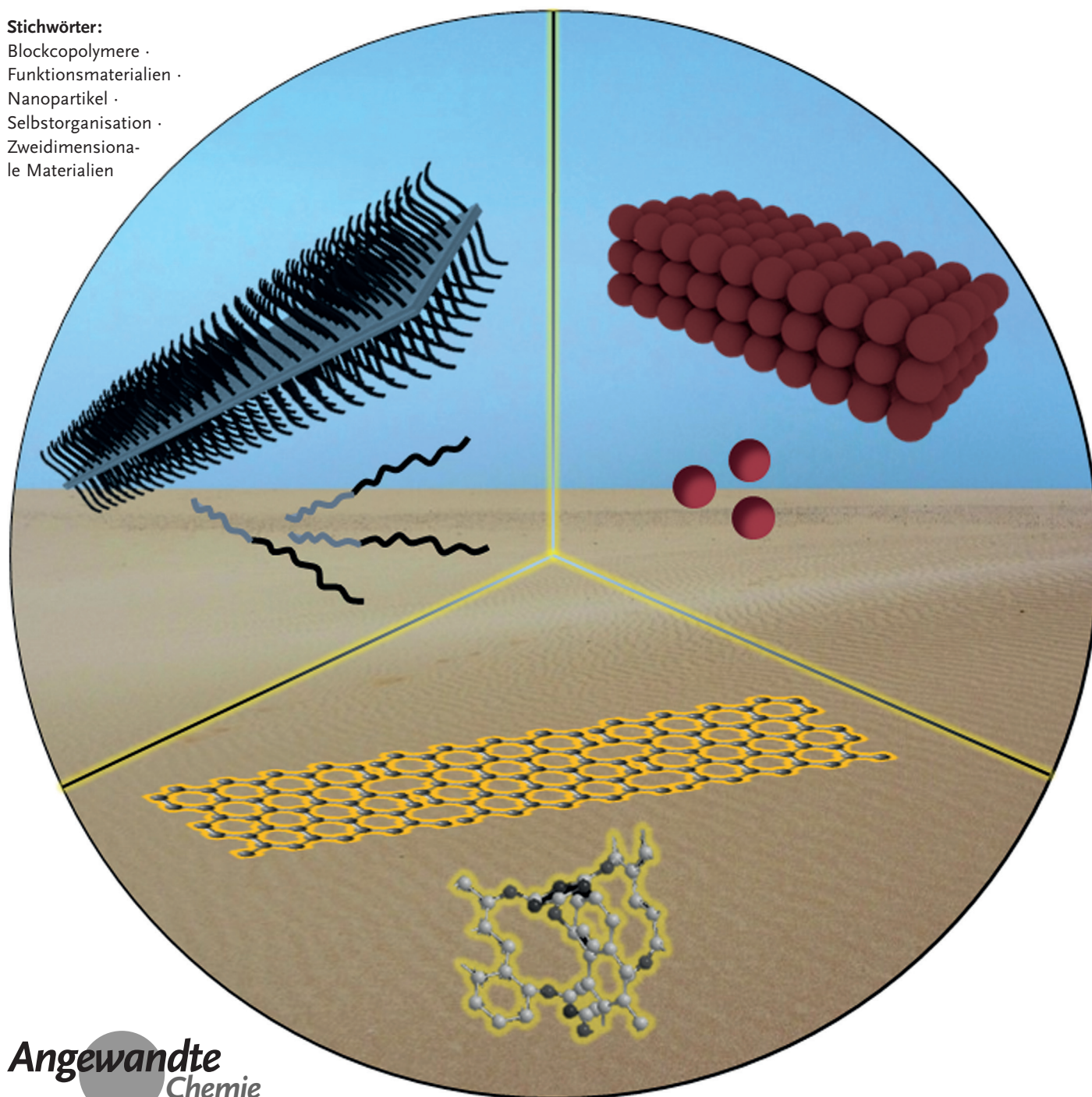


Synthetische kovalente und nichtkovalente zweidimensionale Materialien

Charlotte E. Boott, Ali Nazemi und Ian Manners*

Stichwörter:

Blockcopolymere ·
Funktionsmaterialien ·
Nanopartikel ·
Selbstorganisation ·
Zweidimensiona-
le Materialien



Die Herstellung synthetischer zweidimensionaler (2D-)Materialien ist eine faszinierende, aber schwierige Aufgabe, angetrieben durch Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik, Biomedizin, Katalyse und Sensorik sowie in Form von Membranen für die Trennung und Filtration. Unser Aufsatz beleuchtet aktuelle Fortschritte auf diesem breiten Gebiet, mit Schwerpunkten auf kovalenten und nichtkovalenten 2D-Polymeren und Gerüsten sowie auf selbstorganisierten 2D-Materialien aus Nanopartikeln, Homopolymeren und Blockcopolymeren.

1. Einführung in 2D-Materialien

Wir leben in einem Universum mit drei Raumdimensionen, in dem sich im Laufe von Milliarden Jahren eine Welt aus unzähligen einfachen und komplexen chemischen Strukturen mit ein-, zwei- oder dreidimensionalen (1D–3D) Atomanordnungen entwickelt hat. Auf dem kleinen Längenmaßstab von < 10 nm sind Chemiker bei der Synthese und Untersuchung von Molekülen und Materialien sehr erfolgreich. Beispiele dafür sind 1D-lineare Polymerketten, 2D-planare Porphyrin-, Phthalocyanin- und Hexabenzocorononmoleküle und 3D-dendritische Makromoleküle. Die Herstellung größerer Strukturen, besonders auf dem Längenmaßstab von 10 nm–10 μm , ist aber mit neuen Problemen verbunden.^[1,2] Bei der Synthese von 1D- und 3D-Nanomaterialien in diesem Größenbereich werden aktuell beträchtliche Erfolge erzielt. So gab es große Fortschritte mit 1D-Strukturen wie Nanoröhrchen, Nanodrähten und Nanostäbchen mit Anwendungen auf den Gebieten der Elektronik, Photonik und Biologie.^[3] Auch 3D-Nanopartikel, die aus „harten“ (beispielsweise Halbleiter, Metalle und magnetische Materialien) oder aus „weichen“ (beispielsweise sphärische Micellen und Vesikel aus der Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung) Materialien abgeleitet sind, wurden eingehend untersucht.^[4–7] Die Entwicklung von Synthesen für 2D-Strukturen bleibt dagegen weit hinter derjenigen von Synthesen für 1D- und 3D-Analoga zurück, wenn auch die Herstellung ultradünner Filme durch Verfahren wie Langmuir-Blodgett-Tröge,^[8,9] Layer-by-Layer-Aufbau,^[10,11] chemische Gasphasenabscheidung,^[12,13] Atomschichtabscheidung^[14,15] und Molekularstrahlepitaxie^[16,17] gut bekannt ist.

Graphit (Abbildung 1 a)^[18] und hexagonales Bornitrid bestehen aus gestapelten unbegrenzten Schichten aus kondensierten sechsgliedrigen Ringen (Abbildung 1 b,d).^[19,20] Oft sind sie bei unserer wissenschaftlichen Ausbildung, zusammen mit Schicht- und Aluminosilicaten (z. B. Tone und Glimmer), die ersten Materialien mit ausgedehnter 2D-Struktur, denen wir begegnen. Exfoliation zu einzelnen, atomar dünnen 2D-Filmen mit Dicken von < 1 nm führte zu wichtigen neuen Erkenntnissen. So wurde 2004 erstmals Graphen durch Exfoliation von Graphit isoliert (Abbildung 1 c).^[21–23] Für dieses faszinierende 2D-Material wurde ein ganzer Bereich an neuen technischen Möglichkeiten gefunden, besonders wegen seiner speziellen elektronischen Eigenschaften, die hauptsächlich aus Quanteneffekten resultieren. Aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet umfassen die Herstellung

Aus dem Inhalt

1. Einführung in 2D-Materialien	14083
2. Synthetische zweidimensionale kovalente Polymere und Koordinationspolymere durch Polymerisation molekularer Baueinheiten	14084
3. Synthetische 2D-Materialien durch Selbstorganisation von molekularen und Nanopartikelbaueinheiten	14090
4. Synthetische 2D-Materialien durch Selbstorganisation von Homopolymeren und Blockcopolymeren	14092
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	14097

nanostrukturierter Graphene, wie Nanobänder (mit Breiten ≥ 2 nm), und diskotischer Flüssigkristalle.^[24–26] Ein anderer hochproduktiver Weg zum Herstellen ultradünner 2D-Strukturen ist die Selbstorganisation von Molekülen und

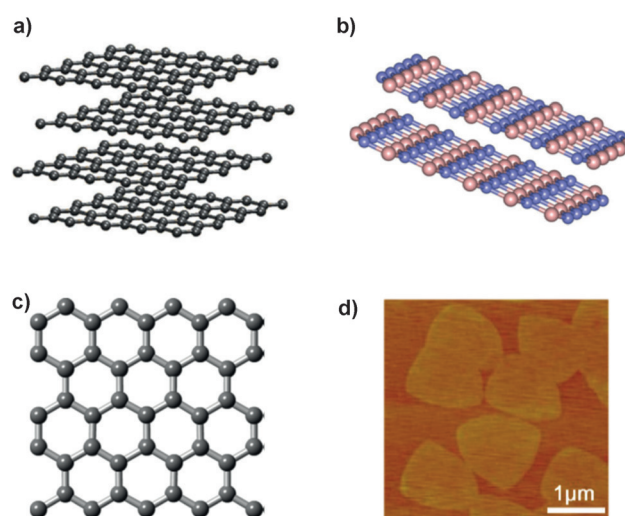


Abbildung 1. Strukturen von a) Graphit (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [18]); b) schichtartigem hexagonalem Bornitrid (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [19]) und c) Graphen. d) SEM-Aufnahme von dreieckigem hexagonalem Bornitrid (Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [20]).

[*] C. E. Boott,^[*] Dr. A. Nazemi,^[*] Prof. I. Manners
School of Chemistry, University of Bristol
Bristol, BS8 1TS (Großbritannien)
E-Mail: ian.manners@bristol.ac.uk

[*] Diese Autoren haben gleichermaßen zu der Arbeit beigetragen.

Koordinationskomplexen an Oberflächen, die durch Verfahren wie Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht wurde.^[27–34]

Kristallisierbare Homopolymere können aus Lösung zusätzlich zu ultradünnen 2D-Materialien auch plättchenförmige 2D-Kristalle mit einer Dicke von 5–10 nm bilden. Bei Blockcopolymeren kann Selbstorganisation in einem selektiven Lösungsmittel, in dem ein kristallisierbarer Block unlöslich ist, infolge des solvatisierten komplementären Blocks 2D-Plättchen mit einer größeren Dicke (etwa 20–100 nm) generieren. Erste Ansätze zur Herstellung synthetischer 2D-Polymermaterialien umfassen die Polymerisation difunktionaler Monomere an Oberflächen, Grenzflächen oder anderen eingeschränkten Räumen zu vernetzten ultradünnen Filmen.^[35–37] Ein wichtiger Beitrag aus den frühen 1990er Jahren war die Arbeit von Stupp und Mitarbeitern über die Herstellung von Doppelschicht-2D-Polymeren mit einer gleichmäßigen Dicke (5 nm). Ihr Ansatz umfasste die Vororganisation chiraler Oligomere zu Doppelschichten mit zwei verschiedenen polymerisierbaren Gruppen, die dann innerhalb spezifischer Ebenen polymerisierten.^[38,39]

Im Rahmen dieses Aufsatzes ist ein 2D-Material als ein Material definiert, bei dem die Ausdehnung in der *z*-Richtung, d. h. die Dicke des Materials, wenigstens um eine Größenordnung kleiner als die Ausdehnung in der *x*- und der *y*-Richtung ist. In der Praxis kann die Dicke der Materialien von atomar dünn, d. h. < 1 nm (beispielsweise Graphen), bis 20–100 nm bei plättchenartigen Micellen aus Blockcopolymeren variieren. Auf der Grundlage dieser Definition beschreibt der Aufsatz faszinierende Fortschritte auf dem Gebiet der synthetischen 2D-Materialien anhand der Diskussion repräsentativer Arbeiten aus der aktuellen Literatur. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Gebieten der synthetischen kovalenten und nichtkovalenten organischen und Metall-organischen 2D-Gerüste, der organischen 2D-Polymere sowie der selbstorganisierten Materialien aus Nanopartikeln, Homopolymeren und Blockcopolymeren als Baueinheiten.

2. Synthetische zweidimensionale kovalente Polymere und Koordinationspolymere durch Polymerisation molekularer Baueinheiten

2.1. Einführung

Die Bedeutung synthetischer Polymere im Alltagsleben zeigt sich an einer Jahresproduktion von hunderten Millionen Tonnen dieser Materialien. Aktuelle Entwicklungen fortgeschrittener kontrollierter Polymerisationsverfahren mit ionischer,^[40,41] radikalischer,^[42–47] metallkatalysierter^[48] und Ringöffnungsmetathese-Polymerisation^[49] eröffneten den Zugang zu gut definierten linearen und verzweigten Polymeren und Blockcopolymeren, die einen weiten Bereich an nützlichen Eigenschaften und Funktionen aufweisen. Die Entwicklung von Verfahren zum Erweitern der Polymertopologie auf 2D-Architekturen verläuft dagegen ungleich langsamer, obwohl 2D-Materialien dank ihrer besonderen Struktureigenschaften zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten gegenüber ihren 1D-Analoga bieten. So können 2D-Strukturen wohldefinierte Poren mit genau bestimmter Form und Größe aufweisen, die große Oberflächen und außerordentlich niedrige Dichten ergeben. Dies eröffnet ein enormes Potenzial für Anwendungen als Membranen und Mikrosiebe,^[50,51] in der Sensorik und der Katalyse,^[52] Optoelektronik,^[53] Stammzellenregulation,^[54] Gastrennung,^[55] Bildung chiraler Oberflächen^[56] und der Konstruktion von Hochleistungseinheiten für die photokatalytische solare Wasserspaltung.^[57] Angesichts des Potenzials dieser Materialien wurden vielseitige Verfahren zum rationalen Design und zur Synthese von 2D-Polymeren entwickelt.

In diesem Abschnitt behandeln wir synthetische kovalente organische und Metall-organische 2D-Netzwerke (2D-COFs und -MOFs) sowie synthetische organische 2D-Polymere. Eine umfassende Übersicht über diese Materialien geht aber über den Umfang des Aufsatzes hinaus. Weitere Informationen und die Beschreibung der Geschichte des Gebiets sind in mehreren aktuellen Übersichtsartikeln und in der darin zitierten Literatur zu finden.^[18,52,58] Es ist anzumerken, dass in der Literatur mehrere Definitionen von 2D-Polymeren gegeben werden. Gemäß einer Definition ist ein 2D-Polymer ein kovalent verknüpftes Netzwerk, das durch periodische Bindungen zwischen Monomeren in zwei orthogo-



Charlotte E. Boott wurde 1989 in Nottingham (Großbritannien) geboren. Sie graduierte 2012 an der University of York mit einer MChem-Auszeichnung und Industrierfahrung. Das Projekt ihres Abschlussjahres wurde im Rahmen eines Betriebspraktikums bei Cellzome Ltd. (Cambridge) durchgeführt. Im gleichen Jahr wechselte sie an das Bristol Chemical Synthesis Centre for Doctoral Training und begann 2013 ihre Doktorarbeit bei Prof. Ian Manners mit einem Schwerpunkt auf der Herstellung funktionaler Nanomaterialien durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren.



Ali Nazemi ist in Mianeh (Iran) aufgewachsen. Er erhielt seinen BSc in Chemie 2005 an der K. N. Toosi University of Technology (Iran). Anschließend ging er nach Kanada und erhielt 2009 seinen MSc auf dem Gebiet der anorganischen Chemie an der University of Toronto. Seine Doktorarbeit führte er an der University of Western Ontario bei Prof. Elizabeth R. Gillies durch. Aktuell ist er ein Marie Curie Postdoctoral Research Fellow in der Arbeitsgruppe von Prof. Ian Manners und untersucht die Synthese und kristallisationsgetriebene Selbstorganisation von Blockcopolymeren mit linearen und dendritischen Segmenten.

nen Richtungen als Schichtkristall oder ein- oder mehrschichtige Filme auf Oberflächen und in freistehenden Blättern gebildet wird; allerdings wird die Definition gewöhnlich viel breiter gewählt und umfasst dann auch 2D-Koordinationsnetzwerke und 2D-Objekte ohne periodische Bindung.^[52] Nach einer weiteren Definition sind 2D-Polymere auf freistehende kovalente Einzelschichtblätter beschränkt.^[59] Wegen der Breite des Gebiets werden hier nur aktuelle Beispiele von 2D-Polymeren mit periodischen Strukturen diskutiert.^[60] Dabei ist aber zu beachten, dass eine überzeugende Charakterisierung von 2D-Periodizität schwierig ist. Beispielsweise, und wie nachstehend genauer erläutert (Abschnitt 2.3), erfolgte die Bestätigung der 2D-Periodizität für synthetische organische 2D-Polymere erst durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

2.2. Kovalente organische und Metall-organische 2D-Gerüste (COFs und MOFs)

Kovalente organische Gerüste (covalent organic frameworks, COFs) sind eine Klasse von 2D-Polymeren, die oft als unlösliche mikrokristalline Pulver aus organischen Substraten erhalten werden. COFs werden unter reversiblen Bindungsbedingungen synthetisiert, die oft die Kondensation von Boronsäuren und Alkoholen umfassen. Dabei wird die Topologie des erhaltenen Materials durch die Form der Monomere und die relative

Orientierung ihrer funktionellen Gruppen bestimmt. Derartige Materialien sind für Anwendungen in der Katalyse, der Gasspeicherung und der Trennung geeignet. Da die mikrokristallinen COF-Pulver aber oft unter unkontrollierten solvothermalen Bedingungen erhalten werden, sind ihre Kristallite zufallsorientiert, was ihre Verwendung zur Synthese wohldefinierter 2D-Polymermembranen, oberflächengebundener Elektrodenmaterialien und als Isolatoren ausschließt.

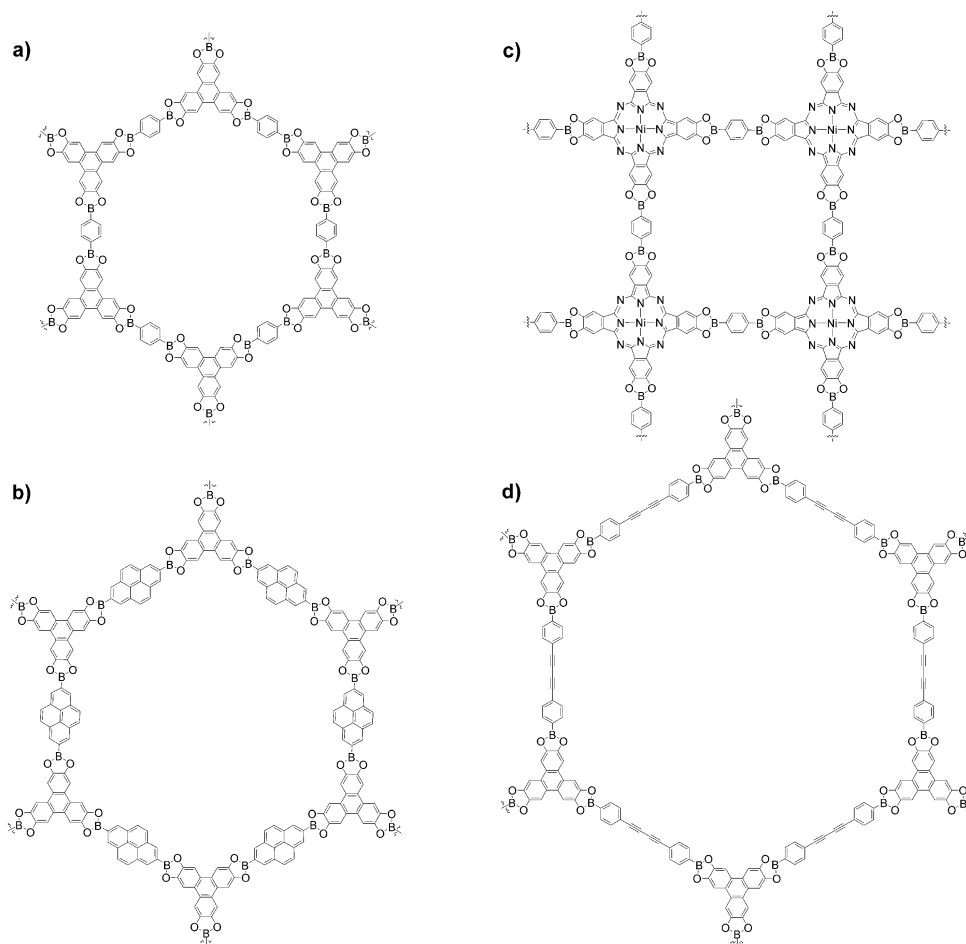


Abbildung 2. Chemische Strukturen von 2D-COFs in Lit. [61, 66].



Ian Manners wurde 1961 in London (Großbritannien) geboren und promovierte an der University of Bristol. Nach Postdoktoraten in Deutschland und den USA wechselte er 1990 als Assistenzprofessor an die University of Toronto (Kanada), an der er 1995 Professor wurde und 2001 einen Forschungslehrstuhl erhielt. 2006 kehrte er an seine Alma Mater an einen Lehrstuhl für anorganische Chemie, makromolekulare Chemie und Materialchemie zurück. Er ist gewähltes Mitglied der Akademie der Wissenschaften von Kanada (FRSC, 2001) und von Großbritannien (FRS, 2011).

2011 beschrieben Dichtel und Mitarbeiter ein Beispiel eines COF-Dünnsfilms, der unter solvothermalen Bedingungen bei 90°C direkt auf mit Einzelschichtgraphen (single layer graphene, SLG) funktionalisierten Substraten generiert wurde.^[61, 62] Die SLG-tragenden Substrate umfassten Kupfer, Siliciumcarbid und transparentes Quarzglas, das die Visualisierung der erhaltenen COFs durch Elektronenmikroskopie ermöglichte. Bei dieser Studie wurden drei Boronatester-verknüpfte COFs (Abbildung 2a–c) aus gemischten Lösungsmitteln auf Dünnsfilme kristallisiert. Durch dieses Verfahren wurden COF-Pulver und Dünnsfilme gleichzeitig erhalten. Beugungsexperimente mit streifendem Einfall an den Filmen auf kupferfixiertem SLG zeigten, dass das hexagonale Gitter von COF-5 (Abbildung 2a), das durch solvothermale

Kondensation von 1,4-Phenylbis(boronsäure) (PBBA) und 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen erhalten worden war, mit einer Porengröße von 2.7 nm parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet war. Ferner wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) gezeigt, dass der Substrattyp eine wichtige Rolle für die Dicke und die Gleichmäßigkeit des erhaltenen COF-5-Films spielt. So wurde beobachtet, dass die Dicke des Films von (195 ± 20) nm für kupferfixiertes SLG (entsprechend ca. 580 COF-5-Schichten) über (94 ± 5) nm für auf transparentem Quarzglas fixiertes SLG bis (73 ± 3) nm für auf einer Si-terminierten Basisebene fixiertes SLG abnahm. Ferner konnten die Autoren durch dieses Verfahren zwei halbleitende COF-Filme aus Triphenylen-Pyren(TP)-COF (Porengröße 3.2 nm) sowie einem Ni-Phthalocyanin-PBBA-Gerüst (Porengröße 2.3 nm) auf quarzglasfixiertem SLG herstellen (Abbildung 2b bzw. 2c). Die Autoren betonen, dass zum Herstellen dieser Filme keine hexagonale Symmetrie der COFs erforderlich ist und das Ni-Phthalocyanin-PBBA-Gerüst keine solche Symmetrie aufweist. Andere Beispiele von 2D-Strukturen mit quadratischem Gitter auf Oberflächen umfassen solche mit Tetra(4-bromphenyl)porphyrin,^[63] die Bildung aromatischer Schiff-Basen zwischen verschiedenen multifunktionalen amin- und aldehydhaltigen Monomeren^[64] und andere Typen von Metallophthalocyaninen.^[65]

Die gleiche Arbeitsgruppe synthetisierte ein 2D-COF durch Kondensation von 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen und 4,4'-Diphenylbutadiinbis(boronsäure) auf von transparentem Quarzglas getragenen SLG mit einer Porengröße von 4.7 nm, der größten, die bisher für ein 2D-COF-System beschrieben wurde (Abbildung 2d).^[66] Diese Porengröße grenzt bereits an den mesoporösen Bereich, in dem die Verwendung von 2D-Materialien als Wirte für polymere und anorganische Gastmoleküle möglich ist. Mit Moleküldynamik- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen wurde gezeigt, dass benachbarte 2D-Schichten anders als andere, ähnliche Materialien nicht vollständig aufeinander liegen, sondern lateral um 1.7–1.8 Å versetzt sind.^[67]

Zusätzlich zu den genannten 2D-Netzwerken mit kovalenten Bindungen zwischen den Baueinheiten wurden auch hochgeordnete kristalline Koordinationspolymere, die als Metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs) bekannt sind,^[68–71] als 2D-Synthesziele untersucht. MOFs sind nichtkovalente Systeme mit reversiblen und dynamischen Koordinationsbindungen zwischen Metallionen und deren Liganden. Wie bei COFs hat dies seine Vorteile und Nachteile. Die Reversibilität und das Gleichgewicht der Bindungen unter den Synthesebedingungen können „Selbstheilungseigenschaften“ dieser Systeme und letztlich die Ent-

stehung defektfreier Strukturen ermöglichen. Andererseits können die gleichen Faktoren den mechanischen Eigenschaften der erhaltenen Blätter schaden, da die Bindungsstärke oft schwächer als jene kovalenter Bindungen ist. Trotz dieses möglichen Nachteils wird die Entwicklung von MOF-2D-Strukturen mit erheblichem Aufwand vorangetrieben.^[72–76]

Als neuen Ansatz verwendeten Sakamoto, Schlüter und Mitarbeiter ein hexafunktionales Terpyridin(tpy)-Monomer (Abbildung 3a), um ein Metall-organisches freistehendes Blatt herzustellen.^[77,78] Mit dem D_{6h} -symmetrischen Mono-

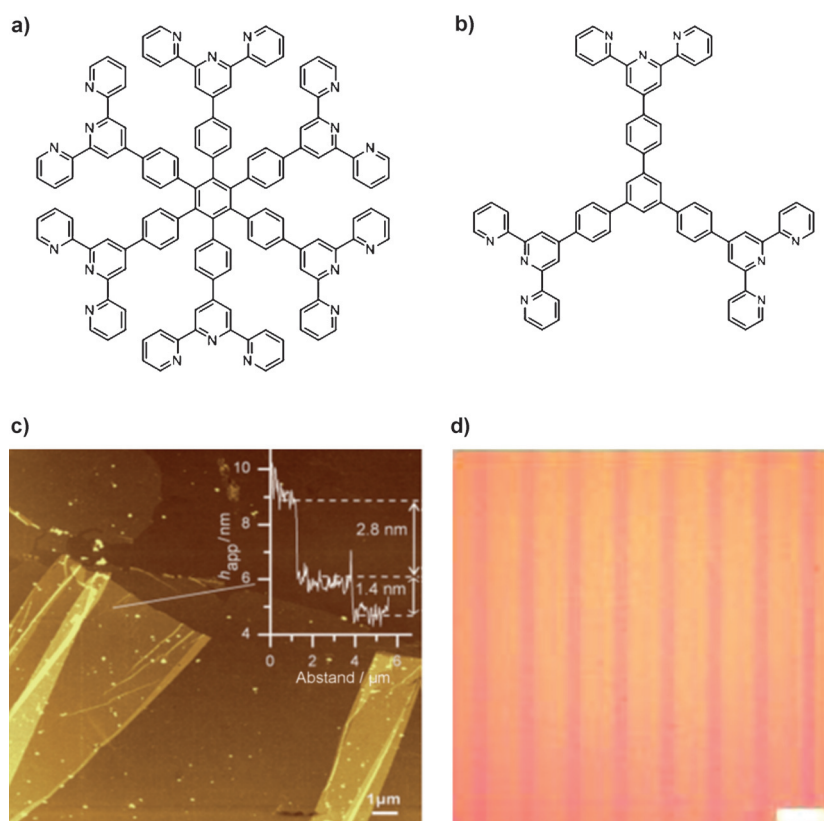


Abbildung 3. a), b) Chemische Strukturen von in Lit. [77–81] verwendeten Monomeren. c) AFM-Tapping-Mode-Bild einer Monoschicht aus dem hexafunktionalen tpy-Monomer und Fe^{2+} -Ionen mit dem entsprechenden Höhenprofil. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [77]. d) Optisch-mikroskopische Aufnahme des 2D-Analogons eines Blockcopolymers aus dem hexafunktionalen tpy-Monomer sowie Zn^{2+} - und Fe^{2+} -Metallionen. Maßstabsbalken 100 µm. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [81].

mer konnten durch Anfügen von Metallionen ausgedehnte Strukturen erhalten werden. Um das 3D-Wachstum des gebildeten Koordinationspolymers zu verhindern, führten die Autoren die Polymerisation im eingeschränkten Raum der Luft/Wasser-Grenzfläche einer Langmuir-Blodgett-Vorrichtung durch. Bei Vorversuchen mit verschiedenen Metallionen lieferte Fe^{2+} die besten Ergebnisse. Dementsprechend wurde an der Luft/Wasser-Grenzfläche unter einem mäßigen Druck von 2 mNm^{-1} zunächst eine Schicht des Monomers erzeugt; in die darunterliegende wässrige Phase wurde anschließend ein Eisensalz bis zu einer Endkonzentration von 0.1 mM eingeführt, und die Polymerisation wurde ausgelöst. Die Ent-

stehung des Polymers als Monoschicht wurde durch das Auftreten einer Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande im UV/Vis-Bereich und das Verschwinden der Fluoreszenz des Monomerfilms bestätigt. Die mechanische Festigkeit und die Homogenität der erhaltenen Monoschichten wurden durch Überführen auf verschiedene feste Substrate (beispielsweise Quarzglas, Kupfer und Gitter aus spitzenartigem Kohlenstoff), gefolgt von Abbildung durch Rasterkraftmikroskopie (AFM; Abbildung 3c), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und optisch-mikroskopische Verfahren untersucht. Diesen Untersuchungen zufolge hatten die Monoschichten eine scheinbare Dicke von etwa 1.3 nm (in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0.8 nm, der für die Monomermonoschicht vor der Polymerisation erhalten wurde) sowie makroskopische Abmessungen, die Löcher von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ überspannen konnten. Nach Modellstudien der gleichen Arbeitsgruppe bildet das Monomer bei Versetzen mit Fe^{2+} -Ionen ein 2D-Netzwerk in Lösung, wenn auch die Koexistenz kleiner Mengen von 3D-Defekten nicht ausgeschlossen werden kann.^[79]

Ein zweites Monomer mit drei tpy-Einheiten (Abbildung 3b) wurde synthetisiert und in 2D-MOF-Strukturen eingebaut.^[80] Einer Analyse der erhaltenen Monoschichten durch Röntgen-Rhothelektronenspektroskopie (XPS) zufolge nehmen nicht alle tpy-Einheiten an der Komplexbildungsreaktion teil, was stark von dem bei der Polymerisation verwendeten Metallionentyp abhängt, wobei die höchsten Werte an eingebauten tpy-Einheiten für Fe^{2+} und Zn^{2+} erhalten wurden. Bei einer Folgearbeit der gleichen Arbeitsgruppe wurden das Gleichgewicht dieser Metall-organischen Blätter und die 2D-Struktur ihrer Zn^{2+} -Komplexe für eine Metallaustauschreaktion mit Fe^{2+} , Co^{2+} und Pb^{2+} genutzt, um sowohl Zufalls- als auch Block-2D-Monoschichten zu erhalten (Abbildung 3d).^[81] Diese Arbeit ist besonders interessant, da die internen Bestandteile blattartiger Strukturen über ein einfaches Verfahren modifiziert werden, bei dem die ursprüngliche Metall-organische Monoschicht einfach in eine Lösung der Metallionen von Interesse getaucht wird, gefolgt von Spülen mit einer 0.1M HCl-Lösung.

Auch die Synthese von Monoschicht-2D-Strukturen mit potenziell nützlichen elektronischen oder magnetischen Eigenschaften wurde ins Auge gefasst.^[82–84] Nishihara und Mitarbeiter beschrieben die Synthese eines leitfähigen Monoschichtnanoblatts mit Nickelbis(dithiolen)-Einheiten über ein Bottom-up-Verfahren.^[85] Das Nanoblatt wurde durch Umsetzen von Nickel(II)-acetat und dem mehrfach-komplexbildenden Liganden Benzolhexathiol an Flüssig/Flüssig- und Gas/Flüssig-Grenzflächen hergestellt (Abbildung 4a). Die Autoren erwarten, dass aufgrund der Metalladithiolenchemie von d⁸-Metallionen der Gruppe 10 quadratisch-planare Koordinationspolymere entstehen.

An der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche des Dichlormethan-Wasser-Systems wurde ein Film mit metallischem Schimmer erhalten.^[85] Andererseits wurde an einer Gas-flüssig-Grenzfläche durch Sprühen einer Ethylacetatlösung von Benzolhexathiol auf eine wässrige Lösung von Nickel(II)-acetat, gefolgt von 2 h Altern in einer Argonatmosphäre, eine gut definierte 2D-MOF-Monoschicht erhalten. Überführen der erhaltenen Blätter auf hochorientierten pyrolytischen Gra-

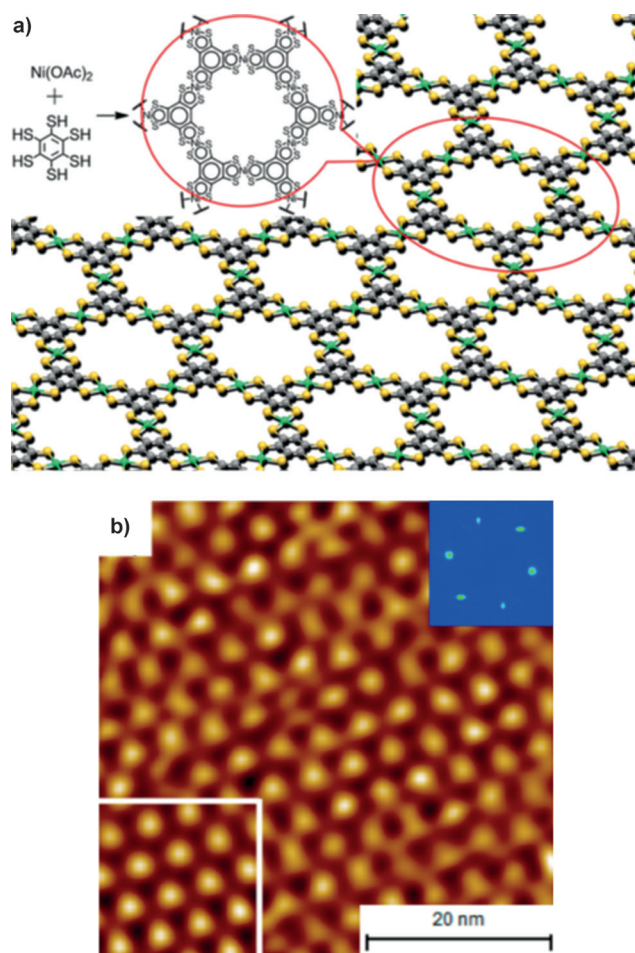


Abbildung 4. a) Struktur der leitfähigen Nickelbis(dithiolen)-Monoschicht in Lit. [85]. b) STM-topographische Aufnahme der Monoschicht, um deren hexagonale Struktur zu zeigen. Die Einschübe oben rechts und unten links sind Fast-Fourier-Transform (FFT)- und FFT-gefilterte STM-Aufnahmen. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [85].

phit (HOPG), gefolgt von AFM-Analyse, ergab eine Dicke von 0.6 nm als Bestätigung der Monoschichtstruktur. Ferner zeigten STM-Aufnahmen der Probe ein hexagonales Kagomé-Gitter der Struktur (Abbildung 4b). Einer XPS-Analyse zufolge sind die Nanoblätter aus S, Ni und Na aufgebaut (das Na stammt aus Na^+ im wässrigen Medium, das als ladungskompensierendes Gegenion eingesetzt wurde). Die Ladung am Nickelzentrum in den Nickelbis(dithiolen)-Einheiten erwies sich als 63:37-Gemisch von 0 und -1 , das durch chemische Reduktion der Nanoblätter mit dem Natriumsalz des 7,7,8,8-Tetracyanodimethan-Radikalanions variiert werden konnte. Dies wurde durch zyklische Voltammetrie weiter bestätigt, die einen reversiblen Redoxvorgang bei 0.21 V gegen Ferrocenium/Ferrocen offenlegte, der einem $0/-1$ -Redoxpaar entsprach.

Bei einer Folgestudie der gleichen Arbeitsgruppe wurden die Eigenschaften eines Volumenmaterials aus gestapelten Nanoblättern des oben beschriebenen Materials untersucht.^[86] Die Autoren verwendeten das Van-der-Pauw-Verfahren unter SEM-Kontrolle und fanden dabei eine hohe

Leitfähigkeit des Materials von $1.6 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ bei 300 K. Über chemische Oxidation (mit dem Tris(4-bromphenyl)aminium-Radikalkation) und Reduktion (mit dem 7,7,8,8-Tetracyanodimethan-Radikalanion) konnten sie den Oxidationszustand der Nanoblätter steuern und die Ladung des Nickelbis(dithiolen)-Motivs bei 0 bzw. -1 fixieren. Die Genauigkeit der Steuerung des Oxidationszustands von Monoschichtnanoblättern macht diese Materialien vielversprechend als erste organische Isolatormaterialien mit 2D-Topologie.^[86,87]

2.3. Synthetische organische 2D-Polymere

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, werden COFs oft unter reversiblen Bindungsbedingungen hergestellt. Bei einem anderen Ansatz synthetisierten Schlüter, Sakamoto und Mitarbeiter ein geordnetes 2D-Polymer mit interner Periodizität, indem sie das Verhalten eines photoreaktiven Monomers unter irreversiblen Bindungsbedingungen im Kristall nutzten.^[59] Wie in Abbildung 5a gezeigt, besteht das Monomer aus drei photoreaktiven 1,8-Diethynylanthyrylen-Einheiten und drei Terphenylenbrücken, die über eine Benzo-1,3,5-triat-Einheit miteinander verbunden sind. Dieser Aufbau verleiht dem Molekül eine becherartige Struktur und begünstigt die gewünschte Kristallpackung. Durch Einkristallröntgenbeugung (XRD) wurde gezeigt, dass aus verschiede-

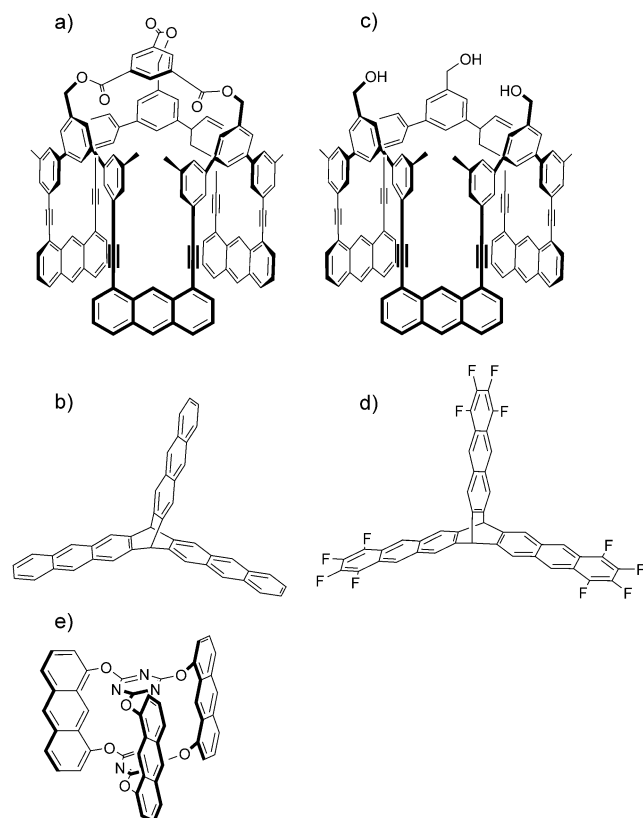


Abbildung 5. Chemische Strukturen von Monomeren in Lit. [59, 89, 91, 93, 94] für die Synthese von synthetischen organischen 2D-Polymeren.

nen organischen Lösungsmittelgemischen als Plättchen oder Stäbchen erhaltene Kristalle eine rhomboedrische Schichtstruktur aufweisen, bei der jede Schicht ein hexagonales Gitter aufweist und die Monomere abwechselnd nach oben und unten zeigen, um konformationsenantiomere dreieckige Formen zu ergeben (Abbildung 6a). Diese Orientierung führt dazu, dass die Ethinylgruppe eines Monomers mit der 9,10-Position des Anthracens des benachbarten Monomers überlappt, was entscheidend für den nächsten Schritt einer [4+2]-Cycloadditionsreaktion ist.

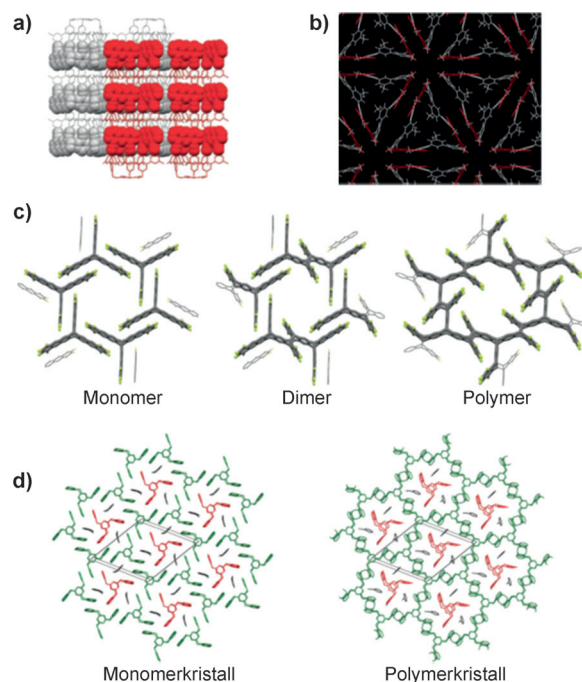


Abbildung 6. a) Laminare XRD-Kristallstruktur des Monomers von Abbildung 5a, die die Orientierung der Monomere in jeder Schicht zeigt. Die nach oben und nach unten ausgerichteten Monomere sind rot bzw. grau dargestellt. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [59]. b) Vorgeschlagenes Strukturmodell für das komprimierte Monomer von Abbildung 5c an der Luft/Wasser-Grenzfläche mit Seite-an-Seite-Stapelung von Anthracengruppen der benachbarten Monomere. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [91]. c) Kristallstrukturen des Fantripmonomers, des Dimers und von Poly(fantrip). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [93]. d) Ansicht von oben auf die Kristallstruktur des Monomers von Abbildung 5e und des entsprechenden Polymers. Grün gezeichnete Moleküle stellen die Monomere dar, die an der Polymerisation teilnehmen, während jene in Rot als Teil des Templat wirken. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [94].

Diese präzise Anordnung des Monomers im Einkristall hemmt unerwünschte Molekülbewegungen und gewährleistet eine ausschließlich laterale Polymerisation. Nach Bestrahlung mit 470-nm-UV-Licht blieben die Kristalle intakt, ihre Festkörperfluoreszenz war aber gelöscht, in Einklang mit einer erfolgreichen Umsetzung der Anthraceneinheiten. Ferner beobachteten die Autoren eine drastische Veränderung der Löslichkeit der Kristalle bei Lichtbestrahlung. Während nichtbestrahlte Kristalle in Lösungsmitteln wie 1,1,2,2-Te-

trachlorethan unter Umgebungsbedingungen gut löslich sind, war das Produkt im gleichen Lösungsmittel auch nach 1 h bei 80 °C kaum löslich. Diese Beobachtungen ließen auf die Polymerisation des Monomers zu einer 2D-Struktur schließen, bei der die 2D-Vororganisation des Monomers in den Kristallen eine entscheidende Rolle spielte. Vollständige Exfoliation zu einzelnen Monoschichten wurde durch dreitägiges Erhitzen der polymerisierten Kristalle in *N*-Methylpyrrolidon erzielt. Eine AFM-Analyse der Monoschicht-Blätter zeigte nicht nur laterale Abmessungen von 1–2 µm, sondern auch eine gleichmäßige Dicke von ca. 2.5 nm – die Bestätigung einer kovalenten 2D-Topologie. Ferner wurde unter kryogenen Bedingungen bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff ein klares Elektronenbeugungsmuster erhalten, eine Nachweis dafür, dass die ursprüngliche kristalline Ordnung des Monomers beim Polymerisationsvorgang erhalten geblieben ist. Zudem wurde durch Raman-Analyse der Polymerkristalle ein [4+2]-Cycloadditionsmechanismus, und nicht etwa eine [4+4]-Cycloadditionsreaktion, als verantwortlich für die Polymerbildung bestätigt. Dies zeigte sich durch das Fehlen des Raman-Maximums der Anthryleneinheiten und eine Verringerung der C≡C-Streckschwingungssignal-Intensität auf 58 % gegenüber jener des Monomerkristalls. Bei dieser ersten Arbeit wurden aber keine weiteren Strukturinformationen über die freistehenden Blätter erhalten.

Sakamoto et al. optimierten die Synthese von Antrip^[88] (Abbildung 5b) und untersuchten dessen Reaktion zu einem 2D-Polymer im Festkörper.^[89] Antrip ist ein sternförmiges Molekül mit drei Anthracengruppen an einem Triptycenmotiv. Die Autoren erhielten aus Benzol Kristalle der Verbindung als *P2₁/c*-Polymorph. Photopolymerisation wurde durch UV-Bestrahlung der Kristalle mit 400-nm-Licht unter N₂ durchgeführt, und mit einer Kombination von deuteriummarkiertem Antrip sowie spektroskopischen Verfahren wie Schwingungs- und Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, dass die Polymerisation der Monomere über Dimerisierung an ihren Mittelpositionen unter Bildung der Mikrostruktur erfolgt. Starke Reflexe im Pulver-XRD-Spektrum von Antrip und Polyantrip bestätigten eine Kristall-zu-Kristall-Umwandlung. Die Autoren betonten, dass der Vorgang, anders als beim vorigen Beispiel (Abbildung 5a), aufgrund von Rissbildung in den Einkristallen während der Photopolymerisation nicht als Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlung angesehen werden kann. Um einzelne Blätter der gebildeten Polyantripblöcke zu erhalten, wurde Exfoliation in verschiedenen Lösungsmitteln versucht. Die Autoren beschrieben, dass Exfoliation in *N*-Methylpyrrolidon bei Umgebungstemperatur über einen Zeitraum von mehreren Wochen, wie durch SEM- und AFM-Analysen gezeigt, zur Entstehung spitzenartiger Polyantripeinzelblätter führte. Da aus der Literatur Thermolyse von Dianthracen zu Anthracen bekannt ist,^[90] wurde das spitzenartige Aussehen der Einzelblätter der Depolymerisation von Polyantrip zu Antrip während des Exfoliationsvorgangs zugeschrieben. Diese Beobachtungen wurden auch im Zusammenhang der „Fliesen“-Theorie (welche die „Parkettierung“ von Oberflächen betrifft) analysiert, wobei die Autoren zwei Strukturen für diese 2D-Polymere vorschlugen, die Bienenwaben- und Pentaheptit-Gitterkonnektivitäten entsprachen.

2014 wurde ein Monomer untersucht,^[91] bei dem die Benzo-1,3,5-triat-Einheit der in Abbildung 5a gezeigten Struktur entfernt worden war, um eine Spezies mit drei Hydroxygruppen, die dem Molekül amphiphilen Charakter verleihen, zu erhalten (Abbildung 5c).^[92] Dieses Monomer wurde für die 2D-Polymersynthese an der Luft/Wasser-Grenzfläche verwendet.^[91] Es wurde spekuliert, dass sich die Hydroxygruppen an dieser Grenzfläche in das Volumenwasser hinein ausrichten, während der hydrophobe Teil des Monomers in entgegengesetzter Richtung in die Luft ragt, wobei die Anthraceneinheiten eine etwa gleichmäßige Höhe über der Grenzfläche haben sollten. Nach der Spreitung einer Chloroformlösung des Monomers an der Luft/Wasser-Grenzfläche wurde durch Messen der Isothermen des Oberflächendrucks gegen die mittlere Molekülfläche im Kombination mit Brewster-Winkel-Mikroskopie gezeigt, dass der Monomerfilm bei einem Oberflächendruck von 20 mNm⁻¹ eine gleichmäßige Dicke aufweist. Ferner kamen die Autoren nach rechnerischen Studien zu dem Schluss, dass die Anthracengruppen benachbarter Monomere bei diesem Druck eine Seite-an-Seite-Packung aufweisen, die für die [4+4]-Cycloadditionsdimerisierung an den 9,10-Positionen geeignet ist (Abbildung 6b). Ferner wurde durch Tapping-Mode-AFM-Höhenanalyse und Neutronenreflektivitätsmessungen bestätigt, dass der Monomerfilm tatsächlich eine Monoschicht mit einer Höhe von etwa 1.7 nm darstellt. Nach 2 h Bestrahlung mit 373-nm-UV-Licht war die Fluoreszenzintensität der Schicht gelöscht, sodass die Autoren eine vollständige Polymerisation und die Entstehung von Anthracendimeren annahmen. In Kombination mit einem vereinfachten mechanistischen Kontinuummodell lieferten AFM-Indentationsmessungen einen In-plane-Elastizitätsmodul von (19 ± 7) Nm⁻¹ und einen Vorspannungswert von 0.035 Nm⁻¹ der erhaltenen 2D-Polymermonoschicht. Diese Werte sind niedriger als für Graphen und MoS₂. In Kombination mit Fluoreszenzuntersuchungen stützen die Werte das molekulare Modell einer Monomermonoschicht, bei der alle Anthracengruppen benachbarter Monomere Paare bilden.

2014 beschrieben Schlüter und King mit ihren jeweiligen Mitarbeitern unabhängig die Synthese von 2D-Polymeren durch Einkristall-zu-Einkristall-Photopolymerisation und die eindeutige Strukturcharakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.^[93,94] Beide Studien nutzten die Photodimerisierung von Anthracen-basierten Monomeren durch [4+4]-Cycloaddition. Bei der Arbeit von King und Mitarbeitern wurde ein Triptycen-basiertes Monomer (Abbildung 5d), das aus drei über einen [2.2.2]-bicyclischen Kern verbundenen photoreaktiven Tetrafluoranthracen-„Schaufeln“ bestand und gewöhnlich „Fantrip“ genannt wird, synthetisiert, und es wurden Einkristalle mit rhomboedrischen oder hexagonalen Außenflächen aus Chloroform erhalten.^[93] Einkristall-XRD-Messungen am Monomer zeigten einen Abstandsbereich von 3.63–3.71 Å zwischen den Seite an Seite gestapelten Anthracenschaufeln in jeder Schicht. Wie bereits angemerkt, ist dieser Abstand für die [4+4]-Cycloadditions-Photodimerisierung geeignet. Zugleich wurde keine Wechselwirkung zwischen den Anthracenschaufeln benachbarter Schichten nachgewiesen. Die Autoren erhielten über ein zweistufiges Verfahren Einkristalle von Poly(fantrip), indem

zuerst die Monomereinkristalle mit 460-nm-Licht bestrahlt wurden, gefolgt von Bestrahlung mit 400-nm-Licht bei 223 K. Dabei führte die erste Lichtbestrahlung mit 460-nm-Licht zu einem metastabilen Fantripdimer, das durch 400-nm-Lichtbestrahlung in Poly(fantrip)-Einkristalle hoher Qualität umgewandelt werden kann (Abbildung 6c). Wie bei den zuvor beschriebenen Beispielen wurden eine höhere Stabilität und eine erhebliche Fluoreszenzlöschung beobachtet, die auf eine erfolgreiche Polymerisation schließen lassen. Exfoliation der Polymerkristalle zu dünnen mehrschichtigen und einzelschichtigen Blättern erfolgte durch mehrtägige Umsetzung mit *N*-Methylpyrrolidon bei 50°C (Abbildung 7a). Bei der

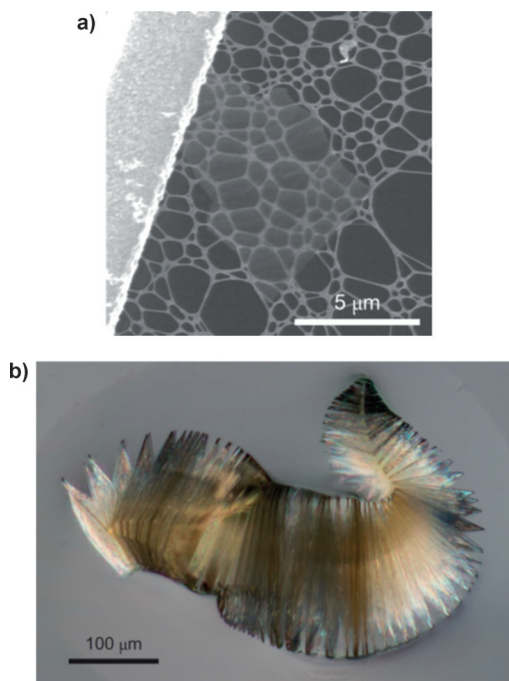


Abbildung 7. a) SEM-Aufnahme eines Blatts von exfoliertem Poly(fantrip). Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [93]. b) Polarisationslichtmikroskopische Aufnahme eines gequollenen Polymerkristalls während des Exfoliationsvorgangs. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [94].

Exfoliation wurde keine Depolymerisation zum monomeren Fantrip beobachtet. Einkristall-XRD lieferte wichtige Strukturdaten für ein Einzelblatt-2D-Polymer. Demnach waren die Einzelblätter mit einer Dicke von 6.88 Å und einem Porendurchmesser von ca. 0.9 nm außerordentlich dünn und porös. Außerdem wurde gefunden, dass diese 2D-Molekülmembranen eine hohe Porendichte von etwa 3.3×10^{13} Poren cm^{-2} aufweisen.

Bei einer parallelen Studie erhielten Schlüter und Mitarbeiter im Gramm-Maßstab chirale 2D-Polymerkristalle durch Photopolymerisation von Einkristallen eines enantiomorphen Monomers (Abbildung 5e).^[94] Wichtige Ergebnisse dieser Studie sind die eindeutige Charakterisierung der gebildeten Polymereinkristalle durch XRD-Analyse sowie die Tatsache, dass die erhaltenen 2D-Polymerblätter ausreichend robust sind, um ihr Eigengewicht zu tragen. Dies ist ein besonders interessanter Befund, der gewöhnlich mit molekula-

ren und supramolekularen Systemen nicht erhalten werden kann. Wie in Abbildung 5e gezeigt, enthielt das verwendete Monomer drei photoreaktive Anthraceneinheiten, die von drei Triazinmotiven zu einer fassartigen Struktur verbrückt wurden. Als Folge der eingeschränkten Konformationsfreiheit war das Monomer nur gering löslich, wodurch die Kristallisation erleichtert wurde. Die Autoren konnten aus 2-Cyanpyridin durch Steuern der Abkühlgeschwindigkeit der siedenden Lösung plättchenartige, polyedrische und fassartige Einkristalle des Monomers erhalten. Kristallographische Daten zeigen, dass die Monomere in den Kristallschichten so angeordnet sind, dass alle Anthraceneinheiten auf eine für die photochemische Dimerisierung geeignete Weise eng benachbart Seite an Seite gestapelt sind. Eine interessante Eigenschaft der Monomerkristallstruktur ist, dass nur zwei von drei Monomermolekülen am Photopolymerisationsvorgang teilnehmen, während das dritte Molekül nach der Polymerisation intakt bleibt und als Teil des Templates für diesen Vorgang wirkt (Abbildung 6d). Die anschließende Photopolymerisation erfolgte durch 48-stündige UV-Bestrahlung polyedrischer Einkristalle des Monomers mit 465-nm-Licht, wodurch sich der Abstand zwischen den C-C-bindungsbildenden Atomen benachbarter Anthraceneinheiten erheblich von 3.6 auf 1.6 Å verringerte, ein Hinweis auf erfolgreiche Dimerisierung. Anschließend wurde eine Exfoliation der 2D-Polymereinkristalle zu teilexfoliierten Kristallen und in einigen Fällen zu einzelnen Blättern durchgeführt, indem sie mehrere Wochen bei 50°C *N*-Methylpyrrolidon oder perfluorierten Carbonsäuren ausgesetzt wurden. Dies wurde durch verschiedene mikroskopische Verfahren bestätigt, wie Polarisationslichtmikroskopie (Abbildung 7b) sowie TEM-, SEM- und AFM-Analyse. Die Autoren nutzten das reversible thermolytische Verhalten der Anthraceneinheit und zeigten durch Einkristall-XRD, dass Erhitzen einer einkristallinen 2D-Polymerprobe auf 180°C zur Rückumwandlung in Monomereinkristalle führt. Dieser Vorgang war reversibel, und es war möglich, durch UV-Bestrahlung und Erhitzen der Probe zyklisch zwischen Monomer- und Polymereinkristallen zu wechseln.

3. Synthetische 2D-Materialien durch Selbstorganisation von molekularen und Nanopartikelbaueinheiten

Zweidimensionale kristalline Materialien haben besondere Eigenschaften von möglichem Nutzen für viele Anwendungen, beispielsweise für Verbundmaterialien, in der Elektronik und für die Energiespeicherung.^[23,95–97] Nanokristalle sind kristalline, 3D-polyedrische oder 2D-polygonale Strukturen mit gut definierten Außenflächen und Durchmessern von < 100 nm.^[98,99] Diese Materialklasse findet erhebliches Interesse als Baueinheiten zum Aufbau selbstorganisierter kristalliner 2D-Materialien.

Die Verwendung kleiner diskreter organischer Moleküle zum Erzeugen von 2D-Übergittern über Wasserstoffbrücken ist eingehend untersucht worden und wurde durch detaillierte STM-Strukturinformationen gestützt. So synthetisierten Champness und Mitarbeiter 2D-Netzwerke aus auf einer

Graphitoberfläche adsorbierter *p*-Terphenyl-3,5,3',5'-tetracarbonsäure.^[29,31,32,100] Michaelides und Mitarbeiter verwendeten STM in Kombination mit Infrarotspektroskopie und DFT-Rechnungen, um die Struktur von Wassereisfilmen auf einem Cu(110)-Substrat zu bestimmen, und fanden, dass sie aus pentagonalen Molekülanordnungen und nicht aus den zuvor vermuteten hexagonalen Motiven besteht.^[101] Amabilino, Raval et al. nutzten STM, um die Entstehung planarer Makromoleküle auf einer Kupferoberfläche durch C-H-Aktivierung organischer Baueinheiten, wie Perylen, Pentacen und Porphyrinen, zum Aufbau kovalent gebundener Strukturen zu beobachten.^[102] Anorganische Nanokristalle wurden auf einer Oberfläche abgeschieden, um geordnete Strukturen zu bilden, einschließlich Bienenwabenübergitter durch orientierte Anlagerung einzelner PbSe-, PbS- und CdSe-Nanokristalle^[103] und kolloidalen Aufkonvertierungs-Nanoleuchtstoff-Übergitter aus NaYF₄-Nanokristallen.^[104] Eine ausführliche Diskussion der Herstellung von 2D-Materialien an Grenzflächen geht über den Umfang dieses Aufsatzes hinaus, da ihre planare Struktur aus dem Substrat resultiert und keine inhärente Eigenschaft der involvierten Chemie ist. Wir werden aber die Fähigkeit von Nanokristallsystemen, in Lösung 2D-Strukturen zu bilden, tiefer gehend behandeln.

Molekulare Nanopartikel sind Baueinheiten mit 3D-Struktur und wohldefinierter Größe, Form und chemischer Zusammensetzung. Ihre Anwendung bei der Selbstorganisation zu Volumenstrukturen lieferte früher wegen der Nichtmischbarkeit der molekularen Nanopartikel nur 3D-Strukturen.^[105,106] Kürzlich versuchten Zhang et al., dieses Problem durch Januspartikel zu überwinden. Diese Unterklasse von molekularen Nanopartikeln ist aus zwei oder mehr Bereichen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und/oder Oberflächenfunktion aufgebaut.^[107] Bei der genannten Studie hatten die Januspartikel eine amphiphile Struktur aus einem hydrophilen ionischen molekularen Nanopartikel und einem hydrophoben kristallinen molekularen Nanopartikel, mit dem Ziel, dass elektrostatische Abstoßung die Entstehung von 2D-Nanokristallen gegenüber 3D-Strukturen begünstigen sollte.^[108] Um dies zu erreichen, wurden vier Sätze von Januspartikeln synthetisiert: BPOSS-Lind, BPOSS-APOSS, BPOSS-AC₆₀ und DiBPOSS-AC₆₀ (POSS = polyedrisches oligomeres Silsesquioxan; Abbildung 8a). Die Synthese der Januspartikel erfolgte durch verschiedene Kupplungsreaktionen, um die beiden molekularen Nanopartikel miteinander zu verbinden. BPOSS-Lind wurde durch eine Palladium-katalysierte Sonogashira-Kreuzkupplung und BPOSS-APOSS durch ein Amidkupplungsverfahren hergestellt. BPOSS-AC₆₀/DiBPOSS-AC₆₀ wurde über eine Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Clickreaktion synthetisiert. In jedem System repräsentiert das Butyl-funktionalisierte POSS (BPOSS) das

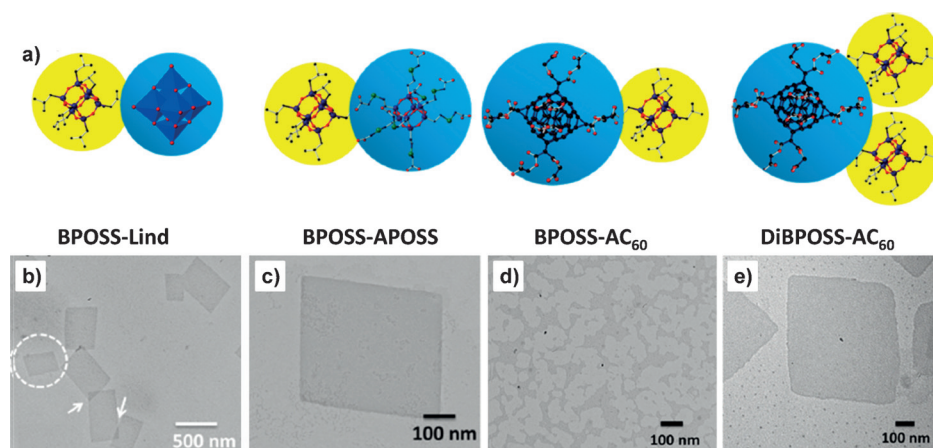


Abbildung 8. a) Schematische Darstellung der vier Januspartikel; b–e) repräsentative Hellfeld-TEM-Aufnahmen der 2D-Nanokristalle. Adaption mit Genehmigung aus Lit. [108].

kristalline, hydrophobe molekulare Nanopartikel, während Essigsäure-POSS (APOSS), Essigsäure-C₆₀ (AC₆₀) sowie das Lindqvist-Typ-Polyoxometallat (Lind) das ionische, hydrophile molekulare Nanopartikel darstellen.

Die Januspartikel bildeten allesamt 2D-Nanokristalle, mit der Ausnahme von BPOSS-AC₆₀ (Abbildung 8b–e), sodass der Einfluss von Lösungsmittel, Ionisationsgrad und Größe der molekularen Nanopartikel auf die Struktur und Entstehung der Nanokristalle untersucht werden konnte. Die Blätter wurden durch Abdampfen einer verdünnten Lösung der molekularen Januspartikel generiert, wobei das verwendete Lösungsmittel eine entscheidende Rolle für die erhaltenen Strukturen spielte. Dabei war ein Lösungsmittel mit hoher Polarität erforderlich, wie *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder Acetonitril, um die Solubilisierung der Tetrabutylammoniumgegenionen zu gewährleisten. Lösten sich die Gegenionen nicht, z. B. in Lösungsmitteln wie Aceton, führte dies durch die verringerten abstoßenden Wechselwirkungen zur Bildung von 3D-Strukturen aus mehreren Schichten und nicht zu 2D-Nanokristallen. Ferner wurde gefunden, dass sich die Anzahl der vorhandenen Gegenionen drastisch auf die erhaltene Morphologie auswirkte. Ohne Gegenionen wurden infolge von Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonsäuregruppen 3D-Kristalle erhalten, während zu viele Gegenionen (mehr als zwei pro APOSS-Käfig bei BPOSS-APOSS) das laterale Kristallwachstum hemmten und zur Fragmentierung der Strukturen führten. Ferner waren die relativen Größen der beiden molekularen Nanopartikel, die die Januspartikel bilden, von Bedeutung – sie mussten ähnlich sein, damit die Entstehung von Nanokristallen nicht gestört wurde (Abbildung 8d).

Die Auswirkung der Gegenionengröße auf die erhaltenen Strukturen erwies sich dagegen als vernachlässigbar. Das kristalline Verhalten der amphiphilen Januspartikel wurde auch rechnerisch untersucht, um Phasendiagramme für die Entstehung von 2D-Strukturen mit vier möglichen Konfigurationen zu erhalten – dimer, trimer, plastisch und zick-zackförmig.^[109] Die erhaltenen Strukturen hingen von der relativen Größe jeder einzelnen Region, dem Druck und der Anziehungstärke zwischen den molekularen Nanopartikeln ab. Januspartikel dieses Typs könnten als Kompositverstärkung

sowie bei medizinischen und Katalyseanwendungen eingesetzt werden.

Eine ganze Reihe von metallhaltigen Verbindungen, einschließlich PbSe ,^[103] CdSe ,^[110] und NaYF_4 ,^[104] kann Nanokristalle mit Liganden wie Oleinsäure bilden, um ihre Struktur in Lösung zu stabilisieren. Diese Verbindungen können interessante elektronische und optische Eigenschaften aufweisen, wobei Lanthanoid-dotierte Nanoleuchtstoffe wie NaYF_4 Anwendung in der biologischen Bildgebung finden können. Mittlerweile gibt es auch andere Beispiele von metallhaltigen 2D-Materialien, beispielsweise Übergangsmetallchalkogenide, die in Kombination mit organischen Materialien wie Graphen und Polyanilinnanodrähten Hybridmaterialien mit einem vielversprechenden optischen und elektronischen Verhalten bilden.^[111–115] Bei Arbeiten von Glotzer, Murray et al. wurden Lanthanoidfluoride (LnF_3) eingesetzt, um Nanokristalle durch thermische Zersetzung von Lanthanoidtrifluoracetat mit Lithiumtrifluoracetat oder Lithiumfluoridsalzen in Gegenwart von Oleinsäure zu synthetisieren (Abbildung 9a).^[98] LnF_3 kann einen Bereich von

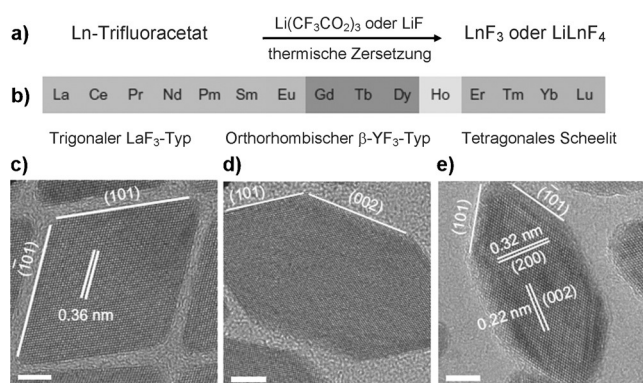


Abbildung 9. a) Schematische Darstellung des Syntheseverfahrens; b) allgemeine Tendenz stabiler Phasen von trigonalen LnF_3 über orthorhombische LnF_3 hin zu tetragonalen LiLnF_4 -Phasen abhängig vom Typ der Lanthanoidionen; c–e) HR-TEM-Aufnahmen von c) TbF_3 , d) DyF_3 , e) EuF_3 . Maßstabsbalken in (c) und (e) 5 nm; d) 10 nm. Adaption mit Genehmigung aus Lit. [98].

monodispersen Nanokristallen bilden, deren Morphologien vom Ionenradius des Metalls abhängen, der die LnF_3 -Phasenstabilität beeinflusst. Für die Lanthanoidfluoride wurden drei Nanoplättchenmorphologien erhalten (Abbildung 9b): kreisförmig (La bis Sm), unregelmäßig hexagonal (Eu bis Dy; Abbildung 9c–e) und tetragonal-bipyramidal (Er bis Lu). Die orthorhombischen, unregelmäßig hexagonalen $\beta\text{-YF}_3$ -Nanoplättchen wurden durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) analysiert, die das Vorhandensein zweier Seitenflächen in der Mitte der hexagonalen Struktur nachwies. Diese vier getrennten äquivalenten Kanten bilden die Spitzen der unregelmäßig hexagonalen Morphologie (Abbildung 9e). Ändern des Lanthanoids und der Wachstumsbedingungen führte zu veränderten lateralen Abmessungen der Nanoplättchen.

Umsetzen der rhombischen und unregelmäßig hexagonalen Nanoplättchen mit *n*-Hexan, während sie auf einer

viskosen Ethylenglycolsubphase aufgebracht waren, ergab geordnete Blätter, bei denen die Nanoplättchen als „Fliesen“ wirken. Der Selbstorganisationsmechanismus der Strukturen wurde rechnerisch analysiert. Dabei wurde gefunden, dass die Nanoplättchen einander bei Abdampfen des *n*-Hexans näher kommen, bis der Abstand zwischen ihnen für die Wechselwirkung zwischen den Oleinsäureeinheiten ausreicht. Dann beginnt die Entstehung der Nanoblätter.

Ein alternativer Ansatz zum Herstellen von Nanoblättern aus metallhaltigen Nanokristallen umfasst die Verwendung von Nanodrähten als Vorstufen.^[116–118] So wurden AuAg-Nanoblätter aus AuAg-Nanodrähten und dem Polymer Pluronic 123 hergestellt.^[118] Das erhaltene Material zeigte ein Schreibe-einmal-lese-vielfach-Gedächtnisverhalten, das mögliche Anwendungen solcher Materialien in der Datenspeicherung verspricht.

4. Synthetische 2D-Materialien durch Selbstorganisation von Homopolymeren und Blockcopolymeren

4.1. Plättchenförmige Kristalle aus kristallinen Homopolymeren

Eine weitere Klasse von Materialien, die gleichmäßige 2D-Nanokristalle bilden können, sind Polymere.^[119,120] Das Wachstum von Polymerkristallen ist ein komplexer Vorgang, für den die Organisation von Polymerketten unter Ketten-diffusion und -faltung erforderlich ist.^[121] In den letzten 50 Jahren hat sich die Selbstimpfung zu einem der besten Verfahren für die Herstellung gleichmäßiger 2D-Polymerkristalle entwickelt.^[122] Die Selbstimpfung nutzt den Umstand, dass bei der Kristallisation eines Polymers Domänen mit verschiedenem Kristallinitätsgrad entstehen, sodass ein Kristall mit einem breiten Schmelzbereich resultiert. Diese Eigenschaft ist für Polymerkristalle typisch, da es für Poly-

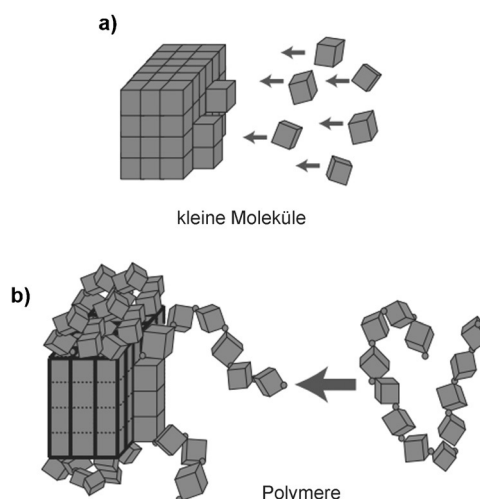


Abbildung 10. Schematische Darstellung des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens eines kleinen Moleküls und einer Polymerkette.

a) Kleine Moleküle packen leicht in eine Kristallstruktur; b) das Packen von Polymerketten in eine Kristallstruktur ist viel schwieriger. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [123].

mere im Unterschied zu kleinen Molekülen schwierig ist, tatsächlich zu kristallisieren, wenn sie einen Nukleationsort erreichen (Abbildung 10). Wenn die Wachstumsgeschwindigkeit hoch ist, haben die Ketten nur wenig Zeit, sich in die optimale Konfiguration zu reorganisieren, sodass ein Kristall mit starker Kettenfaltung und niedriger Kristallinität entsteht. Die Variationen von Ordnung und Kristallinitätsgrad über den Polymerkristall ergeben verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Schmelzpunkten im gleichen Kristall.

Die Selbstimpfung umfasst zwei Schritte: Zunächst erfolgt das Erhitzen einer kristallinen Polymerprobe auf knapp unter ihren Schmelzpunkt. Bei dieser Temperatur liegen geschmolzene und kristalline Bereiche gemeinsam vor, und die Bereiche mit dem höchsten Kristallinitätsgrad überleben den Schmelzvorgang. Im zweiten Schritt wird die Probe abgekühlt. Dabei können die verbliebenen Kristallite als Ausgangsstellen für das Wachstum von Polymerketten wirken, die während des Aufwärmvorgangs gelöst wurden, sodass Einkristalle mit gleichmäßiger Größe und Form entstehen. Genauer Wissen über den Mechanismus des Vorgangs war aber nicht verfügbar, bis Xu, Hu und Mitarbeiter 2009 Kristalle (Klone) mit der gleichen Orientierung wie die Ausgangseinkristalle regenerieren konnten.^[123] Diese Korrelation wurde mit lamellaren Einkristallen auf einer amorphen Oberfläche mithilfe von Impfkristallen mit bekannter thermischer Vorgeschichte bestätigt (Abbildung 11). Verwendet wurden für diese Studie das Kristalliner-Knäuel-Blockcopolymer Poly(2-vinylpyridin)-*b*-poly(ethylenoxid) (P2VP-*b*-PEO), bei dem P2VP der amorphe Block und PEO kristallin ist und be-

kanntermaßen eine Selbstimpfung eingeht, sowie das Homopolymer Poly(ferrocenyldimethylsilan) (PFS).

Die Forscher konnten zeigen, dass das Bewahren der Kristallorientierung eine Folge der Tatsache ist, dass die Bereiche mit der höchsten Kristallinität den Tempervorgang überstehen und dann als Keime für die gelösten Polymerketten fungieren (Unimere). Dies widerlegte die alternative Hypothese, dass alle Polymerketten gelöst vorliegen, sich die zuletzt gelösten aber an ihre Orientierung vor dem Schmelzen erinnern – eine als „Schmelzgedächtnis“ bekannte Erscheinung. Der Selbstimpfungsansatz eignet sich zur Herstellung

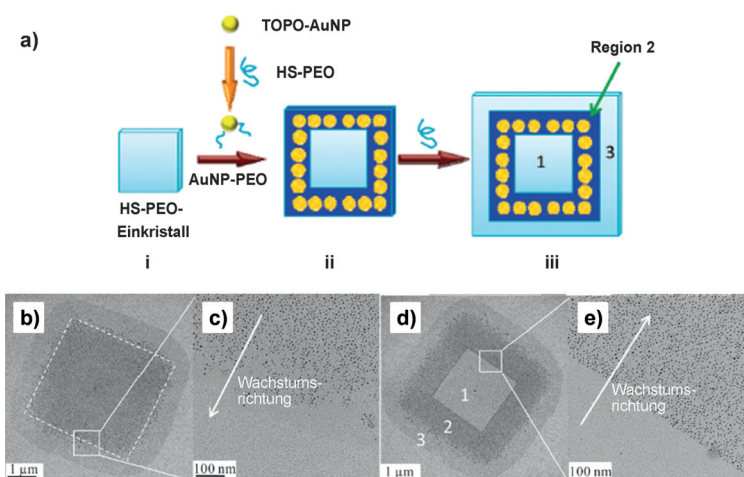


Abbildung 12. a) Wachstumsmechanismus von mit AuNPs strukturierten Nanoblättern; b–e) TEM-Aufnahmen von AuNP-Strukturen, die mit variierender Zugabezeit auf PEO-SH-Einkristallen gebildet wurden; Goldkolloid wurde bei $t=0$ (b) und 30 min (d) zu einer PEO-SH-Lösung zugegeben; (c) und (e) zeigen vergrößerte Ausschnitte von (b) bzw. (d). Adaption mit Genehmigung aus Lit. [124].

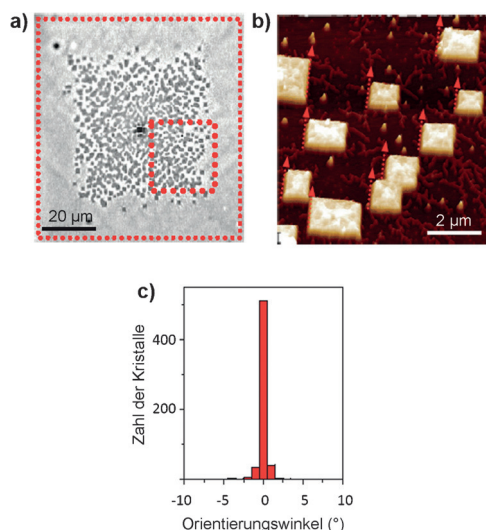


Abbildung 11. a) Ein P2VP-*b*-PEO-Kristall, der 20 s bei 62°C getempert, anschließend 3 min bei 56°C rekristallisiert und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt wurde; b) AFM-Aufnahme der ausgewählten Bereiche der Probe (a), wobei die roten Pfeile die Orientierung des Impfkristalls zeigen; c) Wahrscheinlichkeit der Orientierung der Klonkristalle bezogen auf den Impfkristall. Adaption mit Genehmigung aus Lit. [123].

zahlreicher gleichförmiger Polymerkristalle mit Orientierungsordnung und kann für Homopolymere wie auch für kristallisierbare Blockcopolymere angewendet werden.

Li und Mitarbeiter nutzten den Selbstimpfungsansatz zum Herstellen von Nanoblättern aus Thiol-terminiertem PEO-Homopolymer in Lösung (Abbildung 12).^[124] Die freien Thiolgruppen wurden zum Binden von Goldnanopartikeln verwendet, um nanostrukturierte 2D-Strukturen zu erhalten.^[125] Wie sich zeigte, reagieren Tri-*n*-octylphosphinoxid-geschützte Goldnanopartikel (TOPO-AuNPs) mit PEO-SH-Unimer bevorzugt gegenüber dem kristallisierten PEO-SH-Polymer, was als Folge von sterischer Behinderung angesehen wurde. Diese Entdeckung ermöglichte die Herstellung nanostrukturierter Materialien, da das bereits kristallisierte PEO-SH-Material keine Reaktivität bezüglich der TOPO-AuNPs aufwies. So wurden durch Variieren der Zeit zwischen dem Zugeben des PEO-SH-Polymers und demjenigen der TOPO-AuNPs unterschiedliche 2D-Muster erhalten. Bei gleichzeitiger Zugabe von PEO-SH und TOPO-AuNPs wurde ein mit AuNPs bedeckter Einkristall erhalten, der einen Randbereich aus nichtfunktionalisiertem PEO-SH aufwies, da die AuNPs bereits verbraucht waren (Abbildung 12b,c). Versetzen mit AuNPs 10, 20 und 30 min nach dem Beginn des Kristallisationsvorgangs lieferte eine ge-

rüstartige Struktur aus AuNPs (Abbildung 12a iii, Bereich 2, und 12d) zwischen einem nichtfunktionalisierten Zentrum und einem äußeren Rand (Abbildung 12a iii, Bereiche 1 und 3, und 12d,e). Mit zunehmender Verzögerungszeit wurde der Bereich des nichtfunktionalisierten inneren Kristalls größer. Das Verfahren bietet also einen Weg, gezielt nanostrukturierte Polymernanoblätter zu erhalten, bei denen sich der Abstand zwischen den Nanopartikeln sowie die Abmessungen und Positionen der Nanopartikelbereiche steuern lassen. Nanopartikel-funktionalisierte Plättchen dieses Strukturtyps können Anwendungen in trägerfixierten Katalysatoren und als Nanomotoren finden.^[126,127]

Der Schwerpunkt dieses Abschnitts liegt zwar bei kristallinen Homopolymeren zur Herstellung von 2D-Strukturen, es sind aber auch nichtkristalline Homopolymere eingesetzt worden. So verwendeten Zuckermann und Mitarbeiter ein sequenzspezifisches Peptoidpolymer, ein Oligo-N-substituiertes Glycin, um die Funktionalität und Struktur von Proteinen nachzuahmen.^[128] Beim Mischen von zwei Peptoidpolymeren mit entgegengesetzter Ladung in einem 1:1-Verhältnis entstanden Nanoblätter in wässriger Lösung. Das Faltungsvermögen und die Kettenlänge der Polymere waren entscheidend für die Entstehung der Strukturen. Ferner beschrieben Ikeda und Mitarbeiter die Herstellung von supramolekularen Thiophennanoblättern aus Poly(phenylterminiertes-bithiophen)-*b*-oligo(ethylenglycol) in organischen Lösungsmitteln.^[129] Der Oligo(ethylenglycol)-Coblock ist für die Entstehung dieser Materialien notwendig, denn er verleiht dem Polymer die Flexibilität, die zum Annehmen der für solche Strukturen benötigten, gefalteten Anordnung erforderlich ist.

4.2. 2D-Plättchenartige Micellen durch Selbstorganisation von Blockcopolymeren mit einem kristallisierbaren kernbildenden Block in Lösung

Blockcopolymere (BCPs) sind zur Selbstorganisation zu verschiedenen Nanostrukturen in Lösung fähig.^[130] BCPs werden sehr erfolgreich zum Aufbau von 1D- und 3D-Strukturen verwendet, allerdings waren die Strategien zum Erhalt von 2D-Morphologien bis vor kurzem weniger entwickelt.^[131–137]

BCPs bestehen aus chemisch verschiedenen Blöcken, die in den meisten Fällen chemisch miteinander verknüpft sind. Sie bilden eine solvatisierte Korona sowie einen unlöslichen Kern, wenn ein für den koronabildenden Block selektives Lösungsmittel mit ihnen versetzt wird. So können verschiedene Morphologien erhalten werden, einschließlich sphärischer Micellen,^[131,138] Vesikel^[131,139] und Zylinder.^[140–142] Auch 2D-Plättchen wurden beschrieben.^[134–137,143–146] Von besonderem Interesse für die Entstehung von 2D-Strukturen in Lösung ist die Selbstorganisation Kristalliner-Knäuel-BCPs über einen Vorgang, der „kristallisationsgetriebene Selbstorganisation“ (CDSA) genannt wird. Die kristalline Beschaffenheit des kernbildenden Blocks begünstigt die Entstehung von Strukturen mit geringer Grenzflächenkrümmung, wobei die Kristallisation des Kerns eine Schlüsselkomponente der Triebkraft für die Micellbildung ist.^[142,143] Dies begünstigt die

Entstehung planarer Strukturen anstelle von Vesikeln. Ferner ist anzumerken, dass selbst bei Verwendung eines Blocks, der einen kristallinen Kern bildet, die solvatisierte Korona das Kristallwachstum stören kann, sodass sich linsenförmige statt quadratische oder rechteckige Plättchen bilden können.^[147,148]

Su und Mitarbeiter nutzten die CDSA-BCP-Selbstorganisation zum Herstellen gleichförmiger Plättchen in Lösung. Sie erhielten gut definierte, langgestreckte, rautenförmige Plättchen mit einer Dicke von etwa 15 nm aus Poly(2-vinylpyridin)-*b*-poly(ϵ -caprolacton) (P2VP₁₉₉-*b*-PCL₃₁₀) durch Zugabe von Wasser zu einer Unimerlösung in DMF (Abbildung 13a).^[149] Versuche, die Plättchen ausgehend von einer Unimerlösung in Tetrahydrofuran (einem guten Lösungsmittel für beide Blöcke) durch Versetzen mit Wasser herzustellen, schlugen fehl und führten zur ausschließlichen Entstehung sphärischer Micellen. Diese Beobachtung wurde so gedeutet, dass der kernbildende PCL-Block besser löslich in THF als in DMF ist, wodurch die Kristallisation behindert wird. Außerdem erwies sich die Entstehung der Plättchen als stark temperaturabhängig – bei 20 °C wurden die gewünsch-

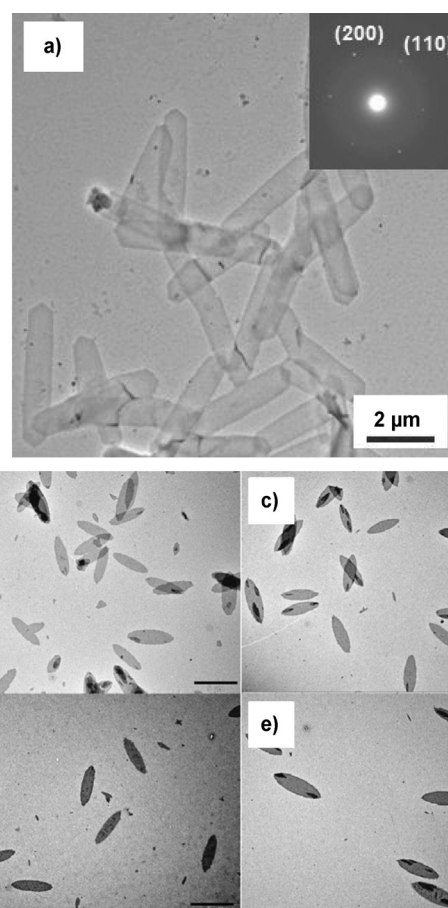


Abbildung 13. a) Hellfeld-TEM-Aufnahmen von P2VP₁₉₉-*b*-PCL₃₁₀-Plättchen, die bei 20 °C in einem DMF/Wasser-Gemisch gebildet wurden. Der Einschub zeigt das entsprechende ausgewählte Flächenelektronenbeugungsmuster. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [149]. b–e) TEM-Aufnahmen von Polymerplättchen, die durch CDSA von PCL₄₆-*b*-PDMAEMA₂₅ für b) 1 und c) 24 h bzw. von PCL₄₆-*b*-PDMAEMA₄₈ für d) 1 und e) 24 h gebildet wurden. Maßstabsbalken 5 μ m. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [144].

ten, rautenförmigen Kristalle erhalten, eine Temperaturerhöhung auf 30 °C lieferte aber sphärische Micellen. Die Kristallflächen des PCL-Homopolymers zeigen unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten, sodass Kristalle mit einem hohen Aspektverhältnis entstehen. Das PCL-haltige BCP trägt diesen Unterschied weiter, sodass die erhaltenen Plättchen ebenfalls ein hohes Aspektverhältnis aufweisen. Dieses lässt sich durch Senken der Temperatur auf 10 °C verringern, in Einklang mit Veränderungen bei der PCL-Kristallentstehung, die bei tieferen Temperaturen beobachtet wurden.

Mit dem gleichen Ansatz erhielten Chen und Mitarbeiter mit verschiedenen BCPs des Typs Poly(ϵ -caprolacton)-*b*-poly[2-(dimethylamino)ethylmethacrylat] (PCL-*b*-PDMAEMA) durch Zugabe von Methanol zu einer Unimernlösung in THF bei 25 °C ellipsoide Plättchen (Abbildung 13b–e).^[144] Bei diesem System bildet der PCL-Block den kristallinen Kern und PDMAEMA die Korona. An verschiedenen BCP-Zusammensetzungen wurde der Einfluss unterschiedlicher Korona- und Kernblocklängen auf die Micellmorphologien untersucht. Die gleichmäßigsten Plättchen entstanden aus BCPs mit kürzeren PDMAEMA- und längeren PCL-Blöcken. Die Plättchen mit einem längeren PCL-Block waren hexagonaler geformt, während der kürzere PCL-Block zu einer stärker linsenförmigen Geometrie führte. Ein längerer koronabildender Block schien die Kristallentstehung zu hemmen und Defekte in die Strukturen einzuführen, mit der Folge der Bildung spindelförmiger Plättchen. Ein ähnlicher Effekt wurde für BCPs mit kürzeren PCL-Blöcken beobachtet, bei denen die Kristallinität des Systems verringert war.

Es ist bekannt, dass BCPs mit einem kürzeren koronabildenden Block die Entstehung planarer Strukturen ermöglichen, indem sie die Kette-Kette-Abstoßungen minimieren und lamellare gegenüber zylindrischen Morphologien begünstigen.^[143] Das Vorhandensein eines kurzen koronabildenden Blocks ist aber für die Entstehung lamellarer Strukturen nicht zwingend erforderlich. Kürzlich wurde gezeigt, dass Poly(ferrocenyldimethylsilan)-*b*-poly(2-vinylpyridin) (PFS-*b*-P2VP) mit Blockverhältnissen von 1:6 in Gegenwart von THF, einem gemeinsamen Lösungsmittel für beide Blöcke, schmale, linsenförmige Plättchen und keine zylindrischen Micellen bildet.^[148] In diesem System scheint THF als Weichmacher zu wirken, der die Kristallisation des PFS-Kerns ermöglicht und die Entstehung lamellarer Plättchenmorphologien begünstigt. Dies ist in Einklang mit einer Arbeit über PFS-*b*-P2VP-BCPs mit Blockverhältnissen von 5:1 und 1:1, die sphärische Micellen bilden, die sich im Laufe der Zeit zu linsenförmigen Plättchen umwandeln können. Bei THF-Anfangskonzentrationen von über 30 % entstehen aber ausschließlich Plättchen.^[147]

2014 synthetisierten Rizis et al. durch Zusammenlagerung von PEO-*b*-PCL-BCPs mit PCL-Homopolymer neue 2D-Strukturen, die Flößen ähneln (Abbildung 14).^[150] Die gleichen Forscher hatten bereits zuvor zeitabhängige morphologische Veränderungen von PEO-*b*-PCL-Micellen beschrieben, wobei Kugeln zunächst zu Stäbchen aggregierten und sich nach drei Monaten Altern der Probe schließlich Bandmorphologien gebildet hatten. Dieser Vorgang war aber sehr langsam und hing von der Zusammensetzung des verwendeten

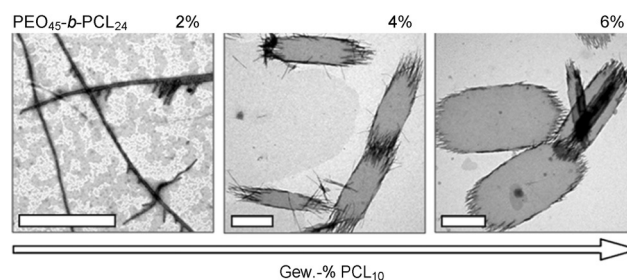


Abbildung 14. Morphologische Umwandlungen, ausgelöst durch zunehmende Mengen von PCL₁₀ in Gemischen von PCL₁₀ und PEO₄₅-*b*-PCL₂₄. Die TEM-Aufnahmen zeigen Strukturen, die mit PEO₄₅-*b*-PCL₂₄ abhängig vom zunehmenden PCL₁₀-Gehalt entstehen. Maßstabsbalken 2 μ m. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [150].

ten PEO-*b*-PCL-BCP ab.^[151] Beim neuen System wurde die morphologische Veränderung hin zu lamellaren Strukturen durch Versetzen mit PCL-Homopolymer beschleunigt.

Eine gemischte Lösung von BCP und dem PCL-Homopolymer wurde in 1,4-Dioxan hergestellt und langsam mit Wasser – einem selektiven Lösungsmittel für PEO – versetzt, mit der Folge von Kristallisation des PCL. Dabei war entscheidend, das Homopolymer zeitgleich zuzugeben, um Floßmorphologien zu erhalten, da die Zugabe eines PCL-Homopolymers zu einer Lösung von PEO-*b*-PCL-Kügelchen nicht zu den lamellaren Morphologien führte, die für das gemischte Selbstorganisationssystem erhalten wurden. Die Geschwindigkeit der Floßentstehung hing von der Kristallinität des Systems ab: So führte Zugabe größerer Mengen von PCL-Homopolymer zu einer schnelleren Bildung der lamellaren Struktur. Die Erhöhung des Homopolymergehalts führte auch zu der Entstehung größerer Flöße. Während die erhaltenen Strukturen in ihrer Größe sehr polydispers waren, erwiesen sich ihre Breiten und Längen als proportional. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Entstehung der Floßstrukturen umfasst mehrere Adhäsionsvorgänge: die Aggregation von Kugeln zu zylindrischen Micellen und die nachfolgende Ausrichtung der zylindrischen Micellen unter Bildung von Flößen. Die zylindrischen Micellen, die sich zu Flößen zusammenlagern, sind klar am Ende der Lamellen zu beobachten, während die langen Kanten glatt bleiben, da sich die Zylinder zum Bilden der Flöße seitlich ausrichten. Dieser Mechanismus der Ausrichtung zu Lamellen in Lösung wurde bei der 2D-BCP-Selbstorganisation bisher noch nicht beobachtet, eine Bestätigung für das Potenzial der Kokristallisations-Selbstorganisation zum Aufbau von 2D-Strukturen.

Trotz dieser Fortschritte bei der Lösungs-basierten Herstellung von 2D-Nanostrukturen wurde bisher noch keine Synthese von 2D-Nanoobjekten mit steuerbarer Größe in Lösung beschrieben. In aktuellen Arbeiten beschrieben aber Manners, Winnik et al. und Jiang et al. die Anwendung der Keimpartikel-Wachstumsmethode zur Herstellung von Plättchen^[145] bzw. Nanoblättern^[146] durch lebende CDSA. Bei der lebenden CDSA bleiben die Enden der Micellen aktiv, um analog zu einer lebenden kovalenten Polymerisation ein epitaktisches Weiterwachsen durch sequenzielles Anfügen von BCPs mit einem gemeinsamen kristallisierbaren Kernblock^[141,142] oder verschiedenen Kernblöcken mit einer ge-

ringen Gitterfehlpassung zu ermöglichen.^[152] Dieses Verfahren wurde in 1D eingesetzt, um auf exakte Weise gleichförmige Strukturen mit kontrollierter Größe und geringer Polydispersität durch Verfahren wie die Keimpartikel-Wachstumsmethode^[142] und Selbstimpfung^[153,154] herzustellen und eine Vielzahl von Multikompartimentblockmicellen mit nanosegregierter Funktionalität zu generieren.^[155,156] Das Erweitern dieses Verfahrens auf 2D-Systeme wäre sehr wünschenswert, da die erhaltenen Materialien Anwendungen in Duroplasten,^[157] Kompositen^[158–160] und als Plattform für Nanopartikel^[124,144,161] finden könnten.

Die Keimpartikel-Wachstumsmethode nutzt kurze Impfmicellen mit kristallinen Kernen als Ausgangspunkt für die epitaktische Verlängerung. 2010 wurde für ein Poly(ferrocenyldimethylsilan)-*b*-poly[bis(trifluorethoxy)phosphazen] (PFS-*b*-PP) erstmals das Keimpartikel-Wachstum einer 2D-Nanostruktur aus einem BCP beschrieben.^[162] Zugabe einer PFS₅₄-*b*-PP₂₉₀-Unimerlösung zu zylindrischen PFS₃₄-*b*-P2VP₂₇₂-Impfmicellen lieferte linsenförmige, plättchenartige Micellen. Jiang und Mitarbeiter erhielten Nanoblätter mit hyperververzweigtem Poly(etheramin) (hPEA), terminiert mit Heptaisobutyl-POSS-Gruppen (POSS = polyedrisches oligomeres Silsesquioxan), durch Versetzen einer Unimerlösung des Materials in 1,4-Dioxan mit Wasser als selektivem Lösungsmittel (Abbildung 15).^[146] Mit Fragmenten der Nanoblätter als Keime für weiteres Wachstum können 2D-Plättchen mit niedriger Polydispersität und einstellbarer Größe erhalten werden. Die Keime wurden durch schnelles Abkühlen einer zuvor 2 h bei 90 °C erhitzten Lösung der Nanoblätter in Wasser/Dioxan (1:1) auf 25 °C hergestellt. Nano-

blätter mit gemischter Funktionalität wurden auch durch Zufallscokristallisation von hPEA, terminiert mit POSS, das verschiedene funktionelle Gruppen trug (Anthracen und Ferrocen), synthetisiert.

Dies ergänzt frühere Arbeiten der Autoren, in denen gezeigt wurde, dass Anthracen-POSS-funktionalisierte hPEA-Nanoblätter als Plattform für Goldnanopartikel fungieren können.^[161] Die so gebildeten Nanoblätter sind durch pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur beeinflussbar, wobei die mit Goldnanopartikeln funktionalisierten Nanoblätter in der Lage sind, reversibel zwischen Wasser und Toluol zu wandern, wenn diese Parameter verändert werden.

Bei der Arbeit von Jiang wurde erfolgreich Funktionalität in 2D-Strukturen inkorporiert. Die räumliche Isolierung von Funktionalität in zwei Dimensionen ist ebenfalls ein sehr interessantes Ziel. Die Entstehung von Multikompartiment-2D-Nanostrukturen ist ein aktuell unterentwickeltes Gebiet mit nur wenigen Synthesebeschreibungen. Die erste Arbeit, von Cheng und Mitarbeitern, stammt aus dem Jahr 2004. Die Autoren beschrieben das Wachstum von Einkristallkeimen aus Poly(ethylenoxid)-*b*-polystyrol (PEO-*b*-PS), gefolgt von der Zugabe eines PEO-Homopolymers, um Nanoblätter mit alternierenden Ringen von BCP und Homopolymer zu bilden.^[163] 2013 nutzten Wooley, Pochan et al. die kooperative Selbstorganisation von BCP-Blends, um 2D-Strukturen mit nanosegregierten Domänen aus den beiden BCPs zu generieren.^[164]

Auf der Grundlage früherer Arbeiten, bei denen lebende CDSA zum Herstellen von Blockmicellen mit nanosegregierter 1D-Funktionalität angewendet wurde,^[155,165,166] wurde 2014 demonstriert, dass Multikompartimentblockmicellen in zwei Dimensionen synthetisiert werden können.^[145] In quantitativen Experimenten unter Zugabe verschiedener plättchenbildender PFS-basierter BCPs [PFS-*b*-Polyisopren (PFS₇₆-*b*-PI₇₆), PFS-*b*-Poly(dimethylsiloxan) (PFS₁₁₄-*b*-PDMS₈₁) und PFS-*b*-Poly(methylvinylsiloxan) (PFS₆₉-*b*-PMVS₃₅)] zu durch Ultraschallbehandlung generierten, kurzen, zylindrischen Kristallitkeimmicellen wurde untersucht, ob lebende CDSA auf zwei Dimensionen erweitert werden kann (Abbildung 16). Die Fläche der erhaltenen, linsenförmigen Plättchen zeigte eine geringe Flächenpolydispersität (<1.1) und eine lineare Abhängigkeit vom Unimer/Keim-Verhältnis (Abbildung 16g) – ein Hinweis auf die lebende Beschaffenheit des Vorgangs.

In die Strukturen kann weitere Komplexität eingeführt werden, indem Blockmicellen über sequenzielle Zugabe verschiedener plättchenbildender BCPs mit einem gemeinsamen kristallisierbaren Kern gebildet werden (Abbildung 17). Zur Visualisierung der konzentrischen Struktur der Micellen wurden mit roten, grünen und blauen Fluoreszenzfarbstoffen funktionalisierte BCPs von PFS₁₁₃-*b*-[PDMS₆₈/PMVS₃]₇₁ verwendet, und ihre segmentierte Ringstruktur wurde mit konfokaler Laserscanningmikroskopie (LSCM) abgebildet (Abbildung 17c,d). Die Kombination von lebender CDSA in zwei Dimensionen mit den bereits bekannten Arbeiten in einer Dimension ermöglichte die Herstellung komplexer hierarchischer Strukturen, die an nanometergroße Pfeile mit einzelnen Spitzen und Doppelspitzen erinnern.^[145] Die Kombination dieser Selbstorganisationsvorgänge erlaubt

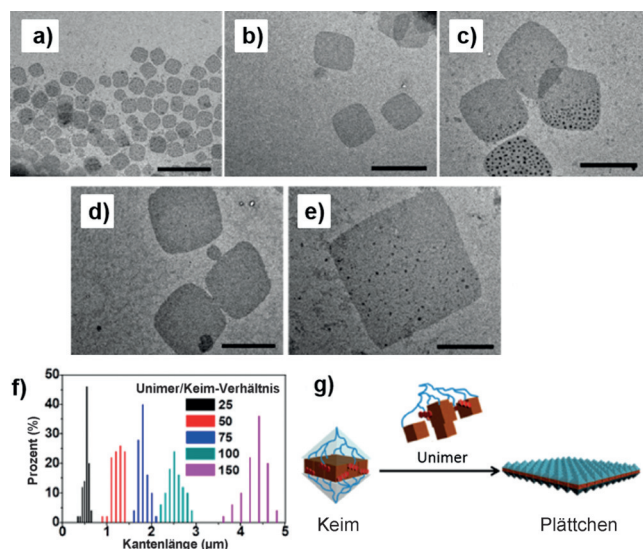


Abbildung 15. TEM-Aufnahmen quadratischer Nanoblätter, gebildet durch CDSA von HP1-Unimeren mit fragmentierten HP1-NSs (NS = Nanoblatt) als Keimen bei 60 °C über einen Zeitraum von 24 h. Das Unimer/Keim-Verhältnis beträgt a) 25, b) 50, c) 75, d) 100 und e) 150. Maßstabsbalken 2 µm für alle TEM-Aufnahmen. f) Histogramme der Kantenlängenverteilung der Nanoblätter, die durch CDSA mit verschiedenen Unimer/Keim-Verhältnissen gebildet wurden. g) Vorge-schlagener Mechanismus für die Entstehung der quadratischen Plättchen mit einstellbarer Größe durch CDSA aus Kristallitkeimen. Wieder-gabe mit Genehmigung aus Lit. [146].

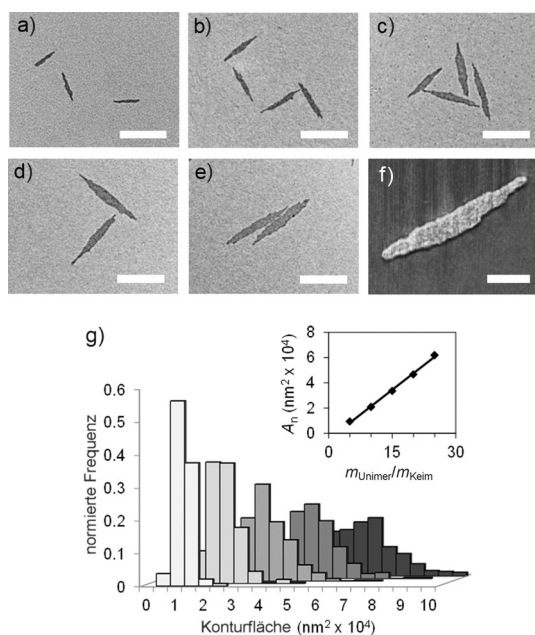


Abbildung 16. Monodispers-linsenförmige plättchenartige Micellen mit steuerbarer Fläche durch kristallisationsgetriebene Selbstorganisation in zwei Dimensionen. a–e) TEM-Aufnahmen von plättchenartigen PFS₁₁₄-b-PDMS₈₁-Micellen, gewachsen aus PFS₂₈-b-PDMS₅₆₀-Kristallit-Keimmicellen (mittlere Länge = 23 nm) mit Unimer/Keim-Verhältnissen von a) 5:1, b) 10:1, c) 15:1, d) 20:1 und e) 25:1 (w/w). Maßstabsbalken 500 nm. f) AFM-Phasenaufnahme einer linsenförmigen plättchenartigen Micelle, gebildet mit einem Unimer/Keim-Verhältnis von 25:1. Maßstabsbalken 300 nm. g) Histogramme, die die Konturflächenverteilung der Proben (a)–(e) zeigen. Einschub: lineare Abhängigkeit der Micellenfläche vom Unimer/Keim-Verhältnis. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [145].

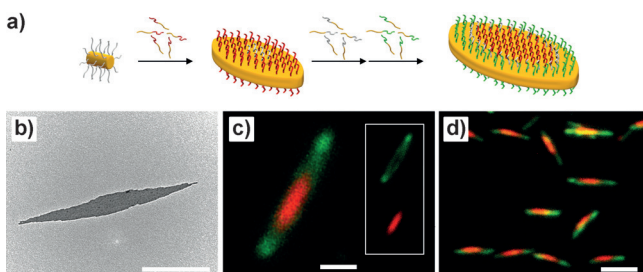


Abbildung 17. Wachstum von konzentrischen linsenförmigen Comicellen in 2D. a) Entstehung von konzentrischen linsenförmigen Blockcomicellen aus einem zylindrischen Kristallitkeim. b) TEM-Aufnahme einer linsenförmigen plättchenartigen Micelle, gebildet durch sequenzielles Zugabe von nichtfluoreszierenden sowie rot und grün fluoreszierenden Polymeren; c, d) LSCM-Aufnahmen der Triblockmicellen mit einer konzentrischen Struktur. Maßstabsbalken b, c) 500 nm und d) 2 μm . Adaption mit Genehmigung aus Lit. [145].

es, den Abstand zwischen den morphologisch unterschiedlichen Plättchenbereichen zu steuern, und eröffnet weitere Möglichkeiten zum Aufbau hierarchischer Strukturen aus weicher Materie.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Obwohl die Entdeckung von Graphen dem Gebiet der 2D-Materialien enorme Impulse verliehen hat, sind 1D- und 3D-Strukturen noch immer deutlich weiter entwickelt. Aus unserem Aufsatz ist klar geworden, dass Bottom-up-Synthesansätze für 2D-Strukturen ein wichtiges aktuelles Thema sind, bei dem Ängström- oder nanometergroße Baueinheiten als Vorstufen unter milden Synthesebedingungen verwendet werden. Dies steht im Gegensatz zu den oft harschen Reaktionsbedingungen, die für die Synthese vieler anorganischer Materialien mit Schichtstrukturen charakteristisch sind, und auch zu den gängigen Top-down-Exfoliationsverfahren. Zu den Vorteilen des Bottom-up-Ansatzes mit milderen Reaktionsbedingungen und Verarbeitung in Lösung zählt die Möglichkeit, in die erhaltenen Produkte Funktionalität einzuführen, die Abmessungen zu steuern sowie segmentierte Anordnungen und großflächige Filme herzustellen. Die Strategie steht aber auch vor einigen Herausforderungen; diese bestehen z.B. darin, eine Begünstigung von 2D- gegenüber 1D- und 3D-Strukturen zu erreichen, die Anzahl von Defekten zu verringern sowie freistehende 2D-Filme ohne Vorhandensein einer dimensionsbeschränkenden Oberfläche herzustellen.

Die ausgewählten Beispiele in diesem Aufsatz machen klar, dass vielfältige Bottom-up-Ansätze genutzt werden können, um die schwierige „flache“ Form von Materie zu erhalten. Zu deren Aufbau können verschiedene kleine Baueinheiten eingesetzt werden, einschließlich kleiner Moleküle, Nanopartikel, Homopolymere und Blockcopolymere. Dies liefert eine Vielfalt an neuen 2D-Materialien mit interessanten strukturellen und physikalischen Eigenschaften, die früher unerreichbar waren. Es sind noch eingehende Untersuchungen der Eigenschaften dieser neuen Typen von 2D-Materialien zusammen mit theoretischen Studien erforderlich, um ein grundlegendes Verständnis sowie Fortschritte in der Anwendung zu erzielen. Verschiedene technische Anwendungsmöglichkeiten eröffnen hier interessante Perspektiven.

2D-Materialien zeigen je nach ihrer Zusammensetzung und ihren Baueinheiten Eigenschaften, die sie interessant aus Sicht der Grundlagenforschung ebenso wie aus der Anwendungsperspektive machen. Wie an Graphen und verwandten Materialien zu sehen ist, kann Dimensionsbeschränkung zu erstaunlichen optoelektronischen Eigenschaften und damit zu Anwendungen in ultradünnen Transistoren, Solarzellendisplays und anderen Einheiten führen.^[167] Metallhaltige Nanoblätter zeigen Redoxaktivität, Magnetismus, Fluoreszenz und andere möglicherweise nützliche physikalische Eigenschaften.^[84,85] 2D-Strukturen weisen eine inhärent große Oberfläche auf und sind daher aussichtsreich für die Herstellung von Sensoren, porösen Membranen, Nanosieben und trägerfixierten Katalysatoren. Auf zwei Dimensionen eingeschränkte Materialien bieten gegenüber ihren 1D- und 3D-Verwandten Vorteile beim Verstärken von Kompositen, Stabilisieren von Grenzflächen und als intravaskuläre Träger und können Zugang zu ungewöhnlichem flüssigkristallinem Verhalten bieten.^[168–170] Die Fähigkeit, 2D-Strukturen mit räumlich gesteuerten funktionellen Bereichen zu generieren,

wurde bereits zum Herstellen von mit Fluoreszenzfarbstoffen strukturierten Plättchen und für Anwendungen als magnetisch trennbare Katalysatoren genutzt.^[124,145] Angesichts der ständigen Entwicklung neuer und verbesserter Syntheseverfahren sind die Aussichten für die Realisierung funktioneller 2D-Materialien mit besser steuerbarer Struktur und erhöhter Komplexität ausgezeichnet.

Danksagung

C.E.B. dankt dem Bristol Chemical Synthesis Centre for Doctoral Training, gefördert vom Engineering and Physical Sciences Research Council, für ein Doktoratsstipendium. A.N. dankt der EU für ein Marie-Curie-Stipendium. I.M. dankt der EU für einen European Research Council Advanced Investigator Grant.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13876–13894
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14082–14101

- [1] I. W. Hamley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692–1712; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1730–1752.
- [2] M. D. Ward, P. R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1619–1636.
- [3] N. P. Dasgupta, J. Sun, C. Liu, S. Brittman, S. C. Andrews, J. Lim, H. Gao, R. Yan, P. Yang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2137–2184.
- [4] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- [5] F. H. Schacher, P. A. Rupar, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8020–8044.
- [6] M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzán, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- [7] Z. Nie, A. Petukhova, E. Kumacheva, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 15–25.
- [8] L. Boubekeur-Lecaque, B. J. Coe, K. Clays, S. Foerier, T. Verbiest, I. Asselberghs, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3286–3287.
- [9] M. Feng, L. Gao, Z. Deng, W. Ji, X. Guo, S. Du, D. Shi, D. Zhang, D. Zhu, H. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2204–2205.
- [10] G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232–1237.
- [11] A. Y. W. Sham, S. M. Notley, *Langmuir* **2014**, *30*, 2410–2418.
- [12] P. Sutter, J. Lahiri, P. Albrecht, E. Sutter, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7303–7309.
- [13] I. Vlassiuk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6069–6076.
- [14] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 147–150.
- [15] G. He, J. Gao, H. Chen, J. Cui, Z. Sun, X. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22013–22025.
- [16] J. Park, W. C. Mitchel, L. Grazulis, H. E. Smith, K. G. Eyink, J. J. Boeckl, D. H. Tomich, S. D. Pacley, J. E. Hoelscher, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4140–4145.
- [17] M. J. Manfra, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2014**, *5*, 347–373.
- [18] P. Miró, M. Audiffred, T. Heine, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6537–6554.
- [19] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 934–959.
- [20] Y. Gao, W. Ren, T. Ma, Z. Liu, Y. Zhang, W.-B. Liu, L.-P. Ma, X. Ma, H.-M. Cheng, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5199–5206.
- [21] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A. C. Ferrari, R. S. Ruoff, V. Pellegrini, *Science* **2015**, *347*, 41–51.
- [22] Graphen-Analoga auf der Grundlage von Si, Ge, P, As und Kohlenstoffnitrid: a) V. O. Özçelik, S. Cahangirov, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 246803; b) M. E. Dávila, L. Xian, S. Cahangirov, A. Rubio, G. L. Lay, *New J. Phys.* **2014**, *16*, 095002; c) H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, P. D. Ye, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4033–4041; d) C. Kamal, M. Ezawa, *arXiv*: 14105166v1 (2014); e) S. Zhang, Z. Yan, Y. Li, Z. Chen, H. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3112–3115; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3155–3158; f) G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krashenninnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, M. J. Bojdys, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7450–7455; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7580–7585.
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [24] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229–1232.
- [25] A. B. Shivanandareddy, S. Krishnamurthy, V. Lakshminarayanan, S. Kumar, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 710–712.
- [26] W. Pisula, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 554–567.
- [27] L. Piot, D. Bonifazi, P. Samorì, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3689–3693.
- [28] Y. Yang, C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2576–2589.
- [29] M. O. Blunt, J. C. Russell, M. d. C. Gimenez-Lopez, N. Taleb, X. Lin, M. Schröder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 74–78.
- [30] M. O. Blunt, J. C. Russell, M. d. C. Giménez-López, J. P. Garrahan, X. Lin, M. Schröder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Science* **2008**, *322*, 1077–1081.
- [31] A. Saywell, G. Magnano, C. J. Satterley, L. M. A. Perdigão, A. J. Britton, N. Taleb, M. d. C. Giménez-López, N. R. Champness, J. N. O'Shea, P. H. Beton, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 75.
- [32] A. Stannard, J. C. Russell, M. O. Blunt, C. Salesiotis, M. d. C. Giménez-López, N. Taleb, M. Schröder, N. R. Champness, J. P. Garrahan, P. H. Beton, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 112–117.
- [33] J. Carrasco, A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval, A. Hodgson, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 427–431.
- [34] S. Haq, F. Hanke, J. Sharp, M. Persson, D. B. Amabilino, R. Raval, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8856–8870.
- [35] G. Gee, E. K. Rideal, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1935**, *153*, 116–128.
- [36] A. Dubault, M. Veyssie, L. Liebert, L. Strzelecki, *Nature Phys. Sci.* **1973**, *245*, 94–95.
- [37] M. A. Markowitz, R. Bielski, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7545–7546.
- [38] S. I. Stupp, S. Son, H. C. Lin, L. S. Li, *Science* **1993**, *259*, 59–63.
- [39] Relevante frühere Arbeiten: a) A. Blumstein, J. Herz, V. Sinn, C. Sadron, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1958**, *246*, 1856–1858; b) A. Blumstein, *Adv. Macromol. Chem.* **1970**, *2*, 123–146; c) T. Kunitake, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 692–710; d) S. Asakuma, T. Kunitake, *Chem. Lett.* **1989**, 2059–2062; e) S. Asakuma, H. Okada, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1749–1755.
- [40] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- [41] O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706–5708.
- [42] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [43] M. Ouchi, T. Terashima, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4963–5050.
- [44] J. Chiefari, Y. K. (Bill) Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [45] A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 283–351.

- [46] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- [47] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- [48] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604.
- [49] A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer* **2010**, *51*, 2927–2946.
- [50] T. Humplik, J. Lee, S. C. O'Hern, B. A. Fellman, M. A. Baig, S. F. Hassan, M. A. Atieh, F. Rahman, T. Laoui, R. Karnik, E. N. Wang, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 292001.
- [51] D.-H. Choi, Y. D. Han, B.-K. Lee, S.-J. Choi, H. C. Yoon, D.-S. Lee, J.-B. Yoon, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4408–4413.
- [52] J. W. Colson, W. R. Dichtel, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 453–465.
- [53] M. Kim, J. N. Hohman, Y. Cao, K. N. Houk, H. Ma, A. K.-Y. Jen, P. S. Weiss, *Science* **2011**, *331*, 1312–1315.
- [54] B. Trappmann, J. E. Gautrot, J. T. Connelly, D. G. T. Strange, Y. Li, M. L. Oyen, M. A. Cohen Stuart, H. Boehm, B. Li, V. Vogel, J. P. Spatz, F. M. Watt, W. T. S. Huck, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 642–649.
- [55] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, J. Gascon, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 48–55.
- [56] K. Tahara, H. Yamaga, E. Ghijsens, K. Inukai, J. Adisojojoso, M. O. Blunt, S. De Feyter, Y. Tobe, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 714–719.
- [57] J. Liu, Y. Liu, N. Liu, Y. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S.-T. Lee, J. Zhong, Z. Kang, *Science* **2015**, *347*, 970–974.
- [58] J. Sakamoto, J. van Heijst, O. Lukin, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1030–1069; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1048–1089.
- [59] P. Kissel, R. Erni, W. B. Schweizer, M. D. Rossell, B. T. King, T. Bauer, S. Götzinger, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 287–291.
- [60] Beispiele von 2D-Polymeren mit aperiodischen Bindungen: a) A. Küller, W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, A. Götzhäuser, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3776–3778; b) S. Edmondson, W. T. S. Huck, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1327–1331; c) K. Baek, G. Yun, Y. Kim, D. Kim, R. Hota, I. Hwang, D. Xu, Y. H. Ko, G. H. Gu, J. H. Suh, C. G. Park, B. J. Sung, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6523–6528; d) A. D. Stroock, R. S. Kane, M. Weck, S. J. Metallo, G. M. Whitesides, *Langmuir* **2003**, *19*, 2466–2472; e) M. J. Schultz, X. Zhang, S. Unaruntai, D.-Y. Khang, Q. Cao, C. Wang, C. Lei, S. MacLaren, J. A. N. T. Soares, I. Petrov, J. S. Moore, J. A. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 7353–7358.
- [61] J. W. Colson, A. R. Woll, A. Mukherjee, M. P. Levendorf, E. L. Spitler, V. B. Shields, M. G. Spencer, J. Park, W. R. Dichtel, *Science* **2011**, *332*, 228–231.
- [62] Relevante frühere Arbeiten: a) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170; b) N. A. A. Zwaneveld, R. Pawlak, M. Abel, D. Catalin, D. Gimes, D. Bertin, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6678–6679.
- [63] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691.
- [64] Relevante frühere Arbeiten: a) S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4406–4410; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4478–4482; b) R. Tanoue, R. Higuchi, N. Enoki, Y. Miyasato, S. Uemura, N. Kimizuka, A. Z. Stieg, J. K. Gimzewski, M. Kunitake, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3923–3929.
- [65] M. Abel, S. Clair, O. Ourdjini, M. Mossoyan, L. Porte, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1203–1205.
- [66] E. L. Spitler, B. T. Koo, J. L. Novotney, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, G. D. Gutierrez, P. Clancy, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19416–19421.
- [67] Beispiele von verwandten Arbeiten über 2D-COFs: a) L. Chen, K. Furukawa, J. Gao, A. Nagai, T. Nakamura, Y. Dong, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9806–9809; b) S. Dalapati, S. Jin, J. Gao, Y. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17310–17313; c) S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, S. Takahashi, S. Irle, T. Nakamura, D. Jiang, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4505–4511; d) D. D. Medina, J. M. Rotter, Y. Hu, M. Dogru, V. Werner, F. Auras, J. T. Markiewicz, P. Knochel, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1016–1019; e) D. D. Medina, V. Werner, F. Auras, R. Tautz, M. Dogru, J. Schuster, S. Linke, M. Döblinger, J. Feldmann, P. Knochel, T. Bein, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4042–4052.
- [68] D. Bradshaw, S. El-Hankari, L. Lupica-Spagnolo, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5431–5443.
- [69] Q.-L. Zhu, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5468–5512.
- [70] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5561–5593.
- [71] S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5700–5734.
- [72] T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [73] D. Zacher, R. Schmid, C. Wöll, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 176–199; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 184–208.
- [74] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1418–1429.
- [75] J. Borges, J. F. Mano, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 8883–8942.
- [76] R. Makiura, S. Motoama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 565–571.
- [77] T. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7879–7884; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8025–8030.
- [78] T. Bauer, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Synlett* **2010**, 877–880.
- [79] M. E. Gallina, G. Bergamini, S. Di Motta, J. Sakamoto, F. Negri, P. Ceroni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 997–1004.
- [80] Z. Zheng, C. S. Ruiz-Vargas, T. Bauer, A. Rossi, P. Payammyar, A. Schütz, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1670–1680.
- [81] Z. Zheng, L. Opilik, F. Schiffmann, W. Liu, G. Bergamini, P. Ceroni, L.-T. Lee, A. Schütz, J. Sakamoto, R. Zenobi, J. VandeVondele, A. D. Schlüter, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6103–6110.
- [82] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Chem. Commun.* **2009**, 6919–6921.
- [83] M. Bieri, M.-T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16669–16676.
- [84] J. Zhou, Q. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15113–15119.
- [85] T. Kambe, R. Sakamoto, K. Hoshiko, K. Takada, M. Miyachi, J.-H. Ryu, S. Sasaki, J. Kim, K. Nakazato, M. Takata, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2462–2465.
- [86] T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. T. Liu, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14357–14360.
- [87] J. Moore, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 378–380.
- [88] T. M. Long, T. M. Swager, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 601–604.
- [89] R. Bhola, P. Payammyar, D. J. Murray, B. Kumar, A. J. Teator, M. U. Schmidt, S. M. Hammer, A. Saha, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, B. T. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14134–14141.
- [90] G. W. Breton, X. Vang, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 81–82.
- [91] P. Payammyar, K. Kaja, C. Ruiz-Vargas, A. Stemmer, D. J. Murray, C. J. Johnson, B. T. King, F. Schiffmann, J. VandeVondele, A. Renn, S. Götzinger, P. Ceroni, A. Schütz, L. T. Lee,

- Z. Zheng, J. Sakamoto, A. D. Schlüter, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2052–2058.
- [92] P. Kissel, J. Van Heijst, R. Enning, A. Stemmer, A. D. Schlüter, J. Sakamoto, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2778–2781.
- [93] P. Kissel, D. J. Murray, W. J. Wulftange, V. J. Catalano, B. T. King, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 774–778.
- [94] M. Kory, M. Wörle, T. Weber, P. Payamyar, S. W. van de Poll, J. Dshemuchadse, N. Trapp, A. D. Schlüter, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 779–784.
- [95] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplun, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Science* **2007**, *318*, 80–83.
- [96] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- [97] J.-W. Seo, Y.-W. Jun, S.-W. Park, H. Nah, T. Moon, B. Park, J.-G. Kim, Y. J. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8828–8831; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8984–8987.
- [98] X. Ye, J. Chen, M. Engel, J. A. Millan, W. Li, L. Qi, G. Xing, J. E. Collins, C. R. Kagan, J. Li, S. C. Glotzer, C. B. Murray, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 466–473.
- [99] W.-B. Zhang, X. Yu, C.-L. Wang, H.-J. Sun, I.-F. Hsieh, Y. Li, X.-H. Dong, K. Yue, R. Van Horn, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1221–1239.
- [100] M. O. Blunt, J. C. Russell, M. D. C. Giménez-López, J. P. Garrahan, X. Lin, M. Schröder, N. R. Champness, P. H. Beton, *Science* **2008**, *322*, 1077–1081.
- [101] J. Carrasco, A. Michaelides, M. Forster, S. Haq, R. Raval, A. Hodgson, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 427–431.
- [102] S. Haq, F. Hanke, J. Sharp, M. Persson, D. B. Amabilino, R. Raval, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8856–8870.
- [103] M. P. Boneschanscher, W. H. Evers, J. J. Geuchies, T. Altantzis, B. Goris, F. T. Rabouw, S. A. P. van Rossum, H. S. J. van der Zant, L. D. A. Siebbeles, G. Van Tendeloo, I. Swart, J. Hilhorst, A. V. Petukhov, S. Bals, D. Vanmaekelbergh, *Science* **2014**, *344*, 1377–1380.
- [104] X. Ye, J. E. Collins, Y. Kang, J. Chen, D. T. N. Chen, A. G. Yodh, C. B. Murray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 22430–22435.
- [105] Y. Li, W.-B. Zhang, I.-F. Hsieh, G. Zhang, Y. Cao, X. Li, C. Wesdemiotis, B. Lotz, H. Xiong, S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10712–10715.
- [106] H.-J. Sun, Y. Tu, C.-L. Wang, R. M. Van Horn, C.-C. Tsai, M. J. Graham, B. Sun, B. Lotz, W.-B. Zhang, S. Z. D. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14240–14247.
- [107] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 842–845; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 856–859.
- [108] H. Liu, C. Hsu, Z. Lin, W. Shan, J. Wang, J. Jiang, M. Huang, B. Lotz, X. Yu, W.-B. Zhang, K. Yue, S. Z. D. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10691–10699.
- [109] H. Shin, K. S. Schweizer, *Soft Matter* **2014**, *10*, 262–274.
- [110] C. Bouet, B. Mahler, B. Nadal, B. Abecassis, M. D. Tessier, S. Ithurria, X. Xu, B. Dubertret, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 639–645.
- [111] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1067–1075.
- [112] X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1934–1946.
- [113] C. Tan, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2713–2731.
- [114] X. Huang, C. Tan, Z. Yin, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2185–2204.
- [115] C. Tan, X. Qi, X. Huang, J. Yang, B. Zheng, Z. An, R. Chen, J. Wei, B. Z. Tang, W. Huang, H. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1735–1739.
- [116] Y. Zhong, Y. Yang, Y. Ma, J. Yao, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10355–10357.
- [117] S. Acharya, B. Das, U. Thupakula, K. Ariga, D. D. Sarma, J. Israelachvili, Y. Golan, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 409–415.
- [118] X. Hong, C. Tan, J. Liu, J. Yang, X.-J. Wu, Z. Fan, Z. Luo, J. Chen, X. Zhang, B. Chen, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1444–1447.
- [119] K. Taguchi, H. Miyaji, K. Izumi, A. Hoshino, Y. Miyamoto, R. Kokawa, *Polymer* **2001**, *42*, 7443–7447.
- [120] N. Grozev, I. Botiz, G. Reiter, *Eur. Phys. J. E* **2008**, *27*, 63–71.
- [121] G. Reiter, J.-U. Sommer, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3771–3774.
- [122] D. J. Blundell, A. Keller, A. J. Kovacs, *J. Polym. Sci. B* **1966**, *4*, 481–486.
- [123] J. Xu, Y. Ma, W. Hu, M. Rehahn, G. Reiter, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 348–353.
- [124] B. Li, B. Wang, R. C. M. Ferrier, C. Y. Li, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9394–9399.
- [125] S. E. Lohse, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15607–15620.
- [126] B. Dong, D. L. Miller, C. Y. Li, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1346–1350.
- [127] B. Dong, T. Zhou, H. Zhang, C. Y. Li, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5192–5198.
- [128] K. T. Nam, S. A. Shelby, P. H. Choi, A. B. Marciel, R. Chen, L. Tan, T. K. Chu, R. A. Mesch, B.-C. Lee, M. D. Connolly, C. Kisielowski, R. N. Zuckermann, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 454–460.
- [129] Y. Zheng, H. Zhou, D. Liu, G. Floudas, M. Wagner, K. Koynov, M. Mezger, H.-J. Butt, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4845–4848; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4945–4948.
- [130] Molekulare Tenside bilden 2D-Strukturen, einschließlich der gut bekannten Doppelschichten und anderer ebener Aggregate; siehe beispielsweise: G. Wu, J. Thomas, M. Smet, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3267–3274, zit. Lit.
- [131] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728–1731.
- [132] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969–5985.
- [133] J. Zhang, X.-F. Chen, H.-B. Wei, X.-H. Wan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9127–9154.
- [134] A. P. Gast, P. K. Vinson, K. A. Cogan-Harinast, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1774–1776.
- [135] T. Vilgis, A. Halperin, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2090–2095.
- [136] B. Lotz, A. J. Kovacs, G. A. Bassett, A. Keller, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *209*, 115–128.
- [137] B. Lotz, A. J. Kovacs, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1966**, *209*, 97–114.
- [138] A. O. Moughton, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2–19.
- [139] D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967–973.
- [140] N. Petzetakis, A. P. Dove, R. K. O'Reilly, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 955–960.
- [141] X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, M. A. Winnik, *Science* **2007**, *317*, 644–647.
- [142] J. B. Gilroy, T. Gädt, G. R. Whittell, L. Chabanne, J. M. Mitchells, R. M. Richardson, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 566–570.
- [143] L. Cao, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8258–8260.
- [144] J. Wang, W. Zhu, B. Peng, Y. Chen, *Polymer* **2013**, *54*, 6760–6767.
- [145] Z. M. Hudson, C. E. Boott, M. E. Robinson, P. A. Rupar, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 893–898.
- [146] B. Yu, X. Jiang, J. Yin, *Macromolecules* **2014**, *47*, 4761–4768.
- [147] S. F. M. Yusoff, M.-S. Hsiao, F. H. Schacher, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3883–3891.
- [148] M.-S. Hsiao, S. F. M. Yusoff, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2361–2372.
- [149] M. Su, H. Huang, X. Ma, Q. Wang, Z. Su, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1067–1071.
- [150] G. Rizis, T. G. M. van de Ven, A. Eisenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9000–9003; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9146–9149.
- [151] G. Rizis, T. G. M. van de Ven, A. Eisenberg, *Soft Matter* **2014**, *10*, 2825–2835.

- [152] T. Gädt, N. S. Jeong, G. Cambridge, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 144–150.
- [153] J. Qian, Y. Lu, A. Chia, M. Zhang, P. A. Rugar, N. Gunari, G. C. Walker, G. Cambridge, F. He, G. Guerin, I. Manners, M. A. Winnik, *ACS Nano* **2013**, *7*, 3754–3766.
- [154] J. Qian, G. Guerin, Y. Lu, G. Cambridge, I. Manners, M. A. Winnik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1622–1625; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1660–1663.
- [155] Z. M. Hudson, D. J. Lunn, M. A. Winnik, I. Manners, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3372.
- [156] J. R. Finnegan, D. J. Lunn, O. E. C. Gould, Z. M. Hudson, G. R. Whittell, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13835–13844.
- [157] C. Sinturel, M. Vayer, R. Erre, H. Amenitsch, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2505–2512.
- [158] R. M. Erb, R. Libanori, N. Rothfuchs, A. R. Studart, *Science* **2012**, *335*, 199–204.
- [159] L. J. Bonderer, A. R. Studart, L. J. Gauckler, *Science* **2008**, *319*, 1069–1073.
- [160] D. Gournis, G. Floudas, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1686–1692.
- [161] B. Yu, X. Jiang, J. Yin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 603–605.
- [162] A. Presa Soto, J. B. Gilroy, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8220–8223; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8396–8399.
- [163] W. Y. Chen, C. Y. Li, J. X. Zheng, P. Huang, L. Zhu, Q. Ge, R. P. Quirk, B. Lotz, L. Deng, C. Wu, E. L. Thomas, S. Z. D. Cheng, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5292–5299.
- [164] J. Zhu, S. Zhang, K. Zhang, X. Wang, J. W. Mays, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2297.
- [165] P. A. Rugar, L. Chabanne, M. A. Winnik, I. Manners, *Science* **2012**, *337*, 559–562.
- [166] H. Wang, W. Lin, K. P. Fritz, G. D. Scholes, M. A. Winnik, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12924–12925.
- [167] R. F. Service, *Science* **2015**, *348*, 490–492.
- [168] J. S. Guevara, A. F. Mejia, M. Shuai, Y.-W. Chang, M. S. Mannan, Z. Cheng, *Soft Matter* **2013**, *9*, 1327–1336.
- [169] P. Decuzzi, B. Godin, T. Tanaka, S.-Y. Lee, C. Chiappini, X. Liu, M. Ferrari, *J. Controlled Release* **2010**, *141*, 320–327.
- [170] C. Tschierske, D. J. Photinos, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4263–4294.

Eingegangen am 3. März 2015,
veränderte Fassung am 18. Mai 2015
Online veröffentlicht am 22. Oktober 2015
Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm