



Kontrollierte Herstellung von Planet-Satellit-Nanostrukturen durch RAFT-Sternpolymere**

Christian Rossner und Philipp Vana*

Abstract: Die Untersuchung und Anwendung komplexer Nanostrukturen setzt die Fähigkeit voraus, verschiedene Einheiten hierarchisch auf der Nanometerskala anzuordnen. In dieser Studie beschreiben wir eine Herstellungsmethode für Planet-Satellit-Strukturen vermittelt durch RAFT-Polymere. Die vorgestellte Strategie beruht auf Sternpolymeren mit Tri-thiocarbonat-Endgruppen auf deren Außenseite, welche eine Affinität zu Goldoberflächen aufweisen und somit das Polymer zu einem Verknüpfen (größerer) Goldnanopartikel-Planeten und (kleinerer) Goldnanopartikel-Satelliten machen. Die gezielte Einstellung der Molmasse dieser Sternpolymere ermöglicht die Herstellung von Nanostrukturen mit definierten Planet-Satellit-Abständen, was durch Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt wurde. Die vorgestellte Methode stellt einen einfachen Weg zu multivalenten Goldnanopartikelgerüstarchitekturen mit Funktionalitäten bei festgelegten Abständen vom zentralen Kern dar.

Multikomponenten-Nanoarchitekturen^[1] entstehen durch Kombination verschiedener Baueinheiten zu strukturierten Nanohybriden. Neben dem menschlichen Streben nach ästhetischen und geordneten Strukturen ist die Untersuchung der resultierenden physikalischen Eigenschaften solcher Systeme eine weitere Triebkraft in diesem Forschungsgebiet, die unter anderem zu Planet-Satellit-Nanostrukturen geführt hat. Diese Materialien wurden als Elemente für die Sensorik,^[2] Hilfsgerüste zur selektiven Funktionalisierung von Nanopartikeln an spezifischen Halbseiten,^[3] plasmonische Messbänder,^[4] Substrate für die oberflächenverstärkte Raman-Streuung^[5] und Agentien für den tumorspezifischen Wirkstofftransport^[6] vorgeschlagen. Eine effiziente und flexible Syntheseroute zu Planet-Satellit-Strukturen ist jedoch Voraussetzung für die Erforschung und Verwendung dieser Architekturen. In dieser Hinsicht konnte die Einstellung von Planet-Satellit-Abständen innerhalb eines Bereiches weniger Nanometer durch Verwendung unterschiedlicher verknüpfender Alkylketten gezeigt werden.^[7] Um Kontrolle über

größere Interpartikelabstände zu erlangen, bieten sich wohldefinierte Makromoleküle als Partikelvernetzer an. DNS ist ein Biopolymer, das auf verschiedene Weisen Nanopartikel-superstrukturen codieren kann;^[8] es wurde als solches auch genutzt, um die Bildung von Planet-Satellit-Anordnungen zu dirigieren.^[9] Die Anwendung von maßgeschneiderten synthetischen Polymeren auf dieses Problemfeld hingegen stellt eine Alternative zu DNS dar, welche die aufwendige Planung und Synthese einer Substanzbibliothek aus DNS-Strukturen vermeidet und gleichzeitig die Flexibilität im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung des Polymers erhöht.

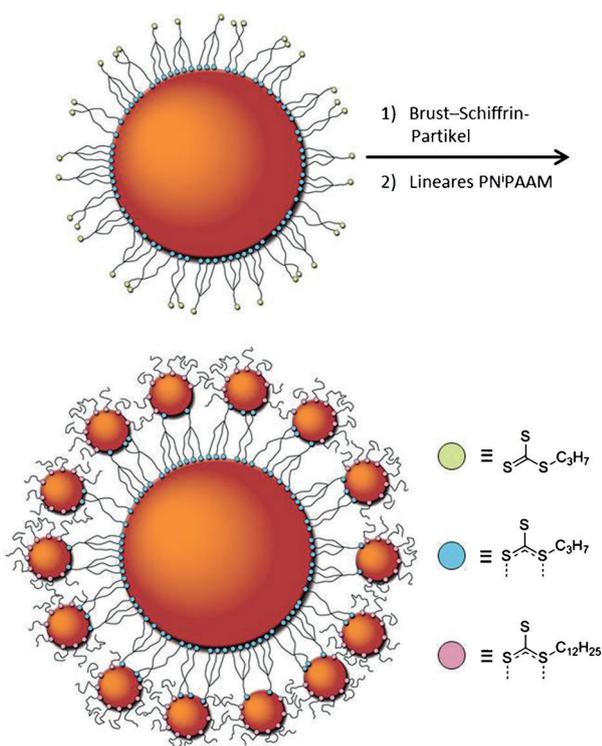
Die RAFT-Polymerisation^[10] („reversible addition-fragmentation chain transfer“) bietet die Möglichkeit der Herstellung von Polymer mit einer schmalen Molmassenverteilung um einstellbare Mittelwerte und ermöglicht gleichzeitig Kontrolle über Polymertopologie und Endgruppenfunktionalität. RAFT-Polymere sind außerdem ohne weitere Modifizierung einsetzbar, um Nanokomposite mit Goldnanopartikeln zu erhalten, da die inhärent enthaltene Thiocarbonylthio-Gruppe eine Ankergruppe für Goldoberflächen darstellt,^[11] und unsere Arbeitsgruppe hat kürzlich die Fähigkeit solcher Polymere zum Binden auf Goldnanopartikeln aus der Citrat-Reduktion^[12] und Brust-Schiffirin(BS)-Zweiphasensynthese^[13] demonstriert. Das Besetzen von Goldnanopartikeloberflächen mit einer Polymerhülle, die das Anbringen weiterer Partikel ermöglicht, ist gegenwärtig von hohem Interesse, wobei hypervetweigte RAFT-Polymere diese Aufgabe erfüllen können, indem sie zahlreiche Bindestellen für Gold bereitstellen, die statistisch über diese Art von Makromolekülen verteilt sind.^[14] Besser definierte Makromoleküle kann man durch den Einsatz von RAFT-Agentien mit Sterntopologie erhalten.^[15] Wenn die Arme des Sterns über die re-initiierenden R-Gruppen verknüpft sind, werden Makromoleküle mit der RAFT-Gruppe auf ihrer Außenseite, d.h. zugänglich für anzubringende funktionelle Einheiten, erhalten (Schema 1).

Auf der Grundlage dieser Überlegungen haben wir Sternpolymere von *N*-Isopropylacrylamid (NⁱPAAM) ausgehend von RAFT-Agens **2** (Abbildung 1) synthetisiert. PNⁱPAAM zeigt einen temperatur- und druckabhängigen Knäuel-Kugel-Übergang,^[16] der genutzt werden kann, um schaltbare Nanopartikel zu realisieren.^[17] Entscheidender für diese Arbeit ist jedoch die gute Löslichkeit von PNⁱPAAM in einem breiten Lösungsmittelspektrum. Verbindung **2** wurde analog zu einer kürzlich beschriebenen Methode^[18] synthetisiert, und die Struktur von **2** wurde durch NMR-Spektroskopie bestätigt (Abbildungen S1 und S2). RAFT-Agens **1**^[15] wurde verwendet, um PNⁱPAAM mit linearer Topologie zu erhalten. Sämtliche Polymerproben wurden durch dreifaches Ausfällen gereinigt und mittels Größenausschlusschromato-

[*] C. Rossner, Prof. Dr. P. Vana
Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: pvana@uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.mmc.chemie.uni-goettingen.de>

[**] Wir danken Dr. Florian Ehlers für das Design des Inhaltsverzeichnis sowie Dr. Jens Grosche, Effigos AG Leipzig, für das Design des Syntheschemas. C.R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Promotionsstipendiums. P.V. dankt der DFG für eine Heisenberg-Professur. RAFT = reversible addition-fragmentation chain transfer.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406854> zu finden.



Schema 1. Synthese von Planet-Satellit-Partikeln aus Nanohybriden von Partikeln aus der Citrat-Reduktion mit Sternpolymeren von N'PAAM (oben; oberflächengebundene und freie RAFT-Gruppen sind durch blaue bzw. grüne Kreise dargestellt). Die ω -Endgruppen des linearen PN'PAAM sind durch rosafarbene Kreise gekennzeichnet.

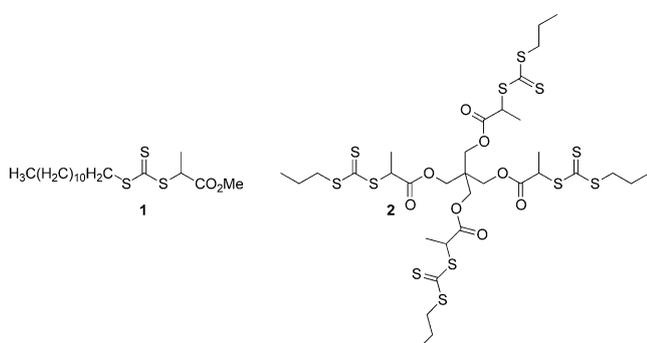


Abbildung 1. Verwendete RAFT-Agentien für die Herstellung von linearem (1) und Sternpolymer (2).

graphie („size-exclusion chromatography“, SEC) analysiert (Abbildung S3). Diese SE-Chromatogramme zeigen – falls überhaupt – nur eine kleine Schulter bei höheren Molmassen, was den Schluss zulässt, dass Stern-Stern-Kupplung unter den gewählten Polymerisationsbedingungen nur in geringem Ausmaß stattfindet. Weil die Arme eines Sternpolymers an einen gemeinsamen Kern gebunden sind, zeigen solche Polymere einen kleineren hydrodynamischen Radius als lineare Analoga mit gleicher Molmasse, und ein theoretisches Modell belegt, dass das Verhältnis beider Radien nur von der Armanzahl abhängt.^[19] In vorangegangenen Studien konnten wir Korrekturfaktoren für verschiedene Sternpolymere (darunter

Tabelle 1: Polymerisationsbedingungen für die Herstellung der verschiedenen Polymerproben und Ergebnisse der SEC-Analyse.^[a]

Polymer	Äquiv. ^[b] DMF	Äquiv. ^[b] N'PAAM	Äquiv. ^[b] AIBN	<i>t</i> [min]	<i>M_n</i> (SEC) ^[c,d]	\bar{D} (SEC) ^[c]
Stern-a	300	100	0.1	360	12 000	1.20
Stern-b	1600	400	0.4	90	22 000	1.10
Stern-c	1600	400	0.4	120	27 000	1.11
Stern-d	1600	400	0.4	180	34 000	1.11
Stern-e	1600	400	0.4	240	40 000	1.08
Stern-t	6000	1000	0.75	90	42 000	1.08
Stern-l	6000	1000	0.75	105	46 000	1.09
Stern-m	6000	1000	0.75	120	52 000	1.13
Stern-p	6000	1000	0.75	180	62 000	1.15
Linear	2400	800	0.5	120	49 000	1.18

[a] Sternpolymerproben a–p sind abgeleitet von 2; RAFT-Agens 1 wurde für die Herstellung der linearen PN'PAAM-Probe verwendet. Alle Polymerisationen wurden bei 60 °C durchgeführt. [b] Bezogen auf das RAFT-Agens. [c] Werte aus Detektion des Brechungsindex. [d] Die Werte für die Sternpolymerproben wurden durch einen experimentellen Formfaktor korrigiert.^[20]

solche mit vier Armen), die mittels einer gegen lineare Standards geeichten SEC-Anlage analysiert wurden, bestimmen.^[20] Die mittleren Molmassen aus der SEC-Analyse der Sternpolymerproben für diese Studie wurden folglich korrigiert (durch Multiplikation mit 1.3) und sind in Tabelle 1 gezeigt.

Die Sternpolymere (a–p) wurden genutzt, um Goldnanopartikel aus der Citrat-Reduktion (13.6 nm; Abbildung S5 zeigt ein exemplarisches TEM-Bild, Abbildung S7 ein Durchmesserhistogramm) zu beladen. Die erhaltenen Nanohybride α – π wurden zentrifugiert und zunächst in Methanol und anschließend in Dichlormethan resuspendiert. Dadurch konnten die Nanohybride gereinigt und das Lösungsmittel gewechselt werden. Die Nanokomposite wurden mittels TEM (Abbildung 2, Tabelle S2) und DLS (Abbildung S8) analysiert. Die Aufnahmen in Abbildung 2 zeigen hexagonale Gitter von selbstorganisierten Nanopartikeln. Die Polymerhülle ist in diesen Aufnahmen nicht sichtbar, hält aber die Goldpartikel auf einem gewissen Mindestabstand voneinander, der mit der Molmasse der Sternpolymere wächst.^[12] Ohne Durchdringung der Polymerhüllen sollte dieser Parti-

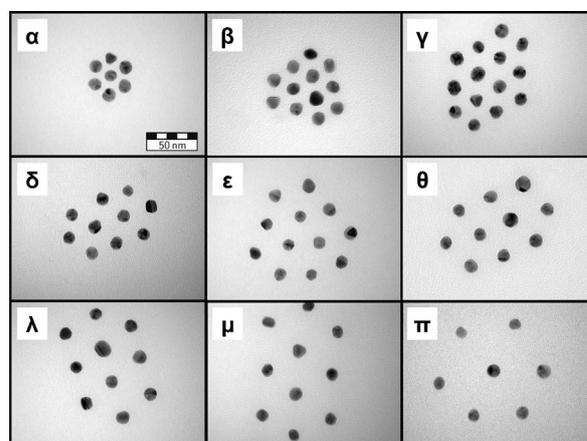


Abbildung 2. Hexagonale Anordnungen von Hybridnanopartikeln.

kelabstand zweimal so groß sein wie die Dicke der Polymerhülle um einen Partikel. Die DLS-Messungen bestätigen den durch TEM gefundenen Trend. Außerdem zeigen die DLS-Daten unimodale Partikelgrößenverteilungen, was auf das Vorhandensein von einzelnen Partikeln in Lösung hindeutet, und keinen Hinweis auf größere Aggregate liefert. Für die verschiedenen Nanokompositproben wurden jeweils mehrere TEM-Aufnahmen ausgewertet, indem Partikelabstände in regelmäßigen Sechsecken gemessen wurden.^[12] Die Ergebnisse zeigen Partikelabstände, die streng monoton mit der Molmasse der Sternpolymere wachsen (Abbildung 5, graue Kreise), was ein starkes Indiz dafür ist, dass die Dicke der Polymerhülle um die Partikel durch RAFT-Polymerisation einstellbar ist. Aus der Krümmung dieser Funktion lassen sich weitere Informationen über die Bindung der Sternpolymere erhalten: Die positive Krümmung der Datenpunkte in Abbildung 5 kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass die Oberfläche auf dem Goldpartikel, die von Sternpolymer beansprucht wird, möglichst klein ist, um viele anziehende Trithiocarbonat(TTC)-Gold-Wechselwirkungen zu ermöglichen. Dadurch werden Sternpolymerkonformationen erzwungen, in welchen sich die TTC-Endgruppen, ob an der Partikeloberfläche oder davon entfernt, räumlich nah kommen. Dieser Effekt würde zu einer Streckung der Polymere mit wachsender Molmasse führen. Von speziellem Interesse ist die Frage, ob die Sternpolymere mit sämtlichen Armen an die Goldpartikel binden. Wenn zumindest einige Arme nicht an den Partikel binden, sollten die TTC-Gruppen dieser freien Arme noch für Funktionalisierungsreaktionen zur Verfügung stehen.

Um zu zeigen, dass TTC-Gruppen bei definierten Abständen vom Goldkern vorliegen, wurde ein Überschuss von Tetraoctylammoniumbromid(TOAB)-besetzten Goldnanopartikeln aus der BS-Synthese (3.8 nm) zu den Nanohybriden α - π gegeben. (Abbildung S6 zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme, Abbildung S7 die Durchmesserhistogramme für beide Partikelarten, welche keine Überlappung zeigen). TOAB kann leicht durch konkurrierende Liganden verdrängt werden,^[13,21] was eine geringe Bindungsstärke von TOAB zu Gold und daraus folgende mangelnde kolloidale Stabilität impliziert. Deshalb wurde 10 Minuten nach Zugabe der BS-Partikel lineares PNiPAAm hinzugefügt, um die Außenseiten der Satellit-Partikel, die vom zentralen Planet-Partikel abgewandt sind, zu stabilisieren.^[22] Nach weiteren 5 Minuten wurde die Mischung 8 Stunden bei 8600 g zentrifugiert. Der Überstand enthielt fast ausschließlich einzelne BS-Partikel (Abbildung S9 zeigt eine exemplarische TEM-Aufnahme), was die gute Abtrennbarkeit des Überschusses an BS-Partikeln belegt. Das sedimentierte Material konnte (zumindest teilweise) durch Schütteln in Dichlormethan resuspendiert werden. In Vorversuchen, ohne stabilisierendes lineares Polymer, gelang das Resuspendieren nicht; das lineare Polymer ist somit notwendig, um die Planet-Satellit-Nanostrukturen (A–II) mit ausreichender kolloidaler Stabilität zu versehen. Ein weiterer Zentrifugations-Redispersions-Schritt wurde unternommen, um sämtliche ungebundenen Satellitpartikel abzutrennen. Abbildung 3 zeigt TEM-Aufnahmen von einzelnen Planet-Satellit-Partikeln. Auch diese Partikel bilden zweidimensionale Gitter (beispielhaft für Nanostruktur M in

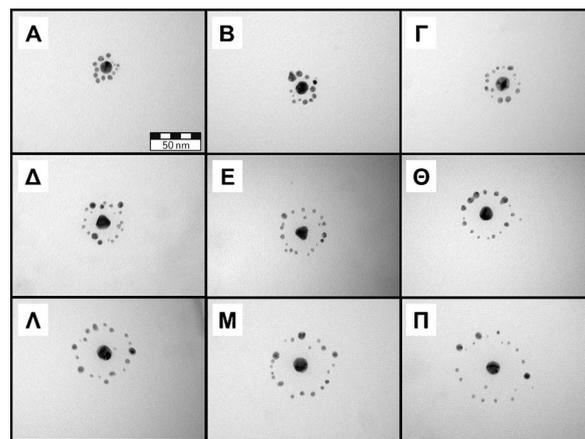


Abbildung 3. TEM-Aufnahmen von Planet-Satellit-Nanostrukturen.

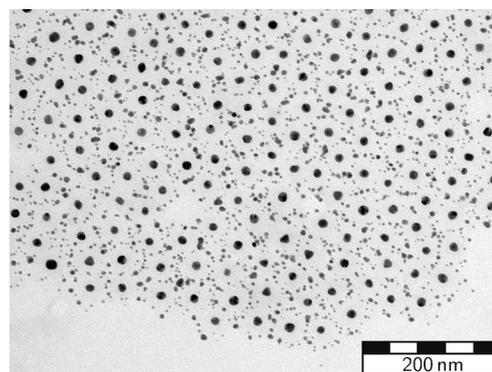


Abbildung 4. TEM-Aufnahme einer zweidimensionalen Anordnung von Planet-Satellit-Nanostrukturen M.

Abbildung 4 gezeigt und für die restlichen Strukturen in Abbildung S10), allerdings waren diese Anordnungen weniger regelmäßig als für Nanokomposite ohne Satellitpartikel. Die Bildung von Planet-Satellit-Strukturen zeigt, dass ein wesentlicher Anteil der auf den Planetpartikeln immobilisierten Sternpolymere ungebundene TTC-Gruppen in ihrer Hülle aufweisen, d. h. den Planetpartikel mit weniger als vier Armen binden.

Die Planet-Satellit-Abstände der hergestellten Nanostrukturen stiegen monoton mit der Molmasse der Sternpolymere (Abbildung 5, schwarze Kreise, Tabelle S3).

Um zu zeigen, dass die Satellitpartikel auf der Polymeraußenhülle binden und nicht statistisch in diese Hülle eingelagert sind, wurde das Verhältnis aus den Planet-Satellit-Abständen zu den Interpartikelabständen in α - π bestimmt. Dieses Verhältnis weicht nur unwesentlich von 0.5 ab – was zu erwarten ist, wenn man annimmt, dass die Interpartikelabstände doppelt so groß sind wie die Dicke der Polymerhülle ist. (Die berechneten Verhältnisse sind 0.45 ± 0.39 , 0.41 ± 0.26 , 0.48 ± 0.23 , 0.52 ± 0.25 , 0.56 ± 0.19 , 0.54 ± 0.25 , 0.65 ± 0.25 , 0.67 ± 0.25 und 0.67 ± 0.26 für die Sternpolymere a–p.)

Die DLS-Analyse der Planet-Satellit-Partikel (Abbildung S8) zeigte unimodale Partikeldurchmesserverteilungen für die Proben A–II, mit einem Trend zu größeren Durchmessern mit wachsender Molmasse der Sternpolymere. Somit

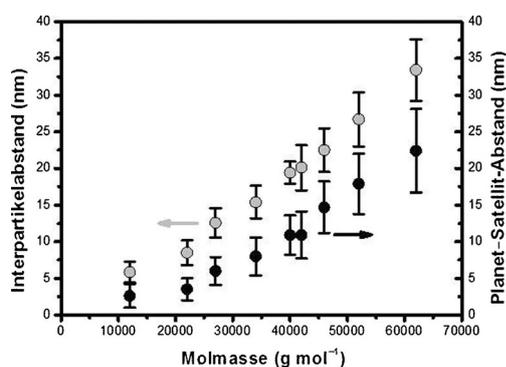


Abbildung 5. Interpartikelabstände von Hybridpartikeln α - π (graue Kreise) und Planet-Satellit-Abstände in den Nanostrukturen A-II (schwarze Kreise).

können die Planet-Satellit-Partikel als in Lösung isoliert vorliegende Einheiten angesehen werden, während sich die zweidimensionalen Planet-Satellit-Partikelanordnungen (Abbildung S10) erst bei Verdampfen des Lösungsmittels auf dem Kohlenstoff-Film des TEM-Objektträgers bilden.

Es muss noch in Erwägung gezogen werden, dass die N^oPAAM-Wiederholungseinheit als solche mit den Goldoberflächen wechselwirken könnte, da schwache N-H...Au-Wasserstoffbrücken in DFT-Rechnungen von neutralen Au₃-Modellclustern mit Formamidliganden identifiziert werden konnten.^[23] Deshalb haben wir unsere Synthesestrategie mit einem Monomer ohne dieses Strukturmerkmal (*N,N*-Dimethylacrylamid, DMAAM; SEC-Kurven gezeigt in Abbildung S4) evaluiert. Die Bildung von Planet-Satellit-Strukturen wurde ebenfalls beobachtet (Abbildung S12), was impliziert, dass die TTC-Endgruppen, und nicht die monomere Wiederholungseinheit, die bestimmende Rolle bei der Bildung dieser Strukturen spielen.

Zusammenfassend haben wir ein modulares Synthesekonzept für den Aufbau von Goldnanopartikelgerüstarchitekturen^[24] mit chemischer Funktionalität bei definierten Partikelabständen entwickelt. Die Funktionalitäten wurden durch die Bildung von Planet-Satellit-Nanostrukturen bei Zugabe einer weiteren Partikelorte mit Affinität zu TTC-Gruppen nachgewiesen. Der Vorzug dieser Strategie besteht darin, dass keine speziellen funktionellen Gruppen^[25] in das Polymer eingebracht werden müssen – was die Komplexität des Ansatzes erheblich erhöhen würde – weder um das Sternpolymer auf dem Planetpartikel zu immobilisieren, noch um die Satellitpartikel anzubringen. Stattdessen wird die inhärent in dieser Polymerklasse enthaltene TTC-Gruppe direkt für Funktionalisierungsreaktionen mit Goldoberflächen verwendet. Berücksichtigt man die Vielzahl bekannter Modifizierungsmöglichkeiten der TTC-Gruppe,^[26] so bietet diese Methode einen allgemeinen Zugang zu präzise modifizierten Nanopartikeln mit einer breiten Auswahl verfügbarer Funktionalisierungsreaktionen.

Eingegangen am 3. Juli 2014

Online veröffentlicht am 19. August 2014

Stichwörter: Gold · Kolloide · Nanostrukturen · RAFT · Sternpolymer

- [1] T.-D. Nguyen, T.-H. Tran, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 916–942.
- [2] I. Choi, H. D. Song, S. Lee, Y. I. Yang, T. Kang, J. Yi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12083–12090.
- [3] X. Xu, N. L. Rosi, Y. Wang, F. Huo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9286–9287.
- [4] Y.-w. Jun, S. Sheikholeslami, D. R. Hostetter, C. Tajon, C. S. Craik, A. P. Alivisatos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 17735–17740.
- [5] N. Gandra, A. Abbas, L. Tian, S. Singamaneni, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2645–2651.
- [6] L. Y. T. Chou, K. Zagorovsky, W. C. W. Chan, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 148–155.
- [7] a) J. H. Yoon, J. Lim, S. Yoon, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7199–7208; b) J. H. Yoon, Y. Zhou, M. G. Blaber, G. C. Schatz, S. Yoon, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1371–1378; c) J. H. Yoon, S. Yoon, *Langmuir* **2013**, *29*, 14772–14778.
- [8] a) S. Y. Park, A. K. R. Lytton-Jean, B. Lee, S. Weigand, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2008**, *451*, 553–556; b) C. Zhang, R. J. Macfarlane, K. L. Young, C. H. J. Choi, L. Hao, E. Auyeung, G. Liu, X. Zhou, C. A. Mirkin, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 741–746.
- [9] R. Schreiber, J. Do, E.-M. Roller, T. Zhang, V. J. Schüller, P. C. Nickels, J. Feldmann, T. Liedl, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 74–78.
- [10] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [11] a) A.-S. Duwez, P. Guillet, C. Colard, J.-F. Gohy, C.-A. Fustin, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2729–2731; b) C.-A. Fustin, C. Colard, M. Filali, P. Guillet, A.-S. Duwez, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, J.-F. Gohy, *Langmuir* **2006**, *22*, 6690–6695.
- [12] B. Ebeling, P. Vana, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4862–4871.
- [13] C. Rossner, B. Ebeling, P. Vana, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 1073–1076.
- [14] a) P. Dey, I. Blakey, K. J. Thurecht, P. M. Fredericks, *Langmuir* **2013**, *29*, 525–533; b) P. Dey, I. Blakey, K. J. Thurecht, P. M. Fredericks, *Langmuir* **2014**, *30*, 2249–2258; c) P. Dey, S. Zhu, K. J. Thurecht, P. M. Fredericks, I. Blakey, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 2827–2837.
- [15] D. Boschmann, P. Vana, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2683–2693.
- [16] B. Ebeling, S. Eggers, M. Hendrich, A. Nitschke, P. Vana, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1462–1469.
- [17] K. Zhang, X. Zhu, E. Auyeung, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14102–14105.
- [18] K. O. Sebakhy, M. Gavrilov, D. Valade, Z. Jia, M. J. Monteiro, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 193–197.
- [19] M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Phys. (Paris)* **1982**, *43*, 531–538.
- [20] a) D. Boschmann, R. Edam, P. J. Schoenmakers, P. Vana, *Polymer* **2008**, *49*, 5199–5208; b) D. Boschmann, R. Edam, P. J. Schoenmakers, P. Vana, *Macromol. Symp.* **2009**, *275–276*, 184–196.
- [21] J. Zhou, D. A. Beattie, R. Sedev, J. Ralston, *Langmuir* **2007**, *23*, 9170–9177.
- [22] L. Zhang, Y. Xu, H. Yao, L. Xie, J. Yao, H. Lu, P. Yang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10158–10166.
- [23] a) E. S. Kryachko, F. Remacle, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *404*, 142–149; b) H. Schmidbauer, H. G. Raubenheimer, L. Dobrzańska, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 345–380.
- [24] C. Fasting, C. A. Schalley, M. Weber, O. Seitz, S. Hecht, B. Kokschi, J. Dornedde, C. Graf, E.-W. Knapp, R. Haag, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10622–10650; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10472–10498.
- [25] N. Gandra, S. Singamaneni, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11540–11542.
- [26] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2011**, *60*, 9–25.