

Polymerkäfige als universelles Hilfsmittel für die präzise Bottom-up-Synthese metallischer Nanopartikel

Ziyan Fan, Xuelian Chen, Melissa Köhn Serrano, Holger Schmalz, Sabine Rosenfeldt, Stephan Förster, Seema Agarwal und Andreas Greiner*

Abstract: Eine neue, Templat-gestützte Synthese monodisperser Nanopartikel stellt keine Anforderungen an die Selbstorganisation und ist hoch reproduzierbar. Hierzu werden maßgeschneiderte Polymerkäfige für die Synthese von Nanopartikeln verwendet, die aus vernetzten Makromolekülen mit Thiolendgruppen bestehen. Goldnanopartikel (AuNPs) wurden in verschiedenen Verhältnissen von Polymerkäfig zu Gold *in situ* in den Polymerkäfigen synthetisiert. Die Polymerkäfige zeichneten sich dabei durch eine definierte Beladungskapazität aus, mit exzellenter Kontrolle über Form und Größe. Dagegen zeigten Kontrollversuche mit linearen Diblockcopolymeren einen linearen Anstieg der Partikelgrößen mit steigendem Goldanteil. Das unterschiedliche Wachstumsverhalten der AuNPs wird durch die Vernetzungsgrad-abhängige Flexibilität der Polymerketten erklärt. Des Weiteren wird die Polymerkäfig-gesteuerte *In-situ*-Synthese auf Silber-(AgNPs), Palladium- (PdNPs) und Platinnanopartikel (PtNPs) übertragen.

Templat-gestützte Synthesen ermöglichen die Herstellung von monodispersen Nanomaterialien mit vorbestimmten Formen und Größen. Die so gebildeten Nanokomposite sind für Forschungsbereiche von der Sensorik,^[1,2] über die Nanoelektronik^[3,4] und Biotechnologie,^[5] bis hin zur heterogenen Katalyse^[6,7] von Interesse. Verschiedene Templatorten, wie Nanohohlkapseln^[8–10] oder Nanokäfige,^[11,12] wurden speziell im Fall von sphärischen Metallnanopartikeln untersucht, um die Verträglichkeit und Stabilität der Additive in Nanokom-

positen zu erhöhen. Die Synthese von Polymerkapseln als Templatmaterial für Nanopartikel kann auf unterschiedlichste Art erfolgen. So wurden Polyelektrolyte schichtweise (layer-by-layer; LbL) auf Opfertemplate abgelagert,^[13,14] oder es wurden aufgepfropfte Polymerbürsten nachträglich auf der Oberfläche von Nanopartikeln vernetzt.^[15,16] Üblicherweise bilden die hergestellten Polymernetzwerke dichte Polymerschichten mit einer guten Stabilität,^[17,18] wobei eine quantitative Funktionalisierung von den Eigenschaften des Polymers abhängt.^[19] Vielversprechende Kandidaten im Hinblick auf eine Funktionalisierung mit präziser Stöchiometrie sind organische Molekülkäfige oder insbesondere dendritische Käfige, die Monolagen mithilfe individueller Ankergruppen bilden.^[20] Beispielsweise wurden hantelförmige Anordnungen von AuNPs über eine Homokupplung von monofunktionalisierten AuNPs hergestellt.^[21] Dabei ist jedoch die Größe der AuNPs auf 1–2 nm begrenzt, was belegt, dass die Vergrößerung der NP-Abmessungen immer noch anspruchsvoll ist.


Der Vorteil von Templaten mit einstellbaren Funktionalitäten beruht auf der Fähigkeit, verkapselte Metall-NPs wiederum präzise funktionalisieren zu können, was eine weitere Manipulation der NP-Anordnung gewährleistet. Um die stöchiometrische Kontrolle der NP-Funktionalitäten sicherzustellen, entwickelte unsere Gruppe eine effiziente Umpfropfungsmethode („Grafting-around“-Methode), die mithilfe einer einstufigen Synthese monofunktionalisierte NPs generiert, die mit einer vernetzten Polymerkette umschlossen sind.^[22] Diese monofunktionalisierten NPs wurden als künstliches Molekül verwendet, was neue und vielseitige Anwendungen für die Grafting-around-Methode ermöglicht.^[23,24] Vor kurzem haben wir beispielsweise gezeigt, dass über die Grafting-around-Methode hergestellte Polymerkäfige verwendet werden können, um kolloidale AuNPs gröbenselektiv zu trennen.^[25]


Basierend auf dem Polymerkäfigkonzept haben wir ein universelles Hilfsmittel für eine präzise Bottom-up-Synthese von Metall-NPs geschaffen, das wir hier zusammen mit seinen Perspektiven und Einschränkungen vorstellen möchten. Das Konzept wurde auf AgNPs, PdNPs und PtNPs erweitert, um die Vielseitigkeit der Käfige zu belegen. Das klare Ergebnis dieser Arbeit ist die überlegene Größenkontrolle von Metall-NPs mit Polymerkäfigtemplaten gegenüber konventionellen Diblockcopolymeren, wie Polystyrol-*block*-Poly(4-vinylpyridin) (PS-*b*-PVP).

Das Konzept einer präzisen Bottom-up-Synthese von Metall-NPs mithilfe von Polymerkäfigtemplaten ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Zuerst wurden AuNPs 1 hergestellt, die mit 4-Vinylbenzothiol beschichtet sind. Der

[*] Z. Fan, M. Köhn Serrano, Dr. H. Schmalz, Prof. Dr. S. Agarwal, Prof. Dr. A. Greiner
Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II und
Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: greiner@uni-bayreuth.de
Homepage: <http://www.mcii.uni-bayreuth.de/en/ag-greiner/index.html>

Dr. X. Chen, Dr. S. Rosenfeldt, Prof. Dr. S. Förster
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I
Universität Bayreuth (Deutschland)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Details) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506415> zu finden.

 © 2015 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

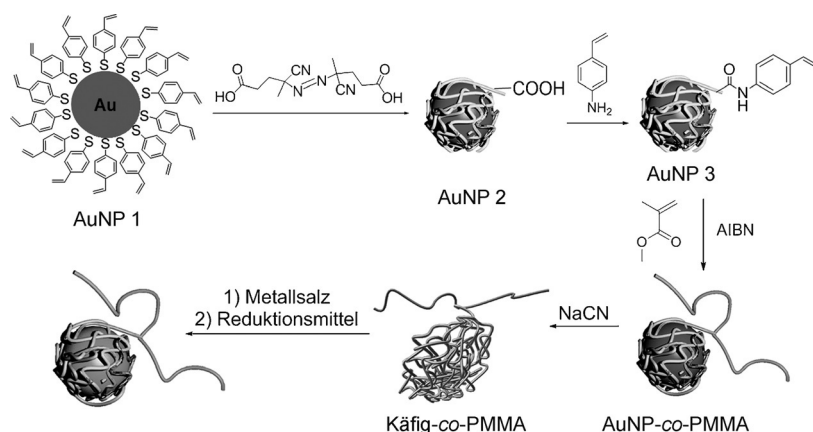


Abbildung 1. Synthese von Polymerkäfigen über die Grafting-around-Methode und anschließende Verkapselung von Edelmetallnanopartikeln über das In-situ-Verfahren. AIBN = Azobis(isobutyronitril).

nachfolgende Schritt ist der Grafting-around-Ansatz. Hierbei wurde die Polymerisation der Vinyl-tragenden Liganden auf den AuNPs **1** durch 4,4'-Azo-bis(4-cyanvaleriansäure) initiiert, was zu einem Polymernetzwerk mit einer einzigen Carboxylatgruppe führte (AuNPs **2**). Anschließend reagierte die auf den AuNPs **2** befindliche Carboxylatgruppe mit 4-Vinylanilin, woraus Vinyl-funktionalisierte AuNPs **3** entstanden, die wiederum mit Methacrylsäuremethylester (MMA) copolymerisiert wurden (AuNP-co-PMMA). Die Größe der AuNPs [(4.5 ± 2.2) nm] blieb während des gesamten Prozesses konstant (Charakterisierungsdaten befinden sich in den Hintergrundinformationen, Abbildungen S1 und S2). Die Polymerkäfige (Käfig-co-PMMA), d.h. die vernetzten Makromolekülhüllen um die AuNP-Oberflächen, wurden durch die Wegätzung der AuNPs mit Natriumcyanid (NaCN) hergestellt (Charakterisierungsdaten sind in den Abbildungen S3 und S4 zu finden). Die Vernetzung der Polymerkäfige fand über Kettenübertragung und Verschlaufungen während der Polymerisation oder über die Bildung von Disulfidbindungen während der oxidativen Ätzung statt. Da die polymerisierbaren Vinylgruppen über den AuNP-Oberflächen verteilt waren, sind die entstehenden Makromoleküle um die AuNPs gewickelt, was diese wesentlich flexibler macht als Hohlkapseln, die viel dickere Hüllen aufweisen.^[25]

Die Größe der AuNPs ist über die Variation der Molverhältnisse von Au und Ligand einstellbar.^[26] Daher erwarteten wir bei Käfig-co-PMMA-Templat-verkapselten AuNPs eine Abweichung von der bekannten AuNP-Größenentwicklung. Um dies zu prüfen, wurden Käfig-co-PMMA-Template mit unterschiedlichen Au-Mengen über In-situ-Synthese wieder aufgefüllt. Als Kontrollversuch wurde das lineare Diblockcopolymer PS-*b*-PVP gewählt, dessen Pyridingruppen als Liganden für die AuNPs fungierten. Wir beabsichtigten damit, den Einfluss der Flexibilität und Morphologie (die Polymerkäfige waren vernetzt, wohingegen PS-*b*-PVP unvernetzt blieb) der Polymerketten im Hinblick auf Stabilität und Größenentwicklung der verkapselten NPs zu untersuchen. Charakterisierungsdaten zu PS-*b*-PVP sind in den Abbildungen S5–S8 zu finden. Zur Anpassung des

Au/Polymer-Verhältnisses wurde die Konzentration an Au konstant bei 1 mM belassen, wohingegen die Polymerkonzentration gezielt eingestellt wurde. Durch die Zugabe des Reduktionsmittels wurden die Au^{III}-Ionen zu Au⁰ reduziert. Zusätzlich wurden die Disulfidbindungen zu Thiolaten aufgebrochen, wodurch die Disulfidvernetzung keine Auswirkung auf die In-situ-Synthese hatte. Um Trends bei der Größenentwicklung der AuNPs in den verschiedenen Polymermatrices ausmachen zu können, wurden identische Goldmengen für AuNPs in Käfig-co-PMMA-Templaten und AuNP-co-PMMA verwendet [Äquiv.(Au)]. Im Kontrollversuch wurde der Zusammenhang zwischen der AuNP-Größe und dem Molverhältnis von eingesetztem Au zu PS-*b*-PVP-Templaten (Au/PS-*b*-PVP) untersucht. Die Verhältnisse von Au zu Ligand

sind in Tabelle S1 zu finden.

Abbildung 2a zeigt Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahmen und die dazugehörigen Daten der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) der in Käfig-co-PMMA synthetisierten AuNPs. Bei einer Erhöhung der Äquiv.(Au) von 0.25 auf 0.75 Äquiv. wurden bei TEM-Messungen nur sphärische AuNPs mit Durchmessern von (4.0 ± 1.1) nm beobachtet (die Histogramme sind in Abbildung S9 zu finden). Dagegen wurden sehr große Partikel bei einer Erhöhung der Äquiv.(Au) von 1.00 auf 1.67 Äquiv. erhalten, wobei SAXS-Messungen zur Partikelgrößenbestimmung (Gyrationsradius R_g) und für Hinweise auf Streuungen durch Inhomogenitäten im Inneren der Probe herangezogen wurden. Die untersuchten Proben enthielten nichtsymmetrische Partikel oder Bruchstücke, wodurch die Daten nicht mit Modellen für sphärische Partikel in Einklang gebracht werden konnten. Allerdings konnten die Streuintensitäten mit der Guinier-Porod-Methode beschrieben werden [Gl. (1) und (2)].

$$I(q) \propto \frac{1}{q^s} \exp\left(-\frac{R_g^2}{3-s}\right)$$

$$I(q) \propto \frac{1}{q^d}$$

Die Größe (R_g) und die Dimensionalität (s ; $s=0$ für Kugeln, $s=1$ für Stäbchen und $s=2$ für Lamellen) der Objekte ist im Guinier-Term enthalten. Der Porod-Term ist empfindlich für Inhomogenitäten. Beispielsweise kann ein Exponentenwert von $d=4$ von Oberflächenfraktalen oder durch Streuungen von dreidimensionalen Objekten, wie Kugeln mit glatten Oberflächen, entstehen. Dagegen steht ein Exponentenwert von $d=3$ für kollabierte Polymerketten oder für Kugeln mit rauen Oberflächen. Der Gyrationsradius der AuNPs wuchs von 2.8 auf 11.8 nm bei Erhöhung der Äquiv.(Au) von 0.25 auf 1.67 (Abbildung 3, oben). Gleichzeitig veränderte sich der Porod-Exponent von $d=3.1$ auf 3.8. Ein Äquiv.(Au) < 0.75 äußerte sich in einem Intensitätsanstieg der niederen q -Werte. Dieser Trend verschwand bei abnehmenden Käfig-co-PMMA-Anteilen. Solche Entwick-

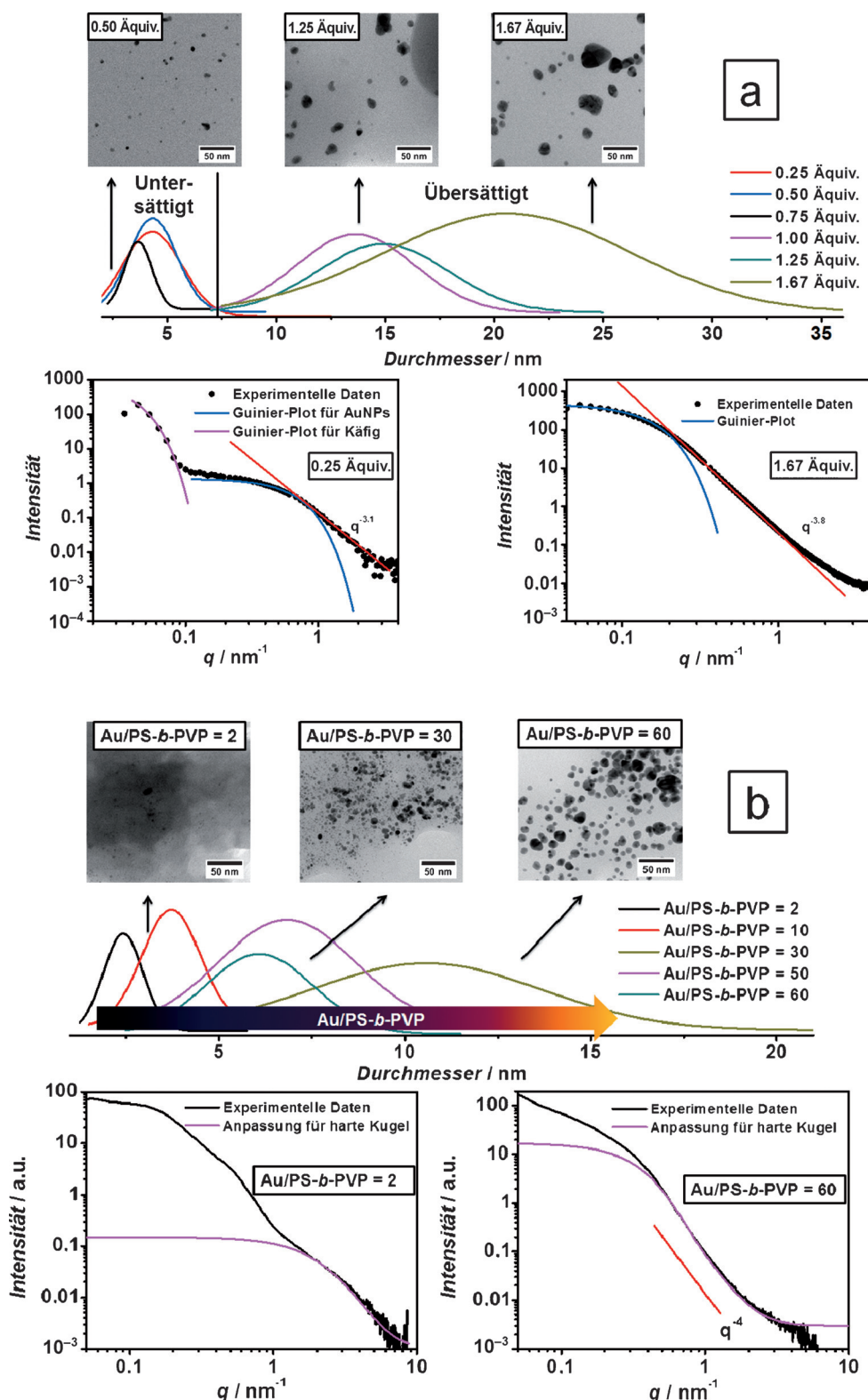


Abbildung 2. Vergleich der Größenentwicklung von AuNPs in a) Käfig-co-PMMA-Templaten und b) PS-b-PVP. Oben: Gauß-Anpassung an die AuNP-Größen und Größenverteilungen mit den dazugehörigen TEM-Aufnahmen von verschiedenen Au-Anteilen (Äquiv. bezeichnet das Äquiv.(Au) in Käfig-co-PMMA-Templaten; Au/PS-b-PVP steht für die molaren Verhältnisse von Au zu PS-b-PVP). Die dazugehörigen SAXS-Messungen sind unterhalb zu finden. Rote Linie: Steigung = $q^{-3.1}$ [(a), 0.25 Äquiv.], $q^{-3.8}$ [(a), 1.67 Äquiv.], q^{-4} (b); pinkfarbene Linie in (b): Streuintensität von Kugeln mit einer Schult-Zimm-Verteilung.

lungen können durch nicht-vernachlässigbare Mengen an Objekten mit $R_g = 47$ nm (entspricht einem Kugelradius von 60 nm) verursacht werden. Diese Phase wurde als „untersättigt“ beschrieben, wobei die AuNP-Größen geringfügig anwachsen (von $R_g = 2.8$ auf 4.5 nm). Der Überschuss an Käfig-co-PMMA-Templaten ermöglichte dabei die Kontrolle über Größe und Größenverteilung der AuNPs. Bei weiteren Erhöhungen von Äquiv.(Au) von 1.00 auf 1.67 Äquiv. bildeten die AuNPs sofort größere Aggregate (11.8 nm), was als „übersättigte“ Phase bezeichnet wurde. Die Charakterisierung (TEM und SAXS) jeder Probe ist in Abbildung S9 zu sehen. Wir ordnen den scharfen Übergang zwischen kontrolliertem Wachstum und plötzlicher Agglomeration einem Mangel an Käfigtemplaten zu, was die Rolle von Käfig-co-PMMA als stabilisierendes Templat der AuNPs verdeutlicht. Die UV/Vis-Spektren von AuNPs in Käfig-co-PMMA sind in Abbildung S10, links, zu finden.

Das Verhalten von PS-b-PVP bezüglich der AuNP-Größenentwicklung unterschied sich signifikant von demjenigen beim Einsatz von Käfigen als Templatmaterial (Abbildung 2b). Bei einer Erhöhung des Au/PS-b-PVP-Verhältnisses wurde anhand von TEM-Aufnahmen ein konstantes Wachstum der AuNPs von (2.6 ± 0.7) auf (11.6 ± 3.4) nm beobachtet. Bei höheren Au/PS-b-PVP-Verhältnissen nahm der Anteil an kleinen AuNPs ab, wogegen der an großen AuNPs konstant anwuchs. Der Anstieg der AuNP-Größen bei zunehmendem Au/PS-b-PVP-Verhältnis wurde zusätzlich durch

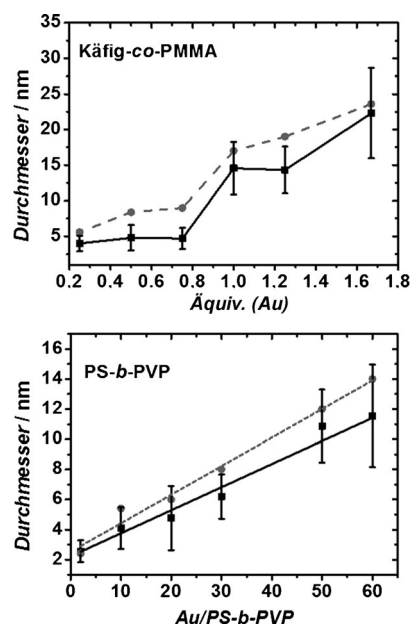


Abbildung 3. Verlauf der Größenänderung von AuNPs aus TEM- (schwarze, durchgehende Linie) und SAXS-Messungen (graue, gepunktete Linie) für Käfig-co-PMMA-Template als Funktion der Au-Äquivalenz [Äquiv.(Au)] (oben) und der Au/PS-b-PVP-Molverhältnisse für PS-b-PVP-Template (unten).

SAXS-Messungen bestätigt, die Durchmesser von 2.4 bis 14 nm ergaben (Abbildung 3, unten). Hervorzuheben sind die für kleine q -Werte dominierenden Einflüsse von PS-b-PVP und Aggregaten, wodurch der plötzliche Anstieg in $I(q)$ erklärt werden kann. Daher erfolgte keine Auswertung des Guinier-Bereichs, sondern eine Beschreibung der SAXS-Daten mithilfe eines Kugelmodells bei größeren q -Werten. TEM- und SAXS-Messungen jeder Probe sind in Abbildung S11 zu finden. Letztlich aggregierten die AuNPs vollständig und fielen aus (Daten nicht gezeigt; die UV/Vis-Spektren sind in Abbildung S10, rechts, zu finden).

Die experimentellen Beobachtungen können durch die Unterschiede zwischen der Käfigstruktur von Käfig-co-PMMA-Template und den linearen Ketten von PS-b-PVP-Template erklärt werden (Abbildung 4). Bei hohen Käfigkonzentrationen liegt eine untersättigte Phase vor, wobei die AuNPs jeweils von einem einzigen Käfig-co-PMMA-Template umschlossen sind. Der Durchmesser der AuNPs bleibt daher konstant bei ca. 5 nm mit einer engen Verteilung (Standardabweichung < 30%). Sobald das Kapazitätsmaximum der Käfige erreicht ist, können

sich diese nicht mehr homogen über die Oberfläche der AuNPs verteilen, da sie entropisch durch ihre Vernetzung gehindert werden. Die unzureichende Verteilung der Liganden verursacht große Defektstellen auf den AuNP-Oberflächen, wodurch die AuNPs instabiler werden. Als Konsequenz aggregieren die AuNPs an den ungeschützten Stellen, um die Oberflächenenergie zu verringern, was zu ungleichmäßig geformten Agglomeraten in der übersättigten Phase führt.^[26] Im Unterschied dazu können sich die PVP-Blöcke der PS-b-PVP-Template neu anordnen, wodurch diese die Oberflächen der AuNPs über einen großen Molverhältnissbereich von Au/PS-b-PVP gleichmäßig umschließen. Allerdings ergab sich eine durchweg erhöhte Größenverteilung der AuNPs, was durch Ostwald-Reifung oder Koaleszenz während des späteren Wachstums verursacht wurde.^[27]

Diese vielseitige Grafting-around-Methode zur präzisen Synthese von AuNPs mithilfe von Polymerkäfigen wurde auch auf andere Metalle übertragen. Schwefelliganden sind für die Stabilisierung von verschiedensten Edelmetallnanopartikeln bekannt. In der hier vorgestellten Arbeit wurde, unter Verwendung von Käfig-co-PMMA-Template, die Synthese von AgNPs, PdNPs und PtNPs untersucht. Die Versuche wurden für die untersättigte Phase durchgeführt (Einsatz von 0.8 Äquiv. der Metallsalze).

Die AgNPs sind gemäß den TEM-Aufnahmen (Abbildung 5) sphärisch und haben einen durchschnittlichen Durchmesser von (6.2 ± 2.4) nm; SAXS-Messungen ergeben einen größeren Durchmesser von (10.2 ± 2.2) nm. Aggregation wurde durch einen Anstieg bei niedrigen q -Werten angezeigt.^[28] Bei PdNPs und PtNPs wurden stäbchenförmige Kolloide ausgemacht (ergänzende TEM-Aufnahmen, Histo-

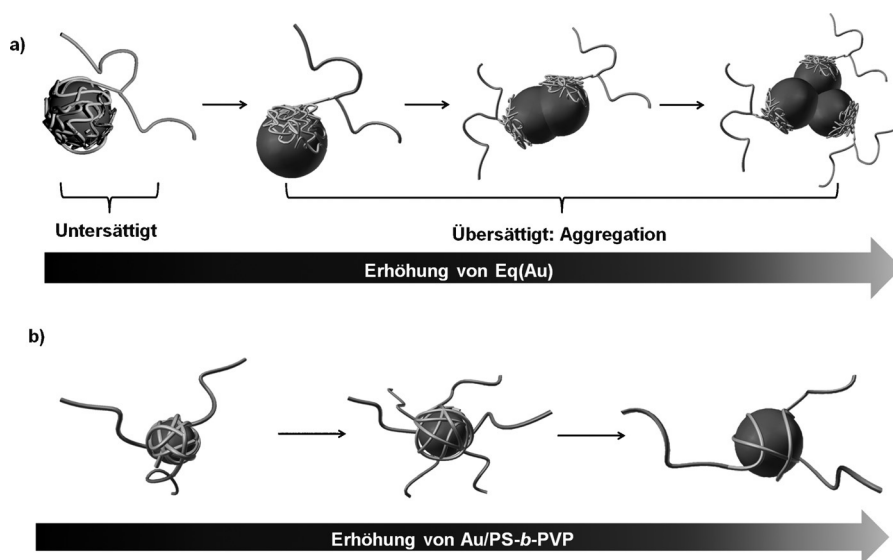


Abbildung 4. Größenwachstum von AuNPs in verschiedenen Template. a) Untersättigte Phase, in der isolierte AuNPs mit kontrollierter Größe jeweils vollständig von einem Käfig-co-PMMA-Template umschlossen sind. Übersteigt der Au-Anteil die Kapazität der Käfig-co-PMMA-Template, können nur Teilbereiche der AuNPs von den Käfigen stabilisiert werden, da diese vernetzt sind (übersättigte Phase), wodurch die NPs schließlich aggregieren. b) Im Fall von PS-b-PVP-Template nimmt die Oberflächenbedeckung der AuNPs mit sinkendem Au/PS-b-PVP-Molverhältnis ab. Die Polymerketten sind immer homogen um die AuNP-Oberfläche verteilt, was zu einem gleichmäßigen Wachstum von sphärischen AuNPs führt.

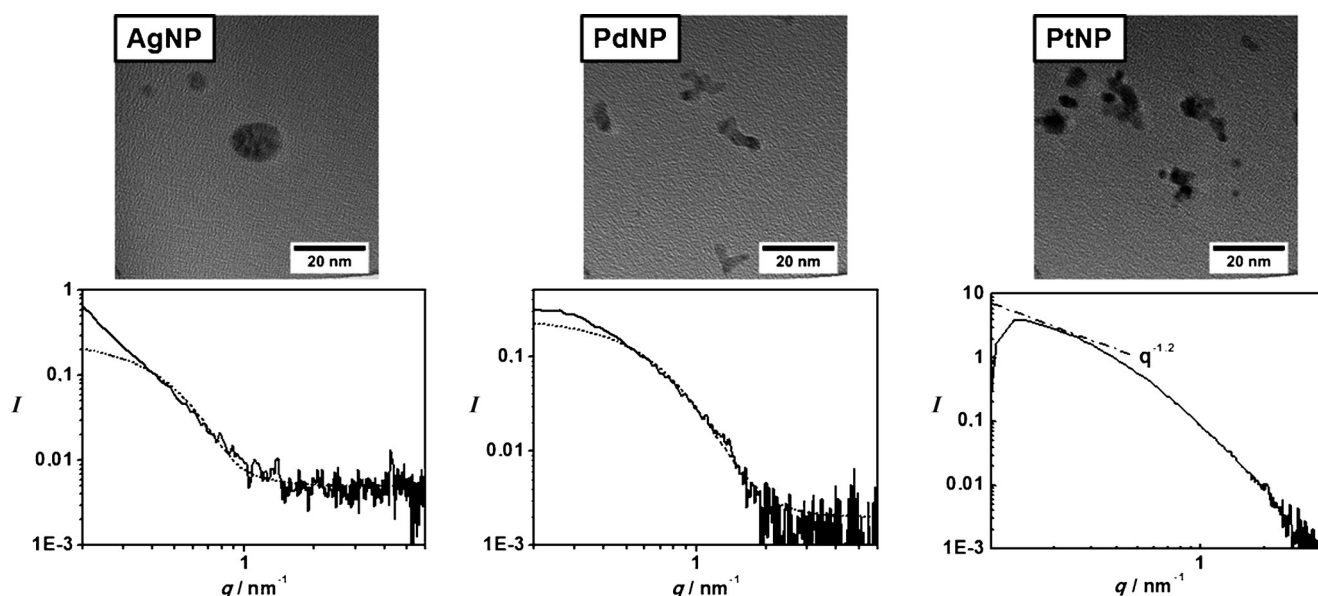


Abbildung 5. Repräsentative TEM-Aufnahmen (oben) und SAXS-Messungen (unten, schwarze Linie: experimentelle Daten; graue, gepunktete Linie bei AgNPs und PdNPs: Anpassung für harte Kugeln, Schultz-Zimm-Verteilung; schwarze, gepunktete Linie bei PtNPs: Skalierung für $q^{-1.2}$) von Metallnanopartikeln in Käfig-co-PMMA-Templaten, hergestellt über das In-situ-Verfahren.

gramme und UV/Vis-Spektren sind in den Abbildungen S12 und S13 zu finden). Vergleichbare Strukturen konnten bei In-situ-Synthesen von PdNPs festgestellt werden, wenn Polymerliganden zugegen waren.^[29] Dabei wurde die Bildung von Nanostäbchen mit der Aggregation von vormals sphärischen NPs erklärt. In vielen Fällen waren die Nanostäbchen so labil, dass sie größere Aggregate mit einer übergeordneten, wurmartigen Struktur bildeten. In unserem Fall wurde jedoch die Bildung von größeren Aggregaten unterdrückt. Die Dispersionen wiesen eine Langzeitstabilität von mehr als drei Monaten unter Normalbedingungen auf. Die Skalierungen von $q^{-1.2}$ in der Guinier-Region weisen zudem auch auf stäbchenförmige Strukturen hin. Die erwähnte geringe Kontrolle über die Form bei Polymerkäfigen wird spekulativ durch eine gewisse Flexibilität der Käfig-co-PMMA-Template erklärt, was ein anisotropes Wachstum der Nanopartikel innerhalb der Käfige ermöglicht.

Zusammenfassend wurden monofunktionalisierte Polymerkäfige mit vernetzten Polymerketten als effiziente Template zur größenkontrollierten Bottom-up-Synthese von Metallnanopartikeln verwendet. Eine Reihe von In-situ-Synthesen von AuNPs in Käfig-co-PMMA-Templaten, mit unterschiedlichen Au-Konzentrationen, zeigte den Zusammenhang zwischen Käfigstruktur und Größenwachstum der verkapselten NPs. Sobald die maximale Aufnahmefähigkeit der Käfige überschritten wurde, zeigte sich bei AuNPs ein scharfer Übergang von kontrollierten und gleichmäßigen Größen hin zu Agglomeraten. Bei vergleichbaren Bedingungen ließen Kontrollversuche mit einem linearen Diblockcopolymer (PS-*b*-PVP) keine Größenkontrolle der AuNPs erkennen. Eine plausible Erklärung des genannten Nachteils beruht auf der erhöhten Kettenbeweglichkeit. Das Größenwachstum der AuNPs basiert in hohem Maße auf der Verteilung der Polymerketten auf der Oberfläche der AuNPs sowie darauf, wie sich die Ketten während des Wachstums an

die neue Situation anpassen können. Im Gegenzug wurde die neuartige Vernetzung des Käfigs indirekt durch die Größenwachstumsstudie bestätigt, was den Polymerisationsmechanismus auf NP-Oberflächen im Sub-5-nm-Bereich offenbarte. In nachfolgenden Arbeiten soll die Synthese von Polymerkäfigen mit einstellbaren Größen untersucht werden, was den Anwendungsbereich unserer Methode zur NP-Größenkontrolle weiter vergrößern sollte. Beispielsweise können bei gezielter Einstellung der Käfiggrößen und -mengen AuNPs mit 10 und 50 nm Durchmesser in einer Eintopfreaktion in vorbestimmten Verhältnissen hergestellt werden. Die gepfropften Schwefelverbindungen machen Käfig-co-PMMA-Template zur universellen Schablone für die Herstellung verschiedenster Edelmetallnanopartikel. Dementsprechend wurden AgNPs, PdNPs und PtNPs mit exzellenter Größenkontrolle synthetisiert. Dabei bleibt jedoch die Formkontrolle der Nanopartikel eine Herausforderung. Auf Polymerkäfigen basierende, maßgeschneiderte Nanokomposite sind vielversprechend für das Design neuartiger funktioneller Materialien, wobei die ausgezeichnete Größenkontrolle und Monofunktionalität von Käfig-co-PMMA-Templaten genutzt werden können.

Danksagung

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (ZF) und dem Sonderforschungsbereich 840 für finanzielle Förderung sowie dem Elitenetzwerk Bayern für Unterstützung beim wissenschaftlichen Schreiben. Diese Zuschrift wurde von MSc Mattias Burgard (Universität Bayreuth) übersetzt.

Stichwörter: Blockcopolymere · Nanopartikel · Polymerkäfige · Templatsynthesen · Umpfropfung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14539–14544
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14747–14752

-
- [1] M. Ding, D. C. Sorescu, G. P. Kotchey, A. Star, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3472–3479.
- [2] L. Wang, H. Dou, Z. Lou, T. Zhang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2686–2691.
- [3] S. Srivastava, J. L. Schaefer, Z. Yang, Z. Tu, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 201–234.
- [4] A. Rapakousiou, C. Deraedt, H. Gu, L. Salmon, C. Belin, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13995–13998.
- [5] O. Shimoni, A. Postma, Y. Yan, A. M. Scott, J. K. Heath, E. C. Nice, A. N. Zelikin, F. Caruso, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1463–1472.
- [6] F. Mitschang, H. Schmalz, S. Agarwal, A. Greiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4972–4975; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5073–5076.
- [7] H. Wu, Z. Liu, X. Wang, B. Zhao, J. Zhang, C. Li, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 142–148.
- [8] S. M. Marinakos, J. P. Novak, L. C. Brousseau III, A. B. House, E. M. Edeki, J. C. Feldhaus, D. L. Feldheim, N. Carolina, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8518–8522.
- [9] D. G. Shchukin, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 86–90.
- [10] T. Valdellós, P. Vallevigón, M. Sevilla, A. B. Fuertes, *J. Catal.* **2007**, *251*, 239–243.
- [11] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181–190.
- [12] H. Lang, R. A. May, B. L. Iversen, B. D. Chandler, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14832–14836.
- [13] M.-K. Park, S. Deng, R. C. Advincula, *Langmuir* **2005**, *21*, 5272–5277.
- [14] X. Tao, J. Li, H. Möhwald, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3397–3403.
- [15] A. Samanta, M. Tesch, U. Keller, J. Klingauf, A. Studer, B. J. Ravoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1967–1971.
- [16] Y. Kang, T. A. Taton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 409–412; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 413–416.
- [17] K. Ariga, Y. Lvov, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2224–2231.
- [18] C. Boyer, M. R. Whittaker, C. Nouvel, T. P. Davis, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1792–1799.
- [19] D. Choi, B. Son, T. H. Park, J. Hong, *Nanoscale* **2015**, *7*, 6703–6711.
- [20] H. Long, Y. Jin, A. Sanders, W. Park, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1782–1785.
- [21] J. P. Hermes, F. Sander, U. Fluch, T. Peterle, D. Thompson, R. Urbani, T. Pfohl, M. Mayor, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14674–14677.
- [22] C. Krüger, S. Agarwal, A. Greiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2710–2711.
- [23] S. Bokern, K. Gries, H.-H. Görtz, V. Warzelhan, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3753–3759.
- [24] K. Gries, M. El Helou, G. Witte, S. Agarwal, A. Greiner, *Polymer* **2012**, *53*, 1632–1639.
- [25] Z. Fan, M. Köhn Serrano, A. Schaper, S. Agarwal, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3888–3893.
- [26] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7036–7041.
- [27] J. Chai, X. Liao, L. R. Giam, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 158–161.
- [28] N. Sakamoto, M. Harada, T. Hashimoto, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1116–1124.
- [29] S. Bokern, K. Volz, S. Agarwal, A. Greiner, *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 1041–1051.

Eingegangen am 12. Juli 2015

Online veröffentlicht am 6. Oktober 2015