

# Makromolekulare Chemie 2007

**Die makromolekulare Chemie weckt Hoffnungen auf Fortschritte bei nachhaltigen**

**Methoden und der Energiespeicherung. Dies führt nicht nur zu einer verstärkten**

**Konvergenz mit anderen Teildisziplinen, sondern verschiebt auch die Grenzen der**

**Polymerchemie weiter in Richtung einer Chemie organischer Materialien.**

◆ Die gesellschaftliche Debatte um den Klimawandel, schwindende Ressourcen und Bevölkerungswachstum verstärken derzeit das Interesse an materialwissenschaftlicher Forschung. Hier setzt sich der Trend zur Annäherung der verschiedenen Chemiesdisziplinen aneinander endgültig durch. Zwar war die Polymerforschung seit jeher interdisziplinär und faszinierte synthetische Chemiker, Materialphysiker und Werkstoffingenieure gleichermaßen. Jedoch ist in jüngster Zeit eine zunehmende Integration anderer Teildisziplinen in das Kerngebiet der makromolekularen Synthesechemie zu beobachten. Dies dokumentiert eine wachsende Zahl von Kooperationen und gemeinsamen Veröffentlichungen polymerchemischer Arbeitsgruppen zusammen mit Kollegen aus anderen Fachbereichen.

Aktuelle Arbeiten gehen zunehmend ganzheitlich an die Materialforschung heran. Sie beruhen auf hierarchischen Konzepten nach dem Vorbild der Natur. Dabei gestatten maßgeschneiderte Monomere und optimierte Polymerisationsmethoden die supramolekulare Organisation der Makromoleküle und damit komplexe Funktionen für diese.

## Makromoleküle maßschneidern

◆ Biologische Systeme sind unübertroffen darin, die Monomersequenz, Kettenarchitektur und -länge von Biopolymeren zu kontrollieren. Da-

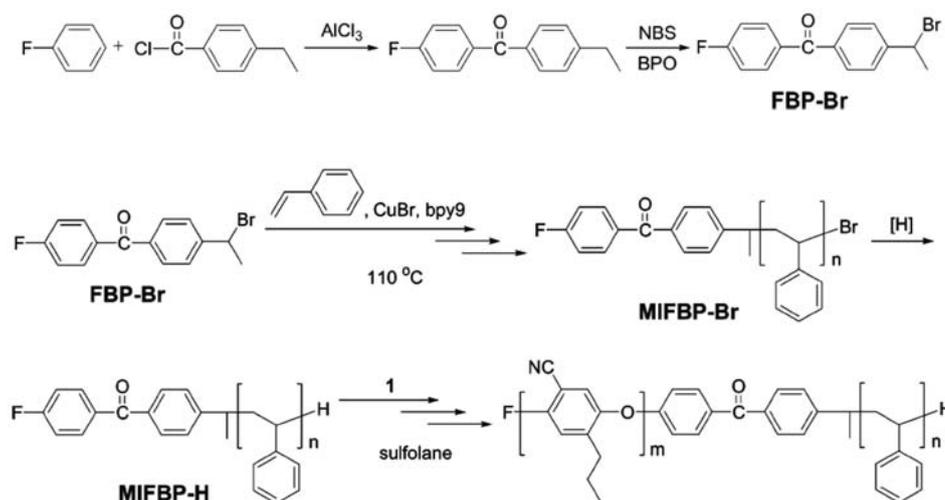


Abb. 1. **Synthese von definierten Diblockcopolymeren aus Polystyrol und aromatischen Polyethern durch kondensative Kettenpolymerisation.** (Nachdruck aus Lit.<sup>4b)</sup>, mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications.)

von inspiriert entstehen komplexe Architekturen, höhere Strukturen und Funktionsmaterialien auf der Grundlage von optimierten Polymerisationsmethoden.

Die in der Molekularbiologie etablierte Polymerasekettenreaktion (polymerase chain reaction, PCR) wurde in der Polymersynthese erstmals genutzt, um Di- und Triblockcopolymere aus synthetischen Polymeren und monodispersen, doppelsträngigen DNA-Segmenten von einigen Dutzend bis zu 1500 Basenpaaren Länge zu produzieren.<sup>1)</sup> Unter den kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden erzeugen insbesondere reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungsmethoden (reversible addition

fragmentation transfer, Raft) aufgrund ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen komplexe Polymermaterialien.

So diente Raft zur kontrollierten Cyclopolymerisation von Diallyldimethylammoniumchlorid.<sup>2)</sup> Die kontrollierte kationische Polymerisation von Oxazolinen wurde durch Mikrowellenstrahlung verbessert und produzierte amphiphile Tetra-blockcopolymere.<sup>3)</sup>

So wie kontrollierte Methoden in den letzten Jahren die radikalische Polymerisation belebt haben, könnte die kondensative Kettenpolymerisation in den kommenden Jahren die Polykondensationen beeinflussen.<sup>4a)</sup> Yokozawa et al. berichteten unter anderem von der Synthese definier-

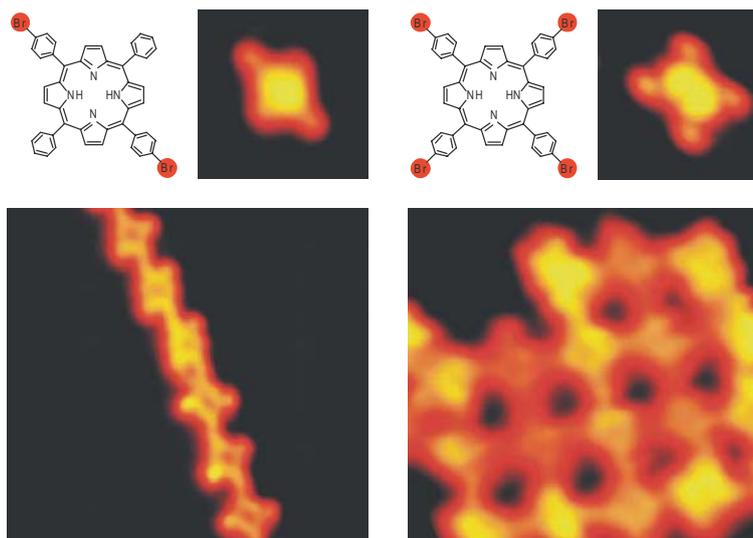


Abb. 2. Eindimensionale Polymere (links) und zweidimensionale Netzwerke durch Selbstorganisation und kovalente Vernetzung von Porphyrinderivaten auf Goldoberflächen. (Nachdruck aus Lit.<sup>22</sup>), mit freundlicher Genehmigung von Nature Publishing Group.)

ter Diblockcopolymeren aus Polystyrol und aromatischen Polyethern mit einem orthogonalen Initiator für die Atomtransferpolymerisation und die kondensative Kettenpolymerisation (Abbildung 1, S. 313).<sup>4b)</sup>

Bemerkenswert ist auch die Übergangsmetallfreie Synthese von Poly(thiophen-*alt*-fluoroarylen)-Copo-

lymeren aus silylierten, dialkoxy-substituierten Thiophenen und Perfluoraromaten.<sup>5)</sup> Ferner gab es neue Hinweise auf den diradikalischen Charakter der Gilch-Polymerisation zu Poly(phenylvinyl), deren Mechanismus noch nicht vollständig geklärt ist.<sup>6)</sup>

Katalysatoren zur besseren Steuerung der Kettenstruktur von Polyolefinen sind von industrieller Bedeutung. Eine Familie von wasserstoffstabilen Katalysatoren – basierend auf sterisch gehinderten Di(arylamino)nickel-Komplexen – führte zu annähernd linearem Polyethylen sowie zu Polyethylen mit kontrollierbarer Verzweigungsdichte.<sup>7)</sup> Homochirale Polystyrole entstanden mit Konfigurationsstabilen, enantiomerenreinen Bis(phenolato)-Titan-Komplexen.<sup>8)</sup>

Neuere Entwicklungen zeigen das Potenzial von Heterophasenpolymerisationen zur Struktursteuerung. Aktuelle Untersuchungen von Mecking und Mitarbeitern zur nickelkatalysierten Olefinpolymerisation in wässriger Emulsion ergaben, dass unter bestimmten Bedingungen einkristalline Polyethylenanopartikel (Nanohamburgers) entstehen.<sup>9)</sup> Reaktive Acrylat-Monomere in der Emulsionspolymerisation führen zu monodispersen Polymerkolloiden mit reaktiver Hülle.<sup>10)</sup> Dies ermöglicht die Pflanzung von Silicatein

und die Erzeugung von Goldclustern in der Partikelperipherie (siehe Abbildung 5b, S. 317). In Anwesenheit von Pd(acac)<sub>2</sub> ergaben sich in Miniemulsion definierte Polymerkolloide, beladen mit Pd-Nanoclustern.<sup>11)</sup>

Vielfältig funktionalisierte Polymere lassen sich durch die polymeranaloge Anwendung von heute als Click-Reaktionen<sup>12)</sup> bekannten, effizienten und milden Synthesen herstellen. So diente die Cu<sup>II</sup>-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition (Huisgen-Reaktion) von Aziden an Alkin-Seitenketten zur Einführung von photolabil geschützten Thiogruppen, welche die Anbindung an Goldoberflächen erlaubten.<sup>13)</sup> Polymergetragene Katalysatoren für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen entstanden aus Poly(oxazolin) und Triphenylphosphanliganden.<sup>14)</sup>

Eine insbesondere für Polymerfunktionalisierungen interessante, Übergangsmetallfreie Alternative ist schließlich die radikalische Addition von Mercaptanen an Seitenkettenolefine, die unter anderem funktionalisierte Poly(oxazoline) liefert.<sup>15)</sup>

### Architekturen gestalten

◆ Die Fortschritte in der Polymer-synthese ermöglichten das Maßschneidern komplexer makromolekularer Architekturen. Bürstenpolymere mit polykationischen Seitenketten auf der Grundlage von quaternisiertem Poly(2-vinylpyridin) oder Poly(ethylenimin) wurden in Experimenten zur DNA-Komplexierung untersucht.<sup>16)</sup> In einer Variation des Bürstenpolymer-Motivs synthetisierten Wegner und Mitarbeiter Poly(styrol)-Bürsten mit polyanionischen Poly(styrolsulfonat)-Seitenketten und einer dikationischen Kopfgruppe, die als synthetische Analoga für Proteoglycan-Hyaluronsäure-Aggregate anzusehen sind.<sup>17)</sup> Bürstenpolymere mit gemischten Poly( $\epsilon$ -caprolacton)- und Polymethylmethacrylat-Seitenketten entstanden durch enzymatische  $\epsilon$ -Caprolacton-Polymerisation gefolgt von Atomtransferpolymerisation (atom transfer

  
 GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER  
 Arbeitsgemeinschaft  
 Nachhaltige Chemie

**SCIENTIFIC CONFERENCE:**  
**Dream Reactions –**  
**Synthesis and Processes**  
**for Sustainable Chemistry**  
 April 23 – 25, 2008 · Aachen

**TUTORIAL WORKSHOP:**  
**Green Chemistry and Catalysis**  
 April 25 – 26, 2008 · Aachen

[www.gdch.de/nachhaltig2008](http://www.gdch.de/nachhaltig2008)

## ◆ Wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffe in Deutschland

Die weltweite Produktionsmenge von Kunststoffen ist seit 1990 jährlich um durchschnittlich 5,5% gewachsen und hat im Jahr 2006 ein Volumen von etwa 245 Mio. Tonnen erreicht. In den kommenden zehn Jahren wird sich dieser Trend voraussichtlich mit einer jährlichen Wachstumsrate von 5% fortsetzen. Die Kunststoffproduktion wird dabei in allen Regionen wachsen, in Asien (ausgenommen Japan) und Osteuropa wohl am stärksten.

Der Optimismus der deutschen Kunststoffindustrie hat sich im Oktober 2007 auf der weltweit größten Messe für Kunststoff und Kautschuk K 2007 in Düsseldorf widerspiegelt [Nachr. Chem. 2007, 55, 1228]. Etwa 43% der Ausstellungsfläche hatten deutsche Unternehmen belegt: Eng vernetztes wissenschaftliches und anwendungsnahes Forschen macht sie weltweit zum wichtigsten Technologietreiber in der Kunststofftechnik.

Die Kunststoffproduktion stieg in Deutschland im Jahr 2006 um 2,7% auf 18,5 Mio. Tonnen, der Umsatz um 6,1% auf 22,2 Mrd. Euro. Für das 1. Halbjahr 2007 verzeichnet die Kunststoff erzeugende Industrie ein Umsatzplus von fast 10%, der amtliche Produktionsindex meldet für den gleichen Zeitraum ein Plus von 3%.

Wichtigster Einsatz für Kunststoffe ist in Deutschland die Verpackung: Jede dritte Tonne Kunststoff wird zu Bechern, Kanistern, Folien, Tüten und Ähnlichem. Auf Platz zwei folgt der Bau mit einem Anteil von etwa 25%. Die Fahrzeugindustrie liegt mit einem Verbrauch von etwa 9% ebenso zurück wie die Elektroindustrie mit 8% (Abbildung 1).

Der Export stieg 2006 in der Menge um 3,5% auf 12,6 Mio. Tonnen und im Wert um 8,3% auf 18,7 Mrd. Euro. Der Import stieg in der

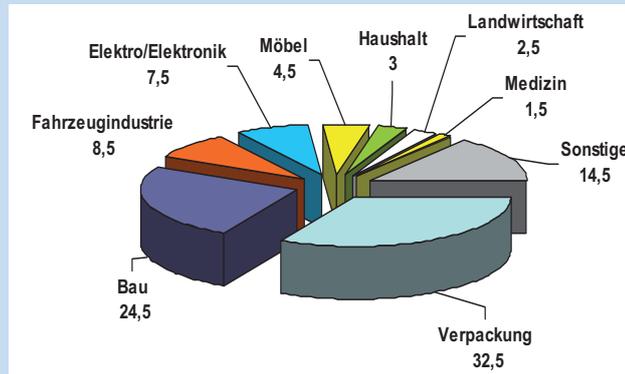


Abb. 1. **Typischer Kunststoffeinsatz in Deutschland.** (Angaben in Prozent, Abbildungen: Plastics Europe)

Menge um 14,3% auf 8,1 Millionen Tonnen, dem Wert nach gerechnet um 21,9% auf 11,4 Mrd. Euro. Der Exportüberschuss betrug somit etwa 4,4 Mio. Tonnen oder 7,2 Mrd. Euro.

Der Außenhandelsaldo verzeichnete in der Menge ein Minus von 11,7%. Hier hinterließ die verbesserte Inlandsnachfrage deutliche Spuren. Die Exportquote lag bei 70%. Exportiert hat die deutsche Industrie zu 82% nach Europa, gleichzeitig kamen von dort fast 94% der Importe. (Abbildung 2) Getrübt wird diese auf den ersten Blick positive Bilanz lediglich von den hohen Preisen, die für Vorprodukte zu zahlen sind. Fast alle Kunststoffe basieren auf Rohöl, das sich preislich seit einiger Zeit auf extrem hohem Niveau befindet.

Die deutsche Kunststoff- und Kautschukindustrie war im Jahr 2006 mit ungefähr 4000 Unternehmen der Arbeitgeber für fast 450 000 Menschen. Trotz etwa 2% mehr Beschäftigten im ersten Halbjahr 2007 leiden insbesondere die Verarbeiter nach wie vor unter erheblichem Fachkräftemangel. Hier zählt die Branche auf die „nationale Qualifizierungsoffensive“ der Bundesregierung, durch die der Hochtechnologiestandort Deutschland auch weiterhin international wettbewerbsfähig bleiben soll.

Heike Heckroth, Frank Schnieders  
Leverkusen  
heike.heckroth@  
bayermaterialscience.com  
frank.schnieders@  
bayermaterialscience.com

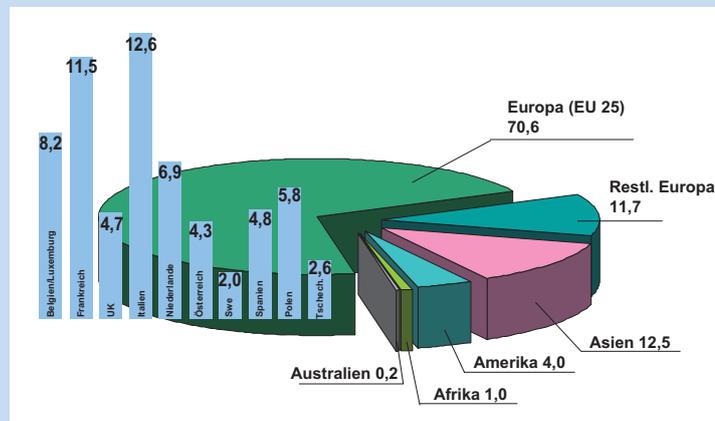


Abb. 2. **Aus Deutschland exportierte Kunststoffe im Jahr 2006 (12,6 Mio. Tonnen, 18,7 Mrd. Euro).** (Angaben in % Tonnage, Quelle: statistisches Bundesamt)

radical polymerization, ATRP) an linearem Poly(glycidol).<sup>18)</sup> Die ATRP lieferte ferner Blockcopolymeren von Poly(N-isopropylacrylamid) und hydrophilen dendronisierten Poly(methacrylat)-Segmenten, die ein reversibles, thermisch induziertes Aggregationsverhalten zeigen.<sup>19)</sup>

Die Herstellung formstabiler Makrocyclen mit rigiden Speichen durch Höger und Mitarbeiter ist ein erster Schritt zu zweidimensionalen kovalenten Strukturen, auch wenn die schrittweise, organische Synthese sicher die Größe realisierbarer Strukturen limitiert.<sup>21)</sup> Versuche in

Richtung einer Bottom-up-Strategie zu derartigen Strukturen präsentieren auch Grill, Hecht und Mitarbeiter. Sie nutzten die Selbstorganisation von Porphyrin-Derivaten auf Goldoberflächen und die kontrollierte Aktivierung reaktiver Seitengruppen (Abbildung 2, S. 314).

Lokale Spektroskopie der elektronischen Zustandsdichte zeigte die entstandenen zweidimensionalen kovalenten Netzwerke.<sup>22)</sup> Ein polymerchemischer Ansatz in diese Richtung ist die Herstellung scheibenförmiger Janus-Architekturen durch die selektive Vernetzung von Poly(butadien)-Domänen eines Poly(styrol-block-butadien-block-tert.-butylmethacrylat)-Terpolymers mit lamellarer Morphologie.<sup>20)</sup>

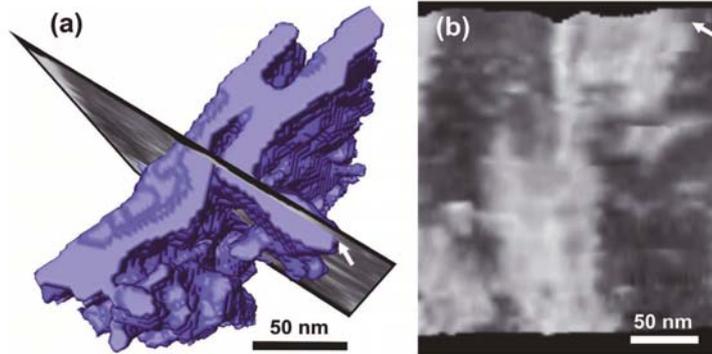


Abb. 3. Nanotomographie des Verzweigungspunkts kristalliner Lamellen in Polypropylen mit niedriger Kristallinität (Isoflächendarstellung).

b) Querschnitt durch das Volumenbild entlang der abzweigenden Tochterlamelle.<sup>32 b)</sup>

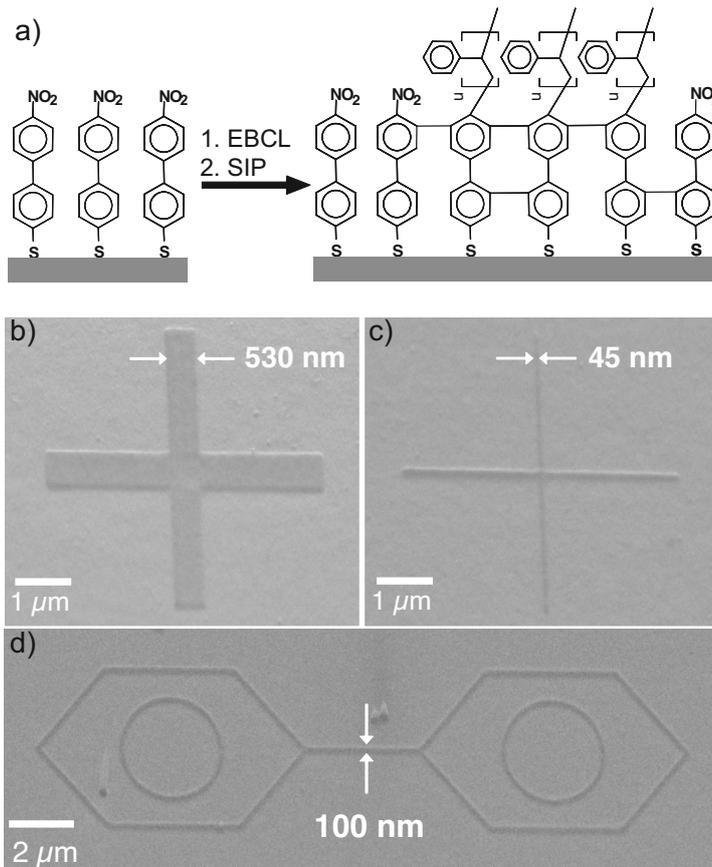


Abb. 4. a) Elektronenstrahlolithographie erzeugt latente Strukturen in Monolagen aus 4'-substituierten Biphenylthiolen, die durch oberflächeninitiierte Polymerisation selektiv zu strukturierten Polymerbürsten umgesetzt werden.

b - d) SEM-Aufnahmen strukturierter Polystyrolbürsten auf Goldsubstraten mit Linienbreiten im Nanometerbereich.

### Struktur und Ordnung nach dem Vorbild der Natur

◆ Der Aufbau komplexer hierarchischer Materialien nach dem Vorbild multifunktionaler biologischer Systeme erfordert eine genaue Kenntnis der zugrunde liegenden supramolekularen Selbstorganisationsmechanismen. So überrascht es nicht, dass hierarchische Strukturen auf Grundlage von Biohybridpolymeren und Foldameren weiterhin rege untersucht werden.

Lehn und Mitarbeiter untersuchen Oligo(pyridin-dicarboxamid)-Foldamere und verwandte Oligomere mit einer zentralen chiralen Einheit, die bei Protonierung reversible Faltungen unter drastischer Änderung der molekularen Dimensionen zeigten.<sup>23)</sup> Ferner waren die wasserlöslichen Varianten von 8-Amino-2-chinolincarbonsäure-basierten Foldameren trotz ihrer abiotischen Natur biologisch aktiv.<sup>24)</sup>

Oligopeptidkonjugate synthetischer Polymere werden bereits seit einiger Zeit als ordnungsinduzierende Elemente untersucht. So zeigte sich, dass die Sekundärstrukturen, die Überstrukturen und die Polymerisationsfähigkeit von Diacetylen-Makromonomeren auf Grundlage von  $\beta$ -Faltblatt-bildenden Oligopeptidpolymerkonjugaten vom Muster der N-H...O=C-Wasserstoff-

brückenbindungsstellen abhängig sind. Die Polymerisation dieser supramolekularen Strukturen lieferte  $\pi$ -konjugierte Polymere mit für synthetische Polymere ungewöhnlichen Quartärstrukturen.<sup>25)</sup>

Kilbinger und Mitarbeiter nutzten Oligo(*p*-benzamide) als rein synthetische strukturbildende Elemente und präsentierten eine elegante Lösung für die praktischen Probleme bei deren Herstellung mit automatisierter Festphasensynthese.<sup>26)</sup> Polyethylenoxid-Konjugate (PEO-Konjugate) der so erhaltenen Oligo(*p*-benzamide) bildeten nanoskopische Stäbchen einheitlichen Durchmessers. Der Einbau einzelner Disulfid-Verknüpfungsstellen in PEO-Konjugate mit monodispersen, über Festphasensynthese erhaltenen Poly(amidoamin)-Segmenten führte zu verbesserten Systemen für die DNA-Transfektion.<sup>27a)</sup> Ein Elektrospinverfahren erzeugte oberflächenfunktionalisierte PEO-Fasern durch kleine Mengen eines PEO-Peptidkonjugats.<sup>27b)</sup>

DNA-Polymerkonjugate ermöglichen eine Strukturkontrolle durch die Hybridisierung von einsträngiger in doppelsträngige DNA. Sie eröffnen ferner Perspektiven für biomedizinische Anwendungen wie Gentransfektion. Neben der PCR in der Polymersynthese nutzten Herrmann und Mitarbeiter die DNA-Festphasensynthese. Damit produzierten sie synthetische Blockcopolymerer mit *ss*-DNA-Segmenten.<sup>28)</sup> Bei Hybridisierung mit langen *ss*-DNA-Segmenten, die mehrfach das zu den Blockcopolymeren komplementäre DNA-Motiv enthielten, wurde die Umwandlung sphärischer Micellen in definierte, dimere Stäbchen-Micellen beobachtet.

### Polymerphysik und -charakterisierung

◆ Die hierarchische Strukturierung der neuen Polymermaterialien zu untersuchen, erfordert die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen über mehrere Längenskalen hinweg in Bezug zu setzen. Dafür sind verbesserte oder kombinierte Charakterisie-

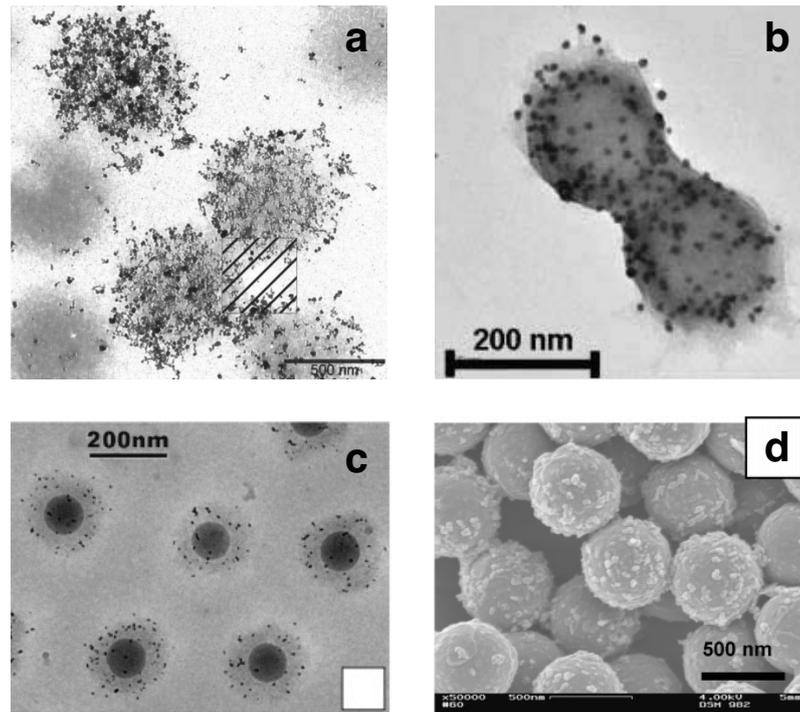


Abb. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Submikropartikeln mit hierarchischem Aufbau. a) TEM-Aufnahme von PN/PAAm-Mikrogelen bedeckt von nanokristallinem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; <sup>41)</sup> b) Poly(*tert*-butylmethacrylat)-Latex mit Au-Partikeln eingebettet in eine Hülle aus Silicatin; <sup>10)</sup> c) Cryo-TEM-Aufnahmen von in PNIPAAm-Latexpartikel eingekapselten Pd-Nanopartikeln; <sup>39)</sup> d) SEM-Aufnahme von PS/ZnO-Kompositpartikeln. <sup>37)</sup> (Nachdrucke aus den angegebenen Veröffentlichungen, mit freundlicher Genehmigung von ACS Publications und Wiley-VCH)

rungsmethoden sowie theoretische Modelle nötig.

So wurde die Formstabilität von spinmarkierten Oligo(phenylenethinyl)-Molekülen in Lösung mit gepulster Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) untersucht.<sup>29)</sup> Die Verknüpfung von ESR-Experimenten mit <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Studien an Schichtsilikaten und daraus erhaltenen Polystyrolhybridmaterialien ermöglichten den Nachweis heterogener Mobilitätsmoden im Grenzphasenbereich.<sup>30)</sup> Eine Kombination von Kernspinresonanz- und Streumethoden mit der Rheologie erbrachte neue Erkenntnisse zum molekularen Verständnis der Gelbildung in Polydimethylsiloxan- und Polystyrolnetzwerken.<sup>31)</sup> Multiquanten-NMR-Methoden erwiesen sich hier als zeitökonomische und zerstörungsfreie Gelpunktbestimmungen.

Magerle et al. erzielten Fortschritte in der Entwicklung der Nanotomographie, bei der durch schrittweises Abtragen weniger Na-

nometer dünner Schichten und Abbilden mit Rastersondenmikroskopie hochaufgelöste Volumenbilder von polymeren und anderen Materialien entstehen.<sup>32)</sup> Diese zeigten

**GDCh-Kurs**  
 REACH - Grundlagen und Bedeutung für  
 Hersteller und Anwender  
 von Chemikalien und Produkten (933/08)  
 Fortbildungskurs in Anbindung an die analytica 2008  
 2. April 2008, Messe München  
 Leitung: MinR a.D. Prof. Dr. Ulrich Schlottmann  
**Highlights:**  
 Vorregistrierung, Stoffidentifizierung, Helpdesk  
 Konsortienbildung  
 Chemikalien-Agentur  
 REACH Implementation Plans  
 Expositionsabschätzungen  
**Anmeldung/Information:**  
 Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.  
 Fortbildung  
 Tel.: 069/7917-291, Fax: 069/7917-475  
 fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

zum Beispiel die räumliche Anordnung einzelner kristalliner Lamellen in teilkristallinem Polypropylen (Abbildung 3) und ließen Rückschlüsse auf den Wachstumsmechanismus der Lamellen zu. Ferner ermöglichte die Rasterkraftmikroskopie die Untersuchung von Reibung und Abrieb an unterschiedlichen Polymeroberflächen.<sup>33)</sup> Ein genaues Verständnis der dissipativen Kräfte an Grenzflächen nanoskaliger Objekte wird für die kommerzielle Nutzung von Mikrosystemen mit beweglichen Teilen von Bedeutung sein, etwa in nano- und mikroelektromechanischen Systemen.

### Grenzflächen und dünne Schichten

◆ Einen wegweisenden Ansatz zur Funktionalisierung und Strukturierung von Oberflächen durch oberflächeninitiierte Polymerisationsverfahren verfolgen Grunze, Jordan et al. Sie verwenden Elektronenstrahlithographie für eine lokoregionale Umsetzung von selbstorganisierten Monoschichten (self-assembled monolayers, SAM) aus Nitrobiphenylthiol zu vernetzten Biphenylaminen. Daraus erhalten sie Photoinitiatoren für die orts aufgelöste, oberflächeninitiierte Polymerisation von Styrol (Ab-

bildung 4).<sup>34)</sup> Eine kontrollierte Pfropfdichte bestimmt dabei die dreidimensionale Morphologie der Bürsten.

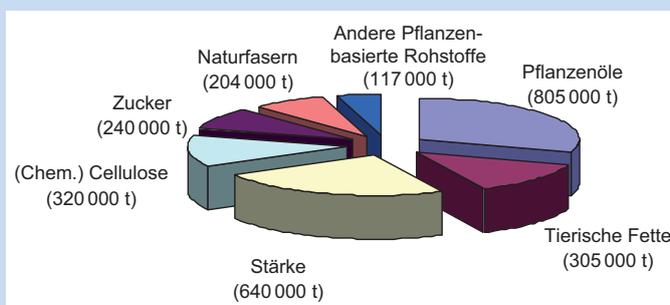
Anhand von DNA-gepfropften Kolloiden konnte mit einer optischen Pinzette die Wechselwirkung einzelner DNA-Büstenpartikel in Abhängigkeit vom Salzgehalt der Umgebung quantifiziert werden.<sup>35)</sup>

Mit selektiven Lösemitteln auf dünnen Schichten von Polystyrol-Polyethylenoxid-Blockcopolymeren lassen sich Nanodomänen sowie fraktale Muster und hierarchische Strukturen steuern.<sup>36)</sup>

### ◆ Nachwachsende Rohstoffe in der Polymerchemie

Die weltweit gestiegene Nachfrage und die sich abzeichnende Verknappung der fossilen Energieträger verteuerten im Jahr 2007 die Rohstoffe in der chemischen Industrie. Die Natur erzeugt jährlich durch Photosynthese 170 bis 180 Mrd. Tonnen Biomasse. Davon verbrauchen Ernährung sowie die Gewinnung von Energie, Chemierohstoffen und Werkstoffen wie Verpackungen oder Dämmstoffe weniger als vier Prozent.

Die deutsche Industrie nutzt jährlich etwa 2,7 Mio. Tonnen nachwachsende Rohstoffe stofflich (Abbildung). Die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) ermittelte für den Anbau sowohl für die stoffliche als auch die energetische Nutzung in Deutschland derzeit etwa zwölf Prozent der Ackerfläche Deutschlands. Die FNR schätzt für das Jahr 2007 eine Ackerfläche von etwa zwei Mio. Hektar (gegenüber 1,5 Mio. Hektar im Jahr 2006) für den Anbau von Industrie- und Energiepflanzen. Der davon weitaus größte Teil von 1,1 Mio. Hektar dient dem Anbau von Raps für Biodiesel. Die chemische Industrie verwendete im Jahr 2007 verstärkt nachwachsende Rohstoffe: Auf der Kunststoffmesse K2007 in Düsseldorf gab es Polyole auf Basis von



#### Industrielle stoffliche Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen in Deutschland.

(Quelle: Büro für Technikfolgenabschätzung beim Deutschen Bundestag, März 2007)

Pflanzenölen mit bis zu 70 Prozent nachwachsenden Rohstoffen für Polyurethanschaumstoffe (Bayer Material Science) und Polyamid 6.10. mit etwa 60 Prozent Sebacinsäure aus Rizinusöl (BASF).

Eine der größten Herausforderungen für die Zukunft wird es sein, Verfahren zu entwickeln, die alle Teile der Pflanze verwenden und effizient zu Chemikalien, Polymeren, Kraftstoffen und Energie umwandeln. Hierzu sind chemische und biotechnische Verfahren zu kombinieren. Die Forschung dafür unterstützt die Initiative des Bundesministeriums für Bildung und Forschung „Bioindustrie 2021“ mit 150 Mio. Euro aus Projektfördermitteln und der Industrie. Damit sollen Forschungsergebnisse der „Weißen Biotechnologie“ aus Hochschulen und Forschungs-

instituten schneller als Produkte auf den Markt gelangen. Trotz aller Euphorie über die vermehrt eingesetzten nachwachsenden Rohstoffe zeigen Ökobilanzen, dass die ökologischen Vorteile oft durch ineffiziente Produktions- und Umwandlungsprozesse verloren gehen. Zudem gibt es verstärkte Flächennutzungskonflikte mit der Nahrungsmittelindustrie. Daher kommt sowohl der Wahl der Biomasse als auch der Entwicklung effizienter Verfahren zu deren Produktion und Umwandlung in Zukunft große Bedeutung zu, damit sich der positive Trend der verstärkten Verwendung nachwachsender Rohstoffe fortsetzt.

Ralf Weberskirch, Leverkusen  
ralf.weberskirch@bayermaterial  
science.com

## Hybridmaterialien

◆ Komplexe makromolekulare Architekturen, selbstorganisierte hierarchische Strukturen oder biomimetische Polymere dienen unter anderem dazu, die Strukturbildung bei anorganischen Materialien in nützliche Bahnen zu lenken. Anorganische nanoskalige Komponenten sind zudem Bausteine in polymeren Hybridstrukturen. Dabei erfüllen die nanostrukturierten Hybridmaterialien in zunehmendem Maße weitergehende physikalische Funktionen.

So wurde über den Aufbau von Polystyrol-ZnO-Kern/Schale-Strukturen und -Feststoffen berichtet.<sup>37)</sup> Dabei entstehen halbleitende Hohlkörper mit ungewöhnlichen optoelektronischen Eigenschaften. Gelpartikel im Mikro- und Nanometermaßstab mit eingeschlossenen metallischen Nanopartikeln<sup>38)</sup> sind etwa als geträgerte schaltbare Edelmetallkatalysatoren<sup>39)</sup> sowie für die modulierte Oberflächenplasmonresonanz von Goldclustern<sup>40)</sup> von Interesse (Abbildung 5, S. 317).

Der Einbau magnetischer Nanopartikel in polymere Strukturen ermöglicht deren berührungslose Manipulation, was zur Abtrennung magnetithaltiger Pickering-Emulgatoren verwendet wird.<sup>41)</sup> Eine definierte Polymerhülle steuert die selektive feldinduzierte Rotation von Cobaltnanopartikeln über die Hüllstärke.<sup>42)</sup> Schließlich gelang die magnetische Manipulation einzelner Zellen durch kurze cobalthaltige, im Elektrosprinnverfahren erzeugte Fasern.<sup>43)</sup>

Feldorientierte dünne Schichten aus zylindrischen Block-Copolymerphasen aus Poly[(4-fluorostyrol)-block-milchsäure)] führen durch sanftes chemisches Ätzen zu nanoporösen Polymertemplaten für die Herstellung freistehender Cu<sub>2</sub>O-Nanodrahtanordnungen.<sup>44)</sup>

Durch die simultane Polymerisation der Furfuryleinheiten eines multifunktionalen Furfuryloxysiloxans nach kationischer ringöffnender Polymerisation einerseits und Kondensation der Siloxangruppen andererseits (Twinpolymerisation)

sind hybride Nanocomposite zugänglich. Sie erzeugen mesoporöses Silica mit einheitlicher Porengröße.<sup>46)</sup> Die wasserfreie Herstellung von SiO<sub>2</sub>-Netzwerken durch Photoreaktion von Perhydropolysilazanen in Gegenwart von Sauerstoff ist ein wichtiger Beitrag zur Entwicklung flexibler Barrierematerialien. Diese sind notwendig für flexible, polymelektronische Bauteile wie Solarzellen und organische, lichtemittierende Dioden (Oled).<sup>45)</sup>

## Polymere für die Optoelektronik

◆ Polymere Materialien für optoelektronische Bauteile müssen nicht nur eine definierte molekulare Struktur, sondern auch eine supra-molekulare Ordnung aufweisen. So berichteten Müllen und Mitarbeiter über die Synthese alternierender Copolymere aus Benzothiadiazol- und Cyclopentadiethiophen-Einheiten sowie eines löslichen, regiosymmetrisch alkylierten Poly(3,4-phenylendioxythiophen).<sup>47)</sup> Bemerkenswert ist ferner die Herstellung von Polyrotaxanen auf Grundlage von Poly(phenylenethinyl) und konjugierten Makrocyclen, die lichtsammelnd sind (Abbildung 6).<sup>48)</sup>

Meerholz und Mitarbeiter berichteten von der Fabrikation einer polymerbasierten Vollfarb-Oled mit direkter Photolithographie.<sup>49)</sup> Fortschritte auf dem Gebiet polymerbasierter organischer Photovoltaik ergab die Anwendung des Konzepts von konjugierten Polymeren als Elektronendonoren und Fullerenen als Akzeptoren auf alternierende Fluoren-Copolymere.<sup>51)</sup>

## Schaltbare Polymere

◆ Responsive Polymersysteme sind von Interesse für Anwendungen in Sensoren und Aktuatoren. Das Spektrum geeigneter Stimuli sowie der beobachteten Eigenschaftsänderungen nimmt hier beständig zu. So kann etwa durch Einbau eines solvatochromen Farbstoffs in Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Copolymere die temperaturinduzierte Phasenseparation ebenso wie die Kom-

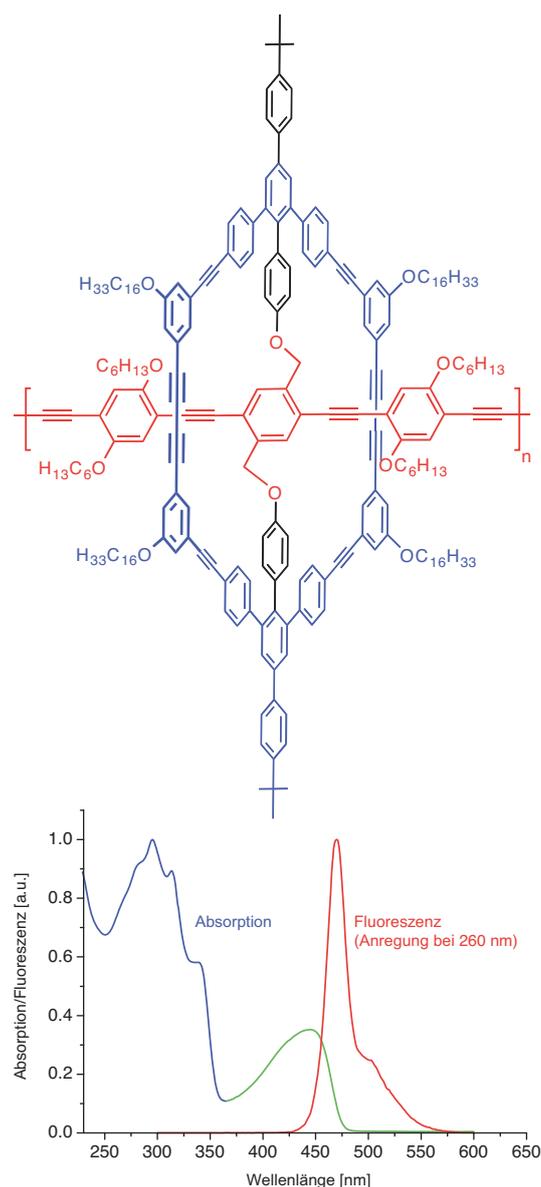


Abb. 6. Struktur und Spektren von Polyrotaxan aus Poly(phenylenethinyl)en und konjugierten Makrocyclen.<sup>48)</sup>

plexierung der Chromophoren in Anwesenheit von Cyclodextrin in einen Farbumschlag übersetzt werden.<sup>52)</sup> Anwendungen in Chemosensoren mit einstellbarer Sensitivität werden für pH-empfindliche Mikrogele mit molekularer Erkennung erwartet.<sup>53)</sup>

Aus sternförmigen Polyelektrolyten bestehen die von Müller, Ballauf et al. beschriebenen Nanoblossoms, die bei Anwesenheit von trivalenten Cobaltionen eine lichtinduzierte Konformationsänderung zeigten. Diese begründet sich im UV-aktivierten Ligandenaustausch in Hexacyanocobalt(III)-Komplexen.<sup>54)</sup> Systeme, die auf mechanische Scherung

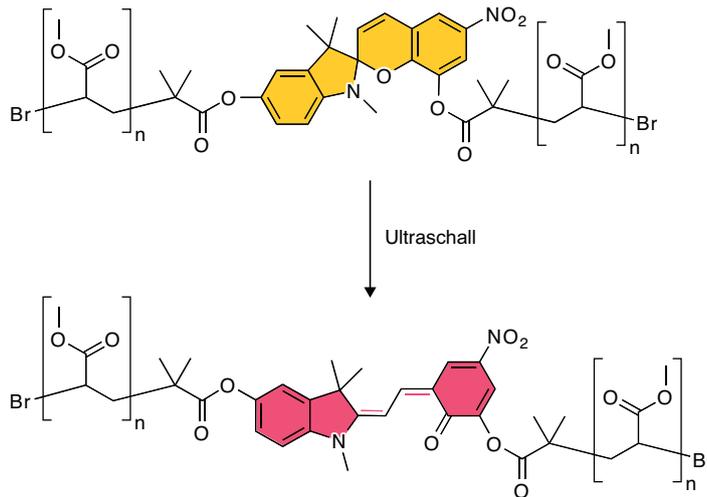


Abb. 7. Mechanochromismus von über Mechanoaphore verknüpften Polymethylacrylaten.<sup>55)</sup>

a) Cyclic process

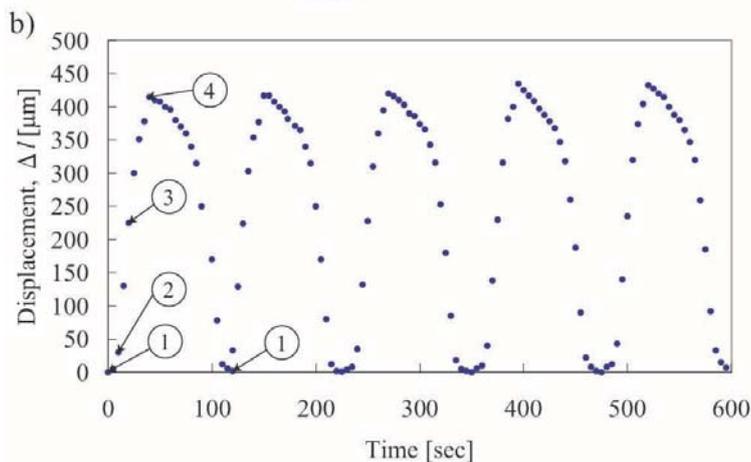
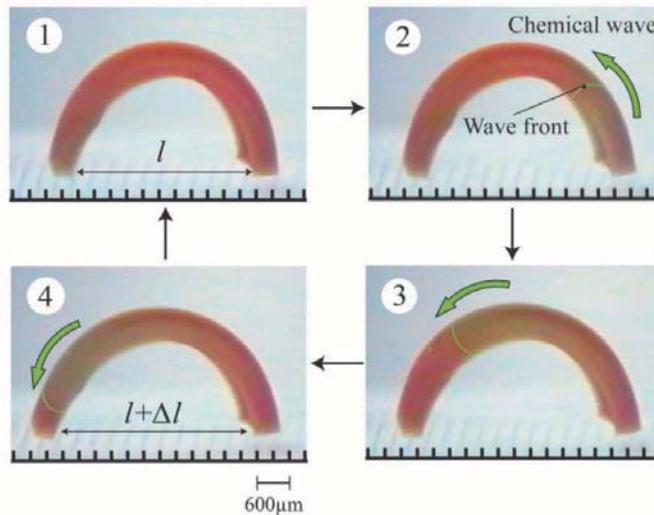


Abb. 8. „Self-Walking Gel“; basierend auf einer oszillierenden Reaktion führt ein Hydrogel periodische Biegebewegungen aus und bewegt sich dadurch fort. (Nachdruck aus Lit.<sup>57)</sup>, mit freundlicher Genehmigung von Wiley-VCH.)

reagieren, entstanden etwa durch den Einbau von mechanophoren Spiropyran-Baueinheiten und zeigten bei Ultraschallbehandlung einen Farbumschlag (Abbildung 7).<sup>55)</sup>

Ryan und Mitarbeiter erstellten aus zwei laminierten Streifen gegensätzlich geladener Polyelektrolytgele einen pH-empfindlichen mechanischen Schalthebel als ersten Schritt zu isotherm arbeitenden molekularen Motoren.<sup>56)</sup> Basierend auf einer oszillierenden Reaktion vom Belousov-Zhabotinsky-Typ entwickelten Maeda et al. ein Hydrogel, das – ausgelöst durch einen reversiblen Volumenübergang des Gels im Verlauf des Reaktionszyklus – periodische Biegebewegungen ausführt und sich dadurch fortbewegt (Abbildung 8).<sup>57)</sup>

Neue Arbeiten zu flüssigkristallinen Elastomeren untersuchten die enantioselektive Absorption kleiner Moleküle in vernetzten nematischen Phasen mit permanenter cholesterischer Chiralität,<sup>58)</sup> sowie die Einführung chiraler oder photoschaltbarer Seitenketten zur Erzeugung einer lichtinduzierten Phasenumwandlung.<sup>59)</sup> Der Einbau von PS-Blockcopolymeren mit Poly(methacrylat)-Segmenten mit azobenzolbasierten Seitenketten in spritzgegossenes Polystyrol führt zu sphärischen photoschaltbaren Domänen, die in holographischen Anwendungen untersucht wurden.<sup>60)</sup>

### Neue Aufgaben und Grenzen

◆ Die gegenwärtigen Aufgaben der Materialwissenschaft wie die Entwicklung flexibler Hochleistungspolymere, Speichermaterialien und Präzisionsteile oder die Erschließung alternativer Rohstoffquellen öffnen die Polymerwissenschaft in Richtung einer umfassenderen Chemie organischer Materialien. In diesem Sinne dienen Materialien auf Grundlage selbstorganisierter oder strukturierter kleiner organischer Moleküle als Vorläufer für polymere oder organische Festkörper.

So entstanden aus replizierten Siliciumdioxidtemplaten aus Mesophasenpech Kohlenstoffmonolithe

mit hierarchischer Porosität und Lithiumspeicherkapazität.<sup>61a)</sup> Unbehandelte Biomasse wurde unter milden Hydrothermalbedingungen in mesoporöse kohlenstoffreiche Materialien umgewandelt.<sup>61b)</sup> Die Übergangsmetallfreie Aktivierung von Kohlendioxid für die Oxidation von Benzol zu Phenol ist durch die Verwendung von mesoporösem Kohlenstoffnitrid als Katalysator möglich, das durch Polymerisation von Cyanid erhalten wurde.<sup>61c)</sup>

Die supramolekulare Ordnung von mit Acrylatfunktionen ausgestatteten Hexa-*peri*-hexabenzocoronon-Derivaten konnte durch thermische Polymerisation oder Verwendung fokussierter Bestrahlung auch ortsaufgelöst fixiert werden, so dass bei Durchführung in mesoporösen anorganischen Feststoffen nach Entfernung des Templats kohlenstoffreiche Nanoröhren erhalten wurden.<sup>62)</sup>

Die aufgeführten Beispiele verdeutlichen, dass mit einer lebhaften Entwicklung der makromolekularen Chemie vor allem in ihren interdisziplinären Grenzgebieten zu rechnen ist.

- 1) M. Safak, F. E. Alemendaroglu, Y. Li, E. Ergen, A. Herrmann, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1499.
- 2) Y. Assem, H. Chaffey-Millar, C. Barner-Kowollik, G. Wegner, S. Agarwal, *Macromol.* 2007, 40, 3907.
- 3) R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, M. A. M. Leenen, H. M. L. Thijs, H. Huang, C.-A. Fustin, P. Guillet, J.-F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromol.* 2007, 40, 2837.
- 4) a) T. Yokozawa, A. Yokoyama, *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 147; b) N. Ajioka, Y. Suzuki, A. Yokoyama, T. Yokozawa, *Macromol.* 2007, 40, 5294.
- 5) Y. Wang, M. D. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2536.
- 6) a) T. Schwalm, M. Rehahn, *Macromol.* 2007, 40, 3921; b) T. Schwalm, J. Wies-ecke, S. Immel, M. Rehahn, *Macromol.* 2007, 40, 8842.
- 7) D. Meinhard, M. Wegner, G. Kipiani, A. Hearley, P. Reuter, S. Fischer, O. Marti, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 9182.
- 8) K. Beckerle, R. Manivannan, B. Lian, G.-J. M. Meppelder, G. Raabe, T. P. Spaniol, H. Ebeling, F. Pelascini, R. Mühlhaupt, J. Okuda, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4874.
- 9) C. H. M. Weber, A. Chiche, G. Krausch, S. Rosenfeldt, M. Ballauff, L. Harnau, I. Goettker-Schnetmann, Q. Tong, S. Mecking, *Nano Lett.* 2007, 7, 2024.
- 10) B. Lange, N. Metz, M. N. Tahir, F. Fleisch-haker, P. Theato, H.-C. Schröder, W. E. G. Müller, W. Tremel, R. Zentel, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1987.
- 11) A. Manzke, C. Pfahler, O. Dubbers, A. Plettl, P. Ziemann, D. Crespy, E. Schreiber, U. Ziener, K. Landfester, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1337.
- 12) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2056.
- 13) B. Sieczkowska, M. Millaruelo, M. Messerschmidt, B. Voit, *Macromol.* 2007, 40, 2361.
- 14) M. Bortenschlager, N. Schöllhorn, A. Wittmann, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 520.
- 15) a) Z. Hordyjewicz-Baran, L. You, B. Smars-ly, R. Sigel, H. Schlaad, *Macromol.* 2007, 40, 3901; b) S. Cesana, A. Kurek, M. A. Baur, J. Auernheimer, O. Nuyken, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 608.
- 16) D. Stoerkle, S. Duschner, N. Heimann, M. Maskos, M. Schmidt, *Macromol.* 2007, 40, 7998.
- 17) K. Lienkamp, L. Noe, M.-H. Breniaux, I. Lieberwirth, F. Gröhn, G. Wegner, *Macromol.* 2007, 40, 2486.
- 18) M. Hans, H. Keul, A. Heise, M. Möller, *Macromol.* 2007, 40, 8872.
- 19) C. Cheng, M. Schmidt, A. Zhang, A. D. Schlüter, *Macromol.* 2007, 40, 220.
- 20) A. Walther, X. Andre, M. Drechsler, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 6187.
- 21) D. Mössinger, J. Hornung, S. Lei, S. De Feyter, S. Höger, *Angew. Chem.* 2007, 119, 6926.
- 22) L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 687.



Annette Schmidt  
 Institut für Organische Chemie und  
 Makromolekulare Chemie,  
 Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
 schmidt.annette@uni-duesseldorf.de  
 Holger Frauenrath  
 Departement für Material-  
 wissenschaften, ETH Zürich  
 frauenrath@mat.ethz.ch



**Frank Schnieders**,  
 Jahrgang 1963, ist  
 Senior Manager Mar-  
 ket & Competitive In-  
 telligence bei Bayer  
 Material Science in  
 Leverkusen und Chair-  
 man der Plastics Europe Market Research  
 Group. Schnieders ist seit 1990 in der  
 chemischen Industrie tätig und aner-  
 kannter Fachmann für Polymer-Markt-  
 forschung & Statistik sowie Mitautor  
 zahlreicher Veröffentlichungen über  
 Technische Thermoplaste.



**Heike Heckroth**, Jahr-  
 gang 1972, pro-  
 movierte in Chemie  
 an der Universität  
 Köln 1999 bei Axel  
 Griesbeck. Einen Post-  
 doc-Aufenthalt ver-  
 brachte sie bei Isao Saito an der Kyoto  
 University. Anschließend wechselte sie  
 nach vier Jahren bei Bayer Health Care  
 2005 als Scout für medizinische Produk-  
 te zu Bayer Material Science. Seit 2007  
 ist sie Projektleiterin in der Forschung  
 Medical Coatings, Adhesives & Sealants.



**Ralf Weberskirch**,  
 Jahrgang 1968, stu-  
 dierte Chemie an der  
 Johannes-Gutenberg  
 Universität Mainz  
 und promovierte an  
 der TU München bei  
 Oskar Nuyken. Nach einem Postdokto-  
 randenaufenthalt am California Insti-  
 tute of Technology in Pasadena habilitierte  
 er sich an der TU München in makromo-  
 lekulare Chemie. Seit 2006 arbeitet er  
 als Scout für nachwachsende Rohstoffe  
 bei Bayer Material Science.



**Holger Frauenrath**,  
 Jahrgang 1972, pro-  
 movierte in Chemie  
 an der RWTH Aachen  
 (2001 bei Hartwig  
 Höcker) und war als  
 Feodor-Lynen-Stipen-  
 diat in der Gruppe von Samuel I. Stupp  
 an der Northwestern University, Evanston/  
 USA. Er leitet seit 2003 eine Nachwuchs-  
 gruppe zu hierarchisch strukturierten Poly-  
 meren, zunächst im Rahmen eines Emmy-  
 Noether-Stipendiums an der FU Berlin  
 und seit Anfang 2005 an der ETH Zürich.



**Annette Schmidt**,  
 Jahrgang 1972, stu-  
 dierte Chemie an der  
 RWTH Aachen, der  
 RU Groningen und  
 dem MIT. 2001 pro-  
 movierte sie an der  
 RWTH Aachen bei Hartwig Höcker und  
 leitet seit 2002 eine Nachwuchsgruppe  
 zu Nanohybridmaterialien an der Uni-  
 versität Düsseldorf, zunächst als Liebig-  
 Stipendiatin und seit 2007 im Emmy-  
 Noether-Programm. 2006 erhielt sie den  
 Reimund-Stadler-Preis.

GDCh

## Die Gesellschaft Deutscher Chemiker

- bietet allen in Chemie und Lebenswissenschaften ein lebendiges Netzwerk
- unterstützt die internationale Zusammenarbeit
- sucht den intensiven und konstruktiven Dialog
- bietet Expertenwissen aus 25 Fachgruppen
- agiert unabhängig
- garantiert mit Fortbildungskursen und Tagungen den Informations- und Erfahrungsaustausch
- vermittelt neue Mitarbeiter und Arbeitsplätze
- bietet spezielle Vorteile für Firmen
- fördert die Chemie in Forschung und Lehre
- bearbeitet Fragen der beruflichen Entwicklung
- berät Fachkräfte und ermittelt einen Einkommenspiegel
- verantwortet viele wissenschaftliche Zeitschriften wie die *Nachrichten aus der Chemie* und die *Angewandte Chemie*
- ist mit einem von 62 Ortsverbänden auch in Ihrer Nähe

Gesellschaft Deutscher Chemiker  
Postfach 900440  
60444 Frankfurt am Main  
gdch@gdch.de

[www.gdch.de](http://www.gdch.de)

- 23) E. Kolomiets, V. Berl, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 5466.
- 24) E. R. Gillies, F. Deiss, C. Städel, J.-M. Schmitter, I. Huc, *Angew. Chem.* 2007, 119, 4159.
- 25) E. Jahnke, P. Kreutzkamp, N. Severin, J. P. Rabe, H. Frauenrath, *Adv. Mater.* 2007, doi: 10.1002/adma.200701010
- 26) H. M. König, T. Gorelik, U. Kolb, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 704.
- 27) a) L. Hartmann, S. Häfele, R. Peschka-Süss, M. Antonietti, H. G. Börner, *Macromol.* 2007, 40, 7771; b) X.-Y. Sun, R. Shankar, H. G. Börner, T. K. Ghosh, R. J. Spontak, *Adv. Mater.* 2007, 19, 87.
- 28) K. Ding, F. E. Alemduroglu, M. Börsch, R. Berger, A. Herrmann, *Angew. Chem.* 2007, 119, 1191.
- 29) A. Godt, M. Schulte, H. Zimmermann, G. Jeschke, *Angew. Chem.* 2006, 118, 7722.
- 30) G. Panek, S. Schleidt, Q. Mao, M. Wolkenhauer, H. W. Spiess, G. Jeschke, *Macromol.* 2006, 39, 2191.
- 31) K. Saalwächter, M. Gottlieb, R. Liu, W. Oppermann, *Macromol.* 2007, 40, 1555.
- 32) a) C. Dietz, S. Röper, S. Scherdel, A. Bernstein, N. Rehse, and R. Magerle, *Rev. Sci. Instr.* 2007, 78, 053703; b) M. Franke, N. Rehse, persönliche Mitteilung; c) M. Franke, N. Rehse, *Macromol.* 2008, 41, 163.
- 33) R. Berger, Y. Cheng, R. Foerch, B. Gotsmann, J. S. Gutmann, T. Pakula, U. Rietzler, W. Schärtl, M. Schmidt, A. Strack, J. Windeln, H. J. Butt, *Langmuir* 2007, 23, 3150.
- 34) a) U. Schmelmer, A. Paul, A. Küller, M. Steenackers, A. Ulman, M. Grunze, A. Gölzhäuser, R. Jordan, *Small* 2007, 3, 459; b) M. Steenackers, A. Küller, N. Ballav, M. Zharnikov, M. Grunze, R. Jordan, *Small* 2007, 3, 1764.
- 35) K. Kegler, M. Salomo, F. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 058304.
- 36) J. Peng, Y. Han, W. Knoll, D. H. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* 2007, 28, 1422.
- 37) a) M. Agrawal, A. Pich, N. E. Zafeiropoulos, S. Gupta, J. Pionteck, F. Simon, M. Stamm, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1845; b) R. Munoz-Espi, G. Jeschke, I. Lieberwirth, C. M. Gomez, G. Wegner, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 697.
- 38) Z. Shen, H. Duan, H. Frey, *Adv. Mater.* 2007, 19, 349.
- 39) Y. Mei, Y. Lu, F. Polzer, M. Ballauff, M. Drechsler, *Chem. Mater.* 2007, 19, 1062.
- 40) C. Lu, H. Möhwald, A. Fery, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 10082.
- 41) B. Brugger, W. Richtering, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2973.
- 42) M. Feyen, E. Heim, F. Ludwig, A. M. Schmidt, *Chem. Mater.* 2008, *angenommen*.
- 43) O. Kriha, M. Becker, M. Lehmann, D. Kriha, J. Krieglstein, M. Yosef, S. Schlecht, R. B. Wehrspohn, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 2007, 19, 2483.
- 44) E. J. W. Crossland, S. Ludwigs, M. A. Hillmyer, U. Steiner, *Soft Matter* 2007, 3, 94.
- 45) L. Prager, A. Dierdorf, H. Liebe, S. Naumov, S. Stojanovic, R. Heller, L. Wennrich, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 8522.
- 46) S. Grund, P. Kempe, G. Baumann, A. Seifert, S. Spange, *Angew. Chem.* 2007, 119, 636.
- 47) a) M. Zhang, H. N. Tsao, W. Pisula, C. Yang, A. K. Mishra, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3472; b) C. R. G. Grenier, W. Pisula, T. J. Joncherey, K. Müllen, J. R. Reynolds, *Angew. Chem.* 2007, 119, 728.
- 48) K. Becker, P. G. Lagoudakis, G. Gäfke, S. Höger, J. M. Lupton, *Angew. Chem.* 2007, 119, 3520.
- 49) M. C. Gather, A. Koehnen, A. Falcou, H. Becker, K. Meerholz, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 191.
- 50) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* 2008, 120, 62.
- 51) M. A. Loi, S. Toffanin, M. Muccini, M. Forster, U. Scherf, M. Scharber, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 2111.
- 52) C. Koopmans, H. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3502.
- 53) A. Richter, A. Türke, A. Pich, *Adv. Mater.* 2007, 19, 1109.
- 54) F. A. Plamper, A. Walthers, A. H. E. Müller, M. Ballauff, *Nano Lett.* 2007, 7, 167.
- 55) S. L. Potisek, D. A. Davis, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 13808.
- 56) P. D. Topham, J. R. Howse, C. J. Crook, S. P. Armes, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Macromol.* 2007, 40, 4393.
- 57) S. Maeda, Y. Hara, T. Sakai, R. Yoshida, S. Hashimoto, *Adv. Mater.* 2007, 19, 3480.
- 58) G. Palaprat, J. D. Marty, D. Langevin, H. Finkelmann, M. Mauzac, *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 9239.
- 59) P. Beyer, M. Krüger, F. Giesselmann, R. Zentel, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 109.
- 60) M. Haeckel, L. Kador, D. Kropp, H.-W. Schmidt, *Adv. Mater.* 2007, 19, 227.
- 61) a) Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1873; b) M. M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu, J.-O. Müller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* 2007, 19, 4205; c) F. Göttmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chem.* 2007, 119, 2773.
- 62) M. Kastler, W. Pisula, R. J. Davies, T. Gorelik, U. Kolb, K. Müllen, *Small* 2007, 3, 1438.