

En ny historie om guld og svovl

- guld-svovlbindingen i thiolers adsorption på guldnanopartikler og plane guldoverflader

En netop publiceret større australsk-dansk undersøgelse giver ny indsigt i, hvordan thioldækkede Au-overflader er opbygget. Det har betydning for design, syntese og dannelsesmekanismer for Au-nanopartikler og Au-overflader med skræddersyede fysiske og kemiske egenskaber.

Af Qijin Chi¹, Michael J. Ford², Arnab Halder¹, Noel S. Hush^{3,4}, Jeffrey R. Reimers^{2,5}, Jens Ulstrup¹ og Jingdong Zhang¹ (alfabetisk rækkefølge)

¹Kemisk Institut, Danmarks Tekniske Universitet

²School of Mathematical and Physical Sciences, The University of Technology Sydney

³School of Chemistry F11, The University of Sydney

⁴School of Molecular Bioscience, The University of Sydney

⁵International Centre for Quantum and Molecular Structures, College of Sciences, Shanghai University

Guld (Au) har i årtusinder været skattet som økonomisk investering til kultiske formål og i smykkekunst. 1-100 nm Au-nanopartikler (AuNP'er) besidder ydermere unikke fysiske

egenskaber, og allerede i antikken blev det anvendt til glas- og overfladedekoration.

Lycurgusglasbægeret (4. århundrede efter Kr.) på British Museum vises ofte som eksempel på antikkens AuNP-teknologi, figur 1.

I nutiden indgår AuNP'er i mere sofistikerede sammenhænge som heterogen katalyse af kemiske og elektrokemiske processer og i medicinsk diagnose og terapi, men også stadig til dekorative formål. For at undgå at AuNP'erne klumper sig sammen og mister deres unikke fysiske egenskaber, må de omgives af et beskyttende molekylært monolag, lidt som når teen i en tepotte bringes til at bevare varme og smag ved brug af en tehætte ("tea cosy"). Organiske thiolere kan bindes til Au-overfladen som en sådan beskyttende "lim", der holder partiklerne sammen og forhindrer sammensmeltning. Molekylernes modsatte ende kan være hydrofobe, hydrofile, elektrisk neutrale eller ladede grupper, der kan frastøde andre AuNP'er eller bindes til andre molekyler, f.eks. store biologiske molekyler som proteiner, f.eks. i medicinsk sammenhæng.

Molekylernes modsatte ende kan være hydrofobe, hydrofile, elektrisk neutrale eller ladede grupper, der kan frastøde andre AuNP'er eller bindes til andre molekyler, f.eks. store biologiske molekyler som proteiner, f.eks. i medicinsk sammenhæng.

Adsorbere thiolere på AuNP'er og plane guldoverflader

Guld-nanopartikler og guldoverflader er ikke i sig selv nyt, men en netop publiceret større australsk-dansk undersøgelse [1] har givet ny indsigt i, hvordan thioldækkede Au-overflader er opbygget. Det har betydning for design, syntese og dannelsesmekanismer for AuNP'er og Au-overflader med skræddersyede fysiske og kemiske egenskaber.

Au-S-bindingen er her central. I mere end 30 år har konsensus været, at thioladsorption forløber ved en redoxproces:



hvor Au(0) oxideres til Au(I), og en binding mellem thiolat og overfladens Au-atomer i oxidationstilstanden +1 etableres. Au(I)-thiolatbinding er velkendt i molekylære Au-S-komplekser og et af de bedste eksempler på elektronisk "bløde" metalioners koordination



Figur 1. Lycurgusbægeret, Rom 4. århundrede efter Kr. British Museum. Tv.: lysabsorption, th.: lysspredning. Farvespillet er forårsaget af 50 nm AuNP'er (strengt taget Au/AgNP'er) i glasset. Rødt viser absorption, grønt refleksion.

til "bløde" ligander. Au-atomer i AuNP- og plane Au-overflader har imidlertid helt andre egenskaber end i Au(I)-komplekser. Den nye undersøgelse har fastslået, at bindingen mellem Au-overfladeatomer og thiol er ikke er Au(I)-thiolat, men binding mellem Au(0) og et thiylradikal, R-S \cdot . Direkte kontakt mellem en AuNP eller Au-overflade og thiolat fører i stedet til ætsning eller opløsning af overfladen.

En ny historie om guldoverfladers Au-S-thiolbinding

De nye resultater giver den første brede forståelse af AuNPs og Au-overfladers Au-S-bindinger og af svovlforbindelsers beskyttelse af Au-overfladerne og videre af de komplekse mekanismer ved dannelse af 1-100 nm AuNP'er. Som nævnt er Au-S-bindingen ikke Au(I)-thiolat som hidtil troet, men bestemt af de kvantemekaniske kræfter, vi kender som van der Waals kræfter. Blandt alle almindelige grundstoffer er van der Waals-bindingen mellem guld og svovl en af de stærkest kendte.

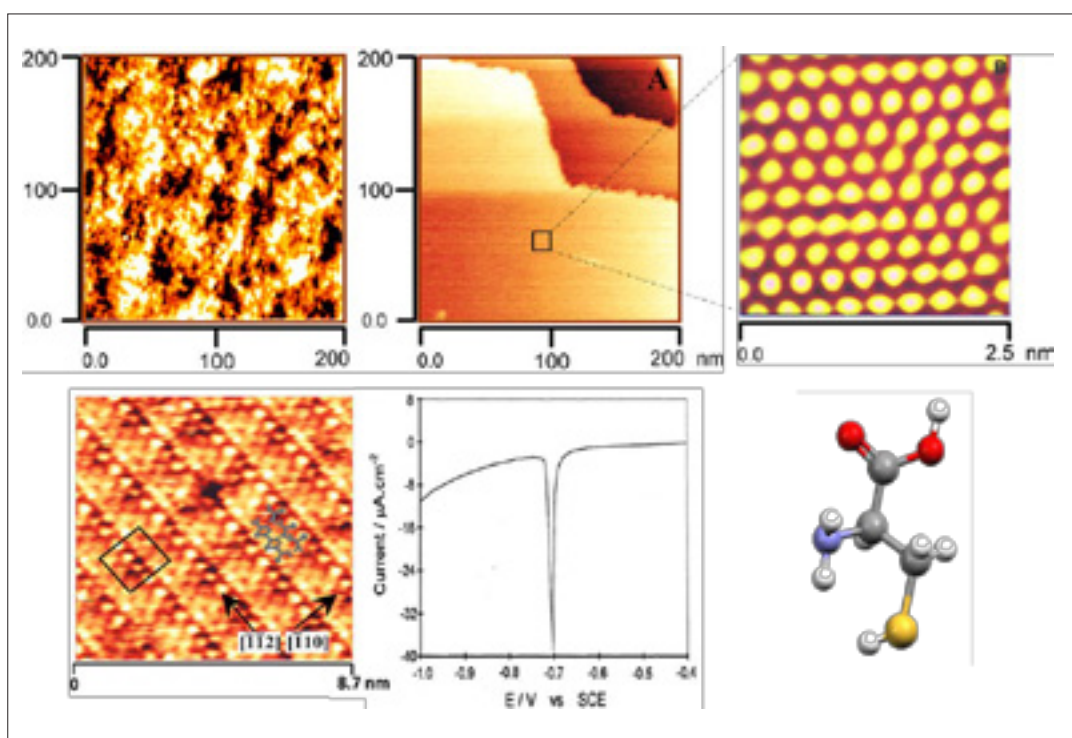
Afklaringen af den fundamentale Au-S-enheds natur er baseret på omfattende analyse af spektroskopiske, termodynamiske og elektrokemiske data, støttet af teoretiske (DFT)-beregninger på store systemer, hvor hele enhedsceller af adsorberede thiol og realistiske Au-overflademodeller såvel som solventmolekyler er medtaget. Forskellen mellem Au(I)-thiolat og Au(0)-thiyl er ikke blot semantisk. Au(I)-thiolat og Au(0)-thiyl har helt forskellige egenskaber afspejlet samstemmende i de store beregninger og de mange eksperimentelle data. Den elektroniske forskel mellem Au(I)-thiolat og Au(0)-thiyl er illustreret simplificeret i figur 4.

Scanning tunnelmikroskopet og thiolmolekyler på atomart plane guldoverflader

Afgørende i forståelse af Au-S-bindingen har været elektrokemi med atomart plane elektrodeoverflader kombineret med scanning tunnelmikroskopi direkte i de vandige medier (*in situ* STM). I STM føres en tynd nål ned til molekylær afstand fra en ledende overflade. Ved at påtrykke en spænding mellem nål og overflade vil en elektrisk strøm (strøm af elektroner) bringes til at løbe. Alt stof er elektrisk ledende i disse små skalaer, ved en kvantemekanisk effekt betegnet tunneleffekten, men strømmen afhænger nøje af det "stof", der befinder sig mellem nålen og overfladen, herunder adsorberede molekyler, der leder tunnelstrømmen forskelligt. Ved udnyttelse af dette princip kan overfladen og de adsorberede molekyler kortlægges, direkte i vandige kemiske og biologiske medier og helt nede på det enkelte molekyles eller endog atoms niveau, figur 2 og 3.

For at (*in situ*) STM fuldt ud skal komme til sin ret, må overfladerne være af højeste kvalitet. Figur 2, øverste række, viser forskellen mellem en normal polykrystallinsk Au-overflade poleret spejlblank, så ingen kan se med det blotte øje, at overfladen er andet end absolut plan, men i 200 nm skala ligner overfladen et bjerglandskab, hvor adsorberede molekyler aldrig ville opdares. Til sammenligning er vist en langt mere velordnet atomart plan Au(111)-overflade. I 2,5 nm skala kan vi endda "se" de enkelte guldatomer, her direkte i 0,1 M perchlorsyre. Sådanne overflader er afgørende for at kunne kortlægge adsorberede molekylers struktur og elektronledning nede på det enkelte molekyles niveau, hvor en helt ny verden åbner sig.

Figur 2, nederste række, viser et enkelt eksempel, aminosyren cystein (strukturen vist til højre) på en Au(111)-overflade. Et netværk af strukturer i molekylær skala ses tydeligt i *in situ* STM-billedet. Det sorte hul i midten er et manglende Cys-molekyle, der viser, at de større trekantede strukturer ikke kan være enkeltmolekyler af cystein. Figur 2, midten, viser et



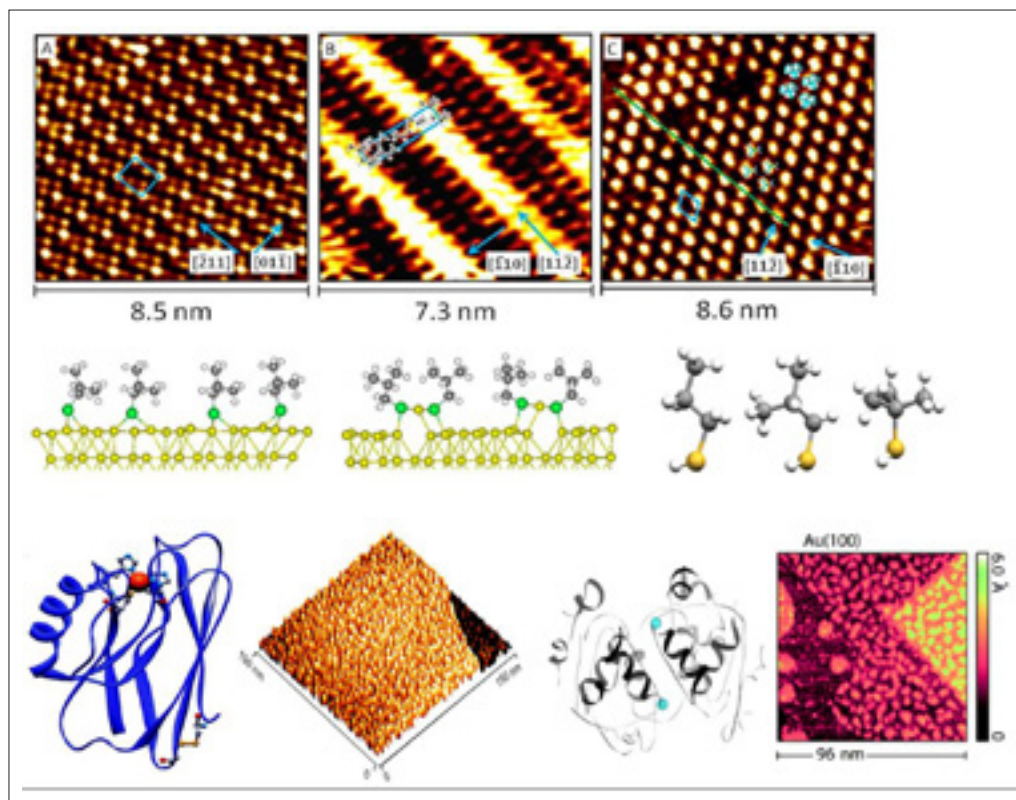
Figur 2. Øverst tv.: *In situ* STM af polykrystallinsk Au-overflade. 200 × 200 nm². Adsorberede molekyler vil meget vanskeligt kunne opdares i disse omgivelser. Midten: Tilsvarende billede af en atomart plan enkeltkrystal Au(111)-overflade. Th.: I 2,5 × 2,5 nm² skala kan de enkelte Au-atomer direkte ses. 0,1 M perchlorsyre. Nederst tv.: *In situ* STM-billede af meget velordnet monolag af aminosyren cystein (billedet th.) på en atomart plan Au(111)-overflade i vandig buffer. Midten: Lineært sweep voltammogram med meget skarpt elektrokemisk signal fra processen i lign. (2).

CARBOLITE
Leading Heat Technology
part of VERDER scientific

Furnaces & Ovens
to 3000 °C for
Laboratory and
Industrial Applications

SKANLAB

Kvinderupvej 30 · 3550 Slangerup · Tlf: 4738 1014 · www.retsch.dk



Figur 3. Øverst tv.: *In situ* STM-billeder af de tre alkanthioler vist th. i midterrækken. Midten: Direkte adsorption (tv.) og adsorption via "atomar guldminedrift" (midten): Alkanthiolen graver guldatomer ud af guldoverfladen og bindes dernæst på forskellig måde til de udgravede guld-adatomer. Nederst: Struktur og *in situ* STM af to proteiner bundet til Au(111)-overfladen via thiolgrupper, det blå kobberprotein azurin tv. og human insulinlindimer th. De lyse pletter er proteinmolekyler i fuld elektronledende funktion direkte i det vandige biologiske medium. Alle *in situ* STM-billeder i vandige buffere.

elektrokemisk såkaldt lineært sweep volt-ammogram. Signalet svarer til den elektrokemiske proces i modsat retning af processen i lign. (1), kaldet reduktiv desorption



hvor RSH frigøres igen. Jo skarpere dette signal er, jo mere strukturelt ordnet er det molekylære lag. Signalet på figur 2 er overmåde skarpt og afspejler Cys overfladelagerets meget veldefinerede struktur. Et tilsvarende signal på en polykrystallinsk Au-overflade er udtværet og meget bredere. Fra arealet under signalet kan den elektriske ladning, overført ved den elektrokemiske proces, bestemmes præcist og dermed antallet af overfladebundne molekyler, der deltager i den elektrokemiske proces. Heraf kan det videre konkluderes, at hver af de trekantede områder i *in situ* STM-billedet svarer til *seks* Cys-molekyler.

Figur 3 viser andre eksempler. De tre alkanthioler 1-propanthiol, 2-butanthiol og *tert*-butanthiol er alle bundet til Au(111)-overfladen via Au-S-binding, men til trods for molekylernes nære slægtskab er både Au-S-binding og molekylernes organisation på overfladen vidt forskellig. En sådan visualisering åbner for ny forståelse af faste overfladers struktur og dynamik med en grad af detalje, der aldrig ville opdages ved makroskopisk teknologi.

Højopløste data som i figur 2 og 3 danner basis for nye overvejelser vedrørende den kemiske Au-S-bindings natur i de molekylære monolag. Figur 3 illustrerer videre diversitet og kompleksitet i den mikroskopisk/molekylære kortlægning af både små molekyler som alkanthioler og store molekyler som proteiner.

Fortolkning af *in situ* STM som i figur 3 kræver støtte fra store elektronstrukturberregninger. Resultatet er yderligere detaljerigdom. Den *eneste* alkanthiol, der bindes direkte til en plan Au(111)-overflade er således den voluminøse *tert*-butanthiol (længst til højre). Lige-kædede alkanthioler og den delvist forgrenede sekundære butanthiol bindes i stedet ved atomar "guldminedrift", figur 3, midten. De forskellige mønstre er betinget af et nøje samspil mellem molekylernes Au-S-binding til overfladen og deres indbyrdes fysiske påvirkning. *In situ* STM-billederne er "beyond state-of-the-art", men en sådan detaljerigdom kunne aldrig uddrages uden beregningsmæssig støtte.

Au-S-bindingen i molekylære guldkomplekser og på faste Au-overflader

Figur 4 illustrerer ved simple molekylorbitaldiagrammer forskellen mellem en Au(I)-thiolat og en kovalent Au(0)-thiyl van der Waals binding. Au-atomet elektronstruktur i grundtilstanden er $5d^{10}6s^1$. Molekylære Au-komplekseres Au-S binding er mellem 6s orbitalens åbne

skalstruktur og en af svovls 3p elektroner. Svovls elektronegativitet er større end gulds og den resulterende struktur svarer derfor til diagrammet tv. i figur 4, som vi forbinder med Au(I)-thiolatbinding. Tellur længere nede i gruppe 16 har mindre elektronegativitet end guld, og Au-Te-bindingen kunne naturligt betegnes "telluraurid" og ikke "guldtellurid", figur 4 th.

Den umiddelbart vigtigste forskel mellem Au-enkeltatomer og Au-overflader er, at stærke Au-Au vekselvirkninger - kaldet aurofile - forskyder Au's elektroniske s-bånd væk fra Au's Fermi niveau. Herved overtages Au's binding til svovl af 5d-elektronerne, figur 4, midten. Au reagerer nu med svovl via en fyldt d-elektronskal og uden elektronforskydning som i Au(I)-thiolat, det vi netop plejer at betegne som van der Waals kræfter. Au(I)-thiolat er i stedet nu blevet en anslået elektronisk tilstand. Denne form for kvantemekanisk vekselvirkning er særligt stærk i kombinationen guld og svovl og også det, der gør guld til ædelmetal, mens Au-atomers langt større kemiske reaktivitet skyldes deres $6s^1$ elektron.

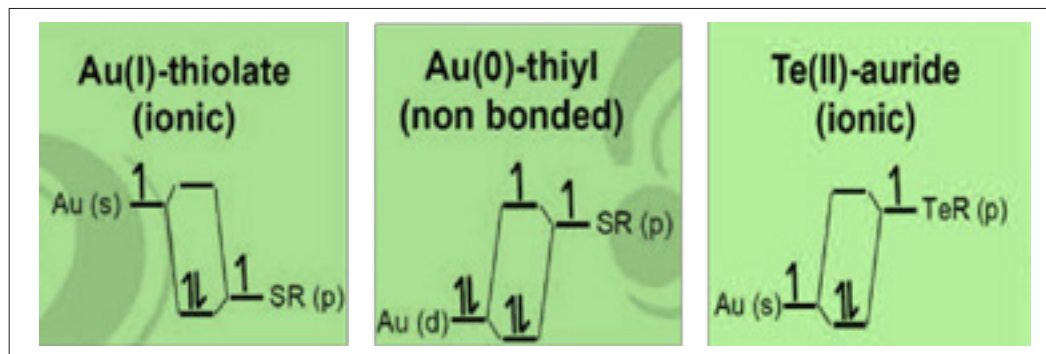
Bindingskemaer som beskrevet er – netop skematiske. Forskellig grad af s-d-hybridisering vil modificere skemaet, men alle beregninger og sofistikerede eksperimentelle data viser, at Au(0)-thiylmotivet dominerer for Au-overflader og AuNP'er, herunder også for adatomer mineret ud af Au-overfladerne. Spektroskopi som NEXAFS (Near-Edge-X-ray-Absorption-Fine-Structure) viser f.eks., at figur 4, midten, repræsenterer den elektroniske grundtilstand. NEXAFS var også afgørende for at fastslå adatommotivet med "atomar guldminedrift". Analyse af termisk Au-S-desorption viser, at van der Waals kræfter også her er kritiske.

Et lignende van der Waals-scenario udvises af ligander som 1,10-phenanthrolin, der bindes så stærkt til Au(111), at Au-atomer også her mineres ud af Au-overfladen. Endelig kan den elektrokemiske desorption af Au-bundne thiolter, lign. (2), uden videre forklares ved Au(0)-thiylbinding.

Den nye forståelse af Au-S-bindingen rummer endelig nøgler til de komplekse kemiske mekanismer, hvor AuNP'er dannes ved reduktion af Au(III)-komplekser med stærke reduktionsmidler som $[BH_4]$ i den navnkundige Brust-Schiffirin-proces [2] - eller med mildere reduktionsmidler som glukose eller organiske (Good's) puffere [3]. Au(I)-thiolatkomplekser i molekyler eller Au-nanoklynge skala med blot nogle få Au-atomer kan dog udmærket være **mellemprodukter** i den komplekse mekanisme. I det nye arbejde er et thiolat-mellemprodukt i Brust-Schiffirin-syntesen faktisk påvist direkte ved Raman spektroskopi. Det nye studie understreger derfor det overmåde komplekse dynamiske samspil mellem thiolterne og Au-atomers eller AuNP/AuNanoklyngers nøje størrelsesafhængige thioladsorption.

Konklusion

Den nyere hvervede indsigt i, hvordan thioldækkede AuNP- eller Au-overflader er opbygget, har betydning for design, syntese og forståelse af dannelsesmekanismer for AuNP'er og Au-overflader med skræddersyede fysiske og kemiske egenskaber. Vigtige manglende led i de komplekse mekanismer ved AuNP syntese og thiolmonolagsdannelse og måderne, hvorpå svovlforbindelserne beskytter Au-overfladerne er desuden afklaret. Vi forstår f.eks. nu meget bedre Brust-Schiffirin AuNP-syntesen. På længere sigt har forståelse af Au-S-bindingens basale natur



Figur 4. Molekylorbitaldiagrammer for Au-S-binding. Tv.: Et Au-atom og svovl i et Au(I)-thiolat kompleks. Bindingen er domineret af Au-atomets $6s^1$ -elektron. Midten: Bindingen ved adsorption af et thiylradikal til et Au-atom i en plan Au-overflade eller på en AuNP. Bindingen er domineret af $5d$ elektronparret og af van der Waals-karakter. Th.: Tilsvarende binding mellem Au og Te, resulterende i en telluraurid-binding.

betydning for vores forståelse af, hvordan AuNP'er og Au-overflader kan operere i medicinsk diagnostik og terapi, hvor rationel binding til specielle celletyper via antistof eller AuNP kontrol af insulinudskillelse, figur 3, er mulige eksempler. Andre områder er heterogen katalyse, kemiske sensorer eller guldbaseret nanoelektronik.

E-mail:

Jens Ulstrup: ju@kemi.dtu.dk

Den basale reference til diskussionen ovenfor er:

1. J.R. Reimers, M.J. Ford, A. Halder, J. Ulstrup, and N.S. Hush, "Gold surfaces and nanoparticles are protected by Au(0)-thiyl species and are destroyed when Au(I)-thiolates form", Proc. Nat. Acad. Sci. USA 113 (2016) E1424-E1433, hvor en litteraturoversigt over store dele af Au-S-området også er givet.

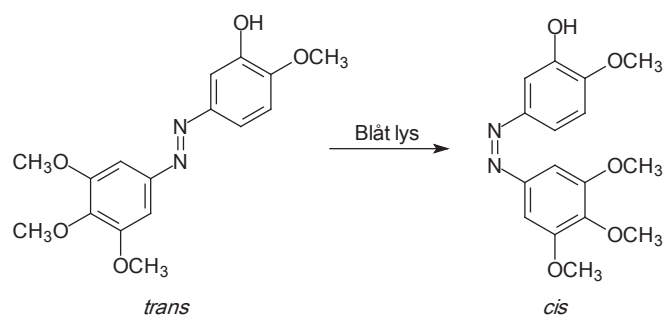
To andre nøglereferencer er:

2. M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D.J. Schiffrin and C., Kiely C., "Synthesis and reactions of functionalized gold nanoparticles", J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994)1655-1656.
3. C. Engelbrekt, Christian, P.S. Jensen, K.H. Sørensen, J. Ulstrup and J. Zhang, "Complexity of Gold Nanoparticle Formation Disclosed by Dynamics Study", J. Phys. Chem C 117 (2013) 11818-11828.

Nyt om ...

... Lysterapi mod cancer

Problemet med de fleste midler mod cancer er, at de også angriber sunde celler, hvilket kan resultere i alvorlige bivirkninger. Man har nu fulgt en strategi, hvor man forsøger at ramme cancercellen selektivt med en forbindelse, som først omdannes fra en inaktiv form til en aktiv form, når den udsættes for lys. Forskere ved universitetet i München har udviklet nogle



forbindelser, photostatiner, der har denne egenskab. I det viste eksempel er *trans*-forbindelsen inaktiv, men isomeriserer til den aktive *cis*-forbindelse, når den bestråles med blåt lys. Den er baseret på et naturprodukt, combrestatin A-4, der har en C=C-binding i stedet for en N=N-binding, og som kræver UV-lys for at isomerisere.

Carl Th.

Photoswitchable Inhibitors of Microtubule Dynamics Optically Control Mitosis and Cell Death Cell 162(2), 2015, side 403. DOI: 10.1016/j.cell.2015.06.049.