

## الأساليب التخليقية للمواد النانوية الفلزية Synthetic Approaches to Metallic Nanomaterials

رايان ريتشارد وهيلموت بونيمان Ryan Richards and Helmut Bönnemann

### ١,١ المقدمة Introduction

لقد وُلدت البحوث الخاصة بالجسيمات النانوية والمواد النانومترية في السنوات الأخيرة الكثير من اهتمام العلماء والمهندسين، في جميع التخصصات تقريباً. ولقد نتج هذا الاهتمام في جزء كبير من التقارير، التي تتضمن عدداً من الخواص الفيزيائية، مثل الخواص الضوئية، والمغناطيسية، والحرارة النوعية، ونقاط الانصهار، والفعاليات السطحية التي تعتمد على الحجم. ومن المعتقد على نطاق واسع، أن هذه الخواص المعتمدة على الحجم، تكون نتيجة النسبة العالية بين ذرات السطح إلى الذرات الظاهرية، بالإضافة إلى حالة التجسير التي تمثلها بين المواد الذرية، ومواد الحجم الضخم. في نظام الحجم النانوي، يمكن اعتبار المواد - خاصة الفلزات والأكاسيد الفلزية - على أنها ليست قطعاً ذرية والتي يمكن تمثيلها بمدارات جزيئية واضحة المعالم، ولا اعتبارها كمواد حجمية قياسية، والتي يمكن تمثيلها بتراكيب ذات نطاقات إلكترونية، ولكن يمكن تمثيلها بحالات طاقة عريضة معتمدة على الحجم. ولأن الجسيمات الفلزية تعد ذات أهمية كبيرة صناعياً، فإن فهم خواصها من العناقيد

الصغيرة، إلى المواد الحجمية يكون أمراً ضرورياً. وعلى الرغم من أن هذه الفلزات الغروية النانوية، هي موضع اهتمام العلماء في العديد من التخصصات، إلا أن طرائق تحضيرها وتطبيقاتها الكيميائية، هي في المقام الأول بؤرة اهتمام الكيميائيين.

لقد ولدت الفلزات الغروية الاهتمام الأول، وكانت تسمى أصلاً محاليل غروية (صولات) sols ذهبية؛ بسبب ألوانها الكثيفة، والتي مكنتها من الاستخدام كأصباغ للزجاج والسيراميك. وتعرف دقائق الغرويات الفلزية النانوية عموماً، بأنها جسيمات منعزلة بأحجام، تتراوح بين ١ إلى ٥٠ نانومتر، وهي محمية من التكتل عن طريق أغلفة الحماية. واعتماداً على غلاف الحماية المستخدم، تستطيع تلك الجسيمات أن تُعيد انتشارها في الماء ("محاليل غروية مائية" "hydrosols")، أو المذيبات العضوية ("محاليل غروية عضوية" "organosols").

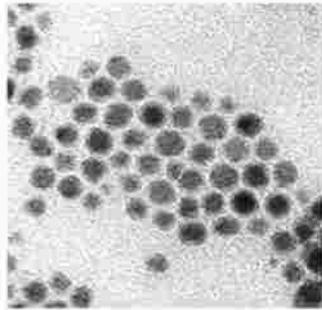
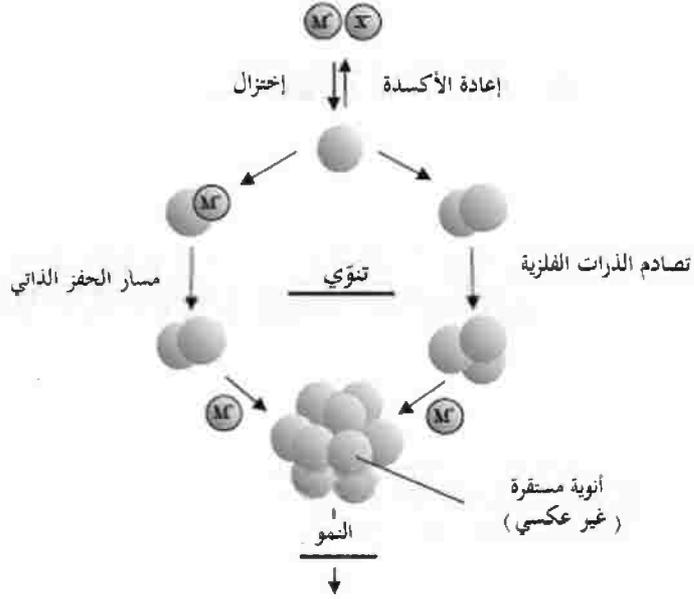
إن عدد التطبيقات المحتملة لتلك الجسيمات الغروية يتزايد بسرعة؛ بسبب التركيب الإلكتروني الفريد للجسيمات الفلزية نانوية الحجم، ومساحتها السطحية الكبيرة للغاية. ولقد اكتسب قدرٌ كبيرٌ من المعرفة عن تلك المواد خلال العقود القليلة الماضية، ويمكن للقارئ الرجوع إلى العديد من الكتب والمقالات الاستعراضية، في البحوث التي تغطي هذه المواضيع بالتفصيل [1-12, 19-26]. وسوف تتركز هذه المساهمة في تقديم نظرة عامة عن طرائق التشييد المستخدمة لتحضير المواد الفلزية النانوية، والعوامل المؤثرة في الحجم والشكل، ومسح (استقصاء) التطبيقات المحتملة في علم المواد وعلم الأحياء. وبالرغم من عدم تغطيته هنا، إلا أن مجال التشييد الحيوي الموجه، هو أحد المجالات الناشئة ذات الأهمية القصوى [13-18].

## ١,٢ التحضيرات الكيميائية الرطبة

## Wet Chemical Preparations

لقد تم الحصول على الغرويات الفلزية النانوية بكلتا الطريقتين المسميتين "من أعلى لأسفل" "top down" ، و "من أسفل لأعلى" "bottom up". وعلى سبيل المثال ، تتضمن طريقة "من أعلى لأسفل" النموذجية طحنًا ميكانيكيًا لفلزات الحجم الضخم ، وتحقيق الاستقرار اللاحق للجسيمات الفلزية ذات الحجم النانوي ، وذلك بإضافة عوامل حماية غروية [27, 28]. لقد ساهمت تقنيات بخار الفلز أيضاً بتزويد الكيميائيين بطريقة متنوعة تماماً لإنتاج تشكيلة واسعة من الغرويات الفلزية ذات التركيب النانوي ، على نطاق تحضيرى معملى [29-34]. إن استخدام تقنيات بخار الفلز يعتبر محدوداً ؛ وذلك لأنه يتطلب تشغيل الجهاز ، إضافة إلى صعوبة الحصول على توزيع جسيمي حجمي صغير. تعتمد طريقة "من أسفل لأعلى" ، للتحضير الكيميائي الرطب للجسيم النانوي على الاختزال الكيميائي للأملاح الفلزية ، والمسارات الكهروكيميائية ، أو التفكك المحكوم للمركبات العضو فلزية شبه المستقرة metastable. وتستخدم تشكيلة كبيرة متنوعة من المثبتات ، ومثال ذلك : الليجانادات المانحة ، والبوليمرات ، وخافضات التوتر السطحي ؛ وذلك للتحكم في نمو العناقيد النانوية المتشكلة أولاً ، ومنعها من التكتل. وكان النشر لأول مرة عن الاختزال الكيميائي للأملاح الفلزية الانتقالية في وجود عوامل تثبيت ؛ لتوليد الغرويات الفلزية صفيرية التكافؤ في الوسط المائي أو العضوي قد تم في عام ١٨٧٥م من قبل فاراداي Faraday [35] ، وأصبح هذا الأسلوب أحد أكثر طرائق التشييد شيوعاً وقوة في هذا المجال [10, 11, 36]. ولقد قام تركيفيتش Turkevich بتأسيس أول وصفات قياسية قابلة للإنتاج لتحضير الغرويات الفلزية ، مثل (غروي الذهب بحجم ٢٠ نانومتر، عن طريق اختزال أيون رابع كلوريد الذهب  $[AuCl_4^-]$  ، مع سترات الصوديوم) [1-3]. واستناداً على التنوي ، والنمو ،

والتكتل ، اقترح تركيفيتش أيضاً آلية للتشكيل التدريجي للعناقيد النانوية ، التي مازالت في جوهرها صالحة للاستعمال. وتم استخدام بيانات من التقنيات التحليلية الحديثة ، ونتائج الحركية kinetic والديناميكية الحرارية thermodynamic الأكثر حداثة ؛ لتحسين هذا النموذج ، كما هو موضح في الشكل رقم (١،١) [31-38].



غروي فلز نانوي التركيب

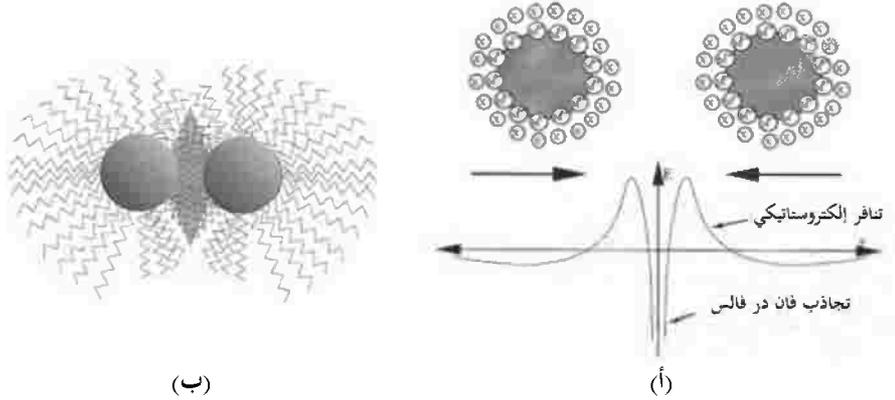
(صورة بالمجهر الإلكتروني النفاذ)

الشكل رقم (١،١). تشكيل غروبات فلزية ذات التركيب النانوي بطريقة "إختزال الملح". (مقتبس من المرجع [4]).

يتم اختزال الملح الفلزي ، ليعطي ذرات فلز صغري التكافؤ في المرحلة البدائية (أو الجينية) من التنوي [37]. هذه الذرات يمكن أن تصطدم بالأيونات الفلزية الأخرى ، والذرات الفلزية ، أو العناقيد الموجودة في المحلول ؛ لتشكيل "بذرة" غير عكسية من النوى الفلزية المستقرة. واعتماداً على فرق جهود الأكسدة والاختزال بين ملح الفلز وعامل الاختزال المطبق ، والقوة لروابط الفلز- الفلز ، يمكن أن يكون قطر نوى "البذرة" أقل بكثير من ١ نانومتر.

إن الفلزات الغروية النانوية ، تتطلب عوامل حماية لتحقيق الاستقرار ومنع التكتل. والنمطان الأساسيان المتميزان لتحقيق الاستقرار ، هما النمط الإلكترونياتيكى والفراغى (الشكل رقم ١,٢) [36]. ويتضمن الاستقرار الإلكترونياتيكى لانظر الشكل رقم ١,٢ (أ) التنافر الكولومى بين الجسيمات الناجمة عن الطبقة المزدوجة الكهربائية ، المتشكلة عن طريق الأيونات الممتزة على سطح الجسيمات ، مثل (سيترات الصوديوم) ، والأيونات المضادة المناظرة. وكمثال على ذلك ، يتم تحضير المحاليل الغروية الذهبية باختزال أيون رابع كلوريد الذهب  $[AuCl_4^-]$  مع سيترات الصوديوم [1-3]. ومن خلال التنسيق الفراغى بين الجزيئات العضوية التي تعمل كدروع وقائية على السطح الفلزي ، يتحقق الاستقرار الفراغى [الشكل رقم ١,٢ (ب)]. وبهذه الطريقة يتم عزل القلوب (النوى) الفلزية النانوية عن بعضها بعضاً ، ويتم منع التكتل. إن الأصناف الرئيسة لمجموعات الحماية المختارة من الأدبيات ، هي : البوليمرات وكتل البوليمرات المشتركة [45-48] ، والمناخات P ، N ، S ، مثل (الفوسفينات ، والأمينات ، والثيواثيرات) [6, 65-90] ، والمذبيات ، مثل رباعي هيدروفيوران [6, 91] ، ورباعي هيدروفيوران/ميثانول THF/MeOH [92] ، أو كربونات البروبيلين [93] ، والكحوليات طويلة السلسلة [49-64, 94] ، وخافضات التوتر السطحي [6, 7, 9, 21, 22] ، والفلزات العضوية [107-110]. وعموماً ، تعطي عوامل الحماية المحبة

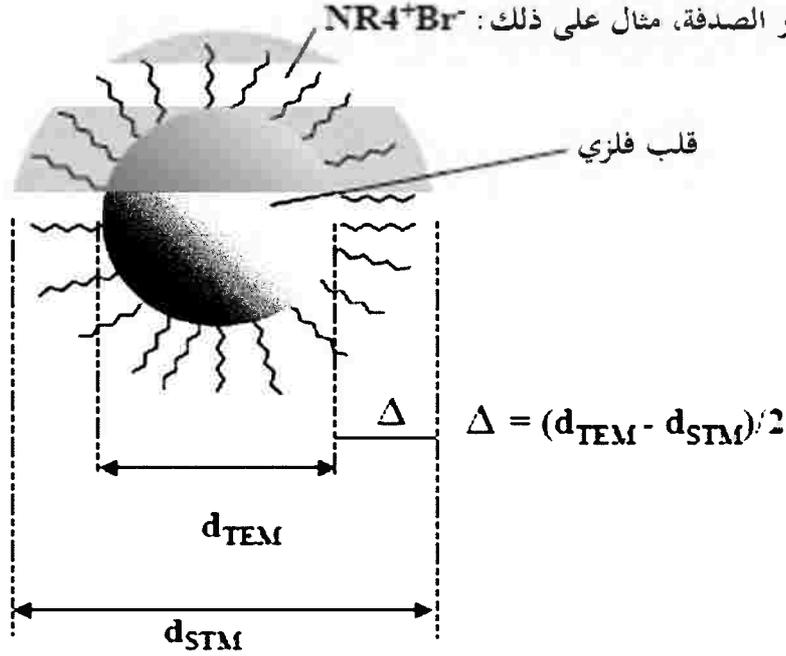
للدھون غرويات فلزية، تذوب في الأوساط العضوية ("محاليل غروية عضوية")، بينما تُنتج العوامل المحبة للماء غرويات تذوب في الماء ("محاليل غروية مائية"). وفي محاليل غروية البالاديوم العضوية المستقرة بهاليدات رباعي ألكيل الأمونيوم، يكون القلب محميا بطبقة أحادية من غلاف خافض التوتر السطحي (الشكل رقم ١.٣) [111].



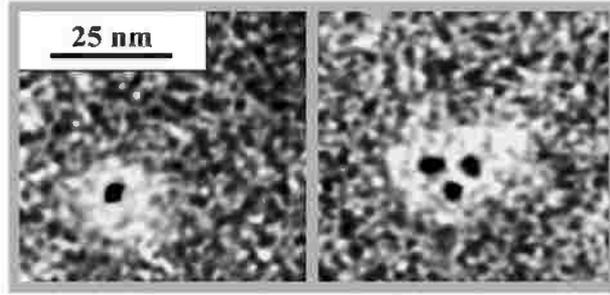
الشكل رقم (١،٢). (أ) تحقيق الاستقرار الإلكترولستاتيكي للغرويات الفلزية النانوية. (مقتبس من مخطط المرجع [36]). (ب) الاستقرار الفراغي للغرويات الفلزية النانوية. (مقتبس من المرجع [36]).

وعلى النقيض من ذلك، تكون المحاليل غروية الفلزية المائية، مستقرة بخافضات توتر سطحي أيونية أمفوتيرية zwitterionic قادرة على التجمع الذاتي، ومغلقة في طبقات مزدوجة عضوية. وبعد استخدام خلايا اليورانيل كعامل تباين، أظهرت صور المجهر الإلكتروني النفاذ، أن جسيمات البلاتين الغروية (متوسط الحجم = ٢.٨ نانومتر)، تكون محاطة بنطاق مزدوج الطبقة من كربوكسي البيتين الأيوني الأمفوتيري (٣-٥ نانومتر). وتتفاعل مجموعة رأس البيتين المحبة للماء، مع سطح الفلز المشحون، ويرتبط الذيل المحب للدهون مع ذيل جزيء ثانٍ لخافض التوتر السطحي؛ مما يؤدي إلى تشكيل المجال الخارجي المحب للماء (انظر الشكل رقم ١.٤) [112]. ويمكن

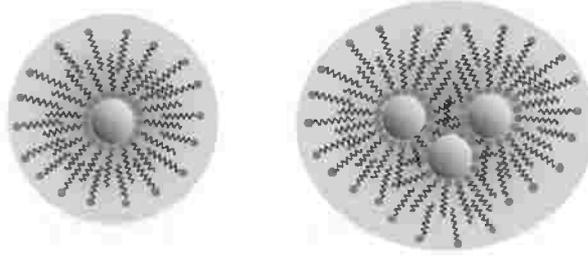
أن تكون جسيمات البلاتين أو البلاتين/الذهب مستضافة (نزيلة) في فجوات كارهة للماء من خافضات التوتر السطحي غير الأيونية، مثل: البولي إيثيلين أحادي ليورات polyethylene monolaurate [113, 114].



الشكل رقم (٣، ١). أظهرت دراسة محاليل غروية البالاديوم العضوية باستخدام المجهر الإلكتروني النفاذ التفاضلي/ المجهر الإلكتروني النفاذ الماسح (TEM/STEM)، أن القلب الفلزي (الحجم =  $d_{TEM}$ ) يكون محاطاً بطبقة أحادية من خافض التوتر السطحي (السلك  $\Delta = (d_{TEM} - d_{STM}) / 2$ ). (مقتبس من المرجع [19]).



(أ)



(ب)

الشكل رقم (٤، ١). (أ) صور المجهر الإلكتروني النفاذ لجسيمات البلاتين الغروية (منفردة ومنتجعة، وبحجم قلب متوسط = ٢,٨ نانومتر)، المستقرة بكاربوكسي البيتين ١٢ (٣-٥ نانومتر، متباينة بخلاصات اليورانيل ضد الركيزة الكربونية). (ب) نموذج تخطيطي لتحقيق استقرار المحلول الغروي المائي مزدوج الطبقة من كاربوكسي البيتين الأيوني الأمفوتري ١٢ (= سلسلة ألكيل محبة للدهون؛  $\text{O} \sim \sim \sim$  = مجموعة رأس أيونية أمفوتريّة، محب للماء). (مقتبس من المرجع [4]).

### ١,٣ عوامل الاختزال

#### Reducing Agents

لقد وُجد أن نوع عامل الاختزال المستخدم، يؤثر بشكل كبير علي الجسيمات الناتجة، وقد تم التحقق من ذلك تجريبياً في حالة الفضة، فعوامل الاختزال القوية تنتج نوى أصغر في "البذرة" [37]. وخلال ما تسمى بعملية "النضوج" "ripening"، تنمو تلك النوى لإنتاج الجسيمات الفلزية الغروية في نطاق الحجم من ١٠-٥٠ نانومتر، والتي

لها توزيع حجمي محدود. وكان من المفترض أن تكون آلية تشكيل الجسيمات، هي تكتل النوى صفرية التكافؤ في "البذرة"، أو- بشكل بديل- اصطدام النوى المتشكل بالفعل مع ذرات الفلز المختزلة. وقد تم تتبع التشكيل الاختزالي المتدرج لعناقيد  $Ag_3^+$  و  $Ag_4^+$  بالطرائق الطيفية من قبل مجموعة هينجلين Henglein البحثية [38]. وتشير نتائجها بقوة إلى مشاركة مسار الحفز الذاتي في أي أيونات فلزية ممتزة، واختزالها بشكل متوالٍ على سطح العنقود صفري التكافؤ. وقد تم فحص تشكيل نحاس غروي محمي بخافضات التوتر السطحي الكاتيونية ( $NR_4^+$ ) باستخدام مطيافية امتصاص الأشعة السينية في موقعه الأصلي، والتي برهنت على تشكيل حالة وسيطة من النحاس ( $Cu^+$ ) أحادي التكافؤ قبل تنوي الجسيمات [41]. ومن المقبول عموماً الآن، أن يتم تحديد حجم الجسيم الغروي الفلزي الناتج بالمعدلات النسبية للتنوي ونمو الجسيمات، بالرغم من أن العمليات التي تحدث خلال عملية التنوي ونمو الجسيمات، لا يمكن تحليلها بشكل منفصل.

والميزة الرئيسة لطريقة اختزال الملح، هي أنها في الطور السائل تكون قابلة للتكرار، وتسمح بتحضير جسيمات نانوية غروية، ذات توزيع حجمي ضيق وبمقياس متعدد الجرامات. إن طريقة فاراداي التقليدية باختزال أيون رابع كلوريد الذهب  $[AuCl_4^-]$  مع سيترات الصوديوم- على سبيل المثال- مازالت تستخدم لتحضير محاليل الذهب الغروية، بحجم ٢٠ نانومتر، لتطبيقات الصبغ (التصنيع) النسيجي [1, 115]. وقد تم تطبيق طرائق الاختزال الكيميائية الرطبة في حدود السنوات العشرين الأخيرة عملياً؛ لجمع كل الفلزات الانتقالية مع أنواع مختلفة من المثبتات، وقد تم تطبيق مجموعة كاملة من عوامل الاختزال الكيميائية بنجاح. وفي عام ١٩٨١م، أسس شميد Schmid وآخرون "ثنائي البوران"  $B_2H_6$ ، كطريق مختزل "لتشيد"  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  (١،٤ نانومتر)، كصدفة كاملة ("العدد السحري") عنقودية نانوية مستقرة بليجانادات

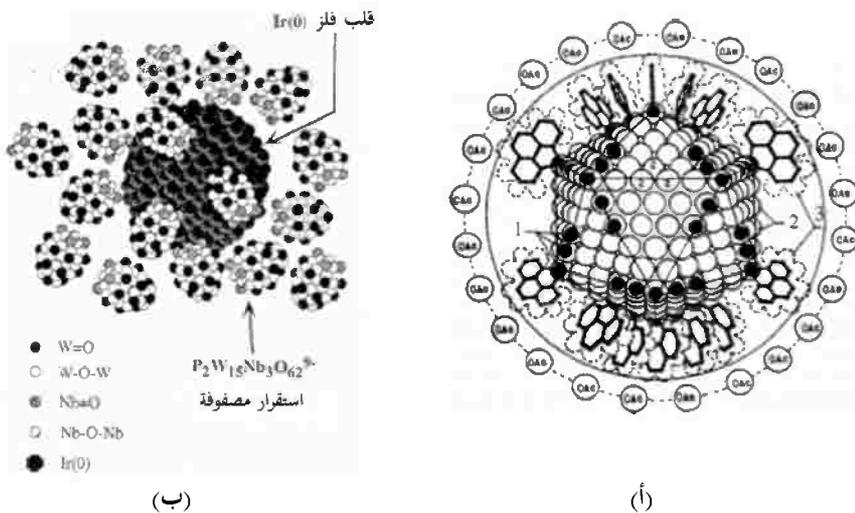
الفوسفين [57-72]. وتم تشكيل عناقيد الذهب  $Au_{55}$  بشكل متجانس ، عندما أُدخل بجذر تيار من الـ  $B_2H_6$  في محلول أيون الذهب ثلاثي التكافؤ  $Au^{III}$ . واستُعرض حديثاً "طريق ثنائي البوران"؛ لتصنيع عناقيد نانوية من  $M_{55}L_{12}Cl_n$  من قبل فينك Finke وآخرين [11]. وقد تم توصيف العناقيد النانوية ثنائية الفلز، المصنوعة بسهولة خلال هذه الطريقة بدقة تامة [65-80]. ويمكن مبادلة ليجاندات الفوسفين في عناقيد الـ  $Au_{55}$  النانوية كميّاً، وذلك باستخدام السيلسيس كوبكسنتات ( $RSiO_{3/2}$ ) silsesquioxanes، والتي تسبب تغييرات مهمة في السلوك الفيزيائي والكيميائي لعناقيد الذهب [80]. وقد وُضعت تفاصيل التشييد والكيمياء العامة لجسيمات الفلز المغلفة بالسيليكا نانوية الحجم من قبل ملفيني Mulvaney وآخرين [80]. وقام هيراي Hirai وتوشيشيما Toshima وآخرون بوصف "عملية اختزال الكحول" [10, 45-48]، وهي قابلة للتطبيق على نطاق واسع في تحضير الفلزات الثمينة الغروية المستقرة بالبوليمرات العضوية، مثل بولي (فينيل البيروليدين) (PVP)، وبولي (كحول الفينيل) (PVA)، وبولي (أثير ميثيل الفينيل). ويتم أكسدة الكحوليات المحتوية على ذرات هيدروجين في الموضع - ألفا  $\alpha$ -hydrogen، إلى المركب الكربونيلي المقابل، مثل ( الميثانول إلى فورمالدهيد) أثناء اختزال الملح. وقد قُيِّمت طريقة تحضير الجسيمات النانوية ثنائية الفلز، وذلك عن طريق اختزال مشترك لأيونات مختلطة في بحث استعراضى حديث [10]. وثبت حديثاً أنه من خلال الاختيار المناسب لدرجة حرارة الاختزال، وتركيز أيون الخلات، فإن جسيمات الروثينيوم النانوية المحضرة عن طريق اختزال كلوريد الروثينيوم  $RuCl_3$  في بولي أول (كحوليات متعددة الهيدروكسيل) polyol السائل، يمكن أن تكون محضرة بشكل أحادي التشتت، وبأحجام تتراوح من 1-6 نانومتر [116]. واستُخدم الهيدروجين كعامل اختزال فعال، لتحضير محاليل الفلز الغروية المستقرة إلكتروستاتيكيّاً، والمحاليل الغروية المائية المستقرة بالبوليمر لكل من: Ir، Rh، Pt، Pd، و

[117-121]. وكذلك تم تحضير عنقود البالاديوم العملاق لموسيف Moiseev [الشكل رقم ١,٥ (أ)] [81-86]، وعناقيد الفلزات الانتقالية المستقرة رباعي بيوتيل الأمونيوم، والبولي أكسوانيون لفينك Finke [الشكل رقم ١,٥ (ب)] [11, 40, 122-126]، بطريقة اختزال الهيدروجين.

ولقد استعرض فينك وآخرون مؤخراً توصيف عناقيد البالاديوم الكاتيونية "العملاقة" لموسيف [81-86] [الشكل رقم ١,٥ (أ)] [الصيغة المثالية، هي  $Pd_{\approx 561}L_{\approx 60}(OAc)_{\approx 180}$  = L) فينانشرولين phenanthroline، وبيبريدين]، وخواصها الحفزية [11]. وقد نوقشت أيضاً باهتمام مؤخراً، نتائج لمجموعة طرائق التحاليل الآلية الحديثة المطبقة على عناقيد فينك النانوية [11].

لقد تم الحصول على البلاتين الغروي في الماء، باستخدام أول أكسيد الكربون CO، وحمض الفورميك أو فورمات الصوديوم، والفورمالدهيد، والبنزالدهيد كعوامل اختزال [2, 127, 128]. وتم إيجاد السيلانات Silanes لتكون فعالة لتحضير اختزالي لمحاليل الذهب الغروية [129, 130]، في حين قام دوف Duff، وجونسون Johnson، وبيكر Baiker وآخرون بإدخال تتراكس (هيدروكسي ميثيل) فوسفونيوم كلوريد (THPC) بنجاح كعامل اختزل، والذي يسمح بتشبيد انتقائي لحجم ومورفولوجيا الجسيمات النانوية لكل من الذهب، والبلاتين، والنحاس، والفضة من أملاحها الفلزية المناظرة [131-136]. وعلاوة على ذلك، تم استخدام الهيدرازين [137]، وهيدروكسيل الأمين [138]، والإلكترونات المحصورة - مثلاً - في  $K^+[(crown)_2K]^-$  [139]، بنجاح كعوامل اختزال. وبالإضافة إلى ذلك، تم تحضير أيون البروهيدريد  $BH_4^-$ ، ليكون عاملاً قوياً وفعالاً لطريقة اختزال الملح. وعلى أية حال، هناك عيب يتمثل في أن بروهيدريدات الفلزات الانتقالية في أغلب الأحيان، توجد جنباً إلى جنب مع جسيمات الفلز النانوية [140, 141]. وتوفر مركبات

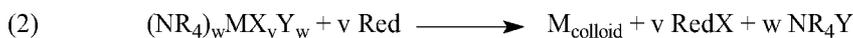
الـ tetraalkylammonium hydrotriorganoborates [6, 7, 9, 21, 95-97] تشكيلة واسعة من التطبيقات في مجال الاختزال الكيميائي الرطب لأملح الفلزات الانتقالية. وفي هذه الحالة يندمج عامل الاختزال  $[BET_3H^-]$  مع عامل الاستقرار، مثل  $(NR_4^+)$ ؛ وتتشكل فوراً أملاح الـ  $(NR_4^+)$  النشطة سطحياً عند مركز الاختزال، بتركيز موضعي مرتفع، وبذلك تمنع حدوث تجمع الجسيمات. ويُستعاد ثلاثي ألكيل البورون Trialkylboron بدون تغيير من التفاعل، وليس هناك في هذه الحالة أي بروبديتات تلوث المنتجات. وقد ثبت حديثاً جداً، أن طول السلسلة لمجموعة رباعي ألكيل الأمونيوم tetraalkylammonium يؤدي دوراً حرجاً في تحقيق استقرار الغرويات الفلزية المختلفة [142].



الشكل رقم (٥، ١). (أ) نموذج مثالي "لعنقود البالاديوم العملاق لموسيف"  $Pd_{561}Phen_{60}(OAc)_{180}$  (ب) نموذج مثالي لعنقود Ir(0) نانوي من نوع فينك (=Phen) (مقتبس من المرجع [4]). (ب) نموذج مثالي لعنقود Ir(0) نانوي من نوع فينك  $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{9-}$  و  $Ir(0)_{300}$  مستقر بـ  $Bu_4N^+$  (مقتبس من المرجع [4]).

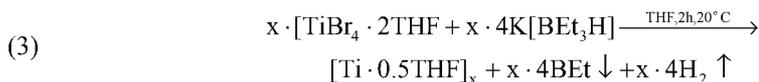


حيث إن M = فلزات المجموعات من السادسة - الحادية عشر؛ X = كلور Cl، البروم Br؛ v = ١، ٢، ٣؛ و R = ألكيل، C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>. كما شُيِّدت غرويات "خام" الفلز المستقرة بـ NR<sub>4</sub><sup>+</sup>، وتحتوي في الحالة النموذجية على ٦-١٢٪ بالوزن من الفلز. ويتم الحصول على غرويات الفلزات الانتقالية "منقاة"، وتحتوي حسابياً على ٧٠-٨٥٪ بالوزن من الفلز، بالعمل مع الإيثانول أو الأثير، وإعادة الترسيب لاحقاً بمذيب مختلف القطبية (انظر الجدول رقم ٩ في المرجع [6]). وعندما يقترن الـ NR<sub>4</sub>X مع ملح الفلز قبل خطوة الاختزال، فإنه يمكن تفادي التحضير الأولي لـ [NR<sub>4</sub><sup>+</sup>BEt<sub>3</sub>H]. كما يمكن الحصول أيضاً على جسيمات الفلز الانتقالي النانوية المستقرة بـ NR<sub>4</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup> من الأملاح مزدوجة الفلز الانتقالي لـ NR<sub>4</sub>X. ويتم تطبيق عدد من عوامل الاختزال التقليدية؛ نظراً لارتفاع التركيز الموضعي لمجموعة الحماية، بما فيه الكفاية لإعطاء المعادلة (٢) [7, 21].



حيث إن M = الفلزات؛ Red = H<sub>2</sub>، HCOOH، K، Zn، LiH، LiBEt<sub>3</sub>H، NaBEt<sub>3</sub>H، KBEt<sub>3</sub>H؛ X = Y = Cl، Br؛ v = w = ١-٣ و R = ألكيل، C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>.

وتم تقييم مجال هذه الطريقة وقبورها في بحث استعراضي حديث [11]. ولقد حُصِّرت الغرويات الفلزية، القابلة للفصل من الفلزات الانتقالية، صفرية التكافؤ، والمستقرة فقط رباعي الهيدروفيوران، عن طريق اختزال [BEt<sub>3</sub>H]<sup>-</sup> من مركبات جمعية (إضافة) adduct لرباعي هيدروفيوران، المشكلة من رباعي بروميد التيتانيوم TiBr<sub>4</sub>، ورباعي بروميد الزركونيوم [المعادلة رقم (٣)]، وثلاثي بروميد الفانديوم VBr<sub>3</sub>، ورباعي كلوريد النيوبيوم NbCl<sub>4</sub> وثنائي بروميد المنجنيز MnBr<sub>2</sub> [المعادلة رقم (٣)].

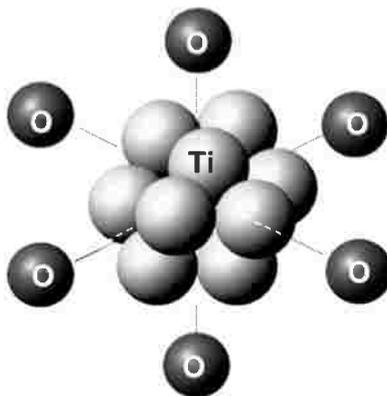


وقد لُحِّصَت النتائج في جدول رقم (١،١).

الجدول رقم (١،١). المحاليل الغروية العضوية المستقرة برناحي الهيدروفيوران لفلزات انتقالية مبكرة.

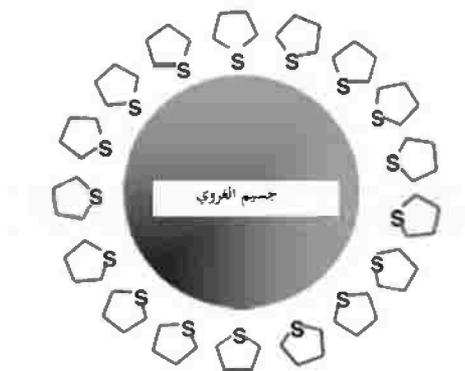
الناتج	المادة البادئة	عامل الاختزال	T (°C)	T (h)	محتوى الفلز (%)	الحجم (nm)
[Ti·0.5THF]	TiBr <sub>4</sub> ·2THF	K[BEt <sub>3</sub> H]	rt	6	43.5	(<0.8)
[Zr·0.4THF]	ZrBr <sub>4</sub> ·2THF	K[BEt <sub>3</sub> H]	rt	6	42	-
[V·0.3THF]	VBr <sub>4</sub> ·3THF	K[BEt <sub>3</sub> H]	rt	2	51	-
[Nb·0.3THF]	NbCl <sub>4</sub> ·2THF	K[BEt <sub>3</sub> H]	rt	4	48	-
[Mn·0.3THF]	MnBr <sub>2</sub> ·2THF	K[BEt <sub>3</sub> H]	50	3	70	1-2.5

وقد بينت دراسات مفصلة تتناول الـ [Ti·0.5 THF] [91]، أنه يتكون من عناقيد مكونة من ثلاث عشرة ذرة من ذرات التيتانيوم الـ Ti<sub>13</sub>، في حالة التكافؤ الصفري، ومستقرة بستة جزيئات من THF السليمة (الشكل رقم ١،٦).



الشكل رقم (١،٦). عنقود Ti<sub>13</sub> مستقر بست ذرات THF-O في شكل ثماني الأوجه [7].

وبالمثل، تم تحضير جسيمات  $[Mn \cdot 0.3THF]$ ، بحجم (١-٥، ٢ نانومتر) [143]، وقد درست خواصها الفيزيائية [144] في حالة المحاليل الغروية العضوية لكل من المنجنيز Mn، والبالاديوم Pd والبلاتين Pt، وتم فيها استبدال رباعي الهيدروفيوران THF برباعي الهيدروثيوفين THT بنجاح، في المعادلة رقم (٣)، ولكن المحاولات لتحقيق استقرار التيتانيوم Ti والفانديوم V بهذه الطريقة أدت إلى التفكك (الشكل رقم ١،٧) [7].



الشكل رقم (١،٧). محاليل غروية عضوية مستقرة برباعي الهيدرو ثيوفين. بالنسبة  $Ti = M$ ،  $V$ : تفكك. وبالنسبة  $M = Pd, Pt$ : غروبات مستقرة.

يعطي الشكل رقم (١،٨) نظرة عامة للطريقة  $[BEt_3H]$ . ويمكن تلخيص مزايا هذه الطريقة على النحو التالي:

- يمكن تطبيق هذه الطريقة عموماً على أملاح فلزات المجموعات من الرابعة إلى الحادية عشر في الجدول الدوري.
- تنتج غرويات فلزية مستقرة جداً، والتي يسهل فصلها كمساحيق جافة.

- توزيع حجم الجسيم بتشتت أحادي تقريباً.
- يمكن الحصول بسهولة على غرويات ثنائية الفلز، بالاختزال المشترك للأملاح فلزية مختلفة.

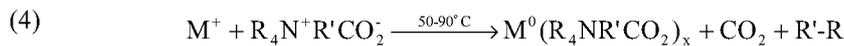
Ti -0.8	V	Cr 3.0	Mn 1-2.5	Fe 3.0	Co 2.8	Ni 2.8	Cu 8.3
Zr	Nb	Mo 2-3		Ru 1.3	Rh 2.1	Pd 2.5	Ag 2-13
			Re	Os	Ir 1.5	Pt 2.8	Au 10

- مساحيق فلزية نانوية
- فلزات نانوية مستقرة - THF
- فلزات نانوية مستقرة -  $NR_4^+$

الشكل رقم (١،٨). مساحيق نانوية وغرويات فلزية ذات تراكيب نانوية، سهلة المنال، عبر طريقة الاختزال  $[BEt_3H]$ ، (بما في ذلك أحجام الجسيمات المتوسطة المتحصل عليها). (مقتبس من المرجع [17]).

- إن التشييد مناسب لتحضير جرامات متعددة، وسهل لزيادة الكميات. تكمن إحدى عوائق هذه الطريقة - على أية حال - في أن حجم جسيمات المحاليل غروية الناتجة، لا يمكن أن يتغير بتعديل ظروف التفاعل. إن استخدام البيتين، بدلاً من أملاح  $NR_4^+$ ، كمجموعة حماية في المعادلة رقم (١)؛ أدى إلى سهولة إنتاج محاليل غروية مائية عالية الذوبان بالماء، وخاصة الفلزات الثمينة صفيرية التكافؤ. ويمكن استخدام تشكيلة متنوعة من خافضات التوتر السطحي المحبة للماء في المعادلة رقم (٢) [7, 21, 96]. ولقد ذكر ريتز Reetz وماسي Maase وآخرون طريقة جديدة لتحضير

انتقائي للشكل (للمورفولوجيا) والحجم من الغرويات الفلزية، باستخدام كربوكسيلات رباعي ألكيل الأمونيوم من النوع  $NR_4^+R'CO_2^-$  (R= أوكثيل،  $R'=$  ألكيل، آريل، هيدروجين)، وهما يعدان عامل اختزال ومثبت [المعادلة رقم (٤)] [145-147].

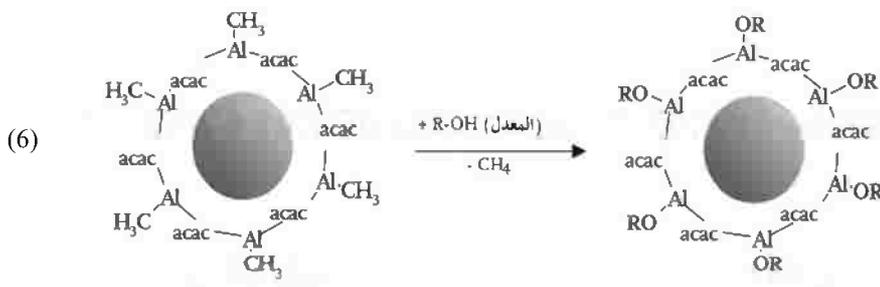


حيث  $R=$  أوكثيل،  $R'=$  ألكيل، آريل، هيدروجين. ووجد أن أحجام الجسيمات الناتجة ذات علاقة بطبيعة المجموعة  $R'$  في الكربوكسيلات. إن مانحات الإلكترونات تُنتج عناقيد نانوية صغيرة، بينما تنتج المستبدلات الساحبة للإلكترونات  $R'-$  في المقابل - جسيمات أكبر حجماً. وعلى سبيل المثال، فقد عُثر على جزيئات من البالاديوم، بحجم ٢.٢ نانومتر، عندما تم معالجة نترات البالاديوم الثنائية  $Pd(NO_3)_2$  بفائض من كربوكسيلات رباعي ( $n$ -أوكثيل) الأمونيوم، يحمل  $R'= (CH_3)_3CCO_2^-$ ، كمجموعة مستبدلة. ووجد أن حجم الجسيمات يكون ٥.٤ نانومتر مع المجموعة  $R'= Cl_2CHCO_2$  (مستبدلة ساحبة للإلكترونات). وتم الحصول على الغرويات ثنائية الفلز التالية مع فورمات رباعي ( $n$ -أوكثيل) الأمونيوم كعامل اختزال: Pd/pt (٢.٢ نانومتر)، و Pd/Sn (٤.٤ نانومتر)، و Pd/Au (٣.٣ نانومتر)، و Pd/Rh (١.٨ نانومتر) و Pd/Ru (١.٧ نانومتر)، و Pd/Cu (٢.٢ نانومتر). ووجد أيضاً أن شكل الجسيمات يعتمد على عامل الاختزال، فقد اكتشفت كمية كبيرة من الجسيمات الثلاثية في غروي Pd، الناتج من اختزال  $Pd(NO_3)_2$  بجليكولات رباعي ( $n$ -أوكثيل) الأمونيوم. وقد بين العمل الأخير لمجموعتنا البحثية، أنه يمكن استخدام مركبات الألونيوم العضوية من أجل "تحقيق الاستقرار الاختزالي" للجسيمات النانوية أحادية وثنائية الفلز [انظر المعادلة رقم (٥)]، والجدول رقم (١،٢) [107-108].



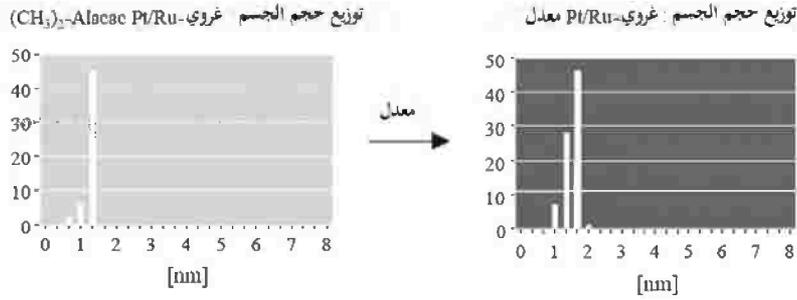
يمكن تحضير غرويات من عناصر مجموعات الجدول الدوري من السادسة إلى الحادية، صفرية التكافؤ، (وكذلك من القصدير)، وفقاً للمعادلة رقم (٥)، في شكل محاليل غروية عضوية قابلة للفصل ومستقرة. وتشير البيانات التحليلية المتوافرة إلى أن طبقة من نوع الألومنيوم العضوي المكثفة، تحمي قلب الفلز الانتقالي ضد التجمع، كما هي موضحة في المعادلة رقم (٥). إن الطبيعة الدقيقة "لأساس" عامل حماية الألومنيوم العضوي الغروي، لم تتأسس بعدُ بالكامل.

كشفت تجارب التحليل البروتوني الكمي عن وجود مجموعات من الألومنيوم العضوي غير المتفاعلة، مثل  $(Al-CH_3, Al-C_2H_5)$  من المادة البادئة التي تظل موجودة في المثبت. وقد استخدمت روابط الألومنيوم-الكربون  $Al-C$  النشطة تلك للتحكم في التحلل البروتوني بكحوليات السلسلة الطويلة، أو الأحماض العضوية ("المعدلات")؛ لإعطاء مجموعات ألكوكسيد الألومنيوم في المثبت [معادلة رقم (٦)].



المعدلات Modifiers: الكحوليات، وأحماض الكربونيك، والسيلانولات (كحول السيليل)، والسكريات، ومتعدد الكحول، وبولي فينيل البيروليدون، وخافضات التوتر السطحي، والسيليكا، والألومينا، .... إلخ.

يمكن تكييف خواص تشتت المحلول الغروي (الصول) الأصلي بهذا "التعديل" [المعادلة رقم (٦)]، لغلاف حماية الألومنيوم العضوي. وبهذه الطريقة تم تحقيق تشكيلة واسعة من الذوبانية للفلزات الغروية في الأوساط المحبة والكارهة للماء، (بما في ذلك الماء). كما يمكن أن تتفاعل روابط Al-C النشطة في غلاف حماية الغروي مع الأسطح غير العضوية، الحاملة لمجموعة الهيدوركسيل -OH، والتي تفتح طرائق جديدة لتحضير الحافز غير المتجانس. ولم يتغير حجم جسيم القلب الفلزي أثناء عملية التعديل (الشكل رقم ١.٩) [109].

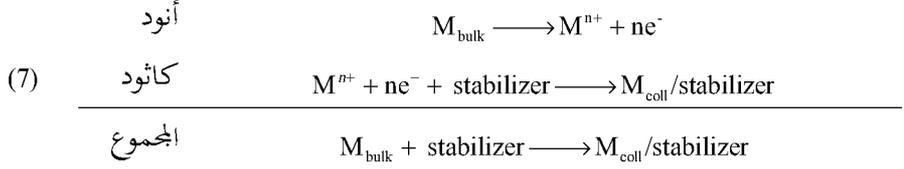


الشكل رقم (١.٩). حفظ حجم جسيمات Pt/Ru الغروية أثناء التعديل المائي لغلاف حماية  $(CH_3)_n$ -Alacac، باستخدام بولي إيثيلين حليكول-أنير الدوديكيول،

#### ٤, ١ التشييد الكهروكيميائي

##### Electrochemical Synthesis

قام ريتز Reetz ومجموعته البحثية منذ عام ١٩٩٤ بتطوير طريقة متعددة الاستعمال للغاية؛ لتحضير غرويات أحادية وثنائية الفلز، ذات تركيب نانوي [8, 98, 99]. ويمكن أن تقسم العملية الشاملة للتشييد الكهروكيميائي [معادلة رقم (٧)] إلى ست خطوات أولية (انظر الشكل رقم ١.١٠).



١- تذويب (المحلال) مؤكسد لفلز الأنود  $Met_{\text{bulk}}$  الضخم الذواب  $sacrificial$ .

٢- هجرة أيونات الفلز  $Met^{n+}$  إلى الكاثود.

٣- تشكيل اختزالي لذرات الفلز صفري التكافؤ عند الكاثود.

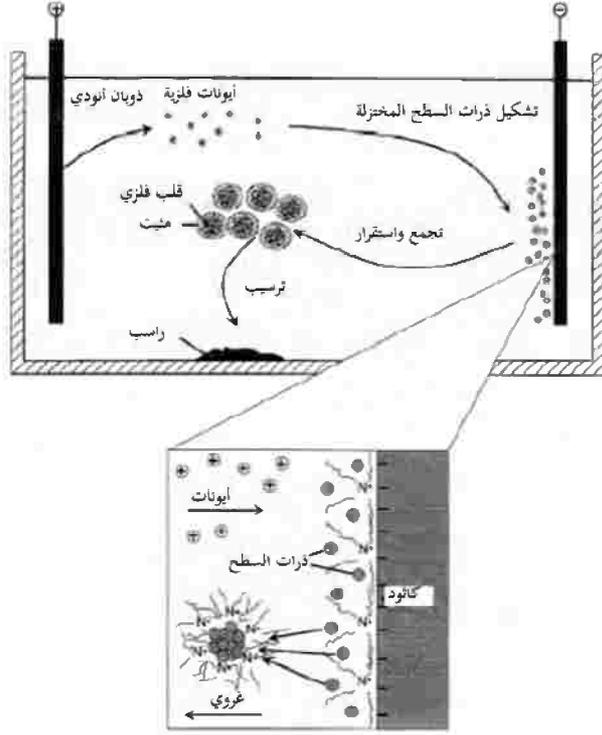
٤- تشكيل جسيمات فلزية بالتنوي والنمو.

٥- إيقاف عملية النمو، واستقرار الجسيمات عن طريق عوامل الحماية الغروية، مثل أيونات رباعي ألكيل الأمونيوم.

٦- ترسيب الغرويات الفلزية ذات التركيب النانوي.

إن مزايا استخدام الطريقة الكهروكيميائية، هي تجنب التلوث بالنواتج الجانبية الناتجة من عوامل الاختزال الكيميائية، ويتم فصل المنتجات بسهولة من الراسب. كما توفر الطريقة الكهروكيميائية أيضاً خاصية تشكيل الجسم بحجم انتقائي. وتشير التجارب التي تستخدم البالاديوم Pd كأنود ذواب في الخلية الكهروكيميائية، لإعطاء جسيمات البالاديوم صفري التكافؤ  $Pd^{(0)}$  المستقرة بـ  $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ ؛ إلى أن حجم الجسيمات يعتمد على كثافة التيار المطبق، فيؤدي استخدام تيارات عالية الكثافة إلى إنتاج جسيمات بالاديوم Pd صغيرة (١.٤ نانومتر)، وعلى عكس ذلك، فاستخدام تيارات منخفضة الكثافة، تعطي جسيمات أكبر (٤.٨ نانومتر) [98]. وكما رأينا في التحليل الدقيق للبالاديوم Pd، المستقر برباعي ألكيل الأمونيوم والنيكل Ni باستخدام مجموعة من المجهر الإلكتروني النفاذ (TEM)، وتشتت الأشعة السينية صغير الزاوية (SAXS)، أن التحكم في حجم الجسم، لا يعتمد فقط على عامل واحد، بل يمكن التحكم فيه وتعديله من خلال تغيير العوامل التالية:

- المسافة بين الأقطاب.
- زمن حرارة التفاعل ودرجته.
- قطبية المذيب.



الشكل رقم (١٠، ١). تشكيل كهروكيميائي لفلز نانوي مستقر بـ  $\text{NR}_4^+\text{Cl}^-$ . (مقتبس من المرجع [9]).

ومن خلال استخدام التشييد الكهروكيميائي، يمكن الحصول علي جسيمات البالاديوم صفيرية التكافؤ  $\text{Pd}^{(0)}$ ، أحادية التشتت تقريباً، بأحجام تتراوح بين ١ و ٦ نانومتر. كما تبين أيضاً أن حجم جسيمات النيكل صفيرية التكافؤ  $\text{Ni}^{(0)}$  المستقرة بـ  $\text{NR}_4^+$  [100]، يمكن تعديلها حسب الرغبة. ولقد طُبِّقت الطريقة الكهروكيميائية [98-105]

المعادلة رقم (٧) بنجاح؛ لتحضير عدد من المحاليل غروية العضوية والمائية أحادية الفلز، على سبيل المثال: البالاديوم Pd، والنيكل Ni، والكوبالت Co، والحديد Fe، والتيتانيوم Ti، والفضة Ag، والذهب Au، بمقياس عدة مئات من الملي جرامات (بمحصول  $< 95\%$ ). كما تم الحصول أيضاً على جسيمات بلاديوم (كربونات البروبيلين) مستقرة بالمذيب (٨-١٠ نانومتر)، باستخدام الطريقة الكهروكيميائية [93]. وإذا تم استخدام اثنين من أنودات الفلز Met<sub>bulk</sub> الذوابة في خلية تحلل كهربائي واحدة، فإنه يمكن الحصول بسهولة على غرويات ثنائية الفلز نانوية (Fe/Ni، Fe/Co، Pd/Ni) [103]. وفي حالة البلاتين Pt، والراديوم Rh، والرثينيوم Ru، والمولبدنيوم Mo، والتي تكون أقل سهولة في الذوبان أنودياً، فإن أملاح تلك الفلزات تُختزل كيميائياً عند الكاثود (انظر الجزء السفلي من الشكل رقم ١،١٠، والجدول ١،٣).

الجدول رقم (١،٣). غرويات فلزية محضرة كهروكيميائياً.

تحليل العنصر	القطر (نانومتر)	ملح الفلز
51.21% Pt	2.5 <sup>~</sup>	PtCl <sub>2</sub>
59.71% Pt	5.0 <sup>c</sup>	PtCl <sub>2</sub>
26.35% Rh	2.5	RhCl <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O
38.55% Ru	3.5	RuCl <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O
37.88% Os	2.0	OsCl <sub>3</sub>
54.40% Pd	2.5	Pd(OAc) <sub>2</sub>
36.97% Mo	5.0	Mo <sub>2</sub> (OAc) <sub>4</sub>
41.79% Pt + 23.63% Rh <sup>d</sup>	2.5	PtCl <sub>2</sub> +RuCl <sub>3</sub> · xH <sub>2</sub> O

(أ) استناداً على المادة المحتوية على المثبت.

(ب) كثافة التيار : ٥,٠٠ ملي أمبير سم<sup>-٢</sup>.

(ج) كثافة التيار : ٠,٠٥ ملي أمبير سم<sup>-٢</sup>.

(د) عنقود ثنائي الفلز Pt-Ru.

واستُخدمت خلاص رباعي ألكيل الأمونيوم ، كإلكتروليت داعم وكمثبت في  
تحلل كهربائي كولبي Kolbe عند الأنود [انظر المعادلة رقم (٨)] [104].



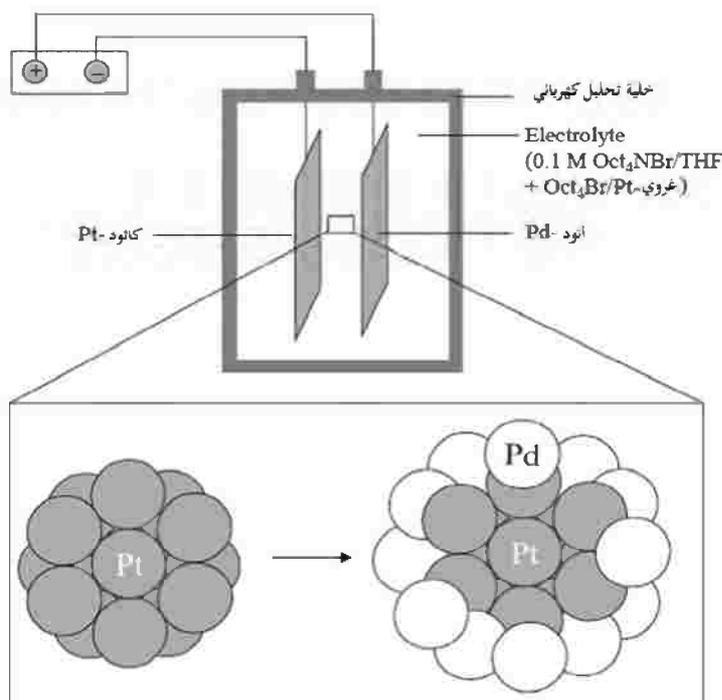
ويمكن تحضير الغرويات ثنائية الفلز النانوية ، وذلك من خلال دمج الطرائق  
الكهروكيميائية الموصوفة في المعادلات رقم (٧) و(٨) (انظر الجدول رقم ١،٤) [104].

الجدول رقم (١،٤). غرويات ثنائية الفلز محضرة كهروكيميائياً.

تحليل نسب الذرات بالأشعة السينية مُشتت الطاقة	القطر (نانومتر)	ملح الفلز	الأنود
Pt <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub>	3.0	PtCl <sub>2</sub>	ϕSn
Cu <sub>44</sub> Pd <sub>56</sub>	2.5	Pd(OAc) <sub>2</sub> <sup>1</sup>	Cu
Pd <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	3.5	PtCl <sub>2</sub>	Pd

(أ) الإلكتروليت: 0.1M [(n-octyl)<sub>4</sub>N]OAc/THF بتركيز ٠,١ مولار.

بتعديل الطريقة الكهروكيميائية ، تم تشييد غرويات نانوية ثنائية الفلز ، ذات  
طبقات ، مثل (Pt/Pd) [100, 105]. وقد تحلل كهربائياً قلب الغروي البلاتيني Pt المستقر  
بـ (Oct)<sub>4</sub>NBr ، المتشكل سابقاً (٣,٨ نانومتر الحجم) في محلول من (Oct)<sub>4</sub>NBr/THF ،  
بتركيز ٠,١ مولار مع البالاديوم Pd ، بمثابة الأنود الذواب (الشكل رقم ١.١١).



الشكل رقم (١١، ١). خلية تحلل كهربائي معدلة لتحضير غرويات نانوية ثنائية الفلز Pt/Pd ذات طبقات. (مقتبس من المرجع [100]).

ويمكن اعتبار قلب الغروي البلاتيني Pt المتشكل سابقاً، مثل "بوليمر فلزي حي"، والذي ترسب عليه ذرات البالاديوم Pd؛ لإعطاء جسيمات نانوية ثنائية الفلز من "النوع البصلي" (٥ نانومتر).

### ١،٥ تفكك معقدات الفلزات الانتقالية منخفضة التكافؤ

#### Decomposition of Low-Valency Transition Metal Complexes

تتشكل جسيمات التنوي قصيرة العمر للفلزات صفيرية التكافؤ في المحلول، والتي قد تكون مستقرة من قبل عوامل الحماية الغروية، عن طريق تفكك معقدات

عضوفلززية منخفضة التكافؤ، والعديد من المشتقات العضوية للفلزات الانتقالية، تحت تأثير الحرارة والضوء، أو الموجات فوق الصوتية. ويؤدي التحلل الحراري [148-153]- على سبيل المثال- إلى تحلل سريع لكربونيلات الكوبالت Co؛ لإعطاء غروي الكوبالت Co في المحاليل العضوية [148, 149]. أما التحلل الحراري لأملاح الفلزات الثمينة، غير المستقرة في غياب المثبتات، فينتج غرويات البالاديوم Pd، والبلاتين Pt، وجسيمات نانوية ثنائية الفلز من Pd/Cu [150]، بتوزيع حجم واسع النطاق. وفي حالة وجود البوليمرات المثبتة، مثل البولي فينيل بيروليدون PVP، فإن هذه النتائج تتحسن كثيراً [151]. وحديثاً، تم اقتراح التسخين في فرن الميكروويف المنزلي البسيط، لتحضير جسيمات وغرويات فلزية بحجم نانوي [152, 153]. إن الموجات الكهرومغناطيسية تسخن الركيزة بشكل موحد؛ مما يؤدي إلى تنوي متجانس أكثر، وزمن تجمع أقصر.

لقد تم تطوير طرائق التفكك الكيميائي الصوتي sonochemical بنجاح من قبل كل من: سسليك Suslick وآخرين [154]، وجدانكن Gedanken وآخرين [155-57]، وأنتجت جسيمات نانوية من الحديد Fe، وكرييد الموليبدنوم Mo<sub>2</sub>C، والنيكل Ni، والبالاديوم Pd و الفضة Ag، في بيئات استقرار مختلفة.

يمكن تحضير نواتج قابلة للفصل من المنتج الغروي بكميات متعددة الجرامات، وذلك بالتحكم في عملية التفكك الكيميائي لمعقدات الفلزات الانتقالية صفرية التكافؤ، بإضافة غاز أول أكسيد الكربون CO أو الهيدروجين H<sub>2</sub>، في وجود المثبتات المناسبة [87-90, 158-168]. لقد شرح برادلي Bradley وشودريت Chaudret وآخرون [87-90, 159-165] استخدام معقدات أوليفين الفلزات الانتقالية، منخفضة التكافؤ، كمصدر نظيف جداً لتحضير غرويات أحادية وثنائية الفلز، نانوية التركيب. كما استخدمت بنجاح أيضاً طرائق الكبسلة (أو التغليف)، المذيلات (الغرويات) micelles والمذيلات العكسية؛ لتحضير غرويات نانوية الجسيمات [38, 39, 94]. ومن

الجدير بالذكر أيضاً- بالرغم من أنه خارج اهتمام الكتاب- أن عدد من أنظمة أكسيد الفلز، نانوية الجسيمات، تم تطويرها بنجاح [7, 167-172].

تمت دراسة التشييد بالتحلل الإشعاعي radiolytic لمحاليل خليط من الـ Au(III)/Pd(II)، عند معدلات جرعة مختلفة من الإشعاع [173]. ووجد أنه في معدلات الجرعة المنخفضة، يكون العنقود ثنائي الطبقة بقلب من الذهب Au، وغلاف من البالاديوم Pd، هو السائد بسبب انتقال إلكترون بين الفلز من ذرات البالاديوم Pd، إلى أيونات الذهب Au؛ مما يؤدي أولاً إلى اختزال الأخير (الذهب Au)؛ ليشكل قلب الجسيم، ومن ثم اختزال أيون البالاديوم Pd، ليشكل الغلاف. وعلى أية حال، ففي معدلات الجرعة العالية، عندما يكون اختزال الأيون أسرع من احتمال انتقال الإلكترون بين الفلز؛ تتشكل عناقيد سبائك حقيقية.

## ١,٦ فصل الجسيمات حسب الحجم

### Particle Size Separations

عندما يكون الانحراف في حجم الجسيمات بنسبة أقل من ١٥٪ من قيمة المتوسط، تُوصف محاليل غروية الفلز الغروية عموماً، بأنها "أحادية التشتت". وتوضح الرسومات البيانية (أو الإحصائية)، أن الانحراف المعياري  $\sigma$  عن حجم الجسيم المتوسط، تقريباً ٢٠٪، كما تعرض "توزيع حجم ضيق". ولا يمكن ملاحظة حركية تنوي الجسيم من الوحدات الذرية وعملية النمو اللاحقة مباشرة بالطرائق الفيزيائية. وتتوافر أدواتان أساسيتان للكيميائي التحضيري، للتحكم في حجم الجسيم في الممارسة العملية، وهما فصل انتقائي الحجم [51, 174, 175]، وتشبيد انتقائي الحجم [41-56, 90, 135-137, 165-181].

وقد طور بيليني Pileni غالباً الطريقة المسماة بترسيب انتقائي الحجم (SPP) [50]. وتم ترسيب جسيمات الفضة أحادية التشتت (٢.٣ نانومتر، وانحراف معياري  $\sigma = 15\%$ )، من محلول غروي الفضة متعددة التشتت في الهكسان، بإضافة البيريدين في ثلاث خطوات متكررة. وقد أعلن مؤخراً شميد Schmid وآخرون عن "تبلور" ثنائي الأبعاد لعناقيد الذهب  $Au_{55}$ ، أحادية التشتت حقاً [174]. ولقد ثبت فشل طرائق الفصل الكروماتوجرافية حتى الآن؛ لأن الغروي يتفكك بعد نزع غلاف الحماية الغروي [145]. ولقد طور كولفن Cölfen وبوك Pauck طريقة فصل بالطرد المركزي، فائقة السرعة، انتقائية لحجم غرويات البلاتين Pt [175]. على أية حال، وبالرغم من أن طريقة الفصل الرائعة هذه، تعطي غرويات فلزية أحادية التشتت حقيقية، إلا أنها لا توفر سوى عينات في نطاق الملي جرام. وكان تيركفيتش Turkevich وآخرون أول من وصف طريقة تشييد الغروي انتقائي الحجم [1, 2]، حيث إنهم كانوا قادرين على تغيير حجم جسيم البالاديوم الغروي Pd بين ٠.٥٥ و ٤.٥ نانومتر، باستخدام طريقة اختزال الملح. وكانت البارامترات الحرجة في تلك العملية، كمية عامل الاختزال المستخدم، وقيمة الرقم الهيدروجيني pH. ووفقاً للأدبيات عن عملية التئوي ونمو الجسيم، فإن العوامل الأساسية التي تتحكم في حجم الجسيم، هي: قوة الرابطة بين الفلز-الفلز [48]، والنسبة المولية للملح الفلزي، والمثبت الغروي، وعامل الاختزال [1, 128, 135, 176-193]، ومدى التحويل أو زمن التفاعل [128]، ودرجة الحرارة المطبقة [1, 177, 189]، والضغط [177]. إن تحضير الغرويات الفلزية، نانوية التركيب أحادية التشتت تقريباً، باستخدام مسار اختزال الملح، موثوق جيداً في الأدبيات. و"التحكم في" أي اختلاف أحجام الجسيم (والأشكال)، في الممارسة العملية للتشييد الكيميائي الرطب للغرويات يُترك إلى حدس الكيميائي. ويتم تقديم الطريقة الأكثر عقلانية، لاختيار حجم الجسيمات في الوقت الحاضر، وذلك من خلال التشييد الكهروكيميائي

لريتز Reetz وزملائه في العمل. ولقد حصل المؤلفون على عينات أحادية التشتت تقريباً من غروي البالاديوم Pd والنيكل Ni ، وبأحجام تتراوح بين ١ و ٦ نانومتر، باستخدام كثافات تيار متغيرة ، وبالتعديل المناسب للبارامترات الأساسية الأخرى [98-105]. ويعتمد حجم الجسيم الناتج في طريقة التفكك الحراري على مصدر الحرارة (انظر الجدول رقم ١.٥) [154]. وقد تم الإعلان عن التحكم في حجم الجسيم الناتج بطريقة التفكك الكيميائي الصوتي ، والتحلل الإشعاعي الجامي -  $\gamma$  [173, 194, 195].

الجدول رقم (١،٥). غروبلاطين محضرة بطرائق التفكك الحراري (من المرجع [153]).

الانحراف المعياري النسبي	الانحراف المعياري (نانومتر)	القطر المتوسط (نانومتر)	$\text{pNaOH}$	$\text{pPVP}$	العدد
0.15	0.57	3.8	0	10	1
0.16	0.56	3.4	0	20	2
0.17	0.50	3.0	0	50	3
0.16	0.47	2.9	0	100	4
0.16	0.49	3.0	2	50	5
0.18	0.48	2.6	4	50	6
0.17	0.33	1.9	6	50	7
0.16	0.32	2.0	8	50	8
0.19	0.40	2.1	10	50	9
0.35	1.08	3.1	0	50	10
0.31	0.55	1.8	8	50	11
0.27	0.74	2.7	0	50	12
0.28	0.31	1.1	8	50	13

(أ) تم تحضير العينات من ١-٩ ، بتسخين ميكروويف عازل بدون تحريك ، وحُضرت العينات ١٠ و ١١ بدون تحريك ، وحُضرت العينات ١٢ و ١٣ ، مع التحريك بالتسخين في حمام زيت.

(ب) تشير البيانات إلى النسب المولية من PVP (كوحدة مونومورية أو جزيء صغير) ، وهيدروكسيد الصوديوم إلى البلاطين Pt على التوالي.

إن مجال طرائق التحضير باستخدام بيئات مقيدة التحكم يوفر تحكماً في شكل الجسيم الفلزي ، عن طريق التشكيل المسبق لحجم ومورفولوجيا النواتج في غرف (وحدات) التفاعل النانوية [49-64]. وقد تم الإعلان حديثاً عن الحصول على حجم

مستحث بدرجة حرارة محكومة، وشكل معالجة من الجسيمات الذهبية Au، بأحجام تتراوح من ٢-٦ نانومتر، مغلفة بطبقات أحادية من ثيولات الألكان alkanethiolate [62]. ولقد أحدث استخدام ضوء ليزر الأشعة تحت الحمراء القريبة، زيادة هائلة في حجم الجسيمات الذهبية Au المخمدة بالثيول؛ ليصل إلى ٢٠٠ نانومتر [62]. كما تم بنجاح تطبيق برنامج محاكاة تشتت أيون متوسط الطاقة جديد (MEIS)، وذلك لتحليل تركيب وحجم الجسيم المتوسط لمركب Pt-Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63].

### ١,٧ التطبيقات المحتملة في علم المواد

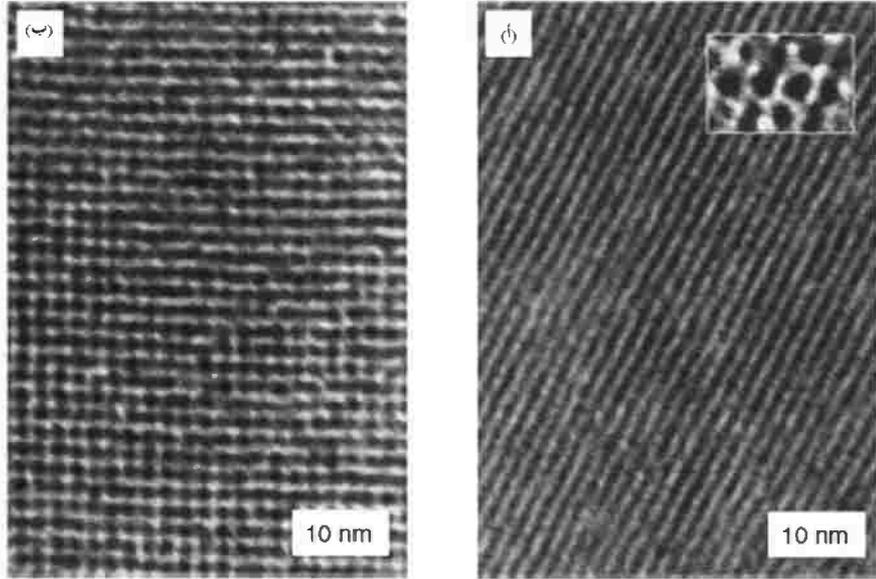
#### Potential Applications in Materials Science

من المتوقع أن الجسيمات النانوية الفلزية وتجمعاتها، سيكون لها تطبيقات عديدة في علم المواد. وقد ثبت أن الخواص الفيزيائية، بما في ذلك الخواص المغناطيسية والبصرية، ونقاط الانصهار، والحرارة النوعية، والتفاعليات السطحية؛ تعتمد على الحجم. وترتبط تأثيرات الحجم الكمية بـ "أبعاد" النظام في المدى النانومتري، وربما تظل الجسيمات الفلزية "صفرية البعد"، محتوية على مئات الذرات. إن ترتيبات الجسيم النانوي، أحادية البعد (أسلاك عنقودية)، هي ذات فائدة عملية محتملة، كمسارات نانوية شبه موصلة للتطبيقات في الإلكترونيات النانوية. وقد تستحث ترتيبات الجسيم أحادية البعد من خلال قوالب المضيف. وباستخدام طرائق الاستشهاد (الرحلان الكهربائي) electrophoretic أو الخلخلة، تمكّن شמיד وآخرون [196-198] من ملء قنوات متوازية لأغشية ألومينا، ذات مسام نانوية بسلاسل/صفوف من جسيمات الذهب Au، بحجم ١,٤ نانومتر، معطياً "أسلاك كمية" أحادية البعد، تتكون من عناقيد الذهب Au<sub>55</sub>، من ٢٠ إلى ١٠٠، معزولة في ترتيب أو صف حلزوني. ويمكن التحكم في قطر السلك النانوي من خلال تغيير حجم المسام.

ومن المثير للاهتمام، أنه وُجدت جسيمات من الذهب Au، بحجم ١,٤ نانومتر، ترتب نفسها في صف خطي، عندما تربط إلى أليغونيوكلوتيدات الحمض النووي DNA وحيد الجديلة [199, 200]. ومدفوعاً بالأهمية التقنية المرتبطة بمثل هذه البنيات الهندسية، فقد تم بنجاح تصنيع مصفوفات جسيمات نانوية ثنائية الأبعاد، مرتبة من قِبل العديد من المجموعات البحثية، التي تم استعراض عملها مؤخراً [201]. كما تسمح المصفوفات المستوية للجسيمات النانوية الفلزية المتجانسة، بتصميم "حاسبات فائقة" جديدة بسعة تخزين بيانات متفوقة جداً. وكثيراً ما تم دراسة أغشية لانجموير- بلودجيت Langmuir-Blodgett من الأنظمة الفلزية النانوية في هذا المجال. وبدءاً بجسيمات نانوية محددة أو معرفة النوى (عدد الذرات الفلزية) nuclearity، تم صنع شبكيات lattices ثنائية الأبعاد من المحتوية على مجموعة ثيول thiolized الـ Au<sub>55</sub>، Pd<sub>561</sub>، و Pd<sub>1415</sub> [202]. تم الإعلان عن أول عملية تحضير ناجحة لشبكيات مكعبة سداسية ثنائية الأبعاد، من جسيمات الذهب Au<sub>55</sub> النانوية، عن طريق التجمع الذاتي على أغشية البوليمر [174]. وببساطة فإن تغطيس أسطح بولي إيثيلين الإيمين المعدلة في محاليل مائية لعنقود الذهب Au<sub>55</sub>، ذات وظيفة حمضية، يولد طبقات أحادية من الذهب Au<sub>55</sub>، كما هو موضح في الشكل رقم (١,١٢).

وكما يتضح، فإن التفاعلات بين الجسيمات النانوية والسطح قوية جداً، بما فيه الكفاية؛ لمنع إزالتها ميكانيكياً. بينما الشكل السداسي الموضح في الشكل رقم (١,١٢ أ)، هو شكل طبيعي لطبقة أحادية مرتبة، حيث إن التوجيه المكعبي المرئي في الشكل رقم (١,١٢ ب)، لم يسبق له مثيل. وتتركز معظم الأعمال المنشورة على تراكم الفلزات النانوية المنظمة على جسيمات الذهب، والمجموعات المحتوية على الكبريت في الليجانندات المختلفة [203-208]. ولقد حقق شيفرين Schiffrin وآخرون التنظيم الذاتي للجسيمات الذهبية النانوية، باستخدام خافضات التوتر السطحي الـ

وأعلن حديثاً راموس Ramos وآخرون عن تبلور ثنائي الأبعاد، بخافض توتر سطحي متوسط للبلورات الغروية [210]. وهناك طريقة جديد محتملة للتجميع الذاتي لتراكيب غروية مرتبة، تكون من خلال استخدام التفاعلات الكولومية الجاذبة بين التراكيب الغروية والتراكيب السطحية. إن عناقيد البالاديوم نانوية التركيب، والمستقرة بغطاء أحادي الجزئي من خافضات التوتر السطحي هاليد ربااعي ألكيل الأمونيوم، تتجمع ذاتياً على أسطح الكربون بطريقة مرتبة مع تشكيل تراكيب محكمة التراص سداسية (hcp) [211-215].



الشكل رقم (١٢، ١). طبقات أحادية من الذهب  $Au_{55}$  تعرض (أ) تركيب سداسي (ب) تركيب مكعبي. المدرج في (أ) يبين عناقيد وحيدة في شكل سداسي. (مقتبس من المرجع [174]).

وتم دراسة التنظيم الذاتي لجسيمات الكوبالت المغناطيسية، نانوية الحجم من قبل مجموعة بيليني Pileni البحثية [126, 127]. وتدلل مقارنة الخواص المغناطيسية

لجسيمات الكوبالت النانوية، المترسبة مع تلك الجسيمات المعلقة في المذيب، على انقلاب جماعي لمغنطة الجسيمات المتجاورة عندما تتجمع ذاتياً. وقد أوضح ملفني Mulvaney وآخرون في مقالة استعراضية حديثة، عن تجمعات ثنائية وثلاثية الأبعاد، من جسيمات نانوية بغلاف سيليكات وقلب فلزي [218]. وتلخص المقالة الميزة لبالاش Balazs وآخرين [219]، كيف يمكن أن تستخدم الإضافات الصلبة لتكييف مورفولوجيا المخاليط الثنائية، المحتوية على جسيمات نانوية، وبالتالي التحكم في الخواص العيانية، مثل (الكمالية الميكانيكية) للمركبات. وبالإضافة إلى ذلك، فقد تم استخدام التصميم بمساعدة الحاسب، لمعرفة كيف يمكن حث التراكيب النانوية المتجمعة ذاتياً، لتشكيل تصاميم وظيفية اعتباطية على الأسطح [220]. واستخدمت جزئيات فاصلة ثنائية الوظيفة، مثل الأمينات الثنائية في محاولات لربط جسيمات نانوية ثلاثية الأبعاد [221]. وتم بنجاح ترسيب متعدد الطبقة من مصفوفات الجسيم على الذهب، عن طريق الامتزاز المتتابع لثنائي الثيول، وفلز نانوي أحادي التشتت تقريباً، أو جسيمات كبريتيد الكاديوم CdS.

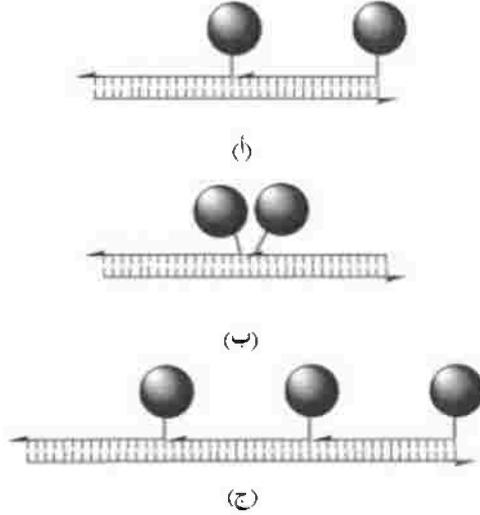
وقد تم تحضير عدة شبكيات فائقة أحادية الفلز، وثنائية الفلز، وفلز شبه موصل من خلال تغطيس ركيزة الذهب في محاليل خاصة، بخطوات وسيطة تشمل الغسيل والتجفيف [222]. كما تم الإعلان أيضاً عن تجمع ثلاثي الأبعاد متدرج، لجسيمات الذهب النانوية ذات طبقات، في مصفوفات السيليكات المسامية [223].

لقد نشأ مجال مختلف من الاهتمام التقني نابعا عن كثافة الغزل العالي للفلزات المغناطيسية، نانوية التركيب لسلسلة الحديد Fe، والكوبالت Co والنيكل [224-225]. وتم وصف جسيمات المنجنيز، صفري التكافؤ  $Mn^{(0)}$  المستقرة رباعي هيدروالفيوران، التي تُظهر بارامغناطيسية فائقة تحت درجة حرارة أقل من ٢٠ كلفن، كما في المثال الأول لغروي الفلز مضاد الفرومغناطيسية [226].

لقد مكّنت الإستراتيجيات الجديدة، التي تستخدم الحمض النووي DNA كمادة بناء لتوليد التراكيب النانوية الفلزية الحيوية، من تطوير "أجهزة تقنية النانو" أكبر (>100 نانومتر)؛ لتطبيقات الطباعة الليثوغرافية الضوئية الإلكترونية الدقيقة. ويعد الحمض النووي DNA، بمثابة مادة بناء واعدة لتحديد الموضع الانتقائي للأجهزة الجزيئية، بسبب قدرات تمييزه، واستقراره الكيميائي الفيزيائي، والصلابة الميكانيكية. وكان سيمان Seeman أول من اقترح الحمض النووي DNA للترتيب المكاني الدقيق للشبكات ثلاثية الأبعاد [227]. ولقد حُضرت مؤخراً تجمعات من غرويات الذهب، مشتقة من الحمض النووي DNA، عن طريق مسار التنظيم الذاتي المستند على تهجين الحمض النووي DNA، والترتيبات المحددة الناتجة لجسيمات الفلز النانوية، والتي لها تطبيقات حقيقية في تقنية الليزر [228-231]. وعلى سبيل المثال، حصل اليفيساتوس Alivisatos وآخرون [199] على مركبات جمعية أحادية محددة من عناقيد الذهب 1.4 نانومتر متوافرة تجارياً، حيث يتم ربط مجموعة واحدة فعالة من المالميدو maleimido بكل جسيم. واقترنت هذه بأليغونيوكلوتيدات، مضافة إليها 18 وحدة ثيول، من أجل إضافة تسلسل "شيفرة ثلاثية للحمض النووي" "codon" فردي. وعندما تم إضافة قالب (أو طبعة) حمض نووي DNA مجدول وحيد، يحتوي على شيفرات ثلاثية للحمض النووي تكميلية، تم ملاحظة تجمع ذاتي للجزيئات البلورية النانوية (الشكل رقم 1، 13) [199, 232]. وقد كان هذا العمل موضوع لاستعراضات حديثة [232-334]. ولقد أعلن نيمير Niemeyer وآخرون [233] حديثاً، اقتران جزيئات فلزية تحمل مستبدل البيوتين، مع هجين سترتتايفدين الحمض النووي DNA. وتم إنجاز نمو سلك موصل من الفضة بطول 12 ميكرومتر، وعرض 100 نانومتر، باستخدام جزيء حمض نووي DNA، مشدود بين إلكترودين من الذهب كقالب [235].

وننتظر لنرى كيف ستتطور التطبيقات العملية لهذه المواد على مدى السنوات

القليلة المقبلة.



الشكل رقم (١٣، ١). التنظيم الذاتي لمتراقات الجسيمات الذهبية (الكرات المظلمة)، وشفرات الأليغونيوكليوتيد لتجمعات جزئية فائقة، بإضافة جديدة قالب. إن اشتقاق الأليغونيوكليوتيدات في الموضع 3' أو 5' ، يسمح بالتحكم في النمط: (أ) الرأس إلى الرأس. (ب) أو الرأس إلى الذيل لبوليمرات ثنائية الوحدة (للديمرات) متجانسة. ويتم تشكيل البوليمر ثلاثي الوحدة (ترايمر). (ج) باستخدام التسلسل التكميلي في ثلاث نسخ. (مقتبس من المرجع [232]).

## المراجع

- 1 J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, The nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold (or is it coagulation of colloidal gold?), *Disc. Faraday Soc.* 1951, 11, 55–75.
- 2 J. Turkevich, G. Kim, Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size, *Science* 1970, 169, 873.
- 3 J. Turkevich, Colloidal gold. Part I. Historical and preparative aspects, morphology and structure, *Gold Bulletin* 1985, 18, 86–91.
- 4 H. Bönemann, R. Richards, Nanoscopic metal particles–synthetic methods and potential applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 2455–2480.
- 5 G. Schmid (ed.), *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994.
- 6 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, et al., Preparation, characterization, and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotrioorganoborates, *J. Mol. Catal.* 1994, 86, 129–177.
- 7 H. Bönemann, G. Braun, W. Brijoux, et al., Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. Preparation and use as catalyst precursors, *J. Organometallic Chem.* 1996, 520, 143–162.
- 8 M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, *Electrochemical methods in the synthesis of nanostructured transition metal clusters*, in *Active Metals*, ed. A. Fürstner, VCH, Weinheim, 1996, 279–297.
- 9 H. Bönemann, R. Richards, *Nanomaterials as precursors for electrocatalysis*, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, eds. A. Wieckowski, E. Sarinova, C. Vayenas, Marcel Dekker, New York, 2003.
- 10 N. Toshima, T. Yonezawa, Bimetallic nanoparticles–novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem* 1998, 1179–1201.
- 11 J. D. Aiken III, R. G. Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis, *J. Mol. Catal. A* 1999, 145, 1–44.
- 12 K. Klabunde (ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley Interscience, New York, 2001.
- 13 E. Dujardin, S. Mann, Bio-inspired materials chemistry, *Adv. Mater.* 2002, 14, 775–788.
- 14 M. Knez, A. Bittner, F. Boes, et al., Biotemplate synthesis of 3-nm nickel and cobalt nanowires, *Nano Lett* 2003, 3(8), 1079–1082.
- 15 E. Dujardin, C. Peet, G. Stubbs, et al., Organization of metallic nanoparticles using tobacco mosaic virus templates, *Nano Lett* 2003, 3(3), 413–417.
- 16 M. Reches, E. Gazit, Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes, *Science* 2003, 300, 625–627.
- 17 S. Behrens, K. Rahn, W. Habicht, et al., Nanoscale particle arrays induced by highly ordered protein assemblies, *Adv. Mater.* 2002, 14, 1621–1625.
- 18 W. Shenton, T. Douglas, M. Young, et al., Inorganic-organic nanotube composites from template mineralization of tobacco mosaic virus, *Adv. Mater.* 1999, 11, 253–256.

- 19 G. Schmid, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, eds. B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Weinheim, 1996, 636–644, Vol. 2.
- 20 W. A. Herrmann, B. Cornils, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, eds. B. Cornils, W. A. Herrmann, Wiley-VCH, Weinheim, 1996, 1171–1172, Vol. 2.
- 21 H. Bönemann, W. Brijoux, *Surfactant-stabilized nanosized colloidal metals and alloys as catalyst precursors*, in *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, ed. W. Moser, Academic Press, San Diego, 1996, 165–196.
- 22 H. Bönemann, W. Brijoux, *Potential applications of nanostructured metal colloids*, in *Metal Clusters in Chemistry*, eds. P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 913–931, Vol. 2.
- 23 T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, et al., *Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H<sub>2</sub> electrooxidation: stripping voltammetry and rotating disk measurements*, *Langmuir* 1997, 13, 2591–2595.
- 24 E. Auer, W. Behl, T. Lehmann, U. Stenke (to A. G. Degussa), CO tolerant anode catalyst for PEM fuel cells and method for its production, EP 09 24 784 A1 (June 23, 1999).
- 25 M. G<sub>tz</sub>, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, *Electrochim. Acta* 1998, 43, 3637–3644.
- 26 T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, et al., PtRu alloy colloids as precursors for fuel cell catalysts. A combined XPS, AFM, HRTEM, and RDE study, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 925–931.
- 27 E. Gaffet, M. Tachikart, O. El Kedim, R. Rahouadj, Nanostructural materials formation by mechanical alloying: morphologic analysis based on transmission and scanning electron microscopic observations, *Mater. Charact.* 1996, 36, 185–190.
- 28 A. Amulyavichus, A. Daugvila, R. Davidonis, C. Sipavichus, Study of chemical composition of nanostructural materials prepared by laser cutting of metals, *Fizika Metallov I Metallovedenie* 1998, 85, 111–117.
- 29 A. Schalnikoff, R. Roginsky, Eine neue Methode der Herstellung kolloider Lösungen, *Z. Kolloid* 1927, 43, 67–70.
- 30 J. R. Blackborrow, D. Young, *Metal Vapor Synthesis*, Springer-Verlag, New York, 1979.
- 31 K. J. Klabunde, *Free Atoms and Particles*, Academic Press, New York, 1980.
- 32 K. J. Klabunde, Y.-X. Li, B.-J. Tan, Solvated metal atom dispersed catalysts, *Chem. Mater.* 1991, 3, 30–39.
- 33 J. S. Bradley, in *Clusters and Colloids*, ed. G. Schmid, VCH, Weinheim, 1994, p. 477f.
- 34 K. J. Klabunde, G. C. Cardenas-Trivino, in *Active Metals* ed. A. Fürstner, VCH, Weinheim, 1996, 237–278.
- 35 M. Faraday, The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light, *Philos. Trans. R. Soc. London* 1857, 147, 145–153.

- 36 J. S. Bradley, in *Clusters and Colloids*, ed. G. Schmid, VCH, Weinheim, 1994, 469–473.
- 37 T. Leisner, C. Rosche, S. Wolf, et al., The catalytic role of small-coinage clusters in photography, *Surf. Rev. Lett* 1996, 3, 1105–1108.
- 38 R. Tausch-Treml, A. Henglein, J. Lilie, Reactivity of silver in aqueous solution-2. pulse radiolysis study, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* 1978, 82, 1335–1343.
- 39 M. Michaelis, A. Henglein, Reduction of Pd(II) in aqueous solution-stabilization and reactions of an intermediate cluster and Pd colloid formation, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 4719–4724.
- 40 M. A. Watzky, R. G. Finke, Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 10382–10400.
- 41 J. Rothe, J. Hormes, H. B\_nnemann, et al., In situ X-ray absorption spectroscopy investigation during the formation of colloidal copper, *J. Am. Chem. Soc* 1998, 120, 6019–6023.
- 42 A.I. Kirkland, P.P Edwards, D.A. Jefferson, D.G. Duff, in *Annual Reports on the Progress of Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990, 247–305, Vol. 87.
- 43 S. Ozkar, R. Finke, Transition-metal nanocluster stabilization fundamental studies: hydrogen phosphate as a simple, effective, readily available, robust, and previously unappreciated stabilizer for well-formed, isolable, and redissolvable Ir(0) and other transition-metal nanoclusters, *Langmuir* 2003, 19, 6247–6260.
- 44 B. Hornstein, R. Finke, Transition-metal nanocluster kinetic and mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration: demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging, *Chem. Mater.* 2004, 16, 139–150.
- 45 H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, K. Adachi, Colloidal rhodium in polyvinylalcohol as hydrogenation catalyst of olefins, *Chem Lett* 1976, 9, 905.
- 46 H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, Colloidal rhodium in poly(vinylpyrrolidone) as hydrogenation catalysts for internal olefins, *Chem. Lett* 1978, 5, 545.
- 47 H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, Preparation of colloidal rhodium in polyvinyl alcohol by reduction with methanol, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1978, A12, 1117.
- 48 H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, Preparation of colloidal transition metals in polymers by reduction with alcohols or ethers, *J. Macromol. Sci. Chem.* 1979, A13, 727.
- 49 J. Tanori, M.P. Pileni, Control of the shape of copper metallic particles by using a colloidal system as template, *Langmuir* 1997, 13, 639–646.
- 50 M. P. Pileni, Nanosized particles made in colloidal assemblies, *Langmuir* 1997, 13, 3266–3276.
- 51 M. Antonietti, C. G\_ltner, Superstructures of functional colloids: chemistry on the nanometer scale, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 1997, 36, 911–928.
- 52 M. P. Pileni, Colloidal self-assemblies used as templates to control size, shape and selforganization of nanoparticles, *Supramol. Sci.* 1998, 5, 321–329.

- 53 M. P. Pileni, Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles, *Adv. Mater.* 1998, 10, 259–261.
- 54 M. Antonietti, Functional colloids: structure formation and chemistry on a nanometer scale, *Chem.-Ing. Tech* 1996, 68, 518–523.
- 55 S. F. Rster, Ber. *Bunsen-Ges.* 1997, 101, 1671–1678.
- 56 J. J. Storhoff, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, Strategies for organizing nanoparticles into aggregate structures and functional materials, *J. Cluster Sci.* 1997, 8, 179–216.
- 57 M. M. Iler, J. P. Spatz, Mineralization of nanoparticles in block copolymer micelles, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997, 2, 177–187.
- 58 G.B. Sergeev, M.A. Petrukchina, Encapsulation of small metal particles in solid organic matrixes, *Prog. Solid State Chem.* 1997, 24, 183–211.
- 59 J.P. Wilcoxon, P. Provencio, Use of surfactant micelles to control the structural phase of nanosize iron clusters, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 9809–9812.
- 60 T. Miyao, N. Toyozumi, S. Okuda, et al., Preparation of Pt/SiO<sub>2</sub> ultrafine particles in reversed micelles and their catalytic activity, *Chem. Lett.* 1999, 10, 1125–26.
- 61 S. T. Selvan, M. Nogami, A. Nakamura, Y. Hamanaka, A facile sol-gel method for the encapsulation of gold nanoclusters in silica gels and their optical properties, *J. Non-Crystalline Solids* 1999, 255, 254–258.
- 62 M. M. Maye, W. Theng, F. L. Leibowitz, et al., Heating-induced evolution of thiolate-encapsulated gold nanoparticles: A strategy for size and shape manipulations, *Langmuir* 2000, 16, 490–497.
- 63 Y. Niidome, A. Hori, T. Sato, S. Yamada, Enormous size growth of thiol-passivated gold nanoparticles induced by near-IR laser light, *Chem. Lett.* 2000, 4, 310–311.
- 64 I. Konomi, S. Hyodo, T. Motohiro, Simulation of MEIS spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of Pt-Rh alloy nanoparticles, *J. Catal.* 2000, 192, 11–17.
- 65 G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, et al., Au<sub>55</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>C<sub>16</sub> a gold cluster of exceptional size, *Chem. Ber.* 1981, 114, 3634–3642.
- 66 G. Schmid, Metal clusters and cluster metals, *Polyhedron* 1988, 7, 2321–2329.
- 67 L. J. de Jongh, J. A. O. de Aguiar, H. B. Brom, et al., Physical properties of high nuclearity metal cluster compounds, *Z. Phys. D. At. Mol. Clusters* 1989, 12, 445–450.
- 68 G. Schmid, B. Morum, J. Malm, Pt-309 a 4 shell platinum cluster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 778–780.
- 69 G. Schmid, N. Klein, L. Korste, Large transition metal clusters, ligand exchange reactions on Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>C<sub>16</sub> formation of a water soluble Au<sub>55</sub> cluster, *Polyhedron* 1988, 7, 605–608.
- 70 T. Tominaga, S. Tenma, H. Watanabe, et al., Tracer diffusion of a ligand-stabilized twoshell gold cluster, *Chem. Lett* 1996, 12, 1033.
- 71 G. Schmid, Large clusters and colloids-metals in the embryonic state, *Chem. Rev.* 1992, 92, 1709–1727.

- 72 H. A. Wicrenga, L. Soethout, I. W. Gerritsen, et al., Direct imaging of  $\text{Pd}_{561}(\text{phen})_{38+/-2}\text{ON}$  and  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{C}_{16}$  clusters using scanning tunnelling microscopy, *Adv. Mater.* 1990, 2, 482.
- 73 R. Houbertz, T. Feigenspan, F. Mielke, et al., STM investigations on compact  $\text{Au}_{55}$  cluster pellets, *Europhys. Lett.* 1994, 28, 641.
- 74 G. Schmid, A. Lehnert, The complexation of gold colloids, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 780–781.
- 75 G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, Ligand stabilized metal clusters and colloids: properties and applications, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1996, 589–595.
- 76 G. Schmid, H. West, J.-O. Malm, et al., Catalytic properties of layered gold-palladium colloids, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 1099.
- 77 U. Simon, R. Flesch, H. Wiggers, et al., Chemical tailoring of the charging energy in metal cluster arrangements by use of bifunctional spacer molecules, *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 517–518.
- 78 G. Schmid, S. Peschel, Preparation and scanning probe microscopic characterization of monolayers of ligand-stabilized transition metal clusters and colloids, *New J. Chem* 1998, 22, 669–675.
- 79 G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, Silsesquioxanes as ligands for gold clusters, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 6, 813–817.
- 80 M. Giersig, L. M. Liz-Tarzan, T. Ung, et al., Chemistry of nanosized silica-coated metal particles em study, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1997, 101, 1617–1620.
- 81 M. N. Vargaftik, V. P. Zargorodnikov, I. P. Stolarov, et al., Giant palladium clusters as catalysts of oxidative reactions of olefins and alcohols, *J. Mol. Catal.* 1989, 53, 315–349.
- 82 M. N. Vargaftik, V. P. Zargorodnikov, I. P. Stolyarov, et al., A novel giant palladium cluster, *Chem. Commun* 1985, 14, 937–939.
- 83 V. V. Volkov, G. Van Tendeloo, G. A. Tsirkov, et al., Long- and short-distance ordering of the metal cores of giant Pd clusters, *J. Cryst. Growth* 1996, 163, 377.
- 84 I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, V. V. Volkov, et al., Palladium 561 giant clusters –chemical aspects of self-organization on a nano level, *Mend. Commun* 1995, 3, 87–89.
- 85 V. Oleshko, V. Volkov, W. Jacob, et al., High resolution electron microscopy and energy electron loss spectroscopy of giant palladium clusters, *Z. Phys. D* 1995, 34, 283.
- 86 I. I. Moiseev, M. N. Vargaftik, T. V. Chernysheva, et al., Catalysis with a palladium giant cluster: phenol oxidative carbonylation to diphenyl carbonate conjugated with reductive nitrobenzene conversion, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1996, 108, 77.
- 87 C. Amiens, D. de Caro, B. Chaudret, J. S. Bradley, Selected synthesis, characterization and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles stabilized by carbonyl and phosphine ligands, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11638–11939.

- 88 D. deCaro, H. Wally, C. Amiens, B. Chaudret, Synthesis and spectroscopic properties of a novel class of copper particles stabilized by triphenylphosphine, *J. Chem. Soc., Chem. Comm* 1994, 16, 1891–1892.
- 89 A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, et al., Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. Liganddependent structures, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1978–1986.
- 90 M. Bardaji, O. Vidoni, A. Rodriguez, et al., Synthesis of platinum nanoparticles stabilized by CO and tetrahydrothiophene. Facile conversion to molecular species, *New J. Chem* 1997, 21, 1243–1249.
- 91 R. Franke, J. Rothe, J. Pollmann, et al., A study of the electronic and geometric structure of colloidal Ti<sub>0.05</sub>THF, *J. Amer. Chem. Soc* 1996, 118, 12090–12097.
- 92 O. Vidoni, K. Philippot, C. Amiens, et al., Broadening the aldolase catalytic antibody repertoire by combining reactive immunization and transition state theory: new enantioand diastereoselectivities, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, 38, 3736–3738.
- 93 M. T. Reetz, G. Lohmer, Propylene carbonate stabilized nanostructured palladium clusters as catalysts in Heck reactions, *Chem. Commun* (Cambridge), 1996, 1921–1922.
- 94 D. Mandler, I. Willner, Photohydrogenation of acetylenes in water oil 2-phase systems application of novel metal colloids and mechanistic aspects of the process, *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 3600–3605.
- 95 U.S. Pat. 5,580,492 (Aug. 26, 1993), H. Bönemann, W. Brijoux, T. Jousen (to Studiengesellschaft Kohle mbH).
- 96 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, et al., Production of colloidal transition metals in organic phase and their use as catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1991, 30, 1344–1346.
- 97 U.S. Pat. 849,482 (Aug. 29, 1997), H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, J. Richter (to Studiengesellschaft Kohle mbH).
- 98 M. T. Reetz, W. Helbig, Size selective synthesis of nanostructured transition metal clusters, *J. Am. Chem. Soc* 1994, 116, 7401–7402.
- 99 U.S. Pat. 5,620,564 (Apr. 15, 1997) and U.S. Pat. 5,925,463 (Jul. 20, 1999), (M. T. Reetz, W. Helbig, S. Quaiser (to Studiengesellschaft Kohle).
- 100 M. A. Winter, PhD Thesis, 1998, Verlag Mainz, Aachen, ISBN 3–89653–355.
- 101 J. A. Becker, R. Schfer, W. Festag, et al., Electrochemical growth of superparamagnetic cobalt clusters, *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 2520–2527.
- 102 M. T. Reetz, S. A. Quaiser, C. Merk, Electrochemical preparation of nanostructured titanium clusters: Characterization and use in McMurry type coupling reactions, *Chem. Ber.* 1996, 129, 741–743.
- 103 M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, Electrochemical preparation of nanostructural bimetallic clusters, *Chem. Mater.* 1995, 7, 2227–2228.
- 104 M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2461–2463; A new method for the preparation of nanostructured metal clusters, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2240.

- 105 U. Kolb, S. A. Quaiser, M. Winter, M. T. Reetz, Investigation of tetraalkylammonium bromide stabilized palladium/platinum bimetallic clusters using extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1889–1894.
- 106 J. Kiwi, M. Grätzel, Protection, size factors and reaction dynamics of colloidal redox catalysts mediating light induced hydrogen evolution from water, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 7214–7217.
- 107 H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, et al., The reductive stabilization of nanometal colloids by organo-aluminum compounds, *Rev. Roum. Chim.* 1999, 44, 1003–1010.
- 108 J. Sinzig, L. J. De Jongh, H. Bönemann, et al., Antiferromagnetism of colloidal [MN<sub>0.03</sub>THF]<sub>x</sub>, *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12, 387–391.
- 109 WO 99/59713 (November 25, 1999), H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann (to Studiengesellschaft Kohle).
- 110 J. S. Bradley, E. W. Hill, M. E. Leonowicz, H. Witzke, Clusters, colloids and catalysis, *J. Mol. Catal.* 1987, 41, 59–74.
- 111 M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, et al., Visualization of surfactants on nanostructured palladium clusters by a combination of STM and high-resolution TEM, *Science* 1995, 267, 367–369.
- 112 A. Schulze Tilling, Bimetallische Edelmetallkolloid als Precursor für Kohlenhydratoxidationskatalysatoren, PhD Thesis, RWTH Aachen, 1996.
- 113 T. Yonezawa, N. Toshima, Polymer protected and micelle protected gold platinum bimetallic systems, *J. Mol. Catal.* 1993, 83, 167–181.
- 114 N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, Colloidal platinum catalysts prepared by hydrogen reduction and photoreduction in the presence of surfactant, *Chem. Lett.* 1985, 8, 1245–1248.
- 115 J. S. Bradley, in *Clusters and Colloids*, ed. G. Schmid, VCH, Weinheim, 1994, 471.
- 116 G. Viau, R. Brayner, L. Poul, et al., Ruthenium nanoparticles: Size, shape, and selfassemblies, *Chem. Mater.* 2003, 15, 486–494.
- 117 L. D. Rampino, F. F. Nord, Preparation of palladium and platinum synthetic high polymer catalysts and the relationship between particle size and rate of hydrogenation, *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 2745–2749.
- 118 L. D. Rampino, F. F. Nord, Applicability of palladium synthetic high polymer catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 3268.
- 119 L. D. Rampino, F. F. Nord, Systematic studies on palladium high synthetic polymer catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 2121–2125.
- 120 L. Hernandez, F. F. Nord, Interpretation of the mechanism of catalytic reductions with colloidal rhodium in the liquid phase, *J. Colloid. Sci.* 1948, 3, 363–375.
- 121 W. P. Dunsworth, F. F. Nord, Investigations on the mechanism of catalytic hydrogenations XV. Studies with colloidal iridium *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 4197–4198.

- 122 Y. Lin, R. G. Finke, Novel polyoxoanion- and  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ -stabilized, isolable, and redissolvable, 20–30-.ANG. Ir300–900 nanoclusters: The kinetically controlled synthesis, characterization, and mechanism of formation of organic solvent-soluble, reproducible size, and reproducible catalytic activity metal nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8335–8353.
- 123 Y. Lin, R. G. Finke, A more general approach to distinguishing homogeneous from heterogeneous catalysis: discovery of polyoxoanion and  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  stabilized, isolable and redissolvable, high reactivity Ir approx 190–450 nanocluster catalysts *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4891–4910.
- 124 T. Nagata, M. Pohl, H. Weiner, R. G. Finke, Polyoxoanion-supported organometallic complexes: Carbonyls of rhenium(I), iridium(I), and rhodium(I) that are soluble analogs of solid-oxide-supported  $\text{M}(\text{CO})_n^+$  and that exhibit novel  $\text{M}(\text{CO})_n^+$  mobility, *Inorg. Chem.* 1997, 36, 1366.
- 125 J. D. Aiken III, R. G. Finke, Nanocluster formation synthetic, kinetic, and mechanistic studies. The detection of, and then methods to avoid, hydrogen mass-transfer limitations in the synthesis of polyoxoanion- and tetrabutylammonium- stabilized, near-monodisperse 40+6 .ANG. Rh(0) nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 9545–9554.
- 126 J. D. Aiken III, R. G. Finke, Polyoxoanion and tetrabutylammonium-stabilized, nearmonodisperse, 40 +/- 6 Rh(0) similar to (1500) to Rh(0) similar to (3700) nanoclusters: Synthesis, characterization, and hydrogenation catalysis, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1035–1047.
- 127 M. R. Mucalo, R. P. Cooney, FTIR spectra of carbon monoxide adsorbed on platinum sols, *Chem. Commun* 1989, 2, 94–95.
- 128 K. Meguro, M. Torizuka, K. Esumi, The preparation of organo colloidal precious metal particles, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1988, 61, 341–345.
- 129 L. N. Lewis, N. Lewis, Platinum-catalyzed hydrosilylation – colloid formation as the essential step, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7228–7231.
- 130 L. N. Lewis, R. Uriarte, N. Lewis, Metal colloid morphology and catalytic activity –further proof of the intermediacy of colloids in the platinum catalyzed hydrosilation reaction, *J. Catal.* 1991, 1, 67–74.
- 131 A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, et al., The morphology and microstructure of colloidal silver and gold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 1987, 26, 676.
- 132 D. G. Duff, A. C. Curtis, P. P. Edwards, et al., The microstructure of colloidal silver- evidence of a tetrahedral growth sequence, *Chem. Commun*, 1987, 16, 1264.
- 133 A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, et al., A morphology-selective copper organosol, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 1988, 27, 1530.
- 134 D. G. Duff, P. P. Edwards, J. Evans, et al., A joint structural characterization of colloidal platinum by EXAFS and high-resolution electron microscopy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 590.
- 135 D. G. Duff, A. Baiker, P. P. Edwards, A new hydrosol of gold clusters. 1. Formation and particle size variation, *Langmuir* 1993, 9, 2301–2309.

- 136 W. Vogel, D. G. Duff, A. Baiker, X-ray structure of a new hydrosol of gold clusters, *Langmuir* 1995, 11, 401–404.
- 137 P. R. van Rheenen, M. J. McKelvey, W. S. Glaunsinger, Synthesis and characterization of small platinum particles formed by the chemical reduction of chloroplatinic acid, *J. Solid State Chem.* 1987, 67, 151–169.
- 138 D. G. Duff, A. Baiker, in *Preparation of Catalysts VI*, ed. G. Poncelet, J. Martens, B. Delmon, P. A. Jacobs, P. Grange, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, 505–512.
- 139 K. L. Tsai, J. L. Dye, Synthesis, properties, and characterization of nanometer-size metal particles of homogeneous reduction with alkalides and electrides in aprotic solvents, *Chem. Mater.* 1993, 5, 540–546.
- 140 J. van Wonterghem, S. Mørup, C. J. W. Koch, et al., Formation of ultra-fine amorphous alloy particles by reduction in aqueous-solution, *Nature*, 322, 1986, 622.
- 141 G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, Sodium-borohydride reduction of cobalt ions in non-aqueous media – formation of ultra-fine particles (nanoscale) of cobalt metal, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 474–477.
- 142 H. Modrow, S. Bucher, J. Hormes, et al., Model for chainlength-dependent core-surfactant interaction in N(Alkyl)4Cl-stabilized colloidal metal particles obtained from X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3684–3689.
- 143 R. Franke, J. Rothe, R. Becker, et al., A x-ray photoelectron and x-ray absorption spectroscopic study of colloidal [Mn0.0.3THF]<sub>x</sub>, *Adv. Mater.* 1998, 10, 126–132.
- 144 J. Sinzig, L. J. de Jongh, H. B. Nnemann, et al., Antiferromagnetism of colloidal [Mn0.0.3THF]<sub>x</sub>, *Appl. Organomet. Chem* 1998, 12, 387–391.
- 145 M. Maase, Neue Methoden zur Größen- und formselektiven Darstellung von Metallkolloiden, PhD Thesis, Verlag Mainz, Aachen, 1999, ISBN 3-89653-463-7.
- 146 M. T. Reetz, M. Maase, Redox-controlled sizeselective fabrication of nanostructured transition metal colloids, *Adv. Mater.* 1999, 11, 773–777.
- 147 J. S. Bradley, B. Tesche, W. Busser, et al., Surface spectroscopic study of the stabilization mechanism for shape-selectively synthesized nanostructured transition metal colloids, *J. Am. Chem. Soc* 2000, 122, 4631–4636.
- 148 P. H. Hess, P. H. Parker, Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles, *J. Appl. Polymer. Sci.* 1966, 10, 1915–1927.
- 149 J.R. Thomas, preparation and magnetic properties of colloidal cobalt particles, *J. Appl. Phys.* 1966, 37, 2914–2915.
- 150 K. Esumi, T. Tano, K. Torigue, K. Meguro, Preparation and characterization of bimetallic Pd-Cu colloids by thermal decomposition of their acetate compounds in organic-solvents, *Chem. Mater.* 1990, 2, 564.
- 151 J. S. Bradley, E. W. Hill, C. Klein, et al., Synthesis of monodispersed bimetallic palladium copper nanoscale colloids, *Chem. Mater.* 5, 1993, 254–256.

- 152 Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, et al., Preparation of nano-sized nickel metal particles by microwave irradiation, *Chem. Lett* 1999, 7, 607–608.
- 153 W. Yu, W. Tu, H. Liu, Synthesis of nanoscale platinum colloids by microwave dielectric heating, *Langmuir* 1999, 15, 6–9.
- 154 K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. Cichowlas, in *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, Chapter 8, ed. W. Moser, Academic Press, San Diego, 1996, 197–212.
- 155 A. Dhas, A. Gedanken, Sonochemical preparation and properties of nano-structured palladium metallic clusters, *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 445–450.
- 156 Y. Koltypin, A. Fernandez, C. Rojas, et al., Encapsulation of nickel nanoparticles in carbon obtained by the sonochemical decomposition of  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$ , *Chem. Mater.* 1999, 11, 1331–1335.
- 157 R. A. Salkar, P. Jeevanandam, S. T. Aruna, et al., The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 1333–1335.
- 158 F. Ciardelli, P. Pertici, Structure and reactivity of aromatic polymers ruthenium catalysts, *Z. Naturforsch. B* 1985, 40, 133–140.
- 159 J. S. Bradley, E. W. Hill, S. Behal, et al., Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium – particle-size effects in the binding geometry of adsorbed carbon-monoxide, *Chem. Mater.* 1992, 4, 1234–1239.
- 160 A. Duteil, R. Qu\_au, B. Chaudret, et al., Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives, *Chem. Mater.* 1993, 5, 341–347.
- 161 D. deCaro, V. Agelou, A. Duteil, et al., Preparation from organometallic precursors, characterization and some reactivity of copper and gold colloids sterically protected by nitrocellulose, poly(vinylpyrrolidone) or poly(dimethylphenylene oxide), *New J. Chem* 1995, 19, 1265–1274.
- 162 F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, et al., Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies, *New J. Chem* 1998, 19, 703–711.
- 163 J. Osuna, D. deCaro, C. Amiens, et al., Synthesis, characterization, and magnetic properties of cobalt nanoparticles from an organometallic precursor, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14571–14574.
- 164 T. Ould-Ely, C. Amiens, B. Chaudret, et al., Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties, *Chem. Mater.* 1999, 11, 526–529.
- 165 J. S. Bradley, E. W. Hill, B. Chaudret, A. Duteil, Surface chemistry on colloidal metals. Reversible adsorbate-induced surface composition changes in colloidal palladiumcopper alloys, *Langmuir* 1995, 11, 693–695.
- 166 F. Dassenoy, M.-J. Casanove, P. Lecante, et al., Experimental evidence of structural evolution in ultrafine cobalt particles stabilized in different polymers –from a polytetrahedral arrangement to the hexagonal structure, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 8137–8145.

- 167 M. T. Reetz, S. Quaiser, M. Winter, et al., Nanostructured metal oxide clusters by oxidation of stabilized metal clusters with air, *Angew. Chem. Int. Ed* 1996, 35, 2092–2094.
- 168 M. Verelst, T. Ould Ely, C. Amiens, et al., Synthesis and characterization of CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and mixed Co/CoO nanoparticles, *Chem. Mater.* 1999, 11, 2702–2708.
- 169 C.-B. Wang, C.-T. Yeh, Effects of particle size on the progressive oxidation of nanometer platinum, *J. Catal.* 1998, 178, 450–456.
- 170 M. T. Reetz, M. Koch (to Studiengesellschaft Kohle mbH), Water soluble nanostructured metal oxide colloids and method for preparing the same, PCT/EP 99/08594 (November 9, 1999)
- 171 M. T. Reetz, M. Koch, Water-soluble colloidal Adams catalyst: preparation and use in catalysis, *J. Am. Chem. Soc* 1999, 121, 7933–7934.
- 172 M. Koch, Wasserlösliche metall- und metalloxide-kolloide: Synthese, Charakterisierung und katalytische Anwendungen, PhD Thesis, Verlag Mainz, Aachen, 1999, ISBN 3-89653-514-5.
- 173 H. Remita, A. Etcheberry, J. Belloni, Dose rate effect on bimetallic gold-palladium cluster structure, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 31–36.
- 174 G. Schmid, M. Bäuml, N. Beyer, Ordered two-dimensional monolayers of Au<sub>55</sub> clusters, *Angew. Chem. Int. Ed* 2000, 39, 181–183.
- 175 H. Cölfen, T. Pauck, Determination of particle size distributions with angstrom resolution, *Colloid Polym. Sci* 1997, 275, 175–180.
- 176 T. Teranishi, M. Miyake, Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures, *Chem. Mater.* 1998, 10, 594–600.
- 177 E. Papirer, P. Horny, H. Balard, et al., The preparation of a ferrofluid by decomposition of dicobalt octacarbonyl 2. Nucleation and growth of particles, *J. Colloid Interface Sci.* 1983, 94, 220–228.
- 178 T. Teranishi, M. Hosoe, M. Miyake, Formation of monodispersed ultrafine platinum particles and their electrophoretic deposition on electrodes, *Adv. Mater.* 1997, 9, 65–67.
- 179 T. Teranishi, I. Kiyokawa, M. Miyake, Synthesis of monodisperse gold nanoparticles using linear polymers as protective agents, *Adv. Mater.* 1998, 10, 596–599.
- 180 K. Esumi, H. Ishizuka, S. Masayoshi, et al., Preparation of bimetallic Pd-Pt colloids in organic solvent by solvent-extraction reduction, *Langmuir* 1991, 7, 457–459.
- 181 R. G. DiScipio, Preparation of colloidal gold particles of various sizes using sodium borohydride and sodium cyanoborohydride, *Anal. Biochem* 1996, 236, 168–170.
- 182 M. A. Watzky, R.G. Finke, Nanocluster size control and “magic number” investigations. Experimental tests of the “living-metal polymer” concept and of mechanism-based sizecontrol predictions leading to the syntheses of iridium(0) nanoclusters centering about four sequential magic numbers, *Chem. Mater.* 1997, 9, 3083–3095.

- 183 T. Yonezawa, M. Sutoh, T. Kunitake, Practical preparation of size-controlled gold nanoparticles in water, *Chem. Lett* 1997, 7, 619–620.
- 184 G. Frens, Interacting particles in contact, *Faraday Discussion* 1990, 90, 143–151.
- 185 X. Zhai, E. Efrima, Silver colloids and interfacial colloids-adsorption of alizarin yellow 2G and its effect on colloidal nucleation, *Langmuir* 1997, 13, 420–425.
- 186 D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. Gelbart, Thermodynamic control of gold nanocrystal size: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 7036–7041.
- 187 C. H. Chew, J. F. Deng, H. H. Huang, et al., Photochemical formation of silver nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone), *Langmuir* 1996, 12, 909–912.
- 188 G. Braun, H. B\_nnemann, Enantioselective hydrogenations on platinum colloids, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* 1996, 35, 1992–1994.
- 189 M. B. Mohamed, Zhong L. Wang, M. A. El-Sayed, Temperature-dependent size controlled nucleation and growth of gold nanoclusters, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 10255–10259.
- 190 T. Teranishi, M. Miyake, Novel synthesis of monodispersed Pd/Ni nanoparticles, *Chem. Mater.* 1999, 11, 3414–3416.
- 191 G. W. Busser, J. G. van Ommen, J. A. Lercher, in: *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, ed. W. Moser, Academic Press, San Diego, 1996, 231–230.
- 192 M. Antonietti, F. Gr\_hn, J. Hartmann, L. Bronstein, Nonclassical shapes of noble metal colloids by synthesis in microgel nanoreactors, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2080.
- 193 K. Torigoe, K. Esumi, Preparation of bimetallic Ag-Pd colloids form silver(I) bis(oxalate)- palladate(II), *Langmuir* 1993, 9, 1664–1667.
- 194 J.-S. Jeon, C.-S. Yeh, Studies of silver nanoparticles by laser ablation method, *J. Chin. Chem. Soc.* 1998, 45, 721–726.
- 195 J. Bosbach, D. Martin, F. Stietz, et al., Laser induced manipulation of the size and shape of small metal particles: Towards monodisperse clusters on surfaces, *Eur. Phys. J. D* 1999, 9, 613–617.
- 196 G. Hornyak, M. Kr\_II, R. Pugin, et al., Gold clusters and colloids in alumina nanotubes, *Chem. Eur. J.* 1997, 3, 1951.
- 197 T. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kr\_II, et al., Three- dimensional assemblies of gold colloids in nanoporous alumina membranes, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998, 6, 807–812.
- 198 G. Schmid, The role of big metal clusters in nanoscience, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 7, 1077–1082.
- 199 A. P. Alivisatos, K. P. Johnson, X. Peng, et al., Organization of \_nanocrystal molecules' using DNA, *Nature*, 1996, 382, 609.
- 200 A. Freund, T. Lehmann, K.-A. Starz, G. Heinz, R. Schwarz (to Degussa AG), Platinum-aluminium alloy containing catalysts for fuel cell and process for their preparation, EP 0 743 092 A1 (November 20, 1996)

- 201 S. Chen, Two-dimensional crosslinked nanoparticles networks, *Adv. Mater.* 2000, 12, 186–189.
- 202 C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, Metal nanoparticles and their assemblies, *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29, 27–35.
- 203 M. Sastry, A. Gole, S. R. Sainkar, Formation of patterned, heterocolloidal nanoparticles thin films, *Langmuir* 2000, 16, 3553–3556.
- 204 T. Teranishi, M. Haga, Y. Shiozawa, M. Miyake, Self-organization of Au nanoparticles protected by 2,6-bis(1'-(8-thiooctyl)benzimidazol-2-yl)pyridine, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4237–4238.
- 205 C.-C. Hsueh, M.-T. Lee, M. S. Freund, G. S. Ferguson, Electrochemically directed self-assembly on gold, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 1228–1230.
- 206 H. X. He, H. Zhang, Q. G. Li, Z. F. Liu, Fabrication of designed architectures of Au nanoparticles on solid substrate with printed self-assembled monolayers as templates, *Langmuir* 2000, 16, 3846–3851.
- 207 A. K. Boal, F. Illhan, J. E. DeRouchey, et al., Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates, *Nature*, 2000, 404, 746.
- 208 G. Schmid, W. Meyer-Zaika, R. Pugin, et al., Naked Au<sub>55</sub> clusters: dramatic effect of a thiol-terminated dendrimer, *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 1693.
- 209 J. Fink, C. J. Kiely, D. Bethell, D. J. Schiffrin, Self-organization of nanosized gold particles, *Chem. Mater.* 1998, 10, 922–926.
- 210 L. Ramos, T. Lubensky, N. Dan, et al., Surfactant-mediated two-dimensional crystallization of colloidal crystals, *Science* 1999, 286, 2325–2328.
- 211 J. Eversole, H. P. Broida, Size and shape effects in light scattering from small silver, copper and gold particles, *Phys. Rev.* 1977, B15, 1644–1655.
- 212 J. Eversole, H. Broida, Electron microscopy of size distribution and growth of small zinc crystals formed by homogeneous nucleation in a flowing inert gas system, *J. Appl. Phys.* 1974, 45, 596.
- 213 N. Wada, Preparation of fine metal particles by means of evaporation in helium gas, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1967, 6, 553.
- 214 S. Kasukate, S. Yatsuga, R. Uyeda, Ultrafine metal particles formed by gas evaporation technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974, 13, 1714.
- 215 S. Mochizuki, R. Ruppin, Optical spectra of free silver clusters and microcrystals produced by the gas evaporation technique—transition from atom to microcrystal, *J. Phys. Cond. Mater.* 1993, 5, 135.
- 216 C. Petit, A. Taleb, M.-P. Pileni, Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles, *Adv. Mater.* 1998, 10, 259.
- 217 C. Petit, T. Cren, D. Roditchev, et al., Single electron tunneling through nanosized cobalt particles, *Adv. Mater.* 1999, 11, 1198.
- 218 P. Mulvaney, L. Liz-Marzan, M. Giersig, T. Ung, Silica encapsulation of quantum dots and metal clusters, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 1259–1270.
- 219 A. C. Balazs, V. V. Ginzburg, F. Qiu, et al., Multi-scale model for binary mixtures containing nanoscopic particles, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 3411–3422.

- 220 H. Fan, Y. Lu, A. Stump, et al., Rapid prototyping of patterned functional nanostructures, *Nature* 2000, 405, 55–60.
- 221 G. Schmid, M. B. Umlé, M. Geerkens, et al., Current and future applications of nanoclusters, *Chem. Soc. Rev* 1999, 28, 179–185.
- 222 K. V. Sarathy, P. J. Thomas, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, Superlattices of metal and metal-semiconductor quantum dots obtained by layer-by-layer deposition of nanoparticle, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 399.
- 223 H. Fan, Y. Zhou, G. P. Lopez, Stepwise assembly in three dimensions. Preparation and characterization of layered gold nanoparticles in porous silica matrixes, *Adv. Mater* 1997, 9, 728–731.
- 224 J. L. Dormann, D. Fiorani, eds., Magnetic Properties of Fine Particles, North Holland, Amsterdam, 1992.
- 225 L. J. deJongh, D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, *J. Sinzig, Nato Aso Ser. C*, 1996, 484, 615–643.
- 226 L. J. de Jongh, J. Sinzig, H. Bönnemann, et al., Antiferromagnetism of colloidal  $[MN_{0.0.3}THF]_x$ , *Appl. Organomet. Chem*, 1998, 12, 387–391.
- 227 N. C. Seeman, Nucleic-acid junctions and lattices, *J. Theor. Biol.* 1982, 99, 237.
- 228 C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials, *Nature* 1996, 382, 607–609.
- 229 J. J. Storhoff, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, Programmed materials synthesis with DNA, *Chem. Rev* 1999, 99, 1849–1862.
- 230 J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, et al., What controls the optical properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies?, *J. Am. Chem. Soc* 2000, 122, 4640–4650.
- 231 C. A. Mirkin, Programming the assembly of two- and three-dimensional architectures with DNA and nanoscale inorganic building blocks, *Inorg. Chem.*, 2000, 39, 2258–2272.
- 232 C. M. Niemeyer, DNA as a material for nanotechnology, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 585–587.
- 233 C. M. Niemeyer, W. Bürger, J. Peplies, Covalent DNA-streptavidin conjugates as building blocks for novel biometallic nanostructures, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 2265–2268.
- 234 C. M. Niemeyer, Progress in “engineering up” nanotechnology devices utilizing DNA as a construction material, *Appl. Phys A* 1999, 68, 119–124.
- 235 E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, DNA-templated assembly and electrode attachment of a conducting silver wire, *Nature*, 1998, 391, 775–778.