

Goldnanopartikel-gefüllte Polymer-Nanoreaktoren für Teebeutel-ähnliche Katalysatoren**

Fabian Mitschang, Holger Schmalz, Seema Agarwal und Andreas Greiner*

Abstract: Polymer-Nanoröhrchen mit eingeschlossenen Goldnanopartikeln wurden über den „Tubes by Fiber Templates“(TUFT)-Prozess hergestellt und als Teebeutel-ähnliches Katalysatorsystem verwendet. Dazu wurden zunächst Poly(L-lactid)-stabilisierte Goldnanopartikel synthetisiert und mit freiem Poly(L-lactid) zu Komposit-Nanofasern elektrogesponnen. Anschließend wurde das Faservlies aus der Gasphase mit Poly(p-xylylen) beschichtet, und die inneren Templatfasern wurden durch Pyrolyse entfernt. Die so hergestellten Polymer-Röhrchen enthielten immobilisierte Goldnanopartikel und zeigten eine hohe katalytische Aktivität bezüglich der hydrolytischen Oxidation von Dimethylphenylsilan sowie der entsprechenden Alkoholyse mit n-Butanol. Das makroskopische Röhrchenvlies konnte zur Katalyse analog zu einem Teebeutel verwendet werden und zeigte eine hervorragende Wiederverwendbarkeit.

Goldnanopartikel und -drähte haben vielversprechende Anwendungen im Bereich der Mikrosensorik und -elektronik, Katalyse und Biomedizin und sind daher von großem Interesse für die Nanowissenschaften.^[1,2] Allerdings tendieren Nanomaterialien zur Minimierung ihrer Oberflächenenergie durch Agglomeration,^[3] weshalb vielfältige Stabilisierungsmethoden entwickelt wurden, beispielsweise sterische oder elektrostatische Stabilisierung.^[4] So können polymerstabilisierte Goldnanopartikel gut in einer entsprechenden Polymermatrix eingebettet sowie in geeigneten Lösungsmitteln homogen dispergiert werden.^[5] Weiterhin ist es für viele Anwendungen notwendig, die Nanomaterialien mithilfe von Trägern zu immobilisieren: Teebeutel-ähnliche Katalysatorsysteme können ohne weitere Aufarbeitungsschritte vom Reaktionsprodukt abgetrennt und wiederverwendet werden, und reaktive Filtersysteme ermöglichen Katalyse in einem kontinuierlichen Prozess.^[6,7] Geeignete Träger sind zumeist poröse Materialien wie Membranen und Zeolithen oder Vliesstoffe mit geringem Faserdurchmesser und somit einer großen Oberfläche.^[8] Des Weiteren kann das vollständige Einkapseln von Katalysatoren Selektivitäten

hervorrufen oder auch vor Inkompabilitäten mit anderen Stoffen des Reaktionsgemisches schützen.^[9]

Ein vielversprechendes Hybridsystem und gleichzeitig ein anspruchsvolles Syntheseziel besteht in kontinuierlichen Polymer-Nanoröhrchen mit eingeschlossenen Nanopartikeln. Der Großteil der Forschung bezüglich der Einlagerung von Nanopartikeln in Nanoröhrchen sowie der resultierenden Wechselwirkungen beschäftigt sich mit ein- oder mehrwändigen Kohlenstoffnanoröhrchen.^[10] Ferner wurden anorganische Titandioxid-Nanoröhrchen^[11] sowie Polymer-basierte Systeme untersucht, wobei die Länge der jeweiligen Röhrchen jedoch stark begrenzt war.^[12] Ausgehend von elektrogesponnenen Polymerfasern mit darin enthaltenen Salzen konnten darüber hinaus unter Anwendung des so genannten „Tubes by Fiber Templates“(TUFT)-Prozesses eingeschlossene Edelmetall-Nanopartikel hergestellt werden.^[13]

Wir berichten hier von der Herstellung eines hoch effektiven Teebeutel-ähnlichen Katalysatorsystems auf Basis von Goldnanopartikeln und dem TUFT-Prozess. Untersucht wurde die Herstellung der katalytisch aktiven Nanopartikel, deren Immobilisierung innerhalb von Polymer-Nanofasern aus Poly(L-lactid) (PLLA), die Faserbeschichtung mithilfe chemischer Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) von Poly(p-xylylen) (PPX) und die anschließende Pyrolyse des PLLA-Templatmaterials. Zudem wurden die Lösungsmittelresistenz der in den PPX-Röhrchen eingeschlossenen Goldnanopartikel sowie die Eignung des Systems für wiederholte Katalyse überprüft.

Abbildung 1 veranschaulicht das zugrunde liegende, dem TUFT-Prozess analoge Konzept.^[14] Zunächst wurde eine Dispersion von Poly(L-lactid)-stabilisierten Goldnanopartikeln (PLLA@Au) mit einem PLLA-Matrixpolymer bei Hochspannung zu Komposit-Nanofasern elektrogesponnen.^[15] Dabei ist zu beachten, dass das Elektrospinnen von Polymer-Nanofasern makroskopische Vliesstoffe ergibt, die eine große Oberfläche aufweisen und eine hervorragende Basis für Teebeutel-ähnliche Katalysatorsysteme bieten. Nach der Beschichtung der hergestellten Komposit-Nanofasern mit PPX durch CVD^[16] wurde das enthaltene PLLA-Templatmaterial quantitativ durch Pyrolyse entfernt.^[17] Übrig blieben kontinuierliche PPX-Röhrchen mit darin eingeschlossenen Goldnanopartikeln.

Eine Voraussetzung für homogene elektrogesponnene Kompositfasern ist die Verwendung einer Formulierung mit optimal dispergierten Nanopartikeln. Daher wurden zunächst PLLA-stabilisierte Goldnanopartikel (PLLA@Au) hergestellt (Abbildung 2 a). Die entsprechende Vorstufe war PLLA mit einer Thiol-Endgruppe (PLLA-SH) und wurde ähnlich dem entsprechenden Poly(DL-lactid) hergestellt:^[18] In einer Substanzpolymerisation wurde L-Lactid mithilfe eines ge-

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

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402212> zu finden.

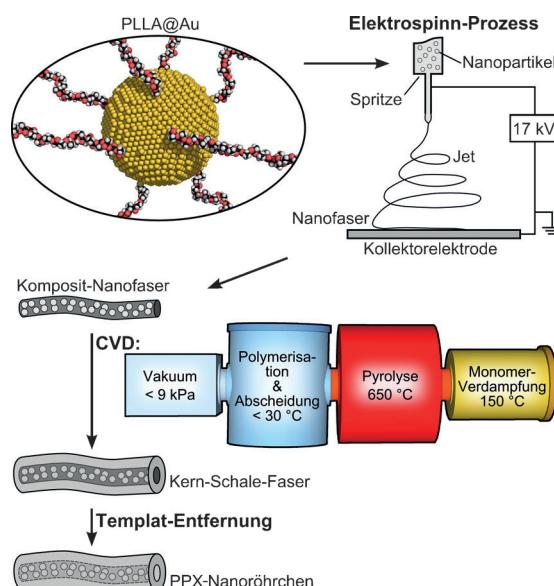


Abbildung 1. Elektrogesponnene Komposit-Nanofasern mit eingeschlossenen PLLA-stabilisierten Goldnanopartikeln wurden mithilfe chemischer Gasphasenabscheidung mit Poly(*p*-xylylen) beschichtet. Anschließend wurde das enthaltene PLLA-Templatmaterial durch Pyrolyse entfernt, wodurch PPX-Röhrchen mit eingeschlossenen Goldnanopartikeln erhalten wurden.

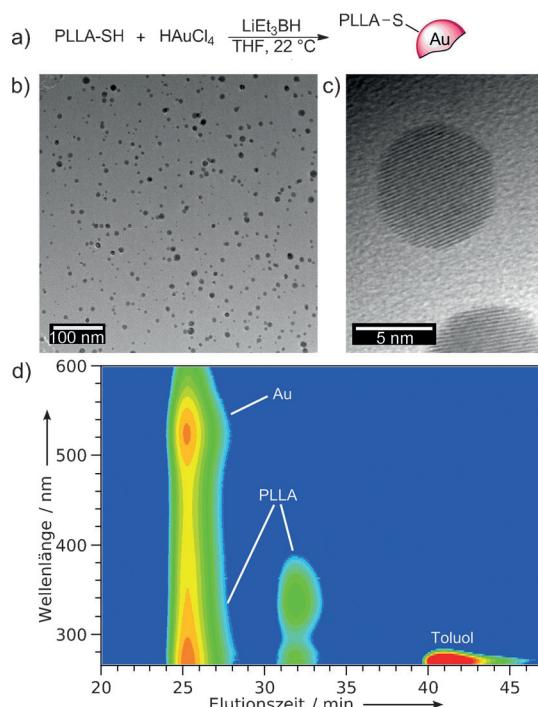


Abbildung 2. Herstellung und Analyse von PLLA@Au. a) In-situ-Synthese der Nanopartikel ausgehend von PLLA-SH. b) TEM-Bild der homogen dispergierten Partikel. c) Hochauflöstes TEM-Bild der charakteristischen Gitterebenen von Gold. d) Diodenarraydetektor-gekoppelte GPC-Messung zum Nachweis von partikelgebundenem PLLA.

schützten Thiols sowie eines Aluminiumkatalysators bei 130 °C fünf Tage lang polymerisiert. NMR-Spektroskopie ergab ein Molekulargewicht des erhaltenen PLLA-SH von

2400 g mol⁻¹. Gel-Permeations-Chromatographie (GPC; Polymethylmethacrylat-Kalibration) zeigte eine Dispersität D_M von 1.25. Die anschließende Reduktion von Goldsäure mit Lithiumtriethylborhydrid^[19] in Gegenwart von PLLA-SH ergab homogen dispergiertes PLLA@Au. Die Goldnanopartikel wurden als dunkelvioletter Feststoff isoliert und zeigten eine exzellente Redispergierbarkeit sowie Stabilität in organischen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Trichlormethan und Tetrahydrofuran. Thermogravimetrische Analysen (TGAs) bestimmten den Goldgehalt zu 20 Gew.-%, wohingegen die Elementaranalyse anhand von Atomabsorptionspektroskopie 18 Gew.-% Gold ergab. Abbildung 2 zeigt transmissionselektronenmikroskopische (TEM-)Abbildungen der entsprechenden Partikel sowie das Ergebnis einer Diodenarraydetektor-gekoppelten GPC-Messung.^[20]

TEM-Messungen der sphärischen Goldpartikel ergaben einen mittleren Durchmesser von (9.5 ± 2.8) nm. Die entsprechenden Gitterebenenabstände betragen 0.24 nm, was mit den (111)-Ebenen von kubisch flächenzentriertem Gold übereinstimmt.^[2,21] Diodenarraydetektor-gekoppelte GPC-Messungen bestätigten die Verknüpfung der Partikel mit dem bereitgestellten Poly(L-lactid): Bei einer Elutionszeit von 25.3 min erschien die kombinierte Absorption der Goldnanopartikel (siehe unten) und von PLLA (325 nm). Zusätzlich war freies PLLA-SH bei 32 min zu sehen, möglicherweise aufgrund von Austauschreaktionen (die Messung erfolgte in Dimethylformamid in Gegenwart von Lithiumbromid) oder wegen einer unvollständigen Reaktion mit der Goldoberfläche. Röntgenpulverdiffraktometrie sowie UV/Vis-Spektroskopie bestätigten die Gegenwart von nanokristallinem Gold (Hintergrundinformationen, Abbildungen S1 und S2). Außerdem die charakteristischen Reflexen des semikristallinen PLLA^[22] war auch die deutliche Verbreiterung der Goldreflexe der Nanopartikel zu sehen.^[23] Zusätzlich zeigte das UV/Vis-Spektrum die für Goldnanopartikel typische Oberflächenplasmonenresonanzabsorption bei 522 nm.^[24]

Das Elektrospinnen der Komposit-Nanofasern erfolgte anhand einer Formulierung von 10 Gew.-% PLLA@Au, 0.5 Gew.-% PLLA und 0.25 Gew.-% des in organischen Solventien löslichen Salzes Tetraoctylammoniumbromid (TOAB). Während das freie PLLA die mechanischen Eigenschaften der Nanofasern verbesserte, verhinderte das Salz die Bildung von spindelförmigen Verdickungen der Fasern.^[25] Rasterelektronenmikroskopie (SEM) des Faservlieses ergab einen mittleren Faserdurchmesser von (322 ± 72) nm (Abbildung 3a). Die Kompositfasern waren sehr gleichmäßig, und TGA-Messungen ergaben einen Goldgehalt von 19 Gew.-%. Wie im TEM-Bild in Abbildung 3b zu sehen, waren die Goldnanopartikel innerhalb der PLLA-Matrix homogen verteilt.

Die Kompositfasern wurden mit PPX beschichtet, wobei Kern-Schale-Fasern mit einem mittleren Durchmesser von (711 ± 46) nm entstanden (Abbildung 3c). Temperung bei verminderter Druck und 280 °C führte zum thermischen Abbau des enthaltenen PLLA-Templat-Materials. Die resultierenden PPX-Röhrchen hatten einen mittleren Durchmesser von (730 ± 83) nm. IR-Spektroskopie bestätigte den quantitativen Abbau von PLLA (Hintergrundinformationen, Abbildung S3). Die Röhrchenstruktur konnte mithilfe von

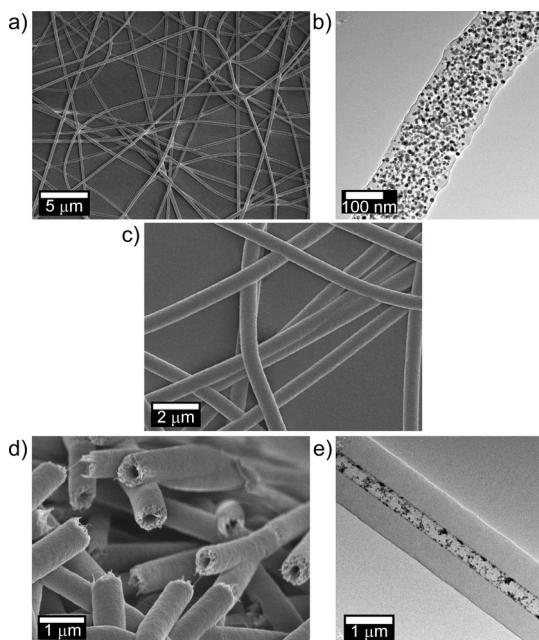


Abbildung 3. Elektronenmikroskopische Messungen vor, während und nach dem TUFT-Prozess: a) SEM der elektrogesponnenen Kompositfasern sowie b) TEM der Fasern. c) SEM der PPX-beschichteten Nanofasern. d) SEM der PPX-Röhrchen mit eingeschlossenen Goldnanopartikeln nach Pyrolyse des Templatmaterials und anschließendem Gefrierbruch. e) TEM der Röhrchen.

Gefrierbruch-SEM nachgewiesen werden (Abbildung 3d). Zusätzlich zeigten TEM-Messungen die hergestellten PPX-Röhrchen mit innenliegenden Goldpartikeln (Abbildung 3e). Der entsprechende Goldgehalt wurde durch TGA bestimmt und lag bei 9 Gew.-%. UV/Vis-Studien in organischen Lösungsmitteln bestätigten die Immobilisierung der Goldnanopartikel (Hintergrundinformationen, Abbildung S4). Folglich sollten die hergestellten PPX-Röhrchen eine geeignete Grundlage für wiederverwendbare, Teebeutel-ähnliche Katalysatorsysteme bieten.

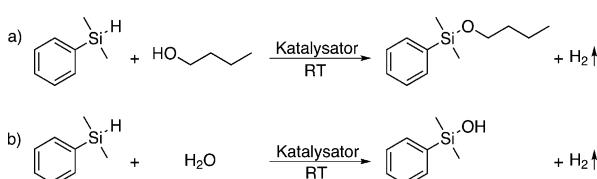
Um die Anwendbarkeit dieses Systems für Katalyse zu testen, wurden sowohl die Alkoholyse von Dimethylphenylsilan mit *n*-Butanol^[26] als auch die umfangreich untersuchte hydrolytische Oxidation des Silans^[27] als Modellreaktionen verwendet (Schema 1). Beide Reaktionen zeigten bereits bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität, was zusätzlich bestätigte, dass alle Reaktanten in die semipermeablen PPX-Röhrchen gelangten. Die goldkatalysierte Alkoholyse des Silans (Schema 1a; 6.6 Mol-% Gold bezogen

auf das Silan) ergab das Addukt Butoxydimethylphenylsilan in quantitativer Ausbeute binnen 26 h. Freies PLLA@Au benötigte hingegen lediglich 5 h bis zum quantitativen Umsatz. Bei 100°C erforderte die Reaktion 5 h für eine Ausbeute von 100% (basierend auf 0.05 Mol-% immobilisiertem Gold). Zum Vergleich: Nichteingeschlossene Goldnanopartikel auf einem Aluminiumoxid-Träger (3–5 nm Partikeldurchmesser, 0.05 Mol-% Gold im Verhältnis zum Silan) benötigten 3 h für einen quantitativen Umsatz bei 100°C.^[26] Dabei ist jedoch zu beachten, dass das zitierte Katalysatorsystem nur bei 100°C angewendet wurde, während die hergestellten PPX-Nanoreaktoren problemlos bei Raumtemperatur verwendet wurden (siehe oben). Zudem vermuten wir, dass die semipermeablen PPX-Röhrchen^[7] für eine selektive Katalyse genutzt werden können. Wegen der vollständig eingeschlossenen Goldnanopartikel (im Unterschied zu lediglich oberflächenimmobilisierten Katalysatoren) könnte darüber hinaus ein weiterer Katalysator auf den PPX-Röhrchen immobilisiert werden,^[28] um somit eine ortsgrenzen Tandem-Katalyse zu ermöglichen.^[29]

Für die in Schema 1b dargestellte hydrolytische Oxidation des Silans zeigten die PPX-Nanoreaktoren eine hervorragende Aktivität. Bei Raumtemperatur wurde das entsprechende Dimethylphenylsilanol binnen 3.5 h quantitativ gebildet (0.87 Mol-% Gold im Verhältnis zum Silan). Bei 80°C benötigte die Reaktion (basierend auf 0.83 Mol-% Gold) lediglich 1.5 h für eine Ausbeute von 100%. Zum Vergleich: Ein metallisches Glas mit Goldnanopartikeln auf der Oberfläche erforderte 24 h für 93% Umsatz (Raumtemperatur, 0.87 Mol-% Gold),^[30] während Goldnanopartikel auf einem Hydroxyapatit-Träger bei 80°C für eine quantitative Ausbeute 3 h benötigten (2 nm mittlerer Durchmesser, 0.83 Mol-% Gold).^[31]

Die Verwendung der hergestellten PPX-Nanoreaktoren führte weder zur Bildung von Disiloxanen noch zur Bildung von weiteren Nebenprodukten. Ohne die Gegenwart von Gold konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Wurde der Katalysator analog zu einem Teebeutel während der Reaktion entfernt, wurde kein weiteres Produkt gebildet, was zusätzlich für eine vollständige Immobilisierung des Goldes spricht. Erneute Zugabe der PPX-Röhrchen zum Reaktionsmedium führte schließlich zum quantitativen Umsatz. Um die Wiederverwendbarkeit des Katalysatorsystems zu untersuchen, wurde die beschriebene Alkoholyse 18-mal durchgeführt, wobei stets dasselbe Stück des PPX-Vlieses verwendet wurde. Selbst nach 18 Katalyzyklen war die Reaktionsdauer bis zur quantitativen Ausbeute unverändert. Darüber hinaus verloren die PPX-Röhrchen nicht an Gewicht, weshalb sich das hergestellte Katalysatorsystem durch eine exzellente Wiederverwendbarkeit auszeichnet.

Zusammengefasst wurde PLLA-SH synthetisiert, das sich hervorragend zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln eignete. Homogene Komposit-Nanofasern wurden elektrogesponnen und aus der Gasphase mit PPX beschichtet; anschließend wurde das enthaltene PLLA-Templat durch Pyrolyse entfernt. Die resultierenden PPX-Röhrchen lagen als makroskopisches Vlies vor und schlossen die innenliegenden Goldnanopartikel vollständig ein. Das semipermeable PPX ermöglichte die Katalyse innerhalb der Röhrchen, wobei



Schema 1. Modellreaktionen für das hergestellte freie PLLA@Au sowie für die in den PPX-Nanoreaktoren immobilisierten Goldpartikel. a) Alkoholyse von Dimethylphenylsilan mit *n*-Butanol. b) Hydrolytische Oxidation des entsprechenden Silans.

sowohl die hydrolytische Oxidation von Dimethylphenylsilan als auch die Alkoholyse mit *n*-Butanol untersucht wurden. Das Teebeutel-ähnliche Katalysatorsystem zeigte eine solide Aktivität bezüglich der Alkoholyse, wobei jedoch die hydrolytische Oxidation selbst bei Raumtemperatur zu exzellenten Ergebnissen führte. Weder Disiloxane noch andere Nebenprodukte konnten nachgewiesen werden. Dasselbe Katalysatorsystem wurde 18-mal wiederverwendet und zeigte keine Abnahme der Aktivität und keinen Verschleiß. Dieses Katalysator-einschließende System hat wegen des semipermeablen Charakters der PPX-Röhrchen^[7] sowie des sehr flexiblen TUFT-Prozesses ein großes Potenzial für weitere Katalysatoren auf Basis von Nanopartikeln, Bakterien, Enzymen oder Dendrimeren. Die Kombination verschiedener Katalysatoren innerhalb eines PPX-Systems und die Anwendbarkeit für Substratselektivitäten sind bislang nicht untersucht, bilden jedoch den Gegenstand aktueller Forschung.

Eingegangen am 10. Februar 2014

Online veröffentlicht am 2. April 2014

Stichwörter: Elektrospinnen · Gold · Katalyse · Nanostrukturen · Poly(*p*-xylylen)

- [1] a) N. A. Kotov, J. O. Winter, I. P. Clements, E. Jan, B. P. Timko, S. Campidelli, S. Pathak, A. Mazzatorta, C. M. Lieber, M. Prato, R. V. Bellamkonda, G. A. Silva, N. W. S. Kam, F. Patolsky, L. Ballerini, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3970–4004; b) D. T. Thompson, *Nano Today* **2007**, *2*, 40–43.
- [2] G.-M. Kim, A. Wutzler, H.-J. Radusch, G. H. Michler, P. Simon, R. A. Sperling, W. J. Parak, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4949–4957.
- [3] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 705–722.
- [4] a) C. Lourenco, M. Teixeira, S. Simões, R. Gaspar, *Int. J. Pharm.* **1996**, *138*, 1–12; b) J. Hang, L. Shi, X. Feng, L. Xiao, *Powder Technol.* **2009**, *192*, 166–170.
- [5] a) M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, S. G. J. Mochrie, L. B. Lurio, A. Rühm, R. B. Lennox, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10411–10412; b) D.-H. Han, C.-Y. Pan, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 341–352.
- [6] a) M. Gaab, S. Bellemín-Lapouzzaz, L. Gade, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5450–5462; b) M. Stratakis, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4469–4506.
- [7] a) M. Stasiak, A. Studer, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6150–6156; b) J.-P. Lindner, C. Röben, A. Studer, M. Stasiak, R. Ronge, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9035–9038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8874–8877.
- [8] a) Z. Xie, Z. Liu, Y. Wang, Q. Yang, L. Xu, W. Ding, *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11*, 2152–2187; b) A.-H. Lu, F. Schüth, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1793–1805; c) M. Graeser, E. Pippel, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6032–6039.
- [9] a) S. H. Joo, J. Y. Park, C.-K. Tsung, Y. Yamada, P. Yang, G. A. Somorjai, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 126–131; b) S. Ikeda, Y. Ikoma, H. Kobayashi, T. Harada, T. Torimoto, B. Ohtani, M. Matsumura, *Chem. Commun.* **2007**, 3753–3755.
- [10] a) A. La Torre, G. A. Rance, J. El Harfi, J. Li, D. J. Irvine, P. D. Brown, A. N. Khlobystov, *Nanoscale* **2010**, *2*, 1006–1010; b) Y.-J. Gu, W.-T. Wong, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2066–2071.
- [11] K. Shin, Y. Jun, G. Y. Han, J. H. Park, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 7436–7439.
- [12] H. Kong, J. Song, J. Jang, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1350–1355.
- [13] Z. Sun, J. Zeng, H. Hou, H. Wickel, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2005**, *130*, 15–19.
- [14] a) M. Bognitzki, H. Hou, M. Isahaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637–640; b) H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2429–2431.
- [15] a) X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu, *Polymer* **2002**, *43*, 4403–4412; b) E.-R. Kenawy, G. L. Bowlin, K. Mansfield, J. Layman, D. G. Simpson, E. H. Sanders, G. W. Wnek, *J. Controlled Release* **2002**, *81*, 57–64; c) J. Zeng, H. Hou, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-Polym.* **2003**, *3*, 102–110.
- [16] A. Greiner, S. Mang, O. Schäfer, P. Simon, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 1–15.
- [17] H. Abe, N. Takahashi, K. J. Kim, M. Mochizuki, Y. Doi, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1606–1614.
- [18] S. Aryal, K. C. R. Bahadur, N. Bhattacharai, B. M. Lee, H. Y. Kim, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *98*, 463–469.
- [19] C. K. Yee, R. Jordan, A. Ulman, H. White, A. King, M. Rafailovich, J. Sokolov, *Langmuir* **1999**, *15*, 3486–3491.
- [20] S. Bokern, J. Getze, S. Agarwal, A. Greiner, *Polymer* **2011**, *52*, 912–920.
- [21] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690–1693.
- [22] N. Ogata, S. Yamaguchi, N. Shimada, G. Lu, T. Iwata, K. Nakane, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 1640–1645.
- [23] a) P. Jiang, S. Xie, J. Yao, S. Pang, H. Gao, *J. Phys. D* **2001**, *34*, 2255–2259; b) J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, *11*, 102–113.
- [24] G. A. Rance, D. H. Marsh, A. N. Khlobystov, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 230–236.
- [25] Siehe Lit. [15a].
- [26] P. Raffa, C. Evangelisti, G. Vitulli, P. Salvadori, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3221–3224.
- [27] T. Y. Lee, L. Dang, Z. Zhou, C. H. Yeung, Z. Lin, C. P. Lau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5675–5684.
- [28] J. A. M. Hepperle, F. Mitschang, A. K. Bier, B. K. Dettlaff, A. Greiner, A. Studer, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25976–25981.
- [29] S. L. Poe, M. Kobašlija, D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15586–15587.
- [30] N. Chen, R. Frank, N. Asao, D. V. Louguine-Luzgin, P. Sharma, J. Q. Wang, G. Q. Xie, Y. Ishikawa, N. Hatakeyama, Y. C. Lin, M. Esashi, Y. Yamamoto, A. Inoue, *Acta Mater.* **2011**, *59*, 6433–6440.
- [31] T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Chem. Commun.* **2009**, 5302–5304.