden.

Neben der Synthese „nackter“, Liganden-freier Metall-Nanopartikel wurde die chemische Wechselwirkung zwischen metallischen Nanomaterialien und schwefelhaltigen Liganden durch NMR-Spektroskopie analysiert. Der Einbau von Fluor in das Ligandensystem ermöglichte es die Metall-Ligand-Wechselwirkungen durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie zu untersuchen. Hierdurch konnte die starke koordinative Bindung zwischen Ligand und Material durch Änderungen der

chemischen Verschiebung und durch Signalverbreiterung der koordinierenden Liganden bewiesen werden.

Stabile kolloidale Goldlösungen wurden als anorganische Tinten in einem handelsüblichen Ink-Jet Printer zur Anfertigung hochaufgelöster Muster verwendet. Die bedruckten Substrate wurden anschließend erfolgreich als katalytische Strukturen für das regioselektive Wachstum metalloxidischer Nanodrähte durch chemische Gasphasenabscheidung eingesetzt.