

Cellulose-Nanokristalle in hoher Ausbeute durch Abbau und Kristallisation von Cellulose mittels gasförmigem Chlorwasserstoff

Eero Kontturi,* Anne Meriluoto, Paavo A. Penttilä, Niki Baccile, Jani-Markus Malho, Antje Potthast, Thomas Rosenau, Janne Ruokolainen, Ritva Serimaa, Janne Laine und Herbert Sixta

Abstract: Im Pflanzenreich kommt der Cellulose eine zentrale, strukturgebende Rolle zu. Daneben gibt es jedoch unzählige Bestrebungen, dieses doch widerspenstige Polysaccharid abzubauen, vor allem im Zusammenhang mit der Gewinnung von Biokraftstoffen und erneuerbaren Nanomaterialien. Die vorliegende Arbeit zeigt, wie die Behandlung von cellullosischen Fasern mit gasförmigem Chlorwasserstoff zu einem schnellen Abbau bei gleichzeitiger Kristallisation führt. Aufgrund der unveränderten Probentextur und dem fehlenden Stoffaustausch im vorliegenden Gas/Feststoff-System können die Veränderungen der Kristallinität zuverlässig untersucht werden. Hierdurch eröffnet sich ein Weg zur Herstellung von Cellulose-Nanokristallen in hoher Ausbeute bei minimalem Wasserverbrauch. Supramolekulare Feststoffeigenschaften von morphologisch heterogenen biologischen Materialien können gezielt angepasst werden.

Cellulose ist die wichtigste strukturgebende Komponente in Pflanzenzellen. Aus molekularer Sicht ist sie ein recht einfaches Homopolymer (Abbildung 1a), hat jedoch eine komplexe – und viel diskutierte – supramolekulare Struktur aus semikristallinen Mikrofibrillen (Abbildung 1c), die in eine hierarchisch strukturierte Pflanzenzellwand eingebettet sind (Abbildung 1b).^[1-3] Ein direkter Beweis für das semikristal-

[*] Prof. E. Kontturi, Prof. J. Laine, Prof. H. Sixta
Department of Forest Products Technology, Aalto University
P.O. Box 16300, 00076 Aalto (Finnland)
E-Mail: eero.kontturi@aalto.fi

Prof. E. Kontturi
Polymer and Composites Engineering group
Department of Chemical Engineering, Imperial College London
London SW7 2AZ (Großbritannien)

A. Meriluoto
Biochemicals, UPM-Kymmene Corporation (Finnland)

Dr. P. A. Penttilä, Prof. R. Serimaa
Department of Physics, University of Helsinki
P.O. Box 64, 00014 Helsinki (Finnland)

Dr. N. Baccile
Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Universités
75005, Paris (Frankreich)

Dr. J.-M. Malho, Prof. J. Ruokolainen
Department of Applied Physics, Aalto University
P.O. Box 15100, 00076 Aalto (Finnland)

Prof. A. Potthast, Prof. T. Rosenau
Universität für Bodenkultur
Muthgasse 18, 1190 Wien (Österreich)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201606626> zu finden.

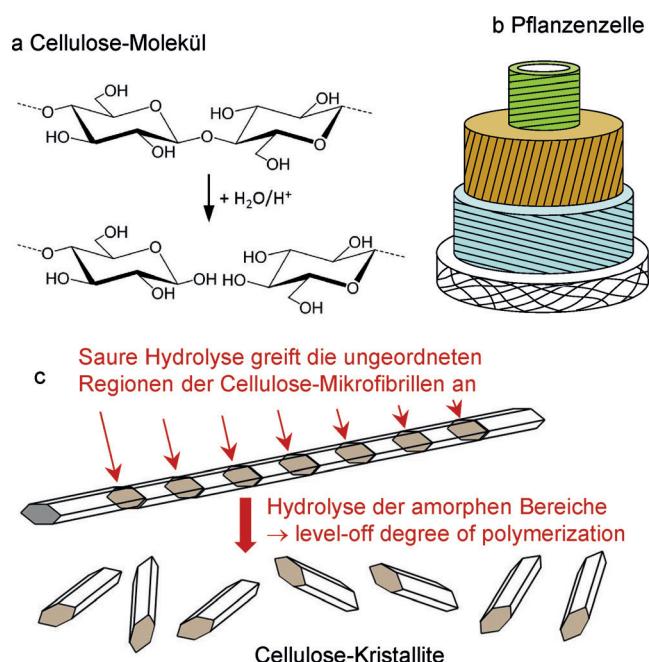


Abbildung 1. a) Struktur von Cellulose und Kettensspaltung durch saure Hydrolyse. b) Hierarchische Schichtstruktur einer Pflanzenzellwand. Die Cellulose-Mikrofibrillen sind durch schwarze Linien dargestellt. c) Vereinfachte Struktur einer Cellulose-Mikrofibrille mit kristallinen Bereichen, die in unregelmäßigen Abständen durch amorphe Segmente unterbrochen sind. Diese ungeordneten Bereiche werden zur Gewinnung von Cellulose-Nanokristallen selektiv mittels kontrollierter Säure-Hydrolyse abgebaut.

line Modell war bisher schwierig zu erbringen,^[3] sodass das Modell auch vielfach in Frage gestellt wurde,^[2] jedoch lassen sich viele Eigenschaften von cellullosischen Substraten damit gut erklären. Bei saurer Hydrolyse beispielsweise (Abbildung 1a) werden primär die ungeordneten, nicht-kristallinen Abschnitte abgebaut, was zu Cellulose mit einem fast konstanten Polymerisationsgrad führt, dem sogenannten level-off degree of polymerization (LODP). Nach einem schnellen anfänglichen Abbau von amorphen Cellulose-Abschnitten kommt die Reaktion fast zum Stillstand, wenn nur mehr hochbeständige, kristalline Segmente übrig sind (Abbildung 1b).^[3-5] Misst man den Ausbeuteverlust an Cellulose bei saurer Hydrolyse bis zum Erreichen des LODP genau, ist dieser im Allgemeinen recht klein (1–2 %)^[3] und korreliert nicht mit dem Anteil an amorphem Material, welcher aus Kristallinitätsmessungen abgeleitet wurde (ca. 50–70 % bei den meisten Cellulosematerialien).^[6] Säurehydrolyse wird

standardmäßig für die Herstellung von Cellulose-Nanokristallen (CNCs, Abbildung 1c) verwendet: Die Hydrolyse wird auf der LODP-Stufe gestoppt, und die einzelnen Cellulosekristalle werden gesammelt und durch Zentrifugation und Dialyse gereinigt.^[7] CNCs finden unter anderem bei intelligenten Materialien, als chirale Template und in Nanokompositen Anwendung.^[8–10] Die Ausbeute an CNCs ist im Allgemeinen ziemlich niedrig und liegt in etwa bei 20–50%,^[11] also weit unter dem, was man aufgrund von Ausbeuteverlust und Kristallinitätsdaten erwarten würde. Als Hauptursachen für die niedrigen Ausbeuten sind Verluste beim Zentrifugieren sowie die harschen Hydrolysebedingungen zu nennen.^[12]

Die Verwendung von gasförmiger HCl führt zu einer schnellen Hydrolyse von Baumwoll-Cellulosefasern, welche unter Standardbedingungen immer von einer dünnen Schicht Wasser umgeben sind. Dabei kommt es interessanterweise zu einem Anstieg der Kristallinität, was durch Röntgenbeugungs- und NMR-Messungen beobachtet werden konnte, und dies praktisch ohne Masseverlust an Cellulose. Weiterhin wird gezeigt, wie diese Art der Hydrolyse für die einfache Erzeugung von CNCs in hoher Ausbeute genutzt werden kann. Die Hydrolyse durch HCl-Dampf hat minimale Auswirkungen auf die Morphologie des Cellulosesubstrats, was wichtig für das grundlegende Verständnis von Kristallinitätsänderungen ist. Bei der üblichen Säurehydrolyse in flüssiger Phase wird die Struktur der Fasern durch die Hydrolyse grundlegend geändert, was wiederum Kristallinitätsanalysen, beispielsweise durch Röntgenbeugung, unzuverlässig macht.

Ein zentrales Thema in Bezug auf die Reaktivität von Cellulosen ist deren Zugänglichkeit. Die meisten Lösungsmittel und Reagenzien sind nicht in der Lage, in die kristallinen Zonen von Cellulose vorzudringen. Mehrere voneinander abhängige Faktoren schränken die für Lösungsmittel zugänglichen Regionen ein.^[6] Die Erhöhung der Zugänglichkeit in Wasser erfordert eine sorgfältige Abstimmung des pH-Wertes und der Elektrolytkonzentration, was jedoch nicht möglich ist, wenn hohe Säurekonzentrationen verwendet werden.^[13] Es ist bekannt, dass im Gegensatz zur flüssigen Phase sowohl Dampf als auch verschiedene reaktive Gasmoleküle in sehr effizienter Weise alle mikrofibrillären Oberflächen von trockenen Cellulosefasern erreichen.^[14,15] In diesen Experimenten wurde gasförmige HCl im Gleichgewicht mit wässrigen HCl-Lösungen verwendet (Abbildung S6 in den Hintergrundinformationen). Abbildung 2a zeigt, dass HCl-Dampf tatsächlich in der Lage ist, Cellulose in einem Baumwoll-Filterpapier bei Raumtemperatur effektiv abzubauen. Der Polymerisationsgrad (DP) verringerte sich schnell auf das LODP-Niveau von etwa 170, was dem LODP bei herkömmlichen Verfahren mit flüssiger Salzsäure (gestrichelte Linie) sowie Literaturwerten entspricht.^[6] Außerdem sind auch die Molekulargewichtsverteilungen ähnlich, unabhängig davon, ob die CNCs mit flüssiger oder gasförmiger HCl erhalten wurden (Abbildung S5C vs. Abbildung S8B). Die gasförmigen HCl-Moleküle adsorbieren anscheinend zuerst auf der Cellulose-Oberfläche, wo sie dissoziieren, sobald sie in Kontakt mit dem dortigen Wasserfilm kommen,

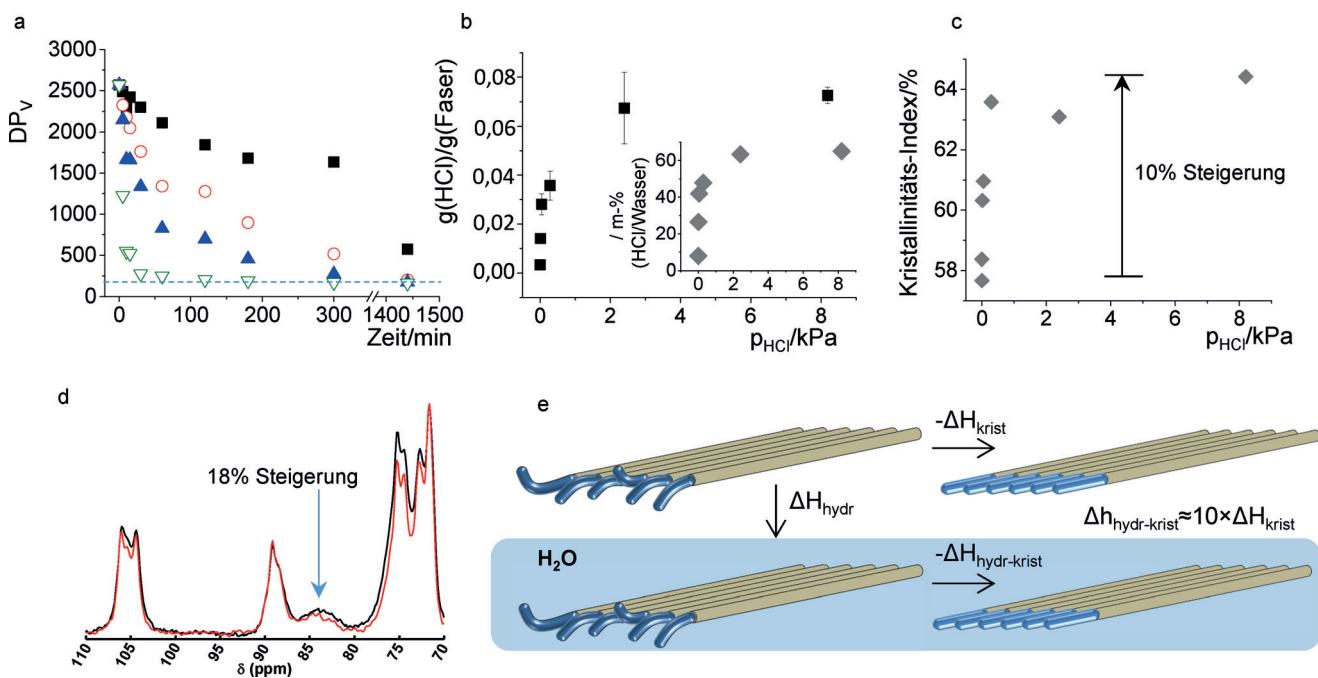


Abbildung 2. a) Verringerung des Polymerisationsgrades von Cellulose als Funktion der Zeit bei unterschiedlichen HCl-Partialdrücken: ■ 0.00048 kPa, ○ 0.015 kPa, ▲ 0.29 kPa, ▽ 8.19 kPa. Die gestrichelte Linie gibt das LODP-Niveau für Baumwolle bei herkömmlicher Flüssig-Fest-Hydrolyse in siedender 2 M HCl an. Zusätzliche Datenpunkte, Standardabweichungen und Rohdaten zur Viskosität sind in Tabelle S2 angeführt, unterstützende GPC-Daten in Abbildung S5. b) Menge an adsorbiertem HCl (Ionenchromatographie) nach 2 Stunden Exposition in gasförmigem Chlorwasserstoff; kleines Bild: Menge an adsorbiertem HCl in Massenprozent in Bezug auf die Menge an Wasser auf den Fasern. c) WAXS-Kristallinität nach 4 Stunden Exposition in gasförmigem Chlorwasserstoff (Messfehler $\pm 0.1\%$), Diffraktogramme und Kristallitabmessungen in Abbildung S3. d) NMR-Spektren von unbehandelter Referenz und einer für 4 Stunden mit 8.19 kPa gasförmigem Chlorwasserstoff behandelten Probe; Anstieg des Kristallinitätsgrades 18% (siehe Abbildung S7). e) Schematische Darstellung einer kristallinen Cellulose-Schicht: Kristallisation von Cellulose in gasförmigem Chlorwasserstoff ist im Vergleich zu in Wasser dispergierter Cellulose begünstigt (Tabelle 1).

der Cellulosefasern unter normalen Umweltbedingungen immer umgibt. Dieses Adsorptionsverhalten ist in Abbildung 2b wiedergegeben, die die HCl-Anreicherung auf den Fasern als Funktion des Dampfdrucks der Salzsäure zeigt. Die Kurvenform erinnert an eine klassische Adsorptionsisotherme, und ein Daten-Fit an ein Mehrschicht-Modell legt nahe, dass die adsorbierte HCl-Schicht tatsächlich eine Einzelschicht ist (Abbildung S1). Da die Wassermenge auf den Fasern deutlich geringer ist als eine molekulare Einzelschicht (3.9 Gew.-%), liegt bei höheren Dampfdrücken die Menge an HCl auf den Fasern stets oberhalb der Löslichkeitsgrenze ($\approx 40\%$). Die hydrolytische Wirkung erfolgt also quasi durch eine gesättigte HCl-Lösung (kleines Bild in Abbildung 2b). Die Kinetik der sauren Hydrolyse ist in etwa ähnlich der in Flüssig-Fest-Systemen (Abbildung S2).

In Abbildung 2c sind Weitwinkel-Röntgenstreuungsdaten (WAXS) dargestellt, die zeigen, dass die Kristallinität mit zunehmendem HCl-Dampfdruck ansteigt – das heißt, die Kristallinität erhöht sich mit zunehmendem Cellulose-Abbau. Die Kristallitabmessungen auf der anderen Seite bleiben praktisch gleich (Abbildung S3). Der Abbau von Cellulose mit gasförmigem Chlorwasserstoff wurde in vielen Studien in Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften von Papier oder der „Holz-Verzuckerung“ diskutiert,^[16,17] auf die Kristallinitätsänderungen wurde jedoch nie genauer eingegangen. Die Erhöhung der Kristallinität erklärt, warum Heißwasser-Extraktion nach der Hydrolyse nur einen minimalen Gewichtsverlust verursacht (0.7%), wenn man durch HCl-Dampf-Behandlung das LODP-Niveau erreicht (240 Minuten) und die Fasern im Anschluss mit heißem Wasser extrahiert (Tabelle S1). Eine längere Hydrolysedauer von 24 Stunden führte nur zu 1.07% Ausbeuteverlust, wahrscheinlich durch endseitigen Abbau der Kristallite. Bei herkömmlicher Flüssig-Fest-Hydrolyse bis zum LODP trat ein Gewichtsverlust von 2.1% auf (siehe Hintergrundinformationen), was im Einklang mit früheren Berichten steht.^[3,6] Dies ist im Allgemeinen auf die amorphen Bereiche zurückzuführen, die im Gegensatz zu den hochgeordneten kristallinen Bereichen in der Mikrofibrille anfällig gegenüber Säuren sind und zu wasserlöslichen Verbindungen (z. B. Glucose) hydrolysiert werden. Im vorliegenden Fall gibt es jedoch keinen Stofftransfer zwischen den festen Fasern und der gasförmigen HCl-Phase und nach wässriger Extraktion des bis zum LODP-Niveau hydrolysierten Produktes auch nur sehr geringen Stoffverlust (0.7%). Etwa die Hälfte davon stammt von Hemicelluloseresten im ursprünglichen Filterpapier (Tabelle S1).

Leider ist die Anordnung von amorphen und kristallinen Bereichen in nativen Cellulosemikrofibrillen noch nicht vollständig verstanden, und über die genaue Bedeutung von Kristallinitätswerten wird vielfach diskutiert.^[1-4] Die beobachtete Erhöhung des Kristallinitätsgrades (Abbildung 2c) jedoch ist eine experimentelle Tatsache, die ebenfalls durch Festkörper-NMR-Messungen (Abbildungen 2d und S7) verifiziert wurde. Der geringere Gewichtsverlust nach Extraktion der Probe, die vorher durch das auf der Oberfläche der Mikrofibrillen vorhandene Wasser katalytisch mit adsorbierter HCl hydrolysiert wurde, steht ebenso außer Frage. Eine phänomenologische Behandlung des Systems mit relativen

Tabelle 1: Werte für ΔH_{krist} und $\Delta H_{\text{hydr-krist}}$ (vgl. Abbildung 2e) für verschiedene Cellooligomere (Literaturdaten).^[a]

Datentyp/Quelle	$\Delta H_{\text{hydr-krist}}$ [kJ mol ⁻¹]	ΔH_{krist} [kJ mol ⁻¹]
Kalorimetrische Messung von Baumwolle ^[20]	4.2	
Molekulardynamik-Simulation der Entkristallisierung von Cellulose ^[21]	5–7	
Herausziehen einer Cellooligomeren-Kette aus einem Cellulose-Kristall ^[22]	18.2	
Sublimationswärme von Cellobiose, experimentell ^[23]		0.3
Sublimationswärme von Cellobiose, theoretisch ^[24]		0.3

[a] Da die Kristallisationswärme für native Cellulose mit derzeitigen Modellierungstechniken nicht zugänglich ist,^[19] können die Oligomerdaten zur näherungsweisen Beschreibung des Unterschieds zwischen hydratisiertem und trockenem Zustand genutzt werden.

thermodynamischen Werten unterstützt die Kristallisation bei Gasphasen-Behandlung im Gegensatz zu voll-hydratisierter wässriger Umgebung (Abbildung 2e). Literaturdaten zu Cellooligomeren zeigen, dass die Kristallisationswärme bei vollständiger Hydratisierung ($\Delta H_{\text{hydr-krist}}$) im Vergleich zum nicht-hydratisierten Fall (ΔH_{krist}) 10-fach höher ist (Tabelle 1), das heißt, die Kristallisation ist unter nicht hydratisierten bzw. teilweise hydratisierten Bedingungen deutlich bevorzugt. Zeitlich gesehen gibt es keinen In-situ-Beweis dafür, dass die Kristallisation gleichzeitig mit dem Abbau stattfindet, jedoch scheint das eine plausible Annahme zu sein. Leider können die exakten supramolekularen Verhältnisse nicht aus den aktuellen Daten abgeleitet werden. Erstaunlicherweise wurde eine Änderung der Kristallstruktur durch den Einfluss von gasförmiger HCl auch bei verschiedenen anderen organischen Strukturen beobachtet, beispielsweise durch Amin-Protonierung, wobei diese Änderung ausschließlich bei gasförmiger HCl auftreten.^[18]

Nur wenige chemische Ereignisse sollten mit den Kristallinitätsanalysen mittels WAXS oder NMR interferieren: Zum einen gab es keine spektroskopischen Hinweise auf organische Chlorverbindungen auf der hydrolysierten Cellulose (Abbildung S4A), zum anderen deutete Fluoreszenzmarkierung auf geringfügige Oxidation an den Fasern hin (Abbildung S4C); die morphologischen Veränderungen waren – laut Rasterelektronenmikroskopie – minimal (Abbildung S4D). Dies ist eine wichtige Beobachtung, da WAXS-Messungen häufig durch die Probenbeschaffenheit beeinflusst werden. Andererseits sind die Veränderung der Morphologie der flüssig-fest-hydrolysierten Probe offensichtlich (Abbildung S8a).

Im Unterschied zum herkömmlichen CNC-Herstellungsverfahren mittels wässriger Schwefelsäure werden bei der Hydrolyse mit gasförmigem Chlorwasserstoff keine Ladungen auf der Celluloseoberfläche eingeführt, und die Isolierung von CNCs aus der hydrolysierten Fasermatrix ist nicht einfach durch Dispersion in Wasser möglich. Das bis zum LODP-Niveau hydrolysierte Filterpapier wurde in Amei-

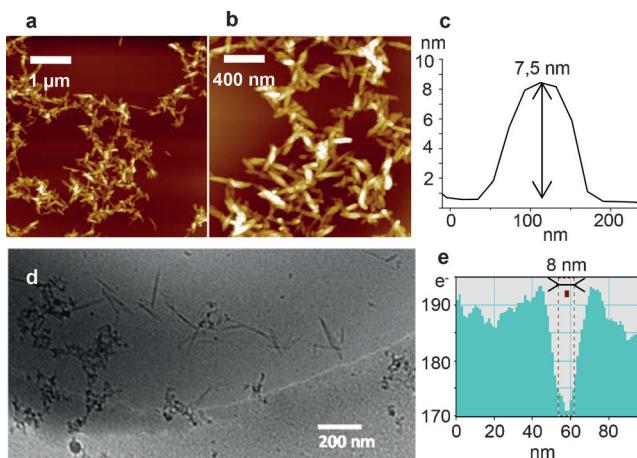


Abbildung 3. a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und b) $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ AFM-Höhenbilder von CNCs, hergestellt aus bei 8.19 kPa gasförmigem Chlorwasserstoff hydrolysiertem und anschließend in Ameisensäure dispergiertem Filterpapier nach Schleuderbeschichtung auf Glimmer. Die Aggregation der CNCs wird durch das Entfernen des Lösungsmittels während der Schleuderbeschichtung verursacht. c) Repräsentatives Höhenprofil eines vereinzelten CNC. d) Cryo-TEM-Abschnitt einer gefrorenen Ameisensäure-Dispersion. e) Graustufenanalyse eines individualisierten CNC aus der TEM-Aufnahme.

sensäure aufgenommen, eines der wenigen Dispergiermedien für ungeladene Cellulose-Nanokristalle.^[25] Einzelne Cellulose-Nanokristalle konnten sowohl mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) als auch mit Cryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) abgebildet werden (Abbildung 3). Die Abmessungen dieser Nanokristalle (7–8 nm Breite und 100–300 nm Länge) sind vergleichbar zu denen von Nanokristallen, die durch herkömmliche saure Hydrolyse (Flüssig-Fest-System) aus Baumwollfasern erhalten wurden.^[26] Aufgrund der Abwesenheit von Nebenreaktionen, der Kristallinitäts-erhöhung und der Möglichkeit, Zentrifugation zu vermeiden (welche bei herkömmlicher CNC-Herstellung hauptsächlich die Ausbeuteminderung verursacht) beträgt die Ausbeute hier 97.4 %. Dem gegenüber stehen 20–50 % im konventionellen Flüssig-Fest-System.^[11] Wenn ausschließlich wässrige HCl zur CNC-Herstellung verwendet wurde, lag die Ausbeute maximal bei 11 % (siehe Hintergrundinformationen).

Derzeit wird die gezielte Herstellung von speziellen Kristallstrukturen mit gewünschten Funktionalitäten unter dem Thema Kristall-Engineering versucht,^[27] im Allgemeinen mit wohldefinierten Kristallen kleiner Moleküle. Obwohl die kontrollierte Kristallisation von biologischen Makromolekülen wie Proteinen seit kurzem gute Erfolge gezeigt hat, ist das Feststoff-Tuning von Kristalleigenschaften von eigentlich sekundärkristallinen, morphologisch heterogenen nativen Strukturen konzeptionell neu und kann letztlich beim gezielten Kristall-Engineering von biologischen Materialien für spezifische Anwendungen Einsatz finden.

Danksagung

Wir danken Rita Hatakka, Timo Pääkkönen, Myrtel Käll und Dr. Elina Niinivaara für die Unterstützung bei den Experi-

menten. E.K. dankt der Academy of Finland (Projekt 259500) und der UPM-Kymmene Corporation für finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Adsorption · Biomasse · Grenzflächenreaktionen · Hydrolyse · Polysaccharide

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14455–14458
Angew. Chem. **2016**, *128*, 14671–14674

- [1] A. N. Fernandes, L. H. Thomas, C. M. Altaner, P. Callow, V. Forsyth, D. C. Apperley, C. J. Kennedy, M. C. Jarvis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, E1195.
- [2] R. S. Atalla, M. F. Crowley, M. E. Himmel, R. H. Atalla, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *100*, 2.
- [3] Y. Nishiyama, U.-J. Kim, D.-Y. Kim, K. S. Katsumata, R. P. May, P. Langan, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1013.
- [4] R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1096.
- [5] O. A. Battista, S. Coppick, J. A. Howson, F. F. Morehead, W. A. Sisson, *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48*, 333.
- [6] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [7] Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3479.
- [8] J. R. Capadona, K. Shanmuganathan, D. J. Tyler, S. J. Rowan, C. Weder, *Science* **2008**, *319*, 1370.
- [9] J. A. Kelly, M. Giese, K. E. Shopsowitz, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1088.
- [10] J. R. McKee, J. Huokuna, L. Martikainen, M. Karesoja, A. Nykänen, E. Kontturi, H. Tenhu, J. Ruokolainen, O. Ikkala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5049; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5149.
- [11] T. Q. Hu, R. Hashaikeh, R. M. Berry, *Cellulose* **2014**, *21*, 3217.
- [12] Q. Wang, X. Zhao, J. Y. Zhu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 11007.
- [13] J. Grignon, A. M. Scallan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1980**, *25*, 2829.
- [14] C. Driemeier, J. Bragatto, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 415.
- [15] S. Tasker, J. P. S. Badyal, S. C. E. Backson, R. W. Richards, *Polymer* **1994**, *35*, 4717.
- [16] N. Gurnagul, D. H. Page, M. G. Paice, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1992**, *7*, 152.
- [17] R. A. Antonoplis, H. W. Blanch, R. P. Freitas, A. F. Sciamanna, C. R. Wilke, *Biotechnol. Bioeng.* **1983**, *25*, 2757.
- [18] N. Yamada, Y. Tokugawa, Y. Nojiri, E. Takamori, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1763.
- [19] M. Bergensträhle, J. Wohlert, M. E. Himmel, J. W. Brady, *Carbohydr. Res.* **2010**, *345*, 2060.
- [20] E. Calvet, P. H. Hermans, *J. Polym. Sci.* **1950**, *6*, 33.
- [21] G. T. Beckham, J. F. Matthews, B. Peters, Y. J. Bomble, M. E. Himmel, M. F. Crowley, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 4118.
- [22] M. Bergensträhle, E. Thormann, N. Nordgren, L. A. Berglund, *Langmuir* **2009**, *25*, 4635.
- [23] V. Oja, E. M. Suuberg, *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 26.
- [24] J. Wohlert, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 5365.
- [25] O. van den Berg, J. R. Capadona, C. Weder, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1353.
- [26] S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, L. Heux, F. Dubreuil, C. Rochas, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 57.
- [27] H. T. Black, D. F. Perepichka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2138; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2170.

Eingegangen am 8. Juli 2016

Online veröffentlicht am 20. Oktober 2016