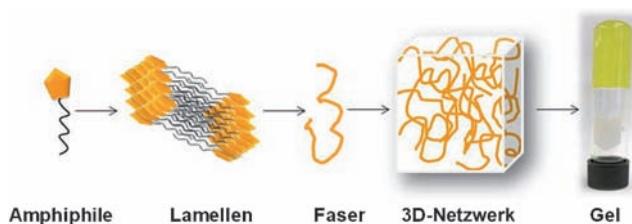


# Flexible Optik: aktuelle Entwicklungen bei molekularen Gelen

George John,\* Swapnil R. Jadhav, Vinod M. Menon und Vijay T. John

Intelligente Materialien · Molekulare Gele ·  
Optische Funktionseinheiten · Selbstorganisation ·  
Selbsttragende Gele

**S**elbstorganisation ist eine attraktive Bottom-up-Strategie für die Entwicklung von funktionellen weichen Materialien der nächsten Generation.<sup>[1]</sup> Molekulare Gele sind eine Klasse von solchen weichen Materialien, die die Aufmerksamkeit von Wissenschaftlern in den unterschiedlichsten Bereichen auf sich gezogen haben. Molekulare Gele sind feststoffartige viskoelastische Materialien, bei denen eine große Menge an Flüssigkeit (Wasser oder organische Flüssigkeit) durch eine sehr kleine Menge nichtpolymerer niedermolekularer Amphiphile immobilisiert ist.<sup>[2]</sup> Die Fähigkeit solcher Amphiphile, Lösungsmittel zu immobilisieren, stammt aus ihrer Neigung zu hierarchischer Selbstorganisation auf der Nanometerskala, bedingt durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen, die dazu führen, dass ein mikroskaliges dreidimensionales (3D) Netzwerk gebildet wird. In dieses Netzwerk sind die Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen, was zur Bildung eines kohärenten Gels führt (Schema 1). Solche Gele sind wegen ihrer nichtpolymeren Natur, ihrer Gel-Sol-Reversibilität, ihrer Fähigkeit, Baugruppen mit großem Seitenverhältnis zu bilden, sowie ihrer Biokompatibilität von besonderem Interesse.



**Schema 1.** Schematische Darstellung der hierarchischen Selbstorganisation von Amphiphilen bei Gelbildungprozessen.

Durch Maßschneidern der amphiphilen Struktur können die molekularen Gele mit diversen funktionellen Eigenschaften versehen werden. Folglich wurden molekulare Gele anders als polymere Gele als intelligente Materialien für ein breites Spektrum an Anwendungen eingesetzt, z.B. in den Bereichen Wirkstofftransport, Energie, Lebensmitteltechnologie, Tribologie und Elektronik.<sup>[3–5]</sup> Trotz dieser Möglichkeiten wurde ihr praktisches Potenzial über die biomedizinischen Anwendungen hinaus bis vor kurzem nicht erkannt. Mehrere Faktoren, darunter die mehrstufigen Zugänge zu Gelen, energieintensive Gelbildungsschritte und niedrige Gelstärke, waren die prinzipiellen Hemmnisse für die umfassende Nutzung von molekularen Gelen für industrielle Anwendungen. Dennoch muss die aktuelle Forschung diese Grenzen nach den umfassenden Bemühungen der Gelforscher in den letzten zehn Jahren überwinden, damit molekulare Gele gezielt für die gewünschten großtechnischen Anwendungen entwickelt werden können.

Vor kurzem haben John et al. kostengünstige, umweltfreundliche Zuckergelatoren vorgestellt, die selektiv die Ölphase einer Öl-Wasser-Mischung bei Raumtemperatur gelieren können.<sup>[6]</sup> Die Verwendung eines bei Raumtemperatur phasenselektiven Gelsystems kann ein vielversprechender Ansatz für die Beseitigung von Ölverschmutzungen sein. In einer weiteren interessanten Anwendung – der Katalyse organischer Reaktionen – sind die katalytischen Zentren auf den selbstorganisierten Netzwerken der molekularen Gele und im Flüssigkeitspool vorhanden.<sup>[7]</sup> Der Einsatz von molekularen Gelen in der Katalyse ermöglicht die Feinabstimmung der Leistungsfähigkeit des Katalysators, was bei konventionellen heterogenen Katalysatoren nur schwer zu erreichen ist. In einer weiteren Studie entwickelten Yamanaka et al. Hydrogele aus harnstoff/zuckerkonjugierten Amphiphilen, die effizient in der Gelelektrophorese verwendet werden konnten.<sup>[8]</sup> Mit solchen molekularen Gelen sind einfache Extraktionsprozesse und einzigartige Trennungsmuster möglich, weshalb diese neue Methode die klassischen, auf Agarosegel basierenden Elektrophoresetechniken ersetzen kann. Zudem wurden molekulare Gele für die Entwicklung von lichtsammelnden Materialien, elektronischen Bauteilen, elektrolytischen Gelen für Batterien und vielen anderen intelligenten Materialien verwendet.<sup>[3–5]</sup>

In jüngster Zeit gelang es Sureshan et al., mehrere Einschränkungen molekulärer Gele zu umgehen, was ihre Nut-

[\*] Prof. G. John, S. R. Jadhav

Department of Chemistry

The City College of The City University of New York  
160 Convent Avenue, New York, NY 10031 (USA)

E-Mail: john@sci.ccny.cuny.edu

Homepage: <http://www.sci.ccny.cuny.edu/~john/index.html>

Prof. V. M. Menon

Department of Physics

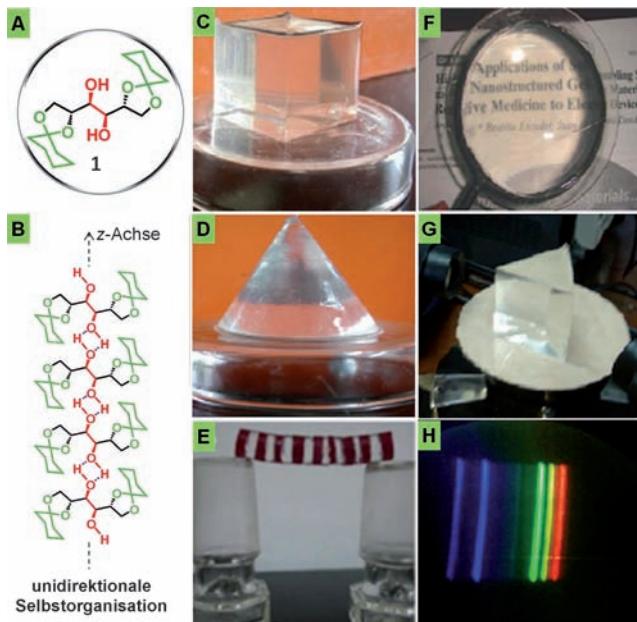
Queens College of the The City University of New York (USA)

Prof. V. T. John

Department of Chemical & Biomolecular Engineering

Tulane University (USA)

zung in Nischenanwendungen in der Photonik ermöglichen sollte.<sup>[9]</sup> Sie beschrieben die Synthese von einfachen zuckerbasierten Amphiphilen, die sie für die Entwicklung von „weichen“ optischen Bauteilen nutzten, wodurch sie die Anwendungsbreite von molekularen Gelen erweiterten. Ihre Amphiphile waren Diketalderivate von Mannitol, d.h., der Diolteil war auf beiden Seiten von Ketalmotiven flankiert (Abbildung 1 A). Da es sich um eine einstufige Synthese mit



**Abbildung 1.** A) Struktur des Gelbildners **1**, aus dem Organogele und optische Bauteile entwickelt wurden. B) Unidirektionale Anordnung von **1** in einem organischen Lösungsmittel. C,D) Aus Pumpenöl-Gel hergestellte selbsttragende Würfel und Kegel. E) Ein selbsttragender Gelzyliner, der durch das Verschmelzen von 17 Pumpenöl-Gelscheiben erhalten wurde. Die Scheiben wurden zur besseren Visualisierung abwechselnd mit Perylen-tetracarbonsäureanhydrid dotiert. F) Eine Plankonvexlinse aus Paraffinöl-Gel. G,H) Ein Prisma aus Paraffinöl-Gel und das Beugungsmuster, das nach der Brechung von weißem Licht beobachtet wurde.

relativ einfacher Reinigung der Produkte handelt, ist auch die Skalierbarkeit gewährleistet. Die Amphiphile erwiesen sich als Superorganogelatoren mit einer durchschnittlichen Mindestgelierungskonzentration von weniger als 0.5 Gew.-%. Die Gele wurden mit üblichen Methoden zur hitzeinduzierten Gelbildung erzeugt: Solbildung durch Erhitzen der Mischung aus Amphiphil und Lösungsmittel und Kühlen des Sols auf Raumtemperatur. Diese Amphiphile neigen zur Selbstorganisation und bilden ein fibrilläres Netzwerk, das die organischen Flüssigkeiten einschließt (Schema 1). Zwei Arten von intermolekularen Kräften – hydrophobe Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen, die zwischen den jeweiligen Ketal- und Diolmotiven bestehen – tragen synergistisch zu einer effizienten Selbstorganisation bei (Abbildung 1 B). Der Beitrag beider Wechselwirkungen zur Gelbildung wurde mit spektroskopischen Analysenmethoden und durch systematische Variation der amphiphilen Struktur gründlich untersucht.

Der interessanteste Aspekt dieses Gelbildungssystems, insbesondere des Cyclohexan-Ketal-Derivats von Mannitol, **1**, ist seine Fähigkeit, Organogele von bemerkenswerter Festigkeit und hoher Elastizität und mit Selbstheilungskräften zu bilden. Die Kombination dieser Eigenschaften gelang bei früheren Systemen auf der Basis molekularer Gele kaum. Die Festigkeit und Elastizität der Organogele wurde durch Gießen der Gele in zahlreiche selbsttragende Formen demonstriert (Abbildung 1 C,D). Die erhöhte Festigkeit dieser Gele kann auf die eingeschränkte konformative Freiheit und eine sehr hohe Neigung zu intermolekularen Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Diese Merkmale bewirken eine hoch geordnete und ausgerichtete Anordnung der Amphiphile in den selbstorganisierten Strukturen, was wiederum Packungsfehler minimiert und die Kohäsionsfestigkeit des Netzwerks erhöht. Die Selbstheilungskräfte wurden durch das Verschmelzen mehrerer Blöcke des Gels zu einer selbsttragenden Stange gezeigt (Abbildung 1 E). Das dynamische Gleichgewicht zwischen freien (gelösten) und ausgerichteten (selbstorganisierten) Amphiphilen scheint in Kombination mit ihrer hohen Affinität zueinander die Selbstheilungskräfte dieser Gele zu verbessern. Ähnliche Designkonzepte – Moleküle mit konformativen Einschränkungen und einer Neigung zu Wechselwirkungen – wurden neuerdings auch genutzt, um starke und selbstheilende Gele zu entwickeln. So setzten Aida et al. auf die sehr hohe Affinität von positiv geladenen Dendrimeren der dritten Generation zu Anionen, um selbsttragende Hydrogele zu entwickeln.<sup>[10]</sup> Die neueste Studie belegt somit, dass solche Konzepte in der Tat eine wichtige Rolle in der Gelbildung spielen und in Zukunft bei der Entwicklung neuer molekularer Gelatoren berücksichtigt werden sollten.

Auf **1** basierende Organogele haben nicht nur außergewöhnliche mechanische Eigenschaften, sondern sind im Fall langketiger Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel auch transparent und im sichtbaren Spektralbereich sehr gut durchlässig (glasartige Brechungssindizes von  $n \approx 1.5$ ). Die Gele weisen eine einzigartige Kombination von Eigenschaften auf, die genutzt wurde, um weiche optische Bauteile wie flexible Linsen und Prismen zu entwickeln, die tatsächlich Objekte vergrößern bzw. weißes Licht brechen konnten (Abbildung 1 F–H). Es wurde die Vermutung geäußert, dass die weiche Natur und die Selbstheilungskräfte dieser Gele den Bauteilen Bruchsicherheit und Kratzfestigkeit verleihen könnten. Ihre Selbstheilungskräfte, ihre Kratzfestigkeit und ihr glasartiger Brechungssindex machen diese Systeme für den Augenschutz und sogar für Intraokularlinsen sehr attraktiv.

Auch wenn in der Arbeit von Sureshan et al. nur makroskopische optische Elemente wie Linsen und Prismen vorgestellt wurden, könnte der wirkliche Vorteil ihrer Forschung in der Realisierung von preiswerten mikrophotonenischen Strukturen liegen. Ein guter Kandidat in diesem Zusammenhang sind die Metamaterialien mit negativer oder nahe null liegender Dielektrizitätskonstanten. Der Bottom-up-Ansatz, der in der Regel bei der Entwicklung von molekularen Gelen genutzt wird, wird es den Wissenschaftlern ermöglichen, die optischen Eigenschaften von Materialien durch das Einbetten von Nanopartikeln (Quantenpunkten oder Metallnanopartikeln) oder Flüssigkristallmolekülen in

diese weichen Materialien einzustellen. Im zweiten Fall würden die Strukturen sogar in ihrer optischen Antwort einstellbar werden. Somit schafft die Verwendung von molekularen Gelen eine völlig neue Möglichkeit zur Herstellung von mikrophototischen Systemen. Darüber hinaus ist diese Herstellungstechnik als preiswerte Bottom-up-Methode viel attraktiver als die ausrüstungintensiven Herstellungstechniken, die derzeit im Einsatz sind.

Die hier vorgestellte Forschung hat nicht nur die molekularen Gele für die Optik nutzbar gemacht, sondern auch die Tatsache bestätigt, dass für molekulare Gele neben den traditionellen biomedizinischen Anwendungen auch neue Einsatzgebiete vorstellbar sind. Sie macht darüber hinaus die zentralen strukturellen Überlegungen deutlich, die für die Entwicklung von selbsttragenden molekularen Gelen erforderlich sind. Allerdings braucht dieser ganz neue Ansatz noch weitere Validierung. Diese Arbeit sollte Anreize für die Entwicklung von neuartigen auf molekularen Gelen basierenden intelligenten Materialien mit den gewünschten Funktionalitäten bieten.

Eingegangen am 10. Oktober 2011  
Online veröffentlicht am 13. Januar 2012

- 
- [1] M. Boncheva, G. M. Whitesides, *MRS Bull.* **2005**, *30*, 736–742.
  - [2] *Molecular Gels* (Hrsg.: R. G. Weiss, P. Terech), Springer, Dordrecht, **2005**.
  - [3] *Edible Oleogels: Structure and Health Implications* (Hrsg.: A. G. Marangoni, N. Garti), AOCS, Urbana, Illinois, **2011**.
  - [4] A. Ajayaghosh, V. K. Praveen, C. Vijaykumar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 109–122.
  - [5] A. R. Hirst, B. Escuder, J. F. Miravet, D. K. Smith, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8122–8139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8002–8018.
  - [6] S. R. Jadhav, P. K. Vemula, R. Kumar, S. R. Raghavan, G. John, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7861–7864; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7695–7698.
  - [7] B. Escuder, F. Rodriguez-Llansola, J. F. Miravet, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1044–1054.
  - [8] S. Yamamichi, Y. Jinno, N. Haraya, T. Oyoshi, H. Tomitori, K. Kashiwagi, M. Yamanaka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10344–10346.
  - [9] A. Vidyasagar, K. Handore, K. M. Sureshan, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8171–8174; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8021–8024.
  - [10] Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2010**, *463*, 339–343.