

Nanostrukturen

Ionische Flüssigkeiten für die Synthese funktioneller Nanopartikel und anderer anorganischer Nanostrukturen

Markus Antonietti,* Daibin Kuang, Bernd Smarsly und Yong Zhou

Stichwörter:

Ionische Flüssigkeiten · Mesphasen · Mikroporöse Materialien · Nanostrukturen · Sol-Gel-Prozesse

Ionische Flüssigkeiten sind eine neue Klasse organischer Lösungsmittel mit hoher Polarität und einer vororganisierten Lösungsmittelstruktur. In diesen Flüssigkeiten können in Abwesenheit oder bei einem kontrollierten Anteil von Wasser sehr polare Reaktionen durchgeführt werden, die auf einfache Weise und bei moderaten Temperaturen zu kristallinen Nanopartikeln führen. Die ausgeprägte Organisation dieser Lösungsmittel kann für die Herstellung selbstständigender, hoch organisierter Hybrid-Nanostrukturen von bisher nicht bekannter Qualität genutzt werden. Das außergewöhnliche Potenzial ionischer Flüssigkeiten für die Materialsynthese soll in diesem Kurzaufsatz von einem physikalisch-chemischen Standpunkt aus dargelegt werden.

1. Einführung

Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, „ILs“) sind organische Salze mit niedrigen Schmelzpunkten, bis hinab zu -96°C .^[1] ILs sind in vielen Bereichen eine interessante Alternative zu den traditionellen organischen Lösungsmitteln.^[2] Sie liegen über einen sehr großen Temperaturbereich (manchmal mehr als 400°C) in der flüssigen Phase vor. Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie der hohen Polarität, des vernachlässigbaren Dampfdrucks, der hohen Ionenleitfähigkeit und der hohen Temperaturstabilität, können sie z. B. bei der Katalyse,^[3,4] in der Elektrochemie als inerte Lösungsmittel,^[5] bei der Polymersynthese^[6,7] oder zur Übertragung enzymatischer Reaktionen in organische Medien genutzt werden.^[8] Darüber hinaus können ILs ein Ersatz für Wasser als Lösungsmittel in chemischen oder technischen Prozessen sein.

Ionische Flüssigkeiten werden in der Chemie erst seit kurzer Zeit in großem Umfang genutzt, sind aber eine alte Verbindungsklasse: die erste Beschreibung einer solchen Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 12°C datiert aus

dem Jahr 1914.^[9] Die wohl meiststudierten IL-Klasse sind die 1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalze; sie wurden mit einer großen Reihe anorganischer Gegenionen untersucht. Neuere Systeme weisen oft zusätzliche Funktionalitäten auf, z. B. gibt es langkettige amphiphile ILs mit sowohl lyotroper^[10] als auch thermotroper Flüssigkristallinität.^[11] Organische Reaktionen können in flüssigkristallinen ILs mit höherer Selektivität ablaufen.^[12] Weitere flüssigkristalline ILs mit großen Phasenbreiten und sehr hoher Polarität und Polarisierbarkeit wurden in Lit. [13] beschrieben.

Dieser Kurzaufsatz wird sich jedoch nicht mit dem Einsatz von ILs in der Katalyse oder in der klassischen organischen und anorganischen Synthese^[14] beschäftigen – für diese Gebiete gibt es schon ausgezeichnete Übersichtsartikel und Bücher.^[15] Es soll vielmehr eine neue Entwicklung beschrieben werden: Nach und nach werden die Vorteile der ILs für die Materialchemie und besonders für die Herstellung neuer Nanostrukturen erkannt.

2. Ionische Flüssigkeiten zur Herstellung von Nanostrukturen

ILs wurden zunächst bei der elektrochemischen Synthese verwendet: So wurden unterschiedliche Metall-Nanopartikel, z. B. Palladium-^[16] und Iridium-Nanopartikel,^[17] sowie Halbleiter-Nanopartikel, z. B. stabile Ge-Nanocluster,^[18] hergestellt. Die Bildung von Ti-Nanofasern auf Graphit durch Elektroreduktion, wie von Freyland et al. beschrieben,^[19] ist hochinteressant, bedarf aber noch eines endgültigen Beweises. In all diesen Fällen werden hauptsächlich die elektroche-

[*] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Wissenschaftspark Golm, 14424 Potsdam (Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9502
E-mail: pape@mpikg-golm.mpg.de

mische Stabilität der ILs über einen großen Spannungsbe- reich, d. h. ihr weites elektrochemisches Arbeitsfenster, und ihre hohe Polarität genutzt.

Sehr feine, eng verteilte und stabile Edelmetall-Nanopar- tikel (Ir^0 und Ru^0 , 2.0–2.5 nm Durchmesser) können auch durch chemische Reduktion in ILs hergestellt werden.^[20] Das kolloidale System Metall-Nanopartikel/IL-Stabilisator ist außergewöhnlich stabil und bedarf interessanterweise keiner weiteren Liganden; bei katalytischen Hydrierungsreaktionen werden mit diesem System besonders hohe Turnoverzahlen erhalten.

Außer ihrem weiten elektrochemischen Fenster können noch eine ganze Reihe weiterer Vorteile der ILs genutzt werden:

- Obwohl sehr polar, können ILs niedrige Grenzflächen- spannungen aufweisen. Dies kann man als „Anpassung“ an die andere, angrenzende Phase interpretieren (z. B. beträgt der γ -Wert von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat gegen Luft nur ca. 38 mN m^{-1} ^[21]). Niedrige Grenzflächenspannungen bedingen hohe Keimbildungs- geschwindigkeiten und führen so zu sehr kleinen Parti- keln, die zudem nur in geringem Ausmaß der Ostwald- Reifung unterliegen.
- Ihre niedrige Grenzflächenenergie in Bezug auf größere Objekte lässt sich auch auf die molekulare Ebene über- tragen: Sie können viele unterschiedliche Moleküle gut lösen und stabilisieren. Offensichtlich kann sich die IL- Struktur an viele Spezies anpassen, da sie sowohl hydrophobe als auch hoch polarisierbare Bereiche aufweist, die sich zudem parallel oder senkrecht zur gelösten Spezies orientieren können. Einfach ausgedrückt: Reaktionen in ILs sind Reaktionen in einem reinen „Universal“-Ligan- den.



Markus Antonietti studierte Chemie in Mainz und promovierte bei Prof. Sillescu. Nach seiner Habilitation über Mikrogele war er kurzzeitig Professor in Marburg und wechselte dann 1993 zum Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung. Sein Forschungsinteresse gilt komplexen, funktionellen und selbstorganisierenden Systemen aus weicher Materie und Hybridma- terialien.



Daibin Kuang studierte an der Normal Uni- versity in Hunan, China, und erhielt dort 1998 seinen B.S. Er wechselte dann an die Zhongshan University in Guangzhou, China, wo er 2000 den M.S. erhielt und 2003 promovierte. Seit September 2003 ist er wissen- schaftlicher Mitarbeiter bei Dr. Smarsly am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenz- flächenforschung.

- Die hohe thermische Stabilität ermöglicht Reaktionen bei weit über 100°C in nicht druckdichten Gefäßen.
- In ILs können anorganische Synthesen, ausgehend von sehr polaren Produkten, unter moderaten Bedingungen in wasserfreier oder kontrolliert wasserarmer Umgebung durchgeführt werden. Auf diese Weise können die Hydroxid- oder Oxidhydratbildung und die damit verbundene Entstehung amorpher Spezies oder Grenzschichten ver- mieden werden. Kleine Wassermengen verschieben das Gleichgewicht zur Bildung vollständig kondensierter, meist kristalliner Systeme.
- Der wohl größte Vorteil der ILs ist eine ungewöhnliche und seltene Eigenschaft, die besonders betont werden muss: ILs bilden ausgedehnte H-Brückensysteme im flüssigen Zustand^[22] und haben daher eine ausgeprägte Struktur.^[23,24] ILs sind damit „supramolekulare“ Lösungs- mittel. Die Strukturierung des Lösungsmittels ist die molekulare Basis der meisten molekularen Erkennungs- und Selbstorganisationsprozesse (das wichtigste und be- kannteste Beispiel ist Wasser).^[25] Diese Eigenschaft ist nutzbar als „entropischer Treiber“ für die spontane Bildung einer wohldefinierten und weitreichenden Ord- nung von Nanostrukturen.

3. Sol-Gel-Reaktionen in wasserarmen ionischen Flüssigkeiten

Anorganische Sol-Gel-Reaktionen in ILs hatten zunächst die Bildung von Kieselsäure-Aerogelen zum Ziel. Hier zeigte sich, dass die Geltrocknung ohne die sonst üblichen überkritischen Prozesse durchgeführt werden konnte.^[26] Dies ist ein



Bernd Smarsly studierte Chemie und Physik an der Universität Marburg und wurde 1998 zum Master of Natural Science. Er promovierte 2001 am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, verbrachte dann ein Jahr als Postdoc an der University of New Mexico in Albuquerque, USA, und wurde 2003 Forschungsgruppenleiter auf dem Gebiet „Mesoporöse Materi- alien“ am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung.



Young Zhou studierte Chemie und Physik an der University of Science and Technology of China (USCT), erhielt dort 1996 den M.S. und promovierte im Jahr 2000. Er wechselte dann zu Prof. Chujo an die Universität Kyoto, Japan. Von 2001 bis 2003 forschte er bei Prof. Antonietti am Max- Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflä- chenforschung als Alexander von Humboldt- Stipendiat. Zurzeit arbeitet er bei Dr. Taka- yoshi am National Institute of Materials Science (NIMS) in Tsukuba, Japan, mit ei- nem Stipendium der Japan Science and Technology Agency.

weiteres Resultat der sehr geringen Grenzflächenspannung und der damit verbundenen schwachen Kapillarkräfte. Die Herstellung kristallisierungsfähiger Substanzen durch Sol-Gel-Reaktionen in wasserarmen Medien ist allerdings von großem Interesse: Zhou et al. hydrolysierten Titanetrachlorid in 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat nur mit dem Reaktionswasser. Sie isolierten nach der Niedertemperatursynthese bei 80°C 2–3 nm große Anatas-Nanopartikel mit einer spezifischen Oberfläche von 554 m² g⁻¹, die wiederum zu größeren, schwammartigen Überstrukturen aggregierten.^[27] Diese Experimente mögen einfach wirken, veranschaulichen aber die Vorteile der ILs in vielfältiger Weise: Zum einen führen Sol-Gel-Reaktionen in Wasser normalerweise nur zu amorphem Titandioxid, das dann auf über 350°C erhitzt werden muss, um die gewünschte Anatas-Modifikation zu erhalten. Aus diesem Grund wird die direkte Anwendung von Anatas in organisch/anorganischen Hybridsystemen meistens vermieden. Zum anderen ist die Keimbildungsgeschwindigkeit von Titandioxid normalerweise äußerst niedrig, sodass relativ große Partikel mit einer Größe von 20 nm erhalten werden. Das IL-Lösungsmittel ermöglicht daher nicht nur die direkte Synthese der kristallinen Spezies in Gegenwart organischer Moleküle, es erhöht auch die Keimbildungsgeschwindigkeit um den Faktor 1000. Die Gründe dürften auch hier seine sehr niedrige Grenzflächenenergie und eine hohe Anpassungsfähigkeit sein. Nur die Kombination dieser Eigenschaften führt zu solch feingliedrigen Strukturen. Der so erhaltene Anatas hat eine Schwammstruktur mit hoher spezifischer Oberfläche und enger Porengrößenverteilung und ist zudem wegen seines Volumens einfach zu handhaben. Man kann sich eine Verwendung bei der Gewinnung von Solarenergie, in der Katalyse und in optoelektronischen Aufbauten vorstellen, z. B. für eine Einstufensynthese der farbstoffsensibilisierten Titandioxid-Solarzelle. IL-basierte Leitelektrolyte wurden erst kürzlich zum ersten Mal in solchen regenerativen photoelektrochemischen Zellen eingesetzt und ergaben eine Energieeffizienz von 7%. Der Aufbau der erforderlichen Hybrid-Nanostruktur geschah jedoch noch mit klassischen Methoden.^[28] Nakashima et al. nutzten ILs, die mit wasserfreiem Toluol nicht mischbar waren, zur Herstellung von TiO₂-Mikrohohlkugeln in ionischen Flüssigkeiten mit einer so genannten Grenzflächen-Sol-Gel-Reaktion.^[29]

Die relativ starke Bindung von ILs an unterschiedliche Nanopartikel wurde von Itoh et al. genutzt, um die hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln durch den Austausch von Anionen in der IL-Hülle zu steuern.^[30] Des Weiteren konnten in einem IL-Reaktionsmedium unter Mikrowellen-Bestrahlung einkristalline Tellur-Nanostäbchen und -Nanofasern hergestellt werden.^[31]

Die Lösungsmittelstruktur und die supramolekularen Effekte gewinnen an Bedeutung, wenn Reaktionen bei höheren Konzentrationen durchgeführt werden. Schon Standard-ILs wie 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat führen zu Gelen mit ausgeprägter Nanostruktur. Beim Versetzen mit Kiesel säure wurde auf diese Weise eine bikontinuierliche Schwammphase mit einer charakteristischen Länge von 5 nm erhalten.^[32] Auf der Basis von NMR- und Raman-spektroskopischen Untersuchungen wurde dies durch

eine spontane Bildung von Doppelschichten der IL-Moleküle bei der Bindung an das Silicat erklärt. Das klingt ungewöhnlich für ein solch kleines Molekül, reflektiert aber nur die starke Tendenz des IL-Systems zur Bildung ausgedehnter H-Brückennetzwerke, in diesem Fall einer regulär gewellten Doppelschichtstruktur. Sehr wahrscheinlich sind bereits die Strukturen der ILs im flüssigen Zustand und auch die von Mischungen mit anderen Lösungsmitteln ähnlich organisiert.

Die IL-Selbstorganisation kann durch die Verwendung amphiphiler Spezies mit längerer hydrophober Kette erleichtert werden: Auch hier werden durch die Kombination von H-Brückenbildung und Polaritätskontrast (Amphiphilie) hoch organisierte lyotrope Phasen gebildet, und zwar im reinen IL sowie in Mischungen mit Wasser, Ölen oder Reaktanten. Diese Toleranz der Selbstorganisation gegen die Beladung mit anderen Substanzen ist sehr ungewöhnlich und wird selbst in Wasser nur bei speziellen Seifen beobachtet, die Mikroemulsionsphasen bilden.

ILs wechselwirken wegen ihrer niedrigen Grenzflächenenergie und ihrer Fähigkeit zur Anpassung an benachbarte Phasen immer stark mit angrenzenden Oberflächen und orientieren sich üblicherweise senkrecht (homöotrop) zu ihnen. Auch dies unterscheidet sie von Wasser, wo die äußeren H₂O-Moleküle meist eine parallele Orientierung bevorzugen. Der Grund für die senkrechte Ausrichtung ist die starke Polarisierbarkeit der supramolekularen IL-Struktur entlang des H-Brückennetzwerkes (senkrecht zur Molekülachse). Es ist anzunehmen, dass ähnliche Orientierungseffekte auch in nicht amphiphilen ILs existieren. Dies könnte auch die außergewöhnliche Schmierwirkung von ILs erklären,^[33] die weit größer ist als auf der Basis der Molekülstruktur anzunehmen.

Diese orientierten Phasen können unter Verwendung der Sol-Gel-Synthese für die Materialsynthese eingesetzt werden: Die Kondensation in 1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid, oder kurz **1₁₆**, ergibt nahezu perfekte Texturen – Abbildung 1 a zeigt ein Silicat, das in einer lyotropen lamellaren IL-Mesophase hergestellt wurde.^[34] Es ist deutlich zu sehen, dass die Lamellen oder Schichten über sehr weite Probenbereiche exakt parallel angeordnet sind (siehe auch das eingeschobene Bild der Fourier-Transformation) und dass sogar an der Oberfläche und den Bruchkanten eine exakt senkrechte Anordnung der Lamellen vorherrscht (siehe Rasterkraftmikroskop(AFM)-Aufnahme, Abbildung 1 b). Die tatsächliche Struktur ist wahrscheinlich komplexer und muss kleine Brücken oder Stützen enthalten, da sie auch bei der Entfernung der IL nicht kollabiert und als poröses System erhalten bleibt. Die so hergestellten Silicate haben im Wesentlichen die Strukturmerkmale von Schichtmineralien, ermöglichen aber immer noch eine Anpassung ihrer chemischen Zusammensetzung an die Bedürfnisse der jeweiligen Anwendung.

4. Der Einfluss von Wasser

Zugesetztes Wasser spielt eine komplexe Rolle, die von der supramolekularen Struktur der ionischen Flüssigkeit abhängt. Zumindest steht fest, dass es sich in seiner Struktur und Reaktivität stark von reinem Wasser unterscheidet, da es

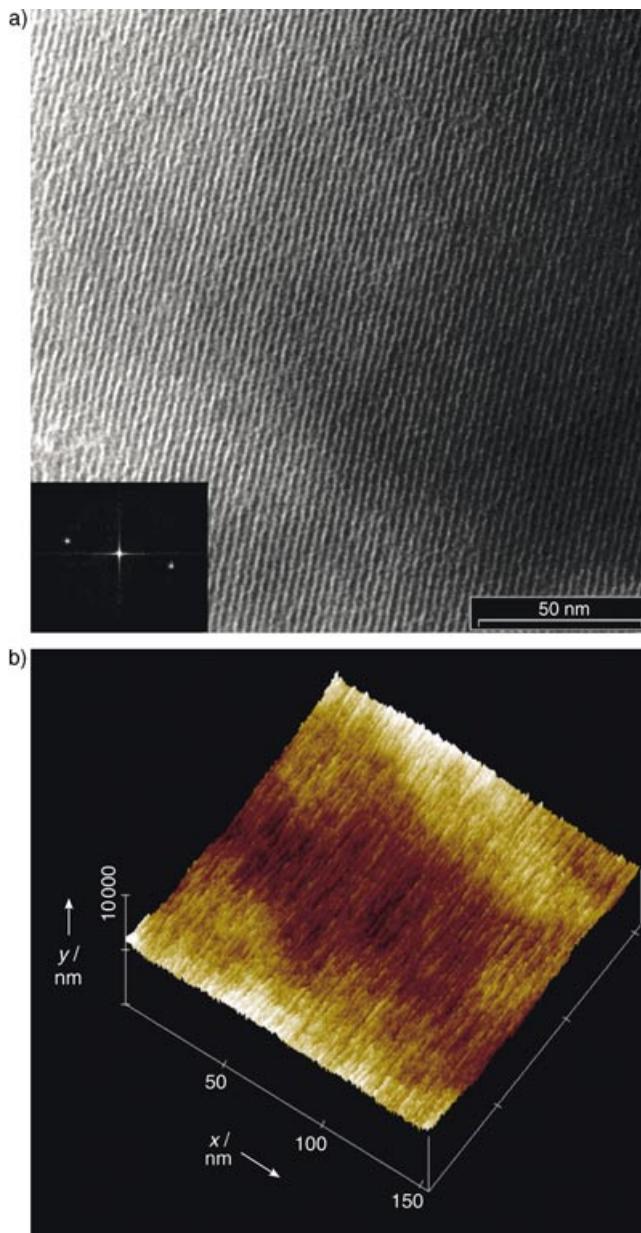


Abbildung 1. a) Transmissions-Elektronen-Mikroskop(TEM)-Aufnahme eines $\mathbf{1}_{16}$ -templatierten, porösen Silicats, hergestellt durch eine Sol-Gel-Reaktion in Gegenwart von 1 g $\mathbf{1}_{16}$ aus 1 g Kieselsäure bei 40°C. Einschub: 2D-Fourier-Transformation des Bildes. b) AFM-Bild einer Oberfläche desselben Materials.

fest durch das H-Netzwerk der IL gebunden und aktiviert wird.^[19] Reaktionen mit Wasser erfolgen in solchen Systemen daher recht schnell. Wasser kann hier nicht als Ligand für andere Substrate fungieren, da es zu stark an die IL gebunden ist, wie man z. B. aus der Abwesenheit so genannter Lösungsmittelporen (Poren durch direkten Einschluss von Lösungsmittel) schließen kann.^[30]

Wasser beeinflusst jedoch das Muster der IL-Selbstorganisation, und daher hängt die erhaltene IL-Struktur sehr wohl vom Wassergehalt ab. Die Vielfalt bei der Phasenbildung des IL/Wasser-Systems zeigt sich beim Vergleich zweier Sol-Gel-basierter Kieselsäure-Hybridmaterialien unter Verwendung

von $\mathbf{1}_{16}$ (Abbildung 2), die mit unterschiedlichen Mengen an Wasser, aber dem gleichen IL/Kieselsäure-Verhältnis hergestellt wurden. Probe 2 wurde unter wasserarmen Bedingungen hergestellt, während Probe 1 bei einem zehnfachen

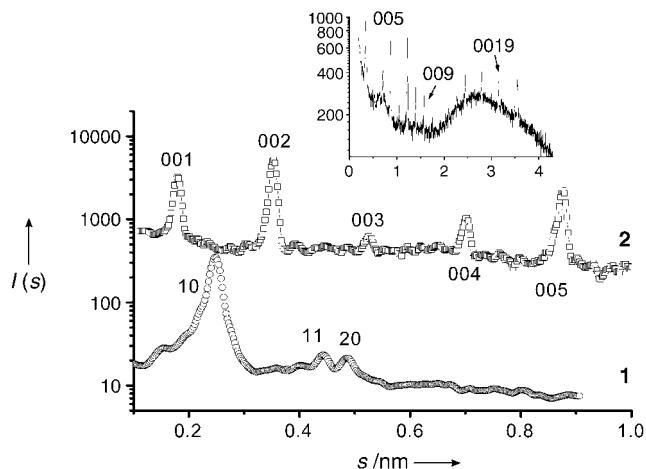


Abbildung 2. Röntgendiffraktogramm zweier mesostrukturierter ($\mathbf{1}_{16}$)/Kieselsäure-Mischungen mit unterschiedlichem Wassergehalt in der Ausgangslösung ($s = 2/\lambda \sin \theta$): Das Gewichtsverhältnis von IL zu Kieselsäure ist ungefähr 1:1. Probe 1: zweidimensionale hexagonale Mesostruktur bei einem Wasserüberschuss. Probe 2: lamellare Mesostruktur bei äquimolaren Wassermengen unter Erhaltung des natürlichen H-Brückensystems. Ein TEM-Bild dieser Struktur findet sich in Abbildung 1. Im Einschub sind die höheren Beugungsordnungen dieser Struktur im Weitwinkelbereich gezeigt, die hier bis zur 23sten Beugungsordnung zu verfolgen sind.

Wasserüberschuss synthetisiert wurde. Anhand des charakteristischen Streuverhaltens kann eine Änderung der Phasenstruktur nachgewiesen werden: Probe 1 nimmt eine zweidimensionale hexagonale Mesophasenstruktur an, Probe 2 eine lamellare Struktur mit einer Langperiode von $d = 5.6$ nm. Probe 2 kann bis zur 23sten Beugungsordnung indiziert werden; dies entspricht einem besonders hohen Grad an Selbstorganisation. Man muss erwähnen, dass diese Probe lokal eigentlich flüssig oder glasartig ist, wie man am Halo in der Weitwinkelstreuung erkennt. Diese hohe Ordnung spiegelt sich auch in den Reaktionsprodukten wider, die in solchen Phasen hergestellt werden (siehe Abbildung 1), und ist auch makroskopisch durch Polarisationsmikroskopie beobachtbar, wo sich die Texturen im Regelfall über einige Millimeter erstrecken.

Diese Resultate zeigen, dass ILs auch in wasserreichen Reaktionsmischungen angewendet werden können. Hier fungieren sie allerdings „nur“ als klassische grenzflächenaktive Verbindungen (die aber eine starke Tendenz zur Selbstorganisation aufweisen). Die Kombination von Polymerlatices und amphiphilen ILs in wasserreichem Medium als Template für poröse Materialien führte tatsächlich zu bimodalen Poresystemen, in denen beide typischen Texturen koexistieren.^[35] Die so hergestellten supermikroporösen inversen Opale könnten als optische Sensorelemente dienen, deren Reflexionskontrast schon von kleinsten Mengen einer adsorbierten organischen Komponente stark beeinflusst wird.

5. Ausblick

Es ist zu erwarten, dass sich für die ILs zusätzlich zur organometallischen Synthese, der Katalyse und der Elektrochemie ein viertes Anwendungsbereich finden wird: die Synthese von nanostrukturierten Festkörpern, entweder zur Herstellung von Nanoobjekten (wie Partikeln und Fasern) oder von Nanoporen und Nanokanälen in Festkörpern. Die spezielle Kombination von Anpassungsfähigkeit an andere Moleküle oder Phasen und H-brückengesteuerter Lösungsmittelstruktur könnte die ionischen Flüssigkeiten zu wichtigen Werkzeugen bei der chemischen Herstellung einer neuen Generation von Nanostrukturen machen.

Eingegangen am 23. März 2004

Online veröffentlicht am 27. August 2004

-
- [1] K. R. Seddon, A. Stark, M. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
 - [2] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
 - [3] J. Dupont, R. F. de Sooza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2667.
 - [4] R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, *23*, 2399.
 - [5] J. Fuller, R. T. Carkin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881.
 - [6] Y. L. Zhao, J. M. Zhang, J. Jiang, C. F. Chen, F. Xi, *J. Polym. Sci., Part A* **2002**, *40*, 3360.
 - [7] P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 3.
 - [8] F. van Rantwijk, R. M. Lau, R. A. Sheldon, *Trends Biotechnol.* **2003**, *21*, 131; S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 158; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 148.
 - [9] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291.
 - [10] T. A. Bleasdale, G. J. T. Tiddy, E. Wyn-Jones, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5385.
 - [11] F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *338*, 51.
 - [12] C. K. Lee, H. W. Huang, I. J. B. Lin, *Chem. Commun.* **2000**, 1911.
 - [13] Y. Haramoto, M. Nanasawa, S. Ujiie, *Liquid Crystals* **2001**, *28*, 557.
 - [14] P. J. Dyson, *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 353.
 - [15] *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welten) Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
 - [16] R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Commun.* **2001**, 1544.
 - [17] J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228.
 - [18] F. Endres, S. Z. Abedin, *Chem. Commun.* **2002**, *8*, 892.
 - [19] I. Mukhopadhyay, W. Freyland, *Langmuir* **2003**, *19*, 1951.
 - [20] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
 - [21] Wie mit einem du Nuoy-Tensiometer der Fa. Krüss gemessen. Dieser Wert hängt nur schwach vom Wassergehalt ab.
 - [22] A. Elaiwi, S. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y.-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *21*, 3467.
 - [23] A. Mele, C. D. Tran, S. H. D. Lacerda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4364.
 - [24] S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 740.
 - [25] In weit weniger ausgeprägter Weise sind auch Formamid und wasserfreies Hydrazin solche Lösungsmittel und erlauben z.B. die Micellenbildung von Seifen.
 - [26] S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycock, C. E. Barnes, *Chem. Commun.* **2000**, *3*, 243.
 - [27] Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960.
 - [28] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1166.
 - [29] T. Nakashima, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6386.
 - [30] H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026.
 - [31] Y. J. Zhu, W. W. Wang, R. J. Qi, X. L. Hu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1434; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1410.
 - [32] Y. Zhou, M. Antonietti, *NanoLett.* **2004**, *4*, 477.
 - [33] H. Z. Wang, Q. M. Lu, C. F. Ye, W. M. Liu, Z. J. Cui, *Wear* **2004**, *256*, 44.
 - [34] Y. Zhou, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 544.
 - [35] Y. Zhou, M. Antonietti, *Chem. Commun.* **2003**, *20*, 2564.