

Anorganische Mikrostrukturen

Organische Template zur Formgebung anorganischer Materialien**

*Kjeld J. C. van Bommel, Arianna Friggeri und Seiji Shinkai**

Stichwörter:

Materialwissenschaften ·
Nanostrukturen · Organische
Template · Sol-Gel-Prozesse



Angewandte
Chemie

Die Wissenschaft wird wie die Kunst und Architektur von den faszinierenden Formen und Mustern der Natur beeinflusst. Die Mechanismen, die zu organischen, anorganischen und bioorganischen Strukturen führen, wurden in der Physik und Biologie intensiv erforscht, aber auch die Chemie interessiert sich für die Konzepte, auf denen die Bildung regelmäßiger Formen beruht. Während in der Organischen und insbesondere der Supramolekularen Chemie die Synthese großer Überstrukturen bereits früh mit großem Erfolg umgesetzt wurde, gelang es innerhalb der Anorganischen Chemie erst in den letzten Jahren, Verfahren zur Steuerung der Struktur anorganischer Materialien auf mikroskopischer und nanoskopischer Ebene zu entwickeln. Einer der erfolgreichsten Ansätze zur Herstellung anorganischen Strukturen beruht dabei auf der Verwendung organischer und bioorganischer Template, einer Methode, deren Leistungsfähigkeit in diesem Aufsatz vorgestellt werden soll.

1. Einleitung

Organischen Verbindungen als Template zur Herstellung von anorganischen Strukturen und Materialien wurde in den vergangenen zehn Jahren zunehmend Aufmerksamkeit gewidmet.^[1] Trotz ihrer variablen Zusammensetzung fehlt es anorganischen Materialien an der für supramolekulare und organische Strukturen charakteristischen strukturellen Vielfalt.^[2] Anorganische Materialien lassen sich im makroskopischen Zustand zwar einfach verarbeiten, auf der mikroskopischen Ebene sind die Möglichkeiten jedoch beschränkt. In diesem Aufsatz behandeln wir einen der wenigen erfolgreichen Ansätze zur Steuerung anorganischer Strukturen auf mikroskopischer Ebene, nämlich die Transkription der Form organischer Template in anorganische Produkte zur Bildung von Strukturen, die auf keine andere Weise zugänglich sind, und die nicht nur eine fundamentale wissenschaftliche Bedeutung, sondern auch ein enormes Anwendungspotenzial haben. Mögliche Anwendungen beruhen auf der Verwendung hohler anorganischer Kügelchen zur kontrollierten Freisetzung von Substanzen, als leichtes, aber stabiles Füllmaterial oder als Mikroreaktoren. Mögliche zukünftige Anwendungen umfassen den Einsatz chiraler anorganischer Materialien in der asymmetrischen Katalyse oder ultradünner anorganischer Fasern als Drähte in nanotechnologischen Bauelementen. Voraussetzung hierfür ist die präzise, reproduzierbare und kostengünstige Fertigung solcher Materialien.

Viele Arbeitsgruppen einschließlich der unseren haben in jüngster Zeit neue und kreative Methoden und Template entwickelt, mit denen sich eine Form auf anorganische Materialien übertragen lässt. Wir beschränken uns in diesem Aufsatz auf organische Template, wenngleich auch anorganische Template zur Herstellung von anorganischen Materialien genutzt werden können.^[3–6] Des Weiteren werden wir uns auf diskrete anorganische Strukturen wie Fasern, Röhren oder Kügelchen konzentrieren und mesoporöse Siliciumdioxide mit kontinuierlichen Strukturen, die Kanäle und Hohlräume enthalten,^[7] nicht behandeln.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1011
2. Synthetische Polymere	1012
3. Tenside	1014
4. Organogele	1016
5. Kohlenstoff-Nanoröhren	1022
6. Organische Kristalle	1024
7. Biomaterialien	1024
8. Zusammenfassung und Ausblick	1027

Der Prozess der Transkription kann in mehrere Schritte unterteilt werden: Zunächst wird ein organisches Template, das aus vorgeformten oder selbstorganisierten Einheiten besteht, mit einer anorganischen Vorstufe oder kleinen Partikeln des anorganischen Materials in Kontakt gebracht. Dieser Schritt findet gewöhnlich in Lösung statt, kann aber auch als Gasphasenprozess geführt werden. Durch Abscheidung des anorganischen Materials auf der inneren oder äußeren Oberfläche des Templates bildet sich eine organisch-anorganische Hybridverbindung. Nach Entfernen des organischen Templates (z.B. durch Erhitzen,^[8] Mikrowellenbestrahlung^[9] oder Waschen mit organischen Lösungsmitteln^[10]) wird schließlich das anorganische Material in Form eines Abdrucks des Templates erhalten. Beim Entfernen durch Erhitzen kann das anorganische Material unter Bildung von härteren und stabileren Produkten calciniert werden. Die einfache Entfernbarekeit organischer Template ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber anorganischen Templates. Das Entfernen des Templates ist natürlich ein optionaler Schritt, und die organisch-anorganische Hybridverbindung kann durchaus interessanter sein als die templatefreie Struktur.

[*] Prof. S. Shinkai,⁺ Dr. K. J. C. van Bommel,⁺⁺ Dr. A. Friggeri⁺⁺
Chemotransfiguration Project
Japan Science and Technology Corporation (JST)
2432 Aikawa, Kurume, Fukuoka 839-0861 (Japan)

[⁺] Derzeitige Adresse:
Department of Chemistry and Biochemistry
Graduate School of Engineering
Kyushu University
Fukuoka 812-8581 (Japan)
Fax: (+81) 92-642-3611
E-mail: seijitcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

[⁺⁺] Derzeitige Adresse:
BiOMaDe Technology Foundation
Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen (Niederlande)
Beide Autoren trugen zu gleichen Teilen zu dieser Veröffentlichung bei.

[**] Die Pasta-Bilder im Vortitel stammen mit freundlicher Genehmigung aus „The Cooks Thesaurus“ (<http://www.foodsubs.com>).

Einige Beispiele solcher Hybridmaterialien sind in Lit. [11, 12] beschrieben.

Während in vielen der frühen Beispiele für die templatgesteuerte Bildung von anorganischen Materialien SiO_2 , TiO_2 oder andere verbreitete Oxide eingesetzt wurden, kennt man mittlerweile eine große, ständig wachsende Zahl von Materialien (z. B. GaN, CdS, NbS_2) mit unterschiedlichsten Strukturen.

2. Synthetische Polymere

Zahlreiche synthetische Polymere wurden als Template – hauptsächlich in Form kolloidaler Partikel – zur Bildung strukturierter anorganischer Materialien entwickelt.^[13] Viele unterschiedliche Methoden zur Beschichtung solcher Partikel sind bekannt, wohingegen zur Entfernung der organischen Template ausschließlich Auflösungs- oder Calcinierungsprozesse angewendet werden. Die Templatentfernung durch Calcinieren wurde erstmals von Kawahashi und Matijević bei der Herstellung von hohlen Kügelchen aus Yttriumverbindungen angewendet.^[8] Wie später auch andere Arbeitsgruppen beobachteten, wirkt sich die Geschwindigkeit der ther-

mischen Zersetzung des Polystyrol-Templatkerns auf die Form der erhaltenen Partikel aus. Im Fall $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ -bedeckter Polystyrolpartikel z. B. führt intensives Erhitzen auf bis zu 600 °C zu Templatabbau unter Bildung einer Y_2O_3 -Schale. Wegen des Drucks, der bei der Entwicklung von CO_2 und Wasserdampf innerhalb der Kügelchen entsteht, kann die Schale bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten allerdings aufbrechen. Auch hohe Abkühlgeschwindigkeiten und ein damit verbundenes thermisches Schrumpfen von Y_2O_3 kann zum Aufbrechen der Schale führen.^[8]

Hohle ZnS-Schalen wurden durch Ultraschallbehandlung von Carboxyl-derivatisierten Polystyrolpartikeln in Gegenwart von Zinkacetat und Thioacetamid und anschließende Calcinierung des Polymers erhalten.^[14] Diese relativ einfache Methode konnte auf andere Materialien (z. B. PbS) ausgedehnt werden. Titan-beschichtete Partikel, die als Katalysatoren und Pigmente eingesetzt werden, sind wegen der hohen Reaktivität der Titan-Vorstufen schwierig herzustellen.^[15] Zwei Forschergruppen beschrieben kürzlich unabhängig voneinander einfache Beschichtungsmethoden, die auf der Hydrolyse von $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ^[15] oder $\text{Ti}(\text{OnBu})_4$ ^[16] beruhen, in Gegenwart von Polystyrol-Mikrokügelchen als Template. Die thermische Zersetzung der Polystyrolkerne führt zur Bildung hohler Kügelchen, die mit steigender Calcinierungstemperatur die Struktur von amorphem TiO_2 , Anatas oder Rutil aufweisen können. Antonietti et al. synthetisierten kürzlich kugelförmige Kapseln mit sehr dünnen, praktisch undurchlässigen Wänden.^[17] Zur Synthese wurden Miniemulsionen (aus kleinen Öl- oder Wassertröpfchen von 30 bis 300 nm Durchmesser) eingesetzt, die Styrol oder andere leicht polymerisierbare Monomere enthielten. Nach der Polymerisation wurde der gebildete Latex durch Tonschichten bedeckt und anschließend durch Polykondensation mit Tetramethylorthosilan umhüllt. Auf diese Weise wurden Nanokapseln mit einer Wandstärke von ca. 1.5 nm erhalten. Auch durch Polymerisation von Eisensalzen auf Polystyrol-Mikrokügelchen wurden feste und hohle magnetische Partikel hergestellt.^[18] Da dieser Prozess allerdings zu einer nichtkontinuierlichen Fe_3O_4 -Hülle auf dem Polystyroltemplat führt, musste zur Stabilisierung der Kügelchen eine zusätzliche Schicht aus Siliciumdioxid-Nanopartikeln aufgebracht werden (durch alkalische Hydrolyse von Tetraethylorthosilicat (TEOS)). Solche Kügelchen sind insbesondere für Anwendungen in der Biotechnologie von Interesse (z. B. für die Bioseparation oder für Immunsays) sowie zur Bildung von gemusterten Oberflächen durch magnetfeldinduzierte Manipulation von Teilchen.

Caruso et al. beschrieben mit der Layer-by-Layer (LbL)-Technik ein einfaches und flexibles Verfahren zur Herstellung von magnetischen Hohlkügelchen.^[19] Die LbL-Technik beruht auf der Bildung eines Mehrschichtfilms durch abwechselnde Adsorption von entgegengesetzt geladenen Spezies (Abbildung 1).^[20] Zur Synthese von magnetischen Hohlkügelchen wurden Latexteilchen mit Schichten aus Fe_3O_4 -Partikeln und einem Polyelektrolyt überzogen und das Templat anschließend durch Calcinieren entfernt.^[19] Anorganische Siliciumdioxidkügelchen wurden in ähnlicher Weise durch Verwendung von SiO_2 -Teilchen erhalten. Nach Calcinieren wurden je nach Zahl der Abscheidungszyklen Siliciumdioxidschalen mit Wandstärken zwischen 20 und 200 nm



Kjeld J. C. van Bommel, geboren 1971 in Rotterdam, erhielt 1995 seinen MSc in Chemischer Technologie von der Universität Twente. Nach seiner Promotion in Chemie mit einer Arbeit zum Thema „A Supramolecular Approach to Radiopharmaceuticals“ unter der Anleitung von Prof. D. N. Reinhoudt wechselte er Ende 2000 nach Kurume, Japan, wo er ein Jahr lang innerhalb des Chemotransfiguration Project als Japan

Science and Technology Agency Research Fellow unter der Anleitung von Prof. Seiji Shinkai forschte. Gegenwärtig arbeitet er in der Forschung für die BiOMaDe Technology Foundation in Groningen.



Arianna Friggeri, geboren 1971 in Montecchio Emilia, Italien, erhielt ihren MSc in Organischer Chemie 1996 von der Università degli Studi di Parma, Italien. An der Universität Twente beschäftigte sie sich anschließend im Arbeitskreis von Prof. D. N. Reinhoudt mit selbstorganisierten Monoschichten auf Gold (PhD 2000). Innerhalb des Chemotransfiguration Project in Kurume, Japan, befasste sie sich mit Organogelen und ihrer

Transkription in anorganische Materialien unter der Anleitung von Prof. Seiji Shinkai. Gegenwärtig arbeitet sie in der Forschung für die BiOMaDe Technology Foundation in Groningen.



Seiji Shinkai, geboren 1944 in Fukuoka, Japan, erwarb seinen PhD 1972 an der Kyushu University. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of California at Santa Barbara bei T. C. Bruice wechselte er 1975 zurück an die Kyushu University und wurde dort 1988 Full Professor. Er war Direktor des Chemotransfiguration Project (1997–2001) und ist zurzeit Leiter des Forschungsprojekts „Design and Control of Advanced Molecular

Assembly Systems“ der Kyushu University (seit 1998). Seine Forschungsinteressen umfassen unter anderem Wirt-Gast-Chemie, molekulare Erkennung, Organogele und Sol-Gel-Transkriptionen.

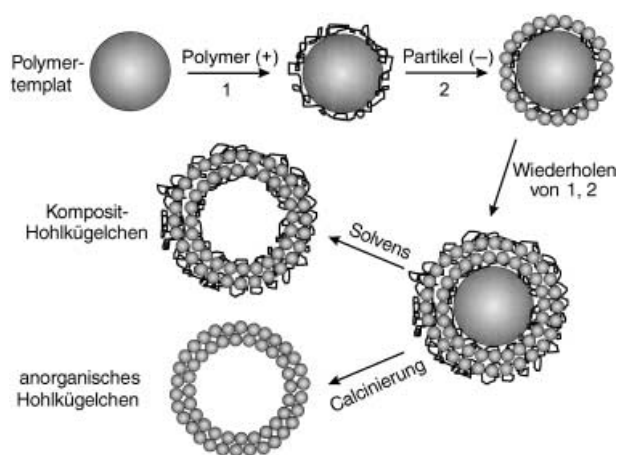


Abbildung 1. Prinzip der Layer-by-Layer-Technik.

isoliert.^[20,21] Ebenfalls beschrieben wurde die Herstellung von β -Zeolith- und Silicalit-1-Hohlkugeln mit der LbL-Technik und anschließender Entfernung des Templates durch Calcinieren.^[22] Die ebenfalls erfolgreiche Verwendung von Titandioxid- und Laponit-Partikeln zur Synthese der Hohlkugeln belegt die Flexibilität und die allgemeine Anwendbarkeit der LbL-Methode.^[23] In einigen Fällen, z. B. bei Verwendung von schwach vernetztem Melamin-Formaldehyd-Harz,^[13b] konnten die Templates durch einfaches Auflösen der Kerne entfernt werden. Bei dieser Variante entstehen organisch-anorganische Komposit-Hohlkugeln anstelle rein anorganischer Schalen. In einem ähnlichen Experiment wurden Komposit-Hohlstrukturen durch Mehrfachbeschichtung von Echinozyten (roten Blutzellen mit stachelartigen Auswüchsen) mit SiO_2 /Polymer und anschließendes Entfernen des Templatekerns durch Deprotonierung hergestellt (Abbildung 2).^[13b]

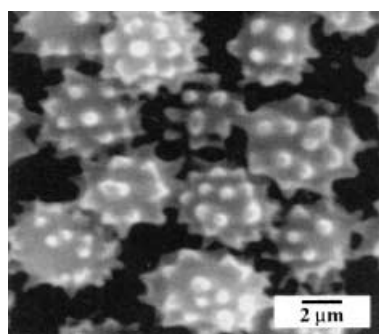


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopie (SEM)-Bild von Glutaraldehyd-fixierten Echinozyten.

Xia et al.^[10] beschrieben die Synthese von Hohlkugeln aus Titandioxid durch viskoelastische Verformung von Polystyrolkugeln. Eine elastische Matrix, in der die Kugeln dispergiert waren, wurde bei hoher Temperatur auseinandergezogen, wobei sich die Polystyrolkugeln zu Ellipsoiden verformten. Die Templates, die nach Abkühlen und Auflösen

der elastischen Matrix erhalten wurden, wurden mit einer TiO_2 -Vorstufe umgesetzt und die Titandioxid-Schalen durch Auflösen der polymeren Templates in Toluol erhalten (Abbildung 3). Tosheva und Sterte verwendeten Kügelchen aus Anionenaustauscherharz zur Herstellung von Palladiumhaltigen Siliciumdioxidkügelchen.^[24] Das zunächst hergestell-

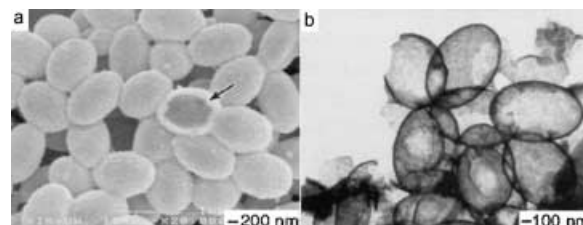


Abbildung 3. a) SEM-Bild von Titandioxid-Schalen, die durch templategesteuerte Umsetzung einer Sol-Gel-Vorstufe (Titan(IV)/Isopropylalkohol 1:19) gegen Polystyrol-Ellipsoide erhalten wurden. b) Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bild von Titandioxid-Schalen mit Wandstärken von ca. 40 nm.

te Harz-Siliciumdioxid-Kompositmaterial behielt dabei seine Anionenaustauschereigenschaften, sodass in der zweiten Stufe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ leicht in die Kügelchen eingebaut werden konnte. Nach Calcinieren wurden hochporöse Siliciumdioxidkügelchen mit einstellbaren Anteilen Palladiumoxid erhalten, die für Anwendungen in der Katalyse infrage kommen.

Okuyama et al.^[25] beschrieben die Verwendung von Latexpartikeln zur Herstellung von Siliciumdioxidkügelchen mit templateförmigen Mesoporen. Dazu wurde ein Gemisch aus Latex- und Siliciumdioxidpartikeln in einen Vertikalreaktor mit unterschiedlichen Temperaturzonen gesprüht (Abbildung 4, Stufe a). Beim Verdampfen des Sprühsolvens durchlaufen die Latexpartikel einen Selbstorganisationsprozess (Abbildung 4, Stufe b), sodass nach Trocknen bei erhöhter Temperatur geordnete Mesoporen innerhalb der Siliciumdioxidkügelchen erhalten werden (Abbildung 4, Stufe c, und Abbildung 5).

Außer Polystyroltemplates wurden bislang nur wenige andere Templates zur Herstellung von morphologisch interessanten anorganischen Materialien beschrieben. Greiner et al. synthetisierten steife einwandige Aluminiumröhren

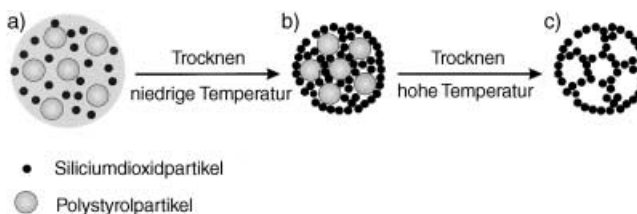


Abbildung 4. Bildung von Siliciumdioxidkügelchen mit templategesteuerten Mesoporen nach Okuyama et al.^[25] a) Ein Gemisch aus Latex- und Siliciumdioxidpartikeln wird in einen Vertikalreaktor gesprüht. b) Nach Verdampfen des Sprühsolvens durchlaufen die Latexpartikel einen Selbstorganisationsprozess. c) Trocknen bei erhöhter Temperatur führt zur Bildung von geordneten Mesoporen innerhalb der Siliciumdioxidkügelchen.

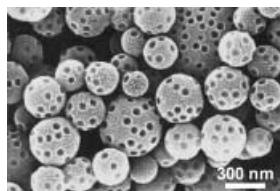


Abbildung 5. SEM-Bild von Siliciumdioxidkugeln, die aus einem Gemisch aus 10 mL kolloidal gelöstem Siliciumdioxid (0.05 %) und 0.5 mL Latexpartikeln (3.6×10^{13} Partikel pro mL, Partikelgröße 79 nm) erhalten wurden (siehe Abbildung 4). Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [25].

durch Elektrosponnen von Poly(L-lactid)-Fasern, anschließende Beschichtung mit Aluminium durch physikalische Gasphasenabscheidung und thermischen Abbau des polymeren Templats.^[26] Ein in unserer Arbeitsgruppe entwickeltes Verfahren beruht auf der Verwendung von Poly(L-lysin)-Amin-Aggregaten als Template zur Bildung von hohlen Siliciumdioxidkugeln mit der Sol-Gel-Transkriptionstechnik (Abbildung 6).^[27] Die Aggregatbildung hängt von der Lipophilie des verwendeten Amins ab, während die Transkription in das Siliciumdioxidmaterial auf der Fähigkeit des Amins zur Wasserstoffbrückenbildung beruht. Diese Methode zeigt, dass

nicht nur dispergierte Partikel, sondern auch dynamische Aggregate als organische Template zur Herstellung anorganischer Strukturen verwendet werden können. Poly(L-lysin) wurde auch zur Beschichtung von Gel-Kugeln aus Algin-säure (einem Gularonsäure-Mannuronsäure-Copolymer) eingesetzt, die anschließend als Template zur Bildung von organisch-anorganischen Siliciumdioxidkugeln verwendet wurden.^[28] Es wurde festgestellt, dass Siliciumdioxidkugeln, die durch Kondensation von Natriumsilicat hergestellt werden, eine weiche und resistente Beschichtung aufweisen, während Kugeln, die durch Abscheidung von Siliciumdioxidpartikeln entstehen, granulöse Oberflächen und eine geringere mechanische Stabilität haben. In einem Experiment, das die Anwendbarkeit dieser Kugeln zeigen sollte, wurde β -Galactosidase verkapselt, wobei 60 bis 70 % der enzymatischen Aktivität erhalten blieb.^[28]

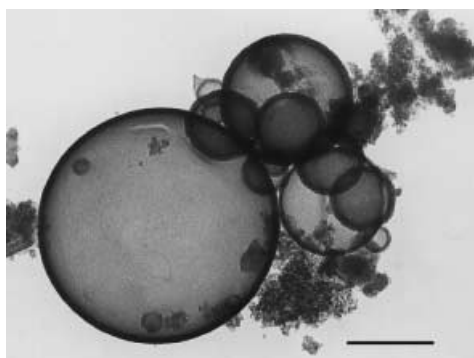
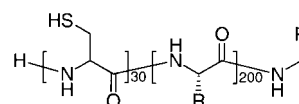


Abbildung 6. TEM-Bild von Siliciumdioxidkugeln, die durch Transkription von Benzylamin-Polylysin-Aggregaten in Wasser erhalten wurden. Skala: 500 nm.

Cha et al. beschrieben die Verwendung von Cystein-Lysin-Blockcopolypeptiden (Schema 1) als Silicatein-Mimetika zur gerichteten Synthese von geordneten Siliciumdioxiden.^[29] Silicatein, ein in dem Schwamm *Tethya aurantia* nachgewiesenes Protein,^[30] vermittelt die Hydrolyse und Kondensation von TEOS unter Bildung von geordneten Siliciumdioxiden unter milden Bedingungen.^[31] Auf ähnliche Weise werden je nach Oxidationsgrad der Poly(L-cystein)-



Schema 1. Molekülstruktur des Silicatein-Mimetikums Cystein-Lysin-Blockcopolypeptid. $R = (CH_2)_4NH_3^+Br^-$.

Domäne des Polymers aus Lösungen aus einem Cystein-Lysin-Blockcopolypeptid und TEOS entweder Siliciumdioxidkugeln oder dicht gepackte Siliciumdioxidsäulen erhalten.^[29] Wenn die Reaktion unter Stickstoff ausgeführt wird (in diesem Fall liegt das Copolypeptid in seiner reduzierten Form vor) entstehen Kugeln, während in Luft (in diesem Fall sind die Sulfanylgruppen z.T. in Disulfidgruppen umgewandelt) geordnete Säulen gebildet werden (Abbildung 7).

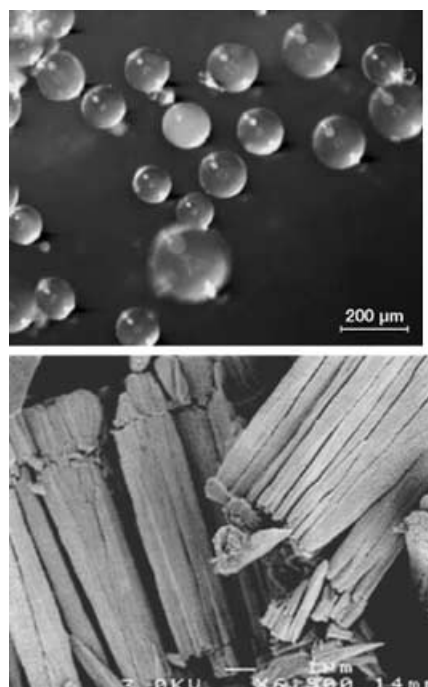


Abbildung 7. Unterschiedliche Siliciumdioxidformen, die durch Verwendung des in Schema 1 dargestellten Blockcopolypeptids erhalten wurden. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [29].

Wenngleich viele Methoden und anorganische Vorstufen zur Beschichtung von Polymertemplaten beschrieben wurden, sind nur wenige unterschiedliche Struktur motive damit zugänglich, wobei die Kugelform eindeutig dominiert.

3. Tenside

Nachdem Beck et al. 1992 die Anwendung von Tensidlösungen zur Synthese von mesoporösen Silicaten vorgeschlagen hatten,^[32] wurden Aggregate auf Tensidbasis als Template zur Herstellung von anorganischen Materialien zunehmend gebräuchlich. Natürliche anorganische Strukturen, von denen

einige auf der dicht gepackten Anordnung großer Vesikel beruhen,^[33] dienen häufig als Vorlage zur Synthese dreidimensionaler Materialien.^[34] Mann et al. beschrieben die Herstellung von Netzen aus porösem Calciumcarbonat ausgehend von Mikroemulsionen aus Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB), Tetradecan und wässriger Calciumhydrogencarbonatlösung.^[35] Nach Zugabe von Polystyrol-Kügelchen zu diesem Gemisch wachsen die Calciumcarbonat-Netze um die Kugeln herum. Die dabei gebildeten Formen ähneln den Coccosphären einiger Meeresalgen (Abbildung 8).^[35] Des Weiteren wurden kristalline Calciumcarbonat-Kügelchen

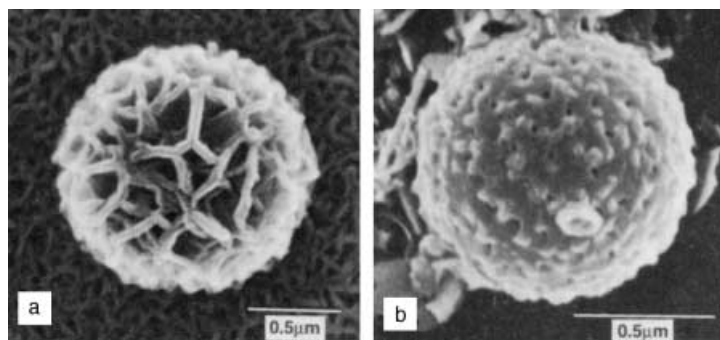


Abbildung 8. SEM-Bilder a) einer synthetischen Calciumcarbonat-Schale; b) einer Coccosphäre der Meeresalge *Thoracosphaera* (zur Verfügung gestellt von S. A. Davis). Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [35].

ausgehend von CaHCO_3 in einer Natriumdodecylsulfat/Wasser-Mikroemulsion hergestellt. Langsames Entgasen des gelösten CO_2 induzierte die Kristallisation des Calciumcarbonats an der Grenzfläche der Emulsionströpfchen unter Bildung einer schwammförmigen Struktur (Abbildung 9).^[36] In einem Versuch, die Strukturen von retikulären Biomineralien (z. B. Korallen) nachzubilden, stellten ebenfalls Mann et al. kristalline Calciumphosphat-Netze durch Mineralisation der in DDAB-Mikroemulsionen vorliegenden Wasserkanäle her.^[37] Singh und Kosuge erhielten hohle Siliciumdioxidkügelchen mit der Sol-Gel-Methode ausgehend von TEOS, Octylamin und wässriger HCl und anschließender Calcinierung der Probe.^[38] Die Kugelform der Octylamin-Aggregate in saurer Lösung wird auf Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den protonierten Aminen zurückgeführt. Die Polykondensation des TEOS findet höchstwahrscheinlich an der Grenzfläche Aggregat/Lösung statt.

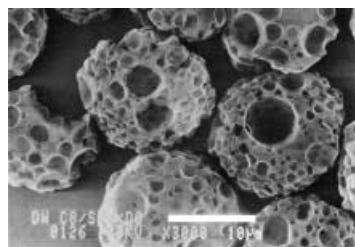


Abbildung 9. SEM-Bild von schwammförmigen Calciumcarbonat-Kügelchen.

Molekularsiebe mit vesikelförmigen Strukturen sind als Katalystoren und Sorbentien interessant, da sie wegen ihrer porösen Eigenschaften den Transport von Gastmolekülen an Bindungsstellen sowie deren Austausch erleichtern können.^[39] Pinnavaia et al. erhielten mit $\text{RNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ -

Geminitensiden^[39] oder $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ -Bolaamphiphilen^[40] in Kombination mit TEOS stabile vesikuläre Siliciumdioxide mit dünnen, aber resistenten Schalen. Geordnete multilamellare vesikuläre Strukturen wurden durch Aerosol-vermittelte Selbstorganisation in Siliciumdioxid beschrieben. Bei dieser Methode werden Tröpfchen einer angesäuerten Lösung von TEOS sowie eines nichtionischen Ethylenoxid-Tensids in Ethanol/Wasser getrocknet und anschließend in einem kontinuierlichen Sechs-Sekunden-Prozess unter Bildung von definierten vesikulären Mesostrukturen erhitzt (Abbildung 10).^[41]

Über die Anwendung unilamellarer Vesikel zur Transkription in Siliciumdioxid berichteten German et al. (Abbildung 11).^[42] Zur Synthese von komplexen vesikelförmigen Strukturen wurden weitere Methoden entwickelt. Durch Steuerung der Ansäuerungsgeschwindigkeit einer Lösung aus Natriumsilicat, Butanol und Myristyltrimethylammoniumbromid (C14TMAB) wurden Siliciumdioxidkügelchen erhalten, in deren Hohlräumen pfeilerförmige Strukturen ausgebildet waren (Abbildung 12).^[43] In einem anderen Experiment wurden durch Zugabe von Pseudoböhmit zu dem vesikulären Aggregat Alkylammoniumdihydrogenphosphat Aluminiumphosphat-Kügelchen mit vesikulären Oberflächen erhalten. Der Prozess ähnelt dem Aufbau der Strahlentierchen- und Kieselalgen-skelette, die durch Sekretion von Siliciumdioxid in ein Netz aus blasenförmigen Alveolen gebildet werden (Abbil-

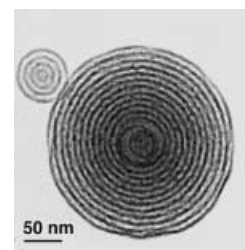


Abbildung 10. TEM-Bild von calcinierten Siliciumdioxidpartikeln mit lamellarem Aufbau. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [41].

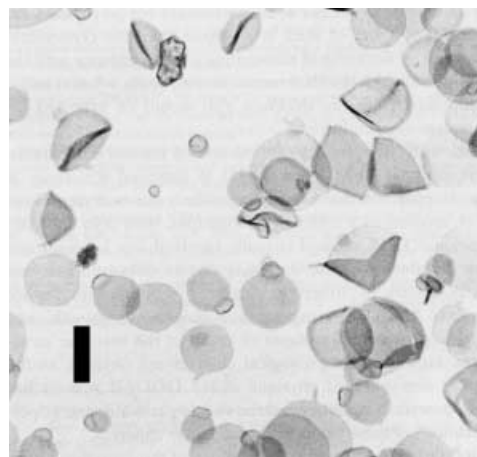


Abbildung 11. TEM-Bild von ausgetrockneten Siliciumdioxid-beschichteten Dioctadecyldimethylammoniumbromid (DODAB)-Vesikeln. Skala: 20 nm.

dung 13).^[44] Einen interessanten Ansatz zur Templatsynthese von vesikulären Materialien beschrieben Kikuchi et al., die die anorganische Vorstufe und das organische Templat in ein und das selbe Molekül einbauten (Schema 2).^[45] Aus der

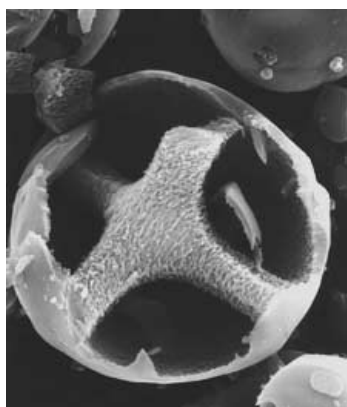


Abbildung 12. SEM-Bild eines Siliciumdioxidkugelchens mit pfeilerförmiger Struktur im Hohlraum. Der Durchmesser des Kugelchens beträgt ca. 11 μm . Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [43].

organisch-anorganischen Hybridverbindungen bilden sich durch Hydrolyse der Alkoxysilyl-Kopfgruppe Doppelschichtvesikel mit einem Netz aus Siloxanbindungen auf der Membranoberfläche.

Im Hinblick auf spezielle Anwendungen in den Materialwissenschaften und insbesondere der Nanotechnologie wird es zunehmend wichtiger, Form und Größe von Partikeln steuern zu können. Besonders intensiv wird derzeit die Herstellung von röhrenförmigen und drahtartigen Strukturen erforscht. Über eines der ersten Beispiele, die templatgesteuerte Röhrenbildung durch eine selbstorganisierte Amphiphilstruktur, berichteten Baral und Schoen.^[46] Die Synthese beruht auf der Beschichtung von Phospholipid-Röhren mit Siliciumdioxid durch einen Sol-Gel-Prozess. Ebenfalls beschrieben wurde die Synthese von magnetischen sowie nichtmagnetischen Eisenoxid-Röhren durch Nutzung des Templateffekts von Mikrostrukturen, die sich aus einem Gemisch aus Lipiden auf Zuckerbasis und deren anionischen

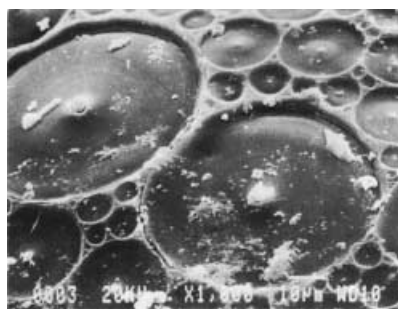
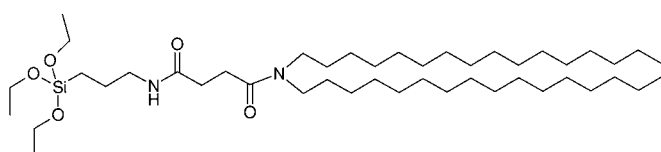


Abbildung 13. SEM-Bild von mesolamellarem Aluminiumphosphat. Der Durchmesser der Schalen beträgt zwischen 1 und 50 μm . Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [44].



Schema 2. Organisch-anorganische Hybridverbindung, entwickelt von Kikuchi et al. als Vorstufe für vesikuläre Strukturen.^[45]

Sulfatderivaten bilden.^[47] Die Mineralisation beginnt an den Anionenstellen, was zur Bildung von organisch-anorganischen Kompositmaterialien führt. Allerdings bildeten sich keine dichten homogenen Schichten auf den Templaten, sodass anorganisches Material teilweise in die organische Struktur eingelagert wurde und die Templatkerne nicht effektiv entfernt werden konnten. Einzelne Siliciumdioxid-Nanoröhren und Röhrenbündel wurden von Adachi et al. unter Anwendung der Sol-Gel-Methode mit TEOS als Siliciumdioxid-Vorstufe und einem Laurylaminhydrochlorid-Templat hergestellt (Abbildung 14).^[48]

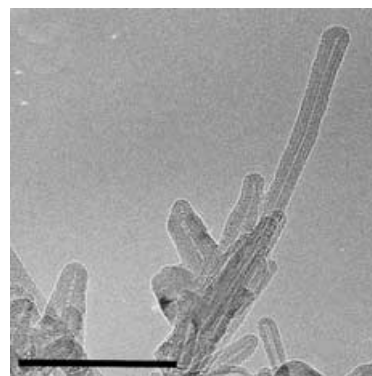


Abbildung 14. TEM-Bild eines calcinierten Silicagels, das durch templatgesteuerte Synthese mit Laurylaminhydrochlorid erhalten wurde. Die Skalierung entspricht 100 nm. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [48].

Neben Siliciumdioxid und Eisenoxid wurden noch weitere Materialien zur Beschichtung von röhrenförmigen Templaten auf Tensidbasis verwendet. VOCl_3 und V_2O_5 etwa wurden als Vorstufen bei der Herstellung von Vanadiumoxid-Nanoröhren eingesetzt.^[49] In Gegenwart von langkettigen primären Aminen bilden die Vorstufen Komplexe, aus denen durch Hydrolyse lamellare Zwischenstufen entstehen, die anschließend unter Hydrothermalbedingungen zu Vanadiumoxid-Nanoröhren umgesetzt werden. Jonas et al. beschichteten Bolaamphiphil-Nanoröhren mit Nickel und Kupfer, über eine Entfernung des Templats wurde allerdings nicht berichtet.^[50] BaCO_3 -Einkristall-Nanodrähte wurden durch Umsetzen von Barium- und Carbonat-Ionen im Kern von nichtionischen Inversmicellen hergestellt.^[51] Die Entstehung der kristallinen Drähte wird auf einen Mechanismus zurückgeführt, dem zufolge sich die Tensidmoleküle nach der BaCO_3 -Kristallkeimbildung auf der Oberfläche bevorzugt parallel zu einer Kristallachse orientieren. Die Methode ist ein nützliches Verfahren zur Synthese von Nanodrähten, wenngleich sich aufgrund der vorgegebenen Micellenform nur eine geringe strukturelle Vielfalt erzielen lässt.

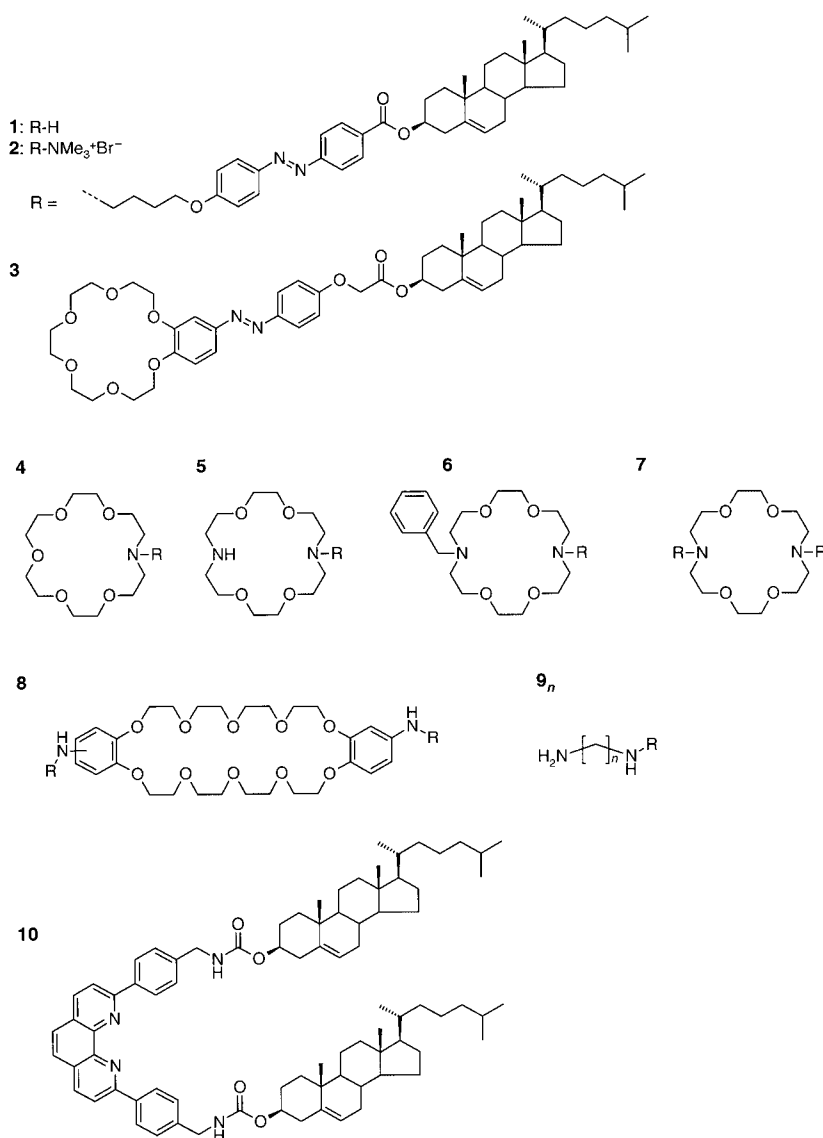
4. Organogele

Organogele können als thermoreversible viskoelastische Materialien mit flüssigkeits- oder feststoffähnlichen Eigenschaften definiert werden, die aus einer organischen Flüssigkeit und Molekülen mit niedrigem Molekulargewicht (Gelbildnern) in niedrigen Konzentrationen (typischerweise

< 5 Gew.-%) bestehen.^[52] Organogele wurden bereits in mehreren Übersichten behandelt,^[2a,b,52–54] sodass wir hier lediglich ihre prinzipiellen Eigenschaften vorstellen.

Zur Herstellung eines Organogels wird zunächst ein Gemisch aus Gelbildner und Lösungsmittel so lange erhitzt, bis der Feststoff gelöst ist. Beim Abkühlen verdickt sich die Lösung (das Sol) unter Bildung eines Gels. Ein Gel wird gewöhnlich durch mehrere Methoden charakterisiert. Am einfachsten ist die Bestimmung der Gel-Übergangstemperatur (T_{gel}) durch Erhitzen des Gels bis zur Umwandlung in das Sol bei $T = T_{\text{gel}}$. Häufig werden elektronenmikroskopische Techniken wie SEM oder TEM angewendet, um die Gelmorphologie (z.B. faser- oder kugelförmig) festzustellen. Mit SEM werden im Allgemeinen gefriergetrocknete Gele (Xerogele), keine „nassen“ Gele untersucht. Als weitere Untersuchungsmethoden werden IR-, UV-, Circular dichroismus (CD)- und NMR-Spektroskopie sowie rheologische Methoden eingesetzt. Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften werden Gele in der Kosmetik,^[55] der plastischen Chirurgie,^[56,57] für Kontaktlinsen,^[58,59] in experimentellen Solarzellen,^[60] in elektrochemischen Zellen^[61] und in vielen anderen Bereichen eingesetzt.

Die erste erfolgreiche Anwendung eines Organogels als Templat bei der Bildung anorganischer Strukturen wurde 1998 von unserer Arbeitsgruppe beschrieben.^[62] Es wurde gezeigt, dass die Verbindung **1** (Schema 3) neben einer Reihe von organischen Lösungsmitteln auch TEOS geliert.^[63] Das Siliciumdioxidmaterial, das nach Polykondensation von TEOS unter sauren oder basischen Bedingungen erhalten wurde, wies allerdings keine charakteristische Struktur auf.^[64] Um die Eigenschaften konventioneller kationischer Tenside, die bei Sol-Gel-Polymerisationen gewöhnlich eingesetzt werden, möglichst wirklichkeitsgetreu zu imitieren, wurde **1** durch Einführen einer quartären Ammoniumgruppe modifiziert.^[65] Der so erhaltene Gelbildner **2** erwies sich zwar als weniger vielseitig als **1**, geliert aber dennoch einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln. Mit SEM wurde nachgewiesen, dass das mit **2** erhaltene Organogel aus einem Netz von Fasern mit Durchmessern zwischen 50 und 200 nm besteht. Ein essigsäures Gel aus **2**, TEOS und Wasser wurde nach zehn Tagen bei Raumtemperatur zur Entfernung von Essigsäure und Wasser getrocknet. Nachfolgende Trocknungs- und Calciniertungsschritte führten zu templatfreien Siliciumdioxidröhren,^[66] deren Innendurchmesser laut TEM denen der ursprünglichen Gelfasern ähnelten (Abbildung 15). Weiterführende Experimente wiesen darauf hin, dass das Vorliegen von kationischen Ladungen der entscheidende Punkt für eine erfolgreiche Transkription ist. Als Grund wird angenommen, dass anionische Silanolatgruppen ($\equiv\text{Si-O}^-$), die in schwach sauren Lösungen (pH 2–7) vorliegen,^[67] an den kationischen Fibrillen des Gelbildners adsorbiert werden, sodass die Polymerisation entlang dieser Fibrillen zu röhrenförmigen Strukturen führt.



Schema 3. Gelbildner auf Cholesterinbasis, entwickelt in unserer Arbeitsgruppe.

Seit den ersten erfolgreichen Synthesen anorganischer Materialien durch Organogel-Template wurden große Fortschritte sowohl beim Verständnis als auch bei der Anwendung solcher Systeme erzielt. Anknüpfend an die Entdeckung, dass Organogelbildner auf Cholesterinbasis wie **1** und **2** chirale orientierte Strukturen bilden,^[68] wurde versucht, die chirale Information in anorganische Materialien zu überschreiben. Bei Experimenten mit variierenden **1/2**-Verhältnissen wurde festgestellt, dass helicale Siliciumdioxid-Hohlstrukturen nur bei bestimmten Verhältnissen der beiden Gelbildner erhalten werden. Die „Verdünnung“ der kationischen Ladungen innerhalb der Gelfasern ist ausschlaggebend dafür, ob die chirale Information des Templates auf das Siliciumdioxidmaterial übertragen wird. Eine hohe Konzentration der kationischen Ladungen in den Gelfasern führt zu einer unspezifischen Adsorption der Silanolat-Vorstufen, wohingegen eine moderate Konzentration in einer ausgezeichneten Transkription resultiert. Bei sehr niedrigen Konzentrationen bleibt die Transkription dagegen völlig aus.^[69] Wie später

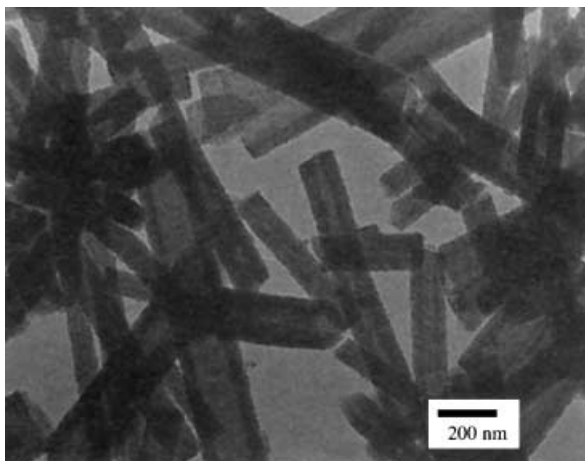


Abbildung 15. TEM-Bild von Siliciumdioxidröhren, die durch Calcinieren eines Gels aus **2** und TEOS erhalten wurden. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [62].

festgestellt wurde, beeinträchtigen zusätzliche kationische Ladungen die Transkription ebenfalls.^[70] Mit SEM wurde gezeigt, dass die mit **1/2** erhaltenen helicalen Siliciumdioxide eine rechtshändige Helicität aufweisen. In Einklang damit waren CD-Untersuchungen, die belegten, dass die Gelbildner in Organogelen aus **1** und **2** ebenfalls rechtshändig helical sind.

Die Bedeutung der kationischen Ladungen beim Transkriptionsprozess des Organogels in das Siliciumdioxid wurde von Ono et al. bestätigt, die einen Gelbildner auf Cholesterinbasis einsetzten, der mit einer Kronenethereinheit zur Komplexierung von Kaliumionen funktionalisiert war (Schema 3, **3**).^[71] Es wurde festgestellt, dass das Organogel von **3** nur in Gegenwart erheblicher Mengen an K^+ -Ionen in hohle Siliciumdioxidfasern überschrieben wird.^[72] Bei Zugabe anderer Kationen (Li^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+) wurde lediglich granulöses Siliciumdioxid gebildet. Der markante Kaliumionen-Effekt wurde auf die hohe Affinität der Benzo[18]krone-6-Einheit für K^+ -Ionen zurückgeführt.

Weitere Beispiele von Organogelbildnern auf der Basis kronenetherfunktionalisierter Cholesterine sind beschrieben.^[73,74] Mit dem Aza[18]krone-6-funktionalisierten Gelbildner **4** wurde ein Organogel mit gekrümmten lamellaren Strukturen erhalten.^[73] Das Organogel des Diaza-Analogons **5** enthielt dagegen vollständig ausgebildete Röhren.^[73] Die Transkription dieser Organogele in Gegenwart von K^+ - oder Cs^+ -Ionen führte zu „papierrollenförmigem“ Siliciumdioxid.^[73] Obwohl die Gelbildner **4** und **5**, ebenso wie **3**, keine positiven Ladungen tragen, können ihre Organogele auch ohne Metallsalzzusätze in Siliciumdioxidröhren überschrieben werden. Ursache hierfür ist die Bildung von kationischen Ladungen durch Protonierung der Azakronen-Einheiten. Die Transkription gelang auch in Gegenwart von Metallsalzzusätzen, wobei in den resultierenden Siliciumdioxiden in keinem der Fälle Metall nachgewiesen wurde. Durch Transkription des Organogels von **4** in $AgNO_3$ -haltigem THF wurden dagegen Siliciumdioxid-haltige Metallpartikel (1–5 nm) erhalten. Wie aus Abbildung 16 hervorgeht, wurden kleine Silberpartikel zwischen die Schichten des „papierrol-

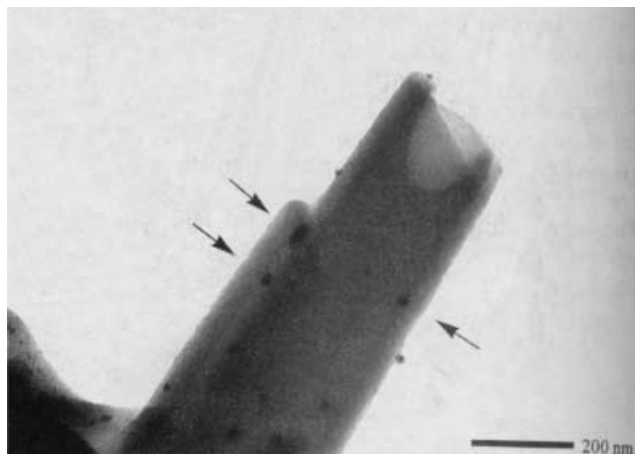


Abbildung 16. TEM-Bild von „papierrollenförmigem“ Siliciumdioxid, das durch Transkription des Gels von **4** in $AgNO_3$ -haltigem THF erhalten wurde. Die Pfeile markieren Partikel zwischen den Schichten. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [73].

lenförmigen“ Siliciumdioxids eingebaut.^[73] Solche metallhaltigen Siliciumdioxide können möglicherweise in der Katalyse angewendet werden.

Bislang hatten wir uns auf Organogele beschränkt, die positiv geladene Gruppen enthalten. Jung et al. gelang dagegen durch Synthese der Gelbildner **9_n** (Schema 3) die Entwicklung von neutralen Organogel-Templaten. Diese Gelbildner wurden als Analoga der von Pinnavaia et al.^[39] eingeführten Diamin-Tenside entwickelt, die zur Synthese von mesoporösen Siliciumdioxiden eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3). Der Transkriptionsprozess verläuft dabei vorwiegend unter Beteiligung von Wasserstoffbrücken, und nicht über ionische Wechselwirkungen zwischen dem Templat und der Siliciumdioxid-Vorstufe. Die Transkription mit Organogelen von **9_n** verläuft unter basischen Bedingungen, d. h. in Abwesenheit positiver Ladungen im Templat, auf ähnliche Weise.^[75] Die Anziehungskräfte zwischen den negativ geladenen Siliciumdioxid-Vorstufen und den Amideinheiten des Gelbildners sind hinreichend groß, um eine Transkription zu ermöglichen. Interessanterweise führen unterschiedliche Derivate von **9_n**, die sich in der Zahl der Methyleinheiten n unterscheiden, zu unterschiedlichen Strukturen der Organogele und der resultierenden Siliciumdioxide. Im Fall von $n = 1$ oder 3 weisen die Organogele eine gekrümmte lamellare Struktur auf, die zu papierrollenförmigem Siliciumdioxid führt (Abbildung 17). Mit Gelbildnern **9_n** mit geradzahligem n (z. B. $n = 2$ oder 4) wurden dagegen faserförmige Gelstrukturen gebildet, aus denen nach Transkription und Calcinierung hohle Siliciumdioxidfasern erhalten wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass kleine Unterschiede der Struktur der Gelbildner zu drastischen

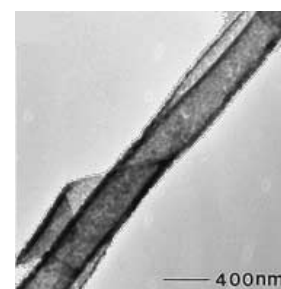


Abbildung 17. TEM-Bild von papierrollenförmigem Siliciumdioxid, das durch Transkription des Gels von **9_n** ($n = 1, 3$) erhalten wurde. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [76].

Strukturunterschieden in den resultierenden anorganischen Materialien führen können.

Da die Diamine **9_n** (insbesondere für $n = 2, 3$) Übergangsmetalle effektiv komplexieren, wurden Transkriptionen in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ausgeführt. Nach Calcinieren wurden Siliciumdioxide mit eingelagerten Metallpartikeln (Ni: < 1 nm, Pd: 1–2 nm) erhalten, die für katalytische Anwendungen infrage kommen.^[76]

Die anfangs verwendeten Gele von **1** und **2**^[62] dienten nicht nur zur Untersuchung des Transkriptionsmechanismus, sondern bildeten auch die Grundlage zur Entwicklung weiterer Gelbildner auf Cholesterinbasis, die letztlich zu chiralen anorganischen Materialien führten. Wie bereits erwähnt, entwickelte unsere Arbeitsgruppe ein Verfahren zur Synthese von Siliciumdioxid-Helices durch Einstellen der Ladungsdichte auf den Gelfasern.^[69] Später beschrieben Jung et al. die Transkription des Organogels von **6** in Gegenwart von Ag^+ - oder Cs^+ -Ionen unter Bildung von helicalen Siliciumdioxid-Metall-Hybridmaterialien.^[77]

Mit TEM wurde nachgewiesen, dass das Organogel des Dibenzo[30]krone-10-Derivats **8** (Schema 3) in Essigsäure sowohl röhrenförmige Strukturen als auch lineare und helicale Bänder bildet. Die Transkription des Gels, die durch die Protonierung von **8** leicht gelingt, führt zu entsprechenden Röhren und helicalen Bändern aus Siliciumdioxid (Abbildung 18a–d). Sowohl die Organogel- als auch die Siliciumdioxid-Helices waren rechtshändig, was zeigt, dass die Helicität des makroskopischen anorganischen Materials die mikroskopische Helicität widerspiegelt. Die calcinierten Siliciumdioxidröhren bestehen aus zwei unabhängigen Schichten im Abstand von 8 bis 9 nm.^[78] Das Beispiel zeigt,

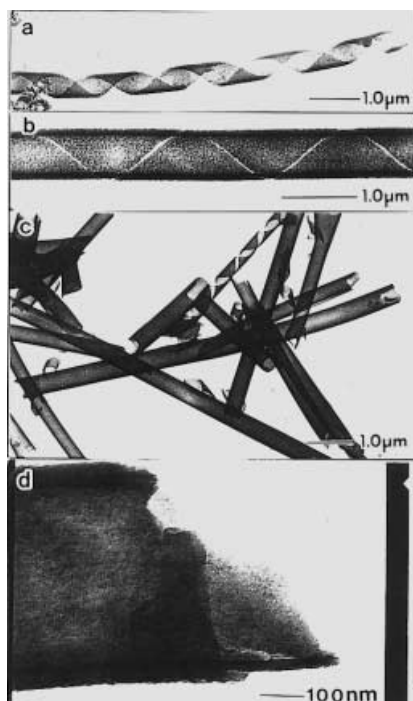


Abbildung 18. a–d) TEM-Bilder von röhrenförmigen und bandförmigen Siliciumdioxiden, die nach Transkription eines Gels aus Essigsäure und **8** erhalten wurden. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [78].

mit welcher Genauigkeit die Transkription des Templats zu einer definierten anorganischen Struktur mit gewünschter Helicität führen kann.

Mit den bisher beschriebenen, z.T. Kronenether-funktionalisierten Organogelbildnern auf Cholesterinbasis wurden helicale und nichthelicale Fasern sowie papierrollenförmige, röhrenförmige und helicale bandförmige Siliciumdioxide erhalten. Ein weiterer Typ Gelbildner besteht aus zwei Cholesterin-Einheiten, die an eine Diazakroneneinheit geknüpft sind (z.B. **7**, Schema 3; die ähnliche Verbindung **8** enthält eine Dibenzokroneneinheit). **7** ist das „Gelbildner-Analogon“ einer Klasse von Azakronenverbindungen, die vesikuläre und lamellare Strukturen bilden können.^[79] SEM und TEM ergaben, dass die essigsäuren Xero- bzw. Organogele von **7** aus mehrschichtigen Vesikeln aufgebaut sind. Die Transkription der Organogele führte zu mehrwandigen Siliciumdioxidkügelchen mit Abständen zwischen den Lamellen von ca. 5 nm, was erneut die Genauigkeit des Transkriptionsprozesses belegt. Interessanterweise wies das essigsäure Organogel von **7**· $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ eine völlig andere Struktur auf als das metallfreie Gel. Mit SEM wurden „flaumige“ globuläre Aggregate beobachtet, deren Struktur in das entsprechende Siliciumdioxidmaterial überschrieben wurde (Abbildung 19). Untersuchungen mit Elektronenstrahl-Mikroanaly-

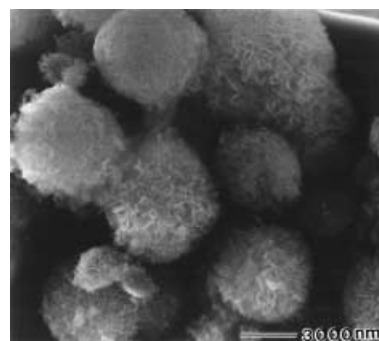
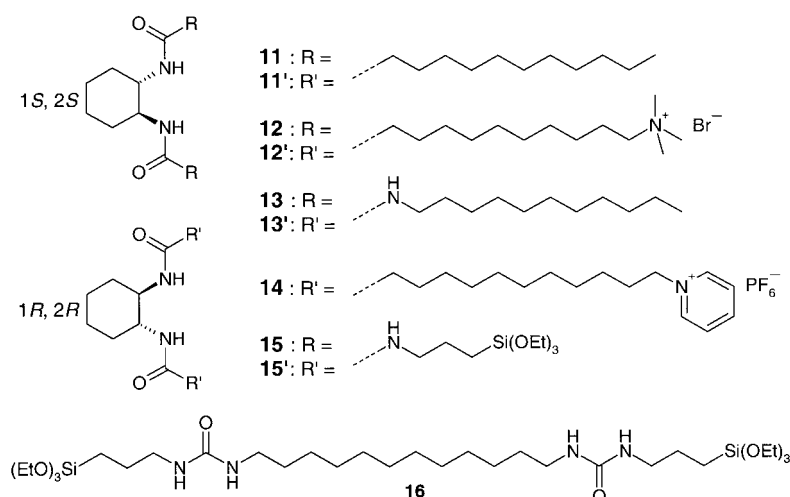


Abbildung 19. SEM-Bild von Siliciumdioxidstrukturen, die nach Transkription des Gels von **7**· $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in Anilin erhalten wurden. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [80].

se (ESPA) belegten, dass das Palladium innerhalb der Siliciumdioxidmatrix einheitlich verteilt ist.^[80] Kürzlich wurde über die Herstellung von ultrastabilen mesoporösen Siliciumdioxid-Hohlfasern mit dem Organogel von **10** (Schema 3) als Templat berichtet. Durch Komplexbildung mit der Phenanthrolin-Einheit, die die beiden Cholesterin-Einheiten verbindet, könnte eine Reihe von Metallionen eingeführt werden.^[81] Mit der Möglichkeit, die Form und die (Innen)abmessungen der anorganischen Materialien zu steuern sowie beliebige Metallionen zu verwenden, ist eine Anwendung solcher Materialien in der Katalyse ein großes Stück näher gerückt.

Mit Gelbildnern auf Cholesterinbasis lassen sich chirale anorganische Materialien erhalten, allerdings ist die Synthese der enantiomeren enantiomeren anorganischen Struktur benötigt werden, oft schwierig. Bereits 1996 berichteten Hanabusa et al. über die Synthese der beiden Enantiomere von



Schema 4. Als Gelbildner eingesetzte Amid- und Harnstoffderivate.

Bis(ureido)cyclohexan-Derivaten (ähnlich **13/13'**, Schema 4), die in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln als Gelbildner wirken.^[82] TEM-Bilder zeigen, dass das Gel unter Bildung eines Fasernetzes entsteht. CD-Untersuchungen ergaben, dass bei der Gelbildung chirale Aggregate gebildet werden, wobei die unterschiedlichen Enantiomere entgegengesetzte Cotton-Effekte zeigen. Um die Transkription zu ermöglichen, wurden positiv geladene Gruppen an den Enden der Alkylketten eingeführt.^[83,84] Mit einem Gemisch der 1*S*,2*S*-Diamide **11** (neutral) und **12** (geladen) wurde ein chirales Organogel hergestellt, aus dem nach Transkription ausschließlich Siliciumdioxidfasern mit rechtshändiger Helicität erhalten wurden (Abbildung 20b,d). Mit den enantiomeren 1*R*,2*R*-Diamiden **11'** und **12'** wurden dagegen helicale Siliciumdioxidfasern entgegengesetzter Chiralität erhalten (Abbildung 20a,c). Die Transkription gelang nur bei Verhältnissen von ungeladenem/geladenem Gelbildner < 70:30, was

analog zu den Ergebnissen mit den Gelbildnern **1** und **2**^[62] darauf hinweist, dass eine gewisse „Menge“ Ladung für eine erfolgreiche Transkription vorhanden sein muss.^[85] Ähnliche Ergebnisse wurden mit den Kombinationen **12/13** und **12'/13'** erhalten.^[84] Nach der Calcinierung der Siliciumdioxidfasern wurden Kanäle erhalten, die die gleiche Helicität wie die der Templatfasern aufwiesen. Dieses System ist sicher das eindrucksvollste Beispiel für die Anwendungsmöglichkeiten von Organogelen zur Herstellung chiraler anorganischer Materialien.

In einem erweiterten Ansatz der Organogel-Methode wurde der Gelbildner **14** (Schema 4) in Kombination mit $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ eingesetzt. Nach Calcinierung wurden Titanröhren mit Außendurchmessern von 150 bis 600 nm und Innendurchmessern von 50 bis 300 nm (entsprechend den Durchmessern der Templatfasern) erhalten.^[86] Moreau et al. berichteten kürzlich über

die Anwendung der Organogelbildner **15/15'** (Schema 4) zur Herstellung von chiralen organisch-anorganischen Hybridmaterialien.^[87] Trotz der strukturellen Ähnlichkeit mit den bisher behandelten Gelbildnern verhalten sich **15/15'** anders: Die Siliciumdioxid-Vorstufe bindet hier kovalent an den Gelbildner, sodass die Verwendung von TEOS überflüssig wird.^[88] Allerdings wurde die Polykondensation des Siliciumdioxids in reinem Wasser ausgeführt, einem Lösungsmittel, das von den beschriebenen Cyclohexanderivaten nicht gelöst wird. Die erhaltenen Materialien wiesen zudem nicht die wohldefinierten Strukturen auf, die mit „echten“ Organogelen erhalten werden. Auch der Organogelbildner **16** wurde in dem nichtgelierenden Lösungsmittel Wasser eingesetzt.^[89] Vermutlich bilden Moleküle von **16** eine lamellare Struktur, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den Harnstoffeinheiten und Ketten-Ketten-Wechselwirkungen stabilisiert wird. Tatsächlich wurde nach der Umsetzung ein lamellares organisch-anorganisches Hybridmaterial aus ca. 50–100 nm dünnen Plättchen erhalten.

Als eine weitere Klasse von Gelbildnern zur Synthese von definierten anorganischen Materialien wurden Zuckerderivate intensiv untersucht (Schema 5).^[90–92] Die meisten damit zugänglichen Gele können allerdings nicht direkt als Template für die Sol-Gel-Transkription eingesetzt werden, entweder weil sie keine positiv geladenen Gruppen oder keine Amingruppen enthalten – beides Voraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung. In unserer Arbeitsgruppe wurde eine große Bibliothek von Gelbildnern auf Zuckerbasis synthetisiert,^[93,94] einschließlich einer Serie von Aminderivaten (**17'–20'**; Schema 5), die in polaren Lösungsmitteln die Gelbildung auslösen.^[95–97] Unterschiedliche Gelbildner-Solvens-Kombinationen führten zu Organogelen mit entweder faser- oder kugelförmigen Strukturen. Wegen der Gegenwart der Amingruppen gelang die Transkription und anschließende Calcinierung unter Bildung der entsprechenden faser- oder kugelförmigen Siliciumdioxid-Hohlstrukturen. Mit den entsprechenden Nitroderivaten **17–20** wurde dagegen nur granulares Siliciumdioxid erhalten. Während das mit dem α -Glucosederivat **17'**/Ethanol erhaltene Siliciumdioxid eine

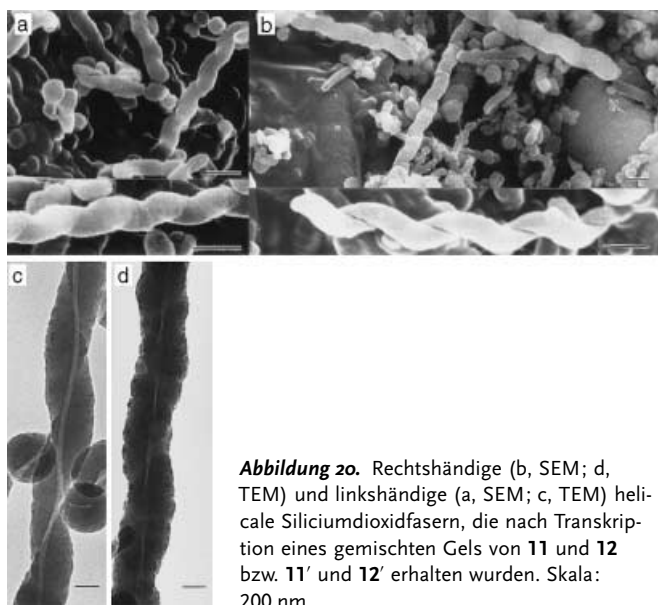
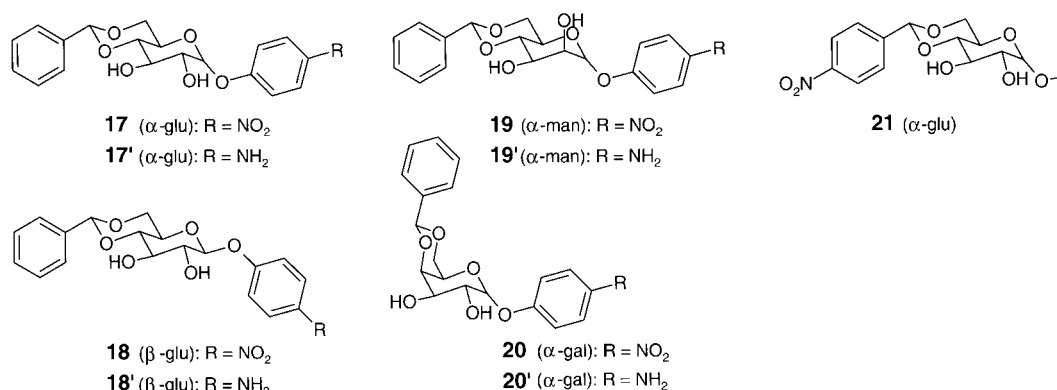


Abbildung 20. Rechtshändige (b, SEM; d, TEM) und linkshändige (a, SEM; c, TEM) helicale Siliciumdioxidfasern, die nach Transkription eines gemischten Gels von **11** und **12** bzw. **11'** und **12'** erhalten wurden. Skala: 200 nm.



Schema 5. Als Gelbildner eingesetzte Zuckerderivate.

faserförmige Struktur mit einem einzelnen zentralen Kanal aufwies, führte das entsprechende β -Glucosederivat **18'** zu einem von mehreren Kanälen durchzogenen Material (Abbildung 21 a),^[95] dessen Form an eine Lotuswurzel, eine Zutat in der japanischen Küche, erinnert (Abbildung 21 b). Die

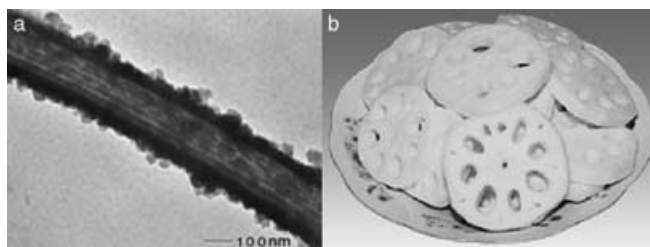


Abbildung 21. a) TEM-Bild einer nach Transkription des ethanolischen Gels von **18'** erhaltenen Siliciumdioxidfaser mit mehreren Kanälen; b) aufgeschnittene Lotuswurzel. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [95, 96].

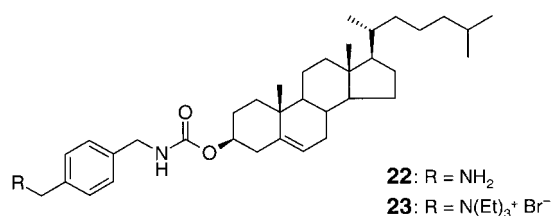
unterschiedlichen Formen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass die intermolekularen Wasserstoffbrücken des β -Glucosederivats wesentlich stärker sind als die des α -Glucosederivats.^[98] Die Gelfasern von **17'** bilden demzufolge keine oder nur dünne, die von **18'** dagegen große Bündel.^[99] Die einzelnen Bündel, die mit **18'** erhalten wurden, finden sich nach der Transkription schließlich in Form von Einzelkanälen im Siliciumdioxid wieder.

Es wurde nachgewiesen, dass das α -Glucosederivat **21** neben einer Reihe von organischen Lösungsmitteln auch Wasser geliert. Wir konnten feststellen, dass mit **21** auf zwei unterschiedliche Weisen Fasern gebildet werden.^[100] In organischen Lösungsmitteln stapeln sich die polaren Zuckereinheiten durch Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zu Ketten, wobei die relativ unpolaren aromatischen Ringe dem Lösungsmittel ausgesetzt bleiben. In Wasser andererseits führt vermutlich eine π - π -Stapelung zur Faserbildung, wobei nun die Zuckereinheiten dem Lösungsmittel ausgesetzt sind.^[101] Das Stapelmodell lies den Schluss zu, dass auch andere aromatische Additive durch Stapelung in die Faser eingebaut werden können. Das Additiv der Wahl war Benzylamin, ein Katalysator, der zur Siliciumdioxid-Tran-

skription häufig verwendet wird. Benzylamin kann mit den Nitrobenzol-Einheiten durch π - π -Stapelung oder durch Wasserstoffbrücken wechselwirken. Nach Bildung des Hydrogels von **21** in Gegenwart von 1 Äquivalent Benzylamin und anschließender Transkription und Calcinierung wurden hohle Siliciumdioxidfasern isoliert und mit TEM untersucht. Aus den Untersuchungen ging eindeutig hervor, dass die Gelfasern als Template gewirkt hatten, obwohl sie weder kationische noch Amingruppen enthalten, beides Voraussetzungen, die bis dahin als essenziell für eine effektive Transkription angesehen wurden.

Zusätzliche Experimente belegten, dass ein Teil des zugesetzten Benzylamins (ca. 20 %) über π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken in die Gelfasern eingebaut wurde. Die dabei eingeführten Amingruppen reichten aus, um die effektive Transkription zu ermöglichen. Der in Lösung verbleibende Anteil des Benzylamins (ca. 80 %) katalysiert die Transkription auf konventionelle Weise. Kontrollexperimente mit anderen Katalysatoren, die mit den Gelbildnermolekülen nicht oder nur schwach wechselwirken, verliefen ohne Transkription, was die Bedeutung einer richtig gewählten Kombination aus Katalysator und Gelbildner verdeutlicht.^[102] Die Ergebnisse führen zu dem wichtigen Schluss, dass die Anwesenheit von kationischen und Amingruppen im Gelbildner nicht zwingend erforderlich ist, sondern dass die Gegenwart einer Struktureinheit genügt, die mit einem Katalysator stark wechselwirken kann. Dies öffnet einen Zugang zu neuen Verbindungsklassen als Template zur Herstellung anorganischer Materialien.

Wie mehrfach erwähnt wurde, ist der Gelbildner (oder einer der Gelbildner) im Allgemeinen positiv geladen oder enthält eine Amingruppe zur Wasserstoffbrückenbildung.^[103] Der kationische Molekülteil oder die Amingruppe wechselwirken mit der negativ geladenen Siliciumdioxid-Vorstufe, während der in Lösung befindliche Katalysator die Hydrolyse von TEOS und die Polykondensation erleichtert. Benzylamin, eines der am häufigsten eingesetzten Additive, wirkt allerdings nicht nur als Katalysator, sondern kann auch mit negativ geladenen Siliciumdioxid-Vorstufen über Wasserstoffbrücken wechselwirken. Folgerichtig wurde das Konzept entwickelt, Benzylamin innerhalb der Gelbildnerstruktur zu immobilisieren, um so die Transkription des Organogels in Abwesenheit von gelöstem Katalysator zu ermöglichen. Mit



Schema 6. Molekülstruktur der Cholesterinderivate **22** und **23**.

dem eigens synthetisierten Cholesterinderivat **22** (Schema 6) gelang die Gelierung einer Reihe von Alkoholen. Die Transkription in Abwesenheit eines zusätzlichen Katalysators führte nach Calcinierung zu hohlen Siliciumdioxidfasern, was belegt, dass die Organogelfasern sowohl als Templat als auch als Katalysator wirken. Entsprechende Experimente mit dem kationischen Analogon **23** verliefen dagegen ohne Transkription. Dies bestätigt, dass die Transkription des Organogels von **22** nicht etwa nur auf Anziehungskräften zwischen den Fasern und der Siliciumdioxid-Vorstufe beruht, sondern auf dem kombinierten katalytischen und anziehenden Effekt der Benzylamineinheiten.^[104]

Die beiden letzten Beispiele verdeutlichen, wie schnell sich die Forschung zur Transkription von Organogelen seit der erstmaligen Beschreibung in der Literatur 1998 entwickelt hat.^[62] Durch Entwicklung neuer Systeme wurden bislang als essenziell eingestufte Voraussetzungen für die Wirksamkeit von Templaten (Gelbildner mit positiv geladener Gruppe oder Amingruppe, Zusatz von Katalysatoren) obsolet. Einer der markantesten Vorzüge von Organogel-Templaten bei der Synthese von anorganischen Materialien ist die breite Vielfalt der verfügbaren Organogel-Strukturen und demzufolge der anorganischen Produkte. Ähnlich wie bei Tensid-Templaten beruhen die Strukturen von Organogelen im Wesentlichen auf nichtkovalenten Wechselwirkungen – sicher ein Hauptgrund für die Vielzahl der beobachteten Formen. Bislang kennt man faserförmige, kugelförmige, lamellare, papierrollenförmige, röhrenförmige sowie links- und rechtshändige (hohle) helicale Siliciumdioxide, und viele weitere werden folgen.^[105] Auch Organogel-anorganische Hybridmaterialien (die üblicherweise zu den rein anorganischen Materialien calciniert werden) haben eine Fülle interessanter Eigenschaften und könnten sich zukünftig als nützlicher erweisen als die reinen Organogele oder anorganischen Materialien.

5. Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) wurden schon bald im Anschluss an die erfolgreiche Laborsynthese von Fullerenen^[106] hergestellt^[107] und seitdem in einer Vielzahl von Arbeiten behandelt.^[108] Wegen ihrer Form wurden CNTs häufig als organische Template zur Bildung von anorganischen Röhren oder nadelförmigen Strukturen verwendet. Vielfach beschrieben ist die Synthese von CNT-anorganischen Hybridmaterialien, die z. B. in der Nanotechnologie^[108] oder zur Energiespeicherung^[109] eingesetzt werden könnten. Die Transkription ist in diesen Fällen oft gar nicht beab-

sichtigt, sodass als Endprodukte häufig CNTs erhalten werden, auf deren Innen- oder Außenseite kleine Metallpartikel abgelagert sind.^[109,110]

Bereits früh wurde vorhergesagt^[111] und anschließend experimentell bestätigt,^[112] dass CNTs durch die Wirkung von Kapillarkräften mit einer Flüssigkeit befüllt werden können. Durch Erhitzen von (offenen) CNTs und Blei-Nanopartikeln über den Schmelzpunkt von Blei wurden auf diese Weise bleigefüllte Nanoröhren erhalten (Abbildung 22). Ein Nach-

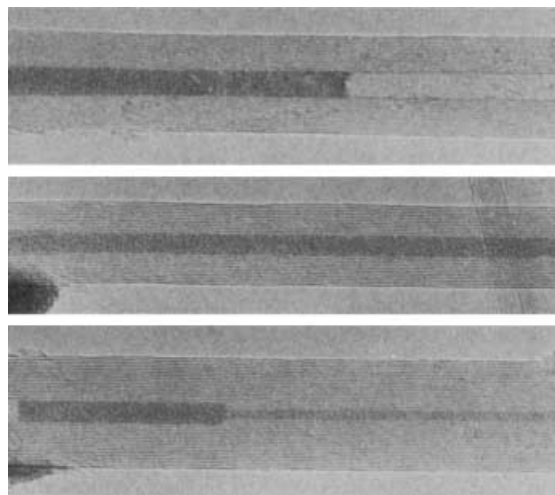


Abbildung 22. TEM-Bild von Kohlenstoff-Nanoröhren, die über eine Länge von einigen zehn Nanometern mit einem Feststoff (dunkle Bereiche) befüllt sind. Der Abstand zwischen parallelen Rändern beträgt 0.34 nm. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [112].

teil dieser Methode besteht jedoch darin, dass die CNTs nur dann befüllt werden können, wenn die Bleitropfchen auf den offenen Enden der Röhren platziert werden.^[112] Durch Erhitzen eines Gemischs aus V₂O₅ und CNTs gelang Ajayan et al. – ebenfalls unter Ausnutzung von Kapillarkräften – die Befüllung der CNT-Kanäle mit dem Metalloxid. Darüber hinaus wurde die äußere Oberfläche einiger der CNTs mit einer dünnen Schicht von V₂O₅ überzogen.^[113] Green et al. berichteten über die chemische Ätzung von CNT-Kappen in Gegenwart von Metallsalzen. Die Befüllung der Nanoröhren mit Metallsalzlösungen beruhte abermals auf Kapillarkräften, die beim Öffnen der Nanoröhren auftreten. Nach Trocknen und Tempern wurde mit TEM das Vorliegen von kurzen Metallstäben im Innern der CNTs nachgewiesen. Mit diesem Prozess wurden Anteile an teilweise gefüllten CNTs von bis zu 50 % erhalten.^[114] Eine weitere Methode zur Herstellung von gefüllten CNTs beruht auf der Anwendung von Bogenentladungen zur In-situ-Erzeugung von Metallen.^[115–118] Allerdings kann dieses Verfahren nicht als Transkription eingestuft werden, da die CNT und der Metallkern gleichzeitig entstehen.

Durch Anwendung eines Zweistufenprozesses gelang mehreren Arbeitsgruppen die Herstellung von teilweise metallgefüllten CNTs (Abbildung 23). In der ersten Stufe wird Kohlenstoff auf den Innenwänden der Kanäle in vorbehandelten Oxidfilmen^[119] oder Membranen abgeschieden.^[120] Die zweite Stufe umfasst die Beladung der Kanäle

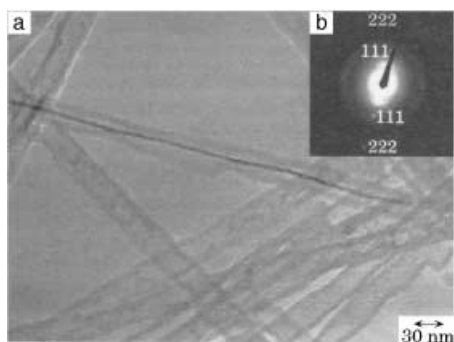


Abbildung 23. a) TEM-Bild einer CNT, in deren Inneren sich ein Ni-Draht befindet; b) Elektronenbeugungsmuster. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [122].

mit dem Metall durch einen Verdampfungsprozess und nachfolgende Reduktion durch Tempern oder chemische Reduktion. Anschließend wird das CNT-Metall-Kompositmaterial durch Lösen des Trägermaterials freigesetzt. Mit diesem Ansatz gelang die Einlagerung einer Reihe anorganischer Materialien (z.B. Pt, Ni, NiO) in CNTs.^[121–123] Der Kohlenstoff, der zunächst innerhalb der Kanäle abgeschieden wird, wirkt bei diesem Prozess als Templat, auf dem sich die Metallstrukturen bilden. Direkte Wechselwirkungen zwischen dem Metall und der CNT existieren dagegen nicht. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass sie auf einer einzigen Oxidschicht ausgeführt wird und demzufolge nur geringe Produktmengen erhalten werden. Im Übrigen weisen alle Methoden, die in diesem Abschnitt bislang erwähnt wurden, einen inhärenten Nachteil auf, indem sie lediglich die Herstellung eines einzigen Strukturmotivs, der Drahtform, ermöglichen.

Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der templatgesteuerten Anordnung von anorganischen Strukturen auf den *Außenseiten* von CNTs. Eine einfache Methode zur Beschichtung von CNTs mit SiO_2 , Al_2O_3 und V_2O_5 stammt z.B. von Rao et al.^[124] Dabei werden die CNTs (entweder unbehandelt oder säurebehandelt) zunächst in eine Lösung der Vorstufe des anorganischen Materials (TEOS , $\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$ oder V_2O_5 -Gel) getaucht, anschließend in manchen Fällen gewaschen und schließlich zur Polymerisation der anorganischen Vorstufe getempert. Durch Zugabe von Metallsalzen zur TEOS -haltigen Lösung konnten so SiO_2 -beschichtete Übergangsmetalloxid-dotierte CNTs hergestellt werden. Nach Abbrennen der CNTs wurden relativ gut erhaltene anorganische Hohlrohre isoliert. Mit säurebehandelten CNTs wurden bessere Ergebnisse erzielt als mit unbehandelten.^[125] Ebenfalls beschrieben wurde die Verwendung von säurebehandelten CNTs als Template zur Herstellung von ZrO_2 -, V_2O_5 -, WO_3 -, MoO_3 -, Sb_2O_5 -, MoO_2 -, RuO_2 - und IrO_2 -Nanostäben oder -Nanoröhren.^[126,127]

Eine andere Methode zur Synthese von SiO_2 -beschichteten CNTs entwickelten Kroto et al. Zunächst werden dabei mehrwandige CNTs mit dem Polyelektrolyten Polyethylimin (PEI) beschichtet und so positive Ladungen auf der Röhrenoberfläche erzeugt. Anschließend wird die Lösung dieser beschichteten CNTs mit einer Lösung aus vorhydrolysiertem TEOS als negativ geladener Siliciumdioxid-Vorstufe ver-

mischt. Wegen der Ladungswechselwirkungen werden Siliciumdioxidpartikel auf den CNT-Oberflächen unter Bildung einer relativ einheitlichen SiO_2 -Schicht abgeschieden.^[128,129] Versuche zur Entfernung des CNT-Templats sind nicht beschrieben. Ebenfalls Kroto et al. berichteten über die Bildung von NbS_2 -beschichteten CNTs durch Eintauchen der CNTs in eine NbCl_4 -Lösung und anschließendes Erhitzen unter H_2S . Auf diese Weise wurden 5 bis 10 % der CNTs mit NbS_2 -Schichten bedeckt (Abbildung 24).^[130]

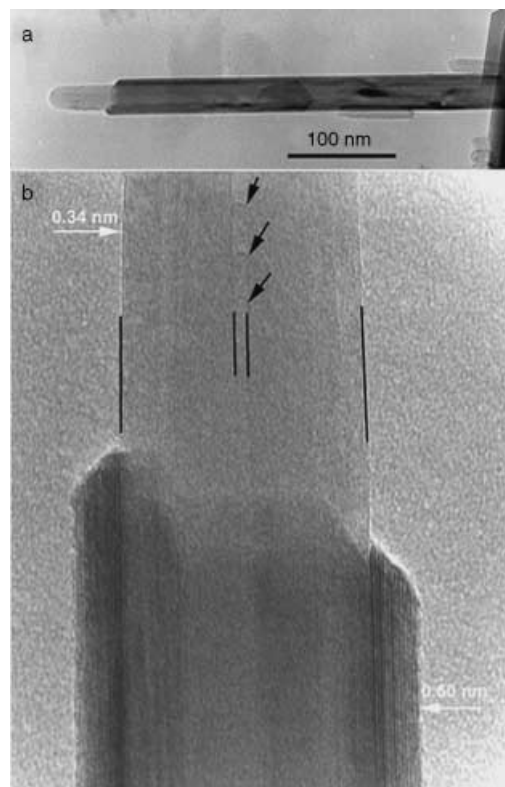


Abbildung 24. a) TEM-Bild einer NbS_2 -beschichteten CNT; b) vergrößertes Bild: Der Abstand zwischen den NbS_2 -Schichten auf der Oberfläche beträgt ca. 0,6 nm, der Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten im Innern ca. 0,34 nm. Die Röhrenwand und der Hohlkern des Kohlenstofftemplats sind durch vertikale Linien markiert; Pfeile kennzeichnen Stellen, an denen die CNT geschlossen ist. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [130].

Wie erwähnt, erhält man bei der Synthese von CNT-anorganischen Hybridmaterialien als Endprodukte häufig CNTs, an deren Innen- oder Außenseiten kleine Metallteilchen abgeschieden sind. In einigen Fällen allerdings führt eine hohe Beladung mit Metallpartikeln zu einem semikontinuierlichen Metallüberzug, entsprechend der Transkription einer CNT in eine Metallfaser. Lin et al. berichteten über die Herstellung von Cu-beschichteten CNTs durch Eintauchen der CNTs in eine Lösung, die ein Gemisch aus Kupfer-Nanopartikeln und Kupfersalz enthielt. Das schwammförmige Produkt enthielt Kupferfasern mit Durchmessern von 100 nm bis 5 μm und Längen von einigen 100 μm .^[131] Ähnliche Ergebnisse erhielten Fitzmaurice et al. bei Experimenten mit Gold-Nanokristallen (6 ± 1 nm) und CNTs. Beim zwei-

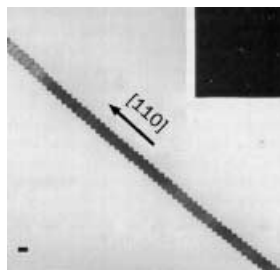


Abbildung 25. TEM-Bild eines TiC-Nanostabes mit regulärer Sägezahnstruktur, der nach Umsetzung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit flüchtigen Oxiden und Halogeniden erhalten wurde. Skala: 20 nm. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [133].

minütigen Erhitzen der beschichteten CNTs auf 300 °C verschmolzen die Gold-Nanokristalle unter Bildung eines kontinuierlichen Au-Nanodrahtes um den CNT-Kern.^[132]

Ein dritter Transkriptionsprozess – neben dem Befüllen und Beschichten von CNTs – wurde von Lieber et al. zur Synthese von Carbid-Nanostäben angewendet.^[133] Dabei wurden CNTs mit flüchtigen Oxiden und Halogeniden unter Bildung von festen Nanostäben aus TiC (Abbildung 25), NbC, Fe₃C, SiC und BC_x in hohen Ausbeuten umgesetzt. Die Stäbe, die häufig kristalline Eigenschaften haben, weisen Durchmesser von 2 bis 30 nm und Längen von bis zu 20 µm auf.^[133] In einer mechanistischen Studie

wurde festgestellt, dass in der Anfangsphase der Reaktion ein dünner einheitlicher Carbid-Überzug gebildet wird, der sich allmählich unter Verbrauch des CNT-Templats und Bildung einer festen Nanoröhre nach innen ausbreitet.^[134] Diese als „CNT-Einschluss“ bezeichnete Methode wurde mittlerweile zur Synthese einer Reihe weiterer Nanoröhren, z. B. aus GaN,^[135] α- und β-Si₃N₄, Si₂N₂O^[136] und GeO₂^[137] angewendet. Da der Prozess unter Verbrauch des Templats verläuft, lässt er sich entsprechend der in diesem Aufsatz verwendeten Definition allerdings nicht als Transkription einstufen.

Die in diesem Abschnitt behandelten Methoden eignen sich ausgezeichnet zur Herstellung von linearen Strukturen wie Röhren und Stäben. Damit zwangsläufig verbunden ist allerdings der Nachteil, dass nur wenige unterschiedliche Formen zugänglich sind.

6. Organische Kristalle

Organische Kristalle lassen sich auf reproduzierbare Weise in relativ großen Mengen und in vielen Formen und Größen erhalten, was sie zu ausgezeichneten Kandidaten für die Transkription in anorganische Materialien macht. Die erste Arbeit zur Verwendung von organischen Kristallen als Template stammt von Nakamura und Matsui aus dem Jahr 1995.^[138] Darin beschrieben ist die Synthese von hohlen Siliciumdioxidröhren mit quadratischen Querschnitten aus einer Lösung von TEOS, (D,L)-Weinsäure und Ammoniumhydroxid in Ethanol. Es wurde postuliert, dass die Siliciumdioxidröhren (Länge 200–300 µm, Außendurchmesser 0,8–1,0 µm, Innendurchmesser 0,02–0,8 µm) durch den Templateffekt von Ketten aus wasserstoffverbrückten (D,L)-Weinsäuremolekülen gebildet werden. Später zeigten allerdings Mann et al., dass die organischen Ammonium-(D,L)-tartrat-Kristalle, die bei Zugabe von Ammoniumhydroxid zu der Lösung aus TEOS und Weinsäure gebildet werden, als Template fungieren. Die Ammoniumionen, die in regelmäßigen Abständen in den Seitenflächen der Kristalle angeordnet sind, können mit den Silicatanionen wechselwirken, was den Transkriptionsprozess auslöst (Abbildung 26). Ähnliche Sili-

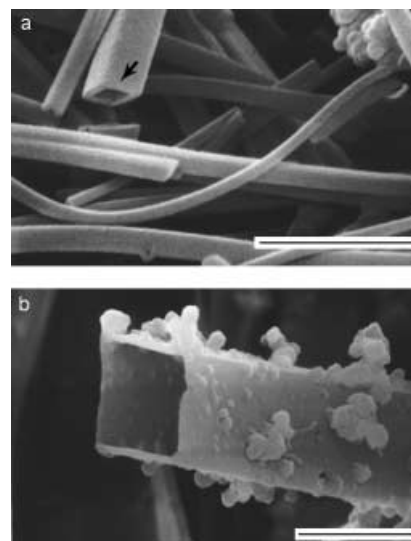


Abbildung 26. SEM-Bilder von a) Siliciumdioxidröhren mit rhombischen Kanälen (Skala 2 µm) und b) einer Siliciumdioxidröhre mit großem Kanal und dünnen Wänden, die mit Aggregaten aus kolloidalem Siliciumdioxid kontaminiert ist (Skala: 5 µm). Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [139].

ciumdioxide wurden mit den enantiomerenreinen D- und L-Verbindungen sowie mit Ammoniumoxalat erhalten.^[139] Miyaji et al. berichteten kürzlich über die Bildung von TiO₂-, ZrO₂-, Nb₂O₅- und Ta₂O₅-Nanoröhren ebenfalls unter Verwendung von Ammonium-(D,L)-tartrat-Kristallen als Template.^[140] Über einen ähnlichen Ansatz berichteten Wark et al., die Kristalle des Amminplatinsalzes [Pt(NH₃)₄](HCO₃)₂ als Template bei der Synthese von SiO₂- und TiO₂-Nanoröhren einsetzten. Nach Entfernen der Template durch Calcinieren wurden quadratische Nanoröhren mit eingeschlossenen Platinclustern erhalten.^[141]

Als ein Vorteil dieser Methode fällt die mögliche Verwendung billiger Templatematerialien ins Gewicht. Dies erlaubt die Produktion anorganischer Materialien in großem Maßstab, wobei die so zugänglichen Strukturen allerdings wegen der Form des kristallinen Templats auf Nadeln und Polygone beschränkt sind.

7. Biomaterialien

Da wir in der Natur eine große Vielfalt an wohldefinierten anorganischen Strukturen beobachten, ist es eine logische Konsequenz, natürliche (bio)organische Template zur Herstellung anorganischer Materialien zu nutzen und auf diese Weise vielleicht Verbindungen zu erhalten, deren Eigenschaften denen ihrer natürlichen Muster nahe kommen oder sie sogar übertreffen. Dieser Ansatz, die Nutzung natürlicher Template, wurde von einer Reihe von Arbeitsgruppen einschließlich der unseren verfolgt. Da die Gegenwart von kationischen Gruppen in den Templaten die Transkription erleichtert (siehe Abschnitt 4),^[62] wurden in erster Linie natürliche Proteine in Betracht gezogen, die ebenfalls positive Ladungen tragen. Durch Transkription sollte so eine

Kopie der dreidimensionalen Struktur des Proteins in Form des anorganischen Materials erzeugt werden. Ein Biomaterial, das sämtliche wesentlichen Voraussetzungen für ein Templat erfüllt, ist Kollagen. Unterhalb von pH 8 ist es positiv geladen und kann eine interessante faserförmige Überstruktur mit periodischen Furchen (alle 67 nm entlang der Faser) bilden. Durch Zugabe von TEOS zu einer gepufferten Kollagenfaser-haltigen Kochsalzlösung wurden so Siliciumdioxidfasern erhalten (Abbildung 27a). Entsprechend der regelmäßig angeordneten Furchen im Kollagen treten im

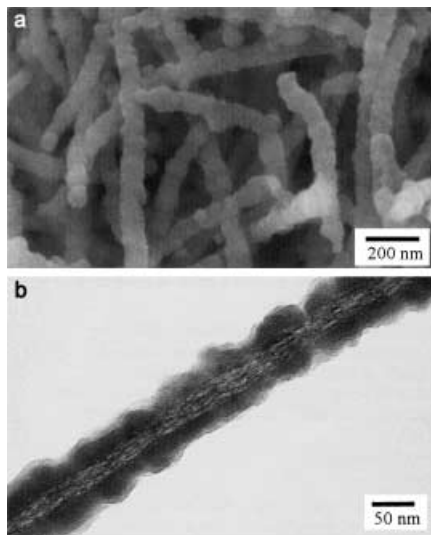


Abbildung 27. a) SEM-Bild von Siliciumdioxidfasern, die nach der Transkription von Kollagen erhalten wurden; b) TEM-Bild einer der Fasern, das zeigt, dass die Röhren von einzelnen Kanälen durchzogen sind. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [142].

Produkt in Abständen von 60 bis 80 nm knotenförmige Strukturen auf. Mit TEM wurde nachgewiesen, dass die Siliciumdioxidfasern von einem Bündel einzelner Kanäle durchzogen sind (Abbildung 27b).^[142] Die Kanäle sind eine Kopie der einzelnen Fasern, aus denen die Kollagenbündel aufgebaut sind, ein Befund, der die Präzision des Transkriptionsprozesses eindrucksvoll demonstriert.

Die Transkription eines einzelnen Biopolymerstranges beschrieben Braun et al., denen es gelang, zwei Goldelektroden mit einem derivatisierten DNA-Strang zu überbrücken. Durch Austausch der Na⁺-Gegenionen der DNA gegen Ag⁺-Ionen und nachfolgende Reduktion mit Hydrochinon wurden auf dem DNA-Templat Silberpartikel erzeugt. Auf diesem DNA-Ag-Strang wurde mit photographischen Standardmethoden unter Bildung von dünnen Drähten (Länge 12 µm, Durchmesser ca. 100 nm) aus kleinen Silberkörnern (30–50 nm) weiteres Silber abgeschieden. Dünnere Drähte von 25 nm Durchmesser wurden ebenfalls mit dieser Methode hergestellt, allerdings wurde ein diskontinuierlicher Silberüberzug erhalten, der Lücken zwischen den einzelnen Körnern aufwies.^[143]

Das Tabakmosaikvirus (TMV), ein extrem stabiles Virion, besteht aus 2130 identischen Proteinuntereinheiten, die sich um einen RNA-Einzelstrang winden und dabei eine Pro-

teinröhre mit einer Länge von 300 nm, einem Außendurchmesser von 18 nm und einem Innendurchmesser von 4 nm bilden.^[144] Die äußeren und inneren Oberflächen der Röhre sind mit geladenen Aminosäureresten bedeckt,^[145] was das TMV zu einem ausgezeichneten Kandidaten für die Transkription in anorganische Materialien macht. So wurde nach Zugabe einer TMV-Lösung zu einer sauren Lösung von TEOS in Ethanol eine Siliciumdioxidschicht auf den TMV-Röhren abgeschieden. Auf den TEM-Bildern erkennt man deutlich die beschichteten TMV-Röhren (Abbildung 28), wobei die Dicke der Siliciumdioxidschicht ca. 3 nm beträgt. Viele der TMV-Röhren aggregierten in einem Selbstorganisationsprozess an ihren Enden zu mehr als 1 µm langen Siliciumdioxid-TMV-Röhren. Eine Reihe von weiteren Materialien (Eisenoxide, CdS, PbS u. a.) wurde auf TMV-Oberflächen abgeschieden, eine Calcinierung der beschichteten TMV-Röhren zur Freisetzung der rein anorganischen Produkte wurde allerdings in keinem der Fälle beschrieben.^[146]

In folgenden Arbeiten nutzte man die Eigenschaft des TMV, in hohen Konzentrationen nematische Flüssigkristalle zu bilden, zur Herstellung von mesostrukturiertem Siliciumdioxid. Durch die kontrollierte Hydrolyse einer Mischung aus einem flüssigkristallinen Gel der TMV-Partikel und den Vorstufen TEOS und Aminopropyltriethoxysilan (APTES) wurde ein mineralisiertes Gel erhalten und nach Zerkleinern

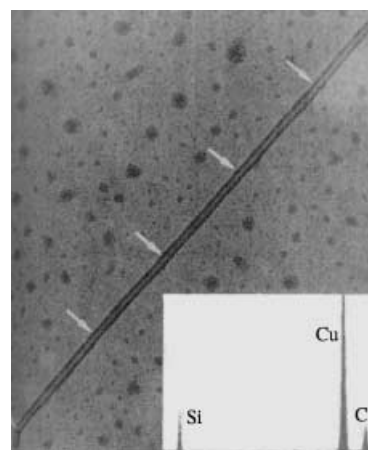


Abbildung 28. TEM-Bild eines röhrenförmigen Siliciumdioxid-beschichteten Tabakmosaikvirus; die Pfeile markieren die Enden von fünf einzelnen TMV-Röhren von je 300 nm Länge. Einschub: Das energiedispersive Röntgenspektrum zeigt den Si-Peak (die Cu-Peaks stammen vom TEM-Träger).

mit TEM untersucht. Die Bruchstücke bestanden hauptsächlich aus hexagonal angeordneten TMV-Fasern in einer Siliciumdioxidmatrix. Mit kleinen Mengen TEOS und APTES wurde eine große Zahl an kugelförmigen Siliciumdioxidpartikeln mit charakteristischen Strukturen erhalten. Die Teilchen mit Durchmessern von 100 bis 150 nm waren aus einer Anordnung von 50 nm langen stäbchenförmigen TMV-Bruchstücken aufgebaut, die radial um einen ca. 35 nm großen Siliciumdioxidkern angeordnet waren (Abbil-

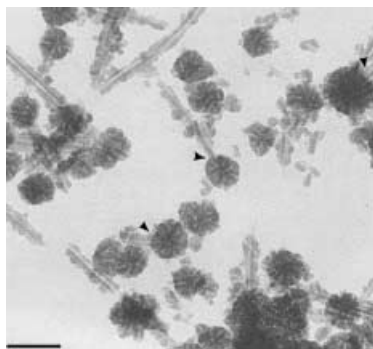


Abbildung 29. TEM-Bild von Siliciumdioxid-TMV-Partikeln mit sternförmigen Strukturen und fadenförmigen Mesostrukturen. Die Pfeile markieren Partikel, an deren Oberfläche fadenförmige Strukturen aggregiert sind. Skala: 200 nm.

dung 29). Viele dieser Partikel waren mit Siliciumdioxidröhren aggregiert, die durch weiter fortgeschrittene Transkription einer auf dem Siliciumdioxidkern stehenden TMV-Einheit entstanden waren. Nach Calcinieren des Hybridmaterials wurden Partikel ähnlicher Größe mit radial angeordneten Kanälen isoliert. Die Entstehung der kugelförmigen Teilchen beruht vermutlich auf einer Störung der flüssigkristallinen Phase infolge der Bildung kleiner Siliciumdioxidpartikel; der genaue Mechanismus ist allerdings bislang nicht bekannt.^[147]

Die Verwendung einer bakteriellen Überstruktur als Templat wurde von Davis et al. beschrieben. Durch langsames Ziehen eines makroskopischen Fadens aus einer Gewebekultur von *B. subtilis* wurden einzelne multizelluläre Filamente linear angeordnet, sodass sie der hexagonalen Packung eines Tensidzylinders in der Tensid/Wasser-Phase ähnelten. Die luftgetrocknete Faser wurde in ein wässriges Sol aus Siliciumdioxid-Nanopartikeln getaucht, wobei die Faser bis zu ihrem ursprünglichen Durchmesser aufquoll. Beim Trocknen werden die Siliciumdioxidteilchen, die sich hauptsächlich zwischen den einzelnen Filamenten befinden, unter Bildung eines regelmäßigen organischen Gerüsts komprimiert. Nach Entfernen des organischen Templats durch kontrolliertes Erhitzen wurde eine Siliciumdioxidfaser isoliert, die aus einer organisierten Anordnung von gleichmäßigen, 0,5 µm weiten Kanälen parallel zur Faserachse besteht.^[148]

Anstelle kleiner Biomaterialien verwendeten Zink et al. Anordnungen von Hefezellen zur Musterbildung auf einer Oberfläche durch Sol-Gel-Transkription. Durch Tauchbeschichtung eines Objektträgers in einem Gemisch aus Silicatsol und Hefelösung wurde ein Silicatfilm erhalten, der ein Hefezellmuster aufwies (Abbildung 30). Durch spezielle Behandlung der Hefezellen wurde sichergestellt, dass nur kleine Unregelmäßigkeiten durch unterschiedliche Zellgrößen auftraten. Man geht davon aus, dass solche Anordnungen beim Screening von Genombibliotheken Anwendung finden können.^[149] Über den Einschluss von rekombinanten Bakterien in Silicatfilme wurde (trotz ihrer höheren Empfindlichkeit gegen äußere Bedingungen verglichen mit den entsprechenden Wildtypen) kürzlich berichtet.^[150]

Anstelle einzelner Zellen verwendeten Mann et al. das Bruchstück eines Knochens vom Tintenfisch (*Sepia officinalis*) als Templat. Der Tintenfischknochen hat eine makroporöse Struktur aus Aragonit (CaCO_3) und β -Chitin. Durch Demineralisation kann der Aragonit-Anteil entfernt werden, wobei das β -Chitingerüst zurückbleibt, das anschließend durch Eintauchen in eine Natriumsilicatlösung und nachfolgendes mehrmaliges Eintauchen in Ethanol/Wasser- und Ethanol/Ammoniumhydroxid-Gemische remineralisiert werden kann. Nach Calcinieren des Hybridmaterials wurde das rein anorganische Material isoliert, dessen Struktur dem kammerförmigen Aufbau des Tintenfischknochens entsprach.^[151] Liu et al. berichteten über die Mineralisierung von Holzgewebe zur Herstellung von Siliciumdioxid-Analoga der in Pappeln und Kiefern vorhandenen zellulären Struktur.

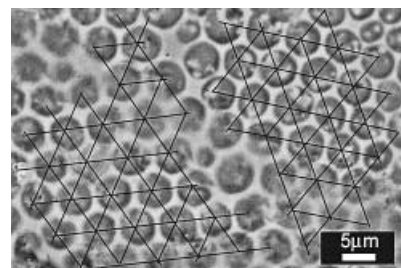


Abbildung 30. Silicatfilm mit einer Monoschicht aus hexagonal gepackten Hefezellen (1000fache Vergrößerung). Geordnete Bereiche werden durch Linien angezeigt. Mit Genehmigung übernommen aus Lit. [149].

ren. Das Templat wurde bei diesen Experimenten in eine Lösung aus vorhydrolysiertem TEOS und Tensid eingetaucht, und nach Calcinierung wurde das rein anorganische Material isoliert (Abbildung 31). Es wurde festgestellt, dass die Gegenwart des Tensids in der ursprünglichen TEOS-Lösung für die Bildung der intakten anorganischen Kopien essenziell ist. Die kontinuierlichen Kanäle, die sich im Siliciumdioxid-

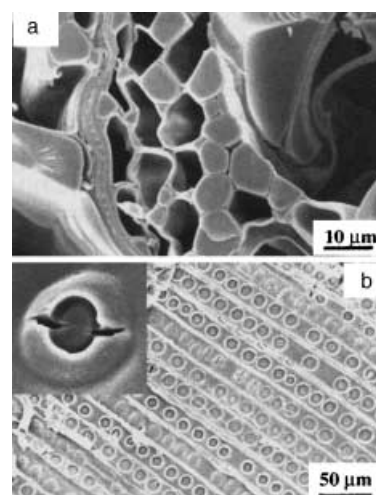


Abbildung 31. SEM-Bilder von Holzproben, die durch templatgesteuerte Synthese nach Calcinierung isoliert wurden. a) Pappel (Querschnitt); b) Kiefer (Längsschnitt). Einschub: Pit-Struktur.

material aufgrund des Templateffekts der Tensidaggregate bilden, führen dazu, dass die bei der Calcinierung gebildeten gasförmigen Verbrennungsprodukte aus der Struktur entweichen können, ohne sie zu zerstören. Transkribiert man die Holzstruktur in Abwesenheit des Tensids, so kollabiert das anorganische Material nach der Calcinierung.^[152] Einige weitere Methoden zur Umwandlung von Holz in eine Vielzahl von keramischen Materialien beschrieben Greil et al.^[153]

Dass durch Verwendung von Biomaterialien als Template eine riesige Vielfalt an anorganischen Strukturen zugänglich ist, sollte kaum überraschen – schließlich sind die in der Natur auftretenden Materialien das Ergebnis von Millionen von Jahren Evolution und Spezialisierung. Aus dem gleichen Grund allerdings müssen diese Template in ihrer ursprünglichen Form eingesetzt werden, und erwünschte Änderungen am Templat (z. B. der stereochemischen Konfiguration) sind nicht oder nur in geringem Umfang möglich.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieses Aufsatzes war es, einen breiten Überblick über die Vielzahl organischer Template und Methoden zur Herstellung von strukturell interessanten anorganischen Materialien zu präsentieren. Als einen wesentlichen Punkt halten wir fest, dass die strukturelle Vielfalt der Produkte sehr stark davon abhängt, ob das organische Templat kovalent oder nichtkovalent an das Substrat bindet. So sind z. B. synthetische Polymere für die Herstellung von hohlen kugelförmigen Strukturen praktisch konkurrenzlos, und Kohlenstoff-Nanoröhren sind das ideale Templat für röhrenförmige Strukturen – beiden fehlt aber die Formenvielfalt nichtkovalenter, selbstorganisierter Template. Tenside dagegen können zum einen als kugelförmige oder röhrenförmige Template wirken, zum anderen durch Selbstorganisation zur Transkription in drahtförmige Strukturen und umfangreiche Netze, die natürlichen Gerüsten stark ähneln, verwendet werden. Organogele ermöglichen eine noch breitere Strukturvielfalt in Form von Fasern, Röhren, Bändern, Lamellen und Kugeln. In einigen Fällen gelang es sogar, die helicale Form des Organogel-Templats in das entsprechende chirale anorganische Material zu überschreiben. Wenngleich organische Stoffe in einer Vielzahl von Formen kristallisieren, sind bislang nur zwei Beispiele für die Verwendung solcher Kristalle als Template beschrieben (was im Gegenzug viel Raum für zukünftige Entwicklungen lässt!). Eine besondere Klasse von Templaten sind Biomaterialien, an deren wesentlicher Vorzug ihre strukturelle Komplexität anzusehen ist. Allerdings ist dieser Templatyp oft schwer zugänglich und eine Strukturmodifizierung fast immer ausgeschlossen.

Das am häufigsten genutzte Material zur Beschichtung der Template ist Siliciumdioxid, das entweder in Form von Nanoteilchen oder in situ durch Hydrolyse und Polykondensation von TEOS abgeschieden wird. Daneben wird eine Vielzahl von weiteren anorganischen Verbindungen eingesetzt, was die Bandbreite an zugänglichen Produkten stark erweitert. Der Transkriptionsprozess beschränkt sich im Wesentlichen auf zwei unterschiedliche Ansätze: die Sol-

Gel- und die Layer-by-Layer-Technik. Beide Methoden wurden ausführlich untersucht und können fein abgestimmt zur gut reproduzierbaren Synthese von anorganischen Strukturen angewendet werden.

Welche Fortschritte dürfen wir bei der Anwendung organischer Template zur Herstellung anorganischer Strukturen zukünftig erwarten? Im Mittelpunkt wird sicher die Entwicklung neuer Transkriptionsmethoden stehen sowie die Einführung neuer Template mit hochentwickelten Strukturen zur Synthese von komplexen gemusterten Systemen. Auch einer der grundlegenden Herausforderungen, der Entwicklung neuartiger Methoden zur templatgesteuerten Synthese von hochgeordneten zwei- und dreidimensionalen Strukturen, bleibt weiter nachzugehen.

Eingegangen am 19. April 2002 [A532]

- [1] Neuere Übersichten: a) N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682–1701; b) S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2300–2310; c) L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3227–3235; d) S. A. Davis, M. Breulmann, K. H. Rhodes, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3218–3226; e) R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3272–3282.
- [2] Neuere Übersichten: a) J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2351–2354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2263–2265; b) D. J. Abdallah, R. G. Weiss, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1237–1247; c) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483–3538; d) D. T. Bong, T. D. Clark, J. R. Granja, M. R. Ghadiri, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1016–1041; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 988–1011; e) L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2446–2492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2382–2426; f) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2022–2043.
- [3] P. A. Buining, B. M. Humbel, A. P. Philipse, A. J. Verkleij, *Langmuir* **1997**, 13, 3921–3926.
- [4] M. Giersig, T. Ung, L. M. Liz-Márzan, P. Mulvaney, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 570–575.
- [5] M. Kishida, T. Tago, T. Hatsuta, K. Wakabayashi, *Chem. Lett.* **2000**, 1108–1109.
- [6] S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebart, W. Tan, *Langmuir* **2001**, 17, 2900–2906.
- [7] Übersicht zur templatgesteuerten Bildung von porösem Siliciumdioxid: Lit. [1a].
- [8] N. Kawahashi, E. Matijević, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 143, 103–110.
- [9] K. W. Gallis, C. C. Landry, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 23–26.
- [10] Y. Lu, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 271–274.
- [11] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061–3083, zit. Lit.
- [12] P. Innocenzi, G. Brusatin, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3126–3139, zit. Lit.
- [13] a) F. Caruso, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 11–22; b) F. Caruso, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 413–419.
- [14] M. L. Breen, A. D. Dinsmore, R. H. Pink, S. B. Qadri, B. R. Ratna, *Langmuir* **2001**, 17, 903–907.
- [15] A. Imhof, *Langmuir* **2001**, 17, 3579–3585, zit. Lit.
- [16] H. Shiho, N. Kawahashi, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 270–274.
- [17] B. zu Putlitz, K. Landfester, H. Fischer, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 500–503.

- [18] H. Bamnolker, B. Nitzan, S. Gura, S. Margel, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 1412–1415.
- [19] F. Caruso, M. Spasova, A. Sussha, M. Giersig, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 109–116.
- [20] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111–1114, zit. Lit.
- [21] a) F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3309–3314; b) F. Caruso, H. Lichtenfeld, M. Giersig, H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8523–8524; c) F. Caruso, H. Möhwald, *Langmuir* **1999**, *15*, 8276–8281.
- [22] X. D. Wang, W. L. Yang, Y. Tang, Y. J. Wang, S. K. Fu, Z. Gao, *Chem. Commun.* **2000**, 2161–2162.
- [23] R. A. Caruso, A. Sussha, F. Caruso, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 400–409.
- [24] L. Tosheva, J. Sterte, *Chem. Commun.* **2001**, 1112–1113.
- [25] F. Iskandar, Mikrajuddin, K. Okuyama, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 231–234.
- [26] M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637–640.
- [27] K. J. C. van Bommel, J. H. Jung, S. Shinkai, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1472–1476, zit. Lit.
- [28] T. Coradin, E. Mercey, L. Linsnard, J. Livage, *Chem. Commun.* **2001**, 2496–2497.
- [29] J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, T. J. Deming, *Nature* **2000**, *403*, 289–292.
- [30] K. Shimizu, J. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, *95*, 6234–6238.
- [31] Y. Zhou, K. Shimizu, J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 826–828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 780–782, zit. Lit.
- [32] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [33] O. R. Anderson in *Biomimetalization in Lower Plants and Animals*, Vol. 30 (Hrsg.: B. S. C. Leadbeater, R. Riding), Oxford University Press, Oxford, **1986**, S. 375–391.
- [34] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* **1996**, *382*, 313–318.
- [35] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, *377*, 320–323.
- [36] D. Walsh, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 324–328.
- [37] D. Walsh, J. D. Hopwood, S. Mann, *Science* **1994**, *264*, 1576–1578.
- [38] P. S. Singh, K. Kosuge, *Chem. Lett.* **1998**, 101–102.
- [39] S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Science* **1998**, *282*, 1302–1305.
- [40] P. T. Tanev, Y. Liang, T. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8616–8624.
- [41] Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature* **1999**, *398*, 223–226.
- [42] a) D. H. W. Hubert, M. Jung, P. M. Frederik, P. H. H. Bomans, J. Meuldijk, A. L. German, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1286–1290; b) D. H. W. Hubert, M. Jung, A. L. German, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1291–1294.
- [43] H.-P. Lin, Y.-R. Cheng, C.-Y. Mou, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3772–3776.
- [44] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, *378*, 47–50, zit. Lit.
- [45] K. Katagiri, K. Ariga, J.-i. Kikuchi, *Chem. Lett.* **1999**, 661–662.
- [46] S. Baral, P. Schoen, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 145–147.
- [47] D. D. Archibald, S. Mann, *Nature* **1993**, *364*, 430–433.
- [48] a) M. Adachi, T. Harada, M. Harada, *Langmuir* **1999**, *15*, 7097–7100; b) M. Adachi, T. Harada, M. Harada, *Langmuir* **2000**, *16*, 2376–2384; c) M. Harada, M. Adachi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 839–841.
- [49] M. Niederberger, H.-J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1995–2000.
- [50] H. Matsui, S. Pan, B. Gologan, S. H. Jonas, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9576–9579.
- [51] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, Z. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3460–3463.
- [52] P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3159.
- [53] S. Shinkai, K. Murata, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 485–495.
- [54] O. Gronwald, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4328–4334.
- [55] V. Jennings, A. Gysler, M. Schäfer-Korting, S. H. Gohla, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2000**, *49*, 211–218.
- [56] C. Bergeret-Galley, X. Latouche, Y.-G. Illouz, *Aesthet. Plast. Surg.* **2001**, *25*, 249–255.
- [57] D. Duke, J. M. Grevelink, *Dermatol. Surg.* **1998**, *24*, 201–206.
- [58] S. H. Hyon, W. I. Cha, Y. Ikada, M. Kita, Y. Ogura, Y. Honda, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1994**, *5*, 397–406.
- [59] L. Alvord, J. Court, T. Davis, C. F. Morgan, K. Schindhelm, J. Vogt, L. Winterton, *Optometry Vision Sci.* **1998**, *75*, 30–36.
- [60] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1998**, 1241–1242.
- [61] K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 649–655.
- [62] Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1998**, 1477–1478.
- [63] Übersicht zur Gelierung von Flüssigkeiten durch Cholesterinderivate: Lit. [53]. Die Struktur der aggregierten Gele wurde mit Kleinwinkel-Röntgenstreuung untersucht: K. Sakurai, Y. Ono, J. H. Jung, S. Okamoto, S. Sakurai, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 108–112.
- [64] K. Murata, Dissertation, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan, **1997**.
- [65] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1403–1419, zit. Lit.
- [66] Typische Bedingungen für die Trocknungs- und Calciniertungsschritte bei der Organogel-Transkription: 3–7 Tage unter Vakuum bei Raumtemperatur (optional), 2 h bei 100–200°C (je nach Lösungsmittel) unter N₂, 2 h bei 500°C unter N₂, 4 h bei 500°C unter aeroben Bedingungen.
- [67] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [68] Y.-C. Lin, R. G. Weiss, *Macromolecules* **1987**, *20*, 414–417.
- [69] Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**, 1119–1120.
- [70] Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, J. Hojo, S. Shinkai, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2412–2419.
- [71] Y. Ono, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**, 23–24.
- [72] Bei diesem Experiment wurde Butanol als Lösungsmittel und Benzylamin als Katalysator für die Polykondensation von TEOS eingesetzt. Bei den Experimenten in Essigsäure als Lösungsmittel wirkte die Essigsäure gleichzeitig als Katalysator.
- [73] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1289–1291.
- [74] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *Langmuir* **2000**, *16*, 1643–1649.
- [75] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **2000**, 636–637.
- [76] J. H. Jung, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 2393–2398.
- [77] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1931–1933; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1862–1865.
- [78] J. H. Jung, H. Kobayashi, M. Masuda, T. Shimizu, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8785–8789.
- [79] L. E. Echegoyen, J. Hernandez, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 836–837.
- [80] J. H. Jung, Y. Ono, K. Sakurai, M. Sano, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8648–8653.
- [81] J. H. Jung, K. Nakashima, S. Shinkai, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 145–148.
- [82] K. Hanabusa, K. Shimura, K. Hirose, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Lett.* **1996**, 885–886.

- [83] J. H. Jung, Y. Ono, K. Hanabusa, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5008–5009.
- [84] J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4552–4557.
- [85] Bei Verhältnissen von nichtgeladenem/geladenem Gelbildner < 15:85 findet keine Gelbildung statt; stattdessen wird granulöses Siliciumdioxid erhalten.
- [86] S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura, H. Shirai, S. Shinkai, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1523–1525.
- [87] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1509–1510.
- [88] Genau genommen kann man hier nicht von einer Templatsteuerung sprechen; vielmehr beruht der Prozess auf einer Polymerisation, durch die eine kovalente Verknüpfung mit der Überstruktur hergestellt wird.
- [89] J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J.-L. Bantignies, P. Dieudonné, J.-L. Sauvajol, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7957–7958.
- [90] U. Beginn, S. Keinath, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2379–2384.
- [91] K. Yoza, Y. Ono, K. Yoshihara, T. Akao, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 907–908.
- [92] R. J. H. Hafkamp, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 412–426.
- [93] K. Yoza, Y. Ono, K. Yoshihara, T. Akao, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 907–908.
- [94] N. Amanokura, Y. Kanekiyo, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1995–2000.
- [95] J. H. Jung, M. Amaike, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **2000**, 2343–2344.
- [96] J. H. Jung, M. Amaike, K. Nakashima, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1938–1943.
- [97] J. H. Jung, M. Amaike, S. Shinkai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2001**, *26*, 527–530.
- [98] N. Amanokura, Y. Kanekiyo, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 1995–2000.
- [99] Laut TEM-Analyse des ursprünglichen Organogels bilden die α -Glucosederivate ein gekräuselteres Netz aus Fasern von 5 bis 20 nm Durchmesser. Die β -Glucosederivate bilden dagegen dicke Fasern von 50 bis 150 nm Durchmesser.
- [100] K. Sakurai, A. Friggeri, O. Gronwald, S. Sakurai, S. Okamoto, K. Inoue, S. Shinkai, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [101] O. Gronwald, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2001**, 1933–1937.
- [102] A. Friggeri, O. Gronwald, K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **2001**, 2434–2435.
- [103] Die Transkription eines Gelbildners, der *neutrale* Amingruppen enthält, ist bislang nur im Fall von primären Aminen und Kombinationen von primären und sekundären Aminen beschrieben (siehe z. B. Lit. [75, 95]).
- [104] K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, *Langmuir* **2002**, *18*, 4544–4548.
- [105] In einer kürzlich publizierten Arbeit beschreiben Stupp et al. eine innovative Methode zur Herstellung von (racemischen) CdS-Helices mithilfe eines Organogels als Templat: E. D. Sone, E. R. Zubarev, S. I. Stupp, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1781–1785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1705–1709.
- [106] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, R. D. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354–358.
- [107] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [108] Eine Übersicht zu Nanoröhren: C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 78–105, zit. Lit.
- [109] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, *Langmuir* **1999**, *15*, 750–758.
- [110] B. Xue, P. Chen, Q. Hong, J. Lin, K. L. Tan, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2378–2381.
- [111] M. R. Pederson, J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 2689–2692.
- [112] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **1993**, *361*, 333–334.
- [113] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **1995**, *375*, 564–567.
- [114] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **1994**, *372*, 159–162.
- [115] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, R. Loutfy, *Nature* **1993**, *362*, 503.
- [116] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1998**, 1525–1526.
- [117] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey, J. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 467–474.
- [118] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, R. Sen, B. C. Satishkumar, *Mater. Res. Innovations* **1998**, *2*, 128–141.
- [119] Gewöhnlich eine Aluminiumoxidschicht auf einer Aluminiumplatte.^[120]
- [120] J. C. Hulthen, C. R. Martin, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1075–1087.
- [121] T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, *Chem. Commun.* **1997**, 701–702.
- [122] B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* **1999**, 1317–1318.
- [123] K. Matsui, B. K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5682–5688.
- [124] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 604–606.
- [125] Durch Säurebehandlung werden acide Zentren auf der Oberfläche der CNTs erzeugt.^[114]
- [126] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1997**, 1581–1582.
- [127] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2115–2119.
- [128] Diese Abscheidungstechnik ähnelt der von Caruso beschriebenen Methode.^[13]
- [129] T. Seeger, P. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D. R. M. Walton, H. W. Kroto, M. Rühle, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *339*, 41–46.
- [130] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Commun.* **2001**, 2184–2185.
- [131] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4559–4561.
- [132] S. Fullam, D. Cottell, H. Rensmo, D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1430–1432.
- [133] H. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan, C. M. Lieber, *Nature* **1995**, *375*, 769–772.
- [134] E. W. Wong, B. W. Maynor, L. D. Burns, C. M. Lieber, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2041–2046.
- [135] W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science* **1997**, *277*, 1287–1289.
- [136] W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, D. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2271–2273.
- [137] Y. Zhang, J. Zhu, Q. Zhang, Y. Yan, N. Wang, X. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 504–509.
- [138] H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2651–2652.
- [139] F. Miyaji, S. A. Davis, J. P. H. Charmant, S. Mann, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3021–3024.
- [140] F. Miyaji, Y. Tatematsu, Y. Suyama, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2001**, *109*, 924–928.
- [141] C. Hippe, M. Wark, E. Lork, G. Schulz-Ekloff, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *31*, 235–239.
- [142] Y. Ono, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, M. Nango, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1999**, 475–476.
- [143] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Nature* **1998**, *391*, 775–778.
- [144] G. Stubbs, *Semin. Virol.* **1990**, *1*, 450.

- [145] K. Namba, G. Stubbs, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 252–262.
- [146] W. Shenton, T. Douglas, M. Young, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 253–256.
- [147] C. E. Fowler, W. Shenton, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1266–1269.
- [148] S. A. Davis, S. L. Burkett, N. H. Mendelson, S. Mann, *Nature* **1997**, *385*, 420–423.
- [149] S. Chia, J. Urano, F. Tamanoi, B. Dunn, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6488–6489.
- [150] J. R. Premkumar, O. Lev, R. Rosen, S. Belkin, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1773–1775.
- [151] W. Ogasawara, W. Shenton, S. A. Davis, S. Mann, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2835–2837.
- [152] Y. Shin, J. Liu, J. H. Chang, Z. Nie, G. J. Exarhos, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 728–732.
- [153] a) P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1961–1973; b) P. Greil, T. Lifka, A. Kaindl, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1975–1983; c) P. Greil, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 105–118.

Quality counts...

The best of chemistry every week



Wiley-VCH

P.O. Box 10 11 61

69451 Weinheim

Germany

Phone +49 (0) 6201–606-147

Fax +49 (0) 6201–606-172

e-mail: angewandte@wiley-vch.de

www.angewandte.org

 **WILEY-VCH**