

Hybride Tensidsysteme mit anorganischen Bestandteilen

Sebastian Polarz,* Steve Landsmann und Alexander Klaiber

Amphiphile · Kolloidchemie · Polyoxometallate ·
Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Tenside sind Moleküle mit großer wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung, da sie häufig in Reinigungsmitteln, als Emulgatoren und zur Herstellung diverser Nanostrukturen verwendet werden. Ihre faszinierenden Eigenschaften in Bezug auf selbstorganisierte Strukturen wie Mizellen oder Flüssigkristalle entstammen ihrem amphiphilen Grundgerüst – eine polare Kopfgruppe verknüpft mit einer hydrophoben Kette. Während die meisten der bekannten Tenside rein organisch sind, entwickelt sich gerade eine neue Tensidfamilie, welche den amphiphilen Charakter mit der erweiterten Funktionalität von Übergangsmetallen kombiniert, z. B. Redox- oder katalytische Eigenschaften sowie Magnetismus. Diese hybriden Tenside weisen aufgrund der einzigartigen Größe und der elektronischen Eigenschaften der metallhaltigen Teile auch neuartige Merkmale in der Selbstorganisation auf.

1. Einleitung

Tenside (SURFs; aus dem Englischen „surfactants“) stellen eine Unterklasse von großem Interesse der sogenannten amphiphilen Spezies dar. Sie zeichnen sich durch einen speziellen Aufbau mit Dipolcharakter aus, da zwei Bestandteile mit erheblich unterschiedlichen Lösungsmittelkompatibilitäten in einem Molekül vereint werden. Die einfachsten Tenside bestehen aus einer hydrophilen Kopfgruppe, die an eine hydrophobe Alkylkette angebunden ist. Dieses einzigartige Merkmal ist verantwortlich für das bekannte Verhalten bezüglich Selbstorganisation und in zahlreichen Anwendungen.^[1] SURFs werden im Multitonnen-Maßstab als Waschmittel, in Kosmetika, als Emulgatoren und als Phasentransferkatalysatoren eingesetzt.^[2] Die Nanowissenschaften hätten außerdem ohne Tenside nicht eine so rasante Entwicklung nehmen können, angesichts ihrer Fähigkeit, Phasen mit hohem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis wie Nanopartikel oder nanoporöse Materialien zu stabilisieren.^[3]

Das Selbstorganisationsverhalten von SURFs ist konzentrationsabhängig (Abbildung 1) und wurde umfangreich in Wasser untersucht: Zu Beginn besetzen einzelne Tensidmoleküle die Grenzfläche zwischen Wasser und Luft, bis

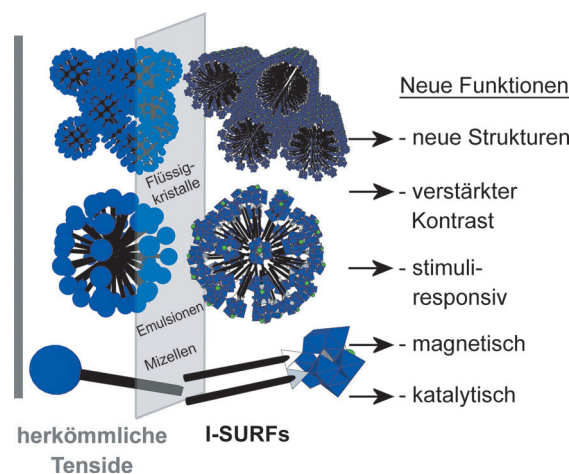


Abbildung 1. Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen anorganischen (I-SURFs) und gewöhnlichen, rein organischen Tensiden.

diese dicht gepackt ist. Bei höherer Konzentration findet eine supramolekulare Strukturveränderung statt, und Mizellbildung kann beobachtet werden. Die hydrophilen Kopfgruppen befinden sich in der Mizelle-Wasser-Grenzfläche, und die hydrophoben Reste zeigen nach innen.

Einige noch gültige Theorien zur Mizellbildung wurden von Israelachvili vor über 40 Jahren aufgestellt.^[4] Die Art der Aggregate, die bei mittleren Konzentrationen beobachtet werden, wird vom Packungsparameter bestimmt, einer cha-

[*] Prof. Dr. S. Polarz, Dr. S. Landsmann, A. Klaiber
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz
78457 Konstanz (Deutschland)
E-Mail: sebastian.polarz@uni-konstanz.de
Homepage: <http://cms.uni-konstanz.de/polarz/>

rakteristischen Größe, die von der Form des einzelnen Tensidmoleküls abhängt. Zum Beispiel haben Tenside mit langen Köpfen und kurzen Ketten einen kleinen Packungsparameter ($< 1/3$) und die Form eines Kegels. Deshalb tendieren diese Tenside dazu, Strukturen zu bilden, die sich durch eine starke Krümmung auszeichnen, wie Kugelmizellen. Bei höherer Konzentration kann man sogar die Bildung von Mesophasen oder lyotropen Flüssigkristallen (LLCs) induzieren. Bisher ist eine große Vielfalt von mehr oder weniger komplexen LLC-Phasen bekannt, abhängig von der Komplexität der Tensidstruktur.^[4]

Praktisch alle Tenside, die in technologischen Zusammenhängen verwendet werden, sind organischer Natur mit Kopfgruppen wie Ammonium (kationisch), Oligoethylen-glycol (neutral) oder Carboxylat (anionisch), um nur einige Beispiele zu nennen. Aus diesem Grund erscheint es sehr vielversprechend zu sein, Tenside mit den erweiterten Eigenschaften auszustatten, die charakteristisch für Übergangsmetallionen sind (z.B. verschiedene Redoxzustände, magnetisches Moment, katalytische Aktivität usw.; Abbildung 1). Folglich können Tenside mit anorganischen Bestandteilen (I-SURFs) zur großen Klasse der Metallomesogene gezählt werden.^[5] Der Begriff Metallomesogene wurde erstmals von Bruce et al. für molekulare Spezies verwendet, die flüssigkristalline (LC) Phasen bilden können, ausgehend von Komplexen als Bausteine.^[6] In den meisten seiner frühen Arbeiten konzentrierte er sich auf Systeme mit thermotropen LC-Eigenschaften, zum Beispiel stäbchen- oder plättchenförmige Metallkomponenten.^[7] Mittlerweile können auch einige metallhaltige Polymere und sogar anorganische Partikel, die LC-Phasen bilden, und manche Suprakristalle zu den Metallomesogenen gezählt werden.^[8] Es sollte ebenfalls erwähnt werden, dass metallgesteuerte Selbstanordnung eine große Rolle in heutigen Forschungsfeldern wie Koordinationspolymere, Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs),^[9] konjugierte metallhaltige Polymere^[10] oder Metallodendrimere^[11] spielt.

Hier richten wir den Fokus auf die Herausstellung einiger der wichtigsten und jüngsten Entwicklungen auf dem Feld der Tensidsysteme mit anorganischen Bestandteilen. Besonders auf molekulare Systeme, die sich durch einen ausgeprägten Dipolcharakter auszeichnen und Selbstorganisationsphänomene in Gegenwart von Lösungsmitteln zeigen (lyotropes Verhalten). Es gibt derzeit zwei Ansätze, um Tenside mit (Übergangs)Metalleinheiten auszustatten (Schema 1). Die einfachste Methode wird in Abschnitt 2 beschrieben. Sie verwendet konventionelle Spezies mit metallhaltigen Gegenionen (Typ I). Es ist jedoch sehr viel anspruchsvoller und erstrebenswerter, die Metalleinheit fest in das Tensid einzubinden (Typ II), was in Abschnitt 3 diskutiert wird.

2. Tensidsysteme mit metallhaltigen Gegenionen (Typ I)

Es ist offensichtlich, dass anionische Tenside mit Metallkationen als Gegenionen das denkbar einfachste I-SURF-System darstellen.^[12] Die ersten Beispiele für I-SURFs (Typ I) wurden 1989 von Mirnaya et al. vorgestellt, als die



Sebastian Polarz, geboren 1974 in Bielefeld, erhielt 1999 sein Diplom von der Universität Bielefeld und promovierte 2001 mit einer Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. M. Antonietti am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Prof. G. A. Ozin in Kanada begann er 2003 seine akademische Karriere als Emmy-Noether-Gruppenleiter in Zusammenarbeit mit Prof. M. Driess (Ruhr-Universität Bochum; TU Berlin). 2007 folgte er dem Ruf auf einen Lehrstuhl für funktionelle anorganische Materialien an der Universität Konstanz.

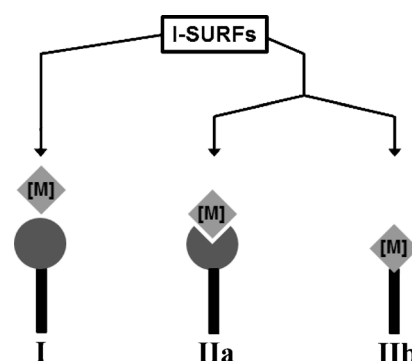


Steve Landsmann studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und erhielt 2007 sein Diplom. Nach einem Forschungsaufenthalt an der Technischen Universität Eindhoven in der Gruppe von Prof. Ulrich S. Schubert promovierte er in der Arbeitsgruppe von Prof. Sebastian Polarz. Sein Thema waren Tenside mit Polyoxometallat-Kopfgruppen.



Alexander Klaiher studierte Chemie an der Universität Konstanz, wo er 2011 seinen Bachelor-Abschluss erhielt. Aktuell fertigt er seine Masterarbeit auf dem Gebiet der POM-I-SURFs in der Gruppe von Prof. Polarz an.

LC-Bildung von Alkalimetall-Alkylcarboxylat-Schmelzen ($M(\text{OOC}_n\text{H}_{2n+1})$) entdeckt wurden.^[13] Verwandte Systeme mit Erdalkalimetallen konnten durch die Verwendung organisch modifizierter Sulfonate erhalten werden.^[14] Aber auch kationische oder neutrale Tenside kombiniert mit Metallen



Schema 1. Klassifizierung verschiedener Typen von Tensiden mit anorganischen Bestandteilen [M]. I) elektrostatische Wechselwirkung zwischen Tensid und [M]; IIa) koordinative Wechselwirkung zwischen Kopfgruppe und [M]; IIb) kovalente Verknüpfung/[M] als Kopfgruppe.

sind einen Blick wert. Die Wechselwirkung des kationischen SURF Cetyltrimethylammonium mit anionischen Silicatspezies führte zur Entwicklung von geordneten mesoporösen Materialien über synergistische Coasoziation („synergistic co-assembly“).^[15] Mittlerweile sind zahlreiche Beispiele zur Herstellung von verschiedensten mesoporösen Metalloxidmaterialien mithilfe von Tensidphasen als Templaten bekannt.^[3a,16] Eine weitere interessante Idee ist es, anionische Metallspezies wie Palladate, Aluminate usw. mit kationischen Tensiden und im Besonderen mit ionischen Flüssigkeiten,^[17] also tensidähnliche molekulare Systeme mit großen kationischen Kopfgruppen, zu kombinieren. Die meisten Beispiele hierzu konzentrierten sich auf katalytische Aktivität oder elektrochemische Anwendungen anstatt auf Selbstanordnung.^[18]

Einige spektakuläre Ergebnisse, die besondere Aufmerksamkeit verdienen, wurden durch die Verwendung von sogenannten Polyoxometallaten (POMs) als Gegenionen für kationische Ammoniumtenside erhalten.^[19] POMs bestehen aus mehrkernigen Metalloxideinheiten $[MO_x]$ und sind bekannt für ihre interessanten katalytischen und magnetischen Eigenschaften.^[20] Die am besten untersuchte Klasse der POMs sind die Heteropolyanionen mit Keggin- $([XM_{12}O_{40}]^{n-})$ oder Wells-Dawson-Struktur $([X_2M_{18}O_{62}]^{n-})$ mit $M = W, Mo$ und $X \cong$ Zentralatom mit tetraedrischer Koordination, z.B. P^V . Komplexere Verbindungen können mit Isopolyanionen ohne Zentralatom erhalten werden. Müller et al. berichteten zum Beispiel in einer Reihe von bahnbrechenden Arbeiten, dass das Wachstum von nanoskaligen POM-Clustern durch die partielle Reduktion, z.B. von Mo^{VI} zu Mo^V -Spezies, erreicht werden kann.^[21] Aufgrund der riesigen Zahl an Verbindungen, die zur Klasse der Polyoxometallate gehören (vermutlich sind es einige Tausend), würde es den Rahmen dieses Kurzaufsatzes sprengen, einen ausgiebigen Überblick über das POM-Gebiet zu geben.^[20a] Jedoch sind hybride POM-SURF-Systeme exzellente Beispiele für tensidverkapselte Cluster („surfactant-encapsulated clusters“, SECs). Kurth und Mitarbeiter erhielten SECs durch Ersetzen der Gegenionen anionischer Molybdovanadat-POMs durch kationische Ammoniumtenside mit langen Alkylketten.^[19b,22] Hierbei wurde beobachtet, dass die Alkyl-

ketten eine dichte Packung einnehmen, was zu der Vermutung führte, dass es eine kompakte Hülle um das POM gibt. Die Tensidhülle verbessert die Stabilität des umschlossenen POMs und dessen Löslichkeit in unpolaren, aprotischen organischen Lösungsmitteln. Darüber hinaus wurde das Selbstanordnungsverhalten genau untersucht. Durch die Langmuir-Blodgett (LB)-Methode^[23] abgeschiedene SECs bilden hochgeordnete und homogene Filme, welche nach Verdampfen des Lösungsmittels geordnete 2D-Strukturen bilden.

Unsere Gruppe präsentierte 2001 ein einzigartiges System, das später von Cronin et al. „wiederentdeckt“ wurde.^[19c,24] Riesige, donutförmige POMs wurden mit kationischen Tensiden mit je zwei Alkylketten umgesetzt. Es wurde festgestellt, dass das Tensid exklusiv an der Peripherie der anorganischen POM-Cluster bindet (Abbildung 2) und dadurch eine neue Spezies mit besonderen, quadrupolar-amphiphilen Eigenschaften entsteht (hydrophiler harter anorganischer Kern und hydrophobe weiche organische Hülle), welche dann eine kolumnare flüssigkristalline Phase bildet. Weiterhin wurde gezeigt, dass das anorganische Gerüst dem System zusätzliche katalytische Eigenschaften verleiht.

Eine wichtige Erweiterung des SEC-Ansatzes wurde durch Kombination der Tensidverkapselung mit einer kovalenten Modifizierung des POM-Clusters erreicht. Diese neuartigen Systeme sind unter tensidverkapselten, organisch modifizierten Polyoxometallaten („surfactant-encapsulated organically grafted polyoxometalates“, SEOPs) bekannt, für die Wu et al. den Weg bereiteten.^[25] Sie statteten ein Mn-Anderson-POM mit stimuliresponsiven Einheiten wie Azobenzolgruppen aus, um intelligente selbstorganisierende Strukturen zu erhalten (Abbildung 3). Das Selbstanordnungsverhalten wird durch Lichtbestrahlung gesteuert, was zur Umbildung der Wasserstoffbrücken führt. UV-Bestrahlung (365 nm) führt zur reversiblen Umwandlung der faserigen Morphologie des SEOPs (mit Azobenzoleinheiten in *trans*-Konfiguration) zu sphärischen Aggregaten. Das beschriebene „intelligente“ Verhalten kann durch Variation der kovalent gebundenen organischen Reste des SEOPs verändert werden. Entsprechend wurden ein SEOP mit thermoresponsiven Eigenschaften für ein Adenin-modifiziertes

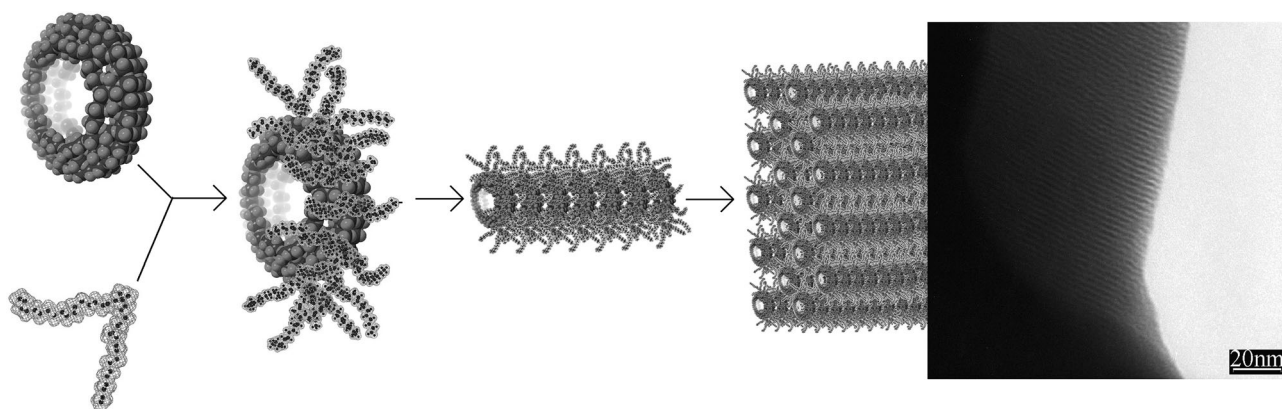


Abbildung 2. Selbstorganisation eines riesigen scheibenförmigen POMs (mit 176 Mo-Atomen) durch elektrostatische Bindung von Dioctadecyldimethylammonium als kationisches Tensid; Mechanismus und TEM-Aufnahme. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [19e]. Copyright 2001, Wiley VCH.

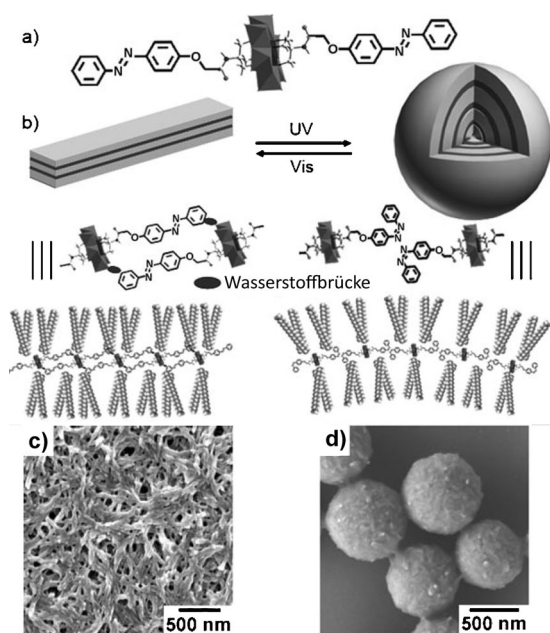


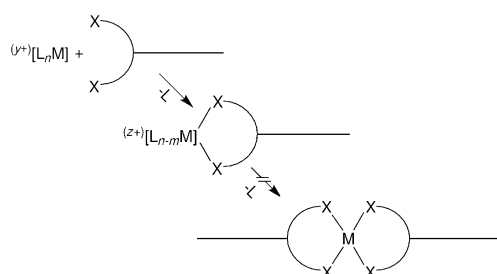
Abbildung 3. a) Struktur des mit Azobenzol modifizierten Mn-Anderson-POM-Clusters. b) Schema der lichtinduzierten Selbstorganisation. SEM-Bilder vor (c) und nach Bestrahlung (d). Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [25]. Copyright 2010, Wiley VCH.

POM^[26] sowie ein SEOP, welches auf elektrische Reize reagiert, beschrieben, bei dem Ferrocen-Einheiten verankert wurden.^[27] Ähnliches erwähnen einige neuere Arbeiten, die die Bildung interessanter Strukturen durch Reaktion von Tensiden mit metallhaltigen Polyelektrolyten oder Koordinationspolymeren beschreiben.^[28]

3. Metalle als integraler Bestandteil der I-SURF-Kopfgruppe

3.1. I-SURFs mit organischen Liganden (Typ IIa)

Der Zugang zu Tensiden mit einem Metallzentrum in der Kopfgruppe ist auf den ersten Blick sehr einfach. Die Grundidee ist, ein geladenes Metallkomplexfragment an einen organischen Chelatliganden zu koordinieren, der mit einer langen hydrophoben Kette modifiziert ist (Schema 2). Auf den zweiten Blick wird jedoch klar, dass dieser Ansatz



Schema 2. Typische Syntheseroute zu I-SURFs mit organischen Liganden, die lange Kohlenwasserstoffketten tragen (L = Ligand; M = Metallzentrum; X = Donor).

ziemlich anspruchsvoll ist. Schwierigkeiten bereitet die aufwendige Herstellung unsymmetrischer molekularer Spezies. Die Synthese der benötigten organischen Liganden kann sehr mühsam sein, und das Anbinden von nur einer Kohlenwasserstoffkette kann sich als schwierig erweisen. Darüber hinaus ist eine weitere Reaktion des Metallzentrums mit einem zweiten Liganden generell nicht erwünscht, da dies zu Substanzen mit geringerem dipolaren und erhöhtem hydrophoben Charakter führt (Schema 2). Ausnahmefälle treten auf, wenn die Koordinationsgeometrie des Metalls eine Orientierung aller hydrophoben Seitenketten in eine Richtung ermöglicht.^[29] Somit ist vorteilhaft, wenn das Metallzentrum eine niedrige Koordinationszahl bevorzugt oder der Ligand eine hohe Zähigkeit aufweist.

Einige Beispiele, die immer noch eng mit I-SURFs von Typ I verwandt sind, wurden von Bruce et al. vorgestellt.^[30] Sie geben an, dass der Austausch eines labilen Liganden in oktaedrisch koordinierten Komplexen gegen ein langkettiges Amin zu Tensidspezies führt; allerdings wurde die M-N-Bindung in Wasser schnell gespalten. Le Moigne et al. haben komplexere Liganden verwendet, die Kronenether-Einheiten zur Metallbindung mit dem Tensid-Design verbunden (Abbildung 4 a).^[31] Ein ähnliches Tensidsystem und sein Selbst-

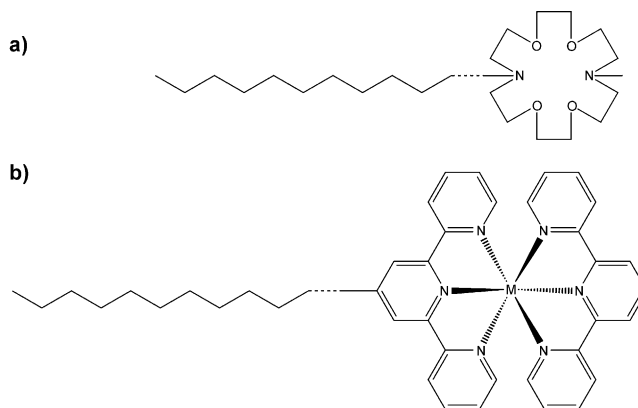


Abbildung 4. Zwei verschiedene Chelatliganden, verwendet für I-SURFs vom Typ IIa. a) Tensid mit Kronenether-Kopfgruppe (vor Metallkoordination).^[31] b) I-SURF mit Bipyridin-Kopfgruppe.^[33]

organisationsverhalten wurde von Neve et al. vorgestellt.^[32] Diese Veröffentlichung ist erwähnenswert, da die Autoren ihre Ag^+ -haltigen Tenside erfolgreich durch eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse charakterisieren konnten (Abbildung 5), was nur sehr selten für SURF-Systeme möglich ist.

Später führten Bruce und Mitarbeiter Bipyridinderivate und verwandte Substanzen als Liganden für die Synthese von I-SURFs vom Typ IIa ein.^[33,34] Ein beeindruckendes Beispiel ist der in Abbildung 4 b gezeigte Bis(terpyridin)-Komplex.^[33] Ein Tensid mit zwei Seitenketten und einem Vanadylkation als magnetisches Übergangsmetallzentrum wurde von Swager et al. präsentiert.^[35] Binnemans et al. tüftelten an Synthesen für lanthanoidhaltige Tenside. Sie stellten maßgeschneiderte siebenzählige Liganden vor, die das Metallion umschließen.^[12b,36]

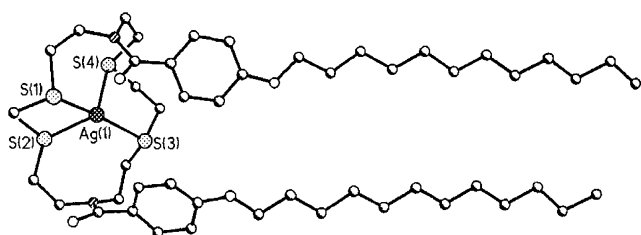


Abbildung 5. Struktur eines Ag^+ -haltigen I-SURF vom Typ IIa im Festkörper. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [29]. Copyright 1996, Wiley-VCH.

Die meisten der genannten Veröffentlichungen konzentrieren sich auf die Synthese der Tensidmoleküle und ihre Untersuchung in Bezug auf Selbstorganisation (thermotrop und lyotrop). Eines der ersten Beispiele, das auf die erweiterten Eigenschaften von I-SURFs hinweist, wurde in einer inspirierenden Arbeit von Matyjaszewski et al. präsentiert.^[37] Die Autoren stellten dreizählige Stickstoffliganden her, die mit einer langen Alkylketten modifiziert wurden. Nach Koordination an Cu^I war es möglich, dieses I-SURF für die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP) zu verwenden.

3.2. I-SURFs mit anorganischen Resten als Kopfgruppe (Typ IIb)

Tenside mit rein anorganischen Kopfgruppen (Schema 1; Typ IIb) sind viel seltener, und die ersten Beispiele wurden erst vor kurzem publiziert. Das Anbinden von mehrkernigen Übergangsmetallhaltigen Resten an Alkylketten ist sehr schwierig aufgrund der Empfindlichkeit vieler M-X-Bindungen ($\text{X} = \text{C}, \text{O}, \text{N}$) gegenüber Hydrolyse. Natürlich würde mit der Abspaltung der Alkylkette auch der amphiphile Charakter verschwinden. Allerdings lieferten aktuelle Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Polyoxometallate (POMs) einige höchst innovative wasserstabile Tensidspezies, und es wurden einige interessante Studien zu deren Selbstanordnung veröffentlicht.^[38]

Ein frühes amphiphiles POM-System, ausgehend von einem Trisalkoxo-modifizierten Mn-Anderson-POM, wurde von Cronin und Liu et al. vorgestellt.^[39] Eine Alkylkette wurde auf jeder Seite eines $[\text{MnMo}_6\text{O}_{24}]$ -Clusters durch Amidbindungen angebracht. Es wurde gezeigt, dass sich das amphiphile System zu großen Vesikeln anordnet (Abbildung 6). Dies war das erste Beispiel für eine vesikelartige Anordnung von POM-Amphiphilen. Allerdings hat das genannte System zwei Nachteile: Das Amphiphil ist wegen der sperrigen TBA-Gegenionen unlöslich in Wasser. Deshalb findet eine Selbstanordnung nur durch Zugabe signifikanter Mengen an Acetonitril statt. Darüber hinaus ist die Geometrie des Amphiphils ungünstig in Bezug auf den idealen Dipolcharakter eines Tensids, da die hydrophoben Seitenketten symmetrisch auf beiden Seiten der Kopfgruppe angebracht sind. Als Konsequenz müssen die Ketten stark gebogen werden, um eine Vesikelstruktur zu bilden. Dies erschwert die Bildung des Vesikels, und der Selbstorganisationsprozess dauert im Vergleich zu klassischen Tensiden sehr lange

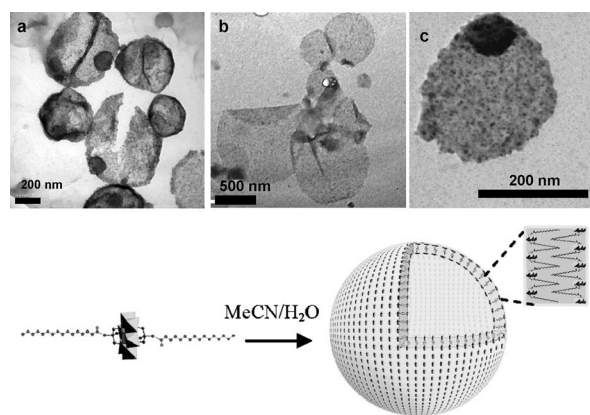


Abbildung 6. Vesikelbildung des Mn-Anderson-POM-I-SURF in einer Acetonitril-Wasser-Mischung; TEM-Bilder und Bildungsmechanismus. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [39]. Copyright 2008, American Chemical Society.

(57 Tage um den Gleichgewichtszustand zu erreichen). Dennoch ist es für ein Amphiphil mit dieser Geometrie günstiger, sich in apolaren Medien zu inversen Aggregaten anzuordnen.^[40] Diese inversen Vesikel mit relativ geringer Polydispersität wurden auch gefunden. Die Länge des Alkylrests hat keinen großen Einfluss auf den Selbstanordnungsprozess. Jedoch verändert sich die Vesikelgröße je nach Polarität des Lösungsmittels.

Ein weiteres bemerkenswertes POM-Tensid wurde von der Gruppe um Wang 2010 vorgestellt. Ein V_3 -überdachtes Dawson-POM wurde mit einer ATRP-Initiatoreinheit ausgestattet und als Auslöser für eine Styrol-Polymerisation verwendet.^[41] Anschließend wurden die TBA-Gegenionen durch Protonen ersetzt. Die DMF-Lösung wurde trüb, was die zunehmende Amphiphilie des POM-PS-Bestandteils anzeigte. Die POM-PS-Amphiphile ordnen sich zu inversen Vesikeln mit einem mittleren Durchmesser von 166 nm an. Die Aggregate bestehen aus einer hellen Hülle, einem dunklen Kern und einem dünnen dunklen Ring zwischen dem Kern und der Hülle. Die Vesikel weisen eine Doppelschichtmembran auf, bei der die POM-Cluster in der Mitte der Membran lokalisiert sind. Die berechnete Dicke der Membran beträgt 64 nm, was ein riesiger Wert für Doppelschichtmembranen ist.^[42]

Das besondere Anliegen unserer Gruppe ist es, POMs als integralen Bestandteil eines Tensids zu verwenden. Ein lakunares Wolframat vom Keggin-Typ, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, konnte durch Anbringen zweier langer Alkylketten modifiziert werden (Abbildung 7).^[43] Dieses System erfüllt alle Schlüsselkriterien eines Amphiphils. Es kann verwendet werden, um Mizellen, Flüssigkristalle und sogar sehr stabile Emulsionen zu bilden. Allerdings wurde auch entdeckt, dass sich einige einzigartige Merkmale für das neue Tensidsystem abzeichnen, die über die bekannten Eigenschaften herkömmlicher organischer Tenside hinausgehen (Abbildung 1). Es gibt einen großen Unterschied in der Elektronendichte zwischen der Kopfgruppe mit 11 W-Atomen und der Seitenkette $(\text{CH}_2)_n$ ($n = 12\text{--}20$). Dies führt zu einem natürlichen Kontrast für zahlreiche Analysemethoden wie TEM und ebenfalls für Streumethoden. Die selbstangeordneten Strukturen können

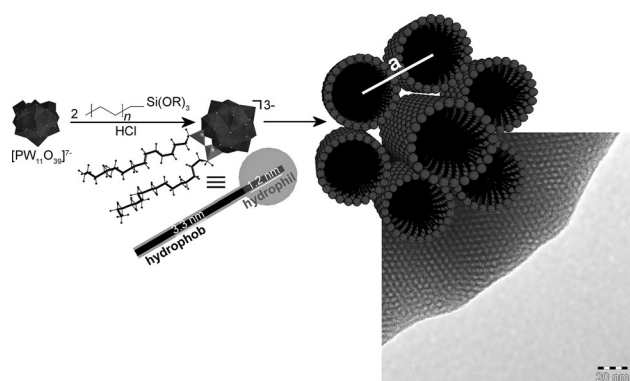


Abbildung 7. Synthese und LLC-Bildung eines anionischen I-SURFs mit einer $[PW_{11}O_{39}]^{3-}$ -Kopfgruppe. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [43]. Copyright 2010, American Chemical Society.

somit präzise beobachtet werden. So konnte die Bildung einer Monoschicht an der Luft-Wasser-Grenzfläche durch GIXRD verfolgt werden.^[44] Die beobachteten supramolekularen 2D-Strukturen, die sich an der Luft-Wasser-Grenzfläche bildeten, waren das erste Beispiel für die Aufklärung der Packung von hydrophilen Kopfgruppen und nicht von hydrophoben Seitenketten. Deshalb stellen $[PW_{11}O_{39}]$ -Verbindungen wertvolle Modellsysteme in der Tensidforschung dar.^[44] Weiterhin konnten wir zeigen, dass das $[PW_{11}O_{39}]$ -Tensid mit H^+ als Gegenion zwei Funktionen gleichzeitig erfüllen kann: Zum einen wirkt es als Emulgator, zum anderen als Polymerisationskatalysator.^[43,45] Es ist offensichtlich, dass auch die restlichen Teile von POM-Tensiden modifiziert werden können. Diese Teile sind das Gegenion der negativ geladenen Kopfgruppe, die hydrophobe(n) Kette(n) oder die Kopfgruppe selbst. Wir haben in einer neueren Publikation gezeigt, dass bereits die Modifikation der organischen Kette zu unerwarteten und neuen Tensideigenschaften führt.^[46] Es wurde unter anderem ein bipolares, Bola-förmiges Tensid (Abbildung 8a) hergestellt. Dieses Tensid bildet zum heutigen Zeitpunkt eines der kleinsten Monoschichtmembran(MLM)-Vesikel in

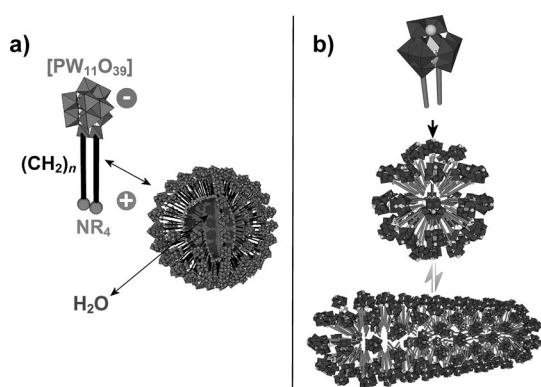


Abbildung 8. a) Ein bipolares $[PW_{11}O_{39}]$ -Tensid und seine Organisation zu sehr kleinen Monoschichtvesikeln. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [46]. Copyright (2012) Nature Publishing. b) Mizellbildung von Dimetall-POM-I-SURFs und das reversible elektrochemische Schalten von sphärischen zu stäbchenförmigen Mizellen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [48]. Copyright 2012, Wiley-VCH.

Wasser aus (Durchmesser 15 nm), verbunden mit einer extrem niedrigen kritischen Aggregationskonzentration (CAC) von nur $3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Diese CAC liegt sogar unter den Werten für nichtionische polymere Detergenzien.^[47] Inzwischen haben wir erste Schritte unternommen, das $[PW_{11}O_{39}]$ -Tensidsystem weiter zu untersuchen. Die chemische Komplexität der Kopfgruppe kann durch die Einführung eines zweiten Übergangsmetalls weiter gesteigert werden.^[48] Wir konnten zeigen, dass die Synthese einer Kopfgruppe mit Ruthenium als zweites Metall möglich ist. Über die typischen Tensideigenschaften hinaus werden infolge der speziellen anorganischen Kopfgruppe einige einzigartige Eigenschaften beobachtet: Im Unterschied zu bekannten Tensiden kann die Ladung der Kopfgruppe wegen der Redoxaktivität der verknüpften Redoxsysteme $Ru^{II/III/IV}$ und $W^{V/VI}$ reversibel gemäß $(-1) \rightleftharpoons (-2) \rightleftharpoons (-3) \rightleftharpoons (-4)$ geschaltet werden. Zum ersten Mal war es möglich zu untersuchen, wie sich eine systematische Variation der Kopfgruppe auf das Selbstorganisationsverhalten auswirkt. Wir zeigten durch Kombination von Analysetechniken wie Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Ultrazentrifugation, dass eine Reduktion einen Übergang von gewöhnlichen sphärischen zu stäbchenförmigen Mizellen ergibt (Abbildung 8b). Eine weitere Konsequenz der beschriebenen Redoxchemie ist die Schaltbarkeit des Tensids von dia- (Ru^{II}) zu paramagnetisch (Ru^{III}), was durch EPR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.^[48]

Später haben Liu und Wei ein System mit zwei Oktadecylketten präsentiert, die durch Esterbindungen auf zwei gegenüberliegenden Seiten eines Pentaerythritol-modifizierten Hexavanadats mit Lindqvist-Struktur verankert wurden.^[49] Es ist bemerkenswert, dass sich die Fluoreszenzeigenschaften dieses Amphiphils durch den Austausch des Gegenions des POMs von TBA zu H^+ oder Na^+ ändert. Die ursprüngliche Emission entstammt wahrscheinlich einem Ligand-zu-Metall-Charge-Transfer-Zustand.^[50] Darüber hinaus erhöht die Selbstanordnung des Amphiphils in Wasser die Fluoreszenzintensität. Dank der verbesserten Stabilität gegen Photobleichen war es möglich, die selbstangeordneten Strukturen mithilfe von Fluoreszenzmikroskopie zu untersuchen. Weiterhin kann dieses System als hocheffizienter Emulsionskatalysator für die Oxidation von Thiophen mit Wasserstoffperoxid verwendet werden.^[51] Es ist ebenfalls möglich, das Hexavanadat-Ion mit alternativen, funktionelleren organischen Gruppen zu modifizieren. Hill et al. beschrieben die Einführung von Pyreneinheiten über Amidbindungen.^[52] Ihre Amphiphile ordnen sich zu vesikelartigen Strukturen an. Es wurde gezeigt, dass die Eigenschaften des Gegenions die supramolekulare Packung der Vesikel beeinflussen: Je hydrophober das Gegenion, desto dichter ist die Packung der Vesikel. Das Fluoreszenzspektrum des I-SURFs wurde daraufhin von der Pyren-Excimer-Emission dominiert.

Cronin et al. entwickelten ein weiteres interessantes Bola-förmiges POM-I-SURF-System.^[53] Zwei V_3 -überdachte Dawson-POMs wurden mit verschiedenen organischen Linkern verbunden. Das resultierende hantelförmige Molekül zeigt eine einzigartige Selbstorganisation zu MLM-Vesikeln in Wasser-Aceton-Mischungen, was sehr unüblich für Bola-förmige Tenside mit so geringem organischem Anteil ist. Normalerweise sind solch kurze hydrophobe organische

Linker nicht in der Lage, den kompletten Raum zwischen den zwei hydrophilen Kopfgruppen zu füllen.

Die Gruppe um Liu erweiterte die Zahl hantelförmiger Systeme und studierte deren Selbstanordnungsverhalten genauer.^[54] Sie konnten die Größe eines Bola-förmigen Tensids auf Basis eines Dawson-POM durch Verwendung eines Bipyridin-Linkers auf 4.7 nm steigern. Es wurde weiterhin das Selbstanordnungsverhalten an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht. Alle beschriebenen Bola-förmigen Tenside bilden LB-Monoschichten, jedoch hängt die Anordnung der Monoschicht stark von der Hydrophobie des Linkers ab. Die stabilste LB-Monoschicht wurde vom POM mit Bipyridin-Linker gebildet, was mit einer zusätzlichen π - π -Wechselwirkung der Bipyridine begründet wird, die diese Strukturen stabilisiert.^[55]

Alle oben genannten Vorstufensysteme enthalten hydrophile Kopfgruppen kombiniert mit hydrophoben Alkylresten. Aus diesem Grund fragten wir uns, ob die Herstellung eines inversen I-SURFs mit einem metallorganischen Oxocluster als Kopfgruppe möglich ist. Wir konnten erfolgreich eine Substanz herstellen, die einen Alkyl-Alkoxy-Zink-Cluster trägt, verknüpft mit zwei Polyethylenglycol-Ketten als polare Reste. (Abbildung 9).^[56] Interessanterweise zeigt dieses neue metallorganische Amphiphil Selbstanordnung über etliche Längenskalen. Zuerst bilden die Dimere lamellare Phasen durch Mikrophasentrennung der hydrophoben Oxocluster-Einheiten und der polaren PEG-Ketten aus. Dies wurde durch Polarisationsmikroskopie, SAXS und TEM nachgewiesen.^[56] In apolaren Lösungsmitteln wie Toluol kommt es zum Aufquellen der hydrophoben Domänen, und eine weitere Strukturierung findet statt, überraschenderweise zu Kugeln relativ einheitlicher Größe. Anschließend bilden diese Kugeln eine dichteste Packung, die sich aufgrund der Dimension der einzelnen Kugeln (200 nm Größe) wie ein optisches Gitter verhält, das sichtbares Licht beugt. Dies führt zu einem blauen Farbeindruck (Abbildung 9), obwohl das System kein Chromophor enthält. Im Vergleich zu herkömmlichen Amphiphilen unterscheidet sich das beschriebene System auch durch eine zweite mögliche Funktion: die Verwendung als ZnO-Vorstufe.^[56] Es konnte tatsächlich bimo-

dales, makro- und nanoporöses ZnO direkt aus nanostrukturiertem Gel hergestellt werden. Die Morphologie des resultierenden ZnO war direkt abhängig von der Morphologie der $[\text{MeZnOPEG}]_2$ -Phase.

4. Schlussfolgerung

Dieser Kurzaufsatz behandelt verschiedene Strategien, um Tenside mit metallhaltigen Kopfgruppen zu erhalten, und stellt einige der beeindrucktesten Literaturbeispiele vor. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, die klassischen Tensideigenschaften zu erweitern (Abbildung 1). Trotzdem kann die Synthese gewünschter I-SURFs eine Herausforderung sein, und es gibt bisher nur wenige Beispiele. Ein besonderes Problem hierbei ist die Notwendigkeit, unsymmetrische Moleküle herzustellen, bevorzugt mit ausgeprägt dipolarem Charakter. Die Besonderheit von I-SURFs ist gegeben durch potenzielle synergistische Eigenschaften.

Synergie bedeutet, dass ein System mit zwei (oder mehr) Komponenten Fähigkeiten entwickelt, die keine der einzelnen Komponenten auszeichnen. Darüber hinaus sind die neuen Eigenschaften mehr als eine lineare Kombination, was sie sehr schwer vorhersehbar oder gar planbar macht. Deshalb gibt es in der (Material)Chemie nur sehr wenige Beispiele für Synergie.^[57] In diesem Zusammenhang ist es bemerkenswert, dass die meisten der hier vorgestellten I-SURFs einige absolut unerwartete Eigenschaften aufweisen, die als Ergebnis eines synergistischen Effektes interpretiert werden können. In den meisten vorgestellten Beispielen treten einzigartige Strukturen auf, die durch Selbstorganisation gebildet werden. Diese herausragende Eigenschaft von I-SURF-Systemen könnte zusätzlichen oder zumindest modifizierten Wechselwirkungen zwischen Tensidmolekülen geschuldet sein. Während für gewöhnliche Mesophasen Wechselwirkungen wie Dispersionskräfte, Wasserstoffbrücken, dipolare Wechselwirkungen und der hydrophobe Effekt berücksichtigt werden müssen, gibt es für I-SURFs weitere mögliche Faktoren, z.B. magnetische Wechselwirkungen. Weiterhin kann nicht ausgeschlossen werden, dass die große

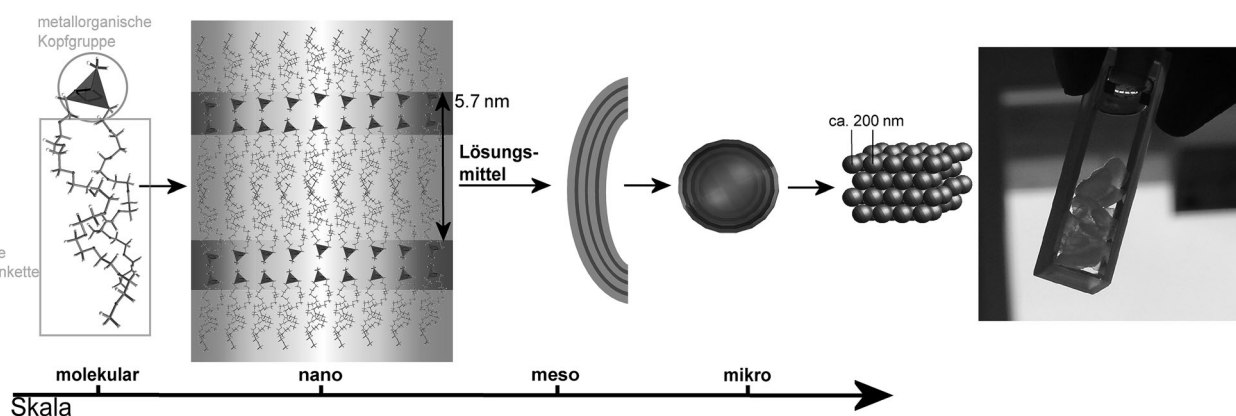


Abbildung 9. Struktur des ersten inversen metallorganischen I-SURFs und dessen Selbstorganisation über mehrere Längenskalen. Rechts: Bilder des finalen Materials. Wiedergabe mit Genehmigung nach Lit. [56]. Copyright 2007, Wiley-VCH.

Ausdehnung der Kopfgruppe und eine eventuelle unsymmetrische Verteilung der Ladungsdichte die Packung solcher hybriden Tenside beeinflusst.

Die Forschung auf dem Gebiet der anorganischen Tenside steht immer noch ganz am Anfang. Das Ziel zukünftiger Studien wird es sein, die Vielfalt der I-SURFs zu erhöhen und ihre einzigartige Selbstorganisationseigenschaften zu verstehen. Darüber hinaus wird die Erforschung potenzieller Anwendungsbereiche wie Katalyse, Wirkstofftransport oder intelligente Materialien neue Perspektiven in der Materialforschung eröffnen.

Eingegangen am 15. April 2013

Online veröffentlicht am 15. November 2013

- [1] R. Nagarajan, E. Ruckenstein, *Langmuir* **1991**, 7, 2934–2969.
- [2] H. Stache, K. Kosswig, *Surfactant Pocketbook*, 3. Aufl., Hanser, München, **1990**.
- [3] a) S. Polarz, B. Smarsly, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, 2, 581–612; b) H. Weller, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, 3, 194–199; c) S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 712–739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 689–714.
- [4] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Elsevier, Oxford, **2011**.
- [5] a) A.-M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 370–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 375–402; b) S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 861–885.
- [6] P. M. Maitlis, D. W. Bruce, R. Dhillon, D. A. Dunmur, F. P. Fanizzi, S. E. Hunt, R. Lelagade, E. Lalinde, R. Orr, J. P. Rourke, N. J. S. Salt, J. P. Stacey, P. Styring, *New J. Chem.* **1990**, 14, 549–551.
- [7] a) T. C. Bedard, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10662–10671; b) D. W. Bruce, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 831–840.
- [8] a) L. Oriol, J. L. Serrano, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 348–369; b) X. H. Liu, D. W. Bruce, I. Manners, *Chem. Commun.* **1997**, 289–290; c) G. R. Whittell, I. Manners, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3439–3468; d) A. S. Sonin, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2557–2574; e) A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 653–664; f) G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2000**, 419–432; g) S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3214–3230.
- [9] a) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112; b) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804; c) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334–2375.
- [10] P. G. Pickup, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1641–1653.
- [11] a) E. C. Constable, *Chem. Commun.* **1997**, 1073–1080; b) G. R. Newkome, E. F. He, C. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1689–1746.
- [12] a) K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4148–4204; b) B. Donnio, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, 7, 371–394.
- [13] T. A. Mirnaya, V. D. Prisyazhnyi, V. A. Shcherbakov, *Usp. Khim.* **1989**, 58, 1429–1450.
- [14] a) D. Tezak, F. Strajnar, O. Milat, M. Stubicar, *Prog. Colloid Interface Sci.* **1984**, 69, 100–105; b) D. Tezak, O. Babacic, V. Derek, M. Galesic, S. Heimer, V. Hrusic, Z. Ivezic, D. Jurkovic, S. Rupcic, V. Zelovic, *Colloid Surf. A* **1994**, 90, 261–270; c) D. Tezak, M. Martinis, S. Puncec, I. Fischerpalkovic, F. Strajnar, *Liq. Cryst.* **1995**, 19, 159–167.
- [15] a) Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317–321; b) A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurti, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299–1303.
- [16] a) G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093–4138; b) P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, 396, 152–155.
- [17] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071–2083; b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667–3691.
- [18] a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789; b) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2459–2477; c) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 621–629.
- [19] a) E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273–296; b) D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller, A. Du Chesne, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 385–393; c) H. Li, H. Sun, W. Qi, M. Xu, L. Wu, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1322–1325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1300–1303; d) A. Nisar, X. Wang, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9832–9845; e) S. Polarz, B. Smarsly, M. Antonietti, *ChemPhysChem* **2001**, 2, 457–461; f) W. Bu, S. Uchida, N. Mizuno, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8431–8434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8281–8284.
- [20] a) D. L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105–121; b) A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837–1852.
- [21] a) U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N. S. Dalal, M. Dressel, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2315–2327; b) A. Müller, E. Beckmann, H. Bogge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1162.
- [22] F. Caruso, D. G. Kurth, D. Volkmer, M. J. Koop, A. Müller, *Langmuir* **1998**, 14, 3462–3465.
- [23] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533–1554.
- [24] S.-i. Noro, R. Tsunashima, Y. Kamiya, K. Uemura, H. Kita, L. Cronin, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8703–8706.
- [25] Y. Yan, H. Wang, B. Li, G. Hou, Z. Yin, L. Wu, V. W. Yam, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 9419–9422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9233–9236.
- [26] Z. He, Y. Yan, B. Li, H. Ai, H. Wang, H. Li, L. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10043–10051.
- [27] Y. Yan, B. Li, Q. He, Z. He, H. Ai, H. Wang, Z. Yin, L. Wu, *Soft Matter* **2012**, 8, 1593.
- [28] a) G. Schwarz, Y. Bodenthin, Z. Tomkowicz, W. Haase, T. Geue, J. Kohlbrecher, U. Pietsch, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 547–558; b) S. C. Junggeburth, L. Diehl, S. Werner, V. Duppel, W. Sigle, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 6157–6164.
- [29] F. Neve, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 277–289.
- [30] a) D. W. Bruce, D. A. Dunmur, P. M. Maitlis, J. M. Watkins, G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.* **1992**, 11, 127–133; b) D. W. Bruce, I. R. Denby, G. J. T. Tiddy, J. M. Watkins, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 911–916.
- [31] J. Le Moigne, J. Simon, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 170–177.
- [32] F. Neve, M. Ghedini, G. Demunno, A. M. Levelut, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 688–693.
- [33] J. D. Holbrey, G. J. T. Tiddy, D. W. Bruce, *Dalton Trans.* **1995**, 1769–1774.
- [34] D. W. Bruce, J. D. Holbrey, A. R. Tajbakhsh, G. J. T. Tiddy, *J. Mater. Chem.* **1993**, 3, 905–906.
- [35] S. S. Zhu, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 280–283.
- [36] K. Binnemans, C. Gorller-Walrand, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2303–2345.
- [37] K. Matyjaszewski, B. Göbelt, H.-j. Paik, C. P. Horwitz, *Macromolecules* **2001**, 34, 430–440.

- [38] a) M. H. Rosnes, C. Musumeci, C. P. Pradeep, J. S. Mathieson, D. L. Long, Y. F. Song, B. Pignataro, R. Cogdell, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15490–15492; b) D. L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1780–1803; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758; c) A. Dolbecq, E. Dumas, C. R. Mayer, P. Mialane, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009–6048; d) A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605–7622; e) C. Sanchez, G. J. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061–3083; f) P. Yin, L. Jin, D. Li, P. Cheng, D. V. Vezenov, E. Bitterlich, X. Wu, Z. Peng, T. Liu, *Chemistry* **2012**, *18*, 6754–6758; g) Y. F. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7384–7402; h) P. Yin, D. Li, T. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7368–7383.
- [39] J. Zhang, Y. F. Song, L. Cronin, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14408–14409.
- [40] J. Zhang, Y. F. Song, L. Cronin, T. Liu, *Chemistry* **2010**, *16*, 11320–11324.
- [41] Y. Han, Y. Xiao, Z. Zhang, B. Liu, P. Zheng, S. He, W. Wang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6543–6548.
- [42] Y. Xiao, Y. K. Han, N. Xia, M. B. Hu, P. Zheng, W. Wang, *Chemistry* **2012**, *18*, 11325–11333.
- [43] S. Landsmann, C. Lizandara-Pueyo, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5315–5321.
- [44] J. J. Giner-Casares, G. Brezesinski, H. Mohwald, S. Landsmann, S. Polarz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 322–326.
- [45] S. Polarz, S. Landsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2038.
- [46] S. Landsmann, M. Luka, S. Polarz, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1299.
- [47] D. Schwarz, F. Junge, F. Durst, N. Frölich, B. Schneider, S. Reckel, S. Sobhanifar, V. Dötsch, F. Bernhard, *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 2945–2957.
- [48] S. Landsmann, M. Wessig, M. Schmid, H. Colfen, S. Polarz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6097–6101; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5995–5999.
- [49] P. Yin, P. Wu, Z. Xiao, D. Li, E. Bitterlich, J. Zhang, P. Cheng, D. V. Vezenov, T. Liu, Y. Wei, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2569–2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2521–2525.
- [50] L. Chen, F. Jiang, Z. Lin, Y. Zhou, C. Yue, M. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8588–8589.
- [51] P. Yin, J. Wang, Z. Xiao, P. Wu, Y. Wei, T. Liu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9174–9178.
- [52] D. Li, J. Song, P. Yin, S. Simotwo, A. J. Bassler, Y. Aung, J. E. Roberts, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, T. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14010–14016.
- [53] C. P. Pradeep, M. F. Misdrahi, F. Y. Li, J. Zhang, L. Xu, D. L. Long, T. Liu, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8459–8463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8309–8313.
- [54] M. F. Misdrahi, M. Wang, C. P. Pradeep, F. Y. Li, C. Lydon, L. Xu, L. Cronin, T. Liu, *Langmuir* **2011**, *27*, 9193–9202.
- [55] V. M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 779–819.
- [56] S. Polarz, R. Regenspürger, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2478–2482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2426–2430.
- [57] a) J. J. Becker, M. R. Gagne, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 798–804; b) P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163–174.