

Makromolekulare Chemie 2013

Multikomponentenreaktion ergänzen das Spektrum effizienter Ligationen und ein kritischer Blick auf die Anstrengungen zur Sequenzkontrolle zeigt die noch bestehende Diskrepanz zu perfekten natürlichen Systemen, aber auch die Chancen für neue synthetische Ansätze. Neben Entwicklungen bei Grenz- und Oberflächen, Aquamaterialien und komplexen Systemen, liefern fundamentale Erkenntnisse zum Ladungstransport, zur Polymerdynamik, Mischbarkeit und Mechanochemie neue chemische Designprinzipien für Materialien.

Polymersynthese und -eigenschaften

Multikomponentenreaktionen

◆ Multikomponentenreaktionen dienen in der organischen Chemie zur effizienten Synthese. Sie haben besonders im letzten Jahr auch Einzug in die Polymerchemie gehalten (Abbildung 1).¹⁾ Die Gruppe von Meier nutzte die Passerini-Dreikomponentenreaktion zur einstufigen Synthese von funktionalisierten Monomeren ausgehend von Carbonsäuren, Aldehyden und Isocyaniden. Dies wurde an Beispielen von funktionalisierten Acrylaten und asymmetrischen α,ω -Dienen für die acyclische Dienmetathese-Polymerisation (ADMET) demonstriert.²⁾ Beispiele für die Passerini-Dreikomponentenreaktion in Polyadditionen zeigte die Gruppe Li, die nicht nur Multiblockcopolymeren, sondern auch photospaltbare Polymere ausgehend von Dicarbonsäuren, Diisocyaniden und Aldehyden synthetisierte.³⁾

Als Erweiterung zur CuAAC-Reaktion (copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition) hat sich eine weitere Dreikomponentenreaktion zwischen Alkinen, Aminen und Sulfonylaziden unter Kupferkatalyse gesellt. Während die Gruppe von Choi damit Poly(*N*-sulfonylamidin) ausgehend von Dialkinen,

Diaminen und einem Sulfonylazid synthetisierte,⁴⁾ präsentierte die Gruppe von Theato dies als elegante Methode zur Polymermodifizierung.⁵⁾ Als weitere Multikomponentenreaktion stellten Zhu et al. die Biginelli-Reaktion vor, die sich ebenso als effiziente Methode zur Modifizierung von Polymeren eignet.⁶⁾

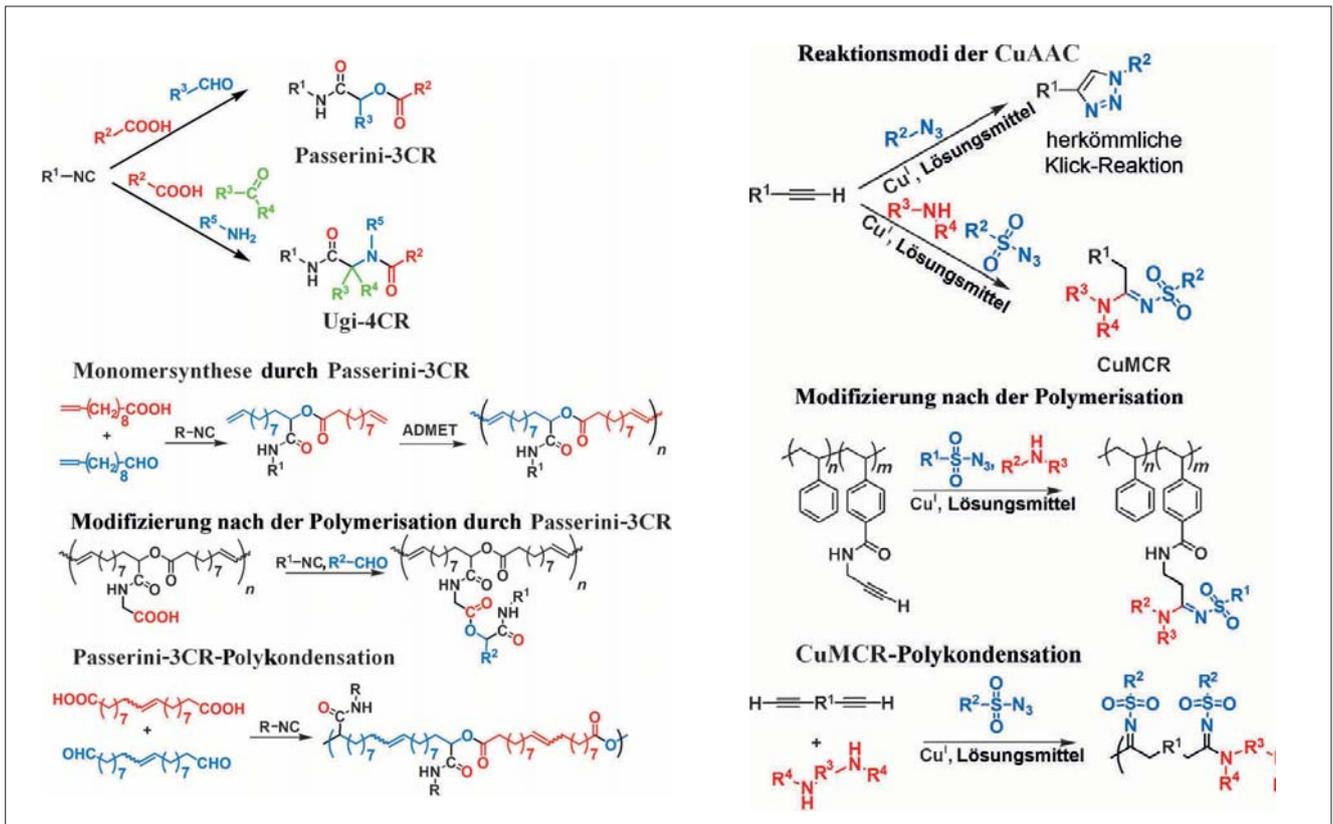
Neben Multikomponentenreaktionen wurden aber auch effiziente sequenzielle Reaktionen beschrieben, die insbesondere bei Modifizierungen von Polymeren Anwendungen finden. So beschrieb die Gruppe von Du Prez die Ringöffnung von Thiolactonen mit Aminen und der anschließenden Thiol-Michael-Addition an Acrylate.⁷⁾ Kakuchi und Theato zeigten die Sulfonamidierung von Poly(pentafluorophenyl 4-vinylbenzenesulfonat) mit Aminen, gefolgt von einer Mitsunobu-Reaktion des Sulfonamids mit Alkoholen.⁸⁾

Diese ersten Anwendungsbeispiele von Multikomponentenreaktionen in der Polymersynthese sind vielsprechend. Weitere synthetische Methoden werden diesen Kreis in der modernen Polymersynthese erweitern.

Sequenzkontrolle

◆ Die Sequenzkontrolle während der Polymersynthese, also die Kontrolle über die Abfolge der eingebauten Monomerbausteine, hat in den letzten Jahren bemerkenswerte Fortschritte gemacht. Die unterschiedlichen Ansätze hierzu fasste Lutz et al. zusammen.⁹⁾ Der Syntheseweg Maleinimide in einer kontrollierten Polymerisation von Styrolen positioniert einbauen zu können, wurde von der Gruppe von Lutz weiter ausgebaut und konnte so auf die Synthese von Glycopolymeren mit einer kontrollierten Abfolge an Kohlenhydraten angewandt werden.¹⁰⁾ Erste spezifische Bindungsstudien mit Lektinen zeigten Erfolge. Weiter positionierten Zhao et al. reaktive Maleinimide in photospaltbaren amphiphilen Triblockcopolymeren. Dadurch entstanden nanoporöse Filme mit lokalisierter, dichter Positionierung von reaktiven Gruppen an den Porenwänden.¹¹⁾

Dass moderne Polymerisationsmethoden wie die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungs(reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT)-Polymerisation sich ebenso zur Herstellung von Polymeren mit

Abb. 1. Mehrkomponentenreaktionen in der Polymersynthese.¹⁾

einer Sequenzkontrolle eignen, zeigte die Gruppe von Perrier.¹²⁾ Ihr gelang es ein Ikosablockcopolymer (20 Blöcke) durch sequenzielle Zugabe von Acrylamiden im Grammaßstab herzustellen. Einen ähnlichen Ansatz mit der Atomtransfer-radikalpolymerisation (ATRP) präsentierte die Gruppe von Haddleton.¹³⁾ Sie polymerisierte in kontrollierter Sequenz unterschiedliche kohlenhydratfunktionalisierte Acrylate. Es entstanden Multi-Block-Glycopolymere, welche die DC-SIGN(dendritic cell-specific intercellular adhesion molecule-3-grabbing non-integrin)-Bindung mit dem Glycoprotein Gp120 inhibieren.

Die Werkzeuge der kontrollierten Polymerisation werden folglich mit hoher Eleganz bis zu einem derzeitigen Maximum an Strukturkontrolle ausgereizt. Gleichzeitig darf jedoch nicht vergessen werden, dass die Bildungsprozesse der Statistik unterliegen und selbst hochkontrollierte radikalische Prozesse nicht frei von Neben- und Abbruchreaktionen sind. Somit

sind solche Multiblockcopolymeren noch deutlich entfernt von der echten Sequenzkontrolle der Natur.

Einen anderen Ansatz zur Sequenzkontrolle präsentierte die Gruppe von Meier. Die Passerini-Dreikomponentenreaktion zwischen einer Carbonsäure, einem Isocyanid und einem ω -ungesättigten Aldehyd ergibt ein Addukt, das durch eine Thiol-En-Reaktion mit 3-Mercaptopropionsäure wieder zu einer Carbonsäure führt. Dies ermöglicht eine sequenzielle und wiederkehrende Abfolge der Passerini-Dreikomponentenreaktion.¹⁴⁾

Einen weiteren Fortschritt erzielte die Gruppe von Liu. Sie setzten ein DNA-gestütztes Übersetzungssystem ein, das den Code eines DNA-Strangs nutzt, um synthetische Polymere von beispielloser Länge und Sequenzspezifität zu produzieren.¹⁵⁾ So konnte nicht nur durch die Reihenfolge der Nucleobasen die Sequenz in einem synthetischen Polymer vorgegeben werden, sondern es konnten auch Werkzeuge der Molekularbiologie verwendet werden. Sobald eine Po-

lymerkette auf einer DNA-Matrize hergestellt worden ist, kann dieses Konjugat einer Polymerasekettenreaktion-Amplifikation unterzogen werden, um mehrere Kopien des Templatstrangs herzustellen und dementsprechend mehr Polymer.

Synthetische Entwicklungen

◆ Polymerisationen durch externe Einwirkungen zu regulieren, hat in den letzten Jahren zu vielen Entwicklungen geführt, die sich in die Klassen der allosterischen, der chemischen, der elektrochemischen, der photochemischen und der mechanochemischen Kontrolle unterteilen lassen.¹⁶⁾ Bei der photochemischen Kontrolle hat sich einiges getan. So berichtete die Gruppe von Grubbs über die Photoaktivierung eines Olefin-Metathese-Katalysators und dessen Einsatz in der Photolithographie (photolithographic olefin metathesis polymerization, PLOMP, Abbildung 2, S. 330).¹⁷⁾

Eine neuartige photoinitierte kontrollierte radikalische Polymerisation von Vinylidenfluoriden

(VDF) beschrieben Asandai et al.¹⁸⁾ Sie nutzten hypervalente Iod(II,V)-Carboxylate (HVIC) wie $(CX_3COO)_2I^{III}Ph$ ($X = H, F$), um thermisch oder photochemisch Radikale zu erzeugen und damit eine radikalische Polymerisation von VDF zu initiieren. Das dabei gebildete CX_3I agiert gleichzeitig als

Kettentransferagens und ermöglichte so eine kontrollierte radikalische Polymerisation, mit der sich Polymere mit Molekulargewichten bis zu $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei engen Molekulargewichtsverteilungen ($M_w/M_n < 1,25$) einstellen lassen. Ebenso sind Blockcopolymere zugänglich.

Neue physikalische Erkenntnisse

◆ Der Erfolg der Nanowissenschaften hat unter anderem auch die Frage aufgeworfen, wie sich Polymere in kleinen Dimensionen oder in isolierten Einzelketten verhalten. Bedeutsame Kenngröße von Polymeren ist die Glasübergangstemperatur (T_g). Die Gruppe von Kremer untersuchte den dynamischen Glasübergang von Poly(2-vinylpyridin)-Einzelmolekülen mit der dielektrischen Spektroskopie.¹⁹⁾ Durch Verwendung eines Kondensators mit nanostrukturierten Elektroden ließ sich zeigen, dass der dynamische Glasübergang im Einzelmolekül dem in Substanz ähnelt und lediglich Kettensegmente, die näher als $0,5\text{ nm}$ an der Substratoberfläche sind, eine verlangsamte Dynamik haben. Mit ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie untersuchte die Gruppe von Spiess die Dynamik von Poly(ethylmethacrylat), das entweder mit Nanopartikeln gemischt oder an Nanopartikel gebunden war.²⁰⁾ Auch hier wird die verlangsamte Dynamik für angebundene Ketten gefunden. Dass die Festkörper-NMR-Spektroskopie sich in vielerlei Hinsicht zur Untersuchung von molekularen Bewegungen eignet, fassten Hansen et al. zusammen.²¹⁾

Polymerlösungen werden oft durch ihre Viskosität charakterisiert. Dass die intrinsische Viskosität von Polymerlösungen aus linearen Polymeren sich durch die Flory-Fox-Gleichung beschreiben lässt, diese jedoch nicht für verzweigte Polymere gilt, zeigte die Gruppe von Lederer.²²⁾ Sie fand, dass der angeblich konstante Parameter Φ keine universelle Größe, sondern eine Funktion der Verzweigungsdichte ist.

Der Mischbarkeit von chemisch inkompatiblen Polymeren widmete sich die Gruppe Sheiko.²³⁾ Der für lineare Polymere vernachlässigbare Beitrag der Translationsentropie ($T\Delta S_T$) der freien Mischungsenergie (ΔG_m) wird bedeutsam, wenn das System aus

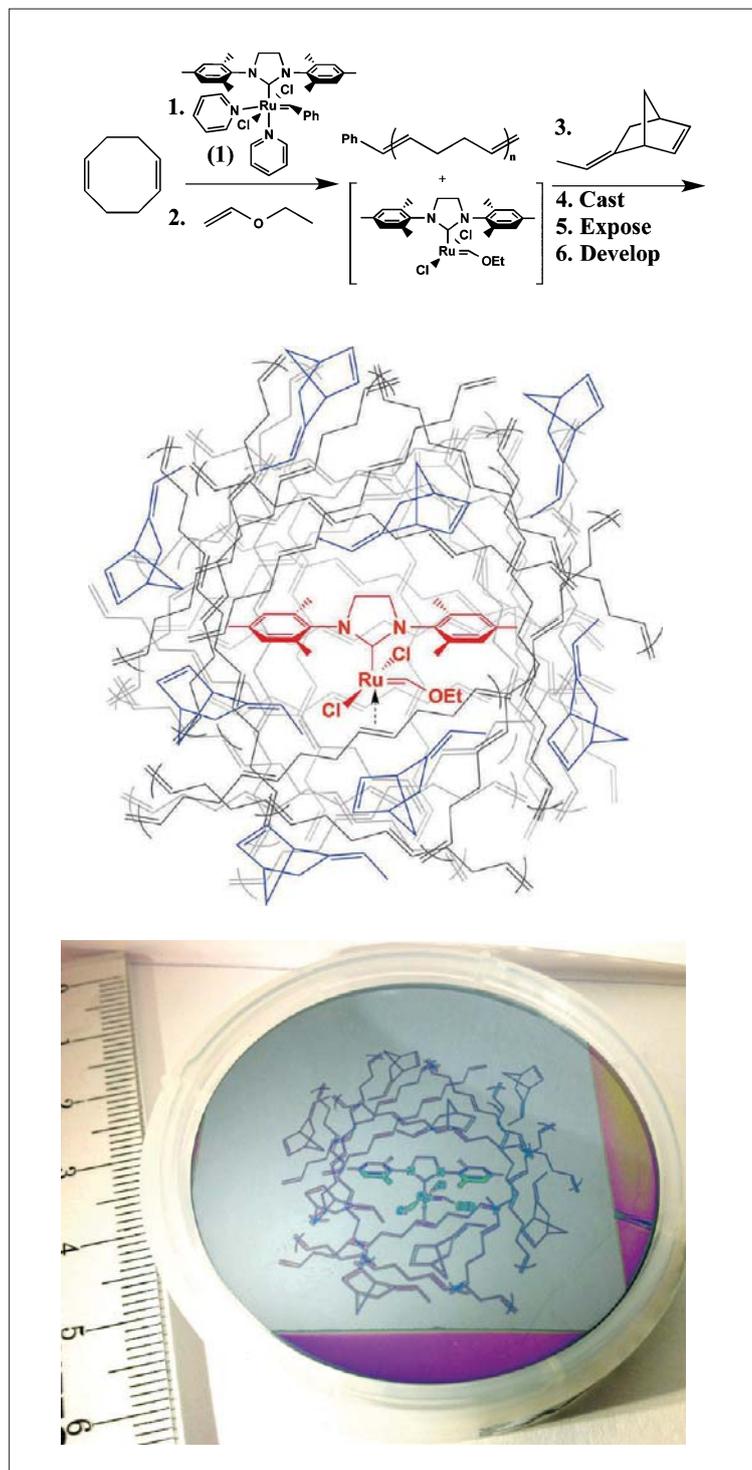


Abb. 2. Der Ruthenium-Vinylether-Komplex in der photolithografischen Olefin-Metathese-Polymerisation.¹⁷⁾

dicht verzweigten Polymerspezies wie Sternen, Mizellen, Bürsten oder haarigen Partikeln besteht. Das Strecken der Polymerketten reduziert dann die konformative Entropie. Beim Mischen an einer flüssigen Grenzfläche mit konformativ entspannten Systemen, wie Polymerknäueln, führt dies zu einer Abstandserhöhung zwischen den verzweigten Ketten und daher zu einer geringeren Streckung der Polymere. Dies führt letztlich zu einer größeren Nettomischungsentropie. Die resultierende Interkalation von Makromolekülen auf molekularer Skala lässt unterschiedlichste Hoffnungen zu, etwa im Bereich von photovoltaischen Filmen.

Die Mechanochemie machte auch deutliche Fortschritte.²⁴⁾ Mechanoresponsive Polymerfilme mit einem riesigen negativen thermischen Expansionskoeffizienten beschrieb die Gruppe von Lu.²⁵⁾ Filme aus Polyarylamid, die *s*-Dibenzocyclooctadien eingebaut hatten, wiesen einen solchen abnormalen thermischen Schrumpf auf. Dieser begründet sich in der Konformationsänderung der *s*-Dibenzocyclooctadiene als Vernetzungspunkte zwischen einem thermodynamischen globalen Energieminimum (der Twistkonformation) und einem lokalen Energieminimum (der Sesselkonformation). Diese Konformationsänderung ist sowohl thermisch als auch durch NIR-Bestrahlung induzierbar. Eine weitere Entwicklung von Polymeren mit mechanochemischen Eigenschaften zeigte die Gruppe von Craig.²⁶⁾ Normalerweise führt eine Scherbeanspruchung zur Bindungsspaltung und damit zum deskonstruktiven Abbau eines Polymers. Anders verhält sich ein Polybutadien, das mit Dibromocyclopropangruppen als Mechanophore funktionalisiert ist: Diese generieren unter mechanischer Beanspruchung Allylbromide, die in situ einer einfachen Vernetzung durch eine nukleophile Substitution zugänglich sind und so das Polymer verstärken.

Energiematerialien

◆ Beiträge der Polymerwissenschaften zu effizienten photovoltaischen Zellen seien auch an dieser Stelle kurz erwähnt: Lohwasser et al. demonstrierten die hoch geordnete Phasenseparation von mikrophasenseparierten Donor-Akzeptor-Blockcopolymeren, die photovoltaische Anwendungen benötigen, am Beispiel von Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly(perylenbisimidacrylat).²⁷⁾ Analog präsentierten Guo et al. eine photovoltaische Zelle mit fast 3% Effizienz basierend auf dem konjugierten Blockcopolymer Poly(3-hexylthiophen)-*b*-poly((9,9-dioctylfluoren)-2,7-diyl-alt-[4,7-bis(thiophen-5-yl)-2,1,3-benzothiadiazol]-2',2''-diyl) (P3HT-*b*-PFTBT) ohne Zusatz von Fullerenen.²⁸⁾ Eine Polymertandemsolarzelle mit 10,6% Effizienz entwickelte die Gruppe um Yang Yang.²⁹⁾ Sie verwendeten Poly[2,7-(5,5-bis(3,7-dimethyloctyl)-5H-dithieno[3,2-*b*:20,30-*d*]pyran)-alt-4,7-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol)], das sich als sehr leistungsstarkes Polymer mit einer niedrigen Bandlücke von 1,38 eV herausstellte.

Zu emittierenden Materialien präsentierte die Gruppe von Mecking eine neue Synthese von Polyfluoren-Blockcopolymeren.³⁰⁾ Über den Ansatz von Polyfluorenen mit einer reaktiven Endgruppe erhielt sie durch eine nachträgliche Endgruppenfunktionalisierung Blockcopolymere, die sich in Nanopartikeln mit Polyfluorenkern und Polymerhülle in Lösung organisierten. Diese weisen eine extreme helle Fluoreszenz mit 84% Quantenausbeute auf. Besonders flexible polymere LEDs (PLEDS) dokumentierten White et al.³¹⁾ Sie stellten orange- und rot-emittierende PLEDs her, die eine Luminanz von 100 cd·m⁻² trotz Streckung um bis zu 100% aufweisen.

Für fast alle optoelektronischen Anwendungen von halbleitenden Polymeren spielt der Ladungstransport eine essenzielle Rolle. Insofern ist ein grundlegendes Verständnis notwendig, gerade wenn

es um Ladungsträgermobilitäten in eher ungeordneten Polymeren geht. Hier lieferten die Arbeiten von Zhang et al.³²⁾ und Noriega et al.³³⁾ Beiträge. Sie zeigen, dass das rigide Rückgrat von Polymeren zu großer Ladungsträgermobilität führen kann und nicht notwendigerweise eine hohe Kristallinität vorhanden sein muss. Eine kurzreichweitige intermolekulare Aggregation ist ausreichend für einen effizienten langreichweitigen Ladungstransport. Eine universelle Beschreibung des Ladungstransports in halbleitenden Polymeren präsentierten Asadi et al., in dem sie das Kerntunneln in die Sprungrate einbeziehen.³⁴⁾ Terao et al. zeigten, wie sich die Ladungsträgermobilität erhöhen lässt.³⁵⁾ Sie schlugen Designrichtlinien von π -konjugierten Polymeren unter Ausnutzung von lokalisierten Molekülorbitalen vor und demonstrierten dies am Beispiel von meta-Verzweigungsstellen in Poly(phenylen-ethynylen). Tautz et al. beschrieben die Möglichkeit der Ladungsgenerierung in Donor-Akzeptor- π -konjugierten Polymeren durch eine überschüssige Anregungsenergie.³⁶⁾

Groß gelobte Anwendungen von Graphen bedürfen der präzisen chemischen Synthese. So synthetisierte die Gruppe von Müllen aus Lösung erstmals sehr lange (>200 nm) und strukturdefinierte Nanographenstreifen basierend auf einer chemischen Bottom-up-Synthesemethode, genauer über Dehydrocyclisierung von Polyphenylenvorläufern.³⁷⁾ Die AB-Typ-Diels-Alder-Polymerisation führt zu Polyphenylenvorläufern mit beispielsweise hohen Molekulargewichten, die schmale (~1 nm) Graphennanostreifen mit einer longitudinalen Ausdehnung von über 200 nm ergeben. Die sehr gute Verarbeitbarkeit aus Lösung ermöglicht hochorientierte selbstassemblierte Monolagen, die über Rastersondenmikroskopie visualisierbar sind. UV/Vis-Absorptionsspektroskopie und zeitaufgelöste Terahertz-Leitfähigkeitsmessungen belegten eine optische Bandlücke

von 1,88 eV und herausragende Ladungsträgermobilitäten innerhalb der einzelnen Nanographenstreifen.

Dass sich die Ionenleitfähigkeit von Makromolekülen durch Licht schalten lässt, zeigte ebenfalls die Gruppe von Müllen.³⁸⁾ Sie synthetisierte ein räumlich definiertes, relativ unflexibles Polyphenylen-Dendrimer mit einem Borat-Ion als Kern und Azobenzolgruppen in den Armen als riesiges schwach koordinierendes Anion. Dieses kann seine Größe durch Photoisomerie ändern, was wiederum in einer Änderung der Ionenleitfähigkeit resultiert.

Neben optoelektronischen Anwendungen spielt die Ladungsspeicherung zunehmend eine Rolle. Hier präsentierten Chung et al.

einen neuen chemischen Ansatz für polymere Kathodenmaterialien für Li-S-Batterien.³⁹⁾ In einem einfachen und preiswerten Prozess, der sogenannten inversen Vulkanisation, produzierten sie schwefelhaltige Polymere mit bis zu 90 Gew.-% Schwefel. Diese lassen sich nicht nur aus Lösung verarbeiten, sondern führen auch zu beachtlichen spezifischen Kapazitäten ($800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) über viele Ladungszyklen in Li-S-Batterien. Oschmann et al. stellten die Beschichtung von TiO_2 -Nanostäbchen mit Polyacrylnitril-Blockcopolymeren vor, die nach Pyrolyse eine leitfähige Kohlenstoffschicht um diese bilden und so zu stabilen Ladungszyklen führen.⁴⁰⁾

Grenz- und Oberflächen

◆ Die Herstellung von Polymeren in lediglich zwei Dimensionen hat in den letzten Jahren einen regelrechten Aufschwung erhalten. Colson und Dichtel fassten die Entwicklungen zusammen.⁴¹⁾ Gerade der Bottom-up-Ansatz bietet hier Möglichkeiten zu nanoskaligen Systemen auf unterstützenden Oberflächen. Gao et al. zeigten, dass sich so Arylalkine mit der Glaser-Kupplung verknüpfen lassen.⁴²⁾ Die Vorteile liegen in einem halogenfreien Ansatz ohne die Verwendung von Capping-Ionen und darin, dass Arylalkine einfach zugänglich sind.

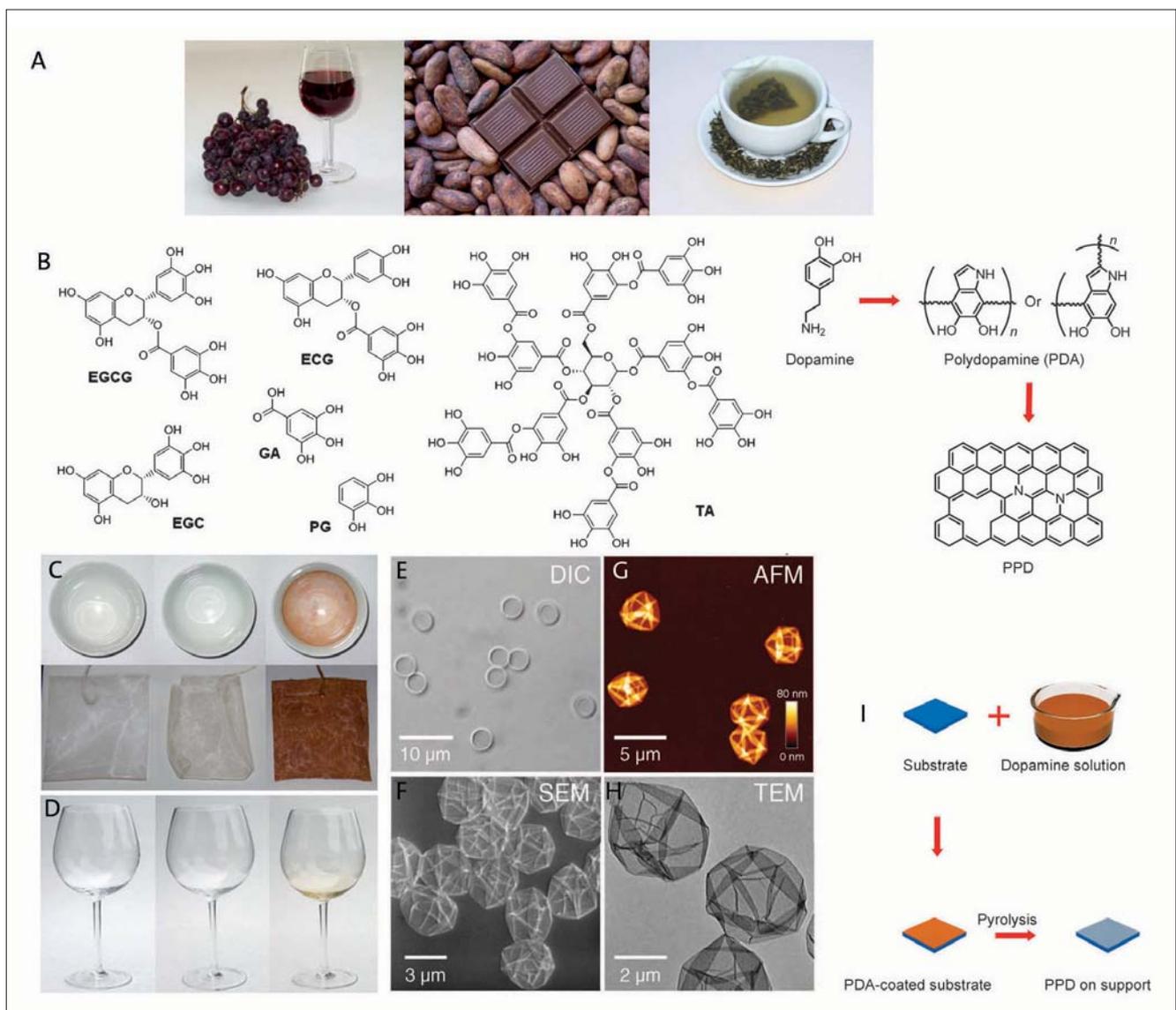


Abb. 3. Polymere Beschichtungen ausgehend von Polyphenolen und Dopamin.^{47–49)}

Polymerbürsten sind eine definierte Modifikationsvariante, um Eigenschaften von Oberflächen wie die Benetzbarkeit einzustellen. Dass die Benetzbarkeit durch Oxidation oder Reduktion schaltbar ist, zeigten Elbert et al., indem sie Polyvinylferrocen oder Poly(2-(methacryloyloxy)ethylferrocencarboxylat)-Polymerbürsten durch eine Grafting-from-ATRP auf Oberflächen anbrachten. So ließ sich der Kontaktwinkel um 70° schalten.⁴³⁾

Die Möglichkeit Polymerbürsten kontrolliert herzustellen, erweiterten Yan et al. um eine Methode.⁴⁴⁾ Sie zeigten, dass die elektrochemische Potenzialdifferenz zwischen einem reduzierendem Metall (etwa Zink) und einer Cu^{II}-Lösung ausreicht, um eine ATRP von oberflächengebundenen Initiatoren durchzuführen. Durch Variation des Abstands zwischen Metall und Oberfläche lassen sich über diesen Weg einfach Gradienten von Polymerbürsten mit unterschiedlicher Dicke herstellen. Polymerbürsten der besonderen Art stellte die Gruppe um Yoshida vor.⁴⁵⁾ Sie entwickelte selbstoszillierende Polymerbürsten auf Basis der Belousov-Zhabotinsky-(BZ)-Reaktion, die sich durch eine chemisch gesteuerte Ausbreitung von Wellen von hydrophilen, geschwollenen Regionen auszeichnen.

Die Gruppe von Barner-Kowolik beschäftigte sich mit der Photostrukturierung von Polymerbürsten auf Polydopaminoberflächen, um eine gezielte Zelladhäsion zu erreichen.⁴⁶⁾ Dies gelang durch die Immobilisierung eines Tetrazols auf einer Polydopaminoberfläche. Die folgende Photo-Klick-Reaktion mit einem Maleinimid-ATRP-Initiator ermöglichte die anschließende Polymerisation von Poly(oligoethylenglycolmethylethermethacrylat) (POEGMA) als zellabweisende Schicht. Überhaupt sind Catechole als Oberflächenbeschichtungen vielfältig einsetzbar. Die Gruppe von Messersmith zeigte, dass sich multifunktionelle Beschichtungen auch durch natürliche Polyphenole, wie sie in Tee und Wein vorkommen, herstellen lassen (Abbil-

dung 3 A-D).⁴⁷⁾ In einem ähnlichen Ansatz verwendete die Gruppe von Caruso die natürlichen Polyphenole des Tannin um in einer Vernetzung mit Fe³⁺ stabile Filme herzustellen (Abbildung 3 E-H).⁴⁸⁾ Abscheidungen auf Polystyrolpartikeln führten nach Herauslösen des Polystyrols zu polymeren Kapseln. Müllen, Feng und Mitarbeiter lieferten einen Ansatz zur Herstellung leitfähiger wasserbasierter Beschichtungen. Sie zeigten, dass die Pyrolyse einer in basischem Wasser autopolymerisierten, nur wenige Nanometer dicken Polydopamin-Beschichtung die Herstellung einer graphitähnlichen Struktur ermöglicht (Abbildung 3 I). Diese ist in ihrer elektrischen Leitfähigkeit im Bereich von Graphit anzusiedeln und liegt somit über dem Wert für reduziertes Graphenoxid. Die Autoren entwickelten robuste Transferstrategien und nutzten die Beschichtungen als Elektroden für organische Feldeffekttransistoren (OFETs).⁴⁹⁾

Mit einer bestechend einfachen Methode zur Herstellung von superamphiphoben Silikatoberflächen ausgehend von Kerzenruß überzeugte die Gruppe von Butt.⁵⁰⁾ Den Nutzen solcher Oberflächen zeigte sie, indem sie diese zur lösungsmittelfreien Synthese von polymeren Mikropartikeln einsetzte.⁵¹⁾ So ließen sich Monomertropfen aus Styrol oder Methylmethacrylat durch sanftes Rollen in einem entsprechend beschichteten Uhrglass photopolymerisieren. Ebenso entstanden auf diesen Oberflächen Mikropartikel durch Aufschmelzen aus Polymerpulvern.

Beschichtungen durch Elektrosponnen finden vielfältige Anwendungen. Jetzt zeigte die Gruppe von Greiner, dass sich auch Lösungen mit geladenen Kolloiden aus Polyanionen oder -kationen zu Fasern verspinnen lassen. Diese lassen sich durch eine Photovernetzung über eingebaute Benzophenongruppen stabilisieren und sind dann einer nachträglichen Modifizierung in einem Layer-by-Layer-Verfahren zugänglich.⁵²⁾

Aquamaterialien

◆ Wasser bietet aufgrund seiner besonderen Eigenschaften einzigartige Möglichkeiten, komplexe Materialien zu strukturieren. Für die Chemie ergeben sich hier Herausforderungen, da Wasser in vielen etablierten klassischen Synthesen unerwünscht ist, gleichzeitig jedoch wegen der Bedeutung für grüne Synthesen, nachhaltige Materialien und für die Lösung biologischer Fragestellungen unumgänglich ist.

Hydrogele und aus Wasser gebildete Materialien

◆ Hydrogele sind interessant für vielfältigste Anwendungen in der Biomedizintechnik, für funktionale Materialien und zur Realisierung neuer Materialkonzepte. In diesem Bereich gab es Entwicklungen hin zu höherer Funktionalität, Aktuierung von 3-D-Strukturen, weicher Robotik und exquisiter Kontrolle mechanischer Eigenschaften.

So zeigten Gong und Mitarbeiter eine Synthese hochextensiver Hydrogele, die konzeptionell über etablierte Doppelnetzwerkgele hinausgeht.⁵³⁾ Durch direkte Polymerisation von anionisch und kationisch geladenen Monomeren entstehen Hydrogele, die neben sehr starken physikalischen Vernetzungspunkten auch über weniger stark verbundene Domänen verfügen. Unter mechanischem Stress bieten die schwächeren Domänen erst eine zusätzliche mechanische Festigkeit, bei überkritischer Belastung gehen sie jedoch auf und erlauben Dehnungen bis zu 750% und Zugfestigkeiten im Bereich einiger MPa. Bei Relaxation bilden sich die schwachen Domänen wieder aus und das Material kehrt mit einer gewissen Hysterese in die Ausgangsform zurück. Gerade diese Balance zwischen harten, permanenten Domänen und dynamischen (sacrificial) Bindungen in schwächeren Domänen erlaubt es, erstmals sehr bruchzähe Hydrogele

auf Basis supramolekularer Bindungen aufzubauen. Die erhaltenen Materialien zeigen zudem Selbstheilung, Biokompatibilität und Antifoulingseigenschaften.

Passend dazu befasste sich die Gruppe von Seiffert mit der Ketten-dynamik in supramolekular vernetzten Organogelen und zeigte, dass sich die konzentrationsabhängige Kettendiffusion ab einer gewissen Assoziationsstärke durch das Rubinstein-Semenov-Modell für transiente Netzwerkdynamik (klebrige Reptation) beschreiben lässt. Dagegen wird bei niedriger Assoziationsstärke klassische Lösungsdiffusion in moderat konzentrierten Polymerlösungen gefunden.⁵⁴⁾

Kouwer, Koepf und Kollegen präsentierten Polyisocyanatopeptide, die sich in biomimetische Hydrogelnetzwerke selbstassemblieren.⁵⁵⁾ In diesen Gelen organisieren sich die helikal strukturierten, hochmolekularen Einzelketten als fibrillare Verbünde und Netzwerke. Besonders relevant ist hierbei, dass diese das charakteristische, nichtlineare mechanische Verhalten von biologischen Filamentproteinen erstaunlich gut replizieren und sich von den Eigenschaften klassischer Gele etwa in einem starken Verstei-

fen unter Dehnung unterscheiden. Zusammen mit der synthetischen Vielseitigkeit des Ansatzes erschließt sich so eine neue Klasse an Hydrogelen für biomedizinische Fragestellungen.

Zu dynamischen Hydrogelen berichtete Fulton, wie sich dynamisch-kovalent verbrückte gefaltete Einzelkettennanopartikel (EKNP) reversibel in Hydrogele umwandeln.⁵⁶⁾ Hierzu nutzten die Autoren Copolymere auf Basis von POEGMA, die mit bis zu 20 Mol-% eines Monomers mit einer aromatischen Aldehydfunktion versehen waren. Zum Aufbau der dynamischen Acylhydrazon-Vernetzungspunkte wurden die Polymerlösungen mit einem bifunktionalen Dihydrazin versetzt. In verdünnter Lösung bilden sich hierdurch EKNPs. Bei Überschreiten der unteren kritischen Löslichkeitstemperatur (LCST) des POEGMA fallen diese aus und bilden anfänglich einen Niederschlag. Dieser reorganisiert sich jedoch aufgrund der dynamischen Natur der Vernetzungspunkte langsam in ein opakes Hydrogel. Besonders interessant ist, dass bei Erniedrigen der Temperatur dieses Gel nicht stabil bleibt, sondern sich abhängig von der Menge an dynamischen Vernetzungspunkten langsam wieder der Solzustand herausarbeitet und nahezu identische EKNPs gefunden werden.

Ritter und Peters befassten sich mit der Steuerung von Quellbarkeit, thermischer Schaltbarkeit und Formgedächtniseffekten durch supramolekulare Wirt-Gast-Chemie.⁵⁷⁾ Hierzu wurden Acrylamid-Hydrogelnetzwerke mit Adamantylfunktionen ausgerüstet. Abhängig von der Menge an Adamantyleinheiten verringert sich die Quellbarkeit, die mit Cyclodextrin und dessen Komplexierung mit den hydrophoben Adamantylgruppen aufgehoben werden kann. Ähnlich ist das thermische Verhalten der Hydrogele. So fiel die LCST durch Zugabe der hydrophoben Reste bis teilweise unter Raumtemperatur, was sich ebenfalls durch Zugabe von Cyclodextrinen kompensieren

ließ. Überdies gelang es, durch thermische Programmierung oberhalb des T_g helicale Polymerstreifen zu formen, die in reinem Wasser formstabil bleiben, jedoch in wässriger Cyclodextrinlösung wieder zur ursprünglichen flachen Form zurückfinden.

Zur 3-D-Aktuierung und responsiven Strukturbildung stellte die Gruppe von Kumacheva einen Ansatz vor, in dem dünne responsive Hydrogelstreifen als schaltbare Einheiten periodisch auf ein Hydrogelfilm aufgebracht wurden.⁵⁸⁾ Abhängig vom Winkel, in dem die Streifen auf dem Hydrogelfilm gebunden sind, bilden sich unterschiedlich dicht verdrehte Helices bei Ansprechen des Stimulus der Streifen. Ein Gradient in den Hydrogelstreifen führt zur asymmetrischen Strukturierung in Richtung konischer Helices. Multiple fibrillare Strukturierung mit orthogonal schaltbaren Hydrogelfibrillen machten mit verschiedenen Stimuli unterschiedliche Geometrien programmier- und schaltbar (Abbildung 4 A). Velev stellte einen weiteren Ansatz zur Aktuierung von Hydrogelen und deren Anwendung in weicher Robotik vor: elektrochemisches Ionendruck.⁴⁹⁾ Das räumlich kontrollierte Aufbringen einer Kupferelektrode auf ein Poly(natriumacrylsäure)-Hydrogel (PAA) und anschließendes Anlegen eines oxidativen Potentials brachte Cu^{2+} -Ionen lokal, etwa als periodisches Linienmuster, auf eine Seite des Hydrogels auf. Die hieraus resultierende Komplexbildung mit der PAA führt zu unterschiedlichem Quellverhalten der bemusterten Gebiete gegenüber dem Rest des PAA-Gels in Ethanol und Wasser und somit zu verschiedenen Aktuationsmustern. Elektroden auf der Ober- und Unterseite am Zentralpunkt einer Hydrogelpinzette und alternierende Deposition von Cu^{2+} -Ionen induzierte ausreichend Stress, so dass sich die Pinzette öffnen und schließen ließ (Abb. 4 B,C) sowie in der Lage war, eine gewisse Ladung zu tragen.



Keplinger zeigte erstmals wasserbasierte, transparente, elastomere und ionisch leitfähige Materialien und deren Anwendung als Lautsprecher.⁵⁹⁾ Hierzu brachte er ein dielektrisches Elastomer zwischen zwei elektrolytisch leitfähige Schichten (Polyacrylamidhydrogel mit NaCl) und verband es außen mit Elektroden. Beim Anlegen einer Spannung sammeln sich auf beiden Seiten des dielektrischen Materials Ladungen (Kondensator) und es kommt zur ladungsinduzierten Kontraktion. Somit lassen sich abhängig von der applizierten Spannung große (>100%) Ausdehnungen erzielen, die sich aufgrund ihrer schnellen Schaltbarkeit zur Herstellung von transparenten Lautsprechern eignen. Wenn hohe Dehnbarkeit und hervorragende Transparenz gefragt sind, bieten diese ionisch leitfähigen Materialien den niedrigsten Schichtwiderstand aller existierenden leitfähigen Materialien.

An dieser Stelle sei auch noch einmal auf die wasserbasierten Catechol/Dopamin-basierten Materialien (Abb. 3, S. 332) verwiesen, die im obigen Kapitel zur Grenzflächenfunktionalisierung genauer beleuchtet wurden.

Im Bereich wasserbasierter, selbstassemblierter, biomimetischer Nanokomposite zeigte das Team um Walther, wie sich durch die Feinabstimmung der Wechselwirkungen zwischen Carboxymethylzellulose und Schichtsilikaten Perlmutteranaloga mit einer bis dato nicht erreichten Skalierbarkeit bei gleichzeitiger Kontrolle der Nanostruktur herstellen lassen.⁶⁰⁾ Die geringe Interaktion beider Komponenten in Lösung verhindert hierbei anfangs Flockulierung sogar in konzentrierten Dispersionen, wohingegen sich im trockenen Zustand starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und ein effektiver Stresstransfer für hervorragende mechanische Eigenschaften realisierbar ist. Zum besseren Verständnis des Bruchverhaltens solcher hochgeordneter Nanokomposite wurden

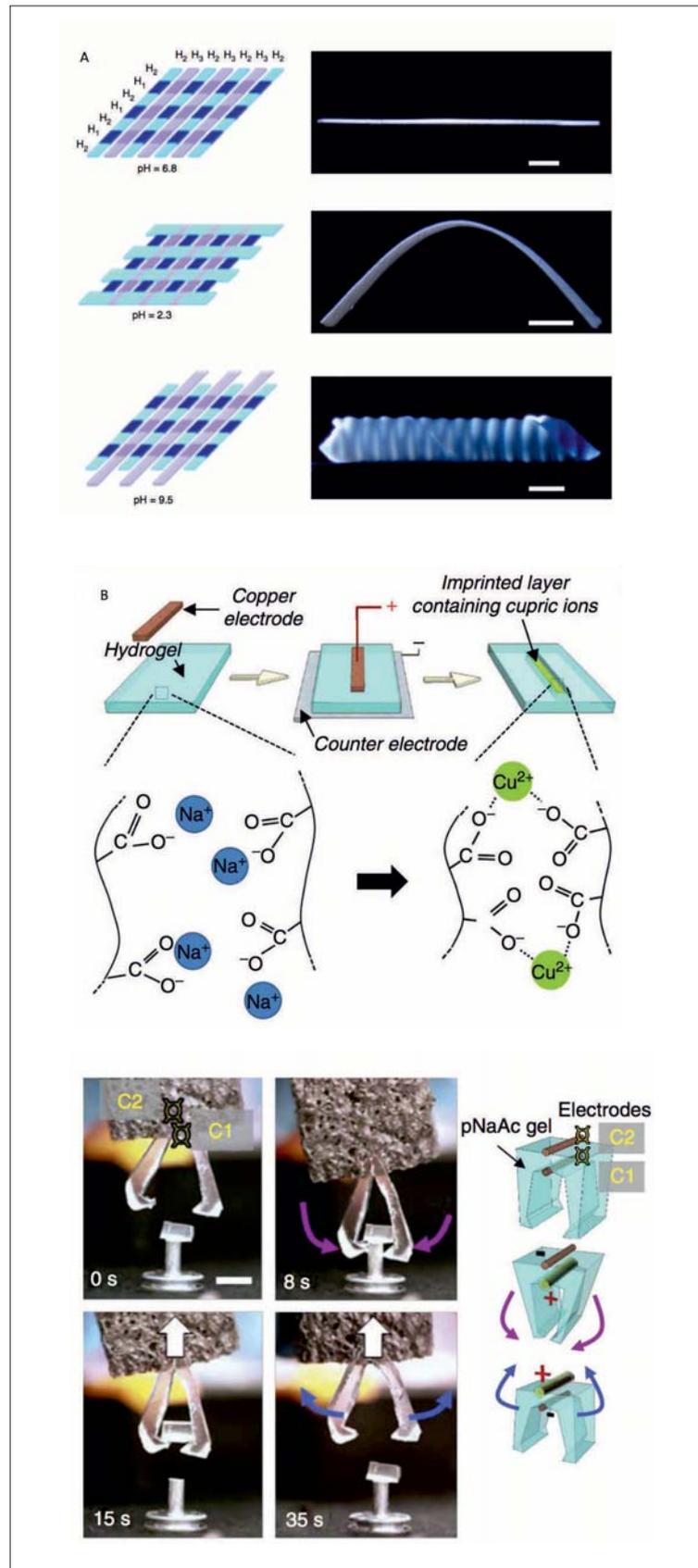


Abb. 4. Aktuierung von Hydrogelen: A) Orthogonale Stimuli erlauben unterschiedliche Strukturen in streifenförmig bemusterten Hydrogelen.⁵⁸⁾ B) Prinzip des elektrochemischen Ionendruckens und C) Einsatz dieses Konzepts als „Roboterarm“ durch wechselseitiges Ionendruckens (C1) und Schaltung der asymmetrischen Quellung (C2) am Zentralpunkt der Hydrogelpinzette.⁴⁹⁾

zwei Dinge verdeutlicht: Zum einen zeigte eine Veränderung der lamellaren Periodizität, dass bruchzähere und festere Materialien ohne Verlust der Steifigkeit durch eine leichte Erhöhung des Schichtebenenabstands begünstigt sind.⁶⁰⁾ Zum anderen wurde die Dynamik dieser Polymerschichten im Nanoconfinement (<2 nm) durch partielle Hydratisierung untersucht.⁶¹⁾ Der Über-

gang des makroskopischen Bruchverhaltens von linear elastisch zu plastisch bei höherer Luftfeuchtigkeit korreliert mit einem Abfall der Glasübergangstemperatur bis unterhalb der Raumtemperatur und somit zu einem Verschieben der Polymerdynamik vom eher glasartigen Regime zum elastomeren Bereich. Aufgrund der höheren Dynamik der Polymerketten und der niedri-

geren Wechselwirkungen kommt es zum adhäsiven Verschieben der hochgeordneten Schichten und effektiver Energiedissipation. Erste Ansätze für synergetische mechanische Eigenschaften ergaben sich durch Kompensation des wasserinduzierten Abfalls der mechanischen Kohäsion mit dynamischen, ionischen Vernetzungspunkten.⁶²⁾

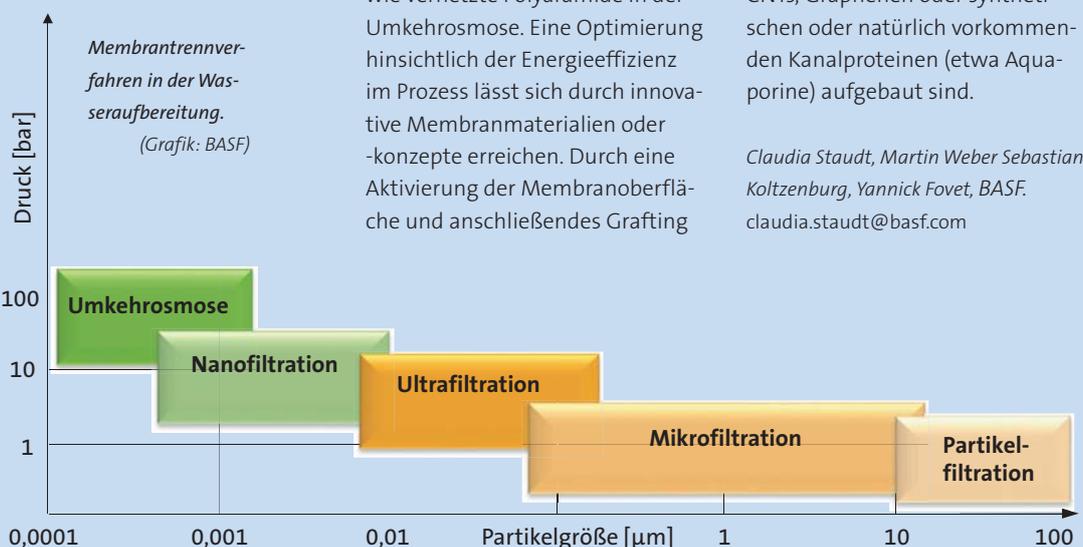
◆ Wasseraufbereitung mit Membranen

Die Versorgung mit viren- und keimfreiem Trinkwasser ist eines der zentralen Probleme unserer Welt. Steigende Bevölkerungszahlen und mangelndes Management der Wasservorräte verschärfen die Situation weiter. Durch Leckagen in Wasserversorgungssystemen entstehen sogar in Industrienationen Verluste bis zu 50 Prozent. Mehr als 1,2 Milliarden Menschen weltweit haben keinen Zugang zu sauberem Süßwasser und jährlich sterben mehr als fünf Millionen Menschen an Krankheiten, die durch kontaminiertes Wasser übertragen werden. Membranverfahren werden bei der Trinkwasserherstellung im Wesentlichen in zwei Bereichen eingesetzt: Bei der Oberflächen- und Grundwasseraufbereitung

entfernen Mikrofiltrationsmembranen und Ultrafiltrations(UF)-prozesse Keime und Bakterien. Nanofiltrations- und Umkehrosroseverfahren enthärten Grundwasser oder entsalzen Meerwasser. Die Membranen zur Wasseraufbereitung unterscheiden sich in ihrer Struktur: Je kleiner die Poren sind, umso mehr Druck muss ausgeübt werden, um das Wasser durch die Membran zu transportieren (Abbildung). Umkehrosrosemembranen besitzen keine Poren im klassischen Sinne, das Wasser wird hier mit Drücken zwischen 40 und 80 bar durch eine homogene Polymerschicht gepresst. Die in der Wasseraufbereitung am häufigsten eingesetzten polymeren Materialien sind Polysulfon, Polyethersulfon und Polyvinylidendifluorid für Ultrafiltrationen, sowie vernetzte Polyamide in der Umkehrosrose. Eine Optimierung hinsichtlich der Energieeffizienz im Prozess lässt sich durch innovative Membranmaterialien oder -konzepte erreichen. Durch eine Aktivierung der Membranoberfläche und anschließendes Grafting

mit geeigneten Monomeren können Oberflächen generiert werden, die ein deutlich reduziertes Fouling durch Mikroorganismen und/oder anorganische Ablagerungen zeigen oder zu schaltbaren Poren führen. Dieses Membrankonzept bietet Vorteile bei der Reinigung und lässt auch fraktionierte Trennungen zu. Additive wie Metalloxide, MOFs und CNTs ermöglichen es, polymere Membranmaterialien mit antibakteriellen Eigenschaften auszurüsten und die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Zukunftsweisend für die Herstellung von Membranen mit einer im Vergleich zum klassischen Phaseninversionsprozess engeren Porengrößenverteilung sind selbst-aggregierende Blockcopolymerere oder Membranen, die aus CNTs, Graphenen oder synthetischen oder natürlich vorkommenden Kanalproteinen (etwa Aquaporine) aufgebaut sind.

Claudia Staudt, Martin Weber Sebastian Koltzenburg, Yannick Fovet, BASF. claudia.staudt@basf.com



Im Kontakt mit der Biologie

◆ Die Arbeitsgruppen von Groll und Haag berichteten über die Verkapselung von Proteinen und lebenden Zellen in Hydrogelen und Mikrogelelen.^{63–64)} Grolls Arbeitsgruppe baute durch milde enzymatische Oxidation von thiofunktionierten Polyglycidolen mit Meerrettichperoxidase redox-responsive Hydrogelnetzwerke auf.⁶³⁾ Darin schloss sie L929-Zellen bei hoher Zellvitalität ein. Ein zu einer Miniemulsionsprozedur veränderter Syntheseweg erzeugte zudem Mikrogele, in denen neben Peptiden β -Galactosidase unter weitest gehendem Erhalt der Enzymaktivität eingelagert werden konnte. Haag zeigte spaltbare zellbeladene Mikrogele mit exzellenten Langzeitüberlebensraten.⁶⁴⁾ Hierzu lagerte er NIH3T3-Zellen in einem mikrofluidischen Verfahren in PEG-Hydrogeltröpfchen ein, die durch spannungsgetriebene, kupferfreie Azid-Alkin-Klick-Chemie entstanden. Die Klick-Konjugation erfolgte mit unterschiedlichen säurelabilen Linkern. Dadurch ließ sich die Abbaukinetik in einem pH-Bereich zwischen 4,5 und 7,4 steuern. So entstand eine pH-gesteuerte Freisetzung der verkapselten Zellen auf Abruf, ohne ihre Überlebensrate oder Ausspreizung zu beeinträchtigen. Folglich können die Mikrogelepartikel der temporären Verkapselung von Zellen dienen.

Zhang et al. befassten sich mit neuen Hydrogelsubstraten zur Langzeitkultivierung von pluripotenten humanen Stammzellen (hESC).⁶⁵⁾ In einer extensiven Screeningstudie zeigten sich insbesondere Hydrogelbeschichtungen auf Basis von Diethylaminoethylacrylat als besonders geeignet. Auf diesen Beschichtungen ließen sich hESC fortwährend kultivieren und über einen Zeitraum von zwei bis sechs Monaten pluripotent halten. Eine einfache additive Ablösung der hESC und anschließende Weiterkultivierung auf sekundären Geloberflächen ge-

lang durch Senken der Temperatur von 37 °C auf 15 °C für 30 min. Es ist herauszuheben, dass sich in diesem Prozess spontan differenzierte hESC nicht ablösen und somit eine automatische Separation erfolgt. Die einfache Kultivierung, Separation und die hohe chemische Definition bieten Vorteile gegenüber der gängigen, biobasierten Matrigelmatrix.

Um geeignete Wirkstofftransporter zu finden und deren Wege im Körper zu verstehen, muss klar sein, wie polymere Therapeutika im biologischen Medium ihre physikochemischen Eigenschaften ändern. Das ist umso wichtiger für selbstassemblierte Systeme, die über keine kovalente Stabilisierung verfügen und somit größeren strukturellen Umordnungsprozessen unterworfen sein können. Schmidt, Zentel und Mitarbeiter befassten sich mit dynamischen Lichtstreuuntersuchungen von Copolymeren auf Basis von *N*-(2-Hydroxypropyl)methacrylamid und Laurylmethacrylat mit Domperidon als zu verkapselndem hydrophoben Wirkstoff.⁶⁶⁾ Diese Untersuchungen wurden parallel in isotonischen Salzlösungen und humanem Blutserum durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass die Tendenz zur Aggregation stark von der Gegenwart des Domperidon abhängt. Selbstassemblierte Teilchen der reinen Polymere ohne Domperidon neigen zu starker Aggregation, wohingegen die Verkapselung von Domperidon diese verhindert. Unter Zuhilfenahme von fraktionierten Serumproben wurde die Aggregation der Interaktion der Laurylgruppen mit Lipoproteinen zugeschrieben, da die dynamischeren und stärker exponierten Laurylgruppen in unbeladenen Polymerteilchen die Aggregation mit den Proteinen über hydrophobe Wechselwirkungen begünstigen.

Polymersome als polymere Analoga von Liposomen bieten ein großes Potenzial in biomedizinischen Anwendungen, jedoch bedarf es noch eines genaueren Ver-

ständnisses etwa der mechanischen Eigenschaften solcher Doppelschichten. Hier setzen Arbeiten der Gruppe um Voit mit Blockcopolymerem an, die eine nachträgliche Photovernetzung der Polymermembranen ermöglichen. Damit untersuchte die Gruppe die Bildung, das Quellverhalten, und die Fluidität von polymeren Doppelschichten.⁶⁷⁾

Schacher und Schubert zeigten erstmals eine vielversprechende Anwendung von Multikompartimentmizellen (MCM).⁶⁸⁾ Sie verwendeten hierzu Polybutadien-*b*-poly(methacrylsäure)-*b*-poly(2-(dimethylamino)ethyl-methacrylat)-Triblockterpolymere (BMAAD). Die BMAAD bildeten MCMs mit einer gemusterten und pH-responsiven Korona, bestehend aus einem Interpolyelektrolytkomplex aus MAA/D und überschüssigem D. Untersuchungen zur Gentransfektion von Plasmid-DNA zeigten, dass die MCMs die Transfektionseffizienz für humane Leukämiezellen im Vergleich zum Goldstandard Polyethylenimin um ein Fünffaches verbessern, bei gleichzeitig deutlich niedrigerer Cytotoxizität. Der strukturierten und responsiven Koronastruktur kommt hierbei eine Schlüsselrolle zu und motiviert weitere Untersuchungen zu nanostrukturierten Transfektionsreagenzen.

Zu antimikrobiell agierenden Materialien zeigten Landfester und Mitarbeiter einen Ansatz zur gesteuerten Freisetzung von antimikrobiellen Verbindungen.⁶⁹⁾ Hierzu stellten sie Nanokapseln auf Basis von Hyaluronsäure her und beluden sie mit Polyhexanid. Da viele pathogene Bakterien, etwa *Staphylococcus aureus*, Hyaluronidase zur Invasion von Wirten nutzen, ergibt sich eine enzymresponsive und kontrollierte Freisetzung am Ort der bakteriellen Infektion durch Abbau des Kapselmaterials.



Komplexe Systeme

◆ Die räumliche Strukturierung einfacher, selbstassemblierender, (makro)molekularer Systeme nahe des Gleichgewichts ist in vielen Fällen gut verstanden und durch Energieminimierung prinzipiell vorhersagbar. Für komplex zusammengesetzte, polymere Systeme ist es jedoch wegen der niedrigen Dynamik oft schwierig, ein Energieminimum zur monodispersen Strukturbildung zu erreichen, wodurch eine kinetische Lenkung der Bildungsprozesse besonders relevant wird. Im Gegenzug lassen sich solche kinetischen Fallstricke jedoch nutzen, um lokal equilibrierte Strukturen zu schaffen, die global nicht im Gleichgewicht stehen. In beiden Bereichen zeigten sich im letzten Jahr überzeugende Ansätze.

Ein Team aus Bayreuth, Aachen, Jena und Helsinki um Müller be-

richtete erstmals über die gelenkte Co-Assemblierung von MCMs mit unterschiedlicher Symmetrie.⁷⁰⁾

Auf Basis von Triblockterpolymeren entstanden durch Selbstaggregation zwei Sorten an strukturierten Nanopartikeln mit Janus-Charakter (AB) oder einer symmetrischen ABA-Struktur. Wenn diese Nanopartikel voneinander getrennt blieben, würde der weitere Aggregationsprozess über die zunehmend unlöslichen A-Patches dazu führen, dass kugelartige (Fußball, AB-Partikel) beziehungsweise kettenartige Überstrukturen (Wurm, ABA-Partikel) entstehen (Abbildung 5 A). Bei einer Mischung von beiden kommt es jedoch zur Co-Aggregation. Dadurch entstehen vollkommen neue Überstrukturen, die eine raupenähnliche Struktur aufweisen, in der kleine AB-Partikel konzentrisch die linear polymerisierenden ABA-Ketten dekorieren. Dieses Prinzip und die Verän-

derung der chemischen Bestandteile sowie der relativen Volumina zueinander ergab eine hervorragende Kontrolle über die Zusammensetzung, räumliche Strukturierung und Schaltbarkeit.

Pochan und Wooley zeigten, wie der langsame Austausch von Polymeren zur kinetischen Strukturkontrolle und Herstellung von diskförmigen Blockcopolymermizellen führt.⁷¹⁾ Hierzu mischten sie zwei Blockcopolymere mit wasserlöslichen Polyacrylsäureblöcken, die entweder Vesikel oder sphärische Mizellen in Wasser bilden, in einem 4:1-Verhältnis in THF mit einem kleinen difunktionalen Amin. Anschließend versetzten sie die Mischung mit Wasser (Abbildung 5 B). Dies führt zu flachen polygonalen Disks, an deren Ecken sich die Polymere der sphärischen Mizellen konzentrieren, wohingegen das vesikelbildende Polymer das Innere der Disks und die linea-

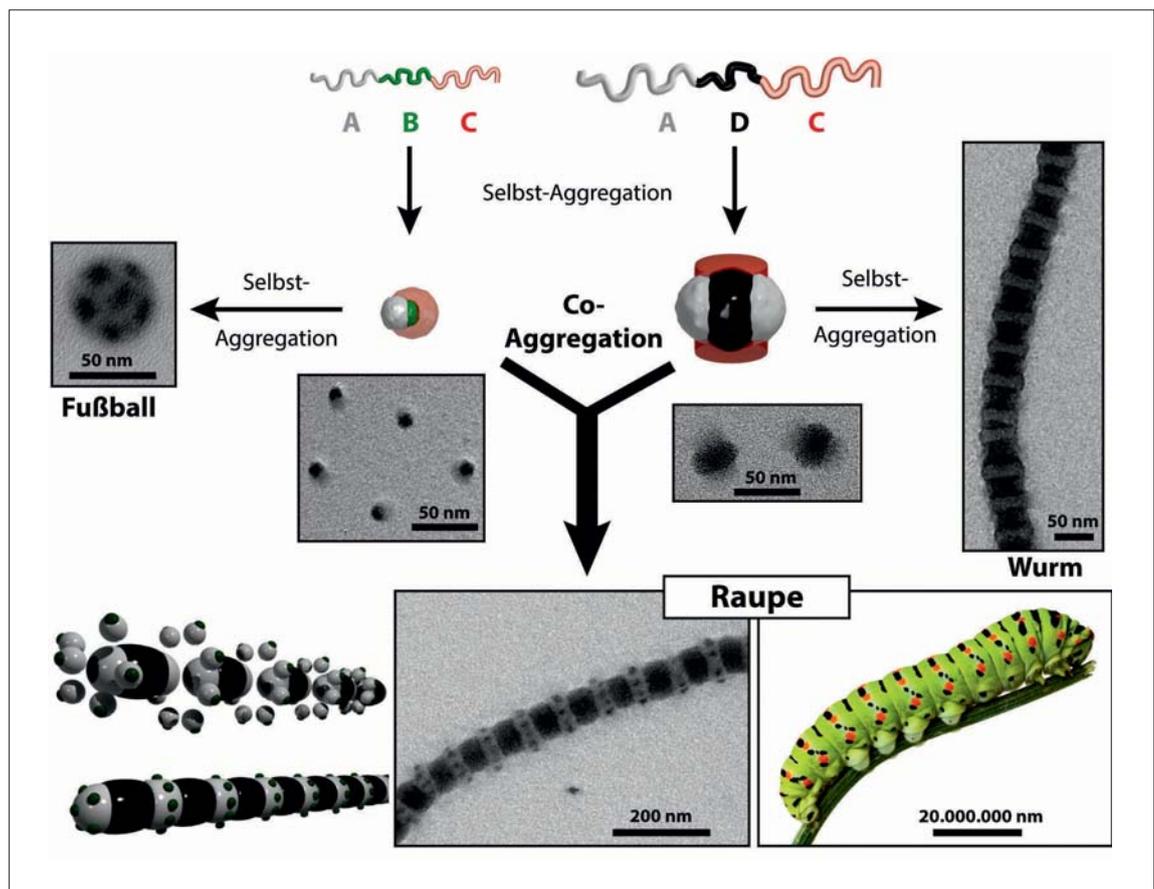


Abb. 5 A) Aus den Strukturen ABC bzw. ADC der Triblockterpolymere gehen auf dem Weg der Selbstaggregation zwei Sorten von Nanopartikeln hervor. Bei einer Mischung von beiden kommt es zur Co-Aggregation. Es entsteht eine neue Überstruktur, die einer Schmetterlingsraupe ähnelt.⁷⁰⁾

(Foto: Urheberrechte Anest mit Nutzungslizenz von Shutterstock.com.)

ren Verbindungsgränder zwischen den Ecken aufbaut. Ganz entscheidend ist hierbei das Diamin. Es führt durch Komplexbildung in THF anfänglich zu gemischten inversen Mizellen und erzwingt anschließend während der Zugabe von Wasser eine gemeinsame Struktur. Ein hoher Überschuss verhindert ausreichende Dynamik und ergibt schlecht definierte Aggregate. Ohne Diamin entstehen zwei homogene und nicht co-assemblierte Strukturen.

Eine durch Watson-Crick-Basenpaarung programmierbare Lichtschaltbarkeit der Durchlässigkeit von Vesikeln entwickelten Herrman und Mitarbeiter.⁷²⁾ Hierzu wurde ein Hybridpolymer aus einer kurzen DNA-Sequenz und einem hydrophoben Block in eine Vesikelmembran co-assembliert. Nach anschließender Hybridisierung mit einem DNA-Strang, der über einen Photosensibilisator verfügte, entstand durch Lichteinstrahlung Singlettsauerstoff, der die Poren öffnet und das Transportierte (Cargo) freisetzt.

Kotov berichtete über leitfähige und hochdehnbare Materialien, die aus Goldnanopartikeln und einem Polyurethanelastomer entweder durch Layer-by-Layer oder Filmbildung entstanden.⁷³⁾ Trotz des geringen Aspektverhältnisses der sphärischen Goldnanopartikel fanden sich hervorragende Leitfähigkeiten ab einer Volumenfraktion von zirka 20 Prozent, die durch direkten metallischen Kontakt beschrieben werden können. Interessanterweise zeigen diese Materialien eine reversible, stressinduzierte Reorganisation der Nanopartikel von einer ursprünglich ungeordneten Struktur hin zu einer zellulären Ordnung mit selbstorganisierten Bändern an Nanopartikeln unter Dehnung. Bei Relaxation bilden sich die ursprünglichen Strukturen zurück. Dies unterstreicht eine hohe Mobilität der Goldnanopartikel in der Matrix. Das Anlegen einer kleinen Spannung reicht aus, um die mechanischen Eigenschaften der Nanoverbundmaterialien zu verändern.

Eine weitgehend ungelöste Herausforderung ist die zeitliche Selbstregulierung von selbstassemblierten Zuständen. Ein möglicher Weg zur Kontrolle der Zeitdomäne und zu adaptivem Verhalten stellen dissipative Systeme dar, die durch Energiezufluss oder -verbrauch zwanghaft vom Gleichgewicht ferngehalten werden. Ein weiterer Ansatz beschäftigt sich damit, durch kinetische Kontrolle von Auf- und Abbaureaktion selbstassemblierender Bausteine die zeitliche Entwicklung vorherzubestimmen. In beiden Gebieten gibt es Fortschritte, welche die Komplexität und Funktionalität makromolekularer selbstassemblierter Strukturen stufenartig erweitern.

Ausgehend von durch Emulsionspolymerisation hergestellten Polymersphären mit einem an einer Seite eingeschlossenen Hema-titquader präsentierten Pelacci et al. lichtgetriebene lebende 2-D-Kristalle.⁷⁴⁾ Einstrahlen von blauem Licht induzierte den exothermen katalytischen Zerfall von zugegebenem H_2O_2 auf der exponierten Hematitoberfläche. Dies ergibt nicht nur einen Selbstantrieb, sondern auch eine schwache anziehende phoretische Triebkraft. Dadurch organisieren sich die Partikel in 2-D-Cluster. Diese Cluster restrukturieren sich spontan, explodieren und koaleszieren, jedoch ohne ein einziges Gesamtaggregate zu bilden. Bei Abschaltung der durch die externe Lichtenergie angetriebenen Reaktion zerfallen die selbstorganisierten Cluster mit einer Zeitkonstante aufgrund thermischer Diffusion.

Uljin überzeugte mit einem System zum Aufbau dynamischer Instabilitäten in peptidbasierten Hydrogelatoren.⁷⁵⁾ Ihr System nutzte zwei kompetitive Prozesse: Transacylierung und Hydrolyse. Die erste Reaktion liefert ein selbstassemblierendes Peptid ($A \rightarrow B$), die zweite einen nichtassemblierenden Zustand ($B \rightarrow C$). Da die erste Reaktion deutlich schneller abläuft, können superkritische Gelatorkonzentrationen temporär erzielt wer-

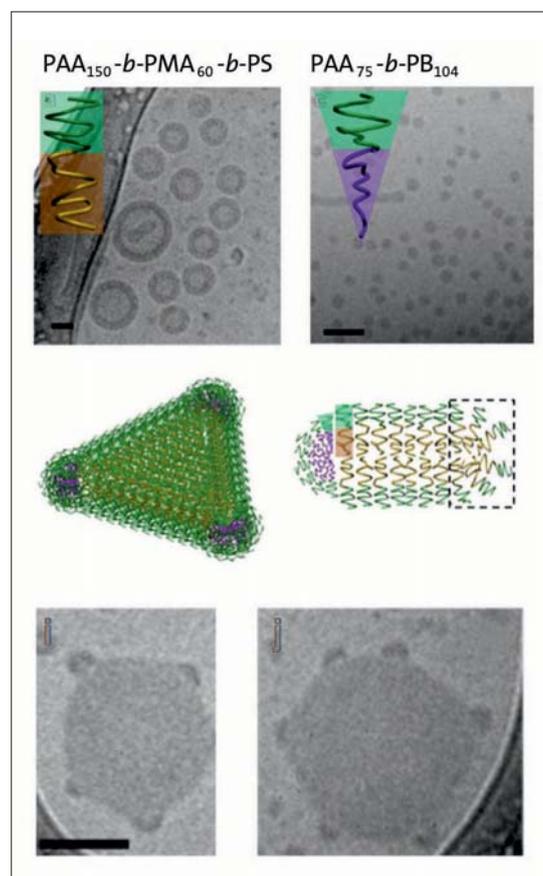


Abb. 5 B) Kinetische Kontrolle der Strukturbildung von zwei unterschiedlichen Blockcopolymeren, die für sich Vesikel oder sphärische Mizellen bilden (oben). Mischung, Komplexbildung mit einem Diamin und anschließende Dialyse in ein selektives Lösungsmittelgemisch für PAA führt zu lokal equilibrierten, nanostrukturierten, diskförmigen Mizellen (Mitte und unten).⁷²⁾ Balken = 100 nm.

den, und es bildet sich ein Gelzustand, der abhängig von der Enzymkatalysatormenge über eine Zeit stabil bleibt, bevor die Degradation des Gelators zurück zur Flüssigkeit führt.

Zu aktiven Systemen berichtete Mann über die Herstellung von künstlichen Protozellen.⁷⁶⁾ In thermoresponsiven Wasser-in-Wasser-Kapseln auf Basis PNIPAAm-grafteter Proteine (hergestellt durch Wasser-in-Öl-Pickeringemulsionen und anschließendem Austausch von Öl durch Wasser) konnte durch Verkapselung eines zellfreien Expressionssystem mit Enzymen, notwendigen Cofaktoren, t-RNA und m-RNA, so wie einem ATP-Regenerationssystem und einem Plasmid zur Kodierung des verstärkten grünen Fluoreszenzproteins eine Proteinexpression erreicht werden. Weitere Expe-

rimente verdeutlichen, dass die Temperaturresponsivität des PNIPAAm zur Schaltung einer Enzymkatalyse einsetzbar ist, da der Kollaps des PNIPAAm die Diffusion wasserlöslicher Substrate in die Kapseln unterbindet. Hieraus ergeben sich Implikationen für eine zellfreie Biotechnologie und Inspiration für aktive und funktionale Systeme.

Literatur

- 1) R. Kakuchi, *Angew. Chem.* 2014, 126, 48.
- 2) A. Sehlinger, O. Kreye, M. A. R. Meier, *Macromolecules* 2013, 46, 6031.
- 3) A. Lv, X.-X. Deng, L. Li et al., *Polym. Chem.* 2013, 4, 3659.
- 4) I.-H. Lee, H. Kim, T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 3760.
- 5) R. Kakuchi, P. Theato, *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 419.
- 6) C. Zhu, B. Yang, Y. Zhao et al., *Polym. Chem.* 2013, 4, 5395.
- 7) S. Reinicke, P. Espeel, M. M. Stamenovic, F. E. Du Prez, *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 539.
- 8) R. Kakuchi, P. Theato, *Polym. Chem.* 2014, doi: 10.1039/C3PY01604H.
- 9) J.-F. Lutz, M. Ouchi, D. R. Liu, M. Sawamoto, *Science* 2013, 341, 628.

Andreas Walther studierte Polymer- und Kolloidchemie sowie Macromolecular Science an der Universität Bayreuth und in Paris. Nach der Promotion bei Axel Müller und einem zweijährigen Postdoktorandenauaufenthalt an der Aalto Universität in Helsinki startete er 2011 eine Nachwuchsgruppe am DWI – Leibniz Institut für Interaktive Materialien. Seine Forschung konzentriert sich auf das Verständnis von statischer und dynamischer Selbstaggregation, um so bioinspirierte Materialien mit neuen Eigenschaften zu verwirklichen.



Patrick Theato hat in Mainz und Amherst Chemie studiert und 2001 in Mainz bei Rudolf Zentel promoviert. Von 2002 bis 2003 war er als Postdoktorand in Seoul und Stanford. Danach habilitierte er sich an der Universität Mainz. Von 2009 bis 2013 hatte er eine Professur an der Seoul National University inne. 2011 akzeptierte er eine Stelle als Prize Senior Lecturer an der University of Sheffield. Seit Sommer 2011 ist er Professor (W2) für Polymerchemie an der Universität Hamburg. Seine Forschungsinteressen umfassen die definierte Synthese von reaktiven Polymeren und Blockcopolymeren, stimuliresponsiven Polymeren, Hybridpolymeren sowie Polymere für optoelektronische Anwendungen und die Modifizierung von Grenzflächen.



- 10) N. Baradel, S. Fort, S. Halila, N. Badi, J.-F. Lutz, *Angew. Chem.* 2013, 125, 2391.
- 11) H. Zhao, W. Gu, R. Kakuchi et al., *ACS Macro Lett.* 2013, 2, 966.
- 12) G. Gody, T. Maschmeyer, P. B. Zetterlund, S. Perrier, *Nature Comm.* 2013, 4, 2505.
- 13) Q. Zhang, J. Collins, A. Anastasaki et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 4531.
- 14) S. C. Solleder, M. A. R. Meier, *Angew. Chem.* 2014, 126, 729.
- 15) J. Niu, R. Hili, D. R. Liu, *Nature Chem.* 2013, 5, 282.
- 16) F. A. Leibfarth, K. M. Mattson, B. P. Fors, H. A. Collins, C. J. Hawker, *Angew. Chem.* 2013, 125, 210.
- 17) R. A. Weitekamp, H. A. Atwater, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16817.
- 18) A. D. Asandei, O. I. Adebolu, C. P. Simpson, J.-S. Kim, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10211.
- 19) M. Tress, E. U. Mapesa, W. Kossack et al., *Science* 2013, 341, 1371.
- 20) C. Friedrichs, S. Emmerling, G. Kircher, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 12A503.
- 21) M. R. Hansen, R. Graf, H. W. Spiess, *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, 1996.
- 22) A. Lederer, W. Burchard, A. Khalyavina, P. Lindner, R. Schweins, *Angew. Chem.* 2013, 125, 4757.
- 23) S. S. Sheika, J. Zhou, J. Arnold et al., *Nature Mat.* 2013, 12, 735.
- 24) J. N. Brantley, K. M. Wiggins, C. W. Bielawski, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3806.
- 25) X. Shen, C. Viney, E. R. Johnson, C. Wang, J. Q. Lu, *Nature Chem.* 2013, 5, 1035.
- 26) A. L. B. Ramirez, Z. S. Kean, J. A. Orlicki et al., *Nature Chem.* 2013, 5, 757.
- 27) R. H. Lohwasser, G. Gupta, P. Kohn et al., *Macromolecules* 2013, 46, 4403.
- 28) C. Guo, Y.-H. Lin, M. D. Witman et al., *Nano Lett.* 2013, 13, 2957.
- 29) J. You, L. Dou, K. Yoshimura et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 1446.
- 30) C. S. Fischer, M. C. Baier, S. Mecking, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 1148.
- 31) M. S. White, M. Kaltenbrunner, E. D. Glowacki et al., *Nature Photon.* 2013, 7, 811.
- 32) X. Zhang, H. Bronstein, A. J. Kronemeijer, *Nature Comm.* 2013, 4, 2238.
- 33) R. Noriega, J. Rivnay, K. Vandewal et al., *Nature Mat.* 2013, 12, 1038.
- 34) K. Asadi, A. J. Kronemeijer, T. Cramer et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 1710.
- 35) J. Terao, A. Wadahama, A. Matono et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 1691.
- 36) R. Tautz, E. Da Como, C. Wiebeler et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 4282.
- 37) A. Narita, A.; X. Feng, X.; Y. Hernandez et al., *Nature Chem.* 2013, doi: 10.1038/NCHEM.1819.
- 38) T.-T. Nguyen, D. Türp, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* 2013, 125, 697.
- 39) W. J. Chung, J. J. Griebel, E. T. Kim et al., *Nature Chem.* 2013, 5, 518.
- 40) B. Oschmann, D. Bresser, M.N. Tahir et al., *Macromol. Rapid Commun.* 2013, 34, 1693.
- 41) J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nature Chem.* 2013, 5, 453.
- 42) H.-Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 4116.
- 43) J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger et al., *Organometallics* 2013, 32, 5873.
- 44) J. Yan, B. Li, B. Yu et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 9295.
- 45) T. Masuda, M. Hidaka, Y. Murase et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 7616.
- 46) C. Rodriguez-Emmenegger, C. M. Preuss, B. Yameen et al., *Adv. Mater.* 2013, 25, 6123.
- 47) T. S. Sileika, D. G. Barrett, R. Zhang, K. H. A. Lau, P. B. Messersmith, *Angew. Chem.* 2013, 125, 10966.
- 48) H. Ejima, J. J. Richardson, K. Liang et al., *Science* 2013, 341, 154.
- 49) E. Palleau, D. Morales, M. D. Dickey, O. D. Velev, *Nature Comm.* 2013, 4, 2257.
- 50) X. Deng, L. Mammen, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Science* 2012, 335, 67.
- 51) X. Deng, M. Paven, P. Papadopoulos et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 11496.
- 52) E. Giebel, C. Mattheis, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 3156.
- 53) T. L. Sun, T. Kurokawa, S. Kuroda et al., *Nature Mater.* 2013, 12, 932.
- 54) S. Hackelbusch, T. Rossow, P. van Assenbergh, S. Seiffert, *Macromolecules* 2013, 46, 6273.
- 55) P. H. J. Kouwer, M. Koepf, V. A. A. Le Sage et al., *Nature* 2013, 493, 651.
- 56) D. E. Whitaker, C. S. Mahon, D. A. Fulton, *Angew. Chem.* 2013, 125, 990.
- 57) O. Peters, H. Ritter, *Angew. Chem.* 2013, 125, 9130.
- 58) Z. L. Wu, M. Moshe, J. Greener et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 1586.
- 59) C. Keplinger, J.-Y. Sun, C. C. Foo et al., *Science* 2013, 341, 984.
- 60) P. Das, S. Schipmann, J.-M. Malho et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 3738.
- 61) T. Verho, M. Karesoja, P. Das et al., *Adv. Mater.* 2013, 25, 5055.
- 62) P. Das, A. Walther, *Nanoscale* 2013, 5, 9348.
- 63) S. Singh, F. Topuz, K. Hahn, K. Albrecht, J. Groll, *Angew. Chem.* 2013, 125, 3074.
- 64) D. Steinhilber, T. Rossow, S. Wedepohl et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 13780.
- 65) R. Zhang, H. K. Mjoseng, M. A. Hoeve et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 1335.
- 66) M. Hemmelmann, K. Mohr, K. Fischer, R. Zentel, M. Schmidt, *Mol. Pharmaceutics* 2013, 10, 3769.
- 67) J. Gaitzsch, D. Appelhans, A. Janke et al., *Soft Matter* 2014, 10, 75.
- 68) A. C. Rinkenauer, A. Schallon, U. Günther et al., *ACS Nano* 2013, 7, 9621.
- 69) G. Baier, A. Cavallaro, K. Vasilev et al., *Biomacromolecules* 2013, 14, 1103.
- 70) A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling et al., *Nature* 2013, 503, 247.
- 71) J. Zhu, S. Zhang, K. Zhang et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 2297.
- 72) A. Rodriguez-Pulido, A. I. Kondrachuk, D. K. Prusty et al., *Angew. Chem.* 2013, 125, 1042.
- 73) Y. Kim, J. Zhu, B. Yeom et al., *Nature* 2013, 500, 59.
- 74) J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, P. M. Chaikin, *Science* 2013, 339, 936.
- 75) S. Debnath, S. Roy, R. V. Ulijn, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16789.
- 76) X. Huang, M. Li, D. C. Green et al., *Nature Comm.* 2013, 4, 2239.