

# Makromolekulare Chemie 2011

*Das Selbstorganisation funktionaler Polymere lässt sich immer präziser steuern.*

*Hauptanwendungsgebiete funktionaler Makromoleküle bleiben Elektronik und Biomedizin.*

## Polymersynthese

◆ Die präzisere Kontrolle der Primärstruktur von multifunktional gestalteten Polymeren gewinnt an zunehmender Bedeutung, um letztendlich sowohl über kovalente als auch supramolekulare Folgereaktionen spezifische Funktionalitäten modular und bestenfalls ortsspezifisch zu implementieren oder auch um Faltungsstrukturen aufzubauen. Der in den letzten Jahren entwickelte Werkzeugkasten zur hocheffizienten und orthogonalen Klickmodifikation von Polymergerüsten ist dabei entscheidend: Die Instrumente dienen immer weniger mechanistischen Untersuchungen und Leistungsoptimierungen, sondern erfüllen konkrete Aufgaben.

Eine selektive, reversible und gleichzeitig kovalente Konjugation kann durch Diels-Alder Reaktionen bewerkstelligt werden. So zeigten Barner-Kowolik und Mitarbeiter, wie dynamische kovalente Oberflächenchemie durch die Immobilisation von Cyclopentadien-Einheiten auf Substraten in Kombination mit durch Kettenübertragung (radical addition fragmentation transfer, RAFT) hergestellten Polymeren realisiert werden kann. Hierbei dienten die Kettenübertragungsreagenzien der Polymere als Dienophile, die bei Raumtemperatur an die Cyclopentadien-Moleküle addierten. So modifizierten die Forscher die Oberflächenpolarität eines Substrats, indem sie unterschiedliche Polymere daran banden. Die Reversibilität und Wiederholbarkeit dieser Konjugationen zeigten Kontaktwinkelmessungen und Rönt-

gen-Photoelektronenspektroskopie am Beispiel Polyethylenoxid (PEO).<sup>1)</sup>

In diesem Zusammenhang stehen auch die Ergebnisse von Bielawski et al. Sie zeigten, dass die als äußerst inert geltenden 1,2,3-Triazol-Ringe, die durch Alkin-Azid-Klick-Chemie entstehen, bei Ultraschallbehandlung unter Cycloreversion in die ursprünglichen Bausteine zerfallen.<sup>2)</sup> Dies bewiesen die Forscher an Hand von Triazol-verbrücktem Poly(methylmethacrylat). Neben der fundamentalen Erkenntnis, dass die Reversibilität dieser Cycloaddition erstaunlich einfach ist, ergeben sich hieraus Möglichkeiten mechanoresponsive Materialien zu designen.

Hoogenboom und Schubert präsentierten einen Weg zu dreifach orthogonal funktionalisierbaren Polymeren auf Basis von Copoly(2-oxazolinen). Mit einem Anthracen-basierten Elektrophil als Starter und  $\text{NaN}_3$  als nukleophilem Terminierungsreagenz in der kationischen Polymerisation der Oxazoline entstanden Copolymere mit Doppelbindungen als Seitenketten. Diese Copolymere erlaubten Diels-Alder Additionen an der Startgruppe, spannungsgetriebene (strain-promoted) Azid-Alkin-Klickchemie an der Endgruppe und Thiol-En-Reaktionen innerhalb der Copolymerkette. Die metallfreien Modifikationen erfolgten stufenweise in einer Eintopfreaktion.<sup>3)</sup>

Im Rahmen neuer Polymerstrukturen stellten Schlaad und Mitarbeiter eine Strategie vor, die zwei der wichtigsten wasserlöslichen Polymere, Poly(N-Isopropylacryla-

mid) (PNIPAAm) und PEO, kombinierte. Sie deprotonierten den sekundären Wasserstoff am Amidstickstoff eines PNIPAAm-Rückgrats mit einer t-BuP4-Phosphazene-Base und erhielten PEO-Ketten mit anionischer Polymerisation direkt ohne Metalle.<sup>4)</sup> Die Pfropfdichte und die molekulare Architektur waren hierbei eine Funktion der zugesetzten Basenmenge, wodurch sich auch die Lösungseigenschaften der finalen Pfropfcopolymere wie die untere kritische Lösungstemperatur (lower critical solution temperature) beeinflussen ließ. Der Ansatz lässt auf den Zugang zu neuen Pfropfcopolymeren mit ungewöhnlichen Haupt- und Seitenketten schließen.

An den dem PEO verwandten Polyglycidolen wird ebenso intensiv geforscht. So erhielten Frey und Mitarbeiter durch die Copolymerisation von Ethylenoxid mit verschiedenen geschützten Glycidylether-Monomeren neue Copolymere. Kinetische Studien mit NMR-Spektroskopie zeigten einen statistischen Einbau der funktionellen Comonomere. Die Copolymere weisen variierbare, scharfe LCST-Übergänge in wässriger Lösung auf, die von der Copolymer-Zusammensetzung abhängen. Die Strukturen konnten sich für die Biomedizin, Katalyse und für neue Tenside eignen.<sup>5)</sup>

Haag et al. berichteten, wie Polyglycerolpartikel auf verschiedensten Längenskalen hergestellt werden. Die Partikeldurchmesser erstreckten sich von der klassischen Größe der hyperverzweigten Polyglycerole (zirka 3 nm) über durch

## ◆ Biopolymere – vom David zum Goliath?

Bei einer jährlichen Kunststoffproduktion von etwa 250 Mio. Tonnen erscheinen die knapp 1 Mio. Tonnen Biokunststoffe eher unbedeutend. Allerdings gibt es jedes Jahr etwa 20% mehr davon, also von Polymeren, die biobasiert, biologisch abbaubar oder beides sind. Investitionen in großvolumige Produktionsanlagen sind die sichtbarsten Zeichen dieser Entwicklung. Da biologische Abbaubarkeit nichts mit der Herkunft der Rohstoffe zu tun hat, sondern eine Funktion der chemischen Struktur ist, sind biobasierte Polymere nicht notwendigerweise auch bioabbaubar (und umgekehrt).

Bioabbaubare Polymere bieten vor allem in kurzlebigen Anwendungen Vorteile. Hierzu zählen Biomüllbeutel, Lebensmittelverpackungen, Einweggeschirr und die in der Landwirtschaft eingesetzten Mulchfolien. Biobasierte, nicht bioabbaubare Polymere müssen sich gegen die etablierten, fossil basierten Kunststoffe aufgrund von besseren Eigenschaften oder einer größeren Nachhaltigkeit über den gesamten Lebenszyklus durchsetzen.

Der seit 1998 von BASF produzierte aliphatisch-aromatische Copolyester Ecoflex ist heute einer der wichtigsten bioabbaubaren Kunststoffe im Markt. Das Material wird mit natürlichen Biopolymeren wie Stärke vermischt, da es in solchen Blends die teilweise nachteiligen Eigenschaften wie eine schlechte Verarbeitbarkeit, geringe Temperaturresistenz und hohe Feuchtigkeits-

aufnahme vieler Biopolymere verbessert. Blends erzeugen auch ganz neue Eigenschaftsprofile: Die unter dem Handelsnamen Ecovio vertriebenen Ecoflex-Polymilchsäure(PLA)-Blends gibt es von eher hart und spröde (hohe PLA-Anteile) bis weich und flexibel (geringe PLA-Anteile). Daher lassen sich Schäume, Folien und sogar Barrierebeschichtungen für Papier erzeugen (Abbildung 1). Bei den biobasierten und bioabbaubaren Polymeren ist neben Stärke und Cellulose die im Jahr 2003 von der Cargill-Tochter Natureworks kommerzialisierte Polymilchsäure mengenmäßig am bedeutendsten (Abbildung 2). Das amerikanische Unternehmen will zusammen mit PTT Chemicals bis zum Jahr 2015 eine World-scale-Anlage für PLA in Thailand errichten.

Die aus Bakterien gewonnenen Polyhydroxyalkanoate (PHAs) sind erst seit Kurzem in kommerziellen Mengen verfügbar und müssen erst noch Marktanteile erobern. Die aufwendige biotechnische Synthese, der folglich hohe Preis und nachteilige Eigenschaften wie die thermische Labilität standen dem kommerziellen Erfolg bisher im Weg. Eine hohe Wärmeformbeständigkeit, und die Bioabbaubarkeit unter aeroben und anaeroben Bedingungen, ja selbst im Süß- und Meerwasser, macht die PHAs aber interessant. Ein prominenter biobasierter, aber nicht bioabbaubarer Biokunststoff ist das im Jahr 2009 kommerzialisierte Bio-PE von Braskem [Nachr. Chem. 2012, 60, 109]. Mit einer Pro-

duktionskapazität von 200 000 Tonnen pro Jahr ist das brasilianische Unternehmen quasi über Nacht zum Weltmarktführer der Biopolymerproduzenten aufgestiegen. Basis ist Zuckerrohr, aus dem über Bioethanol das benötigte Ethylen entsteht. Von den weltweit günstigsten Zuckerkosten in Brasilien wollen auch andere profitieren. So treiben Dow Chemical und Mitsui derzeit ebenfalls ein Bioethanol- beziehungsweise Bio-PE-Projekt in Südamerika voran. Zu den biobasierten, nicht bioabbaubaren Polykondensaten zählen neben Polytrimethylenterephthalat (PTT, DuPont) mit biobasiertem 1,3-Propandiol und Polyethylenterephthalat (PET, z. B. in Coca-Colas Plantbottle, Abbildung 3) mit Ethylenglykol aus Bioethanol auch die Polyamide PA 6.10 und 10.10, die von unterschiedlichen Quellen angeboten werden (Ultramid Balance von BASF und Vestamid Terra DS von Evonik). Die C10-Monomere (Sebazinsäure und Decamethylen-diamin) der Polyamide werden dabei aus dem Rizinusöl des Wunderbaums hergestellt.

*Carsten Sinkel, Robert Loos und Motonori Yamamoto sind Chemiker und Laborleiter in der Biopolymerforschung bei BASF Advanced Materials & Systems Research in Ludwigshafen. Andreas Künkel ist Mikrobiologe und dort Leiter der Biopolymerforschung. carsten.sinkel@basf.com*

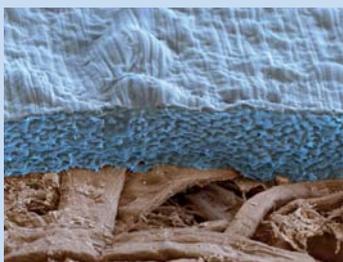


Abb. 1. 15  $\mu\text{m}$  dicke Schicht aus dem Kunststoff Ecoflex FS Paper über den Cellulosefasern eines Papiers. (Foto: BASF)



Abb. 2. PLA-Verpackungen in in einem belgischen Supermarkt. (Foto: Natureworks)



Abb. 3. Flaschen, die zu 30 Prozent aus nachwachsenden Rohstoffen bestehen. (Foto: Coca-Cola)

Miniemulsion hergestellte Nanogele (zirka 32 nm) hin zu Mikrogelen mit 140 bis 220  $\mu\text{m}$  im Durchmesser. Die Mikrogelsynthese erlaubte den Einschluss von Hefezellen, womit diese Polyglycerolpartikel für Anwendungen in der Verkapselung in Frage kommen.<sup>6)</sup>

Bei kontrollierten radikalischen Polymerisationen verstärken sich die Ansätze zur enzymatischen Kontrolle, um Alternativen zu metallkatalysierten Polymerisationen zu finden. So polymerisierte Bruns N-Isopropylacrylamid (NIPAM) mit Meerrettichperoxidase (Horse-radishperoxidase) ohne zusätzliche Peroxide mit einer radikalischen Polymerisation (activators regenerated by electron transfer atom transfer radical polymerization,ARGET-ATRP). Es zeigte sich eine Kinetik erster Ordnung, aber die Entwicklung der Molmasse und des Polydispersitätsindex weicht bei hohen Umsätzen von einem klassischen ATRP-Mechanismus ab. In Verbindung mit den Möglichkeiten der gezielten biotechnischen Isolierung, Modifikation und Produktion von Enzymen können sich unbedenklichere, zum Beispiel ohne Kupfer, kontrollierte Polymerisationsverfahren entwickeln.<sup>7)</sup>

Im Bereich responsiver Polymere entwickelten Lutz und Laschewsky ein neues UCST-Polymer (upper critical solution temperature) auf Basis von N-Acryloylasparaginamid.<sup>8)</sup> Mit Raft-Polymerisation entstanden gut definierte Polymere, die konzentrationsabhängig UCST-

Verhalten mit scharfen Übergängen in einem Temperaturbereich von 20 bis 29 °C und in physiologisch relevanten Lösungen (PBS-Puffer) zeigten. Diese Polymere besitzen im Gegensatz zu zwitterionischen Polymeren, die bekannt sind für ihr UCST-Verhalten, keine ionischen Gruppen. Sie eröffnen neue Designmöglichkeiten für UCST-Polymere, die weniger verbreitet sind als LCST-Polymere (lower critical solution temperature).

Theatos Gruppe zeigte einen leichten Zugang zu Polymeren, die auf mehrere Stimuli reagieren (multiresponsive Polymere). Die Gruppe modifizierte Poly(pentafluorophenyl acrylat).<sup>9)</sup> Durch eine kombinierte Substitution mit redoxresponsiven TEMPO-Segmenten, lichtschtbaren Diazogruppen und Isopropylamin gelang es, die Lösungseigenschaften des resultierenden PNIPAAm-basierten Copolymers durch zwei unabhängige Triggermechanismen (Licht, Redox) zusätzlich zur Temperaturschaltbarkeit zu beeinflussen.

### Polymercharakterisierung

◆ Fery und Huck berichteten über einen Ansatz zur optischen Messung von Druckveränderungen in mechanoresponsiven Polymerbürsten.<sup>10)</sup> Das experimentelle System bestand aus Polyelektrolytbürsten auf Basis von Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (PDMAEMAq), die mit zirka 10 mol% an fluores-

zierendem Monomer (Carboxyfluorescein) markiert waren. Während der Kompression mit einer an einer Rasterkraftmikroskopmessnadel (AFM-Cantilever) angehefteten Polydimethylsiloxan (PDMS)-Mikrokugel kam es zur Auslöschung der Fluoreszenz durch druckinduzierte Assoziation der Farbstoffe in nicht-fluoreszierende Komplexe. Die örtliche Auslöschung der Fluoreszenz ließ sich mit konfokaler Fluoreszenzmikroskopie bei hoher Druckempfindlichkeit (etwa 10 kPa) im Subsekundenbereich in situ verfolgen. Diese neue Sensormethodik eignet sich dazu, fundamentale Adhäsionsvorgänge zu studieren, und ebnet den Weg zu mechanoresponsiven Oberflächen.

Harnau, Ballauf und Mitarbeiter berichteten über Untersuchungen zum Tempern von individuellen, frei suspendierten Polyethylen-Nanokristallen in Lösung.<sup>11)</sup> Kombinierte Röntgenkleinwinkelstreuung und kryogene Transmissions-elektronenmikroskopie (cryo-TEM) veranschaulichten die Verdoppelung der Lamellendicke während des Temperns bei 125 °C. Die Verdopplung entsteht hier durch Entschlafung der Polymerketten in den Nanopartikeln. Experimente bei verschiedenen Temperaturen verdeutlichten zudem, dass das Rekristallisationsverhalten der Gibbs-Thomson-Gleichung folgt und die inverse Lamellendicke linear mit der zum Tempern verwendeten Temperatur skaliert. Auf Grund der geringen Zahl an Polymerketten innerhalb eines PE-Nanokristalls (zirka acht Ketten) kann sich hier ein neues Modellsystem entwickeln, um Polymerkristalle nahe des thermodynamischen Gleichgewichts zu untersuchen.

Hinderberger und Zhang kombinierten Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektroskopie für Informationen auf molekularer Ebene und Standardanalytik wie Lichtstreuung, um die Bildung von Mesoglobuli aus thermoresponsiven dendronisierten Polymeren zu erklären.<sup>12)</sup> Die ESR-Untersuchungen

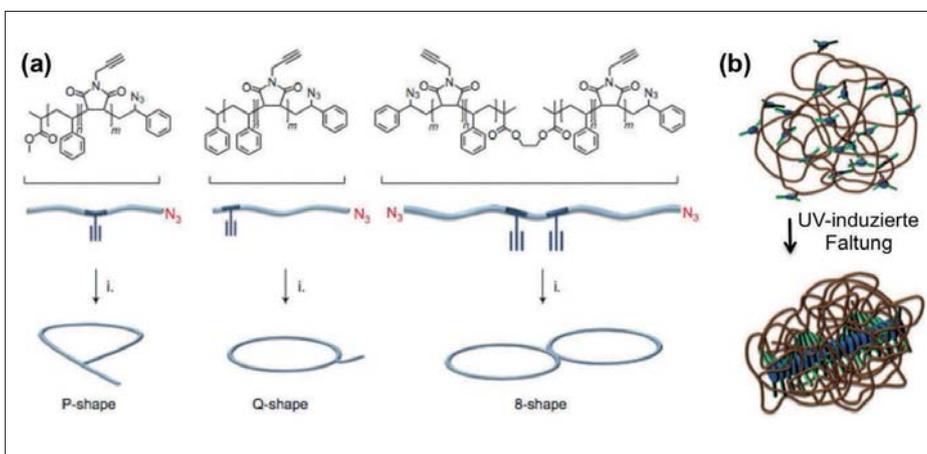


Abb. 1. Kovalente (links) und supramolekulare (rechts) Faltung von Polymeren in Nanopartikeln.<sup>13, 15)</sup>

ergaben eine Polymerhülle an der Oberfläche der Mesoglobuli in einem engen Temperaturbereich von zirka 4 K über der kritischen Temperatur. Die Hülle verhindert die Freisetzung von in die Polymeraggregate eingebetteten Molekülen. Dabei führt langsames Erwärmen bei hohen Polymerkonzentrationen zum Einschluss von Wasser, das bei höheren Temperaturen eine Mikrophasentrennung und Kapselbildung verursacht. Schnelles Erwärmen bei niedriger Polymerkonzentration und hydrophobe Einheiten in den dendronisierten Polymeren machen einen Wassereinschluss unwahrscheinlicher und führen zu einem höheren Grad an Vitrifizierung (Verglasung). Diese neue Untersuchungsmethode ebnet den Weg zur gezielten Herstellung von Mesoglobuli mit maßgeschneidertem Verhalten.

### Faltung von Polymeren zu Nanoobjekten

◆ Die kontrollierte Faltung von multifunktionalen Polymeren ist sicherlich eines der am stärksten sichtbar gewordenen Gebiete in der synthetischen Makromolekularen Chemie im Jahr 2011.

So gelang es Lutz, die intramolekulare Faltung von maßgeschneiderten Polystyrolpolymeren mit ortsspezifisch inkorporierten reaktiven Segmenten zu realisieren.<sup>13)</sup> Hierzu wurden während der Polymerisation zu bestimmten Zeiten kleine Mengen eines Alkin-funktionalisierten Maleimidderivats zugegeben und damit die Position dieser Gruppen in der Polymerkette kontrolliert. Auch hier wurde anschließend klassische Azid-Alkin-Cycloaddition als effiziente Konjugation verwendet. Dabei wurde die Azid-Gruppe am Polymerende durch Substitution des Bromids eingeführt. Es entstanden verschieden gefaltete Strukturen mit Ein- und Zweifachringssystemen (P-, Q-, a- und 8-förmig, Abbildung 1a).

Einen Schritt weiter ging hier ein japanisches Team um Tezuka.

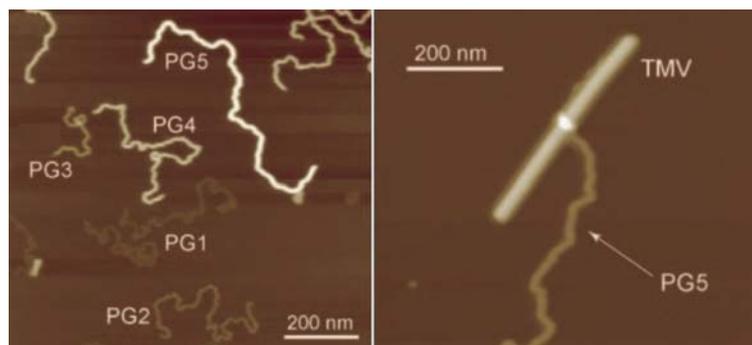


Abb. 2. Rasterkraftmikroskopische Aufnahme dendronisierter Polymere unterschiedlicher Generationen (a) und von PG5long im Vergleich mit dem Tabakmosaikvirus (b).<sup>17)</sup>

Es synthetisierte komplexe und wohldefinierte 3D-Multiringssysteme durch stufenweise Azid-Alkin-Addition, Metathese unter Zuhilfenahme elektrostatischer Wechselwirkungen. Das Ausnutzen verschiedener orthogonaler Klick-Reaktionen auf Basis maßgeschneiderter linearer Polymerketten war hier der Schlüssel zum Erfolg.<sup>14)</sup>

Wegweisend auf dem Gebiet der Polymerfaltung sind auch die Arbeiten von Meijers Gruppe in Eindhoven. Sie überführte Copolymere mit photoaktivierbaren, chiralen Benzol-1,3,5-tricarboxamide-Seitengruppen (BTA, zirka 10 mol%) durch UV-Bestrahlung in gefaltete polymere Nanopartikel mit einer internen columnaren Struktur (Abbildung 1b).<sup>15)</sup> In einer verwandten Arbeit entstanden durch den zusätzlichen Einbau von kurzen PEG-Seitenketten und Ru-Komplexen katalytisch aktive, gefaltete Nanopartikel mit supramolekularer Chiralität auf Basis der helikal strukturierten BTA-Zylinder. Die Polymere falten sich in einem zweistufigen Prozess und zeigten anschließend Transferhydrierungen in Wasser auf prochirale Substrate. Eine enantiomere Selektivität war jedoch noch nicht zu beobachten, was der Entfernung zwischen der chiralen BTA-Säule und dem katalytisch aktiven Zentrum zugeschrieben wurde.<sup>16)</sup>

### Nanoobjekte und Kolloide

◆ Schlüters Gruppe zeigte letztes Jahr die bis dato größten synthetischen Polymerstrukturen bei

gleichzeitig höchster molekularer Präzision. Hierzu synthetisierten sie dendronisierte Polymere bis zur fünften Generation auf Basis eines Rückgrats mit 17 600 Wiederholungseinheiten (massengewichtet). Dadurch entstand ein Polymermolekül (PG5long) mit zirka  $200 \cdot 10^6$  Da.<sup>17)</sup> Mikroskopische Abbildungen visualisierten die steigenden Moleküldurchmesser mit zunehmender Generation (Abbildung 2a) und die kettensteife Konformation der Polymere. In punkto Länge und Durchmesser nähert sich PG5long den Dimensionen des Tabakmosaikvirus (Abbildung 2b), der jedoch über Selbstorganisation kleinerer Bausteine und nicht durch kovalente Verknüpfungen aufgebaut ist. Die hohe Kettensteifigkeit dendronisierter Polymere in Lösung zeigte Hinderberger durch doppelte Elektron-Elektron-Resonanzuntersuchungen. Schon ab der dritten Generation lassen sich diese Polymere als molekulare Objekte mit einer von den Umgebungsbedingungen unabhängigen persistenten Gestalt beschreiben.<sup>18)</sup>

Tauer und Mitarbeiter veröffentlichten erstmals Ergebnisse über „schizomorphe“ Partikel, die über eine Emulsionscopolymerisation hergestellt wurden.<sup>19)</sup> Kryogene Elektronenmikroskopie-Untersuchungen zeigten eine Veränderung der Partikelmorphologie als Funktion der Konzentration. So fanden sich bei niedriger Konzentration unerwartete Toroide, perlenkettartige Strukturen und netzartige Morphologien. Die große Bedeutung der kryogenen, Quasi-in-situ-

Methoden wird deutlich, da Abbildungen der getrockneten Proben stets identische Partikelgestalten lieferten und somit nicht in der Lage waren, das echte Verhalten in Lösung wiederzugeben.

Zum schnellen Screening des Parameterraums in der Herstellung und Charakterisierung von polymeren Nanopartikeln durch Nanoausfällung stellten Schubert und Mitarbeiter eine High-Throughput-Methode vor. Pipettierroboter und dynamische Lichtstreuung innerhalb von Well-Plates können in Zukunft eine schnelle rationale Optimierung des oftmals empirisch getriebenen Prozesses der Einstellung der Partikelgrößen und Dispersionsstabilitäten erlauben.<sup>20)</sup>

Bei Kolloiden mit Polymerbürsten zeigten Walther und Ikkala, wie Poly(tert-butylacrylat)-/Polyacrylsäure-Bürsten auf hochsteifen, biobasierten Zellulosenanokristallen (E-Modul ~ 134 GPa, Länge ~ 50 – 300 nm, Durchmesser ~ 5 – 8 nm) mit ATRP synthetisiert werden können. Die so hergestellten biobasierten Kern-Schale-Kolloide verfügen über eine hohe Dichte der Bürstenhaare, deren Länge, bei gleichzeitig niedriger Polydispersität, in einem weiten Bereich einstellbar ist. Diese Funktionalisie-

rung aktiviert solche erneuerbaren Bausteine für umweltfreundliche Nanokomposit-Technologie.<sup>21)</sup>

Ein ungewöhnliches Einsatzgebiet für einen Polymerisationskatalysator erschlossen Sen und Mitarbeiter. Durch eine toposelektive Immobilisierung eines Grubbs-Metathesekatalysators auf der Goldhemisphäre eines Januspartikels gelang es, Partikel mit einem Selbstantrieb auszustatten. Bei Zugabe von Norbornen als Treibstoff für die Polymerisationsreaktion diffundierten die Teilchen zirka 70% schneller. Die schnellere Diffusion wird durch den Verbrauch an Monomer und die dadurch entstehende diffusophoretische Treibkraft induziert. In einem Monomergradienten wanderten die Partikel hin zu höherer Konzentration, was analog zur Chemotaxis natürlicher Organismen ist.<sup>22)</sup>

### Sich selbst organisierende Systeme

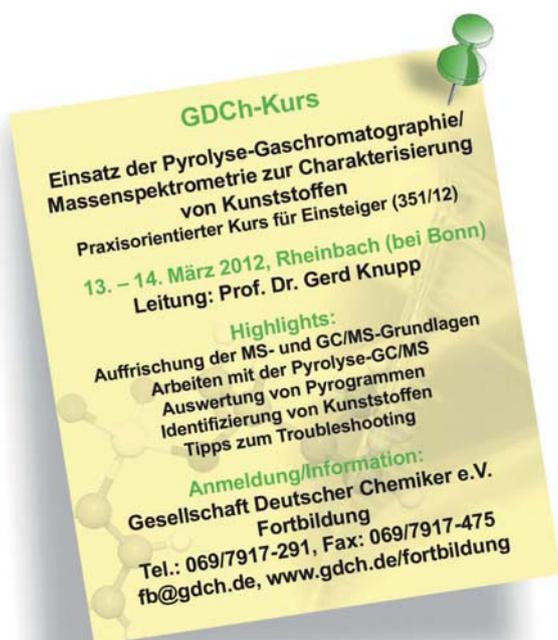
◆ Erste Beispiele zur Selbstorganisation wurden bereits oben in Zusammenhang mit der durch supramolekulare Erkennung ausgelösten Faltung von Polymeren vorgestellt. Daneben gab es viele Beiträge zu neuen Selbstorganisations-Schemata und komplex strukturierten Systemen.

Yuan berichtete über die In-situ-Bildung von hochgeordneten multilamellaren und unilamellaren vesikulären Morphologien (Nanolatices), die sich während der Fällungspolymerisation von Monomeren ionischer Flüssigkeiten auf Basis von Vinylimidazoliumderivaten mit langen Alkylketten bildeten (ILMs). Die so entstandenen Nanopartikel der polyionischen Flüssigkeiten (PILs) neigten bei geeigneter Alkylkettenlänge zur weiteren Aggregation in lineare wurmartige Gebilde. Darin baute sich eine kontinuierliche lamellare Struktur auf. Der Strukturaufbau unterscheidet sich von klassischen Blockcopolymer-Systemen und zeigt eine ungewöhnliche Symmetriebrechung von konzentrisch angeordneten Lamellen in sphäri-

schon Partikeln hin zu spontan erscheinender unidirektionaler Ausrichtung in den Zylindern.<sup>23)</sup>

Ein durch Calciumionen und Komplexbildner reguliertes selbstaggregierendes Polymer-Peptid-Konjugatssystem stellte Börner vor. Er wählte eine Peptidsequenz aus Glutaminsäure und Leucin, (EL)<sub>5</sub>, als strukturdirigierendes Motiv zur Aggregation in  $\beta$ -Faltblattfibrillen.<sup>24)</sup> Ein PEO-Block diente als löslicher Polymerblock ( $M_n \sim 3200$  Da). Die Präsenz der Carbonsäuren in den Glutaminsäuren innerhalb der Peptidsequenz störte eine Ausbildung der  $\beta$ -Faltblattstruktur in Wasser. Durch Zugabe von Calciumionen konnten jedoch überschüssige elektrostatische Repulsionen zwischen den Peptiden abgeschirmt werden, was schließlich die Fibrillisation auslöste. Eine anschließende Zugabe von Ethylenglykoltetraessigsäure als kompetitiven Komplexbildner für die Calciumionen führte zum Zusammenbruch der Überstruktur, und die monomeren Bausteine entstanden wieder. Das Verhalten ließ sich zyklisch regulieren und wurde auch auf Knäuel-Helix-Übergänge<sup>25)</sup> in einem verwandten Polymer-Peptid-System erfolgreich angewandt. Es eröffnen sich so neue Wege zu biologisch relevanten ionenspezifischen Polymer-Peptid-Konjugatssystemen.

Schacher und Müller zeigten eine zunehmende Kontrolle in der Manipulation von multischaligen Mizellsystemen.<sup>26)</sup> Die Zugabe geladener Homo- und Diblockcopolymerer (quarternisiertes Poly(N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMAq) und PEO-block-PDMAEMAq) zu sphärischen Multikompartimentmizellen (MCM) auf Basis eines Triblock-Terpolymers (Polybutadien-block-poly(1-Methyl-2-vinylpyridinium)-block-Poly(Natriummethacrylsäure), PB-PVq-PNaMA) führte zur Bildung doppellageriger Interpolyelektrolytkomplexe (IPEC, Abbildung 3). In basischer Lösung besitzen die MCMs selbst schon einen internen IPEC zwischen PVq und



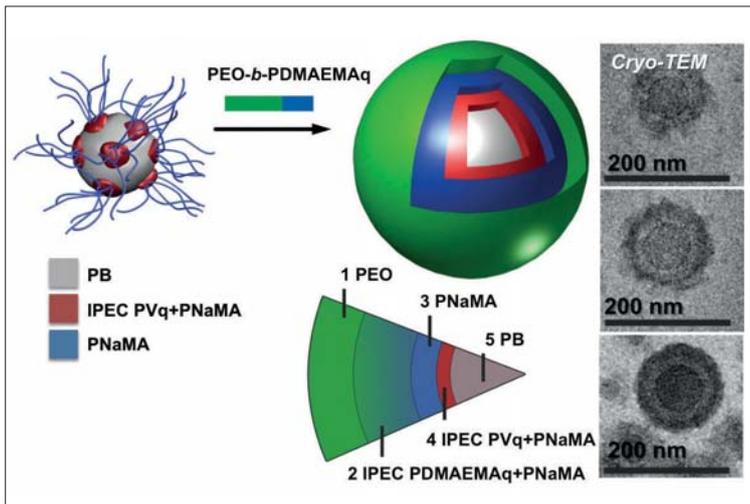


Abb. 3. Komplexbildung eines PEO-*b*-PDMAEMAq-Diblockcopolymeren. Es bildet sich ein mizellarer Komplex mit fünf konzentrischen Kompartimenten und zwei IPEC-Lagen. Rechts: Cryo-TEM-Serie bei zunehmender Menge Diblockcopolymer (von oben nach unten).<sup>26)</sup>

PNaMA. Die längeren PNaMA-Ketten halten dabei die Gesamtstruktur in Lösung. Bei Zugabe des PEO-*b*-PDMAEMAq-Diblockcopolymeren bildet sich eine zusätzliche IPEC-Schale zwischen den überschüssigen PNaMA-Segmenten und dem kationischen Segment des Diblockcopolymeren. Die ungebundenen PEO-Segmente stabilisieren die komplette Multischichtmizelle. Abhängig von der eingesetzten Menge finden sich unterschiedlich dichte Schalen, Cryo-TEM-Aufnahmen veranschaulichen dies.

Im Jahr des Chemie-Nobelpreises für Quasikristalle beobachtete Försters Gruppe erstmals Quasikristalle in kolloidalen Überstrukturen von sphärischen Mizellen auf Basis von Polyisopren-*b*-PEO-Diblockcopolymeren.<sup>27)</sup> Neben der Beobachtung einer 12-fachen Rotationssymmetrie (Q12) identifizierte die Gruppe eine 18-fache Rotationssymmetrie (Q18). Dies ist die bis dato höchste in Quasikristallen gefundene Symmetrie. Die Untersuchungen erweitern die Längenskalen, in denen Quasikristalle gefunden wurden: von atomaren Kristallen über niedermolekulare Flüssigkristalle, Mikroarm-Sternpolymere, Dendrimere und Nanopartikel-Superkristalle bis zu Kolloidkristallen. Die zugrundeliegenden Blockcopolymeren sind von einfacher chemischer Struktur und den-

noch zur Strukturbildung komplexer Materialien in der Lage. Zusammen mit der leichten Modifizierbarkeit in Richtung responsiver Polymersegmente ergeben sich hier neue Wege zu schaltbaren photonischen Materialien in der weichen Nanotechnologie.

Bökers Gruppe berichtete über die Organisation polymerstabilisierter Bionanopartikel an flüssig-flüssig-Grenzflächen und deren Verwendung zur Herstellung von Kapseln.<sup>28)</sup> Sie bestückte Ferritin, einen Proteinkäfig von zirka 12 nm Durchmesser, mit thermoresponsiven und photovernetzbaaren Polymeren auf Basis von NIPAAm und 2-(Dimethylmaleinimido)-*N*-ethylacrylamid. Untersuchungen der Grenzflächenaktivität zeigten eine stärkere Adsorption der Polymer-Protein-Konjugate an Öl-Wasser-Grenzflächen im Vergleich zu den Einzelkomponenten Ferritin oder PNIPAAm. Dies wurde zum Aufbau von Wasser-in-Öl- und Öl-in-Wasser-Pickeringemulsionen ausgenutzt, die nach anschließender Photovernetzung unter Erhalt ihrer Struktur in homogene Lösungsmittelsysteme übertragen wurden und frei suspendierbare thermoresponsive Kapseln ergaben.

Im Rahmen von Festkörperstrukturen und thermotropen flüssigkristallinen Phasen berichteten Höger und Hansen et al. über die

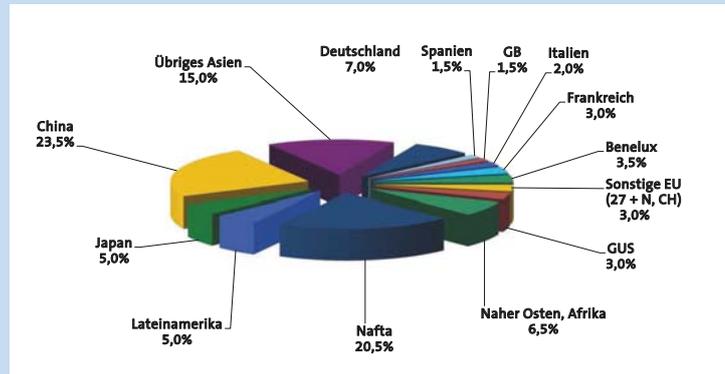
Selbstorganisation von Makrozyklen niedriger Symmetrie in helikale, hohle Nanozylinder.<sup>29)</sup> Die Untersuchungen konzentrierten sich auf ein System, in dem zwei Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]dithiophen-Einheiten durch zwei Ethinyl-Phenyl-Butyridinyl-Phenyl-Ethinyl-Brücken in ein Ringsystem zusammengeführt wurden. Der steife Charakter und das ausgedehnte  $\pi$ -Elektronen-Gerüst forcierten die Bildung tubularer, supramolekularer Strukturen via  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen. Die intermolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen der Dithiophen- (zwei) und Phenyleinheiten (vier) zwischen den gestapelten Makrozyklen begünstigen darin eine helikale Rotation von 60°. NMR-Experimente bewiesen überdies, dass die zylindrischen Kavitäten frei von Lösungsmittelmolekülen oder zurückgefalteten Alkylgruppen sind.

### Polymerbasierte Materialien

◆ Einen Meilenstein bei den polymeren Materialien stellte Leiblers Gruppe vor. Wenige Jahre nach der Entwicklung von selbstheilenden Elastomeren auf Basis wasserstoffverbrückter Netzwerke gelang es nun, umschmelzbare, recyclingfähige permanente organische Netzwerke auf Epoxidbasis aufzubauen.<sup>30)</sup> Zn(Ac)<sub>2</sub> als Katalysator zur Transveresterung wurde hierin genutzt, um thermisch induzierte Topologieveränderungen im Epoxidnetzwerk zu realisieren. Die Gesamtzahl der Vernetzungspunkte und Funktionalitäten bleibt dabei konstant. Heißpressen für drei Minuten bei 240°C reichte beispielsweise aus, um ein Pulver (zum Beispiel rezykliertes Granulat) in ein Material mit identischen Eigenschaften wie das ursprünglich synthetisierte Epoxidnetzwerk zu verwandeln. Zudem ist die ungewöhnliche Polymerphysik dieser Materialien von fundamentalem Interesse. Im Gegensatz zu typischen Polymeren ändert sich die Viskosität am Glasübergangspunkt nicht abrupt, sondern folgt einer Arrheni-

### ◆ Die wirtschaftliche Entwicklung der Kunststoffindustrie

Die Weltwirtschaftskrise in den Jahren 2008 und 2009 war zwar kurz, dafür aber heftig. Im Jahr 2010 hat sich die Stimmung in der Kunststoffindustrie jedoch wieder aufgehellt. Die weltweite Kunststoffproduktion ist bereits ein Jahr nach der Krise wieder gewachsen, und zwar von 250 Mio. Tonnen im Jahr 2009 auf 265 Mio. Tonnen im Jahr 2010. Das entspricht einer Steigerung von 6%. Auch für die kommenden Jahre ist global ein Zuwachs von jährlich 4 bis 5% zu erwarten. Allerdings wird der Schwerpunkt im asiatisch-pazifischen Raum liegen, während die Produktion und der Verbrauch in Nordamerika, Europa und im industrialisierten Ostasien, speziell in Japan eher verhalten sein werden. Mit 57 Mio. Tonnen wurden etwa ein Fünftel aller Kunststoffe (21,5%) in Europa produziert, das damit zweitgrößter Produktionsstandort hinter China mit 23,5% ist. Innerhalb Europas ist Deutschland in fast allen Segmenten Produktionsspitzenreiter (Abbildung). In Europa lag der Kunststoffverbrauch im Jahr 2010 bei 46,4 Mio. Tonnen. Deutschland, Italien, Frankreich, Spanien und Großbritannien halten einen Anteil von mehr als 66% des europäischen Marktes. Wichtigstes Anwendungssegment für Kunststoffe in Europa ist nach wie vor die Verpackung mit 39%, gefolgt von der Bauindustrie mit knapp 21%. 2011 war ein Jahr des Übergangs für die europäische Kunststoffindustrie. Einerseits wurden vor allem in Deutschland allenthalben neue Wirtschaftsrekorde gemeldet, andererseits bildeten das europäische, nordamerikanische und in jüngerer Zeit auch das asiatische Umfeld alles andere als sichere Rahmenbedingungen. Die Geschäfte der Rohstoffhersteller in Europa und Deutschland liefen in der ersten Jahreshälfte 2011 oft noch gut. Sie verdankten dies aber



Weltweite Kunststoffproduktion 2010. (Quelle: Plastics Europe Market Research Group)

überwiegend ihrem Engagement in den Wachstumsmärkten der Welt, hauptsächlich in Asien, allen voran China, aber auch in Osteuropa. Doch die Schuldenkrisen in Europa und den USA sowie das schwächer werdende Wirtschaftswachstum in China bremsten im Jahresverlauf zunehmend die Nachfrage aus dem Inland und ebenso die Exporte. In diesem wirtschaftlichen Umfeld war es für die Kunststoffindustrie sehr schwer, an das hohe Niveau des ersten Nachkrisenjahres 2010 anzuknüpfen, insbesondere in der zweiten Jahreshälfte 2011 erwies sich dies oft als schwierig. Der Produktionsindex von Kunststoffen und Produkten aus Kunststoff wuchs in Europa bis etwa Mitte des Jahres 2011, beginnend mit dem dritten Quartal 2011 gab es aber erstmals wieder kleinere Rückgänge. Besonders dynamisch verlief auf der Abnehmerseite die Automobil- und die Elektroindustrie, während die Nachfrage nach Kunststoffen in der Bauindustrie und in der Verpackungsindustrie auf recht hohem Niveau stagnierte. Anders als bei den Kunststoffen selbst zeigte sich das Wachstum bei den Kunststoff-Maschinenherstellern bis in das dritte Quartal 2011 ungebrochen positiv, aber auch hier musste man ab dem vierten Quartal feststellen, dass der Markt für kunststoffverarbeitende Maschinen zum Jahresende an Dynamik verlor.

Eine Bestandsaufnahme der gegenwärtigen Lage im internationalen Kunststoffmarkt zeigt mittelfristig einige Veränderungen. Der globale Wettbewerb wird deutlich schärfer. Unter besonderem Druck stehen dabei die Akteure in den etablierten Märkten. Der weltweite Schwerpunkt der Kunststoffaktivitäten verschiebt sich mehr und mehr in Richtung Osten. Die Produktionskapazitäten folgen dem Markt. Logische und konsequente Folge dieser Markt- und Produktionsverschiebungen ist eine regionale Veränderung der Handelsströme für Kunststoffe. Europa wird sich in diesem Kontext zunehmend zur Importregion für Kunststoffe entwickeln. Kunststoffe sind und bleiben die Werkstoffe des 21. Jahrhunderts. Mehr noch als das: Die Kunststoffindustrie ist wesentlicher Innovationstreiber vieler Branchen. Aus diesem Grund blickt die Branche gespannt und optimistisch in das Jahr 2012.

*Frank Schnieders ist Chairman der Plastics Europe Market Research Group, Brüssel, und Senior Manager Market & Competitive Intelligence bei Bayer Materialscience in Leverkusen. Er ist seit 1990 in der chemischen Industrie beschäftigt und Fachmann für Polymermarktforschung und -statistik.  
frank.schnieders@bayer.com*

us-artigen graduellen Viskositätsänderung, wie sie von Gläsern wie Silika bekannt ist. Es ergeben sich folglich neue Möglichkeiten, um mehr über die Dynamik in glasartigen Festkörpern und Polymeren zu erfahren.

Bei Metall-Polymer-Hybridmaterialien zeigten Agarwal et al., wie thermoplastische Elastomere auf Basis von  $\alpha,\omega$ -dimercapto-Poly(cis-1,4-isopren) mit in-situ-synthetisierten Silbernanopartikeln herstellbar sind.<sup>31)</sup> Dieses Konzept kann über längere Sicht einen Transfer auf andere Metall- und Metalloxid-Nanopartikel sowie andere Polymere erlauben. So erscheinen adaptive Eigenschaften (beispielsweise Magnetoresponsivität, induktives Heizen) von Elastomeren erreichbar.

Einen interessanten Ansatz zur Kompatibilisierung von Metallpartikeln mit zum Beispiel perfluorierten Polymeren zeigt Barcikowski und Klapper durch Fluorophilisierung von durch Laserablation erzeugten Silberpartikeln in Gegenwart von amphipolaren teilfluorierten Polymeren.<sup>32)</sup>

Gerade nach dem Atomunfall in Japan, der Abkehr von nuklearer Energieproduktion und dem weltweit steigenden Energiehunger sind Möglichkeiten zur effizienten CO<sub>2</sub>-Trennung, Speicherung und Nutzbarmachung mehr denn je gefragt. In Kraftwerken mit fossilen Energieträgern entstehen derzeit weltweit schon etwa zwei Billionen Tonnen CO<sub>2</sub> pro Jahr. Eine Schlüsseltechnik, um CO<sub>2</sub>-Emissionen in die Atmosphäre zu verringern, sind polymere Membransysteme, die eine Trennung und Anreicherung von CO<sub>2</sub> aus einem Abgasstrom erlauben. Mikroporöse Polymere können hier technisch entscheidend für die Gasspeicherung und -trennung sein. Guivier stellte dazu ein Konzept auf Basis rigider, mikroporöser Polymere mit Tetrazolseitengruppen vor, die eine überlegene CO<sub>2</sub>-Sorption und -Separation aus Gasmischungen zeigen.<sup>33)</sup> Eine Kostenschätzung legte zudem nahe, dass diese Materia-

lien deutlich billiger sein können als konventionelle aminbasierte Separationssysteme. In diesem Zusammenhang gab es kürzlich einen Beitrag von Weber et al., die zeigten, wie aus Birkenrinde gewonnenes Betulin durch eine Polykondensation in lineare und vernetzte mikroporöse Polyester überführbar ist.<sup>34)</sup> Auch diese Systeme präferierten die CO<sub>2</sub>- gegenüber der N<sub>2</sub>-Adsorption, womit sie als zukünftige Membransysteme auf Basis erneuerbarer Polymere interessant sein können.

Im Hinblick auf die Energieprobleme steht auch die Forschung an neuen Membranmaterialien für Batterien und Brennstoffzellen im Fokus. Die Gruppe um Kerres erzielte durch Einführung von Phosphonsäuregruppen in perfluoriertes Polystyrol Leitfähigkeiten im Bereich von Nafion.<sup>35)</sup> Am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz gelang es, hohe Protonenleitfähigkeiten in kristallinen, phosphonsäuretragenden Molekülen zu erzielen. Durch Optimierung der Anordnung der Materialien im Kristall lassen sich in einem weiten Temperaturbereich konstante, hohe Leitfähigkeiten erzielen.<sup>36)</sup> Kreuzer et al. beschreiben neuartige Kationenleiter, die auf Natrium oder Lithiumsalzen von hochsulfonierten Polymeren in aprotischen Solventien basieren. Die Leiter werden als Alternative zu den in Batterien üblichen flüssigen Polyelektrolyten vorgeschlagen.<sup>37)</sup>

### Konjugierte Polymere für die Optoelektronik und Solarzellen

◆ In der organischen Elektronik wurde weiterhin über konjugierte Copolymere für Anwendungen in organischen Feldeffekttransistoren und Bulkheteroübergangs(bulk heterojunction, BHJ)-Solarzellen berichtet.

Als neuen Monomerbaustein für die Suzuki-Polykondensation zu konjugierten Polymeren führten Ober und Zentel ein Dikalium-Hexafluorborat-1,2,3-Benzotriazol ein, das mit Dibrombenzothiazol

zu hochmolekularen Polymeren (120 kDa) umgesetzt wurde. Dieses Polymer zeigt gute Elektronenbeweglichkeiten mit  $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Die Bis(Trifluorborat)-Monomere erweisen sich damit als viel versprechend für die Synthese weiterer konjugierter Copolymere.<sup>38)</sup>

Zahlreiche auf Diketopyrrolopyrrol(DPP)bithiophen basierende Copolymere stellten sich als effiziente Materialien heraus. Delongchamp und Kollegen untersuchten den Einfluss der Molmasse und das Packungsverhalten. Es fanden sich Mobilitäten von bis zu  $0,74 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  für hochmolekulare ( $M_n = 104 \text{ kDa}$ ) Copolymere mit Thiophenen.<sup>39)</sup>

Eine Variation des DPP beschrieben Geerts und McCulloch. Sie synthetisierten Thieno[3,2-*b*]thiophen-Diketopyrrolopyrrol-Monomere. Damit variierten sie die Donoreinheit direkt am DPP, die über Stillekupplung polymerisiert wurde. Obwohl ambipolares Verhalten nachweisbar war, dominierten doch die Lochleitfähigkeiten um zwei Größenordnungen mit  $\mu_h = 1,95 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  zu  $\mu_e = 0,03 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>40)</sup>

Über ultrahohe Beweglichkeiten in polymeren Feldeffekttransistoren berichteten Tsao und Müllen.



Für das Cyclopentadithiophen-Benzothiadiazol-Copolymer erreichten sie durch Molmasseoptimierungen ( $M_n = 11 - 35$  kDa in Trichlorobenzol) Mobilitäten bis zu  $\mu_h = 3,3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Erklären ließ sich dies mit der günstigen Film-morphologie und steigender Kristallinität mit höherer Molmasse.<sup>41)</sup>

Zhenan Bao synthetisierte für Feldeffekttransistoren (FETs) statt der üblichen Pentacenderivate als reaktive Komponenten regioregular konjugierte Polymere mit Pentacen. Notwendig hierfür war die Trennung der 2,9- von den 2,10-Dibrompentacenen. Letztere wurden dann über Sonogashira-Kupplung mit Dialkoxy-Diethynylbenzol zu linearen konjugierten Polymeren umgesetzt. Obwohl die regioregulären Polymere eine höhere Ordnung als die regiozufälligen Polymere zeigten, waren die Elektronenmobilitäten noch mäßig ( $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ).<sup>42)</sup>

Thelakkat und seine Kooperationspartner Thurn-Albrecht und Friend zeigten schaltbaren Ladungstransport in organischen Feldeffekttransistoren (Ofets) mit kristallinen Blockcopolymeren, die kovalent verknüpfte p- und n-Typ-Blöcke enthalten. Die elektronisch aktiven Komponenten unterliegen einer Selbstordnung in Mikrodomänen, die dann Perkulationskanäle für Elektronen und Löcher besitzen. Abhängig von der Blocklänge und der thermischen Nachbehandlung kann der Ladungstransport von p- zu n-Typ oder p-Typ zu ambipolar eingestellt werden.<sup>43)</sup>

Über verbesserte Leistung von p-Typ-organischen lichtemittierenden Transistoren (OLEDs) berichteten Bazan und Kollegen. Sie führten eine konjugierte Polyelektrolyt(CPE)schicht ein zwischen der lichtemittierenden Schicht und den Source- und Drain-Goldelektroden. Poly[9,9'-bis[6,(N,N,N-trimethylammonium)hexyl]fluoren-*alt-co*-1,4-phenylen] mit Tetrakis(imidazolyl)borat als Gegenion ( $\text{PFN}^+\text{BIm}_4^-$ ) diente als CPE und wirkte als Elektroneneinfangschicht. Die Schichtdicke der CPE-

Lage ist dabei entscheidend für eine gute Leistung und wurde durch Konzentration der Methanollösung beim Aufbringen variiert.<sup>44)</sup>

Die Thieno[3,4-b]pyrazin-Copolymere haben sich als leistungsstarke Bausteine für organische Materialien mit kleiner Bandlücke erwiesen.<sup>45)</sup> Sie sind sowohl für Solarzellen als auch durch ihre geringe Bandlücke für infrarote lichtemittierende Dioden (LEDs) von Interesse. Scherf und Cacialli zeigten, dass die Elektrolumineszenz bis in den IR-Bereich ( $\lambda_{\text{max}} = 956 \text{ nm}$ ) geführt werden kann.<sup>46)</sup>

Bei hocheffizienten blauen OLEDs lag der Schwerpunkt des letzten Jahres darauf, neue Gastmaterialien für Iridiumkomplexe zu entwickeln und vorhandene zu verstehen.<sup>48)</sup> Kim und Brédas zeigten die Bedeutung der elektronischen Struktur repräsentativer ambipolarer Gastmoleküle für die blaue Elektrolumineszenz am Beispiel einer meta-terphenyl(mTP)artigen Brücke mit zwei Carbazol-Endgruppen im Detail.<sup>47)</sup>

List und Müllen beschrieben einen neuen Weg zu reinen blauen organischen Emittieren: Triphenylendrimere erhielten einem Pyrenkern als Emitter und außen Triphenylaminogruppen, die den Locheinfang verbesserten. Mit einer Luminanz von  $1400 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  wurde eine gesättigte blaue Emission und hohe Betriebsstabilität erreicht.<sup>49)</sup>

### Neue Polymere für Solarzellen

◆ Bei der Energieeffizienz führen unter den organischen Solarzellen Bulkheteroübergangs-Systeme mit einer Photonen-zu-Strom-Umwandlungs-Effizienz von über 9 %. Daher sind sie ein großer Bestandteil der aktuellen Forschung, und sie werden als die viel versprechendste Anwendung für künftige Solarzellen angesehen. Die Effizienz steigerten die Verbesserungen bei der Selbstorganisation von Donor- und Akzeptormaterialien,<sup>43)</sup> der Konstruktion und Fertigung von Bauelementen,<sup>50,51)</sup>

Grenzflächenkontrolle<sup>52)</sup> und beim Materialdesign.<sup>53)</sup> Letzteres beeinflusst die elektronischen und optischen Eigenschaften.

Die Molekülstruktur bestimmt die Morphologie von Blendsystemen aus Polymeren vom n- und p-Typ, die Verarbeitungsbedingungen optimieren diese. Hierzu zählen das Anpassen des Blendverhältnisses, des Lösungsmittels und der Temperatur.

Bei der organischen Photovoltaik sind Arbeiten zu Kompositen aus konjugierten Polymeren als Elektronendonatoren und Fullerenderivate als Elektronenakzeptoren besonders vielfältig. Fullerene weisen exzellente Eigenschaften als Elektronenakzeptoren auf, jedoch ist ihre Lichtabsorption im sichtbaren Bereich begrenzt.

Schmidt-Mende et al. stellten die Farbstoffsensibilisierung von Fullerenen mit Perylendiimiden (PDI) vor.<sup>50)</sup> Die Sensibilisierung steigerte den Lichtsammeleffekt auf der Akzeptorseite des Heteroübergangs. Diesen Effekt erklären sie durch einen Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfer (FRET) vom angeregten Farbstoff auf das Fullerene. Dies ermöglicht eine Entkopplung der Lichtabsorption und des Ladungstransports. Dadurch sind höhere Energieausbeuten möglich und die Gesamtleistungssteigerung so gestalteter Bauelemente beträgt bis zu 160 %.

Einen anderen Ansatz zur Effizienzsteigerung von bulkheteroübergangsbasierten Solarzellen zeigten Scherf et al. mit der Synthese konjugierter Polyelektrolyte aus einem kationischen homopolymeren Poly(thiophen)-Derivat und einem Diblock-Copolymer.<sup>52)</sup> Sie setzten diese als ultradünne Schicht zwischen der aktiven Schicht und der Metallkathode ein, wodurch der Wirkungsgrad von 5 auf 6,5 % stieg. Dieser praktische Ansatz ist viel versprechend, um organische Solarzellen der nächsten Generation effizienter zu machen.

Brabec et al. testeten Polymer-Fulleren-Gemische für die Ferti-

gung von organischen Solarzellen mit Inkjet-Drucktechnik.<sup>51)</sup> Ihre Anwendung ermöglicht einen schnellen und einfachen experimentellen Arbeitsablauf von der Herstellung der Filme bis zu deren Charakterisierung, bei gleichzeitig hoher Materialeffizienz. Mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau lassen sich künftig große Polymer-Fulleren-Bibliotheken untersuchen (Abbildung 4).

Oligomere Donor-Materialien haben gegenüber ihren polymeren Gegenstücken Vorteile wie die definierte Struktur, effiziente Reinigung und Reproduzierbarkeit bei der Synthese sowie bei der Fertigung von Solarzellen. Bäuerle et al. entwickelten neue Materialien für organische Solarzellen. Sie entwarfen, synthetisierten und charakterisierten terminal dicyanovinyl-substituierte Pentamere, in deren  $\pi$ -konjugiertem Rückgrat Thiopheneinheiten durch Selenopheneinheiten ersetzt wurden.<sup>53)</sup> Dies senkte im Vergleich zu einem reinen Oligothiophen die Bandlücke von 1,87 eV auf 1,77 eV. Dies führt zu einer bathochromen Verschiebung der Absorption mit gleichzeitigem Anstieg des molaren Extinktionskoeffizienten.

### Graphen und 2D-konjugierte Polymere

◆ Auf Grund der elektronischen Eigenschaften der Nano(graphene) finden synthetische Zugänge zu verarbeitbaren Systemen immer größeres Interesse, da deren Erzeugung in Lösung mit ausreichender Qualität und hoher Ausbeute immer noch eine Herausforderung darstellt. Hirsch und Mitarbeiter berichteten kürzlich über die erste nasschemische Funktionalisierung von Graphen durch die Reaktion von Aryldiazoniumverbindungen mit in situ aktiviertem, exfoliertem und reduziertem Graphen.<sup>54)</sup> Reduziertes Graphen entstand aus spontan aufgelösten Graphit-Interkalationsverbindungen, die in Dispersion aus flüssigen Natrium-Kalium-Legierungen in 1,2-Dimethoxy-

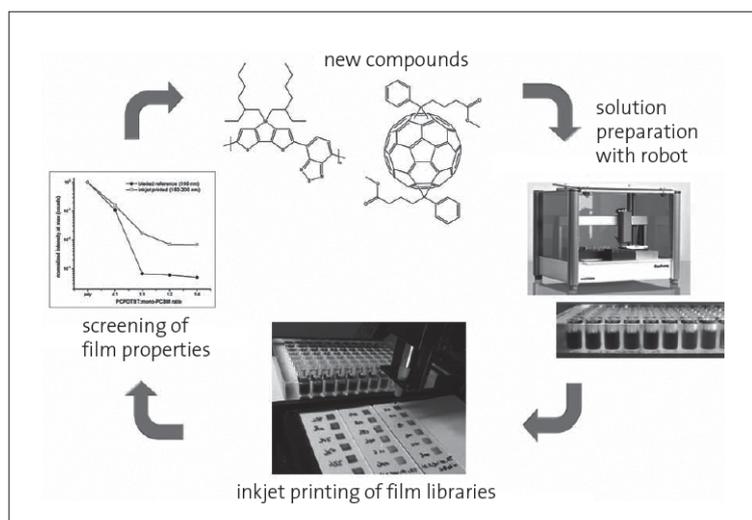


Abb. 4. Fertigung von organischen Solarzellen mit Inkjet-Drucktechnik.<sup>51)</sup>

ethan (DME) als inertem und Elektrolit-Alkalid-stabilisierendem Lösungsmittel synthetisiert wurden (Abbildung 5). Zur mikroskopischen und spektroskopischen Charakterisierung können funktionalisierte Graphenmaterialien durch Rotationsbeschichtung (spin-casting), Filtration oder Tauchbeschichtung (dip-coating) verarbeitet werden. Thermische Behandlung von funktionalisiertem Graphen bei 1000 °C unter Inertgas stellt das hexagonale Kohlenstoffnetzwerk wieder her.

Entscheidend für die elektronische Anwendung ist das Öffnen der Bandlücke von Graphen. Dies erreichen schmale Graphenstreifen (Graphene Nanoribbons, GNRs). Dafür gibt es zwei Ansätze:

Schneiden von Graphenblättern in kleine Streifen (top-down) und ein synthetischer Ansatz, ausgehend von kleinen Molekülen (bottom-up). Müllen und Mitarbeiter verwendeten vor kurzem den letztgenannten Ansatz und gelangten über eine Synthese mit aromatischen Bausteinen zu schmalen, aber langen GNRs. Dabei gingen sie von löslichen, geknickten Polyphenylen-Vorläufermolekülen aus.<sup>55)</sup> Diese Vorgehensweise ermöglicht die Synthese von GNRs, die gut in organischen Lösungsmitteln löslich und verarbeitbar sind.

Kaiser, Khlobystov und Mitarbeiter entdeckten, dass sich ein GNR aus einer Mischung aus funktionalisierten Fullerenvorläufern in

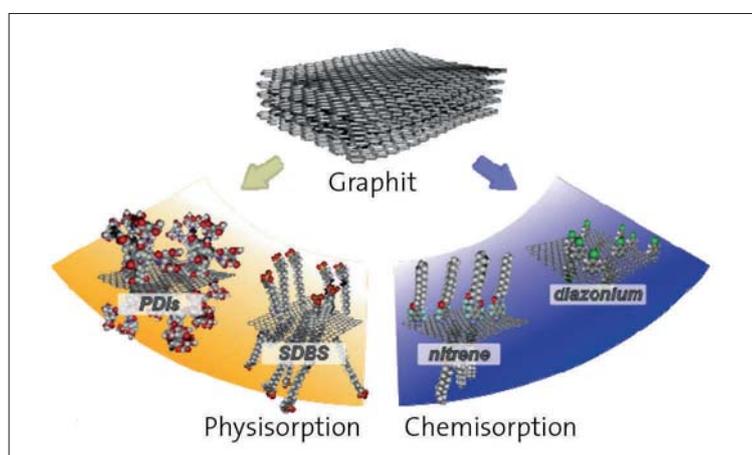


Abb. 5. Nasschemische Top-down-Synthese zur Erzeugung von Graphen-Schichten aus Graphit. Links: nichtkovalent funktionalisierte Graphene durch Emulgatoren wie amphiphile Perylenderivate oder Natriumdodecylphenylsulfonat (SDBS); rechts: kovalent funktionalisierte Graphene, erzeugt durch Reaktionen mit Nitrenen oder Diazoniumsalze.<sup>54)</sup>



100 nm basierten, mit Sialylsäure modifiziert und auf die Bindung an Influenza-Viren getestet.<sup>59b)</sup> In diesem Fall zeigte sich: Sowohl die Nanopartikelgröße als auch die Ligandendichte sind wichtige Parameter (Abbildung 6). Nanopartikel mit dem Virus ähnlichen Größen (50 bis 100 nm) binden am effektivsten. Zudem zeigte sich eine Sättigungskonzentration der Ligandendichte, über der keine weitere Steigerung der Bindung erreichbar war. Die Studie ergab eine Inhibition der viralen Infektion von bis zu 80%.

Landfester und Kollegen nutzten Standard-Peptidkopplungsschemie, um enzymatisch abbaubare hydrophobe Peptid-Polymer-Nanopartikel mit Größen zwischen 200 und 300 nm zu entwickeln. Trypsinempfindliche Peptide dienten dabei als Vernetzer für Poly(Styrol-co-Acrylsäure) mit einer Molmasse von 5000 g·mol<sup>-1</sup>.<sup>60)</sup> Die Peptidsequenzen waren mit einem Fluorophor-Quencher-Paar und einer 15N-NMR-Sonde im N-Terminus modifiziert. So ließen sich sowohl das Anbinden der Peptide an die Polymere mit kernspinresonanzspektroskopischen als auch der enzymatische Abbau der Nanopartikel mit Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer-Messungen bestimmen und verfolgen.

Zentel und Kollegen untersuchten mit auf Hydroxypropyl-

methacrylat (HPMA) basierenden amphiphilen Copolymeren den Transport von Wirkstoffen über die Blut-Hirn-Schranke.<sup>61)</sup> Sie lagerten dafür Domperidon in Aggregate amphiphiler p(HPMA)-co-p(Laurylmethacrylat)-Copolymere ein (Abbildung 7). Domperidon ist ein Dopamin-Antagonist mit potenzieller Wirkung im zentralen Nervensystem, der jedoch aufgrund seiner Rezeptorwirkung an Effluxtransporter in den Endothelzellen der Blut-Hirn-Schranke diese als reiner Wirkstoff nicht überwinden kann. Den Transport der Aggregate über die Blut-Hirn-Schranke wiesen Tierversuche durch Beeinflussung der motorischen Fähigkeiten der Versuchstiere nach. Dies ist ein empfindlicher Nachweis für Wirkungen im zentralen Nervensystem. Obwohl der exakte Mechanismus des Transports noch nicht geklärt ist, zeigt diese Studie die Anwendbarkeit maßgeschneiderter Polymere für den Transport von Wirkstoffen über die Blut-Hirn-Schranke.

Die Herstellung definierter rückgratabbaubarer künstlicher Polymere mit einstellbarer Degradationskinetik und eingebauter Funktionalität ist eine Herausforderung der makromolekularen Chemie für medizinische Anwendungen. Polypeptide sind hier eine interessante

Verbindungs-kategorie. Luxenhofer und Kollegen berichteten über die Synthese nichtionischer hydrophiler, hydrophober und amphiphiler, definierter N-substituierter Polyglycine.<sup>62)</sup> Sie gingen dabei von N-substituierten Glycin-N-Carboxyanhydriden (NCA) aus. Charakterisierungen mit Maldi-ToF-MS, NMR und GPC zeigten eine Poisson-Verteilung der Polymere, eine lineare Kinetik pseudo-erster Ordnung bis zu hohem Monomerverbrauch und die Möglichkeit zur Steuerung der Molmasse durch das Monomer-Initiator-Verhältnis. Sie zeigten so den lebenden Charakter der Polymerisation. Damit demonstrierten sie die Aggregation amphiphiler Copolymere, so dass diese Studie eine viel versprechende Plattform für rückgratabbaubare Alternativen zu Oxazolinen bilden kann.

Wenz und Kollegen synthetisierten mit NCA-basierter Polymerisation glykosilierte Peptide für die Erkennung von T-Zellen.<sup>63)</sup> Dazu wurden peracetylierte Zucker wie Glucose, Mannose oder Galactose mit einem Thioharnstofflinker an die 3-Aminogruppe eines BOC- oder Z-geschützten Lysins gebunden. Nach Transformation zum entsprechenden NCA wurde das Produkt mit PEGylierem Lysin-NCA und/oder TFA-Lysin-NCA copolymerisiert. Nach

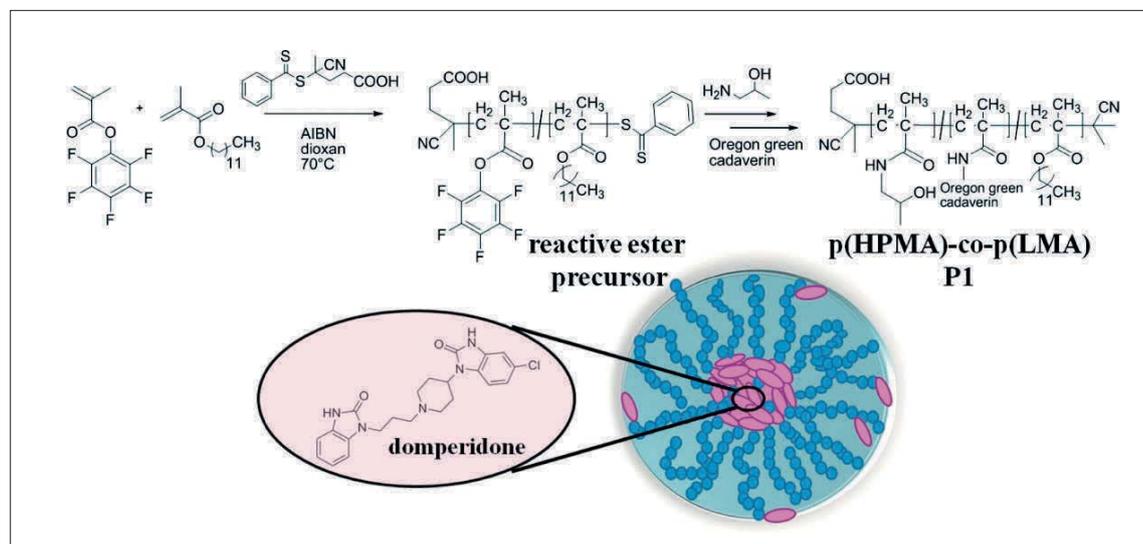


Abb. 7. Herstellung der poly-(Hydroxypropylmethacrylat-co-Laurylmethacrylat)-Copolymere für den Transport von Domperidone über die Blut-Hirn-Schranke.<sup>61)</sup>

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 60 Ortsverbänden auch in Ihrer Nähe

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

www.gdch.de

kompletter Entschützung sind die resultierenden Copolymere wasserlöslich und zeigen  $\alpha$ -helikale Sekundärstrukturen. Die Polymere wurden über die freien 3-Aminogruppen mit Fluoresceinisothiocyanat (FITC) fluoreszenzmarkiert. Interaktionsstudien mit humanen T-Lymphozyten zeigten, dass nur Mannose und vor allem Galactose-funktionale Polymere von T-Lymphozyten aufgenommen wurden, allerdings nur von aktivierten T-Lymphozyten. Dieser hochspezifische Effekt ist ein weiteres Beispiel für die hohe Selektivität und Spezifität des zuckerbasierten Ansprechens zellulärer Aufnahmemechanismen.

Zwei Studien zeigen, dass neben der vollsynthetischen Herstellung von Polymeren biotechnische Verfahren an Bedeutung gewinnen. Ritter et al. nutzten zweierlei Copolyester für die polymeranaloge Funktionalisierung mit mono-(6-azido-6-desoxy)- $\beta$ -cyclodextrin durch Kupfer(I)-katalysierte Klickchemie: sowohl durch ringöffnende Copolymerisation von Propargyl-modifizierten Lactonen mit  $\epsilon$ -Caprolacton entstandene als auch in den Bakterien *Pseudomonas Oleovorans* aus einer Mischung von 10-Undecinsäure und Hexansäure hergestellte Copolyester.<sup>64)</sup> Die resultierenden Polymere wurden mit FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR und DSC charakterisiert. Die Aufnahme von Gastmolekülen in die eingebrachten Cyclodextrinreste wurde mit dynamischer Lichtstreuung vor und nach Zugabe von Adamantylcarboxylat nachgewiesen. Beide Polymere waren in der Studie gleichwertig, was die Anwendbarkeit bakterieller Herstellungsverfahren für funktionelle bioabbaubare Copolymere unterstreicht.

Scheibel und Kollegen zeigten, wie sich rekombinante Spinnenseide für die Herstellung von Nanopartikeln für den Wirkstofftransport verwenden lässt.<sup>65)</sup> Rekombinantes negativ geladenes Spinnenseidenprotein eADF4(C16) ergibt kolloidal stabile Nanopartikel mit durchschnitt-

lichem Durchmesser von zirka 330 nm, die mit niedermolekularen Wirkstoffen mit positiver Nettoladung diffusiv beladen werden können. Dabei wird eine konstante Freisetzungsrates unter physiologischen Bedingungen über zwei Wochen in vitro erreicht. Diese enzymatisch abbaubaren Partikel besitzen daher ein hohes Anwendungspotenzial für die verzögerte Freisetzung niedermolekularer Wirkstoffe mit positiver Oberflächenladung, ohne dass diese chemisch verändert werden müssen.

#### Literatur

- 1) J. P. Blinco, V. Trouillet, M. Bruns et al. *Advanced Materials* 2011, 23, 4435–4439.
- 2) J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Science* 2011, 333, 1606–1609.
- 3) K. Kempe, R. Hoogenboom, M. Jaeger, U. S. Schubert, *Macromolecules* 2011, 44, 6424–6432.
- 4) J. Zhao, H. Schlaad, *Macromolecules* 2011, 44, 5861–5864.
- 5) a) B. Obermeier, F. Wurm, C. Mangold, H. Frey, *Angew. Chem.* 2011, 123, 8136–8146; b) C. Mangold, B. Obermeier, F. Wurm, H. Frey, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2011, 32, 1930–1934.
- 6) D. Steinhilber, S. Seiffert, J. A. Heyman et al. *Biomaterials* 2011, 32, 1311–1316.
- 7) S. J. Sigg, F. Seidi, K. Renggli et al. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2011, 32, 1710–1715.
- 8) S. Glatzel, A. Laschewsky, J.-F. Lutz, *Macromolecules* 2010, 44, 413–415.
- 9) P. Schattling, F. D. Jochum, P. Theato, *Chem. Commun.* 2011, 47, 8859–8861.
- 10) J. Bünsow, J. Erath, P. M. Biesheuvel, A. Fery, W.T.S. Huck, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9803–9806.
- 11) C. N. Rochette, S. Rosenfeldt, K. Henzler et al. *Macromolecules* 2011, 44, 4845–4851.
- 12) M. J. N. Junk, W. Li, A. D. Schlüter et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 10832–10838.
- 13) B. V. K. J. Schmidt, N. Fechner, J. Falkenhagen, J.-F. Lutz, *Nat. Chem.* 2011, 3, 234–238.
- 14) N. Sugai, H. Heguri, T. Yamamoto, Y. Tezuka, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 19694–19697.
- 15) T. Mes, R. van der Weegen, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* 2011, 123, 5191–5195.
- 16) T. Terashima, T. Mes, T. F. A. De Greef, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 4742–4745.
- 17) B. Zhang, R. Wepf, K. Fischer et al. *Angew. Chem.* 2011, 123, 763–766.

- 18) D. Kurzbach, D. R. Kattinig, B. Zhang, A. D. Schlueter, D. Hinderberger, *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 1583–1587.
- 19) N. Weber, B. Tiersch, M.M. Unterlass, A. Heilig, K. Tauer, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2011, 32, 1925–1929.
- 20) I. Y. Perevyazko, J. T. Delaney, A. Vollrath et al. *Soft Matter* 2011, 7, 5030–5035.
- 21) J. Majoinen, A. Walther, J. R. McKee et al. *Biomacromolecules* 2011, 12, 2997–3006.
- 22) R. A. Pavlick, S. Sengupta, T. McFadden, H. Zhang, A. Sen, *Angew. Chem.* 2011, 123, 9546–9549.
- 23) J. Yuan, S. Soll, M. Drechsler, A. H. E. Mueller M. Antoniotti, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17556–17559.
- 24) R. I. Kühnle, H. G. Börner, *Angew. Chem.* 2011, 123, 4592–4595.
- 25) R. I. Kühnle, D. Gebauer, H. G. Börner, *Soft Matter* 2011, 7, 9616–9619.
- 26) C. V. Synatschke, F. H. Schacher, F. H. M. Fortsch, M. Drechsler, A. H. E. Muller, *Soft Matter* 2011, 7, 1714–1725.
- 27) S. Fischer, A. Exner, K. Zielske et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2011.
- 28) (a) N. C. Mouglin, P. van Rijn, H. Park, A. H. E. Müller, A. Böker, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2470–2476; (b) P. van Rijn, N. C. Mouglin, D. Franke, H. Park, A. Böker, *Chem. Commun.* 2011, 47, 8376–8378.
- 29) M. Fritzsche, A. Bohle, D. Dudenko et al. *Angew. Chem.* 2011, 123, 3086–3089.
- 30) D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* 2011, 334, 965–968.
- 31) S. Bokern, Z. Fan, C. Mattheis, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromolecules* 2011, 44, 5036–5042.
- 32) S. H. Stelzig, C. Menneking, M. S. Hoffmann et al. *Eur. Polym. J.* 2011, 47, 662–667.
- 33) N. Du, H. B. Park, G. P. Robertson et al. *Nat. Mater.* 2011, 10, 372–375.
- 34) J. Jeromenok, W. Böhlmann, M. Antonietti, J. Weber, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2011, 32, 1846–1851.
- 35) V. Atanasov, J. Kerres, *Macromolecules* 2011, 44, 6416–6423.
- 36) L. Jimenez-Garcia, A. Kaltbeitzel, V. Enkelmann et al. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2216–2224.
- 37) K.-D. Kreuer, A. Wohlfarth, C. C. de Araujo, A. Fuchs, J. Maier, *ChemPhysChem* 2011, 12, 2558–2560.
- 38) J.-K. Lee, M. C. Gwinner, R. Berger et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 9949–9951.
- 39) X.-R. Zhang, L. J. Richter, D. M. DeLongchamp et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15073–15084.
- 40) H. Bronstein, Z. Chen, R. S. Ashraf et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 3272–3275.
- 41) H.-N. Tsao, D. M. Cho, I.-S. Park et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 2605–2612.
- 42) T. Okamoto, Y. Jiang, H. A. Becerril et al. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 7078–7081.
- 43) S. Huettnner, M. Sommer, J. Hodgkiss et al. *ACS Nano* 2011, 5, 3506–3515.
- 44) J. H. Seo, E. B. Namdas, A. Gutacker, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 3667–3672.
- 45) S. C. Rasmussen, R. L. Schwiderski, M. E. Mulholland, *Chem. Commun.* 2011, 47, 11394–11410.
- 46) P. Li, O. Fenwick, S. Yilmaz et al. *Chem. Commun.* 2011, 47, 8820–8822.
- 47) D. Kim, V. Coropceanu, J.-L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17895–17900.
- 48) H. Sasabe, J. Kido, *Chem. Mater.* 2011, 23, 621–630.
- 49) T.-S. Qin, W. Wiedemair, S. Nau et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1301–1303.
- 50) H. C. Hesse, J. Weickert, C. Hundschell et al. *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 861–869.
- 51) A. Teichler, R. Eckardt, S. Hoepfner et al. *Adv. Energy Mater.* 2011, 1, 105–114.
- 52) J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 8416–8419.
- 53) S. Haid, A. Mishra, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bauerle, *Chem. Mater.* 2011, 23, 4435–4444.
- 54) a) J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang et al. *Nat. Chem.* 2011, 3, 279–286; b) J. M. Englert, A. Hirsch, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* 2011, 123, A17.
- 55) L. Doessel, L. Chergel, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* 2011, 123, 2588–2591.
- 56) A. Chuvilín, E. Bichoutskaia, M. C. Gimenez-Lopez et al. *Nat. Mater.* 2011, 10, 687–692.
- 57) M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 1203–1205.
- 58) M. Barz, R. Luxenhofer, R. Zentel, M. J. Vicent, *Poly. Chem.* 2011, 2, 1900–1918.
- 59) a) M. Weinhart, D. Gröger, S. Enders, J. Dervedde, R. Haag, *Biomacromolecules* 2011, 12, 2502–2511; b) I. Papp, C. Sieben, A. L. Sisson et al. *ChemBioChem* 2011, 12, 887–895.
- 60) M. Maier, N. Kotman, C. Friedrichs et al. *Macromolecules* 2011, 44, 6258–6267.
- 61) M. Hemmelmann, C. Knoth, U. Schmitt et al. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 712–717.
- 62) C. Fetsch, A. Grossmann, L. Holz, J. F. Nawroth, R. Luxenhofer, *Macromolecules* 2011, 44, 6746–6758.
- 63) T. Stöhr, A. R. Blaudszun, U. Steinfeld, G. Wenz, *Polym. Chem.* 2011, 2, 2239–2248.
- 64) O. Jazkewitsch, A. Mondrzyk, R. Staffel, H. Ritter, *Macromolecules* 2011, 44, 1365–1371.
- 65) A. Lammel, M. Schwab, M. Hofer, G. Winter, T. Scheibel, *Biomaterials* 2011, 32, 2233–2240.

**Jürgen Groll**, Jahrgang 1976, studierte Chemie an der Universität Ulm und promovierte 2004 an der RWTH Aachen. Danach arbeitete er vier Jahre bei



Sustech in Darmstadt. Parallel etablierte er eine Arbeitsgruppe am DWI an der RWTH Aachen. Seit August 2010 ist er Inhaber des Lehrstuhls für Funktionswerkstoffe der Medizin und Zahnheilkunde an der Universität Würzburg. Seine Forschungsgebiete sind bioaktive Oberflächen, individualisierte Implantate, biomimetische 3D-Zellträger, hierarchische Biomaterialien, injizierbare Materialien für In-situ-Tissue-Engineering und Wirkstofftransportsysteme.

juergen.groll@fmz.uni-wuerzburg.de

**Klaus Müllen**, Jahrgang 1947, studierte Chemie an der Universität Köln und promovierte 1972 an der Universität Basel. Er habilitierte 1977. Im Jahr 1979



wurde er zum Professor am Institut für Organische Chemie der Universität Köln berufen und nahm 1983 den Ruf auf einen Lehrstuhl für Organische Chemie an der Universität Mainz an. Im Jahr 1989 trat er der Max-Planck-Gesellschaft als einer der Direktoren des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz bei. Seine Forschungsinteressen sind synthetische Makro- und supramolekulare Chemie sowie Materialforschung mit Schwerpunkten bei Graphenen und konjugierten Polymeren sowie Dendrimeren, Pigmenten und Hybridmaterialien. 2008 bis 2009 war er Präsident der GDCh und seit 2011 ist er Vizepräsident der GDNÄ.

muellen@mpip-mainz.mpg.de

**Andreas Walther**, Jahrgang 1980, studierte Polymer- und Kolloidchemie sowie Macromolecular Science an der Universität Bayreuth, an der er auf dem



Gebiet der Janus- und Multikompartimentpartikel promovierte. Während eines zweijährigen Postdoktorandenaufenthalts an der Aalto Universität in Helsinki (Angewandte Physik) orientierte er sich in Richtung biomimetischer Materialien. Derzeit etabliert Andreas Walther eine Nachwuchsgruppe am DWI an der RWTH Aachen mit dem Ziel der Habilitation. Sein Forschungsgebiet konzentriert sich auf bioinspiriertes Materialdesign durch hierarchische Selbstorganisation komplexer Kolloide. In den letzten Jahren erhielt er unter anderem den Reimund-Stadler-Nachwuchswissenschaftlerpreis, den Bayer Early Excellence in Science Award und den DSM Science and Technology Award.

walther@dwi.rwth-aachen.de